

Dr inż. Krzysztof Wilmański
Aqua Konsulting
Kraków

Usuwanie manganu z wody podziemnej przy zastosowaniu złóż katalitycznych Manganese removal from ground water using catalytic materials

1. Wstęp

Proces uzdatniania wody podziemnej, zawierającej podwyższone stężenie manganu wymaga zastosowania odpowiedniej technologii. Najczęściej polega ona na oczyszczaniu wody w procesie filtracji jednostopniowej lub dwustopniowej.

Usuwanie z wody manganu w filtrach przebiega w reakcji katalizowanej dwutlenkiem manganu, który powinien znajdować się w złożu filtracyjnym. Mechanizm tej reakcji polega na adsorpcji manganu Mn^{2+} , występującego naturalnie w uzdatnianej wodzie, w warstwie MnO_2 . Dwutlenek manganu w złożu filtracyjnym może występować w otocze wcześniej wytrąconej na powierzchni ziaren piasku lub w sztucznie umieszczonej w złożu masie katalitycznej. W fazie zaadsorbowanej następuje utlenienie manganu MnII do formy MnIII przy jednoczesnym zredukowaniu manganu MnIV stanowiącego materiał katalityczny. Następnie przebiega dalsze utlenianie manganu MnIII tlenem rozpuszczonym w wodzie do postaci MnIV i wytrącenie osadu dwutlenku manganu.

W warunkach kiedy woda nie ma kontaktu z materiałem katalitycznym reakcja utleniania manganu tlenem rozpuszczonym w wodzie przebiega bardzo wolno i wymaga podniesienia odczynu do wartości pH około 9,5 [1].

Proces odmanganiania wody w filtrze jest dodatkowo wspomagany przez bakterie manganowe wykorzystujące węgiel z wodorowęglanu manganu.

Stosowanie mas katalitycznych w procesie odmanganiania wody jest techniką znaną i szeroko stosowaną w stacjach uzdatniania wody. Jednakże nie zawsze masy te stosowane są prawidłowo, a proces przebiega optymalnie. Znane są doniesienia literaturowe wskazujące na brak zadowalających efektów stosowania niektórych mas katalitycznych [2,3].

2. Cel i zakres badań

Celem niniejszej pracy jest ustalenie wpływu najważniejszych parametrów operacyjnych na skuteczność usuwania manganu z użyciem dwóch mas piroluzytowych G-1 i G-2. Podstawowe właściwości fizykochemiczne obu mas przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry fizykochemiczne mas katalitycznych G-1 i G-2.

Parametr	Masa G-1	Masa G-2
Postać	Granulat brązowo czarny	Granulat brązowo czarny
Pochodzenie	złóża MOANDA - GABON	złóża MOANDA-GABON
Zawartość MnO_2	ok.75%	ok.83%
Ciężar nasypowy	2,0 t/m ³	2,0 t/m ³
Granulacja	0,5-2,0 mm	0,5-2,0 mm

Badania zostały przeprowadzone na Stacji Uzdatniania Wody w Przekiszowie k. Oświęcimia na instalacji doświadczalnej o wydajności maksymalnej 350 dm³/h. W skład instalacji wchodził filtr badawczy o średnicy 0,19 m i wysokości 3,5 m, system regulacji i kontroli szybkości filtracji, zestaw dozujący ług sodowy oraz instalacja do płukania filtra powietrzem i wodą.

Woda uzdatniania w tej stacji jest pobierana z zespołu 4 studni. Parametry jakości wody w poszczególnych studniach nieznacznie się różnią. Średnie wartości parametrów jakości ujmowanej wody są następujące:

- Żelazo 6 - 9 mg/l;
- Mangan 0,28 - 0,48 mg/l;
- Amoniak 0,4 - 0,7 mg/l;
- Odczyn 6,8 – 7,1;
- Zasadowość 2,1 - 2,2 mval/l;
- Twardość ok. 150 mgCaCO₃/l
- Siarkowodór wyczuwalny zapach

Czynnikami utrudniającymi proces odmanganiania wody w tym zakładzie są niski odczyn wody oraz obecność amoniaku i siarkowodoru. Stosunkowo wysokie stężenie żelaza w wodzie wskazuje na konieczność stosowania filtracji dwustopniowej.

Do instalacji doświadczalnej doprowadzono wodę surową po napowietrzaniu lub wodę po I stopniu filtracji. Napowietrzanie wody na tej stacji uzdatniania realizowane jest w układzie zamkniętym ciśnieniowym.

Filtr doświadczalny zasypany był złożem dwuwarstwowym piasek – masa katalityczna. Wysokość zasypu była następująca od dołu:

Żwirowa warstwa podtrzymująca 2-3 mm	wysok. 0,2 m
Złoże katalityczne G-1 lub G-2	wysok. 0,28 m
Piasek kwarcowy 0,8-1,4 mm	wysok. 0,64 m

Wartość odczynu wody regulowana była poprzez dozowanie roztworu NaOH do wody przed filtr doświadczalny.

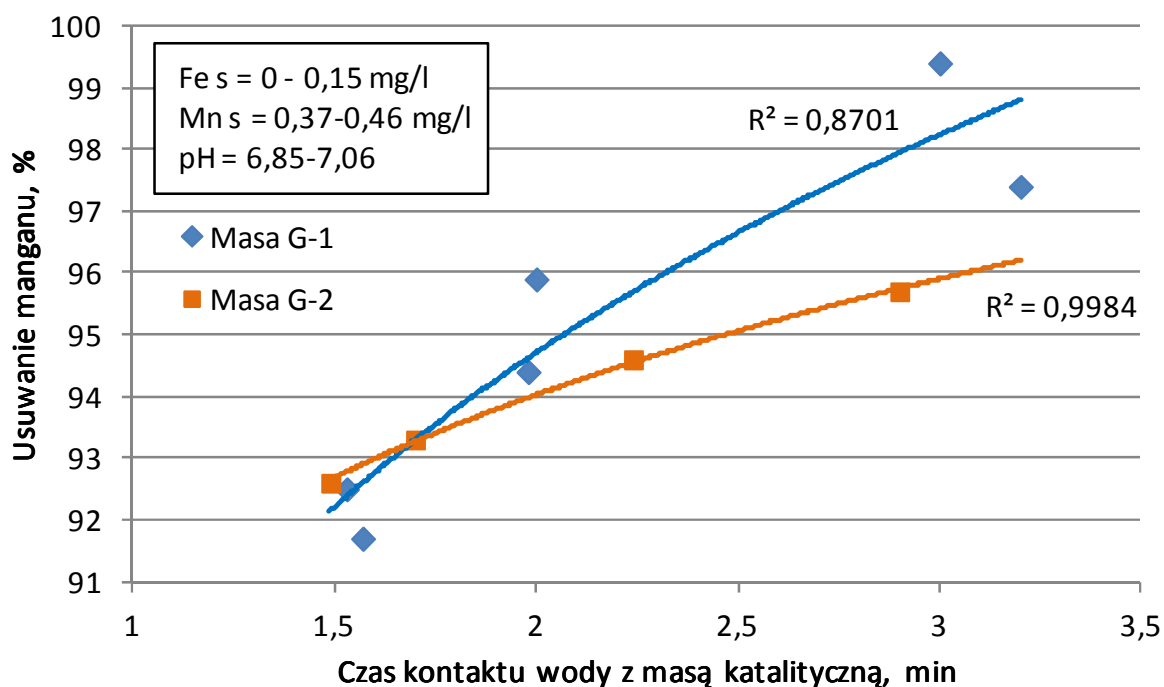
3. Wyniki badań

W przypadku stosowania niektórych złóż katalitycznych konieczne jest ich uaktywnienie lub wpracowania w początkowym okresie eksploatacji.

Efektywność badanych mas G-1 i G-2 bezpośrednio po uruchomieniu filtra świeżo zasypanego materiałem filtracyjnym była wysoka. Już następnego dnia po uruchomieniu mangan był usuwany z poziomu 0,36-0,47 mg/l w wodzie surowej do wartości 0,02-0,03 mg/l w wodzie uzdatnionej przy szybkości filtracji 7-8 m/h. Masy te nie wymagały uaktywniania ani wpracowywania.

Jednym z podstawowych czynników wpływających na skuteczność procesu odmanganiania wody jest czas kontaktu wody z materiałem katalitycznym (zawierającym MnO₂). W ramach badań czas kontaktu regulowany był poprzez zmiany szybkości filtracji. W zakresie szybkości filtracji od 5 do 12 m/h czas kontaktu wynosił 1,5 – 3,3 min. Na rysunku 1 przedstawiono wpływ czasu kontaktu wody z masami G-1 i G-2 na efekty usuwania manganu z wody w trybie pracy filtra jako II stopnia filtracji.

Zależności przedstawione na wykresie mogą służyć do szacunkowego określenia wymaganych wielkości czasu kontaktu, co z kolei przekłada się na ustalenie wysokości warstwy masy katalitycznej i szybkości filtracji.



Rysunek 1. Wpływ czasu kontaktu wody z masą katalityczną na usuwanie manganu

Przy użyciu masy katalitycznej G-1 uzyskiwano nieznacznie niższe wartości stężenia manganu w porównaniu z masą G-2 w zakresie szybkości filtracji poniżej 10 m/h. W całym zakresie szybkości filtracji stężenie manganu w wodzie przefiltrowanej z zastosowaniem obu mas katalitycznych wynosiło poniżej 40 µg/l, było zgodne z wymaganiami jakości stawianymi wodzie przeznaczonej do picia. Masa G-2 była mniej wrażliwa na zmiany szybkości filtracji niż masa G-1.

Uzyskane zależności stopnia usunięcia manganu z wody od czasu kontaktu można opisać równaniami logarytmicznymi. Dla masy G-1 równanie to ma postać:

$$U = 8,71 \cdot \ln(T) + 88,7$$

a dla masy G-2 równanie to ma postać:

$$U = 4,64 \cdot \ln(T) + 90,8$$

gdzie:

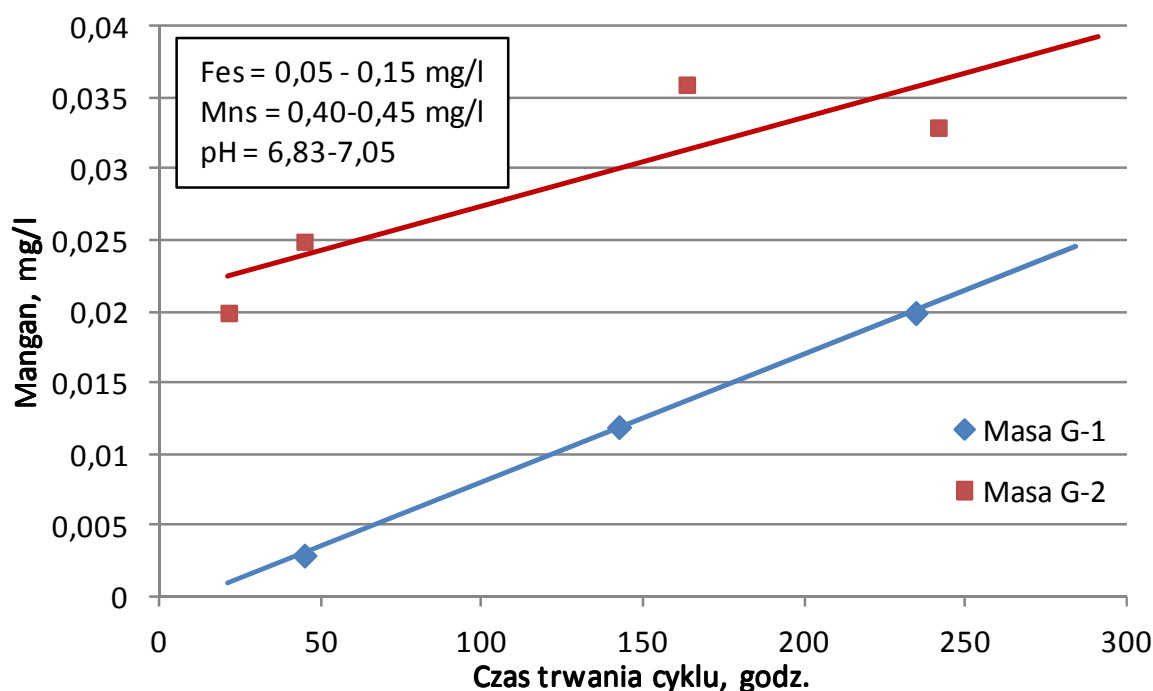
U – stopień usunięcia manganu z wody, %

T – czas kontaktu wody z masą katalityczną, min

Powyższe równania empiryczne można wykorzystać do obliczenia wymaganego czasu kontaktu z masą katalityczną w filtrze. Posługując się tą wartością przy określonej szybkości filtracji można wyznaczyć wysokość warstwy masy katalitycznej w filtrze.

W trakcie cyklu filtracyjnego stężenie manganu w wodzie oczyszczonej może ulegać zmianom. Na rysunku 2 przedstawiono szybkość zmian stężenia manganu w wodzie uzdatnionej przy pracy filtra jako II stopnia. Szybkość filtracji wynosiła 6-8 m/h.

Stężenie manganu w wodzie przefiltrowanej w obu przypadkach stopniowo rosło. W przypadku użycia masy G-1 stężenie manganu było niższe w porównaniu z masą G-2, jednakże w trakcie trwania cyklu wzrastało szybciej niż w przypadku masy G-2.



Rysunek 2. Zmiany stężenia manganu w wodzie przefiltrowanej w trakcie cyklu filtracyjnego

Poprzez ekstrapolację tendencji zmian stężenia manganu wielkość dopuszczalna tego metalu dla wody pitnej (0,05 mg/l) przekoczona byłaby po 20-23 dni trwania cyklu dla obu testowanych źródeł katalitycznych. Przy ustalaniu czasu pracy filtrów należy również brać pod uwagę wielkość oporów filtracji oraz efekty bakteriologiczne. W opisywanym przypadku opory filtracji rosły bardzo wolno, a woda przefiltrowana nie wykazywała szczególnych problemów bakteriologicznych. W związku z tym czas trwania cyklu filtracyjnego może wynosić około 20 dni.

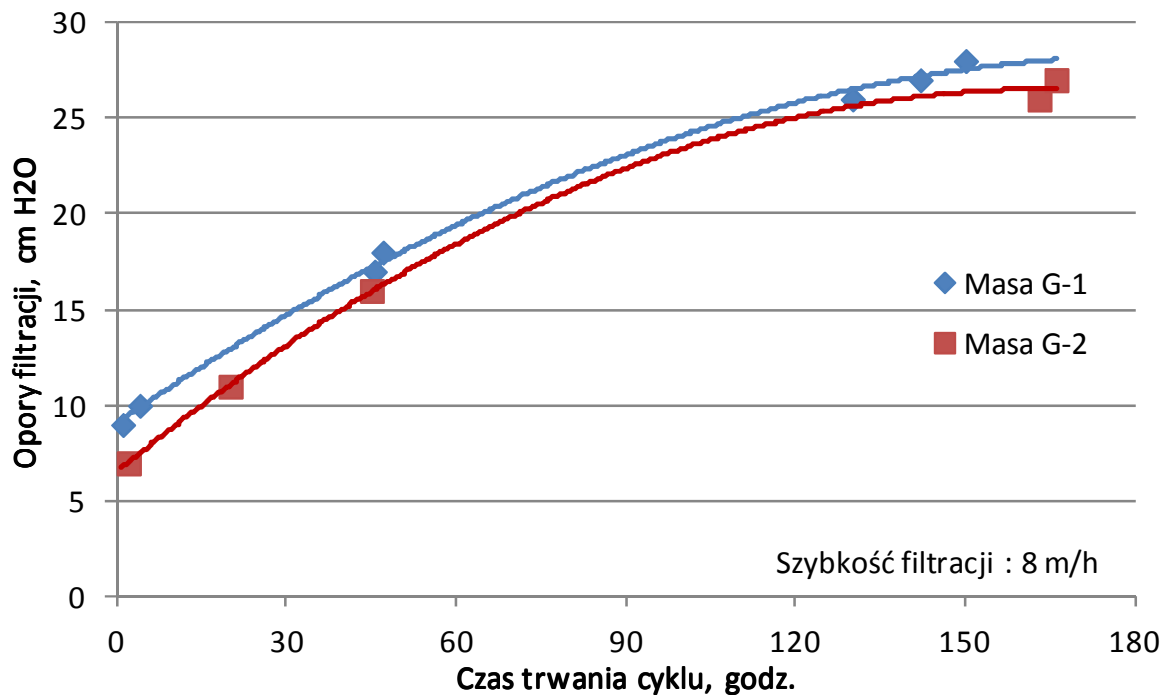
Opory filtracji dla filtrów pracujących jako II stopień przyrastają zwykle powoli. Na rysunku 3 przedstawiono zmiany oporów filtracji na filtrze doświadczalnym zasypianym złożami z masami G-1 i G-2.

Wielkości oporów filtracji w złożach z masami katalitycznymi G-1 i G-2 były zbliżone.

W przypadku, kiedy filtr zasilany był wodą z niewielką ilością żelaza (0,05-0,20 mg/l), a stężenie manganu wynosiło około 0,4 mg/l ilość zawieszin zatrzymywanych w złożu była stosunkowo mała. W efekcie szybkość wzrastania oporów filtracji była niewielka. W ciągu około 7 dni pracy filtra opory filtracji przy szybkości 8 m/h nie przekroczyły 30 cm słupa wody (3 kPa). Maksymalne opory filtracji dla filtrów otwartych wynoszą 150-200 cm słupa wody (15-20 kPa), a w przypadku filtrów zamkniętych mogą wynieść nawet 50 kPa.

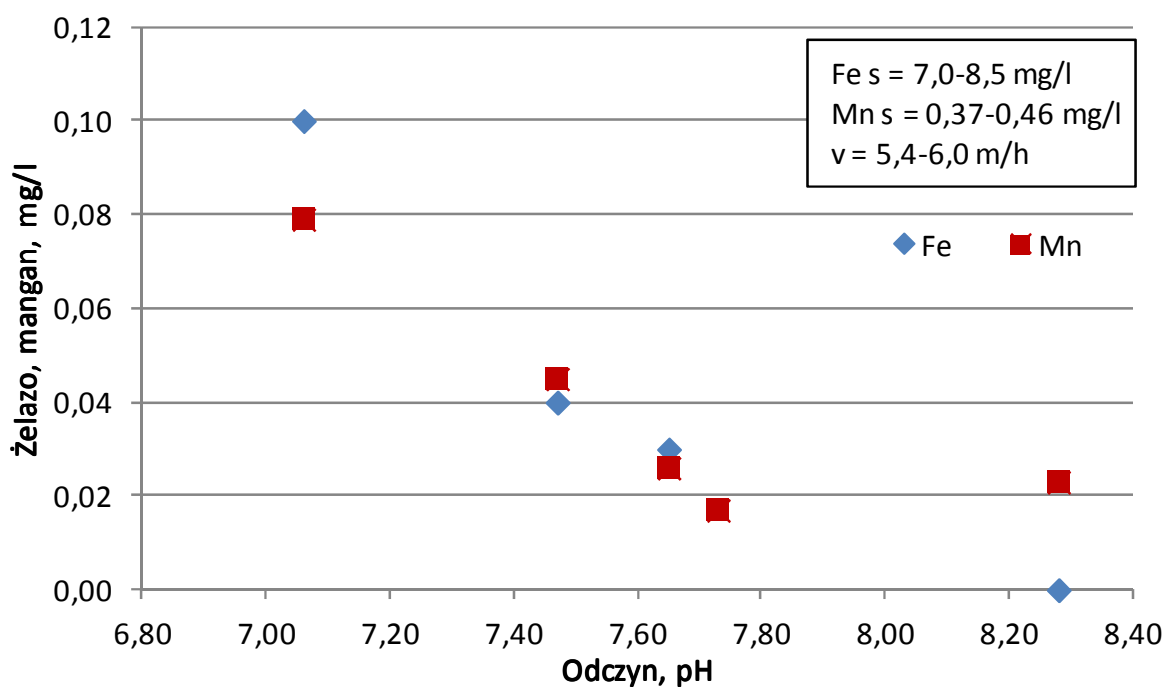
W przypadku zastosowania jednostopniowego układu filtracji skuteczność usuwania manganu z wody zawierającej dużą ilość żelaza jest zwykle nieskuteczna. Żelazo wytrącające się w złożu filtracyjnym blokuje dostęp do powierzchni masy katalitycznej, przez co utrudnia

proces utleniania manganu. Jednakże efektywność takiego procesu można poprawić poprzez podniesienie pH wody.



Rysunek 3. Zmiany oporów filtracji przy uzdatnianiu wody z niską zawartością żelaza

Prawidłowe działanie filtrów pracujących jako I stopień ze złożem katalitycznym G-2 można uzyskać poprzez dodatek do wody środka alkalinizującego wodę surową. Wpływ odczynu na skuteczność usuwania żelaza i manganu z wody w filtrze z tą masą katalityczną przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Wpływ odczynu wody na usuwanie żelaza i manganu w złożu z masą G-2

Wyniki badań pokazują, że stężenie manganu w wodzie przefiltrowanej na poziomie wartości poniżej 0,05 mg/l można było uzyskać w warunkach pH już nieznacznie powyżej 7,4 przy stosunkowo niskiej szybkości filtracji (5,4-6,0 m/h). Stężenie żelaza w wodzie przefiltrowanej nie przekraczało wartości 0,1 mg/l w całym zakresie odczynu wody (7,0-8,3).

Czas trwania cyklu filtracyjnego w powyższym układzie był stosunkowo krótki. Dopuszczalna wartość stężenia manganu została przekroczona po około 15 godzinach trwania cyklu.

Taki układ nie jest jednak optymalny. Korzystniejsze byłoby zastosowanie dwóch stopni filtracji z dwukrotnie wyższą szybkością przepływu wody w każdym z tych stopni.

4. Wnioski

Przy zastosowaniu mas katalitycznych G-1 i G-2 w złożach filtracyjnych można uzyskać wymagane efekty usuwania z wody manganu.

Złoża filtracyjne z domieszką obu mas katalitycznych pracowały prawidłowo od chwili uruchomienia filtra, bez potrzeby ich uaktywniania.

Wymagany efekt oczyszczenia wody jest zależny od czasu kontaktu wody z masą katalityczną. Wartość ta powinna być wyznaczona doświadczalnie. Orientacyjna wartość tego parametru dla mas G-1 lub G-2 może być obliczona ze wzorów empirycznych.

Złoże katalityczne G-1 okazało się najbardziej skuteczne przy oczyszczaniu wody w filtrze pracującym jako II stopień filtracji.

Złoże katalityczne G-2 może być stosowane w filtrach pracujących w trybie równoczesnego odżelaziania i odmanganiania wody (jeden stopień filtracji) w warunkach, kiedy stężenie żelaza nie jest zbyt wysokie (nie przekracza wartości 5-6 mg/l). Skuteczność oczyszczania w takich warunkach można poprawić poprzez alkalizację wody.



Widok filtra doświadczalnego.

Literatura

1. A. L. Kowal, M. Świdorska-Bróz, „Oczyszczanie wody”, W. Naukowe PWN, 1997
2. J. Wąsowski, A. Jończyk, „Uzdatnianie wód podziemnych przy użyciu mas katalitycznych na przykładzie wodociągów siedleckich”, Materiały I Konferencji Naukowo-Technicznej „Uzdatnianie wód podziemnych – badania, projektowanie i eksploatacja”, Warszawa wrzesień 1996, s. 103
3. R Bray, K. Oleńczuk-Neyman, „Oczyszczanie wody podziemnej o podwyższonym stężeniu manganu i azotu amonowego z wykorzystaniem aktywnych źróź filtracyjnych”, Materiały V Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Zaopatrzenie w wodę i jakość wód”, Poznań-Gdańsk, czerwiec 2002, s. 627

Szczegółowa oferta na www.ecopol.pl