

Zbysław DYMACZEWSKI, Joanna JEŻ-WALKOWIAK,
Łukasz KOŁASKI, Marek M. SOZAŃSKI

*Institut Inżynierii Środowiska
Politechnika Poznańska*

AKTYWACJA ŻŁÓŻ FILTRACYJNYCH DO USUWANIA ŻELAZA I MANGANU Z WÓD PODZIEMNYCH

PROCESS OF ACTIVATION OF FILTRATION MATERIALS FOR IRON AND MANGANESE REMOVAL FROM GROUNDWATER

This paper presents results of the research on activation process of selected filtration materials for iron and manganese removal from groundwater. An experiment was conducted at a pilot plant consisting of free filtration columns filled with silica sand, and 2 mixed beds: silica sand with 2 activated silica sands from operating WTP. The installation was supplied with aerated natural groundwater. The process of filtration was conducted with the rate of 7 m/h. Activation process was evaluated according to time needed to achieve expected effects of iron and manganese removal and the bed depth needed to achieve effluent standards.

1. Wprowadzenie

W wodach podziemnych niezanieczyszczonych antropogenicznie żelazo i mangan są domieszkami determinującymi technologię ich uzdatniania do celów spożywczych i przemysłowych. Woda, w której rozpuszczone są związki żelaza i manganu, posiada metaliczny smak i zapach, plami urządzenia sanitarne i prane rzeczy (Sly et al., 1990; MWH, 2005). Kohl i Medlar (2006) podają wartość rekomendowaną stężenia manganu w uzdatnionej wodzie równą 0,02 mg/L jako gwarantującą jej wysoką jakość organoleptyczną. Plamienie produkowanego papieru i tkanin jest powodem usuwania żelaza i manganu z wód wykorzystywanych w przemyśle papierniczym i włókienniczym. Osady z tlenków żelaza i manganu odkładając się w przewodach wodociągowych powodują ich zapychanie i stwarzają dobre środowisko do rozwoju mikroorganizmów (Knocke et al, 2010).

Według ostatnich informacji mangan spożywany z wodą posiada negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Na wpływ manganu narażony jest szczególnie układ nerwowy (EPA, 2004). Neurotoksyczność manganu wchłanianego z powietrzem została udokumentowana przez Ljunga i Vahter'a (2007). Badania toksykologiczne wykazały istnienie korelacji pomiędzy ilością wchłanianego manganu a rozwojem funkcji mózgu

i zdolności do nauki u dzieci spożywających wodę z podwyższonym stężeniem manganu (Wasserman, 2006). Szczególnie narażony na wpływ manganu jest system nerwowy małych dzieci karmionych mlekiem w proszku, w którego skład wchodzi mangan. Niebezpieczeństwo przekroczenia dziennych dawek manganu pojawia się w momencie użycia do przygotowania mleka wody z ponadnormatywnym stężeniem manganu (Hozyas z Ruszczyńska, 2004). Ljung i Vahter (2007) przekonują, że dopuszczalne dzienne spożycie manganu (WHO), będące podstawą do określania dopuszczalnego stężenia manganu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi powinno być zmniejszone.

Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określa dopuszczalne stężenia żelaza i manganu na poziomie 0,2mgFe/L i 0,05mgMn/L.

Tradycyjna i bezreagentowa technologia uzdatniania wód podziemnych składa się z procesów napowietrzania, filtracji pospiesznej i dezynfekcji.

Usunięcie z wody podziemnej żelaza i manganu jest możliwe dzięki transformacji związków Fe(II) i Mn(II), rozpuszczonych w wodzie, do form związków Fe(III) i Mn(IV), które wytrącone z wody mogą być z niej usunięte w procesie filtracji. Utleniaczem najczęściej stosowanym w uzdatniania wód podziemnych jest tlen z powietrza, który jest efektywnym utleniaczem żelaza i manganu występujących w formie związków mineralnych. Kompleksy żelaza i manganu ze związkami organicznymi wymagają stosowania chemicznych utleniaczy.

Proces utleniania manganu przebiega wolniej od utleniania żelaza. Czyste złoża nieaktywne chemicznie, takie jak kwarc, antracyt i chalcedonit w początkowym okresie pracy filtrów usuwają z uzdatnianej wody wytrącone po napowietrzaniu tlenki Fe(III). Efektywność usuwania manganu z wody wzrasta w miarę pokrywania się ziaren złoża trwałymi powłokami tlenków Mn(IV). Warstwa dwutlenku manganu na powierzchni ziaren złoża umożliwia zaadsorbowanie manganu na powierzchni ziaren złoża i jego utlenienie w procesie katalizy heterogenicznej (Islam et al., 2010), (Knocke et al., 2010). Katalizatorem jest MnO₂ będący również utleniaczem. Złoża chemicznie nieaktywne osiągają właściwości katalizujące proces utleniania manganu po okresie aktywacji, który może trwać kilka miesięcy. Istnieje kilka metod przyspieszenia procesu aktywacji czystych złóż kwarcowych, do usuwania manganu. Należą do nich:

- ciągle lub okresowe dawkowanie nadmanganianu potasu do filtrowanej wody,
- prowadzenie aktywacji złóż przy zmniejszonej prędkości filtracji, którą stopniowo podnosi się do wartości projektowej,
- wykorzystanie popłuczyn do aktywacji złóż,
- wykorzystanie złóż wpracowanych w innych ZUW.

W opisanych badaniach nad aktywacją złóż kwarcowych do usuwania manganu z wód podziemnych wykorzystano ostatnią z wymienionych metod. W pracy przedstawiono badania procesu aktywacji czystego złoża kwarcowego oraz 2 złóż będących mieszaniną czystego kwarcu i złóż wpracowanych w dwóch ZUW.

2. Metodyka badań

Badania prowadzono wg zasad i metodyki badań pilotowych. Instalacja składała się z trzech kolumn filtracyjnych o średnicy wewnętrznej 9cm i całkowitej wysokości równej 3,0 m. Kolumny filtracyjne wyposażono w:

- kurki probiercze, rozmieszczone równomiernie co 20,0 cm umożliwiające pobór próbek wody z głębokości złoża,
- piezometry do pomiaru ciśnienia hydrostatycznego podłączone do kolumny na wysokości kurków probierczych,
- stabilizator przepływu,
- rotometry do pomiaru natężenia przepływu wody filtrowanej oraz płuczącej.

Cykle filtracyjne były prowadzone z prędkością filtracji równą 7 m/h. Po każdym cyklu złoża filtracyjne było płukane. Cykle filtracyjne trwały 24 godziny każdy.

W czasie cyklu filtracyjnego wykonywano pomiary stężenia żelaza i manganu w dopływie i odpływie z kolumn filtracyjnych oraz w próbkach wody pobranych na głębokości złoża filtracyjnego.

3. Przedmiot i zakres badań

W badaniach procesu filtracji wykorzystano 3 złoża filtracyjne:

- Złoże kwarcowo-mosińskie będące mieszaniną czystego piasku kwarcowego i złoża wpracowanego w ZUW w Mosinie.
- Złoże kwarcowo-poznańskie będące mieszaniną czystego piasku kwarcowego i złoża wpracowanego w ZUW w Poznaniu, ul. Wiśniowa.
- czysty piasek kwarcowy.

Parametry badanych złóż przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Parametry badanych złóż.

Tab. 1. Tested materials parameters.

| ZŁOŻE | WYSOKOKOŚĆ ZŁOŻA [m] | UZIARNIENIE | |
|---------------------|--------------------------------|---------------|-----|
| | | d_{10} [mm] | WR |
| KWARCOWO-MOSIŃSKIE | $H_{\text{kwarc}}=0,8$ m. | 0,6 | 2,0 |
| | $H_{\text{mosińskie}}=0,9$ m. | 1,6 | 1,5 |
| KWARCOWO-POZNAŃSKIE | $H_{\text{kwarc}}=0,8$ m. | 0,6 | 2,0 |
| | $H_{\text{poznańskie}}=0,9$ m. | 0,8 | 1,9 |
| KWARCOWE | 1,7 | 0,6 | 2,0 |

Instalacja badawcza była zasilana wodą napowietrzaną na urządzeniach technicznych ZUW w Strzyżewicach. W tabeli 2 zamieszczono parametry jakości wody badanej w Strzyżewicach oraz parametry wód zasilających ZUW w Poznaniu i w Mosinie, na których wpracowały się złoża wykorzystane w opisywanych badaniach.

Tab. 2. Parametry jakości wody.

Tab. 2. Raw water quality.

| ZUW | WARTOŚĆ | WSKAŹNIKI I SKŁADNIKI JAKOŚCI BADANYCH WÓD | | | | | | |
|-------------|------------|--|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------|---|-----------------------------|
| | | Odczyn pH | Zasado- wość [mval/L] | Twardość ogólna [mval/L] | Żelazo ogólne [mg/L] | Mangan [mg/L] | Utlenia- ność [mgO ₂ /L] | Azot amonyowy [mgN/L] |
| MOSINA | Minimalna | 7,26 | 3,0 | 4,11 | 0,42 | 0,28 | 2,9 | 0,06 |
| | Maksymalna | 7,58 | 4,0 | 6,93 | 4,24 | 0,74 | 5,9 | 1,28 |
| | Średnia | 7,39 | 3,6 | 5,87 | 1,42 | 0,51 | 4,8 | 0,32 |
| POZNAŃ | Minimalna | 7,08 | 2,6 | 4,20 | 0,32 | 0,25 | 3,2 | 0,08 |
| | Maksymalna | 7,74 | 4,4 | 6,90 | 2,50 | 0,70 | 4,0 | 0,60 |
| | Średnia | 7,34 | 3,9 | 5,54 | 0,66 | 0,44 | 4,2 | 0,35 |
| STRZYŻEWICE | Minimalna | 6,70 | 5,7 | 6,30 | 0,50 | 0,10 | 2,9 | 0,39 |
| | Maksymalna | 7,70 | 6,8 | 7,10 | 1,80 | 0,35 | 5,5 | 1,30 |
| | Średnia | 7,20 | 6,2 | 6,80 | 1,00 | 0,23 | 3,1 | 1,10 |

4. Wyniki badań i interpretacja

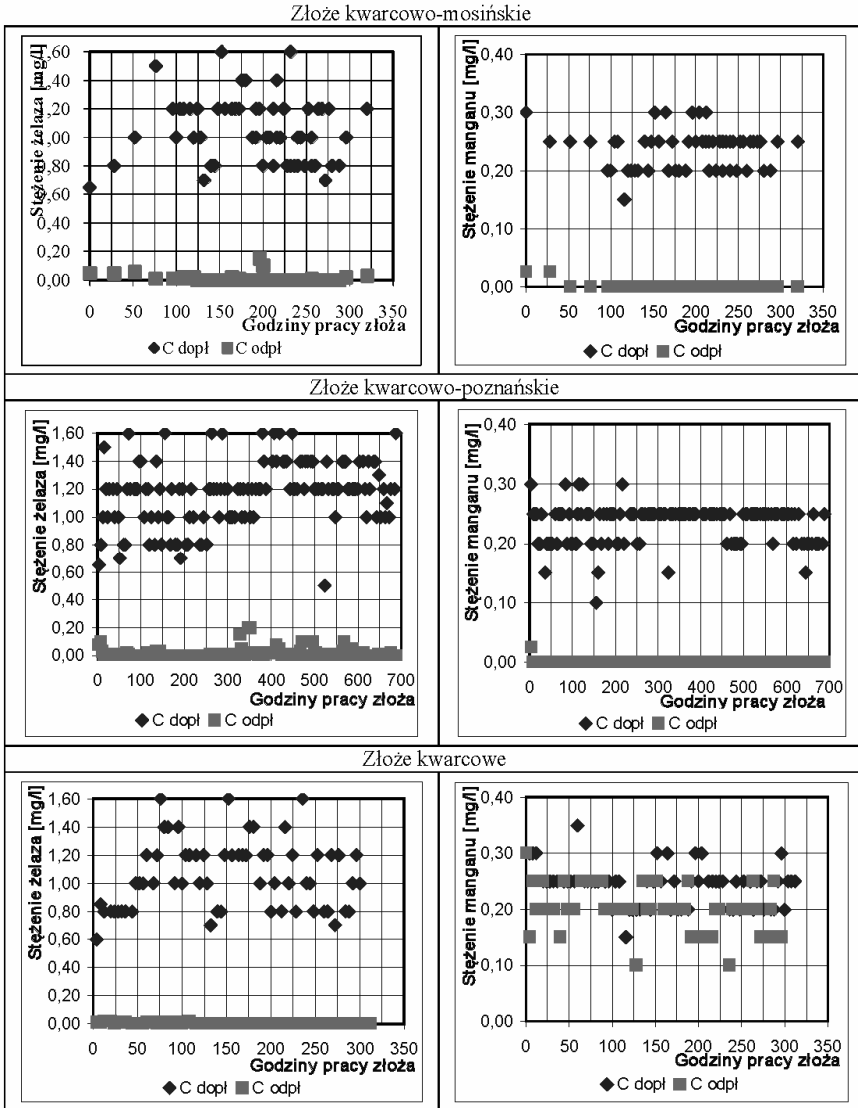
W tabeli 3 przedstawiono wartości minimalne, maksymalne i średnie stężeń żelaza i manganu w odpływie z kolumn filtracyjnych z całego okresu badań.

Tab. 3. Stężenie żelaza i manganu w odpływie z kolumn filtracyjnych.

Tab. 3. Outlet iron and manganese concentration.

| PIERWIASTEK | WARTOŚĆ | STĘŻENIE W ODPLYWIE Z KOLUMN FILTRACYJNYCH [mg/L] | | |
|-------------|------------|---|----------------------------------|-------------------|
| | | ZŁOŻE KWARCOWO- MOSIŃSKIE | ZŁOŻE KWARCOWO- POZNAŃSKIE | ZŁOŻE KWARCOWE |
| ŻELAZO | Minimalna | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | Maksymalna | 0,15 | 0,20 | 0,02 |
| | Średnia | 0,01 | 0,01 | 0,00 |
| MANGAN | Minimalna | 0,00 | 0,00 | 0,10 |
| | Maksymalna | 0,03 | 0,03 | 0,30 |
| | Średnia | 0,00 | 0,00 | 0,20 |

Na rysunku 1 przedstawiono zależności stężenia żelaza i manganu w dopływie i odpływie z kolumn filtracyjnych od czasu pracy badanych żłóż. Czas pracy żłóż sumowano dla kolejnych cykli filtracyjnych.



Rys. 1. Stężenia żelaza i manganu w dopływie i filtracie w zależności od czasu pracy żłóży

Fig. 1. Iron and manganese concentration in inlet and outlet of the filter

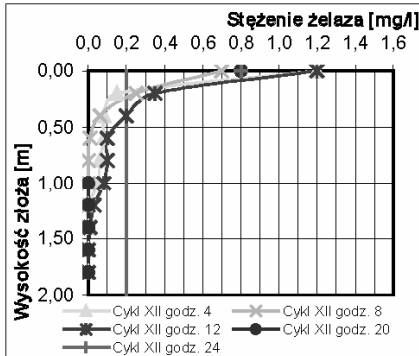
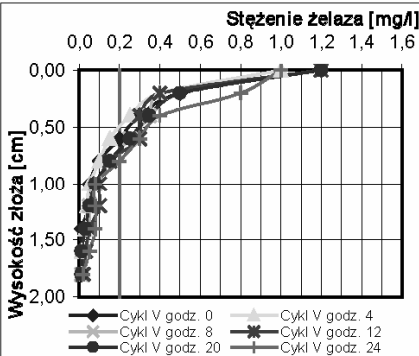
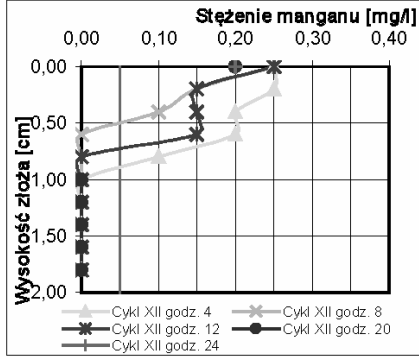
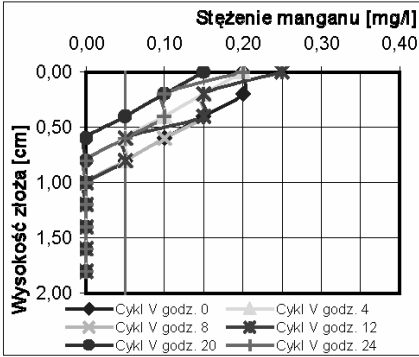
Złoże kwarcowo-mosińskie oraz kwarcowo-poznańskie usuwały żelazo i mangan ze 100 % efektywnością już od pierwszego cyklu filtracyjnego.

Złoże kwarcowe usuwało żelazo ze 100% efektywnością już od pierwszego cyklu filtracyjnego ale nie wpracowało się do usuwania manganu w czasie prowadzenia badań. W czasie badań stężenie manganu w filtracie złoża kwarcowego wahało się w zakresie od 0,10 mg/l do 0,30 mg/L.

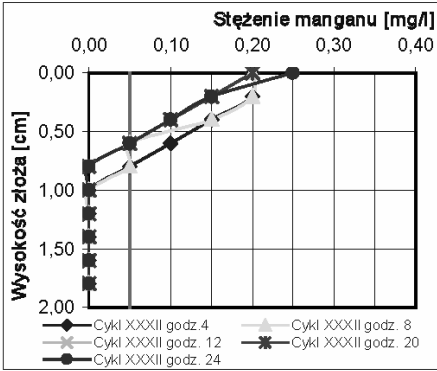
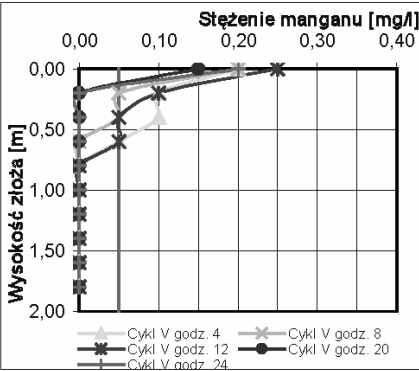
Analiza próbek pobranych na głębokości złoża pozwoliła na przedstawienie zmian stężenia żelaza i manganu w czasie przepływu wody przez badane złoża. Na rysunku 2 zestawiono zależności wyznaczone dla początkowego i końcowego okresu pracy złóż. Zależności powyższe pozwalają na wyznaczenie wysokości złoża niezbędnej do usunięcia z filtrowanej wody żelaza (H-Fe) oraz manganu (H-Mn). Na rysunku 3 przedstawiono zależność H-Fe od czasu pracy badanych złóż. Na rysunku 4 przedstawiono zależność H-Mn od czasu pracy badanych złóż. Wyznaczone zależności pozwalają stwierdzić, że:

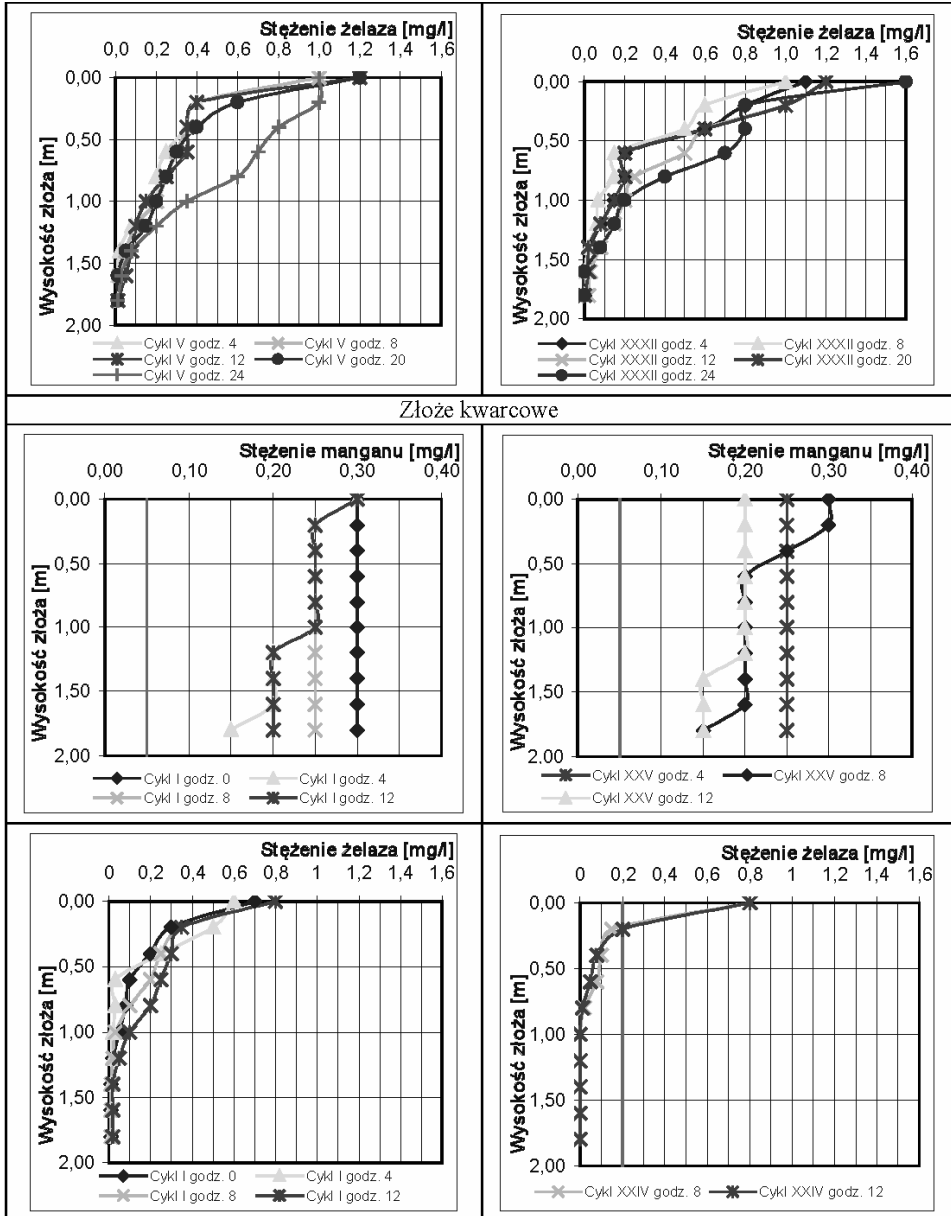
- złożo kwarcowo-mosińskie w końcowym okresie badań usuwało mangan i żelazo do głębokości 1 metra,
- złożo kwarcowo-poznańskie w końcowym okresie badań usuwało mangan do głębokości 0,6-0,8 metra, żelazo do głębokości 1 metra,
- złożo kwarcowe nie usuwało manganu, żelazo było usuwane do głębokości 1 metra a wysokość złoża niezbędna do usuwania żelaza malała w miarę upływu czasu badań.

Złoże kwarcowo-mosińskie



Złoże kwarcowo-poznańskie

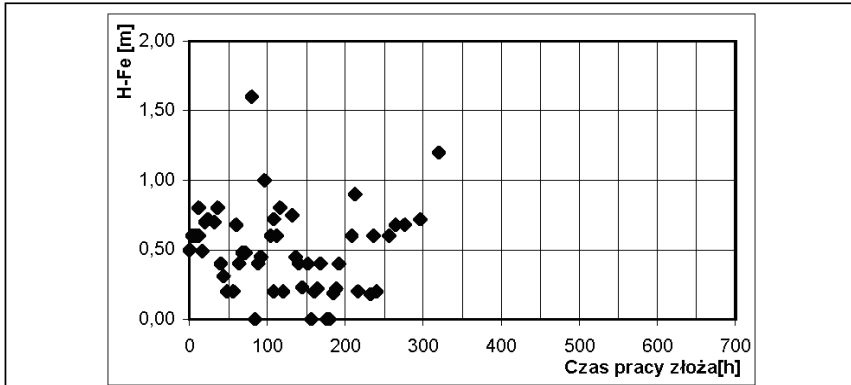




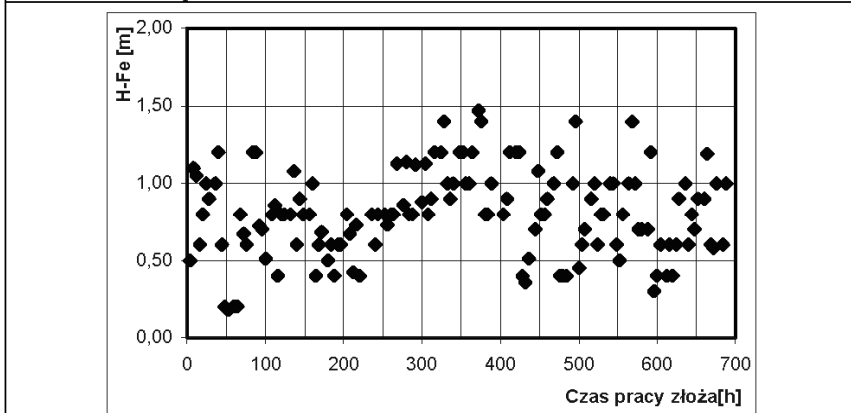
Rys.2. Zmiana stężenia żelaza i manganu w głębokości złoża filtracyjnego w pierwszym i ostatnim cyklu badań

Fig. 2. Iron and manganese concentration in the depth of the filter for first and last filtration cycle

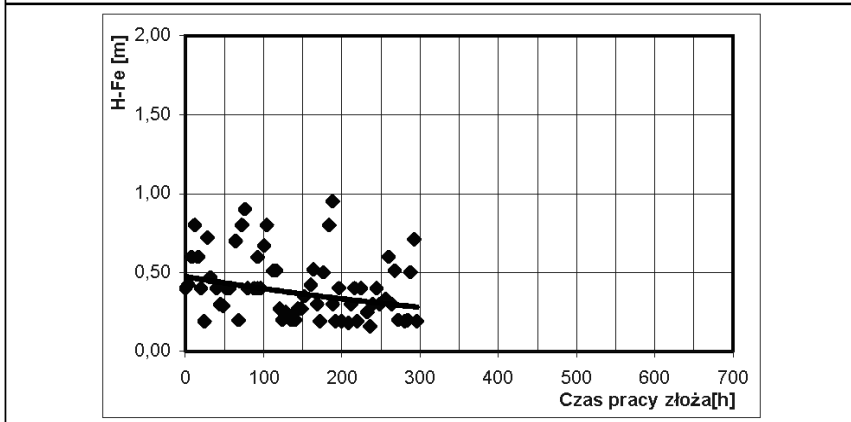
Złoże kwarcowo-mosińskie



Złoże kwarcowo-poznańskie



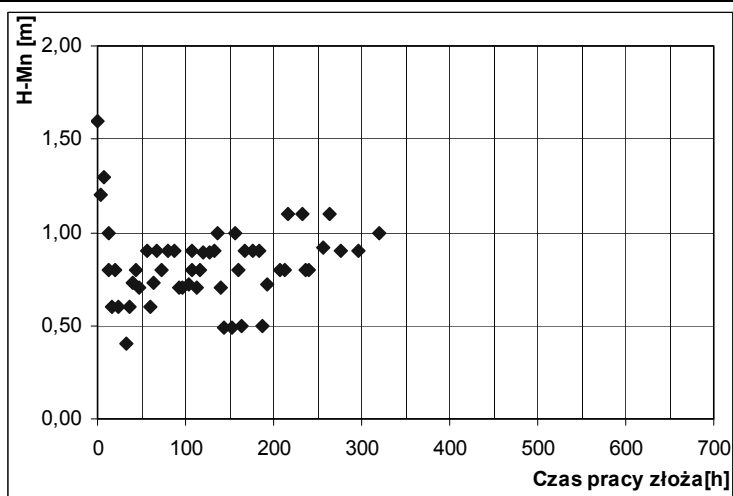
Złoże kwarcowe



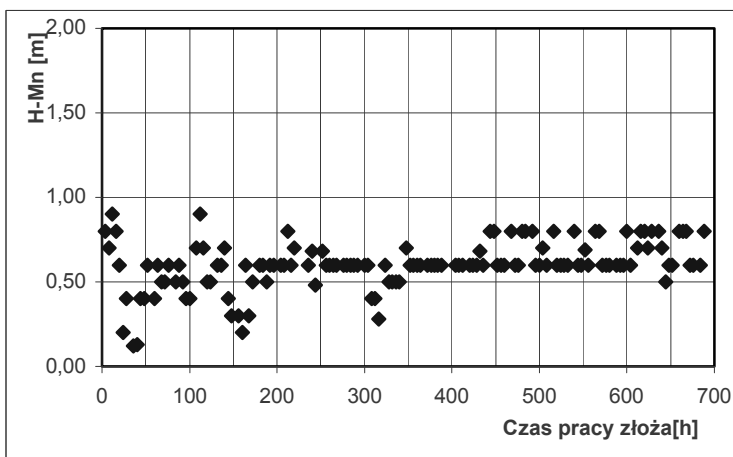
Rys. 3. Zależność wysokości złoża niezbędnej do usuwania żelaza od czasu pracy badanych złożeń.

Fig. 3. Iron removal zone as a function of filtration time.

Złoże kwarcowo-mosińskie



Złoże kwarcowo-poznańskie



Rys.4. Zależność wysokości złoża niezbędnej do usuwania manganu od czasu pracy badanych złoż.

Fig. 4. Manganese removal zone as a function of filtration time.

5. Podsumowanie i wnioski

W czasie prowadzenia badań złoża kwarcowe nie wpracowało się do usuwania manganu. Naturalne wpracowanie kwarcu może trwać wiele miesięcy przy niskich stężeniach manganu w dopływie na filtry [Weber 2011]. Dobre efekty usuwania żelaza z badanej wody w złożu czystym kwarcowym wskazują na dobrze dobrane parametry granulometryczne. Złoża kwarcowe posiadało mniejszą średnicę d_{10} od złożów mieszanych i charakteryzowało się bardziej stabilnym przebiegiem odżelaziania, co przejawiało się wyraźnym zmniejszeniem wysokości H-Fe w miarę upływu czasu pracy złoża.

Zastosowane w badaniach złoża będące mieszaniną czystego piasku kwarcowego i złożów wpracowanych wykazały wysoką efektywność usuwania żelaza i manganu z wody ujmowanej w Strzyżewicach już od pierwszego cyklu filtracyjnego. Na tak dobre efekty pracy złożów badanych wpływ mogło mieć pewne podobieństwo parametrów jakości wód ujmowanych w Strzyżewicach i wód na których wpracowały się złoża wykorzystane w badaniach. Stężenia żelaza i manganu w wodach ujmowanych w Strzyżewicach, Mosinie i w ZUW Wiśniowa posiadają ten sam rząd wielkości, najniższe wartości notowano w Strzyżewicach. Woda podziemna ujmowana w Strzyżewicach posiada niewielką utlenialność (tabela 2) spełniającą zależność:

$$\text{ChZT}(\text{KMnO}_4) < 0,15 [\text{Fe}_{\text{og}}] + 3 \text{ , mgO}_2/\text{L} \quad (1)$$

Niska utlenialność wskazuje pośrednio na występowanie Fe i Mn w tych wodach głównie w postaci związków mineralnych. Wody ujmowane w ZUW Wiśniowa i w Mosinie również posiadają niską utlenialność, wynoszącą odpowiednio 4,2 i 4,8 mgO_2/L . Niska utlenialność wód ujmowanych na tych wodociągach wskazuje na to, że żelazo i mangan usuwane były z wody w procesie katalizy heterogenicznej. Złoża wpracowane mają więc powierzchnie ziaren pokryte warstwą katalityczną, która spełniała swoją rolę również w przypadku wody ujmowanej w Strzyżewicach.

Badania potwierdziły przydatność metody zaszczepiania czystych złożów kwarcowych złożami wpracowanymi w innych ZUW. Uzyskanie wysokich efektów odżelaziania i odmanganiania złożów będących mieszaniną czystych piasków kwarcowych i złożów wpracowanych powinno być potwierdzone w badaniach pilotowych, które pozwalają na określenie prędkości filtracji, parametrów granulometrycznych złożów, ich wysokości i proporcji mieszania złożów czystych i wpracowanych.

Bibliografia

- [1] Bray, R. (2005) Role of microorganisms in start up process of silica sand for manganese removal (Polish), II Congress of Environmental Engineering, Lublin, Poland, Monografie PAN, 2005, vol.32, 155-162.
- [2] Hozyasz, K.K., Ruszczynska, A. (2004) High manganese levels In milk-based infant formula, *Neurotoxicology*, 25:733-733.
- [3] Islam, A.A., Goodwill, J.E., Bouchard, R., Tobiason, J.E. and Knocke W.R. (2010) Characterisation of filter media $MnO_{x(s)}$ surfaces and Mn removal capability, *AWWA Journal*, September 2010, vol.102, No9.
- [4] Knocke, W.R., Zuravnsky, L., Little, J.C. and Tobiason J.E. (2010) Adsorptive contactors for removal of soluble manganese during drinking water treatment, *AWWA Journal*, August 2010, vol.102, No8.
- [5] Kohl, P., Medlar, S. (2006) Occurrence of Manganese in Drinking Water and Manganese Control. AWWARF and AWWA, Denver.
- [6] Ljung, K., Vahter, M. (2007) Time to re-evaluate the guideline value for manganese in drinking water, *Environmental Health Perspective*, vol.115, No11.
- [7] MWH, 2005. *Water Treatment Principles and Design* (Second Edition, Revised by J.C. Crittenden, R.R. Trussell, D.W. Hand, K.J. Howe and G. Tchobanoglous), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- [8] Olańczuk-Neyman, K. and Bray, R. (2000) The Role of Physico-Chemical and Biological Processes in Manganese and Ammonia Nitrogen Removal from Groundwater, *Polish Journal of Environmental Studies*, vol.9, No2, 91-96.
- [9] Sly, L.I., Hodgkinson, M.C. and Arunpairojana, V., (1990), Deposition of Manganese in a Drinking Water Distribution Systems, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56(3), 628-639.
- [10] United States Environmental Protection Agency (2004) *Drinking Water Health Advisory for Manganese*
- [11] Wasserman G.A. et al. (2006) Water manganese exposure and children's intellectual function in Araihasar, Bangladesh, *Environ. Health Perspect.* 114 (1), 124-129.
- [12] Weber L. (2011), *Efektywność technologiczna odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych w chalcodonitowych złożach filtracyjnych*. Praca Doktorska, Politechnika Poznańska.
- [13] WHO (2011): *Guidelines for Drinking-water Quality*. Fourth edition, Geneva.