

WSTĘPNE BADANIA LABORATORYJNE ZMIAN PARAMETRÓW SKŁADU WÓD W PROCESIE FILTRACJI PRZEZ ZŁOŻA SORBENTOWE

BADPROVISIONAL LABORATORY TESTING OF CHANGES OF PARAMETERS OF THE COMPOSITION OF WATERS IN THE PROCESS OF FILTRATION THROUGH SORBENT BEDS

Adam Marek, Justyna Sobolczyk, Stefan Rzepa – Poltegor – Instytut IGO, Wrocław

W artykule przedstawiono metodykę badań i wyniki zmian parametrów składu wody przefiltrowanej przez złoża sorbentowe. Do badań używano wodę nieuzdatnioną ze studni badawczej zlokalizowanej na terenie Poltegoru Instytutu oraz dla porównania niektórych parametrów wodę wodociągową z sieci. Ideą badań było zbadanie wpływu zaaplikowanych wsadów w lizymetrach na zmiany parametrów wód przed i po filtracji.

Zestawiono wyniki z badań: pH, redoks, przewodność elektryczna, twardość ogólna, węglanowa, niewęglanowa, zasadowość, zawartość metali ciężkich.

Słowa kluczowe: lizymetry, złoża sorbentowe, filtracja

The article presents the methodology of the tests and results in changes of parameters of the composition of water filtered through sorbent beds. Untreated water from the research well located in the area of the Poltegor Institute was used for testing and, to compare some parameters, water from the supply pipe network. The idea of the testing was to test the influence of applied charges in lysimeters on changes in the parameters of waters before and after filtration.

Compiled results of the tests: pH, redox, electrical conductivity, general hardness, carbonated, non-carbonated, alkalinity, hard metal contents.

Key words: lysimeter, sorbent beds, filtration

Wprowadzenie

Istotnym problemem przedsiębiorstw wodociągowych jest utrzymanie wymaganej jakości wody dostarczanej odbiorcom [3], tym bardziej, że według WHO „Dostawcy wody do picia są zawsze odpowiedzialni za jakość i bezpieczeństwo wody, którą produkują” [5]. Stąd poszukiwanie metod uzdatniania wód w celu poprawy jej jakości jest wysoce uzasadnione.

Filtracja jest jednym z podstawowych procesów uzdatniania wody. Polega ona na oddzieleniu fazy stałej od ciekłej podczas przepływu cieczy przez ośrodek porowaty. Zatrzymanie cząstek odbywa się na powierzchni złoża filtracyjnego jak i wewnątrz, w związku z tym jest to złożony proces, podczas którego zachodzą procesy fizykochemiczne i biologiczne. W tym przypadku istotny jest dobór filtrów oraz prędkości procesu. Podstawowy podział rodzajów filtrów oparty o pochodzenie dzieli je na filtry pochodzenia naturalnego oraz syntetycznego, jak również naturalnego poddanego obróbce termicznej lub chemicznej. Ze względu na prędkość prowadzenia filtracji wyróżniamy filtry powolne, pospieszne oraz superpospieszne. Zastosowanie filtrów powolnych w otrzymywaniu wody przeznaczonej do spożycia jest dość powszechne na całym świecie [4]. Zachodzące procesy biologiczne w złożach podczas filtracji powolnej są naśladowaniem procesów samooczyszczania się wody przebiegających w wodach powierzchniowych oraz w warstwie gleby [2].

Komunalne ujęcia wód zlokalizowane są najczęściej w dolinach rzek. Duże wahania klimatyczne powodują zmiany

Implementation

An important problem for water supply companies is maintaining the required quality of the water supplied to customers [3], furthermore, according to WHO “The suppliers of drinking water are always responsible for the quality and safety of the water they produce” [5]. Hence the search for methods of treating waters for the purpose of improving its quality is highly justified.

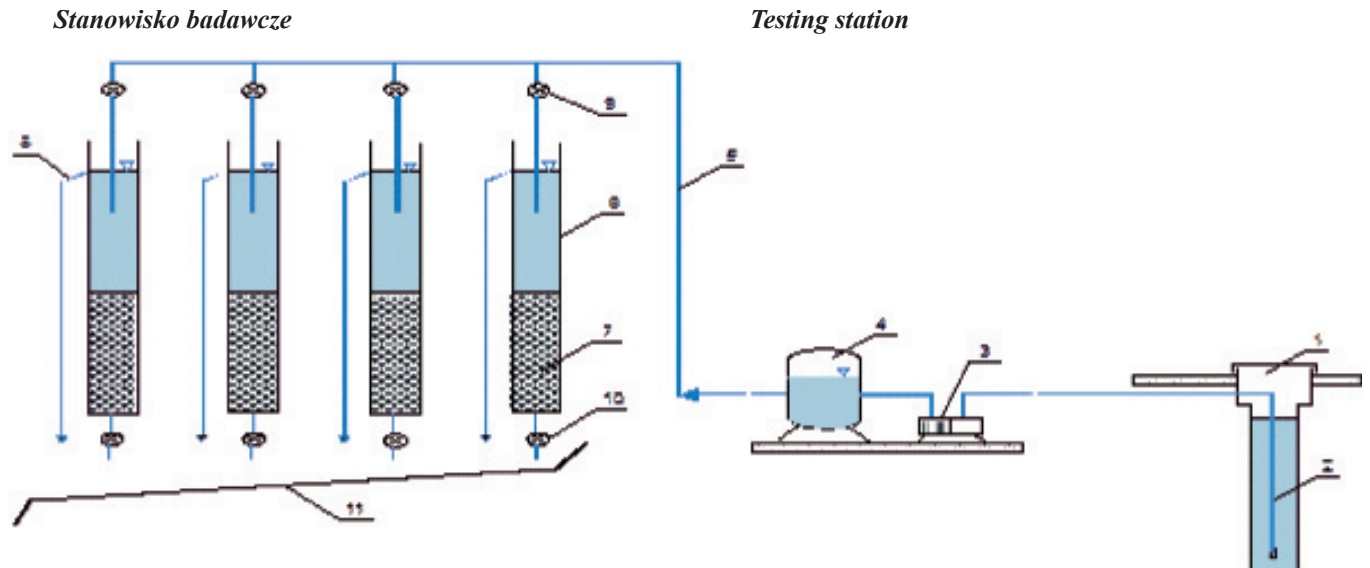
Filtration is one of the basic processes of water treatment. It relies on separating solid and liquid phases during the flow of a liquid through a porous medium. The stopping of particles takes place on the surface of the filtration bed as well as on the inside, thus it is a complex process during which physicochemical and biological processes occur. In this case, the selection of filters and the speed of the process are important. The basic division of filter types based on origin divides it into filters of natural and synthetic origin as well as natural ones which undergo thermal or chemical processing. In regards to speed of carrying out filtration, we distinguish slow, fast and superfast filters. Use of slow filters in obtaining water for drinking is quite widespread around the world [4]. The biological processes occurring in the beds during flow filtration are an imitation of the self-purifying processes of waters running in surface or ground level waters [2].

Municipal water intakes are most often located in river valleys. Large climatic fluctuations cause changes in the water

na poziomie lustra wód rzek i potoków, które mogą prowadzić do zmian jakościowych wód oraz deformacji w rozkładzie ciśnień hydrodynamicznego leja depresji i stref aeracji, co przyczynia się do zmian warunków ujęć wód oraz migracji zanieczyszczeń.

Zagadnienie podejmowane w tej pracy obejmuje badania laboratoryjne, mające posłużyć późniejszym badaniom półtechnicznym i doświadczalnym na eksploatowanych zlewniach.

Metodyka badań



OBJAŚNIENIA:

1. Studnia ujęciowa Poltegor-Institutu 2. Rura ssąca z koszem 3. Agregat pompowy 4. Hydrofor 5. Instalacja doprowadzania wody do stanowiska lizymetrów 6. Lizymetr (rura PCV $\varphi = 160$ mm, $L = 120$ cm) 7. Wsad sorbentowy w lizymetrze (ok. 50 cm) 8. Przelew do utrzymania jednakowego poziomu wody w lizymetrze 9. Zawór do regulacji dopływu wody do lizymetru 10. Zawór do regulacji odpływu wody z lizymetru 11. Rynna do odprowadzania odcieków.

CLARIFICATIONS:

1. Intake station of the Poltegor Institute 2. Suction pipe with basket 3. Pump unit 4. Water pump 5. System carrying water to lysimeter station 6. Lysimeter (PCV pipe $\varphi = 160$ mm, $L = 120$ cm) 7. Sorbent batch in lysimeter (approx. 50 cm) 8. Overflow for maintaining equal water level in the lysimeter 9. Valve for regulating flow of water to the lysimeter 10. Valve for regulating flow of water out of lysimeter 11. Gutter for draining.

Rys. 1. Stanowisko badawcze lizymetrów

Fig. 1. Lysimeter testing station

Przygotowanie lizymetrów

Wytypowane sorbenty odważano i wsypywano do rur o $\varphi = 160$ mm, w ilości pozwalającej uzyskać 50 cm warstwę w lizymetrze. Do zapełnionych lizymetrów doprowadzano wodę zarówno studzienną, będącą na terenie Poltegoru-Instytutu, jak również porównawczo zastosowano wodę wodociągową. Po przeprowadzonym procesie lizymetry opróżniano do kuwet i wykonano dokumentację fotograficzną za pomocą aparatu cyfrowego (rys.1). Zastosowany układ sorbentów zamieszczono w tabeli 1.

Badanie wybranych parametrów wody:

- pH - pomiaru dokonywano za pomocą elektrody szklanej EPS-1 firmy Elmetron.
- pomiar potencjału Redoks za pomocą zespolonej elektrody ERPt-13 firmy Elmetron.
- pomiar temperatury za pomocą czujnika TYP CT2B-121.

Wyżej wymienione parametry odczytywane były na mierniku CP-401 firmy Elmetron.

level of rivers and streams which could lead to changes in the quality of the waters and deformations in the distribution of pressures of hydrodynamic depression cone and aeration zone, which leads to changes in conditions of the water intakes and migration of pollutants.

The tasks undertaken in this work include lab work which is meant to serve later semi-technical and experimental tests on the used reception basins.

Methodology of the tests

Testing station

Preparation of lysimeters

Designated sorbents are weighed and poured into pipes of $\varphi = 160$ mm, in an amount that enables attaining a 50 cm layer in the lysimeter. Both well water which is in the area of the Poltegor Institute and as well as water from the supply pipes used for comparative purposes were brought in to the filled lysimeters. After the lysimeter process is carried out, it is emptied into trays and photographic documentation is carried out with the help of a digital camera (fig. 1). The structure of the sorbents that were applied is in table 1.

Testing selected parameters of water:

- pH - measurement carried out with the help of an EPS-1 glass electrode from the company Elmetron.
- measurement of potential Redox with the help of an ERPt-13 integrated electrode from Elmetron.
- measurement of temperature with the help of TYP CT2B-121 sensor.

The abovementioned parameters were read with the CP-401 meter from Elmetron.

Badanie parametrów przepływu wody przez lizymetry

Założona prędkość przepływu przez umieszczone złoża sorbentowe w lizymetrach ($\varphi=160$ mm), jako filtrację powolną $0,0096$ m³/h [4].

Wyżej wymienione parametry badano w odstępach 24h przez 5 dób, z przerwą weekendową.

Badania chemiczne

Pobór próbek wód, ich przygotowanie do oznaczeń oraz badania fizykochemiczne wykonano w oparciu o obowiązujące normy i przepisy oraz opracowane na ich podstawie procedury systemu jakości stosowane w laboratorium NU – 2 Badań Chemicznych Wód Poltegor- Instytut legitymującym się wydanym przez PCA certyfikatem numer AB 281 akredytowanego laboratorium badawczego.

Testing of the parameters of flow of waters through lysimeters

Establishing the speed of flow through the sorbent beds placed in the lysimeters ($\varphi=160$ mm) as slow filtration 0.0096 m³/h [4].

The abovementioned parameters were tested at intervals of 24 hours over 5 days, with a break over the weekend.

Chemical testing

Collection of the water samples, preparing them for determination and physicochemical testing were carried out on the basis of binding norms and regulations and preparation on the basis thereof of the procedure for the quality system used in the laboratory NU – 2 Chemical Testing of Waters at the Poltegor Institute, which is legitimized by certificate AB 281 of an accredited testing laboratory issued by PCA.

SCHEMAT BADAŃ / OUTLINE OF TESTS

Tab. 1. Materiały sorpcyjne zastosowane w doświadczeniach
Table 1. Sorption materials used in experiments

Lp. No	Nazwa sorbentu Name of sorbent	Granulacja [mm] Granulation [mm]	Czas prowadzenia doświadczenia [doby] Duration of experiment [days]	Masa [g] Mass [g]	Rodzaj wody Type of water
1.	CLEANMAG - prażony CLEANMAG - calcined	2-8	8	7000	Studzienna Well water
2.	CLEANMAG - prażony CLEANMAG - calcined	2- 8	8	6860	Wodociągowa Water supply pipe
3.	DOLOMIT ROMANOWO DOLOMITE ROMANOWO	2- 6	10	13500	Studzienna Well water
4.	DOLOMIT ROMANOWO DOLOMITE ROMANOWO	2- 6	10	13500	Wodociągowa Water supply pipe

Wyniki badań / Results of the tests

Tab. 2. Szczegółowa analiza fizykochemicznych parametrów dla wody wodociągowej i studziennej oraz obu wód przepływających przez sorbent Cleanmag
Table 2. Detailed analysis of physicochemical parameters for supply pipe and well water as well as both waters flowing through Cleanmag sorbent

Lp. No	Oznaczenia Determination	Jednostka Unit	Woda wodociągowa Supply pipe water	Woda studzienna Well water	CLEANMAG Wodociąg CLEANMAG Supply pipe	CLEANMAG Studnia CLEANMAG Well water
1.	Odczyn-pH pH reaction	-	7,46	7,10	11,96	12,01
2.	Przewodność elektryczna właściwa (25°C) pH reaction	μ S/cm	530	812	1130	1450
3.	Substancje rozpuszczone Dissolved substances	mg/l	425	647	183	335

4.	Zasadowość ogólna General alkalinity	mmol/l	3,36	2,60	4,25	6,85
5.	Zasadowość wobec fenoloftaleiny Alkalinity in the presence of phenolphthalein	mmol/l	0,00	0,00	3,49	5,62
6.	Wodorowęglany Bicarbonates	mg/l	205,03	158,65	0,00	0,00
7.	Węglany Carbonates	mg/l	0,00	0,00	45,62	73,82
8.	Wodorotlenki Hydroxides	mg/l	0,00	0,00	46,44	74,67
9.	Twardość węglanowa Carbonate hardness	mmol/l mgCaCO ₃ /l	1,68 168,2	1,30 130,1	2,125 212,7	3,425 342,8
10.	Twardość niewęglanowa Noncarbonate hardness	mmol/l	0,95	1,09	0,00	0,00
11.	Twardość ogólna General hardness	mmol/l mgCaCO ₃ /l	2,63 263,1	2,39 238,8	2,125 212,7	3,425 342,8
12.	Indeks nadmanganianowy Permanganate index	mgO ₂ /l	0,81	2,12	7,31	11,05
13.	Sód Sodium	mg/l	18,95	69,91	28,75	81,37
14.	Potas Potassium	mg/l	11,80	7,67	14,49	9,27
15.	Wapń Calcium	mg/l	85,67	70,64	68,26	20,78
16.	Magnez Magnesium	mg/l	11,93	15,15	2,98	0,48
17.	Chlorki Chlorides	mg/l	40,41	179,50	0,36	11,44
18.	Fluorki Fluorides	mg/l	0,348	0,310	< 0,1	< 0,1
19.	Siarczany Sulphates	mg/l	89,11	97,55	0,93	0,77
20.	Azot azotanowy Nitrogen nitrate	mgN/l	0,765	0,330	0,240	0,035
21.	Żelazo ogólne General iron	mg/l	< 0,01	1,30	0,015	< 0,01
22.	Mangan Manganese	mg/l	< 0,01	1,08	< 0,01	< 0,01
23.	Cynk Zinc	mg/l	0,0602	0,2067	0,0570	0,1760
24.	Miedź Copper	mg/l	< 0,001	0,0011	0,0349	0,0381
25.	Chrom ogólny Chromium	mg/l	< 0,001	0,0010	< 0,001	< 0,001
26.	Kadm Cadmium	mg/l	0,0015	0,0015	0,0016	0,0016
27.	Ółów Lead	mg/l	0,0101	0,0098	0,0295	0,0411

Tab. 3. Analiza fizykochemiczna wód przepływających przez sorbent „Cleanmag”
Table 3. Physicochemical analysis of waters flowing through the Cleanmag sorbent

a) woda studzienna / a) well water

Lp. No	Oznaczenie Determination			Wyniki Results				
1.	Czas pomiaru [h] Measurement time [h]	-	Woda surowa „studnia” Unprocessed water	0	24	48	72	144
2.	Odczyn-pH pH reaction	-	7,10	12,01	11,90	11,44	11,44	11,21
3.	Przewodność elektryczna właściwa (25°C) Actual electric conductivity (25°C)	μS/cm	812	1450	1196	930	931	903
4.	Twardość (suma Ca i Mg) Hardness (total Ca and Mg)	mmol/l	2,39	0,54	0,72	1,01	1,07	1,20
		mg CaCO ₃ /l	238,8	53,9	72,1	100,8	106,9	119,6
5.	Redoks Redox	m/V	185	106,8	116,2	200	162,8	160,2
6.	Temperatura Temperature	°C	18,3	30,4	20	18,7	18,6	16,9

b) woda wodociągowa / b) supply pipe water

Lp. No	Oznaczenie Determination	Jednostka Unit		Wyniki Results				
1.	Czas pomiaru [h] Measurement time [h]	-	Woda surowa „wodociąg” Untreated water from the supply pipe	0	24	48	72	144
2.	Odczyn-pH pH reaction	-	7,46	11,96	11,60	11,47	11,34	10,46
3.	Przewodność elektryczna właściwa (25°C) Actual electric conductivity (25°C)	μS/cm	530	1130	630	545	512	508
4.	Twardość (suma Ca i Mg) Hardness (total Ca and Mg)	mmol/l	2,63	1,83	0,87	0,77	0,72	2,13
		mgCaCO ₃ /l	263,1	182,7	87,4	77,0	72,1	213,1
5.	Redoks Redox	m/V	672,6	146,8	186,5	203,9	194,4	300,3
6.	Temperatura Temperature	°C	19,2	32,3	19	17,2	17,7	16,8

Tab. 4. Analiza fizykochemiczna wód przepływających przez sorbent Dolomit
Table 4. Physicochemical analysis of waters flowing through the Dolomite sorbent

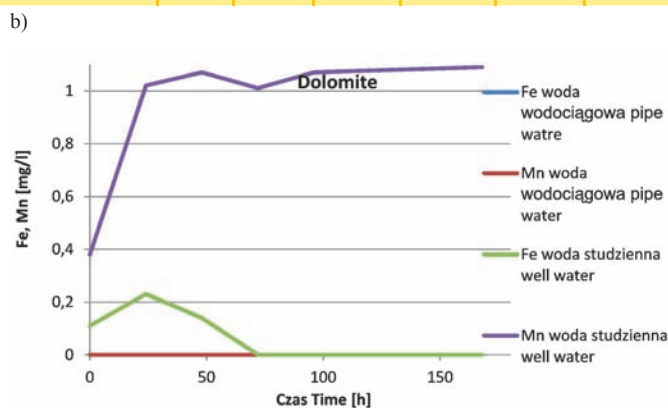
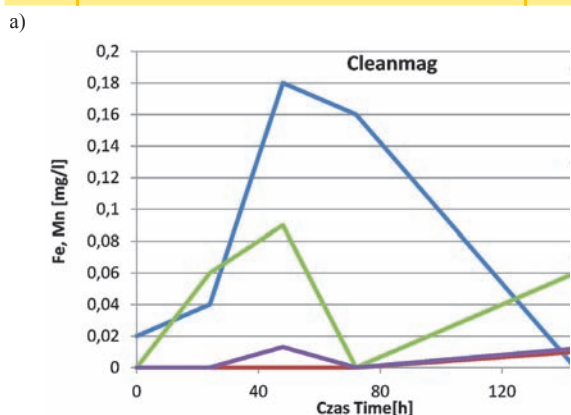
a) woda studzienna / a) well water

Lp. No	Oznaczenie Determination	Jednostka Units		Wyniki Results					
1.	Czas pomiaru [h] Measurement time [h]	-	Woda surowa „studnia” Untreated water	0	24	48	72	96	168
2.	Odczyn-pH pH reaction	-	6,96	7,46	7,44	7,44	7,46	7,22	7,18
3.	Przewodność elektryczna właściwa (25°C) Actual electric conductivity (25°C)	μS/cm	728	858	843	849	766	651	637

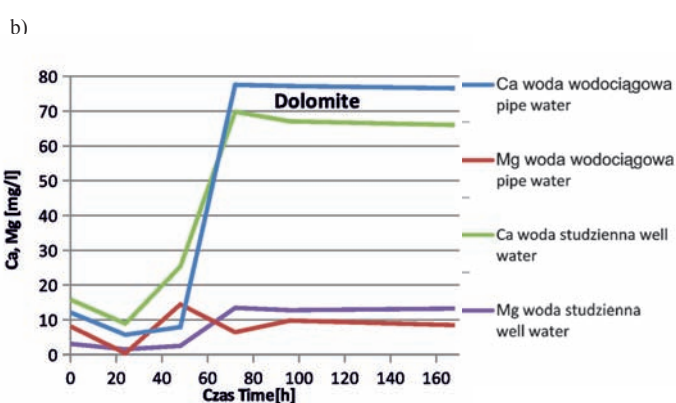
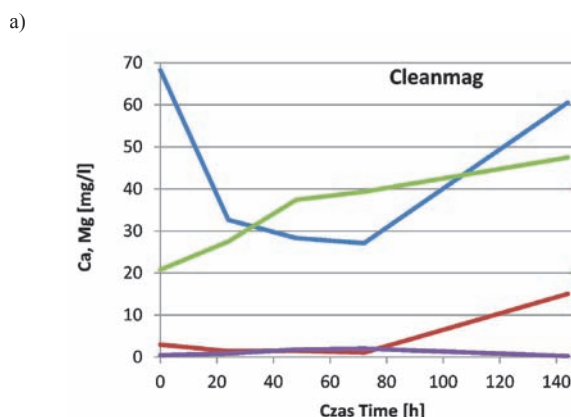
4.	Twardość (suma Ca i Mg) Hardness (total Ca and Mg)	mmol/l mgCaCO ₃ /l	0,42 42,0	0,52 52,3	0,29 28,6	0,74 73,6	2,30 229,9	2,20 220,1	2,19 219,4
5.	Redoks Redox	m/V	211	411	411,4	438	414,1	383	451
6.	Temperatura Temperature	°C	19,7	18,2	16,4	17	16,9	17	16,6

b) woda wodociągowa / b) supply pipe water

Lp. No	Oznaczenie Determination	Jednostka Unit	Wyniki Results						
1.	Numer pomiaru Measurement number	-	Woda surowa „wodociąg” Untreated water	0	24	48	72	96	168
2.	Odczyn-pH pH reaction	-	7,60	7,79	7,51	7,63	7,54	7,67	7,67
3.	Przewodność elektryczna właściwa (25°C) Actual electric conductivity (25°C)	µS/cm	534	564	561	566	521	474	473
4.	Twardość (suma Ca i Mg) Hardness (total Ca and Mg)	mmol/l mg CaCO ₃ /l	0,35 35,0	0,63 63,5	0,16 15,8	0,79 79,2	2,20 220,2	2,33 233,0	2,26 226,1
5.	Redoks Redox	m/V	594	591	444	484	205	464	534
6.	Temperatura Temperature	°C	14,6	17,2	15,8	16,1	16,1	16,6	16,1



Rys. 2. Zmiana zawartości żelaza i manganu w wodach przepływających przez sorbenty a) Cleanmag oraz b) Dolomite
Fig. 2. Change in values of iron and manganese in waters flowing through the sorbents a) Cleanmag and b) Dolomite



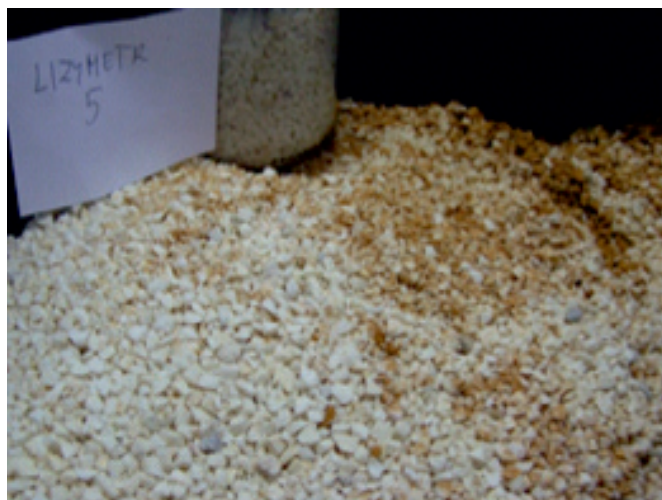
Rys. 3. Zmiana zawartości wapnia i magnezu w wodach przepływających przez sorbenty a) Cleanmag oraz b) Dolomite
Fig. 3. Change in values of calcium and manganese in waters flowing through the sorbents a) Cleanmag and b) Dolomite



Cleanmag studnia
Cleanmag well



Cleanmag wodociąg
Cleanmag supply pipe



Cleanmag studnia
Cleanmag well



Cleanmag wodociąg
Cleanmag supply pipe

Rys. 4. Fotografie sorbentów wykonane po przeprowadzonym doświadczeniu
Fig. 4. Photographs of sorbents made after the experiment was carried out

Omówienie wyników

Wstępnie przeprowadzona analiza wody studziennej wskazywała, że woda ta w znacznym stopniu nie spełnia wymagań stawianych wodzie pitnej według Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [Dz. U. nr 61 (2007), poz. 417] z późniejszymi zmianami [Dz. U. nr 72 (2010), poz. 466]}, szczególnie jeśli chodzi o zawartość żelaza i manganu (tab.2). W związku z tym jest bardzo dobrym obiektem badawczym. Na wodzie studziennej oraz porównawczo na wodzie wodociągowej przeprowadzono badania z użyciem sorbentów, które docelowo mogą poprawić jakość wody. W pierwszej próbie zastosowano prażone sorbenty (Cleanmag) na obu wodach, a w drugiej sorbenty nieprażone (Dolomit) również na obu wodach (tab.1).

W lizymetrach wypełnianych sorbentem Cleanmag w pierwszej dobie przeprowadzono pełną serię oznaczeń, podobną jak wyjściowo dla wód surowych. Otrzymane wyniki w tabeli 2 wskazują, że zastosowanie tych sorbentów powoduje istotne zmiany w zawartościach składników w poszczególnych wodach. Najkorzystniejszą zmianą jest prawie całkowita redukcja zawartości żelaza i manganu z wody ze studni „Poltegor”. Najbardziej niekorzystną zmianą jest wzrost odczynu pH do wartości mieszczących się w granicach od 10,69 do 12,01 tj. znacznie przekraczających wymagania stawiane wodzie

Review of the results

The initial analysis of well water indicated that this water to a significant degree did not meet the requirements concerning drinking water according to the Regulations of the Ministry of Health regarding quality of water meant for human consumption [Journal of Laws no. 61 (2007), item 417] as amended [Journal of Laws no. 72 (2010), item 466], particularly in regards to the iron and manganese contents (table 2). Therefore it is a very good test subject. Tests were carried out on the well water and comparatively in the supply pipe water with the use of sorbents which could ultimately improve the quality of the water. In the first attempt, calcined sorbents (Cleanmag) were used on both waters and in the second one non-calcined sorbents (Dolomite) were also used on both waters (table 1).

In lysimeters filled with Cleanmag sorbent in the first day a full series of determinations was carried out, similar to the initial ones for untreated water. The obtained results in table 2 indicate that use of these sorbents causes important changes in the contents of components in specific waters. The most beneficial change is the almost complete reduction in the iron and manganese contents of the water from the Poltegor well. The most un-beneficial changes is the rise of the pH reaction to values in the boundaries between 10.69 to 12.01, i.e. significantly exceeding the requirements for water intended for

przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dodatkowe badania kontrolne prowadzone na wodzie wodociągowej pokazują, że sorbenty nie wnoszą żadnych niepożądanych składników. Ponieważ większość z badanych parametrów nie wykazywała istotnych odchyżeń od norm, w związku z tym dalsze analizy skupione były na zawartości składników, które były kluczowe dla badanej wody.

Analiza wód przepływających przez lizymetry w czasie 6-dobowego doświadczenia wskazuje, że wartość odczynu pH, utrzymywała się powyżej 11 jednostek pH, i choć malała w czasie, to i tak nie spełniała wymagań stawianych wodzie przeznaczonej do picia. Taki wzrost pH nastąpił zarówno w przypadku wody wodociągowej jak i studziennej (tab. 3). Jednocześnie obserwowano pozytywne utrzymywanie się zawartości żelaza i manganu, które mieściło się w obowiązujących przepisach (rys. 2 a). Twardość ogólna wody dla lizymetru Cleanmag z wodą studzienną była w granicach 53,9- 120 mg CaCO₃/l (tab. 3 a), a dla wody wodociągowej 72,1- 213,1 mg CaCO₃/l (tab. 3 b), co również nie dyskwalifikuje badanych wsadów. W czasie doświadczenia zawartość wapnia w obu lizymetrach obniżała się początkowo, a potem nieznacznie wzrastała do 47 mg/ml i 60,55 mg/ml, odpowiednio w wodzie studziennej i wodociągowej (rys. 3 a). W próbach wyjściowych wód wartości potencjałów redoks były na różnych poziomach, wysoką wartość tego wskaźnika ustalono dla wody wodociągowej. Niskim współczynnikiem charakteryzowała się woda studzienna, co może być związane z obecnością występowania metali na niskim poziomie wartościowości (Fe²⁺, Mn²⁺) (tab. 3 a i b). Woda studzienna przepływająca przez sorbent Cleanmag (tab. 3 a) charakteryzowała się niższym współczynnikiem redoks, niż woda wodociągowa (tab. 3 b), przepływająca przez ten sam sorbent, co wynika z faktu, że wyjściowo wody te wykazywały podobną różnicę tego wskaźnika. W stosunku do wody wodociągowej obecność sorbentów wpływała na obniżenie się potencjału redoks, natomiast w przypadku wody studziennej nie wykazano większego wpływu. Temperatura wód przepływających przez sorbenty była podwyższona na skutek kontaktu z nimi (tab. 3 a i b). Z obserwacji sorbentu z lizymetru zasilanego wodą wodociągową po procesie widoczna jest zmiana zabarwienia z jasno brązowego na siny (rys. 4). Sorbent z drugiego lizymetru zmienił barwę z jasno brązowej na szarą (siny). Krążek zabezpieczający nie wykazywał zmian zabarwienia.

Doświadczenie drugie przeprowadzone na sorbentach nieprażonych (Dolomit) są dowodem na odmienną naturę tego sorbentu, ze względu na inne parametry uzyskane w czasie 7-dobowego doświadczenia. Analiza zmiany odczynu pH w lizymetrach z dolomitem na wodzie studziennej i wodociągowej pokazuje, że pH nieznacznie wzrastało do wartości najwyższej pH=7,46 i pH=7,79 odpowiednio dla wody studziennej i wodociągowej, które mieściły się w wymaganiach stawianych wodzie pitnej (tab. 4 a i b). Zawartość żelaza utrzymywała się w normie do 0,200 mg/l, jedynie w dobie drugiej nieznacznie, bo o 0,03 mg/l przekraczała normę (rys. 2b). Ilość manganu w lizymetrze, przez który przepływała woda studzienna była na znacznie podwyższonym poziomie i utrzymywała się w granicach 0,38-1,1 mg/l, co zdecydowanie dyskwalifikuje taką wodę jako zdatną do spożycia przez człowieka. Woda wodociągowa przepływająca przez ten sorbent utrzymywała zawartość wyżej omawianych związków, co wskazuje, że z sorbentu nie są wypłukiwane niepożądane składniki. W czasie

human consumption. Additional control tests on supply pipe water show that sorbents do not bring in any undesirable components. Because the majority of the tested parameters did not indicate significant deviations from the norm, further analyses were focused on the contents of components that were key for the tested water.

Analysis of waters flowing through the lysimeters during a 6-day experiment indicates that the pH reaction value obtained higher than 11 pH units and although it decreased over time, it did not meet requirements for drinking water. Such an increase in pH occurred in the case of both supply pipe and well water (table 3). At the same time, positive maintenance of iron and manganese contents which fell within the binding regulations was observed (fig.2 a). General hardness of the water for the Cleanmag lysimeter with well water was within the boundaries of 53.9- 120 mg CaCO₃/l (tab. 3 a), and for supply pipe water 72.1- 213.1 mg CaCO₃/l (table 3 b), which also does not disqualify the tested batches. During the experiment, the calcium content of both lysimeters decreased at first, and then insignificantly increased to 47 mg/ml and 60.55 mg/ml respectively in the well and supply pipe water (fig. 3 a). In the initial test of the waters the values of potential redox were at different levels, a high value of this indicator was established for supply pipe water. Well water was characterised by a low co-factor which could be connected with the presence of incidence of metals at a low value level (Fe²⁺, Mn²⁺) (table 3 a and b). Well water flowing through Cleanmag sorbent (table 3 a) was characterised by a lower redox co-factor than supply pipe water (table 3 b) flowing through the same sorbent, which results from the fact that initially these waters showed a difference in this indicator. In relation to supply pipe water, the presence of sorbents influenced the decrease of the potential redox, however, in the case of well water it did not indicate a greater influence. The temperature of the waters flowing through the sorbents was increased as a result of contact with them (table 3 a and b). From observation of the sorbent from the lysimeter enriched with supply pipe water, after the process a change in colouring was noticed from light brown to bluish (fig. 4). The sorbent from the second lysimeter changed colour from light brown to grey (bluish). The protective disk did not indicate changes in colouring.

The second experiments carried out on uncalcined sorbents (Dolomite) are proof of the changeable nature of this sorbent in terms of other parameters obtained during the 7-day experiment. Analysis of the change of pH reaction in the lysimeter with dolomite on the well and supply pipe waters indicates that the pH insignificantly increased to a maximum value of pH=7.46 and pH=7.79 respectively for well and supply pipe water which fell within the requirements for drinking water (table 4 a and b). The iron content stayed at the norm to 0.200 mg/l, only in the second day it insignificantly exceeded the norm by 0.03 mg/l (fig. 2b). The amount of manganese in the lysimeter which the well water flowed through was at a significantly higher level and stayed within the boundaries of 0.38-1.1 mg/l, which definitely disqualifies such water as fit for human consumption. The supply pipe water flowing through this sorbent maintained contents of the abovementioned compounds, which indicates that undesirable components are not rinsed out of the sorbent. During the testing, an increase in the contents of magnesium as well as calcium were recorded: the magnesium content, despite the recorded increase after flowing through the sorbent, was

badania odnotowano wzrost zawartości magnezu oraz wapnia: zawartość magnezu, pomimo odnotowanego wzrostu po przepływie przez sorbent, była niższa od stawianych wymagań, które ustalone są na poziomie 30-120 mg/l (rys. 3. b). Niedobór magnezu nie dyskwalifikuje wody w aspekcie jej przydatności do spożycia.

Twardość wody, początkowo niska, w trakcie trwania doświadczenia wzrosła do poziomu spełniającego wymagania przepisów. Omówione powyżej zmiany wykazywały identyczne tendencje, niezależnie od rodzaju wody zastosowanej w badaniach (wodociągowa czy studzienna) (tab. 4 a i b). W lizymetrze z wodą studzienną potencjał redoks był podwyższony w stosunku do wody wyjściowej, jednak zmieniał się w czasie (tab. 4 a). Woda wodociągowa przepływająca przez lizymetr wykazywała wartość potencjału redoks na wyższym poziomie, jednak o wiele bardziej był on stabilny (tab. 4b). Związane to może być z tym, że woda wodociągowa wykazywała początkowo wyższy potencjał, oprócz tego jest to woda przeznaczona do picia, więc bardziej stabilna, wartość potencjału niewiele się zmieniała. Natomiast woda studzienna wykazywała początkowo niższy potencjał redoks, a późniejsze wahania wynikały zapewne z niestabilności tej wody, która nie jest przeznaczona do spożycia. Podwyższanie potencjału redoks, zwłaszcza w przypadku wody studziennej, mogło wskazywać na przechodzenie wody ze stanu redukcyjnego, w którym to zawarte były metale o niskiej wartościowości, do stanu utleniającego po przepływie przez sorbenty, w czasie którego zmieniały stopień wartościowości na wyższy, co również związane było z natlenieniem wody wpływającej do lizymetru [1]. W obrazie sorbentów (rys. 4) po procesie w lizymetrze z wodą studzienną wyjściowo dolomit biało-kremowy, po procesie w górnej części zażelaziony, a w pozostałej części lekko kremowy. Sorbenty z drugiego lizymetru były lekko kremowe, ale znacznie jaśniejsze niż w lizymetrze, przez który przepływała woda studzienna, co wynika z faktu, że woda wodociągowa dostarczana do tego lizymetru, pozbawiona jest związków obciążających sorbent.

Wnioski

1. Zastosowanie wsadów naturalnych poddanych obróbce termicznej powoduje znaczne podwyższenie odczynu wody, tymczasem podobnego efektu nie zaobserwowano dla sorbentu naturalnego w postaci Dolomitu.
2. Użycie prażonych sorbentów przyczynia się do znacznego obniżenia zawartości żelaza i manganu, które spełniają wymogi Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [Dz. U. nr 61 (2007), poz. 417] z późniejszymi zmianami [Dz. U. nr 72 (2010), poz. 466]}. Zastosowanie dolomitu nie przyczynia się do obniżenia zawartości manganu.
3. Twardość wody uzyskiwana na obu zastosowanych sorbentach jedynie początkowo była niższa od obowiązujących norm, natomiast w czasie osiągała wymagane kryterium.
4. Zmiany zawartości wapnia i magnezu, a tym samym twardości uzyskiwanych wód, w zależności od zastosowanego sorbentu mają bardzo zróżnicowane przebiegi i tak dla:
 - a. Cleanmagu obserwuje się znaczące obniżenie zawartości zarówno wapnia jak i magnezu w początkowym okresie pracy lizymetru, a następnie stopniowe zwiększanie się zawartości obu składników.
 - b. Dolomitu w tym przypadku w przeciągu pierwszych 24

lower than the requirements in place which are established at the level of 30-120 mg/l (fig. 3. b). A scarcity of magnesium does not disqualify the water in the point of view of its suitability for consumption.

The hardness of the water, at first low, during the course of the experiment rose to a level which meets the requirements of the regulations. The aforementioned changes indicated identical tendencies, regardless of the type of water used in testing (supply pipe or well) (4 tab. a and b). In the lysimeter with well water, the potential redox was elevated in relation to the initial water, however, it changed over time (table 4 a). The supply pipe water flowing through the lysimeter indicated the value of potential redox at a higher level, however, it was much more stable (table 4b). This may be connected with the fact that the supply pipe water at first indicated a higher potential, besides that it is water meant for drinking and thus more stable, the value of the potential did not change much. However, well water initially indicated a lower redox potential and later fluctuations were presumably a result of the instability of this water which is not intended for drinking. The increase of potential of redox, particularly in the case of well water, could indicate the transition of the water from a reductive state, in which low value metals were contained, to an oxidising state after flowing through the sorbents, during which time the value levels changed to higher, which was also connected with oxygenation of the water flowing into the lysimeter [1]. In the image of the sorbents (fig. 4) after the process in the lysimeter with well water they were initially white-cream dolomite, after the process in the upper parts ironised and in the remaining cases, light cream. Sorbents from the second lysimeters were lightly cream coloured, but significantly lighter than in the lysimeter which the well water flowed through, which results from the fact that supply pipe water supplied to that lysimeter was rid of compounds that overloaded the sorbent.

Results

1. Use of natural batches submitted to thermal processing lead to significant increase of the reaction of the water, meanwhile a similar effect was not observed for natural sorbent in the character of Dolomite.
2. Use of calcined sorbents leads to significant decrease of the iron and manganese content which meet the requirements of the Regulations of the Ministry of Health regarding quality of water intended for human consumption [Journal of Laws no. 61 (2007), item 417] as amended [Journal of Laws no. 72 (2010), item 466]. Use of dolomite does not lead to decrease of the manganese contents.
3. Hardness of the water obtained in both of the used sorbents was only initially lower than the binding norms, however, with time they attained the required criteria.
4. Change in the contents of calcium and magnesium, and likewise hardness of the obtained waters, dependent on the sorbent used have very diverse courses and so for:
 - a. Cleanmag significant decrease is observed in the contents of both calcium and magnesium in the initial period of the lysimeter work, and then gradual increase of the contents of both components.
 - b. Dolomite in this case in the course of the first 24 hours insignificant decrease is observed in the calcium and magnesium contents, after which a significant increase

godzin obserwuje się nieznaczne zmniejszenie zawartości wapnia i magnezu, po czym następuje znaczny wzrost zawartości wapnia i nieco słabszy magnezu. Dalszy przebieg doświadczenia wykazał bardzo słabą tendencję spadkową zawartości wapnia i magnezu.

5. Wysoki stopień zmniejszania żelaza i manganu uzyskany w wyniku zastosowania sorbentu prażonego Cleanmag przy wysokim odczynie wody, natomiast niskie pH oraz wzrost zawartości wapnia i magnezu w wyniku zastosowania sorbentu o nazwie Dolomit, sugeruje możliwość tworzenia takich mieszanek tych sorbentów, w których dominować będą ich dobre właściwości.

in the calcium contents, and a somewhat weaker one in manganese, occurs. A further course of experiments indicated a very weak decreasing tendency in the calcium and magnesium.

5. The high level of decrease in iron and manganese was obtained as a result of using the calcined sorbent Cleanmag for a high reaction of water, however, low pHs and increase in the calcium and magnesium contents as a result of using the Dolomite sorbent suggest the possibility of creating such mixes of the sorbents in which their good properties would be dominant.

*Projekt finansowany jest z Projektu Rozwojowego nr NR09-0036-10/2011
The project was financed by the Development Project no. NR09-0036/2011*

Literatura/References

- [1] Goncharuk V.V., Bagrii V.A., Mel'nik L.A., Chebotareva R.D., Bashtan S. Yu., *The Use of Redox Potential in Water Treatment Processes, Physical Chemistry of water treatment processes*. vol.1., 1, 2009
- [2] Kowal A.L., Świdorska M., *Oczyszczanie wody– Podstawy teoretyczne i technologiczne procesy i urządzenia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007
- [3] Kuś. K., Ścieranka G., *Wpływ materiału i parametrów eksploatacyjnych sieci wodociągowej na jakość wody na przykładzie Chorzowsko-Świętochłowickiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji w Chorzowie*, Ochrona Środowiska, nr 4, rok 27, 2005
- [4] Nawrocki J., Biłozora S., *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, PWN, 2000
- [5] Szatkiewicz K., *Rewizja dyrektywy 98/83/WE w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, dotycząca oceny zagrożeń i zarządzania ryzykiem*, Ochrona Środowiska, vol. 31, nr 3, 2009



Z cyklu: kopalnie odkrywkowe

fot. Renata S-K