

Jadwiga KALETA
Dorota PAPCIAK
Alicja PUSZKAREWICZ
Politechnika Rzeszowska

ZASTOSOWANIE ZŁÓŻ CHEMICZNIE AKTYWNYCH DO ODŻELAZIANIA I ODMANGANIANIA WODY

W artykule przedstawiono charakterystykę wybranych mas katalitycznych, dostępnych obecnie na polskim rynku. Materiały te służą do wysoko efektywnego usuwania związków żelaza i manganu z wody. Na złożach filtracyjnych (z testowanych mas) przeprowadzono badania laboratoryjne, które miały określić ich skuteczność w uzdatnianiu wód wglębnych. Stwierdzono, że różnice wynikające z budowy i właściwości mas sprawiają, że każda z nich powinna być dokładnie dostosowana do jakości wody, zastosowanej technologii uzdatniania oraz warunków eksploatacyjnych. Wybór masy katalitycznej dla określonej SUW powinien być każdorazowo poprzedzony badaniami technologicznymi w skali laboratoryjnej. Z testowanych złożów filtracyjnych najbardziej uniwersalnym i efektywnym okazał się „zielony piasek” (masa MZ-10), naturalny zeolit pokryty dwutlenkiem manganu.

1. Wprowadzenie

Czynnikiem decydującym o sposobie uzdatniania wód podziemnych jest właściwe rozpoznanie jakości ujmowanej wody. Szczególnie należy podkreślić konieczność przeprowadzenia badań fizyczno-chemicznych wody oraz wykonania pełnych badań technologicznych. Uzdatnianie wód podziemnych najczęściej polega na usunięciu z nich związków żelaza i manganu, co zazwyczaj oparte jest na procesach filtracyjnych. Są to metody skuteczne, proste i o stosunkowo niskich kosztach.

Obecnie usuwanie związków żelaza łatwo wytrącalnego nie sprawia większych trudności. Problemy pojawiają się wówczas, gdy równocześnie z żelazem z wody należy usunąć związki manganu. Proces uzdatniania staje się najbardziej ekonomiczny wtedy, gdy jest realizowany jako jednostopniowa filtracja. Ważnym etapem opracowania takiej metody oczyszczania wody jest zastosowanie odpowiedniego materiału filtracyjnego. Powszechnie stosowany piasek kwarcowy z powodzeniem można zastąpić nowymi materiałami filtracyjnymi, których zastosowanie sprowadza się nie tylko do mechanicznego działania, ale również

do aktywnego oddziaływania poprzez reakcje chemiczne zachodzące na powierzchni złóż. Aktywne złoża filtracyjne posiada zdolności sorpcyjne m.in. w stosunku do kationów manganu [1].

Próby zastosowania mas chemicznie aktywnych do równoczesnego usuwania żelaza i manganu z wody podjęto już kilka lat temu. Złożyło się na to kilka przyczyn, a mianowicie:

- zmiana w ostatnich latach postawy organów kontroli jakości wody wobec przekroczeń zawartości żelaza i manganu w wodach uzdatnianych,
- nowelizacja polskiej normy jakości wody obejmująca obniżenie dopuszczalnej ilości żelaza do $0,2 \text{ mg/dm}^3$ i manganu do $0,05 \text{ mg/dm}^3$,
- konieczność rozwiązania problemu odmanganiania i odżelaziania wody w istniejących, eksploatowanych stacjach uzdatniania wody.

W materiałach firmowych przedsiębiorstw zajmujących się dystrybucją mas katalitycznych podkreślane jest, że w odniesieniu do znanych procesów uzdatniania wód podziemnych technologia z użyciem mas umożliwia m.in.:

- usuwanie związków żelaza i manganu w układzie jednostopniowej filtracji,
- wydłużenie cyklu filtracyjnego dzięki większej pojemności złoża,
- znaczne zwiększenie skuteczności filtracji wody zawierającej duże ilości żelaza, manganu i azotu amonowego [2].

W artykule przedstawiono charakterystykę wybranych mas katalitycznych, dostępnych obecnie na polskim rynku, które służą do wysoko efektywnego usuwania związków żelaza i manganu z wody. Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych omówiono ich skuteczność w uzdatnianiu wód głębinowych.

2. Charakterystyka badanych złóż

2.1. Złoża braunsztynowe

Dwutlenek manganu (MnO_2) zwany braunsztynem lub brunatniakiem stosowany jest w procesach utleniania z uwagi na swoją wysoką aktywność utleniającą. Złoża tlenowych rud manganowych zawierają około $60\div 95\%$ MnO_2 i nie więcej niż $0,05\%$ ($\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Co} + \text{As} + \text{Fe}$). Najwięcej MnO_2 występuje w piro-luzycie i ramsdellicie.

Skład fizykochemiczny rud braunsztynowych nie jest na ogół stały dla danej rudy, ale może zmieniać się w zależności od wydobywanej partii złoża. Różnice mogą dochodzić do 5% zmian zawartości MnO_2 .

Najwyższe zawartości procentowe MnO_2 posiadają rudy z Gabonu (82%), Republiki Południowej Afryki (86%), Egiptu (81%), Australii ($73\div 80\%$) [3].

Nazwy handlowe rud wysokomanganowych to m.in.:

- masa katalityczna G-1,
- masa Filox, Filox-R,

- masa Pyrolox,
- masa Defeman.

Masy z rud wysokomanganowych nie wymagają chemicznej regeneracji. Przed właściwą filtracją przez złożę wskazane jest wstępne napowietrzanie wody. Zalecanym odczynem wody jest zakres 6,0÷9,0 pH.

W Politechnice Poznańskiej prowadzone były wstępne badania technologiczne, które potwierdziły wyższą efektywność usuwania związków żelaza i manganu na złożach braunsztynowych w stosunku do złóż z piasku kwarcowego wpracowanego i niewpracowanego [3, 4].

2.2. Charakterystyka masy katalitycznej Birm

Birm jest granulowanym materiałem filtracyjnym oferowanym w dwóch różnych uziarnieniach (0,6 mm i 0,48 mm). Jest to specjalnie spreparowana substancja zawierająca nierozpuszczalny katalizator manganowy. W skład masy Birm wchodzi dwutlenek manganu, amorficzna i krystaliczna krzemionka oraz składniki wiążące.

Przed przystąpieniem do filtracji przez złożę wodę należy wstępnie napowietrzyć. Wtłaczanie koniecznych do utleniania ilości powietrza może następować poprzez dostępny w handlu zawór napowietrzający (automatycznie). Masa nie wymaga uaktywniania, w związku z czym nie ma konieczności stosowania dodatkowych chemikaliów. Koszty eksploatacji związane są jedynie z regularnym płukaniem materiału filtracyjnego mającym na celu usunięcie osadzonych zanieczyszczeń.

Optymalne efekty odżelaziania wymagają spełnienia następujących warunków:

- woda nie może zawierać siarkowodoru ani zanieczyszczeń olejowych,
- związki organiczne nie powinny być wykrywalne lub powinny występować w niewielkich ilościach,
- zawartość tlenu powinna kształtować się na poziomie 15% w stosunku do zawartości żelaza,
- odczyn wody powinien być wyższy niż 6,5 pH.

W przypadku odmanganiania wymagania są podobne, z tym jednak, że wartość odczynu pH powinna kształtować się między 8÷9 pH [5].

2.3. Charakterystyka mas katalitycznych MZ-10 i MTM

Masy MZ-10 i MTM są materiałami, w których strukturę powierzchni wbudowany został katalizator – dwutlenek manganu w ilości 1÷3%. Masa **MZ-10 katalityczna – zielony piasek** (greensand) jest manganowym zeolitem, środkiem utleniającym i filtrującym, otrzymanym w wyniku przetwarzania glaukonitu, produktu naturalnego. Skład chemiczny masy tworzą takie związki, jak: SiO_2 ,

Al_2O_3 – podstawowy skład szkieletu zeolitu, oraz K_2O , MgO , Fe_2O_3 [6]. M2-10 ma następujące właściwości fizyczne:

- postać – czarne, kuliste granulki,
- gęstość właściwa – ok. $2,4 \text{ kg/dm}^3$,
- gęstość nasypowa – $1,4 \text{ kg/dm}^3$,
- średnica efektywna – $0,35 \text{ mm}$,
- zakres uziarnienia – $0,25 \div 1,00 \text{ mm}$,
- współczynnik jednorodności – 1,5.

Pojemność złoża gwarantowana przez producenta to $1,4 \text{ g Fe/dm}^3$ złoża.

Masa **MTM** jest tzw. syntetycznym zielonym piaskiem o następujących właściwościach fizycznych:

- kolor – ciemny brązowy,
- współczynnik jednorodności – 1,9,
- gęstość nasypowa – 720 g/l ,
- wielkość czynna – $0,6 \div 0,7 \text{ mm}$.

Obie masy posiadają właściwości katalityczne. Kształt i małe rozmiary granulek, łącznie z ich chropowatością i trwałością, dają znakomitą efektywność filtracji i sorpcji.

Masy utleniają sole manganu w wodzie do wyższych nierozpuszczalnych tlenków. W tym samym czasie wyższe tlenki będące składnikami powłoki manganowego zeolitu ulegają redukcji do niższych nierozpuszczalnych tlenków. Gdy wyczerpie się pojemność utleniania, złoża regeneruje się nadmanganianem potasu.

Masy stosuje się według dwóch podstawowych technik – okresowej regeneracji lub ciągłego dawkowania nadmanganianu potasu. Wybór metody zależy przede wszystkim od poziomu oraz ilości żelaza i manganu w uzdatnianej wodzie.

Zalecane warunki pracy dla okresowej regeneracji złoża [6]

- odczyn wody – $6,2 \div 8,0 \text{ pH}$,
- zalecana minimalna wysokość złoża – 76 cm ,
- szybkość płukania – $20 \div 30 \text{ m/h}$,
- zalecany czas płukania – minimum 10 min ,
- robocza szybkość przepływu – $12 \div 24 \text{ m/h}$,
- poziom regeneracji – $2 \div 4 \text{ kg KMnO}_4/\text{m}^3$,
- stężenie KMnO_4 – $0,2 \div 0,5\%$,
- optymalny czas regeneracji – $30 \div 40 \text{ min}$.

Zalecane warunki pracy dla ciągłej regeneracji złoża [6]

- minimalna wysokość złoża – $50 \div 60 \text{ cm}$ greensand i 38 cm antracytu,
- zalecana szybkość płukania – $20 \div 30 \text{ m/h}$,
- robocza szybkość filtracji – $7 \div 12 \text{ m/h}$.

3. Badania własne – laboratoryjne

3.1. Zastosowanie mas braunsztynowych

Przeprowadzone zostały badania laboratoryjne sprawdzające przydatność masy Pyrolox i Defeman do usuwania żelaza i manganu w jednostopniowej filtracji. Do badań wykorzystano wodę wodociągową, poddaną dechloracji na węglu aktywnym, z dodatkiem związków żelaza i manganu. Skład wody przedstawiono w tab. 1.

Układ badawczy składał się z kolumn filtracyjnych o średnicy 40 mm i wysokości złoża filtracyjnego 700 mm. Złoże nr 1 stanowiła kolumna wypełniona masą Defeman o granulacji 0,5÷1,4 mm, złoże nr 2 – kolumna wypełniona masą Pyrolox o granulacji 0,4÷0,8 mm.

Złoże nr 3 było dwuwarstwowe, składało się z 700 mm właściwej warstwy filtracyjnej z masy Pyrolox i wierzchniej warstwy utworzonej z 200 mm antracytu o granulacji 0,8÷1,6 mm. Prędkość filtracji przez złoża wynosiła 7 m/h.

Nie stosowano wstępnego napowietrzania, ponieważ była to woda wodociągowa o zawartości tlenu ok. 12 mg/dm³. Uśrednione wartości z dwóch cykli filtracyjnych zamieszczono w tab. 1.

Tabela 1. Wskaźniki uzdatnianej wody

Parametr	Jednostka	Woda surowa	Jakość wody uzdatnionej		
			Defeman	Pyrolox	Pyrolox/antracyt
Odczyn	pH	7,0÷7,5	6,9	6,8	6,8
Żelazo	mg/dm ³	3,2÷4,5	0,18	0,12	0,06
Mangan	mg/dm ³	0,45÷0,6	0,05	0,05	0,03

W wyniku przeprowadzonych badań obydwie masy Pyrolox i Defeman okazały się dość skuteczne w usuwaniu związków żelaza i manganu z wody (tab. 1.). Jednakże z powodu szybkiego zapychania się obu złożów związkami żelaza (po ok. 6 h) zastosowano złożo dwuwarstwowe, w wyniku czego uzyskano dużo lepsze rezultaty – czas filtracji wydłużył się prawie dwukrotnie i trwał około 11 h. We wszystkich przypadkach zauważalne było systematyczne zapowietrzanie się złoża od początku filtracji, co miało negatywny wpływ głównie na przebieg procesu odżelaziania wody (nieregularne pojawianie się związków żelaza w filtracie). Ponadto w przypadku masy Defeman wystąpiły trudności związane z wyszlamowaniem masy oraz zaobserwowano dużą ścieralność złoża podczas wypłukiwania wstecznego z intensywnością 25 m³/m²h.

3.2. Badania nad przydatnością masy Birm

Badania przeprowadzono na skalę półtechniczną. Określono przydatność masy do jednoczesnego usuwania związków żelaza i manganu dla wody o $\text{pH} = 7,0$ i zawartości żelaza $5,0 \text{ mg/dm}^3$ i manganu $0,5 \text{ mg/dm}^3$.

Zainstalowany filtr o średnicy 13 cali i wysokości 54 cali wypełniony był masą Birm o granulacji 0,6 mm. Jego pracą kierowała głowica automatyczna firmy Autorol serii 163. Prędkość filtracji wynosiła 10 m/h .

Zawartość żelaza przez cały okres filtracji oscylowała w pobliżu wartości śladowych, natomiast zawartość związków manganu tylko w początkowym krótkim okresie uzdatniania (trwającym kilka godzin) była zadowalająca, a w czasie dalszej filtracji wynosiła ok. $0,4 \text{ mg/dm}^3$. Masa Birm w jednostopniowej filtracji okazała się przydatna głównie do usuwania związków żelaza.

Nieskutecznie były usuwane związki manganu, co związane było prawdopodobnie ze zbyt niskim odczynem wody (pH poniżej 8,0) i dużą ilością związków żelaza, blokującą aktywną powłokę ziarn złoża.

3.3. Badania nad przydatnością mas MTM i MZ-10 (greensand)

Metodyka badań

Do badań użyto mas MZ-10 i MTM dostarczonych przez producenta. Ciśnieniowy przepływ wody odbywał się z góry do dołu, a prędkość filtracji przyjęto zgodnie ze wskazówkami zawartymi w ulotce informacyjnej i wynosiła $v = 7 \text{ m/h}$.

Do badań użyto dwa modelowe roztwory wodne, sporządzone na bazie wody wodociągowej (dechlorowanej i natlenionej). Skład fizyczno-chemiczny tych roztworów przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Wskaźniki uzdatnianej wody

Parametr	Jednostka	Zakres stężeń	
		woda nr 1 (W-1)	woda nr 2 (W-2)
Odczyn	pH	7,2	7,2
Żelazo	mg/dm^3	1,2÷1,5	3,5÷4,5
Mangan	mg/dm^3	0,33÷0,47	0,9÷1,0

Zakres badań obejmował pracę złoża techniką okresowej i ciągłej regeneracji. W obu wersjach badania były prowadzone w dwóch etapach. Pierwszy dotyczył pracy złoża jednowarstwowego, którego układ filtracyjny stanowiły kolumny o średnicy $d = 40 \text{ mm}$, wypełnione masą MZ-10 i MTM do wysokości $h = 700 \text{ mm}$. Etap drugi dotyczył filtracji przez złoża dwuwarstwowe. Kolumny filtracyjne o średnicy $d = 40 \text{ mm}$ wypełnione były do wysokości $h_1 = 500 \text{ mm}$

masą MZ-10 i MTM, a górną warstwę $h_2 = 200$ mm stanowił granulowany antracyt o uziarnieniu $0,8\div 1,4$.

Celem badań było:

- określenie długości cyklu filtracji,
- określenie pojemności utleniających złoża w stosunku do żelaza i manganu,
- porównanie techniki ciągłej z okresową pod względem usuwania związków żelaza i manganu,
- porównanie pracy złoża dwuwarstwowego ze złożem jednowarstwowym.

Filtracja techniką ciągłą

Proces ten polegał na ciągłym dawkowaniu środka utleniającego w postaci nadmanganianu potasu do wody przed złożem w ilości potrzebnej do utlenienia zawartych w uzdatnianej wodzie związków żelaza i manganu. Dawka KMnO_4 dla wody nr 1 wynosiła $D_1 = 3 \text{ mg/dm}^3$, dla wody nr 2 – $D_2 = 8 \text{ mg/dm}^3$. Cykle filtracyjne prowadzono do momentu zakolmatowania złoża. Wypłukiwanie złoża w obu cyklach prowadzone było przeciwnieprądowo wodą wodociągową z prędkością 20 m/h przez 30 min.

Filtracja techniką okresową

Proces ten związany jest z okresową regeneracją złoża, tj. gdy jego zdolność utleniająca się wyczerpie. Sekwencja w procesie okresowym jest następująca: filtracja, wypłukiwanie, regeneracja, płukanie stabilizujące.

Filtrację dla każdego cyklu prowadzono do momentu wyczerpania się zdolności utleniającej złoża w stosunku do manganu, tj. do pojawienia się w wycieku wartości $C_{\text{Mn}} = 0,05 \text{ mg/dm}^3$.

Złoże regenerowano 0,3% roztworem KMnO_4 z czasem kontaktu utleniacza ze złożem 30 minut. Prędkość regeneracji wynosiła 4,0 m/h.

Do płukania stabilizującego używano wody destylowanej. Odbywało się ono do momentu zaniku śladowych ilości związków manganu w wodzie popłucznej.

Wypłukiwanie złoża odbywało się po wyczerpaniu jego zdolności utleniającej lub przy wzroście oporów hydraulicznych złoża, które uniemożliwiały utrzymanie założonych prędkości filtracji. Wypłukiwanie złoża prowadzono w sposób analogiczny do techniki ciągłej.

Wyniki badań i ich omówienie

Proces ciągły

W procesie techniką ciągłą wodę badaną filtrowano do momentu pojawienia się w wycieku związków żelaza lub manganu. W pierwszym etapie badań prowadzonym dla wody nr 1 (W-1) filtracja na złożu MZ-10 trwała zaledwie

3 godziny, a dla MTM 8 godzin. Straty ciśnienia w kolumnie filtracyjnej wzrosły tak znacznie, że uniemożliwiło to utrzymanie założonej prędkości 7 m/h. Ze względu na krótki czas pracy złoża nie obliczano pojemności utleniającej.

W drugim etapie badań (dla złoża dwuwarstwowego) cykl filtracyjny dla wody nr 1 na obu testowanych złożach trwał ok. 17 godzin. Uzyskane pojemności utleniające dla obu złożów były podobne i wynosiły ok. $P = 800 \text{ gFe/m}^3$. Zastosowanie złoża dwuwarstwowego spowodowało znaczne wydłużenie czasu filtracji, w porównaniu z cyklem przeprowadzonym na złożu jednowarstwowym.

W drugiej części prowadzono filtracje dla wody nr 2 (W-2) o zwiększonych zawartościach żelaza i manganu. W tej części badań zrezygnowano z filtracji na złożu jednowarstwowym, ze względu na szybką kolmatację złoża już przy mniejszych stężeniach żelaza i manganu (dla W-1).

Cykl filtracyjny dla złoża dwuwarstwowego (drugi etap) w przypadku MZ-10 trwał 6 godzin, a dla złoża MTM był dłuższy – 11 godzin. Uzyskane pojemności utleniające wynosiły:

- dla masy MZ-10: $P_{\text{MZ-10}} = 540 \text{ gFe/m}^3$,
- dla masy MTM: $P_{\text{MTM}} = 950 \text{ gFe/m}^3$.

W tej części badań (tj. techniką ciągłą) dla żadnego cyklu filtracyjnego nie uzyskano wielkości pojemności utleniających zbliżonych do podanych przez producenta masy, czyli wynoszących 1400 g/m^3 w przeliczeniu na związki żelaza.

Proces okresowy

Jakość uzdatnionych wód W-1 i W-2 w filtracji okresowej przedstawiono w tab. 3. **W pierwszym etapie badań** (złoże jednowarstwowo) dla MZ-10, w przypadku badań dotyczących wody W-1 czas filtracji wynosił 54 godziny, a pojemności utleniające złoża: dla związków żelaza $P_{\text{Fe}} = 1300 \text{ g/m}^3$ oraz dla związków manganu $P_{\text{Mn}} = 400 \text{ g/m}^3$, co w sumie dało pojemność utleniającą $P_{\text{MZ-10}} = 2100 \text{ g/m}^3$ złoża, w przeliczeniu na związki żelaza, czyli była to wartość przekraczająca podaną przez producenta.

Tabela 3. Jakość wody uzdatnionej – technika okresowa

Parametr	I etap – złożo jednowarstwowo				II etap – złożo dwuwarstwowo			
	MZ-10		MTM		MZ-10		MTM	
	W-1	W-2	W-1	W-2	W-1	W-2	W-1	W-2
pH	6,9	6,8	6,8	6,9	6,7	6,7	6,8	6,8
Żelazo, mg/dm^3	0,12	0,18	0,19	0,2	0,00	0,01	0,12	0,1
Mangan, mg/dm^3	0,0	0,03	0,03	0,04	0,0	0,00	0,01	0,03

Cykl filtracyjny dla wody nr 2 został przerwany w 5 godzinie i nie był kontynuowany (czyli nie przeprowadzono pełnego cyklu filtracyjnego) ze względu na bardzo duży opór hydrauliczny, związany z szybkim wytracaniem się związków żelaza w górnej części filtru. Nie zdołano utrzymać przyjętych w założeniu prędkości filtracji. Nie obliczano pojemności utleniającej złoża.

Złoże z masy MTM dla W-1 pracowało znacznie krócej niż złożo MZ-10 – zaledwie 36 godzin. Dla wody W-2 czas filtracji do momentu przebiccia złoża (czyli $C_{Mn} = 0,05 \text{ mg/dm}^3$) trwał 25 godzin i był trzykrotnie dłuższy niż dla MZ-10. Uzyskane pojemności utleniające wyniosły:

- $P_{1MTM} = 1050 \text{ g/m}^3$ dla wody W-1,
- $P_{2MTM} = 980 \text{ g/m}^3$ dla wody W-2.

W drugim etapie badań (dla złoża dwuwarstwowego) cykle filtracyjne dla złoża MZ-10 trwały:

- $T_1 = 123$ godziny dla W-1,
- $T_2 = 74$ godziny dla W-2.

Podczas tych dwóch procesów filtracji żelazo i mangan usuwane były w 100% przez cały czas trwania cyklu. Pojemność utleniająca złoża dla W-1 wynosiła $P'_{1MZ-10} = 6200 \text{ g/m}^3$, dla W-2 była nieco mniejsza: $P'_{2MZ-10} = 5100 \text{ g/m}^3$.

Drugi etap badań w odniesieniu do złoża MTM przebiegał następująco: dla wody W-1 cykl filtracyjny trwał $T_1 = 88$ godzin, dla wody W-2 czas filtracji do momentu osiągnięcia punktu przebiccia złoża wyniósł $T_2 = 56$ godzin. We wszystkich cyklach filtracyjnych żelazo utrzymywało się w przedziale $0,1 \div 0,12 \text{ mg/dm}^3$, a mangan w $0,01 \div 0,03 \text{ mg/dm}^3$. Uzyskane pojemności utleniające wyniosły odpowiednio:

- $P'_{1MTM} = 3900 \text{ g/m}^3$ dla wody W-1,
- $P'_{2MTM} = 3500 \text{ g/m}^3$ dla wody W-2.

Aby utrzymać wymaganą prędkość filtracji w ciągu całego cyklu, złoża były płukane średnio co 20 godzin.

W przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych potwierdzono skuteczność usuwania związków żelaza i manganu z wody na jednowarstwowym złożu z masy MZ-10 i MTM przy stężeniach związków żelaza nieprzekraczających $1,5 \text{ mg/dm}^3$. Nieekonomiczna była filtracja na złożu jednowarstwowym dla związków żelaza w ilościach powyżej $3,5 \text{ mg/dm}^3$ i manganu ok. $1,0 \text{ mg/dm}^3$. Nie powinna więc być zalecana przez producenta masy.

Znacznie lepsze wyniki uzyskano w drugim etapie badań przy zastosowaniu do filtracji złoża dwuwarstwowego. Warstwa antracytowa dodatkowo zatrzymywała znaczną ilość wytrącającego się żelaza, przedłużając tym samym zdolność utleniającą mas w odniesieniu do związków manganu.

4. Doświadczenia w zastosowaniu mas manganowych

Badania na skalę techniczną z zastosowaniem braunsztynu do jednoczesnego odżelaziania i odmanganiania prowadzone były przez Centrum Badawczo-Wdrożeniowe UNITEX. Masa katalityczna G-1 była składnikiem złoża filtracyjnego z wypełnieniem katalityczno-żwirowym, a jej wysokość stanowiła ok. 50% całkowitej warstwy filtracyjnej.

Na podstawie analizy posiadanych wyników z pracy stacji wykazano, że:

- dobre wyniki odmanganiania w filtracji jednostopniowej uzyskiwano dla wód, których odczyn był wyższy od 7,5 pH,
- zdecydowanie wyższy stopień usuwania manganu obserwowano przy prędkościach filtracji mniejszych od 15 m/h [7].

Prowadzone na wodociągu w Ostrowie Wielkopolskim badania efektywności odmanganiania wody na złożach braunsztynowych po wstępnym jej odżelazieniu pozwoliły stwierdzić, że:

- odmanganiacze, które wypełnione były złożem braunsztynowym w każdym cyklu obserwacji, niezależnie od prędkości filtracji (nawet 17,2 m/h), skutecznie usuwały mangan z wody do ilości śladowych przy odczynie wody 7,1÷7,2 pH,
- ilości związków żelaza, które trafiały na złoża braunsztynowe, nie zakłócały efektu odmanganiania,
- końcowe wyniki uzdatniania wody na złożach żwirowych (I stopień filtracji) i braunsztynowych (II stopień filtracji) były bardzo skuteczne [4].

5. Doświadczenia w zastosowaniu masy MZ-10

Zastosowanie masy MZ-10 w stacjach uzdatniania wód podziemnych na terenie południowo-wschodniej Polski staje się coraz częstsze. Dzieje się tak dlatego, że ciągle buduje się nowe stacje – już istniejące wymagają modernizacji, natomiast jakość wody ulega pogorszeniu, a wymagania stawiane wodzie uzdatnionej są coraz wyższe. Nowe stacje muszą zatem działać efektywnie i bardziej ekonomicznie. Złoża filtracyjne wypełnione masą katalityczną (zielonym piaskiem) zastosowano m.in. na stacji uzdatniania wody w Kielnarowej – Czerwonkach, Jaśle i Medyce (stacje o małej wydajności) oraz w Łąncucie i Gorzycach (stacje o dużej wydajności) [8]. Modernizacje stacji uzdatniania zarówno dla wody miękkiej (Gorzycy), jak i wody twardej (Łąncut) wykazały, że związki żelaza i manganu występujące w dużych ilościach w wodzie surowej mogą być usunięte do ilości śladowych, niższych od norm zalecanych w Unii Europejskiej. Stacje z odpowiednio przygotowaną obsługą techniczną pracowały wzorowo, a uzyskane pojemności utleniające złóż były wyższe od założonych przez producenta masy (700 mg Mn/dm^3). W Gorzycach kształtowały się one na poziomie $1000\div 1200 \text{ mg Mn/dm}^3$, a w Łąncucie były jeszcze wyż-

sze [9]. Stacje w Kielnarowej – Czerwonkach, Jaśle i Medyce również były stacjami modernizowanymi, ponieważ wykazywały trudności przy usuwaniu związków manganu z wody. W miejsce istniejących filtrów piaskowych wprowadzono filtry z masą MZ-10 i trudności związane z usuwaniem manganu z wody zostały wyeliminowane. Pewne zakłócenia pracy tych stacji zaistniałe w trakcie eksploatacji wynikały najczęściej z nierzetelnego określenia przez inwestora maksymalnej wydajności stacji oraz niewykwalifikowanej obsługi stacji [9].

6. Podsumowanie

Mangan jest związkiem trudnym do usunięcia. Zastosowanie jednak mas filtracyjnych, pracujących na zasadzie katalitycznego utleniania, radykalnie rozwiązuje ten problem. Analizując przeprowadzone badania własne oraz doświadczenia innych autorów [10], stwierdza się, że spośród przebadanych nowych materiałów filtracyjnych na największą uwagę zasługuje masa M-10 (zielony piasek). Posiada ona bardzo dobre właściwości fizyczne i mechaniczne, największą wartość potencjału elektrokinetycznego oraz charakteryzuje się największą zdolnością adsorpcyjną w stosunku do jonów manganowych [10].

Zastosowanie MZ-10 zmniejsza trudności eksploatacyjne stacji uzdatniania wody, gdyż proces technologiczny nie wymaga zazwyczaj korekty odczynu wody, jak również wstępnego napowietrzania przy równoczesnej dużej redukcji związków manganu z wody. W procesie koagulacji kontaktowej, zastosowanej w celu usunięcia żelaza organicznego z wody poprzez wypełnienie filtra masą MZ-10, gwarantuje się również usunięcie związków manganu z wody, nie zwiększając kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych stacji [11]. Zastosowanie złóż filtracyjnych z zielonego piasku na stacjach uzdatniania wody i uzyskanie dobrych efektów jednoczesnego usuwania żelaza i manganu z wody wymaga jednak przestrzegania reżimu technologicznego oraz fachowej i precyzyjnej obsługi zwłaszcza na etapie rozruchu stacji.

Równie skuteczna w usuwaniu związków żelaza i manganu okazała się masa MTM. Była nieco gorsza pod względem efektywności, tj. osiąganey pojemności utleniającej. W najbliższym czasie masa MTM ma zastąpić masę MZ-10 (zielony piasek) – ze względu na zaprzestanie produkcji tej ostatniej ma być ona wycofana ze sprzedaży.

Porównując oba złoża, nasuwają się następujące stwierdzenia:

- obie masy skutecznie usuwają z wody żelazo i mangan już przy odczynie pH powyżej 6,5,
- masa MTM okazała się efektywniejsza jako złożo jednowarstwowe dla wody o zawartości żelaza powyżej ok. $1,5 \text{ mg/dm}^3$, co najprawdopodobniej związane jest z jej większą granulacją w stosunku do MZ-10,
- masa MZ-10 wykazuje się dużo większymi pojemnościami utleniającymi,

- masa MTM wymaga wstępnego napowietrzania – zielony piasek tego nie wymaga,
- zastosowanie złóż dwuwarstwowych (górna warstwa antracytowa) zdecydowanie zwiększa pojemności utleniające mas katalitycznych w odniesieniu do związków manganu i wydłuża cykl filtracyjny.

Opracowując układ technologiczny uzdatniania wody podziemnej, aby uzyskać wymaganą jej jakość, z wykorzystaniem filtracji przez złoża z masami katalitycznymi, każdorazowo powinno się przeprowadzić badania technologiczne, przynajmniej w skali laboratoryjnej. Badania takie pozwoliłyby na wyeliminowanie wielu trudności związanych z praktycznym zastosowaniem wybranej technologii w warunkach technicznych.

Literatura

- [1] Puszkarewicz A., Papciak D., Kaleta J.: Uzdatnianie wody wgłębnej na złożach katalitycznych i biosorpcyjnych, Bydgoskie Towarzystwo Naukowe Ekologia i Technika, t. XVI, z. 4, 2008, s. 135÷140.
- [2] Puszkarewicz A., Kaleta J.: Koncepcja technologiczna uzdatniania wody wgłębnej z okolic Rzeszowa, mat. XIX Krajowej Konferencji – VII Międzynarodowa Konferencja „Zaopatrzenie w wodę jakość i ochrona wód”, PZITS O/Kraków, Poznań–Zakopane, 19÷21 czerwca 2006, t. 1, s. 715÷723.
- [3] Dymaczewski Z., Jeż-Walkowiak J., Sozański M.: Badania pilotowe w projektowaniu technologii zakładów uzdatniania wody, Przegląd Komunalny, nr 5/2004, s. 99÷101.
- [4] Granops M., Puszkarewicz A.: Efektywność technologiczna wybranych stacji uzdatniania wód podziemnych, mat. IV Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, t. I, Kraków 2000, s. 383÷390.
- [5] Ulotka informacyjna „Birm”, BWT Polska.
- [6] Materiały informacyjne firmy „Purolite”.
- [7] Łasińska E., Sapiego T.: Doświadczenia w stosowaniu braunsztynu do jednoczesnego odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych, Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań 1996, s. 241÷244.
- [8] Kaleta J., Puszkarewicz A.: Uzdatnianie wód podziemnych kwaśnych i miękkich, Hydroprezentacje VIII, 2005, s. 319÷326.
- [9] Granops M.: Skuteczna metoda usuwania żelaza i manganu z wód wgłębnych, mat. III Konferencji Naukowo-Technicznej „Uzdatnianie wód podziemnych – badania, projektowanie i eksploatacja”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999, s. 52÷58.
- [10] Anielak A.M., Nowak R.: Ocena zdolności adsorpcyjnych wybranych złóż odmanganiających, mat. III Konferencji Naukowo-Technicznej „Uzdatnianie wód podziemnych – badania, projektowanie i eksploatacja”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999, s. 72÷85.

- [11] Puskarewicz A.: Odżelazianie i odmanganianie wód wglębnych o trudnej odżelazialności, mat. III Konferencji Naukowo-Technicznej „Uzdatnianie wód podziemnych – badania, projektowanie i eksploatacja”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999, s. 7÷13.

APPLICATION OF CHEMICALLY ACTIVE BEDS FOR REMOVING OF IRON AND MANGANESE FROM WATER

S u m m a r y

The paper presents characteristics of selected catalytic masses available presently on Polish market. Such materials serve for highly-effective removal of iron and manganese compounds from water. A number of laboratory tests were carried out on filtration beds (of tested materials) in order to determine their effectiveness in underground water treatment. It was found that differences, resulting from the material structure and properties, lead to conclusion that each filtration bed should be precisely adjusted to the quality of water to be filtered, as well as to the applied water-treatment process and process-running conditions. Prior to any selection of catalytic mass for a specific water-treatment station, the process should first be tested in laboratory scale. Natural zeolite covered with manganese dioxide, also called a „green sand” and sold here as the MZ-10 mass, proved to be most universal and effective material from the filtration beds tested.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w marcu 2011 r.