



Usuwanie z wody związków żelaza i manganu metodą filtracji na wybranych złożach

Iwona Skoczko^{}, Janina Piekutin^{*}, Alicja Roszczenko^{**}*

^{}Politechnika Białostocka*

*^{**}Uniwersytet Medyczny, Białystok*

Wstęp

Wody podziemne są mniej narażone na zanieczyszczenia niż wody powierzchniowe, ale nie są od nich wolne, zwłaszcza wody gruntowe [4, 21]. Skutki ich zanieczyszczenia mogą być długotrwałe i zarazem eliminować możliwość ujmowania wód na wiele lat [18, 27]. Mogą docierać do nich zanieczyszczenia z powierzchni terenu, a także zawarte w wodach atmosferycznych i powierzchniowych [6, 12]. Zmiany jakości wód podziemnych spowodowane działalnością człowieka są efektem migracji zanieczyszczeń wraz z infiltrującymi do gruntu wodami powierzchniowymi [20, 26]. Jednak na drodze ich migracji do wód podziemnych znajduje się naturalna bariera, którą tworzy środowisko glebowo-gruntowo-skalne o charakterze ochronnym, a z drugiej strony pozwala na rozpuszczanie mikroelementów i makroelementów w warstwach wodonośnych zwiększając ich zanieczyszczenie. Większość wód ujmowanych przez człowieka powinna być zatem oczyszczana przed odprowadzeniem ich do odbiorcy. O ile nie jest to proces obligatoryjny dla wód przeznaczonych do picia, o tyle dla wód przemysłowych i technologicznych wykorzystywanych w różnego rodzaju zakładach produkcyjnych jest już niezbędny [22, 29].

W dzisiejszej dobie przy rozpatrywaniu zastosowanych technologii w uzdatnianiu wody odchodzi się od procesów wymagających reaktorów i kontrolowanych reakcji chemicznych na rzecz procesów filtracji, które mogą je zastąpić i dać równie wysoki efekt oczyszczania [31]. Od-

powiednio zastosowane masy filtracyjne pozwalają ponadto zmniejszyć wielkość stacji uzdatniania i osiągnąć wymierny efekt ekonomiczny w postaci minimalizacji nakładów inwestycyjnych i kosztów eksploatacyjnych [30]. Warunkiem jest odpowiedni dobór poszczególnych materiałów filtracyjnych [23]. Piecuch z zespołem [25] prowadzili badania nad filtracją jedno- i wielostopniową z zastosowaniem kolumny z węglem aktywnym. Eksperyment polegał na modelowaniu czasu pracy filtra węglowego. Udowodniono, iż zastosowanie dodatkowego węzła filtracyjnego z wypełnieniem piaskiem kwarcowy wydłuża znacznie żywotność badanych kolumn. W wielu przypadkach kolmatacja filtrów stanowi poważny problem eksploatacyjny [24].

W związku z powyższym, celem prowadzonych prac badawczych była analiza efektywności oczyszczania wód podziemnych ze szczególnym uwzględnieniem usuwania żelaza i manganu z zastosowaniem różnych mas filtracyjnych.

Metodyka

Badania obejmowały przeprowadzenie procesu filtracji, w którym jako materiał wypełniający zastosowano 4 różne złoża filtracyjne:

- manganowy zeolit – o nazwie handlowej Greensand Plus, jest masą utleniającą i filtrującą złożoną z piasku krzemionkowego pokrytego dwutlenkiem manganu, w swoim składzie chemicznym zawiera takie związki jak: SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , MgO , Fe_2O_3 ; w prowadzonych badaniach zastosowano produkt o granulacji 0,3–0,35 mm nie wymagający wstępnego utlenienia, prowadzono regenerację roztworem nadmanganianu potasowego.
- amorficzny piasek kwarcowy aktywowany MnO_2 – o nazwie handlowej Birm stanowiący specjalnie spreparowaną substancję zawierającą nierozpuszczalny katalizator w postaci MnO_2
- zeolit – naturalny minerał z grupy glinokrzemianów; w prowadzonych badaniach zastosowano produkt o granulacji 0,8–1,0 mm.
- naturalny glinokrzemian krystaliczny, o nazwie handlowej Crital Right i właściwościach naturalnego kationiu, wymagający płukania nasyconym roztworem chlorku sodu; w prowadzonych badaniach zastosowano granulację 0,3–2,4 mm.

Poszczególne złoża filtracyjne umieszczone były w laboratoryjnych modelach filtrów grawitacyjnych o wysokości 0,20 m, średnicy 0,07 m i objętości roboczej 0,035 m³. Zachowano minimalną prędkość filtracji zalecaną dla poszczególnych złoż, tj. od 0,7 m/h (Birm, Cristal Right, Greensand) do 2 m/h (zeolit). Badania laboratoryjne próbek wody wykonane zostały w Katedrze Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska. Badania obejmowały badanie wody surowej oraz próbek wody przefiltrowanej po każdym filtrze wybranym do badań. Woda surowa była preparowana na bazie wody wodociągowej. Na 10 litrów wody wodociągowej wprowadzono 1,3 g manganu (III) siarczanu oraz 10 g bulionu wzbogaconego, oraz 1 g siarczanu amonu i 1,2 g Ca(OH)₂, co dało stężenie manganu w wodzie surowej 0,50–0,55 mg/l, żelaza ogólnego 1,0–1,4 mg/l, azotu amonowego 1,5–2 mg/l, ChZT-Mn 8–10 mg/l, twardość ogólna 2,6–4,6 mval/l (196–240 mg CaCO₃/l). Zakres badań wody obejmował: zawartość manganu i żelaza metodą ASA, oraz, barwę, mętność, stężenie azotu amonowego i twardość ogólną metoda spektroskopową, odczyn wody pH-metrycznie, ChZT-Mn metodą normową.

Badania prowadzono w 2 cyklach badawczych. Każdy cykl trwał aż do wyczerpania zdolności filtracyjnych złoż i przebicia filtrów z uwagi na stężenie żelaza i manganu w oczyszczanej wodzie. Po nim następowała regeneracja i płukanie filtrów. Płukanie przeprowadzano przeciwwądowo oraz współwądowo czynnikiem zalecanym dla poszczególnych mas oraz wodą. Próby do badań pobierano raz na dobę co 24 godziny.

Wyniki i dyskusja

Pomimo wieloletnich badań problem skutecznego oczyszczania wód podziemnych jest nadal aktualny. Poszukuje się ciągle nowych, skutecznych i ekonomicznie uzasadnionych metod usuwania z wody poszczególnych zanieczyszczeń, w tym żelaza i manganu. Sprawę dodatkowo komplikuje zróżnicowany skład chemiczny wód podziemnych. Inna technologia oczyszczania powinna być stosowana dla wód zawierających niższe i wyższe stężenia zanieczyszczeń, inna, gdy w wodach występują gazy rozpuszczone, azot amonowy, podwyższoną barwą i mętnością, podwyższoną twardość oraz związki organicznymi. Producenci każdego roku wprowadzają na rynek nowe masy filtracyjne, których przydatność w oczyszczaniu wód powinna być poparta badaniami

naukowymi. Często również modyfikacjom przemysłowym ulegają popularne przebadane już materiały. Celowym zatem wydało się przeprowadzenie badań i dokonanie oceny przydatności wybranych źródeł filtracyjnych do oczyszczania wód podziemnych głównie ze związków żelaza i manganu.

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, iż najskuteczniejszym złożem odżelaziającym okazał się manganowy zeolit GreensandPlus (tabela 1). Przez cały okres filtracji zarówno w pierwszym jak i drugim cyklu filtracyjnym uzyskano obniżenie stężenia żelaza ogólnego do wartości wymaganych dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi, tj. poniżej 0,2 mg/l. Efektywność usuwania żelaza wynosiła od 82,59% do 97,61%. Stężenie żelaza ogólnego w wodzie po filtracji w I cyklu badawczym zawierało się w przedziale 0,033 do 0,168 mg/l. Najniższa zawartość wystąpiła w 4 dobie pracy złoża, natomiast najwyższa w 14 dobie, co zdecydowało o potrzebie płukania złoża i regeneracji. Charakter złoża wymaga zastosowania do tego procesu KMnO_4 o stężeniu roztworu roboczego 5–10%, a następnie płukania wodą. Po regeneracji złoża nastąpiła poprawa usuwania związków żelaza, a efektywność wzrosła z 82,59% do 97,05%. Wysoki efekt usuwania od 94,03% do 97,05% kształtował się przez cały II cykl badawczy kiedy to stężenie żelaza w przefiltrowanej wodzie występowało w granicach od 0,032 do 0,062 mg/l. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zawartość żelaza nie powinna przekraczać 0,2 mg/l. Podczas filtracji na złożu GreensandPlus woda spełniała dopuszczalne normy przez całe dwa cykle filtracyjne. Mangan nie był równie skutecznie usuwany na analizowanym złożu co żelazo. Jego stężenie w I cyklu badawczym rosło od 0,003 do 0,264 mg/l (przy efektywności od 51,64% do 99,12%). Po regeneracji w II cyklu badawczym zauważono podobną tendencję. Stężenie manganu rosło stopniowo od 0,058 do 0,303 mg/l, przy efektywności od 42,72% do 89,26%. Wartość normowa poniżej 0,05 mg/l osiągnięto jedynie w pierwszej połowie I cyklu. Stężenia manganu w II cyklu badawczym wykrywały poza dopuszczalne wartości. Można przypuszczać, iż wpływ na podwyższone stężenia manganu miała regeneracja złoża roztworem KMnO_4 . W pobranych do analiz próbkach mogły znajdować się resztkowe ilości regeneranta.

Tabela 1. Stężenie zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej na złożu Greensand Plus w kolejnych cyklach filtracyjnych

Table 1. Contaminants concentration in the raw water and water filtrated with the Greensand bed during both series

Czas pracy złoża [doby]	żelazo [mg Fe/l]		mangan [mg Mn/l]		pH		barwa [mg Pt/l]		mętność [NTU]		twardość ogólna [mval/l]		azot amonowy [mg NH ₄ /l]		utlenialność [mg O ₂ /l]		
	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	
I cykl filtracyjny	2	1,14	0,109	0,004	5,86	7,35	78	86	3	4	3,7	4,2	2,43	1,63	10	9,2	
	4	1,378	0,033	0,003	5,2	5,47	84	27	3	1	3,4	4,4	2,575	0,955	10,2	9,7	
	6	0,973	0,138	0,512	0,004	5,77	6,02	83	37	6	5	3,6	3,44	2,04	1,776	9,4	9,5
	8	1	0,093	0,52	0,005	5,6	5,9	76	15	2	0	2,64	2,48	2,026	1,29	10,1	9
	10	1,012	0,093	0,501	0,003	4,25	4,8	76	39	6	7	3,04	3,44	2,552	1,906	10,3	6,3
II cykl filtracyjny	12	0,968	0,121	0,546	4,45	4,81	79	25	2	2	3,52	3,76	2,448	1,653	9,6	9,7	
	14	0,965	0,168	0,546	4,47	4,86	86	24	1	1	3,52	4	2,72	1,684	10,2	9	
	1	1,085	0,032	0,54	0,058	5,67	6,11	79	24	9	2	4,48	5,04	2,156	1,216	10,1	10
	2	1,021	0,041	0,55	0,187	6,49	6,13	79	1	1	0	4,8	5,2	2,9	1,375	9,6	9,4
	3	1,039	0,062	0,568	0,187	6,72	6,13	71	2	5	0	4,64	4,64	2,393	1,603	9,9	9,6
4	1,13	0,052	0,525	0,198	6,35	6,69	77	22	6	6	4,4	4,4	2,9	1,874	9,5	9,4	
5	1,117	0,046	0,529	0,303	6,32	5,53	72	13	6	1	4,24	4,08	3,1	2,174	10,4	10,3	

Wymagane płukanie nadmanganianem potasu po wyczerpaniu właściwości utleniających jest to również częsta wada dyskwalifikująca złoża przy użytkowaniu przez mniej doświadczonych technologów z uwagi na trudności w usuwaniu nadmiaru regeneranta. Wielu badaczy potwierdza jego wysoką skuteczność w usuwaniu form manganu i żelaza z wód [11, 15]. Zgodnie z dostępną literaturą w technicznych warunkach pracy i przy zachowaniu zalecanej prędkości roboczej można uzyskać stężenie wyjściowe manganu w granicach 0,03–0,05 mg/l. Według Lemley z zespołem [19] na złożu Greensand można usunąć do 99% żelaza, manganu oraz siarkowodoru, przy czym rzeczywiste zdolności usuwania będą się różnić w zależności od charakterystyki każdego związku. O skuteczności złoża Greensand w usuwaniu żelaza z wody dowiedli też Barloková i Ilavský [2]. Granops [11] potwierdził, że złożo Greensand bardzo dobrze usuwa związki żelaza i manganu z wody. Niemniej, przy wyższych stężeniach tych wskaźników nie należy stosować filtracji jednostopniowej. Zwolennikami teorii filtracji wielostopniowej był również zespół Piecucha [26], który badał skuteczność oczyszczania ścieków przemysłowych na złożu węglowym. Zastosowano wariant wprowadzenia dodatkowego filtra piaskowego, co poprawiło uzyskany efekt. Niemniej głównym czynnikiem obniżającym efektywność filtracji było nadmierne zawartość substancji organicznych charakteryzowanych przez ChZT-Cr. W badaniach realizowanych w ramach niniejszej pracy zauważono osadzenie się na powierzchni złoża nadmiernych, dobrze wytrącających się związków żelaza, które powodują zanik przepływu wody, co w następstwie wiąże się z potrzebą częstszego czyszczenia złoża. Tezę tą autorzy niniejszej pracy próbowali potwierdzić obserwując pozostałe wskaźniki zanieczyszczenia wody, które mają bezpośredni wpływ na jej jakość, tj. pH, barwę, mętność, twardość, azot amonowy i ChZT-Mn. Wartość pH wody w I cyklu badawczym zawiera się w granicach od 4,80 do 7,35, natomiast w II cyklu przedziale od 5,53 do 6,69. Zgodnie z wymaganiami prawnymi odczyn wody powinien utrzymywać się w granicach pH 6,5–9,5. Woda oczyszczana na złożu GreensandPlus na przestrzeni prowadzonych badań na ogół nie spełniała wymaganych norm. Barwa wody po filtracji na złożu GreensandPlus w I cyklu badawczym zawierała się w granicach od 15 do 86 mg Pt/l, natomiast w II cyklu od 1 do 24 mg Pt/l. Wymagana barwa wody wynosi 15 mg Pt/l. W przeprowadzonych badaniach obniżenie barwy do wartości normatywnych uży-

skano jedynie raz w 8 dobie pierwszego cyklu filtracyjnego, zdecydowanie lepszą efektywność uzyskano w drugim cyklu filtracyjnym. Podobną tendencję zauważono w przypadku mętności. W I cyklu filtracyjnym mętność wody kształtowała się w granicach 0–7 NTU, a w II cyklu utrzymywała się na poziomie od 0 do 6 NTU. Wymagane rozporządzeniem 1 NTU częściej udało się osiągać po regeneracji w II cyklu badawczym. Wartości twardości ogólnej kształtowały się w granicach od 2,48 do 4,40 mval/l w I cyklu filtracyjnym oraz od 4,08 do 5,20 mval/l w II cyklu. Najwyższa odnotowana efektywność usuwania wynosiła tylko 6,06% w 8 dobie pracy złoża pierwszego cyklu filtracyjnego. Jednak dopuszczalne wartości twardości pozwalają na doprowadzenie do odbiorcy wody nawet przy 10 mval/l. Zawartość azotu amonowego po filtracji na złożu GreensandPlus kształtowała się w granicach od 0,955 do 1,906 mg/l (od 12,94% do 62,91% efektywności oczyszczania) w I cyklu filtracyjnym oraz od 1,216 do 2,174 mg/l w II cyklu. Po regeneracji złoża w II cyklu badawczym nastąpiła niewielka poprawa usuwania azotu amonowego, a efektywność wzrosła z 29,87% do 52,59%. Niemniej nie pozwoliło to na osiągnięcie wartości normatywnych, tj. poniżej 0,5 mg/l. Utlenialność wody kształtowała się w granicach 6,3–9,7 mg O₂/l w I cyklu badawczym, a w II cyklu nie spadała poniżej 9,4 mg O₂/l, dając efekt obniżenia na poziomie 4,90%–38,83% w I cyklu i 0,96–3,03% w II cyklu. W przeprowadzonych badaniach nie uzyskano obniżenia do wartości normatywnych nie przekraczających 5 mg O₂/l. Na podstawie eksperymentów stwierdzono, iż złożo GreensandPlus wykazywało wrażliwość na obecność substancji organicznych (około 8–10 mg/l) i azotu amonowego (około 1,5–2,5 mg/l). Skracало to znacznie czas pomiędzy poszczególnymi płukaniem do około 10 dni i obniżało efektywność usuwania żelaza i manganu, dla których masa powinna być stosowana. Kolmatację złoża zauważono około 10 dniach. Piecuch z zespołem [23, 24] również prowadzili badania nad kolmatacją siatek filtracyjnych osadami ściśliwymi i nieściśliwymi. W ich badaniach kolmatacja następowała proporcjonalnie do ilości zebranych osadów na siatce oraz zastosowanego ciśnienia. W eksperymentach prowadzonych w ramach niniejszej pracy zastosowane ciśnienie było stałe, zaś cząstki zanieczyszczeń mogły migrować w dół filtra prowadząc linię przebicia. Zauważono, iż gromadzenie się w złożu złogów substancji organicznych, wytrącanie twardości i nadmiar strąconego MnO₂ wpływały na obniżenie efektów oczyszczania.

nia czas poprawnego działania złoża pomiędzy płukaniem. Potwierdzają też zalecaną przez producenta i innych badaczy konieczność regeneracji roztworem nadmanganianu potasowego [8].

Związki żelaza również skutecznie były usuwane na naturalnym glinokrzemianie krystalicznym Crystal-Right (tabela 2). Jego stężenie wahało się w granicach od 0,069 do 0,373 mg Fe/l w I cyklu badawczym przy efektywności usuwania od 61,35 do 94,99%. Najniższe wartości wystąpiły w drugiej dobie pracy złoża, a najwyższe w czternastej dobie. Woda oczyszczana na złożu Crystal-Right spełniała dopuszczalne normy przez pierwsze dziesięć dni pracy filtru. Stale pogarszający się efekt usuwania żelaza zdecydował o czyszczeniu złoża. Drugi cykl badawczy poprzedzono regeneracją złoża 5% roztworem NaCl i płukaniem wodą. W II cyklu filtracyjnym wartości żelaza w wodzie kształtowały się pomiędzy 0,068 mg Fe/l w 1 dobie pracy złoża, a 0,122 mg Fe/l w 5 dobie. Utrzymywał się wysoki stopień usuwania żelaza od 89,08 do 93,73%. Regeneracja poprawiła efektywność usuwania żelaza z wody i w ciągu całego II cyklu jego stężenie nie przekraczało wartości normatywnych. Filtracja wody przez krystaliczny glinokrzemian pozwoliła na uzyskanie bardzo wysokiego efektu usunięcia manganu. Otrzymano jego stężenia w filtracie w granicach 0,001–0,009 mg/l w I cyklu badań i 0,001–0,037 mg/l w drugim cyklu. Mangan był parametrem najlepiej zatrzymywanym na krystalicznym glinokrzemianie. W I cyklu badawczym już od pierwszej doby uzyskano jego stężenia w wodzie przefiltrowanej znacznie poniżej dopuszczalnej normy, tj. w granicach od 0,001–0,009 mg/l, co pozwoliło na otrzymanie bardzo wysokiego efektu oczyszczania od 98,61% do 99,82%. Początek II cyklu filtracyjnego przyniósł jeszcze lepsze rezultaty w usuwaniu manganu z wody. W pobranych próbkach notowano jedynie jego śladowe stężenia. Następnie prawdopodobnie na skutek strącania związków żelaza i osiadania na kryształach złoża podwyższyła się nieco zawartość manganu w odpływie dając 0,018–0,037 mg/l. Efekt oczyszczania obniżył się z blisko 100% do 93%. Dużą skuteczność obniżenie stężeń zarówno żelaza jak i manganu Kaleta [15] tłumaczy tym, że złożo Crystal-Right usuwa żelazo (II) i mangan (II) w procesie wymiany jonowej, natomiast nierozpuszczalne związki żelaza (III) i manganu (IV) zatrzymywane są w procesie filtracji i usuwane podczas płukania złoża.

Tabela 2. Stężenie zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej na Cristal Right w kolejnych cyklach filtracyjnych

Table 2. Contaminants concentration in the raw water and water filtrated with the Cristal Right bed during both series

Czas pracy zioła [doby]	żelazo [mg Fe/l]		mangan [mg Mn/l]		pH		barwa [mg Pt/l]		mętność [NTU]		Twardość ogólna [mval/l]		azot amonowy [mg NH ₄ /l]		utlenialność [mg O ₂ /l]	
	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji
2	1,14	0,137	0,503	0,009	5,86	6,91	78	86	3	3	3,7	2,5	2,43	0,42	10	8
4	1,378	0,069	0,52	0,007	5,2	6,53	84	29	3	3	3,4	2,6	2,575	0,469	10,2	10,2
6	0,973	0,138	0,512	0,004	5,77	6,53	83	69	6	1	3,6	1,52	2,04	0,171	9,4	8,8
8	1	0,185	0,52	0,009	5,6	6,5	76	35	2	6	2,64	0,72	2,026	0,181	10,1	9,5
10	1,012	0,115	0,501	0,004	4,25	6	76	50	6	3	3,04	0,72	2,552	0,022	10,3	8,5
12	0,968	0,259	0,546	0,001	4,45	5,73	79	30	2	3	3,52	1,76	2,448	0,2	9,6	9,4
14	0,965	0,373	0,546	0,004	4,47	5,63	86	15	1	2	3,52	2,16	2,72	0,215	10,2	7,3
1	1,085	0,068	0,54	0,001	5,67	7,22	79	30	9	4	4,48	3,44	2,156	0,304	10,1	10
2	1,021	0,083	0,55	0,001	6,49	6,65	79	10	1	0	4,8	0,16	2,9	0,298	9,6	8,8
3	1,039	0,118	0,568	0,001	6,72	7,06	71	10	5	0	4,64	0,32	2,393	0,456	9,9	9,7
4	1,13	0,117	0,525	0,018	6,35	6,9	77	29	6	7	4,4	1,12	2,9	0,208	9,5	9,3
5	1,117	0,122	0,529	0,037	6,32	6,61	72	24	6	3	4,24	1,84	3,1	0,464	10,4	9,8

W badaniach Anielak i Arendacz [1] również zauważono niskie stężenia wyjściowe manganu i żelaza przy stężeniach w wodzie surowej poniżej 2,5 mg Fe/l i poniżej 1 mg Mn/l. Zwrócono też uwagę na znaczne podwyższenie odczynu filtrowanej wody powyżej 9 pH. W badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy nie uzyskano tak wysokich wartości odczynu. Wartość pH wody w I cyklu badawczym zawierała się w granicach od 5,63 do 6,91, natomiast w II cyklu przedziale od 6,61 do 7,22. W I cyklu badawczym woda posiadała odczyn kwaśny, natomiast w II cyklu odczyn zbliżony do obojętnego i spełniała wymagania normatywne przez cały okres pracy złoża. Zgodnie z dostępną literaturą krystaliczny glinokrzemian ma zdolności podnoszenia poziom pH wód lekko kwaśnych powyżej pH 5,5 poprzez pochłonięcie kwaśnego wodoru (H^+), który później jest uwolniony i wypłukany w solance.

Wartości stężeń azotu amonowego na przestrzeni prowadzonych badań kształtowały się na podobnym poziomie. W I cyklu filtracyjnym jego zawartość wahała się w granicach od 0,022 do 0,469 mg/l, co pozwoliło na uzyskanie od 81,79 do 99,14% efektu oczyszczania. Najniższe stężenie zaobserwowano w 10 dobie badań. W drugim cyklu badawczym stężenie azotu amonowego w wodzie wynosiło od 0,298 do 0,464 mg/l. Po przepłukaniu złoża zaobserwowano niewielkie pogorszenie efektywności usuwania, która wynosiła od 80,94 do 92,83%. W obu cyklach badawczych przez cały okres filtracji uzyskano obniżenie stężenia tego parametru do wartości normatywnych. Równocześnie z wymianą jonów amonowych stwierdzono wymianę kationów wapnia (Ca^{2+}) i magnezu (Mg^{2+}), czyli nastąpiła obniżka twardości wody. Głównie w II cyklu filtracyjnym zaszła znaczna redukcja twardości poniżej dolnej granicy zakresu normatywnego (1,2–10 mval/l) dla wód do picia. Krystaliczny glinokrzemian spośród wszystkich badanych mas filtracyjnych był najbardziej skuteczny w usuwaniu twardości. Parametr ten kształtował się w granicach od 0,72 do 2,60 mval/l w I cyklu filtracyjnym przy efektywności od 23,53% do 76,32% oraz od 0,16 do 3,44 mval/l i efekcie usuwania od 23,31 do 96,67%. Najlepsze efekty uzyskano w środkowym okresie pracy złoża w obu cyklach tj. w 8 i 10 dobie I cyklu oraz w 2, 3, 4 dobie II cyklu. Kaleta [15, 16] w wielokrotnie powtarzanych badaniach nad analizowaną masą filtracyjną również zauważa sukces w obniżaniu stężenia azotu amonowego w oczyszczanej wodzie. Jednocześnie obniżenie stężenia żelaza, manganu, azotu amonowego i twardości w jej bada-

niach następowało tylko do pewnego czasu, potem te wartości wzrastały, co było wskaźnikiem potrzeby regeneracji złoża. W badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy o konieczności płukania filtra decydowały jedynie: żelazo i azot amonowy. Pozostałe wskaźniki utrzymywały się na poziomie dopuszczalnych norm do spożycia. Parametrami wykraczającymi poza dopuszczalne normy na przestrzeni prowadzonych badań były barwa, mętność i ChZT-Mn. W I cyklu badawczym barwa wody po filtracji zawierała się w granicach od 15 do 86 mg Pt/l, przy czym najwyższą zawartość odnotowano w drugiej dobie pracy złoża, a najniższą w czternastej dobie, natomiast w II cyklu parametr ten kształtował się przedziale od 10 do 30 mg Pt/l, gdzie najwyższa wartość wystąpiła w pierwszej dobie cyklu, a najniższa w drugiej i trzeciej. Przez pierwsze dwa dni pracy złoża nastąpił wzrost barwy wody. W I cyklu badawczym barwa była obniżana w różnym stopniu od 16,87% do 82,56%, natomiast po regeneracji efektywność usuwania poprawiła się i zawierała w przedziale 62,03%–83,34%. Wartości dopuszczalne do spożycia poniżej 15 mg/l uzyskano w 14 dobie pracy złoża w I cyklu filtracyjnym oraz w 2 i 3 dobie pracy złoża w II cyklu. Drugi cykl badawczy pozwolił na osiągnięcie lepszych wyników również z uwagi na mętność wody. W I cyklu filtracyjnym mętność wody kształtowała się w granicach od 1 do 6 NTU, a w II cyklu utrzymywała się na poziomie od 0 do 7 NTU. Zaobserwowano podwyższenie mętności pod koniec I cyklu badawczym, co było związane potrzebą regeneracji. Efekt obniżenia ChZT-Mn był niewielki w czasie prowadzonych eksperymentów i kształtował się na poziomie 0%–28,43%. W I cyklu badawczym jego stężenie zawierało się w granicach 7,3–10,2 mg O₂/l, a w II cyklu utrzymywała się na poziomie od 8,8 do 10,0 mg O₂/l. Po 4 dniach filtracji ChZT-Mn było na poziomie wody surowej. Po przepłukaniu złoża zaobserwowano pogorszenie efektywności oczyszczania. W II cyklu badawczym efekt obniżenia ChZT-Mn wynosił od 0,99–8,33%. Podczas filtracji wody na złożu Crystal-Right nie uzyskano obniżenia wskaźnika do wartości dopuszczalnych.

Kolejnym badanym złożem był zeolit naturalny. W literaturze [9] można znaleźć doniesienia o skuteczności usuwania form amonowych z wody na filtrach zeolitowych oraz organicznych. Inni badacze [1] przekonują, iż zeolity są skuteczne w procesach odżelaziania i odmanganiania, a nawet mogą być stosowane w konstrukcji naturalnych barier za-

trzymujących migrujące w środowisku metale ciężkie [13]. W badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy (tabela 3) stężenie żelaza w wodzie po filtracji na zeolicie naturalnym w I cyklu filtracyjnym zawierało się w przedziale 0,053 do 0,490 mg/l, a efektywność usuwania wahała się od 49,22% do 96,15%. Najniższa zawartość wystąpiła w czwartej dobie pracy złoża, zaś najwyższa w czternastej dobie I cyklu filtracyjnego. Po przepłukaniu złoża z zatrzymanych na nim zanieczyszczeń efektywność usuwania żelaza znacznie wzrosła z 49,22% do 90,78%. W II cyklu badawczym stężenie żelaza w filtracie wynosiło od 0,068 do 0,156 mg/l. Najniższa zawartość wystąpiła w piątej dobie filtracji, natomiast najwyższa w drugiej dobie. Badana woda spełniała dopuszczalne normy przez 10 dni pracy filtru. Po tym czasie zawartość żelaza wzrosła powyżej wartości dopuszczalnych. W II cyklu badawczym poziom stężenia żelaza utrzymywał się poniżej normatywnych wartości przez cały okres filtracyjny. Mangan był równie skutecznie eliminowany na zeolicie. Jego stężenie w I cyklu badawczym rosło od 0,001 do 0,156 mg/l przy obliczonym efekcie oczyszczania od 71,43% do 99,82%. Zawartość manganu w tej serii badań nie przekroczyła wartości wskazanych w Rozporządzeniu Ministra. W II cyklu badawczym, po regeneracji filtra notowane stężenia manganu były wyższe niż w poprzednim etapie, tj. od 0,137 do 0,211 mg/l. Jednak utrzymywały się poniżej dopuszczalnych wartości aż do 5 doby. Potem nastąpił spadek efektu oczyszczania z 74,63% do 60,11%. Regenerację tego złoża prowadzono jedynie wodą zarówno w przeciwnym jak i współprądowo. Podwyższenie stężenia manganu powyżej wartości normatywnych w pierwszej serii stanowiło o prowadzeniu płukania. Analizę przydatności naturalnego i modyfikowanego zeolitu do usuwania żelaza i manganu przeprowadziły też Anielak i Arendacz [1]. W wyniku ich analiz lepsze rezultaty w usuwaniu żelaza wykazał naturalny zeolit. Zauważyły, iż zeolit jest skutecznym materiałem do usuwania żelaza i manganu, zwłaszcza, gdy oba pierwiastki występują w wodzie. Jednak wraz ze wzrostem początkowego stężenia żelaza w roztworze efektywność jego usuwania malała od 92% do 68,6%. W niniejszych badaniach również zaobserwowano taką tendencję spadku efektu usuwania. Dodatkowo zeolit naturalny nie powodował wzrostu pH roztworu. Co jednak wystąpiło w trakcie badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy.

Tabela 3. Stężenie zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej na naturalnym zeolicie w kolejnych cyklach filtracyjnych

Table 3. Contaminants concentration in the raw water and water filtrated with the natural zeolite bed during both series

Czas pracy zioła [doby]	żelazo [mg Fe/l]		mangan [mg Mn/l]		pH		barwa [mg Pt/l]		mętność [NTU]		twardość ogólna [mval/l]		azot amonowy [mg NH ₄ /l]		utlenialność [mg O ₂ /l]	
	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji
2	1,14	0,124	0,503	0,009	5,86	6,55	78	78	3	4	3,7	4,1	2,43	0,93	10	7,8
4	1,378	0,053	0,52	0,001	5,2	5,5	84	25	3	1	3,4	4	2,575	0,858	10,2	10,1
6	0,973	0,153	0,512	0,008	5,77	6,17	83	86	6	3	3,6	3,62	2,04	0,347	9,4	9,5
8	1	0,163	0,52	0,013	5,6	6,13	76	46	2	3	2,64	2,88	2,026	0,325	10,1	9,1
10	1,012	0,172	0,501	0,013	4,25	4,85	76	92	6	9	3,04	3,28	2,552	0,392	10,3	8,5
12	0,968	0,292	0,546	0,114	4,45	4,8	79	41	2	3	3,52	3,6	2,448	0,5	9,6	9,4
14	0,965	0,49	0,546	0,156	4,47	4,87	86	27	1	3	3,52	3,76	2,72	0,777	10,2	7,5
1	1,085	0,1	0,54	0,137	5,67	5,57	79	31	9	2	4,48	4,8	2,156	1,015	10,1	10
2	1,021	0,156	0,55	0,149	6,49	6,06	79	15	1	0	4,8	4,88	2,9	0,267	9,6	9,4
3	1,039	0,116	0,568	0,155	6,72	6,53	71	10	5	0	4,64	4,48	2,393	0,835	9,9	9,2
4	1,13	0,078	0,525	0,157	6,35	6,77	77	30	6	7	4,4	4,08	2,9	0,747	9,5	9
5	1,117	0,068	0,529	0,211	6,32	6,7	72	17	6	2	4,24	4,24	3,1	0,774	10,4	9,5

Po procesie filtracji wody wartość pH w I cyklu badawczym zawiera się w granicach od 4,80 do 6,55, natomiast w II cyklu w przedziale od 5,57 do 6,77. Przez cały I cykl filtracyjny następowało podwyższenie wartości pH. Największy wzrost zaobserwowano w 2 dobie filtracji. Wartości pH kształtowały się na poziomie odczynu lekko kwaśnego do ósmej doby filtracji. Po tym czasie wartości pH były jeszcze niższe. W II cyklu filtracyjnym obniżenie pH wody obserwowano przez 3 doby pracy złoża. Booker i jego zespół [3] podkreślają, że naturalne zeolity są najlepszymi materiałami do zatrzymywania form amonowych zarówno w wodzie jak i ściekach. Podczas realizacji niniejszej pracy eksperymentalnej nie potwierdzono wysokiej skuteczności usuwania azotu amonowego. Jego zawartość po filtracji na badanym zeolicie naturalnym kształtowała się w granicach od 0,325 do 0,930 mg/l w I cyklu filtracyjnym, co stanowiło efekt oczyszczania na poziomie 61,73%–84,64%, gdzie najlepszy wynik uzyskano w 10 dobie pracy złoża. Po przepłukaniu złoża nastąpiło pogorszenie usuwania azotu amonowego w pierwszej dobie filtracji, jednak w kolejnej dobie nastąpił chwilowy wzrost efektywności do 90,79%. Otrzymano jego stężenia w filtracie od 0,267 do 1,015 mg/l. W przeprowadzonych badaniach obniżenie stężenia do wartości normalnych uzyskano w okresie od 6 do 12 doby pracy złoża w I cyklu oraz tylko raz w 2 dobie cyklu II. Złoże zeolitowe charakteryzowało się niską zdolnością usuwania barwy, mętności, zanieczyszczeń organicznych i twardości ogólnej. W I cyklu badawczym ChZT-Mn wody kształtowało się w granicach 7,5–10,1 mg O₂/l, a w II cyklu utrzymywało na poziomie od 9,0 do 10,0 mg O₂/l. Efekt jego obniżenia w I cyklu filtracyjnym był niewielki i kształtował się na poziomie 0,98%–26,47%. Po przepłukaniu złoża zaobserwowano nawet pogorszenie efektywności usuwania, która wynosiła od 0,99%. Wraz z długością pracy złoża efektywność stopniowo wzrastała, ale do niewielkich wartości ok. 8,56%. Barwa przefiltrowanej wody zawierała się w granicach od 10 do 92 mg Pt/l w obu cyklach badawczych, przy czym najwyższą zawartość odnotowano w 10 dobie pracy złoża, a najniższą w 4 dobie. Barwa była obniżana w większym stopniu w II cyklu badawczym. Po przepłukaniu złoża zaobserwowano poprawę jej usuwania z wody. Mętność wody kształtowała się w granicach od 0 do 9 NTU. Jedynie w 4 i 6 dobie pracy złoża uzyskano obniżenie mętności w pozostałym okresie cyklu parametr ten po filtracji na złożu był wyższy niż przed procesem. W trakcie prowadzenia prac

badawczych zaobserwowano podwyższenie twardości ogólnej wody przez cały I cykl badawczy. W II cyklu po drugiej dobie pracy złoża nastąpiło obniżenie wskaźnika jednak w niewielkim stopniu 3,45–7,27%. Parametr ten kształtował się w granicach od 2,88 do 4,10 mval/l w I cyklu filtracyjnym oraz od 4,08 do 4,88 mval/l w II cyklu.

Ostatnim badanym złożem był amorficzny piasek kwarcowy aktywowany MnO_2 o nazwie handlowej Birm. Wyniki uzyskane podczas badań realizowanych na tym złożu zamieszczono w tabeli 4. W pierwszym cyklu filtracyjnym w ciągu pierwszych 6 dni eksperymentu stężenia żelaza ogólnego w wodzie przefiltrowanej przekraczały dopuszczalny poziom wskazany w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia. Najwyższą wartość tj. 0,6 mg/l zauważono zaraz na początku prowadzenia badań przy efektywności oczyszczania 47,37%. W kolejnych dniach badań stężenia żelaza w filtracie stopniowo obniżały się. Najniższa wartość tj. 0,142 mg/l uzyskano w 10 dobie filtracji, co pozwoliło na otrzymanie 85,97% efektu oczyszczania. Wysoki efekt usuwania od 88,15% do 85,12% kształtował się przez cały II cykl badawczy, kiedy to stężenie żelaza w przefiltrowanej wodzie występowało w granicach od 0,122 do 0,156 mg/l. Złoże Birm jest stosunkowo nowym produktem, stąd niewielka ilość publikacji na jego temat. Kaleta z zespołem [17] określali przydatność masy Birm do jednoczesnego usuwania żelaza i manganu, przy parametrach wody surowej 7,0 pH, zawartości żelaza 5,0 mg/l oraz manganu 0,5 mg/l. Uzyskali dobre wyniki usunięcia żelaza, które oscylowały w granicach wartości śladowych w wodzie przefiltrowanej, natomiast zawartość związków manganu po filtracji nie była zadowalająca. Tylko w pierwszych godzinach filtracji efekt usunięcia manganu pozwalał na usunięcie tego metalu do wartości 0,05 mg/l. W związku z czym wysnuli wniosek, iż masa ta jest skuteczna do usuwania związków żelaza, natomiast nieskuteczność usuwania manganu mógł spowodować zbyt niski odczyn wody, oraz dużą ilość związków żelaza, blokujących aktywną powłokę ziaren złoża. W badaniach prowadzonych w ramach niniejszej pracy zastosowano niższe stężenie wyjściowe żelaza na poziomie wahającym się w granicach 1,0 mg/l, podobne zaś manganu – w granicach 0,5 mg/l. Powszechnie jest wiadomym [10], że strącenie związków żelaza zachodzi stosunkowo łatwo na urządzeniach do oczyszczania wody. Stwierdzenie to jest tym bardziej aktualne, gdy na filtry wprowadzana woda o wysokich jego stężeniach.

Tabela 4. Stężenie zanieczyszczeń w wodzie surowej i oczyszczonej na złożu Birm w kolejnych cyklach filtracyjnych

Table 4. Contaminants concentration in the raw water and water filtrated with the Birm bed during both series

Czas pracy złoża [doby]	żelazo [mg Fe/l]		mangan [mg Mn/l]		pH		barwa [mg Pt/l]		mętność [NTU]		twardość ogólna [mval/l]		azot amonowy [mg NH ₄ /l]		utlenialność [mg O ₂ /l]	
	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji	Woda surowa	po filtracji
2	1,14	0,600	0,503	0,027	5,86	9,69	78	32	3	8	3,7	1,64	2,43	0,91	10	7,0
4	1,378	0,442	0,52	0,008	5,2	8,22	84	12	3	5	3,4	2,12	2,575	1,01	10,2	6,4
6	0,973	0,211	0,512	0,009	5,77	8,15	83	18	6	2	3,6	1,55	2,04	0,89	9,4	7,1
8	1	0,154	0,52	0,008	5,6	7,96	76	22	2	1	2,64	1,89	2,026	0,78	10,1	5,2
10	1,012	0,142	0,501	0,007	4,25	7,25	76	9	6	1	3,04	1,65	2,552	0,92	10,3	6,1
12	0,968	0,152	0,546	0,007	4,45	7,56	79	8	2	1	3,52	1,47	2,448	0,99	9,6	5,5
14	0,965	0,174	0,546	0,009	4,47	7,67	86	9	1	1	3,52	1,77	2,72	0,95	10,2	4,8
1	1,085	0,156	0,54	0,004	5,67	7,85	79	7	9	1	4,48	1,25	2,156	0,85	10,1	3,2
2	1,021	0,122	0,55	0,002	6,49	7,59	79	5	1	2	4,8	1,32	2,9	0,89	9,6	4,3
3	1,039	0,141	0,568	0,004	6,72	7,89	71	5	5	1	4,64	1,54	2,393	0,97	9,9	4,5
4	1,13	0,134	0,525	0,004	6,35	7,95	77	5	6	1	4,4	1,62	2,9	0,99	9,5	5,7
5	1,117	0,155	0,529	0,009	6,32	7,94	72	5	6	2	4,24	1,51	3,1	1,12	10,4	4,6

Technolodzy dowodzą trudności w praktycznym stosowaniu różnych filtrów, które uległy zażelazieniu [14]. Osady żelazowe, które charakteryzują się mułowatą konsystencją i bardzo drobnym uziarnieniem, szybko zajmują przestrzenie pomiędzy ziarnami złóż oraz wewnątrz ich porów, co faktycznie może przyczyną dezaktywacji złóż o charakterze katalitycznym lub utleniającym. Jednak zjawisko to nie występowało w czasie prowadzonych prac badawczych w ramach niniejszej pracy. Na przestrzeni prowadzonych prac badawczych na powierzchni filtra osadzał się niewiele osadu i nie blokował on kontaktu złoża, a w szczególności jego powłoki z MnO_2 , z oczyszczaną wodą. Świadczy o tym wysoki stopień usunięcia manganu. Co więcej, przefiltrowana woda charakteryzowała się podwyższonym odczynem w stosunku do wody surowej. W I cyklu badań w drugiej dobie eksperymentu odczyn filtratu wzrósł do 9,69. Wraz z upływem czasu obniżał się jednak i pod koniec tej serii osiągnął wartość 7,67. W czasie całej drugiej serii badań utrzymywał się już na tym poziomie, tj. w granicach 7,95–7,59. Wskazany zakres pH należy do grupy lekko zasadowych. Przy wprowadzeniu dodatkowego napowietrzania [29] pH może wzrosnąć nawet do ok. 9,0 co wspomaga dodatkowo usuwanie związków manganu.

Poddane eksperymentom złoża Birm charakteryzowało się wysoką porowatością przy niskim ciężarze nasypowym. Cecha ta znalazła odbicie w skutecznym usuwaniu barwy, mętności i zanieczyszczeń organicznych z wód. Najwyższą barwę przefiltrowanej wody tj. 32 mg Pt/l zauważono na początku I cyklu badawczego. Stanowiło to 58,97% efektu oczyszczania. W kolejnych dniach następował jej spadek aż do osiągnięcia 8 mg Pt/l w 12 dobie prac badawczych i uzyskania 89,53% jej usunięcia. W II cyklu badawczym barwa przefiltrowanej wody ustabilizowała się w granicach 5–7 mg Pt/l, przy czym tendencja spadkowa, podobnie jak w poprzednim etapie badań, korelowała z wydłużaniem czasu badań. W tej serii badań uzyskano efekt usunięcia barwy w granicach 91,14–93,67%. Cały II cykl i ostatnie 4 dni I cyklu woda spełniała zatem wymagania normowe Ministra Zdrowia. Równie wysoki efekt oczyszczania zauważono dla mętności. Podobnie jak przy barwie, początek eksperymentu wiązał się z podwyższonymi jej wartościami tj. 5–8 NTU. Można zauważyć, iż przez pierwsze 4 doby w wodzie przefiltrowanej otrzymano wyższe wartości niż dla wody surowej. Prawdopodobnie było to efektem wymywania pyłów poprodukcyjnych. Jednak od 8 doby do końca I cyklu

uzyskano wartości mętności na poziomie 1 NTU, co przeliczono na efekt oczyszczania w granicach 83,33%. Podobne wyniki uzyskano w II cyklu filtracyjnym. Wartości mętności utrzymywały się na poziomie 1 NTU, tylko w 2 i 5 dobie mętność osiągnęła 2 NTU. Analogiczną zależność zauważono dla ChZT-Mn. Jego wartość kształtowała się w granicach 7,0 mg O₂/l na początku I cyklu do 4,8 mg O₂/l na jego końcu oraz od 5,7 do 3,2 mg O₂/l w II cyklu filtracyjnym. Stanowiło to efekt oczyszczania od 24,47 do 68,31%. W II serii badan wartość ChZT-Mn ustabilizowała się na poziomie około 5 mg O₂/l i nie stwierdzono wyższych jego stężeń ani na początku cyklu ani na jego końcu. Parametrami słabiej usuwanymi na złożu Birm były azot amonowy i twardość. W przefiltrowanej wodzie w obu cyklach badawczych twardość utrzymywała się na podobnym poziomie tj. w granicach 1,25–1,89 mvl/l, co dało 28,41–72,73%. Jedynie na początku I serii badan jej wartości były nieco podwyższone do 2,12 mval/l. Usuwanie azotu amonowego z wody na złożu Birm również nie wykazywało zależności od długości pracy filtra i ustabilizowało się na poziomie 0,78–1,12 mg/l na przestrzeni eksperymentu. Przekraczało to dopuszczalny poziom prawie dwukrotnie.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż żadne z analizowanych złóż filtracyjnych nie oczyszcza wody w takim stopniu, by wszystkie parametry zanieczyszczeń mieściły się na dopuszczonym Rozporządzeniem Ministra Zdrowia poziomie.

Najskuteczniejszą masą w usuwaniu związków żelaza z wody okazał się Greensand Plus, jednak związki manganu lepiej zatrzymywane były na złożach Cristal Right oraz Birm. Należy zauważyć, iż obie masy tj. GreensandPlus oraz Birm są polecane do odżelaziania i odmanganiania wody. Różnice w oczyszczaniu wody i ich eksploatacji związane są z ich strukturą. GreensandPlus charakteryzuje się drobnym uziarnieniem i szybciej ulega kolmatacji niż Birm, który zatrzymuje zanieczyszczenia zarówno między ziarnami jak i w porach. Dodatkowo najlepiej ze wszystkich analizowanych złóż usuwa z wody barwę, mętność i zanieczyszczenia organiczne charakteryzowane jako ChZT-Mn. Azot amonowy nie był skutecznie usuwany na żadnym z badanych złóż, chociaż producenci GreensandPlus przekonywali, iż złożo to może być również stosowane eliminacji form amonowych. Parametr ten z kolei obniżany był

na złożu Cristal Right, które ma właściwości kationitu. Wspomniany charakter złoża odbił się też na obniżeniu twardości wody.

Do badań zastosowano wodę surową modelową, tak zanieczyszczoną, by miała cechy wody infiltracyjnej, która jest najczęściej ujmowaną wodą podziemną. Podwyższona barwa, mętność i zanieczyszczenia organiczne są parametrami, które trudno obniżyć w procesach filtracji. Niejednokrotnie zaleca się, by chronić przed nimi złoża odżelaziające, odmanganiające i jonitowe. Przeprowadzone eksperymenty w ramach niniejszej pracy dowodzą, iż nie wszystkie złoża zdolne usuwać z wody żelazo i mangan są wrażliwe na podwyższone wartości tych parametrów.

Z opisanych eksperymentów wynika, iż filtracja jednostopniowa jest nieefektywna. Niemniej można otrzymać wymagane rozporządzeniem obniżenie zanieczyszczenia wody stosując filtrację wielostopniową. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić i połącznie filtracji na masie GreensandPlus i Cristal Right lub Birm i Cristal Right w jednym ciągu technologicznym może przynieść podwyższenie efektu oczyszczania. Dodatkowo wprowadzenie wstępnego filtra zeolitowego może zatrzymać częściowo barwę i mętność wody oraz osady żelaza (III), co jeszcze polepszy szacowany efekt.

Literatura

1. **Anielak A.M., Arendacz M.:** *Iron and manganese removal effects using zeolites.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 9, 9–18 (2007).
2. **Barloková D., Ilavský J.:** *Iron and manganese removal from small water resources.* Polish Journal of Environmental Studies. 19(6), 1117–1122 (2009).
3. **Booker N.A., Cooney E.L., Priestley A.J.:** *Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite.* Water science and technology. 9(34), 17–24 (1996).
4. **Burchard J.:** *Zagrożenie, ochrona i jakość wód podziemnych w Polsce w latach dziewięćdziesiątych XX w. Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce.* Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego. II, 167–181 (2002).
5. **Das B., Hazarika P., Kalita H., Goswami D.C., Das H.B., Dube S.N., Dutta R.K.:** *Removal of iron from groundwater by ash: A systematic study of traditional methods.* Journal of Hazardous Materials. 141, 834–841 (2006).
6. **Dębowski Z., Okoniewska E., Caban-Pabian B.:** *Badania nad usuwaniem żelaza i manganu z wody.* Inżynieria i Ochrona Środowiska. 2(2), 239–244 (1999).

7. Dyrektywa Rady Unii Europejskiej 98/83/EC Prawo Wodne.
8. **Ellis D., Bouchard C., Lantagneb G.:** *Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration.* Desalination. 130(3), 255–264 (2000).
9. **García-Mendieta A., Solache-Ríos M., Olguína M.T.:** *Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems.* Microporous and Mesoporous Materials. 1–3(118), 489–495 (2009).
10. **Grabińska-Loniewska B.:** *Biologiczne przemiany żelaza i manganu w środowisku oraz w urządzeniach wodociągowych i ciepłowniczych.* Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa 2000.
11. **Granops M.:** *Wysokosprawne metody usuwania żelaza i manganu z wody w stacjach wodociągowych na obszarach niezurbanizowanych.* Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, XIV(2), 153–160 (2005).
12. **Ignatowicz K.:** *A mass transfer model for the adsorption of pesticide on coconut shell based activated carbon.* International Journal of Heat and Mass Transfer. 54, 23–24 (2011).
13. **Jacobs P.H., Waite T.D.:** *The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite.* Chemosphere. 3(54), 313–324 (2004).
14. **Jeż-Walkowiak J.:** *Złoża filtracyjne w uzdatnianiu wody.* Wodociągi – Kanalizacja 11, 50–52 (2006).
15. **Kaleta J.:** *Oczyszczanie wód podziemnych z zastosowaniem modyfikowanego zeolitu naturalnego.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 4, 15–17 (2006).
16. **Kaleta J., Papciak D., Puskarewicz A.:** *Naturalne i modyfikowane minerały w uzdatnianiu wód podziemnych.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi. 25(1), 51–63 (2009).
17. **Kaleta J., Papciak D., Puskarewicz A.:** *Zastosowanie złóż chemicznie aktywnych do odżelaziania i odmanganiania wody.* Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska. 58[276](2), 113–125 (2011).
18. **Kowal A.L.:** *Zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych.* Gaz, woda i technika sanitarna. 9, 16–2 (2006).
19. **Lemley A.T., Schwartz J.J., Wagenet L.P.:** *Water treatment.* Cornell Cooperative Extension, College of Human Ecology 1999.
20. **Lomotowski J.:** *Podstawy teoretyczne wymywania związków żelaza z gruntu.* Ochrona środowiska. 4/1995, 9–12 (1995).
21. **Nowak R.:** *Wpływ wybranych składników uzdatnianej wody na skuteczność jej odmanganiania w obecności mas aktywnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 714–728 (2013).

22. **Papciak D., Kaleta J., Puszarkiewicz A.:** *Usuwanie azotu amonowego z wód podziemnych w procesie dwustopniowej biofiltracji na złożach chalcodonitowych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 1352–1366 (2013).
23. **Piekarski J., Piecuch T., Malatyńska G.:** *Filtracja z tworzeniem osadu ściśliwego na złożu bez kolmatacji.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi (Mineral Resource Management), 30, Zeszyt 3, 83–98 (2014).
24. **Piekarski J., Piecuch T., Malatyńska G.:** *The Equation Describing the Filtration Process with Compressible Sediment Accumulation on a Filter Mesh.* Archives of Environmental Protection, Issue 1, DOI: 10.2478/aep-2013-0009 (2013).
25. **Piekarski J., Piecuch T., Bartkiewicz B.:** *Praktyczne aspekty wydłużenia czasu pracy kolumny sorpcyjnej bez wspomagania oraz z wspomaganiem z poprzedzającym złożem filtracyjnym.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 2, 297–316 (2000).
26. **Piekutin J.:** *Usuwanie związków ropopochodnych z wody.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 15, 2468–2480 (2013).
27. **Piekutin J., Skoczko I.:** *Use of stripping tower and reverse osmosis in removal of petroleum hydrocarbons from water,* Des.Wat.Treat. 52, 19–21 (2014).
28. Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz. U. 2007 Nr 61 poz 417 znowelizowane w 2010 roku Dz. U. 2010 Nr 74 poz. 466.
29. **Skoczko I.:** *Project and implementation experience of boiler water treatment plant for ENERGO-TECH sp. z o.o.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1731–1742 (2011).
30. **Skoczko I., Kisło A.:** *Analysis of ecological activity of Podlasie province.* J. Ecol. Eng. 15(1), 1–6 (2014).
31. **Weber Ł., Jeż-Walkowiak J.:** *Rodzaje złóż filtracyjnych: Porównanie efektywności procesu filtracji.* Wodociągi – Kanalizacja. 11, 53–57 (2006).

Iron and Manganese Removal from Groundwater by Filtration on Selected Masses

Abstract

The main pollutants of groundwater are iron, manganese and hardness. Although they belong to the group of trace elements necessary for man, their presence in groundwater above a certain level eliminates it for use, mainly for aesthetic reasons. Water contaminated with these compounds has a lot of negative features i.e. discoloration and sludge, metallic taste, odor, turbidity, staining of laundry and sanitation. In addition, promotes the growth of microorganisms that make up the doughy, greasy deposits covering water pipes. According to Health Ministry Regulation about quality of water for human use and according to European Council Directive 98/83/EC iron concentration in water cannot exceed 0,2 mg Fe/l, and manganese 0,05 mg Mn/l. Requirements of the individual industries are even more severe. Often both the concentration of iron and manganese should be reduced up to 0.0 mg/l. It forces the need for effective methods of water treatment.

The purpose of the research within this study was to use the selected filter beds for removal of iron and manganese from the water. There were selected four filter masses for experiments that differ in composition and properties. Conducted studies have shown that the tested compounds are difficult to effective elimination from the water. Single processes are not sufficient, what orders to apply multi-step filtration or other processes.

Słowa kluczowe:

odżelazianie, odmanganianie, filtracja

Keywords:

filtration, removal of iron, removal of manganese