

Robert Ciupa, Lech Dzienis

Zastosowanie KMnO_4 i ClO_2 do usuwania organicznych form żelaza i manganu z wód podziemnych

Kwasy humusowe ze związkami żelaza i manganu mogą tworzyć w wodach podziemnych połączenia kompleksowe [1,2], przy czym jednym ze źródeł mikrozanieczyszczeń w wodach są gleby torfowe i torfy, zawierające do 10 tys. razy więcej jonów metali niż woda [3]. Metale mogą się łączyć z kwasami humusowymi, tworząc związki kompleksowe lub chelatowe z grupami funkcyjnymi kwasów humusowych. Mogą też powstawać połączenia kwasów humusowych i koloidalnych cząstek metali w procesie sorpcji. W takich sytuacjach tradycyjnie stosowane metody odżelaziania i odmanganiania wody za pomocą napowietrzania i filtracji nie dają zadowalających rezultatów.

Wytyczne Unii Europejskiej wymagają, aby maksymalne stężenia związków żelaza i manganu w wodzie do picia nie przekraczały wartości odpowiednio $0,2 \text{ gFe/m}^3$ i $0,05 \text{ gMn/m}^3$, przy stężeniach zalecanych odpowiednio $0,05 \text{ gFe/m}^3$ i $0,02 \text{ gMn/m}^3$. Wartości te prawdopodobnie w przyszłości będą również obowiązywać w Polsce.

Utlenianie domieszek wód za pomocą KMnO_4 i ClO_2

Wielu autorów wskazuje na możliwość stosowania nadmanganianu potasu do utleniania związków żelaza i manganu na złożach katalitycznych. Wykazano m.in. możliwość stosowania wstępnego utleniania za pomocą KMnO_4 w celu usunięcia prekursorów THM-ów, a także wskazano na selektywność usuwania Fe(II) i Mn(II) [4]. W badaniach tych stwierdzono, że w pierwszej kolejności utleniane jest żelazo a następnie mangan, natomiast obecność związków humusowych lub innych rozpuszczonych związków organicznych wydłuża czas utleniania [4]. Inne badania wskazują na możliwość usuwania Fe(II) za pomocą KMnO_4 przy $\text{pH} > 6,5$, a także na fakt, że przy stosunku RWO do Fe(II) wyższym niż 2,5:1 żelazo występuje prawie wyłącznie w formie koloidalnej [5,6]. W badaniach tych wykazano również, że tlenki manganu nie przyczyniają się do obniżenia zawartości kwasów humusowych (wyrażonych jako RWO) podczas dawkowania KMnO_4 . Ponadto kwasy humusowe są usuwane w procesie sorpcji na koloidalnych związkach Fe(III) .

Również dwutlenek chloru stosowany jest do wstępnego utleniania domieszek wód, w tym do utleniania prekursorów THM-ów [5–7]. Spośród 32 przebadanych stacji uzdatniania wody w USA, 70% z nich stosuje ClO_2 do ograniczania zawartości THM-ów w wodzie, a pozostałe do wstępnego utleniania domieszek wód [8]. Część autorów zwraca uwagę

na powstawanie chlorynów i chloranów podczas hydrolizy ClO_2 oraz na ich szkodliwe oddziaływanie zdrowotne [7–9].

Wybór utleniacza w procesie uzdatniania wody zależy od formy, w jakiej występują związki żelaza i manganu, jednakże wstępne utlenianie może być stosowane wyłącznie w powiązaniu z innymi procesami, takimi jak koagulacja, sedymentacja, filtracja, czy też sorpcja.

Metodyka badań

Układ badawczy składał się z dwustopniowego filtru gravitacyjnego o wysokości każdego złoża 0,1 m oraz z dwóch zbiorników, zawierających odpowiednio badaną wodę i roztwór utleniacza. Woda i utleniacz były dawkowane do strefy poprzedzającej pierwszy stopień złoża filtracyjnego, w którym podczas mieszania hydraulicznego następował kontakt wody z powietrzem atmosferycznym. Złoża filtracyjne uformowano z piasku kwarcowego, którego frakcja $0,25+1,00 \text{ mm}$ stanowiła 62,7%. Testy filtracji prowadzono przy prędkości 15 m/h, która odpowiadała parametrom pracy jednej z wiejskich stacji uzdatniania wody, z której pobierano wodę do badań. Woda surowa charakteryzowała się podwyższoną zawartością związków żelaza ($5,3 \text{ gFe/m}^3$) i manganu ($0,3 \text{ gMn/m}^3$), średnią zawartością związków organicznych ($15,7 \text{ gC/m}^3$), podwyższoną barwą (40 gPt/m^3) oraz średnią utlenialnością ($4,9 \text{ gO}_2/\text{m}^3$). Zawartość organicznych połączeń żelaza i manganu wynosiła odpowiednio $0,17 \text{ gFe/m}^3$ i $0,08 \text{ gMn/m}^3$ (tab.1). Badania prowadzono w okresie wiosennym 1995 roku, w warunkach stałej temperatury wody (16°C) i jej naturalnego pH.

W pierwszej części badań wodę surową poddano procesom napowietrzania i filtracji bez stosowania utleniaczy. Uzyskane końcowe stężenia związków żelaza i manganu po tych procesach, odpowiednio $0,2 \text{ gFe/m}^3$ i $0,1 \text{ gMn/m}^3$, świadczyły o organicznym charakterze pozostałych ilości związków żelaza i manganu, na co wyraźnie wskazywała podwyższona wartość OWO (tab.1).

Stosowane w drugiej części badań dawki utleniaczy wynosiły odpowiednio $0,79$ i $1,58 \text{ gKMnO}_4/\text{m}^3$ oraz $0,67$ i $1,34 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$.

Zawartość żelaza nieorganicznego w wodzie oznaczano z 1,10 fenatroliną, natomiast manganu nieorganicznego – z dwumetyloaminą i formaldoksymem. Żelazo ogólne i mangan ogólny oznaczano jako całkowitą zawartość tych metali po mineralizacji za pomocą mineralizatora UV w obecności nadtlenu wodoru, według procedury urządzenia do mineralizacji MINERAL 6. Obie formy analizowanych metali oznaczano spektrofotometrycznie. Żelazo i mangan związane

Tabela 1. Efekty uzdatniania wody

Parametr, jednostka	Woda surowa	Napowietrzanie + filtracja	Napowietrzanie + utlenianie + filtracja			
			0,79 gKMnO ₄ /m ³	1,58 gKMnO ₄ /m ³	0,67 gClO ₂ /m ³	1,34 gClO ₂ /m ³
Żelazo og., gFe/m ³	5,30	0,20	nw	nw	0,20	0,10
Żelazo org., gFe/m ³	0,17	0,17	nw	nw	0,03	nw
Mangan og., gMn/m ³	0,30	0,10	0,03	0,08	0,06	0,02
Mangan org., gMn/m ³	0,08	0,08	0,01	0,01	0,02	nw
OWO, gC/m ³	15,7	14,2	15,7	13,5	14,2	12,2
pH, –	7,9	7,5	7,4	8,1	7,8	7,6
Barwa, gPt/m ³	40	10	5	5	5	5
Zasadowość, val/m ³	7,5	7,4	7,7	7,4	6,8	5,2
Utlenialność, gO ₂ /m ³	4,9	4,2	3,1	3,5	4,1	5,2
ClO ₂ pozost., gClO ₂ /m ³	–	–	–	–	0,25	1,10

organicznie oznaczano pośrednio jako różnicę zawartości tych metali przed i po mineralizacji.

Dyskusja wyników

Dawkowanie nadmanganianu potasu w ilości 0,79 gKMnO₄/m³ do wody surowej po uprzednim jej napowietrzaniu, a następnie filtracja, spowodowało całkowite usunięcie żelaza oraz obniżkę manganu do wartości 0,03 gMn/m³. Zwiększenie dawki nadmanganianu potasu do wartości 1,58 gKMnO₄/m³ spowodowało wzrost zawartości manganu w filtracie. Jednocześnie zaobserwowano zmniejszenie wartości OWO świadczące o prawdopodobnej sorpcji związków organicznych na cząstkach tlenków manganu (MnO_x) [6]. W przypadku stosowania ClO₂, zadowalające rezultaty usuwania związków żelaza i manganu zostały osiągnięte przy dawce wynoszącej 1,34 gClO₂/m³. Równocześnie zauważono wzrost zawartości pozostałego dwutlenku chloru, co mogło powodować powstawanie chlorynów i chloranów. W przypadku zastosowania dawki ClO₂ równej 1,34 gClO₂/m³ zmniejszyła się zawartość związków organicznych wyrażonych jako OWO. Druga z zastosowanych dawek ClO₂, wynosząca 0,67 gClO₂/m³, powodowała zmniejszenie zawartości pozostałego dwutlenku chloru, jednak w tym przypadku nie uzyskano wymaganego efektu usunięcia związków manganu (tab. 1).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały skuteczność procesu wstępnego utleniania nadmanganianem potasu oraz dwutlenkiem chloru w przypadku uzdatniania wody, w której występują nieorganiczne i organiczne formy żelaza i manganu.

Badania wskazały także na konieczność dalszego rozpoznania form żelaza i manganu występujących w wodach podziemnych, co pozwoli na zweryfikowanie skuteczności innych utleniaczy, a także na dalsze usprawnienie procesów oddzielania i odmanganiania wód podziemnych.

LITERATURA

1. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. Wyd. PWR., Wrocław 1993.
2. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Problemy związane z występowaniem związków humusowych w wodach naturalnych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 1991, nr 5, ss. 105–108.
3. M. SCHNITZER: Metal organic matter interactions in soils and waters in organic compounds in aquatic environments. S.D.Faust & J.V.Hunter [Eds.], Marcel Dekker, New York 1971.
4. T. KOWALSKI: Nadmanganian potasu jako utleniacz i flokulant w oczyszczaniu wody. Ochrona Środowiska, 1994, nr 3–4(54–55), ss. 29–32.
5. W.R. KNOCKE et al.: Kinetics of manganese and Iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide. Journal AWWA, 1991, No. 6, pp. 80–87.
6. W.R. KNOCKE, H.L. SHORNEY, J.D. BELLANY: Examining the reactions between soluble iron, DOC and alternative oxidants during conventional treatment. Journal AWWA, 1994, No. 1, pp. 117–127.
7. T. KOWALSKI: Proces utleniania w technologii oczyszczania wody. Ochrona Środowiska, 1993, nr 3(50), ss. 33–36.
8. A.M. DIETRICH et al.: Tastes and odors associated with chlorine dioxide. Journal AWWA, 1992, No. 6, pp. 77–84.
9. G. GORDON: Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide. Journal AWWA, 1990, No. 4, pp. 160–165.

On the Application of KMnO₄ and ClO₂ to the Removal of Organic Forms of Iron and Manganese from Groundwater

The experiments were run with natural groundwater samples treated by aeration, oxidation and sand filtration. The samples showed increased concentrations of iron (5.5 gFe/m³), manganese (0.3 gMn/m³) and TOC (15.7 gC/m³). Some portions of iron and manganese were easily removed by aeration and filtration, the remainder being oxidized in the presence of potassium permanganate and chlorine dioxide. The best removal efficien-

cies were achieved with KMnO₄ and ClO₂ doses amounting to 0.79 g/m³ and 1.34 g/m³, respectively. The results support the need of identifying the form in which iron and manganese occur in the water to be treated. This will provide a better understanding of the processes involved, and will enable an appropriate choice of the treatment train.