

WYBRANE ZAGADNIENIA Z TECHNOLOGII ODŻELAZIANIA I ODMANGANIANIA WÓD PODZIEMNYCH

Żelazo w wodach podziemnych w większości przypadków występuje w postaci rozpuszczonej i jako Fe^{2+} . Badania prowadzone przez Institut für Boden und Wasserwirtschaft Politechniki w Dreźnie [1] wykazały, że w ok. 70% wszystkich przebadanych zakładów, żelazo występowało w postaci dwuwartościowej a tylko w 10% zakładów w postaci trójwartościowej, natomiast w pozostałych 20% zakładów stwierdzono mieszaninę żelaza dwu- i trójwartościowego.

Mimo powszechnego stosowania procesu odżelaziania i niezaprzeczalnego postępu w technologii oczyszczania wód podziemnych, nie zostały dotychczas w pełni wyjaśnione reakcje fizyczno-chemiczne zachodzące na złożach filtrów pospiesznych.

W tradycyjnych schematach, zależnie od zasadowości wody, odżelazianie przeprowadza się na urządzeniach otwartych i zamkniętych.

W urządzeniach otwartych po napowietrzaniu wody i utlenieniu rozpuszczonych związków żelazowych otrzymuje się nierozpuszczalne związki żelazowe, które w postaci uwodnionych kłaczków wodorotlenku żelazowego są mechanicznie zatrzymywane na filtrach pospiesznych. W urządzeniach zamkniętych jednostkowe procesy usuwania żelaza z wody przebiegają wewnątrz złoża filtracyjnego przy katalizującym współdziałaniu wytrąconych tlenków żelazowych. Stosowane prędkości filtracji mogą być w tym przypadku większe niż w układach urządzeń otwartych.

Zdolność odżelaziania wody w wielu zakładach wodociągowych, jak i ich wydajność znajduje się poniżej zdolności maksymalnej. Przyczyną tego jest w wielu przypadkach daleki od optymalnego dobór parametrów procesu odżelaziania w tym zachodzących głównie w złożach filtrów pospiesznych.

W przedstawionych rozwiązaniach ograniczono się do formy żelaza Fe^{2+} , a w ocenie mechanizmu procesu odżelaziania wód uwzględniono także wpływ innych związków, między innymi manganu, CO_2 , H_2S , H_2SiO_3 , soli amonowych i związków organicznych.

Cel i zakres pracy

Wybór tematyki pracy został uzależniony od trendów istniejących w literaturze technicznej na temat uzdatniania wód podziemnych. Należy przy tym podkreślić, że ilość prac, jaka uka-

zuje się o tej tematyce jest mniejsza niż kilkanaście lat temu. Wydaje się, że jedną z przyczyn tego stanu rzeczy jest brak odpowiednio efektywnej metodyki eksperymentu tzn. takiej, która bądź umożliwiałaby maksymalne skrócenie czasu wdrażania wyników badań, poprzez zmniejszenie ich zakresu, bądź też takiej metodyki, która prowadziłaby bezpośrednio do ustalenia optymalnego wariantu realizacji badanej technologii.

Pierwszy przypadek dotyczący zmniejszenia zakresu badań jest trudny do realizacji, ponieważ mechanizm przebiegu procesów wchodzących w skład tej technologii jest tylko częściowo poznany. Jak złożone są procesy odżelaziania i odmanganiania może świadczyć chociażby fakt, że nawet w przypadku wód, z których stosunkowo łatwo usuwa się żelazo i mangan, wielowymiarowość tych procesów jest znaczna, na co wskazują wzory zawarte w pracy, bądź zależności określające dopuszczalną prędkość filtracji wg Kittnera lub wysokość złoża filtracyjnego wg Halle'go.

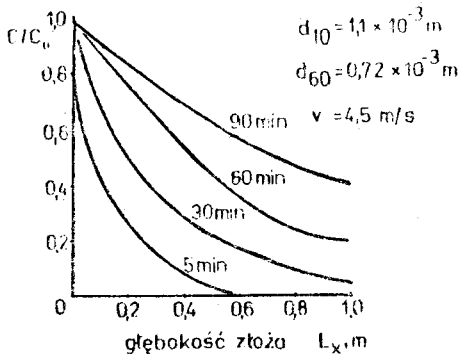
Drugi przypadek, tj. określenie metodyki eksperymentu, umożliwiającej bezpośrednio ustalenie optymalnego wariantu realizacji badanego procesu bez znajomości jego matematycznego modelu, jest jednym z celów niniejszej pracy. W metodyce tej wykorzystuje się potencjał oksydacyjno-redukcyjny dla ustalenia optymalnej technologii odżelaziania lub odmanganiania wód.

W pierwszej części pracy, opartej na danych literaturowych podano charakterystykę procesu odżelaziania wody, realizowanego na drodze sorpcji jonów żelazowych i ich katalitycznego utleniania na powłokach tlenków żelazowych. W tej części pracy przedstawiono ogólne warunki prowadzenia odżelaziania wód poprzez sorpcję jonów Fe^{2+} i ich katalityczne utlenianie, podano wzory charakteryzujące parametry procesu na złożach filtracyjnych oraz skład wody, dla którego wzory te zostały zweryfikowane a także przeprowadzono analizę porównawczą poszczególnych metod prowadzenia procesu odżelaziania na filtrach pospiesznych. W drugiej części pracy, sformułowana metodyka opiera się na elektrochemicznych równowagach potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (Eh) i odczynu wody (pH) dla układów: $Fe-H_2O$ oraz $Mn-H_2O$, a także na pojęciu kryterium optymalizacji maksymalnego spadku.

Trendy i kierunki zmian w technologii odżelaziania wód podziemnych

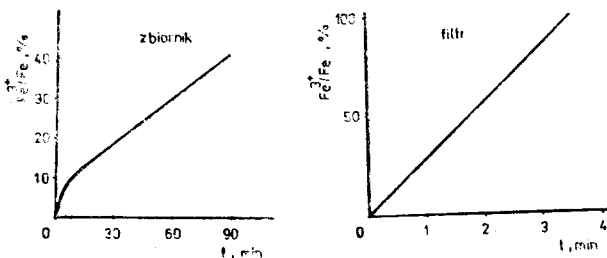
W szeregu prac eksperymentalnych [1, 2], podstawowe znaczenie przypisuje się usuwaniu Fe^{2+} z wody w warstwie złoża filtracyjnego, jako efektu sumarycznego procesu adsorpcji Fe^{2+} , na powierzchni ziarn złoża pokrytych powłoką $Fe(OH)_3$ i procesu utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} .

Badania efektów procesu adsorpcji Fe^{2+} prowadzi się najczęściej w złożach filtracyjnych piaskowych, których ziarna pokryte są powłoką wodorotlenku żelazowego. Dopływająca na filtry woda musi być w takim przypadku pozbawiona tlenu. Otrzymane izotermie adsorpcji, przedstawione na rys. 1, wskazują na adsorpcję jonów żelaza Fe^{2+} na powłokach wodorotlenku żelazowego bez utleniania tych jonów. Z biegiem czasu zdolność adsorpcyjna powłoki wodorotlenku żelazowego zmniejsza się, a jej przywrócenie jest możliwe po przefiltrowaniu przez złożo wody z zawartością rozpuszczonego tlenu.



Rys. 1 Izotermie adsorpcji dynamicznej Fe^{2+} w złożu

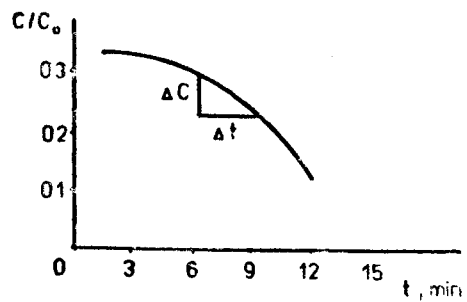
Badania nad kinetyką utleniania Fe^{2+} prowadzone są zarówno w całej objętości wody tj. w zbiornikach, w których napowietrza się wodę oraz w złożach filtrów. Wyniki tych badań pokazane na rys. 2 wskazują, że po czasie 1,5 h w zbiorniku tylko część Fe^{2+} utleniło się, natomiast na filtrze całkowite utlenienie nastąpiło już w ciągu 3,5 minut.



Rys. 2 Kinetyka utleniania Fe^{2+} w zbiorniku oraz w złożu filtracyjnym

Powłoka na ziarnach złoża oprócz właściwości adsorpcyjnych wykazuje zatem dużą zdolność do szybkiego utleniania Fe^{2+} .

Prędkość utleniania w czasie zmienia się w sposób przedstawiony na rys. 3.

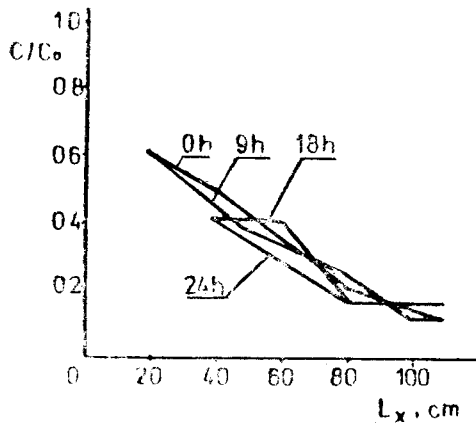


Rys. 3 Zmiana szybkości utleniania Fe^{2+} w czasie filtracji

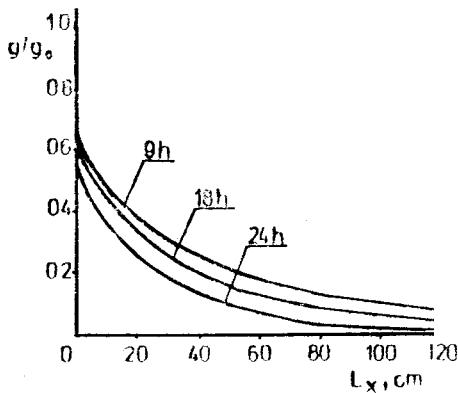
Na początku cyklu filtracji, kiedy w złożu nie ma jeszcze świeżego osadu, adsorbowane jony Fe^{2+} utleniają się w ciągu 3,5 minut; natomiast w czasie trwania filtracji, gdy tworzy się powłoka świeżego osadu na ziarnach złoża, wówczas czas utleniania jest jeszcze krótszy. Z badań tych wynika, że powłoka tlenków żelazowych na ziarnach złoża przyspiesza zarówno proces adsorpcji, jak i utleniania jonów Fe^{2+} . Zatrzymywane na powierzchni złoża filtracyjnego jony Fe^{2+} , w wyniku hydrolizy i utleniania przechodzą w wodorotlenek żelazowy. Powstające cząsteczki $Fe(OH)_3$ utrzymują się na powierzchni złoża siłami przyciągania. Siły te są odwrotnie proporcjonalne do średnicy adsorbowanej cząstki. Ponieważ jony Fe^{2+} są znacznie mniejsze od cząsteczek $Fe(OH)_3$, zatem sorbowane jony Fe^{2+} są znacznie silniej związane z powierzchnią ziarn złoża, niż doprowadzane do filtrów cząsteczki i kłaczkki $Fe(OH)_3$. Umożliwia to stosowanie znacznie większych prędkości filtracji niż w klasycznej technologii odżelaziania.

W związku z tym, coraz częściej wskazuje się na celowość precyzyjnego napowietrzania wody przed filtrem, którego intensywność winna być sterowana w funkcji zmian potencjału redox i zmian składu wody. Precyzyjne napowietrzanie wody podziemnej, bezpośrednio przed dopływem na filtr miałooby na celu dostarczenie na złożo jonów żelaza dwuwartościowego, które podlega w pierwszym etapie adsorpcji na powłocce katalitycznej a dopiero potem następuje jego utlenienie katalityczne. Pozwala to na wykorzystanie katalitycznych właściwości złoża i osiąganie wysokich prędkości filtracji. Zatrzymywanie jonów Fe^{2+} , na początku cyklu filtracji zachodzi na całej głębokości złoża, natomiast w miarę upływu czasu obserwuje się, że jony te są adsorbowane głównie w górnych warstwach złoża. Bardziej ekonomiczne wykorzystanie głębokości złoża jest możliwe poprzez zwiększanie prędkości filtracji w czasie trwania cyklu. Przy odpowiednim sterowaniu prędkością filtracji, możliwe jest optymalne wykorzystanie całej głębokości złoża. Wskaźnikiem takiego wykorzystania złoża jest zanik wpływu czasu trwania filtracji na stężenie żelaza w strumieniu przefiltrowanej wody (rys. 4).

Ilość zatrzymanego żelaza na każdej głębokości złoża będzie w takim przypadku taka sama, co w przybliżeniu obrazuje rys. 5. Przybliżenie to spowodowane jest zjawiskiem wypłukiwania osadów.



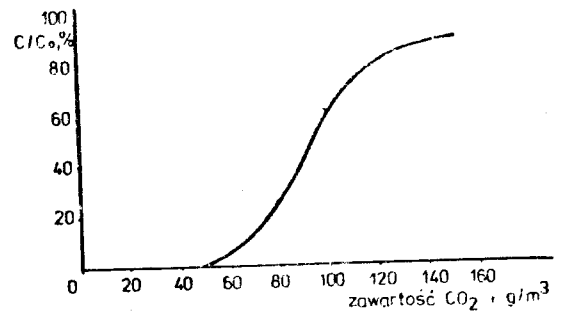
Rys. 4 Zmiana usuwania Fe^{2+} wzdłuż głębokości i w czasie



Rys. 5 Zmiana powstawania osadów wzdłuż głębokości i w czasie

Zwiększanie prędkości filtracji, przy obecnie stosowanych klasycznych urządzeniach jest technicznie kłopotliwe, ponieważ związane jest ze zmianą ilości doprowadzanej wody. Prostszy rozwiązaniem jest w tym przypadku wykorzystanie filtra dwustrumienicowego, w którym możliwy jest znaczny wzrost prędkości filtracji. W filtrach tych, na początku cyklu prędkość filtracji jest w przybliżeniu jednakowa, zarówno w warstwie górnej jak i dolnej. Proces usuwania żelaza przebiega nierównomiernie w czasie trwania cyklu w warstwie dolnej, przez co strata ciśnienia w tej warstwie rośnie znacznie szybciej niż w warstwie górnej. W warstwie górnej woda przepływa od dołu do góry, tj. w kierunku wzrostu powierzchni właściwej złoża, przez co proces usuwania żelaza zachodzi na całej głębokości złoża a straty ciśnienia wzrastają wolniej. Dlatego też w czasie filtracji, przy niezmiennym dopływie wody do filtra, prędkość filtracji w warstwie górnej wzrasta a w warstwie dolnej maleje.

Szerog współczesnych opracowań poświęconych jest wpływowi, jaki na proces odżelaziania ma skład fizyczno-chemiczny wody podziemnej. Stopień dysocjacji $Fe(HCO_3)_2$ zależy od zawartości dwutlenku węgla wolnego oraz od odczynu wody. Z badań [2] wynika, że zawartość dwutlenku węgla wolnego nie przeszkadza w całkowitym usuwaniu Fe^{2+} na złożu filtracyjnym. Trudności w odżelazianiu obserwuje się dopiero przy stężeniu CO_2 wolnego, przekraczającym 50 g/m^3 , co pokazuje rys. 6.



Rys. 6 Zależność efektywności usuwania Fe^{2+} od stężenia CO_2 w wodzie

Powłoka katalityczna wodorotlenku żelazowego adsorbują z wody, oprócz dwu- i trójwartościowego żelaza, także inne związki np. H_2S i H_2SiO_3 , co obniża efektywność odżelaziania wód.

Parametry projektowe procesu odżelaziania wód podziemnych w złożach filtrów pospiesznych

Parametry odżelaziania wody na filtrach pospiesznych określane są zarówno na podstawie danych z eksploatacji zakładów wodociagowych jak i badań eksperymentalnych, prowadzonych w skali modelowej [4]. Zatrzymywane na filtrach pospiesznych osady wodorotlenku żelazowego, powodują deformację przekroju poprzecznego i struktury geometrycznej złoża, przez co zwiększa się ich powierzchnia właściwa oraz wzrasta opór hydrauliczny procesu filtracji. Wzrost strat ciśnienia zależy między innymi od rozkładu osadów wzdłuż głębokości złoża i jest wprost proporcjonalny do ilości osadu, lepkości wody i powierzchni właściwej warstwy filtracyjnej a odwrotnie proporcjonalny do gęstości wody. Osady wodorotlenku żelazowego mają strukturę porowatą, przez co charakteryzują się one znaczną ściśliwością. Ściśliwość ta powoduje, że opór hydrauliczny złoża wzrasta wolniej, niż by to wynikało z ilości zatrzymanych w złożu osadów. Porowatość wodorotlenku żelazowego, zatrzymanego w złożu filtracyjnym, waha się w przedziale $0,586 - 0,644$ [2]. Wielkość strat ciśnienia w złożu można określić wzorem (1):

$$h = e \frac{0,00046 c_0 S_0 v \mu t}{\rho k_0} \cdot \frac{l_x}{1} - 1 \quad (1)$$

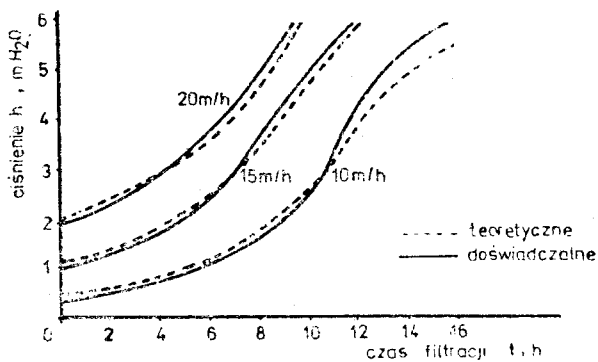
w którym:

- h — wartość straty ciśnienia, m H_2O
- v — prędkość filtracji, m h^{-1}
- c_0 — stężenie początkowe Fe^{2+} w wodzie, $g \text{ m}^{-3}$
- S_0 — powierzchnia właściwa złoża, $cm^{-1} g^{-1}$
- t — czas pracy filtra, h
- k_0 — stała utleniania Fe^{2+} w złożu, $g \text{ cm}^{-1} h^{-1}$

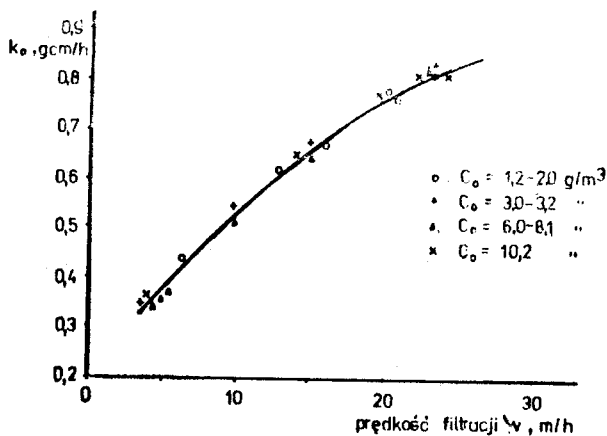
μ — lepkość dynamiczna wody, $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$
 ρ — gęstość wody, g m^{-3}
 l — głębokość przenikania związków żelaza w złożu, m
 l_x — wysokość złoża filtracyjnego, m

Wzór ten, wyprowadzony w oparciu o teorię kinetyki usuwania żelaza Fe^{2+} w złożu, prowadzi do wartości strat hydraulicznych, zawyżonych w pierwszej fazie cyklu filtracji i заниżonych w fazie drugiej.

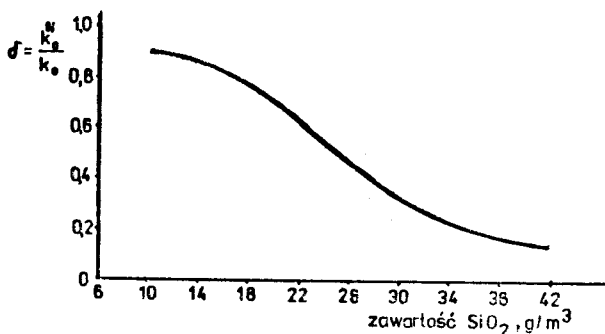
Weryfikacja przeprowadzona dla złoża o granulomerii $d_{10}=0,53 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $d_{60}=0,79 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ i prędkości filtracji $v \in (10 \text{ m/h}; 20 \text{ m/h})$ (rys. 7) wykazała, że wartości strat, obliczone ze wzoru (1) są obciążone błędem, nie przekraczającym 17% [2].



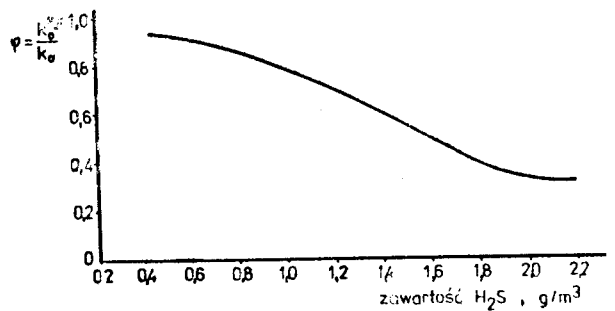
Rys. 7 Zmiana ciśnienia w filtrze pospieszonym



Rys. 8 Wykres do określania stałej utleniania Fe^{2+}



Rys. 9 Wpływ stężenia związków krzemu na wartość stałej k_0



Rys. 10 Wpływ stężenia H_2S na wartość stałej k_0

We wzorze (1) głębokość na jaką przenikają zatrzymywane w złożu osady wodorotlenku żelazowego, określa wzór (2):

$$l = \frac{v(\ln c_0 - \ln c)}{k_0 S_0} \quad (2)$$

w którym:

v — prędkość filtracji, m h^{-1}
 c_0 — stężenie początkowe Fe^{2+} w wodzie, g m^{-3}
 c — stężenie Fe^{2+} w filtracie, g m^{-3}
 k_0 — stała utleniania Fe^{2+} w złożu, g cm h^{-1}
 S_0 — powierzchnia właściwa złoża, $\text{cm}^{-1} \text{g}^{-1}$

Wartości l obliczone ze wzoru (2) oraz określone z doświadczeń, przedstawiono na rys. 11 i 12 [2].

Różnice pomiędzy tymi wartościami nie przekraczają 10%. Podstawową trudnością w wykorzystaniu wzorów (1) i (2) jest określenie wartości stałej utleniania Fe^{2+} w złożu filtracyjnym. Wartości tej stałej w funkcji prędkości filtracji i stężenia początkowego Fe^{2+} przedstawia zależność na rys. 8.

Zawartość w wodzie innych substancji, ulegających adsorpcji i utlenianiu na wpracowanym złożu obniża wartość k_0 . Przykładowo, wpływ SiO_2 na wartość stałej utleniania Fe^{2+} obrazuje rys. 9, natomiast wpływ H_2S — rys. 10. Jeżeli w wodzie występuje równocześnie SiO_2 i H_2S wówczas stałą utleniania określa wzór:

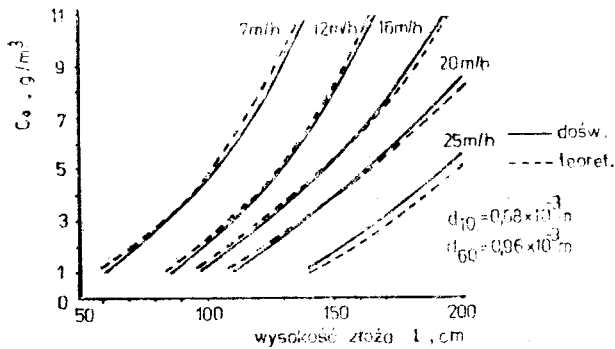
$$k_0(\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{S}) = k_0 \delta \varphi \quad (3)$$

w którym stałe δ i φ podane są na rys. 9 i 10. Czas trwania cyklu filtracji można określić przekształcając wzór (1) na przyrost strat ciśnienia w złożu filtracyjnym i zakładając dopuszczalną wielkość straty ciśnienia H_d , która dla filtrów ciśnieniowych wynosi 6 do 8 m H_2O . Otrzymany w ten sposób wzór na długość cyklu filtracji ma postać:

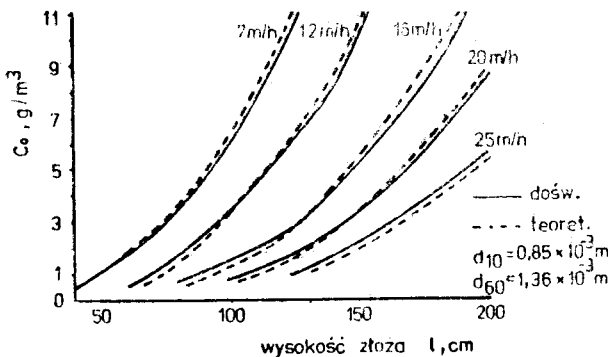
$$t_c = \frac{500 \log(H_d - h_0 + 1) \rho k_0}{c_0 S_0 \cdot v \mu} \quad (4)$$

w którym:

t_c — czas trwania cyklu filtracyjnego, h
 H_d — dopuszczalna strata ciśnienia w złożu, $\text{m H}_2\text{O}$



Rys. 11 Zależność wysokości złoża filtracyjnego od prędkości filtracji i stężenia żelaza w wodzie surowej



Rys. 12 Zależność wysokości złoża filtracyjnego od prędkości filtracji i stężenia żelaza w wodzie surowej

h_0 — początkowa strata ciśnienia w złożu czystym, m H_2O

ρ — gęstość wody, $g\ m^{-3}$

k_n — stała utleniania Fe^{2+} w złożu, $g\ cm\ h^{-1}$

c_n — stężenie początkowe Fe^{2+} w wodzie, $g\ m^{-3}$

S_0 — powierzchnia właściwa złoża, $cm^{-1}\ g^{-1}$

v — prędkość filtracji, $m\ h^{-1}$

μ — lepkość dynamiczna wody, $g\ cm^{-1}\ s^{-1}$

Wykorzystanie całej głębokości złoża filtracyjnego wymaga zmiany prędkości w czasie trwania cyklu. Wzór określający zmianę prędkości filtracji w czasie ma postać:

$$v(t) = v_0 + k_0 v_0^{0,6} t^{0,4} \quad (5)$$

Wartości liczbowe wykładników potęgowych wyznaczono empirycznie dla zakresu $t \geq 9h$.

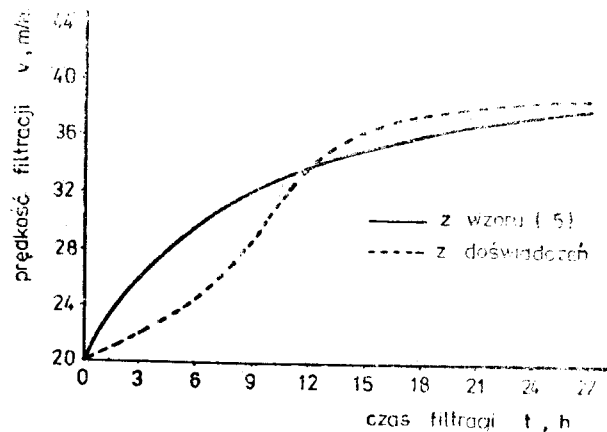
Wyniki eksperymentu, przedstawione na rys. 13, wskazują na możliwość zwiększenia prędkości filtracji w czasie do pewnej granicy, bez szkody dla efektów odżelaziania.

W przypadku filtrów dwustrumieniowych, niezbędne jest wyznaczenie parametrów złoża górnego i dolnego. Wysokość tych warstw można wyznaczyć w oparciu o:

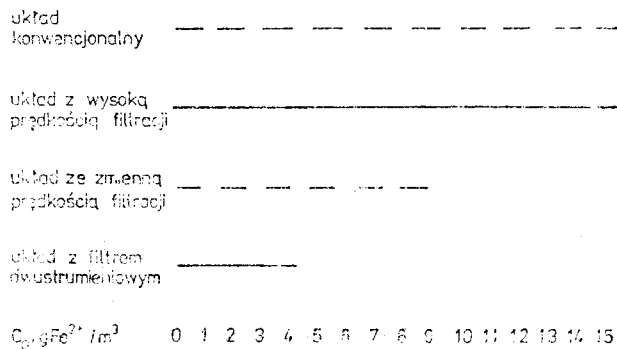
— głębokość złoża na jaką przenikają jony żelaza, którą określa wzór (2)

— warunek $S_0^g l^g = S_0^d l^d = const.$

— stosunek powierzchni właściwych, określonych zależnością:



Rys. 13 Zmiana dozwolonej prędkości filtracji w czasie



Rys. 14 Zakres stosowalności układów technologicznych do usuwania żelaza z wód podziemnych

$$\frac{S_0^g}{S_0^d} = 1 + 0,8 k_0 \quad (6)$$

Wadą filtrów dwustrumieniowych jest duża wysokość złoża. Przy ograniczeniu wysokości złoża do 2,5 m ($1^g + 1^d \leq 2,5\ m$) stwierdzono, że przy stężeniu żelaza w wodzie surowej powyżej 5 g/m^3 , stosowanie filtrów dwustrumieniowych jest niecelowe.

Analiza rozwiązań projektowych filtrów pospiesznych w systemach odżelaziania wód podziemnych

Podano cztery warianty rozwiązań projektowych filtrów pospiesznych, zakładając w nich:

- stałą i wysoką prędkość filtracji
- zmienną prędkość filtracji
- układ z filtrem dwustrumieniowym
- pracę filtru w układzie technologii konwencjonalnej.

W przypadku pierwszym założono wysokie prędkości filtracji, które określono na podstawie rys. 12 w zależności od stężenia Fe^{2+} w

wodzie surowej i wysokości warstwy filtracyjnej $l_x \leq 2,5$ m.

W przypadku drugim, prędkość filtracji, ze względów technologicznych zwiększano następująco: przez pierwsze 9 h cyklu filtracji przyjęto liniowy wzrost prędkości od V_0 do V_1 , a po 9 godzinach prędkość filtracji jest stała, równa V_1 . Te zmiany prędkości wynikają ze wzoru (5).

W przypadku filtru dwustrumieniowego, dolne złożo filtracyjne dobrano według zasad podanych w dwóch pierwszych przypadkach, natomiast uziarnienie złoża górnego określono ze wzoru (6).

Przypadek układu konwencjonalnego zakłada dopływ na złożo filtracyjne żelaza w formie utlenionej tj. w postaci $Fe(OH)_3$ i został opracowany według zaleceń [3].

Zakres stosowności analizowanych rozwiązań

Przyjęto, że w wodzie surowej, w trzech pierwszych przypadkach, żelazo występuje w postaci dwuwartościowej Fe^{2+} . Woda ta nie zawiera H_2S i H_2SiO_3 , zawartość $CO_2 \leq 50$ g/m³, zasadowość $Z \leq 8$ val/m³, zawartość związków organicznych $\leq 9,0$ g O_2 /m³, odczyn $pH \approx 7,0$. Złożem filtracyjnym jest piasek rzeczny o uziarnieniu $d_{10} = 0,85 \cdot 10^{-3}$ m, $d_{60} = 1,36 \cdot 10^{-3}$ m, powierzchni właściwej $S_o = 64$ cm⁻¹ g⁻¹ i średniej średnicy ziarn $d_{sr} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ m.

W przedstawionych rozwiązaniach ograniczono ponadto wysokość złoża filtracyjnego $l_x \leq 2,5$ m i czas trwania cyklu filtracyjnego $t_c \geq 6$ h.

Stężenie żelaza w filtracie przyjęto $c = 0,1$ g/m³. Wartości parametrów technologicznych filtrów pospiesznych określono dla stężeń żelaza w wodzie surowej: $c_o = 1,0; 4,0; 10,0$ g/m³. Wyniki analizowanych rozwiązań podano w tabeli 1.

Tabela 1

WYNIKI ANALIZY PROJEKTOWEJ ODZELAZIANIA WÓD PODZIEMNYCH NA FILTRACH POSPIESZNYCH

Analizowany przypadek	Stężenie żelaza w wodzie surowej	Prędkość filtracji	Głębokość przenikania żelaza	Czas trwania cyklu filtracyjnego	Wydajność jednostkowa filtrów
	c_o , gm ⁻³				
	V , mh ⁻¹	l , m	t_c , h	q , m ³ /m ² h	
Stać i wysoka prędkość filtracji	1,0	25	1,1	143	24,9
	4,0	25	1,7	33	24,7
	10,0	20	1,9	15	19,3
Zmienna prędkość filtracji	1,0	25-39	1,1	87	37,8
	4,0	25-39	1,7	20	35,2
	10,0	20-30	1,9	11	—
Układ z filtrem dwustrumieniowym	1,0	50*	1,8	72	49,8
	4,0	40*	2,5	19	39,9
	10,0	30*	2,7	—	—
Układ konwencjonalny	1,0	7,8	1,1	271	7,8
	4,0	6,3	1,7	60	6,3
	10,0	5,0	1,9	23	4,9

* Prędkość filtracji sumaryczna

Z podanego zestawienia wynika, że w zakresie możliwości stosowania największą jednostkową wydajność ma filtr dwustrumieniowy. Po nim znajduje się filtr pospieszny, ze zmienną prędkością filtracji, a mniejszą wydajność jednost-

kową z kolei ma filtr o prędkości stałej. Wszystkie te układy mają kilkakrotnie większą wydajność niż układ konwencjonalny.

Filtr dwustrumieniowy jest samosterujący, nie wymaga automatyzacji. Filtry ze zmienną prędkością filtracji muszą być sterowane za pomocą urządzeń automatycznych, co pociąga za sobą dodatkowe koszty.

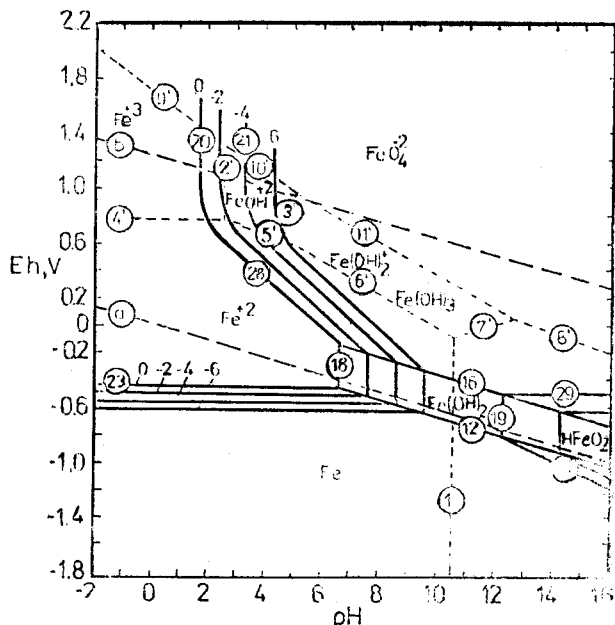
Wszystkie te urządzenia, o dużej prędkości filtracji wykorzystują w sposób pełny autokatalityczne właściwości złoża filtracyjnego.

Optymalizacja procesów odżelaziania i odmanganiania wód

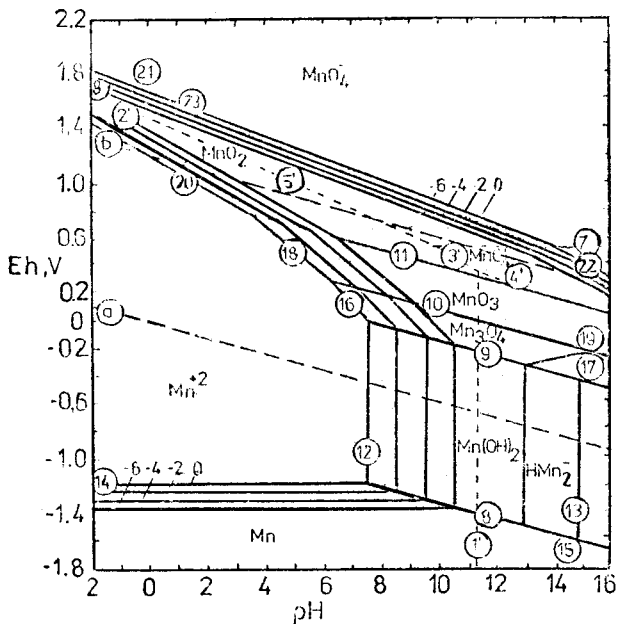
Możliwość poznania mechanizmu procesów odżelaziania i odmanganiania wiąże się od pewnego czasu z zastosowaniem metod termodynamiki elektrochemicznej, według których kierunek reakcji można przewidzieć na podstawie zmian potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (Eh) i odczynu wody (pH). Pomimo niezaprzeczalnego znaczenia potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, dla poznania mechanizmu procesów odżelaziania i odmanganiania wody i ich optymalizacji, metodologia wykorzystania tego parametru w planowaniu eksperymentu jak i w projektowaniu nie została do tej pory opracowana.

Ogólne warunki utleniania żelaza i manganu

Równowagę reakcji utleniania żelaza i manganu można przedstawić graficznie w układzie $Eh = f(pH)$, określając w ten sposób obszary względnej przewagi stężeń jonów lub cząsteczek prostych, jak $[Fe^{2+}] \gg [Fe^{3+}]$, bądź kompleksowych oraz względnej termodynamicznej trwałości fazy stałej np.: $Fe(OH)_3$, MnO_2 . Wykresy te, wyrażające zależność pomiędzy potencjałem Eh, odczynem wody pH oraz aktywnością jonów — głównie Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , a znajdującą się z nimi fazą stałą, przedstawiono na rys. 15 i 16 [4].



Rys. 15 Wykres stanu układu żelazo-woda przy 25°C. Formy zhydratyzowane tlenków



Rys. 16 Wykres stanu układu mangan-woda przy 25°C

Z rysunków tych wynika.

- dla wartości $\text{pH} \leq 2$ i $\text{Eh} > +0,771$ V żelazo występuje w postaci jonów Fe^{3+} ,
- w przypadku wód podziemnych, w których odczyn jest na ogół mniejszy od 7,0 a potencjał redox mieści się w przedziale $\text{Eh}: (-0,440 \text{ V}; +0,771 \text{ V})$ żelazo występuje w postaci jonów Fe^{2+} ,
- warunki przejścia z dwuwartościowej postaci żelaza Fe^{2+} do bardzo słabo rozpuszczalnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$ określają równania:

$$\text{Eh}_{\text{wu}} = -5,91 \cdot 10^{-2} \text{pH}_{\text{wu}} + 0,271 \quad (7)$$

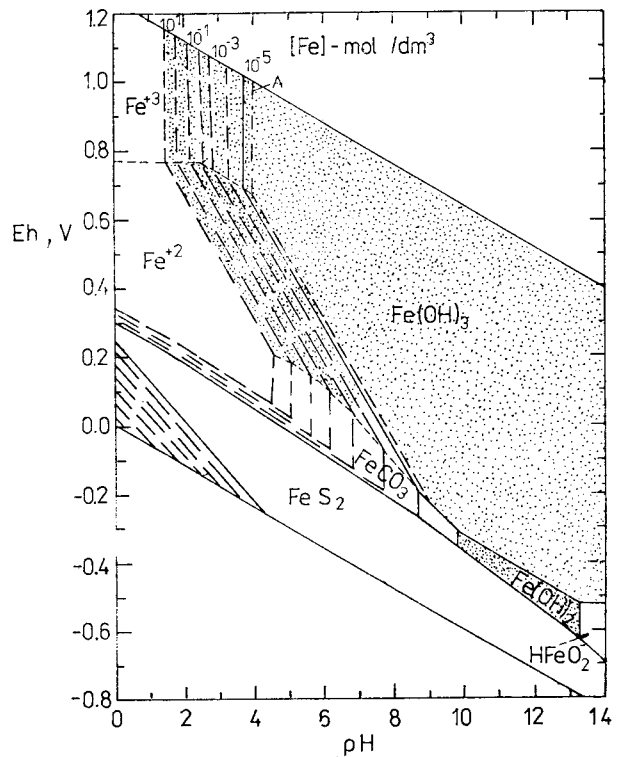
$$\text{Eh}_{\text{wu}} = -0,1773 \text{pH}_{\text{wu}} - 5,91 \cdot 10^{-2} \log [\text{Fe}^{2+}] + 1,057 \quad (8)$$

- mangan w wodach naturalnych występuje w postaci jonów Mn^{2+} , a obszar występowania tych jonów w układzie współrzędnych: pH, Eh jest znacznie większy niż Fe^{2+} ;
- warunki utleniania manganu określają równana:

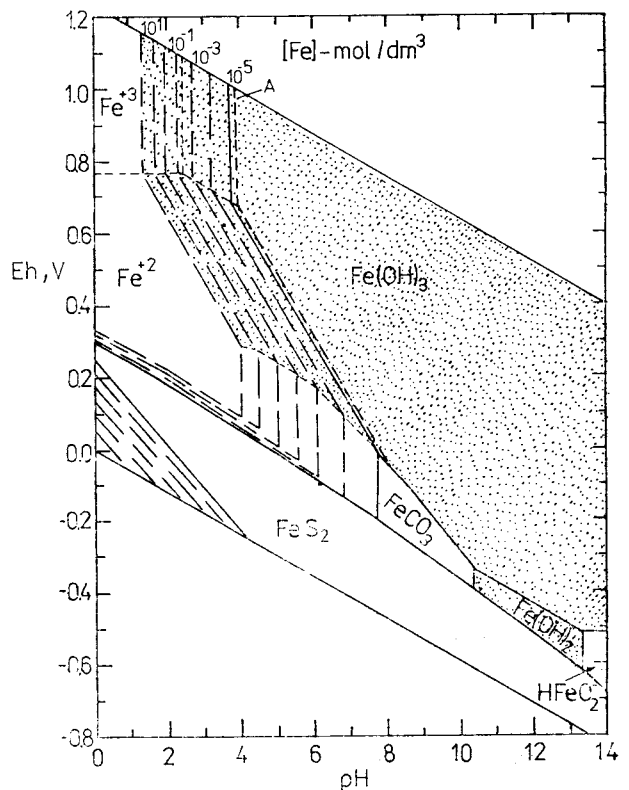
$$\text{Eh}_{\text{wu}} = -5,91 \cdot 10^{-2} \text{pH}_{\text{wu}} + 1,014 \quad (9)$$

$$\text{Eh}_{\text{wu}} = -0,1773 \text{pH}_{\text{wu}} - 5,91 \cdot 10^{-2} \log [\text{Mn}^{2+}] + 1,443 \quad (10)$$

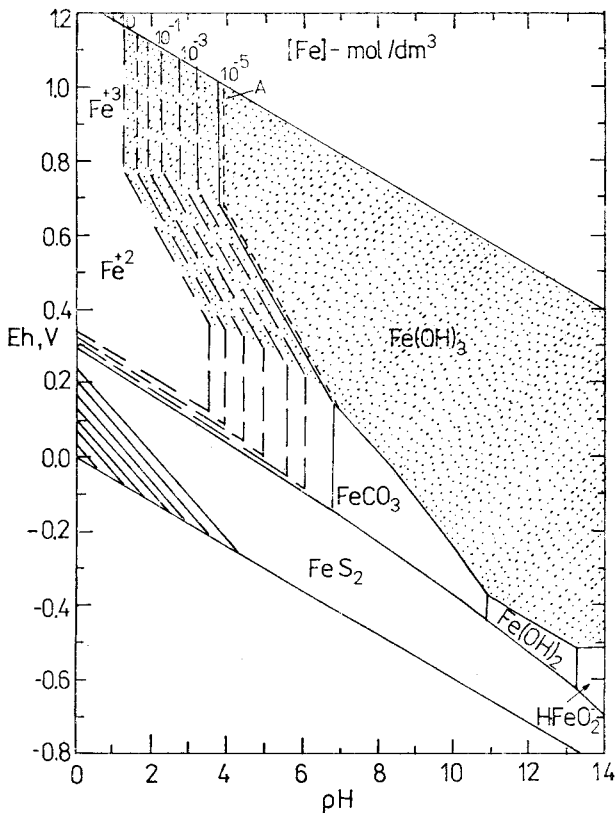
Przedstawione wykresy równowagowe określają układy żelaza i manganu z wodą czystą. Przy różnych domieszkach wody, stabilność poszczególnych form żelaza i manganu ulegają zmianie. Zmiany te, dla przypadku wód podziemnych, spowodowane są głównie zawartością dwutlenku węgla i związków siarki. Wpływ różnych ilości rozpuszczonego CO_2 i związków siarki na wykres równowagowy, potencjał Eh — pH dla układu Fe — H_2O przedstawiono na rys. 17, 18 i 19 [5].



Rys. 17 Wykres rozpuszczalności żelaza przy 25°C, ciśnieniu 1 atm., zawartości siarki 10^{-4} mol/dm³, związków wodorowęglanowych 10^{-4} mol/dm³. A — granica dostatecznego usunięcia żelaza $0,3 \text{ g/m}^3$ tj. $5,8 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³



Rys. 18 Wykres rozpuszczalności żelaza przy 25°C, ciśnieniu 1 atm., zawartości siarki 10^{-3} mol/dm³, związków wodorowęglanowych 10^{-3} mol/dm³. A — granica dostatecznego usunięcia żelaza $0,3 \text{ g/m}^3$ tj. $5,8 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³



Rys. 19 Wykres rozpuszczalności żelaza przy 25°C, ciśnieniu 1 atm., zawartości siarki 10⁻⁴ mol/dm³, związków wodorowęglanowych 10⁻² mol/dm³, A — granica dostatecznego usunięcia żelaza 0,3 g/m³ tj. 5,8·10⁻⁶ mol/dm³

Z rysunków tych wynika, że ze wzrostem zawartości węglanów w wodzie rośnie obszar termodynamicznej trwałości FeCO₃, kosztem obszaru Fe(OH)₃. Jest to zjawisko niekorzystne, gdyż utrudnia utlenienie żelaza do postaci Fe(OH)₃, a przez to proces odżelaziania staje się technologicznie trudniejszy.

Kryterium optymalizacji procesów odżelaziania i odmanganiania

Kryteria optymalizacji procesów odżelaziania i odmanganiania podano dla przypadków, w których:

1 — koszt reagentów potrzebnych do podniesienia potencjału Eh o wartość jednostkową jest taki sam jak koszt reagentów potrzebnych do jednostkowego podniesienia odczynu wody,

2 — koszt jednostkowej zmiany potencjału Eh jest α razy kosztowniejszy od jednostkowej zmiany pH.

Optymalnym rozwiązaniem odżelaziania wody jest prowadzenie procesu prostopadle do prostej równowagi między Fe(OH)₂ a Fe(OH)₃ lub Fe⁺² i Fe(OH)₃ [7]. Aby zatem ustalić kierunek procesu, należy określić równanie prostej prostopadłej do linii równowagi, przechodzącej przez punkt określający wartość (pH_{ws} i Eh_{ws}) odczynu i potencjału redox wody surowej. Dla równania (7) prosta prostopadła ma postać:

$$Eh_{wu} - Eh_{ws} = 17(pH_{wu} - pH_{ws}) \quad (11)$$

a dla równania (8):

$$Eh_{wu} - Eh_{ws} = 5,65(pH_{wu} - pH_{ws}) \quad (12)$$

W ten sposób otrzymano układ równań złożony z równania linii równowagi i prostej prostopadłej do niej. Rozwiązanie tego układu prowadzi do wartości współrzędnych punktu: pH_{wu}, Eh_{wu}, określających odczyn i potencjał redox wody uzdatnionej. Punkty o współrzędnych pH_{ws}, Eh_{ws}, i pH_{wu}, Eh_{wu} wyznaczają optymalny kierunek procesów odżelaziania wód podziemnych.

Dla przykładu określonego równaniem (7) wartości pH_{wu} i Eh_{wu} wynoszą odpowiednio:

$$pH_{wu} = 0,9965 pH_{ws} - 5,862 \cdot 10^{-2} Eh_{ws} + 1,588 \cdot 10^{-2} \quad (13)$$

$$Eh_{wu} = -5,89 \cdot 10^{-2} pH_{ws} + 3,46 \cdot 10^{-2} Eh_{ws} + 0,27 \quad (14)$$

natomiast dla przypadku określonego równaniem (8) są one równe:

$$pH_{wu} = 0,9696 pH_{ws} - 0,1716 Eh_{ws} - 1,014 \cdot 10^{-2} \log [Fe^{+2}] \quad (15)$$

$$Eh_{wu} = -0,1719 pH_{ws} + 3,042 \cdot 10^{-2} Eh_{ws} - 5,73 \cdot 10^{-2} \log [Fe^{+2}] \quad (16)$$

Obliczone wartości pH_{wu} i Eh_{wu} są końcowymi punktami procesu optymalnego odżelaziania. Dla przypadków różnych kosztów reagentów powodujących jednostkową zmianę pH i Eh w procesie odżelaziania, równanie uzupełniające ma postać:

$$\alpha(pH_{wu} - pH_{ws}) = Eh_{wu} - Eh_{ws} \quad (17)$$

Otrzymany w ten sposób układ równań uzupełniającego i równania (7) ma rozwiązanie określone zależnościami (18) i (19):

$$pH_{wu} = \frac{\alpha pH_{ws} - Eh_{ws} + 0,271}{\alpha + 5,91 \cdot 10^{-2}} \quad (18)$$

$$Eh_{wu} = \frac{5,91 \cdot 10^{-2} \alpha pH_{ws} + 5,91 \cdot 10^{-2} Eh_{ws} - \frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{\alpha + 5,91 \cdot 10^{-2}} + 0,271}{\alpha + 5,91 \cdot 10^{-2}} \quad (19)$$

Rozwiązanie analogicznego układu zawierającego równanie (8) określają wzory:

$$pH_{wu} = \frac{\alpha pH_{ws} - Eh_{ws} - 5,91 \cdot 10^{-2} \log [Fe^{+2}] + 1,057}{\alpha + 0,1773} \quad (20)$$

$$Eh_{wu} = \frac{-0,1773 \alpha pH_{ws} + 0,1773 Eh_{ws} + \frac{1,048 \cdot 10^{-2} \log [Fe^{+2}] - 0,1874}{\alpha + 0,1773} - 5,91 \cdot 10^{-2} \log [Fe^{+2}] + 1,057}{\alpha + 0,1773} \quad (21)$$

Otrzymany w tym przypadku punkt końcowy pH_{wu}, Eh_{wu} leży na kierunku optymalnego prowadzenia procesu odżelaziania wody, adekwatnego dla różnych kosztów reagentów. W analogiczny sposób wyznaczone optymalne kierunki procesu odmanganiania wody określają zależności:

$$pH_{wu} = 0,9965 pH_{ws} - 5,862 \cdot 10^{-2} Eh_{ws} + 5,944 \cdot 10^{-2} \quad (22)$$

$$Eh_{wu} = -5,89 \cdot 10^{-2} pH_{ws} + 3,46 \cdot 10^{-3} Eh_{ws} + 1,0105 \quad (23)$$

$$pH_{wu} = 0,9696 pH_{ws} - 0,1716 Eh_{ws} - 1,014 \cdot 10^{-2} \log [Mn^{+2}] + 0,2476 \quad (24)$$

$$Eh_{wu} = -0,1719 pH_{ws} + 3,042 \cdot 10^{-2} Eh_{ws} - 5,73 \cdot 10^{-2} \log [Mn^{+2}] + 1,399 \quad (25)$$

Z przedstawionych zależności wynika, że kierunki optymalnego odżelaziania i odmanganiania wody są jednakowe, ale początek procesu odmanganiania na tym kierunku jest przesunięty w stosunku do odżelaziania o wartość:

$$\Delta pH = 1,014 \cdot 10^{-2} (\log [Fe^{+2}] - \log [Mn^{+2}]) + 6,62 \cdot 10^{-2} \quad (26)$$

$$\Delta Eh = 5,37 \cdot 10^{-2} (\log [Fe^{+2}] - \log [Mn^{+2}]) + 0,3742 \quad (27)$$

Wzory (26) i (27) zostały wyznaczone dla wartości $\alpha=1$.

Podsumowanie i wnioski

1. W pracy podano zależności, które określają parametry procesu odżelaziania wód w złożach filtrów pospiesznych i mogą być stosowane w zakresie warunków, dla których zostały sprawdzone. W przedstawionych zależnościach ograniczono się do formy żelaza Fe^{+2} oraz podano wpływ stężenia H_2S i H_2SiO_3 na technologię odżelaziania.

2. W istniejących metodach projektowania systemów technologicznych odżelaziania wód, nie preferuje się precyzyjnego napowietrzania wody przed filtrami pospieszными w funkcji zmian potencjału redox i zmian składu wody. Napowietrzanie takie powoduje w pierwszej fazie adsorpcję Fe^{+2} na powłoce katalitycznej i osadach wodorotlenku żelazowego a dopiero potem jego katalityczne utlenianie. Pozwala to na wykorzystanie katalitycznych właściwości złoża filtracyjnego i osiągnięcie wysokich prędkości filtracji.

3. Optymalne średnice ziarn złoża filtracyjnego dla opisanych w pracy przypadków odżelaziania wód wynoszą $d_{10} = 0,85 \cdot 10^{-3}$ m, $c_{60} = 1,36 \cdot 10^{-3}$ m.

4. Wysokość warstwy złoża filtracyjnego w procesie odżelaziania wody jest wykorzystana w pełni tylko na początku procesu filtracji.

Z czasem proces usuwania żelaza z wody wymaga coraz mniejszych wysokości złoża i koncentruje się stopniowo w jego górnych warstwach. Dolne warstwy złoża filtracyjnego zostają niewykorzystane. Mechanizm ten obserwuje się przy stałej prędkości filtracji. W przypadkach zwiększania prędkości filtracji w cza-

sie trwania cyklu, istnieje możliwość wykorzystania całej głębokości złoża.

5. Pod względem ekonomiczności inwestycji i eksploatacji instalacji filtrów pospiesznych do odżelaziania wody, przy wykorzystaniu katalitycznych właściwości złoża, najbardziej optymalne są układy filtrów pospiesznych z ograniczeniem wysokości złoża do 2,5 m oraz minimalnym czasem filtracji do 12 h. Układy te przedstawione zostały na rys. 14.

6. Dalsze badania nad procesem odżelaziania wody powinny obejmować technologie odżelaziania, wykorzystujące w sposób pełny katalityczne właściwości złoża filtracyjnego, tak, jak to ma miejsce przy odmanganianiu wód. Badania takie powinny być prowadzone w skali instalacji półtechnicznej, umożliwiającej precyzyjną eksploatację układu, uwzględniającą jego automatyzację, a w szczególności sterowanie procesem napowietrzania, oparte na pomiarze potencjału redox.

7. W szczególności widzi się celowość badania wpływu składu wody, uziarnienia złoża, na dopuszczalną prędkość filtracji, a także na wysokość strat hydraulicznych, długość cyklu, przy założonych efektach odżelaziania. Takie badania umożliwiają uogólnienie i uzupełnienie podanych w pracy zależności, przez co można je będzie stosować w praktyce projektowej.

8. W planowaniu badań procesów odżelaziania i odmanganiania wód, zaleca się wykorzystanie potencjału oksydacyjno-redukcyjny. Przedstawiona w pracy metodyka opiera się na elektrochemicznych równowagach potencjału redox — odczyn dla układów: $Fe-H_2O$ oraz $Mn-H_2O$. Wyznaczone optymalne kierunki procesów odżelaziania i odmanganiania na podstawie potencjału redox są takie same, co świadczy o pewnym podobieństwie mechanizmów tych procesów. Wyprowadzone w pracy zależności dotyczą idealnego obrazu warunków, gdyż są aktualne dla wód chemicznie czystych, zawierających Fe i Mn. Przydatność potencjału redox dla planowania eksperymentu odżelaziania i odmanganiania wód będzie można w pełni ocenić po przeprowadzeniu badań dla szeregu przypadków wód naturalnych.

LITERATURA

1. Konferencja naukowo-techniczna: **Koagulacja, filtracja i fluorowanie wody**. Postęp techniczny w dziedzinie wodociągów, nr 81, 1968.
2. W. J. STANKIAWICZJUS: *Obeźlezywanie wody filtrowaniem*. Wydawnictwo „Mokslas”, Wilno 1978.
3. Z. HEIDRICH: *Urządzenia do uzdatniania wody*. Arkady, Warszawa 1980.
4. E. M. GROCHULSKA-SEGAL, M. M. SOZAN-SKI: *Analiza podstaw systemów technologicznych odżelaziania wód*. Materiały konferencyjne. Zakopane 1983.
5. M. POURBAIX: *Wykłady z korozji elektrochemicznej*. PWN, Warszawa 1978.
6. J. D. HEM: *Equilibrium chemistry of iron in ground water, Principles and Applications of Water Chemistry*, John Wiley, New York, 1967.
7. M. M. SOZANSKI: *Możliwości optymalizacji technologii odżelaziania i odmanganiania wód w badaniach eksperymentalnych*. Materiały Konferencyjne, Zakopane 1983.