

Janusz Łomotowski, Paweł Wiercik, Ewa Burszta-Adamiak

Wpływ zawartości związków żelaza i manganu na skład granulometryczny zawiesin w popłuczynach z filtrów do oczyszczania wód podziemnych

Skład granulometryczny zawiesin zawartych w popłuczynach ma wpływ na wybór technologii ich podczyszczania. Dotychczas nie prowadzono badań nad wpływem zawartości związków żelaza i manganu na skład zawiesin polidispersyjnych w popłuczynach. Z tego względu w niniejszej pracy podjęto problem możliwości wykorzystania teorii krystalizacji do opisu składu granulometrycznego popłuczyn powstających w różnych warunkach eksploatacyjnych stacji oczyszczania wód podziemnych.

Teoria krystalizacji początkowo służyła do opisu kinetyki zmian fazy ciekłej w fazę stałą podczas krzepnięcia metali i ich stopów oraz zamarzania wody. Współcześnie teoria ta znalazła zastosowanie do opisu kinetyki polimeryzacji tworzyw sztucznych, kryształów oraz wzrostu mikroorganizmów i tworzenia się tkanek. W pierwszym etapie procesu krystalizacji dochodzi do przemiany fazowej substancji pozostających w stanie rozpuszczonym do fazy stałej, w czasie którego powstają zarodniki krystalizacji rozumiane jako punkty materialne fazy stałej. Proces ten nosi nazwę zarodkowania (nukleacji). W dalszym etapie na zarodkach następuje wzrost struktury ziaren. Jądra nukleacji mogą powstawać w wyniku zmiany gęstości roztworu (nukleacja homogeniczna) lub mogą być wprowadzane do roztworu z zewnątrz (nukleacja heterogeniczna). Nukleacja heterogeniczna zachodzi podczas procesów oczyszczania wody i ścieków [1–4].

Ogólne równanie krystalizacji nazywane jest zamienianiem równaniem Kołmogorowa-Johnson-Mehl-Avramiego (KLJM) lub równaniem Avramiego. Założenia statystycznej teorii krystalizacji opisano w pracy [5]. W warunkach rzeczywistych bardzo często dochodzi do ekranowania wzrostu ziaren (screening, shielding) [6, 7], rozumianego jako oddziaływanie ziaren będących w danej przestrzeni na szybkość wzrostu innych ziaren [8, 9]. Teoria statystyczna uwzględnia losowy charakter rozmieszczenia przestrzennego ziaren oraz ich wzajemnego oddziaływania. Ogólne równanie statystycznej teorii przemian fazowych w przypadku przestrzeni n -wymiarowej ma postać:

$$V(t) = 1 - \exp[-\Omega(t)] \quad (1)$$

w którym:

V – stopień przemiany (udział objętościowy produktu) w chwili t

$\Omega(t)$ – rozszerzona objętość produktów przemiany (extended volume), nazywana w polskiej literaturze objętością geometryczną

W praktyce, przy opracowywaniu wyników badań nad wytrącaniem substancji z roztworów wodnych, stosuje się uogólnione równanie Avramiego [10]:

$$V(t) = 1 - \exp(-k' t^{n'}) \quad (2)$$

w którym k' i n' są stałymi, przy czym k' zależy od warunków środowiskowych, w których zachodzi przemiana fazowa, a wykładnik n' związany jest z geometrią powstających produktów przemiany i może przyjmować wartości z przedziału (1, 4) [11].

Celem przeprowadzonych badań było wykazanie, w jakim stopniu skład granulometryczny zawiesin zawartych w popłuczynach jest nośnikiem informacji o mechanizmie powstawania (krystalizacji) cząstek zawiesin w złożach filtracyjnych służących do usuwania z wody związków żelaza i manganu. W przypadku oczyszczania wód podziemnych zarodki zawiesin złożone z uwodnionych wodorotlenków żelaza i manganu powstają w porach złoża filtracyjnego [12]. Na powierzchni tych zarodków dochodzi do przyrostu struktury zawiesin wskutek przyłączania się nowych cząstek związków żelaza i manganu. Obserwacja zjawiska tworzenia się ziaren zawiesin odkładanych w przestrzeniach złożów filtracyjnych jest praktycznie niemożliwa. Z tego względu nie jest możliwe określenie kinetyki tworzenia się ziaren zawiesin podczas procesu odżelaziania i odmanganiania wody, ale skład granulometryczny zawiesin zawartych w popłuczynach jest nośnikiem informacji o tych mechanizmach.

Metody badań

Próbki popłuczyn do badań składu granulometrycznego pobierano w okresie od grudnia 2007 r. do listopada 2010 r. w trakcie płukania filtrów w 46 stacjach oczyszczania wód podziemnych. Łącznie pobrano 93 próbki popłuczyn, w których określono skład granulometryczny zawiesin z użyciem granulometru laserowego Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments Ltd. o zakresie pomiarowym cząstek 0,02÷2000 μm , w którym za średnicę umowną cząstki uważa się średnicę szklanej cząstki sferycznej, jaka daje

Prof. dr hab. inż. J. Łomotowski: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Zakład Infrastruktury i Techniki Sanitarnej, pl. Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław; Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, janusz.lomotowski@gmail.com

Dr inż. P. Wiercik, dr inż. E. Burszta-Adamiak: Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji, Zakład Infrastruktury i Techniki Sanitarnej, pl. Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, pawel.wiercik@up.wroc.pl, ewa.burszta-adamiak@up.wroc.pl

ten sam efekt rozproszenia światła co badana rzeczywista cząstka zawieszin. Badania prowadzono przy współczynniku refrakcji równym 1,33 w przypadku dyspergenta oraz 1,544 w przypadku próbki popłuczyn, przy prędkości mieszania wynoszącej 1500 obr./min, zapewniającej rozpraszanie zawieszin w całej objętości cieczy. Oznaczenia wykonano zgodnie z instrukcją przyrządu opracowaną przez producenta [13]. Równocześnie określono skład chemiczny oczyszczanej wody oraz popłuczyn.

Przyjmując, że średnica zastępcza powstających ziaren zawieszin (d) jest proporcjonalna do czasu (t) ich pozostawania w złożu filtracyjnym służącym do odżelaziania i odmanganiania wody:

$$d = at \quad (3)$$

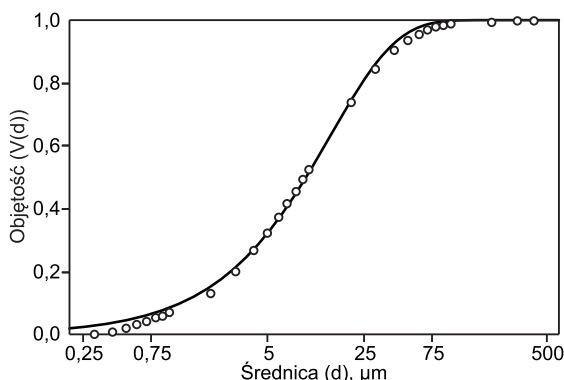
oraz że szybkość przyrostu objętości zawieszin w czasie procesu filtracji jest opisana uogólnionym równaniem Avramiego (2), równanie to można przekształcić do postaci:

$$V(d) = 1 - \exp(-kd^n) \quad (4)$$

Równanie (4) opisuje krzywą sumową objętościowego udziału ziaren o danej średnicy (d) wraz z ziarnami o średnicach mniejszych od niej, w odniesieniu do objętości wszystkich cząstek znajdujących się w badanej próbce popłuczyn. Do poszukiwania współczynników empirycznych równania (4), w oparciu o uzyskane wyniki badań składu granulometrycznego zawieszin zawartych w popłuczynach, wykorzystywano moduł „Estymacja nieliniowa” w programie Statistica 9PL.

Wyniki badań

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy wykres przebiegu estymowanej funkcji opisanej równaniem (4) w oparciu o wyniki badań składu granulometrycznego popłuczyn, natomiast w tabeli 1 zamieszczono wybrane estymowane wartości współczynnika k oraz wykładnika n modeli opisanych ogólnym równaniem (4), błędy standardowe oszacowania tych wartości oraz wartości współczynnika korelacji. Wszystkie estymowane stałe modeli udziału procentowego cząstek o danym zakresie średnic zastępczych w całkowitej objętości cząstek zawieszin zawartych w poszczególnych próbkach popłuczyn, były statystycznie istotne na poziomie powyżej 99%. Prace analityczne wykazały, że ogólny model opisany równaniem (4) idealnie dopasowywał regresję do danych eksperymentalnych składu granulometrycznego zawieszin zawartych w przebadanych próbkach popłuczyn. Wartości współczynników korelacji (R) były bliskie 1, co

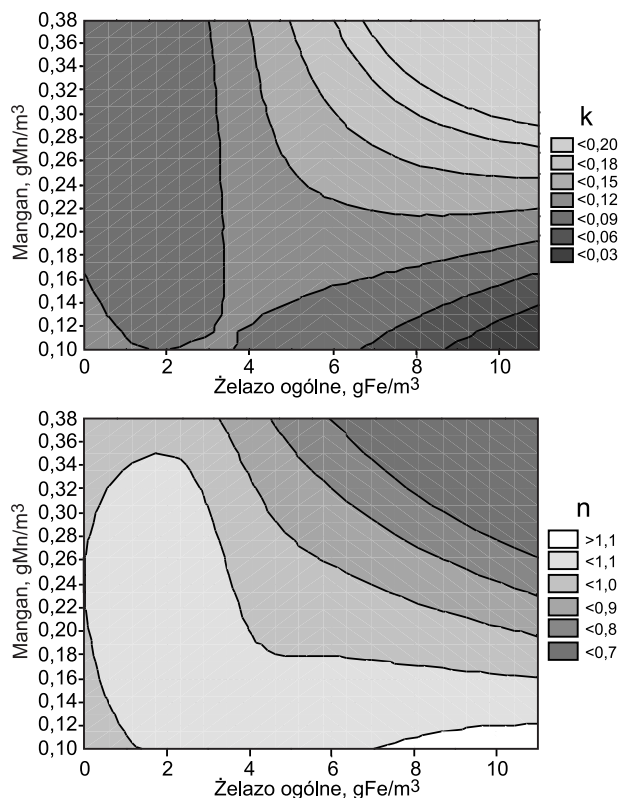


Rys. 1. Wyestymowana funkcja regresji (4) oraz przykładowy skład granulometryczny zawieszin w popłuczynach

Fig. 1. Estimated regression function (4) and exemplary granulometric composition of suspended solids in filter backwash water

oznacza, że zmienną niezależną $V(d)$ modele regresji objaśniały prawie we wszystkich przypadkach.

Do badań analitycznych wybrano modele regresji składu granulometrycznego próbek popłuczyn pobranych po pierwszym stopniu filtracji. Uwzględniając, że skład wód podziemnych jest *quasi* stabilny w czasie eksploatacji, możliwe było sporządzenie wykresów warstwicowych określających wpływ zawartości żelaza ogólnego i manganu na wartość współczynnika k oraz wykładnika n w równaniu (4). Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zależność współczynnika k oraz wykładnika n w równaniu (4) od zawartości żelaza i manganu w wodzie podziemnej

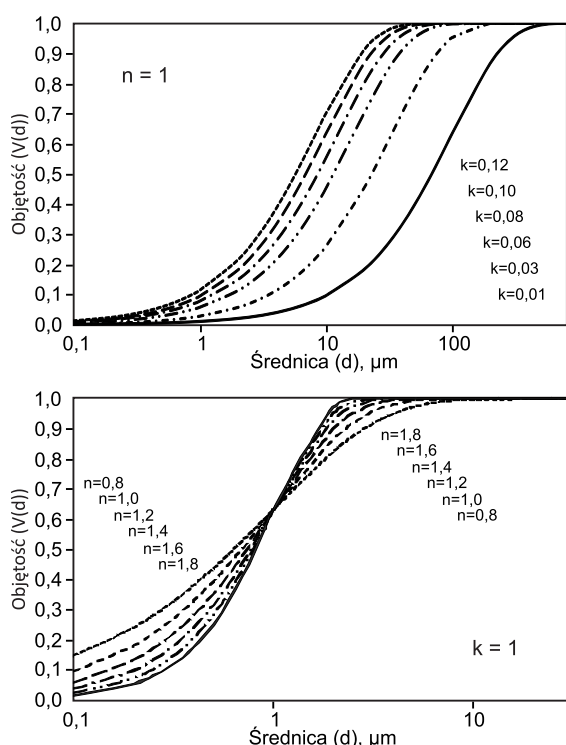
Fig. 2. Correlation of coefficient k and exponent n in the equation (4) with iron and manganese groundwater content

Aby zinterpretować uzyskane wyniki należy przeanalizować wpływ wartości współczynnika k oraz wykładnika n na przebieg funkcji $V(d)$, co przykładowo zilustrowano na rysunku 3. Widać, że wraz ze wzrostem wartości współczynnika k wzrasta udział ziaren o małych średnicach zastępczych w zawieszinie polidispersyjnej, natomiast przy mniejszych wartościach wykładnika n funkcja $V(d)$ wykazuje większy zakres zmienności średnic zastępczych.

Z wykresów warstwicowych wynika, że przy wzroście ilości żelaza i manganu w ujmowanej wodzie podziemnej wzrasta wartość współczynnika k , a jednocześnie maleje wartość wykładnika n . Oznacza to, że w popłuczynach powstających w zakładach wodociągowych oczyszczających wody podziemne o dużej zawartości związków żelaza i manganu wzrasta udział ziaren o małych średnicach zastępczych i jednocześnie obserwuje się zwiększenie przedziału zmienności oznaczanych średnic zastępczych. Przy małej zawartości związków żelaza i manganu w oczyszczanej wodzie maleje wartość współczynnika k oraz zwiększa się wartość wykładnika n . W tych warunkach powstają zawiesziny polidispersyjne o mniejszym przedziale zmienności średnic zastępczych.

Tabela 1. Wartości stałych modelu regresji składu granulometrycznego popłuczyn
 Table 1. Values of regression model constants for backwash water granulometric composition

Zakład wodociągowy	Data poboru	Współczynnik korelacji (R)	Współczynnik k		Wykładnik n	
			wartość wyestymowana	błąd standardowy	wartość wyestymowana	błąd standardowy
Sucha Górna	07-12-2007	0,997609	0,069024	0,005401	0,875512	0,027008
Kąty Wrocławskie	22-02-2008	0,999358	0,063382	0,002745	0,892613	0,014723
Oborniki Śląskie	28-02-2008	0,998263	0,097320	0,005809	0,851279	0,023862
Trzebnica	16-07-2008	0,999505	0,021216	0,001255	1,036339	0,015974
Oborniki Śląskie	01-07-2009	0,999600	0,045231	0,001667	0,943299	0,011548
Węgry	05-03-2010	0,999770	0,072742	0,001994	0,975900	0,011449
Długota	26-03-2010	0,999138	0,033603	0,002237	1,086959	0,022563
Lubin	24-11-2010	0,999274	0,087028	0,003815	0,918309	0,018399



Rys. 3. Wpływ współczynnika k oraz wykładnika n w równaniu (4) na stopień przemiany $V(d)$

Fig. 3. Effect of parameter k and exponent n in the equation (4) on conversion rate $V(d)$

Wnioski

◆ Skład granulometryczny popłuczyn zależy od jakości oczyszczanej wody podziemnej, a przede wszystkim od zawartości związków żelaza i manganu.

◆ Uzyskane wyniki dowodzą, że zmodyfikowane równanie Avramiego może być stosowane do interpretacji wyników badań granulometrycznych udziału procentowego cząstek o danym zakresie średnic zastępczych w całkowitej objętości cząstek zawiesin obecnych w popłuczynach powstających podczas płukania filtrów do odżelaziania i odmanganiania wody.

◆ Zastosowanie do opisu składu granulometrycznego zmodyfikowanej postaci równania Avramiego pozwala na identyfikację mechanizmu tworzenia się zawiesin w złożach filtracyjnych do oczyszczania wód podziemnych.

◆ Przy dużej zawartości związków żelaza i manganu w wodzie podziemnej występuje znaczny udział ziaren o małych średnicach zastępczych, przy jednocześnie

większym przedziale zmienności oznaczanych średnic zastępczych.

◆ Przy małej zawartości związków żelaza i manganu w wodzie podziemnej zawiesiny polidispersyjne zawarte w popłuczynach charakteryzują się mniejszym przedziałem zmienności średnic zastępczych.

LITERATURA

1. N. BOONRATTANAKIJ, M.-C. LU, J. ANOTAI: Iron crystallization in fluidized-bed Fenton process. *Water Research* 2011, Vol. 45, pp. 3255–3262.
2. C.-J. LIN, S. SHIRAZI, P. RAO, S. AGARWAL: Effects of operational parameters on cake formation of CaSO_4 in nanofiltration. *Water Research* 2006, Vol. 40, pp. 806–816.
3. M.M. SECKLER, O.S.L. BRUINSMA, G.M. van ROSMAREN: Phosphate removal in a fluidized bed-I. Identification of physical processes. *Water Research* 1996, Vol. 30, No. 7, pp. 1585–1588.
4. P. ZHOU, J.-C. HUANG, A.W.F. LI, S. WEI: Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. *Water Research* 1999, Vol. 33, No. 8, pp. 1918–1924.
5. I. SINHA, R.K. MANDAL: Avrami exponent under transient and heterogeneous nucleation transformation conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2011, Vol. 357, pp. 919–925.
6. A. BURBELKO, E. FRAS, W. KAPTURKIEWICZ: About Kolmogorov's statistical theory of phase transformation. *Materials Science and Engineering: A* 2005, Vol. 413–414, pp. 429–434.
7. M.J. STARINK: On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions. *Journal of Materials Science* 2001, Vol. 36, pp. 4433–4441.
8. R.M. BRADLEY, P.N. STRENSKI: Nucleation and growth in systems with two stable phases. *Physical Review B* 1989, Vol. 40, No. 13, p. 8967–8977.
9. M.P. SHEPILOV: On the influence of screening effects on crystallization kinetics. *Kristallografiya* 1990, Vol. 35, No. 2, pp. 298–302.
10. A. MAFFEZZOLI, J.M. KENNY, L. TORRE: On the physical dimensions of the Avrami constant. *Thermochimica Acta* 1995, Vol. 269/270, pp. 185–190.
11. L. MENDELKERN: Crystallization kinetics of homopolymers: Overall crystallization: A review. *Biophysical Chemistry* 2004, Vol. 112, pp. 109–116.
12. M. MEGGENEDER, J. ŁOMOTOWSKI, P. WIERCIK: Badania nad zastosowaniem chlorosiarczanu żelaza(III) do oczyszczania popłuczyn z filtrów do odżelaziania i odmanganiania wody (Use of iron(III) chloride sulfate for the treatment of filter backwash water). *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 4, ss. 53–56.
13. Operators Guide MAN0247, Issue 2.0. Malvern Instruments Ltd., England 1998, 1999.

Łomotowski, J., Wiercik, P., Burszta-Adamiak, E. Effect of Iron and Manganese Content on Granulometric Composition of Suspensions in Backwash Effluent from Filters Used for Groundwater Treatment. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 4, pp. 43–46.

Abstract: Granulometric composition of suspensions contained in filter backwash water affects filter treatment technology selection. The paper describes results of granulometric composition studies on filter backwash water suspensions collected from 46 groundwater treatment plants. An original, modified Avrami equation was proposed to interpret the results of studies on granulometric composition determined by the use of laser diffractometer. The equation

enabled identification of mechanism in which suspensions are formed in filter beds applied for groundwater iron and manganese removal process. The research showed that iron and manganese concentration growth in treated groundwater correlated with increase in the percentage of suspended particles with small equivalent diameter and in changeability range of particle equivalent diameters in backwash effluent. At low contents of iron and manganese compounds in treated water polydisperse suspensions were formed, characterized by narrower changeability range of particle equivalent diameters.

Keywords: Iron and manganese removal, backwash water, Avrami equation, granulometric composition.