

Efektywność usuwania żelaza, manganu i amoniaku z wód podziemnych na złożu „Filtralite” w porównaniu z tradycyjnymi materiałami filtracyjnymi

Dr inż. Jakub Drewnowski, dr inż. Rafał Tytus Bray
Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska

Występowanie w wodach podziemnych oraz infiltracyjnych, coraz częściej również w wodach powierzchniowych, ponadnormatywnych stężeń substancji mineralnych czy też organicznych pochodzenia naturalnego (najczęściej żelaza i manganu), jak również antropogenicznego (w szczególności związki organiczne w tym azotowe), jest wyzwaniem w wielu krajach na całym świecie. Niemniej wody podziemne charakteryzują się najwyższymi wartościami użytkowymi, gdyż zazwyczaj są wolne od bakterii chorobotwórczych i wirusów oraz cechują je korzystniejsze od wód powierzchniowych właściwości fizykochemiczne (w tym zwłaszcza stabilność parametrów). Niestety w większości przypadków, żelazo i mangan (coraz częściej też azot amonowy), występujące w połączeniach mineralnych lub organicznych, wymuszają konieczność stosowania odpowiednich systemów uzdatniania. Jeżeli powyższe związki występują pojedynczo i w stosunkowo niewielkich ilościach, oczyszczanie wody najczęściej nie jest kłopotliwe. Trudności pojawiają się w momencie, gdy stężenia, jak i liczba składników mających wpływ na przebieg uzdatniania wody, zwiększają się. Wówczas zwyczajowo stosowane układy technologiczne w uzdatnianiu wód podziemnych, to jest filtracja poprzedzona napowietrzaniem (bądź utlenianiem chemicznym), bywają niewystarczające. W takim przypadku istotnym elementem warunkującym uzyskanie wysokiej sprawności uzdatniania jest dobór odpowiedniego złoża filtracyjnego oraz właściwa eksploatacja wszystkich urządzeń [1, 14, 18].

Zawartość żelaza w wodach podziemnych waha się od ilości śladowych do kilkudziesięciu mg/l, natomiast manganu od ilości śladowych do kilku mg/l. Ich wysokie stężenie powoduje zmianę barwy i wzrost mętności wody, co niekorzystnie wpływa na jej właściwości organoleptyczne. Jednak nieznaczne przekroczenie wartości normatywnych stężenia żelaza, manganu czy innych związków naturalnie występujących w wodzie wcale nie musi pogorszyć jej właściwości ani stanowić niebezpieczeństwa dla zdrowia i życia potencjalnego odbiorcy. Stanowi ono źródło mikroelementów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu. Trzeba przy tym dodać, że obecne przepisy i normy prawne, zarówno krajowe, jak i unijne, dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia są uwarunkowane głównie względami technicznymi. Związane jest to z ograniczeniem szkód w sieciach wodociągowych, armaturze i urządzeniach sanitarnych [2, 17]. Ponadto, musi ona spełniać, w miarę możliwości, oczekiwania wszystkich użytkowników, czyli być odpowiednia zarówno na potrzeby przemysłowe, jak i dla odbiorców indywidualnych, które są z oczywistych powodów bardzo zróżnicowane [19].

Usuwanie żelaza i manganu z wód podziemnych sprowadza się najczęściej do przeprowadzenia ich rozpuszczalnych związków w formy trudno rozpuszczalne, zatrzymywane na drodze filtracji, przy zastosowaniu odpowiedniego materiału filtracyjnego. Wybór rodzaju złoża zależy od składu fizykochemicznego wody, postaci w jakiej występuje żelazo czy mangan, zawar-

tości tlenu rozpuszczonego, dwutlenku węgla oraz związków organicznych, zwłaszcza w odniesieniu do azotu amonowego i jego pochodnych, które są nie do końca poznanym źródłem zanieczyszczeń wód podziemnych. Porównując wyniki badań filtracji na złożach nityfikacyjnych z wynikami badań na złożach zasiedlonych tymi bakteriami, stwierdzono, że mikroorganizmy zasiedlające złoża filtracyjne, głównie bakterie utleniające mangan, odgrywają zasadniczą rolę w procesie wpracowania się kwarcowych złożów odmanganiających, to jest w procesie formowania się katalitycznej warstwy wyższych tlenków manganu. Jednocześnie brak odpowiedniej mikroflory może być przyczyną niewpracowania się złożów filtracyjnych do usuwania manganu [5]. W przypadku złożów, na których hamowano aktywność bakterii utleniających mangan, pomimo długotrwałej (czteromiesięcznej) filtracji, nie uzyskano wpracowania się złożów i wytworzenia na ziarnach piasku warstwy tlenków manganu. Natomiast złoża z aktywną mikroflorą bakterii utleniających mangan i nityfikacyjnych wpracowały się stosunkowo szybko (w czasie około 2 miesięcy stężenie manganu w odpływie z filtrów spadła do 0,02 mg/dm³, a skuteczność jego eliminacji wzrosła do ponad 95%), a ziarna piasku pokryły się czarną warstwą aktywnych tlenków manganu. Natomiast na złożach już wpracowanych, tzn. pokrytych aktywną warstwą tlenków manganu, bakterie utleniające mangan nie odgrywają już znaczącej roli w jego usuwaniu (pomimo obecności tych bakterii w złożu), a procesy prowadzące do usuwania manganu przebiegają na drodze katalitycznej, podobnie jak na złożach piroluzytowych [6, 9, 10, 15, 16]. Nadal prowadzi się badania nad stworzeniem trwałego i skutecznego narzędzia w uzdatnianiu, nawet bardzo zanieczyszczonych wód podziemnych, dopracowując sprawdzone już tradycyjnie materiały filtracyjne i stosowane metody, oparte przede wszystkim na filtracji [3, 11].

Do tradycyjnych złożów należy piasek kwarcowy, który jako medium filtracyjne, znany jest już od czasów starożytnych. Pomimo szerokiej oferty innych materiałów filtracyjnych nadal cieszy się ogromną popularnością w uzdatnianiu wód, szczególnie preferowanym ze względu na swoje właściwości fizyczne, nadające mu unikatowe cechy (wytrzymałość i kształt) oraz stosunkowo niską cenę. Z kolei innym tradycyjnym materiałem powszechnie stosowanym do uzdatniania wody jest antracyt, gdyż zapewnia: poprawę wydajności filtracji, zmniejszenie zużycia wody płuczącej, zwiększenie prędkości filtracji oraz przedłużenie okresu używalności filtra. Złoża antracytu mogą być stosowane zarówno przy oczyszczaniu mechanicznym, jak i biologicznym wody. Do specjalistycznych zastosowań w technologii uzdatniania wody istnieją różne rodzaje antracytu (Hydro-Antracyt typu N, H, P, A), pozyskiwane przy zastosowaniu odpowiedniej obróbki termicznej węgla kopalnych. Dopiero w wyniku tego skomplikowanego procesu technologicznego jest możliwe uzyskanie jego pożądaných właściwości. Standardowo produkt finalny w postaci materiału filtracyjnego otrzymuje się poprzez odpowiednią selekcję wydobytego węgla, który następnie pod-

lega oczyszczaniu (redukcja zawartości popiołów) i przesiewaniu, w końcu rozdzielaniu na frakcje odpowiednie do filtrowania wody. Ze względu na to, że antracyt zawiera dużo popiołów i trudno ściera się na proszek, nie nadaje się bezpośrednio po wydobyciu do zastosowania w uzdatnianiu wód. Stąd, wśród alternatywnych materiałów filtracyjnych obiecującym w zakresie omawianych zagadnień, wydaje się być złoża na bazie ekspandowanej gliny (zbliżone do keramzytu) powszechnie znane pod nazwą „Filtralite”. Pomimo, że od dłuższego czasu wciąż prowadzone są badania nad nowymi możliwościami zastosowania „Filtralite”, który znalazł między innymi powszechną akceptację w technologii uzdatniania wody, to jednak do tej pory nie są poznane do końca wszystkie jego właściwości [8, 12].

Celem badań było dokonanie oceny przydatności tego materiału w usuwaniu żelaza, manganu i azotu amonowego, w tym porównanie jego właściwości ze złożami filtracyjnymi stosowanymi tradycyjnie w uzdatnianiu wód podziemnych (piasek kwarcowy i antracyt). Przeprowadzono wielomiesięczne badania porównawcze pracy dwóch kolumn filtracyjnych w skali ułamkowo-technicznej na Stacji Uzdatniania Wody (SUW) „Lipce” w Gdańsku, poddając ocenie wpływ procesów fizyczno-chemicznych i biologicznych, zachodzących w sposób naturalny, na wpracowujących się złożach.

METODYKA BADAŃ

Charakterystyka zastosowanych materiałów filtracyjnych

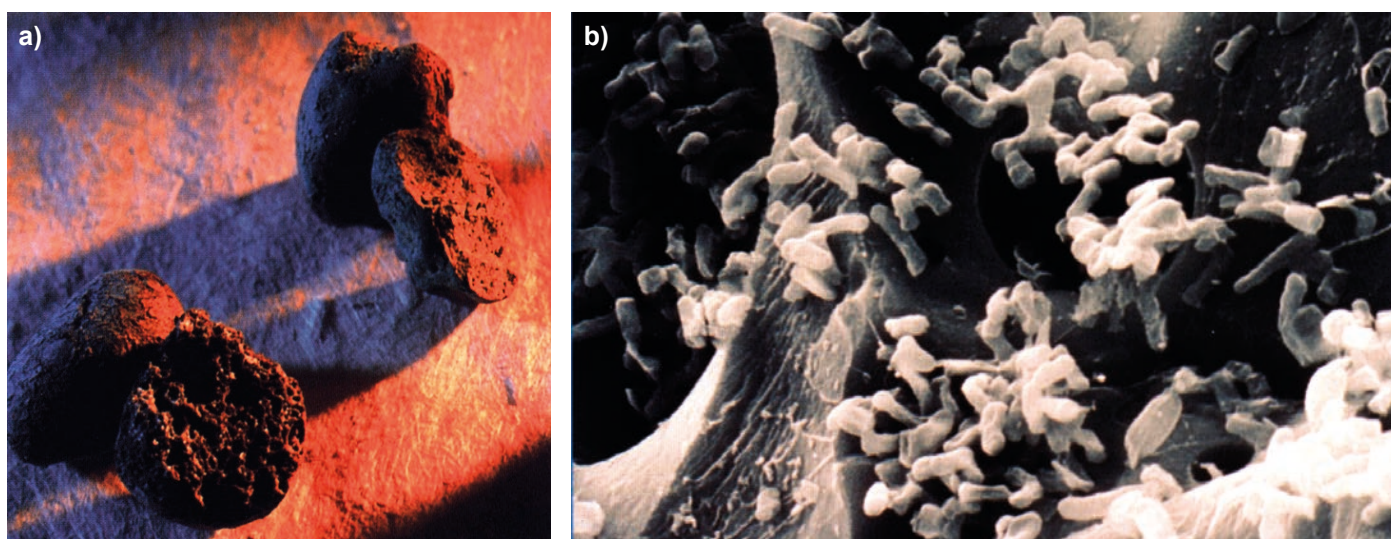
„Filtralite”

„Filtralite” jest zarejestrowanym znakiem towarowym wszystkich produktów z porowatej gliny, stosowanych jako ośrodki filtracyjne i wytwarzanych przez międzynarodową firmę Saint-Gobain Weber (dawnej Optiroc Grup AB) z siedzibą w Norwegii. Ma on niezbędne świadectwa potwierdzające możliwość jego użycia na potrzeby uzdatniania wody pitnej: zgod-

ności z europejską normą EN 12905 oraz ANSI/NFS Standard 61 stosowaną na terenie USA i Kanady [20]. Materiał filtracyjny „Filtralite” zastosowany w badaniach stanowiła pylasta frakcja tzw. keramzytu pochodząca z procesu sortowania i klasyfikowania kruszywa z Zakładu Produkcyjnego Weber w Gniewie (Saint-Gobain Construction Products Polska sp. z o.o.).

„Filtralite” jest produktem pozyskiwanym z naturalnych surowców, głównie opartym na ekspandowanej glince o dużej porowatości. W efekcie wypalania w specjalnych piecach w temperaturze $1000 \div 1200^{\circ}\text{C}$ granulki złoża uzyskują postać cząstek o ceramicznej strukturze, charakteryzujących się wysoką porowatością wewnętrzną. Skład chemiczny oraz właściwości fizyczne materiału nadają ziarnom cechy, które czynią z nich interesujący materiał do różnych zastosowań (wciąż testowanych), włącznie z filtrowaniem wody. Po wypełnieniu porów wodą masa „Filtralite” wzrasta do wartości około $30 \div 35\%$ początkowej wagi i zależy od jego rodzaju, co wskazuje na znaczną porowatość materiału. Rozmiary porów obejmują wielkości od drobnych mikroporów do dużych otworów o średnicy nawet $1 \div 2$ mm. Większość z nich tworzy struktury korytarzowe przypominające labirynt. Dzięki temu nie ma zamkniętych przestrzeni, do których woda nie miałaby dostępu. W efekcie cząstki o małej gęstości i dużej porowatości odznaczają się znaczną wytrzymałością na ścieranie i uderzenie mechaniczne. Zwykle odporność materiału zależy od gęstości jego cząstek. Wraz ze wzrostem gęstości wzrasta odporność na fizyczne działania niszczące [20].

Materiał filtracyjny „Filtralite” w postaci skruszonej jest zalecany przez producenta do procesów biologicznych ze względu na swoją wysoką porowatość oraz nierówne i kątowe powierzchnie z ostrymi krawędziami. Dzięki temu mocno rozwinięta powierzchnia właściwa pozwala na szybsze ukształtowanie błony biologicznej oraz jej większy kontakt z oczyszczaną wodą. Pokruszone cząsteczki o nierównomiernych kształtkach mają większe całkowite pole powierzchni, niż cząsteczki zaokrąglone, i są skuteczniejsze w większości reaktorów biologicznych. Wielkość dostępnej powierzchni aktywnej zależy od rozmiaru i gęstości cząstek złoża (rys. 1).



Rys. 1. Próbką „Filtralite” (a) w postaci skruszonej uzyskuje wysoką porowatość (b) przykładowy rozwój błony biologicznej na mocno rozwiniętej powierzchni właściwej [20]



Rys. 2. Próbkę „Filtralite” zróżnicowaną w zakresie wielkości, kształtu i gęstości [20]

Według producenta „Filtralite” jest materiałem wszechstronnym, dzięki temu znajduje zastosowanie w uzdatnianiu większości rodzajów wody (powierzchniowej, podziemnej), jak również w oczyszczaniu ścieków komunalnych i przemysłowych. W przypadku wody do picia „Filtralite” można zastosować w większości istniejących układów filtracyjnych zaprojektowanych pod kątem innych materiałów. Mając do czynienia z filtrami wielowarstwowymi wykorzystującymi dwa lub więcej materiałów filtracyjnych, w których warstwę podstawową stanowi piasek, możemy dostosować rozmiar ziaren w celu osiągnięcia właściwej ich gęstości i ciężaru w danej warstwie (rys. 2). Umożliwia to zastosowanie większych ziaren na powierzchni złoża filtracyjnego. Duża porowatość wewnętrzna sprzyja przy tym biologicznemu uzdatnianiu wody do picia (np. usuwania amoniaku w procesie amonifikacji lub biologicznego utleniania manganu) [20].

Antracyt

W badaniach zastosowano antracyt (tzw. Hydro-Antracyt typu N), spełniający wymogi EN 12909 (1998), DIN 2000 oraz DIN 19643, potwierdzające możliwość jego użycia na potrzeby uzdatniania wody pitnej. Jest to jeden z najczęściej stosowanych w procesie uzdatniania wody materiał filtracyjny, składający się z połamanych i przesianych odłamków naturalnego węgla antracytowego o granulacji ziaren z zakresu $0,6 \div 1,5$ mm oraz $1,5 \div 3$ mm. Odporne na ścieranie, wysokiej twardości ziarna mają charakterystyczny dla odłamków kształt i ostre krawędzie, a zarazem gładką powierzchnię, dzięki czemu nie zbrylają się, co pozwala na łatwe usunięcie, trybem płukania wstecznego, odkładających się w złożach podczas filtracji związków, między innymi żelaza i manganu.

W filtrach jednowarstwowch, użycie antracytu jest korzystne w porównaniu z innymi materiałami tradycyjnymi (dłuższe okresy między płukaniem, wyższe przepływy bez strat złoża, niższe ciśnienie, mniejsza ilość wody do płukania, większe wykorzystanie złoża, objętościowo większa powierzchnia czynna). Ponadto jego zastosowanie w jednowarstwowch filtrach do oczyszczania wody może rozwiązać specyficzne problemy związane w szczególności z granulacją, szybkością filtrowania i trybem płukania wstecznego. W filtrach wielowarstwowch antracyt stanowi przede wszystkim warstwę górną, zwiększając ochronę złoża przed przebicciem oraz polepszając jakość

i stabilność filtratu. Wysoką jakość oczyszczania wody można uzyskać, stosując antracyt w filtracji wielowarstwowch w połączeniu z cięższym materiałem filtracyjnym jako warstwą dolną. W procesie filtracji wielowarstwowch obserwuje się wydłużenie czasu pracy filtra przy zachowaniu stałej jakości oczyszczania wody [13]. W praktyce zaleca się w filtrach jednowarstwowch stosowanie warstwy filtracyjnej o wysokości wynoszącej minimum 0,5 m, a w wielowarstwowch – minimum 0,3 m antracytu.

Piasek kwarcowy

Podobnie jak antracyt, piasek kwarcowy jest tradycyjnym materiałem filtracyjnym. Piasek kwarcowy, zastosowany w badaniach pilotowych, jest wydobywany w okolicach Tomaszowa Mazowieckiego, a jego jakość jest zgodna z Polską Normą PN-91/B-06716 – Kruszywa mineralne, która dotyczy piasków przeznaczonych do budownictwa oraz na potrzeby filtracji wód pitnych. Piaski te odznaczają się dużą czystością chemiczną i parametrami wytrzymałościowymi. Wyróżnia je bardzo wysoka odporność na ścieranie i uszkodzenia mechaniczne. Charakteryzują się także dużą jednorodnością ziaren, małą zawartością podziarna i nadziarna oraz wysoką zawartością krzemionki SiO_2 , przy jednoczesnej niskiej zawartości tlenków barwiących. Cechy te czynią z nich niezastąpiony materiał nie tylko na potrzeby uzdatniania wody pitnej. Szeroka dostępność i łatwość pozyskiwania piasku kwarcowego jest jego podstawową zaletą w stosunku do innych złóż filtracyjnych, czego efektem jest jego niska cena. Nie wymagający zbyt dużych nakładów inwestycyjnych i nieskomplikowany proces produkcyjny stawia piasek kwarcowy w czołówce najczęściej wykorzystywanych materiałów filtracyjnych. Należy jednak pamiętać, że piaski kwarcowe różnią się między sobą zarówno pod względem fizycznym, jak i chemicznym, dlatego ważne jest, aby dobrać odpowiedni jego rodzaj do zakładanych potrzeb [4].

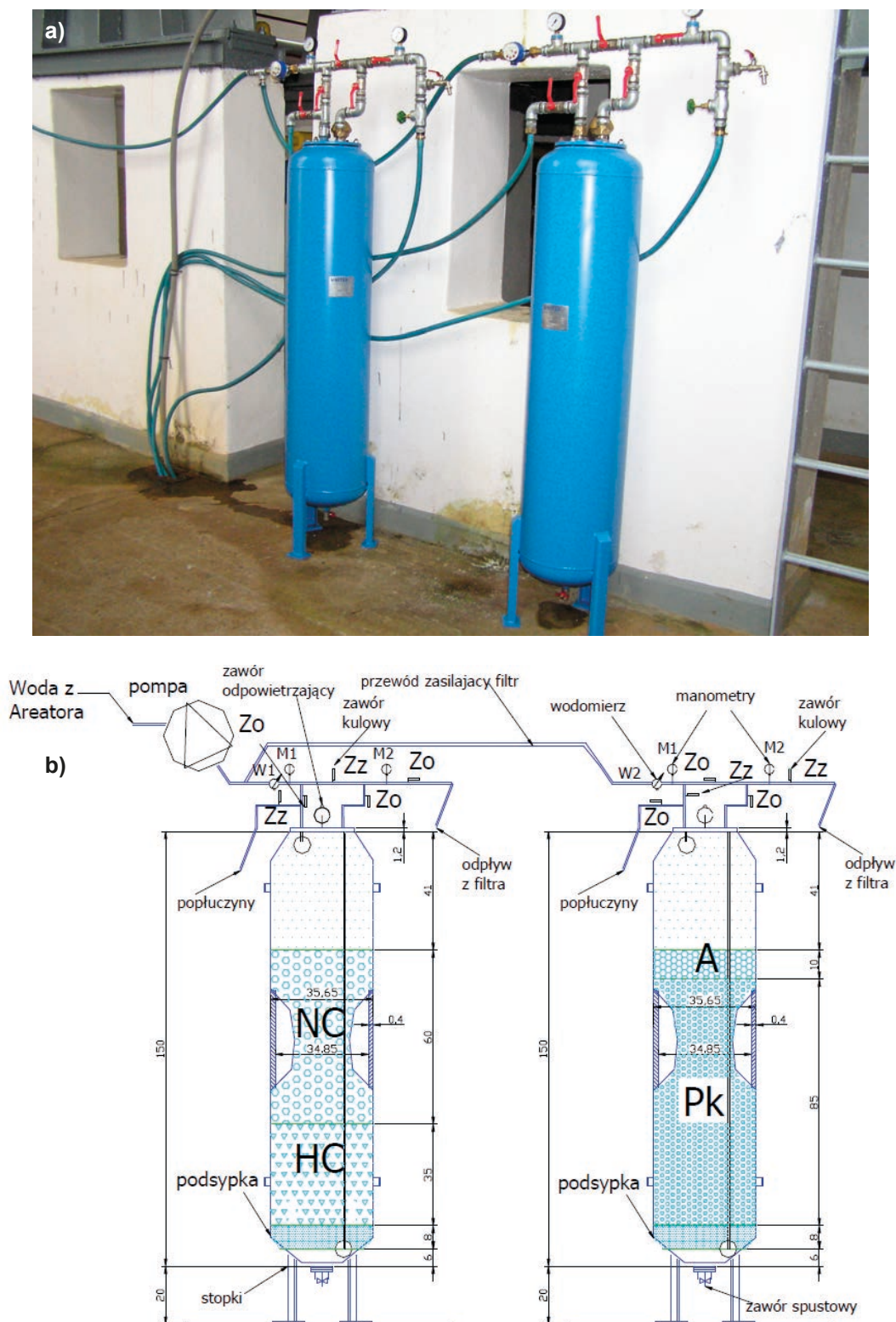
Stanowisko badawcze

Stację pilotową w skali ułamkowo-technicznej zamontowano na SUW „Gdańsk – Lipce”, przy jednym z dwóch istniejących punktów poboru wody, „Ramię Południe”. Lokalizacja umożliwiła przeprowadzenie wielomiesięcznych prac badaw-

czych, z wykorzystaniem naturalnej i jednocześnie niepreparowanej wody, w warunkach możliwie najbardziej zbliżonych do rzeczywistych.

Instalacja pilotowa składała się z dwóch samodzielnie działających, jednokolumnowych filtrów ciśnieniowych zamkniętych, ze złożem zatopionym o kierunku przepływu wody z góry na dół. Maksymalne dopuszczalne ciśnienie robocze wynosiło 0,6 MPa

na zbiorniku filtracyjnym przy temperaturze wody nie przekraczającej 20°C. Wodę podziemną z ujęcia „Lipce”, po wstępnym napowietrzeniu w aeratorze SUW, kierowano poprzez giętkie przewody z PVC do zainstalowanej pompy (rys. 3). Następnie woda napowietrzona trafiała przewodami do dwóch filtrów badawczych, w których zastosowano złoża dwuwarstwowe. W jednym z nich zastosowano nowy materiał filtracyjny „Filtralite”,



Rys. 3. Stacja pilotowa
a) widok stanowiska badań technologicznych, b) schemat [7]

natomiast w drugim, w celu porównania, zastosowano tradycyjne złoża antracytowo-kwarcowe. Okresowo filtry były płukane wstecznym strumieniem wody. Wzrost oporów filtracyjnych najczęściej nie przekraczał 0,03 MPa, a maksymalnie wynosił 0,06 MPa na filtrze, co powodowało konieczność płukania. Wykonywano je jednocześnie na obydwu filtrach, rozpoczynając kolejny cykl filtracyjny. Długość cyklu filtracyjnego wynosiła przeważnie od 7 do 14 dni. Tak długi cykl filtracyjny był możliwy dzięki zastosowaniu złożów wielowarstwowych i stosunkowo niskiemu stężeniu żelaza ($1,4 \div 3,1 \text{ mg Fe/dm}^3$) w wodzie surowej. Filtry eksploatowano ze zmienną prędkością filtracji na początku i pod koniec cyklu filtracyjnego (średnio 7 m/h). Ponadto filtry były wyposażone w wodomierz, manometry na dopływie i odpływie, zestaw zaworów kulowych do regulacji przepływu filtrów w trakcie eksploracji, kurek do pobierania próbek wody i odpowietrznik. Zarówno woda przefiltrowana, jak i popłuczyny, trafiały odpowiednio wyprowadzonymi giętkimi przewodami z PVC do kanalizacji.

Filtry wykonano ze stali Ferrotex o grubości ścianek 0,4 cm, średnicy wewnętrznej 35 cm i wysokości 150 cm. Pojemność pojedynczej kolumny filtracyjnej wynosiła 0,13 m³. Każda jednostka filtracyjna była wyposażona w niezależną, sterowaną ręcznie instalację wodną do płukania eksploatacyjnego, jak również w odpowiednie zestawy zaworów odcinających umożliwiające pracę jednego dowolnie wybranego filtra lub też całkowite ich zatrzymanie. W skład stacji pilotowej wchodzi (rys. 3b) między innymi:

- pompa (wspólna dla obu filtrów),
- giętkie przewody PCV do doprowadzenia wody z aeratora do filtrów,
- głowica rozdzielająca, wyposażona w: wodomierz (W1 i W2), manometry (M1 i M2) po jednym na dopływie i odpływie z filtrów, zawory (Zz i Zo) do zmiany kierunku przepływu wody (filtracja i płukanie), zawór do regulacji przepływu, zawór do poboru próbek wody oraz zawór odpowietrzający,
- wypełnienie filtrów o całkowitej wysokości złożów filtracyjnych 95 cm,
- drenaż składający się z jednego grzybka zanurzonego w żwirowej warstwie podtrzymującej, który odprowadza wodę przefiltrowaną lub doprowadza wodę do płukania,
- zawór spustowy w dnie.

Kolumna nr 1 (złoża filtracyjne „Filtralite”)

Wypełnienie filtru ciśnieniowego, oznaczonego w badaniach numerem 1, stanowiło złoża dwuwarstwowe sformowane z nowego materiału filtracyjnego o nazwie handlowej „Filtralite”. Całkowita wysokość złoża, wypełniającego filtr badawczy nr 1, to 1,03 m. Licząc od dołu, najpierw zasypano ponad grzybkiem żwirową podsypkę o wysokości 8 cm, następnie warstwę „Filtralite” HC $2,5 \div 5,0 \text{ mm}$ o wysokości 35 cm i gęstości nasypowej w stanie suchym $1400 \div 1600 \text{ kg/m}^3$ oraz NC $0,8 \div 1,6 \text{ mm}$ o wysokości 60 cm i gęstości nasypowej w stanie suchym $1000 \div 1200 \text{ kg/m}^3$. Według oznaczeń producenta: N/H – zwykła/wysoka wytrzymałość, C – kruszone cząsteczki.

Kolumna nr 2 (złoża filtracyjne antracytowo-kwarcowe)

Filtr ciśnieniowy, oznaczony w badaniach numerem 2, wypełniono tradycyjnie stosowanym w technologii uzdatniania wody złożem dwuwarstwowym antracytowo-kwarcowym. W obu przypadkach średnica nominalna ziaren ($1,4 \div 2,5 \text{ mm}$ dla A – antracytu tzw. Hydro-Antracyt N i $0,8 \div 1,4 \text{ mm}$ dla Pk – piasek kwarcowy) była podana na opakowaniu przez producentów. Zarówno ziarna piasku kwarcowego, jak i antracytu, były dobrze obtoczone, błyszczące o różnej wielkości oraz nieregularnych, ostrokrawędzistych kształtach. Całkowita wysokość złoża wypełniającego filtr badawczy nr 2 to 1,03 m. Licząc od dołu, najpierw zasypano ponad grzybkiem żwirową podsypkę o wysokości 8 cm, następnie warstwę piasku kwarcowego o wysokości 85 cm, na powierzchni której zalegała dziesięciocentymetrowa warstwa antracytu.

Metodyka prowadzenia badań

Badania przeprowadzono przy użyciu naturalnej wody podziemnej z ujęcia „Gdańsk – Lipce”, po wstępnym procesie napowietrzania w zbiorniku aeracji. Były to badania wielomiesięczne, w których zastosowano rzadko spotykany w Polsce materiał filtracyjny w uzdatnianiu wody o nazwie handlowej „Filtralite”. W celu porównania wykorzystano złoża antracytowo-kwarcowe stosowane powszechnie w uzdatnianiu wód podziemnych. W trakcie badań wykonywano oznaczenia fizykochemiczne wody podziemnej doprowadzanej na filtry badawcze oraz po jej uzdatnieniu w zakresie związków żelaza, manganu i azotu amonowego. Zgodnie z założonym harmonogramem wykonano serie badań składające się z trzynastu cykli filtracyjnych. Pobierano filtrat na początku (po $15 \div 20$ minutach od płukania) i końcu cyklu filtracyjnego tuż przed płukaniem. Spośród otrzymanych wyników badań wykorzystano analizy wody po płukaniu filtrów, gdyż pod koniec cyklu filtracyjnego kolumny w obu przypadkach ulegały zapowietrzaniu oraz charakteryzowały się niskim przepływem i czasami trudno było uzyskać miarodajne próbki filtratu.

Metody analityczne

W badaniach w skali ułamkowo-technicznej próbki wody pobierano przeważnie w odstępach $7 \div 14$ dni. W trakcie badań wykonywano oznaczenia fizykochemiczne wody podziemnej po aeracji doprowadzanej na filtry badawcze, jak i po jej uzdatnieniu w procesie filtracji. Badania przeprowadzono w laboratorium Katedry Technologii Wody i Ścieków Politechniki Gdańskiej. Każdorazowo wykonywano badania fizykochemiczne wody obejmujące pomiar zawartości:

- żelaza (mg Fe/dm^3) – metodą rodankową, fotometrycznie przy długości fali 400 nm,
- manganu (mg Mn/dm^3) – według normy PN-75/C-04590 metodą kolorometryczną nadmanganianową, fotometrycznie przy długości fali 400 nm,
- azotu amonowego ($\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$) – według normy PN-92/C-045 90/02 z odczynnikiem Nesslera, fotometrycznie przy długości fali 400 nm.

WYNIKI BADAŃ

Skład wody surowej i po uzdatnieniu w SUW „Lipce” w Gdańsku obejmujący wybrany okres, w którym prowadzono badania, przedstawiono w tabl. 1. Zamieszczone dane pochodzą z Laboratorium Centralnego Saur Neptun (SNG) Gdańsk SA., które ma uprawnienia techniczne do wykonywania badań jakości wody zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17025, potwierdzone certyfikatem akredytacji PCA nr AB 216.

Wyniki badań wody podziemnej doprowadzanej na filtry badawcze oraz po jej uzdatnieniu przedstawiono w tabl. 2 i 3

oraz na rys. 4. Przydatność zastosowanych w badaniach złoż filtracyjnych określono głównie poprzez ocenę skuteczności w usuwaniu żelaza, manganu i azotu amonowego z wody surowej, w której zawartość tych związków przekraczała wielokrotnie wartości normatywne. Do przeprowadzenia dyskusji wyników badań wykorzystano analizę składu wody tuż po płukaniu filtrów, gdyż pod koniec każdego z 13 cykli filtracyjnych kolumny w obu przypadkach ulegały zapowietrzaniu oraz charakteryzowały się niskim przepływem i czasami trudno było uzyskać miarodajne próbki filtratu.

Tabl. 1. Wybrane parametry wody surowej i uzdatnionej, pochodzącej z SUW „Lipce” w Gdańsku

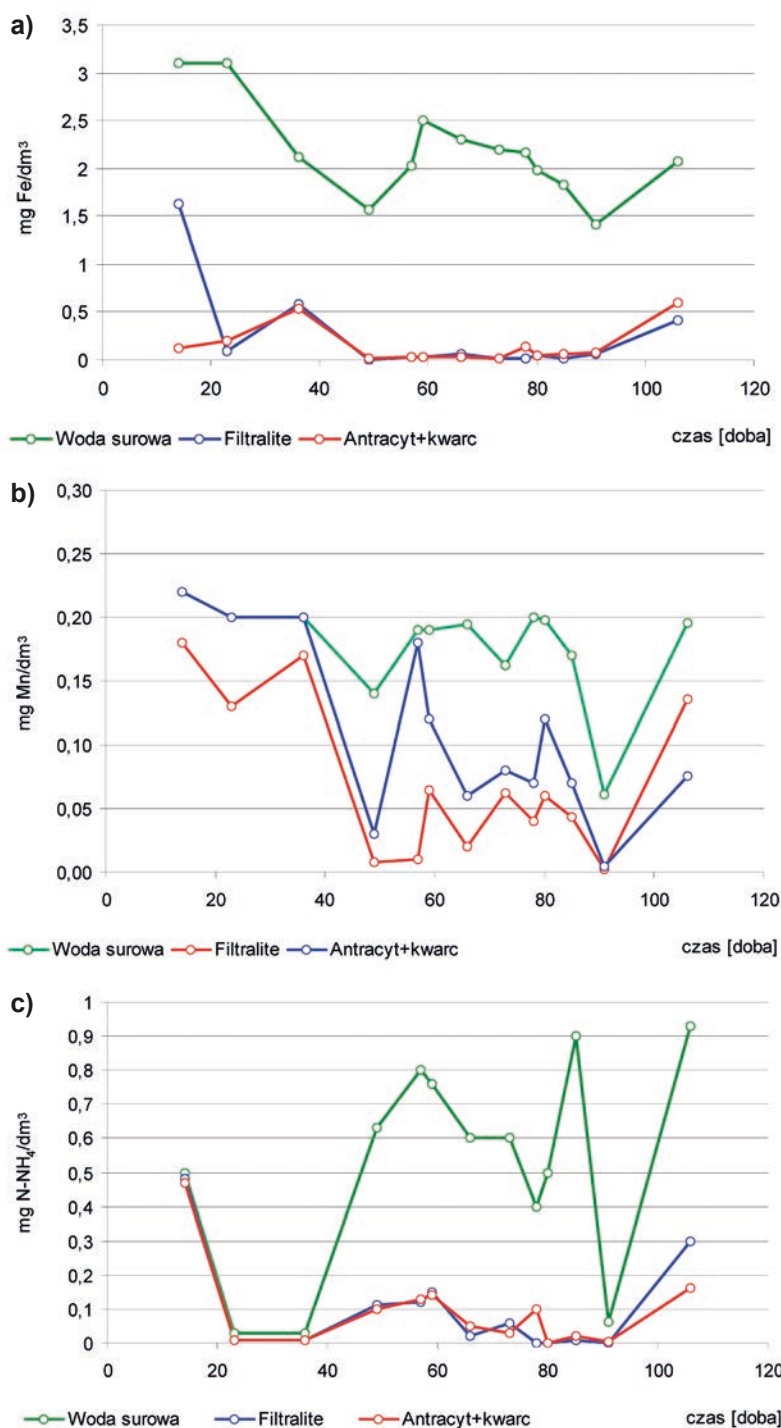
Ujęcia wglębne	Zapach	Twardość	Chlorki	Żelazo Mangan	Amoniak	Fluor	Siarczany	Zasadowość ogólna	Mętność	Odczyn	Barwa	Utlenialność (KMnO ₄)
		[°N]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mval/dm ³]	[mg/dm ³]	[–]	[mg/dm ³]	[mg O ₂ /dm ³]
SUW „Lipce” woda surowa	z3G (H ₂ S)	14,9	30	3,19 0,20	0,95	0,90	70	6,2	< 0,5	7,3	18	2,6
Wodociąg centralny	Zapach	Twardość	Chlorki	Żelazo Mangan	Amoniak	Fluor	Siarczany	Wapń	Sód	Potas	Magnez	Przewod- ność
		[°N]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[mg/dm ³]	[uS/cm]
SUW „Lipce” woda uzdatniona	tak	16,7	19	0,04 0,02	0,04	0,2	45	96	37,4	5,9	16,2	652

Tabl. 2. Wyniki badań efektywności usuwania żelaza, manganu, azotu amonowego z wody podziemnej na złożu „Filtralite” i antracytowo-kwarcowym podczas pełnego okresu badawczego w analizowanych cyklach filtracyjnych [7]

Kolejne cykle filtracyjne	Czas [doba]	Efektywność usuwania żelaza [%]		Efektywność usuwania manganu [%]		Efektywność usuwania azotu amonowego [%]	
		Filtralite	Antr-kwarc.	Filtralite	Antr-kwarc.	Filtralite	Antr-kwarc.
1	14	47	96	18	0	4	6
2	23	97	94	35	0	67	67
3	36	73	75	15	0	67	67
4	49	100	99	94	79	83	84
5	57	98	98	95	5	85	84
6	59	99	99	66	37	80	82
7	66	97	99	90	69	97	92
8	73	99	100	62	51	90	95
9	78	99	93	80	65	100	75
10	80	98	97	70	39	100	100
11	85	99	97	75	59	99	98
12	91	96	95	97	93	97	93
13	106	80	71	31	61	68	83
Średnio	7	91	93	64	43	80	79

Tabl. 3. Zestawienie efektów eliminacji żelaza, manganu i azotu amonowego na złożu „Filtralite” i antracytowo-kwarcowym uzyskane w wyniku przeprowadzonych badań [7]

Analizowane składniki wody	Woda uzdatniona po filtrach [mg/dm ³]				Efektywność usuwania [%]			
	Złoże „Filtralite”		Złoże antracytowo-kwarcowe		Złoże „Filtralite”		Złoże antracytowo-kwarcowe	
	Minimum – maksimum	Średnia	Minimum – maksimum	Średnia	Minimum – maksimum	Średnia	Minimum – maksimum	Średnia
Fe	0,007 ÷ 1,63	0,231	0,01 ÷ 0,598	0,147	47 ÷ 100	91	71 ÷ 100	93
Mn	0,002 ÷ 0,18	0,071	0,004 ÷ 0,22	0,110	15 ÷ 97	64	0 ÷ 79	43
N-NH ₄	0 ÷ 0,48	0,098	0,002 ÷ 0,47	0,094	4 ÷ 100	80	6 ÷ 100	79



Rys. 4. Efektywność usuwania z wody podziemnej żelaza (a), manganu (b), azotu amonowego (c) na złożu „Filtralite” i antracytowo-kwarcowym dla cykli filtracyjnych pełnego okresu badawczego [7]

W większości przypadków stężenie zarówno żelaza, manganu, jak i azotu amonowego w wodzie surowej z ujęcia „Lipce” przekraczało wartości normatywne wód przeznaczonych do picia i na potrzeby gospodarcze. Woda ta charakteryzowała się dość wysoką zawartością tych związków. Zawartość żelaza w wodzie surowej po procesie aeracji wynosiła średnio $2,13 \text{ mg Fe/dm}^3$, manganu $0,31 \text{ mg Mn/dm}^3$ i azotu amonowego $0,62 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$. Natomiast w wodzie po filtracji, zarówno na złożu „Filtralite”, jak i antracytowo-kwarcowym, stężenie żelaza, manganu i azotu amonowego z reguły utrzymywało się na niskim poziomie w granicach $0,1 \text{ mg/dm}^3$. Jedynie w pewnych okresach prowadzonych badań, zwłaszcza podczas wpracowania się złoża filtracyjnego, odnotowano ponadnormatywne zawartości analizowanych związków [7].

Efektywność usuwania żelaza na złożu filtracyjnym „Filtralite” była zmienna. Na początku badań, w pierwszych trzech tygodniach, obserwowano skuteczność eliminacji tego związku w szerokim zakresie między 47 a 97% (średnio 73%). Jedynie w 14 i 36 dobie odnotowano gorsze efekty, ale w pozostałym okresie efektywność ustabilizowała się na wysokim poziomie od 80 do 100%. Podobnie było z eliminacją manganu, która w dobie 14 i 36 była stosunkowo niewielka i kształtowała się w granicach od 15 do 35% (średnio 22%). Po 36 dobie zaobserwowano dalsze wahania efektywności, ale już na znacznie wyższym poziomie w granicach od 31 do 97% (średnio 64%). Także skuteczność usuwania azotu amonowego w dobie 14 i 36 była zróżnicowana od 4 do 67%, co dało średnio 46%. Jednak po 36 dobie zaobserwowano znaczną efektywność usuwania azotu amonowego między $60 \div 80\%$, a nawet dochodzące do jego całkowitego usunięcia [7].

W przypadku filtra wypełnionego złożem antracytowo-kwarcowym wysoką skuteczność eliminacji zaobserwowano dla żelaza już na początku badań. Wprawdzie eliminacja tego składnika w pierwszych trzech tygodniach pracy złoża charakteryzowała się zmienną efektywnością, od 75 nawet do 96%, jednakże w dalszej fazie badań (począwszy od 36 doby) odnotowano stabilizację, a jednocześnie wysoki poziom usuwania z wody podziemnej związków żelaza na poziomie $95 \div 100\%$. Podobne rezultaty uzyskano podczas usuwania azotu amonowego. Dopiero po 36 dobie stopień eliminacji N-NH_4 ustabilizował się średnio w granicach 79% (od 75 do 100%). Efektywność usuwania manganu była na niższym poziomie, gdyż w trzech pierwszych seriach badawczych redukcja Mn nie została osiągnięta. Pomimo że począwszy od 49 doby nastąpiła znaczna poprawa przekładająca się na 79%, to jednak w trakcie wykonywania dalszych pomiarów, odnotowano ciągle i nieustabilizowane wahania eliminacji manganu w szerokim zakresie od 5 do 93%. Przełożyło się to na zdecydowanie gorsze efekty w porównaniu do „Filtralite” oraz dało średni stopień redukcji manganu na poziomie 43% [7]. Przyczyną tak niskiego poziomu usuwania Mn mógł być początkowy, znacznie dłuższy niż w „Filtralite”, okres wpracowania się złoża (nieukształtowane biologiczne utlenianie manganu), jak również problemy natury hydraulicznej (zapowietrzanie, niskie przepływy wody).

Porównując stopień eliminacji na badanych złożach, można stwierdzić, że zarówno w przypadku żelaza, jak i azotu amonowego, oba zastosowane materiały filtracyjne dają zbliżone, zarazem dobre efekty. Wyraźne różnice w pracy badanych złoża odnotowano w stosunku do redukcji manganu. Wykazano, że złożo

antracytowo-kwarcowe potrzebuje znacznie dłuższego okresu wpracowania, gdyż różnica w usuwaniu manganu na początku badań była największa i w miarę upływu czasu wyrównała się w obu badanych filtrach. W tym przypadku można stwierdzić, że „Filtralite” okazał się bardziej przydatnym materiałem filtracyjnym w technologii uzdatniania wody. Natomiast pod względem oceny wydajności pracy filtrów, przy różnych prędkościach, podczas pełnego okresu badawczego w analizowanych cyklach filtracyjnych (106 dób), nie wyróżniono większych różnic hydraulicznych. W obydwu przypadkach złoża charakteryzowały podobne wartości przyrostów strat hydraulicznych, odpowiadające osiąganym pojemnościom masowym. Przyrosty strat hydraulicznych w przypadku $7 \div 10$ dniowego cyklu filtracyjnego osiągały przykładowo $1 \text{ m H}_2\text{O}$ [7].

Podsumowując, złożo „Filtralite” charakteryzuje się wysoką pojemnością masową względem żelaza, manganu i azotu amonowego, a także zdolnością do szybszego wpracowania się ze względu na mangan i jego lepszą eliminacją w stosunku do złoża antracytowo-kwarcowego. W trakcie badań uzyskiwano zmienne efekty usuwania żelaza, manganu, azotu amonowego. Jakość wody po filtracji utrzymywała się przeważnie w granicach odpowiadających wodzie do picia. Rezultaty badań pozwoliły potwierdzić przydatność zastosowanych materiałów filtracyjnych do usuwania żelaza, manganu i azotu amonowego z uzdatnianych wód podziemnych ujęcia „Lipce” w Gdańsku. Potwierdzają to także podobne badania, przeprowadzone przez Mitrouli i innych [12], nad uzdatnianiem wody morskiej, które wykazały, że „Filtralite” stanowi doskonałą alternatywę mechanicznego i/lub biologicznego uzdatniania wody. Za jego pośrednictwem możliwe jest usunięcie nie tylko amoniaku czy też manganu, ale także innych substancji podlegających biodegradacji. Ponadto kultury bakterii łatwo przylegają do złoża „Filtralite”, na którym następuje szybkie ich namnażanie i w rezultacie powstawanie błony biologicznej na powierzchni jego cząstek.

WNIOSKI

Badania wykazały przydatność wpracowanego złoża rodzaju „Filtralite” w usuwaniu z wód podziemnych żelaza, manganu i azotu amonowego. Uzyskano wysokie efekty eliminacji wymienionych związków po filtracji z wody. W większości przypadków uzdatniana woda spełniała wymagania dla wód przeznaczonych do picia i na potrzeby gospodarcze. Sporadycznie zanotowano stężenia żelaza, manganu, azotu amonowego przekraczające wartości normatywne ($0,2 \text{ mg Fe/dm}^3$, $0,05 \text{ mg Mn/dm}^3$ oraz $0,5 \text{ mg N-NH}_4/\text{dm}^3$). Okresowo pojawiające się gorsze efekty usuwania żelaza, manganu i azotu amonowego mogły wynikać z problemów hydraulicznych, jakie pojawiały się podczas prowadzonych badań (niskie przepływy czy też zapowietrzanie się filtrów). W wyniku przeprowadzonych badań, można sformułować następujące wnioski:

Przeprowadzone badania w skali ułamkowo-technicznej wykazały przydatność złoża rodzaju „Filtralite” w usuwaniu żelaza, manganu, oraz azotu amonowego z wód podziemnych.

Efektywności usuwania żelaza, manganu oraz azotu amonowego na złożu „Filtralite” wynosiły odpowiednio w większości próbek 90% w przypadku żelaza, 64% – manganu i 80% – azotu

amonowego, a stężenia tych składników spełniały wymagania dla wód przeznaczonych do spożycia.

Skuteczność usuwania żelaza i azotu amonowego na złożu „Filtralite” była zbliżona do efektów na tradycyjnym złożu antracytowo-kwarcowym.

Uzyskany poziom usuwania manganu na złożu „Filtralite” był wyższy w porównaniu z tradycyjnym złożem antracytowo-kwarcowym o 21%.

Oba złoża charakteryzowały podobne wartości przyrostów strat hydraulicznych, odpowiadające osiąganym pojemnościom masowym. Przyrosty strat hydraulicznych w przypadku 7 ÷ 10 dniowego cyklu filtracyjnego osiągały przykładowo 1 m H₂O.

Wydłużenie cyklu filtracyjnego (powyżej 10 dni) skutkowało obniżeniem wydajności pracy filtrów, powodując między innymi wzrost oporów hydraulicznych oraz pogorszeniem jakości filtratu.

LITERATURA

1. AWWA: „Standard for Granular Filter Material”. American Water Works Association ANSI/AWWA B100-09, 2002.
2. Alvarez-Bastida C., Martínez-Miranda V., Vázquez-Mejía G., Solache-Ríos M., Fonseca-Montes de Oca G., Trujillo-Flores E.: The corrosive nature of manganese in drinking water. *Science of the Total Environment* 447 (2013), 10-16.
3. Binnie C, Kimber M, Smethurst G.: *Basic Water Treatment*. 3rd ed. London: Thomas Telford; 2002.
4. Bolewski A.: *Mineralogia szczegółowa*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1982.
5. Bray R.: Rola mikroorganizmów przy wpracowywaniu kwarcowych złóż odmanganiających. W: *II Kongres Inżynierii Środowiska : Tom 1 / red. L. Pawłowski, M. R. Dudzińska, A. Pawłowski. – Lublin : PAN, Komitet Inżynierii Środowiska, 2005. Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN; Vol. 32, 155-162.*
6. Bray R., Olańczuk-Neyman K.: The influence of changes in groundwater composition on the efficiency of manganese and ammonia nitrogen removal on mature quartz sand filtering beds. W: *Water Science and Technology: Water Supply Vol 1 No 2*, IWA Publishing 2001, 91-98.
7. Drewnowski J.: *Zastosowanie nowych materiałów filtracyjnych w uzdatnianiu wód podziemnych*. Praca dyplomowa magisterska, Politechnika Gdańska, 2005.
8. Gisvold B., Ødegaard H., Föllesdal M.: Enhancing the removal of ammonia in nitrifying biofilters by the use of a zeolite containing expanded clay aggregate filtermedia. *Water Science and Technology* Vol. 41, No 9, 107-114.
9. Jeż-Walkowiak J.: Odmanganianie wód podziemnych w filtrach pospiesznych ze złożami oksydacyjnymi. *Przemysł Chemiczny* 2008, – T. 87, nr 5, 470-472.
10. Jeż-Walkowiak J., Dyaczewski Z.: Effectiveness of oxidative filter materials for manganese removal from groundwater. IWA Publishing 2012, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 61.6, 364-371.
11. Mead S.: *Numerical modeling of horizontal flow in sand filters*. Australia: University of Southern Queensland. 2009. [Dissertation]
12. Mitrouli T. S., Karabelas J. A., Yiantisios S. G., Kjolseth P. A.: New granular materials for dual-media filtration of seawater: Pilot testing, *Separ. and Purif. Technol.*, 65 (2), 2009, 147-155.
13. Mörgeli B., Ives K. J.: New media for effluent filtration, *Water Research*, 13, 1979, 1001-1007.
14. Ochieng GMM, Otieno FAO, Ogada TPM, Shitote SM, Menzwa DM.: Performance of multistage filtration using different filter media against conventional water treatment systems. *Water SA* Vol. 30 No. 3 July 2004.
15. Olańczuk-Neyman K., Bray R.: The role of physico-chemical and biological processes in manganese and ammonia nitrogen removal from groundwater. *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 9, No.2, 2000, 91-96.
16. Olańczuk-Neyman K., Bray R.: Przebieg wpracowywania kwarcowych złóż filtracyjnych przeznaczonych do usuwania manganu i azotu amonowego z wód podziemnych. VI-th International Conference, XVIII-th National Conference Water Supply and Water Quality. Poznań, Polska, 2004 r. t. 1, 483-491.
17. Peng CY, Korshin GV. Speciation of trace inorganic contaminants in corrosion scales and deposits formed in drinking water distribution systems. *Water Res* 2011; 45: 5553-5563.
18. Torrens A., Molle P., Boutin C., Salgot M.: „Impact of Design and Operation Variables on the Performance of Vertical-Flow Constructed Wetlands and Intermittent Sand Filters Treating Pond Effluent”. *Water Research*, Vol. 43, No. 7, 2009, 1851-1858.
19. Trussell R. R., Trussell A. R., Lang J. S., Tate C. H.: Recent developments in filtration system design, *Journal American Water Works Association*, 72 (12), 1980, 705-710.
20. <http://www.filtralite.com/>