

Magdalena Maria Michel, Lidia Kiedryńska, Ewelina Tyszko

Badania skuteczności odmanganiania wody podziemnej na modyfikowanym chalcedonicie i masie katalitycznej Purolite MZ-10

Wody podziemne często charakteryzują się podwyższoną zawartością jonów żelaza(II) i manganu(II) tworzących rozpuszczalne związki, których nadmiar jest usuwany w procesach odżelaziania i odmanganiania. Obecność związków organicznych w wodzie, tworzących połączenia żelazoorganiczne, może utrudniać przebieg procesu odżelaziania, co komplikuje układ oczyszczania wody [1]. Usunięcie jonów Fe(II) i Mn(II) z wody uzyskuje się najczęściej poprzez ich utlenienie do form tworzących związki nierozpuszczalne, które następnie usuwane są z wody w procesie filtracji, a w przypadku dużej ilości związków żelaza – sedymentacji i filtracji. Utlenienie jonów żelaza(II) jest procesem niestwarzającym większych problemów technologicznych, natomiast utlenianie jonów manganu(II) tlenem z powietrza wymaga alkalizacji wody do pH przynajmniej 9,5. Innym sposobem jest zastosowanie utleniaczy chemicznych (KMnO₄, Cl₂, O₃, ClO₂, NaClO), jednak podczas procesu utleniania mogą powstawać nieorganiczne bromiany, organiczne trihalometany, kwas dichlorooctowy, chlorowane aldehydy, chlorofenole i inne substancje mogące mieć właściwości kancerog- i mutagenne [2].

Niekorzystne zjawiska towarzyszące usuwaniu związków manganu z wody można ograniczyć filtrując wodę przez złoża zawierające w swym składzie tlenek manganu(IV), który umożliwia adsorpcję i utlenienie manganu rozpuszczonego w wodzie bez wcześniejszej korekty pH. Do złożów zawierających MnO₂ można zaliczyć naturalnie wpracowany piasek kwarcowy pokryty warstwą tlenku manganu(IV) w wyniku długotrwałej eksploatacji filtrów oczyszczających wody podziemne. Na rynku dostępne są również złoża katalityczne zawierające piroluzyt (kryształiczna odmiana MnO₂), które nie wymagają regeneracji. Jako produkt handlowy występują one m.in. pod nazwami Defeman, Pyrolox, masa katalityczna G1, złożo katalityczne FM. Złoża te umożliwiają odmanganianie wody już przy pH powyżej 6,5. Większość złożów piroluzytowych charakteryzuje się bardzo dużą nierównomiernością uziarnienia, co powoduje, że podczas płukania unoszone są jedynie górne warstwy złoża. Wówczas w dolnych warstwach złoża płukanie nie zapewnia dostatecznego usunięcia osadów, co może być przyczyną niewłaściwej pracy filtru po dłuższym czasie eksploatacji [3].

Inaczej jest w przypadku złożów aktywnych chemicznie, takich jak masy katalityczne MZ-10 czy MTM. Są to materiały, które trzeba regenerować, ponieważ w trakcie procesu odmanganiania tracą one właściwości adsorpcyjno-utleniające.

Złoża te umożliwiają odmanganianie wody o pH w zakresie 6,5+8,5. Złoża aktywne chemicznie są szczególnie zalecane w małych, automatycznych stacjach oczyszczania wody [3,4]. Masa Purolite MZ-10 jest zeolitem manganowym otrzymanym w wyniku przetwarzania glaukonitu (tzw. zielony piasek). Ma właściwości katalityczne, umożliwiające usuwanie z wody związków żelaza i manganu oraz siarkowodoru. Filtry z masą MZ-10 stosuje się w dwóch podstawowych wersjach, tj. z regeneracją okresową lub regeneracją ciągłą, przy czym wybór metody zależy od zawartości żelaza i manganu w oczyszczanej wodzie. Do filtracji wody z przewagą związków manganu zalecane jest stosowanie techniki okresowej. Zdolność utleniania masy MZ-10 została określona przez producenta na 0,7gMn/dm³. Po jej wyczerpaniu masę regeneruje się manganianem(VII) potasu. Do złożów aktywnych chemicznie można zaliczyć także klinoptylolit modyfikowany tlenkiem manganu(IV), który wykazuje dużą skuteczność odmanganiania wody podziemnej [5]. Znane są inne przykłady, gdzie impregnacja diatomitu za pomocą MnO₂ nadała mu nowe właściwości umożliwiające skuteczne usuwanie z wody takich pierwiastków jak ołów [6] i arsen [7]. Także chalcedonit, będący krzemionkową skalą osadową, może być brany pod uwagę jako nośnik MnO₂. Ma bardzo dobre właściwości filtracyjne, potwierdzone w badaniach nad oczyszczaniem wód powierzchniowych [8,9] i podziemnych [10–12]. Filtracja wody podziemnej przez złożo chalcedonitowe daje bardzo dużą skuteczność usuwania związków żelaza, natomiast nie umożliwia usunięcia jonów manganu(II) [10]. Zadowalającą skuteczność usuwania manganu na złożu chalcedonitowym uzyskuje się dopiero po jego wpracowaniu, podobnie jak w przypadku złożów piaskowych [11,12].

Celem pracy była ocena skuteczności odmanganiania wody podziemnej na złożu chalcedonitowym modyfikowanym związkami manganu oraz porównanie jej ze skutecznością odmanganiania wody na masie Purolite MZ-10. Oceny dokonano na podstawie analiz fizyczno-chemicznych wody przed i po filtracji, porównania użytkowej zdolności utleniania obu złożów oraz ich analiz porozymetrycznych i mikroskopowych.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono w Naukowo-Badawczej Stacji Wodociągowej SGGW, gdzie stanowisko do badania filtracji stanowiło bocznik ciągu technologicznego stacji. Odwzorowywało ono pracę odmanganiacza w procesie filtracji drugiego stopnia w ciągu technologicznym oczyszczania wody podziemnej. Kolumna o średnicy 54 mm wyposażona była

w wodomierze na odpływie i na przewodzie wody do płukania. Złoże zasadnicze miało wysokość 70 cm i było umieszczone na podtrzymującej warstwie żwirowej o wysokości 20 cm i granulacji 2÷10 mm. Granulacja chalcedonitu wynosiła 0,80÷1,25 mm, a masy MZ-10 0,25÷1,00 mm.

Charakterystykę wskaźników fizyczno-chemicznych wody z utworów czwartorzędowych zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Jakość wody podziemnej
Table 1. Groundwater quality

Wskaźnik, jednostka	Wartość średnia*	Odchylenie standardowe*
Barwa, gPt/m ³	6,2	2,7
Mętność, NTU	0,35	0,16
pH	7,24	0,07
Żelazo ogólne, gFe/m ³	0,05	0,02
Mangan, gMn/m ³	0,01	0,01
Twardość ogólna, gCaCO ₃ /m ³	391,2	3,8
Zasadowość ogólna, gCaCO ₃ /m ³	241,9	5,0
Azot amonowy, gN/m ³	0,03	0,03
Azotany, gN/m ³	3,63	1,54
Utlenialność, gO ₂ /m ³	1,15	0,20

*Wartości średnie i odchylenia standardowe obliczono z 10 analiz [13]

Woda zawierała niewielkie ilości związków manganu, dlatego przed filtracją wzbogacono ją w jony manganu w postaci MnCl₂·4H₂O (cz.d.a.). Filtrację wody prowadzono z prędkością około 7 m/h. Wykonano po dwa cykle filtracyjne na każdym złożu. Za koniec cyklu przyjęto moment pojawienia się w filtracie manganu w ilości powyżej 0,05 gMn/m³. Na dopływie i odpływie wody z kolumny oznaczono zawartość manganu, pH, barwę, mętność i przewodność właściwą. W wodzie zasilającej kolumnę dodatkowo wykonywana była kontrola ilości żelaza ogólnego i tlenu rozpuszczonego. Złoża filtracyjne były izolowane od światła. Użytkową zdolność utleniania (P_u) badanych złożeń względem manganu obliczono ze wzoru:

$$P_u = \frac{(\bar{c}_0 - \bar{c}_f)V_w}{V_z} \quad (1)$$

w którym:

\bar{c}_0 – średnia zawartość manganu w wodzie zasilającej kolumnę, gMn/m³

\bar{c}_f – średnia zawartość manganu w filtracie, gMn/m³

V_w – objętość przefiltrowanej wody, m³

V_z – objętość złoża w filtrze, m³

Chalcedonit przygotowano wg metodyki zastosowanej w pracy [6] do impregnacji diatomitu związkami manganu, która jest rozwinięciem metody stosowanej do impregnacji włókien akrylowych związkami manganu [14]. Chalcedonit modyfikowany regenerowano 0,3% roztworem KMnO₄ w ilości pozwalającej na pojawienie się manganu(VII) w filtracie. Czas kontaktu utleniacza ze złożem wynosił 30 min. Jego nadmiar odpłukano wodą wodociągową, zachowując 40÷50% ekspansję, co zapewniło płukanie złoża z intensywnością 94 m³/m²h.

Masę Purolite MZ-10 przygotowano według instrukcji i zaleceń producenta. Regenerację przeprowadzono roztworem KMnO₄ o stężeniu 0,3%, stosując dawkę 3 gKMnO₄/dm³ złoża i 30-min. czas kontaktu. Nadmiar reagentu odpłukano wodą wodociągową z intensywnością 97 m³/m²h, utrzymując 40÷50% ekspansję złoża przez 15 min.

Metody analityczne

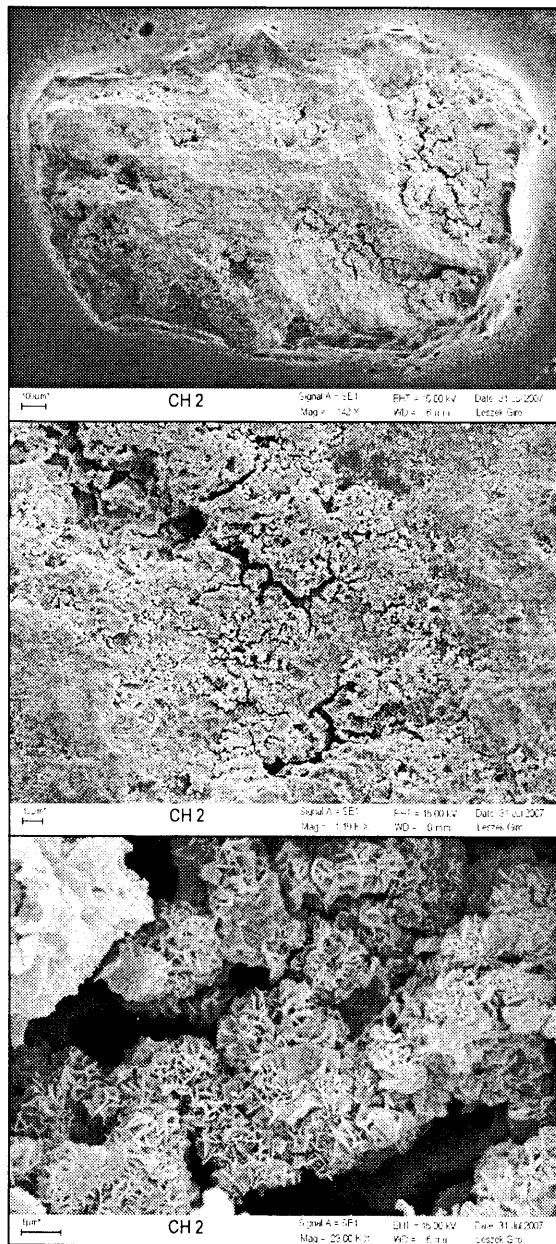
Zawartość jonów manganu i żelaza w badanych próbkach wody oznaczano metodą absorpcji w płomieniu na spektrofotometrze absorpcji atomowej PG Instruments, przy długościach fali odpowiednio 279,5 nm i 248,3 nm. Do korekcji tła zastosowano metodę self-reversal. Barwę wody oznaczono metodą Hach nr 8025 na spektrofotometrze DR 4000UV/VIS Hach. Mętność oznaczano metodą nefelometryczną na mętnościomierzu 2100N IS Hach. Zawartość tlenu rozpuszczonego oznaczono metodą Winklera zgodnie z normą PN-EN/25813:1997. Pomiar pH oraz przewodności właściwej wykonano wieloparametrowym miernikiem Hach Sension™156 z elektrodą żelową do pomiaru pH i elektrodą do pomiaru przewodności.

Badania mikroskopowe powierzchni chalcedonitu modyfikowanego i masy MZ-10 zostały wykonane w Państwowym Instytucie Geologicznym na skaningowym mikroskopie elektronowym firmy z detektorem EDS LEO firmy Oxford Instruments Ltd. Oba materiały filtracyjne zostały poddane pomiarom porozymetrycznym w aparacie ASAP 2405 Micro-metrics. Pomiar adsorpcji/desorpcji azotu wykonano w temperaturze 77,4 K po odgazowaniu próbek w temperaturze 471,3 K. Na ich podstawie obliczono powierzchnię właściwą materiałów metodą Braunauera, Emmetta i Tellera (BET) oraz całkowitą objętość porów i ich przeciętną średnicę metodą Barreta, Joynera i Halendy (BJH).

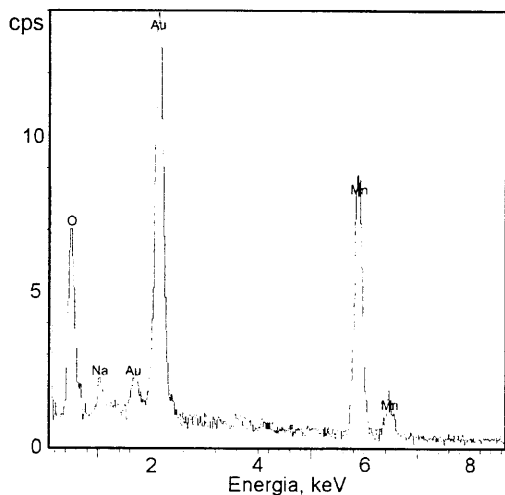
Omówienie wyników badań

Obserwacja powierzchni badanych materiałów pod skaningowym mikroskopem elektronowym pozwoliła na określenie ich struktury. Ziarna modyfikowanego chalcedonitu charakteryzowały się bardziej rozbudowaną i niejednorodną powierzchnią zewnętrzną niż ziarna masy MZ-10. Chalcedonit miał strukturę blaszkowatą, widoczną przy 17000-krotnym powiększeniu (rys. 1). Na podstawie analizy rentgenowskiej w mikroobszarze uzyskano spektra obecności manganu i tlenu na obszarach wyraźnie pokrytych blaszkami (rys. 2), co sugeruje obecność tlenków manganu na jego powierzchni. Autorzy pracy [6], stosując tę metodę do impregnacji diatomitu, otrzymali powłokę o podobnej, blaszkowatej, strukturze, która charakteryzuje krystaliczną strukturę birnessitu (Na₄Mn₁₄O₂₇·9H₂O). Zaobserwowano również obecność sodu w ilościach pomijalnie małych.

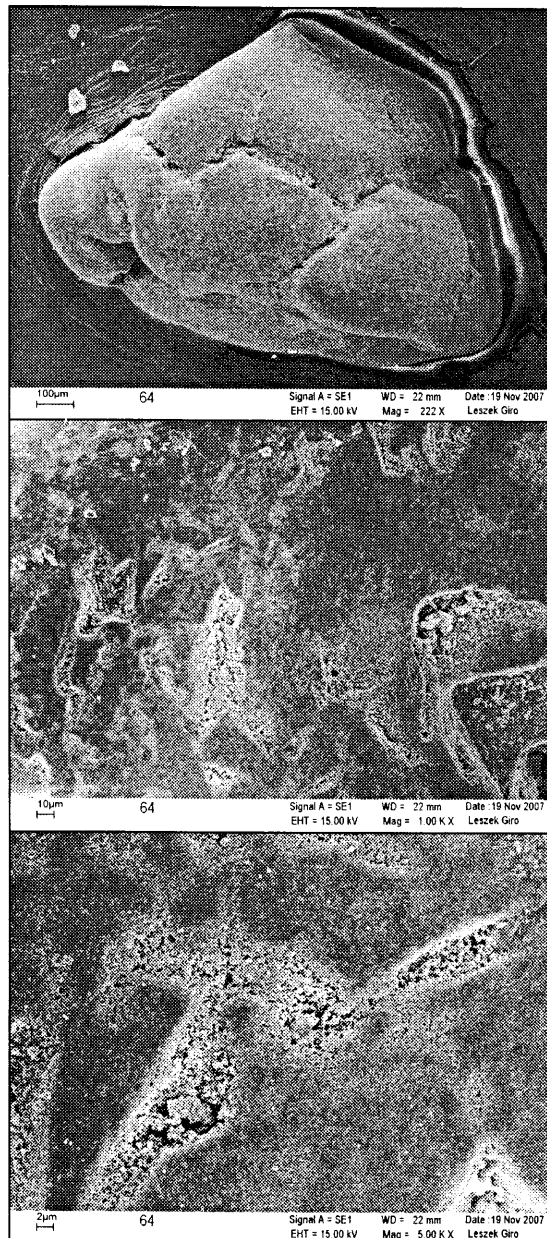
Obraz mikroskopowy masy MZ-10 przedstawia jego praktycznie gładką powierzchnię zewnętrzną z nielicznymi szczelinami (rys. 3). Analiza rentgenowska powierzchni szczeliny (rys. 4) wykazała obecność krzemu, tlenu, glinu, potasu i wapnia. Są to pierwiastki charakterystyczne w przypadku glaukonitu, który jest materiałem tworzącym zielony piasek. Sygnał spektralny manganu sugeruje, że jest to materiał wzbogacony w ten pierwiastek. Obecność równie silnych sygnałów spektralnych manganu, krzemu i glinu świadczyła o tym, że powierzchnia masy MZ-10 była pokryta tlenkami manganu w mniejszym stopniu, niż powierzchnia modyfikowanego chalcedonitu. Ilość tlenków manganu w warstwie powierzchniowej ziaren złoża filtracyjnego, która ma bezpośredni kontakt z oczyszczaną wodą, będzie miała wpływ na właściwości adsorpcyjno-utleniające materiału, szczególnie jeśli jest to tlenek manganu(IV).



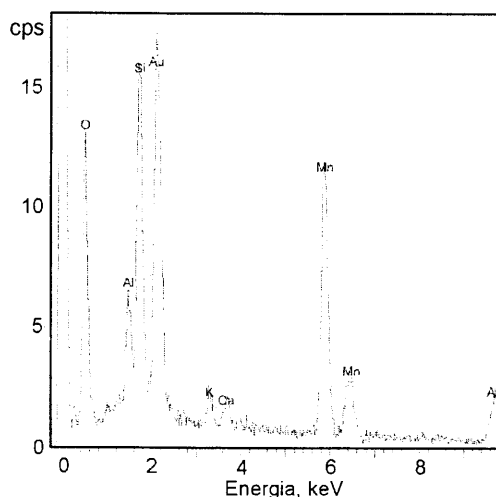
Rys. 1. Obraz mikroskopowy powierzchni modyfikowanego chalcedonitu
Fig. 1. SEM pattern of modified chalcedonite surface



Rys. 2. Spektrum rentgenowskie powierzchni modyfikowanego chalcedonitu
Fig. 2. X-ray spectra of modified chalcedonite surface



Rys. 3. Obraz mikroskopowy powierzchni masy MZ-10
Fig. 3. SEM pattern of MZ-10 surface



Rys. 4. Spektrum rentgenowskie powierzchni masy MZ-10
Fig. 4. X-ray spectra of MZ-10 surface

rozbudowanej struktury wewnętrznej masa MZ-10 wykazuje słabsze właściwości adsorpcyjno-utleniające w stosunku do jonów Mn(II) niż modyfikowany chalcedonit, co można tłumaczyć większym zagęszczeniem centrów aktywnych w powłoce utworzonej na powierzchni chalcedonitu. Ponadto oba materiały różnią się strukturą i składem chemicznym powierzchni, co może być decydującym czynnikiem kształtującym ich zdolności adsorpcyjno-utleniające. Chalcedonit modyfikowany powierzchniowo związkami manganu może być więc brany pod uwagę jako złożo odmanganiające w filtrach drugiego stopnia.

Badania [15] wykazały, że usuwanie manganu z wody jest wynikiem nie tylko przebiegu procesów fizyczno-chemicznych, ale również udziału bakterii utleniających mangan Mn(II). Na powierzchni ziaren złoża rozwijają się bakterie chemoorganotroficzne (*Siderocapsaceae*), autotroficzne bakterie siarkowe (*Tiobacillus ferrooxidans*), czy mikroorganizmy magnetotaktyczne (*Magnetospirillum magnetotacticum*, *Magnetospirillum gryphiswaldense* i *Magnetospirillum bavaricum*) i inne biorące udział w wiązaniu i utlenianiu jonów żelaza i manganu. W omówionych badaniach nie przeprowadzono analiz mikrobiologicznych, ponieważ nadmanganian potasu, którym regenerowano złoża, ma działanie dezynfekcyjne i niszczy florę bakteryjną na złożu. W związku z tym można podejrzewać obecność mikroorganizmów utleniających mangan dopiero w drugim cyklu filtracyjnym na modyfikowanym chalcedonicie, ponieważ zasiedlanie złóż jest wolne i trwa od dwóch do ośmiu tygodni [16]. Badania pozwalające określić udział procesów fizyczno-chemicznych i biologicznych w usuwaniu manganu z wody podziemnej na modyfikowanym chalcedonicie i masie MZ-10 będą kontynuowane.

Wnioski

- ◆ Modyfikowany chalcedonit i masa katalityczna Purolite MZ-10 usuwały związki manganu z wody do ilości dopuszczalnej w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Obydwa złoża nie pogorszyły jakości fizyczno-chemicznej i organoleptycznej wody po procesie filtracji. Można je brać pod uwagę jako skuteczne złoża odmanganiające w filtrach drugiego stopnia.

- ◆ Użytkowa zdolność utleniania masy MZ-10 względem manganu była zbieżna z wartością podaną przez producenta, natomiast w przypadku modyfikowanego chalcedonitu była kilkakrotnie większa.

- ◆ Większa powierzchnia właściwa i bardziej rozbudowana struktura wewnętrzna masy MZ-10 nie decydowała o jej zdolnościach do usuwania manganu z wody. Prawdopodobnie miała na to wpływ budowa chemiczna warstwy powierzchniowej obu materiałów.

Wyniki badań zaprezentowane w niniejszym artykule są częścią pracy badawczej finansowanej z projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N523 006 32/0145.

LITERATURA

1. I. KRUPIŃSKA, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Wpływ substancji organicznych na usuwanie związków żelaza z wody w procesach utleniania i sedymentacji. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 1, ss. 3–8.
2. R. NOWAK, A.M. ANIELAK: Usuwanie manganu z wody na aktywnych złożach filtracyjnych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2002, t. 5, nr 3–4, ss. 277–288.
3. E. GAJOWY, M. GAJOWY, W. ILECKI: Poprawa efektywności usuwania jonów żelaza i manganu przy uzdatnianiu wód podziemnych na małych stacjach uzdatniania wody. Mat. konf. Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, PZITS, Poznań 2004, tom I, ss. 529–540.
4. M. GRANOPS, J. KALETA: Woda. Uzdatnianie i odnowa. Laboratorium. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2005.
5. A.M. ANIELAK, R. SCHMIDT: Zastosowanie zeolitów do uzdatniania wód podziemnych. Mat. konf. Kompleksowe i szczególne problemy inżynierii środowiska, Ustronie Morskie 2003, ss. 349–364.
6. Y. AL-DEGS, M.A.M. KHRAISHEH, M.F. TUTUNJI: Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research* 2001, Vol. 35, No. 15, pp. 3724–3728.
7. A. PIECH: Wykorzystanie diatomitów karpaccich modyfikowanych powierzchniowo do usuwania arsenu z roztworów wodnych. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Budownictwo i Inżynieria Środowiska, Rzeszów 2007, z. 43, ss. 49–56.
8. I. KOSK, M. NIEĆ, J. PABIS, D. TCHÓRZEWSKA: Propozycje wykorzystania chalcedonitu w oczyszczaniu wód. *Aura* 2000, nr 3, ss. 10–11.
9. D. TCHÓRZEWSKA, J. PABIS, I. KOSK, M. NIEĆ: Nowe zastosowania chalcedonitu jako sorbentu w procesie oczyszczania wód. *Przegląd Geologiczny* 2001, vol. 49, nr 4, ss. 303–306.
10. T. SIWIEC, M.M. MICHEL, M. GRANOPS: Badanie efektywności uzdatniania wody na złożu chalcedonitowym oraz badanie wybranych parametrów chalcedonitu. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, PZITS, Poznań 2004, tom II, ss. 185–194.
11. J. JEŹ-WALKOWIAK, Ł. WEBER: Możliwości wykorzystania złóż chalcedonitowych w uzdatnianiu wód podziemnych. *Przegląd Komunalny* 2005, nr 5, ss. 78–81.
12. M.M. SOZAŃSKI, J. JEŹ-WALKOWIAK, Ł. WEBER, K. SZAMBELAŃCZYK: Badania w skali pilotowej i technicznej odzeleniania i odmanganiania wód podziemnych w procesie filtracji przez złoża chalcedonitowe. *Instal* 2007, nr 10, ss. 60–64.
13. T. SIWIEC: Warunki płukania jednowarstwowych i dwuwarstwowych filtrów pospiesznych. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2007.
14. W.S. MOORE, D.F. REID: Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *Journal of Geophysical Research* 1973, Vol. 78, No. 36, pp. 8880–8886.
15. A.M. ANIELAK, R. NOWAK: Influence of filtration bed structure on microorganisms development in the process of manganese and iron removal from water. *Environment Protection Engineering* 2002, Vol. 28, No. 3–4, pp. 27–40.
16. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.

Michel, M.M., Kiedryńska, L., Tyszko, E. Manganese Removal from Groundwater on Modified Chalcedonite and Purolite MZ-10 Beds. *Ochrona Środowiska* 2008, Vol. 30, No. 3, pp. 15–20.

Abstract: Groundwaters are frequently characterized by increased contents of Fe(II) and Mn(II) ions, which gives rise to the formation of soluble compounds. The removal of iron and manganese ions from water entails their oxidation to such forms that generate insoluble compounds, which can then be removed *via* a filtration process. The troublesome issues and undesired phenomena concomitant with the removal of manganese can be eliminated by filtration through a bed that contains Mn(IV) oxide as one of its components, and thus enables both adsorption and oxidation of the manganese dissolved in the water. The aim of our study was to determine the efficiency of manganese removal from groundwater by filtration through a chalcedonite bed modified with manganese compounds and (for comparative

purposes) through a green sand bed MZ-10 made by Purolite. Removal efficiencies were assessed by water composition and usable capacity analysis, as well as by porosimetric and microscopic examinations of the two filter beds. The investigations have produced the following findings: (i) modified chalcedonite and MZ-10 bed provided a reduction of manganese content in the groundwater to the value admissible in water for human consumption; (ii) the usable capacity of the MZ-10 bed with respect to manganese coincided with the value of 0.7 gMn/dm^3 given in the manufacturer's specification, while the usable capacity of the modified chalcedonite bed was several times as high; (iii) the capacity of manganese removal from groundwater depended not so much on the specific surface area or internal structure of the filter medium as on the chemical structure of its surface layer.

Keywords: Groundwater, manganese removal, rapid filtration, chalcedonite, green sand, MZ-10, usable capacity of bed.