

Odstraňovanie železa a mangánu z vody prírodnými materiálmi

Danka Barloková¹⁾, Ján Ilavský¹⁾, Vladimír Jaško²⁾

¹⁾ Katedra zdravotného inžinierstva, Stavebná fakulta, Slovenská technická univerzita
Radlinského 11, 813 68 Bratislava, barlokov@svf.stuba.sk, ilavsky@svf.stuba.sk,

²⁾ Úprava vody, Bakošova 30, 841 03 Bratislava, vjasko@nextra.sk



Prírodné zeolity sú známe vyše 200 rokov. V súčasnosti je objavených a popísaných viac ako 50 druhov zeolitov vo viac ako 40 - tich krajinách.

V 80-tych rokoch bolo u nás nájdené ložisko prírodného zeolitu s vysokým obsahom zeolitického minerálu - klinoptilolitu v Nižnom Hrabovci, v oblasti východo-slovenských neovulkanitov. Okrem tohto ložiska boli na Slovensku nájdené akumulácie zeolitov v komplexe stredoslovenských neovulkanitov, v juhozápadnom okraji Kremnických vrchov a v Zemplínskom pohorí.

Prírodné zeolity vznikali dlhodobým pôsobením minerálnych zásaditých roztokov na rôzne petrografické typy hornín rôzneho veku za zvýšených teplôt, aj preto ložiská týchto hliníto-kremičitanov sa nachádzajú v blízkosti teplých minerálnych žriedel alebo sopečných kráterov. Prostredie, v ktorom vznikali, sú odrazom ich štruktúry a chemického zloženia. Zeolity sa v prírode nenachádzajú v čistom stave, ale spravidla v spojení s inými minerálmi a horninami, ktoré sú ich súčasťou. Každé ložisko obsahuje horninu so špecifickým mineralogickým zložením.

Primárnou štruktúrnou jednotkou zeolitu je oktaéder, tvorený atómami kremíka a hliníka s tetraedricky koordinovanými atómami kyslíka. Zastúpenie kremíka a hliníka ku kyslíku je obvykle 1:2. Tým vznikajú v kryštálovej štruktúre pomerne veľké dutiny navzájom poprepájané kanálíkmi, ktorých efektívne priemery sa pohybujú od 0.2 do 0.7 nm a celkový objem prázdnych priestorov tak tvorí od 20 do 50 % objemu minerálu. V týchto dutinách sú uložené mobilné jedno - a dvojmocné katióny alkalických kovov a kovov alkalických zemín (Ca, K, Na) obklopené molekulami vody, ktoré môžu byť vymenené za iné z okolitého roztoku .

Široké možnosti využitia prírodných zeolitov v rôznych odvetviach hospodárstva sú dané ich štruktúrou a fyzikálno-chemickými vlastnosťami.

V posledných desaťročiach sa začal využívať zeolitický minerál - klinoptilolit i pri úprave pitných vôd. V zrnitom stave sa zeolity v prírodných náleziskách nenachádzajú, vyžadujú pred ich použitím vo vodárenstve drvenie a triedenie na požadované frakcie. Dostatočná mechanická pevnosť, chemická stálosť i hodnoty oteru, ktoré ho síce zaraďujú medzi mäkké filtračné materiály, dovoľujú využiť prírodné zeolity ako filtračný materiál .

Chemický rozbor zeolitického minerálu z rôznych ložísk je v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Chemický rozbor klinoptilolitu z rôznych ložísk

Zlúčenina	Obsah [%]		
	Nižný Hrabovec	Oregon	California
SiO ₂	66,4	67,3	66,8
Al ₂ O ₃	12,2	11,2	11,3
K ₂ O	3,33	5,05	3,74
CaO	3,04	0,99	0,79
Fe ₂ O ₃	1,45	1,38	0,97
MgO	0,56	<0,30	0,33
Na ₂ O	0,29	1,01	3,60
MnO	0,02	0,01	0,03
TiO ₂	0,15	0,25	0,10
P ₂ O ₅	0,02	0,03	0,02
Straty žiňaním	12,2	12,0	13,3

Klinoptilolit má mernú hmotnosť menšiu v porovnaní s kremíťm pieskom, pórovitosť a kalová kapacita 1,5 krát prevyšuje hodnoty filtračného piesku. Klinoptilolit v kombinácii s kremíťm pieskom je efektívnejší pri odstraňovaní železa, hliníka, medi, amoniakálneho dusíka i pri pomalej pieskovej filtrácii umožnil zvýšenie filtračnej rýchlosti až štvornásobne. Klinoptilolit v porovnaní s klasickými materiálmi používanými v uprávarenskej technike má vlastnosti, ktoré ho predurčujú využiť v procesoch úpravy vody, vyhovuje požiadavkám kladeným na zrnité filtračné materiály.

Zlúčeniny mangánu vo vodách spôsobujú technologické problémy, poruchy v prevádzkach vodovodných sietí, sú príčinou zhoršenia kvality vody z hľadiska degustatívnych a estetických vlastností. Ak sú tieto vody mierne prekysličené, vytvárajú nežiadúce inkrustácie. Mangán je prirodzenou súčasťou povrchových i podzemných vôd. V prírodných vodách bez kyslíka sa nachádza výlučne ako dvojmocný v rozpustenej forme. Nakoľko mangán bez prítomnosti železa v podzemných vodách je vzácnosťou, technologické postupy odstraňovania mangánu z vody sú úzko spojené s odstraňovaním železa..

Jedným zo spôsobov odstraňovania rozpusteného mangánu je odstraňovanie prostredníctvom oxidovaného povlaku na zrnách filtračnej náplne. Na povrchu filtračnej náplne pridávaním manganistanu draselného (nielen KMnO₄ ale i iných silných oxidačných činidiel) dochádza k tvorbe povlaku, ktorý slúži ako katalyzátor oxidácie, zrná filtračného média sú obalené vyššími oxidmi kovov. V takomto prípade možno už hovoriť o špeciálnej filtrácii, tzv. kontaktnej filtrácii, filtrácii na manganičitých filtroch. Tieto dva spôsoby úpravy veľmi úzko súvisia a ťažko ich jednoznačne oddeliť. Oxidačný stav povlaku náplne MnO_{x(s)} zohráva zjavnú úlohu v odstraňovaní rozpusteného mangánu, efektívnosť odstraňovania mangánu je bezprostrednou funkciou koncentrácie MnO_{x(s)} a jeho oxidačného stavu. Na rôznych filtračných náplniach dochádza k tvorbe povlakov s rozdielnymi schopnosťami odstraňovať rozpustený mangán z vody.

Na základe doterajších poznatkov o tomto prírodnom materiáli a na základe prác, ktoré sa zaoberajú odstraňovaním rozpusteného mangánu z vody prostredníctvom oxidačných povlakov vytvorených na rôznych filtračných materiáloch, sme urobili experimenty so zeolitom z Nižného Hrabovca, ktorého povrch je priemyselne aktivovaný a obchodný názov takto upraveného zeolitu je Klinopur a prírodným materiálom na báze prírodného zeolitu, u ktorého je rovnako povrch aktivovaný burelom. Tento materiál je dovážaný zo zahraničia, označený obchodným názvom Birm. Filtračné materiály a ich niektoré parametre sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3 Filtračné materiály a ich niektoré parametre.

Materiál	Klinoptilolit	Birm	Greensand	Kremičitý piesok	Aktívne uhlie
Zrnitosť [mm]	0,3 – 0,8	0,48 – 0,6	0,25 – 0,8	0,3 – 1,0	0,3 – 1,5
Merná hmotnosť [g.cm ⁻³]	2,39	2,0	2,4 – 2,9	2,66	2,19
Sypná hmotnosť [g.cm ⁻³]	0,84	0,7 – 0,8	1,36	1,55	0,40
Pórovitosť [%]	64,8	-	-	41,7	81,7
Oter [%]	8,2	-	-	0,57	39,08

Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bolo na vybranom vodnom zdroji overiť sorpčné vlastnosti zeolitu pri odstraňovaní železa a mangánu z vody. Zároveň bola porovnávaná účinnosť odstraňovania železa a mangánu pri úprave vody filtračným médiom na báze chemicky modifikovaného prírodného zeolitu (Klinopur-Mn) s dovážaným materiálom BIRM.

Technologický postup úpravy vody vychádzal zo schémy : Surová voda → filtrácia a adsorpcia. Surová voda sa čerpala ponorným čerpadlom a bez akejkoľvek predúpravy prechádzala filtračným zariadením. Ako filtračný materiál boli použité :

- prírodný neaktivovaný zeolit (Klinoptilolit)
- prírodný aktivovaný zeolit s MnO₂ (Klinopur-Mn)
- BIRM

Vzhľadom na skutočnosť, že vo väčšine prípadov neogénnych podzemných vôd je prekročené limitných koncentrácií železa a mangánu často sprevádzané aj výskytom nadlimitných koncentrácií NH₄⁺ iónov, doplnili sme technologické skúšky aj o sledovanie účinnosti eliminovania tohto kontaminantu.

Modelové zariadenie na úpravu vody

Na overenie účinnosti eliminácie železa, mangánu a amoniaku zo zdroja podzemnej vody (studňa v lokalite Kollárovo a Čičov) boli použité tri adsorpčné kolóny naplnené Klinoptilolitom, Klinopurom-Mn a Birmom (obr.1). Množstvo vody pretekajúce kolónou bolo sledované vodomermom pred vstupom vody do kolóny. Podmienky filtrácie v lokalite Kollárovo sú uvedené v tabuľke 2, podobné podmienky boli v lokalite Čičov.

Koncentrácie sledovaných parametrov (Fe, Mn, NH₄) v surovej vode z lokality Kollárovo kolísali počas čerpania v rozmedzí Fe celk. = 4,87 – 6,34 mg.l⁻¹, Mn celk. = 0,805 – 0,881 mg.l⁻¹ a NH₄⁺ = 1,62 – 1,72 mg.l⁻¹.

Technologické skúšky v Čičove boli zamerané na odstraňovanie Mn z vody. Koncentrácie Mn v surovej vode sa pohybovali v intervale 0,421 až 0,785 mg.l⁻¹

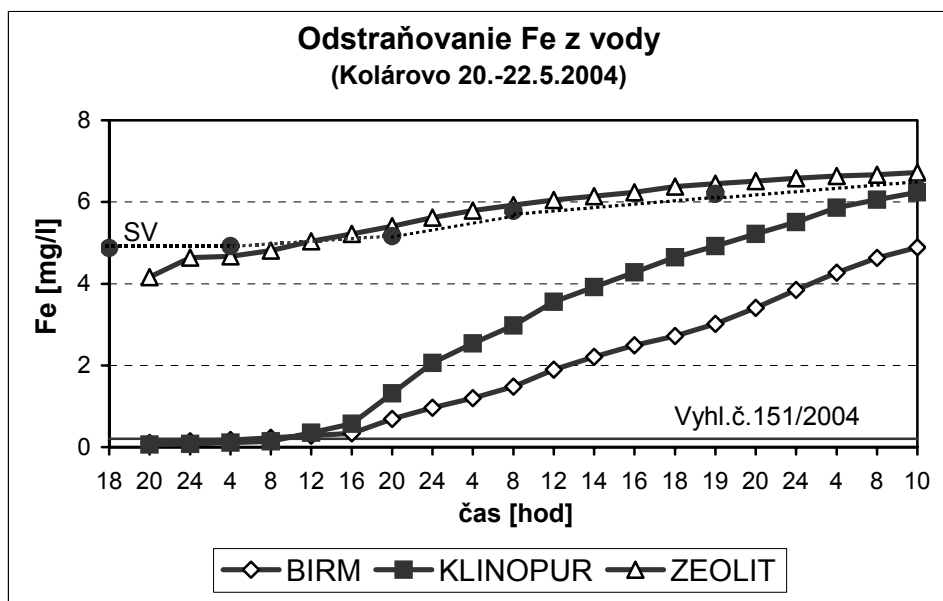
Tabuľka 2 Podmienky filtrácie v lokalite Kolárovo

parameter	KLINOPTILOIT	KLINOPUR-Mn	BIRM
Zrornosť [mm]	< 1,0	< 2,5	< 1,0
Hmotnosť náplne [g]	550	610	420
Priem. prietok kolónou [ml/min]	245	234	220
Priem. filtračná rýchlosť [m/hod]	14,48	13,79	12,06
Doba zdržania v kolóne [s]	138,1	145,0	165,8
Celkový prefiltrovaný objem [m ³]	0,947	0,886	0,731
Celkový čas filtrácie [min]	3840	3840	3840

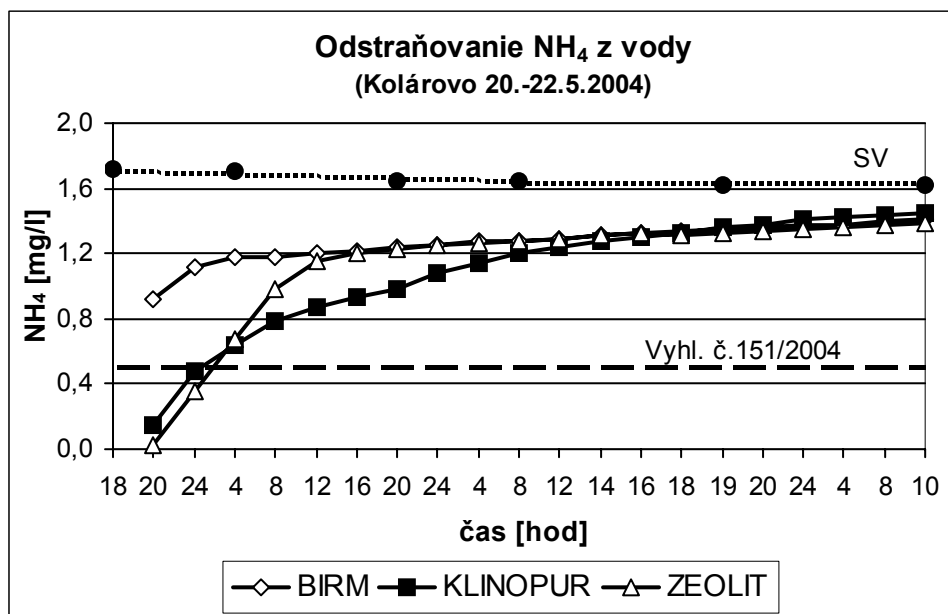
Výsledky a zhodnotenie

Počas technologických skúšok v Kolárove boli porovnávané jednotlivé filtračné materiály a ich vplyv na účinnosť odstraňovania sledovaných parametrov z vody. Na základe nameraných hodnôt boli zostrojené obrázky 2 až 4. Do obrázkov boli zahrnuté koncentrácie Fe, Mn a NH₄ surovej a prefiltrovannej vody, v prípade železa a NH₄⁺ aj úroveň medznej hodnoty 0,2 resp. 0,5 mg.l⁻¹ pre pitnú vodu podľa Vyhlášky č. 151/2004 Zb.

Z obr. 1 vidieť, že účinnosť odstraňovania železa z podzemnej vody v Kolárove je porovnateľná s Birmom. Prvých 14 hodín od spustenia technologickej skúšky sa koncentrácia Fe pohybovala pod limitnou hodnotou 0,2 mg.l⁻¹ pre obidva sledované materiály. Po 14 hodinách koncentrácia Fe v prefiltrovannej vode stúpala, pričom po 64 hodinách dosahovala skoro hodnotu surovej vody. Je to z toho dôvodu, že obidva tieto filtračné materiály boli vystavené surovej vode, ktorá mala veľmi nízke pH. Obsah kyslíka (nebol stanovený) by sa mal pohybovať (podľa dostupných materiálov) v hodnotách min. 15 % z koncentrácie Fe v surovej vode Vzhľadom na to, že išlo o podzemnú vodu je možné, že táto podmienka nebola splnená.



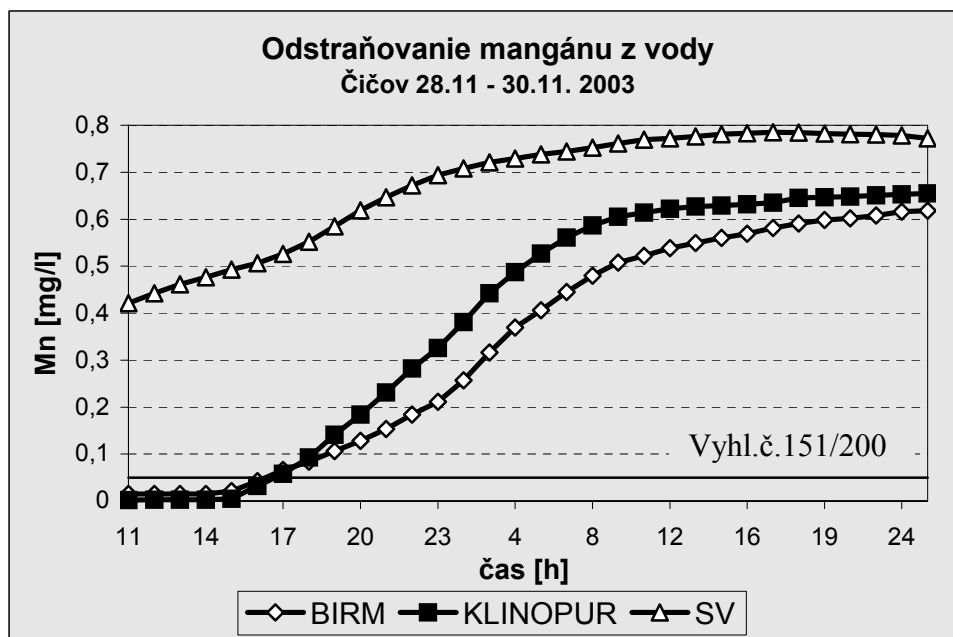
Obr. 1 Účinnosť odstraňovania Fe počas technologickej skúšky



Obr. 2 Účinnosť odstraňovania NH_4 počas technologickej skúšky

Vplyvom pH a nízkemu obsahu kyslíka dochádzalo k uvoľňovaniu MnO_2 z povrchu týchto materiálov a koncentrácia mangánu na výstupe bola vyššia ako koncentrácia mangánu surovej vody.

Na obr. 3 je priebeh odstraňovania mangánu z vody v lokalite Čičov. Vzhľadom na rozdielnú kvalitu podzemnej vody v porovnaní s vodou z Kolárova sú filtračné materiály Birm a Klinopur-Mn účinné (porovnateľné) pri odstraňovaní Mn z vody. Počas 5-tich hodín od spustenia pokusu bola koncentrácia Mn pod limitnou hodnotou $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, ktorá je daná Vyhláškou č. 151/2004 pre pitnú vodu.



Obr. 5 Účinnosť odstraňovania Mn počas technologickej skúšky

ZÁVERY

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že Klinopurom-Mn možno odstraňovať železo s požadovanou účinnosťou tak, aby jeho koncentrácia v upravenej vode bola nižšia ako $0,20 \text{ mg.l}^{-1}$. Je potrebné optimalizovať filtračné podmienky (napr. výšku filtračnej náplne, rýchlosť filtrácie, dobu kontaktu surovej vody s filtračným materiálom v kolóne, atď.). Klinopur-Mn je porovnateľný s dovážaným Birmom.

Odstraňovať mangán bude technologicky priechodné len po prevzdušení surovej vody a zvýšení pH na 9. Za optimálnych technologických podmienok pri odstraňovaní mangánu Klinopurom-Mn je možné dosiahnuť požadovanú koncentráciu $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ v upravenej vode. Výskyt zvýšených koncentrácií mangánu v upravenej vode vznikol nevhodnými podmienkami filtrácie a kvality surovej vody. Tiež to súvisí s pomerne krátkymi dobami prevádzkovania modelového zariadenia a teda nedostatočného času potrebného na zapracovanie jeho náplne.

Klinopur-Mn bol účinnejší ako Birm pri odstraňovaní amónnych iónov zo surovej vody. V prípade prevzdušnenia surovej vody a následnej filtrácii (pri optimálnych filtračných podmienkach) je možné Klinopur-Mn použiť na zníženie NH_4 z vody. Treba podotknúť, že pri dlhšej dobe prevádzkovania modelu za aeróbnych podmienok, keď sa vo vode budú vyskytovať zvýšené koncentrácie amónnych iónov, dôjde k postupnému osídleniu povrchu Klinopuru-Mn nitrifikačnými baktériami, čo znamená, že odstraňovanie amónnych iónov bude prebiehať aj biologickou nitrifikáciou.

Dosiahnuté výsledky v tomto štádiu vykonaných prác poskytujú určitý predpoklad na využitie Klinopuru-Mn pri odstraňovaní železa, mangánu a amónnych iónov pri úprave vody (kontaktná filtrácia).

Technologické skúšky boli urobené v rámci riešenia grantovej úlohy VÚ 1/0324/03-kód 855.

Literatúra:

Horváthová,E.: Výskum vlastností a eliminácie amónnych iónov z vôd prírodným zeolitom, Vodní hospodářství 7/1989-rada B, s.173-178

Knocke,W.R., et al.: Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide.Jour. AWWA 6/1991, s. 80 - 87.

Knocke,W.R., Hungate,R., Occiano,S.: Removal of Soluble Manganese by Oxide-Coated Filter Media : Sorption Rate and Removal Mechanism Issues. Jour. AWWA 8/1991, s.64 - 69.

Knocke,W.R., Hamon,J.R., Thompson,C.P.: Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media. Jour.AWWA, 12/1988, s.65 - 70.

Kundera, J.,Novák,Z.: Možnosti použití zeolitu při úpravě vody. Závěrečná správa rezortnej úlohy, č.ú. 517 221, VÚV Brno, 1988

Merkle, P.B., Knocke,W.R, Gallagher,D.,ET AL.: Characterizing Filter Media Mineral Coatings, Jour.AWWA, 12/1996, s.62-73.

McNair,D.R., Sims,R.C., Sorensen,D.L.,Hulbert,M.: Schmutzdecke Characterization of Clinoptilolite-Amended Slow Sand Filtration. Jour.AWWA, 12/1987 ,s. 74-81.

Reháková, M., Čuvanová, S., Gaval'ová, Z., Rimár, J.: Využitie prírodného zeolitu typu klinoptilolitu v agrochémii a poľnohospodárstve. Chem, listy 97, 260-264, 2003

Šamajová, E., Kraus, I.: Prognózne oblasti slovenských zeolitov a možnosti ich využitia. In:Slovzeo"84,Vysoké Tatry,1984,s. 6-10.

Tarasevič, J.I.: Fiziko-chimija klinoptilolita i jevo primenenije v kačestve fil'trujuščevo materijala skorych fil'trov na promyšlennych vodoočistnyh stancijach.In: Slovzeo 84, Vysoké Tatry,1984, s. 77-81.