



Wpływ wybranych składników uzdatnianej wody na skuteczność jej odmanganiania w obecności mas aktywnych

Robert Nowak
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

W technologii uzdatniania wody duże znaczenie uzyskały masy aktywne, będące skuteczniejszymi materiałami filtracyjnymi niż tradycyjnie stosowany piasek kwarcowy. Efektywność mas aktywnych w usuwaniu manganu z wody została potwierdzona wynikami badań, przeprowadzonych w wielu ośrodkach naukowych w Polsce i na świecie [2, 5, 9]. Stosowanie aktywnych złóż odmanganiających pozwoliło na skuteczne prowadzenie procesu bez konieczności stosowania utleniacza czy alkalizacji wody [8]. Podczas odmanganiania wody z udziałem mas aktywnych, w złożu filtracyjnym zachodzą procesy chemiczne, fizykochemiczne i biologiczne [3, 7]. Złożony mechanizm usuwania manganu z wody, różnorodność dostępnych na rynku mas aktywnych oraz nie do końca określone interakcje pomiędzy składnikami uzdatnianej wody a wypełnieniem złóż filtracyjnych, wciąż utrudniają ich zastosowanie w konkretnym układzie technologicznym [7]. M.in. z tego powodu w części nowo wybudowanych, względnie modernizowanych stacji uzdatniania wody, występują trudności eksploatacyjne [4].

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu odmanganiania wody w obecności 5 wybranych mas aktywnych, różniących się między sobą budową fizyczną i chemiczną. Podjęto próbę określenia wpływu wybranych czynników, tj. stężenia żelaza, odczynu wody oraz stężenia kwasów humusowych na skuteczność usuwania manganu z wody w obecności mas aktywnych.

2. Badania własne

2.1. Metodyka badań

Do badań przyjęto 5 mas aktywnych: Birm (ruda manganowa o ciężarze nasypowym ok. 700 kg/m^3 , występująca w dwóch granulacjach: normalnej – 0,61 mm i drobnej – 0,49 mm), Purolite MZ-10 (gli-nokrzemian, którego skład chemiczny stanowią: SiO_2 , Al_2O_3 – składniki podstawowe szkieletu zeolitu oraz K_2O , MgO , Fe_2O_3 ; ponad 90% ziaren wielkości poniżej 1,0 mm), Defeman (ruda manganowa o gęstości nasypowej 1900 kg/m^3 i wielkości ziaren do 4 mm), G-1 (ruda manganowa o ziarnistości do 3 mm i gęstości nasypowej $2,0 \text{ kg/m}^3$) oraz Hydrocleanit (złoże, składające się z tlenków magnezu i wapnia oraz ciężarze nasypowym od 1500 do 2500 kg/m^3).

Badania prowadzono w układzie statycznym. W szklanej kolbie o pojemności 250 cm^3 umieszczano aktywną masę w ilości 5 g/dm^3 , którą następnie zalewano 200 cm^3 roztworu modelowego. Przygotowanie wody modelowej do badań polegało na dodaniu do wody destylowanej odpowiednich ilości $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz kwasów humusowych. Początkowe stężenie manganu we wszystkich badanych próbkach roztworów modelowych wynosiło 2 mg Mn/dm^3 . Stężenie manganu oznaczano na spektrofotometrze HP 8453 przy długości fali 525 nm, żelaza przy długości fali 480 nm. Odczyn wody korygowano za pomocą roztworu NaOH lub HCl do uzyskania pH równego 7 i 9,5 i mierzono na analizatorze mikrokomputerowym CX-551 firmy Elmetron. Tak przygotowaną próbę mieszano przez 15 minut. Po tym czasie, w celu oddzielenia fazy stałej od roztworu, próbę wirowano przez 15 minut z prędkością 3800 obr/min. W otrzymanym roztworze określano stężenie manganu.

W składzie wody modelowej, poza manganem i żelazem (najczęstszymi składnikami wód podziemnych), uwzględniono kwasy humusowe, które mogą znajdować się w ujmowanych wodach podziemnych np. na skutek infiltracji wód powierzchniowych. Zastosowane w badaniach kwasy humusowe w 60% składały się z kwasów fulwowych, pozostałą część stanowiły kwasy huminowe. Znaczenie obecności, rodzaju i stężenia substancji humusowych w wodzie na formę obecnego w niej manganu wykazano m.in. w pracy [1], porównując formy manganu występujące w wodzie po dodaniu do niej kwasów humusowych, wyodrębnionych z osadów rzecznych.

Do badań laboratoryjnych zastosowano wodę destylowaną, co pozwoliło wyeliminować wpływ innych czynników podczas określania wpływu stężenia żelaza, obecności kwasów humusowych oraz odczynu wody na proces usuwania manganu. Wyniki badań zostały przedstawione w postaci wykresów zależności końcowego stężenia manganu w wodzie od obecności i stężenia każdego z wymienionych czynników oraz zestawione w tabelach od 1 do 6. W pracy nie określano wartości stężeń żelaza i kwasów humusowych, a także pH dla próbek wody po oczyszczaniu, dokonując oceny skuteczności działania mas aktywnych tylko pod kątem końcowego stężenia manganu.

2.2. Wpływ stężenia kwasów humusowych na usuwanie manganu z wody z udziałem wybranych mas aktywnych

Wyniki badań wpływu stężenia kwasów humusowych na końcowe stężenie manganu w wodzie w obecności badanych mas aktywnych przedstawiono w tabelach 1 i 2 oraz na rysunkach 1 i 2.

Tabela 1. Wpływ stężenia kwasów humusowych (KH) na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie żelaza $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, $\text{pH} = 7$

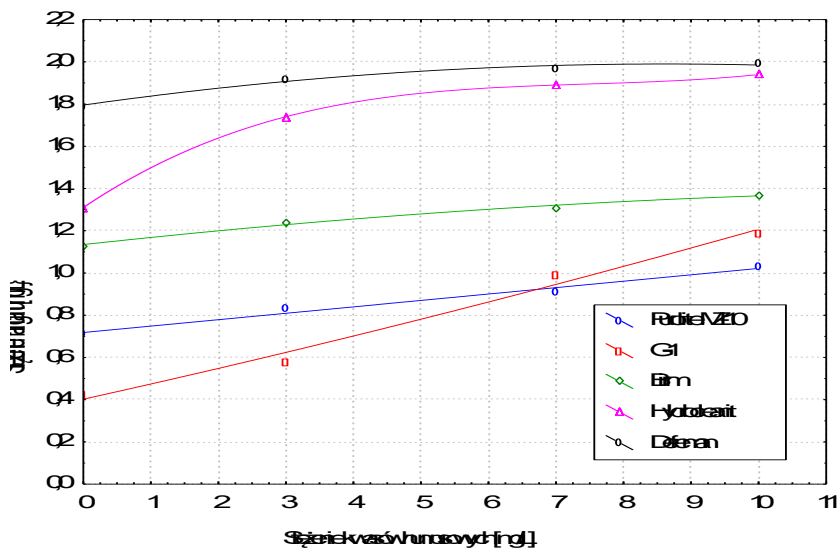
Table 1. Effect of the humic acids (KH) on manganese concentration in water. Iron concentration $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, $\text{pH} = 7$

Masa aktywna	Stężenie kwasów humusowych [mg KH/dm^3]			
	0	3	7	10
	Końcowe stężenie manganu [mg Mn/dm^3]			
Purolite MZ-10	0,71	0,83	0,91	1,03
G-1	0,42	0,58	0,99	1,19
Birm	1,13	1,24	1,31	1,37
Hydrocleanit	1,31	1,74	1,89	1,94
Defeman	1,79	1,92	1,97	1,99

Badania wykazały, że zarówno przy pH równym 7, jak i 9,5 wraz ze wzrostem stężenia kwasów humusowych w wodzie nastąpił wzrost stężenia pozostałego manganu. Takie zależności stwierdzono dla wszystkich badanych mas aktywnych.

Negatywne działanie kwasów humusowych stwierdzono m.in. dla masy Purolite MZ-10. Gdy woda o $\text{pH} = 7$ nie zawierała zanieczyszczeń organicznych, końcowe stężenie manganu wyniosło $0,71 \text{ mg Mn/dm}^3$.

Obecność w wodzie zanieczyszczeń organicznych w ilości 10 mg KH/dm³ spowodowała podwyższenie końcowego stężenia manganu do 1,03 mg Mn/dm³. Przy pH roztworu modelowego wynoszącym 9,5 różnica w wartości końcowego stężenia manganu w wodzie bez i z kwasami humusowymi była zdecydowanie większa i wyniosła 0,87 mg Mn/dm³. Podobne tendencje zaobserwowano dla masy G-1.



Rys. 1. Wpływ stężenia kwasów humusowych (KH) na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie żelaza $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, pH = 7

Fig. 1. Effect of the humic acids (KH) concentration on final manganese concentration in water. Iron concentration $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, pH = 7

W obecności masy Birm w wodzie nie zawierającej kwasów humusowych, przy pH = 9,5 stwierdzono obniżenie jego stężenia końcowego do 0,08 mg Mn/dm³, podczas gdy przy pH = 7 do 1,13 mg Mn/dm³. Przy stężeniu kwasów humusowych 7 mg/dm³ i wyższym, zarówno przy niższym, jak i wyższym pH wody, stwierdzony stopień usunięcia manganu z wody był zbliżony (przy stężeniu KH równym 7 mg KH/dm³ końcowe stężenie manganu wynosiło odpowiednio 1,31 i 1,33 mg Mn/dm³).

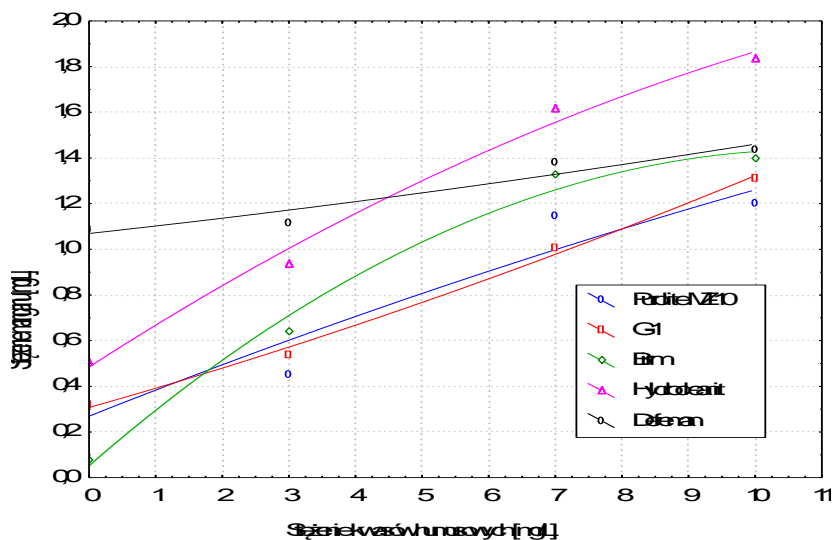
Obecność w wodzie kwasów humusowych negatywnie wpływała na usuwanie manganu również w przypadku masy Hydrocleanit. Przy pH = 7 i w obecności kwasów humusowych w ilości 10 mg KH/dm³ stężenie po-

zostałego w wodzie manganu wyniosło 1,94 mg Mn/dm³ i było o 0,63 mg Mn/dm³ wyższe niż w wodzie nie zawierającej kwasów humusowych. Przy pH = 9,5 ta różnica była dużo większa i wyniosła 1,33 mg Mn/dm³.

Tabela 2. Wpływ stężenia kwasów humusowych (KH) na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie żelaza $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, pH = 9,5

Table 2. Effect of the humic acids (KH) concentration on final manganese concentration in water. Iron concentration $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, pH = 9,5

Masa aktywna	Stężenie kwasów humusowych [mg KH/dm ³]			
	0	3	7	10
Końcowe stężenie manganu [mg Mn/dm ³]				
Purolite MZ-10	0,33	0,45	1,15	1,20
G-1	0,32	0,54	1,01	1,31
Birm	0,08	0,64	1,33	1,40
Hydrocleanit	0,51	0,94	1,62	1,84
Defeman	1,09	1,12	1,38	1,44



Rys. 2. Wpływ stężenia kwasów humusowych (KH) na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie żelaza $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, pH = 9,5

Fig. 2. Effect of the humic acids (KH) concentration on final manganese concentration in water. Iron concentration $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, pH = 9,5

Wraz ze wzrostem stężenia kwasów humusowych nastąpiło obniżenie skuteczności działania masy Defeman, zarówno przy pH = 7, jak i pH = 9,5. Należy stwierdzić, że skuteczność masy Defeman w usuwaniu manganu z wody przy pH = 7 była bardzo mała nawet wtedy, gdy woda nie była zanieczyszczona związkami organicznymi. Obecność kwasów humusowych w takiej wodzie powodowała, że proces usuwania manganu praktycznie nie zachodził.

2.3. Wpływ stężenia żelaza na usuwanie manganu z wody z udziałem badanych mas aktywnych

W następnej kolejności porównano wpływ stężenia żelaza obecnego w wodzie modelowej na efektywność jej odmanganiania przy użyciu badanych mas aktywnych. Wyniki zestawiono w tabelach 3 i 4 oraz na rysunkach 3 i 4.

Tabela 3. Wpływ stężenia żelaza na końcowe stężenie manganu w wodzie.

Stężenie kwasów humusowych KH = 10 mg KH/dm³, pH = 9,5

Table 3. Effect of the iron concentration on final manganese concentration in water. Humic acids concentration KH = 10 mg KH/dm³, pH = 9,5

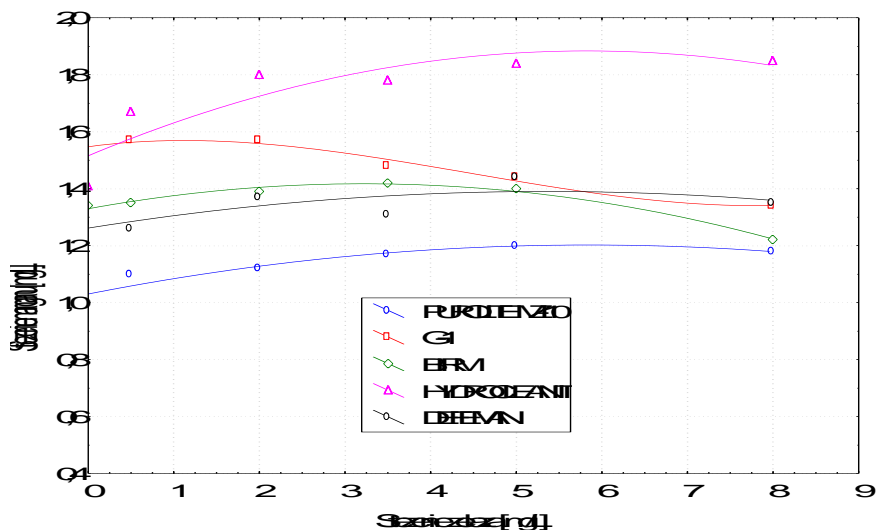
Masa aktywna	Stężenie żelaza [mg Fe/dm ³]					
	0	0,5	2	3,5	5	8
	Końcowe stężenie manganu [mg Mn/dm ³]					
Purolite MZ-10	1,00	1,10	1,12	1,17	1,20	1,18
G-1	1,54	1,57	1,57	1,48	1,44	1,38
Birm	1,34	1,35	1,39	1,42	1,40	1,22
Hydrocleanit	1,41	1,67	1,80	1,78	1,84	1,85
Defeman	1,28	1,26	1,37	1,31	1,44	1,35

Wyniki tej części badań wykazały, że w zależności od rodzaju masy aktywnej obecność żelaza w wodzie mogła pozostawać praktycznie bez wpływu na skuteczność usuwania z niej manganu, ale w niektórych przypadkach (np. dla masy G-1) ten wpływ mógł być większy – żelazo korzystnie wpływało na proces jej odmanganiania. Takie zależności stwierdzono, gdy w badanej wodzie nie były obecne kwasy humusowe. W obecności zanieczyszczeń organicznych (KH = 10 mg KH/dm³) pozytywne działanie obecnego w wodzie żelaza (także stwierdzone tylko dla niektórych badanych mas aktywnych) było wyraźnie mniejsze.

Tabela 4. Wpływ stężenia żelaza na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie kwasów humusowych KH = 0 mg KH/dm³, pH = 9,5

Table 4. Effect of the iron concentration on final manganese concentration in water. Humic acids concentration KH = 0 mg KH/dm³, pH = 9,5

Masa aktywna	Stężenie żelaza [mg Fe/dm ³]					
	0	0,5	2	3,5	5	8
	Końcowe stężenie manganu [mg Mn/dm ³]					
Purolite MZ-10	0,32	0,35	0,41	0,36	0,33	0,35
G-1	0,48	0,49	0,57	0,38	0,32	0,30
Birm	0,38	0,30	0,21	0,14	0,08	0,08
Hydrocleanit	0,62	0,67	0,60	0,59	0,51	0,53
Defeman	1,15	1,21	1,14	1,17	1,09	1,15

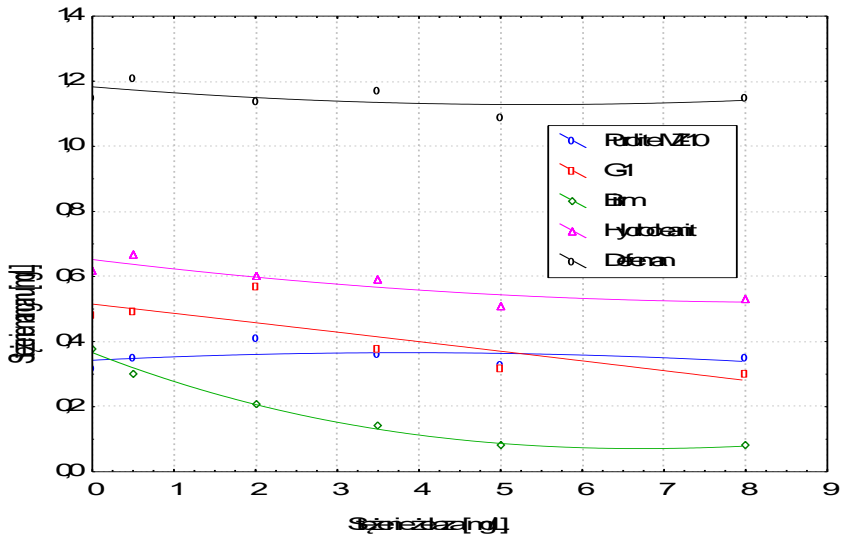


Rys. 3. Wpływ stężenia żelaza na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie kwasów humusowych KH = 10 mg KH/dm³, pH = 9,5

Fig. 3. Effect of the iron concentration on final manganese concentration in water. Humic acids concentration KH = 10 mg KH/dm³, pH = 9,5

Analizując wpływ obecności żelaza w wodzie na skuteczność usuwania manganu w obecności masy Purolite MZ-10 należy stwierdzić, że żelazo nie wpływało istotnie na proces zarówno bez, jak i w obecności kwasów humusowych. Przy stężeniu żelaza od 0 do 8 mg Fe/dm³ koń-

cowe stężenie manganu utrzymywało się praktycznie na niezmiennym poziomie. Dodatkowo, w całym analizowanym zakresie stężeń żelaza, stwierdzono znaczne obniżenie skuteczności usuwania manganu po dodaniu do wody kwasów humusowych.



Rys. 4. Wpływ stężenia żelaza na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie kwasów humusowych KH = 0 mg KH/dm³, pH = 9,5
Fig. 4. Effect of the iron concentration on final manganese concentration in water. Humic acids concentration KH = 0 mg KH/dm³, pH = 9,5

W przypadku masy G-1 obecność żelaza w niewielkim stężeniu (do 2 mg Fe/L) obniżała skuteczność jej odmanganiania zarówno w wodzie bez, jak i z kwasami humusowymi. Na przykład woda bez kwasów humusowych i bez żelaza zawierała po procesie odmanganiania 0,48 mg Mn/dm³ pozostałego manganu. Jednak dalszy wzrost stężenia żelaza wpłynął pozytywnie na skuteczność odmanganiania wody zarówno zanieczyszczonej kwasami humusowymi, jak i wody nie zawierającej tych kwasów.

Wyniki badań skuteczności odmanganiania wody w obecności masy aktywnej Birm wykazały, że w badanym zakresie stężeń żelaza, tj. od 0 do 8 mg Fe/dm³, jego wpływ na proces usuwania manganu z wody zawierającej kwasy humusowe w ilości 10 mg KH/dm³ był niewielki.

Dla masy Hydrocleanit wpływ żelaza był istotniejszy wtedy, gdy w wodzie obecne były kwasy humusowe. Wówczas ze zwiększaniem się stężenia żelaza równocześnie nastąpiło pogorszenie się efektywności procesu jej odmanganiania. Na przykład, gdy w obecności kwasów humusowych w wodzie stężenie żelaza wynosiło 8 mg Fe/dm^3 , stężenie manganu pozostałego wzrosło z $1,41 \text{ mg Mn/dm}^3$ do $1,85 \text{ mg Mn/dm}^3$.

Wyniki badań usuwania manganu w obecności masy Defeman wykazały, że wpływ żelaza nie był dla tego procesu istotny zarówno w wodzie pozbawionej kwasów humusowych, jak i zawierającej je w ilości 10 mg KH/dm^3 . Na przykład, w wodzie bez kwasów humusowych końcowe stężenie manganu wyniosło $1,15 \text{ mg Mn/dm}^3$ zarówno wtedy, gdy w wodzie nie było żelaza, jak i wtedy, gdy jego stężenie było równe 8 mg Fe/dm^3 .

2.4. Wpływ wartości pH na usuwanie manganu z wody nie zawierającej kwasów humusowych i w obecności mas aktywnych

W tabeli 5 i na rysunku 5 przedstawiono wpływ pH na końcowe stężenie manganu, uzyskane dla roztworów modelowych, zawierających badane masy aktywne i pozbawionych kwasów humusowych.

Tabela 5. Wpływ pH na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie żelaza $C_{\text{Fe}} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, Stężenie kwasów humusowych $\text{KH} = 0 \text{ mg KH/dm}^3$

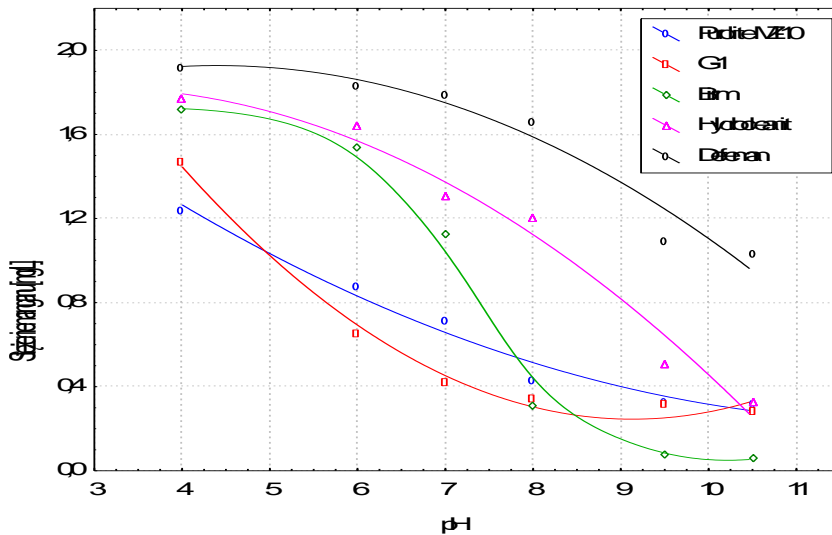
Table 5. Effect of pH level on final manganese concentration in water. Iron concentration $C_{\text{Fe}} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, Humic acids concentration $\text{KH} = 0 \text{ mg KH/dm}^3$

Masa aktywna	pH					
	4	6	7	8	9,5	10,5
Końcowe stężenie manganu [mg Mn/dm^3]						
Purolite MZ-10	1,24	0,88	0,71	0,43	0,33	0,32
G-1	1,47	0,65	0,42	0,34	0,32	0,28
Birm	1,72	1,54	1,13	0,31	0,08	0,06
Hydrocleanit	1,77	1,64	1,31	1,20	0,51	0,33
Defeman	1,92	1,83	1,79	1,66	1,09	1,03

Wyniki badań wykazały, że w przypadku każdej z badanych mas wraz ze wzrostem pH wody malało końcowe stężenie manganu. Najlepsze wyniki uzyskano w odczynie alkalicznym. Odmanganianie wody, charak-

teryzującej się odczynem typowym dla wód podziemnych ($\text{pH} = 7$) przebiegało najskuteczniej w obecności mas G-1 oraz Purolite MZ-10.

Skuteczność odmanganiania wody w obecności każdej z pozostałych badanych mas aktywnych (Birm, Hydrocleanit, Defeman) jest niewielka zarówno w wodzie o odczynie kwaśnym, jak i obojętnym.



Rys. 5. Wpływ pH wody na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie żelaza $C_{\text{Fe}} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, stężenie kwasów humusowych $\text{KH} = 0 \text{ mg KH/dm}^3$
Fig. 5. Effect of pH level on final manganese concentration in water. Iron concentration $C_{\text{Fe}} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, humic acids concentration $\text{KH} = 0 \text{ mg KH/dm}^3$

2.5. Wpływ wartości pH na usuwanie manganu z wody zawierającej kwasy humusowe i w obecności mas aktywnych

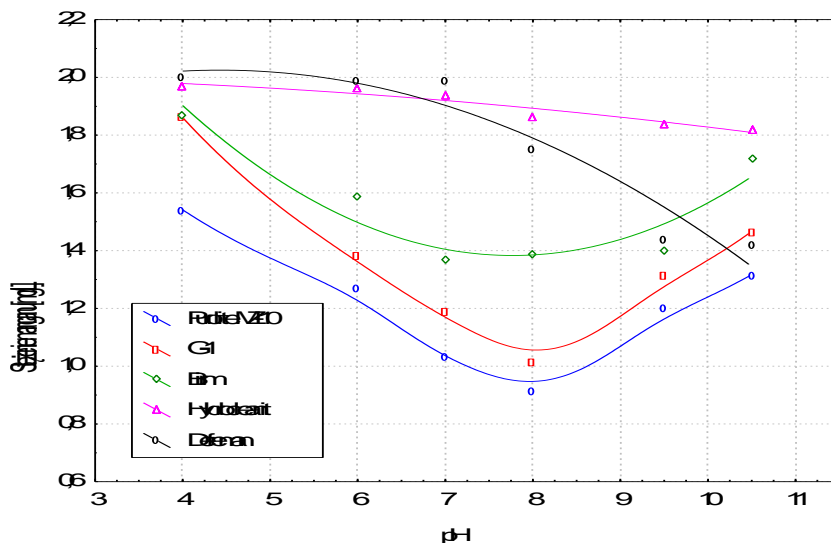
Wpływ pH na końcowe stężenie manganu w wodzie zawierającej kwasy humusowe w ilości 10 mg KH/dm^3 i w obecności badanych mas aktywnych przedstawiono w tabeli 6 oraz na rysunku 6.

Porównując kształt krzywych, zamieszczonych na rys. 6, można zauważyć, że dla mas Purolite MZ-10 i G-1 wartość odczynu wody miała istotny wpływ na skuteczność jej odmanganiania. Optymalne pH dla procesu usuwania manganu dla wyżej wymienionych mas wyniosło 8. Podobne zależności uzyskano dla masy Birm, choć w jej przypadku najniższe końcowe stężenie manganu odnotowano przy $\text{pH} = 7$ (ale niewiele wyższe przy $\text{pH} = 8$).

Tabela 6. Wpływ pH na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie żelaza $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, stężenie kwasów humusowych $KH = 10 \text{ mg KH/dm}^3$

Table 6. Effect of pH level on final manganese concentration in water. Iron concentration $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, humic acids concentration $KH = 10 \text{ mg KH/dm}^3$

Masa aktywna	pH					
	4	6	7	8	9,5	10,5
	Końcowe stężenie manganu [mg Mn/dm^3]					
Purolite MZ-10	1,54	1,27	1,03	0,91	1,20	1,31
G-1	1,86	1,38	1,19	1,01	1,31	1,46
Birm	1,87	1,59	1,37	1,39	1,40	1,72
Hydrocleanit	1,97	1,96	1,94	1,86	1,84	1,82
Defeman	2,00	1,99	1,99	1,75	1,44	1,42



Rys. 6. Wpływ pH wody na końcowe stężenie manganu w wodzie. Stężenie żelaza $C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, Stężenie kwasów humusowych $KH = 10 \text{ mg KH/dm}^3$

Fig. 6. Effect of pH level on final manganese concentration in water.

$C_{Fe} = 5 \text{ mg Fe/dm}^3$, $KH = \text{mg KH/dm}^3$

W obecności kwasów humusowych i masy aktywnej Hydrocleanit (w ilości 10 mg KH/dm^3) wpływ pH wody był mało istotny dla procesu odmanganiania wody – zmiana pH z 4 do 10,5 spowodowała obniżenie końcowego stężenia manganu z $1,97$ do $1,82 \text{ mg Mn/dm}^3$. Należy stwier-

dzić, że odmanganianie wody zanieczyszczonej związkami organicznymi w obecności masy aktywnej Hydrocleanit było nieskuteczne.

Skuteczność usuwania manganu z wody, zanieczyszczonej kwasami organicznymi i w obecności masy aktywnej Defeman przy obojętnym i kwaśnym odczynie wody była bardzo niska, a poniżej $\text{pH} = 8$ usuwanie manganu z takiej wody praktycznie nie zachodziło. W odczynie alkalicznym skuteczność odmanganiania wody z użyciem masy Defeman była większa, przy równoczesnym obserwowanym negatywnym wpływie na ten proces kwasów humusowych.

3. Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania jednoznacznie wykazały, że skuteczność procesu odmanganiania wody w obecności mas aktywnych zależy m.in. od parametrów jakościowych uzdatnianej wody. W zależności od występowania w wodzie innych składników usuwanie z wody manganu może być mniej lub bardziej efektywne.

Wyniki badań wykazały, że kwasy humusowe wpływają negatywnie na proces usuwania manganu z wody w obecności każdej z badanych mas aktywnych. Porównując krzywe, wykreślone dla mas aktywnych na rysunkach 1 i 2, można stwierdzić, że najskuteczniejszymi masami były Purolite MZ-10 oraz G-1. Dla tych mas, w analizowanym zakresie stężeń kwasów humusowych, zarówno przy pH równym 7, jak i 9,5, otrzymano najniższe stężenia manganu w wodzie po procesie jej odmanganiania.

Bardzo istotnym czynnikiem w przebiegu procesu odmanganiania wody był jej odczyn. W wodzie nie zawierającej kwasów humusowych skuteczność usuwania manganu w obecności badanych mas aktywnych rosła wraz ze wzrostem pH wody. W szczególności odmanganianie wody charakteryzującej się typowym pH dla wód podziemnych (7 pH) przebiegało najskuteczniej w obecności mas G-1 oraz Purolite MZ-10. Inaczej jest w przypadku pozostałych badanych mas aktywnych (Birm, Hydrocleanit, Defeman), których skuteczność w odczynie obojętnym jest niewielka. Największy wpływ pH wody na skuteczność jej odmanganiania stwierdzono dla masy Birm. O ile przy $\text{pH} \leq 7$ skuteczność usuwania manganu przy użyciu danej masy była niewielka, to w odczynie alkalicznym bardzo wysoka (końcowe stężenie manganu poniżej $0,1 \text{ mg Mn/dm}^3$). Najmniej

skuteczną masą aktywną był Defeman. W całym badanym zakresie pH stężenie manganu pozostałego przekraczało 1 mg Mn/dm^3 .

Oceniając wpływ pH na końcowe stężenie manganu w roztworze modelowym, zawierającym kwasy humusowe, można zauważyć, że dla mas Purolite MZ-10, G-1 oraz Birm optymalne pH dla procesu usuwania manganu wynosi $\text{pH} = 8$. Skuteczność masy Defeman rośnie ze wzrostem pH wody. Masa Hydrocleanit jest mało skuteczna w całym badanym zakresie pH, choć alkalizacja wody poprawia efektywność odmanganiania przy zastosowaniu danej masy.

Uzupełniając zależności, otrzymane w tej części badań należy stwierdzić, że negatywny wpływ odczynu na skuteczność usuwania manganu z wody zawierającej kwasy humusowe (odnotowany dla mas Purolite MZ-10, G-1 oraz Birm) mógł wynikać z budowy chemicznej kwasów humusowych oraz ich rozpuszczalności, która rosła wraz ze wzrostem pH wody. Wyższa aktywność kwasów humusowych w odczynie alkalicznym związana była z dysocjacją grup karboksylowych i fenolowych. W takim przypadku kwasy humusowe łatwiej wchodziły w połączenia kompleksowe z obecnym w wodzie manganem, utrudniając jego usunięcie z wody.

Wpływ obecności żelaza w wodzie na skuteczność usuwania z niej manganu nie jest tak jednoznaczny. Istotne tu są m. in. stężenie oraz forma, w jakiej żelazo występuje w wodzie [6]. Masy Purolite MZ-10 oraz Defeman w obecności żelaza nie wykazywały istotnej zmiany skuteczności działania. W niedużym stopniu pozytywne działanie obecnego w wodzie żelaza stwierdzono (dla niektórych mas aktywnych) przy wyższym odczynie wody ($\text{pH} = 9,5$). Należy dodać, że wpływ obecności związków żelaza w wodzie na proces jej odmanganiania zależy między innymi od formy, w jakiej te związki występują w wodzie. Negatywny wpływ obecności żelaza występuje wtedy, gdy w odmanganianej wodzie jest ono obecne w postaci rozpuszczonej (jony dwuwartościowe). Wtedy utlenianie manganu zachodzi dopiero po utlenieniu jonów żelaza. Wynika to z niższego potencjału redoks dla układu $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ niż dla układu $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$. Jednak w przypadku, gdy żelazo występuje w wodzie w postaci wodorotlenków, a więc już w postaci nierozpuszczalnej, może ono stanowić dodatkową powierzchnię, na której adsorbować się będą (utleniane przecież w drugiej kolejności) jony manganu [6]. Opisany powyżej mechanizm korzystnego oddziaływania obecnego w wodzie żelaza na

proces odmanganiania wody mógł mieć miejsce w przypadku roztworu modelowego, zawierającego masę aktywną G-1. W obecności tej masy, zarówno przy pH = 7, jak i pH = 9,5, wzrost stężenia żelaza w wodzie skutkowało obniżaniem się końcowego stężenia manganu.

Zaprezentowane wyniki badań procesu usuwania manganu w obecności mas aktywnych jednoznacznie wskazują na potrzebę ich kontynuacji oraz weryfikacji w warunkach dynamicznych. Takie działania będą podjęte.

Literatura

1. **Erk M., Musani L., Raspor B.:** *The interactions of Mn with Humic. Acids in freshwater systems.* Water Research. Nr 6 Tom 32, 1753–1758 (1998).
2. **Granops M.:** *Wysokosprawne metody usuwania żelaza i manganu z wody w stacjach wodociągowych.* Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska. Nr 2(32) Tom 14, 153–160 (2005).
3. **Jeż-Walkowiak J., Dymaczewski Z., Sozański M.:** *Parametry technologiczne procesu filtracji pospiesznej wód podziemnych przez złoża oksydacyjne i chemicznie nieaktywne.* Inżynieria Ekologiczna. Nr 26, 112–121 (2011).
4. **Juraszka B., Braun S.:** *Praktyczne aspekty eksploatacji stacji uzdatniania wody na przykładzie SUW Wierzchowo.* Rocznik Ochrony Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 973–988 (2011).
5. **Kim J., Jung S.:** *Soluble manganese removal by porous media filtration.* Environmental Technology. Nr 12 Tom 29, 1265–1273 (2008).
6. **Nawrocki J.:** *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne.* PWN Warszawa, 2010.
7. **Nowak R., Anielak A.M.:** *Influence of filtration bed building on microorganisms development from Siderrocapsaceae family in the process of manganese and iron removal from water.* Environment Protection Engineering. Nr 3 Tom 28 (2002).
8. **Ormanci T., Turkoglu Demirkol G., Aydin I., Tufekci N.:** *An experimental study on manganese(II) removal with manganese dioxide recycling.* Desalination and Water Treatment. DOI:10.1080/19443994.2012.734731 (2012).
9. **Piispanen J.K., Sallanko J.T.:** *Mn(II) removal from groundwater with manganese oxide-coated filter media.* Journal of Environmental Science and Health. Nr 13 Tom 45, 1732–1740 (2010).

Influence of the Selected Components of Treated Water on the Effectiveness of Manganese Removal in the Presence of the Active Masses

Abstract

This paper presents the results of research the process of manganese removal from water involving five selected active masses, different in physical and chemical structure. Attempt was made to determine the effect of selected factors (humic acids and iron concentration, pH level) on the efficiency of manganese removal from water in the presence of the active masses.

The studies clearly showed that the efficiency of the process of manganese removal from water in the presence of active masses depends inter alia on quality parameters of the treated water. Depending on the presence of other constituents in water, removal of manganese from water may be more or less effective. The results showed that humic acids have a negative impact on the removal of manganese from water in the presence of each of the examined active masses. A very important factor in the process of manganese removal from water was its pH. In the water containing no humic acids removal efficiency of manganese in the presence of examined active masses increased with increasing pH. In particular, manganese removal of water characterized by typical groundwater pH (pH 7) proceeded most efficiently in the presence of masses G-1 and Purolite MZ-10. On the opposite other examined active masses (Birm, Hydrocleanit, Defeman) showed a low effectiveness at neutral pH. The biggest impact of pH of water on the effectiveness of manganese removal was noticed for Birm mass. Results of this part of the showed that the negative effect of pH on the effectiveness of manganese removal from water containing humic acids (recorded for the masses Purolite MZ-10, G-1 and Birm) may have resulted from the chemical structure of humic acids and their solubility, which increased with increasing pH of water. Effect of the presence of iron in the water on the effectiveness of removal of manganese is not so clear. The negative impact of the presence of iron occurs when in the treated water it is present in dissolved form (divalent ions). Then oxidation of manganese ions takes place only after the oxidation of iron ions.

Presented results of studies the process of manganese removal in the presence of active masses clearly indicate the need of continuation and verification under dynamic conditions.