

Małgorzata KOMOROWSKA-KAUFMAN¹, Alina PRUSS¹,
Joanna JEŻ-WALKOWIAK¹, Adam POSTAWA²,
Katarzyna WĄTOR²

¹Instituto Inżynierii Środowiska
Politechnika Poznańska

²Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
AGH w Krakowie

USUWANIE ŻELAZA, MANGANU I ARSENU Z WÓD PODZIEMNYCH OKOLIC LUBLINA

REMOVAL OF IRON, MANGANESE AND ARSENIC FROM GROUNDWATER NEAR LUBLIN

The article presents results of the research on simultaneous removal of iron, manganese and arsenic from groundwater. The subject of the research was groundwater supplying WTP in Bogucin near Lublin. The arsenic concentration was equal 26,6 µg/L. High efficiency of analyzed metals removal were reported. The effectiveness of removal was equal to 99% for iron, 92% for manganese and 86% for arsenic. The effluent concentrations were below the standards.

1. Wprowadzenie

Związki żelaza i manganu należą do podstawowych domieszek wód podziemnych i determinują technologię ich uzdatniania. Żelazo występuje w wodzach naturalnych w stężeniach od śladowych do kilkudziesięciu miligramów na litr, mangan od śladowych do kilku miligramów na litr [Malinowski,1993]. Oba te pierwiastki odgrywają ważną rolę w metabolizmie człowieka, ale zarówno ich niedobór, jak i nadmiar może być szkodliwy dla zdrowia. Dopuszczalne stężenia żelaza i manganu w wodzie do picia są określone względami zdrowotnymi [WHO, 2011] i estetycznymi. Podwyższone stężenia żelaza i manganu w uzdatnionej wodzie powodują zmianę jej właściwości organoleptycznych. Do podstawowych uciążliwości zaliczyć należy plamienie rzeczy i urządzeń sanitarnych oraz tworzenie się osadów i błon biologicznych w sieci wodociągowej. Dopuszczalne stężenia żelaza i manganu w wodzie do picia wynoszą odpowiednio 0,2 i 0,05 mg/L [Dz.U. Nr 72 poz. 466].

Podwyższone stężenia arsenu w wodzie ujmowanej stwierdzono w kilku województwach w Polsce [COST,2011] oraz w wielu rejonach świata. Arsen występujący w środowisku w minerałach jest nietoksyczny. Pod wpływem czynników fizyczno-chemicznych,

wietrzenia skał, działalności wody czy tlenu może być powoli uwalniany do wód podziemnych i powierzchniowych. Występujące w wodach rozpuszczone formy arsenu, w tym As(V) i As(III), są bardzo toksyczne (I grupa toksyczności), kancerogenne. Dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie do picia wynosi 0,01 mg/L [Dz.U. Nr 72 poz. 466].

Procesy usuwania arsenu z wody można podzielić na konwencjonalne i selektywne. Do pierwszych, powszechnie stosowanych w technologii wody, w których arsen jest usuwany z wody wraz z innymi zanieczyszczeniami, zaliczyć można: koagulację, strącanie wapnem, wymianę jonową, procesy membranowe oraz utlenianie żelaza i manganu. Procesy selektywne, stosowane na dużych SUW, to sorpcja na aktywnym tlenku glinu lub innych materiałach naturalnych i syntetycznych.

System technologii uzdatniania wód podziemnych w Polsce składa się zazwyczaj 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. Tlen jest efektywnym utleniaczem żelaza i manganu będących w formie związków mineralnych. Kompleksy żelaza i manganu ze związkami organicznymi wymagają stosowania chemicznych utleniaczy.

W wyniku prowadzonych procesów jednostkowych (napowietrzania i filtracji), z których składa się klasyczna, bezreagentowa technologia uzdatniania wód podziemnych, następuje współstrącenie i adsorpcja arsenu na powstających nierozpuszczonych w wodzie wodorotlenkach Fe(III) i Mn(IV). Powoduje to obniżenie zawartości arsenu w wodzie uzdatnionej, [COST,2011].

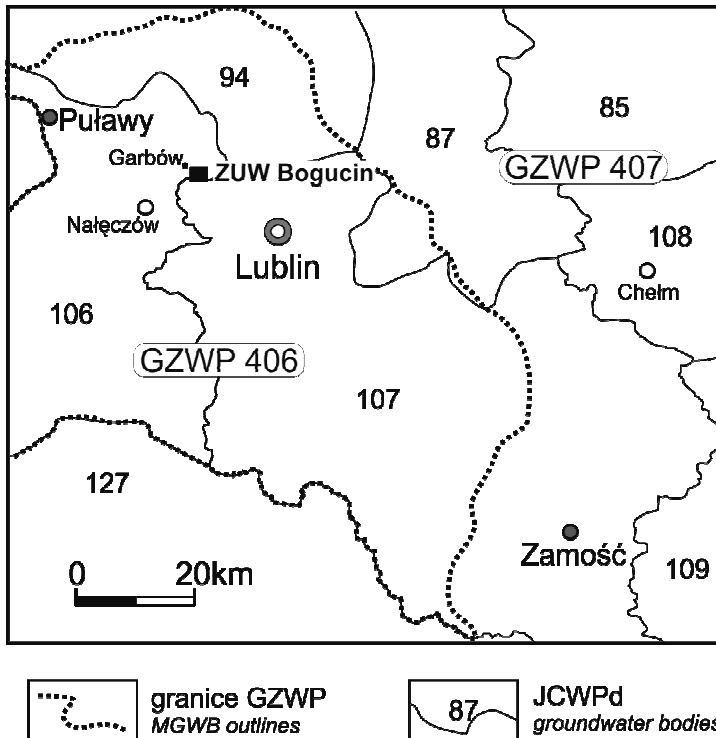
Klasyczne uzdatnianie wody zanieczyszczonej żelazem w stężeniu powyżej 1,0 mgFe/L i arsenem umożliwia zmniejszenie stężenia arsenu (V) do wartości poniżej 5µg/L [Kociołek-Balawejder, Ociński,2006]. Usuwanie arsenu łącznie z żelazem jest bardziej efektywne niż usuwanie arsenu łącznie z manganem [EPA,2000]. Stwierdzono korelację pomiędzy stężeniem Fe(II) w wodzie ujmowanej a efektywnością usuwania arsenu. W badaniach wykazano wzrost efektywności usuwania arsenu z 41% do powyżej 80% w przypadku zwiększenia stosunku Fe/As z 0 do 20 (przy stężeniu As(III) równym 200 µg/L) [Mc Neill, Edwards, 1995].

2. Charakterystyka rejonu badań

Stężenia arsenu w wodach naturalnych w wielu rejonach w Polsce, mieszczą się w przedziale 0,1 do 0,2 µg/L [Pruss i in., 2009] i nie wymagają obniżenia w procesach uzdatniania wody. Podwyższone stężenia arsenu w wodach podziemnych można spotkać w województwie lubelskim [GIS, 2008, 2009]. Wyniki monitoringu prowadzonego po 2006 roku wykazały występowanie w dwóch gminach powiatu lubelskiego wód podziemnych zawierających arsen w stężeniach wyższych od dopuszczalnych dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi. W gminie Konopnica odnotowano stężenia arsenu rzędu 13 µg/L, natomiast w gminie Garbów stwierdzono średnie stężenie arsenu w ujmowanej wodzie na poziomie 26,6 µg/L [GIS, 2008]. Według wyników monitoringu prowadzonego przez Państwową Służbę Hydrogeologiczną, w roku 2009 w otworze „Sadurki”, zlokalizowanym około 10 km na południe od Bogucina (gm. Garbów), stwierdzono występowanie arsenu w stężeniu 35 µg/L [Kazimierski, 2010]. Ponadnormatywne stężenia arsenu w wodzie z tego otworu, wynoszące 28 µg/L, stwierdzano także w latach poprzednich [Kazimierski, 2009].

Gmina Garbów leży na północno – zachodniej części Wyżyny Lubelskiej, na Płaskowyżu Nałęczowskiego. Jest to obszar pokryty lessami, dość silnie urzeźbiony, o dobrych glebach, intensywnie użytkowany rolniczo. Gminę zamieszkuje około 978 osób, a jej łączna powierzchnia to 10 242 ha. Bogucin znajduje się w odległości zaledwie 20 km na północny zachód od Lublina. W niewielkiej odległości na południowy zachód od Bogucina znajduje się, słynące z wód żelazistych, czerpanych z utworów wieku kredowego, uzdrowisko Nałęczów [Dowgiałło i in., 1969]. Wody z ujęcia w Bogucinie odpowiadają typem chemicznym ($\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$) wodom z Nałęczowa.

Zgodnie z podziałem Kleczkowskiego [1990] obszar gminy Garbów hydrogeologicznie należy do Niecki Lubelskiej w GZWP 406 (Zbiornik Lublin), natomiast według atlasu hydrogeologicznego Polski [Paczyński, 1995] jest zaliczany do regionu IX – lubelsko-podlaskiego. Uwzględniając podział na jednolite części wód podziemnych, leży na pograniczu JCWPd 106 i JCWPd107 (Rys.1).



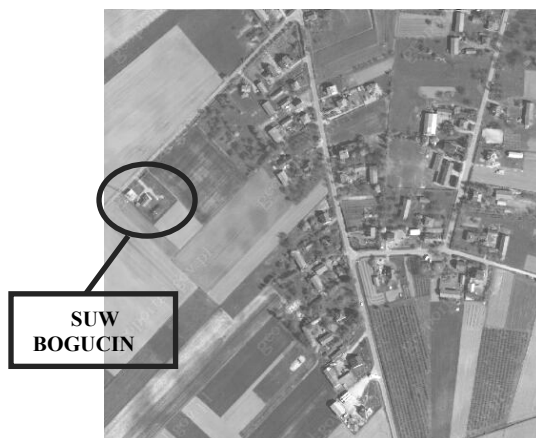
Rys.1. Lokalizacja obszaru badań

Fig.1. Location of investigated area

Głównym użytkowym piętrzem wodonośnym jest tutaj piętro kredowe. Ze względu na dużą zmienność pionową wykształcenia litologicznego oraz dużą szczelinowość masywu warunki występowania wód podziemnych są przestrzennie zróżnicowane, a warunki krążenia wód skomplikowane. Współczynnik filtracji utworów wodonośnych zmienia się w zakresie 10^{-5} do 10^{-4} m/s [Postawa i in., 2011]. Strefa aktywnej wymiany wód w obrębie kredy górnej sięga 1001 – 50 m p.p.t.

3. Ujęcie i stacja uzdatniania wody w Bogucinie

Woda z ujęcia wody Bogucin pochodzi z poziomu kredowo-paleoceńskiego. Jest ona dobrej jakości, bezbarwna, bez zapachu, o odczynie 6,7 - 7,6, średnio twarda i twarda (300 - 600 mgCaCO₃/L), słabo zmineralizowana, przekroczone są dopuszczalne stężenia żelaza, manganu i arsenu.



Rys.2. Stacja uzdatniania wody ukazana na planie wsi Bogucin

Fig.2. Location of Bogucin Water Treatment Plant in Bogucin

Stacja uzdatniania wody w Bogucinie została wybudowana w latach 70-tych ubiegłego wieku, natomiast w roku 2009 została zmodernizowana przez zamontowanie dwóch dodatkowych filtrów. Obecnie przyjmuje się, że wydajność obliczeniowa stacji wynosi 42 m³/h. Lokalizację SUW na terenie wsi Bogucin przedstawia Rys.2.

Ujęcie wody dla stacji uzdatniania wody Bogucin stanowią dwie studnie wiercone – podstawowa (studnia nr 2) o głębokości 82,0 m i awaryjna (studnia nr 1) o głębokości 82,5 m. Studnie pracują okresowo i są uruchamiane automatycznie w zależności od stopnia napełnienia zbiorników wody uzdatnionej. Nominalna wydajność studni wynosi 51 m³/h.

Technologia uzdatniania wody obejmuje następujące procesy jednostkowe: napowietrzanie, filtrację i dezynfekcję wody (Rys.3). Napowietrzanie wody realizowane jest w ciśnieniowych mieszaczach wodno-powietrznych M4 firmy PROWODROL Sulechów o wydajności 5,1-10,0 m³/h, zamontowanych przy każdym filtrze. Sprężone powietrze zostaje wtłoczone do mieszaczy za pomocą sprężarek tłokowych produkcji firmy ABAC Gdynia SP 200/8/50 typu bezolejowego o pojemności zbiornika 50 L i wydajności 200 L/min.

Następnie woda kierowana jest na cztery równoległe pracujące pionowe ciśnieniowe filtry pospieszne dwa o średnicy Ø1200 oraz dwa filtry o średnicy Ø1000. Obliczeniowa prędkość filtracji jest równa 11 m/h. Na wypełnienie filtra składa się:

- dwuwarstwowa warstwa czynna o wysokości 110 cm:
 - piasek kwarcowy o uziarnieniu 0,8 – 1,4 mm i wysokości 70 cm;
 - masa katalityczna G1 o uziarnieniu 1,0 ÷ 3,0 mm i wysokości 40 cm;
- warstwa podtrzymująca o wysokości 20 cm, która składa się ze:
 - żwiru kwarcowego o uziarnieniu 3,0 ÷ 5,0 mm i wysokości 10 cm;
 - żwiru kwarcowego o uziarnieniu 5,0 ÷ 10,0 mm i wysokości 10 cm.

Filtry płukanie są co 2 dni, przy 15-godzinnej pracy pompy głębinowej lub po stwierdzeniu wzrostu oporów hydraulicznych na złożu powyżej 4 m H₂O. Proces płukania filtra rozpoczyna się wzruszeniem złoża przy użyciu sprężonego powietrza o ciśnieniu 0,05 MPa i intensywności 18 L/s.m², które trwa dwie minuty. Następnie wykonuje się płukanie filtra za pomocą wody uzdatnionej przez 5 minut z intensywnością płukania 10 L/s.m².

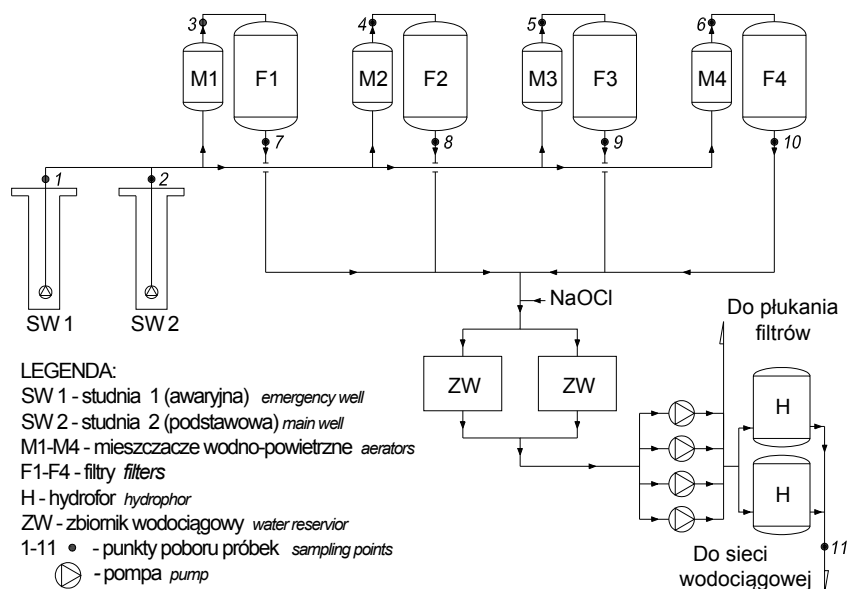
W celu zapewnienia stabilności biologicznej wody do rurociągu wody uzdatnionej dozowany jest roztwór chloranu (I) sodu – NaOCl (blok chloratorów C-52).

Transport wody z odpowiednią wydajnością oraz stałe ciśnienie wody w sieci wodociągowej zapewniają dwa hydrofory o pojemności 2,5m³ każdy. Woda uzdatniona magazynowana jest w dwóch zbiornikach stalowych o pojemności 50 m³.

4. Metodyka badań

Próbki wody pobierano w 11 miejscach ciągu technologicznego, po kolejnych etapach uzdatniania tj. na ujęciu, po procesie napowietrzania, po procesie filtracji oraz na odpływie ze stacji. Lokalizacje punktów poboru próbek przedstawiono na schemacie technologicznym stacji uzdatniania w Bogucinie (Rys.3).

Próbki ze studni pobrano po ustaleniu podstawowych parametrów wody (temperatura, przewodność elektryczna wody, pH).



Rys.3. Schemat instalacji SUW w Bogucinie gm. Garbów

Fig.3. Scheme of WTP Bogucin

Oznaczenia zawartości badanych pierwiastków wykonało akredytowane laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej, w Krakowie. Zastosowano metodę atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES) oraz metodę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Próbkę została dostarczona do laboratorium w ciągu 5 godzin od momentu pobrania.

5. Wyniki badań

Woda ujmowana w Bogucinie odznacza się ponadnormatywnymi stężeniami żelaza, manganu i arsenu [Dz.U. Nr 72 poz. 466]. W tabeli 1 przedstawiono wartości wskaźników jakości wody surowej, kierowanej do SUW. Zmiany stężeń żelaza, manganu i arsenu przedstawiono na rysunkach 4-6.

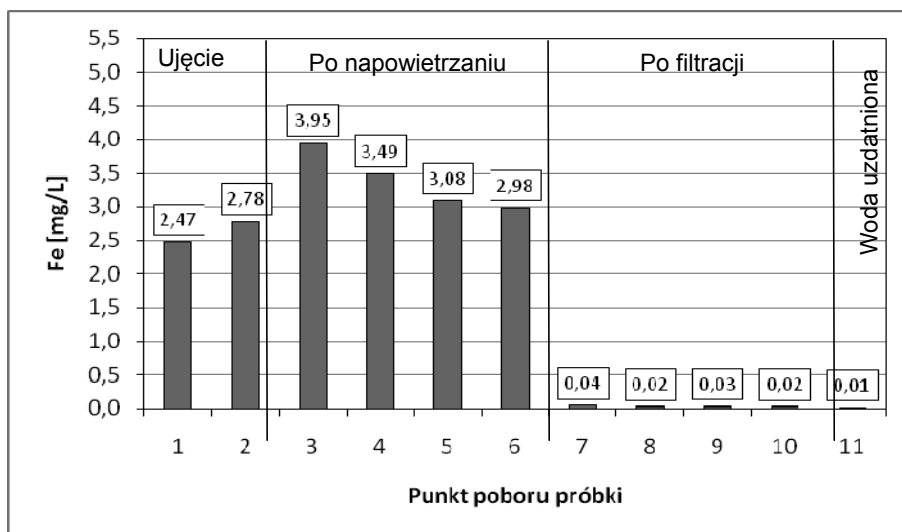
Przed okresem prowadzenia badań pracowała studnia nr 2, studnia nr 1 była nieczynna przez tydzień. Pomimo bliskiego zlokalizowania obu studni w odległości 15 m stwierdzono różnice w zawartości manganu i arsenu w wodzie ujmowanej. Stężenia manganu w wodzie studni 1 były około dwukrotnie wyższe niż w wodzie ze studni nr 2. Stężenia arsenu były wyższe w wodzie ze studni nr 1.

Tab. 1. Parametry jakości wody uzdatnianej na SUW w Bogucinie

Tab. 1. Water quality in Bogucin WTP.

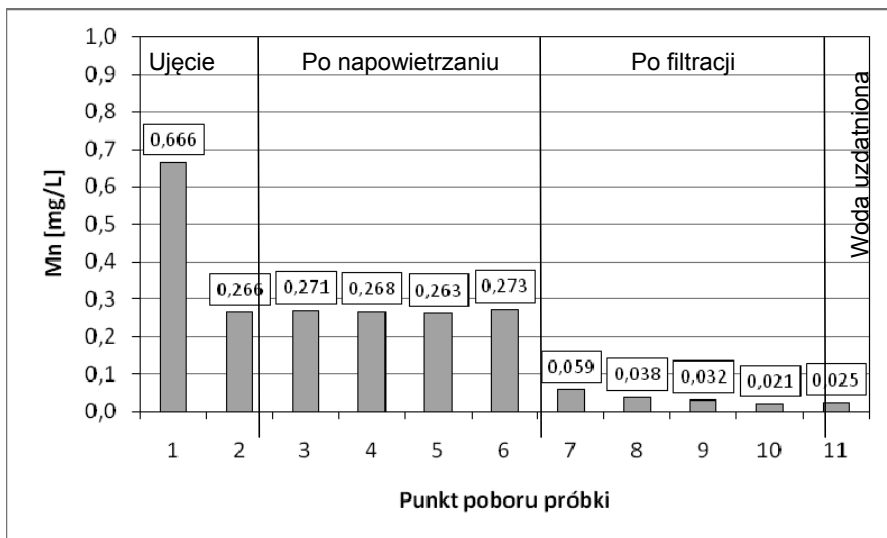
Parametr	Punkt poboru próbki (zgodnie z rys 3)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura [°C]	8,6	9,5	9,1	9,2	9,3	9,1	9,2	9,1	9,1	9,1	9,3
Odczyn pH [-]	7,17	6,90	6,98	7,15	7,15	7,11	7,22	7,18	7,22	7,25	7,25
T _{wc} [mgCaCO ₃ /L]	337,7	373,9	378,3	372,3	375,8	371,5	379,2	376,5	371,4	374,8	367,6
T _{ww} [mgCaCO ₃ /L]	337,7	373,9	378,3	372,3	375,8	371,5	379,2	376,5	371,4	374,8	367,6
T _{nw} [mgCaCO ₃ /L]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Uwzględniając okresowy tryb pracy studni, można wyjaśnić przedostawanie się do wody produktów utlenia żelaza ze strefy wahań zwierciadła wód podziemnych. Zawarte w wodzie żelazo może mieć pochodzenie naturalne, gdyż w nadkładzie zasadniczej, kredowej warstwy wodonośnej występują utwory czwartorzędowe. Zróznicowanie zawartości manganu może być wynikiem zróznicowania dróg zasilania omawianych studni, co w górotworze o charakterze szczelinowym jest zjawiskiem często spotykanym. O szczególnej roli szczelin w kształtowaniu warunków przepływu w kredzie lubelskiej wypowiedało się wcześniej wielu autorów [Herbich, 1980; Krajewski, 1984; Krajewski, Motyka 1999]. Po zmianie warunków utleniająco-redukcyjnych dochodzić może do uwalniania arsenu do środowiska wodnego. Brak jednak wystarczających przesłanek do ustalenia pierwotnego pochodzenia arsenu.



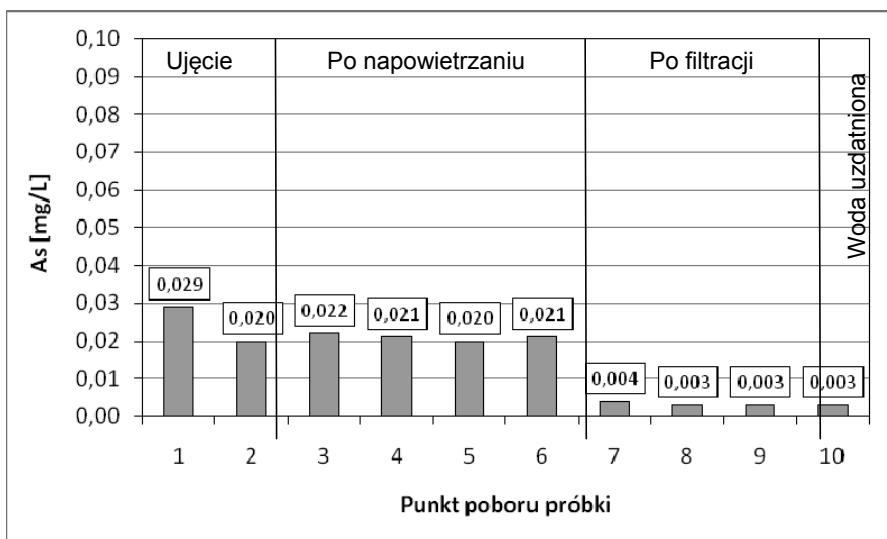
Rys.4. Zmiany stężenia żelaza w wodzie po kolejnych etapach uzdatniania na SUW w Bogucinie gm. Garbów

Fig.4. Change of iron concentration in water at various treatment stages in Bogucin WTP.



Rys.5. Zmiany stężenia manganu w wodzie po kolejnych etapach uzdatniania na SUW w Bogucinie gm. Garbów

Fig.5. Change of manganese concentration in water at various treatment stages in Bogucin WTP.



Rys.6. Zmiany stężenia arsenu w wodzie po kolejnych etapach uzdatniania na SUW w Bogucinie gm. Garbów

Fig. 6. Change of arsenic concentration in water at various treatment stages in Bogucin WTP.

W wyniku zastosowanej na stacji w Bogucinie technologii uzdatniania wody nastąpił spadek zawartości w wodzie żelaza do poziomu 0,01 mg/L, manganu do 0,025 mg/L oraz arsenu do poziomu 0,003 mg/L. Efekty eliminacji analizowanych metali wynosiły odpowiednio 99% dla żelaza, 92% dla manganu i 86% dla arsenu. Zawartości w wodzie arsenu, żelaza i manganu zostały obniżone do poziomu znacznie poniżej wartości dopuszczalnych w wodach przeznaczonych do spożycia.

6. Podsumowanie i wnioski

Stwierdzone w wodzie podziemnej w Bogucinie (gm. Garbów) stężenia żelaza, manganu i arsenu są znacznie wyższe od wartości dopuszczalnych w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Ujmowane wody wymagają odżelaziania, odmanganiania i usunięcia arsenu. Powszechnie stosowana, bezreagentowa technologia uzdatniania wód podziemnych składająca się z procesów napowietrzania i filtracji na filtrach pospiesznych, pozwala na obniżenie zawartości żelaza i manganu do poziomu poniżej wartości dopuszczalnych. W wyniku napowietrzania do wody zostaje dostarczony tlen, który jest niezbędny do utlenienia żelaza i manganu. Napowietrzanie powoduje również zmianę stopnia utlenienia arsenu do As(V), który jest łatwiej usuwany z wody niż As(III). W napowietrzanej wodzie rozpoczyna się proces transformacji rozpuszczonych związków Fe(II) do nierozpuszczalnych form Fe(III). Arsen As(V) jest współstrącany z żelazem Fe(III). Wytrącający się z wody tlenek i wodorotlenek Fe(III) tworzy na powierzchni ziaren złoża trwałą powłokę, która wykazuje rozbudowaną powierzchnię właściwą, rzędu 100-260 m²/g [Jeż-Walkowiak, 2000]. Dodatkowo arsen jest adsorbowany na powierzchni ziaren pokrytych tlenkami żelaza.

Wysokie efekty usuwania arsenu z wody podziemnej w systemie technologicznym składającym się z napowietrzania i filtracji pospiesznej są możliwe w przypadku dostatecznie wysokiego stężenia żelaza w wodzie surowej i przy efektywnym jej napowietrzeniu.

Podziękowania

Autorzy dziękują wójtowi gminy Garbów Panu Kazimierzowi Firley za udostępnienie materiałów dotyczących wskaźników jakości wody oraz stosowanych technologii uzdatniania wody w gminie, a także Pani Alfredzie Sykut za okazaną pomoc podczas wizyty w gminie. Praca powstała dzięki finansowaniu ze środków programu międzynarodowego COST Akcja 637.

Bibliografia

- [1] COST (2011) : Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce, pod red. Postawy A i Witczaka S., Wyd. Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Kraków
- [2] Dowgiałło J., Karski A., Potocki I. (1969): Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geol., Warszawa
- [3] Dz.U. Nr 72 poz. 466 (2010): Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi
- [4] EPA 815-R-00-028 (2000): Technologies and costs for Arsenic from drinking water, www.epa.gov/sasewater
- [5] GIS (2008): Stan sanitarny kraju 2007, Główny Inspektor Sanitarny, Warszawa
- [6] GIS (2009): Stan sanitarny kraju 2008, Główny Inspektor Sanitarny, Warszawa
- [7] Herbich P. (1980): Tektoniczne uwarunkowania horyzontalnej anizotropii wodoprzepuszczalności utworów górnej kredy rejonu Chełma, *Tech. Poszuk. Geol.*, Nr 19(3), s.27-32
- [8] Jeż-Walkowiak J.(2000): Intensyfikacja odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych w złożach oksydacyjnych filtrów pospiesznych, Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska
- [9] Kazimierski B. red. (2009): Rocznik Hydrogeologiczny Państwowej Służby Hydrogeologicznej. Rok hydrologiczny 2008, Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa
- [10] Kazimierski B. red. (2010): Rocznik Hydrogeologiczny Państwowej Służby Hydrogeologicznej. Rok hydrologiczny 2009, Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa
- [11] Kleczkowski A.S. (red), 1990 — Mapa obszarów Głównych Zbiorników Wód Podziemnych wymagających szczególnej ochrony 1:500 000. AGH Kraków.
- [12] Kociołek-Balaweider E., Ociński D. (2006): Przegląd metod usuwania arsenu z wód, *Przemysł Chemiczny*, T.85, nr 1, s.19-26
- [13] Krajewski S. (1984): Wody szczelinowe kredy lubelskiej, *Przegląd Geologiczny*, Nr.32(6), s.359-364
- [14] Krajewski S., Motyka J. (1999): Model sieci hydraulicznej w skałach węglanowych w Polsce, *Biul. Państw. Inst. Geol.* Nr 388, s. 115-138
- [15] Malinowski J.(1993): Zasoby i ochrona wód podziemnych, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław
- [16] Mc Neill L.S., Edwards M. (1995): Soluble arsenic removal at water treatment plants, *Journal AWWA*, No 4, pp.105-113
- [17] Paczyński B. red (1995): Atlas hydrogeologiczny Polski, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

- [18] Postawa A., Jeż-Walkowiak J., Pruss A., Wątor K. (2011): Arsen w wodach podziemnych okolic Lublina, *Biul. Państw. Inst. Geol.* Nr 445, s.13-21
- [19] Pruss A., Jeż-Walkowiak J., Sozański M.M. (2009): Arsenic in groundwater at Poland and possibilities of its removal. *Cost Action 637, 3rd International Conference*, Ioannina, Greece
- [20] WHO (2011): Guidelines for Drinking-water Quality. Fourth edition, Geneva.

