

МАНГАНЪТ В ПОДЗЕМНИТЕ ВОДИ: ПРОИЗХОД, ПРОБЛЕМИ И ОТСТРАНЯВАНЕ

инж. Стефка Пейчева-Захарян – държавен експерт в дирекция „Вик“, МРРБ
проф. д-р инж. Теню Пейчев – БВБ

MANGANESE IN GROUND WATER: ORIGIN, PROBLEMS AND REMOVAL

Eng. Stefka Peycheva-Zaharyan – state expert in MRDPW
Prof.Dr.Eng. Teniu Peitchev – BWA

Abstract: The paper considers some water supply problems related to manganese presence in drinking water as well as methods for its elimination.

The accent is put on three basic issues – the origin of manganese in ground water, the mechanism of manganese deposits formation, and manganese removal, where Bulgaria has 25 years of experience.

The basic technology named BIOMANGANESE is described in detail including its big advantages compared to other methods.

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Проблемът с мангана в подземните води на България възниква много сериозно през седемдесетте години на миналия век, във връзка с водоснабдяването на град Хасково от терасата на р.Марица, при с.Ябълково.

Първите хидрогеоложки проучвания в района през 1951/56г., проведени от ИПП „Водпроект“, показват, че водата е подходяща за питейно-битово водоснабдяване.

През 1967г. са изградени 20 бр. проучвателни сондажи, за които е установено, че в някои от тях манганът е над допустимата стандартна норма 0.1 mg/l. Независимо от това е направено хидрогеолошко заключение, че чрез интензивно водочерпене манганът ще изчезне. Въз основа на това през 1968г. започва изграждане на 30 бр. експлоатационни сондажи и проектиране на водоснабдителната система „Ябълково“ с оразмерителен капацитет 660 l/s. На 15 април 1978г. са въведени в частична експлоатация построените вече 10 бр. тръбни кладенци (ТК) с бункерни помпени станции (БПС), но без пречистване на водата. Скоро след това се констатира, че манганът се увеличава, а не намалява и се появява във всички кладенци. Започва спешно проектиране и изграждане на пречиствателна станция. През м.февруари 1982г. цялата водоснабдителна система ВС„Ябълково“, включително пречиствателната станция, е въведена в експлоатация.

В процеса на изграждането на пречиствателната станция (1980г.) ръководството на бившата стопанска дирекция СВ„Вик“ възлага на НИТИ „ЕКОАКВАТЕХ“ задача да даде спешно решение

на няколко въпроса, с голямо значение за системата, както следва:

- Произходът и динамиката на мангана в терасните води.
- Влиянието на мангана върху техническото състояние на водоснабдителната система и върху качеството на питейната вода.
- Ефективността на строящата се пречиствателна станция за отстраняване на мангана.
- Намиране на технико-икономическа и високо надеждна технология за елиминиране на мангана и съпътстващите го други замърсители, като амоняк, нитрити, сероводород и повишена окисляемост.

Задачата е започнала в началото на 1980г., а през м.март 1981г. са докладвани първите резултати (3). След това, на различни етапи тя продължава до 1990г. Ръководител на изследователския колектив през целия период е бил ст.н.с. д-р инж. Теню Пейчев, тогава ръководител на секция „Водоснабдяване и пречистване на питейни води“. Резултатите от изследванията са представени в съответните отчети и са докладвани на наши и международни конгреси и симпозиуми (1÷17). Същите са внедрени в действащите Норми за проектиране на водоснабдителни системи и са публикувани в Наръчник по водоснабдяване (1) и в книгата „Пречистване на води за питейно и промишлено водоснабдяване“ (2). Действащите пречиствателни станции „Ябълково“ на „Вик“ ЕООД, гр.Хасково и „Димитровград“ на „Вик“

ООД, гр.Димитровград функционират съгласно технологията "БИОМАНГАН", създадена по време на изследванията.

Всички лабораторни и пилотни изследвания са проведени с естествени качества на терасните води при с.Ябълково. До изграждането на ПСПВ „Ябълково“ пилотните инсталации са били монтирани в БПС №8, а след нейното въвеждане, в халето на помпената станция. Пилотната инсталация продължава да стои, монтирана на същото си място в ПСПВ „Ябълково“, въпреки че от 1989г. не функционира. В резултат на настъпилите нови социално-икономически и политически условия в България и закриването на научно-приложната дейност по ВиК и пречистването на водите, изследванията по биологичното обезмanganяване са напълно прекратени.

През целия изследователски период са проведени широкомащабни, теоретични и експериментални изследвания.

Целта на настоящата публикация е да даде научно-приложни познания за произхода на мангана в речни терасни води, влиянието му върху техническото състояние на водоснабдителните съоръжения и качеството на водата за пиене, върху методите за отстраняването му от водата.

2. ПРОИЗХОД НА МАНГАНА ВЪВ ВОДИТЕ И ОТРИЦАТЕЛНИ ПОСЛЕДИЦИ

В природните води манганът най-често се придружава с желязо, но в различни концентрации и форми. В настоящата статия обаче, акцентът пада върху мангана, тъй като се отстранява значително по-трудно от желязото и защото за условията в България е по-проблемен замърсител.

В подземните води манганът обикновено се съдържа като двувалентен манган (Mn^{2+}), който е много добре разтворим. Двувалентният манган бавно и трудно се окислява от разтворения във водата кислород. Три и четиривалентният манган хидролизират и се утаява, като утайка от манганови хидроокси $Mn(OH)_3$ $Mn(OH)_4$, чиято разтворимост във водата при $pH > 7$ е едва 0,01мг/л.

В повърхностните води (морета, океани, езера, язовири и блата) манганът е във форма на комплексни органични или колоидни съединения. Тези форми на мангана са резултат от минерализацията на дънните органични утайки при анаеробни условия.

В подземните води, манганът може да е резултат от извличането му от манганосъдържащи минерали в скални образувания, като:

СКАЛА	ФОРМУЛА И ЦВЯТ	% Mn
Пиролузит	MnO_2 - черен	60 – 63
Пзиломелан	$BaMnMn_8O_{16}(OH)_4$ – черен	45 – 60
Хосманит	Mn_3O_4 - кафяв	72
Родонит	$MnSiO_3$ – кафяв, червеникав	42
Родокразит	$MnCl_3$ – светло розов	47
Браунит	$3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ – черен	19,66

Значително количество манган може да постъпи следствие промиването (излужването) на почвата от дъждовните води. При минерализацията на листа, корени и плодове, съдържащи манган, той много лесно се освобождава от растителната маса и мигрира с дъждовните води.

В някои речни терасни води (например р.Марица), манганът е резултат от разтваряне на манганови конкреции, намиращи се във водоупора и водоноса.

Като микроелемент манганът има важно здравно и хигиенно значение. В човешкия организъм се съдържа в сърцето, черния дроб и надбъбречната жлеза. Има голямо значение за кръвообразуването, растежа и дейността на половите жлези. Повишеното съдържание на мангана във водите може да създаде много сериозни проблеми на водоснабдителните системи, включително до пълното компрометиране. Такива отрицателни последици са:

- Пълно или частично колматиране на водопроводите съоръжения.
- Образуване на манганови отложения по вътрешните стени на водопроводите и съоръженията.
- Влошаване качеството на някои хранителни продукти и напитки, като бира, сирена, масло, лед, захар, сокове, филмови ленти, платове и много други.

Натрупалите се във водата, проводите и съоръженията манганови утайки водят до следните много съществени отрицателни последици:

- Възпрепятстват ефективното обеззаразяване на водата.
- При пулсации на водния поток в тръбите (спиране на помпи, аварии и др.) голяма част от по-рохкавите утайки и отложения се отлепват, силно се влошава качеството на водата

и тя става непригодна и опасна за човешка употреба.

Поради тези причини, съдържанието на манган в питейните води е лимитирано с Наредба №9/2001г. на 0,05 мг/л, а не 0,1 мг/л както беше в стария стандарт.

Ето защо, ако манганът е в концентрация над 0,05 мг/л, водата трябва задължително да се обезмangani.

3. ПРОИЗХОД НА МАНГАНА В ТЕРАСНИТЕ ВОДИ НА Р.МАРИЦА

Още в началото на изследванията през 1980г. е констатирано, че:

- Водата на р.Марица не съдържа манган.
- Съществува пряка хидравлична връзка между терасните води и р.Марица.
- Дебитът на кладенците прогресивно намалява.
- По водопроводите и резервоарите е натрупан дебел слой от манганови отложения и утайки.
- Терасните води се характеризират със следните качествени показатели:
 - манган (Mn^{2+}) – $0.55 \div 7.5$ mg/l
 - амониак (NH_4^+) – $0 \div 0.50$ mg/l
 - нитрити (NO_2^-) – $0 \div 0.25$ mg/l
 - перманганатна окисляемост – $1.34 \div 4.56$ mg/ IO_2
 - мирис – периодично на сероводород
 - желязо (Fe^{2+}) – 0 до 0.10 mg/l
- Филтърната част на кладенците и смукателните цедки на помпите са колматирани с манганови отложения, които намаляват тяхната проводимост.

Въз основа на събраната първична информация и съставените специфични методики са проведени следните видове изследвания:

- Хидрогеоложки и литоложки проучвания за водоноса и водоупора на терасата.
- Специален „Биотест“ за доказване на механизма на образуване на мангановите отложения.
- Лабораторни и пилотни изследвания за намиране на оптимална технология за отстраняване на мангана.

- Микробиологически изследвания за наличие-то на манганоокисляващи бактерии. Тук е срещната много голяма трудност, тъй като никой в България до тогава не се е занимавал с това. Но благодарение усилията на ст.н.с. биол. Васил Семов, проблемът е решен успешно.

Експериментално е доказано, че водоупорът на терасата е изграден от сиво-виолетово оцветени плиоценски глини с черни манганови (пиролузит) конкреции с размери до няколко милиметра. Водоносът е съставен от заглинени пясъци със същите конкреции. Механизмът на разтварянето на пиролузитовите конкреции (Mn^{4+}) във водоноса е представен на фиг.1.

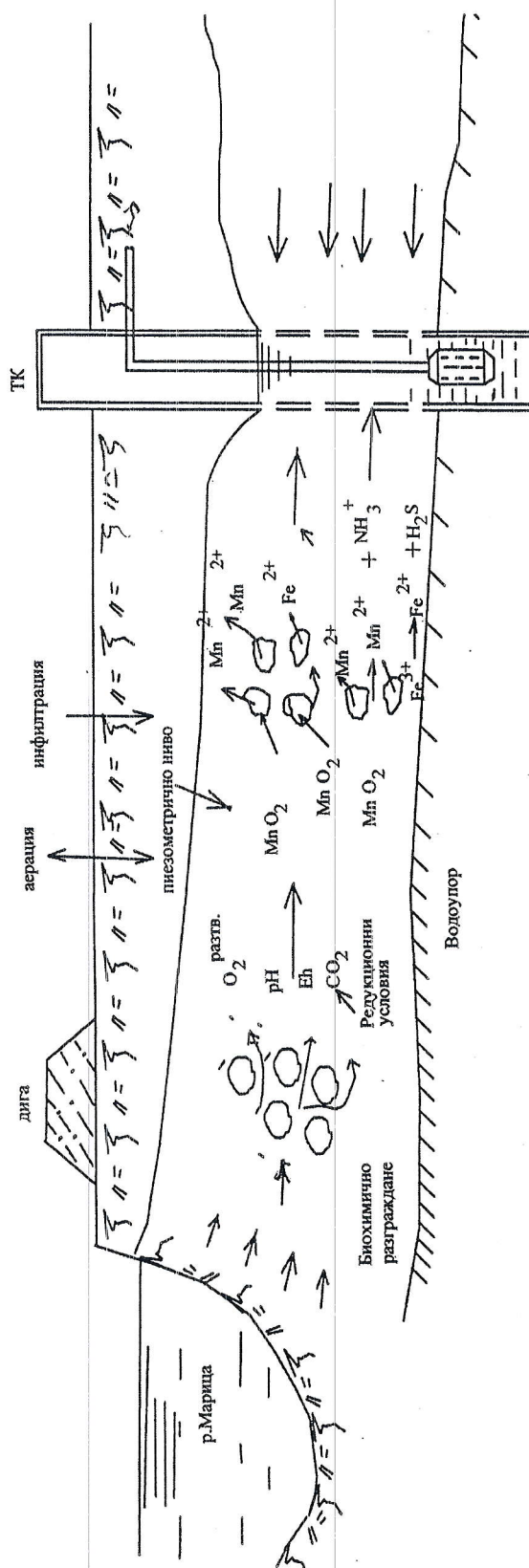
В резултат на биохимичното разграждане на органичните вещества във водоноса протичат следните основни процеси:

- Силно се намалява разтвореният кислород във водата, който достига по 0.5mg/l.
- Понижава се рН до $6.5 \div 7.2$.
- Понижава се редокс потенциалът Eh до $80 \div 120$ mV.
- Създават се редуционни условия за преминаване на Mn^{4+} в Mn^{2+} , който не променя цвета и вкуса на водата, но предизвиква много нежелани проблеми по пътя на водата до водопотребителите.

Установено е, че в терасните води има наличие на манганоокисляващи (манганови) бактерии Leptothrix и други неиндетифицирани видове, макар и само $1 \div 2$ col/ml. Тези бактерии участват в почвообразователните процеси и проникват във водоносните пластове при инфилтрирането на повърхностните води. Когато става въпрос за минерализация на блатна растителност, боровинки, къпини и други, със значително съдържание на манган, броят на достигащите до водоноса манганови бактерии е повече.

Ако във водата се внесе разтворен кислород, започва бързо размножаване на мангановите бактерии и бързо образуване на отложения.

Експерименталните изследвания са провеждани и в други тераси на р.Марица – гр.Чирпан, гр.Димитровград, гр.Симеоновград и с.Капитан Андреево; на р.Дунав при с.Айдемир, обл.Силистра, но те не са предмет на статията.



Фиг.1. Механизъм на извличане на Mn^{2+} и Fe^{2+} от водоноса

4. МЕХАНИЗЪМ НА ОБРАЗУВАНЕ НА МАНГАНОВИТЕ ОТЛОЖЕНИЯ

Изпомпваната терасна вода е бедна на кислород, но съдържа Mn^{2+} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , органични вещества, манганоокисляващи, нитрифициращи и много други бактерии. Ако в нея се внесе кислород, създават се условия за развитие на манганоокисляващи, нитрифициращи и други аеробни бактерии, защото са налице подходящи жизнени за тях условия, като:

- хранителна среда (Mn^{2+} , NH_4^+);
- биогенни условия – (N и P);
- подходяща температура ($8 \div 25^\circ C$);
- подходящи pH, Eh;
- разтворен кислород.

Разтвореният кислород се внася от горния слой на водоноса, който е в контакт с неговата въздушна (суха) част; при хидравлични падове; при съзнателно аериране на водата и т.н. Това води до бързо размножаване на аеробните бактерии и закрепването им на твърдите повърхности на стените на водопроводите и резервоарите. Мангановите бактерии окисляват Mn^{2+} до образуване на MnO_2 (пиролузит), който с измирането на бактериите и разграждането на тяхната органична част, се натрупва върху вътрешните стени на водопроводите, като черно манганово отложение. Трябва изрично да се подчертае, че ако водата съдържа двувалентно желязо Fe^{2+} , бактериите се насочват приоритетно към него, защото получават повече енергия. Двата процеса, химично и биологично окисляване на желязо и манган, са взаимно свързани, но желязото се окислява химически значително по-лесно и по-бързо. В зависимост от това, кой елемент преобладава и какво е съотношението между тях, се развиват типични железни или типични манганови бактерии. Някои от тях могат да окисляват желязо и манган, но при различни условия.

Основните видове желязоокисляващи бактерии са:

- Thiobacillus
- Sphaerotilus
- Leptothrix
- Siderocapsa
- Gallionella ferruginea

Почти всички железни бактерии са автотрофни и използват разтворените във водата CO_2 и бикарбонатния анион HCO_3^- , като източник на въглерод.

Най-често срещаните бактерии при биологичното окисляване на желязото са Gallionella Ferruginea и Leptothrix.

Първата бактерия е аеробна и автотрофна. Много добре се закрепва върху пясъчните зърна и образува дълги нишковидни структури. Втората е също аеробна, но под формата на изолирани клетки или вериги.

Основните видове манганоокисляващи бактерии са:

- Leptothrix
- Sphaerotilus discophorus
- Pseudomonas manganooxydans
- Metallogenium
- Hyphomicrobium vulgare
- Actinomicetes

Всички бактерии са аеробни и хетеротрофни, т.е. използват органичен въглерод.

Най-важните условия за развитието на бактериите са: съдържание на разтворен кислород, желязо, манган, азот, фосфати, калций и други, pH, както и наличието на инхибитори.

Редокспотенциалът Eh и pH са фактори с изключително голямо значение за бързото размножаване на железните и мангановите бактерии.

Счита се, че оптималната температура за развитие на бактериите е $25 \div 28^\circ C$.

Подходящите стойности на Eh и разтворения кислород са:

	Eh, mV	O ₂ , mg/l
Обезжелезяване	40 – 100	0.2 ÷ 2
Обезманганяване	100 – 200	0.2 ÷ 2
Нитрификация	300 - 500	8 ÷ 10

Мангановите бактерии могат да се развиват при $pH > 5.5$, но високите стойности са неблагоприятни за тях.

Съществуват две различни теории за механизма на бактериалното окисляване на желязото и мангана. Според едната, окислението се извършва на повърхността на бактериалната клетка, а според другата вътре в клетката. Но и в двата случая окислението е екзотермично и каталитично, благодарение на произвежданите от клетката водороден прекис и специфични ензими. Това усилва техния метаболизъм, благодарение на получаваната свободна енергия.

Когато желязото и мангана са представени като двувалентни окиси, окисляването протича съгласно реакциите:

- $2FeO + \frac{1}{2} O_2 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 1057 \text{ джаула};$
- $2MnO + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnO(OH)_2 + 167 \text{ джаула}.$

Вижда се, че при окисляването на желязото се получава шест пъти по-голяма свободна енергия, отколкото при мангана. Ето защо биологичното окисляване на желязото е много по-лесно и бактериите го предпочитат, пред това на мангана. Но когато липсва желязо, те се адаптират към мангана. Ако водата съдържа едновременно желязо и манган, бактериите окисляват първо желязото, а след това мангана. Голяма роля в процеса играят бързата адсорбция на Fe^{2+} и Mn^{2+} върху бактериалната клетка и каталитично действие на MnO_2 върху окисляването на желязото и мангана. Измрелите железни бактерии стават източник за органичен въглерод на мангановите бактерии.

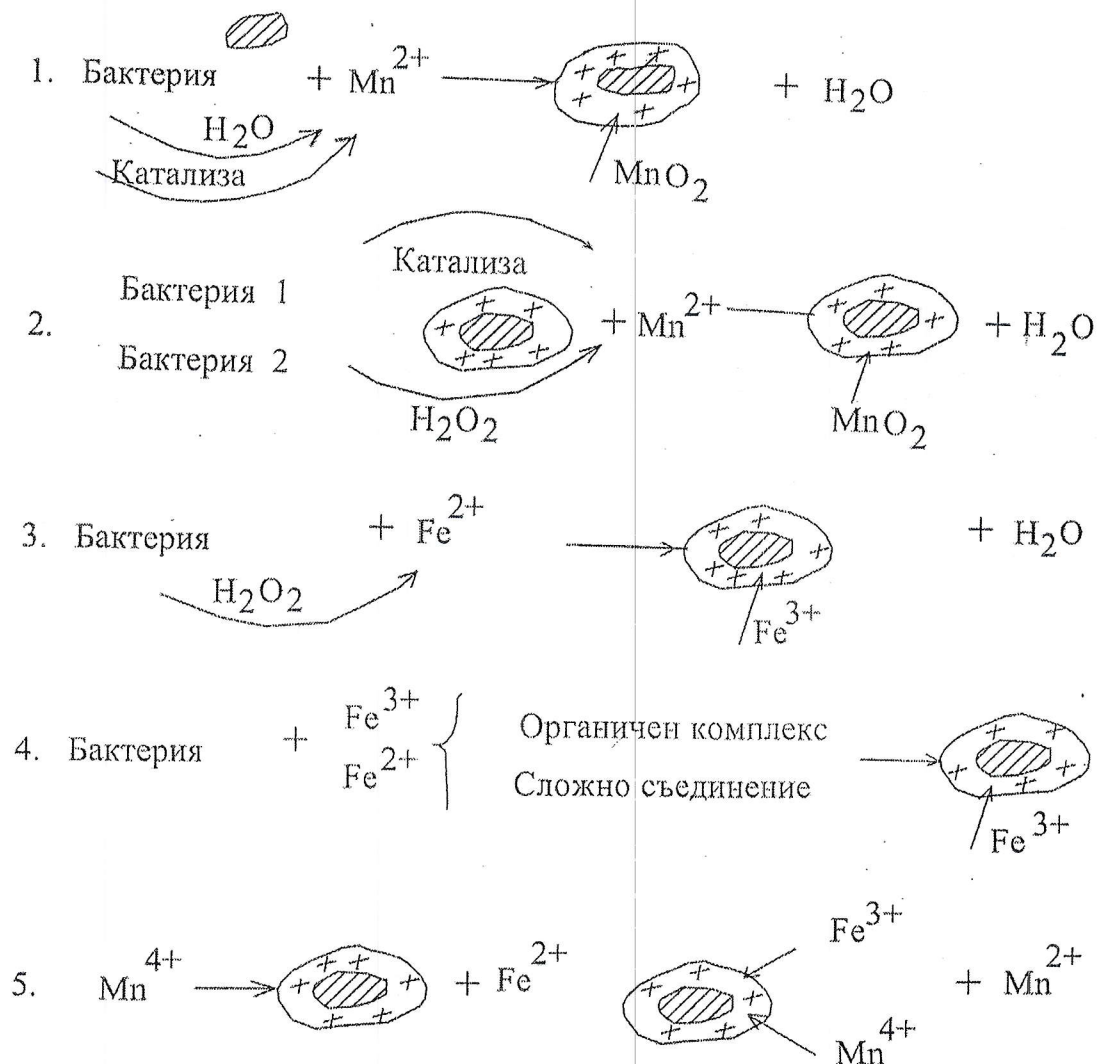
Крайният продукт от биологичното обезманганяване е манганов двуокис, който е сорбент и катализатор за Mn^{2+} . Двата процеса сорбция и катализа се редуват непрекъснато. Ето защо биоло-

гичното елиминирание на мангана е автосорбционен и автокаталитичен процес.

Клетъчната обвивка на железните и мангановите бактерии са съставени от полизахариди, чието рН е сравнително високо, а това благоприятства каталитичното окисляване на мангана.

Механизмът на каталитичното окисляване на Fe^{2+} и Mn^{2+} от микроорганизмите, представен на фиг. 2, протича в следната последователност:

- Бърза сорбция на железните и манганови йони върху външната обвивка на бактериалните клетки.
- Бактериално окисляване на адсорбираните метали.
- Каталитично окисляване на Fe^{2+} и Mn^{2+} в присъствието на MnO_2 (случай 5).



Фиг.2. Механизъм на бактериалното авто-сорбционно-каталитично окисляване на желязо и манган

От казаното е видно, че окисляването на желязо-то и мангана и превръщането им в твърди частици е резултат от два процеса – бактериално окисляване и чисто химическо окисляване.

Многобройните чужди и наши изследвания напълно потвърждават казаното по-горе, защото въпреки ниското $pH \sim 7$ и ниския редокс потенциал E_h на терасните води, се образуват манганови отложения във водопроводите.

С цел да се докаже биологичния характер на образуването на манганови отложения е проведен специален "Биотест". За целта във входната събирателна шахта на пречиствателната станция "Ябълково" са били потопени пластинки от 25 вида материали (злато, сребро, мед, полистирол, PVC, стъкло, азбестоцимент, дърво, гума, чугун, керамика, стомана и др.). Констатирано е, че още в първите 2-3 дни, върху ръбовете на белите материали се появяват черни точки, които след 2-3 месеца покриват цялата им повърхност. Единствено върху златото, среброто и медта не са се образували отложения, тъй като те имат бактерицидни свойства. Образуването на отложенията започва от ръбовете на материала, защото там има неуравновесени адсорбционни сили. Следователно първият етап на елиминирането на Mn^{2+} е сорбцията.

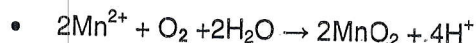
5. ОТСТРАНЯВАНЕ НА МАНГАНА ОТ ВОДАТА

Елиминирането на мангана от водата е възможно да се извърши по различни методи – физически, химически, микробиологически или комбинация между тях. Във всички случаи обаче, се търси оптималната технологична схема.

Тъй като статията се отнася за биологично обезманганяване на водата, само информативно ще засегнем останалите методи:

- Физическо обезманганяване – йонообмен; мембранни технологии.
- Биологично обезманганяване
- Физико-химическо обезманганяване
- Смисълът на този метод е разтвореният двувалентен манган да се превърне в неразтворимо манганово съединение, което след това да се утаи и задържи във филтрите. За тази цел Mn^{2+} трябва да се окисли до Mn^{4+} . Елиминирането на мангана протича в три последователни етапа:
 - Окисление $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$;
 - Утаяване или флотация;
 - Филтрация.

Окисляването на Mn^{2+} става със силни окислителни (озон, хлор, хлорен двуокис или калиев перманганат) по следните химически реакции:



Тази реакция е много бавна. Изисква се високо $pH > 9,5$

- $Mn^{2+} + O_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 + O_2 + 2H^+$
- $Mn^{2+} + Cl_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+$
- $Mn^{2+} + 2ClO_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2O_2 + 2Cl^- + 4H^+$
- $3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+$

Според Стам и Лий (11) окисляването на мангана от кислорода зависи от стабилността на съединенията, pH , температурата, редокspotенциала E_h и наличието на образувани вече четиривалентни манганови съединения. Тази реакция може да се представи чрез следното диференциално уравнение:

$$d(Mn^{2+})/dt = K_0(Mn^{2+}) + K(Mn^{2+}) \cdot (MnO_2)$$

$$K = K' \cdot PO_2(OH^-)^2$$

където: K_0 , K и K' са коефициенти зависещи от концентрациите на Mn^{2+} , MnO_2 , O_2 и OH^- .

Формулата показва, че реакцията протича по-бързо, ако вече има образувани манганов двуокис, играещ ролята на катализатор. Този процес е автокаталитичен, защото крайният продукт от реакцията ускорява нейното протичане. Окислението с Cl_2 се препоръчва при $pH \geq 9,5$. При наличие на каталитична филтрационна среда, хлорирането може да бъде ефективно при $pH \geq 8$

6. БИОЛОГИЧНО ОБЕЗМАНГАНЯВАНЕ

Първите проучвания върху бактериите, окисляващи желязо и манган са проведени още през 1833г. от Кютцинген. Условията за развитието на тези бактерии, освен от съдържанието на желязо и манган, зависят от pH , редокspotенциала E_h , кислород, органични и неорганични вещества (азот, фосфор, калций и други), както и от наличието на инхибитори.

Всичко казано в т.2 за образуването на мангановите отложения във водопроводите, важи и при обезманганяването, протичащо в бързите филтри. Механизмът за биологичното окисляване е еднакъв с този за образуване на мангановите отложения. Условията за протичане на процеса е различен поради наличието на голяма твърда контактна повърхност във филтрите.

През периода 1972÷1988г., в бившия Научно-изследователски институт по ВК (3 ÷ 17), бяха проведени много задълбочени лабораторни и пилотни експерименти за намиране на оптимална технология за пречистване на водата, т.е. с минимални капитални и експлоатационни разходи да се постигне вода, която да отговаря на здравно-хигиенните изисквания. Експериментирани са филтрации с предварително подаване на химически реагенти (хлор, калиев перманганат или озон), както и безреагентно филтриране. Установено е, че микробиологичното обезмanganяване е най-оптималния метод. Поради тази причина, методът е доразвит с повторно използване на отпадъчните промивни води, които също са били обект на експериментирание. В резултат на изследванията е създадена технологията "БИОМАНГАН" (фиг.3) призната за изобретение. Установено е, че и при скорости до 25-30 m/h може да се постигне пълно обезмanganяване.

Технологията "БИОМАНГАН" е 100% биологична технология. Това име е използвано, за да се подчертае, че тя включва следните основни процеси по пътя на водата:

- Предварителна аерация.
- Безреагентна филтрация през "черен", т.е. омanganен пясък.
- Промиване на филтъра с пречистена, но не хлорирана вода.
- Рециркулация (връщане) на утаената отпадъчна промивна вода (ТОВ) за повторно филтриране.
- Пълен затворен технологичен цикъл, без изпускане на отпадъчни води във водоприемниците.

Поради изтъкнатите по-горе специфични характеристики, технологията БИОМАНГАН (10) е биологична и екологически чиста.

До този момент това е най-евтината, най-лесната за поддържане и управление обезмanganителна станция, защото:

- Не се прилагат никакви реагенти.
- Не е необходимо обзавеждане и функциониране на технологична лаборатория със съответен персонал.
- Задържателният капацитет на филтрите БИОМАНГАН е 5 ÷ 10 пъти по-голям в сравнение с филтрите, работещи с химическо окисление на мангана.
- Технологията е екологически чиста.
- Пречиствателната станция може да бъде напълно автоматизирана, без необходимост от

постоянен експлоатационен персонал, което осигурява високо устойчив пречиствателен ефект.

Основните процеси в технологията БИОМАНГАН са:

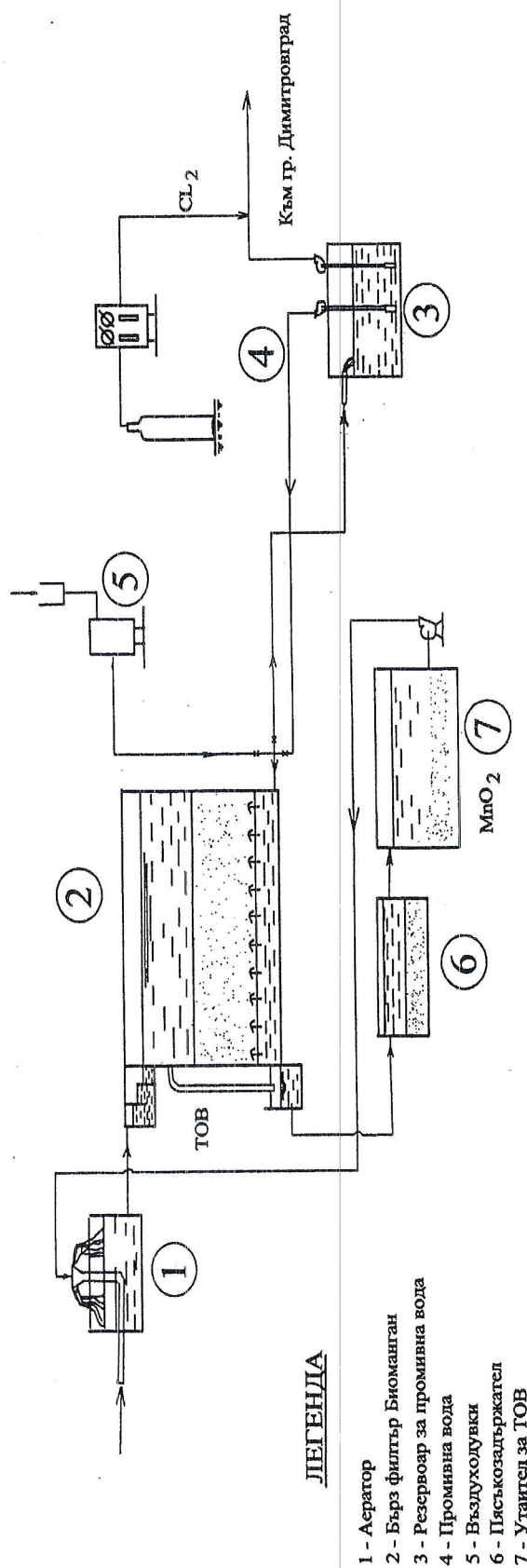
- Аерация.
- Филтрация през пясъчна среда със сорбционно-каталитични свойства.
- Рециркулация на утаената технологична промивна вода за повторно филтриране.

Аерацията на суровата вода е задължителна. Тя има за цел да внесе във водата достатъчно количество разтворен кислород, необходим за активно протичане на процесите във филтъра.

Филтрацията е следващия процес с цел задържане на всички замърсители, намиращи се във водата. В тялото на бързия филтър, наречен "БИОМАНГАН", протичат сложни физически, химически и биохимични процеси, в зависимост от съдържащите се в суровата вода замърсители, като манган, желязо, амоняк, сулфиди, органични вещества и т.н.

Процесите по елиминирането на мангана в пясъчния слой са подобни на процеса образуване на мангановите отложения, описан вече в т.2. Но тук образуването на мангановата утайка става в условия на филтрация през пясъчен слой, със силно развита контактна зърнеста среда. Манганът се задържа по цялата височина на филтърния слой, но поради силната адсорбция на черния пясък, това се извършва още в горните слоеве. Проникването му в по-долните слоеве става в резултат на баланса между задържания двувалентен манган, свободната контактна сорбционна повърхност и биологичното му окисляване до MnO_2 . Тази повърхност е значително по-голяма, когато вече има образувана бактериална биомаса. С постепенното натрупване на биомаса и MnO_2 , се увеличават хидравличните съпротивления във филтъра. В зависимост от съдържанието на манган в суровата вода, зърнометричния състав на пясъка и скоростта на филтрация, филтроциклът може да бъде с продължителност до 1 седмица и дори повече. Не се препоръчва обаче, този срок да надвишава 1 седмица, поради опасността от слепване на пясъчните зърна и образуване на "калови топчета".

Ако суровата вода съдържа желязо и амоняк, в най-горния слой се задържа желязото, а пясъкът получава ръждиво оцветяване. Причината за това е, че желязото се окислява много по-лесно химически. При по-големи концентрации на желязо, отстраняването му се извършва в отделен филтър.



Фиг.3. Биологично обезманганяване на подземни води по метода "БИОМАНГАН"

Протичат също и нитрификационни процеси, които обаче се нуждаят от значително по-голямо съдържание на разтворен кислород.

Изследванията върху технологичната отпадъчна вода (ТОВ) от промиването на филтрите показват, че:

- Водата бързо се утаява в статични условия и без употреба на реагенти.
- Утайката е 90% MnO_2 .
- В избистрената вода има жизнено активни манганови и други бактерии, подобно на "активната утайка" в пречиствателните станции за отпадъчни води. Тези бактерии могат да активират процесите във филтърния пълнеж.

Поради горните констатации, технологията БИОМАНГАН включва както биологичното отстраняване на мангана, така и третирането на ТОВ с рециркулация за повторно филтриране.

В резултат на получените положителни резултати още през пролетта на 1982г., подаването на перманганат в ПСПВ "Ябълково" е прекратено.

Промиването на филтрите се извършва само с нехлорирана вода. Направеният експеримент на промиване с хлорирана вода, веднага е довел до апошаване на обезманганителния ефект.

Естеството на пясъка има голямо значение за ефекта на пречистване в началния период на експлоатация. Ако това е "черен пясък", предварително оманганен по някаква методика или взет от действаща станция, филтърът веднага влиза в активен режим.

От естествените материали най-добър е зоолитовия пясък, тъй като е сорбент, както на манганови, така и на железни и амониеви йони. Такъв филтър влиза в активен режим за 7÷14 дни.

Керамзитовият пясък е също подходящ материал, защото е много ръбест и има многобройни сорбционни зони.

Най-неподходящ е кварцовият пясък, защото има слаб сорбционен афинитет към Mn^{2+} .

Ако се употребява кварцов пясък, може да се постъпи по следните три начина:

- Предварително (извън филтъра) оманганяване, което е значително трудно.
- Подаване на калиев перманганат до оманганяване на филтъра.
- Самооманганяване (самоактивиране) на пясъка, но този период продължава няколко месеца.

У нас има две големи пречиствателни станции с биологично отстраняване на манган, които са в действие над 25 години. Това са "Ябълково" - за водоснабдяване на гр.Хасково и "Димитровград"

- за гр.Димитровград. И двете станции се захранват със сурова вода от десните тераси на р.Марица. Все още обаче, няма обезманганителни станции за гр.Симеоновград, гр.Харманли, гр.Свиленград, Водоснабдителна група "Българин", въпреки че манганът създава сериозни проблеми и качеството на питейната вода не отговаря на Наредба №9.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Дългогодишният опит на България в биологичното обезманганяване на подземни води дава основание да се направят следните изводи за технологията "БИОМАНГАН":

- 1.1. Технологията е с много висок и стабилен пречиствателен ефект по отношение на манган, амоняк и нитрити.
- 1.2. Технологията е с най-ниски капитални и експлоатационни разходи и с най-лесна поддръжка в сравнение с всички прилагани технологии в света.
- 1.3. Технологията е биологична-автоадсорбционна-автокаталитична и протича в затворен технологичен цикъл, без отпадъчни води.
- 1.4. Технологията е подходяща за пълна автоматизация на пречиствателните процеси без нужда от постоянен експлоатационен персонал.
- 1.5. Заедно с мангана могат да се отстраняват и други замърсители, като желязо, амоняк и нитрити.

2. Препоръчваме на МРРБ и МЗ да изготви национална програма за изграждане на пречиствателни станции на всички населени места, където има наднормено съдържание на желязо и манган, съгласно Наредба №9 на МЗ от 2001г. (гр. Чирпан; гр.Димитровград - Ляв бряг; гр.Симеоновград; ВГ"Българин", гр. Харманли; гр.Свиленград; с.Капитан Андреево; с.Красен, обл.Русе; гр.Свищов и други).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Иванов Ив. И др. "Наръчник по водоснабдяване" изд. Техника, 1982г.
2. Игнатов П., Пейчев Т. "Пречистване на води за питейно и промишлено водоснабдяване" изд. Техника, 1982г.
3. Пейчев Т. и др. "Изследване влиянието на манган в терасата на р.Марица при село Ябълково върху ефективността и надежднос-