

Barbara Jachimko, Czesław Symonowicz

Zastosowanie dwutlenku chloru w technologii uzdatniania wody dla Zielonej Góry

Zielona Góra korzysta z trzech źródeł zaopatrzenia w wodę, tj. wody powierzchniowej z Obrzycy (ujęcie w odległości 1,5 km od ujścia Obrzycy do Odry), wody podziemnej w pradolinie Odry (ujęcie lewarowe w Zawadzie) oraz wód podziemnych ujmowanych na terenie miasta za pomocą pojedynczych studni. Udział poszczególnych źródeł w ogólnej produkcji wody w 2002r. wynosił średnio: woda powierzchniowa – 47%, woda z ujęcia w Zawadzie – 38%, woda ze studni miejskich – 15%. W stacji w Zawadzie uzdatnianiu poddaje się wodę podziemną z ujęcia w Zawadzie oraz wodę powierzchniową z Obrzycy. Woda podziemna ujmowana z terenu miasta jest wtłaczana bezpośrednio do sieci wodociągowej. Do 1994 r. układ technologiczny uzdatniania wody składał się z utleniania wstępnego i koagulacji (PIX) w akceleratorach, dwóch stopni filtracji pospiesznej na złożach piaskowych i dolomitowych oraz dezynfekcji chlorem. Niezadowolająca jakość wody dopływającej do stacji uzdatniania, konieczność wspólnego oczyszczania wód podziemnych i powierzchniowych oraz wymuszona względami ekonomicznymi okresowość pracy stacji (spowodowana zbyt wysoką wydajnością pomp zainstalowanych na ujęciu w latach 70.), stwarzały liczne komplikacje w procesach oczyszczania. Mieszkańcy Zielonej Góry skarżyli się na smak i zapach wody, a także na obecność w niej żółtych lub brunatnych osadów. Pogorszenie smaku i zapachu wody występowało przede wszystkim w okresach masowego rozwoju glonów w wodzie rzecznej, a problemy z barwą wody związane były z wysoką korozyjnością wody uzdatnionej. Wynikiem stosowania wysokich dawek chloru były podwyższone stężenia THM, głównie chloroformu. W ciągu ostatniej dekady wprowadzono kolejne modernizacje układu uzdatniania, których skutkiem jest stała poprawa jakości wody wodociągowej. Do najważniejszych zmian można zaliczyć:

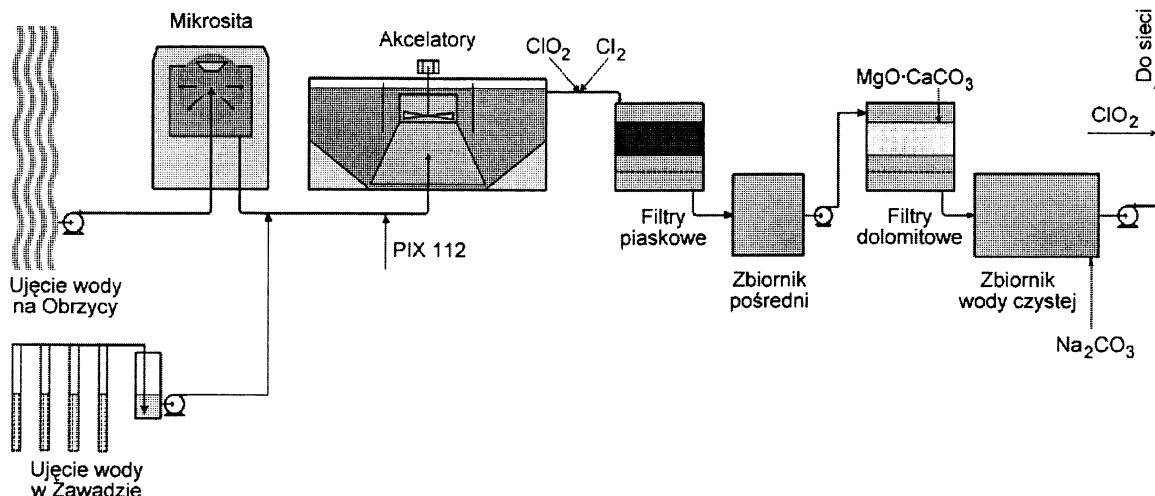
- budowę stacji mikrosit,
- wyeliminowanie wstępnego utleniania i wprowadzenie utleniania pośredniego (utleniacz dawkowy jest do wody odpływającej z akceleratorów na filtry),
- dawkowanie węgla sodu do zbiornika wody czystej w celu wyeliminowania korozyjności wody (wykorzystano istniejącą instalację do przygotowania i dawkowania siarczynu żelaza(II)),
- zastosowanie dwutlenku chloru do utleniania pośredniego i dezynfekcji wody.

W niniejszej pracy przedstawiono sposób wdrożenia dwutlenku chloru do układu oczyszczania wody bez zakłóceń w pracy stacji oraz wpływ przeprowadzonych zmian na jakość wody uzdatnionej.

Charakterystyka zaopatrzenia Zielonej Góry w wodę

Skład fizyczno-chemiczny wód powierzchniowej i podziemnej w 2002 r. przedstawiał się następująco. Temperatura wody powierzchniowej wahała w szerokim przedziale od 1,1 °C do 22,7 °C, a wody podziemnej od 9 °C do 11,4 °C. W zakresie wielu wskaźników skład fizyczno-chemiczny wody podziemnej z ujęcia lewarowego ulegał zmianom w ciągu roku, podobnie jak skład wody powierzchniowej. Woda z Obrzycy charakteryzowała się lekko zasadowym odczynem (pH=7,37+8,03) i zasadowością w zakresie 2,74+3,86 val/m³. Była to woda o średniej twardości, z przewagą twardości węglanowej. Wartość pH wody podziemnej była niższa niż wody powierzchniowej i wahała się od 6,95 do 7,33. Zasadowość i twardość wody podziemnej były zbliżone do zasadowości i twardości wody powierzchniowej i wynosiły odpowiednio średnio 3,4 val/m³ i 5,3 val/m³. Woda powierzchniowa charakteryzowała się wysoką barwą 26+50 gPt/m³ i niską mętnością 1,81+2,7 NTU, natomiast barwa wody podziemnej wynosiła 17+35 gPt/m³, a mętność 2,9+16,1 NTU. Woda z Obrzycy zawierała znaczne ilości substancji organicznych (utlenialność 9+15 gO₂/m³), przy czym zawartość substancji humusowych wynosiła 4,8+10,7 g/m³. Woda podziemna zawierała znacznie niższe ilości związków organicznych niż woda powierzchniowa, jej utlenialność wahała się w granicach 3,6+6,9 gO₂/m³, a stężenie związków humusowych 2,5+4,0 g/m³. Woda podziemna zawierała znaczne ilości związków żelaza 3,45+7,62 gFe/m³ i manganu 0,20+0,51 gMn/dm³, natomiast woda powierzchniowa zawierała niewielkie ilości tych domieszek. Wody z obu źródeł były raczej ubogie w substancje biogenne. Stężenie tlenu rozpuszczonego wahało się w przedziale 0,61+0,8 gO₂/m³ w wodzie powierzchniowej, zaś w wodzie podziemnej nie przekraczało 0,9 gO₂/m³.

Schemat technologiczny układu oczyszczania wody w Zawadzie przedstawiono na rysunku 1. Woda z ujęcia brzegowego na Obrzycy jest wstępnie odciedzana na kratach i sitach o oczkach odpowiednio 2 cm i 2 mm. Następnie jest pompowana do odległej o 11 km stacji uzdatniania w Zawadzie, gdzie poddana jest cedzeniu na mikrositach o prześwitach 10 μm. Woda z ujęcia lewarowego jest napowietrzana na przelewie kaskadowym w budynku mikrosit, kiedy ujęcie powierzchniowe jest wyłączone. Podczas pracy tego ujęcia natlenienie wody podziemnej następuje przez jej zmieszanie



Rys. 1. Schemat technologiczny stacji uzdatniania wody w Zawadzie

z natlenioną wodą powierzchniową. Woda po mikrositach trafia do akcelatorów, gdzie poddawana jest chemicznemu oczyszczaniu przy pomocy koagulantu PIX 112 w ilości $130 \pm 175 \text{ g/m}^3$. Na odpływach z akcelatorów dawkuje się roztwory dwutlenku chloru i chloru w ilościach odpowiednio $0,30 \pm 0,55 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ i $1,6 \pm 2,0 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ (utlenianie pośrednie). Kolejnym etapem procesu uzdatniania wody jest filtracja pospieszna na filtrach otwartych. Oprócz złóż piaskowych zastosowano drugi stopień filtracji – na złożach dolomitowych ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$), który powoduje podwyższenie pH wody z około 6,5 do 7,1, a także wzbogacenie wody w związki wapnia i magnezu oraz obniżenie jej mętności. Do wody wpływającej do zbiornika wody czystej dawkowany jest środek dezynfekcyjny w postaci roztworu dwutlenku chloru w ilości $0,3 \pm 0,55 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$. Ostatnim etapem uzdatniania wody jest dawkowanie roztworu węgla sodu w celu związania pozostałego agresywnego dwutlenku węgla. Przy dawkach w zakresie $20 \pm 40 \text{ gNa}_2\text{CO}_3/\text{m}^3$ pH wody wzrasta do około 7,7. Wyłącznym celem tego zabiegu jest zminimalizowanie korozyjności wody i jej wtórnego zanieczyszczenia w miejskiej sieci wodociągowej.

Zastosowanie dwutlenku chloru do uzdatniania wody

W październiku i listopadzie 1997 r. na stacji pilotowej w Zawadzie przeprowadzono badania chemicznego zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru do utleniania pośredniego i dezynfekcji wody. Wybrane parametry składu fizyczno-chemicznego wody poddanej tym badaniom przedstawiono w tabeli 1.

Zastosowanie dwutlenku chloru do pośredniego utleniania domieszek w wodzie po akcelatorach w dawkach $0,89 \pm 1,43 \text{ gClO}_2/\text{dm}^3$ spowodowało podwyższenie barwy wody do $45 \pm 48 \text{ gPt/m}^3$, przy utlenialności utrzymującej się na niezmiennym poziomie. Dawkowanie dwutlenku chloru do wody po filtrach piaskowych, w celu jej dezynfekcji w ilościach $0,37 \pm 0,55 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$, wpłynęło na obniżenie barwy wody do $8 \pm 9 \text{ gPt/m}^3$ i utlenialności o około $0,35 \pm 0,4 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Wyznaczone zapotrzebowanie wody na dwutlenek chloru, określone po 0,5 godz. kontaktu, wyniosło w wypadku utleniania pośredniego około $0,66 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$, natomiast w wypadku dezynfekcji około $0,40 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ [1]. Na podstawie

przeprowadzonych badań laboratoryjnych stwierdzono możliwość zastosowania dwutlenku chloru do utleniania pośredniego i dezynfekcji w układzie technologicznym oczyszczania wody w Zawadzie.

Wprowadzenie dwutlenku chloru do technologii oczyszczania wody nastąpiło w okresie od 23 maja do 29 sierpnia 2000 r. w sposób płynny, bez zakłóceń w pracy stacji, w następujących etapach:

♦ do 23 maja 2000 r. stosowano chlor w następujących dawkach:

– do utleniania pośredniego $3,5 \pm 4,0 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ i dezynfekcji $1,2 \pm 1,5 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$,

♦ od 23 maja do 20 lipca 2000 r.:

– utlenianie pośrednie chlorem w ilości $1,85 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, a następnie $1,6 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ i dwutlenkiem chloru w dawce $0,5 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$,

– dezynfekcja chlorem w ilości najpierw $1,0 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$, później malejąco do $0,3 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ i dwutlenkiem chloru w dawkach $0,1 \pm 0,3 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$,

♦ od 20 lipca od 12 sierpnia 2000 r.:

– utlenianie pośrednie dwutlenkiem chloru w ilości $0,7 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$,

– dezynfekcja wody dwutlenkiem chloru w dawkach $0,3 \pm 0,4 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$,

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny wód poddanych badaniom laboratoryjnym na zapotrzebowanie na dwutlenek chloru

Wskaźnik, jednostka	Utlenianie pośrednie	Dezynfekcja
Temperatura, °C	12	10
pH, –	–	6,92
Zasadowość ogólna, val/m ³	–	2,0
Barwa, gPt/m ³	20	12
Mętność, NTU	–	0,2
Absorbancja w UV _{254nm} , –	0,145	0,085
Utlenialność, gO ₂ /m ³	4,5	4,1
Żelazo ogólne, gFe/m ³	1,14	0,013
Mangan, gMn/m ³	0,186	0,025
Azot amonowy, gN/m ³	–	0,05

♦ od 12 sierpnia 2000 r.:

- utlenianie pośrednie chlorem w ilości $1,6+1,8 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ i dwutlenkiem chloru w dawce $0,3+0,5 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$,
- dezynfekcja dwutlenkiem chloru w dawkach $0,35+0,55 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$.

Od maja 2000 r. do sierpnia 2001 r. dwutlenek chloru wytwarzany był z chlorynu sodu i kwasu solnego w instalacji tymczasowej, natomiast później z chlorynu sodu i chloru w instalacji docelowej. Instalacja do wytwarzania i dawkowania dwutlenku chloru została umieszczona w budynku chlorowni. Dwutlenek chloru wytwarzany jest w dwóch pracujących naprzemiennie w cyklu dwutygodniowym generatorach o wydajności około $4,5 \text{ kgClO}_2/\text{h}$ każdy. Woda chlorowa o stężeniu około $4,0 \text{ gCl}_2/\text{dm}^3$ wytwarzana jest w generatorach przed kolumną reakcji. Chloryn sodu o stężeniu 25% magazynowany jest w dwóch zbiornikach o pojemności $5,81 \text{ m}^3$ każdy i bez rozcieńczenia jest doprowadzany do komory reakcji. Nadmiar chloru w stosunku do wartości wynikającej ze stechiometrii reakcji wynosi obecnie około 48%. Do generatora doprowadzana jest woda uzdatniona ze zbiornika wody czystszej w celu rozcieńczenia wytworzonego roztworu dwutlenku chloru. Objętość komory reakcji wynosi 67 dm^3 , a czas reakcji około 2 min. Stężenie dwutlenku chloru w roztworze roboczym waha się w przedziale $1,85+2,20 \text{ gClO}_2/\text{dm}^3$. Sprawność generatora, obliczona na podstawie dobowego zużycia chlorynu sodu oraz przepływu wody uzdatnionej i stężenia dwutlenku chloru w dawkowanym roztworze wynosi 82%. Średni skład roztworu wytwarzanego w generatorze jest następujący: dwutlenek chloru – $1,86 \text{ kgClO}_2/\text{m}^3$, chlor – $0,49 \text{ kgCl}_2/\text{m}^3$, chloryn sodu $0,028 \text{ kg}/\text{m}^3$ i chloran sodu – $0,066 \text{ kg}/\text{m}^3$. Udział dwutlenku chloru w produkowanej mieszance w stosunku molowym wynosi 88%. Pomimo iż parametry pracy generatora wydają się być optymalne, to sprawność generatora jest niższa od 97%, tj. wartości możliwej do osiągnięcia w metodzie chloryn sodu–chlor [2,3]. Najprawdopodobniej duży wpływ na przebieg reakcji w generatorze mają temperatura i twardość wody stosowanej do rozcieńczania.

Dawka dwutlenku chloru do utlenienia pośredniego utrzymywana jest na poziomie niezwłocznego zapotrzebowania na dwutlenek chloru wody odpływającej z akcelatorów, tak aby woda dopływająca na filtry zawierała jedynie śladowe ilości dwutlenku chloru. Dawka dwutlenku chloru do dezynfekcji ustalana jest tak, aby jego stężenie mierzone w pierwszej przepompowni sieciowej (ul. Sulechowska) wynosiło $0,25+0,37 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$. Dwutlenek chloru jest dawkowany pompami membranowymi Milton-Roy, sterowanymi motoreduktorem w zależności od przepływu wody. Średnia zawartość dwutlenku chloru w wodzie na końcówkach sieci w latach 2000–2002 wahała się w granicach $0,035+0,100 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ (tab. 2).

Tabela 2. Zawartość dwutlenku chloru w wodzie na końcówkach sieci

Punkt poboru	Dwutlenek chloru, gClO_2/m^3		
	min.	śr.	maks.
al. Wojska Polskiego	0,000	0,035	0,094
ul. Podgórna	0,019	0,100	0,205
ul. Botaniczna	0,010	0,046	0,118
Osiedle Pomorskie	0,012	0,048	0,117
Przedszkole nr 6	0,000	0,068	0,120
Przedszkole nr 24	0,000	0,037	0,080

Zawartość chlorynów w wodzie wodociągowej wynosiła $0,45+0,57 \text{ g}/\text{m}^3$, przy czym najwyższe stężenia odnotowywano w pierwszej przepompowni wody (ul. Sulechowska), a w dalszych punktach sieci wodociągowej obserwowano obniżenie ich zawartości. Wydaje się możliwe obniżenie poziomu chlorynów co najwyżej do $0,40 \text{ g}/\text{m}^3$. Zawartość chloranów w wodzie uzdatnionej utrzymuje się na poziomie $0,08+0,12 \text{ g}/\text{m}^3$ i nieznacznie wzrasta w miarę wydłużania czasu przepływu wody.

Zastosowanie dwutlenku chloru wpłynęło na koszty uzdatniania wody. Koszt dezynfektanta w uzdatnianiu wody przy zastosowaniu tylko chloru wynosił $0,67 \text{ gr}/\text{m}^3$, przy zastosowaniu wyłącznie dwutlenku chloru wzrósł do $4,79 \text{ gr}/\text{m}^3$, natomiast zastosowanie chloru i dwutlenku chloru do utleniania pośredniego pozwoliło na obniżenie kosztów reagentów do $3,0 \text{ gr}/\text{m}^3$.

Wprowadzenie dwutlenku chloru do układu technologicznego spowodowało następujące zmiany w jakości wody uzdatnionej:

- okresowo została podwyższona zawartość bakterii, szczególnie na końcówkach sieci wodociągowej; ogólna liczba bakterii psychrofilnych w wodzie w końcowym okresie przechodzenia na dwutlenek chloru i bezpośrednio po nim (sierpień/wrzesień 2000 r.) wynosiła od kilkuset do 3 tys. jtk/cm³; pod koniec września 2000 r. sytuacja została opanowana i liczebność bakterii spadła do poziomu nieprzekraczającego kilka jtk/cm³; w okresie zamiany środka dezynfekcyjnego, a także później nie odnotowano pojawienia się bakterii grupy *coli* w wodzie wodociągowej,

- obniżenie stężenia chloroformu do wartości poniżej $0,005 \text{ g}/\text{m}^3$ na końcówkach sieci; w okresie, gdy w stacji uzdatniania stosowano wyłącznie chlor, woda uzdatniona zawierała znaczne ilości THM, głównie chloroformu, którego zawartość oznaczona w wodzie w przepompowni sieciowej przekraczała wartość $0,045 \text{ g}/\text{m}^3$; zastąpienie utleniania wstępnego utlenianiem pośrednim pozwoliło na obniżenie ilości powstającego chloroformu o około 60%, tj. do wartości $<0,020 \text{ g}/\text{m}^3$,

- obniżenie zawartości chloru wolnego w wodzie uzdatnionej do wartości śladowych,

- odczuwalną przez odbiorców poprawę smaku i zapachu wody,

- okresowe podwyższenie barwy wody z poziomu średnio $3 \text{ gPt}/\text{m}^3$ do nawet $12 \text{ gPt}/\text{m}^3$; obecnie od roku nie obserwuje się zwiększenia barwy wody na skutek stosowania dwutlenku chloru.

Podsumowanie

Podstawowym celem zastosowania dwutlenku chloru w układzie uzdatniania wody w Zawadzie było obniżenie zawartości chloroformu w wodzie uzdatnionej oraz poprawa smaku i zapachu wody. Włączenie dwutlenku chloru do układu technologicznego nastąpiło w 2000 r. w sposób płynny. Pod koniec okresu przejściowego stwierdzono okresowe pogorszenie wskaźników bakteriologicznych i barwy wody. Techniczne dawki dwutlenku chloru do utleniania pośredniego i dezynfekcji wahają się obecnie w przedziale od $0,3 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ do $0,55 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$. Zastosowanie dwutlenku chloru spowodowało wzrost kosztów produkcji wody o $2,33 \text{ gr}/\text{m}^3$. W wyniku zastosowania dwutlenku chloru uzyskano obniżenie zawartości chloroformu w wodzie uzdatnionej do wartości znacznie poniżej wartości dopuszczalnej oraz poprawę jej właściwości organoleptycznych.

LITERATURA

1. Badania chemicznego zapotrzebowania wody na dwutlenek chloru, SUW Zawada, rzeka Obrzyca. Elf Atochem, 1997 (praca nie publikowana).

2. G. GORDON, B. BUBNIS: Chlorine dioxide: chemistry and technology. Proc. "First European Symposium on Chlorine Dioxide and Disinfection". Roma 1996.
3. R. SCHNEIDER: Generation of chlorine dioxide. Proc. "First European Symposium on Chlorine Dioxide and Disinfection". Roma 1996.

Jachimko, B., Symonowicz, C. Application of Chlorine Dioxide in the Water Treatment Plant of Zawada Providing Potable Water for the City of Zielona Góra. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 4, pp. 65–68.

Abstract: In 2000, a temporary system for ClO₂ production from hydrochloric acid and sodium chlorite was established. After approximately, 12 months of operation, it was replaced by another installation which produces ClO₂ from chlorine and

sodium chlorite and has been operated ever since. The ClO₂ obtained in this way (0.3 to 0.5 g/m³) and Cl₂ (1.7 g/m³) are used for intermediate oxidation. For disinfection, only ClO₂ is used (0.35 to 0.55 g/m³). The benefits from the application of ClO₂ were the improved organoleptic properties of the treated water, as well as the reduction of THM concentration in tap water.

Keywords: Chlorine dioxide, chlorine, oxidation, disinfection, water treatment.