

# Zastosowanie ozonowania oraz procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody pitnej i oczyszczania ścieków w Polsce

*Andrzej K. Biń*  
*Politechnika Warszawska*

Recenzent: *Michał Palica*  
*Politechnika Śląska - Gliwice*

## 1. Wstęp

Postępująca degradacja środowiska naturalnego, susze oraz brak możliwości zapewnienia odpowiedniej retencji wody pochodzącej z opadów atmosferycznych są przyczynami względnego niedostatku zasobów wody o odpowiedniej jakości w Polsce. Większość uzdatnianej w Polsce wody jest pozyskiwana w wyniku obróbki wód powierzchniowych, jednak inne źródła wody, takie jak wody podziemne lub ujęcia infiltracyjne coraz częściej są przedmiotem zainteresowania. W przypadku większości krajowych technologii uzdatniania wody surowej stosuje się konwencjonalne metody, w których wyróżnić można następujące etapy (procesy): chlorowanie wstępne, koagulację, sedymentację, filtrację na filtrach piaskowych oraz chlorowanie końcowe (dezynfekcję).

Pierwsze próby wprowadzenia unowocześnionych technologii uzdatniania wody pitnej można datować na rok 1956 w Krakowie, gdzie zastosowano ozon do dezynfekcji wody pobieranej z Wisły. Stwierdzono przy tym, że ozon skutecznie usuwa zapachy oraz poprawia smak. W latach 70. siedem instalacji wodociągowych w Polsce zostało wyposażonych w etap ozonowania. Całkowita wydajność generatorów ozonu w tych instalacjach wynosiła ok. 100 kg/h przy produkcji wody ok. 1 miliona m<sup>3</sup>/d. Wszystkie generatory ozonu zostały dostarczone przez francuską firmę Trailigaz (Gautron, 1994).

W ciągu następnych dwudziestu lat powstały dalsze nowe instalacje ozonowania uzdatnianej wody, które albo stanowiły uzupełnienie w istniejących dotychczas obiektach lub też były projektowane w nowych instalacjach. Zwiększyło to ich liczbę do ok. 20, przy całkowitej wydajności ozonu ponad 250 kg/h i produkcji wody pitnej ok. 1,2 miliona m<sup>3</sup>/d. Praktycznie w każdym przypadku, w miejscu modernizowanego obiektu lub też planowanej nowej

inwestycji wodociągowej, budowane były instalacje w skali pilotowej, umożliwiające określenie optymalnego doboru zabiegów oraz parametrów technologicznych wprowadzanych następnie do projektu docelowego obiektu o skali przemysłowej. Tym samym pozwoliło to na uwzględnienie warunków lokalnych (np. matrycy surowej wody), zależnych od pory roku lub wydarzeń o charakterze losowym, np. wiosennych powodzi.

Największym pod względem zainstalowanej wydajności obiektem stosującym ozonowanie uzdatnianej wody jest Zakład w Goczałkowicach na Śląsku. Przerabia on 600 000 m<sup>3</sup> wody/d, przy całkowitej wydajności ozonatorów wynoszącej 108 kg O<sub>3</sub>/h.

Perspektywa rychłego wstąpienia Polski do Wspólnoty Europejskiej spowodowała wzmożenie wysiłków związanych z modyfikacjami istniejących w Polsce technologii uzdatniania wody, które pozwolą na stopniowe, ale nieuniknione dostosowanie norm jakości wody do picia do wymagań Unii Europejskiej (Roman, 1999).

## 2. Instalacje uzdatniania wody pitnej

W Warszawie Wodociąg Północny jest wyposażony w etap ozonowania o wydajności 40 kg O<sub>3</sub>/h, uzdatniając 200 000 m<sup>3</sup> wody/d pobieranej z Zalewu Zegrzyńskiego. W latach 1991-93 wodę surową poddawano najpierw chlorowaniu wstępnemu, następnie wstępnemu ozonowaniu stosując dawkę 1-1,25 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, po czym koagulacji za pomocą siarczanu glinu oraz filtracji w filtrze piaskowym (Misztak, 1994). Na podstawie obserwacji zebranych w tym okresie eksploatacji obiektu można było wyciągnąć następujące wnioski:

- wprowadzanie na początku ciągu technologicznego substancji utleniających do wody zawierającej substancje humusowe o wysokim stężeniu wspomaga flokulację zanieczyszczeń oraz zwiększa efektywność usuwania związków organicznych,
- wstępne chlorowanie, choć efektywne w usuwaniu barwy oraz redukcji ilości fitoplanktonu, prowadziło jednak do ogólnie negatywnych rezultatów: w okresach wysokich temperatur (okres letni) jedynie stosowanie wyższych dawek chloru w etapie wstępnego chlorowania okazało się skuteczne, jednak towarzyszyły temu pojawienie się niedobrego smaku i zapachu oraz wzrost poziomu THM w produkowanej wodzie pitnej, stąd zastąpienie chloru ozonem było w pełni uzasadnione,
- ozonowanie wstępne doprowadziło do większego spadku zawartości związków organicznych (wyrażonych za pomocą absorbancji UV) w porównaniu z poprzednim wariantem (chlorowanie wstępne), natomiast spadek ilości planktonu był niższy,

- jeśli nie stosowano ozonowania wstępnego, stwierdzano nadmierny wzrost ilości fitoplanktonu w produkowanej wodzie po filtracji,
- stwierdzono następnie, że dwuetapowy proces koagulacji (sole Al i Fe) oraz wprowadzanie ozonu do wstępnie uzdatnionej wody okazały się bardziej efektywne w obniżaniu poziomu fitoplanktonu i związków organicznych w produkowanej wodzie, jakkolwiek metoda ta okazała się niewystarczająca w okresach masowych zakwitów w wodzie surowej.

Uznano, że obecne przyjęte rozwiązania technologiczne nie są optymalne, bowiem ozonowanie należy stosować w wodzie wstępnie uzdatnionej, tzn. oczyszczonej od większości zanieczyszczeń organicznych, dzięki czemu można uniknąć powstawania szkodliwych produktów pośrednich ozonowania, a ponadto wtedy proces ozonowania będzie bardziej ekonomiczny z uwagi na możliwość stosowania mniejszych dawek ozonu. Dalsze udoskonalenia technologiczne będą nakierowane na eliminację wstępnego chlorowania, wprowadzenie procesu flotacji rozpuszczonym powietrzem (DAF), filtracji z użyciem granulowanego węgla aktywnego oraz etapu końcowego ozonowania (Kulesza i Ozimiński, 1997). Badania pilotowe wykazały, że wstępna koagulacja oraz proces flotacji rozpuszczonym powietrzem prowadzone w warunkach optymalnej wartości pH (ok. 4,5) prowadzą do uzyskania spadku ChZT o 60-75%, absorpcji UV o 60-70% oraz poziomu fitoplanktonu o 92-98%. Jednak, aby utrzymać tak niski poziom wartości pH, konieczne są wysokie dawki kwasu siarkowego, a następnie korekta wartości pH, co powoduje, że proces staje się nieefektywny. W rezultacie proces DAF nie został dotąd sprawdzony w skali przemysłowej.

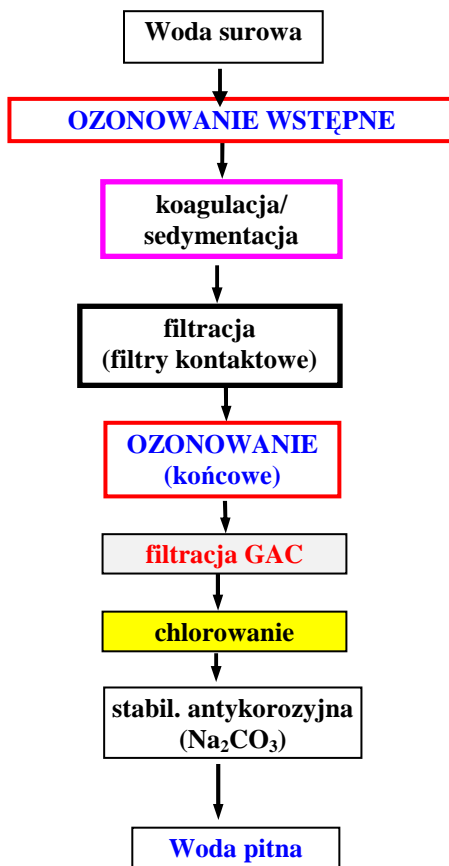
Drugi duży zakład uzdatniania wody w Warszawie, Wodociąg Praski, wykorzystuje wodę infiltracyjną pobieraną spod dna Wisły (Koczko i inni, 1997). Obecnie stosowany proces technologiczny składa się z etapu napowietrzania, szybkiej filtracji piaskowej oraz dezynfekcji za pomocą  $\text{ClO}_2$ . Rozpatrywana w przyszłości modernizacja tego zakładu może polegać na wprowadzeniu etapów ozonowania oraz sorpcji GAC. Wstępnie przeprowadzone testy na stacji pilotowej na wodzie pobieranej po etapie szybkiej filtracji wykazały, że w końcowym ozonowaniu wody dawkę ozonu należy ograniczyć do  $2 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ , przy czasach kontaktu od 1 do 12,5 min. Ograniczenie to jest spowodowane powstawaniem bromianów na poziomie  $25 \mu\text{g BrO}_3^-/\text{m}^3$ . Zdecydowano następnie, aby zintensyfikować proces ozonowania zastępując przy generacji ozonu powietrze tlenem, co pozwala zwiększyć początkowe stężenie ozonu w mieszaninie ozon-tlen do  $75 \text{ g O}_3/\text{m}^3$  (w poprzednim przypadku stężenie to wyniosło  $20 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ ). Nie stwierdzono dalszego wzrostu poziomu bromianów. Ponadto zostały potwierdzone korzystne efekty połączonego procesu ozonowa-

nia i biofiltracji GAC. Końcowy wniosek, jaki można sformułować z tego testu, jest następujący: surowa woda infiltracyjna najpierw powinna być napowietrzana, następnie filtrowana w szybkich filtrach piaskowych przy pozornej szybkości ok. 6 m/h, ozonowana dawką 2 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> przy czasie kontaktu 10 min. i utrzymaniu poziomu ozonu resztkowego ≤ 0,15 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, filtrowana w filtrze GAC (czas kontaktu 17 min.) i na końcu dezynfekowana dawką 0,4 g ClO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (w okresie letnim 0,5 ClO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>). Dalsze modyfikacje polegały na recyrkulacji 50% filtratu odbieranego z filtru GAC przed ozonowaniem i wprowadzaniu nadtlenu wodoru w trakcie ozonowania. Stosowano dawki nadtlenu wodoru 0,5, 5 i 10 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Stwierdzono skokowy wzrost poziomu AOC (asymilowalnego węgla organicznego) w uzdatnianej wodzie. Wyniki testów przeprowadzonych do tej pory wykazały, że użycie nadtlenu wodoru jest mniej efektywne w redukcji zanieczyszczeń organicznych, jak też zaobserwowano wyższe stężenia bromianów (choć poniżej 25 µg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/m<sup>3</sup>). W efekcie, wyciągnięto wniosek, że w obecnym przypadku nie należy zalecać wprowadzania nadtlenu wodoru do uzdatnianej wody.

Schemat technologiczny zastosowany w Zakładzie „Dzieńkowice” przedstawia rys. 1. Instalacja ta należy do największych w Europie i zaopatruje w wodę pitną aglomerację Górnego Śląska (4 miliony mieszkańców). Projektowano ją pierwotnie na wydajność 860 000 m<sup>3</sup> wody/d (Kuś, 1997; Wilmański i Gancarz, 1997). W 1993 r. oddano do użytku pierwszy etap tej inwestycji o wydajności 345 000 m<sup>3</sup> wody/d. Instalację wyposażono w etapy ozonowania: wstępnego oraz końcowego o całkowitej wydajności 72 kg O<sub>3</sub>/h (rys. 1). Z uwagi na spadek zapotrzebowania na wodę w tym regionie na początku lat 90., wywołanego z jednej strony recesją, a z drugiej wzrostem ceny wody pitnej, dalsza rozbudowa zakładu została zawieszona i przestano na zainstalowaniu tylko jednej linii filtrów z węglem aktywnym (20 komór).

Po trzech latach eksploatacji stwierdzono, że filtry węglowe działają bardzo dobrze, zaś ozonowanie wody sprawiło, że złoża węglowe są aktywne biologicznie. Ich biologiczna aktywność rosła w okresach letnich i słabła w zimie. Biologiczna aktywność filtrów węglowych przyczyniła się do przedłużenia o ponad rok ich żywotności przed regeneracją. Zastosowanie koagulacji w widoczny sposób zwiększyło pojemność sorpcyjną filtrów. Dzięki znacznemu spadkowi poziomu TTHM i THMFP jakość produkowanej wody bardzo się poprawiła.

Instalacja uzdatniania w zakładzie w Goczałkowicach została zaprojektowana bardzo podobnie, jak ta w Dzieńkowicach.

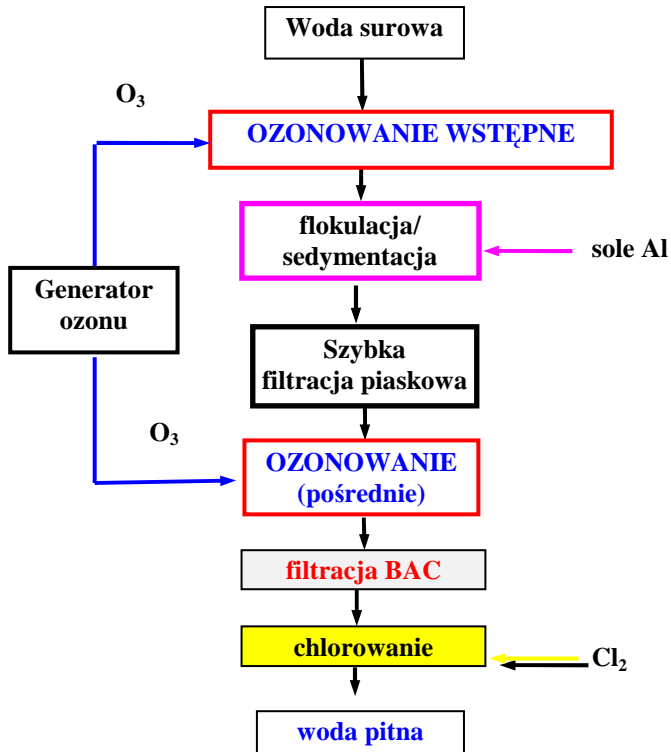


**Rys. 1.** Schemat procesów uzdatniania wody powierzchniowej w Zakładzie „Dzieńkowice”  
**Fig. 1.** Scheme of the surface water treatment in the Water Works „Dzieńkowice”

Zakład „Straszyn” w rejonie Gdańska przerabia 64000 m<sup>3</sup>/d wody powierzchniowej. Modernizacja tej instalacji przeprowadzona w latach 1993 i 1994 polegała na wprowadzeniu procesów ozonowania i sorpcji na granulowanym węglu aktywnym (Mikołajski i Gielert, 1997). Zmodernizowany proces technologiczny jest podobny do stosowanego w zakładzie „Dzieńkowice”. Zainstalowane zostały dwa etapy ozonowania: ozonowanie wstępne dawką od 0,8 do 1,5 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, przy czasie kontaktu 2 min, oraz ozonowania końcowego dawką od 1,0 do 1,5 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, przy czasie kontaktu 10 min. Wprowadzenie ozonowania doprowadziło do zdecydowanej poprawy przebiegu procesów w stosowanych w dotychczasowej technologii (koagulacja, sedymentacja, szybka filtracja piaskowa), jak też skutkowało w dalszej poprawie smaku, zapachu i usunięciu

związków mutagennych, spadkiem poziomu THM oraz znacznym (4-krotnym) spadkiem dawki chloru niezbędnej do zapewnienia bakteriologicznej stabilności wody rozprowadzanej w sieci.

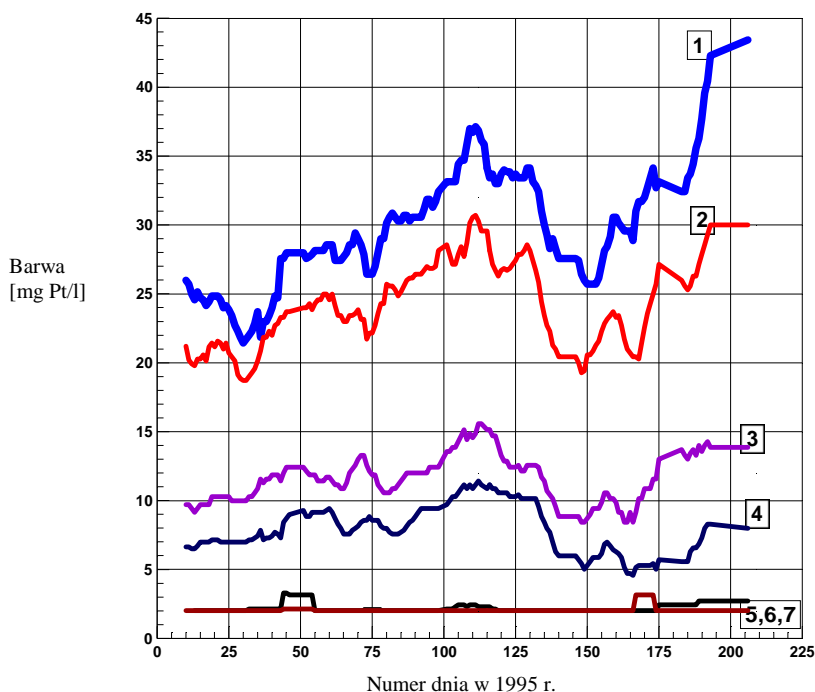
Zakład w Płocku pobiera wodę z Wisły oraz ze źródeł wody podziemnej. Całkowita wydajność tego zakładu wynosi 40000 m<sup>3</sup>/d. Poprzednio stosowano konwencjonalną technologię uzdatniania wody: chlorowanie wstępne, koagulację z użyciem siarczanu glinu oraz aktywnej krzemionki, szybką filtrację piaskową oraz końcową dezynfekcję chlorem.



**Rys. 2.** Instalacja pilotowa do uzdatniania wody powierzchniowej w Wodociągu Płockim  
**Fig. 2.** Pilot plant to treat surface water in the Plock Water Works

Produkowana w ten sposób woda posiadała zadowalającą jakość, jednak, szczególnie w miesiącach zimowych, poziom amoniaku w wodzie mógł stwarzać problemy. Całkowite jego usunięcie wymagało wprowadzania nadmiernych ilości chloru (nawet do 30 g/m<sup>3</sup>) do wody pobieranej na wysokości

Płocka, zawierającej znaczne ilości TOC, co wiązało się ze wzmożonym niebezpieczeństwem powstawania szkodliwych związków kancerogennych, takich jak THM. W latach 1988-89 przeprowadzono wstępne testy mające na celu ulepszenie procesu uzdatniania. Wprowadzono ozonowanie wstępne i pośrednie oraz filtrację GAC. Zastosowane modyfikacje poprawiły znacznie jakość produkowanej wody, chociaż przy niskich temperaturach ( $< 8^{\circ}\text{C}$ ) wyniki nie były zbyt zadowalające. Począwszy od 1992 r. filtr GAC został zastąpiony złożem pracującym w trybie biologicznym (proces Picabiol) – por. rys. 2. Dalsze badania pilotowe prowadzono począwszy od początku 1992 r. do lipca 1995 r. (Wasiak i inni, 1994, Sakowicz, 1997).



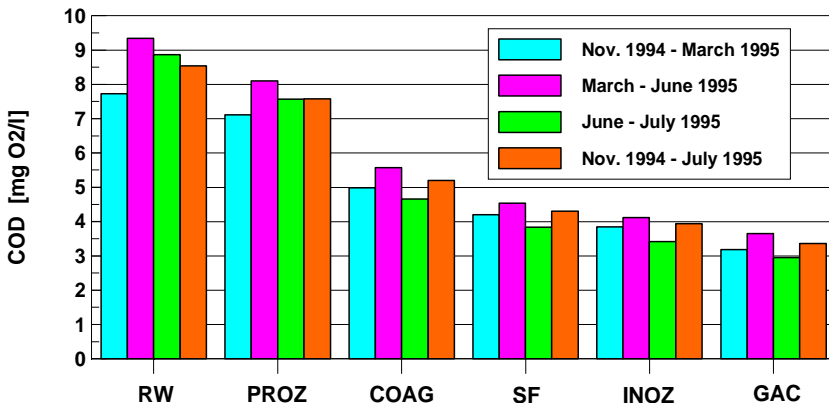
Oznaczenia: 1 – woda surowa, 2 – po ozonowaniu wstępnym, 3 – po flokulacji i sedymentacji, 4 – po filtracji piaskowej, 5 – po ozonowaniu pośrednim, 6 – po biofiltracji na węglu aktywnym, 7 – woda pitna po końcowym uzdatnieniu (chlorowaniu)

**Rys. 3.** Zmiana barwy w wodzie uzdatnianej w instalacji pilotowej.

**Fig. 3.** Colour variations in the water treated in the pilot plant

W etapie ozonowania wstępnego przeciętna dawka ozonu wynosiła 1,6 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, przy średnim czasie kontaktu 12,5 min, zaś ozonowanie pośrednie prowadzono dawką zmienianą w zakresie od 1,5 do 4,5 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, przy średnim czasie kontaktu ok. 9 min. Do filtracji w trybie BAC użyto węgla aktywnego PICABIOL® (wysokość złoża 2,5 m, szybkość filtracji 10-15 m/h, średni czas kontaktu ok. 10 min.). Przykładowe dwie serie pomiarowe (zmiany barwy i ChZT po kolejnych etapach procesu uzdatniania) są pokazane na rys. 3 i 4.

Porównanie parametrów wody pitnej otrzymanej w instalacji pilotowej w Zakładzie Płockim z podobnymi z Warszawskiego Wodociągu Północnego (grudzień 1996 r.) zestawiono w Tablicy 1. Ogólnie rzecz biorąc można stwierdzić, że woda otrzymywana w instalacji płockiej zawiera mniej zanieczyszczeń, niż woda produkowana w obiekcie o dużej skali (Warszawski Wodociąg Północny). W przypadku wody uzyskiwanej z instalacji pilotowej w Płocku obserwowano jednak występowanie przejściowych okresów, w których szereg parametrów uzdatnianej wody (pH, azotyny, Mn, ChZT i tlen) było niezadowalające.



**Rys. 4.** Średnie wartości ChZT w uzdatnianej wodzie w różnych okresach badań.

**Fig. 4.** Mean values of COD in the treated water during different periods of research

Najwyższe zawartości azotynów w wodzie surowej występowały w okresie letnim. Azotyny usuwano najczęściej z powodzeniem w instalacji pilotowej, jakkolwiek w temperaturach poniżej 6°C pojawiały się one ponownie po etapie biofiltracji. W takich przypadkach, aby całkowicie je wyeliminować, niezbędne jest chlorowanie. Woda surowa zawierała duże ilości związków organicznych. Fakt ten powodował znaczne trudności podczas ich możliwie całkowitego usuwania w stosowanym procesie technologicznym. Stwierdzono,



że ozonowanie i biofiltracja są w tym względzie korzystne, ale uzdatniana woda nadal zawierała zbyt dużo węgla organicznego.

**Tablica 1.** Porównanie parametrów wody pitnej otrzymywanej w stacji pilotowej w Płocku i w Wodociągu Północnym w Warszawie (grudzień 1996r.)

**Table 1.** Comparison of the drinking water parameters obtained in the Płock pilot plant with those in the Warsaw North Water Works (Dec. 1996)

Parametry Wody	Instalacja pilotowa w Płocku			Wodociąg Północny w Warszawie
	Woda surowa	Po biofiltracji	Po chlorowaniu	
Temperatura [°C]	2.0 - 24.9	2.5 - 25.1	4.0 - 25.9	-
Barwa [mg Pt/dm <sup>3</sup> ]	7 - 50	2 - 3.5	2 - 10	maks. 7
pH	7.1 - 8.2	3.6 - 7.0	3.2 - 7.4	maks. 7.7
NH <sub>4</sub> [mg N/ dm <sup>3</sup> ]	0.18 - 0.55	0 - 0.24	0 - 0.1	maks. 0.1
Azotyny [mg N/ dm <sup>3</sup> ]	0 - 0.10	0 - 0.08	0 - 0.07	maks. 0.001
Azotany [mg N/ dm <sup>3</sup> ]	0.1 - 4.0	0.02 - 4.0	0.39 - 4.0	maks. 1.85
Mn [mg Mn/ dm <sup>3</sup> ]	0 - 0.35	0 - 0.10	0 - 0.05	maks. 0.01
Fe [mg Fe/ dm <sup>3</sup> ]	0.005 - 2.12	0 - 0.21	0 - 0.26	maks. 0.08
Al. [mg Al/ dm <sup>3</sup> ]	ca. 0.05	0 - 0.04	0 - 0.10	maks. 0.02
OWO [mg C/ dm <sup>3</sup> ]	9.8 - 24.4	4.6 - 14.3	-	-
ChZT [mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup> ]	6 - 13	2.3 - 4.8	2.1 - 4.4	maks. 4.2
BZT [mg O <sub>2</sub> / dm <sup>3</sup> ]	0.48 - 15.8	0.16 - 7.4	-	-
Tlen [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	0.40 - 13.7	1.0 - 14.9	-	-
Nasylenie O <sub>2</sub> [%]	4.4 - 99.3	11.4 - 110	-	-
TTHM [µg/ dm <sup>3</sup> ]	1.25	-	9.6 - 15.5	maks. 35

Procesy ozonowania wstępnego oraz towarzysząca mu flokulacja zapewniły spadek zawartości Fe, Mn,  $\text{NH}_4$ , azotanów, OWO, barwy i ChZT o ok. 20%. Dwa etapy ozonowania doprowadzały do pewnego wzrostu poziomu nasycenia wody tlenem oraz BDOC, co jest korzystne dla procesów biochemicznych zachodzących w filtrze BAC. Przy osiąganiu właściwych parametrów pracy stacji pilotowej najwięcej uwagi poświęcono sezonowym pogorszeniom się wybranych parametrów wody surowej (poziomy  $\text{NH}_4$  oraz związków organicznych).

W okresie 1995/96 oddana została do użytku w Płocku instalacja w skali przemysłowej o wydajności 42000 m<sup>3</sup> wody/d oraz ozonu 12 kg/h, produkująca wodę pitną o wysokiej jakości, znacznie lepszą od tej, jaką dostarczało mieszkańcom przez modernizację.

Wody powierzchniowe są również jedynym źródłem wody pitnej w Rzeszowie. Ujęcie wody surowej jest zlokalizowane na Wisłoce, która jest typową rzeką górską o zmiennym przepływie oraz zmiennej jakości wody, zależnie od warunków atmosferycznych oraz pory roku. Jest ona ponadto zanieczyszczona ściekami komunalnymi oraz przemysłowymi, zrzucanymi w górze rzeki. Do tej pory stosowany był "klasyczny" proces uzdatniania, oparty na koagulacji solami glinu, sedymentacji, szybkiej filtracji piaskowej oraz końcowej dezynfekcji chlorem. Jakość produkowanej wody jest kiepska, szczególnie w okresach znacznych zanieczyszczeń wody surowej. Począwszy od stycznia 1996 r., na terenie Wodociągu Rzeszowskiego zbudowana została stacja pilotowa. Działała ona do marca 1997 r., a jej celem było przetestowanie najlepszego zmodernizowanego wariantu technologicznego uzdatniania wody dla tego szczególnego przypadku (Możaryn i inni, 1997). Obok wymienionych wcześniej etapów podstawowa koncepcja technologiczna opierała się na wprowadzeniu wstępnego ozonowania, szybkiej filtracji piaskowej oraz antracytowo-piaskowej, końcowego ozonowania oraz sorpcji na granulowanym węglu aktywnym (GAC).

Wyniki przeprowadzonego długotrwałego testu wykazały, że ozonowanie (przy całkowitym zapotrzebowaniu na ozon równym ok. 5 g  $\text{O}_3/\text{m}^3$  oraz czasie kontaktu 5 min w przypadku ozonowania wstępnego i 10 min. dla ozonowania końcowego) bardzo pozytywnie wpływa na efektywność układu: koagulacja - sedymentacja - filtracja. Stosowany do tej pory koagulant (siarczan glinu) okazał się nadal przydatny, natomiast użycie flokulantów (syntetyczne anionowe poliakryloamidy) również wyraźnie wpływało na układ sedymentacji i filtracji. Powiązanie końcowego ozonowania z sorpcją GAC doprowadziło do biologicznej aktywności tego ostatniego, co z kolei przyczyniło się do osiągnięcia wysokiej biostabilności oraz jakości produkowanej wody. Pozytywne wyniki testów uzyskane podczas pracy stacji pilotowej umożliwiły podjęcie decyzji

o modernizacji istniejącego zakładu uzdatniania wody i wprowadzenia wymienionych dwóch etapów procesu. Wydajność zakładu w Rzeszowie wynosi 84000 m<sup>3</sup>/d uzdatnianej wody.

W obecnej chwili główną troską zakładów produkujących wodę pitną działających w różnych częściach Polski i wykorzystujących wody powierzchniowe (Warszawa, Górny Śląsk) jest obniżenie ilości organizmów planktonowych – alg (Miszczak, 1994; Falkus i Handzlik, 1998). Problem obecności zakwitów może być bardzo kłopotliwy w okresach cieplejszych (letnich). Jest rzeczą znaną, że ich obecność w bardzo negatywny sposób wpływa na jakość produkowanej wody (zły smak i zapach, niepożądana barwa oraz mętność, jak też poziom OWO). W takich przypadkach typowo stosuje się chlor, aby zmniejszyć lub wyeliminować problem zakwitów, jednak wiele mikroorganizmów jest odpornych na działanie chloru. Stosowanie wysokich dawek chloru prowadzi z kolei do pogorszenia smaku produkowanej wody, jak też należy się liczyć z pojawieniem się wysokich wartości THM. W tej sytuacji można użyć ozon zamiast chloru, przy czym ozonowanie wstępne było początkowo oceniane jako pomocne w redukcji problemu alg. Pewne doświadczenia uzyskane na dwóch instalacjach (Wodociąg Północny w Warszawie oraz „Dzieckowice” na Górnym Śląsku) wskazują, że dawki ozonu 0,8-1 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> prowadziły do zmniejszenia się ilości fitoplanktonu przeciętnie o 20%, przy czym efekt ten zależał od początkowej liczby organizmów w wodzie surowej. Stwierdzono ponadto zróżnicowaną wrażliwość różnych gatunków na ozon. Kombinacja ozonowania wstępnego, koagulacji i ozonowania pośredniego plus sorpcja GAC okazały się stosunkowo efektywne w usuwaniu całej ilości fitoplanktonu oraz mikrozanieczyszczeń z wody.

W Tablicy 2 zestawiona jest lista ważniejszych instalacji wodociągowych w kraju, w których zastosowane jest lub będzie wprowadzone ozonowanie wody.

Pestycydy nie stanowiły do tej pory istotnego problemu w przypadku wody pitnej produkowanej w Polsce. Spośród 27 różnych pestycydów, jakich poziom będzie normalizowany w wodzie pitnej, 12 z nich (najbardziej szkodliwych) zostało już wycofane z użycia, zaś te, które zawierają atrazynę i simazyne, nie będą mogły być stosowane w strefach ochronnych zawartych między ujęciami i źródłami wody (Jankowska, 1998). Powstawanie bromianów w wyniku wprowadzenia etapów ozonowania podczas uzdatniania wody może stanowić przedmiot pewnej troski, co jest odzwierciedleniem problemu, jaki obserwuje się na świecie w związku z ograniczaniem dopuszczalnego poziomu bromianów w wodzie pitnej. Wyniki badań laboratoryjnych dotyczące warunków powstawania bromianów i bromopochodnych związków organicznych w trzech różnych rodzajach nieuzdatnionej lub częściowo uzdatnionej wody

opublikowali Olsińska i Kuś (1997). Dane te są zgodne z innymi publikowanymi informacjami na ten temat (Biń i Możaryn, 1999).

**Tablica 2.** Lista ważniejszych polskich instalacji wodociagowych z etapem ozonowania wody

**Table 2.** List of the major Polish water works which are equipped with ozonation step

Miasto	Zakład	Wydajność wody [m <sup>3</sup> /d]	Wydajność ozonu [kg O <sub>3</sub> /hr]	Rok	Uwagi
Katowice	Goczałkowice	600 000	108	1997	GAC <sup>1)</sup>
Katowice	Dzieńkowice	345 000	72	1992	GAC
Warszawa	Północny	200 000	40	1992	GAC <sup>1)</sup>
		200 000	40	1998	
Katowice	Strumień	60 000	12	1994	
		60 000	12	1998	
Wrocław	Mokry Dwór	200 000	36	1983	
Wrocław	Na Grobli	188 000	16	1974	
Łódź	Sulejów	288 000	24	1975	
Łódź	Pilica	192 000	16	1976	
Kraków	Bielany	72 000	5	1972	
Płock		42 000	10,5	1995	GAC
Gdańsk	Straszyn	64 000	7,5	1994	GAC
Białystok	Wasilków	15 000	2	1996	
Mielec		20 000	3	1995	
Częstochowa	Wierzchowiska	20 000	2	1996	
Toruń		80 000	17	w planie	GAC
Przemysł		38 000	2	w planie	
Katowice	Kozłowa Góra	60 000	14	w planie	
Białystok	Pietrasze	60 000	16	w planie	GAC
Rzeszów	Zwiężczyca	84 000		w planie	GAC

<sup>1)</sup> Będzie wprowadzony.

Warto podkreślić, że obserwuje się rosnące zainteresowanie problematyką, w jaki sposób ozon oraz inne substancje utleniające powinny być stosowane w procesach uzdatniania krajowych wód zanieczyszczonych (np. Biłozor i inni, 1996; Biń, 1998a, b; Łepkowski, 1997, Roman, 1999).

### 3. Baseny pływackie

Począwszy od r. 1990 zbudowano i oddano do użytku lub jest w fazie projektowania szereg basenów pływackich, fontann, kaskad oraz innych obiektów rekreacyjnych, w których woda obiegowa jest uzdatniana ozonem (Biń, 1997a). Technologie uzdatniania wody z użyciem ozonu oferuje szereg firm, np. BWT, (Warszawa) ELIMP (Warszawa), ProMinent (Wrocław), ALBIT (Gdańsk). W Tablicy 3 podane jest zestawienie danych dla dwóch przykładów basenów pływackich zaprojektowanych i zrealizowanych w latach 90. przez firmę ELIMP. Ostatnio zostały zmodernizowane baseny pływackie „Warszawianka” w Warszawie. Składają się one z trzech obiektów o powierzchni lustra wody 1250 m<sup>2</sup>, 235 m<sup>2</sup> i 115 m<sup>2</sup>, oraz szeregu towarzyszących urządzeń. W wyniku tej modernizacji zostało wprowadzone ozonowanie wody obiegowej, przy czym ozon będzie wytwarzany za pomocą dwóch generatorów o wydajności 480 i 400 g O<sub>3</sub>/h.

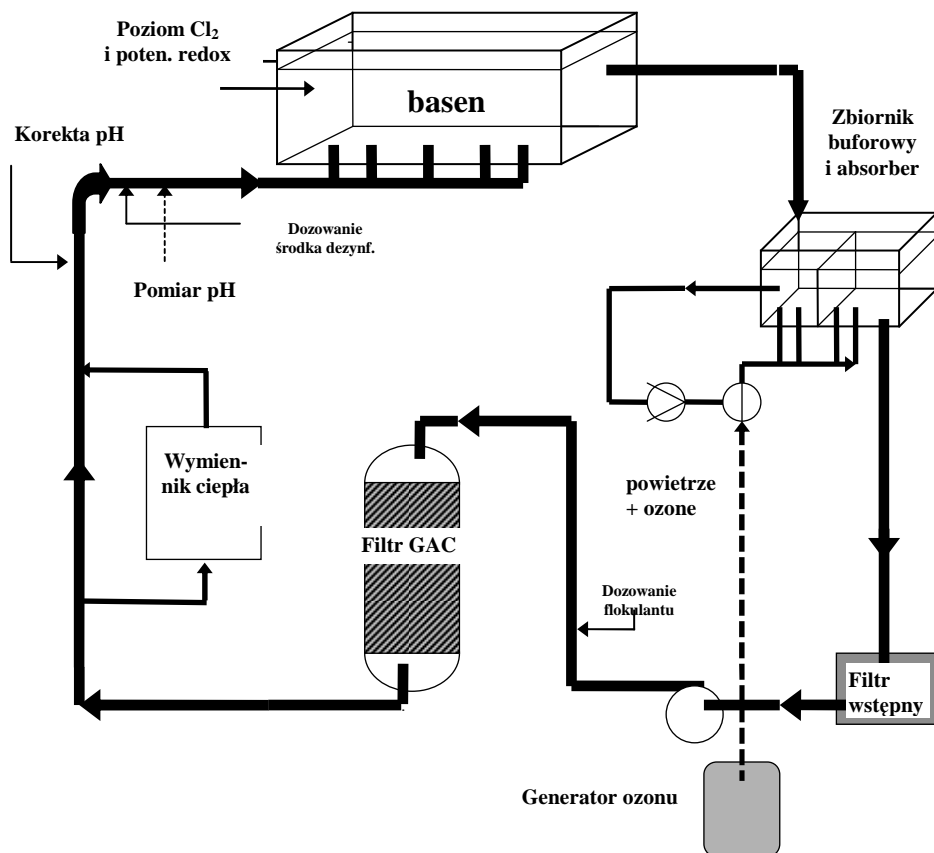
Technologia uzdatniania wody basenowej zastosowana przez firmę ELIMP jest oparta na procesie opracowanym przez firmę ProMinent Dosier-technik GmbH (Heidelberg). Firma ta wypracowała ewolucyjne modyfikacje technologii uzdatniania wody z użyciem ozonu przez wprowadzenie kolejnych uproszczeń zmierzających do zmniejszenia kosztów instalacji. Ostatnią wersję (Ozonfilt<sup>®</sup>) schematycznie przedstawia rys. 3. Można stwierdzić na podstawie tego rysunku, że wersja ta nie różni się zbyt wiele od konwencjonalnego procesu opartego wyłącznie na chlorowaniu wody basenowej. Nowymi elementami są generator ozonu, inżektor oraz zmodyfikowany zbiornik buforowy (przelewowy), który w obecnym przypadku spełnia też rolę zbiornika kontaktowego. Użyty filtr jest filtrem wielowarstwowym, składającym się z warstw piasku kwarcowego, węgla aktywnego oraz krzemionki o odpowiednim uziarnieniu. Tego typu filtr spełnia istotną rolę polegającą na usuwaniu ozonu resztkowego oraz zanieczyszczeń z wody obiegowej przy znacznej szybkości filtracji dochodzących do 40 m/h. Modyfikacja zbiornika przelewowego, polegająca na przerobieniu go w części na komorę kontaktową wykonaną z betonu, pozwala na wydłużenie oraz kontrolę czasu kontaktu ozonu z wodą obiegową w dość szerokim zakresie, zależnie od liczby użytkowników basenu.

**Tablica 3.** Przykłady dwóch basenów pływackich z wodą uzdatnianą ozonem (ELIMP - Warszawa)**Table 3.** Examples of two swimming pools with water treated by ozone (ELIMP - Warsaw)

Parametr procesowy	Basen „Perła” Nowiny k/Kielc		Basen Amelinówka k/Kielc	
	Basen rekreacyjny	Basen dla dzieci	Basen rekreacyjny	Mały basen
Pojemność (m <sup>3</sup> )	312	66	210	37
Powierzchnia lustra wody (m <sup>2</sup> )	230	106	175	50
Wydajność cyrkulacji wody (m <sup>3</sup> /h)	90	60	55	25
Okres wymiany wody w basenie (h)	3,5	1,1	3,8	1,5
Wydajność generatora ozonu (g O <sub>3</sub> /h)	160		80	
Dawka ozonu w strumieniu recyrkulowanym (g O <sub>3</sub> /h)	0,8		1,0	
Chlor resztkowy (mg/l)	0,4		0,4	
Czas kontaktu w komorze kontaktowej (min.)	do 10		8	
Szybkość filtracji (m/h)	do 35		33	
Dawka flokulanta (mg/l)	3		3	

Umożliwia to lepsze wykorzystanie ozonu oraz obniżenie kosztów ruchomych w porównaniu do tradycyjnie projektowanych reaktorów zbiornikowych w postaci odrębnych aparatów. Wreszcie, w szeregu przypadków, szczególnie przy modernizacji istniejących obiektów, czynnikiem limitującym może być dostępność powierzchni terenu. W obiektach basenowych, gdzie stosowane jest ozonowanie do uzdatniania wody obiegowej, atmosfera jest w nich wolna od przykrych woni (w tym chloru) i to może stanowić dalszą, ważną zaletę w sytuacji, gdy baseny są zlokalizowane w miejscach gęsto zamieszkałych lub odwiedzanych, np. w centrach handlowych. Szacuje się, że nawet gdy koszty inwestycyjne ozonowej technologii uzdatniania wody basenowej są wyższe, mogą być w znacznym stopniu skompensowane mniejszymi kosztami ruchowymi, bowiem wodę w basenie wymienia się wtedy znacznie rzadziej, żywotność złoża filtru jest znacznie większa, mniejsze jest zapotrzebowanie na chemikalia jak też mniej wody należy uzupełniać, co wiąże się z mniejszymi kosztami pompowania. Jednocześnie jakość wody w basenach z wodą uzdatnianą przez ozonowanie jest bez porównania lepsza, zapewniając wysoki komfort

kąpieli w porównaniu do tej, z jaką ma się do czynienia w basenach z wodą uzdatnianą w tradycyjny sposób (stosując wyłącznie chlor).



**Rys. 5.** Schemat technologiczny (Ozonfilt<sup>®</sup>) układu uzdatniania wody basenowej za pomocą ozonu, wersja z przedłużonym czasem kontaktu.

**Fig. 5.** Technological scheme of the Ozonfilt<sup>®</sup> system of the swimming pool water treatment; version with the prolonged contact time.

#### 4. Oczyszczanie ścieków

Jak dotąd brak jest praktycznych zastosowań technologicznych ozonu lub procesów pogłębionego utleniania (AOP – *advanced oxidation processes*) w oczyszczaniu ścieków komunalnych lub przemysłowych w Polsce. Sytuacja ta może być spowodowana stosunkowo wysokimi kosztami tego typu proce-

Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska ————— 21

sów, co oznacza brak uwarunkowań o charakterze ekonomicznym do ich wprowadzania. Z drugiej strony można przytoczyć przykłady szeregu publikacji, w których przedstawione zostały wyniki prac prowadzonych w kilku krajowych ośrodkach badawczych nad tą tematyką (Biń, 1998a; Biń i Zieliński, 1998; Ledakowicz i inni, 1997, 1998; Perkowski i inni, 1994a, b; Tosik i Wiktorowski, 1994, 1996, 1997). Prace te dotyczyły odbarwiania ścieków z przemysłu włókienniczego, eliminacji szkodliwych związków w ściekach z przemysłu farmaceutycznego, jak też oczyszczania ścieków w przemyśle chemicznym (degradacja pestycydów oraz aromatycznych nitrozwiązków). Wyniki tych badań były publikowane lub prezentowane na różnych konferencjach i mogą stanowić podstawę do przyszłych wdrożeń w praktyce przemysłowej.

## 5. Wnioski

- W większości dużych stacji uzdatniania, które produkują wodę pitną w najbardziej zaludnionych regionach kraju, stosuje się ozonowanie w procesie technologicznym uzdatniania wody. Aby dostosować się do norm dotyczących wody do picia obowiązujących w krajach Wspólnoty Europejskiej polskie stacje uzdatniania stopniowo modyfikują istniejące do tej pory technologie uzdatniania wody wprowadzając do nich np. filtry GAC oraz w etapie końcowej dezynfekcji dwutlenek chloru zamiast chloru.
- Innym ważnym przykładem stosowania ozonu jest uzdatnianie wody obiegowej w basenach pływackich. Pomimo względnie wysokich kosztów inwestycyjnych instalacji wykorzystującej ozonowanie wody basenowej można zanotować rosnące zainteresowanie bądź modernizacją istniejących już obiektów basenowych, lub budową nowych, opartych na technologii ozonowania. Decydującą bowiem rolę odgrywa tu większy komfort użytkowania basenów, w których stosuje się ten nowoczesny system oczyszczania wody.
- Do tej pory brak jest przykładów wykorzystania ozonu oraz technologii AOP na skalę przemysłową do oczyszczania ścieków. W kilku ośrodkach akademickich i innych badawczych są prowadzone prace nad wdrożeniem w przyszłości tego typu technologii do praktyki przemysłowej, gdyż bez wątpienia można oczekiwać potencjalnego zapotrzebowania na nie do oczyszczania kłopotliwych ścieków, szczególnie przemysłowych. Będzie to jednak zależało w głównej mierze od uwarunkowań ekonomicznych oraz ostrzejszych wymagań związanych z przestrzeganiem norm ochrony środowiska naturalnego.



## Literatura

1. **Biłozor S., Ilecki W., Nawrocki J., Stanisławiak U.**, 1996, „Okresowe zastępowanie ozonowania słabo zanieczyszczonej wody napowietrzaniem drobnopęcherzkowym”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 5/96, str. 191-196.
2. **Biń A.K.** 1997a: „Ozonowanie wody basenowej”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1/97, str. 19-24.
3. **Biń A.K.** 1997b: "Colour removal from textile wastewater using ozone. Mass transfer interpretation", *International Conference on Ozonation and Related Oxidation Processes in Water and Liquid Waste Treatment*, Wasser Berlin 1997, 21-23 April 1997, pp. I.1.1-I.1.12.
4. **Biń A.K.** 1998a: „Zastosowanie ozonu w uzdatnianiu wody pitnej” *Symposium nt.: „Znaczenie procesów jednostkowych w technologii oczyszczania wody i ścieków”*, zbiór wykładów, Koszalin-Ustronie Morskie, 27-30. 0.5. 1998, str. 141-174.
5. **Biń A.K.** 1998b: „Zastosowanie procesów AOP w uzdatnianiu wody”, *Ochrona Środowiska* 1(68)/98, str. 3-6.
6. **Biń A.K., Możaryn W.** 1999: “Problem bromianów – współczesny stan badań oraz modyfikacje technologii uzdatniania wody pitnej”, *Ochrona Środowiska*, 3(74)/99, str. 49-56.
7. **Biń A.K., Zieliński J.**: “Degradation of carbendazim in aqueous solutions by AOP”, *Regional Conference on Ozone Generation and Application to Water and Waste Water Treatment*, Moscow, 26-28 May 1998, pp. 661-675.
8. **Falkus B., Handzlik A.** 1998: „Wpływ wstępnego ozonowania na liczebność planktonu w wodzie ujmowanej dla wodociągu „Dzieńkowice”, *Ochrona Środowiska*, 2(69)/98, str. 41-44.
9. **Gautron J.-C.** 1994: „Ozone experience in Poland”, *Proc. of the Int. Symp. "Application of Ozone in Water and Wastewater Treatment"*, Warsaw, May 26-27, 1994, pp. 71-77.
10. **Jankowska M.** 1998: „Występowanie pestycydów w wodzie naturalnej”, *Ochrona Środowiska*, 1(68)/98, str. 13-16.
11. **Koczko B., Mossakowska A., Pacholec B.** 1997: „Kierunki modernizacji Wodociągu Praskiego w Warszawie”, *Ochrona Środowiska*, 4(67)/97, str. 21-23.
12. **Kulesza M., Ozimiński K.** 1997: „Uzdatnianie wody w procesie flotacji ciśnieniowej na stacji pilotowej (DAF) Wodociągu Północnego”, *Ochrona Środowiska*, 4(67)/97, str. 37-40.
13. **Kuś K.** 1997: „Urządzenia do uzdatniania wody”, *Biul. Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, 2/97, str. 1-135.
14. **Ledakowicz S., Perkowski J.** 1997: „Kinetics of ozonation of non-ionic detergent in aqueous solutions”, *Proc. 13th Ozone World Congress*, Kyoto, 26-31 October, 1997, vol. 1, pp. 343-348.
15. **Ledakowicz S., Gębicka L., Perkowski J., Maciejewska R.** 1998: „Kinetics of the decolorisation by Fenton’s reagent”, *Ozonation and AOPs in Water Treatment: Applications and Research*, International Regional Conference, Poitiers, 23-25 Sept. 1998.

16. **Łepkowski Z.** 1997: „Umiejscowienie etapu ozonowania w zakładach uzdatniania wody”, *Ochrona Środowiska*, 3(66)/97, str. 29-31.
17. **Mikołajski S., Gielert M.** 1997: „Zmiany jakości wody do picia w okresie funkcjonowania Saur Neptun Gdańsk SA (1992-1996)”, *Ochrona Środowiska*, 4(67)/97, str. 17-20.
18. **Misztak B.** 1994: „Ozonation in drinking water treatment at the Northern Waterworks in 1991-1993”, *Proc. of the Int. Symp. "Application of Ozone in Water and Wastewater Treatment"*, Warsaw, May 26-27, 1994, pp. 78-86.
19. **Możaryn W., Latawiec E., Dydycz L., Pasewicz J., Chmielarz B., Filip S.** 1997: „Koncepcja modernizacji i rozbudowy Zakładu Uzdatniania Wody „Zwiężczyca” w Rzeszowie na podstawie badań pilotowych”, *Ochrona Środowiska*, 4(67)/97, str. 25-26.
20. **Olsińska U., Kuś K.**, 1997: „Produkty uboczne ozonowania wody zawierające bromki”, *Ochrona Środowiska*, 3(66)/97, str. 33-38.
21. **Perkowski J., Radzymiński J., Ledakowicz S.**, 1994a: „Ozonation of aqueous solution of Triton X-100”, *Proc. of the Int. Symp. "Application of Ozone in Water and Wastewater Treatment"*, Warsaw, May 26-27, 1994, pp. 382-391.
22. **Perkowski J., Koss L., Ledakowicz S.** 1994b: „Application of ozone in textile wastewater treatment”, *Proc. of the Int. Symp. "Application of Ozone in Water and Wastewater Treatment"*, Warsaw, May 26-27, 1994, pp. 327-334.
23. **Roman M.** 1999, „Dezynfekcja wody w świetle wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia dotyczących jakości wody do picia”, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 6/99, str. 214-218.
24. **Sakowicz, R.** 1997 „Analiza pracy stacji pilotowej do uzdatniania wody pitnej w Wodociągu Płockim”, praca dyplomowa, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej.
25. **Tosik R., Wiktorowski S.** 1994: „Improved ozonation for harmful substances removal from pharmaceutical and textile wastewaters”, *Proc. of the Int. Symp. "Application of Ozone in Water and Wastewater Treatment"*, Warsaw, May 26-27, 1994, pp. 367-375.
26. **Tosik R., Wiktorowski S.** 1996: „Detoxication of thiophenol and 5-chloro,2-nitroaniline by ozonation combined with hydrogen peroxide”, *Regional Conference on Ozone, Ultraviolet Light, Advanced Oxidation Processes in Water Treatment*, Amsterdam, 24-26 Sept. 1996, pp. 367-379.
27. **Tosik R., Wiktorowski S.** 1997: „Discoloration of disperse dyes by ozone”, *International Conference on Ozonation and Related Oxidation Processes in Water and Liquid Waste Treatment*, Wasser Berlin 1997, 21-23 April 1997, pp. I.3.1-I.3.13.
28. **Wasiak R., Węgrzyn W., Staniaszek W.** 1994, „Selected results of ozonation and filtration using GAC of the pilot-scale investigations at the Water Treatment Plant in Płock”, *Proc. of the Int. Symp. "Application of Ozone in Water and Wastewater Treatment"*, Warsaw, May 26-27, 1994, pp. 158-175.
29. **Wilmański K., Gancarz J.** 1997: „Efekty eksploatacji technicznych filtrów węglowych w ZPW „Dzieńkowice”, *Ochrona Środowiska*, 4(67)/97, str. 27-31.

# **Application of ozonation and advanced oxidation processes for drinking water and wastewater treatment in Poland**

## **Abstract**

In the paper an attempt has been made to examine the present situation in the Polish water works and to discuss the observed trends which will result in retrofit of the currently existing technologies. Following the numerous examples of the water and wastewater treatment developments taking place mainly in Europe some implementations of these developments have occurred in the number of plants. They were based on ozonation combined with coagulation, slow sand filtration followed by GAC filtration. Depending on the water source (water matrix) different technological solutions are considered and accepted after preliminary long-term tests carried out at a site using a pilot plant installation, equipped with ozonation step(s). Such an approach becomes quite common when a retrofit of an existing water works is considered.

Some research devoted to ozonation and the AOP methods applicable in water and waste water treatment is currently on the way by the Polish research groups (Warsaw, Łódź, Poznań, Lublin). The studies concentrate at the moment on removal of colour, pesticides and selected organic micropollutants from water or waste water in order to optimize the doses of oxidants and process conditions for the given water or waste water sources.

In the most big water treatment plants, which produce drinking water in the most populated regions of the country, ozonation is used during the technological process of water treatment. Polish water treatment plants modify their water treatment technologies introducing for example: GAC filters and chlorine dioxide instead of chlorine.

Important example of ozone use is water treatment in the swimming pools. In spite of high investment costs, there is an increasing interest with modernization of existing swimming pools or building new ones, based on the technology of ozonation.

Until now there is no examples of ozone and AOP technology use for wastewater treatment on the industrial scale. Several academic and research centres work over application of this technology in the future in the industrial practice.