

Joanna Jeż-Walkowiak

Badania autoaktywacji materiałów filtracyjnych dwutlenkiem manganu na przykładzie chalcedonitu

Podstawowe znaczenie w rozwoju technologii odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych, opartych na procesach napowietrzania i filtracji pospiesznej, mają poszukiwania nowych – bardziej skutecznych – materiałów filtracyjnych w stosunku do stosowanych obecnie. Skuteczność usuwania związków manganu w procesach oczyszczania wód podziemnych ma szczególne znaczenie w obliczu pojawiających się doniesień o wpływie jonów manganu na układ nerwowy człowieka [1], przy czym neurotoksyczność manganu wchłanianego wraz z powietrzem została udokumentowana już wcześniej [2]. Ostatnie badania toksykologiczne wykazały korelację między rozwojem funkcji mózgu i zdolności do nauki u dzieci spożywających wodę z podwyższoną zawartością manganu [3]. W działaniach zmierzających do zastosowań nowych wysokoefektywnych złóż filtracyjnych zwraca się uwagę na chalcedonit – skrytokrystaliczną odmianę kwarcu o charakterystycznej mikrostrukturze powierzchni ziaren, sprzyjającej jego autoaktywacji, czyli wytworzeniu katalitycznych trwałych powłok Fe_2O_3 , a w szczególności MnO_2 , warunkujących wysoką skuteczność usuwania związków żelaza i manganu z wód podziemnych [4, 5]. W kryteriach oceny tej przydatności chalcedonitu istotny jest czas autoaktywacji zachodzącej pod wpływem jonów manganu znajdujących się w ujmowanej wodzie podziemnej, a więc bez wspomagającego stosowania reagentów chemicznych, jak np. KMnO_4 .

Celem przeprowadzonych badań była charakterystyka odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych w systemie technologicznym napowietrzania i filtracji pospiesznej przez złoża chalcedonitowe i porównawczo antracytowo-kwarcowe oraz – na tej podstawie – ocena wzrostu aktywności katalitycznej tych złóż w funkcji parametrów decyzyjnych. Charakterystyki te zdefiniowano w planie badań jako funkcje doświadczalne określające zarówno postawione zadania badawcze, jak i zakres przeprowadzonych eksperymentów. W badaniach tych wpływ czasu zdefiniowano jako parametr określający charakterystykę procesu w czasie trwania cyklu filtracji (t_f) oraz jako parametr identyfikujący wzrost aktywności katalitycznej złoża (t_s). Badania nad wpływem głębokości złoża (H) na parametry procesowe powiązano z występowaniem w złożu przesuniętych względem siebie stref odżelaziania i odmanganiania wody, stąd też uzasadnione było zbadanie skuteczności usuwania związków żelaza i manganu w poszczególnych warstwach złoża filtracyjnego.

Metoda badań

W planie badania podatności chalcedonitu na autoaktywację MnO_2 w pierwszej kolejności wytypowano i zdefiniowano zmienne, czynniki i parametry procesowe decydujące o skuteczności usuwania związków żelaza i manganu z wody w procesie filtracji. Te zmienne, czynniki i parametry procesowe zostały podzielone na trzy podstawowe zbiory.

– zmienne (współrzędne) oraz zapisy serii eksperymentów badawczych:

H – zmienna niezależna (współrzędna) głębokości złoża filtracyjnego mierzona od jego powierzchni, m

t – zmienna niezależna (współrzędna) czasowa, h lub d

t_f – przedział czasowy, tj. czas mierzony podczas cyklu filtracyjnego od momentu jego rozpoczęcia do poboru próbki lub odczytu Δh_t , h lub d

t_s – czas mierzony podczas trwania serii badawczej, tj. od początku pierwszego cyklu filtracyjnego serii do poboru próbki lub odczytu Δh_t , h, d

$\text{Fe}_f(\text{H}, t_f, t_s)$ – zawartość żelaza ogólnego $[\text{Fe}_{\text{og}}]$ w wodzie filtrowanej w czasie t_f , t_s na głębokości H, gFe/m^3

$\text{Mn}_f(\text{H}, t_f, t_s)$ – zawartość manganu $[\text{Mn}]$ w wodzie filtrowanej w czasie t_f , t_s na głębokości H, gMn/m^3

$f_{\text{Fe}}(\text{MF}, \text{G}, v_f, \text{Fe}_p, \dots)$ – zapis określający serie eksperymentów w zakresie przyjętych czynników i parametrów przyczynowych determinujących skuteczność odżelaziania wody

$f_{\text{Mn}}(\text{MF}, \text{G}, v_f, \text{Mn}_p, \dots)$ – zapis określający serie eksperymentów w zakresie przyjętych czynników i parametrów przyczynowych determinujących skuteczność odmanganiania wody

$f_{\Delta}(\text{MF}, \text{G}, H_{z1}, v_f, \text{Fe}_p(\text{Fe(II)}, \text{Fe(III)}), \text{Mn}_p, \dots)$ – zapis określający serie eksperymentów w zakresie przyjętych czynników i parametrów przyczynowych determinujących wysokość strat hydraulicznych

– parametry przyczynowe:

MF – rodzaj materiału filtracyjnego (chalcedonit, antracytowo-kwarc)

G – granulometria materiału filtracyjnego określona krzywą uziarnienia lub parametrami tej krzywej (d_{10} , d_{60})

d_{10} , d_{60} – średnice ziaren, których udziały masowe wraz z ziarnami mniejszymi w złożu filtracyjnym wynoszą odpowiednio 10% i 60%, mm

$[\text{Fe}_p]$, $[\text{Mn}_p]$ – zawartość żelaza ogólnego i manganu w wodzie napowietrzanej doprowadzanej na filtry, g/m^3

v_f – prędkość filtracji, m/h

$[\text{O}_2]_p$ – zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie napowietrzanej, gO_2/m^3

H_{z1} – głębokość złoża filtracyjnego, m

– parametry wynikowe:

$[Fe_f]$, $[Mn_f]$, $[Fe_k]$, $[Mn_k]$ – zawartość żelaza i manganu odpowiednio w wodzie filtrowanej i oczyszczonej, g/m^3

t_{cf} – czas trwania cyklu filtracyjnego, tj. czas procesu mierzonego od początku (każdego) cyklu filtracyjnego do jego zakończenia, h lub d

t_{UA} – czas autoaktywacji złóż filtracyjnych dwutlenkiem manganu, d

$H(Fe)$ – wysokość strefy odżelaziania, tj. wysokość złoża, na której następuje zmniejszenie zawartości żelaza do określonej wartości, m

$H(Mn)$ – wysokość strefy odmanganiania, tj. warstwy złoża, do której nie dopływają związki Fe, na której głównie następuje zmniejszenie zawartości manganu do określonej wartości, m

PM – pojemność masowa złoża filtracyjnego, określona z bilansu masy zawieszin zatrzymanych w złożu o jednostkowej powierzchni po czasie $t_f = t_{cf}$; $PM = [m_z(Fe) + m_z(Mn)] \cdot v_f t_{cf}$, g/m^2

$m_z(Fe)$, $m_z(Mn)$ – masa osadu wodorotlenków żelaza i manganu usuwana z $1 m^3$ wody; $m_z(Fe) = 1,91([Fe_p] - [Fe_k])$; $m_z(Mn) = 1,90([Mn_p] - [Mn_k])$, g

Δh_o – wysokość strat hydraulicznych w momencie rozpoczęcia cyklu filtracyjnego, mH_2O

Δh_t – wysokość strat hydraulicznych po czasie t_f od momentu rozpoczęcia cyklu filtracyjnego, mH_2O

Δh_{cf} – wysokość strat hydraulicznych po czasie t_{cf} , mH_2O

Badania przeprowadzono w skali pilotowej na instalacji doświadczalnej, która składała się z trzech kolumn filtracyjnych, każda o wysokości 3,5 m i średnicy 0,1 m. Kolumny miały zainstalowane króćce do poboru próbek wody na różnych głębokościach złoża wraz z końcówkami do piezometrów. Króćce rozmieszczono co 0,2 m. Badania przeprowadzono na naturalnej wodzie podziemnej w trzech eksploatowanych zakładach oczyszczania wody [6, 7].

Do instalacji doświadczalnej doprowadzano wodę napowietrzoną. Cykle filtracyjne prowadzono ze stałą prędkością filtracji. Zakres przebadanych prędkości filtracji wynosi od 6 m/h do 12 m/h. Długość cykli filtracji była określona przez wzrost wysokości strat hydraulicznych do około 2,0 mH_2O , bądź przez tzw. przebicie złoża, czyli pojawienie się w filtracie wyższych niż dopuszczalne ilości związków żelaza lub manganu.

Kontrola analityczna badań obejmowała pomiary zawartości $[Fe_p]$ i $[Mn_p]$ w wodzie dopływającej na filtry oraz $[Fe_k]$ i $[Mn_k]$ w filtracie. Oznaczano również zawartość $[Fe_f]$ i $[Mn_f]$ w próbkach wody pobranej z różnych głębokości złóż filtracyjnych. Pomiary wykonywano z częstotnością kilku-kilkunastokrotną w cyklu filtracyjnym, zależnie od długości danego cyklu. Ponadto 1÷2-krotnie w cyklu kontrolowano wskaźniki jakości wody doprowadzanej na filtry. Monitorowane wskaźniki zakwalifikowano do stałych, należały do nich pH, temperatura, twardość ogólna, zasadowość ogólna, azot amonowy i utlenialność.

Założono, że badany proces autoaktywacji złóż dwutlenkiem manganu jest procesem dynamicznym, w którym badane parametry są funkcją czasu trwania procesu i głębokości złoża. Oznaczało to zmianę charakteru badanych parametrów z wielkości skupionych na rozłożone w funkcji czasu i głębokości złoża. W interpretacji badań wpływ czasu zdefiniowano dwojako – jako czynnik określający charakterystykę procesu w czasie trwania cyklu filtracji (t_f , t_{cf}) oraz jako czynnik określający zmiany aktywności katalitycznej złóż w dłuższym czasie, to jest podczas całej serii badawczej ($t_s \geq t_{UA}$).

Badania nad wpływem głębokości złóż utleniających na ich parametry procesowe wiąże się z występowaniem w danym złożu przesuniętych względem siebie stref odżelaziania i odmanganiania wody. Dlatego też szczególnie uzasadnione jest badanie skuteczności odżelaziania i odmanganiania wody w poszczególnych warstwach złoża w czasie trwania cyklu filtracyjnego [8]. Wynikiem interpretacji rezultatów badań było również porównanie skuteczności technologicznej złoża chalcedonitowego ze złożami tradycyjnie stosowanymi w oczyszczaniu wód podziemnych, w tym kwarcowymi i antracytowo-kwarcowymi.

Interpretacja wyników badań

Skład fizyczno-chemiczny badanych wód (tab. 1), określający zarówno warunki realizacji eksperymentów, jak i zakres wykorzystania otrzymanych wyników, klasyfikuje je do typowych wód podziemnych pozbawionych zanieczyszczeń antropogenicznych.

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny wód podziemnych
Table 1. Physicochemical composition of groundwater samples

Wskaźnik, jednostka	Zakres wartości
pH	6,9÷7,5
Zasadowość ogólna, val/ m^3	2,5÷6,2
Twardość ogólna, val/ m^3	3,0÷7,4
Żelazo ogólne, gFe/ m^3	0,4÷5,0
Mangan, gMn/ m^3	0,1÷0,9
Azot amonowy, gNH ₄ ⁺ / m^3	0,2÷0,9
Utlenialność, gO ₂ / m^3	2,5÷4,5
Barwa (pozorna), gPt/ m^3	20÷50
Tlen rozpuszczony, gO ₂ / m^3	5,5÷11,0*

*skutek napowietrzenia wody

Przeprowadzone badania doświadczalne wykazały bardzo dużą podatność chalcedonitu na autoaktywację MnO₂ w układach technologicznych złożonych z procesów napowietrzania i filtracji. W interpretacji wyników badań określono zależności doświadczalne, których przykłady w postaci graficznej przedstawiono na rysunku 1. Ich przebiegi umożliwiły określenie wartości następujących parametrów procesowych autoaktywacji chalcedonitowego złoża filtracyjnego ($v_f = 6 \div 12$ m/h, $d_{10} = 0,8 \div 1,0$ mm, $WR = 1,4 \div 1,6$):

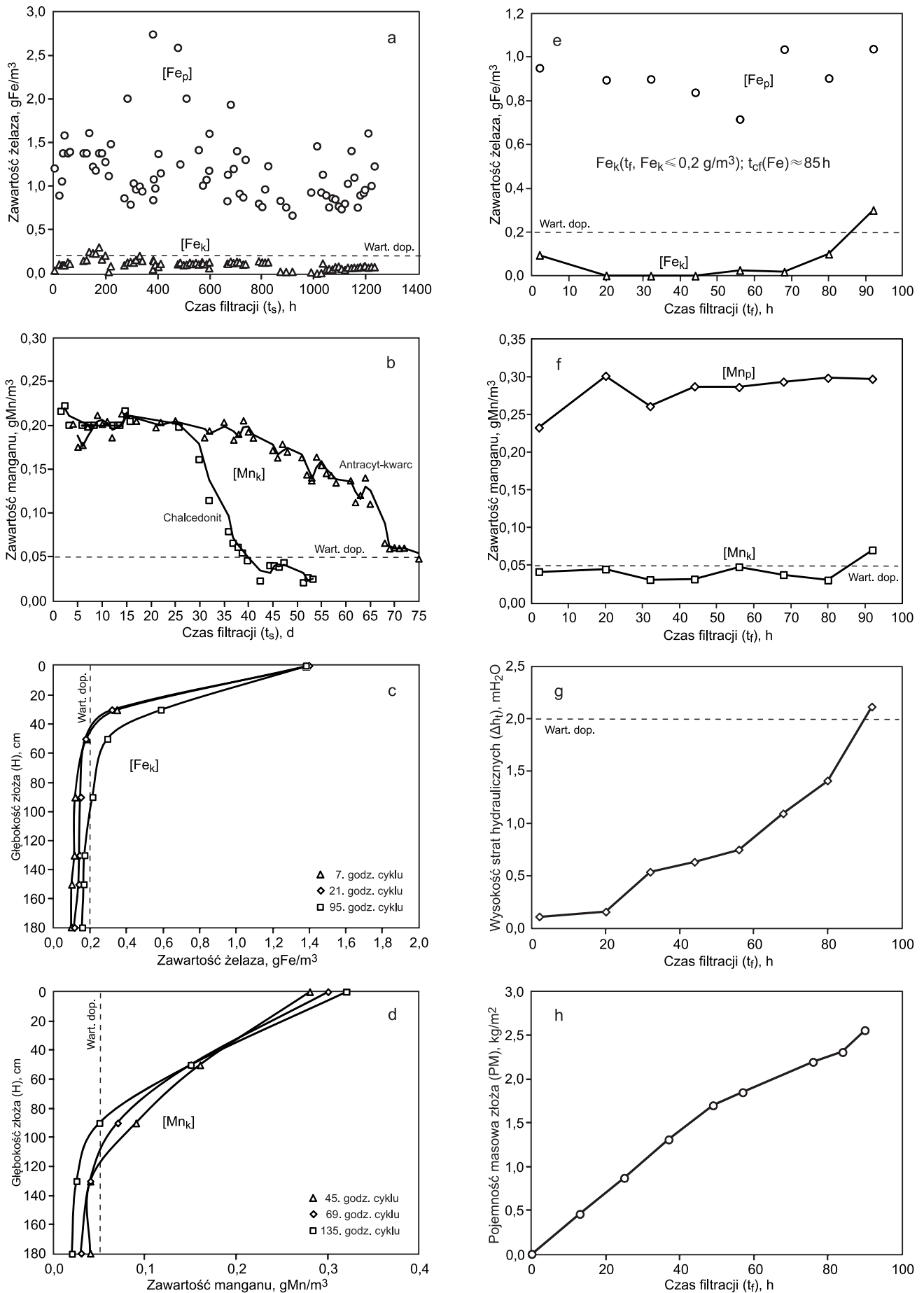
- $t_{UA} \approx 20 \div 140$ d,
- $t_{cf} \approx 36 \div 140$ h,
- $H(Fe) \approx 0,90 \div 1,22$ m,
- $H(Mn) \approx 0,25 \div 0,40$ m,
- $PM/\Delta h_{cf} \approx 740 \div 1800$ (g/ m^2)/ mH_2O .

Złoże chalcedonitowe charakteryzowała bardzo duża, prawie 100%, skuteczność usuwania związków żelaza od początku prowadzonych serii badawczych (rys. 1a). W miarę upływu czasu trwania serii badań wysokość strefy odżelaziania ulegała stopniowemu zmniejszaniu wg zależności [7]:

$$H(Fe) = A \exp(-Bt_s) \quad (1)$$

w której: A i B – stałe wyznaczone doświadczalnie, zależne od prędkości filtracji i parametrów jakości filtrowanej wody (przy $v_f = 6 \div 12$ m/h: $A = 0,89 \div 1,22$ m, $B = 0,013 \div 0,016$).

Wytworzenie strefy odżelaziania w górnych warstwach złoża umożliwiło ukształtowanie się położonej niżej strefy



Rys. 1. Przykłady wyników badań funkcji doświadczalnych (złóże chalcedonitowe i antracytowo-kwarcowe, $v_f=6 \text{ m/h}$)
 Fig. 1. Exemplary results of experimental function analyzes (chalcedonite sand and anthracite-quartz sand beds, $v_f=6 \text{ m/h}$)

odmanganiania o wysokości mniejszej od $H(\text{Fe})$. Warunkiem dużej skuteczności usuwania manganu w strefie $H(\text{Mn})$ było usunięcie żelaza w strefie $H(\text{Fe})$ (rys. 1c, 1d).

Przedstawione na rysunku 1 (e, f, g) wykresy wartości funkcji $[\text{Fe}_k]$, $[\text{Mn}_k]$ i Δh_t od czasu (t_f) wykazały zależność w postaci: $t_{cf}(\text{Fe}) \approx t_{cf}(\text{Mn}) \approx t_{cf}(\Delta h_t)$, natomiast wyznaczona masa zawieszin (rys. 1h) wskazywała na dużą pojemność złoża chalcedonitowego na zanieczyszczenia.

Taka sytuacja wydaje się być typowa w procesie filtracji jednostopniowej przy właściwie dobranym uziarnieniu złoża. Czynnikiem decydującym o końcu cyklu filtracji jest przechodzenie żelaza ze strefy odżelaziania do strefy odmanganiania, co zmniejsza skuteczność usuwania manganu w strefie $H(\text{Mn})$ i prowadzi do przebicia manganu przez złożo oraz wzrostu strat hydraulicznych. W systemach filtracji dwustopniowej czas trwania cyklu wyznaczony na podstawie $[\text{Fe}_k]$ jest zazwyczaj krótszy od czasu trwania cyklu wyznaczonego na podstawie $[\text{Mn}_k]$: $t_{cf}(\text{Fe}) < t_{cf}(\text{Mn})$.

Wyznaczone w szeregu serii badawczych czasy uaktywniania złoża chalcedonitowego do usuwania manganu wykazały przewagę tego złoża nad tradycyjnymi złożami kwarcowymi i antracytowo-kwarcowymi. Czasy uaktywniania wyznaczone w równoległych seriach, w tych samych warunkach badawczych, w przypadku złożów porównawczych były znacznie dłuższe (rys. 1b). Zakres wartości t_{UA} wyznaczonych w przypadku złoża chalcedonitowego wynikał z zakresu zawartości manganu w wodzie dopływającej na filtry. Najdłuższe czasy wpracowania uzyskano filtrując wodę o małej ilości manganu, tj. $0,1 \text{ gMn/m}^3$. Najszybciej uaktywniało się złożo chalcedonitowe filtrując wodę o średniej zawartości manganu $[\text{Mn}_p] \geq 0,75 \text{ gMn/m}^3$.

Parametr $\text{PM}/\Delta h_{cf}$ wskazuje stopień tzw. upakowania zatrzymanych zawieszin w złożu filtracyjnym. Wyznaczone wartości tego parametru w różnych seriach badawczych zależały od jakości wody napowietrzonej, a szczególnie od stopnia utlenienia związków żelaza. Usuwanie z wody żelaza całkowicie utlenionego przed filtrami powodowało zmniejszenie wartości $\text{PM}/\Delta h_{cf}$, natomiast w przypadku wody z zawartością Fe(II) i Mn(II) uzyskiwano większe wartości $\text{PM}/\Delta h_{cf}$. Było to związane z dużym udziałem procesu katalitycznego utleniania w usuwaniu związków żelaza i manganu z filtrowanej wody. Na skutek katalitycznego utleniania Fe(II) i Mn(II) powstają warstwy zatrzymanych związków o znacznie większym stopniu upakowania, które znacznie wolniej kolmatują złożo i powodują mniejszy przyrost strat hydraulicznych [9].

Serie badawcze procesu filtracji pospiesznej prowadzono zawsze równolegle na złożu chalcedonitowym i kwarcowym lub antracytowo-kwarcowym. Porównanie złożów chalcedonitowych z tradycyjnymi (nieaktywnymi chemicznie) wykazało przewagę złoża chalcedonitowego, która przejawiała się w uzyskiwaniu dłuższych cykli filtracyjnych,

krótszych czasów uaktywniania złoża do usuwania manganu, wykształceniu zwartej wysokości strefy odżelaziania i w uzyskiwaniu większych wartości parametru $\text{PM}/\Delta h_{cf}$.

Podsumowanie

Metodyka badań doświadczalnych procesu autoaktywacji złożów filtracyjnych dwutlenkiem manganu, przedstawiona na przykładzie złoża chalcedonitowego, pozwoliła określić przydatność technologiczną badanego złoża do usuwania związków żelaza i manganu z wody podziemnej. Wyznaczone zgodnie z opracowaną metodyką charakterystyki technologiczne złoża chalcedonitowego, kwarcowego i antracytowo-kwarcowego, uzyskane w takich samych warunkach badawczych, pozwoliły porównać proces autoaktywacji tych złożów dwutlenkiem manganu i wykazać wyraźną przewagę złoża chalcedonitowego nad złożami kwarcowym i antracytowo-kwarcowym w procesie odżelaziania i odmanganiania wody.

LITERATURA

1. Drinking Water Health Advisory for Manganese. EPA-822-R-04-003, U.S. EPA, Washington DC 2004.
2. K. LJUNG, M. VAHTER: Time to re-evaluate the guideline value for manganese in drinking water. *Environmental Health Perspective* 2007, Vol. 115, No. 11, pp. 1533–1538.
3. G.A. WASSERMAN, X. LIU, F. PARVEZ, H. AHSAN, D. LEVY, P. FACTOR-LITVAK, J. KLINE, A. van GEEN, V. SLAVKOVICH, N.J. LOLACONO, Z. CHENG, Y. ZHENG, J.H. GRAZIANO: Water manganese exposure and children's intellectual function in Arai hazar, Bangladesh. *Environmental Health Perspective* 2006, Vol. 114, No. 1, pp. 124–129.
4. J. JEŻ-WALKOWIAK, M.M. SOZAŃSKI, Ł. WEBER: Odżelazianie i odmanganianie wód podziemnych w złożach chalcedonitowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2011, vol. 85, nr 3, ss. 83–86.
5. J. JEŻ-WALKOWIAK: Proces aktywacji złożów filtracyjnych do usuwania manganu z wód podziemnych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2012, nr 100, ss. 203–210.
6. Ł. WEBER, J. JEŻ-WALKOWIAK: Rodzaje złożów filtracyjnych: porównanie efektywności procesu filtracji. *Wodociągi – Kanalizacja* 2006, nr 11, ss. 53–57.
7. M.M. SOZAŃSKI, J. JEŻ-WALKOWIAK, Ł. WEBER: Metodyka badań przydatności technologicznej materiałów filtracyjnych do odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych na przykładzie chalcedonitu. *Instal* 2011, nr 10, ss. 62–66.
8. M.M. SOZAŃSKI, P.M. HUCK: Badania doświadczalne w rozwoju technologii uzdatniania wód. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2007, nr 42.
9. J. JEŻ-WALKOWIAK, Z. DYMACEWSKI, M.M. SOZAŃSKI: Parametry technologiczne procesu filtracji pospiesznej wód podziemnych przez złoża oksydacyjne i chemicznie nieaktywne. *Inżynieria Ekologiczna* 2011, nr 26, ss. 112–121.

Jeż-Walkowiak, J. Studies on Manganese Dioxide Assisted Autoactivation of Filtration Materials with Chalcedonite Sand as an Example. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 3, pp. 23–26.

Abstract: A study algorithm of filtration materials susceptibility to autoactivation with manganese dioxide was presented, in the example of chalcedonite sand. This algorithm may serve as a basis for preliminary research plan development for groundwater treatment plant purposes. The proposed methodology was verified in studies on iron and manganese removal from groundwaters by filtration

using chalcedonite as well as, for comparative purposes, quartz and anthracite-quartz sands. Technological characteristics of chalcedonite, quartz and anthracite-quartz deposits were received under the same research conditions and in line with the methodology developed. This allowed the manganese dioxide assisted autoactivation processes to be compared and a definite prevalence of chalcedonite over quartz and anthracite-quartz sands in the process of iron and manganese removal from water was demonstrated.

Keywords: Filtration, groundwater, chalcedonite, iron removal, manganese removal.