



## **Analiza i ocena efektywności filtracji na wybranych masach**

*Iwona Skoczko, Ewa Szatyłowicz, Radosław Kulesza*  
*Politechnika Białostocka*

### **1. Wstęp**

Najczęściej występującym procesem jednostkowym w układach technologicznych w uzdatnianiu wód podziemnych bądź powierzchniowych jest filtracja. Sprawność tego procesu uzależniona jest od zastosowanego złoża filtracyjnego. Wypełnienie układów filtracyjnych powinno być efektywne pod względem usuwania zanieczyszczeń z wody, nie powinno stwarzać problemów podczas eksploatacji, nie wprowadzać także żadnych toksycznych substancji do wody oraz być odporne na działanie silnych kwasów i zasad. Niezmiernie istotny jest także aspekt ekonomiczny (Skoczko, Kisło 2014, Jeż-Walkowiak 2013). W doborze złoża filtracyjnego liczy się nie tylko cena, ale też dostępność w miejscu zastosowania oraz koszty eksploatacji, które wiążą się z długością trwania cykli filtracyjnych, z wymaganą ilością wody bądź środka do regeneracji, z koniecznością zastosowania powietrza w procesie czy też trwałością i wytrzymałością masy filtracyjnej (Jeż-Walkowiak 2013, Weber, Jeż-Walkowiak, 2006). Do wypełniania filtrów można zastosować materiały filtracyjne, które są pochodzenia syntetycznego, a także naturalnego. Do materiałów filtracyjnych naturalnych można zaliczyć: piasek kwarcowy, grys marmurowy, kruszony granit, diatomit, antracyt, zeolity, piroluzyt itp. Wyróżnia się także materiały filtracyjne pochodzenia naturalnego, które zostały poddane obróbce termicznej lub chemicznej. Zaliczamy do nich m.in.: węgiel aktywny, keramzyt, koks, keramzyt rozdrobniony, prażony dolomit. Syntetyczne materiały filtracyjne stanowią materiały uzyskiwane z tworzyw sztucznych (Nawrocki 2010, Kaleta i in. 2009,

Skoczko, Szatyłowicz 2016). Znaczną grupą mas filtracyjnych są wyżej wymienione naturalne minerały w postaci kopalnianej, którymi są zeolity. Należą one do klasy materiałów „low cost” spełniających wymagania stawiane złożom filtracyjnym (Wang, Peng 2010).

Stałe poszukiwanie nowych mas filtracyjnych, jak i doskonalenie już istniejących, pozwala znaleźć optymalne rozwiązania, łączące zarówno wysoką sprawność procesu jak i niskie koszty użytkowania. Nie mniej jednak, by nowe złożo znalazło swoje miejsce w technologii wody, należy rozpocząć badania zmierzające do określenia jego przydatności w procesie filtracji. Istotnym aspektem jest, aby prowadzone badania laboratoryjne posłużyły do uzyskania wyników, które pozwolą opracować wytyczne dotyczące doboru uziarnienia, parametrów procesu filtracji, parametrów płukania bądź regeneracji lub zakresu składu fizykochemicznego wody przeznaczonej do oczyszczania na danym złożu. Zakres poziomu zanieczyszczeń w oczyszczanej wodzie, w którym masa filtracyjna cechuje się najlepszą efektywnością jest jedną z najważniejszych cech (Kaleta i in. 2009, Jeż-Walkowiak 2011). Ponadto rodzaj złoża zależy także od celu procesu filtracji, co wiąże się na przykład z zdolnością do adsorpcji zanieczyszczeń, klarowania wody, dekarbonizacji, zmiękczenia, wymiany jonowej, koagulacji kontaktowej czy katalitycznego utleniania (Jeż-Walkowiak 2013).

Celem prowadzonych badań była analiza i ocena efektywności filtracji na dwóch nie przebadanych w tym aspekcie masach filtracyjnych pochodzenia naturalnego. W związku z tym sprawdzono zachowanie badanych mas filtracyjnych w procesie filtracji w warunkach laboratoryjnych, aby ocenić efektywność usuwania poszczególnych zanieczyszczeń z wody. Oceniono wskaźniki chemiczne w wodzie modelowej przepływającej przez masy takie jak: odczyn, przewodność elektrolityczna,  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$ , sucha pozostałość, stężenie chlorków, stężenie azotu amonowego, stężenie azotanów (V), twardość ogólna, stężenie żelaza oraz stężenie manganu.

## 2. Metodyka i obiekt badań

Badania zostały przeprowadzone w laboratorium Katedry Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska Politechniki Białostockiej. Stnowisko badawcze składało się z dwóch rozdzielaczy, które wypełnione były masami filtracyjnymi  $X_1$  oraz  $X_2$  o właściwościach zmieszanych

w tabeli 2. Na rysunku 1 przedstawiono badane złoża służące do filtracji. Badane masy filtracyjne różniły się kolorem oraz uziarnieniem:

- masa  $X_1$  – czarna i drobnoziarnista,
- masa  $X_2$  – jasnobrązowa i gruboziarnista.



**Rys. 1.** Po prawej stronie masa  $X_1$ , po lewej masa  $X_2$

**Fig. 1.** On the right mass  $X_1$ , on the left mass  $X_2$

W tabeli 1 umieszczono dla obu mas wartości gęstości nasypowej, wyniki analizy sitowej, średnice równoważne ziaren, współczynniki nierównomierności oraz wartości porowatości obu złożów obliczone dwoma sposobami (Skoczko, Szatyłowicz 2016).

**Tabela 1.** Obliczone parametry fizyczne mas filtracyjnych  $X_1$  i  $X_2$

**Table 1.** The calculated parameters of the physical mass  $X_1$  and  $X_2$

Parametr	Masa $X_1$	Masa $X_2$
Granulacja	1-10 mm	1-10 mm
Gęstość nasypowa	0,921 kg/dm <sup>3</sup>	0,900 kg/m <sup>3</sup>
Sumaryczny przesiew złoża	1,22→38,89→82,22→ 98,11→100 [%]	0,8→9,6→19,8→ 81,4→100 [%]
Średnica równoważna złoża	4,68 mm	7,01 mm
Współczynnik równomierności	2,76 mm	2,70 mm
Porowatość złoża		
I sposób (metoda określająca przybliżoną porowatość złoża)	56%	65%
II sposób (określenie stosunku objętości wolnych przestrzeni między ziarnami złoża do jego objętości całkowitej)	55%	64%

Źródło: (Skoczko, Szatyłowicz 2016)

Objętość rozdzielaczy wynosiła  $1 \text{ dm}^3$ , wysokość – 24 cm, średnica – 12 cm. Zanieczyszczona woda była pompowana przewodami gumowymi o średnicy  $\phi 3 \text{ mm}$  przez pompę perystaltyczną typu PP1B – 05A firmy ZALIMP na złoża filtracyjne z beczki o pojemności  $120 \text{ dm}^3$ . Wydatek pompy wynosił  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Każde ze złożów przed właściwym procesem filtracji zostało przepłukane wodą wodociągową. Okres płukania mas filtracyjnych trwał 7 dni w systemie ciągłym. Badania wody prowadzono przez okres 5 tygodni aż do momentu wyczerpania właściwości oczyszczających złoża. Punkt ten określono na podstawie znacznego zmniejszenia efektywności usuwania z wody związków manganu. Masy filtracyjne pracowały w systemie ciągłym, 24 godziny na dobę i 7 dni w tygodniu. Pobór próbek do analizy był wykonywany co 7 dni. Do badań użyto równą objętości obu mas filtracyjnych równą  $0,9 \text{ dm}^3$ . Obciążenie hydrauliczne podczas pracy złożów filtracyjnych było równe  $0,21 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ , wydatek roztworu natomiast wynosił  $0,0012 \text{ m}^3/\text{h}$ , natomiast temperatura pracy mieściła się w zakresie  $21\text{-}24^\circ\text{C}$ . Badania analityczne poszczególnych wskaźników jakości wody obejmowały badanie wody surowej oraz próbek wody przefiltrowanej. Woda surowa była preparowana na bazie wody wodociągowej poprzez dawkowanie na 120 litrów wody wodociągowej: 1 g siarczynu amonu żelaza (II), 0,02 g siarczynu manganu oraz 3 g bulionu wzbogaconego. Wodę modelową przygotowano do badań 5 razy w tygodniu, dlatego jej skład ulegał niewielkim zmianom. Zakres wartości badanych wskaźników w wodzie surowej zestawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Skład wody surowej

**Table 2.** Composition of raw water

Lp.	Parametr	Zawartość w wodzie surowej	Jednostka
1	Azot amonowy	0,75-1,38	$\text{mg}/\text{dm}^3$
2	Stężenie azotanów (V)	2,03-2,15	$\text{mg}/\text{dm}^3$
3	Stężenie chlorków	15-23	$\text{mg Cl}/\text{dm}^3$
4	Stężenie manganu	0,97-1,24	$\text{mg Mn}/\text{dm}^3$
5	pH	6,85-7,6	–
6	Przewodność	410,6-501,2	$\mu\text{S}/\text{cm}$
7	Sucha pozostałość	310,05-325,65	$\text{mg}/\text{dm}^3$
8	Twardość ogólna	278,22-344,28	$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$
9	$\text{ChZT}_{\text{Mn}}$	10,3-16,5	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$
11	Stężenie żelaza	2,49-2,73	$\text{mg Fe}/\text{dm}^3$

**Metodyka badań analitycznych:**

- pH zmierzono metodą potencjometryczną na podstawie normy PN-EN ISO 10523,
- stężenie chlorków oznaczono stosując metodę miareczkową z azotanem (V) srebra w obecności dichromianu (VI) potasu jako wskaźnika (metoda Mohra), zgodnie z normą PN-ISO 9297,
- przewodność elektrolityczną zmierzono metodą konduktometryczną zgodnie z normą PN-EN 27888.
- stężenie żelaza oznaczono za pomocą metody spektrofotometryczną z tiocyjanianem amonu (Hermanowicz i in. 1999),
- stężenie manganu określano stosując metodę spektrofotometryczną z nadsiarczanem amonu (Hermanowicz i in. 1999),
- $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  oznaczono metodą miareczkową z nadmanganianem potasu (VII) w zgodności z normą PN/C-04578.02,
- twardość ogólną oznaczono metodą miareczkową z EDTA zgodnie z normą PN-ISO 6059.

**3. Analiza wyników badań**

Pomimo wysokiego stopnia zaawansowania metod oczyszczania wody ciągle poszukuje się nowych, skutecznych i ekonomicznie zasadnych sposobów usuwania z wody poszczególnych zanieczyszczeń. Obecnie panuje trend poszukiwań nowych naturalnych bądź odpadowych materiałów filtracyjnych, które niekiedy cechują się doskonałymi właściwościami usuwania poszczególnych zanieczyszczeń w procesie filtracji. Ponadto naturalne materiały dostępne są w dużych ilościach stąd są potencjalnymi niedrogimi złożami filtracyjnymi. Celowym zatem wydało się przeprowadzenie badań i dokonanie oceny przydatności dwóch nowych mas filtracyjnych pochodzenia naturalnego do oczyszczania wody głównie z popularnych zanieczyszczeń wyrażonych następującymi wskaźnikami jakości wody:  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$ , sucha pozostałość, stężenie chlorków, stężenie azotu amonowego, stężenie azotanów (V), twardość ogólna, stężenie żelaza oraz stężenie manganu.

W oparciu o przeprowadzone badania (tabela 3) stwierdzono, że skuteczniejszym złożem do usuwania substancji organicznych wyrażonych  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  okazało się złożo  $\text{X}_2$ . Efektywność usuwania substancji

organicznych wyrażonych  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  zmniejsza się wraz z czasem badań (rysunek 2 i 3). Następuje proporcjonalne do ilości przefiltrowanej wody kolmatacja złożeń filtracyjnych. Nad zjawiskiem tym prowadziła badania grupa badawcza Piecucha (Piecuch, Piekarski, Małyńska 2014). Kolmatacja kształtowała się w granicach od 20,4% tj. w pierwszym tygodniu do 11,5% w ostatnim tygodniu analizując złożę  $X_2$ , natomiast w przypadku masy filtracyjnej  $X_1$  najlepszy efekt nastąpił w środku cyklu tj. po trzecim tygodniu i wyniósł 13,2%. Przez ostatnie dwa tygodnie poziom usuwania  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  na złożu  $X_1$  nieznacznie obniżał się i wyniósł 9,1%. W przypadku złoża  $X_2$  zawartość  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  w badanej wodzie mieści się w granicach od 8,2 do 14,6  $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ , biorąc pod uwagę złożę  $X_1$  zawartość wskaźnika w badanej wodzie mieści się w granicach od 9,8 do 15  $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$ . Badania Skoczko i in. (Skoczko, Piekutin, Roszczenko 2015) dowodzą, że substancje organiczne wyrażone np. parametrem  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  trudno jest znacznie obniżyć w wyniku procesu samej filtracji.

Analizując zmniejszenie suchej pozostałości (tabela 3) w wodzie surowej i w wodzie po filtracji przez masy filtracyjne  $X_1$  i  $X_2$  zaobserwowano po pierwszym tygodniu badań zmniejszenie zawartości suchej pozostałości w wodzie z 310,1 do 266,8  $\text{mg}/\text{dm}^3$  w przypadku masy  $X_1$ , natomiast w przypadku złoża  $X_2$  do 250,0  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Efektywność usuwania suchej pozostałości (rysunek 2 i 3) jest więc niewielka na obu nieznanymi masach  $X_1$  i  $X_2$ .

Zawartość chlorków w wodzie przed i po filtracji na złożu  $X_1$  i  $X_2$  przedstawiono w tabeli 3 oraz rysunku 2 i 3. Z analizy wyników można stwierdzić, że największa efektywność usuwania chlorków nastąpiła po pierwszych dwóch tygodniach filtracji i wyniosła: 18,8% po pierwszym tygodniu i 21,7% po drugim tygodniu badań na złożu  $X_1$ . Natomiast na złożu  $X_2$  po drugim tygodniu badań i wynosił 13% tj. ok. 21  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Po pierwszym i trzecim tygodniu efekt usuwania chlorków mieści się w granicach 5,9-6,3%, gdzie stężenie parametru obniżyło się o 1  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Właściwości filtracyjne wobec usuwania chlorów zarówno złoża  $X_1$  jak i  $X_2$  są bardzo niewielkie. Można stwierdzić, że w wyniku filtracji wody przez masy  $X_1$  i  $X_2$  nie zachodzi wymiana jonowa. Chlorki z wody są w znacznym stopniu usuwane przez złoża jonowymienne bądź w procesach filtracji membranowej (Nawrocki 2010). Ponadto stężenie chlorków w wodzie surowej było niewielkie i wartości stężenia jonów chlorko-

wych nie przekraczały wartości normatywnych z Rozporządzenia Ministra Zdrowia.

Stężenie azotu amonowego w wodzie przed i po procesie filtracji na złożu  $X_1$  przedstawiono w tabeli 3. W czasie całego cyklu filtracyjnego wartości amoniaku w badanej wodzie były niższe w porównaniu z wodą surową i mieściły się w granicach od 0,52 do 1,3 mg/dm<sup>3</sup>. Najwyższy efekt usunięcia zaobserwowano jednak po pierwszym tygodniu procesu filtracji, gdzie wyniósł on 40,6%, azot amonowy obniżył się z 1,38 do 0,82 mg/dm<sup>3</sup> (rysunek 2). Najniższy efekt usunięcia zaobserwowano po trzecim tygodniu badań (18,7%), gdzie obniżenie stężenia wyniosło zaledwie 0,3 mg/dm<sup>3</sup>. W dwóch ostatnich tygodniach efekt usunięcia azotu amonowego mieści się w granicach od 0,22 do 0,25 mg/dm<sup>3</sup>. Analizując złożę filtracyjne  $X_2$  można zaobserwować, że wartości tego wskaźnika kształtowały się w przedziale od 0,65 do 1,4 mg/dm<sup>3</sup> w wodzie oczyszczonej. W czasie całego cyklu filtracyjnego wartości amoniaku w badanej wodzie były niższe w porównaniu z wodą surową. Najwyższy efekt usunięcia zaobserwowano jednak po pierwszym tygodniu procesu filtracji, gdzie wyniósł on 33,3% tj. o 0,46 mg/dm<sup>3</sup>. Natomiast najwyższe stężenie badanego parametru przed i po filtracji zaobserwowano po trzecim tygodniu cyklu filtracyjnego, gdzie wyniosło 1,4 mg/dm<sup>3</sup>. Największą różnicę w usuwaniu azotu amonowego można zauważyć w dwóch ostatnich tygodniach badań, gdzie efektywność filtracji wody na złożu  $X_1$  kształtuje się na poziomie 22,4% po czwartym i 24,2% w ostatnim tygodniu, a na złożu  $X_2$  wynosi poniżej 5%. Zestawione wyniki świadczą o lepszych właściwościach sorpcyjnych masy filtracyjnej  $X_1$ . Obniżenie stężenia amoniaku przyczyniło się do podwyższenia azotanów (V) w wodzie po filtracji. Usunięcie azotu amonowego na złożach  $X_1$  oraz  $X_2$  prawdopodobnie zachodzi w procesie nitryfikacji (Papić i in. 2009). Literatura podaje, że na utlenienie 1 mg amoniaku do azotanów (V) zużywane jest 4,57 mg tlenu rozpuszczonego (Klimiuk, Łebkowska 2003).

Analizując masę filtracyjną  $X_1$  pod kątem usuwania azotanów (V) zaobserwowano wzrost stężenia od 0,1 do 0,34 mg/dm<sup>3</sup> w porównaniu do wody surowej. Wzrost tego parametru następuje w całym okresie cyklu filtracyjnego w przypadku masy filtracyjnej  $X_1$ . Największy wzrost stężenia azotanów (V) w badanej wodzie nastąpił po dwóch tygodniach filtracji przez złożę  $X_1$  i wyniósł 16,6% tj. od 2,05 do 2,39 mg/dm<sup>3</sup>.

W czasie kolejnych badań nie przekroczył on 10%. Wyższa wartość badanego wskaźnika prawdopodobnie jest spowodowana chemicznym utlenianiem się jonów amonu do azotanów (III) i azotanów (V) (Papciak, Zamorska 2008).

Wyniki badań twardości ogólnej wody przed i po filtracji na złożu  $X_1$  zaprezentowano w tabeli 3. Wartości te wahały się od 240,19 do 280,22 mg  $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$ . Najwyższy efekt usunięcia twardości ogólnej odnotowano w pierwszych dwóch tygodniach prowadzonych badań – 17,2% po pierwszym tygodniu i 23,35% po drugim tygodniu (rysunek 2 i 3). W następnych cyklach badań można zauważyć obniżenie efektywności usuwania. W przypadku złoża  $X_2$  wartości te wahały się od 258,21 do 278,22 mg  $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$ . Największy efekt usuwania twardości ogólnej nastąpił po dwóch pierwszych tygodniach badań tj. 11% w pierwszym oraz 19,2% w drugim tygodniu. W kolejnych tygodniach skuteczność obniżyła się do 2,8% w ostatnim tygodniu. Masa filtracyjna  $X_2$  okazała się mało efektywna jeśli chodzi o usuwanie twardości wody w porównaniu do  $X_1$ . Twardość ogólna wody na poziomie 240-280 mg  $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$  klasyfikuje wodę jako średnio twardą (III) (Olesiak, Stępiak 2013).

Stężenia żelaza w wodzie po filtracji wahały się w przedziale od 1,66 do 1,87 mg/dm<sup>3</sup>. Najniższa zawartość wystąpiła po pierwszym tygodniu filtracji i wynosiła 1,66 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast najwyższa w ostatnim tygodniu – 1,87 mg/dm<sup>3</sup>. Porównując efektywność usuwania żelaza w wodzie można stwierdzić, iż największe obniżenie nastąpiło w pierwszym cyklu badań (36,4%). Wraz z czasem filtracji stopień usuwania nieznacznie malał i w ostatnim badaniu wyniósł 25,2%. Spowodowane jest to obniżeniem wydajności materiału filtracyjnego jakim jest masa  $X_1$ . Stężenia żelaza w wodzie po filtracji wahały się w przedziale od 1,58 do 2,09 mg/dm<sup>3</sup>. W całym cyklu filtracyjnym poziom efektywności usuwania żelaza analizując masę filtracyjną  $X_2$  malał wraz z upływem czasu filtracji. Najlepszy efekt zaobserwowano w pierwszym tygodniu badań – 39,5%, gdzie stężenie żelaza obniżyło się o 1,03 mg/dm<sup>3</sup>. W dwóch ostatnich tygodniach poziom ten spadł poniżej 25%. Podobnie jak w przypadku złoża  $X_1$ , właściwości filtracyjne złoża  $X_2$  zmniejszały się wraz z upływem czasu badań. Porównując skuteczność usuwania żelaza na badanych złożach  $X_1$  i  $X_2$  do naturalnych zeolitów można wnioskować, że eliminacja żelaza jest niska, ponieważ filtrując wodę przez zeolity można otrzymać efektywność powyżej 90% (Anielak, Arendacz 2007).

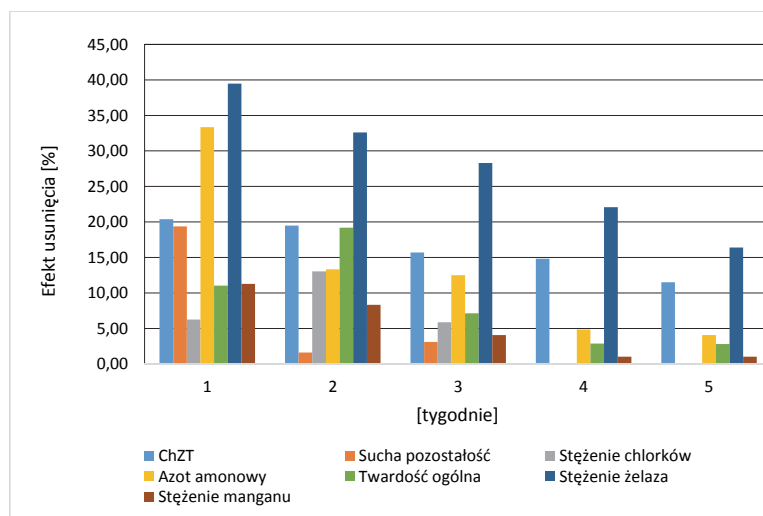


**Tabela 3.** Zestawienie otrzymanych wyników przed i po filtracji na złożu X<sub>1</sub> i X<sub>2</sub>  
**Table 3.** Results before and after filtration through a bed of X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub>

Czas pracy złoża [tygodnie]	Odczyn pH		Przewodność [μS/cm]		ChZT <sub>Mn</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]		Sucha pozostałość [mg/dm <sup>3</sup> ]		Stężenie chlorów [mg Cl/dm <sup>3</sup> ]						
	*S	*1	*2	*S	*1	*2	*S	*1	*2	*S	*1	*2			
1	7,6	7,52	7,44	474,6	410,0	447,5	10,3	9,8	8,2	310,1	266,8	250	16	13	15
2	6,85	7,21	7,25	501,2	492,1	497,4	11,8	11	9,5	325,7	323,7	320,4	23	18	20
3	7,06	7,29	7,17	484,2	464,5	476,3	12,1	10,5	10,2	314,6	309,5	304,85	17	15	16
4	7,4	7,58	7,62	491,0	490,4	490,9	13,5	11,8	11,5	319,2	318,5	319,15	15	15	15
5	7,01	7,47	7,60	410,6	396,0	408,5	16,5	15	14,6	316,6	315,5	316,6	17	17	17
Czas pracy złoża [tygodnie]	Azot amonowy [mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /dm <sup>3</sup> ]		Azot azotanowy [mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /dm <sup>3</sup> ]		Twardość ogólna [mg CaCO <sub>3</sub> /dm <sup>3</sup> ]		Stężenie żelaza [mg Fe/dm <sup>3</sup> ]		Stężenie manganu [mg Mn/dm <sup>3</sup> ]						
	*S	*1	*2	*S	*1	*2	*S	*1	*2	*S	*1	*2			
1	1,38	0,82	0,92	-	-	-	290,23	240,19	258,21	2,61	1,66	1,58	1,24	1,01	1,1
2	0,75	0,52	0,65	2,05	2,39	2,56	344,28	264,21	278,22	2,73	1,86	1,84	1,2	1,07	1,1
3	1,6	1,3	1,4	2,08	2,18	2,26	280,22	242,6	260,21	2,51	1,73	1,8	0,98	0,96	0,94
4	1,03	0,78	0,98	2,03	2,22	2,34	278,22	250,2	270,22	2,49	1,74	1,94	0,97	0,94	0,96
5	0,98	0,76	0,94	2,15	2,28	2,32	284,23	260,21	276,22	2,5	1,87	2,09	0,97	0,94	0,96

\*S – woda surowa, \*1 – masa X<sub>1</sub>, \*2 – masa X<sub>2</sub>

Usuwanie manganu w czasie trwania całego cyklu filtracyjnego na złożu  $X_1$  zachodziło znacznie gorzej w porównaniu do innych materiałów filtracyjnych przeznaczonych do usuwania manganu. Najlepszą efektywność usuwania manganu z wody osiągają masy aktywne i oksydacyjne zostało to potwierdzone licznymi wynikami badań, prowadzonymi przez polskie światowe ośrodki badawcze (Jeż-Walkowiak i in. 2011; Kim, Jung 2008; Piispanen, Sallanko 2010, Nowak 2013). Zawartość manganu po procesie filtracji kształtowała się w granicach od 0,94 do 1,01 mg/dm<sup>3</sup>. Natomiast efektywność usuwania mieści się w granicach od 18,5% do 2,0%. Po pierwszym tygodniu badań wynosi 18,5%, natomiast w dwóch ostatnich tygodniach filtracji spada do 3,1%. Spadek ten, podobnie jak w przypadku żelaza, może być spowodowany zużyciem się materiału filtracyjnego wraz z upływem czasu poprzez zapychanie porów.

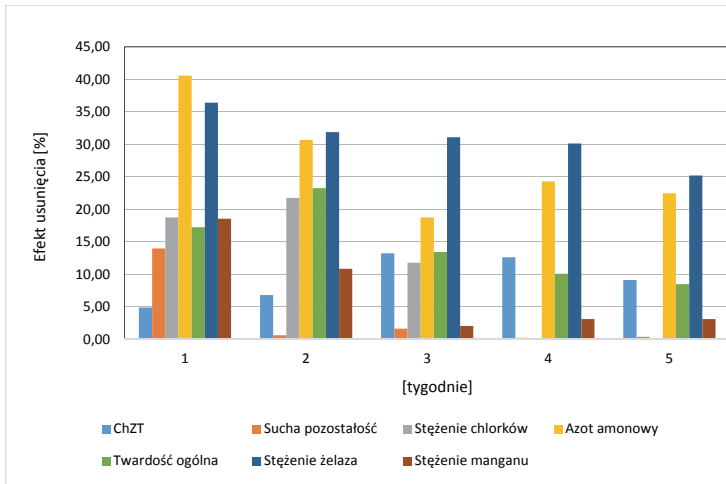


**Rys. 2.** Wykres efektywności usuwania poszczególnych zanieczyszczeń w procesie filtracji na złożu  $X_1$

**Fig. 2.** Graph of removal efficiency of various pollutants in the filtration bed  $X_1$

Analizując złożo  $X_2$  można stwierdzić, że najwyższe stężenie manganu w wodzie przed filtracją wystąpiło w pierwszym tygodniu badań i wyniosło 1,24 mg/dm<sup>3</sup>. Wraz z upływem badań wartość ta malała i wyniosła 0,97 mg/dm<sup>3</sup> w ostatnim tygodniu. Po pierwszym tygodniu

stężenie manganu po filtracji na złożu  $X_1$  obniżyło się z wartości  $1,24 \text{ mg/dm}^3$  do  $1,01 \text{ mg/dm}^3$ . Natomiast w przypadku złoża  $X_2$  z wartości  $1,24 \text{ mg/dm}^3$  do  $1,11 \text{ mg/dm}^3$ . Wraz z upływem czasu filtracji poziom efektywności usuwania znacznie zmniejszał się. W dwóch ostatnich tygodniach obniżenie stężenia po filtracji na złożu  $X_1$  wyniosło zaledwie  $0,03 \text{ mg/dm}^3$ , a w przypadku złoża  $X_2$  –  $0,01 \text{ mg/dm}^3$ . Efektywność usuwania manganu na tych dwóch złożach nie była duża. Wahala się w przedziale od 18,5 do 2% – złożo  $X_1$  – oraz od 10,5 do 1% – złożo  $X_2$ .



**Rys. 3.** Wykres efektywności usuwania poszczególnych zanieczyszczeń w procesie filtracji na złożu  $X_2$

**Fig. 3.** Graph of removal efficiency of various pollutants in the filtration bed  $X_2$

#### 4. Podsumowanie

Wynikiem rozwoju technologii, które mają zastosowanie w oczyszczaniu wody jest między innymi wprowadzanie do użytku nowych mas filtracyjnych, które niekiedy cechują się selektywnym działaniem, albo przypominają skutecznością popularne złoża filtracyjne. Nowe materiały posiadają różną charakterystykę granulometryczną, chemiczną i fizyczną, są stosowane w określonych celach i różnych miejscach ciągu technologicznego na podstawie uzyskanych badań i porównań w skali laboratoryjnej (Jeż-Walkowiak 2013).

W wyniku przeprowadzonych badań wody przed jak i po filtracji pod względem jej przydatności do spożycia przez ludzi według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. W tym celu mierzono poszczególne wskaźniki jakości wody, tj. odczyn (pH), przewodność, twardość ogólną, suchą pozostałość, azot amonowy, azotany (V), utlenialność, stężenie chlorków, zawartość żelaza, zawartość manganu. Proces filtracji przeprowadzono na dwóch złożach naturalnych, porowatych o nazwie  $X_1$  oraz  $X_2$ , które poddano charakterystyce oraz efektywności usuwania poszczególnych związków. Skuteczniejszym złożem okazała się masa filtracyjna  $X_1$  o drobniejszej frakcji. Jednak różnica w efektywności usuwania poszczególnych wskaźników jakości wody nie była duża. Większa część wskaźników jakości wody mieściła się w normie zawartej w powyższym rozporządzeniu, jeszcze w wodzie przed procesem filtracji, tj. odczyn (pH), przewodność, sucha pozostałość, stężenie chlorków, azot azotanowy (V), twardość ogólna. Wartości przekraczające dopuszczalne stężenia posiadały następujące wskaźniki: azot amonowy, utlenialność, stężenie żelaza, stężenie manganu. Żadne z badanych złóż filtracyjnych nie obniżyło stężenia tych parametrów do wartości wymaganych dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Efektywność usuwania w każdym przypadku nie przekroczyła 50%.

Porównując skuteczność usuwania poszczególnych zanieczyszczeń z wody w wyniku filtracji masy  $X_1$  i  $X_2$  ze skutecznością filtracji piasku kwarcowego można odwołać się do badań prowadzonych przez Kaletę, Papciak i Puskarewicz (2009), które w swojej pracy prowadziły badania technologiczne wody pochodzącej ze studni głębinowej zlokalizowanej w miejscowości Lubenia (woj. podkarpackie). Otrzymana przez wymienioną grupę badawczą efektywność usuwania żelaza wyniosła 79%, manganu <5% i amoniaku 44%. W przypadku mas filtracyjnych  $X_1$  oraz  $X_2$  badanych w niniejszej pracy, efekt usuwania żelaza był zdecydowanie niższy niż w przypadku piasku kwarcowego i wynosił 36,4% ( $X_1$ ) i 39,5% ( $X_2$ ) po pierwszym tygodniu badań. Jednak stężenie żelaza w wodzie surowej było znacznie mniejsze i mieściło się w przedziale 2,73-2,49 mg/dm<sup>3</sup> niż w badaniach Kalety, Papciak i Puskarewicz (2009), gdzie zawartość żelaza w wodzie surowej wynosiła 8,60 mg/dm<sup>3</sup>. Jeśli chodzi o mangan nieznacznie lepsze efekty uzyskano na złożu  $X_1$  (18,5,6%) oraz  $X_2$  (10,5%) w porównaniu do piasku kwarcowego. Stęże-

nia manganu w wodzie surowej wahały się w przedziale 0,97-1,24 mg/dm<sup>3</sup>. Wartości te były więc nieznacznie mniejsze od stężenia manganu w wodzie ze studni w Lubaniu, gdzie zawartość manganu w wodzie surowej była równa 1,98 mg/dm<sup>3</sup>. Efektywność usuwania amoniaku na złożu X<sub>1</sub> wynosiła 40,6%, a na złożu X<sub>2</sub> 33,3% po pierwszym tygodniu badań, gdzie wyjściowe stężenie w wodzie surowej mieściło się w przedziale 0,75-1,6 mg/dm<sup>3</sup>. Nieznacznie efektywniejszy jest piasek kwarcowy, które efektywność usuwania azotu amonowego w badaniach grupy badawczej Kalety (2009) wyniosła około 55,5%, nastąpiło obniżenie stężenia azotu amonowego z 2,7 mg/dm<sup>3</sup> do 1,5 mg/dm<sup>3</sup>. Porównując złoża X<sub>1</sub> oraz X<sub>2</sub> do piasku kwarcowego można zauważyć, iż żadne złożo nie obniżyło badanych wskaźników jakości wody do wartości normatywnych zgodnych z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Wody podziemne zawierające ponadnormatywne ilości żelaza, manganu i azotu amonowego powinny być poddawane dwustopniowej filtracji. Kaleta, Papciak i Puskarewicz (2009) wskazują, iż pierwszy stopień filtracji powinien odbywać się na złożu z piasku kwarcowego w celu zatrzymania żelaza łatwo wytrącalnego. Być może badane masy X<sub>1</sub> i X<sub>2</sub> znalazłyby zastosowanie w filtracji dwustopniowej jako drugi etap filtracji. Wyniki badań prowadzone przez Papciak, Zamorską, Kaletę oraz Puskarewicz (2009) dowiodły, że usuwanie azotu amonowego i manganu z wód to procesy konkurencyjne. Obecność w wodzie manganu ma wpływ na przebieg procesu nityfikacji i skuteczność usuwania azotu amonowego, a proces nityfikacji może zakłócać skuteczność odmanganiania w okresie wpracowywania złóż nityfikacyjnych. Istnieje hipoteza, że powstałe w pierwszym etapie nityfikacji azotany (III) powodują redukcję ditlenku manganu, a same ulegają utlenieniu do azotanów (V) (Łomotowski, Haliniak 1997). Z kolei Nowak i Anielak (1998) podają, że usuwanie manganu z wody jest wynikiem nie tylko zachodzenia procesów fizyko-chemicznych, ale także udziału bakterii utleniających mangan, mogących odgrywać rolę w procesie formowania katalitycznej warstwy tlenków manganu. Równoważne wnioski można wyciągnąć z niniejszej pracy, gdzie procesy usuwania amoniaku i manganu konkurowały ze sobą i skuteczność ich usuwania była niewystarczająca do wartości normatywnych. Właściwym rozwiązaniem byłoby usuwanie tych parametrów na dwóch oddzielnych złożach filtracyjnych wdrażając filtrację dwustopniową.

## 5. Wnioski

1. W przeprowadzonych badaniach udokumentowano, że efektywniejszym złożem naturalnym pod względem eliminacji większości popularnych zanieczyszczeń z wody było złożo  $X_1$  (drobnoziarniste), które charakteryzowało się mniejszą od złoża  $X_2$  średnicą równoważną złoża.
2. Efektywność usuwania badanych wskaźników jakości wody obniżała się wraz z czasem przeprowadzonych badań. Niskie stężenia wyjściowe badanych parametrów, były przyczyną ich małej eliminacji.
3. Na żadnym z badanych złożo nie uzyskano obniżenia stężeń do wartości normatywnych takich wskaźników jak: stężenie żelaza, stężenie azotu amonowego, stężenie manganu i utlenialność.
4. Według badań zwartych w literaturze usuwanie azotu amonowego i manganu z wód to procesy konkurencyjne. Właściwym rozwiązaniem byłoby usuwanie tych parametrów na dwóch oddzielnych złożoach filtracyjnych wdrażając filtracje dwustopniową. Ponadto badania wykazały, że wraz ze wzrostem twardości wody zmniejsza się zdolność jonowymienna złożo w stosunku do jonu amonowego.

*Badania zostały zrealizowane w ramach pracy  
nr S/WBiIS/3/2014 i sfinansowane ze środków na naukę MNiSW.*

## Literatura

- Anielak, A.M., Arendacz, M. (2007). Iron and manganese removal effects using zeolites, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 9, 9-18.
- Hermanowicz, W., Dojlido, J., Dożańska, W. (1999). *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ściekóv*. Warszawa: Arkady.
- Jeż-Walkowiak, J. (2013). Wymagania stawiane materiałom filtracyjnym. *Ekonomia i Środowisko*, 2(45), 70-80.
- Jeż-Walkowiak, J., Dymaczewski, Z., Sozański, M. (2011). Parametry technologiczne procesu filtracji pospiesznej wód podziemnych przez złożo oksydacyjne i chemicznie nieaktywne. *Inżynieria Ekologiczna*, 26, 112-121.
- Kaleta, J. (2005). Evaluation of usability of selected adsorbents for removing of organic pollutants from water. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 32, 179-186.

- Kaleta, J., Papciak, D., Puszkarewicz, A. (2009). Naturalne i modyfikowane minerały w uzdatnianiu wód podziemnych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 25, 51-63.
- Kim, J., Jung, S. (2008). Soluble manganese removal by porous media filtration. *Environmental Technology*, 12(29), 1265-1273.
- Klimiuk, E., Łebkowska, M. (2003). *Biotechnologia w ochronie środowiska*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Łomotowski, J., Haliniak, J. (1997). Usuwanie azotu amonowego z wody na filtrach biologicznie aktywnych. *Ochrona Środowiska*, 3(66), 15-17.
- Nawrocki, J. (2010). *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Nowak, R. (2013). Wpływ wybranych składników uzdatnianej wody na skuteczność jej odmanganiania w obecności mas aktywnych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 15, 714-728.
- Nowak, R., Anielak, A.M. (1998). Filtracyjne złoża stosowane do odmanganiania wody. *Matreiały Szkoła Jakości Wody*, Ustronie Morskie, 311-325.
- Olesiak, P., Stępnik, L. (2013). Wpływ twardości wody i pH roztworów na efektywność sorpcji substancji humusowych na węglu aktywnym, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 16(3), 405-415.
- Papciak, D., Zamorska, J., Kaleta, J., Puszkarewicz, A. (2009). Effect of manganese(II) on the time of biofilm formation and on the effectiveness of ammonium nitrogen removal from water in biofiltration process. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2, 43-50.
- Papciak, D., Zamorska, J. (2008). Jedno- i dwuwarstwowe złoża nityfikacyjne jako biotechnologiczna metoda usuwania azotu amonowego z wody. *Biotechnologia*, 1(80), 189-201.
- Papciak, D., Zamorska, J., Kaleta, J., Puszkarewicz, A. (2009). Effect of manganese (II) on the time of biofilm formation and on the effectiveness of ammonium nitrogen removal from water in biofiltration process. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2, 43-50.
- Piekarski, J., Piecuch, T., Malatyńska, G. (2014). Filtracja z tworzeniem osadu ściśliwego na złożu bez kolmatacji. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 30(3), 83-98.
- Piispanen, J.K., Sallanko, J.T. (2010). Mn(II) removal from groundwater with manganese oxide-coated filter media. *Journal of Environmental Science and Health*, 13(45), 1732-1740.
- PN/C-04578.02 – Jakość wody – Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą nadmanganianową.
- PN-EN 27888 – Jakość wody – Oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej.
- PN-EN ISO 10523 – Jakość wody – Oznaczenie pH.

- PN-ISO 6059 – Jakość wody – Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu – Metoda miareczkowa z EDTA.
- PN-ISO 9297 – Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2015 poz. 1989).
- Skoczko, I., Kisło, A. (2014). Analysis of ecological activity of Podlasie province. *Journal of Ecological Engineering*, 15(1), 1-6.
- Skoczko, I., Piekutin, J., Roszczenko, A. (2015). Usuwanie z wody związków żelaza i manganu. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17, 1587-1608.
- Skoczko, I., Szatyłowicz, E. (2016). The analysis of physico-chemical properties of two unknown filter materials. *Journal of Ecological Engineering*, 17(3), 148-154.
- Wang, S., Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 11-24.
- Weber, Ł., Jeż-Walkowiak, J. (2006). Rodzaje złóż filtracyjnych: Porównanie efektywności procesu filtracji. *Wodociągi – Kanalizacja*, 11, 53-57.

## The Analysis and Assessment of the Effectiveness of Filtration on Selected Masses

### Abstract

The constant search for new mass filter, as well as improving existing ones, contributing to the search for optimal solutions, combining both high process efficiency and low operation costs. However, that the new deposit found its place in water technology, should start research to determine its usefulness in the process of filtration. The aim of this study was to analyzed and evaluated the effectiveness of filtration two unknown, porous filter masses. Therefore, it was examined the behavior of filter bed by filtration in the laboratory, to assess the efficiency of removal of particular contaminants from the water. Chemical indicators were examined in the model water flowing through the mass, such as: pH, electrolytic conductivity,  $COD_{Mn}$ , dry residue, chloride concentration, ammonium concentration, nitrate (V) concentration, total hardness, iron and manganese concentration. It has been proved that the bed  $X_1$ , which has an less equivalent particle diameter, efficiently removed contaminants from the water compared to filter bed  $X_2$ . Filter beds  $X_1$  and  $X_2$  does not purify the water to the value of the regulation of the minister of health. The parameters have exceeded values after filtration are: iron concentration, ammonia concentration, manganese concentration and  $COD_{Mn}$ . It is concluded that probably gave to the second stage of a two-stage filtration.



**Streszczenie**

Stałe poszukiwanie nowych mas filtracyjnych, jak i doskonalenie już istniejących, przyczynia się do poszukiwań optymalnych rozwiązań, łączących zarówno wysoką sprawność procesu jak i niskie koszty użytkowania. Jednak, aby nowe złożo znalazło swoje miejsce w technologii wody, należy rozpocząć badania zmierzające do określenia jego przydatności w procesie filtracji. Celem prowadzonych badań była analiza i ocena efektywności filtracji na dwóch nieznanach, porowatych masach filtracyjnych pochodzenia naturalnego. W związku z tym sprawdzono zachowanie badanych mas filtracyjnych w procesie filtracji w warunkach laboratoryjnych, aby ocenić efektywność usuwania poszczególnych zanieczyszczeń z wody. Zbadano wskaźniki chemiczne w wodzie modelowej przepływającej przez masy takie jak: odczyn, przewodność elektrolytyczna,  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$ , sucha pozostałość, stężenie chlorków, stężenie azotu amonowego, stężenie azotanów (V), twardość ogólna, stężenie żelaza oraz stężenie manganu. Udowodniono, iż złożo  $X_1$ , które charakteryzuje się mniejszą średnicą równoważną ziaren efektywniej usuwa zanieczyszczenia z wody w porównaniu do złoża  $X_2$ . Złoża filtracyjne  $X_1$  i  $X_2$  nie usuwają parametrów jakości wodny takich jak: stężenie żelaza, stężenie azotu amonowego, stężenie mangan i  $\text{ChZT}_{\text{Mn}}$  do wartości z Rozporządzenia Ministra Zdrowia. Wywnioskowano, iż prawdopodobnie nadawały by się do II etapu filtracji dwustopniowej.

**Słowa kluczowe:**

złoża filtracyjne, sprawność filtracji, jakość wody

**Keywords:**

filter beds, filtration efficiency, water quality