

Joanna JEŻ-WALKOWIAK, Marek M. SOZAŃSKI, Łukasz WEBER

*Instytut Inżynierii Środowiska
Politechnika Poznańska*

INTENSYFIKACJA PROCESÓW ODŻELAZIANIA I ODMANGANIANIA WÓD PODZIEMNYCH W CHALCEDONITOWYCH ZŁOŻACH FILTRÓW POŚPIESZNYCH

INTENSIFICATION OF IRON AND MANGANESE REMOVAL FROM GROUNDWATER IN RAPID FILTRATION PROCESS THROUGH CHALCEDONIT SAND

This paper presents results of the research on groundwater filtration through chalcedonit sand. The aim of the experiment was to determine the effectiveness of iron and manganese removal in filtration process through chalcedonit sand. An experiment was conducted at a pilot plant consisting of three filtration columns. At the first stage of research the comparison between chalcedonit and dual anthracite- silica sand media was done. At the second stage of research the process of filtration was conducted through chalcedonit sand with rate of 6, 9, 12 m/h. The installation was supplied with aerated natural groundwater. Authors evaluated the effectiveness of filtration, mass capacity and head losses of tested beds as well as time needed to start up the chalcedonit sand for removal of manganese.

1. Wprowadzenie

W niezanieczyszczonych antropogenicznie wodach podziemnych żelazo i mangan są domieszkami determinującymi proces ich uzdatniania do celów spożywczych i przemysłowych [1]. Żelazo i mangan obecne w wodzie powodują pogorszenie smaku i zapachu, powstawanie plam na armaturze i pranej odzieży, stwarzają zagrożenie skażenia wody w sieci bakteriami żelazistymi i manganowymi. Odkładające się w przewodach sieci wodociągowej tlenki żelaza i manganu powodują zarastanie przewodów i wzrost kosztów przesyłu wody [2,3].

WHO ustaliło zalecane wartości stężeń żelaza i manganu w wodzie przeznaczonej do picia na poziomie 0,3 mgFe/L i 0,1 mgMn/L [4]. Zjednoczona Europa zaostrzyła te wytyczne przyjmując za maksymalne, dopuszczalne stężenia wartości 0,2 mgFe/L i 0,05 mgMn/L [5]. Te wartości są również obowiązującymi w Polsce na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia, dotyczącego wymagań stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi [6].

Zaostrzenie wymagań stawianych wodzie do picia [6] powoduje konieczność intensyfikacji technologii uzdatniania wód podziemnych na wielu wodociągach w Polsce. Ekonomicznie uzasadnionym rozwiązaniem jest usprawnienie procesu filtracji poprzez wymianę starych złóż filtracyjnych na nowe, bardziej efektywnie usuwające żelazo i mangan, materiały filtracyjne.

Układ technologiczny uzdatniania wód podziemnych składa się zwykle z procesów napowietrzania i filtracji pospiesznej [1]. Do najczęściej wykorzystywanych złóż filtracyjnych należą złoża kwarcowe, antracytowo kwarcowe i złoża oksydacyjne.

Rodzaj materiału filtracyjnego i właściwie dobrane parametry procesowe filtracji decydują o efektywności procesu uzdatniania. Stosowane złoża filtracyjne powinny charakteryzować się wysoką efektywnością usuwania żelaza i manganu i nie stwarzać trudności eksploatacyjnych. Nie bez znaczenia są koszty zakupu złoża i koszty eksploatacyjne, związane z procesem płukania [2,3].

2. Cel, zakres i metodyka badań

Przedmiotem badań jest chalcedonit - nowe naturalne złożo filtracyjne. Chalcedonit wydobywany jest w kopalni Inowłódz, eksploatującej złożo „Teofilów”. Skałę chalcedonitową buduje w większości krzemionka bezpostaciowa o reaktywnym charakterze (ok. 95%). Ponadto w skład chalcedonitu wchodzi związek wapnia, magnezu, glinu, żelaza i manganu. Unikalne złożo chalcedonitów „Teofilów” w Inowłodzu jest jedynym udokumentowanym nagromadzeniem tej kopaliny w Polsce. Chalcedonit to skała krzemionkowa powstała syngenetycznie, wieku kelowejskiego (jura środkowa – Dogger). Makroskopowo chalcedonit jest skałą mleczno – niebieską, zwięzłą, o przełamie nierównym, bardzo ostrym oraz szaro – niebieską o szorstkiej powierzchni, mniej zwięzłą. Gęstość właściwa chalcedonitu wynosi około $2,60 \text{ g/cm}^3$, zaś nasypowa $1,0 - 1,1 \text{ g/cm}^3$.

Wykorzystany do badań materiał filtracyjny cechuje duża zawartość krzemionki bezpostaciowej, przy niskim udziale innych związków. Piasek chalcedonitowy cechuje porowata struktura powierzchni zewnętrznej. Wpracowanie złóż chalcedonitowych do usuwania manganu z uzdatnianych wód podziemnych zachodzi na skutek procesów chemicznych i biologicznych. Porowata struktura ziaren stwarza bardzo dobre warunki dla szybkiej i efektywnej aktywacji złoża, przyśpieszanej przez bakterie zasiedlające ziarna i biorące udział w utlenianiu żelaza i manganu. W czasie wpracowania ziarna złóż pokrywają się trwałą powłoką tlenków żelaza i manganu, na powierzchni której zachodzi proces katalitycznego utleniania żelaza i manganu [7].

W I etapie badań autorzy przeprowadzili badania porównawcze filtracji przez złożo chalcedonitowe i dwuwarstwowe złożo antracytowo-kwarcowe. Badania obu złóż prowadzono w takich samych warunkach procesowych. Złożo antracytowo-kwarcowe jako złożo tradycyjnie stosowane w technologii uzdatniania wód podziemnych stanowiło odniesienie dla nowego złoża chalcedonitowego.

Następny etap obejmował badania filtracji prowadzonej z różnymi prędkościami filtracji przez złoża chalcedonitowe. Celem badań było określenie parametrów procesowych filtracji przez złożo chalcedonitowe oraz określenie wpływu prędkości filtracji na efektywność usuwania żelaza i manganu z wody podziemnej.

Wyniki badań pozwoliły określić:

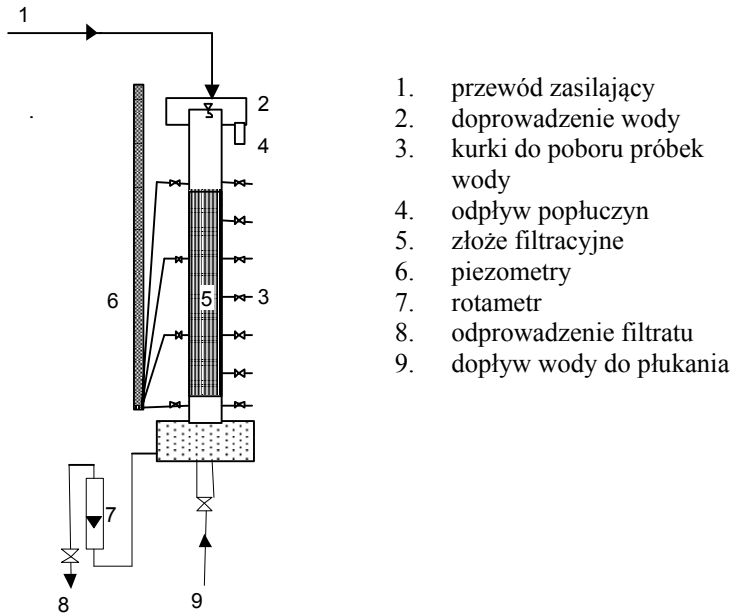
- wysokość złoża niezbędną do usunięcia żelaza do stężenia dopuszczalnego - 0,2 mgFe/L,
- czas potrzebny na wpracowanie chalcedonitu do usuwania manganu z uzdatnianej wody,
- pojemność masową złoża chalcedonitowego,
- straty hydrauliczne na złożu chalcedonitowym w czasie filtracji.

Badania prowadzono zgodnie z metodyką badań pilotowych [10].

Wysokość czynna badanych złóż filtracyjnych była równa 1,6m. Zastosowane wartości prędkości filtracji, równe 6, 9, 12 m/h, są zalecane i stosowane w technologii uzdatniania wód podziemnych [8,9,10].

Badania wykonano na instalacji pilotowej wyposażonej w 3 kolumny filtracyjne o wysokości 3 metrów i średnicy 8,2 cm. Instalacja zasilana była w naturalną, napowietrzoną wodę ujęcia ZUW Września. Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 1. Instalacja badawcza wyposażona była w:

- kurki probiercze co 20cm,
- piezometry co 20cm,
- urządzenie stabilizujące prędkość w czasie cyklu filtracyjnego,
- rotametry,



1. przewód zasilający
2. doprowadzenie wody
3. kurki do poboru próbek wody
4. odpływ popłuczyn
5. złożo filtracyjne
6. piezometry
7. rotametr
8. odprowadzenie filtratu
9. dopływ wody do płukania

Rys. 1. Schemat instalacji pilotowej

Fig. 1. Schematic diagram of pilot filter

Parametry granulometryczne badanych złóż filtracyjnych przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Parametry granulometryczne badanych złóż filtracyjnych.

Tab. 1. Granulometric parameters of chalcedonit bed.

Parametr	Jednostka	Piasek kwarcowy	Antracyt	Chalcedonit
d_{\min}	[mm]	0,5	0,3	0,5
d_{10}	[mm]	0,6	0,6	1,0
d_{60}	[mm]	0,9	0,9	1,4
d_{90}	[mm]	1,0	1,2	1,8
d_{\max}	[mm]	1,6	2,5	2,0
d_e	[mm]	0,9	1,1	1,3
Współczynnik równomierności	[-]	1,4	1,5	1,4

Skład wody surowej przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Parametry fizyczno-chemiczne wody surowej

Tab. 2. Raw water quality

Parametr	Jednostka	Wartość
Barwa	[mgPt/L]	20,4-56,0
Mętność	[NTU]	0,4-3,2
pH	[-]	7,0-7,3
ChZT - KMnO_4	[mgO ₂ /L]	3,5-5,1
Chlorki	[mgCl/L]	11,0-14,0
Twardość ogólna	[mgCaCO ₃ /L]	240-370
Azot amonowy	[mgNH ₄ ⁺ /L]	0,1-0,65
Azotyny	[mgNO ₂ ⁻ /L]	0,01-0,03
Azotany	[mgNO ₃ ⁻ /L]	0,31-0,5
Żelazo	[mgFe/L]	0,6-1,6
Mangan	[mgMn/L]	0,21-0,30
ChZT	[mgO ₂ /L]	20,9-31,5

W pierwszym etapie badań przeprowadzono po 8 cykli filtracyjnych z prędkością 6 m/h przez złożo chalcedonitowe i antracytowo-kwarcowe. W drugim etapie badań przeprowadzono 10 cykli filtracyjnych przez 3 kolumny filtracyjne wypełnione chalcedonitem z prędkościami:

- 6 m/h – I kolumna,
- 9 m/h – II kolumna,
- 12 m/h – III kolumna.

Podczas badań analizowano:

- stężenie żelaza, co 12 godzin, w dopływie, odpływie i na głębokościach złoża,
- stężenie manganu, co 24 godziny, w dopływie, odpływie i na głębokościach złoża,
- wskazania piezometrów co 8 godzin,

Po zakończeniu cyklu filtracyjnego złoża były płukane wodą i powietrzem.

3. Wyniki badań i ich interpretacja

Usuwanie żelaza

Wyniki badań pozwoliły wyznaczyć efektywności usuwania żelaza osiągnęte w przeprowadzonych cyklach filtracyjnych. Średnią efektywność usuwania żelaza w cyklu filtracyjnym $-E$ [%], obliczono wg wzoru (1):

$$E = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n E_i$$

w którym:

$$E_i = \frac{(c_d)_i - (c_o)_i}{(c_d)_i} \cdot 100$$

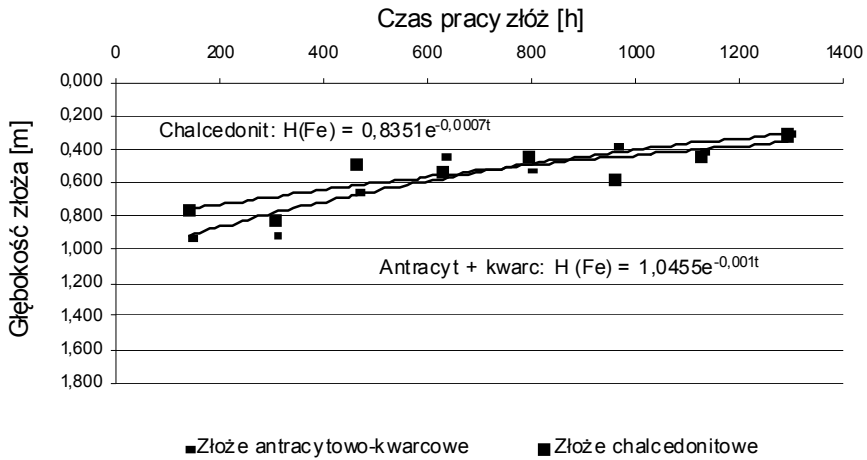
c_d , c_o – stężenie żelaza na dopływie i odpływie z filtra, oznaczone n-razy w ciągu cyklu filtracyjnego, mg/L.

Efektywność usuwania żelaza we wszystkich cyklach złoża chalcedonitowego i antracytowo-kwarcowego była bardzo wysoka i wynosiła 80-100%. W całym okresie badań żelazo było usuwane do stężeń niższych od dopuszczalnego, równego 0,2 mg/L.

Pomiary stężeń żelaza na głębokości złóż pozwolił na wyznaczenie wysokości złoża niezbędnej do usunięcia z badanej wody żelaza do wartości dopuszczalnej w warunkach prowadzenia eksperymentu. Wartości wyznaczonych stref odżelaziania przedstawiono na rysunkach 2 i 3.

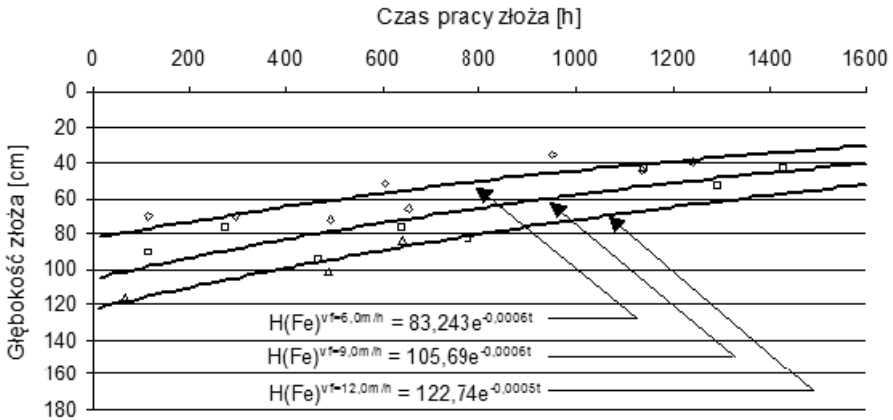
Przestawione na rysunku 2 zależności wskazują, że wysokości stref odżelaziania obu złóż zmniejszają się z upływem czasu pracy złoża. Po 8 cyklu filtracyjnym wysokość odżelaziania w obu złożach była równa 30-40 cm. Zmniejszenie wysokości złoża jest efektem wpracowania złoża filtracyjnego poprzez pokrycie ziaren złoża tlenkami żelaza, katalizującymi proces odżelaziania. Powstanie w górnej partii złoża strefy odżelaziania ułatwia powstanie strefy odmanganiania w dolnej części złoża.

Wyniki badań przedstawione na rysunku 3 wskazują na zależność wysokości stref odżelaziania złoża chalcedonitowego od prędkości filtracji. Zwiększenie prędkości filtracji powoduje wzrost wysokości stref odżelaziania.



Rys.2. Zależność strefy odżelazienia od czasu pracy złoża wyznaczona dla złoża chalcedonitowych i antracytowo-kwarcowych

Fig. 2. Relationship between “iron removal depth zone” and total filtration time for chalcedonit sand and dual anthracite-sand media.



Rys.3. Zależność strefy odżelazienia od czasu pracy złoża chalcedonitowego dla prędkości filtracji równych 6, 9 i 12 m/h.

Fig.3. Relationship between “iron removal depth zone” and total filtration time for chalcedonit bed operated with filtration rate of 6, 9, 12 m/h .

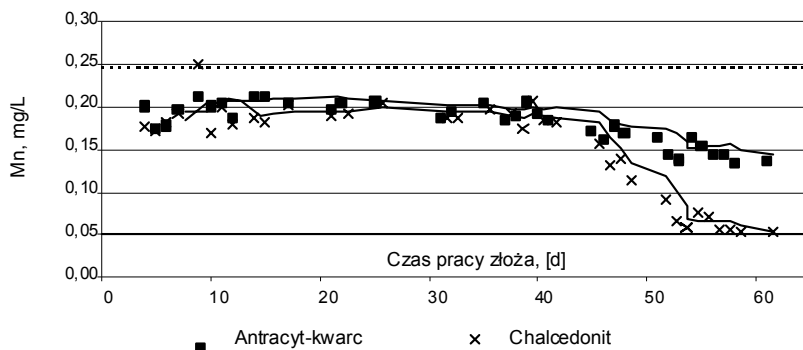
Wysokość strefy odżelaziania może być obliczona zgodnie z empirycznym równaniem (3):

$$H(\text{Fe}) = 30,5 \cdot v_f^{0,56} \cdot e^{-0,00055t} [\text{cm}] \quad (3)$$

w którym v_f – prędkość filtracji, t – czas pracy złoża. Równanie to zostało wyznaczone dla warunków eksperymentu.

Usuwanie manganu

Naturalne wpracowanie materiału filtracyjnego nieaktywnego chemicznie, bez dawkowania substancji chemicznych, jest długim procesem trwającym niekiedy wiele miesięcy. Złoże chalcedonitowe i dwuwarstwowe, na początku badań nie wykazywały zdolności do usuwania manganu z filtrowanej wody. Efektywność procesu obu złożów była równa 20-25%. W miarę upływu czasu pracy złoża chalcedonitowego efektywność usuwania manganu stopniowo zwiększała się w miarę postępującego wpracowania złoża. Po 5 cyklu filtracyjnym efektywność zaczęła się wyraźnie zwiększać, a po 7 cyklu stężenie manganu w filtracie ustabilizowało się na poziomie 0,05mg/L. Na rysunku 4 przedstawiono zależność stężenia manganu w filtracie od czasu pracy złoża chalcedonitowego i antracytowo-kwarcowego.

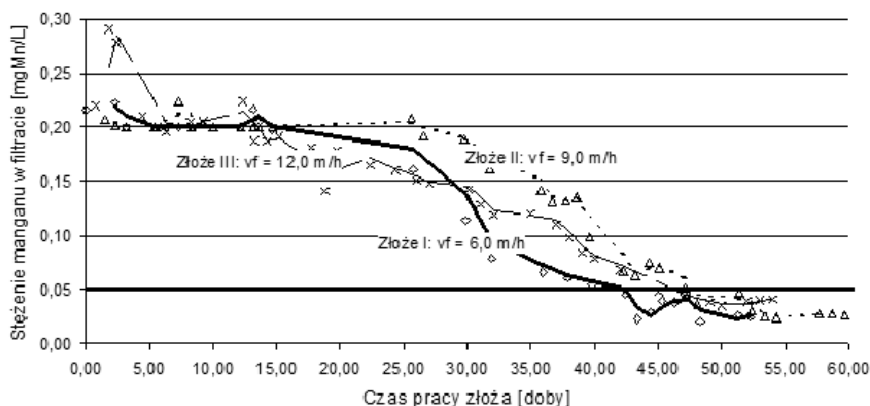


Rys.4. Zależność stężenia manganu w filtracie od czasu pracy złoża chalcedonitowego i antracytowo-kwarcowego.

Fig.4. Relationship of filtration time and the outlet manganese concentration for chalcedonit sand and dual anthracite-sand media.

Korzystając z zależności przedstawionej na rysunku 4 można wyznaczyć czas niezbędny do aktywacji złoża chalcedonitowego do usuwania manganu z uzdatnianej wody. Złoże chalcedonitowe wpracowało się w czasie 55-58 dni. W tym czasie złoże antracytowo-kwarcowe nie uległo aktywacji osiągając efektywność usuwania manganu na poziomie około 40%.

Na rysunku 5 przedstawiono zależność stężenia manganu w filtracie od czasu pracy złoża chalcedonitowego dla prędkości filtracji 6,9 i 12 m/h.



Rys. 5. Zależność stężenia manganu w filtracie od czasu pracy złoża chalcedonitowego dla prędkości filtracji 6, 9 i 12 m/h.

Fig. 5. Relationship of filtration time and the outlet manganese concentration for chalcedonit bed operated with filtration rate of 6, 9, 12 m/h.

Zależność zamieszczona na rysunku 5 przedstawia proces wpracowania złoża chalcedonitowego pracującego z prędkościami filtracji równymi 6, 9 i 12 m/h. Wyniki badań wskazują, że zwiększenie prędkości filtracji nie miało znaczącego wpływu na czas aktywacji złoża do usuwania manganu. Czas wpracowania złożów chalcedonitowych pracujących z różnymi prędkościami filtracji wynosił 42-48 dni.

Na czas wpracowania złoża chalcedonitowego do usuwania manganu wpływa porowata struktura ziaren, która ułatwia zasiedlanie złoża bakteriami zdolnymi do utleniania żelaza i manganu. Wpływ procesów biologicznych jest decydujący w pierwszej fazie wpracowania złożów filtracyjnych. Procesy biologicznego utleniania wspomagają procesy chemiczne, co wpływa na skrócenie czasu aktywacji złożów chalcedonitowych [11, 12].

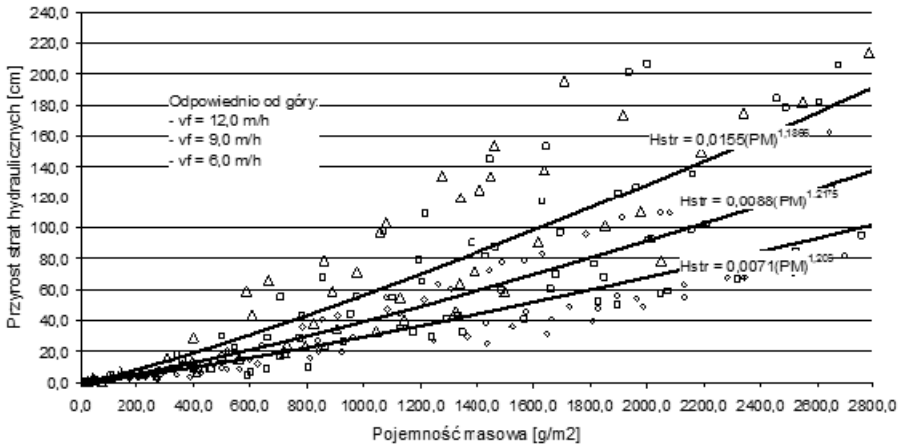
Pojemność masowa i straty hydrauliczne

Masa zatrzymanych w czasie filtracji zawiesin zwiększa stopniowo straty hydrauliczne złoża filtracyjnego. Miarą ilości zatrzymanych zawiesin w złożu jest pojemność masowa (PM), którą oblicza się wg wzoru:

$$PM = t \cdot (c_d - c_o) \cdot v_f \quad (4)$$

w którym v_f – prędkość filtracji, t – czas filtracji, c_d , c_o – stężenie żelaza w dopływie i odpływie z filtra.

Na rysunku 6 przedstawiono wyznaczone zależności przyrostu strat hydraulicznych od pojemności masowej złożów chalcedonitowych, pracujących z prędkościami 6, 9, i 12 m/h.



Rys. 6. Zależność przyrostu strat hydraulicznych od pojemności masowej złoża chalcedonitowych pracujących z prędkościami filtracji równymi 6, 9, i 12 m/h.

Fig. 6. Relationship of mass capacity and head loss for chalcedonit bed operated with filtration rate of 6, 9, 12 m/h.

Przedstawione na wykresie 6 krzywe można opisać jednym, uśrednionym równaniem, pozwalającym obliczyć wartość przyrostu strat ciśnienia w złożu chalcedonitowym w zależności od prędkości filtracji i masy zatrzymanych związków żelaza i manganu (PM):

$$H_{\text{str}} = (0,0031 \cdot e^{0,13 \cdot v_f}) \cdot PM^{1,2} \text{ [cm]} \quad (5)$$

w którym:

H_{str} – przyrost strat ciśnienia [cm],

v_f – prędkość filtracji [m/h],

PM – pojemność masowa złoża, masa zatrzymanych związków żelaza i manganu na jednostkę powierzchni filtracyjnej [g/m^2].

Równanie 5 zostało opracowane dla warunków, w których przeprowadzono eksperyment.

4. Podsumowanie i wnioski

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że złożo chalcedonitowe pozwala na osiągnięcie w procesie filtracji wysokich efektywności usuwania żelaza i manganu z uzdatnianych wód podziemnych.

Wysokość strefy odżelaziania złoża chalcedonitowego zależy od prędkości filtracji. Empirycznie wyznaczona dla warunków eksperymentu zależność (3) pozwala obliczyć

wysokość strefy odżelaziania w zależności od prędkości filtracji. Równanie (3) pozwala również orientacyjnie wyznaczyć wysokość strefy odżelaziania w przypadku zwiększenia prędkości filtracji celem zwiększenia wydajności stacji uzdatniania wody.

Złoże chalcodonitowe charakteryzuje krótki w porównaniu do złóż antracytowo-kwarcowych czas wpracowania do usuwania manganu. Czas aktywacji złoża wynosił 42-48 dni bez względu na stosowane w badaniach (6, 9, i 12 m/h) prędkości filtracji.

Proces filtracji przez złożo chalcodonitowe pozwala na osiągnięcie wysokich pojemności masowych przy jednoczesnym niskim przyroście strat hydraulicznych. Wartość przyrostu strat hydraulicznych może być obliczona na podstawie empirycznie wyznaczonego równania (5). Podstawiając do równania (5) $PM=2250\text{g/m}^2$, czyli wartość minimalną pojemności masowej dla dobrze eksploatowanych filtrów technicznych, otrzymamy następujące wartości przyrostów strat hydraulicznych:

- $H_{\text{str}} = 71,2 \text{ cm H}_2\text{O}$ dla $v_f = 6,0 \text{ m/h}$
- $H_{\text{str}} = 105,2 \text{ cm H}_2\text{O}$ dla $v_f = 9,0 \text{ m/h}$
- $H_{\text{str}} = 155,4 \text{ cm H}_2\text{O}$ dla $v_f = 12,0 \text{ m/h}$.

Obliczone niskie wartości przyrostów strat hydraulicznych wskazują na możliwość osiągania długich cykli filtracyjnych i wysokich pojemności masowych złóż chalcodonitowych.

Bibliografia

- [1] “Wodociągi i kanalizacja tradycja i współczesność”, Redaktor: Marek M. Sozański, Polska Fundacja Ochrony Zasobów Wodnych, Poznań-Bydgoszcz, Poland, 2002r.
- [2] MWH, 2005. Water Treatment Principles and Design (II wydanie pod redakcją J.C. Crittenden, R.R. Trussell, D.W. Hand, K.J. Howe, G. Tchobanoglous); John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- [3] Sly, L. I., Hodgkinson, M. C., Arunpairojana, V., (1990), “Deposition of Manganese in a Drinking Water Distribution Systems”, Appl. Environ. Microbiol., 56, 3, p. 628-639.
- [4] Guidelines for drinking-water quality. Third edition. Volume 1. Recommendations. World Health Organization, Geneva 2004.
- [5] DWD, 98, Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Official Journal L 330, 05/12/1998 p. 0032-0054
- [6] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U.07.61.417. Poland, 29 March 2007.
- [7] Jeż-Walkowiak J., Weber Ł.: Parametry procesów odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych w filtracyjnych złożach chalcodonitowych, VII Międzynarodowa Konferencja Zaopatrzenie w Wodę i Jakość Wód”, Poznań-Zakopane, 2006r.
- [8] Water Treatment Plant Design, American Water Works Association, McGraw-Hill Publishing Company, New York 1990r.

- [9] Sommerfeld E.O., "Iron and manganese removal handbook", American Water Works Association, USA, 1999.
- [10] Sozański M. M., Huck P.M., (2007) "Badania doświadczalne w rozwoju technologii uzdatniania wód", PAN, Lublin.
- [11] Mouchet P., From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France, AWWA Journal, Kwiecień, 1992.
- [12] Bray R., „Rola mikroorganizmów przy wpracowywaniu kwarcowych złóż odmanganiających”, II Kongres Inżynierii Środowiska, Lublin, Poland, Monografie PAN, 2005, vol.32.

