

## ODSTRAŇOVANIE Fe A Mn V ÚV KÚTY – POLOPREVÁDZKOVÉ EXPERIMENTY

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

Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU  
Bratislava, Radlinského 11, 813 68 Bratislava,  
e-mail: danka.barlokova@stuba.sk, jan.ilavsky@stuba.sk

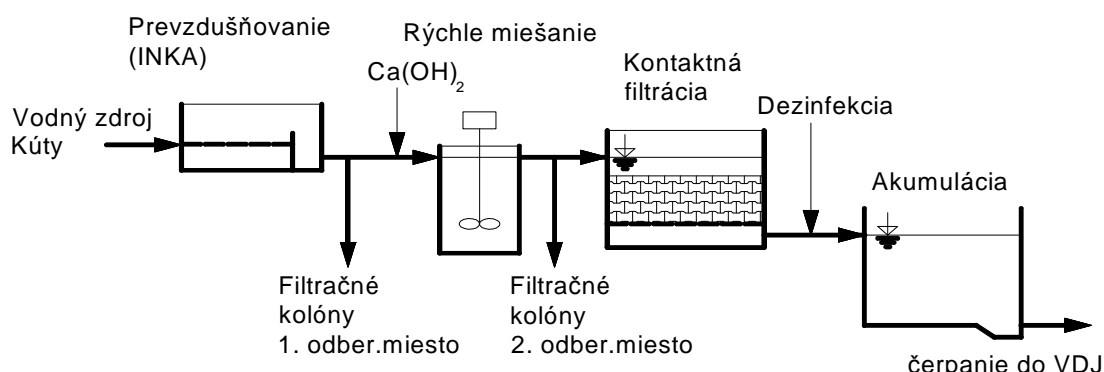
### ÚVOD

Na Slovensku je viac ako 86% vôd distribuovaných do verejnej vodovodnej siete z podzemných zdrojov. Kvalita podzemných vôd je na území Slovenska monitorovaná SHMÚ – v 133 objektoch základného monitoringu a vo viac ako 360 objektoch prevádzkového monitoringu. Výsledky laboratórnych analýz boli hodnotené podľa Nariadenia vlády SR č. 354/2006 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu, porovnaním nameraných a limitných hodnôt pre všetky analyzované ukazovatele. K najčastejšie prekročovaným ukazovateľom patria Mn a celkové Fe, čo poukazuje na pretrvávajúci nepriaznivý stav oxidačno-redukčných podmienok. [1] Vo väčšine prípadov, ak je potrebná úprava podzemných vôd jedná sa práve o odstraňovanie železa a mangánu. Vo svojej práci sme sa zaoberali odstraňovaním týchto kovov z vody kontaktnou filtráciou, porovnávali sme niekoľko materiálov dovážaných zo zahraničia s materiálom pripravovaným na Slovensku – Klinopurom Mn.

### ODSTRAŇOVANIE Fe A Mn V ÚPRAVNI VODY V KÚTOCH – KONTAKTNÁ FILTRÁCIA

Experimenty s vybranými materiálmi boli robené v úpravni podzemnej vody Kúty, ktorá je súčasťou Senickej vodárenskej sústavy. Do úpravne je privádzaná voda z dvoch vrtaných studní HK1 a HK2 s výdatnosťou  $80 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ . Voda nevyhovuje požiadavkám Nariadenia vlády č.354/2006 Z.z. v obsahu železa, mangánu, amónnych iónov, agresívneho oxidu uhličitého. Voda je prevzdušňovaná, po pridaní  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  prechádza na filtre, ktoré sú naplnené preparovaným filtračným pieskom. [2]

Schéma úpravne vody v Kútoch je zobrazená na obr. 1, kde sú zároveň naznačené aj miesta našich experimentálnych meraní (umiestnenie filtračných kolón).



Obr. 1. Schéma úpravne vody v Kútoch s filtračnými kolónami (1. a 2. odberné miesto)

Cieľom technologických skúšok v UV Kúty 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, Greensand, Cullisorb, Everzit a MTM, ktoré sa v zahraničí využívajú pri odstraňovaní rozpusteného mangánu a železa z vody pre malé zdroje vody.

## **VLASTNOSTI A ZLOŽENIE MATERIÁLOV POUŽITÝCH V EXPERIMENTOCH**

Pridávaním manganistanu draselného (nielen  $\text{KMnO}_4$  ale i iných silných oxidačných činidiel) dochádza na povrchu filtračnej náplne k tvorbe povlaku, ktorý slúži ako katalyzátor oxidácie, zrná filtračného média sú obalené vyššími oxidmi kovov, ktoré spôsobujú oxidáciu rozpusteného železa a mangánu. V takomto prípade možno už hovoriť o špeciálnej filtrácii, tzv. kontaktnej filtrácii, filtrácii na manganičitých filtroch. Oxidačný stav povlaku náplne  $\text{MnOx(s)}$  zohráva významnú úlohu v odstraňovaní rozpusteného mangánu, efektívnosť odstraňovania mangánu je bezprostrednou funkciou koncentrácie  $\text{MnOx(s)}$  a jeho oxidačného stavu. Na rôznych filtračných náplniach dochádza k tvorbe povlakov s rozdielnymi schopnosťami odstraňovať rozpustený mangán z vody [3, 4, 5, 6, 7]. V súčasnosti sa vo svete okrem klasického preparovaného filtračného piesku využívajú rôzne materiály (uvedené nižšie) s takto vytvorenou oxidačnou vrstvičkou na povrchu zrn filtračnej náplne.

**Klinopur-Mn** je aktivovaný zeolit – klinoptilolit ťažený a upravovaný na Slovensku. Na zrnách klinoptilolitu je priemyselne vytvorená vrstvička z oxidov mangánu. Výhodou tohto materiálu je jeho nižšia špecifická hmotnosť, ktorá znižuje množstvo práce vody proti preparovaným pieskom.

**Birm®** je granulované filtračné médium (dovážané z USA) využívané predovšetkým na odstraňovanie železa a mangánu z vody. Ide o špeciálne vyvinutý materiál s vrstvou  $\text{MnO}_2$  na povrchu.

**Greensand®** je glaukonitový minerál zeolitového typu (dovážaný z USA). Vyrába sa z glaukonitového piesku, ktorý sa aktivuje manganistanom draselným. Používa sa na odstraňovanie železa, mangánu a  $\text{H}_2\text{S}$  z vody. Po vyčerpaní oxidačnej kapacity sa lôžko regeneruje roztokom  $\text{KMnO}_4$ .

Dôležitým faktorom, ktorý ovplyvňuje účinnosť vyššie spomenutých materiálov je pH vody a obsah kyslíka vo vode. Napr. pre Birm sa odporúča použiť pH vody v oblasti 6,8 až 9, pre Greensand 6,2 – 8,5. Pre účinnejšie odstraňovanie Mn z vody je potrebné pH v oblasti 8 až 9.

**Cullisorb® M** je vyrobený zo špeciálne preparovaných tzv. zelených pieskov, ktoré majú mimoriadne vysokú katalytickú schopnosť. Filtračná náplň si vyžaduje pravidelnú alebo priebežnú regeneráciu oxidačným činidlom - manganistanom draselným.

**Everzit® Mn** je granulovaná zmes oxidov Mn, Fe, Si a Al používaný na odstraňovanie rozpusteného železa a mangánu. Na rozdiel od vyššie spomenutých materiálov Everzit je možné použiť pre vody s pH nad 6,5 a nie je potrebná jeho regenerácia manganistanom draselným.

Materiál **MTM®** je granulovaný oxid manganičitý používaný na redukciu železa, mangánu a sírovodíka vo vode. MTM® je možné použiť pre vody s pH 6,2 – 8,5 a voda nemusí obsahovať rozpustený kyslík. Po vyčerpaní oxidačnej kapacity filtračného materiálu je potrebná regenerácia roztokom manganistanu draselného. Ľahká hmotnosť tohto materiálu redukuje množstvo práce vody, čo ho v porovnaní s ostatnými materiálmi zvyhodňuje.

V tabuľke 1 a 2 je pre porovnanie uvedené zloženie a fyzikálne vlastnosti týchto médií. [8]

**Tabuľka 1. Fyzikálne vlastnosti Klinopuru, Greensandu a Birmu**

|   | <b>Klinopur Mn</b> | <b>Greensand</b> | <b>Birm</b> |
|---|--------------------|------------------|-------------|
| Farba                                     | tmavohnedá         | čierna           | čierna      |
| Špecifická hmotnosť [kg.m <sup>-3</sup> ] | 2200-2440          | 2400-2900        | 2000        |
| Sypná hmotnosť [kg.m <sup>-3</sup> ]      | 1600-1800          | 1360             | 750-800     |
| Zrornosť [mm]                             | 0,3 – 2,5          | 0,25 – 1,0       | 0,4 – 2,0   |

**Tabuľka 2. Fyzikálne vlastnosti Cullisorbu, Everzitu a MTM**

|   | <b>Cullisorb M</b> | <b>Everzit Mn</b> | <b>MTM</b> |
|---|--------------------|-------------------|------------|
| Farba                                     | čierna             | čierna            | Tmavohnedá |
| Špecifická hmotnosť [kg.m <sup>-3</sup> ] | 3500 - 4000        | 3500              | 2000       |
| Sypná hmotnosť [kg.m <sup>-3</sup> ]      | 1750 - 1850        | 2000              | 800        |
| Zrornosť [mm]                             | > 0,40             | 0,5 – 1,5         | 0,3 – 1,4  |

### VÝSLEDKY POLOPREVÁDZKOVÝCH EXPERIMENTOV

Experimentálne zariadenie – filtračné kolóny boli umiestnené za prevzdušňovacím zariadením Inka (1. odberné miesto), kde bol dosiahnutý obsah kyslíka vo vode potrebný na oxidáciu rozpusteného železa vo vode a po prevzdušení a pridaní vápna (2. odberné miesto), t.j. za zariadením na rýchle miešanie, čím boli dodržané optimálne podmienky – zvýšený obsah kyslíka a pH nad 8, ktoré sa vyžaduje pri odstraňovaní mangánu z vody.

Filtračná kolóna bola zo skla, priemer kolóny bol 5,0 cm a výška kolóny 2 m, plocha kolóny 19,635 cm<sup>2</sup>, výška filtračného média 120 cm. Navrhnutý systém ventilov umožňoval rozdeliť prichádzajúcu vodu buď na filtráciu alebo na pranie.

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 prítok vody na odtoku z každej kolóny.

V tabuľke 3 sú uvedené hodnoty Fe, Mn a pH v surovej vode na prítoku do úpravne vody, a hodnoty týchto ukazovateľov v 1. a 2. odbernom mieste.

**Tabuľka 3. Hodnoty sledovaných parametrov počas experimentov**

| <b>Parameter</b> | <b>Surová voda</b> | <b>1. odberné miesto</b> | <b>2. odberné miesto</b> |
|------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| Fe               | 2,28 – 5,16        | 0,90 – 3,87              | 1,96 – 4,22              |
| Mn               | 0,82 – 1,12        | 0,816 – 1,092            | 0,168 – 0,524            |
| pH               | 6,64 – 6,98        | 6,81 – 7,14              | 8,40 – 8,62              |

Surová voda prechádzala cez filtračné kolóny v smere zhora nadol, pričom priemerná filtračná rýchlosť sa pohybovala v hodnotách 5,214 m.hod<sup>-1</sup> (Birm), 4,956 m.hod<sup>-1</sup> (Greensand), 4,411 (MTM), 4,116 (Cullisorb), 4,578 (Everzit Mn) a 5,316 m.hod<sup>-1</sup> (Klinopur-Mn). Podmienky filtrácie sú uvedené v tab. 4. a 5.

**Tabuľka 4. Podmienky filtrácie**

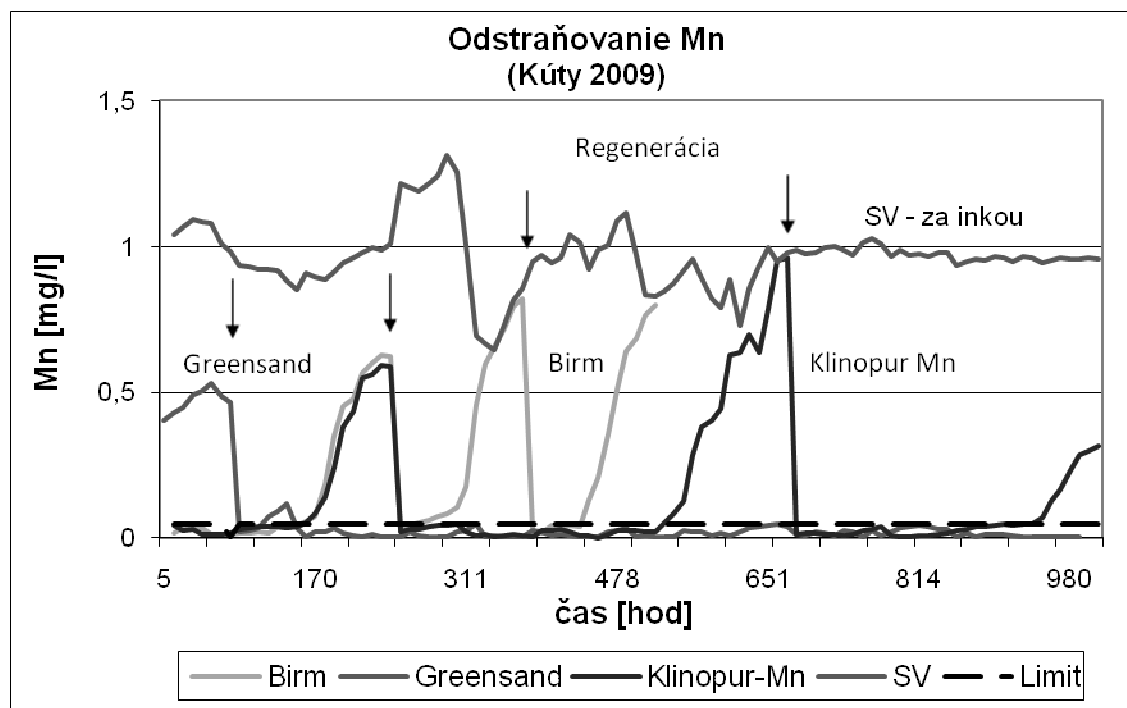
| Parameter  | Birm      | Greensand  | MTM       |
|--|-----------|------------|-----------|
| Zrinitosť [mm]                                   | 1,0 – 2,0 | 0,25 – 1,0 | 0,3 – 1,4 |
| Výška filtračnej náplne [cm]                     | 120       | 120        | 120       |
| Priem. prietok kolónou [ml.min <sup>-1</sup> ]   | 170,59    | 162,19     | 144,34    |
| Priem. filtračná rýchlosť [m.hod <sup>-1</sup> ] | 5,214     | 4,956      | 4,411     |
| Priemerný čas zdržania v kolóne [min]            | 13,81     | 14,52      | 16,32     |

**Tabuľka 5. Podmienky filtrácie**

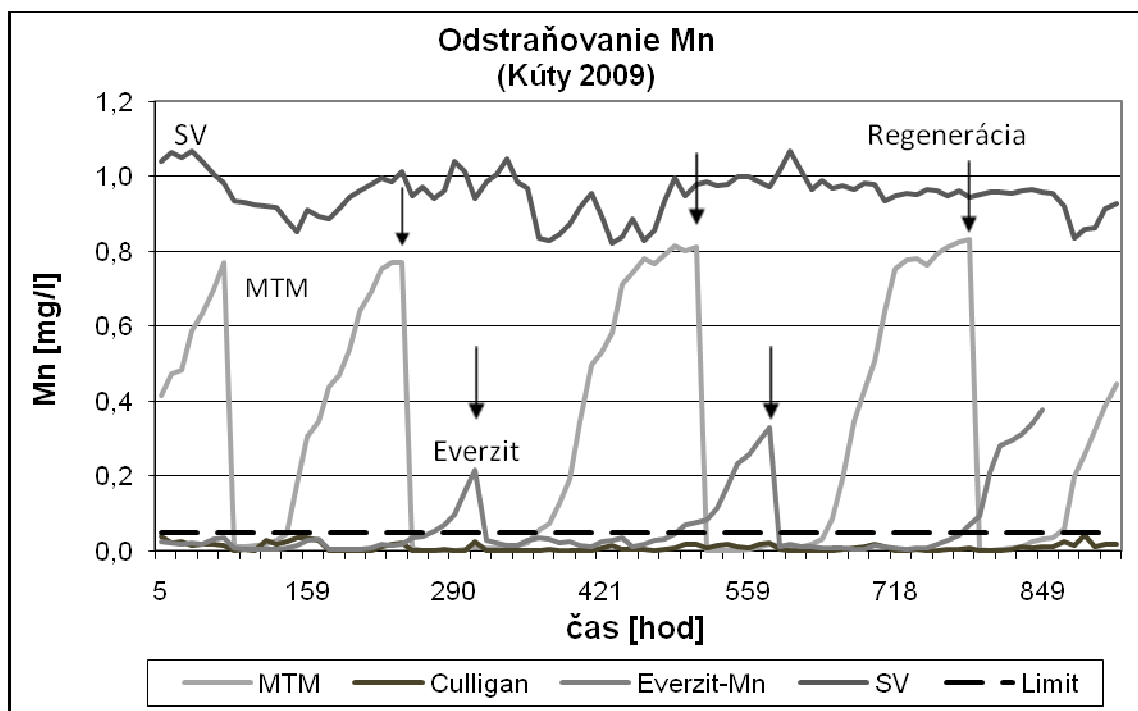
| Parameter  | Cullisorb M | Everzit Mn | Klinopur Mn |
|--|-------------|------------|-------------|
| Zrinitosť [mm]                                   | > 0,40      | 0,5 – 1,5  | 1,0 – 2,0   |
| Výška filtračnej náplne [cm]                     | 120         | 120        | 120         |
| Priem. prietok kolónou [ml.min <sup>-1</sup> ]   | 134,70      | 150,11     | 173,98      |
| Priem. filtračná rýchlosť [m.hod <sup>-1</sup> ] | 4,116       | 4,578      | 5,316       |
| Priemerný čas zdržania v kolóne [min]            | 17,49       | 15,69      | 13,54       |

Výsledky odstraňovania Mn z vody v 1. odbernom mieste (voda po prevzdušení, pH okolo 7) najlepšie dokumentujú obr. 1 a 2, na ktorých sú uvedené koncentrácie mangánu v prevzdušnenej vode a hodnoty namerané po prechode cez jednotlivé filtračné materiály, na obrázkoch je zároveň zobrazená limitná hodnota mangánu (0,05 mg.l<sup>-1</sup>) v pitnej vode daná Nariadením vlády č.354/2006 Zb.z. Šípky predstavujú čas regenerácie filtračných médií.

Zo sledovaných filtračných materiálov dosahoval v 1. odbernom mieste najlepšie výsledky Cullisorb M (za celé obdobie experimentov nebola potrebná jeho regenerácia) a po zapracovaní aj Greensand.



**Obr. 1. Priebeh odstraňovania mangánu počas filtrácie vody v 1. odbernom mieste**



**Obr. 2. Priebeg odstraňovania mangánu počas filtrácie vody v 1. odbernom mieste**

Filtračné náplne boli priebežne prané (zhruba raz za tri dni) spätným prúdom vody (vzhľadom na množstvo zachyteného vyzrážaného hydroxidu železitého). Po určitom čase, tak ako to vidno na obr. 1 a 2, koncentrácia mangánu v upravenej vode po prechode cez filtračné médium stúpila nad hodnotu  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$ , vtedy bola náplň filtra zregenerovaná roztokom manganistanu draselného (0,5% roztokom). Po regenerácii hodnoty rozpusteného mangánu v upravenej vode vyhovovali Nariadeniu vlády SR č.354/2006.

Prekročenie limitnej hodnoty  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$  Mn bolo ziskné v prípade Klinopuru Mn a Birmu po 159 hodinách prevádzky, v prípade MTM po 155 hodinách (MTM materiál bolo potrebné preprať a zregenerovať), v prípade Everzitu Mn po 266 hodinách. Účinnosť MTM, Birmu a Everzitu Mn sa regeneráciou nezlepšila, v prípade Klinopuru Mn sa postupným zapracovaním filtra čas prekročenia limitnej hodnoty postupne predlžoval.

Výsledky ukázali, že na účinnosť odstraňovania Mn z prevzdušnenej vody má značný vplyv hodnota pH vody, ako aj vysoká koncentrácia mangánu na vstupe do filtračných kolón.

Na základe výsledkov odstraňovania Mn z vody v 2. odbernom mieste (voda po prevzdušení a pridaní vápna, pH okolo 8,4) možno konštatovať, že všetky materiály sú pri pH nad 8,3 účinné, koncentrácia Mn a Fe neprekročila limitnú hodnotu, materiály nebolo potrebné ani po cca 800 hodinách regenerovať.

Klinopur-Mn ako aj ostatné sledované materiály je možné použiť aj v prípade odstraňovania železa z vody, naše výsledky ukázali, že koncentrácia železa v 1. ako aj v 2. odbernom mieste počas celej doby meraní (až na niekoľko vzoriek) neprekročila limitnú hodnotu  $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$  stanovenú Nariadením vlády č.354/2006 Z.z. Je treba zdôrazniť, že išlo o vysoké koncentrácie 2 až  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  Fe, pričom hodnota železa v surovej vode sa dosť menila podľa toho, ktorá studňa bola použitá na čerpanie,

prípadne tvorbou vyzrážaného  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ktorý postupne zanášal celý systém. V prípade použitia jemnejšej frakcie bola by účinnosť filtrácie ešte vyššia.

## ZÁVER

Dosiahnuté výsledky poskytujú podklad na využitie Klinopuru-Mn pri odstraňovaní mangánu a železa z vody. Z ďalších materiálov treba spomenúť Cullsorb M, ktorý spolu s Greensandom vykazoval najlepšie účinnosti pri odstraňovaní Mn z vody. Ďalšie sledované materiály vykazovali nižšiu účinnosť, avšak boli účinné pri odstraňovaní železa. Poloprevádzkovým meraním sa zároveň odskúšali filtračné rýchlosti, čas prania a jeho intenzita (vznos filtračného materiálu počas prania), ako aj regenerácie filtračného média s  $\text{KMnO}_4$  (0,5 % roztokom  $\text{KMnO}_4$ ).

Na zlepšenie účinnosti odstraňovania železa a mangánu z vody a zároveň na ochranu filtračných materiálov je výhodné použiť dávkovanie alkalického činidla (napr. vápenného mlieka) do upravovanej vody na dosiahnutie vyššej hodnoty pH (akákoľvek hodnota nad 7,6).

## Pod'akovanie

Technologické skúšky boli uskutočnené za finančnej podpory projektu APVV-0379-07. Zároveň by sme chceli poďakovať Bratislavskej vodárenskej spoločnosti, a.s. a pracovníkom UV Kúty za pomoc pri experimentoch.

## Literatúra

- [1] Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2008, Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, Slovenská agentúra životného prostredia, ISBN 978-80-88833-53-6, s. 308.
- [2] Barloková D., Ilavský J.: Technologické skúšky odstraňovania železa a mangánu v UV Kúty. In: Pitná voda 2009, Trenčianske Teplice 8-9.10.2009, (Buchlovičová, J. ed.) Bratislava: Hydrotechnológia, s.r.o. Bratislava 2009, ISBN 978-80-969974-2-8, s. 113-120.
- [3] 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.
- [4] Knocke, W.R., et al.: Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide. Jour. AWWA 6/1991, s. 80 - 87.
- [5] 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.
- [6] Knocke, W.R., Hamon, J.R., Thompson, C.P.: Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media. Jour. AWWA, 12/1988, s.65 - 70.
- [7] Merkle, P.B., Knocke, W.R., Gallagher, D.: Characterizing Filter Media Mineral Coatings, Jour. AWWA, 12/1996, s.62-73.
- [8] Barloková D., Ilavský J.: Nové filtračné materiály vo vodárenstve. In: Voda Zlín 2010, Zlín 11.-12.3.2010, ISBN 9788025439357.