

Marian GRANOPS

Katedra Budownictwa i Geodezji, Zakład Wodociągów i Kanalizacji SGGW
Waterworks and Drainage Systems Division WAU

Wysokosprawne metody usuwania żelaza i manganu z wody w stacjach wodociągowych na obszarach niezurbanizowanych

Highly efficient methods of iron and manganese removal from water in water purification plants at the rural areas

Słowa kluczowe: ochrona środowiska, uzdatnianie wody, stacje wodociągowe, usuwanie żelaza i manganu

Key words: environmental protection, water treatment, water purification plants, removal of iron and manganese

Wprowadzenie

Na obszarach niezurbanizowanych zaopatrzenie ludności w wodę odbywa się zazwyczaj z wykorzystaniem wód podziemnych. Wody te najczęściej oprócz gazów (CO_2 , H_2S , NH_3) zawierają nadmierne ilości związków żelaza i manganu, przekraczające wielkości dopuszczalne, określone w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r. (DzU nr 203, poz. 1718). Istnieje wiele metod usuwania żelaza i manganu z wody, jednak w dalszym ciągu powszechnie w technologii uzdatniania wody stosuje się złoża piaskowo-żwirowe. W większości

przypadków skuteczność usuwania żelaza jest dobra i zaspokaja potrzeby norm. Natomiast usuwanie związków manganu taką metodą (bez podnoszenia odczynu wody) napotyka na trudności, w związku z tym wody uzdatnione zawierają związki manganu w ilościach przekraczających ustalenia normatywne – $0,05 \text{ g/m}^3$.

Procesy odżelaziania i odmanganiania wód polegają na przeprowadzeniu rozpuszczonych w wodzie soli żelaza i manganu w związki nierozpuszczalne, zatrzymujące się następnie na filtrach (Sozański i Jeż-Walkowiak 1993, Puszkarewicz i Granops 1998). Ważnym etapem w opracowaniu wydajnych metod oczyszczania wody jest poszukiwanie i stosowanie nowych materiałów filtracyjnych. Z prowadzonych badań wynika, że piasek kwarcowy z powodzeniem można zastąpić masami chemicznie aktywnymi, a to dlatego, że niektóre ich parametry (np. wytrzyma-

łość mechaniczna) są znacznie lepsze od piasku (Cicszwili i in. 1990).

Na uwagę zasługują między innymi takie masy filtracyjne, jak: Green sand – zielony piasek, CWG Filtersorb FMH, MTM, Pyrolox, CWG Filtersorb Catalox, CF/M/3, G-1, Defeman, Birm. Zastosowanie tych mas pozwala na kompleksowe usunięcie związków żelaza i manganu w jednostopniowej filtracji, niekiedy bez konieczności wprowadzania do wody powietrza. Rozwiązaniami zasługującymi na uwagę przy usuwaniu żelaza i manganu z wody w stacjach wodociągowych zlokalizowanych na obszarach niezurbanizowanych są:

- filtracja wody przez złożę piaskowe uaktywnione,
- filtracja wody przez złożę mieszane piaskowo-braunsztynowe,
- oddzielna filtracja do usunięcia związków żelaza przez złożę piaskowe, a następnie w celu usunięcia związków manganu, przez złożę braunsztynowe (Sozański i Jeż-Walkowiak 1993),
- filtracja przez złożę wypełnione masą filtracyjną – aktywną – zielonym piaskiem (Puszkarewicz i Granops 1996, 1998).

W niniejszym artykule przedstawiono analizę pracy kilku stacji uzdatniania wody, w których staraniem autora zastosowano jedną z mas dostępnych na polskim rynku, tj. zielony piasek.

Charakterystyka zastosowanej masy

Masa katalityczna Green sand – zielony piasek, jest manganowym zeolitem, środkiem utleniającym i filtrują-

cym otrzymanym w wyniku przetwarzania glaukonitu – produktu naturalnego. Skład chemiczny masy tworzą takie związki jak: SiO_2 , Al_2O_3 (podstawowy składnik szkieletu zeolitu) oraz K_2O , MgO , Fe_2O_3 .

Masa posiada własności katalityczne, które umożliwiają maksymalne wykorzystanie zastosowanego czynnika utleniającego, takiego jak nadmanganian potasu, co w rezultacie zwiększa szybkość i całkowitą zdolność reakcji utleniania. Kształt i małe rozmiary granulek, łącznie z ich chropowatością i trwałością, dają znakomitą efektywność filtracji i sorpcji.

Masa 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, złożę regeneruje się nadmanganianem potasu.

Masę stosuje się według dwóch podstawowych technik – okresowej regeneracji lub ciągłego dawkowania nadmanganianu potasu. Wybór zależy od poziomu oraz ilości żelaza i manganu w uzdatnianej wodzie. Własności fizyczne i parametry technologiczne produktu przedstawia tabela 1 (Materiały informacyjne... 2004).

W badaniach wcześniejszych (Puszkarewicz i Granops 1996, 1998) ustalono, że zielony piasek bardzo dobrze usuwa związki żelaza i manganu z wody, jednak w przypadkach, gdy związki żelaza występują w ilościach większych niż 5 g/m^3 , a manganu 1 g/m^3 , procesów uzdatniania wód nie należy prowadzić na filtrach jednostopniowych

TABELA 1. Charakterystyka masy „green sand” (Materiały... 2004)

TABLE 1. Characteristic of green sand mass

Właściwości fizyczne produktu / Physical characteristics of product	
Forma fizyczna Physical form	czarne, bryłkowate granulki w formie suchej
Zakres uziarnienia Range of grain size	0,25–1,00 mm
Średnica efektywna Effective diameter	0,35 mm
Współczynnik jednorodności Uniformity coefficient	1,4–1,6
Gęstość właściwa Specific density	2,4 g/cm ³
Gęstość nasypowa Bulk density	1,4 kg/dm ³
Pojemność utleniania Capacity of oxidation	0,7 g Mn/dm ³ lub 1,4 g Fe/dm ³
Zalecane warunki pracy / Recommended operating conditions	
Zakres pH Range of pH	6,5–8,5
Maksymalna temperatura pracy Max work temperature	27°C
Maksymalne ciśnienie różnicowe przez złożo Max differential pressure in filter bed	0,7 atm.
Zalecana ekspansja przy płukaniu Recommended expansion at the flushing	40–50%
Prędkość płukania wstecznego Velocity of reverse flow flushing	30 m/h
Czas płukania wstecznego Time of reverse flow flushing	10 min
Prędkość filtracji Velocity of filtration	w zależności od ilości związków żelaza i manganu w wodzie (5–12 m/h)
Minimalna wysokość złoża Min height of filter bed	700 mm
Ilość środka regenerującego (proces okresowy – PO) Quantity of recovery agent (batch process – PO)	1,6–3,0 g KMnO ₄ /dm ³ złoża
Stężenie środka regenerującego (PO) Concentration of recovery agent (PO)	0,2–0,5% KMnO ₄
Czas kontaktu regeneranta ze złożem Contact time of recovery agent with filter bed	30–120 min
Ilość wody do płukania Quantity of flushing water	do zaniku KMnO ₄

(pomimo że producent masy takich zastrzeżeń nie podaje). Nadmierne, dobrze wytrącające się związki żelaza, osadzają się na powierzchni złoża i oporują je do zaniku przepływu wody,

co w następstwie powoduje konieczność zbyt częstego czyszczenia złoża. Alternatywą może być wprowadzenie dodatkowej powierzchniowej warstwy antracytu.

Opis technologii uzdatniania wody w wybranych stacjach

Z kilkunastu, powstałych z inicjatywy autora, stacji uzdatniania wody pracujących z wykorzystaniem mas katalitycznych, przedstawione zostaną wyniki z trzech, różniących się między sobą w sposób wyraźny jakością wody.

Stacja w miejscowości Gorzyce.

Stacja zaopatruje zakład przemysłowy WSK Gorzyce i miejscowość Gorzyce. Zapotrzebowanie w 1999 roku, kiedy modernizowano stację, wynosiło 100 m³/h (1600 m³/d). Woda uzdatniona gromadzona jest w dwóch zbiornikach wody czystej o pojemności 1000 m³ każdy.

Ujmowaną ze studni głębinowych wodę zaliczyć można do wód miękkich, o odczynie lekko kwaśnym, z występującym dwutlenkiem węgla oraz siarkowodorem. Oprócz tego w wodzie występują w nadmiernych ilościach, w stosunku do obowiązujących norm: azot amonowy, związki żelaza i manganu (tab. 2).

Przed modernizacją technologii uzdatniania woda była napowietrzana w procesie aeracji, a następnie poddawana procesowi koagulacji. Do procesu koagulacji stosowano mleko wapienne, podchloryn sodu, nadmanganian potasu oraz siarczany glinu. Po sedymentacji zawieszin w dwóch zbiornikach o objętości 200 m³ wodę kierowano na trzy filtry otwarte piaskowo-żwirowe, o powierzchni łącznej 40,8 m². W warunkach, gdy w procesie koagulacji podwyższano odczyn wody do 8,1–8,5 pH, w wodzie po filtrach związki żelaza

utrzymywały się w warunkach normalnych, natomiast związki manganu oscylowały w pobliżu 0,50–0,65 g/m³, przy odczynie 7,1–7,4 pH skuteczność usuwania żelaza również była niewielka (związki żelaza redukowały się do wartości 1,0–1,7 g/m³), a mangan nie był usuwany i utrzymywał się na poziomie jak w wodzie surowej.

W wyniku modernizacji stacji doposażono ją w cztery filtry wypełnione masą aktywną – zielonym piaskiem, na wysokość 700 mm i antracytem na większą wysokość 350 mm. Warstwa filtracyjna ułożona została na podsypce żwirowej. Łączna powierzchnia filtrów wyniosła 10 m². Średnia prędkość filtracji kształtowała się na poziomie 10–12 m/h. Do płukania filtrów używano około 12 m³ wody/h, a czas płukania oscylował w pobliżu 10 minut. Filtry płukane były średnio co 5 dni, a regenerowane średnio co 11 dni. Do regeneracji każdego z filtrów używano 6 kg nadmanganianu potasu, czas regeneracji trwał 2 godziny. Uzyskiwane wyniki ilustruje tabela 3.

Jak można zauważyć, w wodzie po drugim stopniu filtracji występowanie związków żelaza i manganu było znacznie mniejsze od obowiązujących norm. Wyraźnie daje się zauważyć osiągnięcie dobrych rezultatów dla wody stosunkowo trudnej do odżelazienia i odmanganienia, w której część związków żelaza i manganu występuje w formie organicznej.

Stacja w Fabryce Śrub w Łąncucie. Stacja zaopatruje w wodę pitną i przemysłową fabrykę oraz osiedle. Woda ujmowana jest z kilku studni

głębinowych. Charakteryzuje się ona dużą zawartością związków żelaza i manganu, a ponadto w wodzie w nadmiernych ilościach występują związki azotu amonowego (tab. 2).

Pierwotnie woda uzdatniana była na dwóch filtrach o średnicy 3000 mm; złoża usypane były na wysokość 4000 mm (wysokość filtrów wynosi 5250 mm). Filtry wypełnione były piaskiem o średnicy 1–2 mm i pracowały w układzie równoległym. Zapotrzebowanie na wodę kształtowało się na poziomie 150 m³/h. Następnie, ze względu na małą skuteczność usuwania żelaza i manganu z wody, inwestor zastąpił piasek masą „dofiltr”. W pierwszym okresie po wymianie efekty usuwania żelaza i manganu były zadowalające. Jednak po kilku miesiącach pracy rozpuszczająca się

masa zbijała się i kolmatowała złożę oraz coraz gorzej redukowało żelazo i mangan. W 1999 roku po modernizacji stacji, polegającej na włączeniu filtrów w układ szeregowy, a było to możliwe ze względu na zmniejszenie się zapotrzebowania na wodę do średnio 50 m³/h i około 800 m³/d, pierwszy z filtrów pełnił rolę odżelaziacza, a drugi odmanganiacza. W odżelaziaczu na warstwie podsypki ułożono warstwę żwirowo-piaskową o granulacji 1,2–3,0 mm i wysokości 3000 mm. W drugim filtrze na warstwie podtrzymującej ułożono warstwę żwirowo-piaskową o wysokości 1200 mm i granulacji 1,2–3,0 mm. Następnie na tej warstwie ułożono warstwę zielonego piasku na wysokość 800 mm i o granulacji 0,3–1,0 mm. Prędkość filtracji wody przez

TABELA 2 Wyniki badań fizykochemicznych wody surowej zasilającej wytypowane stacje
TABLE 2 Results of physico-chemical studies of raw water supplying selected water purification plants

Lp. No	Oznaczenie Determination	Jednostki miary Unit of measure	Norma obowiązująca w Polsce Obligatory norm in Poland	Stacja WSK Gorzyce Water purification plant WSK Gorzyce	Stacja Fabryki Śrub w Łańcucie Water purification plant of screws factory in Łañcut	ZOO Poznań ZOO in Poznań
1	Odczyn Reaction	pH	6,5–9,5	6,4–7,1	7,00–7,18	7,2–7,4
2	Twardość ogólna Total water hardness	mg CaCO ₃ /dm ³	60–500	110–145	393–562	180–240
3	Utlenialność Oxidizability	mg O ₂ /dm ³	5,0	5–6	4,2–7,8	4–5
4	Amoniak Ammonia	mg NH ₃ /dm ³	0,5	0,3–0,8	0,7–2,2	0,5–0,9
5	Żelazo Iron	mg Fe/dm ³	0,2	2,4–6,3	13,5–23,8	0,6–0,9
6	Mangan Manganese	mg Mn/dm ³	0,05	0,2–1,4	2,4–4,7	0,08–0,10

złoże wynosiła około 7 m/h. Regeneracja złoże aktywnego odmanganiacza prowadzona była okresowo. Do regeneracji stosowano nadmanganian potasu w ilości 3 g/l złoże, tj. 17 kg na filtr. Regeneracja złoże prowadzona była rzadziej niż przewidywano, tj. raz na miesiąc. Żelazo i mangan w wodzie uzdatnionej wykrywano w ilościach śladowych, tj. mniejszych od obowiązujących norm (tab. 3).

Stacja w Ogrodzie Zoologicznym w Poznaniu. Stacja ujmuje wodę ze studni głębinowej i zaopatruje administrację Ogrodu w wodę do picia. Woda wykorzystywana jest również do pojenia zwierząt. Obecne zapotrzebowanie wynosi 12–14 m³/h, a docelowe 20 m³/h. Dobowe potrzeby kształtują się na poziomie 240 m³. Ze względu na możliwość wystąpić wrażliwość zwierząt na

związki chloru zrezygnowano z jego stosowania, a dezynfekcję prowadzi się z wykorzystaniem lamp UV. W wodzie surowej w nadmiernych ilościach w stosunku do norm występują związki żelaza i manganu (tab. 2). Okresowo w wodzie pojawia się amoniak.

W 2003 roku stacja wyposażona została w mieszacz wodno-powietrzny i dwa filtry o łącznej powierzchni 1,4 m², pracujące z prędkością filtracji 8–10 m/h. W każdym z filtrów na 300-milimetrowej podsypce ułożono warstwę filtracyjną z zielonego piasku o średnicy ziaren 0,3–1,2 mm. Na tej warstwie ułożono 350-milimetrową warstwę antracytu o granulacji 0,8–2,0 mm. Do wody oprócz powietrza dawkowano nadmanganian potasu (regeneracja ciągła). Woda po jednostopniowej filtracji spełnia wymogi określone

TABELA 3. Usuwanie związków żelaza i manganu na filtrach wypełnionych masą katalityczną
TABLE 3. Removal of iron and manganese compounds at filter beds with catalytic mass

Lp. No	Oznaczenie Determination	Norma obowiązująca w Polsce Obligatory norm in Poland	Stacja WSK Gorzyce Water purification plant WSK Gorzyce			Stacja Fabryki Śrub w Łañcucie Water purification plant of screws factory in Łañcut			ZOO – Poznań ZOO in Poznań	
			Woda / Water							
			surowa raw	po odżelazieniu after iron removal	uzdatniona conditioning	surowa raw	po odżelazieniu after iron removal	uzdatniona conditioning	surowa raw	uzdatniona conditioning
1	Żelazo (mg Fe/dm ³)	0,20	3,80	0,30	0,02	18,65	0,40	0,03	0,75	0,02
2	Mangan (mg Mn/dm ³)	0,05	1,00	0,70	0,02	3,55	1,29	0,02	0,09	0,01

w normach (tab. 3). W czasie dotychczasowej eksploatacji nie wystąpiły żadne zakłócenia. Płukanie filtrów z zatrzymanych zanieczyszczeń odbywa się co 3–4 dni i trwa około 10 minut, stacja pracuje w układzie automatycznym.

Podsumowanie

Zastosowanie mas filtracyjnych, pracujących na zasadzie katalicznego utleniania związków żelaza manganu, w uzdatnianiu wód podziemnych jest procesem prostym i skutecznym. Mając na uwadze fakt, że mangan jest związkiem stwarzającym duże trudności przy jego usuwaniu, zastosowanie zielonego piasku lub innego złoża katalicznego radykalnie ten problem rozwiązuje lub w przyszłości może rozwiązać. Jednocześnie zmniejszają się problemy eksploatacyjne stacji uzdatniania wody, gdyż proces technologiczny zazwyczaj nie wymaga stosowania korekty odczynu wody, jak również czasami, szczególnie przy małych przydomowych stacjach, zrezygnować można ze wstępnego napowietrzania wody. Z tych powodów powinien on być szczególnie zalecany do usuwania manganu z wody. Opisane w pracy modernizacje stacji uzdatniania zarówno dla wody miękkiej (Gorzyce), jak i dla twardej (Łańcut) wykazały, że związki żelaza i manganu występujące w dużych ilościach w wodzie surowej mogą być usunięte do ilości śladowych. Występowanie w wodzie siarkowodoru oraz ilości żelaza i manganu w średnich ilościach

pozwała na zastosowanie jedynie filtracji jednostopniowej i automatyzację procesu.

Z wyżej wymienionych powodów zastosowanie mas katalicznych zwłaszcza w układzie filtrów wielowarstwowych powinno być szeroko zalecane, zwłaszcza na obszarach niezurbanizowanych.

Literatura

- CICSZWILI G.W. i inni 1990: Zeolity naturalne. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Materiały informacyjne firmy Purolite, 2004 Gdańsk.
- PUSZKAREWICZ A., GRANOPS M. 1996: Zastosowanie chemicznie aktywnych mas filtracyjnych w procesach uzdatniania wód podziemnych. Ukraińsko-Polska Konferencja Naukowo-Techniczna „Współczesne problemy zaopatrzenia w wodę i unieszkodliwiania ścieków”, Lwów.
- PUSZKAREWICZ A., GRANOPS M. 1998: Odżelazianie i odmanganianie wód w głębinach przy użyciu mas katalicznych. Międzynarodowa Konferencja, Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi, Poznań. T. 3.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. DzU nr 203, poz. 1718.
- SOZAŃSKI M., JEŻ-WALKOWIAK J. 1993: Chemiczne aktywne złoża filtracyjne w odżelazianiu i odmanganianiu wód podziemnych „Problemy budownictwa i inżynierii środowiska”, IV Naukowa Konferencja Rzeszowsko-Lwowska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów.

Summary

Highly efficient methods of iron and manganese removal from water in water purification plants at the rural areas.

The paper discusses issues of iron and manganese removal from underground waters in the filtration process. The results of laboratory-scale tests of the process with filtration beds filled with catalytic mass are presented. Problems involved in operating of several underground water treatment stations using said mass in the South-Eastern Poland were also discussed.

Author's address:

Marian Granops
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
Katedra Budownictwa i Geodezji, Zakład Wodociągów i Kanalizacji
ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa
Poland