

JADWIGA KALETA\*, DOROTA PAPCIAK\*, ALICJA PUSZKAREWICZ\*

## Naturalne i modyfikowane minerały w uzdatnianiu wód podziemnych

### Wprowadzenie

Wody podziemne uważane są powszechnie za doskonały surowiec do zaopatrzenia w wodę ludności. Nowelizacja polskich przepisów dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007, Dz.U. 2007, nr 61, poz. 417) zaostrożająca poziom dopuszczalnej zawartości żelaza i manganu odpowiednio do wartości  $0,2 \text{ mgFe/dm}^3$  i  $0,05 \text{ mgMn/dm}^3$  oraz amoniaku do  $0,5 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$  przyczyniła się jednak do kłopotów technologicznych na wielu stacjach uzdatniania tych wód (Kaleta i in. 2007 b).

Technologia uzdatniania większości wód podziemnych jest prosta. Występujące najczęściej w tych wodach żelazo z reguły nie stwarza dużych problemów i daje się łatwo usunąć w tradycyjnych układach napowietrzania i filtracji (Berbenni i in. 2000). Sprawa komplikuje się, gdy oprócz żelaza występują również inne domieszki, takie jak mangan i/lub azot amonowy. Pomimo wieloletnich badań problem skutecznego oczyszczania wód podziemnych z ponadnormatywnymi zawartościami żelaza, manganu i azotu amonowego jest nadal aktualny. Poszukuje się ciągle nowych, skutecznych i ekonomicznych metod usuwania tych zanieczyszczeń z wody (Gouzinis i in. 1998; Kaleta, Puszkarewicz 2005a, b).

W celu zintensyfikowania procesu utlenienia żelaza i manganu coraz częściej wprowadza się dodatkowo lub alternatywnie chemiczne utlenianie za pomocą chloru, dwutlenku chloru, nadmanganianu potasu lub ozonu. Utleniaczem najbezpieczniejszym i najczęściej stosowanym w praktyce jest nadmanganian potasu ( $\text{KMnO}_4$ ), który dawkuje się do wody przed

---

\* Dr inż., Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Rzeszowska, e-mail: jkaleta@prz.edu.pl

filtrami, lub który używany jest do okresowego uaktywniania złóż piaskowych (Martin i in. 1995; Puzkarewicz, Kaleta 2006 a, b).

Skutecznym procesem odżelaziania i odmanganiania wody okazała się filtracja przez masy chemicznie aktywne. Wśród złóż oksydacyjnych wyróżnia się złoża będące naturalnymi rudami manganowymi (złoża braunsztynowe), zawierające w zależności od pochodzenia od 60 do 95%  $MnO_2$  (masy: G-1, Filox, Pyrolox, Defeman) i złoża o ziarnach pokrywanych powłokami dwutlenku manganu ( $MnO_2$ ) w trakcie uaktywniania za pomocą  $KMnO_4$  (masa MZ-10 i klinoptylolit). Technologia z użyciem mas katalitycznych umożliwia wysokoefektywne usuwanie żelaza i manganu oraz w pewnym stopniu amoniaku (Kaleta 2007; Puzkarewicz, Kaleta 2004; Kaleta i in. 2007 b).

Związki żelaza i manganu, amoniak oraz nadmierną twardość wody usuwa również masa zeolitowa Crystal-Right 100 (Kaleta 2006).

Celem pracy jest synteza wyników badań wykonanych w latach 2002–2006 w Zakładzie Oczyszczania i Ochrony Wód Politechniki Rzeszowskiej, dotyczących zastosowania nowych materiałów filtracyjnych w uzdatnianiu wód podziemnych.

### 1. Złoża filtracyjne z piasku kwarcowego, masy Defeman i masy MZ-10 w uzdatnianiu wody z Lubeni

Wyniki uzyskane podczas badań technologicznych wody pochodzącej ze studni głębinowej zlokalizowanej w miejscowości Lubenia (woj. podkarpackie) zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Wyniki badań technologicznych wody z Lubeni

TABLE 1

Results of technological tests of water from Lubenia village

Wskaźnik	Jednostka	Wartość dopuszczalna	Woda surowa	Filtracja przez złożo piaskowe I <sup>o</sup> filtracji	Filtracja przez masę Defeman II <sup>o</sup> filtracji	Filtracja przez masę MZ-10
Odczyn	pH	6,5–9,5	7,03	7,06	7,45	7,01
Zapach	–	akceptowalny	siarkowodoru	akceptowalny		
Twardość ogólna	mval/dm <sup>3</sup> mgCaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	1,2–10 60–500	7,2 360	7,2 360	7,1 355	5,4 270
Zasadowość	mval/dm <sup>3</sup>	–	6,2	6,3	5,8	4,8
Żelazo ogólne	mgFe/dm <sup>3</sup>	0,20	8,60	1,80	0,20	<0,01
Mangan	mgMn/dm <sup>3</sup>	0,05	1,98	1,90	0,05	0,01
Barwa	mgPt/dm <sup>3</sup>	15	85	36	7	<1
Mętność	mgSiO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	1	89	16	1	<0,1
Amoniak	mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup>	0,50	2,70	1,50	1,34	0,40

Woda ujmowana ze studni głębinowej posiadała ponadnormatywną barwę, mętność, zawartość żelaza, manganu i azotu amonowego. Ponadto charakteryzowała się specyficznym zapachem siarkowodorowym.

Przed filtracją każdorazowo wodę surową wstępnie napowietrzano, w celu utlenienia związków żelaza, manganu, podwyższenia odczynu pH oraz usunięcia dwutlenku węgla i siarkowodoru.

Z uwagi na bardzo duże ilości żelaza w pierwszym etapie zastosowano filtrację na złożu z piasku kwarcowego z prędkością 8 m/h.

**Piasek kwarcowy** to typowy materiał filtracyjny, chemicznie obojętny. Filtr o średnicy 35 mm posiadał następujące uwarstwienie:

- warstwa żwirowa podtrzymująca o granulacji 5–30 mm – 0,2 m,
- warstwa właściwa utworzona z piasku o granulacji 0,5–1,5 mm – 0,7 m.

Drugi stopień filtracji realizowano z zastosowaniem mas chemicznie aktywnych, głównie do usunięcia związków manganu. Zastosowano alternatywnie dwie masy: MZ-10 i Defeman. Prędkość filtracji wynosiła 8 m/h.

**Masa MZ-10** jest manganowym zeolitem, środkiem utleniającym i filtrującym, otrzymanym w wyniku przetwarzania glaukonitu, produktu naturalnego. Skład chemiczny MZ-10 tworzą takie związki jak:  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – podstawowy skład szkieletu zeolitu – oraz  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Masa posiada właściwości katalityczne, które umożliwiają maksymalne wykorzystanie zastosowanego czynnika utleniającego – takiego jak nadmanganian potasu – co w rezultacie zwiększa szybkość i całkowitą zdolność reakcji utleniania, posiada również zdolność do wymiany elektronów, które mogą być dostarczane przez dodanie utleniacza. Kształt i małe rozmiary granulek łącznie z ich chropowatością i trwałością pozwalają uzyskać dobrą efektywność filtracji i sorpcji.

Masa MZ-10 utlenia sole manganu w wodzie do wyższych nierozpuszczalnych tlenków, a w tym samym czasie wyższe tlenki będące składnikami powłoki manganowego zeolitu ulegają redukcji do niższych nierozpuszczalnych tlenków. Gdy wyczerpie się pojemność utleniania, złożo regeneruje się nadmanganianem potasu  $\text{KMnO}_4$ .

Masę MZ-10 stosuje się według dwóch podstawowych technik, tj. dawkowania ciągłego nadmanganianu potasu do wody lub okresowej regeneracji zużytego złoża roztworem  $\text{KMnO}_4$ . Wybór metody zależy zazwyczaj od ilości żelaza i manganu występujących w wodzie lub wielkości stacji. Masę MZ-10 można stosować również do usuwania z wód siarkowodoru. Zalecany podczas filtracji zakres odczynu wody mieści się między 6,5 a 8,5 pH (Puszkarewicz, Kaleta 2006 a).

Filtr o średnicy 35 mm składał się z następujących warstw:

- warstwy żwirowej podtrzymującej – 0,2 m,
- warstwy właściwej – masy MZ-10 o granulacji od 0,25–1,0 mm – 0,7 m,
- warstwy nawierzchniowej z antracytu – 0,30 m.

Masę MZ-10 uaktywniano w sposób okresowy.

**Masa Defeman** to wysokosprawny, katalityczny materiał filtracyjny, głównie naturalna ruda manganowa, zawierająca około 60–90% dwutlenku manganu  $MnO_2$ . Zalecane jest wstępne napowietrzanie wody oraz jej odczyn pH od 7,0 do 9,0 (Puszkarewicz, Kaleta 2006b).

Złoże filtracyjne składało się z następujących warstw:

- warstwa żwirowa podtrzymująca o granulacji 5–30 mm – 0,2 m,
- warstwa właściwa (Defeman) o granulacji 1–3 mm – 0,8 m.

Filtracja przez warstwę piasku kwarcowego skutkowałą znacznym około 79% usunięciem żelaza, co wpłynęło również na redukcję barwy (57%) i mętności (89%). Woda po filtracji posiadała nadal niedopuszczalne ilości manganu i amoniaku.

Zastosowanie w drugim stopniu filtracji masy Defeman przyczyniło się do uzyskania wody odpowiadającej normom w zakresie wszystkich analizowanych parametrów z wyjątkiem amoniaku. Na granicy dopuszczalnej wartości utrzymywało się żelazo i mangan.

Znacznie lepsze rezultaty przyniosła filtracja przez złoże z masy MZ-10. Woda odpowiadała wymogom sanitarnym ze względu na wszystkie wskaźniki. Żelazo, barwa i mętność zostały zredukowane całkowicie.

## 2. Masa MZ – 10 i klinoptylolit w uzdatnianiu wody z Rzeszowa

W przeprowadzonych badaniach technologicznych podjęto próbę zastąpienia sprawdzonej masy MZ-10 klinoptylolitem

**Klinoptylolity** są glinokrzemianami o strukturze szkieletowej, zawierające wolne przestrzenie wypełnione dużymi jonami i cząsteczkami wody. Zawartość krzemionki waha się w przedziale od 54,4% do 66,6%, zaś tlenku glinu w granicach 13,82–18,35%. Klinoptylolity mogą występować w skałach osadowych (iłowupki), wulkanicznych (tufy) oraz metamorficznych. W Polsce pokłady tego minerału znajdują się głównie w skałach osadowych, a zawartość czystego klinoptylolitu w iłowcu wynosi 4–30%. Zawartość czystego klinoptylolitu w tufach jest znaczna i waha się w granicach 60–90%. Bogate złoża tufów znajdują się na Słowacji i Ukrainie (Kaleta i in. 2007 a).

W badaniach zastosowano klinoptylolit pochodzący ze Słowacji (okolice Koszyc). Obróbka wstępna klinoptylolitu polegała na wyodrębnieniu (metodą przesiewania) frakcji 0,75–1,2 mm (typowa granulacja stosowana w technologii wody i ścieków), a następnie jej wyszlamowaniu i wysuszeniu w temperaturze 105°C.

Badania prowadzono na wodzie podziemnej pochodzącej ze studni zlokalizowanej na terenie Rzeszowa. Pobraną wodę wstępnie napowietrzano, a następnie filtrowano przez filtr piaskowy (pierwszy stopień filtracji) w celu usunięcia nadmiernych ilości żelaza. Jakość wody po pierwszym stopniu filtracji przedstawiono w tabeli 2.

Woda po napowietrzeniu i po pierwszym stopniu filtracji charakteryzowała się ponadnormatywną zawartością żelaza i manganu. Posiadała również znaczną barwę, mętność.

TABELA 2

Skład fizyczno-chemiczny wody z Rzeszowa po pierwszym stopniu filtracji

TABLE 2

Physicochemical composition of water from Rzeszow after first stage of filtration

Wskaźnik	Jednostka	Wartość dopuszczalna	Zakres zmian analizowanych wskaźników
Odczyn	pH	6,5–9,5	7,42–7,78
Barwa	mgPt/dm <sup>3</sup>	15,0	48–61
Mętność	NTU	1,0	39–47
Zasadowość Zm	mval/dm <sup>3</sup>	–	7,3–7,6
Twardość ogólna	mval/dm <sup>3</sup>	1,2–10	7,4–7,8
	mgCaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup>	60–500	370–390
Żelazo ogólne	mgFe/dm <sup>3</sup>	0,2	2,18–3,74
Mangan	mgMn/dm <sup>3</sup>	0,05	0,75–1,02

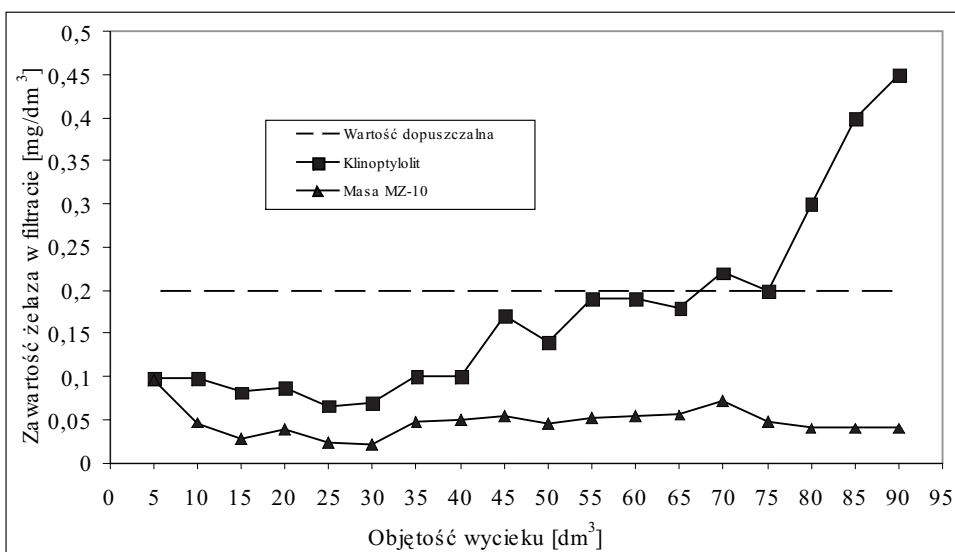
Drugi stopień filtracji prowadzono z zastosowaniem dwóch kolumn o średnicy 35 mm. Pierwsza kolumna wypełniona była klinoptylolitem o uziarnieniu 0,75–1,00 mm na wysokość 980 mm (masa złoża w kolumnie wynosiła 858g, a objętość złoża 0,63 dm<sup>3</sup>). Złoże drugiego filtru stanowiła masa MZ-10, wysokość złoża wynosiła 920 mm, jego masa 1027 g, a objętość 0,74 dm<sup>3</sup>.

Przygotowanie filtrów do pracy polegało na ich uaktywnianiu 0,3% roztworem nadmanganianu potasu z prędkością 5 m/h w kierunku z góry do dołu, a następnie płukaniu w tym samym kierunku w celu usunięcia nadmiaru utleniacza. Filtrację przez oba złoża prowadzono z prędkością 6,6 m/h do momentu znacznego wyczerpania się zdolności utleniających obu złożów.

Podczas filtracji przez złoże klinoptylolitowe następowało zmniejszenie barwy. Po prze-filtrowaniu pierwszych 50 dm<sup>3</sup> wody wartość tego wskaźnika kształtowała się poniżej dopuszczalnej normy, w następnym etapie w niewielkim stopniu przekraczała poziom 15 mgPt/dm<sup>3</sup>. Filtrat po MZ-10 posiadał barwę poniżej dopuszczalnej wartości w całym badanym okresie.

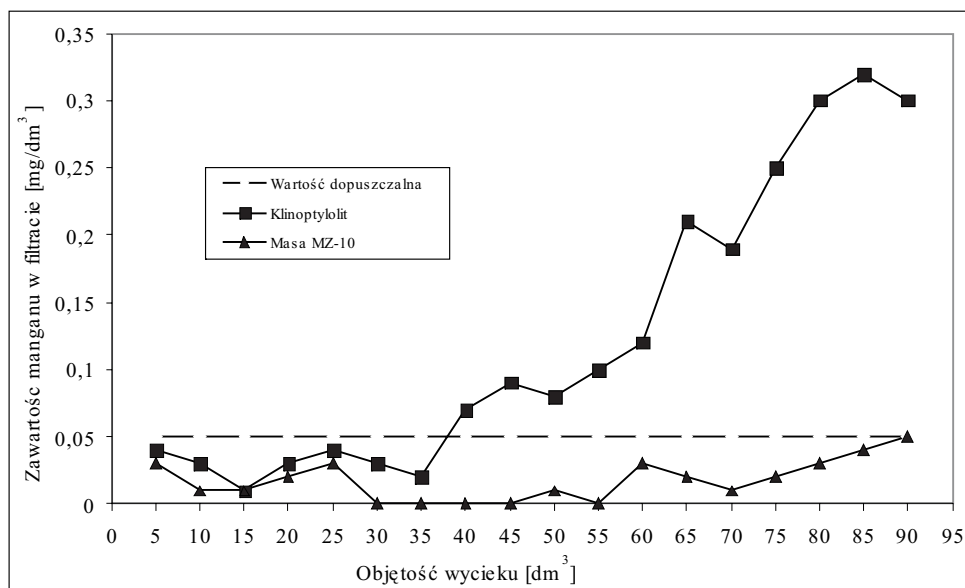
Zmniejszenie mętności po złożu klinoptylolitowym było znaczne i sięgało 90–92%, ale jej wartość w filtracie przekraczała dopuszczalną granicę 1 NTU. W pierwszych 13 godzinach pracy złoża MZ-10 (po prze-filtrowaniu 50 dm<sup>3</sup> wody) mętność filtratu spełniała wymogi sanitarne, w następnym okresie zanotowano niewielki jej wzrost.

W pierwszym okresie filtracji złoże klinoptylolitowe usuwało poniżej wartości normatywnych zarówno związku żelaza jak i manganu. Punkt przebiccia (powyżej 0,2 mg Fe/dm<sup>3</sup>) dla żelaza nastąpił po prze-filtrowaniu 69 dm<sup>3</sup> wody (rys. 1), natomiast przekroczenie dopuszczalnej wartości manganu (0,05 mgMn/dm<sup>3</sup>) nastąpiło wcześniej, już po prze-filtrowaniu 38 dm<sup>3</sup> (rys. 2). W trakcie trwania cyklu filtracyjnego zaobserwowano sukcesywny wzrost oporów filtracyjnych i dlatego po prze-filtrowaniu około 50 dm<sup>3</sup> wody



Rys. 1. Zmiany związków żelaza w filtracie po klinoptylolicie i masie MZ-10

Fig. 1. Changes in iron compounds in filtrate, after passing through clinoptylolite and through MZ-10 mass



Rys. 2. Zmiany związków manganu w filtracie po klinoptylolicie i masie MZ-10

Fig. 2. Changes in manganese compounds in filtrate, after passing through clinoptylolite and through MZ-10 mass

(po 13 godzinach pracy filtru) złożę wstecznie wypłukano. Po tej czynności nastąpiła niewielka poprawa w zakresie usuwania związków żelaza, natomiast zawartość manganu

w wycieku sukcesywnie wzrastała. Cykl filtracyjny zakończono po 24 godzinach pracy złoża (po przefiltrowaniu 92 dm<sup>3</sup> wody) z uwagi na ponowny wzrost oporów filtracyjnych oraz niewielką skuteczność w zakresie usuwania związków żelaza i manganu.

### 3. Masa CRYSTAL-RIGHT 100 w uzdatnianiu wody z Chmielnika

#### Masa CRYSTAL-RIGHT 100

Zeolity są naturalnymi krysztalami glinokrzemianowymi posiadającymi unikalne właściwości sorpcyjne i jonowymiennie. W naturalnym stanie minerały te zawierają jednak pewne zanieczyszczenia ograniczające wymianę jonową. W ostatnim okresie rozwinęły się technologie związane z modyfikacją i przetwarzaniem naturalnych zeolitów. Jednym z takich materiałów jest Crystal-Right, którego krysztaly produkowane są z naturalnego glinokrzemianu sodowego przez firmę Mineral Right z USA. Dzięki unikalnej strukturze krystalicznej złoża zeolity Crystal-Right usuwają z wody żelazo, mangan, azot amonowy oraz powodują obniżkę jej twardości. Uzdatnianie wody nie wymaga wstępnego napowietrzania, a regeneracja złożeń odbywa się przy użyciu bezpiecznej dla użytkownika solanki.

Krysztaly Crystal-Right zapewniają dobrą hydraulikę złożeń filtracyjnych, są łatwo czyszczone w procesie płukania wstecznego, przy jednoczesnym braku strat materiału. W przeciwieństwie do żywic jonowymiennych złoża Crystal-Right są odporne na działanie silnych utleniaczy, dzięki czemu mogą być dezynfekowane chlorem. Czas użytkowania tego produktu wynosi co najmniej 10 lat (Kaleta 2006).

Badania technologiczne prowadzono na wodzie podziemnej pochodzącej z Chmielnika k. Rzeszowa, która posiadała odczyn pH oscylujący wokół 7,00, była wodą o znacznej twardości (290–365 mgCaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>) z przewagą twardości węglanowej. Ponadnormatywne ilości żelaza (0,85–2,58 mgFe/dm<sup>3</sup>), manganu (2,04–3,00 mgMn/dm<sup>3</sup>) i azotu amonowego (1,25–3,00 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>) oraz nietypowy jej skład (stężenie manganu wyższe od stężenia żelaza) wskazywały na możliwe wystąpienie trudności w jej oczyszczaniu.

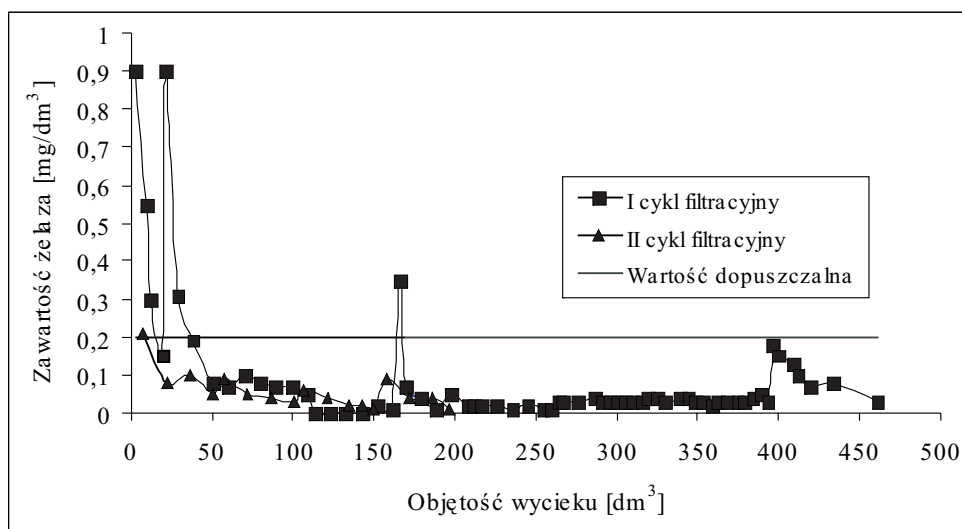
Pobraną ze studni wodę kierowano na filtr o średnicy 0,035 m i wysokości zasypu złoża Crystal-Right – 0,8 m. Przed pracą złożo regenerowano 5% roztworem solanki (NaCl) z prędkością 5 m/h. Następnie złożo płukano wodą destylowaną z prędkością 10 m/h do zaniku jonów chlorkowych (poniżej 30 mg Cl<sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>) w wycieku. Na początku badań zoptymalizowano prędkość filtracji – jej wartość wyniosła 10 m/h. Prowadzono dwa cykle filtracyjne.

Cykl filtracyjny I prowadzono do punktu wyczerpania złoża, który określono ze względu na stężenie manganu (na poziomie bliskim wartości manganu w wodzie pobranej ze studni).

Następnie złożo ponownie zregenerowano i przeprowadzono II cykl filtracyjny.

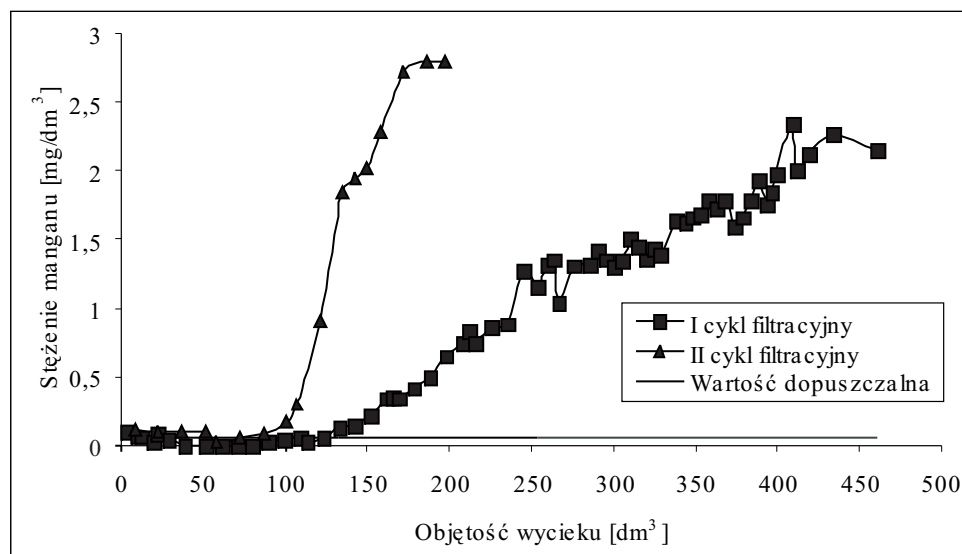
Wyniki uzyskane w I i II cyklu filtracyjnym zobrazowano na rysunkach 3, 4, 5 i 6.

Związki żelaza usuwane były skutecznie zarówno w I jak i II cyklu filtracji. W I cyklu filtracyjnym stężenia żelaza w filtracie przekraczały wartość dopuszczalną (0,2 mgFe/dm<sup>3</sup>) tylko w pierwszej fazie pracy filtru; po przejściu około 30 dm<sup>3</sup> roztworu modelowego żelazo



Rys. 3. Zmiany związków żelaza w filtracie po złożu Crystal-Right 100

Fig. 3. Changes in iron compounds in filtrate, after passing through bed of Crystal-Right 100

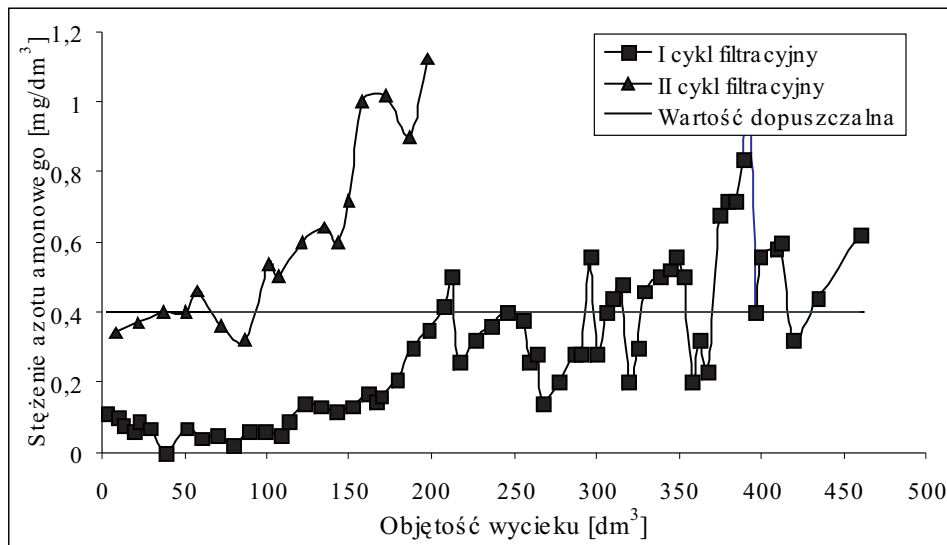


Rys. 4. Zmiany związków manganu w filtracie po złożu Crystal-Right 100

Fig. 4. Changes in manganese compounds in filtrate, after passing through bed of Crystal-Right 100

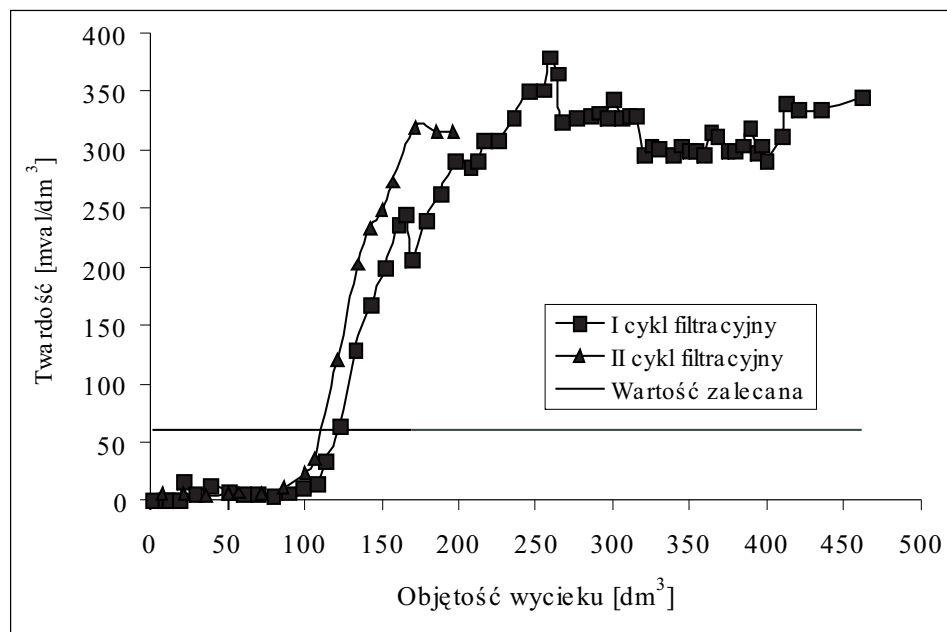
usuwane było z zadawalającą skutecznością. W ciągu całego cyklu II żelazo w wycieku nie przekraczało dopuszczalnej wartości (rys. 3). Złoże Crystal-Right usuwało żelazo II w procesie wymiany jonowej, natomiast żelazo III (nierozpuszczalne) zatrzymywane było w procesie filtracji i usuwane podczas płukania złoża, stąd duża skuteczność jego usuwania.





Rys. 5. Zmiany zawartości azotu amonowego w filtracie po złożu Crystal-Right 100

Fig. 5. Changes in ammonium nitrogen content in filtrate, after passing through bed of Crystal-Right 100



Rys. 6. Zmiany twardości w filtracie po złożu Crystal-Right 100

Fig. 6. Changes in filtrate hardness, after passing through bed of Crystal-Right 100

Stężenie manganu utrzymywało się poniżej dopuszczalnej normy ( $0,05 \text{ mgMn/dm}^3$ ) w pierwszych  $123 \text{ dm}^3$  filtratu (I cykl fitracyjny) i w  $72 \text{ dm}^3$  (II cykl filtracyjny). Punkty

wyczerpania ze względu na mangan uzyskano po przefiltrowaniu 461 dm<sup>3</sup> wody surowej – I cykl filtracyjny i 197 dm<sup>3</sup> – II cykl filtracyjny (rys. 4).

Azot amonowy usuwany był do wartości oscylującej wokół dopuszczalnej normy (0,5 mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>/dm<sup>3</sup>) przez większą część obu cykli. W końcowych etapach jego wartość nieco wzrastała, ale nie przekraczała górnej dopuszczalnej granicy wynoszącej 1,5 mg/dm<sup>3</sup> (rys. 5).

Analizując cały I cykl filtracyjny zauważono, że niekorzystna przy oczyszczaniu wody do picia obniżka twardości wystąpiła w pierwszym etapie pracy złoża. Po przefiltrowaniu 123 dm<sup>3</sup> twardość w wycieku osiągnęła minimalną, zalecaną twardość wynoszącą 60 mgCaCO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> (1,2 mval/dm<sup>3</sup>). W cyklu II wartość tę osiągnięto po przejściu 110 dm<sup>3</sup> wody (rys. 6).

### Podsumowanie

Wody podziemne zawierające duże ilości żelaza (powyżej 6,0 mg/dm<sup>3</sup>) oraz ponadnormatywną zawartość manganu i azotu amonowego powinny być uzdatniane w dwustopniowej filtracji. Jako pierwszy stopień należy zastosować złożo z piasku kwarcowego, które zatrzyma żelazo łatwowytrącalne. W celu usunięcia manganu oraz zmniejszenia zawartości azotu amonowego stosować należy masy chemicznie aktywne. Dla wody z Lubeni skuteczniejszą od złoża Defeman okazała się masa MZ-10.

Wysoka cena masy MZ-10 skłoniła autorów artykułu do poszukiwania jej zamiennika, którym mógłby być klinoptylolit. Porównując obydwa złoża można stwierdzić, że masa katalityczna MZ-10 skuteczniej od klinoptylolitu usuwała związki powodujące barwę i mętność z badanej wody podziemnej. W odniesieniu do związków żelaza klinoptylolit i złożo MZ-10 pracowały porównywalnie.

Do usuwania związków manganu lepszym okazała się masa MZ-10. W całym cyklu filtracyjnym uzyskiwano normatywną wartość tego wskaźnika w filtracie.

Porównując natomiast hydraulikę obu złożo można stwierdzić, że lepszym okazał się klinoptylolit. Na złożu MZ-10 szybciej wzrastały opory filtracyjne, co będzie skutkowało koniecznością częstszego płukania mechanicznego.

Pomimo gorszych efektów uzyskiwanych podczas stosowania modyfikowanego klinoptylolitu złożo to może być konkurencyjne w stosunku do masy MZ-10 z uwagi na jego niższą cenę. Należy liczyć się z lepszą pracą tego złożo w kolejnych cyklach filtracyjnych, po wytworzeniu się naturalnych powłok składających się z dwutlenku manganu i tlenków żelaza.

Wysokim wymaganiom odnośnie usuwania związków żelaza i manganu oraz azotu amonowego sprostała masa zeolitowa Crystal-Right 100.

W I cyklu filtracyjnym złożo Crystal-Right 100 usuwało skutecznie żelazo, azot amonowy oraz do pewnego momentu mangan. W początkowej fazie pracy złożo nastąpiła znaczna obniżka twardości wody.

Regeneracja zużytego złoża solanką przywróciła tylko w pewnym stopniu właściwości oczyszczające złoża (II cykl filtracyjny). Żelazo usuwane było skutecznie w całym cyklu, natomiast znacznie gorsze efekty uzyskiwano w zakresie usuwania manganu i azotu amonowego.

Ze względu na znaczną obniżkę twardości wody – zwłaszcza na początku cyklów filtracyjnych – złożo Crystal-Right nie powinno być stosowane przy uzdatnianiu wody do picia. Problem ten można rozwiązać poprzez kierowanie tylko części wody surowej na złożo i mieszanie filtratu (w odpowiedniej, wcześniej ustalonej proporcji) z wodą surową.

Masa Crystal-Right 100 może natomiast być z powodzeniem stosowana do oczyszczania wody do celów przemysłowych, np. chłodniczych czy kotłowych.

#### LITERATURA

- Berbenni P., Pollice A., Canziani R., Stabile L., Nobili F., 2000 – Removal of iron and manganese from hydrocarbon-contaminated groundwaters. *Bioresource Technology* no. 74, pp. 109–114.
- Gouzinis A., Kosmidis N., Vayenaas D.V., Lyberatos G., 1998 – Removal of Mn and simultaneous removal of NH<sub>3</sub>, Fe and Mn from potable water using a trickling filter. *Water Research* vol. 32, no. 8, pp. 2442–2450.
- Kaleta J., 2006 – Oczyszczanie wód podziemnych z zastosowaniem modyfikowanego zeolitu naturalnego. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* nr 4, s. 15–18.
- Kaleta J., 2007 – Określenie możliwości zastosowania modyfikowanego klinoptylolitu i masy MZ-10 w oczyszczaniu wód podziemnych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* nr 10, s. 31–34.
- Kaleta J., Puzskarewicz A., 2005a – Technologia oczyszczenia podziemnych wód. *Rynek Instalacji* nr 1, s. 30–32.
- Kaleta J., Puzskarewicz A., 2005b – Uzdatnianie wód wglębnych o zróżnicowanej twardości. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* nr 6, s. 20–23.
- Kaleta J., Papciak D., Puzskarewicz A., 2007a – Klinoptylolity i diatomity w aspekcie przydatności w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 23, z. 3, s. 21–34.
- Kaleta J., Puzskarewicz A., Papciak D., 2007b – Removal of iron, manganese and nitrogen compounds from underground water with diverse physical and chemical composition. *Environmental Protection Engineering* vol. 33, no. 3, pp. 5–13.
- Martin Ch. J., Kartinen E. O., Condon J., 1995 – Examination of processes for multiple contaminant removal from groundwater. *Desalination* no. 102, pp. 35–45.
- Puzskarewicz A., Kaleta J., 2004 – Technological tests of selected underground waters in Podkarpackie Province. VI-th International Conference „Water Supply and Water Quality”, t. I, s. 737–746, Poznań.
- Puzskarewicz A., Kaleta J., 2006a – Koncepcja technologiczna uzdatniania wody wglębnej z okolic Rzeszowa. VII Międzynarodowa Konferencja „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, t. I, s. 715–725, Poznań–Zakopane.
- Puzskarewicz A., Kaleta J., 2006b – Wysokoefektywne uzdatnianie wód podziemnych z zastosowaniem mas katalitycznych. *Ekologia i Technika* nr 1, s. 23–29.

## Słowa kluczowe

Piasek kwarcowy, masy chemicznie aktywne, klinoptylolit, modyfikowany zeolit, żelazo, mangan, azot amonowy

## Streszczenie

W artykule zsyntetyzowano wyniki badań dotyczących usuwania żelaza, manganu i azotu amonowego z wód podziemnych w procesie filtracji. Jako materiały filtracyjne stosowano minerały w formie naturalnej oraz zmodyfikowanej, takie jak: piasek kwarcowy, masa MZ-10, masa Defeman, modyfikowany klinoptylolit oraz przetworzony zeolit o nazwie Crystal-Right. Złoże z piasku kwarcowego usuwało żelazo łatwo wytrącalne i stosowane było jako pierwszy stopień filtracji. Skutecznym procesem odmanganiania (drugi stopień filtracji) okazała się filtracja przez masę uaktywnianą nadmanganianem potasu (VII) o nazwie MZ-10 oraz rudę manganową (złoże brausztynowe) o nazwie Defeman. Masy chemicznie aktywne zmniejszyły również w pewnym stopniu zawartość azotu amonowego.

Wysoka cena masy MZ-10 skłoniła autorów artykułu do poszukiwania jej zamiennika, którym mógłby być klinoptylolit. Porównując obydwa złoża można stwierdzić, że masa MZ-10 skuteczniej od klinoptylolitu usuwała z badanej wody podziemnej mangan oraz związki powodujące barwę i mętność. W odniesieniu do związków żelaza klinoptylolit i złoże MZ-10 pracowały porównywalnie.

Porównując natomiast hydrauliczność obu złożów można stwierdzić, że lepszym okazał się klinoptylolit. Na złożu MZ-10 szybciej wzrastały opory filtracyjne, co będzie skutkowało koniecznością częstszego płukania mechanicznego.

Pomimo gorszych efektów uzyskiwanych z zastosowaniem modyfikowanego klinoptylolitu złoże to może być konkurencyjne w stosunku do masy MZ-10 z uwagi na jego niższą cenę. Należy liczyć się z lepszą pracą tego złoża w kolejnych cyklach filtracyjnych, po wytworzeniu się naturalnych powłok składających się z dwutlenku manganu i tlenków żelaza.

Wysokim wymaganiom odnośnie usuwania związków żelaza i manganu oraz azotu amonowego sprostała przetworzona masa zeolitowa Crystal-Right 100.

W I cyklu filtracyjnym złoże Crystal-Right 100 usuwało skutecznie żelazo, azot amonowy oraz do pewnego momentu mangan. W początkowej fazie pracy złoża nastąpiła znaczna obniżka twardości wody.

Regeneracja zużytego złoża solanką przywróciła tylko w pewnym stopniu właściwości oczyszczające złoża (II cykl filtracyjny). Żelazo usuwane było skutecznie w całym cyklu, natomiast znacznie gorsze efekty uzyskiwano w zakresie usuwania manganu i azotu amonowego.

## NATURAL AND MODIFIED MINERALS IN REMEDIATION OF GROUNDWATERS

## Key words

Quartz-sand, chemically active masses, clinoptylolite, modified zeolite, iron, manganese, ammonium nitrogen

## Abstract

The paper is a synthesis of results of research concerning removal of iron, manganese and ammonia nitrogen from groundwaters in filtration process. Minerals in both natural and modified forms, as: quartz sand, catalytic mineral masses, MZ-10 and Defeman, modified clinoptylolite and processed zeolite named Crystal-Right were applied as filtration materials. Quartz sand bed removed easily precipitable iron and it was applied as the first stage of filtration. Filtration through a bed mass, activated with potassium permanganate (VII) named MZ-10 and through manganese ore named Defeman (battery manganese bed), appeared to be effective process for removal of

manganese (second stage of filtration). Active chemical masses reduced also the contents of ammonium nitrogen to some degree.

High price of the MZ-10 mineral mass induced the authors of this paper to search for its substitute, with clinoptylolite as the likely candidate. From comparison study of both beds it can be concluded that the MZ-10 catalytic mineral masses is more effective than clinoptylolite in removing manganese and other coloring and turbidity-causing compounds from groundwaters. In respect to iron compounds, clinoptylolite and the MZ-10 bed showed comparable performance.

However, in hydraulic terms, clinoptylolite exhibited better characteristics in comparison of both beds. Filtration resistance grew at much higher pace in MZ-10 bed, with a resulting need to apply mechanical rinsing operation more frequently.

Despite inferior results obtained with modified clinoptylolite, the cheaper clinoptylolite bed may still be competitive to the MZ-10 catalytic mineral mass. One should expect better performance of the clinoptylolite bed in subsequent filtration cycles, i.e. once natural coats, consisting of manganese dioxide and iron oxides, have developed.

Processed zeolite mass, Crystal-Right 100, met high requirements for removing iron and manganese compounds, as well as ammonium nitrogen.

In its first filtration cycle, the bed of Crystal-Right 100, was effective in removing iron, ammonium nitrogen as well as, up to a certain moment, manganese as well. In the initial phase of bed operation water hardness became reduced considerably.

Regeneration of spent bed with brine restored its purifying qualities only to a certain degree (2<sup>nd</sup> filtration cycle). Iron was effectively removed over the entire cycle, while the results of removing manganese and ammonium nitrogen were much poorer.

