ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

WALDEMAR SAWINIAK

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM WODOBOTLENKU ŻELAZOWEGO DO USUWANIA DUŻYCH ILOŚCI ŻELAZA I MANGANU Z WÓD PODZIEMNYCH

INŻYNIERIA
ŚRODOWISKA

Z. 34
GLIWICE
1990

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1053

WALDEMAR SAWINIAK

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM WODOROTLENKU ŻELAZOWEGO DO USUWANIA DUŻYCH ILOŚCI ŻELAZA I MANGANU Z WÓD PODZIEMNYCH

GLIWICE 1990

OPINIODAWCY

Doc. dr hab. inż. Maria Świderska-Bróż
Prof. zw. dr hab. inż. Maria Zdybiewska

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Jan Węgrzyn
REDAKTOR DZIAŁU — Dr inż. Wacław Kusznik
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Leśko

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0072-4696

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+85 Ark. wyd. 6,5 Ark. druk. 6,4 Papier offset. kl. III 70x100, 70g
Oddano do druku 13.11.89 Podpis. do druku 26.02.90 Druk ukończ. w marcu 1990
Zam. 744/89

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

Str.

1. WSTĘP 11

1.1. Kryteria ilościowego podziału zawartości żelaza oraz manganu w wodach podziemnych 11

1.2. Zasoby i jakość wód podziemnych w Polsce 12

1.3. Podstawy fizyko-chemiczne procesu strącania związków żelaza i manganu 15

1.4. Procesy i technologie usuwania związków żelaza i manganu . 16

1.4.1. Utlenianie i strącanie żelaza 17

1.4.2. Utlenianie i strącanie manganu 20

2. KONCEPCJA BADAŃ 25

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA 26

3.1. Badania sorpcyjnych właściwości wodorotlenku żelazowego w stosunku do jonów manganu 26

3.1.1. Zakres i metodyka badań 26

3.1.2. Omówienie wyników 29

3.1.3. Wnioski 44

3.2. Badania wpływu osadu zawieszonego wodorotlenku żelazowego na usuwanie żelaza i manganu 44

3.2.1. Zakres i metodyka badań 44

3.2.2. Omówienie wyników 46

3.2.3. Wnioski 54

3.3. Badania nad zastosowaniem filtracji kontaktowej do usuwania żelaza i manganu 54

3.3.1. Zakres i metodyka badań 54

3.3.2. Omówienia wyników 55

3.3.3. Wnioski 60

3.4. Badania nad zastosowaniem koagulacji objętościowej do uzdatniania wód podziemnych 60

3.4.1. Zakres i metodyka badań 60

3.4.2. Omówienie wyników 60

3.4.3. Wnioski 69

Str.

3.5. Badania nad zastosowaniem koagulacji kontaktowej w klarowniku do uzdatniania wód podziemnych 69

3.5.1. Zakres i metodyka badań 69

3.5.2. Omówienie wyników 71

3.5.3. Wnioski 84

3.6. Badania w stacji wodociągowej stosującej koagulację kontaktową w klarownikach i filtrację do uzdatniania wody podziemnej 85

3.6.1. Podsumowanie 88

4. OCENA PRZYDATNOŚCI PRZEBADANYCH METOD TECHNOLOGICZNYCH DLA USUWANIA DUŻYCH ILOŚCI ŻELAZA I MANGANU Z WÓD PODZIEMNYCH 89

5. WNIOSKI KOŃCOWE 93

LITERATURA 95

STRESZCZENIA 100

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

1. Введение 11

1.1. Критерия количественного разделения содержимого железа и марганца в подземных водах 11

1.2. Запасы и качество подземных вод в Польше 12

1.3. Физико-химические основы процесса осаждения соединений железа и марганца 15

1.4. Процессы и технологии удаления соединений железа и марганца 16

1.4.1. Окисление и осаждение железа 17

1.4.2. Окисление и осаждение марганца 20

2. КОНЦЕПЦИЯ ИСПЫТАНИЙ 25

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 26

3.1. Исследование сорбционных свойств гидроокиси железа по отношению к ионам марганца 26

3.1.1. Объем и методика исследований 26

3.1.2. Обсуждение результатов 29

3.1.3. Предложения 44

3.2. Исследования влияния взвешенного осадка гидроокиси железа на удаление железа и марганца 44

3.2.1. Объем и методика исследований 44

3.2.2. Обсуждение результатов 46

3.2.3. Предложения 54

3.3. Исследования применения контактной фильтрации при удалении железии и марганца 54

3.3.1. Объем и методика исследований 54

3.3.2. Обсуждение результатов 55

3.3.3. Предложения 55

3.4. Исследования применения объемной коагуляции в осветлителе при подготовке подземных вод 60

3.4.1. Объем и методика исследований 60

3.4.2. Обсуждение результатов 62

3.4.3. Предложения 69

Стр.

3.5. Исследования применения контактной коагуляйии в осветлителе при подготовке подземных вод 69

3.5.1. Объем и методика исследований 69

3.5.2. Обсуждение результатов 71

3.5.3. Предложения 84

3.6. Исследования водопровода, в котором применятся контактная коагуляция в осветлителях и фильтрация при подготовке подземных вод 85

3.6.1. Итоги 88

4. ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ИССЛЕДОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ УДАЛЕНИИ БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД. 89

5. КОНЕЧНЫЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ 93

ЛИТЕРАТУРА 95

РЕЗЮМЕ 100

CONTENTS

	Page
1. INTRODUCTION	11
1.1. Criterion of numerical division of iron and manganese content in ground water	11
1.2. Resources and quality of ground water in Poland	12
1.3. Basis of physical-chemical proces of precipitation of iron and manganese compounds	15
1.4. Processes and technologies of iron and manganese compounds removal	16
1.4.1. Oxidation and precipition of iron	17
1.4.2. Oxidation and precipition of manganese	20
2. CONCEPTION OF THE RESEARCH	25
3. EXPERIMENTAL PART	26
3.1. Testing of sorpted properties of ferric hydroxide to manganese irons	26
3.1.1. Range and methodology of research	26
3.1.2. Summing up the results	29
3.1.3. Conclusions	44
3.2. Testing the influence of ferric hydroxide sludge blanket on iron and manganese removal	44
3.2.1. Range and methodology of research	44
3.2.2. Summing up the results	46
3.2.3. Conclusions	54
3.3. Testing the use of contact filtration to remove iron and manganese	54
3.3.1. Range and methods of research	54
3.3.2. Summing up the results	55
3.3.3. Conclusions	60
3.4. Testing the use of volumetric coagulation for ground water treatment	60
3.4.1. Range methods of research	60
3.4.2. Summing up the results	62
3.4.3. Conclusions	69

Page

3.5. Testing the use of contact coagulation in clarifier for ground water treatment 59

3.5.1. Range and method of research 69

3.5.2. Summing up the results 71

3.5.3. Conclusions 84

3.6. Research in water works where contact coagulation in clarifiers and filtration for ground water treatment has been used 85

3.6.1. Conclusions 88

4. EVALUATION OF USABILITY OF THE TESTED TECHNOLOGICAL METHODS FOR ELIMINATING HIGH CONCENTRATION OF IRON AND MANGANESE FROM GROUND WATER 89

5. FINAL CONCLUSIONS 93

LITERATURE 95

SUMMARY 100

OZNACZENIA

a_m - współczynnik równania izotermy sorpcji
^oC - temperatura według skali Celsjusza
C, Co, C_k - stężenie, stężenie początkowe i końcowe składnika wody
D - dawka substancji
d - uziarnienie złoża filtracyjnego
E_h - potencjał eksydacyjno-redukcyjny
H - wysokość warstwy osadu w klarowniku
I_n - intensywność napowietrzania wody
K - temperatura według skali Kelvina
K_L - współczynnik równania izotermy sorpcji
k - współczynnik szybkości reakcji chemicznej
m - masa sorbentu
P - stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie
t_f - czas flokulacji
t_m - czas szybkiego mieszania
t_n - czas napowietrzania
V - prędkość przepływu wody
V_f - prędkość filtracji wody
V_k - prędkość pionowego przepływu wody w klarowniku
V_o - prędkość pionowego przepływu wody w osadniku
V_u - prędkość pionowego przepływu wody w komorze flokulacji
W_r - współczynnik nierównomierności ziarn złoża filtracyjnego
x - ilość zasorbowanej substancji

1. WSTĘP

Zaopatrzenie wsi oraz niektórych miast w wodę opiera się w dużym stopniu na zasobach wód podziemnych. W praktyce wodociągowej występuje często konieczność korzystania tylko z dostępnych wód podziemnych zawierających równocześnie duże ilości żelaza i manganu. Wody takie traktowane są jako bardzo uciążliwe do uzdatniania. Niekiedy rezygnuje się z ich ujmowania, mimo zatwierdzonych znacznych wydajności odwierconych studni i prowadzi się poszukiwania lepszych jakościowo wód. Sytuacja taka wynika z braku wystarczających informacji o skutecznych metodach uzdatniania wód podziemnych silnie zanieczyszczonych związkami żelaza i manganu. Problematyczne jest ukierunkowanie rozwoju i typizacji stacji wodociągowych dla wsi opartych na prostych zabiegach technologicznych obejmujących napowietrzanie i filtrację pospieszną. Poprawę zaopatrzenia wsi i nawet dużych miast można uzyskać również przez wykorzystanie wszystkich, nadających się do uzdatniania, wód podziemnych niezależnie od ilości żelaza i manganu. Wymaga to określenia skutecznych oraz prostych w eksploatacji metod usuwania dużych ilości żelaza i manganu.

1.1. Kryteria ilościowego podziału zawartości żelaza oraz manganu w wodach podziemnych

Oceniając jakość wód podziemnych, Hermanowicz [25] zaleca uznanie zawartości żelaza 2,1 ÷ 5,0 mg Fe/dm^3 jako duże ilości, a stężenie powyżej 5,0 mg Fe/dm^3 jako bardzo duże ilości. W przypadku manganu stężenia 0,5 ÷ ÷ 1,0 mg Mn/dm^3 można nazwać dużymi ilościami a zawartość ponad 1,0 mg Mn/dm^3 należy uznać jako bardzo duże ilości. Niezależnie od oceny jakości wody konieczne jest powiązanie stężenia żelaza i manganu z technologią uzdatniania wód podziemnych. Podczas odżelaziania i odmanganiania wody końcowym etapem uzdatniania, a niekiedy jedynym, jest filtracja. W związku z tym za podstawę do określenia granicy podziału na duże i umiarkowane ilości omawianych kationów przyjęto dopuszczalne obciążenie filtrów pospiesznych zawiesinami. W praktyce wodociągowej często przyjmuje się zawartość 25 mg/dm^3 zawiesin jako dopuszczalne dla prawidłowej eksploatacji filtrów pospiesznych. Taka ilość pozwala na otrzymanie 12 godzinnego cyklu filtracji z prędkością filtracji 7,5 m/h przy pojemności złoża na zanieczyszczenia wynoszącej 2250 g/m^2 [30]. Z obliczeń stechiometrycznych reakcji strącania wodorotlenku żelazowego z żelaza zawartego w wo-

dzie wynika, że do zawartości 13 mg Fe/dm^3 nie powstanie więcej zawiesiny $Fe/OH/_3$ niż 25 mg/dm^3. Przyjęcie takiej wartości stężenia żelaza jako granicy podziału wydaje się zawyżone. Chojnacki [12] uważa, że już powyżej 5 mg/dm^3 sumarycznej zawartości żelaza i manganu należy stosować urządzenia do sedymentacji przed procesem filtracji. Podobną zawartość żelaza - ok. 5mg Fe/dm^3 - można by uznać za maksymalną dla procesu filtracji na podstawie dopuszczalnych obciążeń zawiesiną filtrów po procesie klarowania wynoszące 8 - 12 mg/dm^3 [41].

Kowal [39] uważa, że stężenia powyżej 10 mg Fe/dm^3 są już dużymi ilościami żelaza. W świetle cytowanych danych literaturowych i własnych doświadczeń należy uznać 10 mg Fe/dm^3 jako wartość rozgraniczającą duże i umiarkowane ilości żelaza. Stężenie takie jest miarodajne, jeżeli dla wytwarzania wodorotlenku żelazowego nie będą dodawane substancje zwiększające ilość zawiesin. Podczas dozowania wapna wprowadza się do wody znaczne ilości nierozpuszczalnych zanieczyszczeń nieorganicznych, które są naturalnym składnikiem produktu technicznego. Również duże ilości zawiesin będą powstawały, jeżeli woda podziemna, oprócz żelaza, zawiera zanieczyszczenia organiczne, do usunięcia których wymagane jest stosowanie siarczanu glinu lub innych substancji. Dla wód wymagających alkalizacji wapnem lub dodatku koagulantów celowe jest stosowanie urządzeń do sedymentacji, mimo zawartości żelaza mniejszej od 10 mg Fe/dm^3.

Trudniejsze jest określenie pojęcia "duże ilości manganu". Mangan występuje zwykle razem z żelazem a jego ilość stanowi przeciętnie 10 ÷ 20% zawartości żelaza [25]. Gdyby mangan był usuwany razem z żelazem, to można by te kationy sumować. Mniejsza podatność manganu na usuwanie wymaga oddzielnego traktowania tego kationu. Płochniewski [51] charakteryzując jakość wód podziemnych, uznaje stężenie manganu powyżej 1,0 mg Mn/dm^3 jako duże, a powyżej 2 mg Mn/dm^3 jako bardzo duże ilości.

Ze względu na powszechnie znane trudności usuwania manganu, proponuje się uznać 1,0 mg Mn/dm^3 jako granicę podziału na duże i umiarkowane ilości. O konieczności stosowania urządzeń do sedymetacji podczas uzdatniania wód podziemnych decyduje ilość zawiesin, która powstanie z zawartości żelaza w wodzie oraz ilości związków chemicznych dodawanych w procesach uzdatniania wody.

1.2. Zasoby i jakość wód podziemnych w Polsce

Poglądy na ogólną ilość wód podziemnych w kraju są zróżnicowane; do 1974 roku szacowano zasoby na około 10 km^3/rok, a później oceniano, że wynoszą one około 20 km^3/rok [48, 80, 86]. Nawet większa z podanych wartości stanowi około 40% średniego odpływu powierzchniowego, przy ogólnie niekorzystnym wskaźniku ilości wody na jednego mieszkańca kraju [76,78, 83]. Z ogólnych zasobów wód podziemnych do celów bytowo-gospodarczych

mogą być wykorzystane tylko wody o niskim stopniu mineralizacji, których ilość ocenia się na około 13 km^3/rok [86]. Wody podziemne są jednak nierównomiernie rozmieszczone; najmniej zasobne są regiony południowe (wydajność 20 ÷ 80 m^3/dobę · km^2), a najbardziej regiony Polski północnej (275 ÷ 550 m^3/dobę · km^2). Podobnie jak w stosunku do regionów kraju występują także nierównomierności w zasobność utworów wodonośnych. Około 75% zasobów występuje w czwartorzędzie, 11% w kredzie, 6% w trzeciorzędzie i około 2% w triasie [48]. Powszechnie wiadomo, że duże aglomeracje miejsko-przemysłowe zaopatrywane są z ujęć powierzchniowych, nie zmniejsza to jednak znacznie wód podziemnych. W 1960 roku wykorzystanie wód podziemnych wynosiło 1,0 km^3 i wzrosło w 1970 roku do 2,5 km^3 [13,32,44]. Kleczkowski [83] ocenia, że w 1974 roku udział wód podziemnych wynosił 35% ogólnych potrzeb kraju, a w 1978 roku tylko do celów komunalnych pobierano około 1,2 km^3 wody podziemnej. W 1987 roku zużycie wody w gospodarce komunalnej wynosiło 3,0213 km^3, w tym wód podziemnych 1,4453 km^3, co stanowi 47,8% ogólnego zapotrzebowania na cele komunalne [82].

Obserwuje się stały wzrost wydobycia tych wód [31,80] z uwagi na znaczną degradację wód powierzchniowych. W zlewni Wisły na 323 miast posiadających wodociągi (w 1970 roku) aż 217 zaopatrywanych było wodami podziemnymi a 85 wodami mieszanymi [7]. Ocenia się, że tylko 6% miast w kraju zaopatrywana jest wodami powierzchniowymi, reszta mieszanymi lub podziemnymi [32].

Znaczenie wód podziemnych, oprócz ilościowego udziału w ogólnym zapotrzebowaniu podkreśla fakt, że są one często jedynym źródłem wody pitnej dla dużej części ludności wiejskiej. Wody podziemne zawierają niektóre składniki naturalne jak żelazo, mangan, siarkowodór oraz dwutlenek węgla w ilościach większych od dopuszczalnych dla celów pitnych. Występowanie żelaza i manganu jest tak powszechne, że tylko 20% ujęć wód podziemnych posiada wodę nadającą się do picia bez uzdatniania [13]. Wykonane w 1976 roku przez IKS Poznań opracowanie studialne wykazało, że 65% wód podziemnych eksploatowanych przez wodociągi komunalne wymaga odżelaziania a 60% odmanganiania [9].

Zawartość żelaza w wodach podziemnych kształtuje się w szerokich granicach wartości, od ilości śladowych do 100 mg Fe/dm^3 [19]. Zawartość manganu może wynosić od zera do 10 mg Mn/dm^3. Przyjmuje się, że większość wód podziemnych występujących do głębokości 1000 m zawiera żelazo poniżej 10 mg Fe/dm^3, a mangan poniżej 0,5 mg/dm^3 [13].

Obecność dużych ilości żelaza i manganu w wodach podziemnych nie jest zjawiskiem sporadycznym. Ilustrują to między innymi badania jakości wody utworów czwartorzędowych wybranych obszarów północnej i centralnej Polski przeprowadzone przez Płochniewskiego [51]. Z przebadanych 751 studni wierconych w 655 woda zawierała ponadnormatywne ilości żelaza, a w 30 studniach zawartość żelaza przekraczała 10 mg Fe/dm^3. Na 577 analizowanych studni w wodach 397 zawartość manganu była wyższa od dopuszczalnej w wo-

dzie do picia, w tym w 32 studniach woda zawierała duże ilości manganu (powyżej 1 mg Mn/dm^3). Nawet w utworach czwartorzędowych, w których woda najczęściej zawiera związki żelaza i manganu, stężenia tych kationów są różne i zależą od lokalizacji ujęcia. Z przebadanych pięciu pradolin, w trzech stwierdzono występowanie żelaza w ilościach większych od 10 mg Fe/dm^3. Na podstawie krzywych zmian zawartości żelaza przedstawionych w pracy Górskiego [13] można przyjąć, że duże ilości żelaza występowały w 20% badanych ujęć. Podobną częstotliwość występowania wykazywał mangan; stężenie manganu powyżej 1 mg Mn/dm^3 stwierdzono w około 15% wód z analizowanych ujęć. Takie proporcje umiarkowanych i dużych stężeń badanych jonów występowały w systemie naturalnego reżimu wód podziemnych (wyniki analiz oparte były na próbach wody pobieranych w czasie ustalania zasobów poszczególnych ujęć). Podczas dłuższej eksploatacji w części ujęć wód podziemnych zawartość żelaza i manganu wykazuje tendencje wzrostowe [3,6, 19,63]. Wyraźnie negatywny wpływ eksploatacji na jakość wody ilustruje przykład ujęcia wybudowanego w pradolinie warszawsko-berlińskiej w odległości 3 ÷ 4 km od rzeki Odry [5]. Analizy fizyko-chemiczne wody wykonywane podczas dokumentowania zasobów ujęcia składającego się z 22 studni wykazały, że zawartość żelaza nie przekraczała 1,5 mg Fe/dm^3 a manganu 0,3 mg Mn/dm^3. Wzrost stężenia zanieczyszczeń w wodzie eksploatowanych studni wywołany był rozszerzeniem się strefy napowietrzania (co powodowało określone przemiany geochemiczne) lub mieszaniem wód z różnych sfer hydrogeochemicznych. Znaczny wzrost ilości żelaza i manganu zakłócał przebieg stosowanych wcześniej procesów uzdatniania i prowadził nawet do konieczności zmiany technologii uzdatniania wody.

Duże ilości żelaza występują przeważnie w wodach pochodzących z warstw wodonośnych bogatych w rudy żelaza i manganu. Są to zazwyczaj czwartorzędowe utwory pradolin, a szczególnie starorzecza. Według Griffina [20] wody podziemne, zawierające duże ilości żelaza i manganu, charakteryzują się całkowitym brakiem tlenu rozpuszczonego, niską zasadowością, dużą ilością wolnego dwutlenku węgla, obecnością siarkowodoru oraz niskim potencjałem redox. Informacja ta nie może być traktowana jako uogólnienie, ponieważ duże ilości żelaza występują również w wodach o wysokiej zasadowości wynoszącej 4,4 ÷ 4,7 $mval/dm^3$ [81] oraz w wodach, w których nie występuje siarkowodór [4]. Skład fizykochemiczny wód podziemnych zależy w dużym stopniu od rodzaju skał, z którymi kontaktuje się woda. W czwartorzędowych utworach występują również związki organiczne, które odgrywają dużą rolę w kształtowaniu składu chemicznego wód podziemnych [49]. Badania wykonane w pradolinie toruńsko-eberswaldzkiej wykazały, że średnia zawartość związków organicznych (określonych jako chemiczne zapotrzebowanie tlenu) w skałach warstw wodonośnych wynosi 0,15 g O_2/100 g osadu [19]. W wodach podziemnych o niskim potencjale oksydoredukcyjnym żelazo występuje w postaci dobrze rozpuszczalnych soli Fe [11]. Są to głównie wodorowęglan żelazawy i siarczan żelazawy.

Występujące w wodach podziemnych kwasy humusowe tworzą głównie z dwuwartościowymi jonami żelaza związki kompleksowe utrudniające procesy odżelaziania wody. Kwasy humusowe łączą się również z jonami Fe^{3+} [77], co może prowadzić do konieczności stosowania procesu koagulacji dla odżelaziania wód podziemnych zawierających związki humusowe.

Mangan w wodach podziemnych może występować w postaci rozpuszczonych nieorganicznych związków manganu dwuwartościowego lub koloidalnych organicznych związków kompleksowych [20,27]. Nieograniczone związki manganu to przeważnie kwaśny węglan manganowy i siarczan manganowy.

Z przedstawionych informacji wynika, że usuwanie dużych ilości żelaza i manganu stanowi ilościowo istotny problem technologiczny dla nowo dokumentowanych, a szczególnie eksploatowanych ujęć wód podziemnych.

1.3. Podstawy fizyko-chemiczne procesu strącania związków żelaza i manganu

Zasada usuwania żelaza z wody sprowadza się do przeprowadzenia żelaza dwuwartościowego w trójwartościowe do postaci wodorotlenku żelazowego i o dzielenia strąconego osadu od uzdatnianej wody w procesach sedymentacji i filtracji. Skuteczność odżelaziania wody zależy od szeregu procesów jednostkowych, takich jak hydroliza związków żelaza dwuwartościowego, utlenianie wodorotlenku żelazawego, sorpcja wodorotlenku żelazawego i żelazowego na uwodnionych tlenkach żelaza występujących na ziarnach złóż filtracyjnych, flokulacja koloidalnych cząstek wodorotlenku żelazowego oraz wielkość powstałych kłaczków wodorotlenku żelazowego. Na szybkość przebiegu i sprawności poszczególnych procesów jednostkowych wpływa skład fizyko-chemiczny uzdatnianej wody a szczególnie pH, rodzaj związków żelaza, ilość tlenu, zawartość wolnego i związanego dwutlenku węgla oraz sposób i warunki technologiczne odżelaziania wody [39]. Istota procesu odmanganiania sprowadza się do utlenienia kationów dwuwartościowych do trójwartościowych lub czterowartościowych i wytworzenia trudno rozpuszczalnych związków. W środowisku obojętnym i alkalicznym mogą powstawać następujące trudno rozpuszczalne związki manganu: $MnO_2 \cdot xH_2O$, $Mn(OH)_3$, Mn O(OH), $Mn\ O(OH)_2$. Podobnie jak podczas odżelaziania wody na efekt usuwania manganu wpływają głównie następujące procesy jednostkowe: hydroliza, utlenianie, koagulacja i katalize [12]. Skład wody wpływa na szybkość procesów jednostkowych, w tym szczególnie pH, zawartość tlenu, obecność azotu amonowego, obecność dwuwartościowych kationów żelaza. Mangan jest trudniej usuwany niż żelazo; do utlenienia tlenem rozpuszczonym dwuwartościowych kationów wymagane jest $pH > 8,5$ [12,39]. W związku z tym istotną rolę w procesach odmanganiania odgrywa kontakt wody z tlenkami manganu, które katalizują proces utleniania manganu tlenem rozpuszczonym.

1.4. Procesy i technologie usuwania związków żelaza i manganu

Uzdatnianie wód podziemnych zawierających małe ilości żelaza i manganu sprowadza się głównie do napowietrzania oraz jedno lub dwustopniowej filtracji [2,39,41,43,59,67,70]. W zakładach wodociągowych o dużej wydajności stosuje się otwarte filtry pospieszne, a w małych zakładach filtry ciśnieniowe. Tradycyjna technologia odżelaziania i odmanganiania polega na utlenianiu i strącaniu związków żelaza przed procesem filtracji. Filtry zatrzymują utworzone kłaczki wodorotlenku żelazowego. Mangan usuwany jest podczas filtracji przez uaktywnione złoże na tzw. drugim stopniu filtracji. Taki sposób uzdatniania może być skuteczny, gdy utlenialność wody w mg O_2/dm^3 jest $< 0{,}15$ mg $Fe^{2+}/dm^3 + 3$, woda nie zawiera więcej azotu amonowego niż 0,7 mg N_{NH_4+}/dm^3, stężenie siarkowodoru nie przekracza 0,2 mg H_2S/dm^3, zasadowość wody wyrażana w $mval/dm^3 > \frac{mg\ Fe^{2+}/dm^3}{2} + 2$, a pH wody po napowietrzaniu jest $> 7{,}0$ [39]. W innych przypadkach do usuwania żelaza i manganu używa się dodatkowo związków chemicznych podwyższających odczyn i wiążących CO_2 lub silnych utleniaczy, które mogą utlenić dwuwartościowe kationy żelaza i manganu.

Oprócz tradycyjnych sposobów odżelaziania, podczas których żelazo utleniane jest przed filtracją, można stosować inne metody wykorzystujące sorpcyjne właściwości złóż filtracyjnych w stosunku do dwuwartościowych kationów żelaza. Zasorbowane jony Fe^{2+} lub zatrzymany związek $Fe(OH)_2$ ulegają następnie katalitycznemu utlenianiu w złożu filtracyjnym tlenem rozpuszczonym w wodzie. Podczas stosowania takiego sposobu uzdatniania konieczne jest precyzyjne napowietrzanie wody surowej [15,16,17,21,70]. Przedstawiony sposób uzdatniania był stosowany przy zawartości żelaza < 5 mg Fe/dm^3.

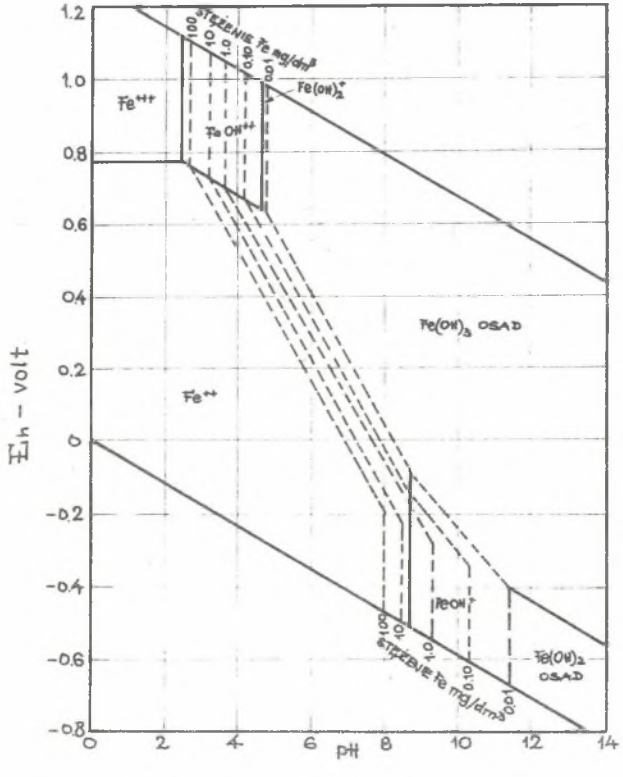
Do usuwania dużych ilości żelaza z wody, która nie zawiera manganu, stosuje się bardziej rozbudowane układy technologiczne niż napowietrzanie i filtrację. Obejmują one strącanie $Fe(OH)_3$ i usuwanie trudno rozpuszczalnych związków żelaza w procesie sedymentacji oraz filtrację przez złoża piaskowe lub piaskowe uaktywnione. Duże aglomeraty trudno rozpuszczalnych związków żelaza wytwarzane są w komorach flokulacji, a do sedymentacji wykorzystuje się osadniki poziome lub lamelowe [4,26,37] oraz klarowniki [44,71]. Duże ilości żelaza można również usuwać metodą dwustopniowej filtracji. Pierwszy stopień stanowią filtry gruboziarniste lub z pływającym złożem [71], a drugi stopień filtry pospieszne.

Złoża wielowarstwowe złożone z dwu lub trzech warstw filtracyjnych o różnych gęstościach pozwalają też na usuwanie związków żelaza o zawartości 15 - 20 mg Fe/dm^3 bez uprzedniej sedymentacji. Woda przed procesem filtracji powinna zawierać żelazo strącone w postaci wodorotlenku żelazowego [36,42,72].

Duże ilości żelaza można usuwać metodą filtracji kontaktowej po uprzednim intensywnym napowietrzaniu [42]. Większość metod uzdatniania wód zawierających duże ilości żelaza wymaga wytwarzania trudno rozpuszczalnych związków żelaza i stosowania urządzeń do sedymentacji w celu zmniejszenia obciążenia zawiesinami filtrów pospiesznych.

1.4.1. Utlenianie i strącanie żelaza

Formy występowania żelaza w wodzie (jony Fe^{2+}, Fe^{3+} lub związki trudno rozpuszczalne) można określić na podstawie wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, odczynu, temperatury i zawartości substancji rozpuszczonych. Wzajemne powiązania wymienionych czynników przedstawia się często w postaci graficznej w układzie Eh = f(pH), otrzymując diagramy pól trwałości związków żelaza [24,53]. Przykład diagramu dla żelaza o stężeniu od 0,01 do 100 mg/dm^3 przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Obszary trwałości dwu- i trójwartościowych związków żelaza (stężenie 0,01 - 100 mg Fe/dm^3) [24]

Fig. 1. Stability fields of ferrous and ferric species for activities of 0,01 - 100 ppm dissolved iron [24]

Działania technologiczne zmierzające do strącania trudno rozpuszczalnych związków żelaza winny tak zmodyfikować jakość uzdatnianej wody, aby wartość pH i Eh znajdowały się w obszarze trwałości żelaza jako związku $Fe(OH)_3$ [18,24]. Ass [1] uważa, że na podstawie pomiaru potencjału redox w wodzie surowej i napowietrzonej można określić czy proces aeracji zapewni utlenienie i strącenie żelaza. W tym celu należy obliczyć wartość potencjału dla wody napowietrzonej z następującej zależności: Eh = 1,34 - - 0,177 pH (1) i porównać ze zmierzoną wartością potencjału. Jeżeli wartość zmierzona Eh będzie większa od obliczonej, to ilość żelaza w formie związków rozpuszczalnych będzie mniejsza od 0,3 mg Fe^{3+}/dm^3. Potencjał redox może być bardzo pomocny dla optymalizacji procesów odżelaziania i odmanganiania wody [22,69]. Ponieważ wykresy równowagowe opracowane są dla układów żelaza i manganu z czystą wodą, to zalecana jest duża ostrożność w ich wykorzystaniu do celów praktycznych [73].

W wodach naturalnych na rozpuszczalność żelaza wpływa dużo czynników, dlatego spotyka się rozbieżności w stosunku do teoretycznych obliczeń na podstawie reakcji równowag układu Eh - pH [73].

Robinson [57] wykazał, że związki organiczne występujące w wodzie podziemnej powodowały rozpuszczanie strąconych związków żelaza podczas filtracji wody. Potwierdza to dużą trudność dla teoretycznego określenia optymalnych warunków strącania żelaza.

Do strącenia żelaza konieczne jest spełnienie trzech warunków:

a) umożliwienie zajścia hydrolizy związków żelaza,
b) utlenienie kationów Fe^{2+} do Fe^{3+},
c) wytworzenie wodorotlenku żelazowego - związku żelaza o bardzo małej rozpuszczalności.

Hydroliza najczęściej występujących w wodach podziemnych związków żelaza zachodzi według następujących reakcji:

$$Fe(HCO_3)_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2\,H_2CO_3$$

$$FeSO_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + H_2SO_4$$

Proces hydrolizy według przedstawionych reakcji zajdzie z przydatną szybkością do odżelaziania wody jeżeli usunie się lub zwiąże produkty reakcji i podwyższy odpowiednio pH. Dwutlenek węgla usuwany jest podczas napowietrzania wody, a kwas siarkowy neutralizowany jest przez zasadowość wody. Jeżeli pojemność buforowa wody jest za mała do neutralizacji kwasu siarkowego, to do wody dodaje się wapno, węglan sodu lub wodorotlenek sodu.

Podstawowym środkiem stosowanym do utleniania żelaza jest tlen, który wprowadza się do wody podczas napowietrzania. Po napowietrzaniu, rozpuszczony tlen utlenia kationy żelaza według reakcji:

$$2\ Fe^{2+} + \frac{1}{2}\ O_2 + H_2O = 2\ Fe^{3+} + 2\ OH^- \qquad (1)$$

Z podanej reakcji wynika, że do utlenienia 1 mg $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$ potrzeba 0,143 mg O_2 (stechiometrycznie).

Przyjmując przeciętną temperaturę wody podziemnej w warunkach krajowych 285 K wynika, że podczas intesywnej aeracji można uzyskać stężenie rozpuszczonego tlenu rzędu 8 mg O_2/dm^3. Pozwala to teoretycznie na utlenienie 56 mg Fe^{2+}/dm^3. Dane literaturowe [29,70,90] wskazują, że do utlenienia żelaza dwuwartościowego, w realnym z technologicznego punktu widzenia czasie, zwykle potrzebne są większe stężenia tlenu rozpuszczonego niż obliczone teoretycznie. W przedziale pH = 6 ÷ 8 w celu zabezpieczenia dużej szybkości reakcji utleniania żelaza potrzebne jest 0,5 ÷ 0,9 mg O_2 na 1 mg Fe^{2+} [90]. Jeżeli proces odżelaziania odbywa się metodą napowietrzania i filtracji bez dodatku substancji podwyższających odczyn wody, to wymagane jest nawet stężenie tlenu rozpuszczonego w stosunku 1:1 do ilości żelaza [29,70]. Szybkość utleniania żelaza tlenem rozpuszczonym zależy nie tylko od nadmiaru tlenu, ale również od odczynu wody. Wzrost odczynu powoduje wzrost szybkości utleniania żelaza. Stum i Lee [74] wykazali 100-krotny wzrost szybkości reakcji utleniania żelaza tlenem ze wzrostem odczynu o jedną jednostkę pH. Wpływ stężenia tlenu rozpuszczonego oraz zawartości jonów wodorotlenowych na szybkość utleniania żelaza dwuwartościowego według Engelbrechta i innych [14] można przedstawić równaniem różniczkowym (2)

$$-\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = k\ (Fe^{2+})\ P_{O_2}\ (OH^-)^2 \qquad (2)$$

Podobną zależność (3) podaje Nikładze [44], w której szybkość utleniania żelaza wiązana jest ze stężeniem jonów wodorowych w wodzie

$$-\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = k\ \frac{[O_2][Fe^{2+}]}{[H^+]^2} \qquad (3)$$

W obydwu zależnościach "k" oznacza współczynnik szybkości reakcji utlenianie. Z obydwu równań wynika, że wzrost odczynu i stężenia tlenu powoduje wzrost szybkości utleniania żelaza dwuwartościowego tlenem rozpuszczonym. Szybkość utleniania żelaza maleje ze wzrostem zawartości żelaza dwuwartościowego. Zdarzają się wody podziemne, w których po napowietrzaniu żelazo nie ulega utlenieniu i strącaniu. Przyczyną takiego zjawiska, oprócz bardzo niskiego odczynu (pH < 7) jest obecność w wodzie związków organicznych [57].

Do utleniania żelaza i częściowego rozkładu związków organicznych stosuje się w takich przypadkach chlor, nadmanganian potasu lub ozon [11,29, 35,46,66]. Zakładając teoretycznie, że poszczególne związki reagują tylko z jonami żelaza dwuwartościowego, to do utlenienia 1 mg Fe^{2+} zużywać się będzie 0,64 mg Cl_2, 0,94 mg $KMnO_4$ oraz 0,143 mg O_3. Do obliczeń przyjęto następujący (możliwy) przebieg reakcji utleniania jonów $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$

$$2\ FeSO_4 + Cl_2 + 3\ Ca(HCO_3)_2 = 2\ CaSO_4 + CaCl_2 + 2\ Fe(OH)_3 + 6\ CO_2$$

$$3\ Fe(HCO_3)_2 + KMnO_4 + 7\ H_2O = MnO_2 + 3\ Fe(OH)_3 + KHCO_3 + 5\ H_2CO_3$$

$$6\ Fe(HCO_3)_2 + O_3 + 3\ H_2O = 6\ Fe(OH)_3 + 12\ CO_2$$

Rzeczywiste zużycie poszczególnego utleniacza jest inne, przeważnie wyższe. Dodawane silne utleniacze reagują z innymi składnikami wody podatnymi na utlenienie, takimi jak związki organiczne, siarkowodór, azot amonowy. Niekiedy wystarczają mniejsze niż obliczone stechiometrycznie ilości utleniacza, ponieważ produkty utlenienia katalizują proces utlenienia żelaza tlenem rozpuszczonym [14,74].

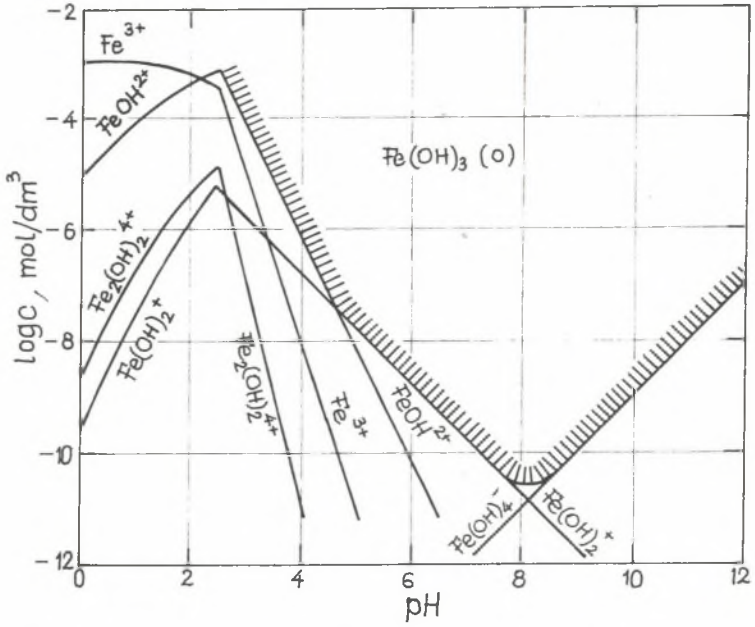
Utlenienie kationów żelaza nie zawsze prowadzi do wytworzenia dużych aglomeratów wodorotlenku żelazowego dobrze sedymentujących i podatnych na filtrację. Podczas badań nad uzdatnianiem wody podziemnej [61] stwierdzono, że w wyniku utlenienia żelaza chlorem powstawały związki o charakterze koloidalnym, które nie były zatrzymywane na filtrach pospiesznych. W celu skutecznego strącenia wodorotlenku żelazowego istotnym jest ustalenie optymalnego zakresu pH wody. Zależność przedstawiona na rysunku 2 [79] ilustruje, że rozpuszczalność $Fe(OH)_3$ jest najmniejsza przy pH = 8. Do korekty odczynu można stosować wapno (jeżeli woda nie wykazuje dużej twardości) węglan sodu lub wodorotlenek sodu.

Oprócz związków alkalizujących do strącania dużych kłaczków wodorotlenku żelazowego używa się niekiedy niewielkich ilości siarczanu glinu [64] oraz stosuje urządzenie do flokulacji, podobnie jak podczas koagulacji konwencjonalnej [61].

1.4.2. Utlenianie i strącanie manganu

Rozważając możliwości usuwania manganu z wód podziemnych należy przyjmować, że mangan występuje jako kation dwuwartościowy, nie określając rodzaju związków chemicznych [93]. Utlenienie dwuwartościowych kationów manganu jest zdecydowanie trudniejsze niż utlenienie kationów żelazawych. W przeciwieństwie do żelaza, związki manganu są bardziej trwałe i nie ulegają łatwo hydrolizie [39]. Utlenianie tlenem, hydroliza, strącanie i flokulacja strąconych związków manganu jest możliwe, jeżeli pH $\geq$ 8,5 [12]. Dlatego podczas odżelaziania wody metodą napowietrzania i filtracji przez złoża nie posiadające właściwości katalitycznych, mangan nie jest

usuwany, jeżeli pH ≤ 8,5 [12]. Do utlenienia kationów manganawych tlenem rozpuszczonym, z przydatną dla celów technologicznych szybkością, konieczne jest podwyższenie odczynu wody do wartości 9,5 pH a nawet powyżej 10 pH [35,44,51,93].



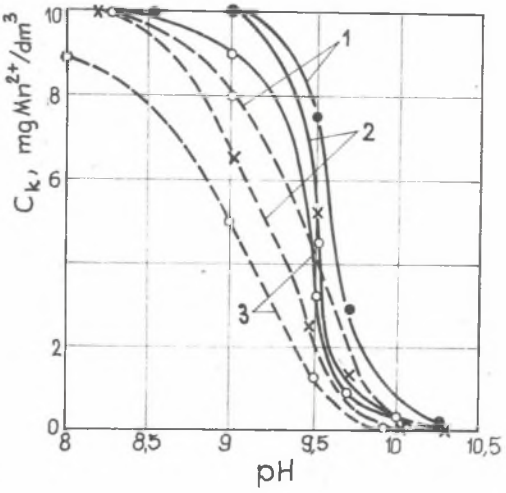
Rys. 2. Wpływ odczynu na rozpuszczalność i hydrolizę związków żelaza [79]
Fig. 2. Distribution of species of hydrolysis products of Fe^{3+} of various pH [79]

Podwyższenie odczynu wody od 8,0 pH do 10,3 pH powoduje wzrost szybkości utleniania manganu zarówno tlenem rozpuszczonym jak i chlorem, co ilustruje rys. 3.

Utlenianie jonów manganowych tlenem rozpuszczonym i strącanie trudno rozpuszczalnych związków manganu przy pH = 9,5 do uzdatniania wody do celów komunalnych nie jest w praktyce stosowane. Wynika to z konieczności użycia bardzo dużych ilości wapna, sody lub wodorotlenku sodu do podwyższenie odczynu, a po usunięciu manganu należy ponownie obniżać odczyn do dopuszczalnej wartości.

W technologii uzdatniania wód podziemnych do usunięcia manganu w większości przypadków stosuje się filtrację przez uaktywnione złoża. Uaktywnienie złóż filtracyjnych polega na pokryciu ziaren piasku tlenkami manganu. Uaktywnianie można przeprowadzać nadmanganianiem potasu lub przemiennie nadmanganianiem potasu i siarczanem manganawym [13,46,75].

Trwałe uaktywnienie złoża filtracyjnego można otrzymać po powolnym wpracowywaniu złoża do wody zawierającej mangan, którą poddaje się uzdatnianiu [39].



Rys. 3. Wpływ odczynu na szybkość utleniania manganu dwuwartościowego (czas reakcji 1-15 min, 2-30 min, 3-60 min, linia ciągła - utlenianie rozpuszczonym tlenem, linia przerywana - chlorem [93]

Fig. 3. Distribution of species of oxidation of divalent manganese reaction time 1-15 min; 2-30 min; 3-60 min: full line oxygen oxidation broken line-chlorine oxidation [93]

Na uaktywnionym złożu zachodzą równocześnie reakcje utleniania i zatrzymywania manganu według sumerycznych reakcji

$$Mn(OH)_2 + MnO(OH)_2 = Mn_2O_3 + 2\ H_2O$$

$$2\ Mn_2O_3 + O_2 + 4\ H_2O = 4\ MnO(OH)_2$$

Kowal określił [33], że mangan jest adsorbowany na powłoce braunsztynowej ziarn złoża filtrów i utleniany według dwustopniowej reakcji:

$$Mn(OH)_2 + MnO_2 \times H_2O \xrightarrow{kat} 2\ MnO(OH) + x\ H_2O$$

$$2\ MnO(OH) + \tfrac{1}{2}\ O_2 + n\ H_2O \xrightarrow{kat} 2\ MnO_2 \times H_2O + (n - x + 1)\ H_2O$$

Powyższe reakcje wskazują, że nie jest to chemiczne strącanie związków z wody, ale reakcje katalizy chemicznej. Istotna z praktycznego punktu widzenia jest możliwość usuwania manganu na filtrach uaktywnionych przy obojętnym odczynie, np. przy pH = 7,2. Woda dopływająca na filtry uaktywnione lub piroluzytowe nie powinna zawierać żelaza, a szczególnie kationów Fe^{2+} [33,34,35]. Usuwanie manganu na filtrach uaktywnionych hamowane jest również przez substancje organiczne, azot amonowy i wysoką zasadowość wodorowęglanową [8,35,36,75]. Przy niekorzystnej jakości wody su-

rowej uniemożliwiającej usuwanie manganu metodą napowietrzania i filtracji przez uaktywnione złoża do utlenienia manganu używane są silne utleniacze, takie jak nadmanganian potasu, chlor lub ozon. Reakcje chemiczne utleniania manganu poszczególnymi utleniaczami przedstawia tabela 1.

Przebieg reakcji utleniania podczas odmanganiania wód podziemnych [46]

Reakcja	Dawka utleniacza w mg na utlenienie 1 mg Mn^{2+}
$2\ Mn^{2+} + O_2 = 2\ MnO_2 + 4\ H^+$	0,29
$Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O = MnO_2 + 2\ Cl + 4\ H^+$	1,29
$3\ Mn^{2} + 2\ MnO_4 + 2\ H^+ + 2\ H_2O = 5\ MnO_2 + 4\ H^+$	1,92
$Mn^{2+} + O_3 + H_2O = MnO_2 + O_2 + 2\ H^+$	0,87

Silne utleniacze można dodawać do wody surowej dla wspólnego utleniania żelaza i manganu, stosując odpowiednio wysokie ilości tych reagentów. Zużycie środków utleniających do utlenienia manganu można zmniejszyć, jeżeli będzie się je dodawało do wody odżelazionej. Dawki silnych utleniaczy w takim układzie technologicznym mogą być niższe od stechiometrycznej ilości do utlenienia manganu. Wynika to z tego, że powstające tlenki manganu katalizują proces utleniania Mn^{2+} tlenem rozpuszczonym w wodzie. Nowikow ze współpracownikami [47] wykazali natomiast konieczność stosowania większej dawki ozonu niż obliczona ilość. Do utlenienia 0,4 mg Mn^{2+}/dm^3 potrzebna dawka ozonu wynosiła 2 mg O_3/dm^3 (stechiometrycznie 0,348 mg O_3/dm^3). Ozon zużywany był nie tylko do utlenienia manganu, ale również do utlenienia zanieczyszczeń organicznych występujących w uzdatnianej wodzie. Ponadto do usunięcia utlenionych ozonem związków manganu wodę należało koagulować siarczanem glinu [47]. Podczas uzdatniania wody zawierającej 3 mg Mn/dm^3 należało stosować aż 70 mg/dm^3 koagulantu obliczonego jako Al_2O_3. Zołotowa [93] również zaleca doświadczalne ustalanie ilości nadmanganianu potasu do utlenienia manganu. Dawkę tego związku można ustalić przez miareczkowanie wody roztworem nadmanganianu potasu do słabo różowego zabarwienia utrzymującego się przez 10 minut.

Mimo podwyższania kosztów uzdatniania w przypadku konieczności użycia silnych utleniaczy, ich bardzo ważną zaletą jest umożliwienie odmanganiania wody w dopuszczalnym do celów pitnych zakresie odczynu. Rodzaj i dawki

utleniacza winny być ustalane doświadczalnie do uzdatnianej wody, ponieważ nie zawsze zachodzi proces utlenienia manganu silnym utleniaczem przy pH = 6,5 ÷ 8,5. Z wykresów przedstawionych na rys. 3 wynika, że do utlenienia manganu chlorem wymagane było pH > 9,5.

Z dotychczasowych danych zawartych w przedmiotowej literaturze wynika, że proces odżelaziania winien wyprzedzać proces odmanganiania wody. Przedstawiane w piśmiennictwie metody uzdatniania wody podziemnej odnoszą się głównie do umiarkowanych ilości żelaza i manganu. Sporadycznie prezentowane są wyniki uzdatniania wód podziemnych zawierających równocześnie duże ilości żelaza i manganu [37,38,54]. Uzdatnianie takich wód, zgodnie z dotychczasowymi przesłankami teoretycznymi, polega na strąceniu żelaza w postaci wodorotlenku żelazowego, usunięciu wytworzonej zawiesiny i odmanganianiu na uaktywnionych filtrach pospiesznych. Jeżeli woda surowa zawiera duże ilości żelaza, to powstanie odpowiednio duża ilość wodorotlenku żelazowego, który wykazuje właściwości sorpcyjne do związków organicznych [9,40]. Uważa się, że największą aktywność sorpcyjną wykazuje wodorotlenek żelazowy przez 30 - 60 s od momentu jego powstania [28]. Wodorotlenek żelazowy sorbuje również nieorganiczne domieszki wody takie jak stront, chrom i ołów [58, 60, 65]. Selecki [68] sygnalizuje możliwość sorpcji na wodorotlenku żelazowym około 20 kationów, w tym również manganu.

Niedostatek informacji odnośnie skutecznych metod usuwania dużych ilości żelaza i manganu oraz sygnalizowane właściwości sorpcyjne wodorotlenku żelazowego uzasadniają podjęcie badań nad wykorzystaniem tego związku w procesie uzdatniania wód podziemnych zawierających równocześnie duże ilości żelaza i manganu.

2. KONCEPCJA BADAŃ

Zasadniczym celem pracy było ustalenie optymalnej technologii uzdatniania wód podziemnych zawierających równocześnie duże ilości żelaza i manganu. Podczas poszukiwań racjonalnego procesu technologicznego istotne było wykorzystanie wodorotlenku żelazowego powstającego w wyniku utleniania i strącania żelaza (składnika takich wód) do skutecznego usuwania żelaza i manganu. Wymagało to przeprowadzenia badań, podczas których wodorotlenek żelazowy kontaktował się z wodą zawierającą żelazo i mangan. Dla poznania i określenia wpływu czynników wynikających ze składu wody podziemnej oraz warunków technologicznych uzdatniania na rolę $Fe(OH)_3$ w procesie odżelaziania i odmanganiania wody przeprowadzono badania w warunkach statycznych i dynamicznych. W skali laboratoryjnej określano zjawiska występujące na granicy faz wodorotlenek żelazowy - roztwór zawierający żelazo, mangan oraz związki nieorganiczne występujące zwykle w wodach podziemnych. Niezbędne było ustalenie czy wodorotlenek żelazowy jest znaczącym czynnikiem technologicznym dla procesu usuwania dużych ilości żelaza i manganu. Wpływ sorpcyjnych właściwości wodorotlenku żelazowego na usuwanie żelaza i manganu badano w procesach i urządzeniach stosowanych do uzdatniania wody. Metody i urządzenia, których istota działania umożliwiała kontakt strącanego wodorotlenku żelazowego z uzdatnianą wodą to filtracja kontaktowa, koagulacja objętościowa i koagulacja kontaktowa w warstwie zawieszonego osadu. Wymienione metody technologiczne umożliwiają usuwanie dużych ilości zawiesin, również tych, które powstaną ze strącania żelaza (metodą filtracji kontaktowej można usuwać zawiesiny powodujące mętność do 150 mg/dm^3).

Dane o wpływie wodorotlenku żelazowego na proces odżelaziania i odmanganiania wody podziemnej można otrzymać podczas badań prowadzonych w skali ułamkowo-technicznej. Doświadczenia obejmowały poszczególne metody technologiczne oraz wodę podziemną pochodzącą z różnych ujęć. Podczas badań stosowano najmniejsze ilości środków chemicznych zapewniających usuwanie żelaza i manganu. Taki sposób prowadzenia badań umożliwił wybór racjonalnej technologii uzdatniania wód podziemnych zawierających duże ilości żelaza i manganu. Optymalną technologię, określoną na podstawie wyników badań, sprawdzono w warunkach technicznych.

Uzyskana wysoka skuteczność uzdatniania, otrzymana podczas eksploatacji stacji wodociągowej, stanowi potwierdzenie właściwego sposobu prowadzenia badań w skali ułamkowo-technicznej i dokonanego wyboru technologii do uzdatniania wody podziemnej zawierającej duże ilości żelaza i manganu.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1. Badania sorpcyjnych właściwości wodorotlenku żelazowego w stosunku do jonów manganu

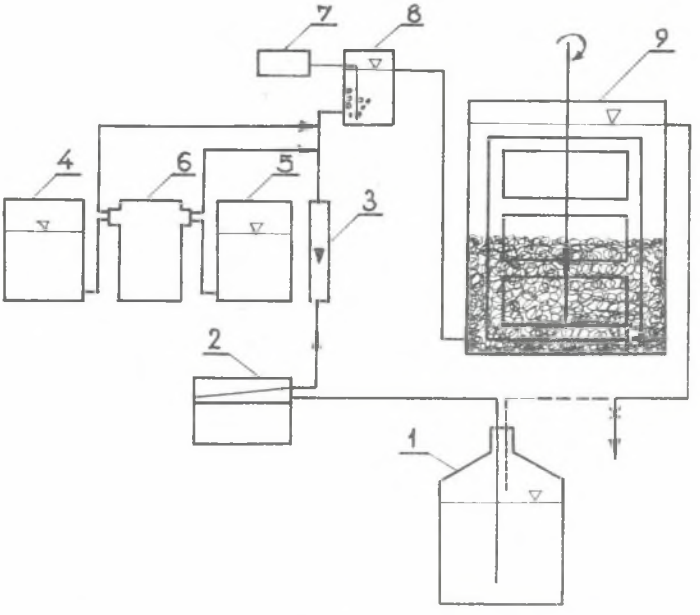
3.1.1. Zakres i metodyka badań

Sorpcyjne właściwości wodorotlenku żelazowego w stosunku do manganu badano w warunkach statycznych i dynamicznych. Zakres doświadczeń w warunkach statycznych obejmował:

a) określenie czasu ustalania się stężenia równowagowego manganu w wodzie destylowanej, wodzie destylowanej zawierającej różne sole i wodzie wodociągowej. W badanych roztworach zmieniano odczyn i stosowano różne stężenia początkowe manganu,
b) wyznaczenie danych do opisania procesu sorpcji izotermami według Langmuira,
c) określenie wpływu rodzaju związków manganu ($MnSO_4$, $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$) na wartość parametrów izoterm sorpcji,
d) określenie wpływu związków chemicznych używanych do korekty odczynu (CaO, Na_2CO_3, NaOH) na pojemność sorpcyjną wodorotlenku żelazowego.

Na podstawie wyników otrzymanych w warunkach statycznych przeprowadzono badania sorpcji w warunkach dynamicznych. Obejmowały one określenie wpływu odczynu i zasolenia na usuwanie manganu dodawanego do wody w postaci siarczanu manganawego.

Wodorotlenek żelazowy - sorbent - wytwarzano w laboratoryjnym zestawie (rys. 4) z siarczanu żelazawego. Do zbiornika napowietrzania umieszczonego przed komorą flokulacji wprowadzono wodę destylowaną lub wodociągową, powietrze i dozowano roztwór siarczanu żelazawego oraz związek chemiczny podwyższający odczyn wody (do pH = 8,0). W komorze flokulacji powstały kłaczki wodorotlenku żelazowego i przy stosowanej prędkości przepływu wody V_u = 0,1 mm/s ulegały sedymentacji. W zależności od planowanego rodzaju doświadczenia do alkalizacji wody destylowanej używano wapno, węglan sodu lub wodorotlenek sodu. Wodę destylowaną utrzymywano w obiegu zamkniętym do czasu wytworzenia dostatecznej ilości wodorotlenku żelazowego. Następnie wodę destylowaną odprowadzano z układu do usunięcia rozpuszczonych związków chemicznych powstających z dodawanych substancji. Podczas wytwarzania sorbentu w wodzie wodociągowej stosowano układ otwarty, eliminując tym samym konieczność płukania wodorotlenku żelazowego.



Rys. 4. Schemat zestawu do strącania $Fe(OH)_3$

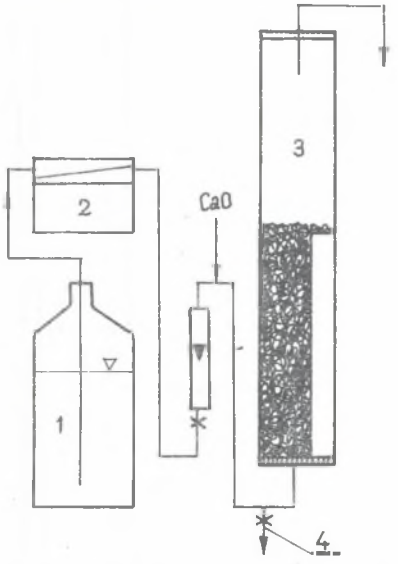
(1 - zbiornik wody, 2 - pompa recyrkulacji, 3 rotametr, 4 - zbiornik roztworu $FeSO_4$, 5 - zbiornik roztworu substancji do alkalizacji, 6 - pompa dozująca roztwory $FeSO_4$ i substancje do alkalizacji, 7 - dmuchawa, 8 - komora napowietrzania, 9 - komora flokulacji)

Fig. 4. Scheme of a plant for $Fe(OH)_3$ precipitation

(1 - water tank, 2 - recirculation pump, 3 - rotameter, 4 - tank for $FeSO_4$ 5 - alkalizing solution tank, 6 - pump for dosing $FeSO_4$ and alkalization substances, 7 - blower, 8 - aerationcell, 9 - flocculation cell)

Odczyn wody wodociągowej korygowano wodą wapienną. Zagęszczony osad $Fe(OH)_3$ przelewano z komory flokulacji do szklanych butli, z których pobierano po 2 próbki o objętości 50 cm^3 i oznaczano zawartość zawiesiny metodą wagową. Na podstawie różnicy ciężaru sączków z zawiesiną i bez zawiesiny obliczano zawartość $Fe(OH)_3$ w mg/dm^3. Potrzebną do badań ilość wodorotlenku żelazowego pobierano objętościowo z uśrednionego osadu, po obliczeniu ilości cm^3 zawiesiny na podstawie oznaczonej zawartości $Fe(OH)_3$ w mg/dm^3. W celu zachowania jednakowych warunków badań wodorotlenek żelazowy wytwarzano dzień wcześniej w stosunku do dnia prowadzenia założonych serii doświadczeń. Charakter fizyczny sorbentu - kłaczki wodorotlenku żelazowego - wymagał zastosowania takiego sposobu badania procesu sorpcji, aby sorbat kontaktował się z całą masą sorbentu i kłaczki nie były rozbijane. Wymagania takie spełniał proces flokulacji, który prowadzono w sześciomiejscowym koagulatorze laboratoryjnym. Aby określić wymagany czas sorpcji (do ustalenia się stężenia równowagowego manganu) do dwulitrowych zlewek dozowano po 0,4 g $Fe(OH)_3$. Następnie dodawano wodę do

objętości około 950 cm^3, korygowano odczyn do założonej wartości, dodawano założone ilości roztworu związku manganu i uzupełniano objętość prób do 1 dm^3 (wodą o takim samym pH jak w próbie). Zawartość zlewek poddawano szybkiemu mieszaniu przez 30 s. Po szybkim mieszaniu pobierano próbki do oznaczenia manganu i pH. Następnie prowadzono wolne mieszanie trwające 120 minut. Szybkie mieszania prób (niezbędne do wymieszania dodawanego roztworu związku manganu) powodowało rozbijanie kłaczków. Po zmniejszeniu obrotów mieszadeł koagulatora do 0,1 m/s w próbach ponownie powstawały duże kłaczki. Podczas wolnego mieszania pobierano próbki roztworów do oznaczania odczynu i manganu (po czasie 10, 30, 60 i 120 minut). Mangan oznaczano w wodzie sączonej. Na podstawie otrzymanych wyników badań ustalono, że wystarczający czas do ustalenia się stężenia równowagowego manganu wynosi 60 minut. Do badania procesu sorpcji manganu przyjęto sposób, polegający na kontakcie różnych ilości sorbatu (stężeń manganu) z taką samą ilością sorbentu (dawką wodorotlenku żelazowego). Zastosowano 60 minutowy czas sorpcji prowadzonej w identycznych warunkach jak podczas badań nad określaniem czasu ustalania się stężenia równowagowego manganu.



Rys. 5. Schemat układu do badania procesu sorpcji w warunkach dynamicznych

(1 - zbiornik z wodą uzdatnianą, 2 - pompa podająca wodę, 3 - model klarownika)

Fig. 5. Scheme of a plant for sorption testing in dynamic conditions

(1 - manganese solution tank, 2 - water pump, 3 - model of clarifier)

Założony zakres badań w warunkach statycznych realizowano przy następujących początkowych stężeniach manganu: 1; 2; 3; 4; 5 i 7,5 mg Mn/dm^3. Umożliwiło to ocenę efektów sorpcji dla innych, celowo zmienianych warunków takich jak pH, rodzaj i stężenie soli i rodzaj związku manganu. Próbki wody do oznaczenia manganu pobierano jednorazowo po zakończeniu wolnego mieszania. Identycznie prowadzono badania nad oceną właściwości sorpcyjnych wodorotlenku żelazowego w stosunku do innych kationów. Początkowe stężenia kationów sodowych, wapniowych i magnezowych wynosiły 5; 10; 15; 20 i 25 mg/dm^3, a kationów amonowych 1; 2; 3; 4 i 5 mg NH_4^+/dm^3. Proces sorpcji w warunkach dynamicznych prowadzono w układzie doświadczalnym przedstawionym na rys. 5. Wodorotlenek żelazowy wprowadzano do modelu klarownika (średnica 40 mm, wysokość 1 m). W dolnej połowie klarownika umieszczono przegrodę o wysokości 0,5 m, zmniejszającą powierzchnię przekroju o 25%. Zabezpieczyło to przed nadmiernym wynoszeniem osadu z tej części modelu,

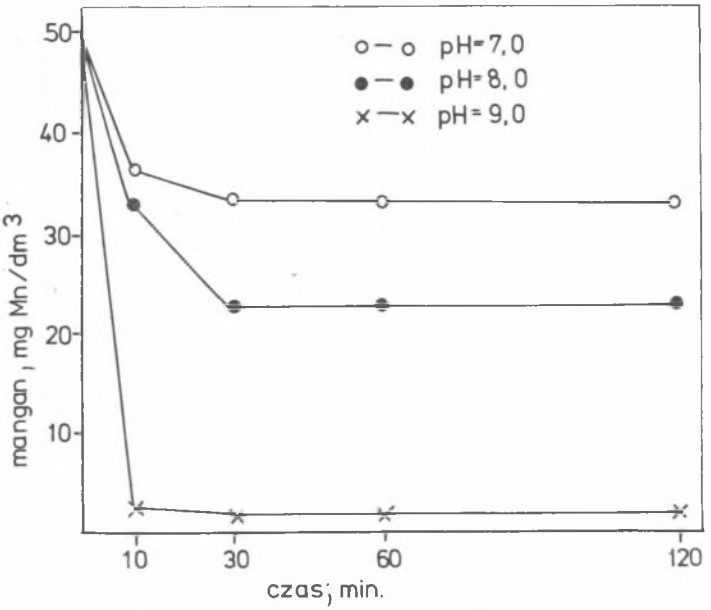
ponieważ w górnej połowie prędkość wznoszenia wody była niższa o 25%. Zastosowano następujące warunki prowadzenia eksperymentu: prędkość przepływu wody (w dolnej połowie klarownika V_k = 0,5 mm/s, a w górnej V_k = = 0,375 mm/s, stężenie początkowe manganu 2 mg Mn/dm^3, początkowy odczyn wody pH = 8,0 lub pH = 8,5, ilość sorbentu w klarowniku 0,8 g. Dla każdej serii doświadczalnej do klarownika wprowadzano świeży wodorotlenek żelazowy. W czasie badań używano wodę wodociągową i destylowaną oraz roztwory pojedynczych soli w wodzie destylowanej (rodzaj i stężenia soli podano na rys. 17). Odczyn wody korygowano wodą wapienną. Jeden cykl doświadczalny trwał 8 godzin, próbki wody do analiz pobierano co godzinę. Mangan oznaczano w wodzie sączonej, żelazo i odczyn bezpośrednio w wodzie odpływającej z układu badawczego.

3.1.2. O m ó w i e n i e w y n i k ó w

a) B a d a n i a w w a r u n k a c h s t a t y c z n y c h

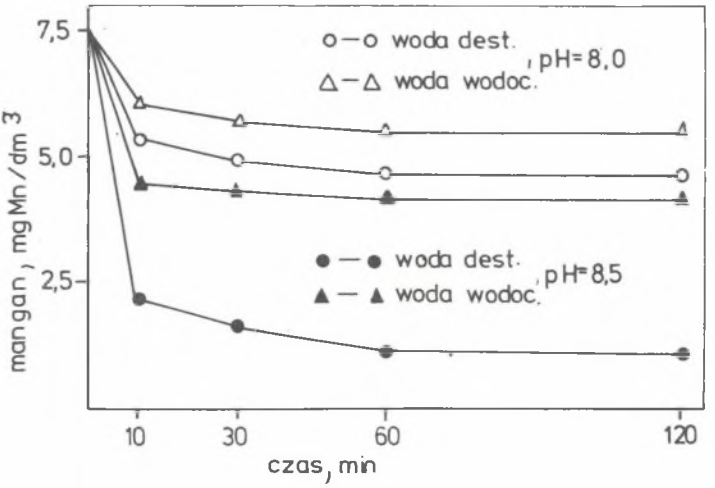
Wodorotlenek żelazowy dodany do wody zawierającej siarczan manganowy powodował zmniejszanie stężenia manganu w roztworze. W celu wyjaśnienia czy jest to sorpcja i określenia izoterm sorpcji manganu konieczne było ustalenie czasu kontaktu, po którym sorbat osiągał stężenie równowagowe.

Wykonane doświadczenia wykazały, że dla różnych początkowych ilości manganu potrzebny jest inny czas do ustalenia się stałej zawartości manganu w roztworze. Stosując roztwór zawierający bardzo dużą ilość manganu (Co = 50 mg Mn/dm^3), stężenie równowagowe ustaliło się po czasie nie dłuższym niż 30 minut (rys. 6). Zastosowanie niższych stężeń manganu w zakresie 1 ÷ 7,5 mg Mn/dm^3 wydłużyło czas ustalenia stężeń równowagowych z 30 do 60 minut. Zasadnicze zmiany zawartości manganu w roztworze zachodziły w początkowych dziesięciu minutach kontaktu wodorotlenku żelazowego z sorbatem (rys. 7, 8). Ze wzrostem czasu kontaktu zmiany zawartości manganu w wodzie malały. Wyniki badań pozwalają uznać czas kontaktu wynoszący 60 minut jako wystarczający dla ilościowej oceny sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym w warunkach statycznych. Wartość stężenia równowagowego manganu zależała od początkowego stężenia, rodzaju roztworu i pH. Wzrost odczynu od pH = 8,0 do pH = 8,5 powodował obniżenie ilości manganu pozostałego w roztworze (rys. 7 i 8). Mangan był bardziej efektywnie usuwany z wody destylowanej niż z wody wodociągowej. Zastosowane stężenia początkowe manganu umożliwiły wykreślenie izoterm sorpcji według Langmuira. Analiza wykresów na rys. 9 i 10 wskazuje, że dane doświadczalne pozwalają na łatwe interpolowanie izoterm w postaci prostych. Duża zgodność danych eksperymentalnych z założeniami teorii sorpcji Langmuira pozwala uznać proces sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym jako adsorpcję monomolekularną. Przyjmując taką ocenę procesu, niezbędne jest wyjaśnienie przyczyn powolnego ustalania się stężenia równowagowego manganu. Analiza roztworu podczas kontaktu manganu z wodorotlenkiem żelazowym wykazała, że zmienia się nie tylko stężenie manganu, ale maleje odczyn.



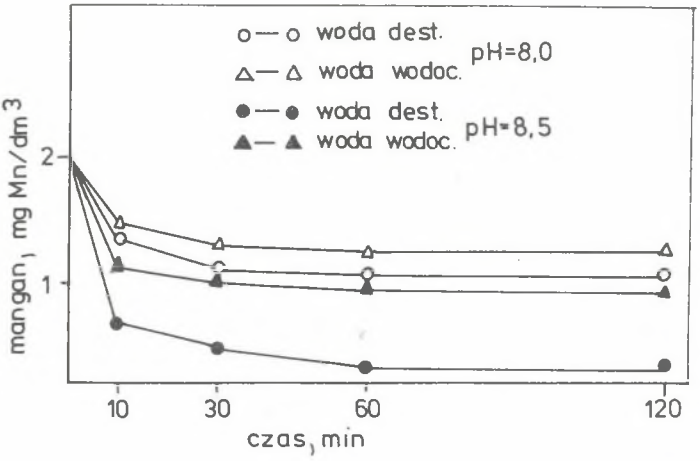
Rys. 6. Wpływ odczynu na czas ustalenia się stężenia równowagowego manganu, Co = 50 mg Mn/dm^3

Fig. 6. pH influence on the fixing time of equilibrium manganese concentration (Co = 50 mg Mn/dm^3)



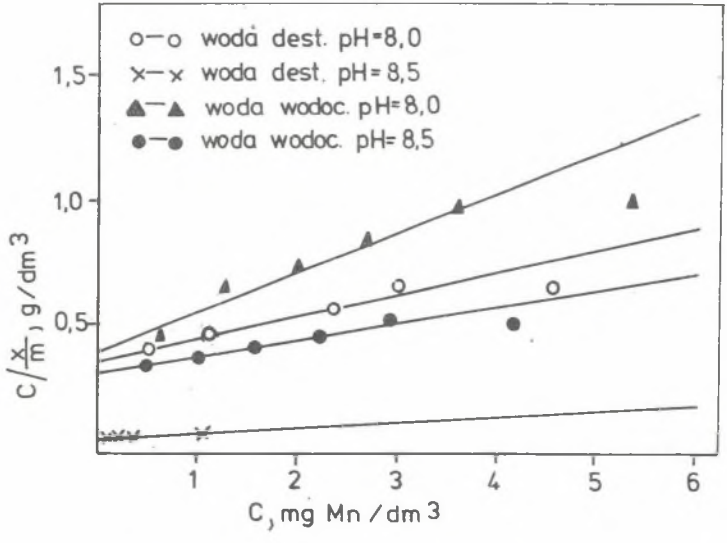
Rys. 7. Wpływ odczynu i rodzaju roztworu na czas ustalenia się stężenia równowagowego manganu, Co = 7,5 mg Mn/dm^3

Fig. 7. pH and kind of solution influence on the fixing time of equilibrium manganese concentration Co = 7,5 mg Mn/dm^3



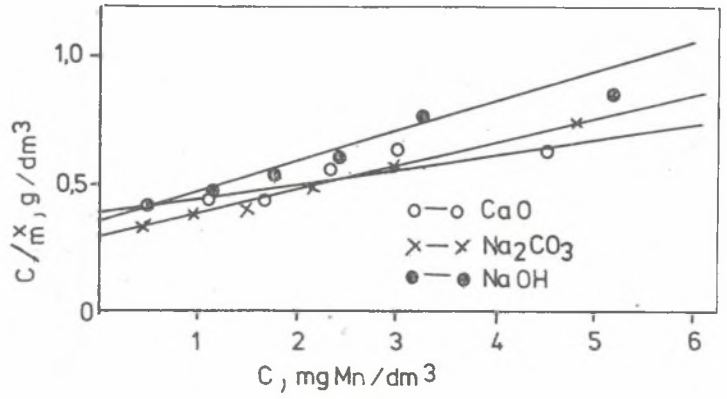
Rys. 8. Wpływ odczynu i rodzaju roztworu na czas ustalenia się stężenia równowagowego manganu, Co = 2 mg Mn/dm^3

Fig. 8. pH and kind of solution influence on the fixing time of equilibrium manganese concentration Co = 2 mg Mn/dm^3



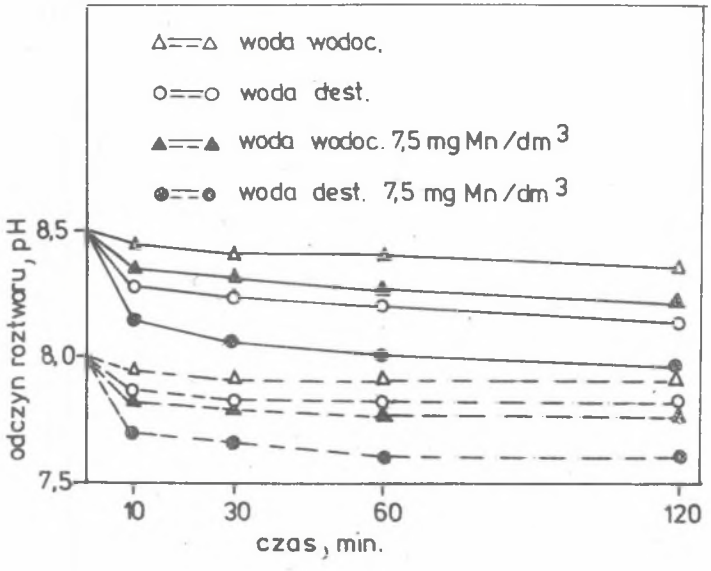
Rys. 9. Izotermy sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym z roztworów $MnSO_4$ o różnym odczynie (temp. 291K)

Fig. 9. Manganese sorption isotherm on ferric hydroxide in different initial pH (temp. 291 K)



Rys. 10. Izotermy sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym z roztworu $MnSO_4$ przy różnych środkach alkalizujących (temp. 291 K, pH=8,0)

Fig. 10. Manganese sorption isotherm on ferric hydroxide in $MnSO_4$ with different alkalizing agents (temp. 291 K, pH = 8,0)



Rys. 11. Wpływ czasu kontaktu na zmiany odczynu roztworu przy różnym początkowym pH

Fig. 11. Influence of contact time on pH change with different initial pH

Obniżanie odczynu roztworów podczas sorpcji manganu było prawdopodobnie główną przyczyną powolnego ustalania się stężenia równowagowego manganu. Zmiany odczynu wody destylowanej były większe niż odczynu wody wodociągowej. Odczyn obydwu roztworów zmieniał się w większym stopniu przy początkowym pH = 8,5 niż przy pH = 8,0. Zmiany takie mogły być spowodowane pochłanianiem dwutlenku węgla z powietrza (proces sorpcji prowadzono w otwartych naczyniach). Wykonane porównawcze próby (do wody nie dozowano manganu) wykazały mniejsze zmiany odczynu roztworów niż podczas kontaktu manganu z wodorotlenkiem żelazowym (rys. 11). Większe zmiany pH wody zawierającej mangan spowodowane były procesem sorpcji, ponieważ sorbowane jony manganu uwalniają kationy wodorowe z aktywnych ośrodków sorpcyjnych wodortotlenku żelazowego [65]. Wykreślone izotermy sorpcji (przykładowe przedstawiono na rys. 9 i 10) pozwalają obliczyć współczynniki równania Langmuira (a_m i K_L). Szczególnie istotna dla oceny procesu sorpcji jest wartość współczynnika a_m - określająca nasycenie sorbentu w warunkach doświadczenia, wyrażana w mg Mn/g $Fe(OH)_3$.

Tabela 2

Parametry izoterm sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym według Langmuira określone w wodzie destylowanej i wodociągowej przy użyciu różnych związków do korekty pH (dawka sorbentu 0,4 g $Fe(OH)_3/dm^3$, temp. 293 K)

Woda	Związek manganu	Związek alkal.	Odczyn pH	a_m mg Mn / g $Fe(OH)_3$	K_L
destylowana	$MnSO_4$	CaO	8,0	13,9	0,18
destylowana	$MnSO_4$	CaO	8,5	27,5	1,30
destylowana	$MnSO_4$	Na_2CO_3	8,0	11,0	0,30
destylowana	$MnSO_4$	NaOH	8,0	8,6	0,32
destylowana	$MnCl_2$	CaO	8,0	15,1	0,19
destylowana	$Mn(NO_3)_2$	CaO	8,0	15,9	0,22
wodociągowa	$MnSO_4$	CaO	8,0	5,7	0,56
wodociągowa	$MnSO_4$	CaO	8,5	17,8	0,17

Zestawione w tabeli 2 parametry izoterm sorpcji wskazują, że pojemność sorpcyjna wodorotlenku żelazowego zależy w dużym stoniu od oczynu wody. Podwyższenie odczynu początkowego wody destylowanej od pH = 8,0 do pH = 8,5 powodowało dwukrotny wzrost wartości współczynnika a_m. Wpływ odczynu jeszcze bardziej uwidocznił się w wodzie wodociągowej. Wzrost pH w takim samym zakresie jak w wodzie destylowanej spowodował ponad trzykrotny wzrost pojemności sorpcyjnej wodorotlenku żelazowego do jonów

manganu (tab. 2). Zdecydowanie mniejsze różnice właściwości sorpcyjnych wykazał wodorotlenek żelazowy przy pH = 8,0 w zależności od rodzaju związku manganu wprowadzonego do wody destylowanej. Różnice wartości współczynnika a_m wynoszą maksymalnie 2,0 mg Mn/g $Fe(OH)_3$ jeżeli do alkalizacji stosowano CaO. Wyniki w tabeli 2 wykazują, że mangan dodawany do roztworu modelowego jako $MnSO_4$ jest o około 27% mniej efektywnie sorbowany niż z roztworów chlorku lub azotanu manganowego. Do dalszych badań używano siarczanu manganowego, ponieważ mangan dodawany w postaci tego związku był najmniej efektywnie sorbowany.

Jednym z ważnych zagadnień w technologii odżelaziania i odmanganiania jest wybór rodzaju związku chemnicznego używanego do alkalizacji wody. Do wytwarzania wodorotlenku żelazowego stosowano oddzielnie wapno, wodorotlenek sodu lub węglan sodu. Wymienione związki stosowano również do korekty pH wody przed sorpcją manganu. Rodzaju użytego środka do strącania $Fe(OH)_3$ i alkalizacji badanego roztworu wpływał na właściwości sorpcyjne wodorotlenku żelazowego. Podczas doświadczeń przyjęto zasadę, że do wytwarzania wodorotlenku żelazowego i do korekty pH przed procesem sorpcji stosowano jeden rodzaj związku alkalizującego. Największą pojemność sorpcyjną wykazywał wodorotlenek żelazowy wytwarzany przy użyciu wapna, mniejszą przy węglanie sodu a najmniejszą podczas używania wodorotlenku sodu. Różnice pojemności sorpcyjnej $Fe(OH)_3$ wytwarzanego za pomocą wapna a wodorotlenku żelazowego wytwarzanego przy użyciu węglanu i wodorotlenku sodu można tłumaczyć negatywnym wpływem kationów sodu na proces sorpcji manganu. Suchnicka [75] również informuje o niekorzystnym wpływie jonów sodowych podczas odmanganiania wody na filtrze uaktywnionym.

Różną pojemność sorpcyjną wodorotlenku żelazowego wytwarzanego podczas alkalizacji wody wodorotlenkiem sodu lub węglanem sodu można wyjaśnić różną wartością pH wody po procesie sorpcji.

Tabela 3

Wyniki zmian odczynu wody podczas badania procesu sorpcji manganu w warunkach statycznych (czas kontaktu 60 min, temp. 293 K, dawka sorbentu 0,4 g $Fe(OH)_3/dm^3$)

Rodzaj roztworu	Związek alkaliz.	Mangan	Odczyn, pH	
		mg Mn/dm^3	początkowy	końcowy
woda destylowana	CaO	7,5	8,0	7,6
woda destylowana	Na_2CO_3	7,5	8,0	7,8
woda destylowana	NaOH	7,5	8,0	7,6

Wyniki pomiarów pH (tab. 3) wykazują, że odczyn końcowy wody przy alkalizacji wodorotlenkiem sodu jest niższy od odczynu końcowego po alalizacji węglanem sodu. Wynika z tego, że uwalniane w procesie sorpcji kationy wodorowe powodują większe zmiany pH roztworu, jeżeli łączą się z anionami wodorotlenowymi niż po połączeniu z anionami węglanowymi. Po uwolnieniu kationów wodorowych zachodzą następujące reakcje:

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

$$H^+ + CO_3^{--} \longrightarrow HCO_3^-$$

Anion HCO_3^-, powstający w wodzie wtedy kiedy do alkalizacji używano węglan sodu, wykazuje właściowści buforujące i tym samym zmiany odczynu są mniejsze niż podczas stosowania wodorotlenku sodu. Stwierdzona niższa skuteczność usuwania manganu z wody wodociągowej (tab. 2) w porównaniu z efektami sorpcji w wodzie destylowanej wskazuje na niekorzystny wpływ rozpuszczonych związków nieorganicznych w procesie sorpcji manganu. W celu wyjaśnienia tego zjawiska wykonano badania procesu sorpcji manganu w roztworach dziewięciu związków nieorganicznych (roztwory sporządzano w wodzie destylowanej). Do doświadczeń użyto sole występujące zwykle w wodach podziemnych. Przy wyborze soli kierowano się rodzajem kationów. Zastosowano związki zawierające kationy występujące zawsze w wodach podziemnych (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+) oraz kation NH_4^+, który często występuje w wodzie podziemnej i wykazuje negatywny wpływ na usuwanie manganu. Stężenia poszczególnych kationów przyjęto w przeciętnych zakresach stężeń spotykanych w wodach podziemnych. Stosowano po dwa stężenia każdego kationu różniące się czterokrotną wartością. Rodzaj i stężenia poszczególnych roztworów podano w tabeli 4.

Otrzymane wartości parametru a_m wskazują, że wprowadzenie każdego z badanych kationów do wody destylowanej powoduje obniżenie zdolności sorpcyjnej wodorotlenku żelazowego w stosunku do jonów manganu. Zmniejszenie wartości parametru a_m wynosi przeciętnie 40 ÷ 60% i zależy od rodzaju oraz stężenia użytych substancji (w stosowanym zakresie stężeń). Kationy wapnia i magnezu o stężeniu $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 obniżały zdolność sorpcyjną wodorotlenku żelazowego w stosunku do manganu od 38,9% do 53,6%. Czterokrotne zwiększenie stężenia tych kationów dodatkowo pogorszyło efekty sorpcji manganu od 3,4 do 10,4% w zależności od rodzaju związku wapnia i magnezu (tabl. 4). Jeżeli stosowano chlorek wapnia i magnezu, to zmniejszenie wartości a_m było większe niż podczas używania siarczanu wapnia i magnezu. Kation sodu pogarszał efekty sorpcji manganu w większym stopniu niż kationy wapnia i magnezu, mimo iż zakres stężeń tego kationu był 2,5 krotnie niższy od stężeń Ca^{2+} i Mg^{2+}. Negatywny wpływ kationu sodu na efekt sorpcji manganu wzrastał ze wzrostem stężenia tego kationu.

Tabela 4

Parametry izoterm sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym (według Langmuira określone przy różnym zasolenie wody; dawka sorbentu 0,4 g $Fe(OH)_3/dm^3$, temp. 293 K, pH = 8,0)

Rodzaj roztworu	Stężenie 10^{-3} mol/dm^3	a_m $\frac{mg\ Mn}{g\ Fe(OH)_3}$	K_L	Obniżenie wartości a_m %
woda destylowana	-	13,89	0,18	-
$CaCl_2$	1,25	7,14	1,75	48,6
	5,0	6,67	3,00	52,0
$MgCl_2$	1,25	6,45	0,77	53,6
	5,0	5,00	2,00	64,0
NaCl	0,5	5,88	0,52	57,7
	2,0	4,63	0,98	66,7
NH_4Cl	0,05	8,50	1,17	38,8
	0,20	5,00	0,59	64,0
$CaSO_4$	1,25	7,20	0,81	47,5
	5,0	6,28	0,68	54,8
$MgSO_4$	1,25	8,48	0,44	38,9
	5,0	7,30	0,83	47,4
Na_2SO_4	0,5	6,67	0,41	52,0
	2,0	6,03	0,57	56,6
$(NH_4)_2SO_4$	0,05	7,06	0,69	49,2
	0,20	5,16	0,84	62,8
$NaHCO_3$	0,5	5,00	0,59	64,0
	2,0	7,29	0,57	47,5

Wzrost stężenia kationu sodu od $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol Na/dm^3 do $2 \cdot 10^{-3}$ mol Na/dm^3 powodował pogorszenie efektów sorpcji manganu o 9% jeżeli stosowano NaCl oraz o 4,6% jeżeli stosowano Na_2SO_4. Kwaśny węglan sodu przy stężeniu $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol Na/dm^3 wykazał ujemny wpływ na sorpcję manganu (o 64%) zbliżony do wpływu chlorku i siarczanu sodu. Po czterokrotnym zwiększeniu stężenia $NaHCO_3$ efekty sorpcji manganu wzrosły o 16,5%. Kation amonowy również ujemnie wpływał na sorpcję manganu na wodorotlenku żelazowym, negatywny wpływ NH_4^+ wzrastał ze wzrostem jego stężenia. Obniżenie wartości parametru a_m przez kation amonowy (od 38,8 do 64,0%) było zbliżone do wartości otrzymanych podczas badania wpływu kationów wapnia i magnezu. Taki wysoki procent obniżenia wartości a_m przy kilkakrotnie niższych stężeniach kationu amonowego w stosunku do pozostałych badanych kationów pozwala uznać kation amonowy jako najbardziej negatywnie wpływający na sorpcję manganu na wodorotlenku żelazowym. Wyniki badań zestawione w tab. 4 wykazały, że na efekty sorpcji manganu wpływa rodzaj anionu występującego w związkach dodawanych do wody. Chlorki bardziej negatywnie wpływały na sorpcję manganu niż siarczany. Badane związki po zwiększeniu stężenia pogarszały efekty sorpcji manganu oprócz kwaśnego węglanu sodu. Zwiększenie stężenia $NaHCO_3$ poprawiło stopień sorpcji

manganu, co wynikało ze wzrostu zasadowości wody i buforującego wpływu anionu HCO_3^-. Kationy jednowartościowe (Na^+, NH_4^+) wykazywały większy wpływ na zmniejszenie wartości parametru a_m niż kationy dwuwartościowe (Ca^{2+}, Mg^{2+}). Z porównania mas atomowych stosowanych kationów wynika, że kationy o niższej masie atomowej wywierają większy wpływ niż kationy o wyższej masie atomowej. Woda wodociągowa, zawierająca większość badanych związków, obniżała efekty sorpcji manganu o około 60%, podobnie jak pojedyncze sole ($MgCl_2$, NaCl, NH_4Cl i $(NH_4)_2SO_4$) przy większych stosowanych stężeniach.

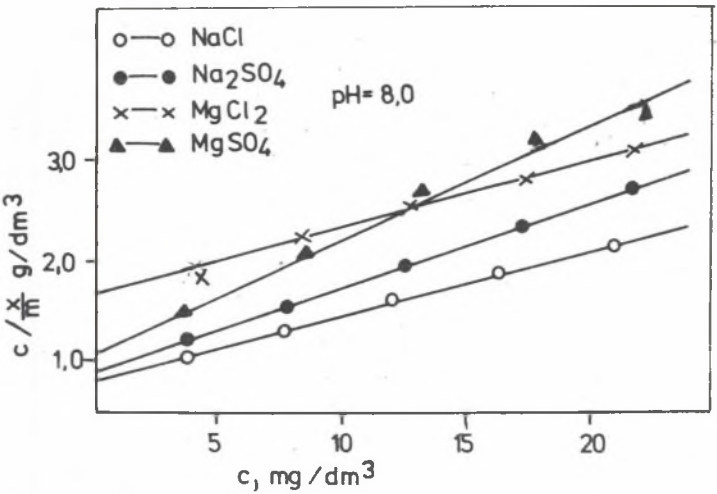
Przedstawiony wpływ soli wskazuje, że kationy użytych związków nieorganicznych mogą być sorbowane na wodorotlenku żelazowym. Podczas badań nad wpływem soli na proces sorpcji manganu stosowano tylko po dwa stężenia poszczególnego kationu, co nie pozwoliło na otrzymanie danych dla określenia izoterm sorpcji kationów z dodawanych związków (oprócz manganu). W związku z tym wykonano doświadczenia, podczas których używano po pięć stężeń kationów Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, NH_4^+. Zakres zastosowanych stężeń poszczególnych kationów podano w metodyce badań.

Na wodorotlenku żelazowym wytworzonym przy użyciu wody wapiennej badano proces sorpcji kationów sodowych, amonowych i magnezowych, zaś wapniowych na sorbencie wytworzonym przy użyciu wodorotlenku sodu. Stwierdzono, że podczas kontaktu wodorotlenku żelazowego z roztworami badanych związków nieorganicznych występują zmiany stężenia poszczególnych kationów. Otrzymane wyniki badań sorpcji w czasie $t = 1$ h pozwoliły na wyznaczenie izoterm sorpcji, których parametry przedstawiono w tabeli 5, a przykładowe izotermy na rys. 12.

Tabela 5

Parametry izoterm sorpcji (według Langmuira) kationów sodowych, wapniowych, magnezowych i amonowych na wodorotlenku żelazowym (dawka sorbentu 0,4 g $Fe(OH)_3/dm^3$, temp. 291 K, pH = 8,0)

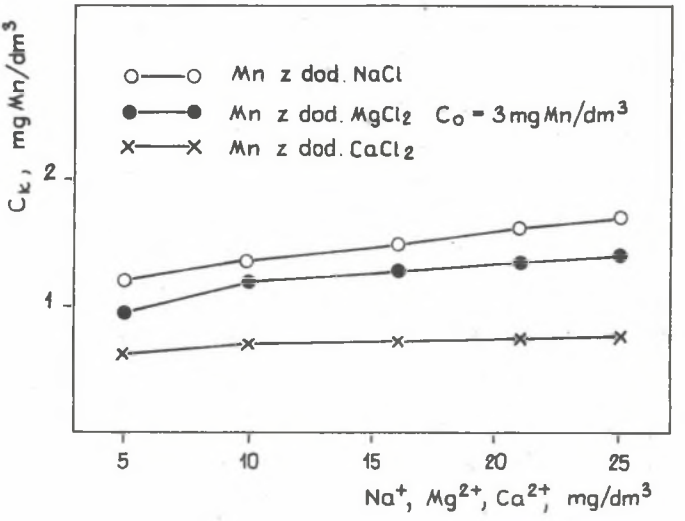
Rodzaj soli	a_m mg/g $Fe(OH)_3$	K_L
NaCl	16,1	0,08
Na_2SO_4	13,3	0,07
$CaCl_2$	13,3	0,05
$CaSO_4$	10,5	0,07
$MgCl_2$	15,4	0,04
$MgSO_4$	11,1	0,07
NH_4Cl	4,6	0,97
$(NH_4)_2SO_4$	4,3	0,88



Rys. 12. Izotermy sorpcji kationów sodowych i magnezowych na wodorotlenku żelazowym (temp. 291 K)

Fig. 12. Sorption isotherms of soda and magnesium cations on ferric hydroxide (temp. 291 K)

Wyniki badań przedstawione w tabeli 5 wskazują, że wodorotlenek żelazowy jest sorbentem dla kationów wapniowych, magnezowych i amonowych. Pojemność sorpcyjna wodorotlenku żelazowego w stosunku do Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} była zdecydowanie większa niż do NH_4^+. Analiza wartości parametru a_m w tab. 5 wykazała, że podatność badanych kationów na proces sorpcji zależy od rodzaju anionu. Jeżeli kation występował w związku zawierającym anion Cl^-, to wartości współczynnika a_m były wyższe niż w obecności SO_4^{2-}. Świadczy to o znaczącym wpływie anionów na właściwości sorpcyjne wodorotlenku żelazowego w stosunku do użytych kationów. Negatywny wpływ rozpuszczonych związków nieorganicznych uwidocznił się również podczas badań, w czasie których stosowano stałą ilość manganu (3 mg Mn/dm^3) i różne stężenia kationów sodowych, magnezowych i wapniowych. Ze wzrostem stężenia dodawanych soli malał stopień usuwania manganu, co ilustruje rys. 13. Badania w warunkach statycznych wykazały, że na proces sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym wpływają nie tylko kationy sodowe, wapniowe, magnezowe i amonowe, lecz również aniony, zwłaszcza chlorkowe. Otrzymane wyniki badań wskazują ponadto, że proces sorpcji kationów na wodorotlenku żelazowym jest bardziej złożony niż mechanizm sorpcji przedstawiony przez Schulze i Scheffera [65] (według tych badaczy sorpcja kationów polegała na zajmowaniu miejsc aktywnych wodorotlenku żelazowego przez kationy z roztworu i uwalnianiu kationu wodorowego).

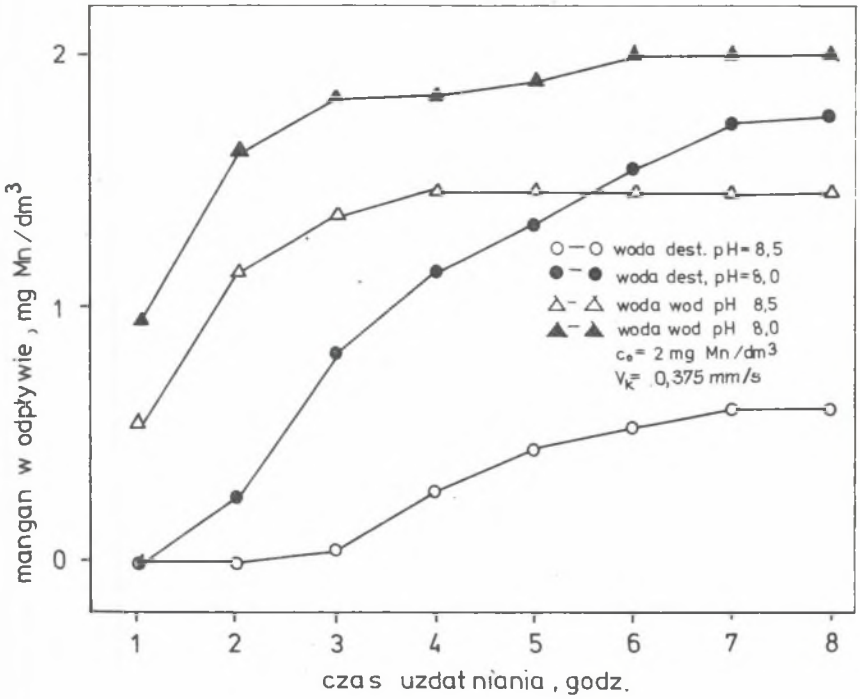


Rys. 13. Wpływ stężenia kationów sodowych, magnezowych i wapniowych na stężenie równowagowe manganu (temp. 291 K, czas kontaktu - 1 godz.)

Fig. 13. Influence of soda, magnesium and calcium cations concentration on manganese equilibrium concentration (temp. 291 K, contact time-1 hour)

b) B a d a n i a w w a r u n k a c h d y n a m i c z n y c h

Podczas przepływu roztworów modelowych zawierających mangan przez klarownik, do którego wprowadzono $Fe(OH)_3$, stwierdzono obniżanie stężenia manganu w odpływie w stosunku do stężenia tego zanieczyszczenia w roztworze przed klarownikiem. Jeżeli roztwór modelowy stanowiła woda destylowana o zawartości 2 mg Mn/dm^3, to przy pH = 8,5 przez pierwsze dwie godziny doświadczenia mangan był całkowicie usuwany. Wraz ze wzrostem czasu przeływu stężenie manganu w odpływie stopniowo wzrastało, osiągając po ośmiu godzinach stężenie 0,60 mg Mn/dm^3 (rys. 14). Obniżenie początkowego odczynu od pH = 8,5 do pH = 8,0 spowodowało, że mangan był całkowicie usuwany tylko przez pierwszą godzinę. Po ośmiu godzinach stężenie manganu w odpływie wynosiło 1,7 mg Mn/dm^3. Zastosowanie wody wodociągowej do przygotowania roztworu modelowego zawierającego mangan spowodowało zmniejszenie stopnia usuwania manganu w warunkach dynamicznych. W wodzie odprowadzanej z układu badawczego już po pierwszej godzinie stwierdzono 0,54 mg Mn/dm^3 przy pH = 8,5, a przy pH = 8,0 aż 0,95 mg Mn/dm^3, stanowiło to 73% oraz 52% usunięcia tego składnika.



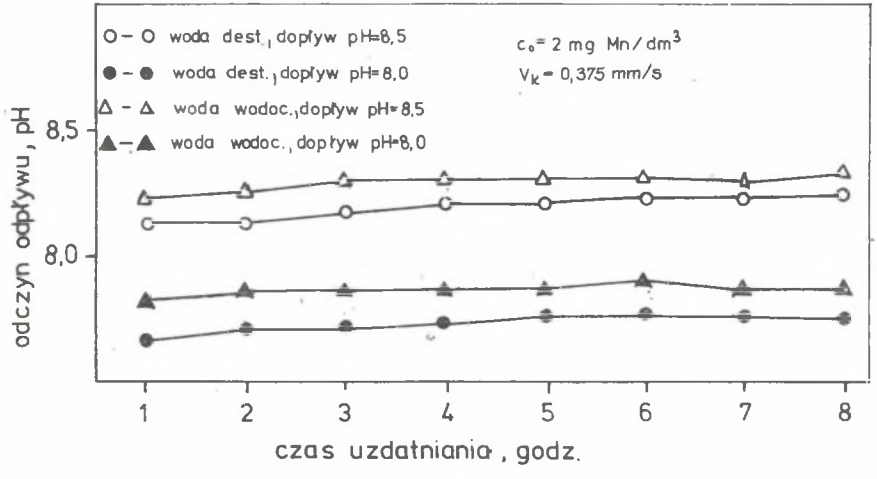
Rys. 14. Wpływ odczynu na efekt sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym w warunkach dynamicznych (temp. 291 K)

Fig. 14. pH influence of manganese sorption effect on ferric hydroxide in dynamic conditions (temp. 291 K)

Z przedstawionych danych (rys. 14) wynika, że zdolność sorpcyjna wodorotlenku żelazowego w stosunku do jonów manganu jest zdecydowanie mniejsza jeżeli używa się wody wodociągowej w porównaniu do efektów w wodzie destylowanej. Przy pH = 8,0 po sześciu godzinach stężenia manganu w wodzie dopływającej i w odpływie wyrównały się. Oznacza to, że pojemność sorpcyjna wodorotlenku żelazowego (znajdującego się w klarowniku) w stosunku do jonów manganu została wyczerpana. Jeżeli odczyn wody wodociągowej wynosił pH = 8,5, to po czterech godzinach efektywność usuwania manganu ustaliła się i wynosiła 73,5%. Przez początkowe cztery godziny przepływu wody wodociągowej (pH = 8,5) stężenie manganu w odpływie jednak stopniowo wzrastało. Utrzymywanie się jednakowego stopnia usuwania manganu (po czterech godzinach) może oznaczać, że pojemność sorpcyjna wodorotlenku żelazowego znajdującego się w klarowniku nie zmniejsza się mimo stałego dopływu sorbatu. Gdyby usuwanie manganu wywołane było tylko procesem sorpcji, to stężenie tego składnika winno wzrastać (tak jak wzrasta stężenie zanieczyszczeń po przebiciu złoża jonitowego). Można przyjąć, że w omawianych warunkach oprócz sorpcji występują również inne zjawiska powo-

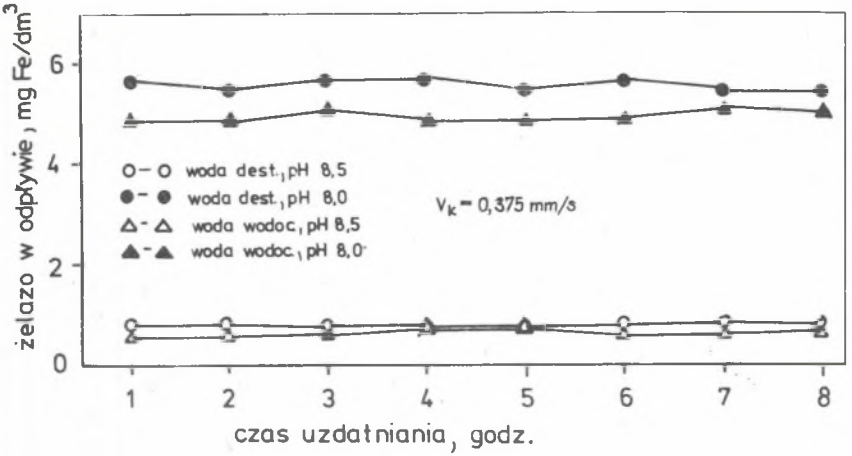
dujące usuwanie manganu. Może to być proces współstrącania kationów manganu i twardości w wyniku dodawania $Ca(OH)_2$.

Oceniając proces sorpcji manganu w warunkach dynamicznych, zwrócono uwagę na zmiany odczynu roztworów po przejściu przez klarownik. Wyniki pomiarów odczynu, przedstawione na rys. 15, wykazują obniżenie pH wody po kontakcie z wodorotlenkiem żelazowym. Obniżenie pH wody było największe po pierwszej godzinie przepływu, a następnie stwierdzono nieznaczny wzrost wartości pH. Mangan był usuwany w większym stopniu w początkowych godzinach każdej serii badawczej. Stwierdzone zmiany odczynu wody mogły być spowodowane hydrolizą siarczanu manganowego oraz sorpcją manganu i innych kationów na wodorotlenku żelazowym. Nieznaczny wzrost wartości pH w odpływie ze wzrostem czasu uzdatniania wody w modelu klarownika może wynikać z obniżania stopnia usuwania manganu. Wykresy na rys. 15 wykazują, że odczyn wody wodociągowej był wyższy od odczynu wody destylowanej (w odpływie z klarownika). Uzasadnić to można wysoką zasadowością wody wodociągowej (tab. 6), buforującym wpływem anionów wodorowęglanowych. Zawartość żelaza w wodzie odprowadzanej z modelu klarownika zależała głównie od odczynu. Przy początkowym pH = 8,5 stężenie żelaza w odpływie nie przekraczało 1 mg Fe/dm^3. Obniżenie odczynu początkowego od pH = 8,5 do pH = 8,0 spowodowało prawie sześciokrotne zwiększenie zawartości żelaza w wodzie odprowadzanej z układu badawczego (rys. 16). Aby uniknąć nadmiernego ubytku $Fe(OH)_3$ z klarownika, wpływ wybranych soli na efekt sorpcji manganu badano przy początkowym pH = 8,5.



Rys. 15. Zmiany odczynu podczas badania procesu sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym w warunkach dynamicznych (temp. 291 K)

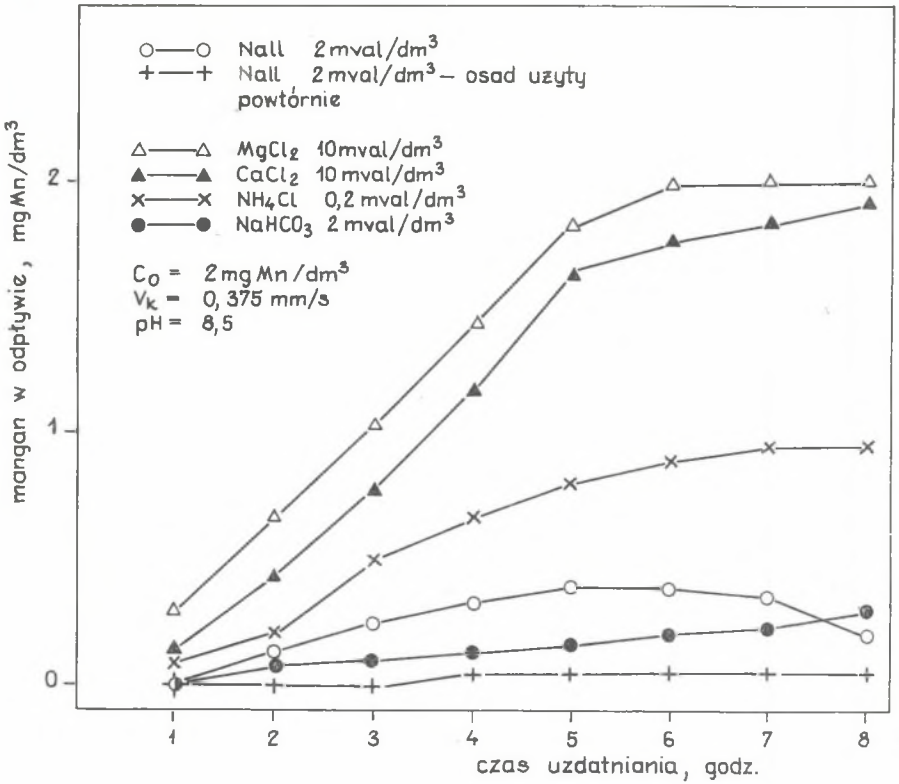
Fig. 15. pH changes during manganese sorption process testing on ferric hydroxide in dynamic conditions (temp. 291 K)



Rys. 16. Wpływ odczynu na zawartość żelaza w odpływie z modelu klarownika podczas badania procesu sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym (temp. 291 K)

Fig. 16. pH influence on iron content in the discharge from clarifier model during manganese sorption process testing on ferric hydroxide (temp. 291 K)

Podczas stosowania roztworów $CaCl_2$ i $Mg\ Cl_2$ stężenie manganu w wodzie odpływającej z klarownika systematycznie wzrastało. Kształt wykresów (rys. 17) obrazujących zmiany stężenia manganu w obecności $Mg\ Cl_2$ i $CaCl_2$ był zbliżony do zmian ilości manganu podczas stosowania wody destylowanej zanieczyszczonej manganem i oczyszczanej przy pH = 8,0. Chlorek amonowy w mniejszym stopniu obniżał efekty sorpcji manganu niż substancje mineralne występujące w wodzie wodociągowej. Przebieg zmian stężenia manganu z roztworu NH_4Cl był zbliżony do wykresu otrzymanego podczas stosowania roztworu siarczanu manganowego w wodzie destylowanej, ale efekty były gorsze. Zawartość manganu po 8 godzinach przy obecności NH_4Cl była o około 60% większa niż w środowisku wody destylowanej. Stosując roztwór $NaHCO_3$ otrzymano, w warunkach przepływowych, wyższe efekty sorpcji manganu niż z wody destylowanej. Można przyjąć, że pozytywny wpływ anionów HCO_3^- jest większy niż negatywne oddziaływanie kationów sodu. Inaczej, niż przy poprzednich związkach, przebiegało usuwanie manganu z roztworu zawierającego NaCl. Podczas przepływu takiego roztworu stężenie manganu początkowo wzrastało, a później stopniowo obniżało się. W czasie uzdatniania wody zawierającej NaCl i $MnSO_4$ obserwowano zmniejszania wysokości warstwy osadu w klarowniku i stopniową zmianę barwy osadu z jasnobrązowej na brunatną. Zmiany te sugerowały uaktywnianie wodorotlenku żelazowego do usuwania manganu. Dla wyjaśnienia tego zjawiska wykonano badania w obecności NaCl przy zastosowaniu osadu używanego wcześniej do sorpcji manganu.



Rys. 17. Wpływ wybranych soli na efekty sorpcji manganu w warunkach dynamicznych (temp. 291 K)

Fig. 17. Influence of chosen mineral salts on manganese sorption effects in dynamic conditions (temp. 291 K)

Otrzymano bardzo wysokie efekty usuwania manganu; przez 3 godziny mangan był całkowicie usuwany, a przez następne 5 godzin stężenie manganu było stałe i wynosiło 0,05 mg Mn/dm^3. Ze wzrostem czasu doświadczenia osad zmieniał barwę z brązowej na czarną i stopniowo zagęszczał się, mimo utrzymywania stałej prędkości przepływu wody w klarowniku.

Wysokie efekty usuwania manganu w klarowniku oraz zaobserwowana zmiana barwy osadu pozwalają uznać, że wodorotlenek żelazowy uaktywnił się do usuwania manganu (analogicznie do uaktywniania się złóż filtracyjnych). Wynika z tego, że czas kontaktu wodorotlenku żelazowego z manganem rozpuszczonym w wodzie przy pH = 8,5 jest istotnym czynnikiem wpływającym na możliwość uaktywniania osadu $Fe(OH)_3$ do usuwania manganu.

Wyniki badań otrzymane w warunkach dynamicznych nie zawsze są zgodne z wynikami otrzymanymi w warunkach statycznych. Zasadnicze stwierdzone różnice to wpływ kationów sodowych, możliwość występowania procesu współ-

strącania manganu z innymi kationami oraz możliwość uaktywniania $Fe(OH)_3$ do usuwania manganu. Potwierdza to znaną powszechnie konieczność dużej ostrożności w przenoszeniu wyników badań procesu sorpcji z warunków statycznych na warunki dynamiczne.

3.1.3. W n i o s k i

1. Badania wykonane w warunkach statycznych wykazały, że wodorotlenek żelazowy jest sorbentem jonów manganowych, sodowych, wapniowych, magnezowych i amonowych, a proces sorpcji przebiega zgodnie z teorią sorpcji Langmuira.

2. Pojemność sorpcyjna wodorotlenku żelazowego zależała od odczynu środowiska i zwiększała się ze wzrostem pH roztworu.

3. Właściwości sorpcyjne wodorotlenku żelazowego zależały od rodzaju związku chemicznego stosowanego do alkalizacji wody podczas wytwarzania sorbentu i prowadzenia procesu sorpcji. Przydatność używanych związków można ustawić w następującej kolejności: $CaO > Na_2CO_3 > NaOH$.

4. Związki nieorganiczne, występujące zwykle w wodach podziemnych, obniżały zdolność sorpcyjną wodorotlenku żelazowego średnio od 40 do 60% przy stosowanych zakresach stężeń.

5. Zdolność sorpcyjna wodorotlenku żelazowego w stosunku do jonów manganu wytworzonego w wodzie wodociągowej była mniejsza o 59% przy pH = 8,0 oraz o 35% przy pH = 8,5 od zdolności sorpcyjnej wodorotlenku żelazowego wytworzonego w wodzie destylowanej.

6. W warunkach dynamicznych wodorotlenek żelazowy sorbował kationy manganu. Skuteczność usuwania manganu zależała od środowiska, w którym wytwarzano $Fe(OH)_3$ i prowadzono proces sorpcji.

7. Mniejsza skuteczność usuwania manganu na wodorotlenku zelazowym w wodzie wodociągowej niż w wodzie destylowanej spowodowana była sorpcją innych kationów, znajdujących się w wodzie wodociągowej.

8. Badania w warunkach dynamicznych wykazały, że na stopień usuwania manganu oprócz sorpcji wpływały prawdopodobnie również inne procesy, takie jak uaktywnianie $Fe(OH)_3$ i współstrącanie oraz czas kontaktu wodorotlenku żelazowego z jonami manganu.

3.2. Badania wpływu osadu zawieszonego wodorotlenku żelazowego na usuwanie żelaza i manganu

3.2.1. Z a k r e s i m e t o d y k a b a d a ń

Przedstawione w punkcie 3.1 wyniki usuwania manganu otrzymano w warunkach zdecydowanie odmiennych od takich, jakie wystąpią podczas uzdatniania wody podziemnej. Zasadnicza różnica polegała na tym, że dla poprzednich badań wytwarzano oddzielnie wodorotlenek żelazowy i dodawano go do

wody, a w warunkach technicznych powstawał będzie świeży wodorotlenek żelazowy w wyniku strącania żelaza występującego w uzdatnianej wodzie. W związku z tym konieczne było wykonanie badań nad uzdatnianiem wody zawierającej żelazo i mangan. Określono wpływ następujących czynników na proces odżelaziania i odmanganiania wody (preparowanej) w klarowniku:

odczyn wody odpływającej z klarownika

pH = 8,0; 8,25; 8,5,

prędkość przepływu wody

V_k = 0,5; 0,75; 1,0 mm/m,

wysokość warstwy osadu

H = 0,5; 1,0; 1,5 m,

stosunek ilości jonów żelaza do manganu w wodzie surowej

2,5 : 1; 5 : 1; 10 : 1; 20 : 1,

zawartość żelaza

20, 40 mg Fe/dm^3,

zawartość manganu

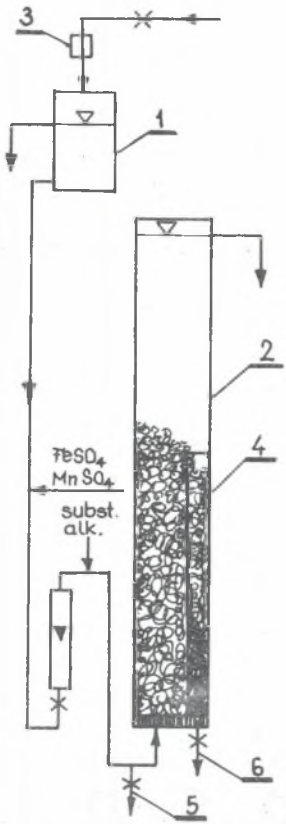
1, 2, 4, 8 mg Mn/dm^3,

rodzaj związku do alkalizacji

wapno, wodortlenek sodu, węglan sodu.

Przyjęta do badań duża ilość zmiennych wymagała stopniowego określania wpływu jednego czynnika przy utrzymywaniu stałych wartości pozostałych czynników i stosowania do dalszych doświadczeń zwykle jednego parametru z przebadanych czynników. Przykładowo podczas badań nad wpływem odczynu zmieniano pH, a prędkość przepływu, wysokość warstwy osadu zawieszonego stężenie żelaza i manganu były stałe. W dalszych badaniach nad określeniem wpływu innego czynnika, np. stosunku ilości jonów żelaza do manganu, stosowano tylko jedną prędkość przepływu, jeden związek alkalizujący, jedną wartość odczynu przy stałej wysokości warstwy osadu zawieszonego. Preparowanie wody surowej polegało na dozowaniu do wody wodociągowej znanych ilości roztworów siarczanu żelazawego i siarczanu manganawego.

Doświadczenia wykonywano w zestawie modelowym przedstawionym na rys. 18. Woda z sieci wodociągowej przepływała przez urządzenie napowietrzające do zbiornika przelewowego utrzymującego stały poziom cieczy. Woda wodociągowa używana do przygotowania roztworów modelowych (do badań w warunkach statycznych i dynamicznych w klarowniku) pochodziła z ujęcia wody podziemnej. Ze względu na zmienną zawartość tlenu (tab. 6) zastosowano urządzenie do napowietrzania. Założoną dla poszczególnych serii badawczych prędkość wznoszenia wody w klarowniku ustalono rotametrem. Do przewodu łączącego zbiornik przelewowy z klarownikiem dozowano najpierw roztwór zawierający odpowiednią ilość żelaza i manganu a następnie roztwór związku do korekty odczynu wody. Odstęp czasu między punktami dozowania i króćcem doprowadzającym wodę do klarownika wynosił od jednej do dwóch minut, w zależności od stosowanej prędkości wznoszenia. Zapewniało to wymieszanie dozowanych substancji. Dla każdego pojedynczego cyklu wpracowywano oddzielnie osad w klarowniku. Wyniki doświadczenia przyjmowano za wiarygodne, jeżeli przez okres 12 godzin jakość wody odpływającej z klarownika była stała, a parametry układu przez ten cały czas były jednakowe.



Rys. 18. Schemat układu do usuwania żelaza i manganu z wody w warstwie osadu zawieszonego

(1 - zbiornik przelewowy, 2 - klarownik, 3 - urządzenie do napowietrzania, 4 - zagęszczacz osadu, 5 - punkt poboru próbek, 6 - punkt usuwania osadu)

Fig. 18. Scheme of a plant for iron and manganese removal from water in sludge blanket layer

(1 - gravitation tank, 2 - clarifier, 3 - aerating device, 4 - setling sedimentation tank, 5 - sampling, 6 - sludge drain)

3.2.2. O m ó w i e n i e w y n i k ó w

Efekt odżelaziania i odmanganiania wody (preparowanej) w klarowniku zależał w różnym stopniu od wszystkich badanych parametrów.

a) odżelazianie

Podstawowym czynnikiem umożliwiającym odżelazianie w klarowniku było wytworzenie i utrzymanie warstwy osadu wodorotlenku żelazowego. Obserwacje klarownika w czasie wytwarzania osadu wykazały, że po zapoczątkowaniu strącania kłaczków $Fe(OH)_3$ i otrzy otrzymaniu około 15 cm warstwy następował szybki przyrost wysokości warstwy osadu.

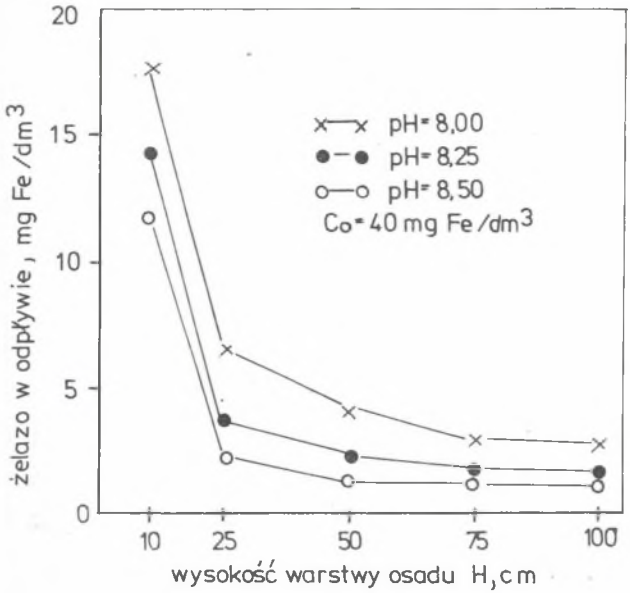
Tabela 6

Jakość wody wodociągowej stosowanej do badań sorpcji manganu

Oznaczenie	Jednostki	Wartość
Temperatura	^{o}C	10 ÷ 13
Barwa	mg Pt/dm^3	0 ÷ 5
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 5
Odczyn	pH	6,8 ÷ 7,1
Kwasowość Kp	$mval/dm^3$	0,4 ÷ 0,75
Zasadowość Zm	$mval/dm^3$	5,1 ÷ 6,4
Twardość	$mval/dm^3$	11,2 ÷ 12,6
Wapń	mval Ca^{2+}/dm^3	8,7 ÷ 9,4
Magnez	mval Mn^{2+}/dm^3	2,5 ÷ 3,2
Chlorki	mg Cl^{-}/dm^3	176 ÷ 202
Siarczany	mg SO_4^{2-}/dm^3	104,2 ÷ 128
Żelazo	mg Fe/dm^3	0,1 ÷ 0,4
Mangan	mg Mn/dm^3	0,01 ÷ 0,03
Azot amonowy	mg $N_{NH_4^+}/dm^3$	0,2 ÷ 0,40
Azot azotynowy	mg $N_{NO_2^-}/dm^3$	0,01÷ 0,06
Azot azotanowy	mg $N_{NO_3^-}/dm^3$	0,04 ÷ 1,20
Utlenialność	mg O_2/dm^3	1,1 ÷ 2,3
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	4,6 ÷ 7,4
Sucha pozostałość	mg/dm^3	830,6 ÷878,4
Pozostałość po prażeniu	mg/dm^3	612,0÷ 646,0
Straty po prażeniu	mg/dm^3	218,6÷ 232,4

W tym czasie stężenie żelaza w wodzie wypływającej z klerownika zmniejszało się proporcjonalnie do wzrostu warstwy osadu zawieszonego. Zależność taką stwierdzono (rys. 19) do wysokości warstwy wynoszącej H = 1 m. Podwyższanie warstwy osadu do H = 1,5 m nie wpływało istotnie na stopień usuwania żelaza, jeżeli pozostałe parametry, a szczególnie prędkość wznoszenia pozwalały na utrzymanie osadu w klarowniku. Prędkość przepływu wody w strefie klarownika w dużym stopniu decydowała o utrzymaniu osadu w postaci tzw. złoża zupełnego. Podczas uzdatniania wody zawierającej 40 mg/dm^3 Fe i 4 mg Mn/dm^3 przy prędkości V_k = 1 mm/s bardzo długo mu-

siano wpracowywać klarownik. Kłaczki wodorotlenku żelazowego wypływały z tego urządzenia w znacznej ilości. Wytworzony w końcu osad był rozmyty, nie było jednoznacznej granicy warstwy osadu i klarowanej wody a efekty uzdatniania były bardzo złe. Zmniejszenie prędkości wznoszenia do V_k = = 0,75 mm/s umożliwiało szybkie wytworzenie osadu i skuteczne usuwanie żelaza (rys. 20).

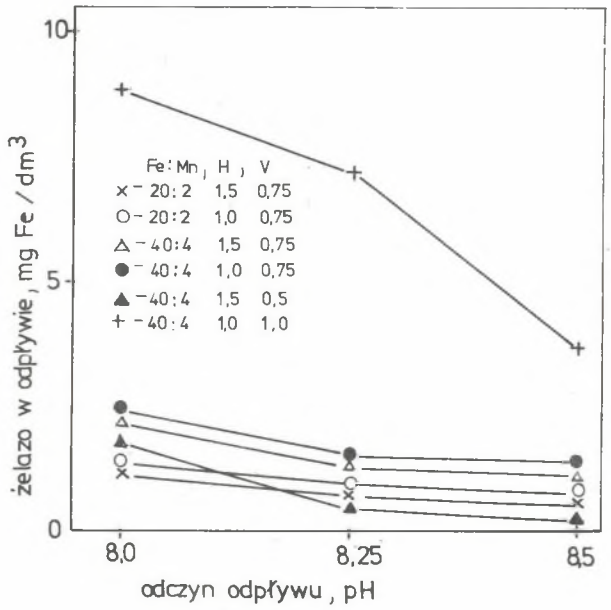


Rys. 19. Wpływ wysokości warstwy osadu zawieszonego $Fe(OH)_3$ na stopień usuwania żelaza w klarowniku

Fig. 19. Influence of sludge blanket depth $Fe(OH)_3$ on the degree of iron removal in clarifier

Ocenę skuteczności uzdatniania wody w klarowniku przeprowadzono przy założeniu, że woda odpływająca z klarownika będzie poddawana filtracji pospiesznej. Zawartość żelaza w odpływie z klarownika przy prędkości V_k = 0,75 mm/s i wysokości warstwy osadu H = 1,0 m oraz H = 1,5 m utrzymywała się w granicach 0,6 - 2,5 mg Fe/dm^3 (w zależności od odczynu wody). Mniejsza prędkość przepływu V_k = 0,5 mm/s poprawiała efekt usuwania żelaza, ale w osadzie zawieszonym obserwowano powstawanie kanalików. Wytrącanie wodorotlenku żelazowego występowało również w strefie klarowania powyżej krawędzi przelewowej zagęszczacza osadu. Na podstawie otrzymanych wyników, do dalszych badań stosowano jedną prędkość V_k = 75 mm/s. W badanym przedziale wartości odczynu od pH = 8,0 do pH = 8,5 żelazo było wystarczająco usuwane. Występowały jednak różnice zawartości żelaza w wodzie odpływającej z klarownika w zależności od stosowanego przedziału odczynu (rys. 20). Podwyższenie odczynu od pH = 8,0 do pH = 8,25 poprawia-

ło efekty odżelazianie przeciętnie o 50%. Zawartość żelaza w uzdatnionej wodzie przy pH = 8,25, V_k = 0,75 mm/s, H = 1,5 m wynosiła tylko od 0,7 do 1,3 mg Fe/dm^3, mimo że woda surowa zawierała 20 i 40 mg Fe/dm^3. Dalsze podwyższanie odczynu do pH = 8,5 w niewielkim stopniu poprawiło usuwanie żelaza, zwłaszcza przy Co = 40 mg Fe/dm^3 i V_k = 0,75 mm/s. Na proces uzdatniania w klarowniku wpływał również rodzaj związku używanego do korekty odczynu.



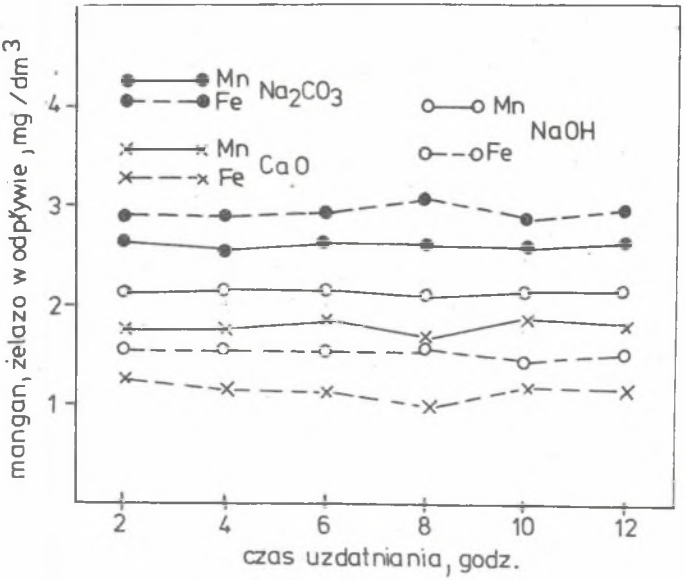
Rys. 20. Wpływ odczynu na efekt odżelaziania wody w klarowniku
Fig. 20. pH influence on iron removal effect in clarifier

Wyniki analiz wody odpływającej z klarownika przy prędkości V_k = = 0,75 mm/s i pH = 8,25 (rys. 21) wykazały, że największą zawartość żelaza wykazuje woda, jeżeli do alkalizacji stosowano węglan sodu (2,9 mg Fe/dm^3); niższe o połowę ilości żelaza występowały w uzdatnionej wodzie przy użyciu wodorotlenku sodu (1,5 mg Fe/dm^3).

Podczas alkalizacji wapnem, dawkowanym jako mleko wapienne, otrzymano najlepsze efekty odżelaziania (C_k = 1,2 mg Fe/dm^3).

Oprócz analiz fizyko-chemicznych, również obserwacje klarownika potwierdzają małą skuteczność odżelaziania podczas używania węglanu sodu. Kłaczki wodorotlenku żelazowego były pierzaste, woda w strefie klarowania wykazywała barwę pozorną, wywołaną przez zawiesinę o chrakterze koloidalnym.

Jeżeli do korekty odczynu stosowano wapno lub wodorotlenek sodu, to kłaczki były zwarte a woda nadosadowa bezbarwna i klarowna.



Rys. 21. Wpływ związku stosowanego dla korekty pH na stopień usuwania żelaza i manganu w klarowniku
(Co = 40 mg Fe/dm^3, Co = 4 mg Mn/dm^3, V_k = 0,75 mm/s, H = 1,5 m, pH=8,25)

Fig. 21. Influence of alkalinity species appiled for pH correction on iron and manganes removal degree in clarifier
(Co= 40 mg Fe/dm^3, Co = 4 mg Mn/dm^3, V_k =0,75 mm/s, H = 1,5 m, pH = 8,25)

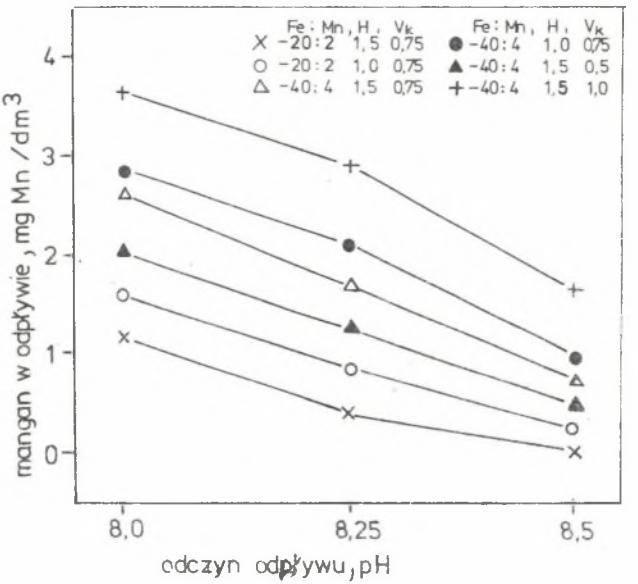
Przeprowadzone badania pozwoliły na ustalenie przydatności używanych związków w następującej kolejności: $CaO > NaOH > Na_2CO_3$, ponieważ efekty usuwania żelaza przy jednakowym pH wody były najlepsze podczas stosowania wapna, mniejsze podczas używania wodorotlenku sodu i najmniejsze przy użyciu sody.

b) odmanganianie

Odmanganianie wody w klarowniku zależało również od warunków prowadzenia doświadczeń, ale nie zawsze wpływ poszczególnych parametrów był taki sam jak na proces odżelaziania. Podobne zależności usuwania żelaza i manganu otrzymano podczas określania wpływu prędkości wznoszenia i rodzaju związku alkalizującego (pod warunkiem utrzymywania warstwy osadu $Fe(OH)_3$ w postaci złoża zupełnego).

Na podstawie wyników przedstawionych na rys. 21 można ustalić taką samą kolejność przydatności stosowanych związków alkalizujących dla odmanganiania, jak dla odżelaziania: $CaO > NaOH > Na_2CO_3$. Ta kolejność nie zgadza się w pełni z wynikami otrzymanymi podczas badania procesu sorpcji w warunkach statycznych ($CaO > Na_2CO_3 > NaOH$). Rozbieżność taką można wyjaśnić prawdopodobnie mniejszą trwałością kłaczków wodorotlenku żelazowego wytwarzanego za pomocą sody w warunkach dynamicznych i mniejszym stężeniem osadu w klarowniku. Prędkość przepływu wody miała również podobny wpływ na usuwanie manganu jak na usuwanie żelaza (rys. 21). Ze wzrostem prędkości efekt odmanganiania malał.

Przy prędkości przepływu wody V_k = 1 mm/s mangan był usuwany w niewielkim stopniu (przy pH = 8,0 usuwało się tylko 7,5% manganu). Obniżenie prędkości do V_k = 0,75 mm/s i V_k = 0,5 mm/s przy początkowej zawartości manganu Co = 4 mg Mn/dm^3 i pH = 8,0 zwiększyło stopień jego usunięcia odpowiednio do 35% oraz 50%.



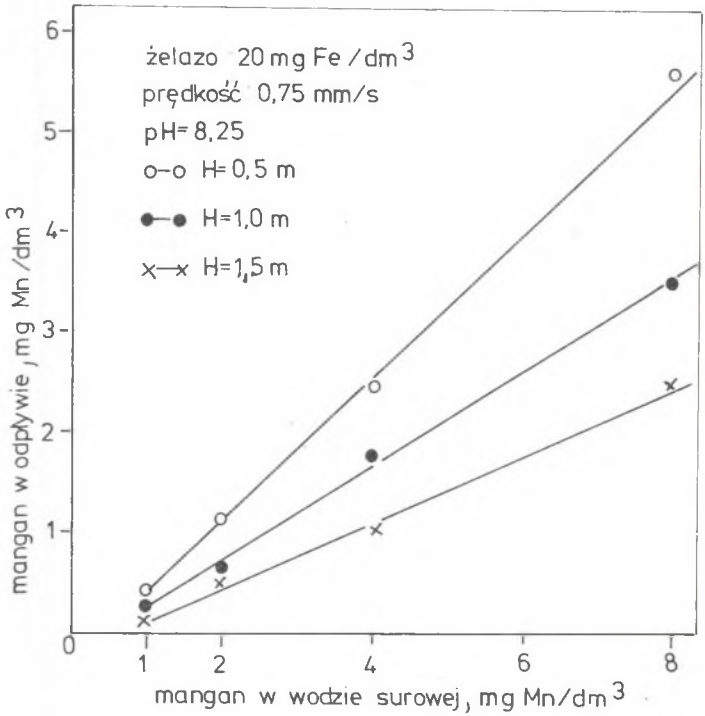
Rys. 22. Wpływ odczynu na stopień usuwania manganu w klarowniku przy różnych prędkościach wznoszenia wody

Fig. 22. pH influence on manganese removal degree in clarifier with different rate of water course

Bardzo ważnym czynnikiem determinującym wręcz usuwanie manganu w klarowniku jest odczyn wody. Wyniki przedstawione na rys. 22 wskazują, że wzrost odczynu od pH = 8,0 do pH = 8,5 (V_k = 0,75 mm/s, H = 1,5 m, Co = 4 mg Mn/dm^3) powodowało wzrost efektów usuwania manganu odpowiednio od 35% do 56% i aż do 81%. Wpływ odczynu jeszcze bardziej uwidocznił się

przy stężeniu początkowym Co = 2 mg Mn/dm^3 (V_k = 0,75 mm/s, H = 1,5 m, Co = 20 mg Fe/dm^3). Zapewniając pH = 8,0, mangan usuwano tylko o 40%, po podwyższeniu odczynu do pH = 8,5 uzyskano całkowite usunięcie tego składnika.

Z przedstawionych zależności wynika, że stężenie początkowe manganu wpływa na ilość manganu w uzdatnionej wodzie w większym stopniu przy pH = 8,0 i pH = 8,25 niż przy pH = 8,5. Podwyższenie stężenia manganu w wodzie surowej powodowało wzrost ilości manganu w wodzie odpływającej z klarownika, co ilustruje rys. 23. Zmiana stężenia początkowego żelaza nie wpływała w tak dużym stopniu na ilość żelaza pozostałego w wodzie uzdatnionej, w takich samych warunkach technologicznych (rys. 20), a wynika to z dodatniego wpływu osadu zawieszonego na flokulację strąconego $Fe(OH)_3$.



Rys. 23. Wpływ stężenia początkowego manganu na efekt odmanganiania wody w klarowniku przy różnej wysokości warstwy osadu zawieszonego $Fe(OH)_3$

Fig. 23. Influence of manganese initial concentration on manganese removal effect in clarifier with different depth of sludge blanket layer $Fe(OH)_3$

Kolejnym parametrem wpływającym na efekt usuwania manganu przez wodorotlenek żelazowy jest wysokość warstwy osadu zawieszonego. Im wyższa była warstwa osadu, tym więcej manganu zatrzymywało się w klarowniku. Prawidłowość taka występowała w badanym zakresie wyoskości osadu (H = = 0,5 m ÷ 1,5 m), co ilustrują wyniki przedstawione na rys. 22 i 23. Zmiany stężenia manganu przy podwyższaniu warstwy osadu od H = 0,5 do H = 1,0 m były większe (26%) niż między H = 1,0 m i H = 1,5 m (10%) przy pH = 8,25 i V_k = 0,75 mm/s.

Oprócz wymienionych wcześniej czynników charakteryzujących technologiczne aspekty działania klarownika na efekty usuwania manganu wpływała prędkość wznoszenia wody. Podwyższanie prędkości zwiększyło stężenie manganu w wodzie odpływającej z klarownika. Prawidłowość taka występowała w stosowanym zakresie prędkości (V_k = 0,5 - 1,0 mm/s) i odczynu (pH = 8,0 - 8,5). Wynika to z tego, że wzrost prędkości przepływu wody powoduje zmniejszanie czasu kontaktu uzdatnianej wody z osadem zawieszonym oraz maleje stężenie zawiesin $Fe(OH)_3$ w warstwie osadu zawieszonego. Jeżeli wysokość warstwy osadu była wyższa, to czas kontaktu uzdatnianej wody z osadem zawieszonym był dłuższy (przy stałej prędkości przepływu) i lepsze były efekty usuwania manganu.

Stopień usuwania manganu w klarowniku zależał od stosunku ilościowego manganu do żelaza w wodzie surowej. Wykonane badania z różnymi stężeniami manganu (Co = 1; 2; 4 i 8 mg Mn/dm^3) i stałej zawartości żelaza (Co = = 20 mg Fe/dm^3) wykazały, że stężenie manganu w odpływie z klarownika rośnie wraz ze wzrostem stosunku Mn : Fe (rys. 23). Wzrost stosunku Mn : Fe powodował również wzrost zawartości manganu w wodzie surowej i wykazane podwyższenie ilości manganu w odpływie z klarownika jest oczywiste. Przy stosunku Mn : Fe wynoszącym 1 : 20 usuwanie manganu wynosiło 90%, a po podwyższeniu stosunku Mn : Fe do 8 : 20 skuteczność usuwania manganu obniżyła się do 70% (pH = 8,25, V_k = 0,75 mm/s, H = = 1,5 m). Na podstawie przedstawionych efektów usuwania manganu można uznać, że zmniejszenie stosunku ilości żelaza do manganu powoduje obniżenie efektów usuwania manganu w warstwie osadu zawieszonego. Wynika to ze zmniejszenia ilości sorbentu (Fe/OH_3) w stosunku do ilości sorbatu (jonów manganu). Analizując efekty usuwania manganu w warstwie osadu zawieszonego nie można wykluczyć, że równocześnie z procesem sorpcji manganu na strącanym wodorotlenku żelazowym może występować proces współstrącania manganu. Solecki [68] informuje, że z $Fe(OH)_3$ może się współstrącać ponad 20 pierwiastków, w tym mangan i magnez. Dobre efekty współstrącania występują wtedy, kiedy promienie jonowe nośnika i mikroskładnika nie różnią się więcej niż o 10%. Promień jonowy żelaza wynosi 64 pm, manganu 80 pm, magnezu 65 pm, wapnia 99 pm [50,84] i przy tak zbliżonych wielkościach promieni jonowych omawiane kationy mogą być współstrącane.

3.2.3. W n i o s k i

1. W klarowniku z zawieszonym osadem wodorotlenku żelazowego, przy zapewnieniu odpowiednich parametrów technologicznych, możliwe jest usuwanie dużych ilości żelaza (Co = 20 i 40 mg Fe/dm^3) do wartości niższych niż 2 mg Fe/dm^3. Tym samym w klarowniku skutecznie zatrzymywano zawiesinę powstającą ze strącania żelaza; umożliwia to proces filtracji pospiesznej wody odpływającej z tego urządzenia.

2. Optymalny zakres parametrów technologicznych dla usuwania dużych ilości żelaza w klarowniku jest następujący: prędkość wznoszenia wody V_k = 0,75 mm/s, odczyn 8,25 pH, wysokość warstwy osadu H = 1,0 m oraz użycie do alkalizacji wapna lub wodorotlenku sodu.

3. Powstający podczas odżelaziania wodorotlenek żelazowy powoduje usuwanie manganu z wody przez sorpcję tego kationu; możliwe jest również występowanie procesu współstrącania żelaza i manganu.

4. Efektywność usuwania manganu w klarowniku rośnie wraz ze wzrostem odczynu wody i wysokości warstwy osadu $Fe(OH)_3$, a obniża się, jeżeli zwiększa się prędkość wznoszenia oraz maleje stosunek ilości żelaza do manganu w wodzie surowej.

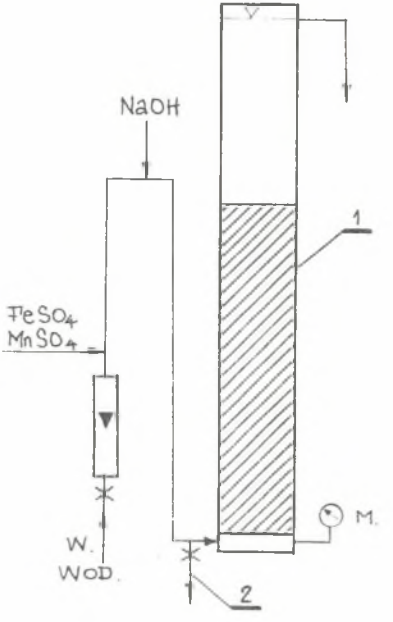
5. Zakres parametrów technologicznych umożliwiających skuteczne równoczesne usuwanie żelaza i manganu w klarowniku (przed procesem filtracji) jest następujący: prędkość wznoszenia V_k = 0,75 mm/s, pH = 8,25 - 8,5, wysokość warstwy osadu H = 1,5 m oraz użycie wapna do alkalizacji wody.

3.3. Badania nad zastosowaniem filtracji kontaktowej do usuwania żelaza i manganu

3.3.1. Z a k r e s i m e t o d y k a b a d a ń

Doświadczenia przeprowadzone w laboratoryjnym zestawie badawczym (rys. 24), w którym zasadniczym urządzeniem był filtr o średnicy 60 mm i wysokości 2,5 m. Złoże filtracyjne składało się z 50 cm warstwy żwiru i 150 cm warstwy piasku o średnicy miarodajnej d_{10} = 0,78 mm i średnicy przeciętnej d_{60} = 1,07 mm, współczynnik nierównomierności U_r = 1,37. Wodę do badań preparowano z wody wodociągowej, do której dozowano roztwory siarczanu żelazawego i siarczanu manganawego. Badania nad zastosowaniem filtracji kontaktowej wykonano w innym okresie niż badania nad sorpcyjnymi właściwościami wodorotlenku żelazowego (po zmienionym sposobie zasilania laboratorium wodą wodociągową). W związku z tym zmienił się skład fizyko-chemiczny wody, którą używano do przygotowania roztworów modelowych (tab. 7). Woda wodociągowa zawierała duże ilości tlenu, dlatego przy Co = 20 mg Fe/dm^3 zrezygnowano z napowietrzania tej wody. Objętość dozowanych roztworów obliczano tak, aby otrzymać założone stężenia żelaza i manganu. W czasie badań zastosowano trzy prędkości

filtracji V_f = 2; 4 i 6 m/h dla wody zawierającej 20 mg Fe/dm^3 i 2,0 mg Mn/dm^3. Przy prędkości filtracji V_f = 4 m/h przebadano wpływ odczynu wody na efekt usuwania żelaza i manganu. Do podwyższenia odczynu wody stosowano roztwór wodorotlenku sodu, aby nie obciążać dodatkowo filtra zawiesinami pochddzącymi z zanieczyszczeń wapna. Próbki wody uzdatnionej pobierano co godzinę i wykonywano analizy obejmujące oznaczenie żelaza, manganu, odczynu, kwasowości i zasadowości oraz odczytywano straty ciśnienia filtracyjnego.



Rys. 24. Schemat układu do uzdatniania wody metodą filtracji kontaktowej: (1 - filtr kontaktowy, 2 - punkt poboru próbek, M - manometr)

Fig. 24. Scheme of a pilot plant for water treatment by means of contact filtration: (1 - contact filter, 2 - sampling, M - manometer)

3.3.2. Omówienie wyników

Aby umożliwić strącanie wodorotlenku żelazowego, podczas badania wpływu prędkości filtracji odczyn wody przed filtrem korygowano do pH = 8,3. Wyniki doswiadczeń przedstawione w tabeli 8 wykazują, że na filtrze kontaktowym żelazo było usuwane całkowicie w całym zakresie stosowanych prędkości filtracji przez 8 godzin. Mangan był tylko częściowo usuwany, nie otrzymano jednak wody zwwierającej dopuszczalną ilość manganu w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze.

Tabela 7

Jakość wody wodociągowej stosowanej podczas badań nad usuwaniem żelaza i manganu w układzie z filtracją kontaktową

Oznaczenie	Jednostki	Wartość
Temperatura	^{o}C	10 - 14
Barwa	mg Pt/dm^3	5 - 20
Mętność	mg/dm^3	0 - 5
Odczyn	pH	7,0 - 7,3
Kwasowość Kp	$mval/dm^3$	0,1 - 0,3
Zasadowość Zm	$mval/dm^3$	1,1 - 1,4
Twardość	$mval/dm^3$	1,7 - 1,9
Wapń	mval Ca^{2+}/dm^3	1,1 - 1,4
Magnez	mval Mn^{2+}/dm^3	0,6 - 0,5
Chlorki	mg Cl^{-}/dm^3	16 - 18
Siarczany	mg SO_4^{2-}/dm^3	31,2 - 44,7
Żelazo	mg Fe/dm^3	0,05 - 0,1
Mangan	mg Mn/dm^3	0 - 0,1
Azot amonowy	mg $N_{NH_4^+}/dm^3$	0,06 - 0,10
Azot azotynowy	mg $N_{NO_2^-}/dm^3$	0,033 - 0,02
Azot azotanowy	mg $N_{NO_3^-}/dm^3$	0,05 - 0,35
Utlenialność	mg O_2/dm^3	2,1 - 3,8
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	7,3 - 10,2
Sucha pozostałość	mg/dm^3	147,2 - 156,8
Pozostałość po prażeniu	mg/dm^3	125,2 - 132,0
Straty po prażeniu	mg/dm^3	22,0 - 24,8

Wyniki usuwania żelaza i manganu w procesie filtracji kontaktowej (czas filtracji 8 godzin)

Oznaczenie	Jednostki	Woda przed filtrem	Woda po filtrze					
			Prędkość filtracji V_n, m/h					
			2		4		6	
			1 h	8 h	1 h	8 h	1 h	8 h
Żelazo	mg Fe/dm^3	20,0	0	0	0	0	0	0
Mangan	mg Mn/dm^3	2,0	0,21	0,34	0,32	0,58	0,36	0,74
Kwasowość Kp	$mval/dm^3$	0	0,15	0,1	0,15	0,1	0,15	0,1
Zasadowość Zm	$mval/dm^3$	1,3	1,3	1,2	1,2	1,3	1,2	1,3
Odczyn	pH	8,3	7,8	7,9	7,8	7,9	7,8	7,9
Straty ciśnienia filtracyjnego	m	-	0,15	0,4	0,20	0,5	0,25	0,55

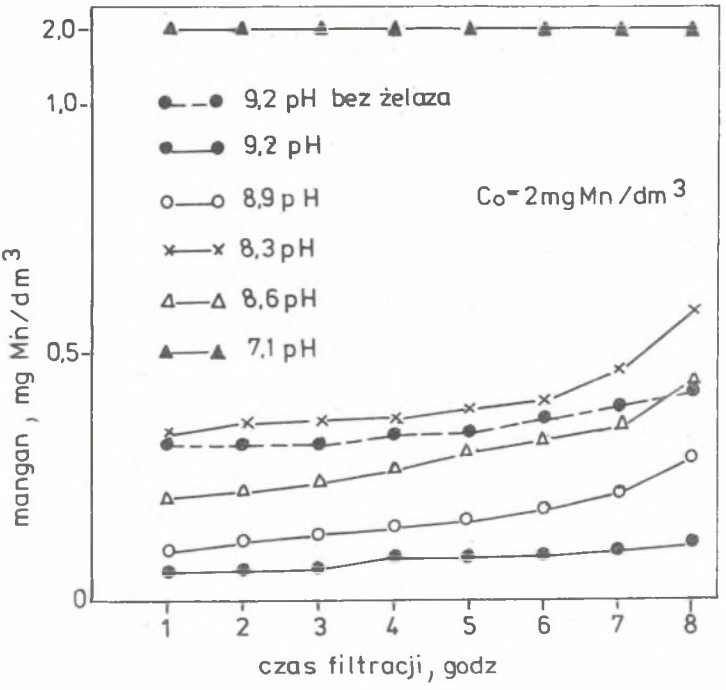
Przy każdej z zastosowanych prędkości już po pierwszej godzinie filtracji stężenie manganu przekraczało 0,1 mg Mn/dm^3 i wzrastało w czasie trwania procesu filtracji. Zwiększenie prędkości filtracji powodowało obniżenie efektów odmanganiania wody. Wykonywane analizy podczas filtracji wykazały obniżenie odczynu wody przefiltrowanej w stosunku do wody wprowadzanej na filtr. Zmniejszanie odczynu o 0,4 - 0,5 jednostki pH mogło wynikać z hydrolizy dodawanych do wody związków żelaza, sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym oraz oddziaływania złoża filtracyjnego. Stwierdzone duże zmiany odczynu podczas filtracji kontaktowej wymagały określenia wpływu tego czynnika na wspólne usuwanie żelaza i manganu. Żelazo było usuwane w całym stosowanym zakresie odczynu wody wprowadzonej na filtr kontaktowy (tab. 9).

Tabela 9

Wyniki uzdatniania wody metodą filtracji kontaktowej przy zmiennym odczynie (V = 4 m/h, czas filtracji 8 godzin)

Oznaczenie	Jednostki	I	II	III	IV	V	VI
Odczyn							
przed filtrem	pH	7,1	8,3	8,6	8,9	9,2	9,2
po filtrze		6,8	7,9	8,1	8,3	8,7	8,9
Żelazo							
przed filtrem	mg Fe/dm^3	20	20	20	20	20	20
po filtrze		0	0	0	0	0	0
Mangan							
przed filtrem	mg Mn/dm^3	2	2	2	2	2	2
po filtrze		2	0,58	0,44	0,28	0,13	0,41

Stopień usuwania manganu zależał wyraźnie od odczynu wody poddawanej filtracji, wzrost odczynu wpływał na zwiększenie efektów odmanganiania (rys. 25). Jednak tylko przy bardzo wysokim odczynie początkowym pH =9,2 i wyższym od pH = 8,5 w wodzie przefiltrowanej otrzymano usunięcie manganu do wartości dopuszczalnej (tylko w czasie siedmiu godzin filtracji). Utrzymując tak wysoki odczyn, poddano filtracji kontaktowej wodę zawierającą tylko mangan o takim samym stężeniu jak przy obecności żelaza. Wyniki analiz wykazały obniżenie efektu odmanganiania w stosunku do filtracji wody zawierającej równocześnie żelazo i mangan. Podczas filtracji wody zawierającej tylko mangan (bez żelaza) przy wysokim odczynie odpływu (pH = = 8,7) mangan był jednak usuwany w znacznym stopniu (od 79,5% do 84,5%).



Rys. 25. Wpływ odczynu na efekt odmanganiania wody w filtrze kontaktowym (V_f = 4 m/h, Co = 20 mg Fe/dm^3, Co = 2 mg Mn/dm^3)

Fig. 25. pH influence on water demanganization effect in contact filter (V_f = 4 m/h, Co = 20 mg Fe/dm^3, Co = 2 mg Mn/dm^3)

Otrzymane wyniki wskazują, że głównym czynnikiem wpływającym na usuwanie manganu podczas filtracji kontaktowej jest odczyn. Przy pH = 7,1 (tab. 9) mangan nie był usuwany, mimo iż w złożu filtracyjnym żelazo było całkowicie usuwane. Wynika z tego, że wodorotlenek żelazowy zatrzymany w złożu filtra kontaktowego nie sorbuje manganu, jeżeli odczyn wody przed filtrem wynosi pH = 7,1, a w odpływie pH = 6,8. Wodorotlenek żelazowy wykazał dodatni wpływ na stopień usuwania manganu podczas filtracji kontaktowej jeżeli odczyn odpływu był wysoki i wynosił pH = 8,7 (tab. 9, rys. 25). Całkowite usuwanie żelaza przy pH = 7,1 (w dopływie na filtr) wynikało z katalitycznego wpływu złoża filtra kontaktowego (używanego do omawianej wcześniej serii badań). Na ziarnach złoża pozostawały niewielkie ilości wodorotlenku żelazowego, mimo płukania filtra przed każdym eksperymentem. Mangan nie był jednak wystarczająco usuwany (do wartości poniżej 0,1 mg Mn/dm^3) w procesie filtracji kontaktowej, jeżeli odczyn odpływu nie przekraczał pH = 8,5.

Obserwacje złoża filtra kontaktowego (filtr wykonany był ze szkła organicznego) wykazały gromadzenie się wodorotlenku żelazowego w dolnej części filtra (do wysokości ok. 0,6 m); wyjaśnia to niewielki wzrost oporów filtracji podczas doświadczeń.

3.3.3. W n i o s k i

1. Filtracja kontaktowa nie jest wystarczająco skutecznym procesem w celu równoczesnego usuwania dużych ilości żelaza i manganu w zakresie stosowanych w praktyce prędkości filtracji i dopuszczalnym pH dla wody przeznaczonej do celów bytowo-gospodarczych, mimo stosowanej korekty odczynu, że względu na małą efektywność usuwania manganu.

2. Metodą filtracji kontaktowej można usunąć duże ilości żelaza przy odczynie nie przekraczającym pH = 8,5 w zakresie prędkości 2 - 6 m/h.

3. Mangan nie był wystarczająco usuwany w badanym przedziale prędkości, jeżeli odczyn wody przefiltrowanej był poniżej pH = 8,7

3.4. Badania nad zastosowaniem koagulacji objętościowej do uzdatniania wód podziemnych

3.4.1. Z a k r e s i m e t o d y k a b a d a ń

Do odżelaziania i odmanganiania wody podziemnej konwencjonalny układ technologiczny, stosowany podczas koagulacji objętościowej wód powierzchniowych, musiał być rozszerzony o urządzenie do napowietrzania i filtracji pospiesznej przez uaktywnione złoże.

Podczas badań z zastosowaniem tej metody założone następujące wstępne warunki technologiczne:

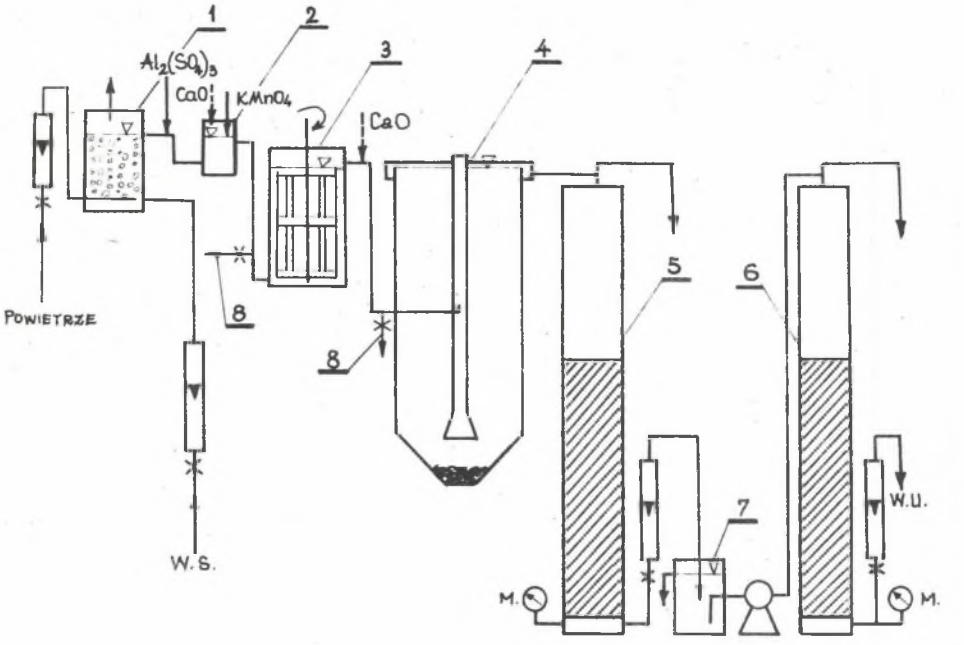
a) w procesie napowietrzania woda będzie wystarczająco natleniona w celu umożliwienia utlenienia żelaza i manganu, a zapach usuwany będzie do wartości niższych od 1 S,
b) odczyn wody uzdatnionej nie będzie podwyższany ponad pH = 8,5,
c) uzdatnianie w poszczególnych etapach układu umożliwi otrzymanie co najmniej 12 godzinnego cyklu filtracyjnego przy prędkości nie mniejszej niż V = 5 m/h.

Metodę koagulacji konwencjonalnej zastosowano w skali ułamkowo-technicznej do uzdatniania wody z dwóch ujęć.

Proces koagulacji stosuje się głównie do uzdatniania wody zawierającej koloidalne zanieczyszczenia (wody powierzchniowe lub pochodzące z odwadniania kopalń). Podczas uzdatniania wód podziemnych zawierających duże ilości żelaza i manganu proces odżelaziania można traktować jak proces koagulacji bez dodawania koagulantu [39]. Powstające duże ilości wodorotlenku żelazowego można usuwać podobnie jak produkty koagulacji wody solami żelaza (metodą sedymentacji i filtracji). Przyjęto, że zastosowanie

koagulacji objętościowej do uzdatniania wody z dwóch ujęć jest wystarczające do oceny technologicznej tej metody w przypadku usuwania żelaza i manganu.

Wielkość urządzeń w układzie badawczym (rys. 26) charakteryzuję następujące dane: komora aeracji - poj. 30 dm^3, komora szybkiego mieszania - poj. 1,5 dm^3, komora flokulacji - poj. 50 dm^3, osadnik pionowy - średnica 400 mm a wysokość części walcowej 1,55 m, filtry - średnica 92 mm i wysokość 3,0 m. Złoże filtracyjne stanowił piasek o d_{10} = 0,7 mm, d_{60}= 1,4mm i współczynnik nierównomierności W_r = 2,0. Wysokość warstwy podtrzymującej wynosiła 0,2 m, wysokość złoża filtracyjnego 1,0 m. Taki sam piasek filtracyjny poddano uaktywnieniu nadmanganianem potasu do usuwania manganu. Wysokość złoża uaktywnionego i warstwy podtrzymującej były identyczne jak w filtrze pospiesznym. Układ badawczy zawierał dmuchawy i pompki dozujące, rotametry oraz króćce do poboru wody po poszczególnych etapach uzdatniania. W omówionych modelach określano parametry technologiczne procesu odżelazianie i odmanganianie wody.



Rys. 26. Schemat układu do uzdatnianie wody metodą koagulacji konwencjonalnej:

(1- komora napowietrzania, 2 - komora szybkiego mieszania, 3 - komora flokulacji, 4 - osadnik, 5 - filtr pospieszny, 6 - filtr pospieszny uaktywniony, 7 - zbiornik, 8 - punkt poboru prób)

Fig. 26. Scheme of a pilot plant for water treatment by means of conventional coagulation method:

(1 - aering cell, 2 - fast mixing cell, 3 - flocculation cell, 4 - setling tank, 5 - rapid filter, 6- activated rapid filter, 7 - tank, 8 - sampling)

W czasie badań ujęcia były eksploatowane z projektowaną wydajnością a układ doświadczalny zasilano wodą mieszaną ze wszystkich studni wchodzących w skład każdego ujęcia. Parametry technologiczne poszczególnych procesów jednostkowych określano w warunkach przepływowych. W czasie badań ustalono intensywność napowietrzania, dawkę wapna, czas wolnego mieszania, prędkość przepływu wody w osadniku i prędkość filtracji. Parametry technologiczne wymienionych procesów jednostkowych określano stopniowo w kolejnych urządzeniach układu badawczego. Polegało to na tym, że przykładowo po określeniu wymaganej intensywności napowietrzania utrzymywano ustalone proporcje przepływu wody i powietrza w komorze napowietrzania przez cały czas badań i ustalano parametry następnych procesów jednostkowych. Postępując w ten sposób, stopniowo włączano do eksploatacji wszystkie urządzenia układu badawczego. Sprawdzianem poprawności ustalonych parametrów poszczególnych procesów jednostkowych oraz zastosowanych rodzajów i ilości środków chemicznych były wyniki usuwania żelaza i manganu w procesie filtracji (jedno- lub dwustopniowej). Jeżeli nie otrzymano właściwych efektów usuwania żelaza i manganu w procesie filtracji, to (po przeanalizowaniu efektów uzdatniania w poszczególnych etapach układu) wprowadzano odpowiednie korekty parametrów technologicznych i ilości dodawanych substancji. Po wprowadzeniu zmian ponownie rozpoczynano filtrację, utrzymując w eksploatacji cały układ badawczy. Wpływ procesów jednostkowych oraz stosowanych ilości reagentów na efekt uzdatniania oceniano na podstawie analiz próbek wody pobieranych z urządzeń co dwie godziny. Analizy obejmowały oznaczanie tych składników wody, które winny zmieniać się w poszczególnych etapach uzdatniania. Podstawowe oznaczane składniki to zawartość żelaza, manganu, odczyn, kwasowość, zasadowość, zapach, zawartość tlenu rozpuszczonego i utlenialność. Prowadzono również obserwacje wizualne zachodzących zjawisk i mierzono wzrost strat ciśnienia filtracyjnego.

3.4.2. O m ó w i e n i e w y n i k ó w

Woda z ujęcia w Skorogoszczy zawierała bardzo duże ilości żelaza (23,5 ÷ 45,3 mg Fe/dm^3) i manganu (3,1 ÷ 4,8 mg Mn/dm^3) a zmienna zawartość tych składników wynikała z ich różnego stężenia w poszczególnych studniach. Wyjątkowo niska zasadowość 0,2 ÷ 0,3 mval/dm^3 oraz brak tlenu pozwalają sądzić, że żelazo i mangan występują głównie jako siarczan żelazawy i siarczan manganawy. Niska zasadowość, duża ilość dwutlenku węgla, niski odczyn i obecność siarkowodoru nadają agresywne właściwości tej wodzie. Inne składniki wody, nie wymienione w tabeli 10, spełniają wymagania dla wody pitnej.

Badania technologiczne wykonywano na terenie istniejącej stacji uzdatniania wody przy zmiennych wydajnościach ujęcia wynikających z warunków eksploatacji tej stacji. Ustalone doświadczalnie parametry technologiczne, zapewniające skuteczne usuwanie żelaza i manganu w układzie technologicznym, przedstawionym na rys. 26, zestawiono w tabeli 11.

Tabela 10

Wyniki skróconych analiz fizykochemicznych wody surowej z ujęć w Skorogoszczy i Tarnobrzegu, wykonanych w okresie badań technologicznych [81, 85]

Oznaczenie	Jednostki	Ujęcie Skorogoszcz	Ujęcie Tarnobrzeg
Temperatura	^{o}C	9 ÷ 11	9 ÷ 10
Zapach		z 1 S - z 3S (H_2S)	z1S - z 2S (H_2S)
Barwa	mg Pt/dm^3	5 ÷ 10	60 ÷ 160
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 5	0 ÷ 10
Odczyn	pH	5,8 ÷ 6,1	6,4 ÷ 7,1
Kwasowość Kp	mval/dm^3	1,9 ÷ 2,1	1,8 ÷ 2,3
Zasadowość Zm	mval/dm^3	0,2 ÷ 0,3	3,9 ÷ 4,6
Żelazo	mg Fe/dm^3	23,5 ÷ 45,3	16,7 ÷ 27,0
Mangan	mg Mn/dm^3	3,2 ÷ 4,8	1,2 ÷ 1,65
Utlenialność	mg O_2/dm^3	4,9 ÷ 7,0	15,2 ÷ 24,0
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0	0 ÷ 0,6

Tabela 11

Parametry technologiczne procesu uzdatniania wód podziemnych w układzie technologicznym obejmującym koagulację objętościową, ustalone w skali ułamkowo-technicznej

Parametr	Jednostka	Ujęcie	
		Skorogoszcz	Tarnobrzeg
Czas napowietrzania	min	3	3
Intensywność napowietrzania	m^3 pow./m^3 wody	3	7
Czas szybkiego mieszania	s	20	40
Dawka nadmanganianu potasu	mg $KMnO_4$/dm^3	0	2
Dawka wapna	mg CaO/dm^3	50	120
Dawka siarczanu glinu	mg/dm^3 koag. techn.	0	100
Czas flokulacji	min	15	25
Prędkość przepływu w osadniku	mm/s	0,6	0,28
Prędkość filtracji	m/h		
I^{o}		8	5
II^{o}		8	5
Straty ciśnienia filtracyjnego po 12 godz.	m		
I^{o}		2,7	1,1
II^{o}		0,85	0,45

Tabela 12

Wyniki uzdatniania wody z ujęcia w Skorogoszczy w układzie technologicznym obejmującym koagulację objętościową (według parametrów podanych w tab. 11)

Oznaczenia	Jednostki	Woda surowa	Woda po procesie				
			napowietrzania	alkalizacji	sedymentacji	filtracji I°	filtracji II°
Temperatura	°C	9 - 10	9 - 10	9 - 10	10	10	10
Zapach		z2S - z 3S	0 - z1S	-	-	0	0
Barwa	mg Pt/dm^3	5 - 10	5 - 10	5 - 10	0 - 5	0	0
Mętność	mg/dm^3	0 - 5	0 - 5	70 - 90	30 - 40	0	0
Odczyn	pH	5,9 - 6,0	6,1 - 6,2	8,6- 8,7	8,5- 8,6	8,4 - 8,5	8,3- 8,4
Żelazo	mg Fe/dm^3	28,0 -33,6	-	-	8,4- 9,2	0,2 - 0,3	0
Mangan	mg Mn/dm^3	4,2 - 4,5	-	-	3,2- 3,9	3,1 - 3,6	0
Kwasowość Kp	mval/dm^3	2,0 - 2,1	1,7-1,8	0	0	0	0 - 0,05
Zasadowość Zm	mval/dm^3	0,2 - 0,3	0,2-0,3	0,6- 0,8	0,5- 0,7	0,5 - 0,7	0,5- 0,7
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0	7,6-9,5	-	-	-	-
Wolny dwutlenek węgla	mg CO_2/dm^3	88 -92,4	74,8-79,2	0	0	0	0 - 2,2
Utlenialność	mg O_2/dm^3	6,4 - 7,0	-	-	3,2- 3,5	2,6 - 2,9	2,6- 2,8

Zmiany jakości wody z ujęcia w Tarnobrzegu podczas uzdatniania w układzie technologicznym obejmującym koagulację objętościową (według parametrów podanych w tabeli 11)

Oznaczenie	Jednostki	Woda surowa	Woda po procesie				
			napowietrzania	alkalizacji	sedymentacji	filtracji I^{o}	filtracji II^{o}
Temperatura	^{o}C	9 - 10	9 - 10	9 - 10	10 - 11	10 - 11	11 - 12
Zapach		z 1S-z 2S(H_2S)	0	-	-	-	-
Barwa	mg Pt/dm^3	60 - 120	80 - 140	80 - 140	40 - 50	20 - 25	15 - 20
Mętność	mg/dm^3	0	0	80 - 130	20 - 30	0 - 2	0
Odczyn	pH	6,8 - 7,0	7,0- 7,2	8,6- 8,8	8,3 - 8,5	8,2 - 8,1	8,1 - 8,2
Żelazo	mg Fe/dm^3	18,2 - 25,0	-	-	6,2 - 6,9	0,2 - 0,3	0
Mangan	mg Mn/dm^3	1,2 - 1,3	-	-	0,9 - 1,1	0,2 - 0,7	0
Kwasowość Kp	mval/dm^3	1,6 - 1,6	1,9- 1,4	0	0	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2
Zasadowość Zm	mval/dm^3	3,9 - 4,5	3,9- 4,5	4,7- 5,1	3,4 - 4,0	3,2 - 3,4	3,2 - 3,4
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0 - 0,6	7,4- 7,6	-	-	-	-
Utlenialność	mg O_2/dm^3	15,2 - 19,5	-	-	9,2 -10,8	7,0 - 8,4	6,0 - 8,2

Przy niskim odczynie wody (pH = 5,9 ÷ 6,0) z ujęcia w Skorogoszczy siarkowodór był usuwany do wartości śladowych podczas napowietrzania. Wodę napowietrzano do zawartości tlenu rozpuszczonego w granicach 7 ÷ ÷ 8 mg O_2/dm^3, zabezpieczając tym samym możliwość utlenienia żelaza i manganu. Stosując intensywność napowietrzania 3 m^3 powietrza/m^3 wody oraz czas 3 minuty, zawartość dwutlenku węgla zmniejszała się tylko o około 15 mg CO_2/dm^3. Napowietrzanie w nieznacznym stopniu podwyższało odczyn wody przeciętnie od pH = 5,8 do pH = 6,1. Taki niski odczyn utrudniał utlenianie i strącanie wodorotlenku żelazowego, kłaczki nie powstawały nawet po 10-godzinnym czasie kontaktu żelaza z tlenem rozpuszczonym w wodzie. Zastosowana dawka wapna, wynosząca 50 mg CaO/dm^3 i 15-minutowy czas flokulacji umożliwiły wytworzenie dużych kłaczków wodorotlenku żelazowego. Podczas przepływu wody z komory flokulacji do osadnika mimo prędkości mniejszej od V = 0,6 m/s kłaczki rozbijały się. Mała trwałość kłaczków wodorotlenku żelazowego była przyczyną mniejszych efektów zatrzymywania żelaza w osadniku niż oczekiwano (w porównaniu do stopnia usuwania zawiesiny pokoagulacyjnej, jeżeli do koagulacji stosuje się sole żelaza).

Maksymalna prędkość przepływu w osadniku, przy której zawartość żelaza w odpływie z tego urządzenia nie przekroczy 10 mg Fe/dm^3 (zawartość Fe(OH) mniejsza od 20 mg/dm^3) wynosi V_o = 0,6 mm/s. Podczas eksploatacji układu badawczego z tą prędkością przepływu w osadniku otrzymano 12-godzinny cykl filtracji dla usunięcia żelaza przy maksymalnej prędkości filtracji 8 m/h (straty ciśnienia filtracyjnego wynosiły 2,7 m).

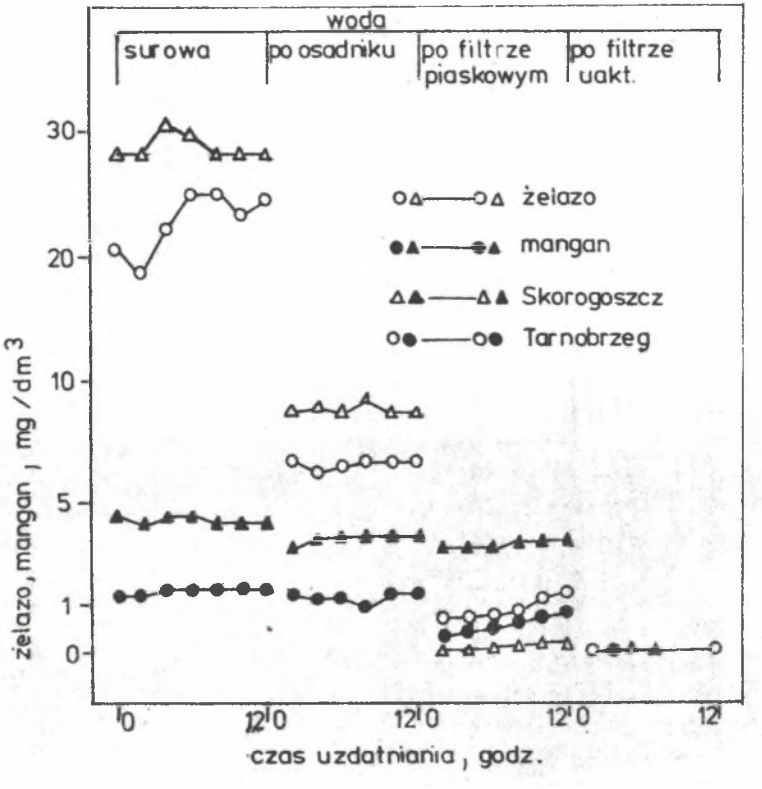
Mangan nie był usuwany w osadniku i na filtrze piaskowym mimo wysokiego odczynu wody wynoszącego pH = 8,5 ÷ 8,6. Powtórna filtracja wody z prędkością V_f = 8 m/h przez złoże uaktywnione umożliwiła całkowite usunięcie manganu i resztkowych ilości żelaza pozostałych w wodzie po filtrze piaskowym (rys. 27).

Obserwacja komory wolnego mieszania wykazała, że wodorotlenek żelazowy strącany w wyniku alkalizacji wody ulegał flokulacji, kłaczki $Fe(OH)_3$ powstawały tak jak podczas procesu koagulacji wody związkami żelaza.

Woda z ujęcia w Tarnobrzegu, którą również uzdatniano metodą koagulacji, zdecydowanie różniła się od wody ze Skorogoszczy. Zasadnicza różnica polegała na tym, że woda z Tarnobrzegu wykazywała wysoką barwę (60 ÷ ÷ 160 mg Pt/dm^3), utlenialność (15,2 ÷ 24,0 mg O_2/dm^3) i zasadowość (3,9 ÷ 4,6 mval/dm^3). Poza wymienionymi składnikami woda ta zawierała znaczną ilość rozpuszczonych związków nieorganicznych. Sucha pozostałość ogólna wody z Tarnobrzegu przekraczała dopuszczalną ilość do celów bytowo-gospodarczych, wynosiła około 900 mg/dm^3.

Obiektywne trudności techniczne uniemożliwiają zagospodarowania innych źródeł wody w krótkim okresie czasu i powodują konieczność uzdatniania takiej wody [91]. Woda z eksploatowanego ujęcia w Tarnobrzegu wymagała usuwania żelaza, manganu, barwy, siarkowodoru i agresywnego dwutlenku węgla. Koagulacja objętościowa była jedną z przebadanych metod uzdatniania

tej wody [81]. Doświadczenia w skali laboratoryjnej wykazały, że jest to woda bardzo trudna do uzdatniania. W wyniku napowietrzania i alkalizacji strącało się żelazo, a barwa i mangan nie ulegały zmianie. Badania w warunkach przepływowych wykazały, że stosując napowietrzanie, dodawanie wapna, sedymentację i dwustopniową filtrację można usunąć żelazo i mangan. Barwa przekraczała jednak dopuszczalną wartość. Jeżeli wodę poddano koagulacji siarczanem glinu, to usuwano barwę, natomiast żelazo i mangan pozostawały bez zmiany. Wyniki wcześniej prowadzonych doświadczeń [81] wskazują na konieczność użycia obydwu związków (siarczanu glinu i wapna) do uzdatniania tej wody.



Rys. 27. Wpływ procesów jednostkowych na usuwanie żelaza i manganu z wody podziemnej w układzie z koagulacją konwencjonalną

Fig. 27. Influence of unitary processes on iron and manganese removal from ground water by means of conventional coagulation

Na podstawie analizy fizykochemicznej wykonywanej podczas badań w układzie koagulacji konwencjonalnej określono kolejność dozowania związków do uzdatniania. Ustalono, że najpierw należało dodawać nadmanganian potasu i prowadzić koagulację siarczanem glinu, a do wody odpływającej z komory flokulacji dozować wapno. W komorze flokulacji część związków powodujących barwę była utleniana nadmanganianem potasu oraz zatrzymywana na kłaczkach wodorotlenku glinowego. Można przyjąć, że kłaczki wodorotlenku glinowego wystarczająco silnie wiązały substancje powodujące barwę, że po alkalizacji wody wapnem nie przechodziły te substancje do roztworu. Podczas strącania żelaza wapnem barwa nie była usuwana. Stwierdzone usuwanie barwy (w skali laboratoryjnej [82]) w wyniku koagulacji wody siarczanem glinu bez podwyższania pH świadczy, że barwę wody powodują związki humusowe. Związki takie w wyniku kontaktu z tlenem rozpuszczonym w wodzie mogą ulegać częściowemu utlenieniu z wytworzeniem barwnych połączeń. Podczas uzdatniania wody z ujęcia w Tarnobrzegu prawdopodobnie wystąpiło takie zjawisko, ponieważ po napowietrzaniu barwa wody podwyższała się przeciętnie o 20 mg Pt/dm^3. Aby zawartość zawiesin w wodzie odpływającej z osadnika nie przekraczała 20 mg/dm^3, należało zastosować małą prędkość wznoszenia w osadniku V_o = 0,28 mm/s. Można sądzić, że duża ilość związków organicznych oraz rozpuszczonych związków nieorganicznych utrudnia wytworzenie dużych, łatwo opadających kłaczków wodorotlenku glinowego i wodorotlenku żelazowego. Przy stałej prędkości wznoszenia jakość wody po osadniku utrzymywała się na jednakowym poziomie mimo dużych wahań zawartości żelaza w wodzie surowej (rys. 27). Wodę z osadnika należało poddawać dwustopniowej filtracji. Na filtrze piaskowym zmniejszono zawartość żelaza do 0,3 mg Fe/dm^3, a mangan do 0,7 mg Mn/dm^3. Drugi stopień filtracji (przez uaktywnione złoże) zapewniał całkowite usunięcie żelaza i manganu oraz obniżenie barwy do dopuszczalnej wartości (tab. 13).

W zastosowanym układzie technologicznym równocześnie z usuwaniem barwy, żelaza i manganu zmniejszała się ilość związków organicznych (oznaczanych jako utlenialność). Utlenialność wody surowej, wynosząca 15,2 - 19,5 mg O_2/dm^3 została zmniejszona do wartości 6,0 ÷ 8,2 mg O_2/dm^3 (tab. 13). Użyta ilość wapna (dawka 120 mg CaO/dm^3) powodowała częściową dekarbonizację wody, a powstające produkty dekarbonizacji były usuwane w procesie filtracji. Świadczy o tym zmniejszanie się zasadowości Zm wody podczas filtracji I^o (tab. 13).

Ustalone doświadczalnie parametry technologiczne dla koagulacji konwencjonalnej (tab. 11) potwierdzają, że woda z ujęcia w Tarnobrzegu jest bardzo trudna do uzdatniania.

3.4.3. W n i o s k i

1. Skuteczne usuwanie dużych ilości żelaza i manganu metodą koagulacji objętościowej wymagało zastosowania rozbudowanego układu technologicznego, obejmującego napowietrzanie, flokulację, sedymentację i dwustopniową filtrację (drugi stopień filtracji na uaktywnionym złożu).

2. Dla wody o niskiej barwie i niskiej zawartości związków organicznych (ujęcie w Skorogoszczy) do usuwania dużych ilości żelaza i manganu w przedstawionym układzie technologicznym konieczna była alkalizacja wapnem.

3. Woda zawierająca równocześnie duże ilości żelaza, manganu oraz związków organicznych (wysoka utlenialność i barwa) - ujęcie Tarnobrzeg - do uzdatniania wymagała zastosowania trzech związków chemicznych w następującej kolejności: nadmanganian potasu i siarczan glinu oraz wapno.

4. Badania wykazały, że na wartość parametrów technologicznych uzdatniania duży wpływ wywiera ogólny skład fizykochemiczny wody, a nie tylko zawartość żelaza i manganu.

5. Ustalone doświadczalnie parametry technologiczne uzdatniania wody z poszczególnych ujęć w układzie koagulacji konwencjonalnej są bardzo zróżnicowane; potwierdza to konieczność wykonywania badań dla każdej wody podziemnej.

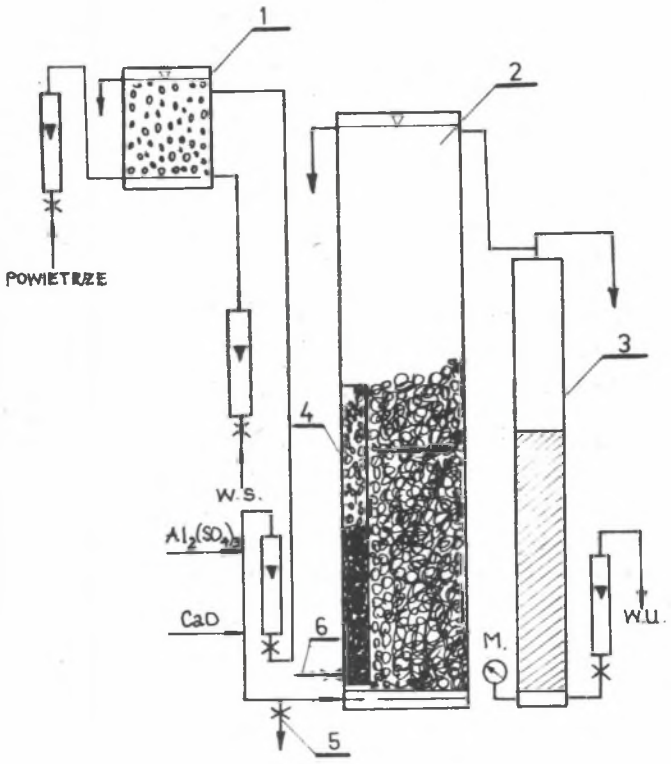
3.5. Badania nad zastosowaniem koagulacji kontaktowej w klarowniku do uzdatniania wód podziemnych

3.5.1. Z a k r e s i m e t o d y k a b a d a ń

W celu stworzenia możliwości porównania wyników uzdatniania otrzymanymi w układzie filtracji kontaktowej i koagulacji objętościowej z wynikami uzdatniania w układzie koagulacji kontaktowej do badań nad zastosowaniem procesu koagulacji kontaktowej przyjęto następujące warunki techologiczne:

a) wstępne procesy przed wprowadzeniem wody do klarownika umożliwią wytworzenie wodorotlenku żelazowego (warunki napowietrzania i alkalizacji były takie same jak podczas badań z koagulacją objętościową),
b) uzdatnianie w klarowniku (przy utrzymaniu warstwy osadu zawieszonego w postaci złoża zupełnego) umożliwi otrzymanie 12-godzinnego cyklu filtracyjnego przy prędkości filtracji nie mniejszej niż $V_f = 5$ m/h.

Układ badawczy przedstawiony na rys. 28 oprócz klarownika zawierał komorę napowietrzania, urządzenie do napowietrzania i dozowania związków chemicznych oraz filtr pospieszny (identyczne jak podczas badań w układzie koagulacji konwencjonalnej).



Rys. 28. Schemat układu do uzdatniania wody podziemnej metodą koagulacji kontaktowej

(1 - komora napowietrzania, 2 - klarownik, 3 - filtr pospieszny, 4 - zagęszczacz osadu, 5 - punkt poboru próbek, 6 - punkt zrzutu osadu)

Fig. 28. Scheme of a pilot plant for water treatment by means of contact coagulation

(1 - aering cell, 2 - clarifier, 3 - rapid filter, 4 - settling tank, 5 - sampling, 6 - place of sludge drain)

Klarownik wykonano z rur ze szkła organicznego o średnicy 288 mm i wysokości 4 m. W dolnej połowie klarownika przy bocznej ścianie (od wewnątrz) umieszczono zagęszczacz osadu w postaci rury o średnicy 100 mm, którego krawędź przelewowa znajdowała się na wysokości 1,8 m od podstawy klarownika (rys. 28). Badania prowadzono etapami, najpierw ustalono parametry procesu napowietrzania oraz dawki związków chemicznych (wapno, siarczan glinu). Następnie wpracowywano klarownik - wytwarzano warstwę osadu zawieszonego do wysokości krawędzi zagęszczacza. Wapno dozowano do przewodu, którym doprowadzano wodę do klarownika. Czas między punktem dozowania wapna i wprowadzeniem wody do klarownika wynosił 6 ÷ 9 s przy

v_k = 0,6 ÷ 0,9 mm/s. W przypadku dodawania siarczanu glinu i wapna koagulant dozowano przed wapnem, a czas kontaktu koagulantu z wodą wynosił również 6 ÷ 9 s.

Po ustabilizowaniu się warunków uzdatniania w klarowniku przy założonej prędkości przepływu rozpoczynano proces filtracji. Podczas badań określano i optymalizowano parametry technologiczne uzdatniania, takie jak: czas i intensywność napowietrzania, stosowane dawki związków chemicznych, prędkość wznoszenia wody w klarowniku i prędkość filtracji. Efekty uzdatniania oceniano na podstawie analiz prób wody pobieranych periodycznie z poszczególnych urządzeń. Zakres analiz obejmował oznaczanie tych składników wody, które charakteryzowały poszczególne procesy jednostkowe.

Badania technologiczne nad skutecznością usuwania żelaza i manganu w układzie koagulacji kontaktowej i filtracji przeprowadzono dla sześciu ujęć; w dwóch z tych ujęć wykonywano również badania w układzie koagulacji konwencjonalnej.

3.5.2. O m ó w i e n i e w y n i k ó w

Woda surowa w badanych sześciu ujęciach różniła się znacznie składem fizykochemicznym i podatnością na uzdatnianie. Woda z wszystkich ujęć wymagała usuwania żelaza, manganu, siarkowodoru i agresywnego dwutlenku węgla, a w Tarnobrzegu dodatkowo usuwania barwy. Poza omawianym wcześniej ujęciem w Tarnobrzegu, w którym woda zawierała nadmierną ilość rozpuszczonych związków nieorganicznych, pozostałe wody po usunięciu wymienionych wyżej składników mogły być używane do celów bytowo-gospodarczych. Wyniki skróconych analiz wody z poszczególnych ujęć zestawiono w tabelach 10 i 14. Na podstawie zawartości żelaza i manganu można badane ujęcie podzielić na dwie grupy. Pierwsza grupa to ujęcia w Skorogoszczy, Szydłowicach, Zieleńcu i Tarnobrzegu, w których woda zawiera bardzo duże ilości żelaza. Druga grupa to ujęcie Pruszków i Zawada, w których woda zawiera mniejsze ilości żelaza, a zawiesiny powstające ze strącania żelaza nieznacznie przekraczały dopuszczalną ilość dla procesu filtracji (25 mg/dm^3). Woda z trzech ujęć - w Skorogoszczy, Szydłowicach i Tarnobrzegu - zawierała duże ilości manganu, a w wodzie pozostałych ujęć zawartość manganu nie przekraczała 1 mg Mn/dm^3. Inną cechą różniącą poszczególne wody była ich zasadowość. W Szydłowicach i Tarnobrzegu woda wykazała dosyć dużą zasadowość powyżej 3,5 mval/dm^3, a pozostałe małą lub bardzo małą zasadowość wynoszącą 0,2 ÷ 2,0 mval/dm^3. Inne składniki wody z badanych ujęć (poza Tarnobrzegiem) kształtowały się na podobnym poziomie wartości.

Woda z omawianych ujęć była poddawana uzdatnianiu metodami konwencjonalnymi, obejmującymi napowietrzanie, korektę pH i filtrację pospieszną. Otrzymane wyniki badań [82,85,87,88,89,90] wykazały, że metody konwencjonalne nie są skuteczne; spowodowało to konieczność przprowadzenia badań nad zastosowaniem innych metod technologicznych.

Podatność poszczególnych wód na uzdatnianie metodą koagulacji kontaktowej i filtracji nie pokrywała się z przedstawionym wcześniej podziałem co ilustrują optymalne parametry procesu uzdatniania, ustalone podczas badań (tabela 15). Już pierwszy proces jednostkowy - napowietrzanie - wymagał różnej intensywności do natlenienia wody i usunięcia zapachu. Właściwością zdecydowanie wyróżniającą poszczególne wody jest rodzaj i ilość związków chemicznych, koniecznych do wytworzenia warstwy osadu zawieszonego.

Badania wykazały, że do strącenia żelaza i wytworzenia dużych kłaczków $Fe(OH)_3$ z wody ujęć Skorogoszcz, Szydłowice i Zieleniec wystarczało podwyższenie odczynu wapnem do pH = 8,2 - 8,5 [85,88,89]. Stosowane dawki wapna technicznego podczas uzdatniania wody z omawianych ujęć różniły się ponad dwukrotnie. Większa intensywność aeracji, potrzebna do usunięcia zapachu (H_2S) z wody w Zieleńcu pozwalała na zastosowanie małej dawki wapna D = 30 mg CaO/dm^3 w stosunku do wymaganej dużej ilości w Szydłowicach D = 70 mg CaO/dm^3. Alkalizacja wody napowietrzanej z ujęć w Szydłowicach, Skorogoszczy i Zieleńcu umożliwiła łatwe wpracowanie klarownika. Wytworzona warstwa osadu zawieszonego skutecznie zatrzymywała żelazo i część manganu, co ilustrują przykładowe wykresy na rys. 29 i 30. Utlenialność wody surowej z omawianych trzech ujęć była mała (po odjęciu zużycia nadmanganianu potasu na utlenienie żelaza i manganu). Mimo takiego podobieństwa składu wody optymalne prędkości przepływu wody w klarowniku, zapewniające utrzymanie osadu oraz dobre klarowanie wody, różniły się znacznie i wynosiły V_k = 0,6 ÷ 0,9 mm/s (tab. 15). Woda z ujęć: Tarnobrzeg, Pruszków i Zawada wymagała zastosowania siarczanu glinu i wapna dla wytworzenia warstwy osadu w klarowniku [81,87,90] i prowadzenia procesu uzdatniania wody. Do wpracowania klarownika stosowano różne ilości technicznego siarczanu glinu i wapna, a po wytworzeniu warstwy osadu określano niezbędne ilości wyżej wymienionych związków do skutecznego usuwania zanieczyszczeń. W pierwszym ujęciu (Tarnobrzeg) dawka 100 mg/dm^3 technicznego siarczanu glinu (D = 70 mg CaO/dm^3) uzasadniona była wysoką utlenialnością i barwą wody surowej. W pozostałych dwóch ujęciach utlenialność i barwa wody były małe i wynosiły: w Pruszkowie barwa 10 ÷ ÷ 25 mg Pt/dm^3, a utlenialność 3,6 ÷ 5,4 mg O_2/dm^3, w Zawadzie odpowiednio 3,4 ÷ 4,8 mg O_2/dm^3 i 0 ÷ 20 mg Pt/dm^3. Podczas prób wpracowania klarownika przy użyciu wapna, mimo podwyższenia odczynu do pH = 8,5 kłaczki wodorotlenku żelazowego nie powstawały. Woda ulegała tylko zmętnieniu o charakterze koloidalnym, a po wprowadzeniu siarczanu glinu (przy utrzymaniu dozowania wapna) w klarowniku powstawały duże kłaczki. Osad wytworzony za pomocą siarczanu glinu i wapna zawierał strącone związki żelaza, o czym świadczyła jego brązowa barwa. W celu uzdatnienia wody z ujęcia w Pruszkowie potrzebna dawka technicznego siarczanu wynosiła 20 mg/dm^3 (wapno: D = 50 mg CaO/dm^3) a do wody z ujęcia w Zawadzie dawka techn. siarczanu glinu wynosiła 15 mg/dm^3 (wapno D = 20 mg CaO/dm^3).

Wyniki skróconych analiz wód podziemnych uzdatnianych w układzie: koagulacja kontaktowa i filtracja

Oznaczenie	Jednostki	Woda ujmowana w:			
		Szydłowicach	Zieleńcu	Pruszkowie	Zawadzie
Temperatura	^{o}C	8 ÷ 10	8 ÷ 9	9 ÷ 10	10 ÷ 11
Zapach		z 2S ÷ z 3S	z 2S ÷ z 3S	z 2S ÷ z 3S	z 1S ÷ z 2S
Barwa	mg Pt/dm^3	5 ÷ 10	5 ÷ 10	10 ÷ 25	0 ÷ 20
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 5	0 ÷ 5	0 ÷ 5	0 ÷ 5
Odczyn	pH	6,5 ÷ 6,7	5,8 ÷ 6,2	7,0 ÷ 7,2	6,4 ÷ 6,8
Żelazo	mg Fe/dm^3	24,2 ÷ 33,3	12,7 ÷ 22,0	8,0 ÷13,0	7,6 ÷ 15,4
Mangan	mg Mn/dm^3	3,4 ÷ 5,0	0,2 ÷ 0,35	0,38 ÷ 0,70	0,3 ÷ 1,0
Kwasowość	$mval/dm^3$	1,6 ÷ 1,9	0,7 ÷ 1,0	0,8 ÷ 1,3	0,5 ÷ 1,3
Zasadowość	$mval/dm^3$	3,5 ÷ 4,2	0,2 ÷ 0,6	1,7 ÷ 2,0	1,7 ÷ 2,0
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0	0	0 ÷ 0,8	0 ÷ 0,6
Utlenialność	mg O_2/dm^3	4,6 ÷ 7,4	4,2 - 5,8	3,6 ÷ 5,4	3,4 ÷ 4,8

Tabela 15

Parametry procesów jednostkowych uzdatniania wód podziemnych w układzie: napowietrzanie, koagulacja kontaktowa i filtracja

Parametry	Jednostki	Woda ujmowana w:					
		Skorogoszczy	Szydłowicach	Zieleńcu	Tarnobrzegu	Pruszkowie	Zawadzie
Czas napowietrzania	min	3	3	4	3	3	3
Intensywność napowietrzania	m^3 $pow._{at}/m^3$ wody	3	5	7	7	4	2
Dawka wapna	mg CaO/dm^3	50	75	30	70	50	20
Dawka siarczanu glinu	m^3/dm^3 koag.tech.	0	0	0	100	20	15
Prędkość przepływu w klarowniku	mm/s	0,9	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8
Prędkość filtracji	m/h	8	10	7	5	8	7
Straty ciśnienia filtracyjnego po 12 godz.	m	1,46	0,46	0,61	0,67	0,75	0,80

Charakterystyczną cechą przy pracy klarownika na każdym z badanych ujęć była mała zawartość żelaza w wodzie odpływającej z tego urządzenia, niezależnie od stężenia żelaza w wodzie surowej i wahań składu wody (tab. 16 ÷ 21). Analizy wody odpływającej z klarownika, podczas uzdatniania przy optymalnych parametrach, wykazały zawartość żelaza od 0,2 do 3,7 mg Fe/dm^3 (dla badanych ujęć). Było to bardzo skuteczne usuwanie żelaza przed procesem filtracji. Duży efekt usuwania żelaza w klarowniku wynikał z wpływu osadu zawieszonego, jeżeli utrzymano go w postaci "złoża zupełnego". Strącany wodorotlenek żelazowy w wyniku kontaktu z wcześniej wytworzonym osadem ulegał flokulacji, powstawały duże kłaczki $Fe(OH)_3$ i były zatrzymywane w osadzie. Wykazana konieczność użycia siarczanu glinu do wytworzenia osadu, mimo korekty pH, wskazuje, że skład fizykochemiczny wody surowej wpływa na proces flokulacji $Fe(OH)_3$. Powszechnie uznaje się, że obecność związków organicznych w wodzie powoduje konieczność używania siarczanu glinu do odżelaziania i odmanganiania wody. Podczas badań siarczan glinu stosowano do uzdatniania wody z trzech ujęć. W jednym woda zawierała duże ilości związków organicznych (Tarnobrzeg), a w dwóch małe ilości. Wynika z tego, że nie tylko ilość, a głównie rodzaj związków organicznych występujących w wodzie podziemnej wpływa na możliwość strącania wodorotlenku żelazowego w postaci dużych aglomeratów. Na stopień usuwania żelaza w warstwie osadu zawieszonego wpływał odczyn wody niezależnie od tego czy używano siarczan glinu i wapno lub tylko wapno. Przykładowo w wodzie z ujęcia w Szydłowicach przy pH = 8,4 ÷ ÷ 8,6 zawartość żelaza w odpływie z klarownika wynosiła C_k = 0,5 ÷ 0,8mg Fe/dm^3, a w wodzie z ujęcia w Zawadzie przy pH = 8,3 ÷ 8,4 mimo stosowania siarczanu glinu zawartość żelaza była wyższa, C_k = 1,2 ÷ 3,7 mg Fe/dm^3. W tabelach 16 ÷ 21 przedstawiono wyniki badań przy optymalnych parametrach. Z badań nad ich ustalaniem [81,85,87,88,89,90] wynika, że obniżenie pH i ilości siarczanu glinu (w tych przypadkach, w których był niezbędny) oraz podwyższanie prędkości przepływu w klarowniku, w stosunku do wartości podanych w tab. 15, powoduje pogorszenie efektów usuwania żelaza i manganu.

Na podstawie obserwacji klarownika stwierdzono, że w wodzie odpływającej z tego urządzenia występują drobne kłaczki wodorotlenku żelazowego. Zawiesiny zawarte w wodzie surowej lub pochodzące z dodawanych substancji były prawie całkowicie zatrzymywane w warstwie osadu zawieszonego. Efekt usuwania manganu w osadzie zawieszonym był zróżnicowany w poszczególnych badanych wodach, stwierdzono całkowite usuwanie manganu w klarowniku (woda z ujęcia w Zielańcu) lub małe efekty wynoszące tylko 62,2% (woda z ujęcia w Pruszkowie).

Tabela 16

Zmiany jakości wody z ujęcia w Tarnobrzegu podczas uzdatniania w układzie: napowietrzanie, koagulacja kontaktowa i filtracja (według parametru w tabeli 15)

Oznaczenie	Jednostki	Woda surowa	Woda po procesie				
			napowietrzania	alkalizacji	klarownika	filtracji	filtracji (uaktyw.)
Temperatura	^{o}C	9 ÷ 10	9 ÷ 10	9 ÷ 10	10 ÷ 11	10 ÷ 11	10 ÷ 11
Zapach		z1S ÷ z 2S	0	-	-	0	0
Barwa	mg Pt/dm^3	80 ÷ 140	90 ÷ 160	90 ÷ 160	20 ÷ 25	20 ÷ 25	15 ÷ 20
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 10	0 ÷ 10	50 ÷ 70	5 ÷ 15	0 ÷ 2	0 ÷ 2
Odczyn	pH	6,7 ÷ 7,0	7,0 ÷ 7,2	8,5 ÷ 8,6	8,4 ÷ 8,5	8,3÷ 8,4	8,2 ÷ 8,4
Żelazo	mg Fe/dm^3	16,8 ÷ 27,0	-	-	0,2 ÷ 1,8	0 ÷ 0,2	0
Mangan	mg Mn/dm^3	1,2 ÷ 1,65	-	-	0	0,2÷ 0,75	0 ÷0,06
Kwasowość Kp	$mval/dm^3$	1,9 ÷ 2,3	1,4 ÷ 1,9	0	0	0	0÷0,1
Zasadowość Zm	$mval/dm^3$	3,9 ÷ 4,5	3,9 ÷ 4,5	4,1 ÷ 4,7	3,8 ÷ 4,5	3,7÷ 4,4	3,7 ÷ 4,4
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^2	0 ÷ 0,6	8,8 ÷ 9,6	-	-	-	-
Utlenialność	mg O_2/dm^3	15,5÷ 23,8	-	-	8,2 ÷ 9,6	6,8÷ 7,6	6,8 ÷ 7,5

Zmiany jakości wody z ujęcia w Skorogoszczy podczas uzdatniania w układzie: napowietrzanie, koagulacja kontaktowa i filtracja (według parametrów podanych w tabeli 15)

Oznaczenia	Jednostki	Woda surowa	Woda po procesie			
			napowietrzania	alkalizacji	klarowania	filtracji
Temperatura	^{o}C	9 ÷ 11	9 ÷ 11	9 ÷ 11	10 ÷ 12	10 ÷ 12
Zapach		z1S ÷ z 3S	0 ÷ z 1S	-	-	0
Barwa	mg Pt/dm^3	5 ÷ 10	5 ÷ 10	5 ÷ 10	0 ÷ 5	0
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 5	0 ÷ 5	70 ÷ 80	5 ÷ 10	0
Odczyn	pH	5,8 ÷ 6,1	6,1 ÷ 6,2	8,0 ÷ 8,7	8,4 ÷ 8,5	8,3 ÷ 8,4
Żelazo	mg Fe/dm^3	23,5 ÷45,3	-	-	1,1 ÷ 3,7	0
Mangan	mg Mn/dm^3	3,2 ÷ 4,8	-	-	0,2 ÷ 0,4	0
Kwasowość Kp	mval/dm^3	1,9 ÷ 2,1	1,7 ÷ 1,8	0	0	0 ÷ 0,05
Zasadowość Zm	mval/dm^3	0,2 ÷ 0,3	0,2 ÷ 0,3	0,5 ÷ 0,7	0,5 ÷ 0,7	0,4 ÷ 0,7
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0	7,6 ÷ 8,5	-	-	-
Utlenialność	mg O_2/dm^3	6,4 ÷ 7,0	-	-	2,6 ÷ 3,1	2,6 ÷ 3,0

Zmiany jakości wody z ujęcia w Szydłowicach podczas uzdatniania w układzie: napowietrzanie, koagulacja kontaktowa i filtracja (według parametrów w tabeli 15)

Oznaczenie	Jednostki	Woda surowa	Woda po procesie			
			napowietrzania	alkalizacji	klarowania	filtracji
Temperatura	^{o}C	8 ÷ 10	8 ÷ 10	8 ÷ 10	9 ÷ 11	10 ÷ 11
Zapach		z2S ÷ z3S	0	-	-	0
Barwa	mg Pt/dm^3	5 ÷ 10	5 ÷ 10	5 ÷ 10	0 ÷ 5	0
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 5	0 ÷ 5	50 ÷ 70	5 ÷ 10	0
Odczyn	pH	6,5 ÷ 6,7	6,7 ÷ 6,9	8,6 ÷ 8,7	8,4 ÷ 8,6	8,4 ÷ 8,5
Żelazo	mg Fe/dm^3	25,0 ÷32,8	-	-	0,50÷ 0,80	0
Mangan	mg Mn/dm^3	3,4 ÷ 5,0	-	-	0,15÷ 0,22	0 ÷ 0,07
Kwasowość Kp	$mval/dm^3$	1,6 ÷ 1,9	1,3 ÷ 1,6	0	0	0
Zasadowość Zm	$mval/dm^3$	3,5 ÷ 4,2	3,5 ÷ 4,2	3,8 ÷ 4,9	2,5 ÷ 2,8	2,5 ÷ 2,8
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0	8,2 ÷ 8,8	-	-	
Utlenialność	mg O_2/dm^3	4,6 ÷ 7,4	-	-	2,9 ÷ 3,4	2,8 ÷ 3,1

Zmiany jakości wody z ujęcia w Zieleńcu podczas uzdatniania w układzie: napowietrzanie, koagulacja kontaktowa i filtracja (według parametrów podanych w tabeli 15)

Oznaczenie	Jednostki	Woda surowa	Woda po procesie			
			napowietrzanie	alkalizacji	klarowanie	filtracji
Temperatura	^{o}C	8 ÷ 9	8 ÷ 9	8 ÷ 9	8 ÷ 9	8 ÷ 7
Zapach		z 2S÷ z3S	0	-	-	0
Barwa	mg Pt/dm^3	5 ÷ 10	5 ÷ 10	5 ÷ 10	0 ÷ 5	0
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 5	0 ÷ 5	30 ÷ 50	10 ÷ 20	0
Odczyn	pH	5,8 ÷ 6,2	6,2 ÷ 6,5	8,7 ÷ 8,8	8,5 ÷ 8,6	8,4÷ 8,5
Żelazo	mg Fe/dm^3	12,7 ÷22,0	÷	-	1,9 ÷ 3,0	0
Mangan	mg Mn/dm^3	0,2 ÷ 0,35	-	-	0	0
Kwasowość Kp	$mval/dm^3$	0,7 ÷ 1,0	0,6 ÷ 0,8	0	0	0
Zasadowość Zm	$mval/dm^3$	0,2 ÷ 0,6	0,2 ÷ 0,6		0,5 ÷ 1,0	0,5÷ 1,0
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0	8,2 ÷ 8,9	-	-	-
Utlenialność	mg O_2/dm^3	4,2 ÷ 5,8	-	-	2,9 ÷ 3,2	2,7÷ 3,0

Tabela 20

Zmiany jakości wody z ujęcia w Pruszkowie podczes uzdatniania w układzie: napowietrzanie, koagulacja kontaktowa i filtracja (według parametrów podanych w tabeli 15)

Oznaczenia	Jednostki	Woda surowa	Woda po procesie			
			napowietrzania	alkalizacji	klarowania	filtracji
Temperatura	^{o}C	9 ÷ 10	9 ÷ 10	9 ÷ 10	10 ÷ 11	10 ÷ 11
Zapach		z2S ÷ z3S	0 ÷ z1S	-	-	0
Barwa	mg Pt/dm^3	10 ÷ 25	10 ÷ 25	10 ÷ 25	5 ÷ 10	0 ÷ 5
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 5	0 ÷ 5	60 ÷ 80	5 ÷ 15	0
Odczyn	pH	7,0 ÷ 7,2	7,5 ÷ 7,6	8,6 ÷ 8,6	8,3 ÷ 8,4	8,2 ÷ 8,4
Żelazo	mg Fe/dm^3	9,6 ÷13,0	-	-	0,6 ÷ 2,5	0 ÷ 0,18
Mangan	mg Mn/dm^3	0,38÷ 0,55	-	-	0,16÷ 0,21	0,03÷ 0,08
Kwasowość Kp	$mval/dm^3$	0,8 ÷ 1,3	0,5 ÷ 0,7	0	0	0 ÷ 0,05
Zasadowość Zm	$mval/dm^3$	1,7 ÷ 2,0	1,7 ÷ 2,0	1,8 ÷ 2,1	1,4 ÷ 1,6	1,4 ÷ 1,6
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0	7,8 ÷ 8,8	-	-	-
Utlenialność		3,6 - 5,4	-	-	2,8 ÷ 3,4	2,4 ÷ 3,2

Zmiany jakości wody z ujęcia w Zawadzie podczas uzdatniania w układzie: napowietrzanie, koagulacja kontaktowa i filtracja (według parametrów podanych w tabeli 15)

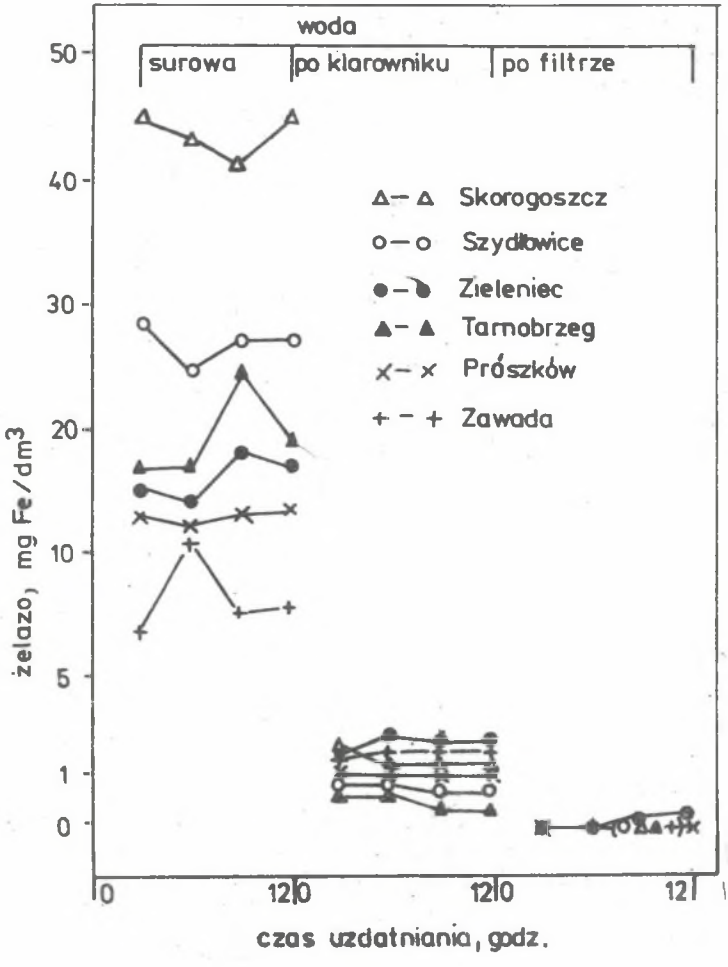
Oznaczenie	Jednostki	Woda surowa	Woda po procesie				
			napowietrzania	alkalizacji	klarowania	filtracji	filtracji (uaktywn.)
Temperatura	^{o}C	10 ÷ 11	10 ÷ 11	10 ÷ 11	10 ÷ 11	10 ÷ 11	10 ÷ 11
Zapach		z1S ÷z2S	0	-	-	0	0
Barwa	mg Pt/dm^3	0 ÷ 20	0 ÷ 20	0 ÷ 20	0 ÷ 5	0 ÷ 5	0 ÷ 5
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 5	0 ÷ 5	30 ÷ 50	10 ÷ 20	0	0
Odczyn	pH	6,4 ÷ 6,8	6,7 ÷ 7,1	8,4 ÷ 8,5	8,3 ÷ 8,4	8,2 ÷ 8,3	8,2 ÷ 8,3
Żelazo	mg Fe/dm^3	7,6 ÷15,4	-	-	1,2 ÷ 3,7	0 ÷ 0,38	0
Mangan	mg Mn/dm^3	0,3 ÷ 1,0	-	-	0,17÷0,32	0,15÷0,19	0 ÷0,08
Kwasowość Kp	$mval/dm^3$	0,5 ÷ 1,3	0,4 ÷ 0,9	0	0	0 ÷ 0,1	0 ÷ 0,1
Zasadowość Zm	$mval/dm^3$	1,7 ÷ 2,0	1,7 ÷ 2,0	2,1 ÷ 2,3	2,1 ÷ 2,3	2,1÷2,3	2,1 ÷ 2,3
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0 ÷ 0,6	8,2 ÷ 8,8	-	-	-	-
Utlenialność	mg O_2/dm^3	3,4 ÷ 4,8	-	-	2,9 ÷ 3,6	2,8÷ 3,2	2,8 ÷ 3,1

Zawartość manganu w odpływie z klarownika nie zależała w istotnym stopniu od jego stężenia w wodzie surowej (przy wysokim pH = 8,3 ÷ 8,6 w odpływie). Wykazane stężenia manganu w wodzie po procesie klarowania wynosiły 0 ÷ 0,75 mg Mn/dm^3 przy zawartościach w wodzie surowej 0,2 ÷ 5,0mg Mn/dm^3 (tab. 16-21). Zmiany stężenia manganu podczas eksploatacji układu badawczego ilustrują przykładowe wykresy przedstawione na rys. 29. Obniżanie pH wody w klarowniku powodowało wzrost ilości manganu w odpływie [81,85,87,88,89,90], dlatego optymalny odczyn do usuwania manganu w warstwie osadu zawieszonego jest wyąski (tab. 15). Analiza wyników badań wykazuje, że podczas uzdatniania wody z ujęcia w Szydłowicach (tab. 18), Tarnobrzegu (tab. 16) i Pruszkowie (tab. 20) stosowane dawki wapna dla podwyższenia pH powodują częściową dekarbonizację wody, co przejawiało się zmniejszaniem zasadowości Zm w wodzie po klarowniku (w stosunku do Zm wody surowej). Można przypuszczać, że w tych przypadkach mangan był nie tylko sorbowany przez osad zawieszony w klarowniku, lecz był również współstrącany z twardością węglanową wody.

Żelazo pozostałe w wodzie odpływającej z klarownika było wystarczająco usuwane podczas filtracji pospiesznej (w stosunku do wymagań dla wody przeznaczonej do picia). Mangan również był usuwany do wartości dopuszczalnych podczas jednostopniowej filtracji, jednak dla wody z ujęcia w Tarnobrzegu i Zawadzie filtracja przez złoże piaskowe nieuaktywnione nie zapwwniała stężenia manganu poniżej 0,1 mg Mn/dm^3 (tab. 16,21). Dla wody z tych ujęć do usuwania manganu oraz żelaza konieczne było zastosowanie złóż piaskowych uaktywnionych. Do wypełnienia filtrów modelowych użyto piasków uaktywnionych pochodzących z filtrów pospiesznych eksploatowanych stacji wodociągowych (oddzielnie w Tarnobrzegu i Zawadzie). Efekty usuwania żelaza i manganu w układzie badawczym ilustrują przykładowe wykresy na rys. 29 i 30.

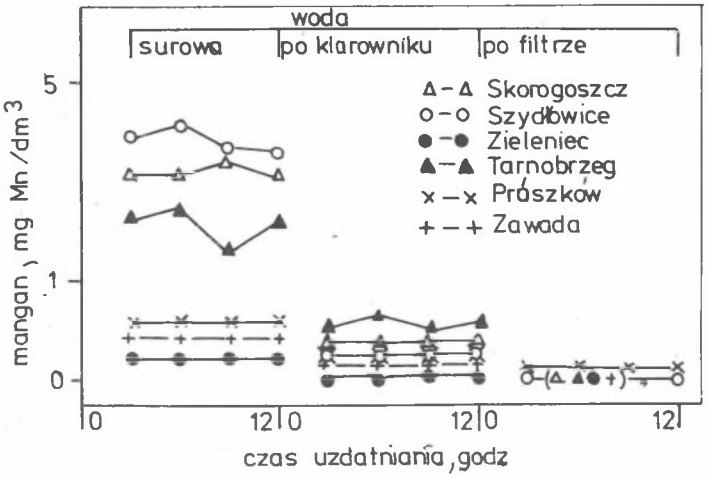
Przedstawione wyniki badań uwidoczniły bardzo duży (pozytywny) wpływ osadu zawieszonego wodorotlenku żelazowego w procesie usuwania nie tylko dużych ilości żelaza i manganu z wód podziemnych. Stabilne działanie klarownika umożliwiło praktycznie całkowite usuwanie żelaza i wystarczające usuwnięcie manganu w czasie jednostopniowej filtracji.

Badania procesu filtracji wody uzdatnionej w klarowniku wykazały, że straty ciśnienia filtracyjnego po 12-godzinnej filtracji są bardzo niskie (0,46 ÷ 1,46 m). Zatrzymywane zanieczyszczenia były łatwo wypłukiwane z filtrów. Zwykle wystarczało 7 ÷ 10 minutowe płukanie wodą z intensywnością 12 ÷ 16 dm^3/m^2·s.



Rys. 29. Wpływ procesów jednostkowych na usuwanie żelaza z wody podziemnej w układzie z koagulacją kontaktową

Fig. 29. Influence of unitary processes on iron removal from ground water by contact coagulation method



Rys. 30. Wpływ procesów jednostkowych na usuwanie manganu z wody podziemnej w układzie z koagulacją kontaktową

Fig. 30. Influence of unitary processes on manganese removal from ground water by contact coagulation method

3.5.3. W n i o s k i

1. Badania w skali ułamkowo-technicznej, podczas których używano naturalne wody podziemne, wykazały wysoką skuteczność usuwania dużych ilości żelaza i manganu w warstwie osadu zawieszonego w klarowniku.

2. W klarowniku zawierającym osad zawieszony również skutecznie usuwano mniejsze ilości żelaza i manganu (w stosunku do dużych ilości Fe i Mn) z wód podziemnych "trudnych" do uzdatniania metodami konwencjonalnymi.

3. Stosowanie optymalnych parametrów technologicznych pracy klarownika pozwala na całkowite usunięcie resztkowych ilości żelaza i manganu ze sklarowanej wody podczas jednostopniowej filtracji pospiesznej.

4. W wodach podziemnych "łatwych" do uzdatniania do strącania żelaza i wytworzenia warstwy osadu zawieszonego wystarczała alkalizacja wody (po napowietrzaniu) wapnem do pH = 8,25 ÷ 8,5.

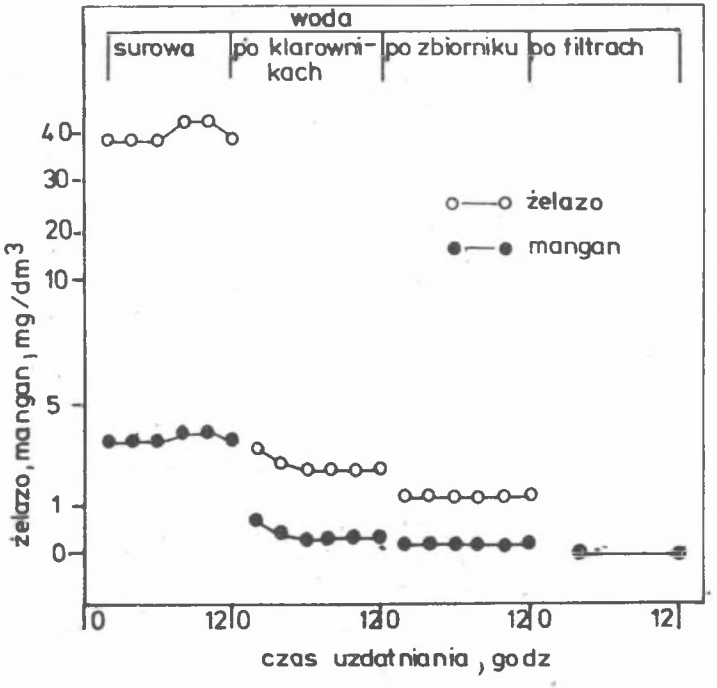
5. Skutecznym związkiem wspomagającym wytworzenie i utrzymanie osadu zawieszonego w klarowniku w przypadku oczyszczania "mało podatnych na uzdatnianie" wód podziemnych był siarczan glinu.

6. Badania potwierdziły konieczność indywidualnego określenia parametrów technologicznych procesu usuwania dużych ilości żelaza oraz manganu z wód podziemnych w układzie obejmującym napowietrzanie, koagulację kontaktową i filtrację. Badania technologiczne są również konieczne dla wód o mniejszych niż duże ilościach żelaza i manganu.

3.6. Badania w stacji wodociągowej stosującej koagulację kontaktową w klarownikach i filtrację do uzdatniania wody podziemnej

Na podstawie wyników badań w skali ułamkowo-technicznej opracowano wytyczne technologiczne do zaprojektowania układu technologicznego obejmującego napowietrzanie, koagulację kontaktową, filtrację i urządzeń w celu uzdatniania wody. Na ich podstawie zaprojektowano i wybudowano stację wodociągową. Efekty technologiczne wdrożenia koagulacji kontaktowej do usuwania dużych ilości żelaza i manganu można przedstawić na podstawie wyników uzdatniania z eksploatowanej stacji (tab. 22). Układ technologiczny stacji do koagulacji kontaktowej w klarownikach odpowiada schematowi ustalonemu w czasie badań. Dalsza część procesu uzdatniania (według badań) miała polegać na filtracji wody odpływającej z klarowników, natomiast w układzie technicznym wprowadzono między klarowniki i filtry zbiornik pośredni o czasie zatrzymania 2 godz. Woda ze zbiornika pośredniego jest filtrowana na filtrach ciśnieniowych. Pompy podające wodę na filtry ciśnieniowe sterowane są rozbiorem wody w sieci wodociągowej. Jest to rozwiązanie techniczne mogące utrudniać proces filtracji. Analizy kontrolne, wykonywane podczas rozruchu tej stacji, wykazały, że zaprojektowany zbiornik do napowietrzania i zastosowane dmuchawy zapewniają natlenienie wody do około 8 mg O_2/dm^3, siarkowodór jest usuwany, a zawartość dwutlenku węgla obniża się w czasie aeracji średnio o 20 mg CO_2/dm^3. Klarowniki techniczne wpracowywano przez 24 godziny, stosując dawkę wapna technicznego wynoszącą 100 mg/dm^3. Dodawane wapno podwyższało odczyn wody pH = = 8,2 ÷ 8,3, co umożliwiło strącanie wodortlenku żelazowego i wytworzenie warstwy osadu zawieszonego. W klarownikach żelazo usuwano z ilości 35,6 ÷ ÷ 40,8 mg Fe/dm^3 do 3,6 mg Fe/dm^3, a mangan usuwano z zawartości 3,6 ÷ ÷ 4,2 mg Mn/dm^3 do około 0,6 mg Mn/dm^3. Podczas przetrzymywania wody w zbiorniku pośrednim występowało dalsze obniżanie zawartości żelaza średnio o 1,5 mg Fe/dm^3, a manganu o 0,1 mg Mn/dm^3. Filtry pospieszne przy prędkości filtracji V_f = 7,1 m/h o uziarnieniu złoża filtracyjnego d_{10} = 0,55. d_{60} = 1,00, W_r = 1,75 usuwały całkowicie resztkowe ilości żelaza z wody pobieranej ze zbiornika pośredniego. W wodzie przefiltrowanej występował mangan w ilościach nieco większych od 0,1 mg/dm^3. Po podwyższeniu dawki wapna technicznego do 110 mg/dm^3 (D = 55 mg CaO/dm^3) stwierdzono wzrost odczynu wody odpływającej z klarowników do zakresu pH = 8,4 ÷ 8,5. Zapewniło to całkowite usuwanie żelaza i manganu na filtrach pospiesznych. Utrzymywanie ustalonych w czasie rozruchu warunków technologicznych (głównie wydajności dmuchawy i dawki wapna) oraz prawidłowe okresowe usuwanie nadmiaru osadu z klarowników zapewnia produkcję czystej wody przy zaprojektowanej wydajności stacji. Dłuższa obserwacja pracy klarowników wykazała jednak, że występują zaburzenia w strefie klarowania. Przyczyną był zastosowany układ sterowania, powodujący wyłączanie

całej stacji na okres małego rozbioru wody, przeważnie w nocy. W czasie przerwy pracy stacji warstwa osadu zawieszonego w klarownikach zagęszczała się. Po uruchomieniu stacji na początku wypływała z klarownika czysta woda nadosadowa. Później, przez okres ok. 1,5 godziny, zaczęła wzrastać zawartość żelaza i manganu (Fe do 4,0 mg/dm^3, Mn do 0,8 mg/dm^3). Podwyższenie warstwy osadu zawieszonego do krawędzi przelewowej zagęszczacza (ok. 2 m) stabilizowało działanie klarownika. Zawartość żelaza w wodzie odpływającej z klarowników wynosiła 2,2 ÷ 3,6 mg Fe/dm^3, a manganu 0,2 ÷ ÷ 0,6 mg Mn/dm^3. Tak wysoki stopień usuwania żelaza i manganu utrzymywał się przy prędkości przepływu wody w klarownikach wynoszącej 0,85 mm/s. Krótkotrwałe zwiększanie stężenia żelaza i manganu w wodzie odpływającej z klarowników, po uruchomieniu stacji, uśredniane było w zbiorniku pośrednim. Poza tym przypadkiem zaburzeń procesu uzdatniania wynikającym z wyłączania stacji, klarowniki techniczne skutecznie zatrzymywały żelazo i mangan w czasie dwunastogodzinnej (nieprzerwanej) pracy stacji, co przedstawiają wykresy na rys. 31.



Rys. 31. Wpływ procesów jednostkowych na usuwanie żelaza i manganu z wody podziemnej w układzie z koagulacją kontaktową w stacji wodociągowej

Fig. 31. Influence of unitary processes on iron and manganese removal from ground water by coagulation method in water works

Tabela 22

Zmiany jakości wody z ujęcia w Skorogoszczy podczas uzdatniania w stacji wodociągowej w układzie technologicznym: napowietrzanie, koagulacja kontaktowa i filtracja

Oznaczenie	Jednostki	Woda surowa	Woda po procesie				
			napowietrzania	alkalizacji	klarowania	sedymentacji	filtracji
Temperatura	^{o}C	9 ÷ 10	9 ÷ 10	9 ÷ 10	9 ÷ 10	9 ÷ 10	9 ÷ 10
Zapach		z1S÷z3S	0	-	-	-	0
Barwa	mg Pt/dm^3	5 ÷ 10	5 ÷ 10	-	0 ÷ 5	0 ÷ 5	0
Mętność	mg/dm^3	0 ÷ 5	0 ÷ 5	50 ÷ 70	5 ÷ 10	0 ÷ 5	0
Odczyn	pH	5,8÷ 6,0	6,1 ÷ 6,3	8,6 ÷ 8,8	8,4 ÷ 8,5	8,4÷8,5	8,3÷8,4
Żelazo	mg Fe/dm^3	28,5÷44,6	-	-	2,2 ÷ 3,6	1,8÷2,3	0
Mangan	mg Mn/dm^3	3,2 ÷ 4,1	-	-	0,2 ÷ 0,6	0,2÷0,5	0
Kwasowość Kp	$mval/dm^3$	1,9 ÷ 2,1	1,4 ÷ 1,6	0	0	0	0
Zasadowość Zm	$mval/dm^3$	0,2 ÷ 0,2	0,2 ÷ 0,3	0,6 ÷ 0,8	0,6 ÷ 0,8	-	0,6÷0,8
Tlen rozpuszczony	mg O_2/dm^3	0	7,8 ÷ 8,4	-	-	-	-
Utlenialność	mg O_2/dm^3	6,2 ÷ 6,8	-	-	2,4 ÷ 3,1	-	2,2÷2,8

Praca klarowników jest na tyle stabilna, że stacja jest eksploatowana bez stałej (pełnej) kontroli analitycznej poza ustalaniem dawki dla nowych partii wapna technicznego. Bieżąca kontrola działania klarowników sprowadza się do obserwacji poziomu osadu i mętności wody odpływającej z tych urządzeń. Wyłączanie stacji, praktycznie w każdą noc, uniemożliwia określenie długości cykli filtracyjnych. Płukanie filtrów przeprowadza się raz na dobę (w czasie rannej zmiany). wyniki uzdatniania otrzymane podczas badań w skali ułamkowo-technicznej (tab. 17) oraz w czasie eksploatacji stacji wodociągowej (tab. 22) są zbliżone. Mimo zmiany układu technologicznego w stacji wodociągowej (w stosunku do układu podczas badań), polegającej na wprowadzeniu zbiornika pośredniego, w warunkach technicznych otrzymano potwierdzenie wysokiej skuteczności usuwania dużych ilości żelaza i manganu metodą koagulacji kontaktowej (po napowietrzaniu i alkalizacji) i jednostopniowej filtracji. Można z tego również wnioskować, że wykonanie badań w skali ułamkowo-technicznej (z zastosowaniem prezentowanych wielkości modeli) pozwala bezpośrednio przenosić wyniki do projektowania procesu i wielkości urządzeń dla skali technicznej.

3.6.1. P o d s u m o w a n i e

Wyniki badań w stacji wodociągowej uzdatniającej wodę podziemną zawierającą duże ilości żelaza i manganu wykazały, że układ technologiczny obejmujący napowietrzanie, korektę pH wapnem, koagulację kontaktową w klarownikach i filtrację pospieszną zapewnia skuteczne usuwanie żelaza i manganu. Otrzymane dobre efekty uzdatniania wody w warunkach technicznych wykazały możliwość bezpośredniego (bez stosowania współczynników) przenoszenia wyników badań do projektowania urządzeń do uzdatniania wody, jeżeli badania były wykonywane w skali ułamkowo-technicznej i używano wodę surową bezpośrednio z ujęcia.

4. OCENA PRZYDATNOŚCI PRZEBADANYCH METOD TECHNOLOGICZNYCH DO USUWANIA DUŻYCH ILOŚCI ŻELAZA I MANGANU Z WÓD PODZIEMNYCH

Porównanie efektywności usuwania dużych ilości żelaza i manganu oparto na podstawowych aspektach technologicznych charakteryzujęcych poszczególne metody. Do oceny przyjęto następujące aspekty: skuteczność uzdatniania, ilość i wielkość niezbędnych urządzeń w poszczególnym układzie technologicznym oraz zużycie wody na cele własne stacji wodociągowej. Informacje dotyczące tych zagadnień stanowią zazwyczaj wyjściowe dane do pogłębionych analiz nad efektywnością procesu uzdatniania wody. Oceniając różne technologie odżelaziania i odmanganiania wody, należy uwzględnić rodzaj i ilość potrzebnych związków chemicznych. Proces filtracji kontaktowej stanowić powinien pełną technologię uzdatniania, oprócz dezynfekcji. Metoda ta nie zapewniła równoczesnego usuwania dużych ilości żelaza i manganu w założonym zakresie odczynu. Podczas uzdatniania roztworu modelowego na filtrze kontaktowym żelazo usuwano całkowicie, mangan pozostawał jednak w ilościach większych od dopuszczalnych. Stwierdzono, że dopiero po zwiększeniu odczynu wody przed filtrem do pH = 9,2 (w wodzie odpływającej z filtra pH = 8,7) możliwe jest równoczesne odżelazianie i odmanganianie. Utrzymywanie takich warunków związane jest z dużymi dawkami substancji do alkalizacji i koniecznością rozszerzenia układu technologicznego o proces rekarbonizacji w celu obniżenia pH wody uzdatnionej. Praktyczne zastosowanie takiego układu w małych (zwykle) stacjach uzdatniania nie wydają się realne. Można by przyjąć inny układ technologiczny polegający na dwustopniowej filtracji. Na filtrze kontaktowym woda byłaby odżelaziana, a na uaktywnionym filtrze pospiesznym odmanganiana. Mankamentem takiego układu będzie zużywanie dużych ilości wody do płukania dwóch układów filtrów, szczególnie kontaktowych. Konsekwencją zastosowanie dwustopniowej filtracji będzie duża ilość wód popłucznych i nieracjonalne wykorzystanie ograniczonych zasobów wód podziemnych. Ponadto sygnalizowane były trudności eksploatacyjne filtrów kontaktowych podczas uzdatniania wody nawet o małej zawartości żelaza i manganu. Polegały one na szybkim zarastaniu drenażu filtrów związkami żelaza i manganu, co pogarszało efekty uzdatniania, skracało czas trwania cyklu filtracyjnego i uniemożliwiało prawidłowe płukanie filtrów [55].

Przedstawione informacje wskazują, że nie ma uzasadnienia w celu stosowania filtracji kontaktowej do równoczesnego usuwania dużych ilości żelaza i manganu. Proces koagulacji objętościowej i kontaktowej umożliwiał

skuteczne usuwanie omawianych zanieczyszczeń przy korygowanym, ale dopuszczalnym odczynie wody do celów bytowo-gospodarczych. Badania z zastosowaniem koagulacji kontaktowej i konwencjonalnej do oczyszczania wody z dwóch ujęć pozwalają na porównanie ich efektywności dla takiej samej wody. Woda o niskiej zawartości związków organicznych oraz bardzo dużej ilości żelaza i manganu (ujęcie Skorogoszcz) wymagała zastosowania następujących schematów technologicznych:

a) koagulacja konwencjonalna:
   - napowietrzanie (t_n = 3 min, I_n = 3 m^3 pow./m^3 wody)
   - alkalizacja (D = 50 mg CaO/dm^3, t_m = 20 s)
   - flokulacja (t_f = 15 min)
   - sedymentacja (V_o = 0,6 mm/s)
   - filtracja I^o (V_f = 8 m/h)
   - filtracja II^o (V_f = 8 m/h),

b) koagulacja kontaktowa:
   - napowietrzanie (t_n = 3 min, I_n = 3 m^3 pow./m^3 wody)
   - alkalizacja (D = 50 mg CaO/dm^3, t_m = 6 s)
   - klarowanie (V_k = 0,9 mm/s)
   - filtracja (V_f = 8 m/h).

Woda o dużej zawartości żelaza, manganu, związków organicznych wymagała zastosowania następujących schematów technologicznych do jej uzdatniania:

a) koagulacja konwencjonalna:
   - napowietrzanie (t_n = 3 min, I_n = 7 m^3 pow./m^3 wody)
   - dozowanie koagulantu i nadmanganianu potasu (D = 100 mg techn.koag./dm^3, D = 2 mg $KMnO_4$/dm^3, t_m = 40 s)
   - flokulacja (t_f = 25 min)
   - alkalizacja (D = 120 mg CaO/dm^3)
   - sedymentacja (V_o = 0,28 mm/s)
   - filtracja I^o (V_f = 5 m/h)
   - filtracja II^o (V_f = 5 m/h),

b) koagulacja kontaktowa:
   - napowietrzanie (t_n = 3 min, I_n = 7 m^3 pow./m^3 wody)
   - dozowanie koagulantu (D = 100 koag.techn./dm^3, t_m = 9 s)
   - alkalizacja (D = 70 mg CaO/dm^3, t_m = 9 s)
   - klarowanie (V_k = 0,7 mm/s)
   - filtracja (V_f = 5 m/h).

Do uzdatniania wody z ujęcia w Skorogoszczy metodą koagulacji konwencjonalnej potrzebnych było sześć operacji technologicznych, a w metodzie koagulacji kontaktowej nie była potrzebna komora flokulacji i filtracja II^o. Istotna różnica występuje nie tylko w ilości, ale również w wielkości urządzeń do sedymentacji. W osadniku pionowym prędkość wznoszenia była o 33% mniejsza od prędkości wznoszenia w klarowniku. Oznacza to, że potrzebna powierzchnia osadników musi być o 33% większa niż klarowników dla

takiej samej wydajności stacji. Jeszcze większe różnice technologiczne na korzyść koagulacji kontaktowej wystąpiły podczas uzdatniania wody zawierającej równocześnie duże ilości żelaza, manganu, związków organicznych i dużą barwę (ujęcie Tarnobrzeg). Dla tej wody różnica ilości urządzeń do uzdatniania pomiędzy metodą koagulacji konwencjonalnej i kontaktowej była taka sama jak dla wody w Skorogoszczy. Wymagana powierzchnia osadników była natomiast większa aż o 60% od potrzebnej powierzchni klarowników. Podczas uzdatniania wody w Tarnobrzegu dawka wapna dla układu z koagulacją objętościową była większa o ok. 40% niż dla układu z koagulacją kontaktową (tab. 11 i 15). Podczas uzdatniania metodą koagulacji konwencjonalnej konieczne było stosowanie nadmanganianu potasu w ilości 2mg/dm^3.

Wysoka efektywność usuwania dużych ilości żelaza i manganu metodą koagulacji kontaktowej wynika z kontaktu wody z warstwą osadu zawieszonego. Dwumetrowa warstwa osadu zawieszonego w klarowniku zapewniała czas kontaktu uzdatnianej wody ze strącanym wodorotlenkiem żelazowym od 37 do 55 minut (przy ustalonych optymalnych prędkościach przepływu wody w klarowniku). Osad zawieszony zapewniał również duży efekt usuwania żelaza i manganu z wód o mniejszej zawartości Fe i Mn, których nie można było uzdatnić metodami konwencjonalnymi. Utrzymywanie w klarowniku osadu zawieszonego umożliwiało proces sorpcji manganu nad wodorotlenku żelazowym lub na osadzie składającym się z wodorotlenku żelazowego i glinowego jeżeli do uzdatniania stosowano siarczan glinu. Efekty sorpcji manganu podczas uzdatniania wody z sześciu ujęć wynosiły od 62,2% do 100% (tab.23).

Tabela 23

Wyniki usuwania żelaza i manganu na wodorotlenku żelazowym w klarowniku

Ujęcie wody	Żelazo, mg Fe/dm^3 woda		Usuw.	Mangan, mg Mn/dm^3 woda		Usuw.
	surowa	uzdatn.	%	surowa	uzdatn.	%
Skorogoszcz	34,4	2,4	93,0	4	0,30	92,5
Szydłowice	28,9	0,65	97,7	4,2	0,18	95,7
Zieleniec	17,3	2,45	85,9	0,27	0,0	100
Tarnobrzeg	21,9	1,0	95,4	1,42	0,47	66,5
Pruszków	11,3	1,55	86,3	0,46	0,18	62,2
Zawada	11,5	2,45	78,7	0,65	0,24	63,1

Niezależnie od jakości oczyszczanej wody, podczas stosowania koagulacji konwencjonalnej zużywać się będzie większe ilości wody uzdatnionej na cele własne stacji niż dla koagulacji kontaktowej. W pierwszej metodzie potrzebna jest dwustopniowa filtracja, w drugiej tylko jednostopniowa

(dla wody z dwóch ujęć konieczne było zastosowanie w filtrze I^{o} złoża uaktywnionego). W związku z tym ilość wody do płukania filtrów będzie odpowiednio większa w metodzie koagulacji konwencjonalnej. Wysokie efekty zatrzymywania żelaza i manganu w warstwie osadu zawieszonego wpływają na zmniejszenie ładunku tych zanieczyszczeń w wodach popłucznych w stosunku do ilości zanieczyszczeń w wodach popłucznych przy drugiej metodzie - koagulacji konwencjonalnej. Zastosowanie koagulacji kontaktowej zmniejszy ogólną objętość wód odpadowych zawierających wodorotlenek żelazowy w stosunku do innych metod, ponieważ z zagęszczacza osadu (z klarownika) odprowadza się wodę o dużym stężeniu zawiesiny.

Z przedstawionego porównanie trzech metod technologicznych (stosowanych podczas badań) jednoznacznie wynika, że optymalną metodą uzdatniania wody podziemnej, zawierającej równocześnie duże ilości żelaza i manganu, jest koagulacja kontaktowa w klarownikach i jednostopniowa filtracja pospieszna.

5. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Wodorotlenek żelazowy wykazuje właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów manganu i jest istotnym czynnikiem technologicznym podczas usuwania dużych ilości żelaza i manganu z wód podziemnych.

2. Z przebadanych trzech układów uzdatniania: filtracja kontaktowa, koagulacja konwencjonalna, koagulacja kontaktowa w klarowniku, optymalnym układem do usuwania dużych ilości żelaza i manganu jest koagulacja kontaktowa i jednostopniowa filtracja pospieszna.

3. Uzdatnianie tym sposobem umożliwiają sorpcyjne właściwości wodorotlenku żelazowego (strącanego z żelaza zawartego w wodzie) w stosunku do jonów manganu oraz skuteczne zatrzymywanie żelaza w warstwie zawieszonego osadu.

4. Układ technologiczny do odżelaziania i odmanganiania wody z koagulacją kontaktową, oprócz klarownika i filtra, musi zawierać urządzenie do napowietrzania.

5. W celu wytworzenia zawieszonego osadu w klarowniku i uzdatniania wody potrzebne jest stosowanie wapna, ewentualnie wodorotlenku sodu i podwyższanie odczynu wody do pH = 8,15 ÷ 8,5. Wysokość warstwy osadu w postaci złoża zupełnego powinna wynosić H = 1,5 ÷ 2,0 m.

6. W układzie technologicznym z koagulacją kontaktową można skutecznie uzdatniać wodę zawierającą duże ilości żelaza i manganu oraz wodę zawierającą mniejsze ilości Fe i Mn, dla której metody konwencjonalne odżelaziania i odmanganiania nie są skuteczne.

7. Do uzdatniania wody w układzie z koagulacją kontaktową, w której strącany $Fe(OH)_3$ nie ulega flokulacji, można stosować siarczan glinu i wapno. Dodawanie do wody (przed klarownikiem) siarczanu glinu umożliwia wytworzenie osadu zawieszonego i skuteczne uzdatnienie wody.

8. Parametry technologiczne procesu uzdatniania winny być określane w skali ułamkowo-technicznej dla wody z każdego ujęcia wód podziemnych.

9. Używanie w skali ułamkowo-technicznej świeżej wody z badanego ujęcia pozwala na bezpośrednie stosowanie ustalonych w tych warunkach parametrów technologicznych do projektowania procesu i urządzeń uzdatniających.

10. Wyniki uzdatniania wody w stacji wodociągowej stosującej napowietrzanie, alkalizację wapnem, klarowniki z zawieszonym osadem i filtrację potwierdziły właściwe efekty uzdatniania wód zawierających duże ilości żelaza i manganu uzyskane w skali ułamkowo-technicznej.

11. Napowietrzanie wody, alkalizacja i stosowanie klarowników z warstwą zawieszonego osadu oraz jednostopniowa filtracja pospieszna jest prostym w eksploatacji sposobem uzdatniania wód podziemnych zawierających równocześnie duże ilości żelaza i manganu.

LITERATURA

[1] Ass G.J.: Wybor sposoba obezżelieziwanija wody po wieliczinie okislitielno wostanowitilnego potiencjała. Wodosnabżenije i Sanitarnaja Tiechnika, 10.1969.

[2] Bell G.R.: Removal of Soluble Iron by Filtration JAWWA, 4, 1965.

[3] Bieniewski J.: Wpływ drenowania górotworu na warunki wodne w otoczeniu kopalni odkrywkowej. Mat. konf. Środowisko wobec zmian stosunków wodnych wywołanych działalnością górniczą, SITG, Karpacz 1982.

[4] Böhler E.: Kombinierte Flockungs - und Rohrabsetzbeckenbeitrag zur Weiterentwicklung physiko-chemischer Wasserbehandlungsverfahren. Mat.konf. Nove poznatky vodohospodarskeho vyskumu a ich prionos pre prax., Bratislava 1976.

[5] Błaszyk T., Górski J.: Dokumentowanie i prognozowanie zmian jakości wody na ujęciach zagrożonych przeobrażeniami środowisk hydrogeochemicznych. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1979.

[6] Błaszyk T., Górski J.: Zmiany jakości wód podziemnych w warunkach intensywnej eksploatacji. Wyd. Akcydensowe, Warszawa 1978.

[7] Błaszyk T., Pawuła A.: Problem zaopatrzenia w wodę podziemną miast na obszarze zlewni Wisły. Mat. IGK z. 51, Warszawa 1975.

[8] Błażejewski M., Raczyk-Stanisławiak M.: Odmanganianie wody w przypadku podwyższonej zawartości soli amonowych. Człowiek i Środowisko, 3, Warszawa 1979.

[9] Broniewska K.: Właściwości sorpcyjne osadu wodorotlenku glinu powstającego przy uzdatnianiu wody. Zeszyt Naukowy Polit. Krak. Nr 8, Budownictwo Wodne i Inż. Sanitarna, Kraków 1976.

[10] Byczyński H., Rafajczak T., Theuss T.: Opracowanie informacji o ilości i jakości zasobów wód podziemnych w kraju ze stanem na koniec 1975 r. Archiwum IKS - maszynopis, Poznań 1976.

[11] Chojnacki A.: Stosowanie nadmanganianu potasu w technice odżelaziania i odmanganiania wody. Gospodarka Wodna, 5, 1969.

[12] Chojnacki A.: Technologia wody i ścieków. PAN, Warszawa 1972.

[13] Cwiertniewski Cz.: Program ochrony wód wgłębnych. Mat. konf. Rola i miejsce wód i racjonalnego wykorzystania zasobów wodnych w kształtowaniu środowiska. SITWM. Warszawa 1974.

[14] Engelbracht R.S., O'Connor J.T., Gosh M.G.: Iron Removal by Aeration and Filtration. Water and Sewage Works, 4, 1967.

[15] Ewertowska W., Ewertowski F.: Możliwości praktycznego stosowania metody adsorpcyjnego odżelaziania wody wgłębnej, GWiTS, 4, 1969.

[16] Ewertowska W., Ewertowski F.: Możliwości praktycznego stosowania metody adsorpcyjnego odżelaziania wody wgłębnej. GWiTS, 5, 1969.

[17] Ewertowska W.: Odżelazianie wody wgłębnej bez wytrącania osadu wodorotlenku żelazowego. GWiTS, 4, 1961.

[18] Goswami S.R.: Iron removal in municipal treatment plants. Water and Sewage Works. 10, 1973.

[19] Górski J.: Kształtowanie się jakości wód podziemnych utworów czwartorzędowych w warunkach naturalnych oraz wymuszonych eksploatacją. IKS, Warszawa 1981.

[20] Griffin A.E.: Significance and Removal of Manganese in Water Supplies Supplies. JAWWA, 51, 1960.

[21] Grochulska-Segal E., Sozański M.: Technologiczne badania nad zwiększeniem wydajności istniejących zakładów uzdatniania wód podziemnych. Mat. konf. Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi. PZiTS, Poznań 1986.

[22] Grochulska-Segal M., Sozański M.: Wybrane zagadnienia z technologii odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych. Ochrona środowiska, 434, Wrocław 1984.

[23] Hansel B.: Uaktywnienia złoża filtracyjnego do celów odżelaziania i odmanganiania wody. Problemy Projektowe, 2, 1968.

[24] Hem J.D.: Stability Field Diagrams as Aids in Iron Chemistry Studies. JAWWA, 2, 1961.

[25] Hermanowicz W.: Chemia Sanitarna. Arkady, Warszawa 1984.

[26] Ilimidim A.: Oczistka podziemnych wod ot wysokokoncentrirowannych ustaoiliwych form zielieza na ustanowku zawodskogo izgotowlenija. Aftorieferat disiertacji. MISI, Moskwa 1977.

[27] Ingols A.S., Wilroy R.D.: Mechanizm of Manganese Solution in Lake Water. JAWWA, 55, 1963.

[28] Kozanowskij A.M.: Wlijanie koaguliacji kołłoidnych gidrokisiej aliuminja i zielieza na izmienije dostupnosti ich powierchnosti. Kołłoid. 4, 1951.

[29] Kempa E.: Badania nad możliwością odżelaziania i odmanganiania wód za pomocą chloru. GWiTS, 10, 1960.

[30] Kittner H.: Zur Enteisenung in Schnellfiltern. Wasserwirtschaft und Wassertechnik, 10, 1967.

[31] Kliński T.: Zasoby wód podziemnych oraz główne kierunki gospodarowania tymi zasobami. Gospodarka Wodna, 7, 1974.

[32] Kolago C.: Wykorzystanie wód podziemnych i powierzchniowych w gospodarce komunalnej. Mat. konf. Węzłowe problemy rozwoju techniki sanitarnej w Polsce, 321, Warszawa 1979.

[33] Kostrzewa E.: Doświadczenia w zakresie efektywności odmanganiania wody za pomocą braunsztynu. Mat. sem. projekt. wodociągów, BPBK-PZITS Kraków, Zakopane 1981.

[34] Kowal A.L.: Badania nad usuwaniem manganu z wody w procesie filtracji na złożu pokrytym tlenkami manganu przy zastosowaniu radioaktywnego Mn^{54}. Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Inżynieria Sanitarna 113, Wrocław 1965.

[35] Kowal A.L.: Badania nad usuwaniem żelaza i manganu z wody w procesach jej oczyszczania do celów wodociągowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, 213, Wrocław 1969.

[36] Kowal A.L.: Kierunki rozwoju procesów uzdatniania wód podziemnych, Mat. konf. Polwod 78, Łódź 1978.

[37] Kowal A.L.: Możliwość wykorzystania wód dołowych do celów wodociągowych. Mat. konf. Kierunki rozwoju techniki sanitarnej w Polsce, Kraków 1969.

[38] Kowal A.: Możliwość wykorzystania wód dołowych do zaopatrzenia okręgów rolniczo-przemysłowych. Gosp. Wodna 8/9, 1980.

[39] Kowal A.L.: Technologia Wody. Arkady, Warszawa 1977.

[40] Kowalienko J., Kowarskij M., Kondrikowa N.: Sorpcjonnyje swoistwa i sostaw smieszannogo oksigidrata Fe(II) - Fe(III) w momient jego obrazowanija. Chiemia i Tiechnołagia Wody, 1, 1980.

[41] Kozinow W.P.: Oczistka pitiewoj i tiechniczieskoj wody. Stroizdat, Moskwa 1964.

[42] Miłow M.A.: Issliedowanije prociesa oczistki wod z wysokim sodierżenijem żielieza metodom filtrowanija.Aftoriefierat disiertacji, Nowosibirsk 1975.

[43] Nikaładze G.I.: Komunalnoje wodsnabżenije i kanalizacja. Stroizdat, Moskwa 1983.

[44] Nikaładze G.I.: Obiezżielieziwanie priorodnych i oborotnych wod. Stroizdat, Moskwa 1978.

[45] Nordell E.: Iron and Manganese Removal. Water and Sewage Works, 7, 1954.

[46] Novak Z.: Nowe smery v uprave podzemnych żelaznatych a manganatnych vod ozonizaci. Vodni Hospodarstwi, 6, 1972.

[47] Nowikow W.K., Katinciw W.K., Prawdim E.P., Pajazow R.G.: Oczistka wody ot sojedinienii dwochwalientnogo margance Chimia i Tiechnołogija Wody, 3, 1980.

[48] Paczyński B.: Zasoby wód podziemnych w "Planie przestrzennego zagospodarowania kraju do 1990 roku". Gospodarka Wodna, 12, 1976.

[49] Pazdro Z.: Hydrogeologia Ogólna. Wyd. Geolog., Warszawa 1977.

[50] Pauling L.: Chemia. PWN, Warszawa 1983.

[51] Płochniewski Z.: Występowanie żelaza i manganu w wodach podziemnych utworów czwartorzędowych (Na przykładzie wybranych obszarów północnej i centralnej Polski). Biuletyn Instytutu Geologicznego, 277, Warszawa 1973.

[52] Płochniewski Z.: Żelazo i mangan w wodach podziemnych utworów plioceńskich, mioceńskich, oligoceńskich, kredowych i jurajskich na obszarze niżu polskiego. Biuletyn Instytutu Geologicznego, 256, Warszawa 1972.

[53] Pourbaix: Wykłady z korozji elektrochemicznej. PWN, Warszawa 1978.

[54] Radke P., Raczyk-Stanisławiak M.: Opracowanie technologii uzdatniania wody zabarwionej związkami humusowymi o dużej zawartości żelaza, manganu i azotu amonowego. Mat.konf. PZITS, Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, Tom III, Poznań 1986.

[55] Rajkiewicz M., Michałowski R.: Centralny Wodociąg Żuławski jako optymalne zaopatrzenie miast i wsi w wodę. Mat.konf. Zaopatrzenie w wodę miast i wsi, Poznań 1984.

[56] Robinson L.R., Ir and R.I.Dixon: Iron and Manganese Precipitation in Low Alkalinity Ground Waters. Water and Sewage Works, 11, 1968.

[57] Robinson L.R.: The effect of organice materials on iron removal in ground water. Water and sewage Works, 10, 1967.

[58] Rogow W., Szwiecowa T.: Sorpcja chroma (VI) gidroksidami zielieza i chroma pri oczistkie stocznych wod. Chimia i Tiechnołogia Wody, 3, 1986.

[59] Rynarzewski J., Matylla W.: Odżelazianie i odmanganianie wód podziemnych na filtrach pospiesznych. Mat. konf. Postęp techniczny w dziedzinie wodociągów, Wrocław 1961.

[60] Sawiniak W.: Problemy technologiczne rozruchu stacji uzdatniania wody kopalnianej. Mat. sem. projekt. wodociągów, BPBK - PZiTS Kraków, Zakopane 1981.

[61] Sawiniak W.: Ustalenie wytycznych technologicznych procesu odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych. Mat. konf. Problemy inżynierii środowiska na tle aktualnych potrzeb Łódzkiego Województwa Miejskiego, Łódź 1979.

[62] Sawiniak W.: Wstępne badania laboratoryjne nad wykorzystaniem wodorotlenku żelazowego do sorpcji manganu z wody. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, 25, Gliwice 1964.

[63] Sawiniak W., Piegsa J., Sobczyk W.: Modyfikacja technologii uzdatniania wody podziemnej. Ochrona Środowiska, 443, Wrocław 1985.

[64] Sawiniak W., Piegsa J., Sobczyk M., Wranik T.: Zastosowanie siarczanu glinu do uzdatniania wód podziemnych. Mat.konf. Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi, PZiTS, Poznań 1986.

[65] Schulze W., Scheffer M.: Sorptionseffekte an Eisen (III) - Hydroxidfällungen. Z.Anal.Chem., 229, 1966.

[66] Shrode L.: Potasium permanganate use on potable water tratment. Water and Sewage Works, 10, 1972.

[67] Simoni J.: Kierunki i możliwości technologiczne odżelazianie wody w warunkach wiejskich. Mat. konf. Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi. PZITS, Poznań 1984.

[68] Solecki A.: Rozdielanie mieszanin. Metody niekonwencjonalne. WNT, Warszawa 1972.

[69] Sozański M.M.: Możliwości optymalizacji technologii odżelazianie i odmanganienia wód w badaniach eksperymentalnych. Mat.konf. BPBK Kraków, Zakopane 1983.

[70] Stankjawiczjus W.I.: Obiezżelieziwanie wody filtrowaniem. Moskłas, Wilnjus 1978.

[71] Szewczyk B.I., Prihodko W.P., Żurba M.T.: Obiezżelieziwanie podziemnych wod filtrowaniem czieres pławajuszczije zagruzki. Chimia i Tiechnołogia Wody, 1, 1981.

[72] Szich N.W.: Obrabotka podziemnych wod z balszim sodierżanijem żieleza. Aftoriefierat disiertacji. MISI. Moskwa 1972.

[73] Stumm W.S.: Discusion do [24]. JAWWA, 2, 1961.

[74] Stumm W.S., Lee G.F.: Oxygenation of Ferrous Iron. Ind. Eng. Chem., 8, 1954.

[75] Suchnicka M.: Wpływ postaci manganu i składu wody na proces odmanganianie. IGK, Zeszyt 22, Warszawa 1968.

[76] Szpindor A.: Uwarunkowania gospodarki wodnej Polski w zaopatrzeniu w wodę wsi. Mat.konf. Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi. PZITS, Poznań 1984.

[77] Świderska-Bróz M.: Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody. Pr. Nauk.Inst.Inż.Ochr.Srod.Pol.Wr., 54, Wyd. Pol. Wrocł., Wrocław 1985.

[78] Tuszko A.: Świat bez wody. Wiedza Powszechna. Omega 218, Warszawa 1972.

[79] Yso K.M.: Particle Aggregation in Water Pretreatment - Part 2. Water and Sewage Works. 8, 1967.

[80] Zajbert M.: Gospodarka wodna w "Planie przestrzennego zagospodarowania kraju do 1990 roku". Gospodarka Wodna, 1, 1976.

[81] Zbiorowa: Badania nad ustaleniem technologii uzdatniania wody podziemnej dla Tarnobrzega. Politechnika Śląska, Maszynopis, Gliwice 1982.

[82] Zbiorowa: Ochrona Środowiska i Gospodarka Wodna 1988, GUS, Warszawa 1989.

[83] Zbiorowa: Ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczego. PWN, Warszawa - Kraków 1978.

[84] Zbiorowa: Poradnik fizykochemiczny. WNT, Warszawa 1974.

[85] Zbiorowa: Sprawozdanie z badań dotyczących opracowania technologii uzdatniania wody podziemnej dla istniejących ujęć w PGR Skorogoszcz. Politechnika Śląska, Maszynopis, Gliwice 1975.

[86] Zbiorowa: Stadium zasobów wód podziemnych Polski. Instytut Geologiczny, Maszynopis, Warszawa 1975.

[87] Zbiorowa: Technologia uzdatniania wody dla wodciągu zbiorowego Pruszków. Politechnika Śląska, Maszynopis, Gliwice 1983.

[88] Zbiorowa: Technologia uzdatniania wody podziemnej dla ujęcia w Szydłowicach. Politechnika Śląska, Maszynopis, Gliwice 1978.

[89] Zbiorowa: Technologia uzdatniania wody dla wodociągu grupowego Zieleniec - Krogulno. Politechnika Śląska, Maszynopis, Gliwice 1981.

[90] Zbiorowa: Ustalenie metody uzdatnianie wody dla SUW Zawada w Opolu. Politechnika Śląska, Maszynopis, Gliwice 1983.

[91] Zbiorowa: Wodociąg Tarnobrzeg: Badanie Wody. Materiały BPBK Kraków, Kraków 1978.

[92] Zołotowa E.P., Ass G.J.: Oczistka wody ot żelieza, ftora, marganca i sierowodora. Stroizdat, Moskwa 1975.

[93] Złotowa E.P.: Primienienije piermanganata kalia dlia oczistki priorodnych wod ot marganca. Wodosnabżenije i Sanitarnaja Technika, 12, 1976.

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM WODOROTLENKU
ŻELAZOWEGO DO USUWANIA DUŻYCH ILOŚCI ŻELAZA
I MANGANU Z WÓD PODZIEMNYCH

S t r e s z c z e n i e

Przedstawiono wyniki badań nad określeniem przydatności wodorotlenku żelazowego jako czynnika technologicznego do uzdatniania wód podziemnych zawierających duże ilości żelaza i manganu. Stwierdzono, że wodorotlenek żelazowy wykazuje właściwości sorpcyjne w stosunku do jonów manganu, a proces sorpcji można opisać równaniem Langmuira. Określono parametry izoterm sorpcji manganu na wodorotlenku żelazowym w roztworach o różnych, ustalonych dla badań, właściwościach. Ilość zasorbowanego manganu zależała głównie od odczynu, zawartości soli występujących zwykle w wodach podziemnych oraz rodzaju związku używanego do wytwarzania sorbentu i korekty pH roztworu. Podwyższenie pH powodowało wzrost pojemności sorpcyjnej $Fe(OH)_3$, zwiększanie zasolenia roztworu obniżało tę właściwość. W wodzie destylowanej wartość współczynnika a_m, określająca stopień nasycenia sorbentu była prawie dwukrotnie większa niż w wodzie wodociągowej. Zdolność sorpcyjną wodorotlenku żelazowego do jonów manganu obniżały kationy ze zdysocjowanych związków nieorganicznych, głównie kationy sodowe, magnezowe i wapniowe, które były również sorbowane. Ustalono następującą kolejność przydatności związków używanych do strącania wodorotlenku żelazowego i alkalizacji wody podczas sorpcji manganu: $CaO > NaOH > Na_2CO_3$. Do usuwania dużych ilości żelaza i manganu z wody podziemnej zastosowano w skali ułamkowo-technicznej układy technologiczne obejmujące filtrację kontaktową, koagulację objętościową lub koagulację kontaktową. Badania wykazały, że koagulacja kontaktowa była optymalnym procesem uzdatniania wody zawierającej duże ilości żelaza i manganu. Wynika to z kontaktu uzdatnianej wody z warstwą osadu zawieszonego w klarowniku. Skuteczne usuwanie żelaza i manganu w klarowniku umożliwiło stosowanie jednostopniowej filtracji wody odprowadzanej z tego urządzenia. Badania wykazały, że w celu wytworzenia warstwy osadu w wodzie zawierającej "trudne do strącenia" żelazo należało stosować siarczan glinu oraz wapno. Wyniki uzdatniania wody w stacji wodociągowej stosującej klarowniki z zawieszonym osadem $Fe(OH)_3$ potwierdziły wysoką efektywność usuwania dużych ilości żelaza i manganu w procesie koagulacji kontaktowej.

ИСЛЕДОВАНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРООКИСИ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Р е з ю м е

В работе представлены исследования определяющие пригодность гидроокиси железа как технологического фактора при подготовке подземных вод содержащих большое количество железа и марганца. Установлено, что гироокись железа проявляет по отношению к ионам марганца сорбционные свойства, а сорбционный процесс можно описать формулой Лангмуира. Определены параметры сорбционных изотерм марганца на гидроокиси железа в растворах с различными, необходимыми при исследованиях, свойствами. Количество засорбированного марганца зависела главным образом от pH, содержания соли, а также типа соединения используемого для производства сорбента и корректировки pH раствора. Повышение pH приводило к росту сорбционного объема $Fe(OH)_3$, повышение засоленности раствора понижало эту способность. В дистиллированной воде величина коэффициента a_m, определяющая степень насыщенности сорбента, была почти в два раза больше, чем в водопроводной воде. Сорбционное свойство гидроокиси железа по отношению к ионам марганца понижало катионы из диссоциированных неорганических соединений, главным образом катионы соды, магния и кальция, которые были также сорбированы. Определена следующая очередность в пригодности соединений используемых при осаждении гидроокиси железа и алкализации воды во время сорбирования марганца: $CaO > NaOH > Na_2CO_3$. Для удаления большого количества железа и марганца из подземных вод применялась в мелко-техническом масштабе контактная фильтрация, обычная коагуляция и контактная коагуляция. Исследования показали, что контактная коагуляция является оптимальным методом подготовки воды содержащей большое количество железа и марганца. Это следует из контакта подготовляемой воды с осадочным взвешенным в осветлителе. Эффективное удаления железа и марганца в осадок $Fe(OH)_3$ позволило применять однос упечатую фильтрацию воды отводимой из осветлея. Исследования показали, что для получения осадочного слоя в воде содержащей "трудное для осаждения" железо следует применять сернокислый алюминий вместе с известью. Результаты подготовки воды в водороводной станции, в которой применяются применяются осветлители с взвешенным осадком $Fe(OH)_3$, подтвердили высокую эффективность удаления большого количества железа и марганца методом контактной коагуляции.

RESEARCH ON THE FERRIC HYDROXIDE APPLICATION FOR HIGH CONCENTRATION OF IRON AND MAGNESE REMOVAL FROM GROUND WATER

S u m m a r y

Some research was performed to define the usability of ferric hydroxide as a technological agent for treating high iron and manganese content ground water. Ferric hydroxide was found to sorb manganese ions and sorption process can be expressed by Langmuir's equation. Parameters of manganes sorption is therms on ferric hydroxide were defined in solutions having different pre-set for the research, properties. The quantity of sorbed manganese depended mainly on the pH, mineral salt content and the compound applied for sorbent production and pH correction of the solution. It was found that the higher pH, the higher $Fe(OH)_3$ sorption capacity but the higher salinity, the lower sorption capacity. In distilled water the value of coefficient am defining the degree of orbent saturation was twice as high as in running water. Sorption of ferric hydroxide to manganese ions was lowered by the cations from dissociated non-organic compunds, mainly sodium, manganese and calcium cations which were also sorbed. The following order of usability of the compounds was used to precipitate ferric hydroxide and to alkalize water during manganese sorption: $CaO > NaOH > Na_2CO_3$. To dispose of large quantities of iron and manganese from graund water contact filtration in fractional-technical scale and conventional and contact coagulation were used. The research proved contact coagulation to be an optimal method of high iron and manganese content treatment. It was due to the contact of the treated water with sludge blanket layer in the clarifier. Effective removal of iron and manganese in $Fe(OH)_3$ sludge made single filtration drained from the clarifier possible. The research proved that if a sludge layer is to be formed in water containing "difficult to precipitate" iron aluminium sulphate calcium should be used. The results of water treatment when clarifiers with $Fe(OH)_3$ sludge blanket layer were used, confirmed the high efficiency of contact coagulation method to remove high quantities of iron and manganese.