

# ODSTRAŇOVANIE ŽELEZA A MANGÁNU Z MALÝCH VODNÝCH ZDROJOV

**Ing. Danka Barloková, PhD. , Ing. Ján Ilavský, PhD.**

Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU,  
Radlinského 11, 813 68 Bratislava, Slovenská republika  
[danka.barlokova@stuba.sk](mailto:danka.barlokova@stuba.sk), [jan.ilavsky@stuba.sk](mailto:jan.ilavsky@stuba.sk)

## ÚVOD

Slovensko disponuje množstvom zdrojov podzemných vôd, tie výdatnejšie sú nerovnomerne rozložené po jeho území a tak v mnohých častiach je voda pre pitné účely odoberaná zo zdrojov malej výdatnosti. Pri hodnotení kvality vody vo využívaných malých zdrojoch vody sa identifikovalo viac ako 300 problémových zdrojov, v ktorých sa zistili najčastejšie zvýšené koncentrácie železa, mangánu, dusičnanov, amónnych iónov, arzénu, antimónu. Touto problematikou sa zaoberal tím odborníkov na VÚVH, ktorý na základe kritického zhodnotenia súčasnej situácie vypracoval kritériá, zamerané na kvalitu vody ale aj ďalšie technické a ekonomické aspekty využitia zdroja na zásobovanie obyvateľstva pitnou vodou, nakoľko na Slovensku sú oblasti s veľkým počtom obcí bez verejného vodovodu lokalizovaných mimo veľkých vodovodných systémov [1]. Dôležitosť riešenia tohto problému dokumentuje i výzva Enviroföndu na rok 2008, ktorý v jednej z oblastí, ktorú podporuje je v časti Ochrana a využívanie vôd – vodovod – podpora budovania verejného vodovodu s využitím malých vodných zdrojov. Podpora je určená na budovanie systému zásobovania pitnou vodou v prípade, kedy nie je technicky možné a ekonomicky efektívne využiť existujúce kapacity prírodných vodovodných radov a vodných zdrojov. Nový vodný zdroj musí mať výdatnosť minimálne  $0,5 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$  [2].

Pri odbere podzemných vôd sa jedná väčšinou, ak je vôbec potrebná úprava o odstraňovanie železa a mangánu. Prehľad výskytu rozpusteného mangánu a železa je každoročne vyhodnocovaný v rámci monitoringu kvality podzemných vôd pre celé územie Slovenska a aktuálne výsledky sú prehľadne zobrazené na mape [3].

Pri hľadaní vhodnej technológie úpravy vody sa kladie dôraz na hľadanie nových, účinnejších a ekonomicky čo najmenej náročných technológií, materiálov, ktoré by boli výhodnejšie ako doposiaľ používané [4].

Jedným zo spôsobov odstraňovania rozpusteného mangánu je odstraňovanie prostredníctvom oxidovaného povlaku na zrnách filtračnej náplne. Na povrchu filtračnej náplne pridávaním manganistanu draselného (nielen  $\text{KMnO}_4$  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. Oxidačný stav povlaku náplne  $\text{MnO}_x(\text{s})$  zohráva významnú úlohu v odstraňovaní rozpusteného mangánu, efektívnosť odstraňovania mangánu je bezprostrednou funkciou koncentrácie  $\text{MnO}_x(\text{s})$  a jeho oxidačného stavu. Na rôznych filtračných náplniach dochádza k tvorbe povlakov s rozdielnymi schopnosťami odstraňovať rozpustený mangán z vody [5, 6, 7, 8, 9].

## METODIKA PRÁCE

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, kde sa nachádza bohaté ložisko tohto prírodného materiálu. Cieľom technologických skúšok v lokalite Rohatec (studňa ST-2) bolo overenie účinnosti odstraňovania mangánu a železa pri úprave vody filtračným médiom na báze chemicky modifikovaného prírodného zeolitu (Klinopur-Mn). Zároveň bola porovnávaná účinnosť odstraňovania železa a mangánu pri úprave vody s dovážanými materiálmi Birm a Greensand (USA), ktoré sa v zahraničí často využívajú pri odstraňovaní rozpusteného mangánu a železa z vody pre malé úpravne vody (malé vodné zdroje). Ide o filtračné materiály, ktoré majú na svojom povrchu buď prirodzene (Greensand) alebo umelo vytvorenú vrstvičku  $MnO_2$  (Birm, Klinopur-Mn).

Studňa ST2 v areály firmy Eurokapitál s.r.o. Rohatec sa v súčasnosti používa ako zdroj k zásobovaniu firmy pitnou vodou s výdatnosťou do  $2 \text{ l.s}^{-1}$ . Ide o kopanú studňu vystrojenú železobetónovými skružami výšky 50 cm a priemeru 100 cm, hĺbka studne 8,1 m, vek studne asi 32 rokov. Na základe opakovaných analýz podzemná voda v studni ST2 obsahuje zvýšené koncentrácie železa (okolo  $0,1$  až  $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a mangánu ( $0,3$  až  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ ), pričom limitná hodnoty pre pitnú vodu je pre mangán  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$  a pre železo  $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ . Hodnota pH vody sa pohybuje v rozpätí 7,12-7,26.

Na Slovensku kvalita pitnej vody musí vyhovovať požiadavkám Nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., v Českej republike platí Vyhláška č. 252/2004 Sb. (limitné hodnoty sú pre pitnú vodu v oboch normách rovnaké).

Metodika práce pri overovaní vhodných filtračných materiálov na odstraňovanie železa a mangánu vychádzala z ich vlastností a možných technologických aplikácií v procese úpravy vody. Z tohto dôvodu bol na overenie navrhnutý tento technologický postup úpravy vody :

Surová voda → filtrácia a adsorpcia

Surová voda (voda zo studne) sa čerpala ponorným čerpadlom a bez akejkoľvek predúpravy prechádzala filtračným zariadením, čo znamená, že odstraňovanie  $Fe^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  iónov prebiehalo priamo v náplni filtračných kolón.

Ako filtračný materiál boli použité :

- prírodný aktivovaný zeolit s  $MnO_2$  (Klinopur-Mn)
- Birm
- Greensand

Počas experimentov bola sledovaná kvalita surovej vody (obsah Fe a Mn) a upravenej vody na odtoku z jednotlivých filtračných kolón. Zároveň bolo vodomerom sledované množstvo vody na vstupe do filtračných kolón a prietok vody na odtoku z kolón.

### Modelové zariadenie na úpravu vody

Na overenie účinnosti eliminácie železa a mangánu zo zdroja podzemnej vody v lokalite Rohatec boli použité tri filtračné kolóny naplnené Birmom, Greensandom a Klinopurom-Mn. Adsorpčná kolóna bola zo skla, pričom priemer kolóny bol 5,0 cm a výška kolóny 2 m, plocha kolóny  $19,635 \text{ cm}^2$ , výška filtračného média 120,0 cm (Greensand) a 125 cm (Birm, Klinopur-Mn).

Výsledky rozboru vody zo studne ST-2 sú uvedené v **tabulke 1** (ide o rozbor len niektorých vybraných ukazovateľov).

**Tabuľka 1. Výsledky rozboru vody zo studne ST-2 (dátum odberu 7.12.2007)**

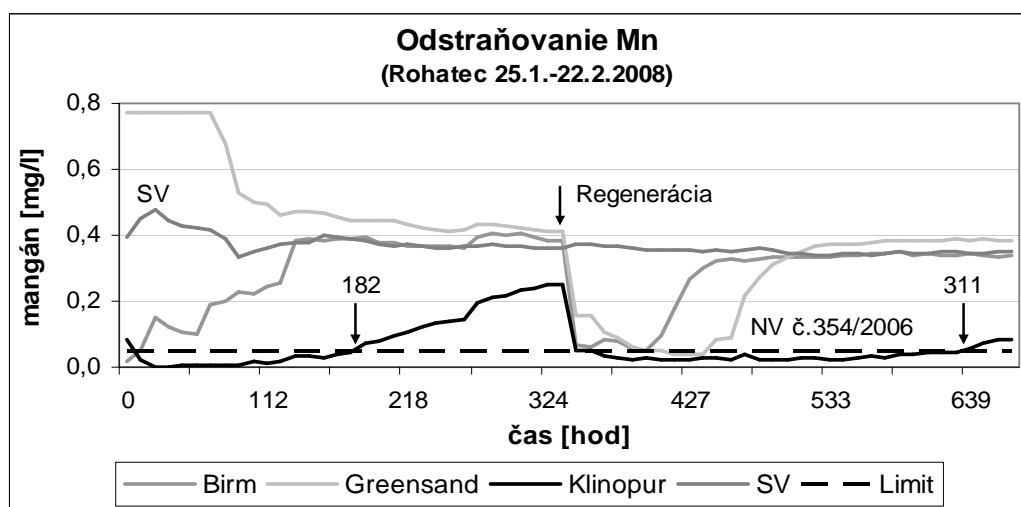
<i>Ukazovateľ</i>	<i>Jednotka</i>	<i>ST-2</i>	<i>Ukazovateľ</i>	<i>Jednotka</i>	<i>ST-2</i>
pH		7,12	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	0,03
vodivosť	mg/l	80	Fe celk.	mg/l	0,44
farba	mg/l Pt	7	Mn	mg/l	0,517
zákal	ZF	2	TOC	mg/l	2,2
RL(105°C)	mg/l	490	Humínové látky	mg/l	2,30

Surová voda prechádzala cez filtračné kolóny v smere zhora nadol, pričom priemerná filtračná rýchlosť sa pohybovala v hodnotách 8,56 m/hod (Klinopur-Mn, Greensand) a 9,02 m/hod (Birm). Podmienky filtrácie sú uvedené v **tab. 2**.

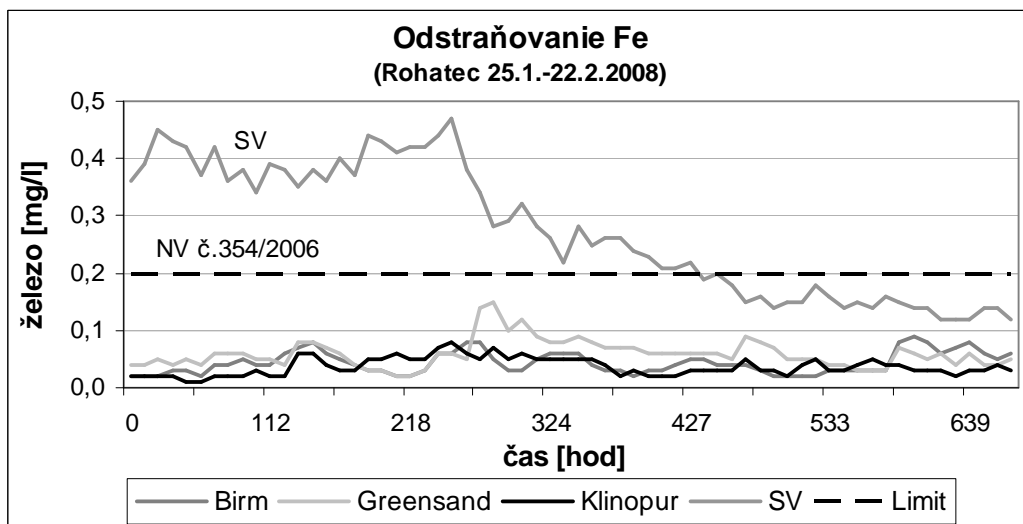
**Tabuľka 2. Podmienky filtrácie**

<i>Parameter</i>	<i>Birm</i>	<i>Greensand</i>	<i>Klinopur-Mn</i>
Zrornosť [mm]	0,42 – 2,0	0,25 – 1,0	0,1-2,5
Výška filtračnej náplne [cm]	125	120	125
Objem filtračnej náplne [cm <sup>3</sup> ]	2453	2355	2453
Priem. prietok kolónou [ml/min]	295	280	280
Priem. filtračná rýchlosť [cm/min]	15,03	14,26	14,26
Priem. filtračná rýchlosť [m/hod]	9,02	8,56	8,56
Celkový čas filtrácie [hod]	652	652	652
Celkové množstvo pretečenej vody [m <sup>3</sup> ]	11,54	10,95	10,95
Priemerný čas zdržania v kolóne [min]	8,32	8,41	8,76

Výsledky experimentov najlepšie dokumentujú **obr. 1 a 2**, na ktorých sú uvedené koncentrácie mangánu a železa v surovej vode (postupným čerpaním vody koncentrácie mangánu a železa klesali) a hodnoty namerané po prechode cez sledované filtračné materiály, na obrázkoch je zároveň ukázaná limitná hodnota mangánu (0,05 mg.l<sup>-1</sup>), resp. železa (0,2 mg.l<sup>-1</sup>) v pitnej vode daná Nariadením vlády č.354/2006 Zb.z. Šípka predstavuje čas regenerácie filtračných médií.

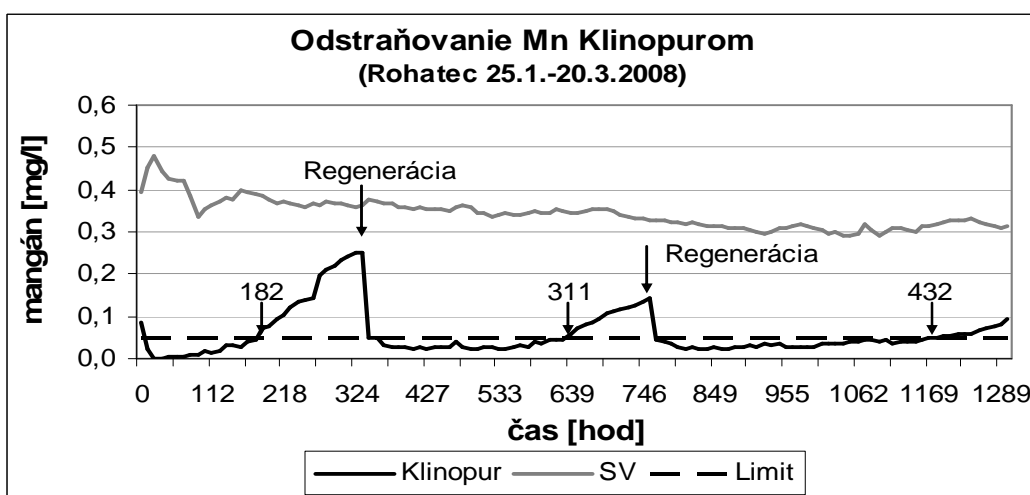


**Obr. 1. Priebeh odstraňovania mangánu počas filtrácie vody v Rohatci**



Obr. 2. Priebeg odstraňovania železa počas filtrácie vody v Rohatci

Zo sledovaných filtračných materiálov dosahoval najlepšie výsledky Klinopur-Mn (obr. 1), preto sme ďalej sledovali účinnosť odstraňovania mangánu (po prekročení limitu  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a dĺžku filtračných cyklov, t.j. zapracovanie tohto filtračného média. Namerané výsledky sú uvedené na obr. 3. Celkový čas filtrácie vody zo studne ST-2 cez tento materiál bol 1293 hodín, za toto obdobie sa prefiltrovalo  $21,5 \text{ m}^3$  vody.



Obr. 3. Priebeg odstraňovania mangánu počas filtrácie Klinopurom-Mn

V prvom filtračnom cykle prekročila koncentrácia mangánu v upravenej vode limitnú hodnotu po 182 hodinách prevádzky, v druhom filtračnom cykle po 311 hodinách a v treťom filtračnom cykle po 432 hodinách (tab. 3).

Tabuľka 3. Namerané hodnoty počas filtrácie – čas filtrácie

Filtračný cyklus	Celkový čas filtrácie [hod]	Čas filtrácie do prekročenia limitu $0,05 \text{ mg/l}$ [hod]
1.cyklus	328	182
2.cyklus	421	311
3.cyklus	544	432

Filtračné náplne boli priebežne prané (zhruba raz za päť dní) spätným prúdom vody (vzhľadom na množstvo zachyteného vyzrážaného hydroxidu železitého). Po určitom čase, tak ako to vidno na **obr. 3**, koncentrácia mangánu v upravenej vode po prechode cez Klinopur-Mn stúpla nad hodnotu 0,05 mg/l, vtedy bola náplň Klinopuru zregenerovaná roztokom manganistanu draselného (0,5% roztokom). Po regenerácii hodnoty rozpusteného mangánu v upravenej vode vyhovovali Nariadeniu vlády SR č.354/2006.

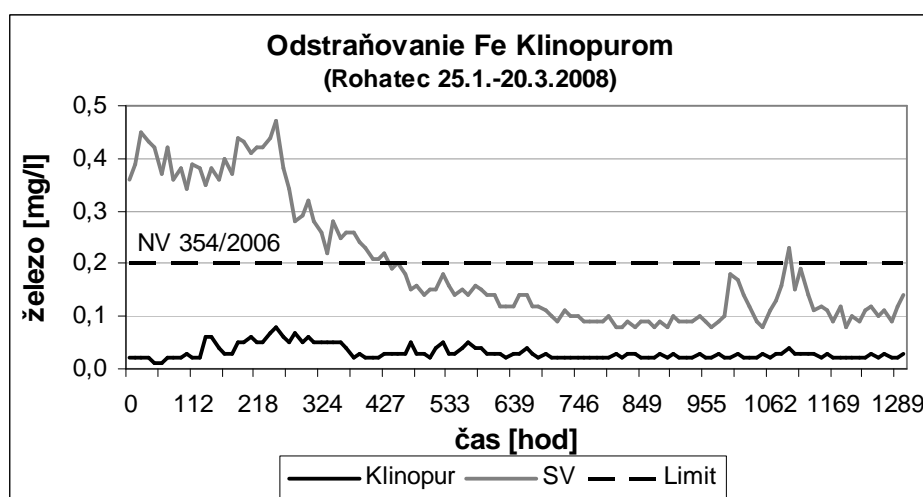
Čas filtrácie bez regenerácie sa postupne predlžoval. To znamená, že aj priemyselne aktivovaný klinoptilolit (Klinopur) je potrebné „zapracovať“ priamo na mieste úpravy, čím sa filtračné cykly budú predlžovať, po určitom čase nebude potrebná regenerácia.

V **tab. 4** sú uvedené namerané hodnoty množstva pretečenej vody počas filtrácie vody cez filtračnú kolónu s Klinopurom, ako aj úspešnosť odstraňovania mangánu (vzhľadom na limitnú hodnotu danú Nariadením vlády č.354/2006 Z.z. – 0,05 mg.l<sup>-1</sup> Mn) v jednotlivých filtračných cykloch.

**Tabuľka 4. Namerané hodnoty počas filtrácie – množstvo prefiltrovanej vody**

Filtračný cyklus	Celkové množstvo prefiltrovanej vody [m <sup>3</sup> ]	Množstvo prefiltrovanej vody do prekročenia limitu 0,05 mg/l [m <sup>3</sup> ]
1.cyklus	5,51	3,05
2.cyklus	6,85	5,22
3.cyklus	9,14	7,25

Klinopur-Mn je možné použiť aj v prípade odstraňovania železa z vody, naše výsledky ukázali, že koncentrácia železa počas celej doby meraní (1293 hodín) neprekročila limitnú hodnotu 0,2 mg.l<sup>-1</sup> stanovenú Nariadením vlády č.354/2006 Z.z. (**obr. 5**). Postupným čerpaním vody zo studne sa koncentrácia železa v upravovanej vode znížila pod hranicu 0,2 mg.l<sup>-1</sup>, čím už spĺňala stanovený limit.



**Obr. 5. Priebeh odstraňovania železa počas filtrácie Klinopurom-Mn**

## ZÁVER

Dosiahnuté výsledky poskytujú *podklad* na využitie Klinopuru-Mn pri odstraňovaní mangánu a železa z vody (tzv. kontaktné odmangánovanie). Ďalšie sledované materiály

vykazovali nižšiu účinnosť odstraňovania mangánu z vody (**obr. 1**), avšak boli účinné pri odstraňovaní železa (**obr. 2**). Poloprevádzkovým meraním sa zároveň odskúšali filtračné rýchlosti, čas prania, spôsob regenerácie filtračného média s  $\text{KMnO}_4$  a vplyv pH (pH neovplyvňovala účinnosť navrhovaného postupu).

Využitelnosť (výhodnosť) tejto metódy v úprave vody vyplýva tiež z pomeru pretečeného objemu vody k objemu náplne ( $2453 \text{ cm}^3$ ) (**tab. 5**).

**Tabuľka 5. Pomer pretečeného objemu vody k objemu náplne filtra**

<i>Parameter</i>	<i>Klinopur-Mn</i>
pomer pretečeného objemu vody k objemu náplne	8854
pomer pretečeného objemu vody k objemu náplne po limit (1.cykus)	1243
pomer pretečeného objemu vody k objemu náplne po limit (2.cykus)	2128
pomer pretečeného objemu vody k objemu náplne po limit (3.cykus)	2955

Zaradenie prevzdušnenia surovej vody pred vstupom do filtračnej kolóny môže výrazne zvýšiť účinnosť filtračného média a zabezpečiť bezproblémovú úpravu vody. Koncentrácia kyslíka na vstupe do filtračnej kolóny (nebol stanovený) by sa mala pohybovať (podľa dostupnej literatúry a našich skúseností) v hodnotách min. 15 % z koncentrácie Fe+Mn v surovej vode. Zvýšením obsahu kyslíka v surovej vode dôjde k oxidácii  $\text{Fe}^{2+}$  za vzniku nerozpustného  $\text{Fe}^{3+}$ , ktorý sa zachytí vo filtri. Rozpustený kyslík zvýši oxidačný povrch aj Klinopuru-Mn, čím sa zvýši jeho oxidačná schopnosť.

Technologické skúšky boli urobené v rámci riešenia grantovej úlohy VEGA 1/4208/07. Zároveň by sme chceli poďakovať pracovníkom firmy Eurokapital s.r.o. v Rohatci za pomoc pri experimentoch.

## LITERATÚRA

1. VÝROČNÁ SPRÁVA VÚVH , Príloha č. 3: Zdravá pitná voda – súčasť potravinového reťazca, číslo projektu: RVT 27-42 (5060), VÚVH Bratislava, Riešiteľ/koordinátor: Ing. E. Büchlerová, PhD.
2. <http://www.envirofond.sk>
3. <http://www.shmu.sk>
4. KRIŠ, J., DUBOVÁ, V.: Trends of Economical Treatment with Water. In: New Trends in Water Management, Trenčín, June 2005, ISBN 80-227-2251-0, pp. 20-25.
5. DOULA, MARIA, K.: Removal of  $\text{Mn}^{2+}$  Ions from Drinking Water by Using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe Oxide System. Water Research, Volume 40, Issue 17, October 2006, pp. 3167-3176.
6. KNOCKE, W.R., et al.: Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide. Jour. AWWA 6/1991, s. 80 - 87.
7. 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.
8. KNOCKE, W.R., HAMON, J.R., THOMPSON, C.P.: Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media. Jour. AWWA, 12/1988, s.65 - 70.
9. MERKLE, P.B., KNOCKE, W.R., GALLAGHER, D.: Characterizing Filter Media Mineral Coatings, Jour. AWWA, 12/1996, s.62-73.