

Janusz Łomotowski, Paweł Wiercik

Zastosowanie napowietrzania do poprawy skuteczności sedymentacji zawiesin powstających podczas oczyszczania wód podziemnych

Podczas odżelaziania i odmanganiania wody w złożach filtracyjnych odkładają się silnie uwodnione zawiesiny o złożonej budowie chemicznej, z przewagą związków żelaza na II i III stopniu utlenienia oraz manganu na II, III i IV stopniu utlenienia. Oczyszczanie złożów filtracyjnych z zawiesin odbywa się przez płukanie wstecznym strumieniem wody lub wody i powietrza, podczas którego powstają popłuczyny. Skład popłuczyn i ich ilość zależy od jakości oczyszczanej wody oraz zastosowanych rozwiązań technologicznych [1,2]. Popłuczyny mogą stanowić nawet do 10% dobowej objętości wody oczyszczonej w zakładzie wodociągowym [2,3]. Popłuczyny powstające w czasie płukania złożów filtrów do odżelaziania wody charakteryzują się dużą zawartością związków żelaza i manganu. Przy usuwaniu z wód podziemnych manganu z zastosowaniem złożów katalitycznych, w popłuczynach stwierdza się znaczny udział uwodnionych tlenków manganu(IV), todorokitu ($\text{Na}_{0,2}\text{Ca}_{0,05}\text{K}_{0,02}\text{Mn}^{4+}_4\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), birnessytu ($\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{K}_{0,1}\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) i innych złożonych związków, w skład których wchodzi jony manganu na II, III i IV stopniu utlenienia [4].

Popularnymi materiałami filtracyjnymi do oczyszczania wód podziemnych ze związków manganu stały się złoża katalityczne, które stanowią zmielone i rozfrakcjonowane rudy manganu, głównie piroluzyt (dwutlenek manganu o tetragonalnej budowie krystalicznej) zwany również braunsztytem, a także produkty syntetyczne. Najlepszą rudą do wytwarzania złożów katalitycznych jest ruda gabońska wydobywana w rejonie Moanda. W Polsce wytwarza się również złoża katalityczne z rud manganowych wydobywanych na Ukrainie w rejonie Nikipola i Niziny Czarnomorskiej oraz na Uralu. W przypadku zastosowania do oczyszczania wód podziemnych złożów piroluzytowych w popłuczynach wzrasta ilość tlenków manganu. Stosowany również w Polsce materiał filtracyjny pod nazwą handlową Greensand jest produktem przemysłowym, wytwarzanym w Stanach Zjednoczonych od lat 70. XX. w. z piasku glaukonitowego wydobywanego w stanie New Jersey, o wzorze ogólnym $(\text{K},\text{Na},\text{Ca})_{1,2-2,0}(\text{Fe}^{+3},\text{Al},\text{Fe}^{+2},\text{Mg})_4(\text{Si}_{7-7,6}\text{Al}_{1-0,4}\text{O}_{20}(\text{OH})_4\cdot 7\text{nH}_2\text{O}$. Piasek glaukonitowy pokryty jest cienką

warstwą dwutlenku manganu, który w obecności reduktorów przechodzi w formę zredukowaną manganu(III) [5]. Zawartość MnO_2 w produkcie handlowym wynosi 0,63%. Produkt ten ma następujący skład opisujący stosunki stechiometryczne: $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Fe}(\text{II}),\text{Mn}(\text{III},\text{VI}),\text{Al},\text{Fe}(\text{II}),\text{Mg})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Gdy złożo Greensand jest pokryte dwutlenkiem manganu ma kolor czarny, a gdy nastąpi redukcja manganu(IV) do manganu(III) zabarwia się na kolor zielony. Często w czasie oczyszczania wód podziemnych na złożach piroluzytowych obserwuje się zwiększenie barwy wody, przy jednocześnie podwyższonej zawartości manganu w wodzie po filtrach. Jest to skutek powstawania kompleksów mineralno-organicznych lub mineralnych z udziałem manganu(III). Związki manganu(III) w roztworach wodnych są bardzo nietrwałe i pod wpływem tlenu rozpuszczalnego w wodzie wytrąca się z nich dwutlenek manganu. Do wytrącania MnO_2 dochodzi najczęściej w zbiornikach wody czystszej lub w sieci wodociągowej. Powstają wtedy osady nazywane często czernią manganową. Do płukania złożów Greensand stosuje się roztwór nadmanganianu potasu. Zabieg ten ma na celu utlenienie zredukowanego manganu(III), znajdującego się na powierzchni glaukonitu do MnO_2 . W popłuczynach stwierdza się duże ilości nieprzereagowanego nadmanganianu potasu. W małych stacjach wodociągowych bardzo często odprowadza się popłuczyny bez zredukowania nadmanganianu potasu. Ostatnio pojawił się nowy rodzaj złożów Greensand, które regeneruje się podchlorynem sodu.

W małych stacjach wodociągowych stosuje się materiał filtracyjny o nazwie handlowej BIRM (Burgess Iron Removal Method – metoda usuwania żelaza w małych miejscowościach), produkowane przez Clack Corporation (Wisconsin, USA) [5]. BIRM to syntetyczny glinokrzemian produkowany z tlenków glinu i krzemionki w obecności soli manganu(II). W czasie produkcji mangan(II) jest utleniany nadmanganianem potasu do MnO_2 . Złożo BIRM zawiera 16,2% MnO_2 , a mimo to ma bardzo mały ciężar objętościowy wynoszący $750\div 800\text{kg/m}^3$. Jest to typowe złożo katalityczne o rozwiniętej powierzchni właściwej. W Stanach Zjednoczonych złożo BIRM jest stosowane głównie do usuwania z wody związków żelaza i arsenu. Złożo to, jak każdy katalizator, jest bardzo wrażliwe na tzw. zatrucia, które są skutkiem wytrącania się form krystalicznych lub amorficznych na jego powierzchni podczas wydłużonych cykli filtracji. Brak systematycznego płukania złoża prowadzi w wielu przypadkach do utraty jego zdolności katalitycznych. Skład popłuczyn ze złożów katalitycznych BIRM jest porównywalny ze składem popłuczyn z klasycznych piaskowych złożów filtracyjnych.

Dr hab. inż. J. Łomotowski: Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25–314 Kielce; Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Katedra Budownictwa i Infrastruktury, pl. Grunwaldzki 24, 50–363 Wrocław, janusz.lomotowski@up.wroc.pl
Mgr inż. P. Wiercik: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Katedra Budownictwa i Infrastruktury, pl. Grunwaldzki 24, 50–363 Wrocław, pawel.wiercik@up.wroc.pl

Na ogół w dużych stacjach wodociagowych popłuczyny oczyszczają się podczas sedymentacji prowadzonej w odstożnikach, skąd następnie są odprowadzane do odbiornika/kanalizacji lub, co jest rzadko stosowanym rozwiązaniem, są zwracane do głównego ciągu technologicznego oczyszczania wody [2]. Często w układach tych w niewystarczającym stopniu usuwane są cząstki koloidalne związków żelaza i manganu. W tych wypadkach do wspomaganie oczyszczania popłuczyn stosuje się proces koagulacji i/lub utleniania chemicznego [6].

Celowe jest zatem poszukiwanie nowych skutecznych metod pozwalających na unieszkodliwienie popłuczyn i powstających z nich osadów. Przy rosnących wymaganiach jakościowych stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia, obserwuje się rozbudowywanie układów technologicznych oczyszczania wody i związane z tym zwiększenie ilości osadów i popłuczyn [6,7]. Przeprowadzone badania miały na celu usprawnienie oczyszczania popłuczyn powstających podczas odżelaziania i odmanganiania wód podziemnych. W popłuczynach z filtrów do odżelaziania i odmanganiania wody stwierdza się duże ilości makrozawiesin, ale także związków żelaza i manganu w postaci cząstek koloidalnych, które są silnie uwodnione. W miarę procesu starzenia, uwodnione wodorotlenki i tlenki żelaza przechodzą w formy krystaliczne, których gęstość jest znacznie większa od ich form wyjściowych (tab. 1). Badania miały wykazać, czy okresowe napowietrzanie popłuczyn w odstożnikach usprawni proces sedymentacji zawiesin.

Tabela 1. Gęstość najczęściej spotykanych związków żelaza w osadach wytrącających się w rurociągach [8–11]
Table 1. Densities of the iron compounds most commonly found in the pipe deposits [8–11]

Nazwa związku/minerału Wzór chemiczny	Gęstość kg/dm ³	Barwa
Wodorotlenek żelaza(II) Fe(OH) ₂	ok. 1,0	zielona
Wodorotlenek żelaza(III) Fe(OH) ₃	1,59	brązowa
Uwodnione tlenki żelaza Fe _y O _x (OH) _{3y-2x}	1,2+1,4	brązowa
Goethyt α-FeOOH	3,3+4,2 (śr. 3,8)	brązowa, brązowożółta, żółta ochra
Ferrosydyd β-FeOOH	4,2	brązowa
Lepidokrokit γ-FeOOH	4,0	czerwona, żółtobrązowa, poczerńiały brąz
Hematyt α-Fe ₂ O ₃	5,3	czarna, rudoszara, poczerńiały brąz
Maghemit γ-Fe ₂ O ₃	4,9	ciemny brąz
Magnetyt Fe ₃ O ₄ (FeO·Fe ₂ O ₃)	5,1+5,2 (śr. 5,15)	szaroczarna, czarna

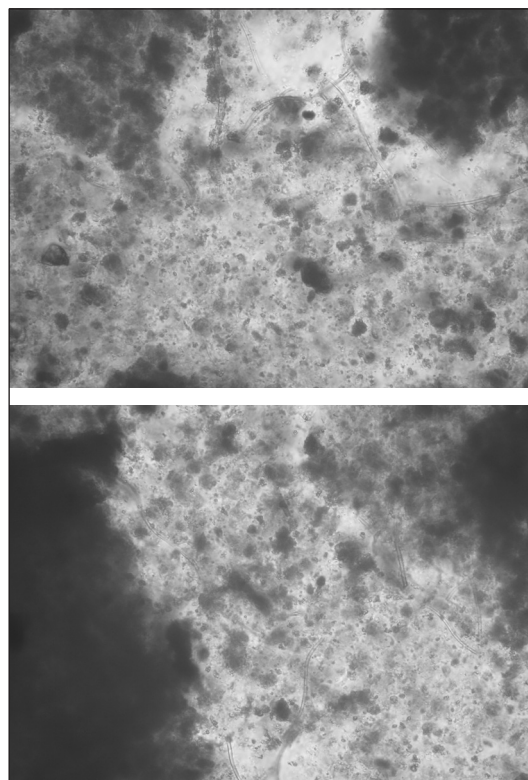
Metodyka i wyniki badań

Badania przeprowadzono w zakładzie oczyszczania wody podziemnej w Trzebnicy. Napowietrzanie popłuczyn przeprowadzono w zbiorniku o pojemności 0,55 m³ (1,2 m × 0,8 m × 1,0 m). Na dnie zbiornika ułożony był drobnopełcherzykowy dyfuzor rurowy GJ RT 32/1000 o średnicy 32 mm i długości 1,0 m, do którego tłoczono powietrze dmuchawą HIBLOW HP-20 o wydatku 18 dm³/min.

Zbiornik napełniono popłuczynami i napowietrzano przez 60 min. Po wyłączeniu napowietrzania po określonym czasie z powierzchni pobrano próbki, w których oznaczono mętność oraz zawartość związków żelaza i manganu. Po 24 h sklarowane popłuczyny zdekantowano i do wytrąconego osadu dodano nową partię popłuczyn. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zestawiono w tabeli 2.

W celu ustalenia wpływu napowietrzania na skuteczność opadania zawiesin przeprowadzono testy sedymentacji w jednolitrowych cylindrach miarowych. Po określonym czasie zdekantowano wodę z nad osadu i oznaczono jej mętność oraz zawartość związków żelaza i manganu. Wyniki badań zestawiono w tabeli 3.

Porównując wyniki badań zawarte w tabelach 2 i 3 można zauważyć, że po 1 h napowietrzania popłuczyn i 2 h sedymentacji uzyskano mniejszą mętność sklarowanej wody i mniejszą zawartość związków żelaza i manganu niż w próbkach kontrolnych (bez napowietrzania) po 24 h sedymentacji. Po zakończeniu doświadczeń pobrano próbki osadu i wykonano zdjęcia przy pomocy mikroskopu optycznego przy 400-krotnym powiększeniu (rys. 1).



Rys. 1. Fotografie próbek osadu pobranego ze zbiornika po zakończeniu doświadczeń (mikroskop optyczny, ×400)

Fig. 1. Images of sludge samples collected from the settling tank upon termination of the experiments (optical microscope, ×400)

Badania mikroskopowe wykazały obecność w osadzie nitkowatych bakterii żelazistych. Można przypuszczać, że przy dłuższym przetrzymaniu osadów w odstożnikach popłuczyn dochodzić będzie do rozwoju bakterii żelazistych i manganowych. Powinno to wpłynąć korzystnie na wytrącanie żelazisto-manganowych osadów i szybkie klarowanie popłuczyn.

Podsumowanie

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że napowietrzanie popłuczyn odprowadzanych z filtrów do odżelaziania i odmanganiania wody podziemnej przyspiesza wytrącanie

Tabela 2. Skład chemiczny popłuczyn po procesie napowietrzania
Table 2. Chemical composition of backwash water after aeration process

Data	Godz.	Mętność NTU	Żelazo ogólne gFe/m ³	Mangan gMn/m ³	Uwagi
10 IX 2008	09:15	480	113,5	–	popłuczyny
	10:30	855	115,0	–	po wyłączeniu dmuchawy
	11:30	19	16,3	–	–
	12:30	12	7,0	–	–
	13:00	8,7	4,1	–	–
11 IX 2008	08:30	1030	280,0	1,1	popłuczyny
	09:30	1050	263,0	1,7	po wyłączeniu dmuchawy
	10:30	22	95,0	0,07	–
	11:30	12,2	6,5	0,04	–
	12:30	8,3	1,1	0,035	–
12 IX 2008	08:15	495	135,0	1,7	popłuczyny
	9:30	1040	320,0	3,5	po wyłączeniu dmuchawy
	10:30	19,5	26,0	0,08	–
	11:30	9,7	7,8	0,065	–
	12:30	8,0	0,8	0,06	–
15 IX 2008	09:00	9,5	0,5	0,05	po 3d sedymentacji
	09:05	1020	346,0	1,3	popłuczyny
	10:20	960	318,0	1,75	po wyłączeniu dmuchawy
	11:20	22,0	2,0	0,04	–
16 IX 2008	09:00	8,6	1,41	0,03	po 1d sedymentacji
	09:30	860	324,0	2,8	popłuczyny
	10:45	848	446,0	–	po wyłączeniu dmuchawy
	11:45	25,4	1,8	0,04	–
	12:45	23,0	2,9	0,07	–
17 IX 2008	10:00	7,8	1,3	0,06	po 1d sedymentacji
	10:45	868	328,0	1,9	popłuczyny
	12:00	592	336,0	3,1	po wyłączeniu dmuchawy
	13:00	19,2	3,3	0,035	–
	14:00	10,6	1,2	0,03	–
18 IX 2008	08:30	5,58	0,1	0,03	po 1d sedymentacji
	09:45	782	187,0	1,5	popłuczyny
	11:00	508	440,0	6	po wyłączeniu dmuchawy
	12:00	24,2	2,1	0,04	–
	13:00	18,2	2,1	0,03	–
19 IX 2008	08:50	2,3	0,5	0,04	po 1d sedymentacji
	10:10	1042	184,0	3	popłuczyny
	11:25	552	383,0	15	po wyłączeniu dmuchawy
	12:25	25,9	2,8	0,1	–
	13:25	16,2	1,8	0,13	–

związków żelaza i manganu oraz zwiększa szybkość klarowania wody w odstojnikach. W dużych i średnich zakładach oczyszczania wód podziemnych możliwe będzie zastosowanie napowietrzania do podczyszczania popłuczyn, a po usunięciu osadu można rozważyć zawrócenie sklarowanej wody nadosadowej przed układ oczyszczania. Stosując okresowe napowietrzanie popłuczyn przed sedymentacją możliwe jest znaczne skrócenie czasu ich przetrzymania w odstojnikach, a tym samym zmniejszenie wielkości tych urządzeń.

LITERATURA

1. B.FALKUS, A.HANDZLIK, E.POWĄZKA: Biologiczne aspekty oczyszczania wód popłuczynnych w akcelatorze. *Ochrona Środowiska* 2000, vol. 22, nr 2, ss. 31–33.
2. K.KUŚ, G.KOŹMIŃSKI: Zastosowanie pulsatorów do oczyszczania popłuczyn. *Ochrona Środowiska* 1993, vol. 15, nr 4, ss. 65–67.
3. T.JAGOSZEWSKI, M.ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Wpływ chemicznego kondycjonowania popłuczyn na ich zagęszczanie grawitacyjne. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2001, nr 10, ss. 362–364.

Tabela 3. Skład chemiczny popłuczyn po sedimentacji
Table 3. Chemical composition of backwash water after sedimentation

Data	Godzina	Mętność NTU	Żelazo ogólne gFe/m ³	Mangan gMn/m ³	Uwagi
15 IX 2008	09:00	1020	346,0	1,3	popłuczyny
	10:00	70,5	49,5	0,25	–
	11:00	61,8	7,2	0,12	–
	12:00	51,7	4,4	0,11	–
16 IX 2008	09:00	10,7	1,4	0,1	po 1 d sedimentacji
	09:30	860	324,0	2,8	popłuczyny
	10:30	44,5	8,2	0,08	–
	11:30	65,5	3,0	0,08	–
	12:30	30,0	4,5	0,09	–
17 IX 2008	10:00	12,2	1,7	0,06	po 1 d sedimentacji
	10:35	868	328,0	1,9	popłuczyny
	11:35	44,8	27,0	0,27	–
	12:35	34,7	10,4	0,23	–
	13:35	26,8	4,7	0,17	–
18 IX 2008	08:30	7,8	1,7	0,2	po 1 d sedimentacji
	09:45	782	187,0	1,5	popłuczyny
	10:45	42,9	8,9	0,27	–
	11:45	36,5	9,7	0,25	–
	12:45	26,8	12,9	0,15	–
19 IX 2008	08:50	4,42	1,04	0,43	po 1 d sedimentacji
	10:10	1042	184,0	3	popłuczyny
	11:10	110	28,75	0,42	–
	12:10	85,2	12,4	0,53	–
	13:10	80,8	10,4	0,39	–

- R.B. FRANKEL, D.A. BAZYLINSKI: Biologically induced mineralization by bacteria. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 2003, Vol. 54, No. 1, pp. 95–114.
- G.L. HOFFMAN, D.A. LYTLE, T.J. SORG, A.S.C. CHEN, L. WANG: Design Manual. Removal of Arsenic from Drinking Water Supplies by Iron Removal Process. EPA/600/R-06/030, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. EPA, Cincinnati 2006.
- A. FORST, T. JAGOSZEWSKI, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Wpływ chemicznego kondycjonowania popłuczyn powstających podczas oczyszczania wód podziemnych na przebieg ich zagęszczania. *Ochrona Środowiska* 1999, vol. 22, nr 1, ss. 7–11.
- M.M. SOZAŃSKI: Technologia odwadniania osadów i popłuczyn. *Przegląd Komunalny* 2001, nr 11, ss. 106–111.
- L.S. McNEILL: Water quality factors influencing iron and lead corrosion in drinking water. PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg 2000.
- L.S. McNEILL, E. MARC: The importance of temperature in assessing iron pipe corrosion in water distribution systems. *Environmental Monitoring and Assessment* 2002, Vol. 77, No. 3, pp. 229–242.
- B.N. PAL: Granular ferric hydroxide for elimination of arsenic from drinking water. Conf. proc. "International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water", BUET-UNU, Dhaka 2001, pp. 59–69.
- J. ŁOMOTOWSKI: Przewidywanie zmian jakości wody w systemach wodociągowych. *Monografie Instytutu Badań Systemowych PAN* 2007, Seria Badania Systemowe, tom 55.

Łomotowski, J., Wiercik, P. The Use of the Aeration Process for Upgrading the Efficiency of Suspended Solids Sedimentation During Groundwater Treatment. *Ochrona Środowiska* 2009, Vol. 31, No. 4, pp. 21–24.

Abstract: The aeration process involved compressed air and was aimed at improving the sedimentation of the suspended solids that form in the course of groundwater treatment. The experiments have revealed that the aeration of the backwash water from the filters used for iron and manganese removal from the groundwater being treated not only accelerated the precipitation of iron and manganese compounds but also increased the rate and efficiency

of water clarification in the settling tanks. The use of compressed-air aeration seems to be recommendable in large and medium-sized groundwater treatment plants where the process can be applied to the pretreatment of backwash water. It also seems worthwhile to consider the possibility of recirculating (upon sludge removal) the clarified supernatant into the treatment train. Periodic aeration conducted prior to the sedimentation process will shorten the time of backwash water retention in the settling tanks and thus permit their dimensions to be reduced.

Keywords: Groundwater, backwash water, aeration, sedimentation, water treatment.