ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1984

Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 25 Nr kol. 790

Waldemar SAWINIAK,

WSTĘPNE BADANIA LABORATORYJNE NAD WYKORZYSTANIEM WODOROTLENKU ŻELAZOWEGO DO SORPCJI MANGANU Z WODY

Streszczenie. W skali laboratoryjnej przeprowadzono badania nad określeniem kinetyki i izoterm sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym. Sorbent wytwarzano w wodzie destylowanej i wodociągowej używając siarczanu żelazawego i wapna. Wykazano, że dla ustalenia stężenia równowagi sorbatu wystarczy 120-minutowy czas kontaktu manganu z wodorotlenkiem żelazowym. Badania sorpcji wykonano przy odczynie 8,0 i 8,5 pH. Wykazano, że występuje głównie sorpcja monomolekularna, którą można opisać izotermami wg Langmuira. Stwierdzono, że podwyższanie odczynu w wodzie destylowanej i wodociągowej powoduje wzrost efektów sorpcji. Stopień zasorbowania manganu przez wodorotlenek żelazowy w wodzie wodociągowej jest mniejszy niż w wodzie destylowanej.

Wody podziemne są istotnym jakościowym i ilościowym źródłem zaopatrzenia ludności w wodę pitną. Ocenia się, że w 1974 roku udział wód podziemnych wynosił około 35% ogólnych potrzeb kraju [11] i stale wzrasta [2,10]. Przykładowo w 1978 r. tylko do celów komunalnych pobierano około 1,2 mld m^3 wody podziemnej [3]. Z wykonanego przez Instytut Geologiczny studium zasobów wód podziemnych wynika, że krajowe zasoby tych wód wynoszą około [20] mld m^3/rok w tym około 13 mld m^3/rok wód słodkich [7,12]. Znaczna część wód podziemnych w eksploatowanych i projektowanych ujęciach zawiera ponadnormatywne ilości żelaza i manganu [6]. Uzdatnianie wody podziemnej zawierającej niewielkie ilości kationów żelaza i manganu mimo złożoności procesów jednostkowych prowadzone jest stosunkowo prostymi metodami technologicznymi. W przypadku występowania dużych ilości żelaza i manganu konieczne staje się stosowanie urządzeń do zatrzymania powstającej zawiesiny przed procesem filtracji. Podział ilościowy występujących w wodach związków żelaza i manganu na duże i umiarkowane można przeprowadzić w oparciu o dopuszczalne obciążenie zawiesiną filtrów pospiesznych. Przyjmując zawartość zawiesiny wynoszącą 25 mg/dm^3 jako dopuszczalną dla prawidłowego przebiegu procesu filtracji [4] wynika, że powyżej 13 mg/dm^3 Fe wytworzy się więcej zawiesiny od podanej wartości. W świetle informacji literaturowych taka zawartość żelaza jako granica podziału na umiarkowane i duże jest zawyżona. Zwykle, zawartości 10 mg/dm^3 Fe i 1 mg/dm^3 Mn uważane są jako duże [4,5,6]. W wyniku uzdatniania wód podziemnych zawierających duże ilości żelaza powstaje wodorotlenek żelazowy, który podobnie jak wodorotlenek glinowy posiada własności sorpcyjne w stosunku do związków organicznych [1].

Osad wodorotlenku żelazowego może również sorbować kationy z otaczającego go roztworu, między innymi stront [8]. Możliwości wykorzystania wodorotlenku żelazowego do usuwania kationów manganu sygnalizowane są również przez Kowala [4] i Suchnicką [9]. Interesujące wydaje się poznanie, w jakim stopniu wodorotlenek żelazowy wykazuje własności sorpcyjne w stosunku do kationów manganu. W przypadku ujawnienia sorpcyjnych własności wodorotlenku żelazowego można by je wykorzystać podczas uzdatniania wód podziemnych zawierających równocześnie duże ilości żelaza i manganu.

Metodyka badań

Część doświadczalna składała się z dwóch zasadniczych etapów, a mianowicie: wytwarzania sorbentu i określenia kinetyki oraz izoterm sorpcji.

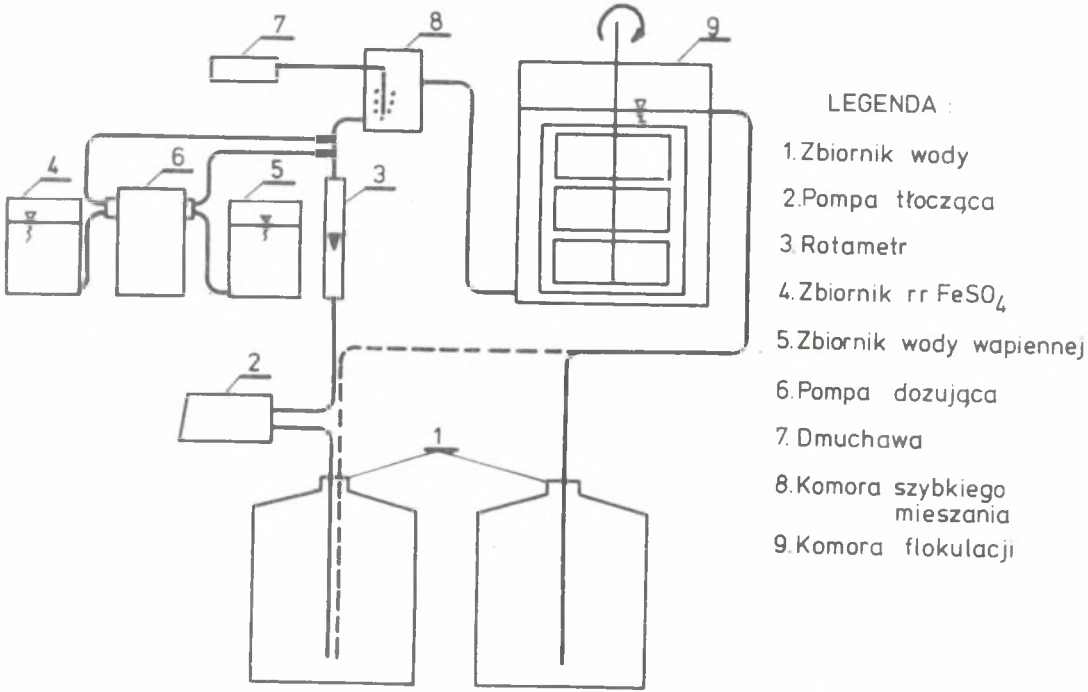
a) Wytwarzanie sorbenta

Osad wodorotlenku żelazowego wytwarzano w zestawie modelowym (rys. 1) dwoma sposobami. W pierwszym starano się wytworzyć prawie czysty chemicznie wodorotlenek żelazowy. W związku z takim założeniem do zbiorniczka spełniającego rolę komory mieszania wprowadzono wodę destylowaną, do której dozowano roztwór siarczanu żelazawego i wodę wapienną oraz dostarczano powietrze. Woda z reagentami przepływała do komory wolnego mieszania, gdzie następowało kłaczkowanie wodorotlenku żelazawego i jego zagęszczanie, a odpływającą wodę z resztkami żelaza zawracano pompką ponownie do układu. Po uzyskaniu założonej porcji osadu stosowano otwarty przepływ wody destylowanej w celu usunięcia powstającego równocześnie siarczanu wapniowego. Otwarty obieg utrzymywano do czasu 3-krotnej wymiany pojemności komory flokulacji. Zagęszczony osad przelewano do butli i przemywano go do momentu uzyskania takiej jakości wody nadosadowej, jaką używano do przemywania (woda destylowana o odczynie 8,0 pH regulowanym wodą wapienną). W czystym wodorotlenku żelazowym oznaczono stężenie zawiesiny.

Drugi sposób wytwarzania wodorotlenku żelazowego polegał na użyciu wody wodociągowej w układzie otwartym. Pozostałe operacje jednostkowe były identyczne. W obydwu metodach do wytwarzania osadu używano chemicznie czystego siarczanu żelazawego i czystego wapna, z którego przygotowywano nasycony roztwór wody wapiennej.

b) Określenie kinetyki i izoterm sorpcji

Badania procesu sorpcji na bezpostaciowym i kłaczkowatym sorbencie wymagało takiego sposobu, aby zapewnić kontakt sorbatu z całym sorbentem i aby równocześnie nie występowało rozbijanie kłaczków wodorotlenku żelazowego. Po kilku próbach wybrano metodę przybliżoną do badania procesu koagulacji wody w warunkach laboratoryjnych. Porcję osadu wodorotlenku żela-

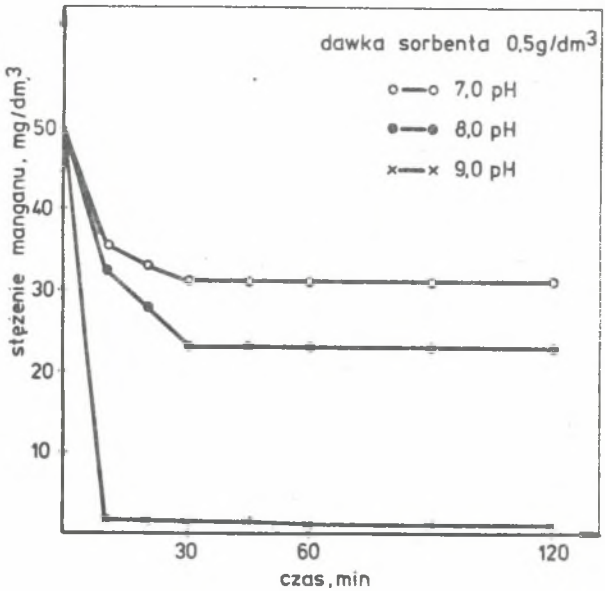


Rys. 1. Schemat układu do wytwarzania osadu wodorotlenku żelazowego

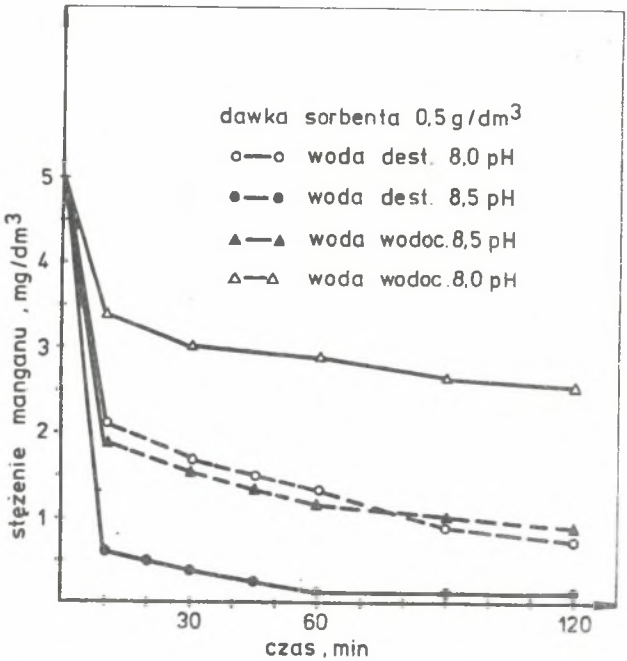
zowego o założonej masie wprowadzono do dwulitrowych zlewek. Następnie dodawano wody destylowanej, tak aby całkowita objętość wynosiła 1 dm^3 oraz ustalono założony odczyn wodą wapienną. Zlewki wstawiano do sześciostanowiskowego koagulatora laboratoryjnego, wprowadzano mangan w postaci mianowanego roztworu siarczanu manganawego i przeprowadzano 0,5-minutowe szybkie mieszanie. Po tym czasie zmniejszano obroty mieszadeł do 0,1 m/s i prowadzono proces sorpcji. W czasie wolnego mieszania ze zlewek pobierano porcje roztworu z zawiesiną (60 cm^3) po 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180 i 210 minutach. Próbki poddawano sączeniu a w przesączu oznaczano zawartość manganu. W oparciu o tak prowadzone doświadczenia określano czas potrzebny do uzyskania stężenia równowagi sorbenta w założonych warunkach. Następnie prowadzono doświadczenia mające na celu wyznaczenie izoterm sorpcji. Do zlewek dodawano jednakową ilość sorbenta i różne ilości sorbatu. Zastosowano ustalone wcześniej warunki hydrauliczne mieszania oraz dwa rodzaje środowiska - wodę destylowaną i wodę wodociągową. Próbki do oznaczania stężenia manganu pobierano ze zlewek po 120 minutach, to jest po określonym wcześniej czasie uzyskania stężenia równowagi. Opierając się na wynikach oznaczeń analitycznych manganu przeprowadzono obliczenia pozwalające wykreślać izotermy sorpcji. Dla kilku początkowych serii doświadczeń sprawdzano, która z izoterm Langmuira czy Freundlicha z większą dokładnością jest spełniana przez dane doświadczalne. Ponieważ wyniki eksperymentu lepiej spełniają izotermę Langmuira, tę zależność przedstawiono w omówieniu wyników. Po zakończeniu procesu sorpcji w każdej próbce oznaczano mangan, temperaturę, odczyn, potencjał oksydoredukcyjny, kwasowość i zasadowość. Oznaczenia wykonywano metodami analitycznymi stosowanymi powszechnie w analizie wody.

Omówienie wyników

Ocena zdolności sorpcyjnej wodorotlenku żelazowego w stosunku do jonów manganowych za pomocą izoterm musiała być poprzedzona określeniem niezbędnego czasu dla uzyskania stężeń równowagowych sorbatu. Wykonane doświadczenia wykazały, że czas uzyskania równowagi nie jest jednakowy i zależy od warunków prowadzenia procesu sorpcji. Jednym z istotnych czynników wpływających na kinetykę sorpcji jest stężenie sorbatu a dokładniej stosunek ilości manganu do ilości wodorotlenku żelazowego. Porównując przebieg krzywych na rys. 2 i 3 wyraźnie widać, że przy większym stężeniu początkowym manganu wynoszącym 50 mg/dm^3 stan równowagi ustala się po 30-minutowym czasie kontaktu. Znaczne obniżenie stężenia manganu przy takiej samej dawce sorbenta powoduje konieczność zwiększenia czasu kontaktu do 120 minut. Zjawisko takie może wynikać między innymi z szybkiego zajęcia miejsc aktywnych sorbenta przez nadmiar jonów manganowych. Analizując dane z doświadczeń wynika, że oprócz stężenia sorbatu na kinetykę badanego

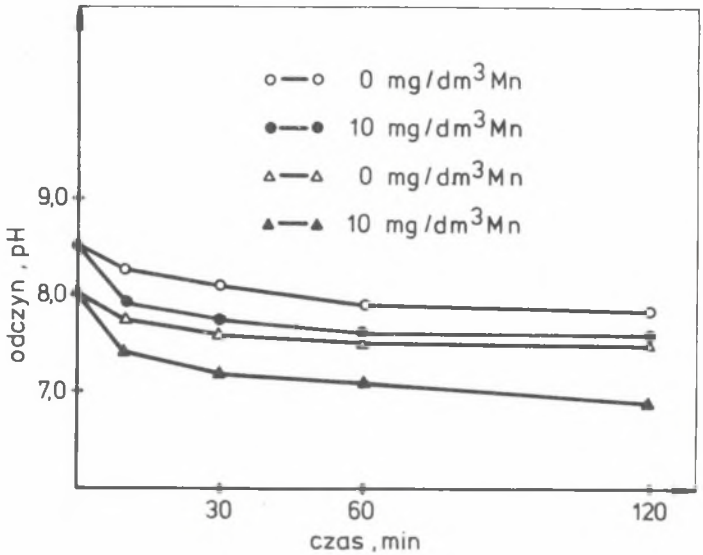


Rys. 2. Wpływ odczynu na kinetykę ustalania się stężenia równowagi przy stężeniu początkowym 50 mg/dm^3 manganu



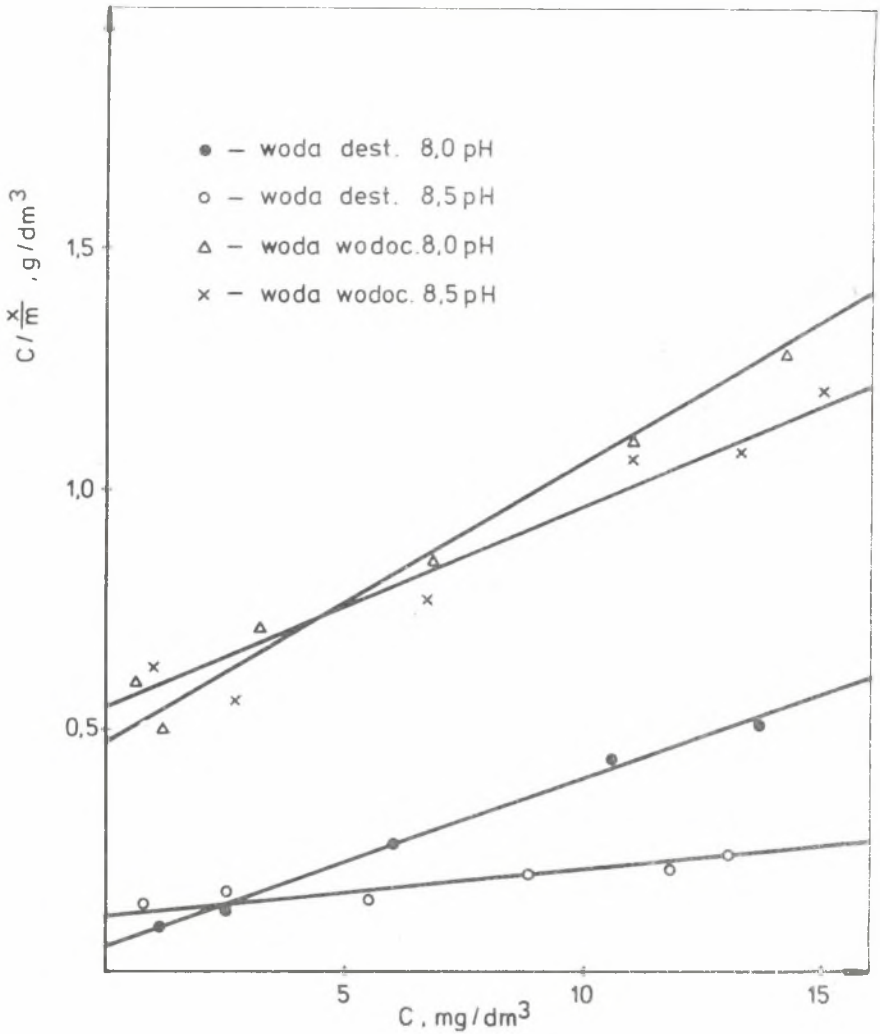
Rys. 3. Wpływ rodzaju wody i odczynu na kinetykę ustalania się stężenia równowagi przy stężeniu początkowym manganu 5 mg/dm^3

procesu wyraźnie wpływa początkowo odczyn środowiska. Wraz za wzrostem odczynu w zakresie 7,0 do 9,0 pH maleje czas ustalania się równowagi sorpcji. Należy sądzić, że przy wysokim odczynie oprócz procesu sorbowania na ustalenie się stężenia manganu mogą znacznie wpływać inne procesy jednostkowe, jak np. współstrącanie. W badaniach, poza jedną z prób ograniczono odczyn do maksimum 8,5 pH, co wynika z dopuszczalnej wartości tego czynnika w wodzie pitnej. W czasie doświadczeń nad kinetyką ustalania się stężenia równowagi stwierdzono zmniejszanie się odczynu w stosunku do ustalonej początkowo wartości. Zmiany takie, które ilustrują wykres przedstawione na rys. 4, wynikały między innymi z kontaktu cieczy z otaczającym



Rys. 4. Wpływ czasu kontaktu na zmiany odczynu wody podczas procesu sorpcji

powietrzem i zawartym w nim dwutlenku węgla. Charakterystyczne było mniejsze obniżanie się odczynu w próbach kontrolnych zawierających sorbent z wodą bez manganu niż w próbkach z różnymi dawkami sorbatu. Takie zjawisko wskazuje, że obniżanie się stężeń jonów manganu podczas kontaktu z wodotlenkiem żelazowym wywołane jest procesem sorpcji [8]. Po określaniu czasu ustalenia się równowagi między sorbentem i sorbatem prowadzono badania zmierzające do opisania izoterm sorpcji. Otrzymane wyniki z doświadczeń i wykonane obliczenia pozwoliły na wykreślenie izoterm sorpcji wg Langmuira, zilustrowanych na rys. 5. Wyinterpolowane proste wskazują na duży udział procesu sorpcji monomolekularnej w czasie kontaktu jonów manganu z wodo-



Rys. 5. Izotermy sorpcji (wg Langmuira) manganu w zależności od rodzaju wody i odczynu

rotlenkiem żelazowym. W oparciu o wykresy obliczono parametry poszczególnych izoterm, które zestawiono w tabeli.1.

Tabela 1

Wartości parametrów izoterm sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym w temp. 291°K wg Langmuira

Parametry	Woda destylowana		Woda wodociągowa	
	8,0 pH	8,5 pH	8,0 pH	8,5 pH
Stałe równowagi, K	0,7	0,09	0,12	0,08
Ilość manganu w gramie sorbenta am, mg/g	28,6	100	16,9	23,8

Z porównania ilości zasorbowanego manganu przez jednostkową masę wodorotlenku żelazowego (tab. 1) wynika, że w wodzie destylowanej skuteczność sorpcji jest zdecydowanie lepsza niż w wodzie wodociągowej (przy takim samym odczynie). Stwierdzono, że podwyższanie odczynu powoduje wzrost efektów sorpcji w różnym stopniu, zależnie od środowiska procesu. Różnice w wartości współczynnika am w wodzie destylowanej są prawie czterokrotnie większe przy odczynie 8,5 pH niż przy odczynie 8,0 pH. W wodzie wodociągowej, pochodzącej z ujęć podziemnych, te różnice na korzyść wyższe odczynu są mniejsze. Na podstawie uzyskanych wartości parametrów izoterm można uznać, że obecność w wodzie pełnego naturalnego składu soli obniża efekty procesu sorpcji manganu przez wodorotlenek żelazowy. Wykazane zmiany odczynu środowiska podczas kontaktu jonów manganu z wodorotlenkiem żelazowym nakazują ostrożność w wyciąganiu wniosków odnośnie do ilościowych efektów sorpcji, niemniej jakościowo zależności takie zostały wyraźnie wykazane. W celu dokładniejszego poznania wpływu soli występujących w wodzie na proces sorpcji manganu celowe wydaje się kontynuowanie badań w tym kierunku.

Wnioski

1. Wodorotlenek żelazowy jest sorbentem jonów manganu.
2. Efekty sorpcji są większe na osadzie wodorotlenku żelazowego wytworzonego w wodzie destylowanej niż wytworzonego w wodzie wodociągowej.
3. Podwyższenie odczynu środowiska powoduje wzrost wydajności sorpcji manganu przez wodorotlenek żelazowy.

LITERATURA

[1] Broniewska K.: Własności sorpcyjne osadu wodorotlenku glinu powstającego przy uzdatnianiu wody. Zeszyty Naukowe Pol. Krakowskiej, Nr 8 Kraków 1976.

[2] Kliński T.: Zasoby wód podziemnych oraz główne kierunki gospodarowania tymi zasobami. Gospodarka Wodna nr 7/1974.

[3] Kolago C.: Wykorzystanie wód podziemnych i powierzchniowych w gospodarce komunalnej. Materiały Sesji Nauk.-Techn. "Węzłowe problemy rozwoju techniki sanitarnej w Polsce" Nr 321, Warszawa 1979.

[4] Kowal A.L.: Technologia wody. "Arkady", Warszawa 1977.

[5] Kozinow W.F.: Oczistka pitiewoj i tiechniczeskoj wody. Moskwa 1964.

[6] Płochniewski Z.: Występowanie żelaza i manganu w wodach podziemnych utworów czwartorzędowych. Biuletyn Instytutu Geologicznego nr 277, Warszawa 1973.

[7] Paczyński B.: Zasoby wód podziemnych w Planie przestrzennego zagospodarowania kraju do 1990 r. Gospodarka Wodna Nr 12, 1976.

[8] Schutze W., Scheffler M.: Sorptionseffekte an Eisen (III) - hydroxidflalügen Z. Anal.Chem. Voc 229.

[9] Suchnicka M.: Wpływ postaci manganu i składu wody na proces odmanganiania. Studia i Materiały. Instytut Gospodarki Komunalnej. Zeszyt nr 22, Warszawa 1968.

[10] Zajbert M.: Gospodarka wodna w Planie przestrzennego zagospodarowania kraju do 1990 r. Gospodarka Wodna Nr 1, 1976.

[11] Praca zbiorowa: Ochrona i ukształtowanie środowiska przyrodniczego. PWN, Warszawa-Kraków 1978.

[12] Praca Zbiorowa: Studium zasobów wód podziemnych Polski. Instytut Geologiczny - praca niepublikowana.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ГИДРАТА ОКИСИ ЖЕЛЕЗА
ДЛЯ СОРБЦИИ МАРГАНЦА ИЗ ВОДЫ

Р е з ю м е

В лабораторном масштабе проведены исследования по определению кинетики и изотерм сорбции марганцом гидрата окиси.железа. Сорбент получен в дистилированной и водопроводной воде, применяя сульфат железа и известь. Показано, что для определения равновесной концентрации сорбита достаточен 120 мин. период контакта марганца с гидратом окиси железа. Исследования сорбции выполнены при реакции 8,0 и 8,5 pH. Показано, что главным образом имеет место мономолекулярная сорбция, которуч можно описать изотермами по Лангрому а также, что повышение реакции в дистилированной и водопроводной воде ведёт к возрастанию эффектов сорбции. Степень сорбцирования марганца гидратом окиси железа в водопроводной воде мнеьше чем в дистилированной воде.

EXPERIMENTAL STUDIES OF THE FERRUM HYDROXIDE APPLICATION FOR MANGANESE SORPTION FROM WATER

S u m m a r y

Laboratory experiments are made to define kinetics and isotherms of manganese sorption using ferrum hydroxide. A sorbent is produced in destillated and municipal water using copperas and calcium sulphate. Mainly monomolecular sorption described by Langmur's isotherms is present. Manganese sorption by ferrum hydroxide is lower in municipal water than in destillated one.