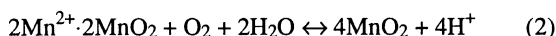
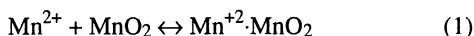


Marian Błażejowski, Agnieszka Kosmala

Skuteczność odmanganiania wód o wysokiej twardości

Usuwanie związków manganu z wody na złożu filtracyjnym pokrytym tlenkami manganu(IV) odbywa się na drodze adsorpcji i katalitycznego utleniania. Powstający produkt przejściowy – Mn(III) – jest następnie utleniany do postaci Mn(IV), odpowiadającej stanowi wyjściowemu [1]. Prawdopodobny przebieg tych reakcji opisują równania:



Zaadsorbowane zgodnie z reakcją (1) jony Mn(II), w zależności od pH wody, mogą ulegać desorpcji. Jony Mn(II) zaadsorbowane przy pH=8,0 mogą ulegać 95% desorpcji po obniżeniu pH wody do 2,5, natomiast po adsorpcji przy pH=8,5+9,0 desorpcji ulegało 75% Mn(II). Jednocześnie zmiana barwy warstwy adsorpcyjnej z pomarańczowej na brązową wskazywała na tworzenie się związków manganu(III) [2]. Biorąc pod uwagę desorpcję jonów manganu(II) można hipotetycznie założyć możliwość ich częściowej wymiany na jony wapnia w wypadku uzdatniania wód bardzo twardych, co z kolei utrudniałoby usuwanie manganu z wody.

Wody podziemne ujmowane z utworów IV-rzędowych często charakteryzują się wysoką twardością, co sprawia trudności w ich uzdatnianiu. W niniejszej pracy przeprowadzono ocenę wpływu wysokiej twardości wody na przebieg jej odmanganiania w skali laboratoryjnej i w układzie technicznym.

Metodyka badań

Laboratoryjny model filtru pospiesznego stanowiła rura z polimetakrylanu metylu o średnicy 80 mm i wysokości 1,5 m. Na siatkowym drenażu uformowano warstwę (1,0 m) uaktywnionego związkami manganu złoża filtracyjnego, pobranego z filtrów pospiesznych zakładu uzdatniania wody w Poznaniu. W ścianie rury w otworach nad złożem oraz na głębokościach 0,20 m, 0,35 m, 0,60 m, 0,80 m i 1,0 m umieszczono igły iniekcyjne służące do poboru próbek wody. Prędkość filtracji wynosiła 5,0+5,2 m/h. Na złożu filtracyjne podawano ze zbiornika stale napowietrzaną wodę wodociągową, do której dodano proporcjonalnie do natężenia przepływu roztwory azotanu wapnia oraz siarczanu manganu(II), modelując w ten sposób założoną twardość wody i zawartość związków manganu. Woda po napowietrzeniu charakteryzowała się pH=7,8.

Badania laboratoryjne przeprowadzono w 5 seriach, w których twardość ogólną wody zmieniano w granicach 300+960 gCaCO₃/m³, przy czym twardość węglanowa wody wodociągowej zmieniała się w trakcie badań w granicach 190+230 gCaCO₃/m³. Stężenie manganu w roztworze modelowym wynosiło 1,7+3,7 gMn/m³.

Cykle filtracyjne trwały 6 godz. Próbkę wody do analiz pobrano po jednej, dwóch i trzech godzinach filtracji, przedłużając cykl filtracyjny do 6 godz. w celu zachowania stałej aktywności złoża filtracyjnego. Po zakończeniu każdego cyklu filtracyjnego złożo filtracyjne wypłukano wodą wodociągową z intensywnością zapewniającą 30% ekspansję złoża.

Pobrane próbki wody przesączono przez średnie sączki w celu usunięcia ewentualnych zawiesin związków manganu wymytych ze złoża.

Badania w skali technicznej przeprowadzono na stacji uzdatniania wody w Pępowie, która wykorzystuje przemiennie dwie studnie ujmujące wodę z utworów czwartorzędowych (tab. 1).

Tabela 1. Wybrane wskaźniki jakości wody

Wskaźnik, jednostka	Studnia nr 1		Studnia nr 2	
	26-06 1976	29-10 2002	12-09 2002	21-11 2002
pH,–	7,0	6,8	7,0	6,8
Zasadowość og., gCaCO ₃ /m ³	450	420	345	360
Twardość ogólna, gCaCO ₃ /m ³	693	630	511	476
Żelazo ogólne, gFe/m ³	6,0	3,5	5,6	–
Mangan, gMn/m ³	0,45	0,45	0,58	–

Proces uzdatniania wody odbywał się dwustopniowo. Wodę po napowietrzeniu poddawano odżelazieniu w filtrze piaskowym, a następnie odmanganieniu w dwóch pracujących szeregowo filtrach zawierających złożo o właściwościach utleniających. Po filtrach wodę kierowano do zbiornika wody czystej, z którego pompy II^o podawały ją do sieci wodociągowej. Filtry były płukane wodą i powietrzem.

Kontrolę procesu w skali modelowej przeprowadzono oznaczając następujące wskaźniki jakości wody: pH, zasadowość, twardość ogólna oraz stężenie manganu. W badaniach na stacji uzdatniania wody w Pępowie oznaczono dodatkowo stężenie związków żelaza.

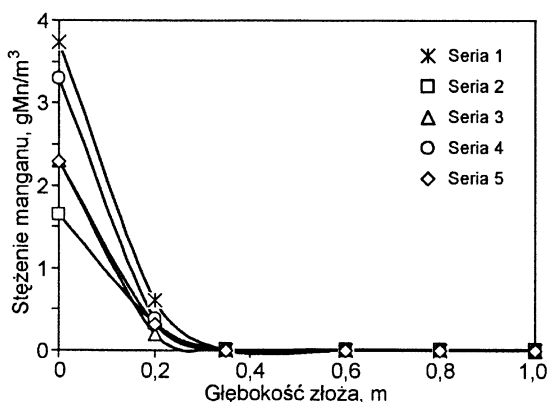
Wyniki badań

Usuwanie manganu w warunkach laboratoryjnych

Wyniki analiz wody z poszczególnych serii badawczych przedstawiono w tabeli 2 i na rysunku 1.

Tabela 2. Skuteczność usuwania związków manganu z wody w warunkach laboratoryjnych

Seria	Twardość, gCaCO ₃ /m ³		Głębokość złoza, m					
			0,0	0,2	0,3	0,6	0,8	1,0
	ogólna	węglanowa	stężenie manganu, gMn/m ³					
1	300	190	3,74	0,61	0,00	0,00	0,00	0,00
2	655	190	1,65	0,33	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
3	552	190	2,30	0,20	0,01	0,01	0,01	–
4	820	220	3,29	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00
5	960	230	2,28	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00



Ry. 1. Skuteczność usuwania związków manganu z wody w warunkach laboratoryjnych

Otrzymane rezultaty pozwalają sądzić, że twardość ogólna wody w granicach 300+960 gCaCO₃/m³, w której udział twardości węglanowej wyniósł 190+230 gCaCO₃/m³, nie wpływała na efektywność usuwania manganu na pracującym złożu filtracyjnym. Woda na głębokości 0,35 m, niezależnie od początkowego stężenia związków manganu w zakresie 1,63+3,74 gMn/m³, była całkowicie pozbawiona manganu lub jego stężenie nie przekraczało 0,01 gMn/m³. Stąd można wnosić, że jony wapnia nie były konkurencyjne w procesie adsorpcji jonów manganu w złożu filtracyjnym i nie miały wpływu na ich dalsze katalityczne utlenianie.

Usuwanie manganu w skali technicznej

Wskaźniki jakości wody ujmowanej w Pępowie (tab. 1) wskazywały przede wszystkim na konieczność usunięcia z niej związków żelaza i manganu. Ze względu na wysoką twardość wody należało wyeliminować z eksploatacji studnię nr 2, lecz zakład korzystał z obu studni. Proces uzdatniania wody początkowo obejmował napowietrzanie zamknięte i dwustopniową filtrację pospieszną przez złoże utleniające. Po uruchomieniu stacji uzdatniania jakość wody – z wyjątkiem twardości ogólnej – odpowiadała standardom jakości wody do picia. Po upływie roku stopniowo ustało usuwanie manganu z wody, a następnie w wodzie pojawiło się żelazo w postaci brunatnych zawiesin, co wskazywało na obecność wodorotlenku żelaza(III). Przyjmując, że przyczyną tego zjawiska było wysokie stężenie związków żelaza w ujmowanej wodzie, zainstalowano dodatkowy filtr piaskowy, spełniający rolę odżelaziacza, oraz wymieniono nieaktywne złoże utleniające w dotychczas eksploatowanych filtrach, które odąd miały służyć tylko do usuwania związków manganu z wody.

Użytkownik, obawiając się powtórnego zniszczenia złóż utleniających, zaproponował przeprowadzenie badań mających na celu wyjaśnienie zjawiska dezaktywacji złoza

filtracyjnego oraz pojawiania się w wodzie po filtrach utleniających form żelaza. Opierając się na wynikach badań laboratoryjnych, które wykazały, że nawet bardzo wysokie stężenia jonów wapnia nie hamowały procesu odmanganiania założono, że przyczyną braku aktywności złoza utleniającego, oprócz wysokiej zawartości żelaza w wodzie, mogło być wytrącenie na jego ziarnach węglanu wapnia. Przypuszczenie to w istotnym stopniu potwierdziły wartości indeksów stabilności wody wg Langeliera (IL) i Ryznara (IR), obliczone w opierciu o analizy próbek wody z 29-10-02 i 21-11-02 (tab. 3).

Tabela 3. Wskaźniki stabilności wody

Wskaźnik	Studnia nr 1	Studnia nr 2
Indeks Langeliera (IL)	0,66	0,52
Indeks Ryznara (IR)	5,48	5,76
pH _s , –	6,80	6,80
pH _s , –	6,14	6,28

Odczyn wody w obu studniach był bliski obojętnego (pH=6,8), zasadowość wody ze studni nr 1 wynosiła 420 gCaCO₃/m³, a ze studni nr 2 – 360 gCaCO₃/m³. Dodatkowo wartości indeksów Langeliera i niższe od 6 wartości indeksu Ryznara wskazywały, że wody z obu studni miały tendencje do wytrącania węglanu wapnia. W celu sprawdzenia możliwości wytrącania węglanu wapnia w złożu filtrów przeprowadzono badania zmian twardości i zasadowości wody po pierwszym i drugim stopniu filtracji podczas eksploatacji obu studni. Wyniki analiz próbek wody pobranych po 24 godz. i 48 godz. eksploatacji przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zmiany zasadowości i twardości wody podczas filtracji

Czas pracy h	Zasadowość gCaCO ₃ /m ³		Twardość ogólna gCaCO ₃ /m ³		Nr studni
	po I ^o	po II ^o	po I ^o	po II ^o	
24	420	400	636	560	1
48	370	370	475	479	2

Równocześnie w pobranych próbkach wody oznaczono stężenia związków żelaza i manganu. Po pierwszym stopniu filtracji woda była pozbawiona żelaza, natomiast mangan był całkowicie usuwany w złożu utleniającym w drugim stopniu filtracji. Analiza zasadowości i twardości wody wskazała na wyraźne obniżenie wartości tych wskaźników po drugim stopniu filtracji, w 24 godz. cyklu podczas uzdatniania wody czerpanej ze studni nr 1. Zmiany te pozwoliły sądzić o wytrącaniu węglanu wapnia w złożu utleniającym, co mogło przyczynić się do stopniowej utraty jego aktywności. W 48 godz. cyklu, gdy filtracji poddano wodę ze studni nr 2, po drugim stopniu filtracji jej zasadowość nie uległa zmianie. To z kolei można było uznać za potwierdzenie, że brak aktywności złoza

Tabela 5. Wybrane wskaźniki jakości wody ze studni nr 2 po poszczególnych etapach uzdatniania

Woda	Czas eksploatacji d	Zasadowość og. gCaCO ₃ /m ³	Twardość ogólna gCaCO ₃ /m ³	pH	Żelazo ogólne gFe/m ³	Mangan gMn/m ³
Surowa	150	375	414	6,7	2,4	0,64
	250	380	420	–	2,6	0,62
Po I ^o filtracji	150	370	400	6,8	–	–
	250	370	405	–	0,0	0,60
Po II ^o filtracji	150	370	393	–	0,2	0,00
	250	370	395	–	0,0	0,00

utleniającego przed zainstalowaniem dodatkowego filtru odżelaziającego spowodowały nie tylko wysokie stężenia żelaza w wodzie, ale również wytrącanie węglanu wapnia zachodzące w złożu podczas czerpania wody ze studni nr 1.

Biorąc to pod uwagę, zaproponowano wyłączenie z eksploatacji studni nr 1, w której woda charakteryzowała się wyższą twardością ogólną (i węglanową) oraz korzystanie wyłącznie z wody ujmowanej ze studni nr 2, o niższej twardości węglanowej. Badania przeprowadzone po 5 i 8 miesiącach eksploatacji stacji uzdatniania wody (tab. 5) wykazały, że zastosowane ograniczenia zapewniły skuteczną ochronę złoża utleniającego przed węglanem wapnia. Zasadowość wody uległa bowiem zmianie po pierwszym stopniu filtracji, ale nie zmieniła się już po drugim stopniu. Niewielkie zmiany twardości ogólnej wody po pierwszym i drugim stopniu filtracji były natomiast efektem usuwania związków żelaza i manganu.

Wnioski

♦ Twardość ogólna wody w zakresie 300–960 gCaCO₃/m³, przy stosunkowo niskiej zasadowości, nie miała wpływu na skuteczność usuwania związków manganu z wody.

♦ Jony wapnia nie hamowały adsorpcji jonów Mn(II) na powierzchni wodorotlenków manganu Mn(IV), co umożliwiło ich dalsze skuteczne utlenienie w złożu filtracyjnym.

♦ W wypadku wysokiej twardości węglanowej wody proces adsorpcji jonów Mn(II) może ulec zahamowaniu, gdy woda straci stabilność i zaczyna się z niej wytrącać węglan wapnia. Odkładając się na powierzchni złoża utleniającego stopniowo je blokuje, co uniemożliwia adsorpcję jonów Mn(II) i dalsze ich utlenianie.

W artykule wykorzystano wyniki badań własnych przeprowadzonych w ramach tematów IK 1-13/587 BW/2002 oraz IK 1-13/616 BW/2003.

LITERATURA

1. J. J. MORGAN: Chemical Equilibria and Kinetic Properties of Manganese in Natural Waters, in: Principles and Applications in Water Chemistry. John Wiley & Sons Inc., New York 1967.
2. A. LLOYD, R. GRZEŚKOWIAK, J. MEDHAM: The removal of manganese in water treatment clarification processes. Water Res., 1983, Vol. 17, No. 11, pp. 1517–1523.

Błazejewski, M., Kosmala, A. Influence of High Water Hardness on the Efficiency of Manganese Removal. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 4, pp. 39–41.

Abstract: Laboratory and full-scale investigations were carried out using a model of a rapid filter and a ripened sand bed, respectively. The influence of water hardness (300 to 960 gCaCO₃/m³) and alkalinity (190 to 230 gCaCO₃/m³) on the efficiency of manganese removal, at a manganese concentration ranging between 1.7 and 3.7 gMn/m³, was examined under laboratory conditions at a filtration rate of 5 m/h. Full-scale experiments were performed at the Water Treatment Plant of Pępowo, with groundwater samples of a high iron and manganese content, a total hardness of 650 gCaCO₃/m³, a maximum alkalinity of 420 gCaCO₃/m³, and pH varying from 6.8 to 7.0. Laboratory investigations revealed that, in the tested range of manganese concentration,

total hardness did not affect the efficiency of manganese removal at pH 7.8. Under full-scale conditions, involving two-stage filtration via oxidation filter beds, the carbohydrate-calcium equilibrium was disturbed due to the aeration of the high-hardness water under treatment. Calcium carbonate precipitated in the bed, thus clogging the surface of the oxidation filter bed. In the first year of operation, the removal of both manganese and iron was effective. Later, the manganese removal effect decreased continually and disappeared, and iron was detected in the treated water. To eliminate these adverse effect, a two-stage water filtration system was installed, where iron removal (following aeration) is achieved with a sand filter bed (first stage), and manganese is efficiently removed with the oxidation filter bed (second stage).

Keywords: Manganese removal, carbohydrate hardness, water stability.