

Agnieszka JOŃCA  
Politechnika Śląska, Gliwice

## OBECNOŚĆ MANGANU W WODACH GŁĘBINOWYCH GZWP GLIWICE I MOŻLIWOŚCI JEGO USUWANIA

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono krótką charakterystykę szkodliwości manganu i metod jego usuwania z wód. Następnie omówiono wyniki badań nad jedną z rzadko stosowanych metod odmanganiania, przy wykorzystaniu czystego tlenu, prowadzonych na stacji uzdatniania wody w Gliwicach Łabędach, gdzie ujmowane są wody należące do GZWP Gliwice.

## THE PRESENCE OF MANGANESE IN GROD WATER OF GZWP GLIWICE AND THE POSSIBILITY OF THE MANGANESE REMOVAL

**Summary.** The introductory part of the paper provides a brief account about harmfulness of the manganese and of the available methods by which manganese is removed from water. The next it showed the research of manganese removal by clean oxygen from groundwater of GZWP Gliwice.

### Wstęp

Mangan jest pierwiastkiem litofilnym, rozproszonym. Pierwotnie koncentruje się w skałach magmowych jako domieszka w minerałach żelaza, z którym jest krystalochemicznie spokrewniony. Do wód dostaje się wraz z żelazem na etapie hipergenicznym (wietrzenia chemicznego). Przy wietrzeniu jest łatwiej ługowany niż żelazo, głównie w postaci soli  $Mn^{2+}$ . Stabilność soli manganu w krążących wodach jest przyczyną wzbogacenia w mangan wód głębinowych, w których koncentracje manganu dochodzić mogą nawet do 0.80 % Mn [7]. W wodach powierzchniowych zawartości Mn na ogół nie przekraczają wartości dopuszczalnych dla wód pitnych i przemysłowych. Wyjątek stanowią jedynie wody, miejscowo

zanieczyszczone ściekami przemysłowymi pochodzenia metalurgicznego [5]. W wodach zbiornika GZWP mangan występuje maksymalnie w stężeniu  $0.2 \text{ mg/dm}^3$ .

W biosferze mangan odgrywa różnorodną rolę. Jest ważnym czynnikiem w procesach utleniania i redukcji. Istnieje wiele gatunków flory i fauny bogatych w ten pierwiastek. Spełnia on również ważną rolę biologiczną w organizmach ludzkich i zwierzęcych, poprawiając czynność narządów produkujących hormony i witaminy. Niedobór manganu powoduje rozrzedzenie kości i bezpłodność. W większych ilościach jest chorobotwórczy, a nawet trujący [4].

Według istniejących norm zarówno krajowych, jak i Unii Europejskiej dopuszczalne stężenie manganu wynosi  $0.05 \text{ mg/dm}^3$  [10]. Zawartość manganu powyżej  $0.1 \text{ mg/dm}^3$  ze względu na barwiące cechy jonów czyni wodę niezdatną do użytku zarówno w gospodarstwie domowym, jak i w przemyśle. Obecność większych ilości manganu wywołuje rozwój bakterii manganowych, pogarszających smak wody [6].

Ze względu na dużą stabilność i trwałość w roztworze soli  $\text{Mn}^{2+}$  i małą skłonność do hydrolytycznego wytrącania, jego wydzielenie w formie nierozpuszczalnej wymaga utlenienia do  $\text{Mn}^{4+}$ , co z kolei możliwe jest dopiero przy wysokim potencjale oksydacyjno-redukcyjnym (redoks). W związku z tym wszystkie metody usuwania z wody związków żelaza i manganu oparte są na dwóch podstawowych procesach: w pierwszym – utlenienia tych związków i przeprowadzenia w formy nierozpuszczalne w wyniku hydrolytycznego wytrącania, w przypadku żelaza w postaci  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , w przypadku manganu po utlenieniu  $\text{Mn}^{2+}$  do  $\text{Mn}^{4+}$ , w formie tlenku  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Drugi proces obejmuje proces usunięcia wytrąconych osadów z wody na drodze filtracji [5].

Proces odmanganiania był przedmiotem licznych badań o charakterze poznawczym oraz propozycji technologicznych. Do najważniejszych rozwiązań w tym temacie należą:

1) Stosowanie silnych utleniaczy, jak nadmanganian potasu, chlor, pochodne chloru, dwutlenek chloru czy ozon. Niektóre z rozwiązań technologicznych, jak na przykład stosowanie gazowego chloru, dały pozytywne efekty w procesie odmanganiania wód. Ich niekorzystną stroną był nadmierny koszt związany z zastosowaniem tych utleniaczy, często stosowanych w dużym nadmiarze i w większości pochodzących z importu. Ponadto, jak wynika z najnowszych badań, żaden z dostępnych chemicznych utleniaczy nie jest obojętny dla jakości wody. Zwykle powstają mniej lub bardziej szkodliwe dla jakości wody produkty utleniania, szczególnie przy zanieczyszczeniach organicznych [1].

2) Filtracja przy zastosowaniu złoża pokrytego dwutlenkiem manganu lub wytworzonego sztucznie, np. z naturalnej rudy manganu. Wykazane katalityczne działanie warstwy tlenku manganu inicjuje proces utlenienia  $Mn^{2+}$ , obniżając jednocześnie potencjał redoks zastosowanego utleniacza. Wadą powłok sztucznych jest krótkotrwałe działanie katalityczne, zanikające w czasie, co ogranicza jego stosowanie.

3) Napowietrzanie wody tlenem. Z uwagi na wymagany wysoki potencjał oksydacyjno-redukcyjny konieczne jest prowadzenie procesu przy  $pH > 9.5$ , przy którym szybkość procesu utleniania jest odpowiednio duża. Z równania chemicznego procesu:



wynika jednak, że utlenieniu towarzyszy wzrost stężenia jonów  $H^+$ , co prowadzi do zakwaszenia wody (spadku  $pH$ ), obniżając szybkość procesu i wymagając dodatkowego stałego wzrostu tlenu w wodzie [5].

4) Natlenienie wody czystym tlenem (bez balastu azotowego). Uwzględniając wyliczoną wielkość potencjału redoks potrzebną do utlenienia  $Mn^{2+}$  do  $Mn^{4+}$ , podjęte zostały w ostatnich latach badania nad wprowadzeniem do wody czystego tlenu w miejsce napowietrzania [11]. Przy założeniu przeciętnego stężenia manganu w wodzie surowej i zalecanego natlenienia  $7-8 \text{ mg/dm}^3$  wymagane jest stechiometrycznie  $0.29 \text{ mg O}_2 / \text{mg Mn}$ .

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych, przeprowadzonych przez autorkę w ramach pracy magisterskiej, nad wykorzystaniem czystego tlenu przy uzdatnianiu wód (odmanganianiu) w Stacji Uzdatniania wody w Gliwicach Łabędach. Wody ujmowane na tej stacji należą do Głównego Zbiornika Wód Podziemnych numer 330-Gliwice. Hydrogeologicznie jest to zbiornik półotwarty i półokryty, wydzielony w utworach węglanowych triasu, o charakterze szczelinowo-porowo-krasowym. Obejmuje swym zasięgiem obszar zapadliska Pyskowic. Od północy i wschodu ograniczony jest obszarami wododziałowymi, a od zachodu i południa przebiegiem stref uskokowych. Jego powierzchnia wynosi  $400 \text{ km}^2$ .

Istotną rolę w zasilaniu tego zbiornika odgrywa proces infiltracji wód rzecznych oraz stopień przepuszczalności utworów przykrywających. W składzie jonowym kompleksu serii węglanowej triasu dominują jony  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  typowe dla chemizmu zwykłych wód podziemnych. Natomiast w rejonie omawianej stacji obserwuje się anomalię hydrochemiczną, w wyniku której wody cechuje podwyższona mineralizacja, zwiększona koncentracja jonów  $Na^+$ ,  $Cl^-$  i  $SO_4^{2-}$  powodująca, że jakość tych wód mieści się w klasie II i III czystości zwykłych wód podziemnych [9].

## Metodyka i wyniki badań

W przeprowadzonych badaniach odmanganianie wody było realizowane przez utlenianie czystym tlenem, a następnie usuwanie wytrąconych osadów na filtrach pospiesznych ze złożem piaskowym. Praca filtru rozpoczynała się przy oporze filtracji około 0.4 MPa, a jej koniec przyjęto w momencie, gdy opory filtracji spadły do 0.2 MPa. Badania prowadzone były przez 6 kolejnych cykli pracy filtru, przy czym jeden cykl filtracji trwał około 14 godzin. Filtracja odbywała się przy przepływie grawitacyjnym, a woda surowa była dostarczana do zbiornika wyrównawczego pod ciśnieniem, jakie panowało w rurociągu. Czysty tlen był dawkowany w stężeniu  $3 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$  przy przepływie  $30 \text{ l/h}$  i prędkości  $8 \text{ m/h}$ . Płukanie filtrów odbywało się z dołu do góry, przez czas około 5 - 10 min w zależności od stopnia zanieczyszczenia filtra i czasu spoczynku (przerwa w badaniach na czas weekendu lub świąt). Do płukania użyta została woda uzdatniona na stacji (w skład układu do uzdatniania na stacji wchodzi aeratory i filtry).

Jakość badanych wód oraz efekt uzdatniania oceniano za pomocą przeprowadzonej skróconej analizy wody (tabela 1). Wszystkie oznaczenia wykonano według ogólnie przyjętych zasad powszechnie znanej metodyki badań analitycznych [2,8].

Tabela 1

Wyniki analizy chemicznej wody poddanej procesowi odmanganiania [3]

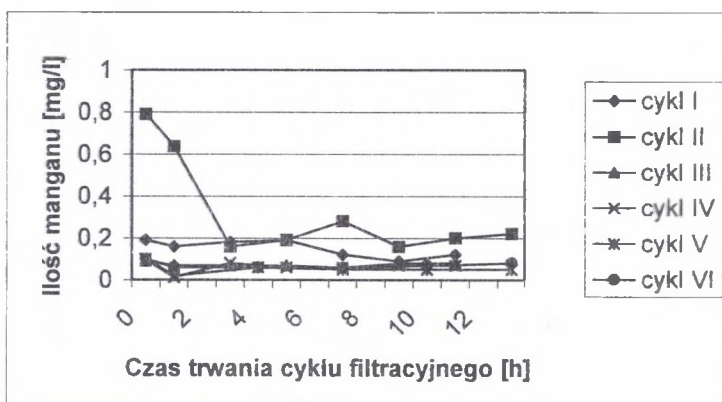
Lp.	Oznaczenia	Jednostka	Woda „surowa”	Woda po natlenieniu					Woda po filtrze				
				1h	4h	7h	10h	13h	1h	4h	7h	10h	13h
1	temperatura	$^{\circ}\text{C}$	12	-	-	-	-	-	11.5	11	11	11	11
2	odczyn		7.17	7.24	7.31	7.22	7.20	7.22	7.32	7.21	7.19	7.28	7.24
3	kwasowość	$\text{mval} / \text{dm}^3$	1.50	-	-	-	-	-	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
4	zasadowość	$\text{mval} / \text{dm}^3$	6.20	-	-	-	-	-	6.20	6.20	5.60	6.00	6.20
5	mangan	$\text{mg} / \text{dm}^3$	0.10	-	-	-	-	-	0.06	0.06	0.06	0.07	0.08
6	tlen rozpuszczony	$\text{mg O}_2 / \text{dm}^3$	0.00	5.00	3.40	3.00	2.20	4.00	-	-	-	-	-
7	amoniak	$\text{mg} / \text{dm}^3$	0.18	-	-	-	-	-	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16
8	utlenialność	$\text{mg} / \text{dm}^3$	2.00	-	-	-	-	-	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40
9	opory	MPa	-	-	-	-	-	-	0.032	0.030	0.028	0.030	0.028

## Interpretacja wyników badań

Wyniki badań usuwania manganu w poszczególnych cyklach filtracji przedstawiono na wykresach (rysunek 1).

Wyjściowa zawartość manganu w czasie prowadzenia badań kształtowała się na poziomie  $0.1 - 0.2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Wyjątek stanowi cykl II, w którym nastąpił znaczny wzrost

pierwotnej zawartości manganu, wynikający prawdopodobnie z okresowego zanieczyszczenia przemysłowego. W rezultacie prowadzonego odmanganiania zawartość manganu w wodzie spadła do  $0.05 \text{ mg/dm}^3$  a sporadycznie do wartości  $0.02 \text{ mg/dm}^3$ . Jest to usunięcie około 50 %, a zatem znaczące.

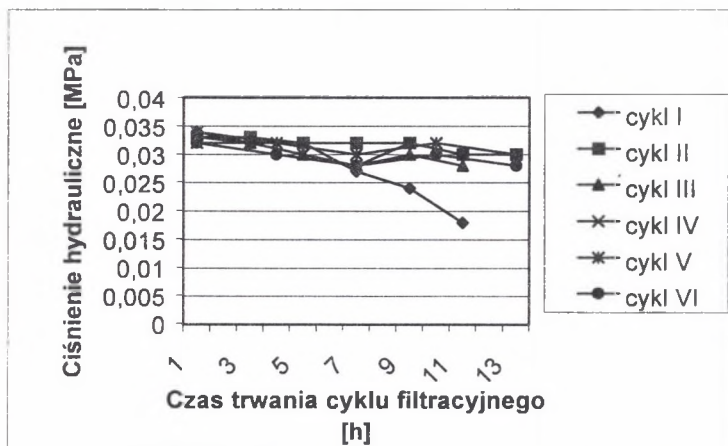


Rys. 1. Przebieg usuwania manganu  
Fig. 1. The course of manganese removal

Można zauważyć, że w początkowych cyklach filtracji mangan usuwał się w niewielkim stopniu, np. od wartości  $0.19 \text{ mg/dm}^3$  do wartości  $0.18 \text{ mg/dm}^3$  (cykl II) lub w ogóle się nie usuwał (cykl III), a niektóre wyniki wskazywały nawet na wzrost ilości manganu po filtrze, np. od wartości  $0.18$  do wartości  $0.28 \text{ mg/dm}^3$  (cykl II). Wyniki takie zdarzały się na początku badań. Być może ich przyczyną było niewpracowanie złoża, czyli niepokrycie złoża tlenkiem manganu w dostatecznym stopniu. W kolejnych cyklach filtracji (IV, V i VI) ilość manganu uległa znacznej redukcji (nawet od wartości  $0.11 \text{ mg/dm}^3$  do  $0.02 \text{ mg/dm}^3$  – cykl V). Należy zaznaczyć, że usuwanie manganu zachodziło już przy stężeniu tlenu rozpuszczonego  $3 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$  [3], podczas gdy przy zastosowaniu jako utleniacza tlenu dostarczonego z powietrzem należy stężenie tlenu utrzymywać na poziomie  $8 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ .

Ważną część badań stanowiły pomiary oporów filtracji wyrażone stratami ciśnienia hydraulicznego (MPa). Jak wynika z wykresu, opory filtracji po utlenieniu czystym tlenem rosła wolno i dość łagodnie (spadek ciśnienia jest niewielki). W przypadku wprowadzania do wody tlenu z powietrza, wprowadza się też banieczki powietrza, które obciążają filtr i zatykają pory, co powoduje szybszy wzrost oporów i w konsekwencji skrócenie czasu trwania cyklu filtracji. Wprowadzając czysty tlen, unika się dostarczania tego typu dodatkowego obciążenia [3].





Rys. 2. Przebieg zmian oporów filtracji  
Fig. 2. The course of change of filtration resistance

## Podsumowanie

Ze względu na obecność manganu w wodach zbiornika GZWP Gliwice, często w nadmiarze, konieczne jest jego usuwanie. Przedstawione wyniki badań nad jedną z metod odmanganiania wykazały jej skuteczność (nawet do 50 %). Ponadto na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że stosując w procesie odmanganiania czysty tlen, wydłuża się czas trwania cyklu filtracyjnego. Prawdopodobnie powodem tego jest brak dodatkowego balastu azotowego wprowadzanego na złoża wraz z powietrzem w przypadku utleniania tlenem z powietrza. Dzięki dłuższemu cyklowi filtracji oszczędza się wodę przeznaczoną do płukania, czas pracy i szybciej uzyskuje się efekt wpracowania złoża. Doprowadzając czysty tlen do układu, można też zmniejszyć wymagane stężenie tlenu do  $3 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$  (przy napowietrzaniu jest to  $8 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$ ). Natlenianie czystym tlenem daje też większą możliwość regulacji dokładności dozowania czystego tlenu [3].

## LITERATURA

1. Brych R.: Próba oceny utleniaczy i sorbentów stosowanych w uzdatnianiu wody. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 7/80.
2. Hermanowicz W.: Chemia sanitarna. Arkady, Warszawa 1987.
3. Jońca A.: Badania nad odmanganianiem wód głębinowych za pomocą czystego tlenu. Praca Dyplomowa, Gliwice 2000 (archiwum Instytutu Technologii Wody i Ścieków na Wydziale Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach).

4. Kowal A.L.: Technologia wody. Arkady, Warszawa 1977.
5. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M.: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1997.
6. Piotrowski J., Roman M.: Urządzenia do oczyszczania wody i ścieków. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1974.
7. Polański A.: Geochemia i surowce mineralne. Warszawa 1969.
8. Sikora A., Porlita W., Piegsa J., Sikora J., Sobczyk M.: Chemia wody i ścieków. Wydanie III, Gliwice 1993.
9. Siwek P.: Chemizm i jakość wód podziemnych serii węglanowej zbiornika triasu gliwickiego w świetle monitoringu regionalnego. Sosnowiec 2000 (archiwum Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego).
10. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 r., Dziennik Ustaw 00.82.937.
11. Smaczna i zdrowa woda po natlenieniu, czyli zastosowanie tlenu do usuwania żelaza, manganu i ochrony przed korozją – Materiały katalogowe, Messer, MG Polska.

Recenzent: Dr hab.inż. Wojciech Ciężkowski

## Abstract

The introductory part of the paper provides a brief account about harmfulness of the manganese and necessity of manganese removal. The next it showed the available methods by which manganese is removed from water. Besides the paper surveys the research of manganese removal from groundwater of GZWP oxidation and filtration process.

The oxidation was conducted by clean oxygen and the filtration was conducted on sand beds not covered with manganese oxides. The main finding was a longer filtercycle which takes about 14 hours. Because of the objective the most important parameters are the concentration of manganese and reaction of water. The analysis was made according to generally established methodology of analytic research. The experiment was conducted directly in the groundwater treatment plant on raw water.