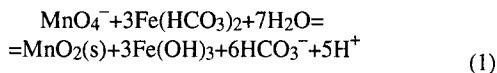


Tadeusz Kowalski

Nadmanganian potasu jako utleniacz i flokulant w oczyszczaniu wody

Nadmanganian potasu w technologii wody stosowany jest głównie jako utleniacz, przy czym charakteryzuje się on przy wyższych dawkach również dobrymi właściwościami bakteriobójczymi [1]. KMnO_4 jako utleniacz wykorzystywany jest do uzdatniania wód o podwyższonym zapachu i nieodpowiednim smaku, najczęściej w połączeniu z procesem sorpcji na węglu aktywnym [2]. Ma on także zastosowanie jako środek hamujący rozwój glonów [3] oraz może być dawkowany jako silny utleniacz w celu wspomagania procesu koagulacji [4]. Nadmanganian potasu, dawkowany do wody przed chlorem, częściowo dezaktywuje prekursorzy THM-ów na skutek utleniania substancji humusowych [2,5]. Wykorzystywany może być również do utleniania związków manganu i żelaza podczas uzdatniania wód podziemnych [6]. W środowisku obojętnym lub zbliżonym do niego, a takie zazwyczaj występuje w wodach naturalnych, KMnO_4 ulega redukcji do dwutlenku manganu wg reakcji:



Powstający w ten sposób uwodniony, koloidalny dwutlenek manganu charakteryzuje się tym, że przy $\text{pH} < 8$ ma ujemny ładunek, natomiast przy $\text{pH} = 8$ jego ładunek jest dodatni, a cząstki MnO_2 mają dużą powierzchnię właściwą o dobrych właściwościach sorpcyjnych. Na kinetykę utleniania $\text{Mn}(\text{II})$ ma wpływ odczyn (im wyższe pH tym proces utleniania jest szybszy), temperatura (spadek temperatury z 14 do 7 °C przedłuża czas utleniania z 25 do 60 min) oraz obecność związków organicznych [7]. Obecne w wodzie rozpuszczone związki organiczne powodują wydłużenie czasu utleniania $\text{Mn}(\text{II})$. W przypadku obecności w wodzie $\text{Fe}(\text{II})$, najpierw ono jest utleniane, a dopiero w drugiej kolejności utlenia się $\text{Mn}(\text{II})$. Na przebieg procesu utleniania wpływa katalizująco obecność stałego dwutlenku manganu. Na kinetykę utleniania zanieczyszczeń organicznych przy pomocy KMnO_4 mają wpływ te same czynniki, tj. odczyn, stężenie związków organicznych i temperatura. Proces utleniania przebiega szybciej w środowisku alkalicznym – wówczas czas reakcji obniża się z 45 do 5 min. Na szybkość utleniania wpływa także stężenie związków organicznych; np. gdy wartość OWO wzrasta z 2,9 do 8,9 gC/m^3 to czas reakcji rośnie z 5 do 45 minut [5].

Utlaniające właściwości KMnO_4 oraz wytworzonego w reakcji redox koloidalnego uwodnionego dwutlenku manganu mogą mieć, w połączeniu z filtracją przez złożę częściowo zdekarbonizowanego dolomitu, zastosowanie do oczyszczania wód infiltracyjnych. Wody te zawierają zazwyczaj substancje organiczne (głównie humusowe i protohumusowe) oraz związki żelaza i manganu. Złoża filtracyjne uformowane z dolomitu częściowo zdekarbonizowanego charakteryzuje się, obok właściwości czysto mechanicznych, także zdolno-

ścią do destabilizacji układów koloidalnych typu substancje humusowe – związki żelaza, co jest wynikiem wiązania ze złoża wapnia lub magnezu [8,9].

Tradycyjne układy uzdatniania wód infiltracyjnych wymagają stosowania obok napowietrzania często koagulacji, a następnie filtracji. Podnosi to znacznie koszty uzdatniania, a w małych obiektach taki układ jest mało przydatny.

Metodyka badań

Badania prowadzono w skali laboratoryjnej oraz ułankowo-technicznej na wodzie infiltracyjnej (po napowietrzaniu) ujmowanej w zakładzie wodociagowym „Na Grobli” we Wrocławiu. Techniczny układ badawczy składał się ze zbiornika górnego, osadnika pionowego o średnicy 200 mm, który pełnił rolę komory reakcji, oraz filtru o średnicy 100 mm. Do filtracji stosowano złożę mieszane – dolomit częściowo zdekarbonizowany o nazwie handlowej Dekarbonat ($h_{z1}=0,8$ m) i piasek pokryty tlenkami manganu ($h_{z2}=0,7$ m). Badania w skali laboratoryjnej prowadzono na zestawie składającym się ze zbiornika górnego i dwóch filtrów, z których jeden wypełniony był Dekarbonatem ($h_{z1}=0,8$ m), a drugi złożem mieszanym – Dekarbonat ($h_{z1}=0,8$ m) i piasek pokryty tlenkami manganu ($h_{z2}=0,5$ m). KMnO_4 dawkowano w postaci 5-procentowego roztworu pompą do przewodu zasilającego bezpośrednio przed filtrem lub przed komorą kontaktową (układ ułankowo-techniczny). W badaniach laboratoryjnych roztwór KMnO_4 dawkowano do zbiornika z mieszałem mechanicznym (czas kontaktu ok. 15 min). Stosowane dawki KMnO_4 wahały się od 0,5 do 2 $\text{gKMnO}_4/\text{m}^3$. Prędkość filtracji wahała się od 7,5 do 10 m/h. W wodzie surowej i uzdatnionej wykonywano oznaczenia następujących wskaźników: barwa, mętność, pH, zasadowość, kwasowość, twardość, wapń, magnez, żelazo, mangan, chlorki, azot amonowy, utlenialność, OWO, temperatura. Badnia prowadzono w stałej temperaturze (10 °C w układzie ułankowo-technicznym) i przy naturalnym odczynie wody. Badania przeprowadzono w okresie wiosennym (marzec-maj) 1994 r.

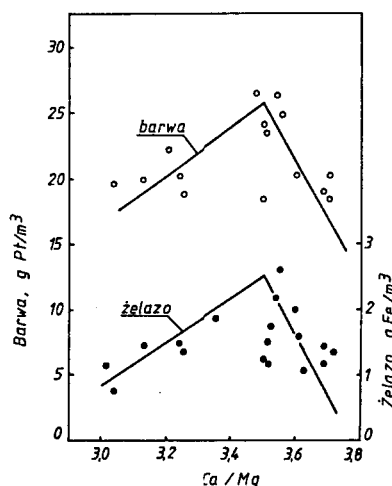
Wyniki badań

Woda infiltracyjna po napowietrzeniu charakteryzuje się średnim zasoleniem (subst. rozp. $253 \pm 763 \text{ g/m}^3$), średnią zawartością substancji organicznych (OWO $5,3 \pm 11,6 \text{ gC/m}^3$, najczęściej $3,6 \pm 7,0 \text{ gC/m}^3$) oraz średnią barwą ($10 \pm 25 \text{ gPt/m}^3$). W wodzie występują głównie związki trudno poddatne na biochemiczny rozkład – substancje humusowe i protohumusowe. Ponadto woda charakteryzuje się podwyższoną zawartością związków żelaza ($1,2 \pm 2,6 \text{ gFe/m}^3$) i manganu ($0,5 \pm 0,9 \text{ gMn/m}^3$). Zakres zmian składu fizyczno-chemicznego wody infiltracyjnej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zmienność składu fizyczno-chemicznego wody infiltracyjnej

Parametr	Jednostka	Wartość		
		maksimum	minimum	średnia
pH	–	7,5	7,3	–
Barwa	gPt/m ³	25	10	15,1
Mętność	g/m ³	>5	<5	5
Kwasowość	gCaCO ₃ /m ³	20	5	10
Zasadowość	gCaCO ₃ /m ³	130	110	120
Twardość	°tw	13,5	13	12,3
Wapń	°tw	10,3	8,8	10,1
Magnez	°tw	4,3	2,8	3,1
Utlenialność	gO ₂ /m ³	3,8	2,7	3,1
Żelazo	gFe/m ³	2,6	1,2	1,6
Mangan	gMn/m ³	0,9	0,5	0,7
OWO	gC/m ³	11,6	3,6	5,3
Azot amonowy	gN/m ³	0,3	0,3	0,3
Chlorki	gCl ⁻ /m ³	47	36	43,5
Substancje rozpuszczone	g/m ³	763	253	420

Substancje humusowe w wodzie występują w postaci kompleksów ze związkami żelaza, na co wskazuje podobna zależność barwy wody i stężenia żelaza od stosunku molowego Ca/Mg (rys.1).

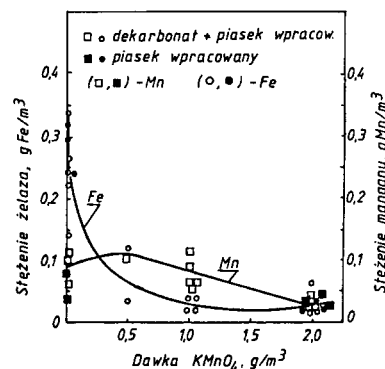


Rys. 1. Wpływ wartości stosunku molowego Ca/Mg na barwę i stężenie związków żelaza w wodzie infiltracyjnej

Początkowo barwa wody i stężenie żelaza rosną liniowo wraz ze wzrostem wartości tego stosunku aż do Ca/Mg=3,5, a następnie liniowo maleją. Wskazuje to na obecność układów kompleksowych (substancje humusowe ze związkami żelaza) stabilizowanych wapniem – lewa część krzywej i stabilizowanych magnezem – prawa część krzywej [8,9]. Na przebieg oczyszczania wody w układzie: utlenianie, flokulacja i destabilizacja w złożu mają wpływ następujące czynniki: czas kontaktu KMnO₄ z wodą, jego dawka oraz rodzaj złoża filtracyjnego. Badania laboratoryjne wykazały, że dla uzyskania pozytywnych wyników, tj. obniżenia natężenia barwy oraz usunięcia manganu celowe jest zastosowanie mieszanego złoża filtracyjnego (Dekarbonat + piasek pokryty tlenkami manganu). W przypadku, gdy filtracja po dawkowaniu KMnO₄ prowadzona była tylko na złożu dekarbonatowym, filtrat charakteryzował się zwiększoną barwą i podwyższoną zawartością związków manganu.

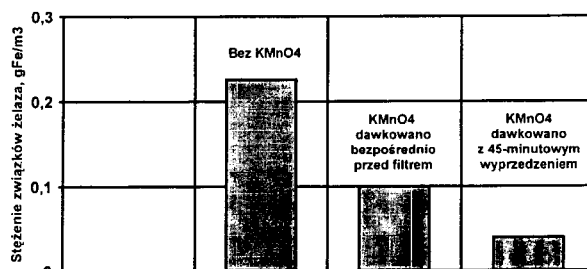
Uzyskane zależności wykazały, że stężenie żelaza po filtracji zależy głównie od dawki KMnO₄ i maleje wraz z jej wzrostem. Minimalne stężenie żelaza (0,02 gFe/m³) uzyskano dla dawki wynoszącej 1 gKMnO₄/m³, zarówno dla złoża mieszanego jak i piaskowego. W przypadku, gdy nie dawkowano KMnO₄ stężenie żelaza po filtracji wahało się w granicach 0,15÷0,35 gFe/m³ (rys.2).

Na stężenie żelaza w filtracie ma wpływ czas kontaktu KMnO₄ z wodą. W przypadku, gdy ten czas był krótki, rzędu kilku minut (utleniacz był dawkowany przed filtrem), stężenie żelaza po filtracji na złożu mieszanym wynosiło około 0,1 gFe/m³, a przy 45-minutowym czasie kontaktu (utleniacz dawkowany przed komorą reakcji) stężenie to było na poziomie 0,02 gFe/m³ (rys.3).

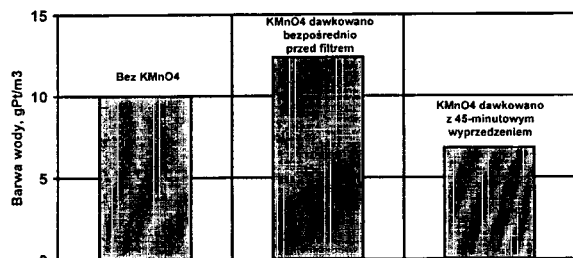
Rys. 2. Wpływ dawki KMnO₄ na stężenie związków żelaza i manganu w filtracie

Podobnie sposób dawkowania KMnO₄ wpływa na barwę wody (rys.4). Dawkowanie KMnO₄ przed filtrem spowodowało wzrost barwy wody (do 12 gPt/m³) w stosunku do tej, jaką uzyskiwano bez jego dawkowania.

Wydłużenie czasu kontaktu do 45 min sprawiło, że barwa wody po filtracji spadła średnio do około 6,5 gPt/m³ (rys.4). W przepływającej wodzie przez komorę reakcji stwierdzono obecność ciemnych kłaczków tlenków manganu i związków żelaza oraz najprawdopodobniej substancji humusowych, gdyż po filtracji wystąpił również spadek natężenia barwy i utlenialności wody. Stopień usuwania związków organicznych wyrażony spadkiem utlenialno-

Rys. 3. Wpływ sposobu dawkowania KMnO₄ na stężenie związków żelaza w filtracie

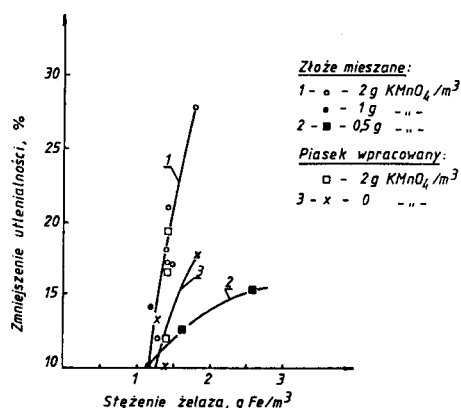
ści zależał od dawki KMnO_4 i stężenia żelaza w wodzie surowej (rys.5). Stopień obniżenia utlenialności rósł niemal liniowo wraz ze wzrostem stężenia żelaza w wodzie surowej (rys.5). Dla dawki nadmanganianu potasu wynoszącej $0,5 \text{ gKMnO}_4/\text{m}^3$ i złoża mie-



Rys.4. Wpływ sposobu dawkowania KMnO_4 na barwę filtratu

szanego maksymalny stopień zmniejszenia utlenialności wynosił 15 %, a dla dawki $2 \text{ gKMnO}_4/\text{m}^3$ i tego samego złoża dochodził do 28 %, natomiast dla tej samej dawki KMnO_4 w złożu wpracowanym uzyskano maksymalnie 18 % zmniejszenia utlenialności.

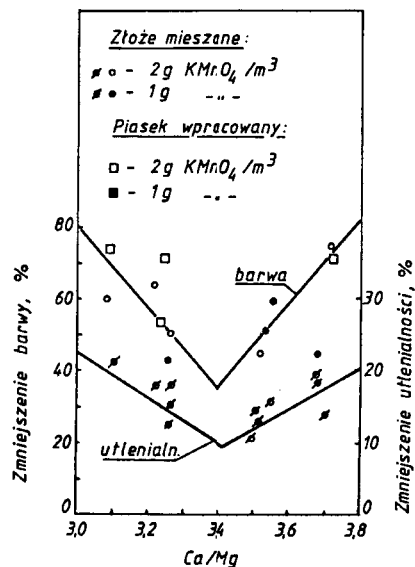
Wpływ stężenia żelaza na stopień zmniejszenia utlenialności w omawianym procesie wskazuje na jednoczesne usuwanie związków żelaza i substancji humusowych. Przebieg usuwania manganu z wody zależał głównie od dawki KMnO_4 (rys.2). W przypadkach, gdy nie dawkowano utleniacza stężenie manganu po filtracji wahało się w granicach $0,04$ – $0,11 \text{ gMn}/\text{m}^3$, a dla dawki $2 \text{ gKMnO}_4/\text{m}^3$ stężenie to wynosiło około $0,03 \text{ gMn}/\text{m}^3$.



Rys.5. Wpływ stężenia związków żelaza w wodzie surowej na stopień usuwania związków organicznych

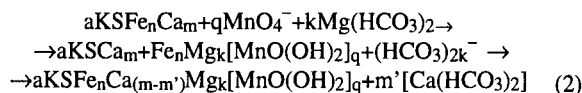
Wpływ właściwości fizyczno-chemicznych domieszek wody na przebieg jej oczyszczania

Badania wykazały, że na przebieg oczyszczania wody miał wpływ między innymi rodzaj kompleksu występującego w wodzie, który zależny był od wartości stosunku molowego Ca/Mg . Stopień obniżenia natężenia barwy i utlenialności wody (rys.6) malał wraz ze wzrostem stosunku Ca/Mg aż do wartości około 3,4, a następnie rósł. Związane to było z procesami fizyczno-chemicznymi, które przebiegały w wodzie w wyniku reakcji KMnO_4 z jej domieszkami. Utleniacz najprawdopodobniej doprowadza do rozpadu kompleksu humusowo-żelazowego, a następnie wydzielony dwutlenek manganu, który ma ładunek ujemny, łączy się z dodatnimi hydrozólami wodorotlenków żelaza. Utworzony kompleks z kolei łączy się z ujemnymi cząstkami substancji humusowych powodując wzajemną destabilizację. Procesy te można opisać następującymi reakcjami (gdzie KS oznacza kompleks sorpcyjny substancji humusowych):

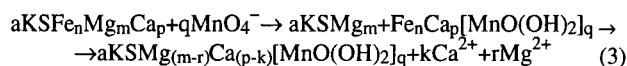


Rys.6. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na stopień obniżenia natężenia barwy i utlenialności wody

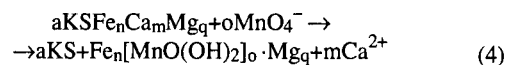
– dla stosunku molowego $\text{Ca}/\text{Mg} < 3,5$, tzn. dla układów kompleksowych typu substancje humusowe – związki żelaza (stabilizowanych kationem wapniowym), przypuszczalny przebieg tych reakcji jest następujący:



– dla stosunku $\text{Ca}/\text{Mg} > 3,5$, tzn. dla układów kompleksowych typu substancje humusowe – związki żelaza (stabilizowanych magnezem), przypuszczalny przebieg reakcji jest następujący:

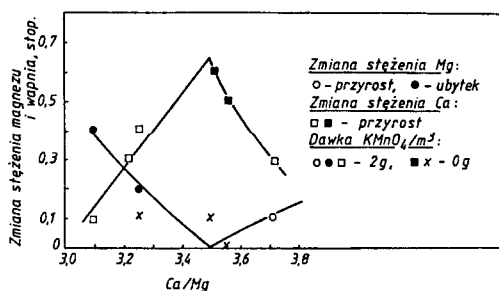


– dla stosunku $\text{Ca}/\text{Mg} = 3,5$, tj. dla układu w stanie przejściowym można opisać prawdopodobny przebieg procesu następująco:



Na taki przebieg procesu wskazuje ubytek magnezu i przyrost wapnia dla wód zawierających układy kompleksowe stabilizowane wapniem oraz ubytek wapnia i przyrost magnezu dla wód, w których te kompleksy stabilizowane są magnezem (rys.7). Maksymalny przyrost wapnia i minimalny ubytek magnezu występuje dla wartości stosunku $\text{Ca}/\text{Mg} = 3,5$. Wskazuje to na możliwość tworzenia się kompleksów związków żelaza i manganu stabilizowanych magnezem (ubytek magnezu z wody dla $\text{Ca}/\text{Mg} < 3,5$), które po połączeniu z substancjami humusowymi wypierają z kompleksu sorpcyjnego wapń (przyrost wapnia w wodzie).

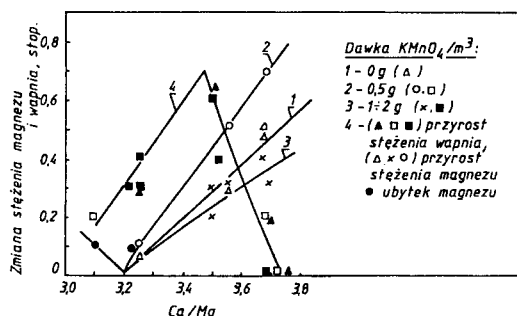
Układy kompleksowe stabilizowane magnezem (dla $\text{Ca}/\text{Mg} > 3,5$) zawierają również w cząsteczce wapń. Wskazuje na to przyrost wapnia i magnezu po filtracji (rys.7). Jednakże wapń w kompleksie nie występuje w postaci jonowej lecz jako węglan wapniowy wydzielony najprawdopodobniej w stawie infiltracyjnym. W okresie wiosennym, a więc w czasie, w którym prowadzono badania, wody Oławy charakteryzowały się podwyższonym stężeniem wapnia [8,9]. W punkcie przejściowym, tj. dla $\text{Ca}/\text{Mg} = 3,5$, w którym występują układy kompleksowe najprawdopodobniej stabilizowane wapniem i magnezem, w wyniku działania utleniacza powstaje



Rys. 7. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na zmianę stężenia wapnia i magnezu w wyniku utleniania KMnO_4

kompleks żelazowo-manganowy stabilizowany magnezem (minimalny przyrost magnezu) oraz nie zrównoważony kompleks humusowy pozbawiony wapnia i magnezu, który nie ulega destabilizacji (minimalny spadek natężenia barwy i utlenialności wody – rys. 6). W wyniku filtracji wody przez złożo mieszane (Dekarbonat + piasek wpracowany) następuje wyrównanie ubytku wapnia dla układów stabilizowanych wapniem ($\text{Ca/Mg} < 3,5$ – rys. 1), wapnia i magnezu dla niższych wartości stosunku Ca/Mg oraz wapnia dla wyższych wartości tego stosunku (rys. 8).

Wykresy ubytku wapnia i magnezu przedstawione na rysunku 8 obrazują wpływ stanu jonowego wody po reakcji z KMnO_4 na procesy zachodzące w złożu filtracyjnym. W wyniku poboru magnezu z wody i wydzielania wapnia z kompleksów stabilizowanych magnezem w czasie reakcji z KMnO_4 następuje przesunięcie tych układów w obszar niższych wartości stosunku Ca/Mg. Wskazuje na to pobór magnezu i wapnia dla niższych wartości stosunków Ca/Mg podczas filtracji przez złożo mieszane (rys. 8). W przypadku kompleksów stabilizowanych wapniem po reakcji z KMnO_4 następuje przesunięcie ich w obszar wyższych wartości stosunku Ca/Mg, na co wskazuje pobór wapnia podczas filtracji dla wyższych wartości stosunku Ca/Mg (rys. 8). W wyniku reakcji układów koloidalnych



Rys. 8. Wpływ stosunku molowego Ca/Mg na zmianę stężenia wapnia i magnezu w wyniku filtracji wody przez złożo mieszane

ze składnikami złoża następuje ich destabilizacja, czego wyrazem jest prawie dwukrotnie wyższy stopień zmniejszenia utlenialności wody po filtracji przez złożo mieszane, w porównaniu ze złożem

piaskowym wpracowanym (rys. 5). Wskazuje to na dużą skuteczność sposobu oczyszczania wód infiltracyjnych polegającego na dawkowaniu KMnO_4 do wody i filtracji przez złożo mieszane (Dekarbonat + piasek wpracowany). Rozwiązanie to jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [10].

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że nadmanganian potasu jest dobrym środkiem utleniającym i zarazem flokulującym, który destabilizuje kompleksy humusowo-żelazowe w wodzie. Układ oczyszczania wody złożony z dawkowania KMnO_4 i filtracji przez złożo mieszane (Dekarbonat + piasek wpracowany), zastosowany do uzdatniania wód infiltracyjnych w zakładzie wodociagowym „Na Grobli” we Wrocławiu, mógłby pozwolić na usunięcie związków żelaza i manganu do poziomu $0,02 \text{ g/m}^3$, obniżenie natężenia barwy wody do 5 gPt/m^3 oraz na zmniejszenie jej utlenialności o 30 %. Ponadto w wyniku filtracji wody przez złożo dekarbonatowe następuje wiązanie agresywnego dwutlenku węgla, korekta pH wody oraz wyrównanie ubytku magnezu powstałego w wyniku procesów utleniania i destabilizacji.

LITERATURA

1. J.L. CLEASBY, E.R. BAUMANN, C.D. BLACK: Effectiveness of potassium permanganate for disinfection. *Journal AWWA*, 1964, Vol. 56, No. 4, pp. 466-474.
2. A.K. CHERRY: Use of potassium permanganate in water treatment. *Journal AWWA*, 1962, Vol. 54, No. 4, pp. 417-424.
3. A. JODŁOWSKI: Usuwanie fitoplanktonu w procesach uzdatniania wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska*, 1991, nr 3(44), ss. 15-22.
4. H. SONTHEIMER, D. MAIER: Untersuchungen zur Verbesserung der Trinkwasseraufbereitungstechnologie an Niederrhein (1. Bericht). *GWF Wasser Abwasser*, 1972, H. 4, S. 187-193.
5. P.C. SINGER, J.H. BORCHARDT, J.M. COLTHURST: The effects of permanganate pretreatment on trihalomethane formation in drinking water. *Journal AWWA*, 1980, Vol. 72, No. 10, pp. 573-578.
6. A.L. KOWAL: *Technologia wody*. Arkady, Warszawa 1977.
7. W.R. KNOCKE et al.: Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. *Journal AWWA*, 1991, Vol. 83, No. 6, pp. 80-87.
8. T. KOWALSKI: Analiza zjawisk zachodzących podczas oczyszczania wód powierzchniowych w procesie koagulacji solami żelazowymi i filtracji przez złożo dolomitowe. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 1-2 (48-49), ss. 45-51.
9. T. KOWALSKI: Zastosowanie aktywnych złóż dolomitowych do oczyszczania wód powierzchniowych. *Ochrona Środowiska*, 1992, nr 2(45), ss. 21-24.
10. Zgłoszenie patentowe nr P-303532.

Potassium Permanganate as Oxidizing and Flocculating Agent in Water Treatment

Infiltration water was treated using the following train: oxidation with potassium permanganate and filtration on a mixed dolomite bed (partly decarbonized dolomite + sand covered with manganese oxides). For the purpose of comparison, experiments were run with filtration alone or with potassium permanganate dosing and filtration on a bed for manganese removal. The efficiency of iron compounds, manganese and organic matter removal via the investigated treatment train was found to depend on the KMnO_4 dose (the amount required varied between 1 and 2 g/m^3) and on the

time of contact with water (up to 45 minutes). With the optimum process parameters the following composition of the treated water was obtained: iron and manganese concentration, below 0.02 g/m^3 ; colour, about 5 gPt/m^3 ; removal of COD_p , 30 %. Destabilization of the iron-humus complex was found to be induced by the oxidizing action of KMnO_4 which accounted for its degradation. The reactions of released manganese oxides with iron compounds yielded an iron-manganese complex which accounted for the destabilization of humic substances.