

Waldemar Sawiniak

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH WODOROTLENKU ŻELAZOWEGO W STOSUNKU DO JONÓW MANGANU

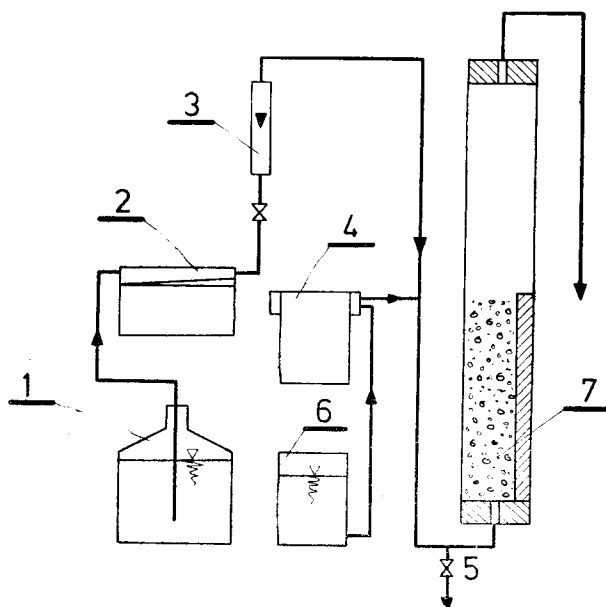
Krajowe wody podziemne często zawierają żelazo i mangan w stężeniach większych od dopuszczalnych do celów pitnych. Obserwuje się często stopniowe zwiększanie tych składników w eksploatowanych studniach. Wzrost stężenia żelaza i manganu bywa tak znaczny, iż zachodzi konieczność zmiany technologii uzdatniania w istniejących stacjach wodociągowych. W nowych ujęciach, zlokalizowanych w pradolinach rzek, również występują duże ilości żelaza i manganu [1, 2]. Podczas uzdatniania takich wód powstaje odpowiednio dużo wodorotlenku żelazowego, który nadmiernie obciąża filtry pospieszne. Przyjmuje się, że zawartość 10 g Fe/m³ i 1,0 g Mn/m³ stanowi umowną granicę podziału na duże i umiarkowane ilości tych jonów [3, 4]. Uzdatnianie wody o dużej ilości żelaza, oprócz prawidłowego ustalenia metody wytrącania związków żelaza, wymaga stosowania urządzeń zatrzymujących zawieszynę przed procesem filtracji. Mogą to być osadniki lub urządzenia z zawieszonym osadem. Podobna sytuacja może wystąpić przy mniejszych ilościach żelaza, jeżeli do uzdatniania wody muszą być stosowane reagenty zwiększające ilość zawiesziny [5]. Jeżeli razem z dużą ilością żelaza występuje mangan, to pomimo stosowania osadników, zwykle konieczna jest filtracja. Jedną z dróg pozwalających na obniżenie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych jest intensyfikacja znanych metod uzdatniania, a także wdrażanie nowych, jak np. uzdatnianie wody w warstwie wodonośnej [6]. Podczas uzdatniania wód podziemnych zawierających równocześnie duże ilości żelaza i manganu należałoby wykorzystać powstający wodorotlenek żelazowy dla intensyfikacji procesu usuwania manganu. Stwierdzono, że wodorotlenek żelazowy sorbuje jony strontu oraz może zwiększać efekty odmanganiania [7, 9]. W niniejszej pracy podjęto próbę określenia sorpcyjnych właściwości wodorotlenku żelazowego w stosunku do jonów manganu.

Metodyka badań

Sorbent wytwarzano w modelu komory flokulacji, stosując do tego celu siarczan żelazawy, wodę wapienną oraz wodę destylowaną w obiegu zamkniętym. Przed komorą flokulacji wodę obiegową intensywnie napowietrzano w zbiorniku, do którego dozowano roztwór siarczanu żelazowego i wodę wapienną, utrzymując pH wody w granicach 8,0—8,2. Po wytworzeniu wodorotlenku żelazowego przemywano go wodą destylowaną dla usunięcia siarczanu wap-

niowego, następnie zagęszczano i określano stężenie przez oznaczenie zawiesziny. Proces sorpcji badano w układzie statycznym. Roztwory o różnych początkowych stężeniach manganu kontaktowano z taką samą dawką wodorotlenku żelazowego. Serie badawcze dla dużych stężeń manganu obejmowały po pięć próbek, natomiast dla mniejszych stężeń wykonywano po sześć próbek. W każdej serii utrzymywano takie same warunki fizykochemiczne, oprócz zmiennych ilości manganu.

Doświadczenia wykonywano w naczyniach, do których wprowadzano po 0,4 g wodorotlenku żelazowego, założoną ilość soli i następnie uzupełniano wodą destylowaną do objętości 1 dm³, po czym korygowano odczyn wodą wapienną i dozowano określoną ilość roztworu siarczanu manganowego. Próby poddawano szybkiemu mieszaniu (30 s) oraz wolnemu mieszaniu (60 min). Po tym czasie próby sączono i oznaczano: mangan, pH, kwasowość i zasadowość. Stosowano dwa zakresy stężeń manganu: 1—20 g Mn/m³ oraz 1—7,5 g Mn/m³. Wyniki przedstawiono w postaci izoterm adsorpcji. W następnych seriach badawczych do przygotowania próbek używano wody wodociągowej. Badania wykonywano przy trzech wartościach pH: 7,5, 8,0 i 8,5 oraz sześciu różnych solach (po dwa stężenia). Rodzaj i stężenia soli podano w tabeli 2. Do badania procesu sorpcji w warunkach przepływowych zbudowano układ doświadczalny przedstawiony na rysunku 1.



Rys. 1 Schemat układu badawczego w warunkach przepływowych (1 — zbiornik wody surowej, 2 — pompa, 3 — rotametr, 4 — pompa dozująca, 5 — punkt poboru próbek, 6 — zbiornik wody wapiennej, 7 — klarownik)

Przepływ wody przez osad wodorotlenku żelazowego odbywał się w modelu klarownika o średnicy 40 mm i wysokości 1 m. W dolnej części klarownika umieszczono pręt zmniejszający powierzchnię przekroju o 25%, co zapewniało utrzymanie sorbentu w tej części, przez zmniejszenie prędkości przepływu w górnej połowie klarownika. Założono następujące warunki doświadczeń: prędkość przepływu (w dolnej części) 0,5 mm/s, stężenie manganu w wodzie 2 g Mn/m³, pH wody dopływającej do klarownika 8,0—8,1 oraz 8,4—8,5, ilość sorbentu 0,8 g. Rodzaj i stężenie soli używanych w warunkach dynamicznych podano na rysunkach z wynikami badań. Czas przepływu przez klarownik dla każdego rodzaju roztworu wynosił 8 godzin. Próbkę wody dla oznaczenia manganu, żelaza, pH, kwasowości i zasadowości pobierano co godzinę. Mangan oznaczano w wodzie sączonej, a pozostałe składniki bezpośrednio w wodzie odpływającej z klarownika.

Omówienie wyników

Mangan wprowadzony do wody zawierającej zawiesinę wodorotlenku żelazowego był częściowo usuwany z roztworu. W celu wyjaśnienia czy jest to proces sorpcji należało najpierw ustalić czas kontaktu dla otrzymania stężenia równowagi manganu. Przeprowadzone wcześniej badania wykazały, że istotne zmiany stężenia manganu w roztworze zachodzą w pierwszych kilku minutach wolnego mieszania i kończą się przed upływem 60 minut. Tak długi czas kontaktu dla uzyskania stężenia równowagi wynikał z faktu, że ustalona początkowa wartość pH uległa obniżeniu w czasie wolnego mieszania [10]. Obniżanie się pH roztworu można wyjaśnić procesem sorpcji w wyniku uwalniania jonów wodorotlenku żelazowego przez sorbowane jony manganu [9]. W warunkach doświadczenia (otwarte naczynia) w roztworach badawczych rozpuszczał się dwutlenek węgla z powietrza. Wyniki usuwania manganu w środowisku wody destylowanej przy początkowych stężeniach 1, 5, 10, 15 i 20 g Mn/m³ umożliwiły wykreślenie izoterm sorpcji wg teorii Langmuira. Obliczone współczynniki otrzymanych izoterm przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
WPLYW pH NA WARTOŚĆ PARAMETRÓW IZOTERM SORPCJI
MANGANU NA WODOROTLENKU ŻELAZOWYM WG LANGMUIRA
(DAWKI MANGANU 1—20 gMn/m³, DAWKA SORBENTU 0,4 g/dm³)

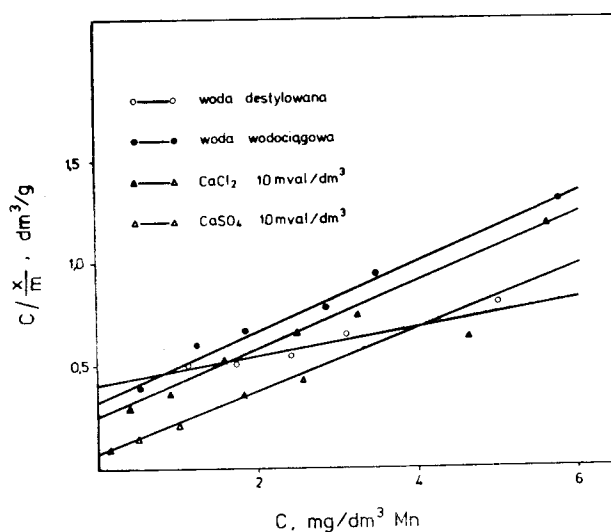
pH	Woda destylowana		Woda wodociągowa	
	a_m	K	a_m	K
7,5	15,4	0,12	10,5	0,38
8,0	26,3	0,76	21,3	0,09
8,5	46,6	0,25	31,2	0,07

Wynika z nich, że stopień nasycenia sorbentu a_m wyrażony w g Mn/g Fe(OH)₃ jest duży i zależy wyraźnie od pH środowiska. Podwyższenie pH od 7,5 do 8,5 wywołało wzrost pojemności sorpcyjnej wodorotlenku żelazowego z 15,4 mg/g do 46,6 mg/g. Podobną zależność stopnia nasycenia sorbentu jonami manganu otrzymano w środowisku wody wodociągowej,

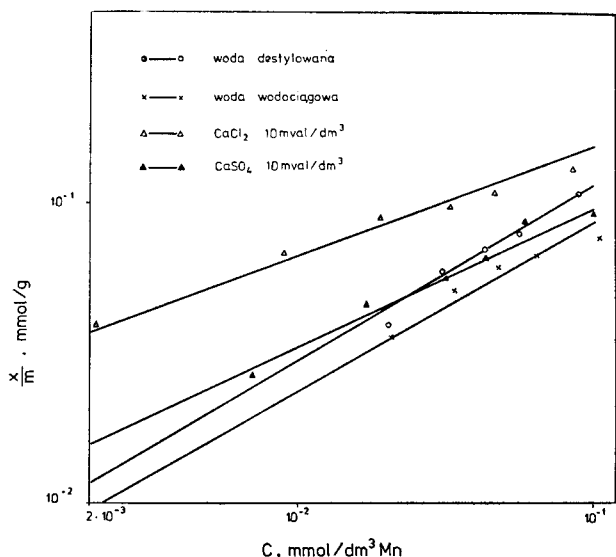
jednak wartości współczynnika a_m były przeciętnie niższe o 30% aniżeli w poprzednich warunkach. Mimo to możliwość nasycenia jednego grama wodorotlenku żelazowego 31,3 miligramami manganu przy pH=8,0 jest zachęcająca do zastosowania procesu sorpcji. Podczas badania sorpcji w próbkach o wysokim początkowym pH i niskich stężeniach manganu zdarzało się, że mangan był usuwany całkowicie. Można na tej podstawie wnioskować, że równocześnie z procesem sorpcji zachodzą inne zjawiska, jak np. współstrącanie wapnem. W związku z tym wpływ pojedynczych soli badano przy pH=8,0 a stężenia początkowe sorbatu ograniczono do wartości 1, 2, 3, 4, 5 i 7,5 g Mn/m³. Podobnie jak w omawianych wcześniej warunkach, dla każdej z ośmiu soli, wody destylowanej i wodociągowej, wykreślono izoterm. Małe zmiany stężenia początkowego manganu umożliwiły wykreślenie izoterm sorpcji wg teorii Langmuira oraz Freundlicha. Przedstawione na rysunkach 2 i 3 izoterm wskazuje, że interpolowanie prostych do punktów pomiarowych było w obydwu sposobach stosunkowo łatwe.

Ze względu na sens fizyczny współczynnika a_m obliczono parametry izoterm wg Langmuira, które zestawiono w tabeli 2.

Porównując dane z tabel 1 i 2 wynika, że zdolność sorpcyjna wodorotlenku żelazowego zmniejsza się wraz z obniżaniem początkowego zakresu stężeń manganu. W środowisku wody destylowanej zmiana maksymalnego stężenia manganu z 20 do 7,5 g Mn/m³ spowodowała dwukrotne obniżenie pojemności sorpcyjnej, a w wodzie wodociągowej prawie czterokrotnie. Pojedyncze sole również obniżają wartość współczynnika nasycenia w stosunku do wody destylowanej. Sole chlorkowe i siarczanowe wapnia, magnezu oraz sodu obniżały zdolność sorpcyjną wodorotlenku żelazowego średnio o 40—60%. Wzrost stężenia tych soli (w badanym zakresie) pogarszał efekty sorpcji manganu. Kwaśny węgiel sodowy przy dawce 0,5 val/m³ bardziej obniżał zdolność sorpcyjną niż



Rys. 2 Izotermę sorpcji manganu wg Langmuira (pH=8,0, temp. 291 K)



Rys. 3 Izoterm sorpcji manganu wg Freundlicha (pH=8,0, temp. 291 K)

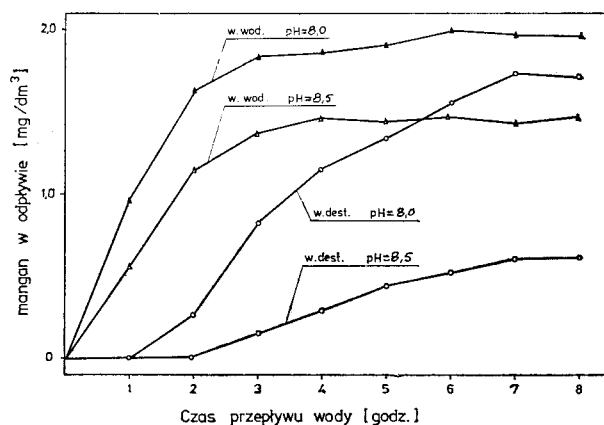
po podwyższeniu stężenia do 2,0 val/m³. Podobne zjawisko wystąpiło w obecności chlorku amonowego.

Ujemny wpływ soli sodowych, wapniowych i magnezowych może wynikać z konkurencyjności tych kationów w zajmowaniu ośrodków aktywnych wodorotlenku żelazowego wobec manganu. Do takiego wyjaśnienia skłania zbliżona wielkość ich promieni jonowych (wapń 99 pm, magnez 65 pm, sód 95 pm, mangan 80 pm). Odmienne oddziaływanie kwaśnego węgla sodowego po podwyższeniu jego stężenia można wyjaśnić buforującym oddziaływaniem tego związku na roztwór. Chlorek amonowy po podwyższeniu stężenia z 0,05 do 0,2 val/m³ nie pogarszał wyników sorpcji ponieważ promień jonowy NH₄⁺ wynoszący 143 pm

Tabela 2
PARAMETRY IZOTERM SORPCJI MANGANU Z WODY O RÓŻNYM STOPNIU ZASOLENIA NA WODOROTLENKU ŻELAZOWYM WG LANGMUIRA (DAWKA SORBENTU 0,4 g/dm³, pH=8,0 TEMP. 291 K. DAWKI MANGANU 1—7,5 gMn/m³)

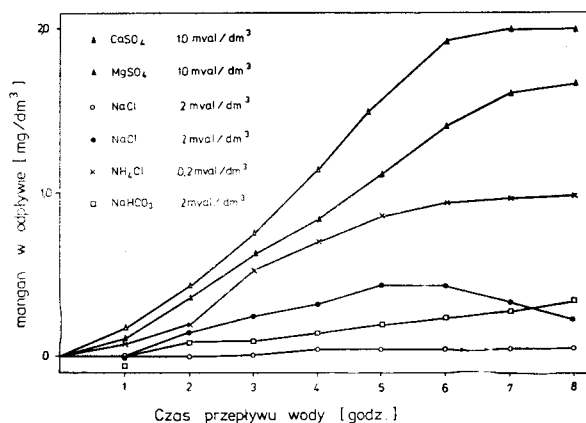
Rodzaj soli	Stężenie val/m ³	Parametry izoterm	
		a mg/g	K
Woda destylowana	—	13,89	0,18
	2,5	7,14	1,75
CaCl ₂	10,0	6,67	3,09
	2,5	6,45	0,77
MgCl ₂	10,0	5,00	2,00
	2,5	7,29	0,81
CaSO ₄	10,0	6,28	0,68
	2,5	8,48	0,44
MgSO ₄	10,0	7,30	0,83
	0,5	5,00	0,59
NaHCO ₃	2,0	7,29	0,57
	0,5	5,88	0,52
NaCl	2,0	4,63	0,98
	0,5	6,67	0,41
Na ₂ SO ₄	2,0	6,93	0,57
	0,05	5,95	0,39
NH ₄ Cl	0,05	5,95	0,39
	0,2	8,50	1,17
Woda wodociągowa	14,5	5,66	0,56

jest większy od promienia jonowego manganu i nie jest on konkurencyjny w procesie sorpcji. W czasie przepływu przez klarownik wody destylowanej, zawierającej tylko siarczyn manganowy początkowo mangan był całkowicie usuwany lecz stopniowo zwiększało się jego stężenie w odpływie. Szybkość wzrostu stężenia sorbatu zależała od pH wody. Przy pH=8,5 całkowite usuwanie manganu utrzymywało się do dwóch godzin, a przy niższym do jednej godziny. Użycie wody wodociągowej spowodowało szybki wzrost ilości manganu w odpływie i po 6-ciu godzinach pracy przy pH=8,0 otrzymano nasycenie porcji sorbentu wprowadzonego do klarownika. Potwierdza to ujemny wpływ mieszaniny soli na proces sorpcji manganu. Kształt krzywej obrazującej zmiany stężenia manganu usuwanego z wody wodociągowej przy pH=8,5 sygnalizuje duży udział procesu współstrącania lub innych zjawisk powodujących usuwanie manganu (rys. 4).



Rys. 4 Wpływ pH na stopień usuwania manganu w modelu klarownika (temp. 291 K)

Pojedyncze sole, jak CaSO₄, MgSO₄ i NH₄Cl obniżały efekty sorpcji manganu w warunkach przepływowych. Stwierdzono jednak, że używanie „umownie czystego” wodorotlenku żelazowego jako sorbentu może przy wysokim pH doprowadzić do uaktywniania się osadu, podobnie jak złoża filtrów. Zjawisko takie wystąpiło podczas badania wpływu kwaśnego węgla sodowego i chlorku sodowego, co odzwierciedlają krzywe na rysunku 5.



Rys. 5 Wpływ wybranych soli na efekt usuwania manganu w modelu klarownika (temp. 291 K)

Obserwacje wizualne kłaczków wodorotlenku żelazowego w klarowniku potwierdziły taką hipotezę. Utrzymywanie przepływu wody przez kilka godzin powodowało zmianę barwy osadu z brązowej na zdecydowanie brunatno-czarną. Świadomie powtarzano doświadczenia z chlorkiem sodowym na osadzie używanym dzień wcześniej i uzyskano całkowite usuwanie manganu przez kilkanaście godzin. Analizy wody odpływającej z modelu klarownika przy $\text{pH} = 8,0$ wykazywały obecność żelaza, co powodowało systematyczne zmniejszanie się ilości sorbentu. Dlatego nie przedłużano czasu doświadczeń powyżej 8 godzin. W przypadku uaktywnienia się osadu występowało zjawisko jego zagęszczania.

Wnioski

1. Badania przeprowadzone w warunkach statycznych wykazały, że wodorotlenek żelazowy jest sorbentem jonów manganu, a proces sorpcji można opisać izotermami Langmuira.
2. Pojemność sorpcyjna wodorotlenku żelazowego zależy od pH środowiska, przy czym wraz ze wzrostem pH rośnie jego zdolność sorpcyjna.
3. Pojedyncze sole występujące zwykle w wodach podziemnych oraz ich mieszanina reprezentowana przez wodę wodociągową obniżają zdolność sorpcyjną wodorotlenku żelazowego, ale nie eliminują tego procesu.
4. W warunkach przepływowych na stopień usuwania manganu oprócz sorpcji wpływały również inne procesy, takie jak współstrącanie i uaktywnianie sorbentu.

LITERATURA

1. T. BŁASZCZYK, J. GÓRSKI: Zmiany jakości wód podziemnych w warunkach intensywnej eksploatacji. Wyd. Akcydensowe, Warszawa 1978.
2. W. SAWINIAK, J. PIEGSA, M. SOBCZYK, T. WRANIK: Zastosowanie siarczanu glinowego do uzdatniania wód podziemnych. Mat. X Konf. „Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi”. PZITS, Poznań 1986.
3. A. L. KOWAL: Technologia wody. Arkady 1977.
4. Z. PŁOCHNIEWSKI: Występowanie żelaza i manganu w wodach podziemnych utworów czwartorzędowych. Instytut Geologiczny, Biuletyn 277, 1973.
5. P. RODKE, U. RACZYK-STANISŁAWIAK: Opracowanie technologii uzdatniania wody zabarwionej związkami humusowymi o dużej zawartości żelaza, manganu i azotu amonowego. Mat. X Konf. „Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi”. PZITS, Poznań 1986.
6. A. L. KOWAL: Kierunki rozwoju procesów uzdatniania wód podziemnych. Mat. I Zjazdu Wodociągowców Polskich „Polwod.” PZITS, Łódź 1978.
7. W. SCHULZ, M. SCHEFFLER: Sorptionseffekte an Eisen III — hydroxidfalluneen. Z. Anal. Chem. Vol. 229.
8. M. SUCHNICKA: Wpływ postaci manganu i składu wody na proces odmanganiania. Inst. Gosp. Komunalnej. Zeszyt 22, Warszawa 1968.
9. W. SAWINIAK, M. SOBCZYK, J. PIEGSA: Badania technologiczne i wdrożenie metody uzdatniania z osadem zawieszonym do usuwania dużych ilości żelaza i manganu z wód podziemnych. Mat. IX Konf. „Zagadnienia zaopatrzenia w wodę miast i wsi”. PZITS, Poznań 1984.
10. W. SAWINIAK: Wstępne badania laboratoryjne nad wykorzystaniem wodorotlenku żelazowego do sorpcji manganu z wody. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Inżynieria Sanitarna, z. 25. Gliwice 1984.

W. Sawiniak

SORBING CAPACITY OF FERRIC HYDROXIDE TO MANGANESE IONS

Ferric hydroxide produced from ferric sulphate has the ability to sorb manganese ions from aqueous solutions. The sorption process may be described by the Langmuir isotherm. Mineral salts (which are gene-

rally present in groundwater) bring about an abatement in the sorbing capacity of ferric hydroxide to almost one half of the initial value. Tap water of a salinity level amounting to 14 val/m³ affects the sorption process in a similar manner as do individual mineral salts. There is a strong relationship between the pH of the solution and the quantity of manganese sorbed. In the clarifier, during water passage through the sorbent layer, the efficiency of manganese removal is additionally influenced by such processes as lime co-precipitation and catalytic oxidation of manganese in the presence of activated ferric hydroxide flocs.