

VYUŽITIE FILTRALITU PRE ODSTRAŇOVANIE ŽELEZA A MANGÁNU Z VODY

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

Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, SvF STU Bratislava,
Radlinského 11, 813 68 Bratislava, danka.barlokova@stuba.sk, jan.ilavsky@stuba.sk,

Úvod

Podzemná voda je neoceniteľným zdrojom pitnej vody. Jej dostatok, kvalita a potenciálne menšia možnosť znečistenia ju robí dominantným zdrojom verejného zásobovania vodou v Slovenskej republike. Z hľadiska kvality podzemných vôd využívaných pre pitné účely rozhodujúcimi ukazovateľmi sú obsah železa, mangánu, amónnych iónov, obsah ťažkých kovov, atď. ktorých limitné koncentrácie sú uvedené v Nariadení vlády SR č. 496/2010 Z.z.

Z monitorovania podzemných vôd na Slovensku – monitorovacia sieť SHMÚ, neustále do popredia vystupuje problematika nepriaznivých oxidačno-redukčných podmienok v niektorých oblastiach, čo má za následok zvýšené koncentrácie rozpusteného železa a mangánu vo vode [1]. Riešeniu tohto problému je venovaná i táto práca, v ktorej sú porovnávané rôzne materiály ako potenciálne vhodné materiály pre kontaktnú filtráciu, jedného zo spôsobov účinného odstraňovania železa a mangánu z vody.

Odstraňovanie železa a mangánu z vody

Princíp väčšiny metód používaných pre odstránenie železa a mangánu spočíva v oxidácii pôvodne rozpusteného železa a mangánu na nerozpustené zlúčeniny, ktoré sa dajú odstrániť jednostupňovou alebo dvojstupňovou separáciou.

Veľmi často používaným spôsobom je kontaktná filtrácia. Roztok manganistanu draselného (nielen KMnO_4 ale i iných silných oxidačných činidiel) vytvára na povrchu filtračnej náplne oxidačný povlak, ktorý pôsobí ako katalyzátor oxidácie rozpusteného železa a mangánu vo vode. Oxidačný stav povlaku náplne $\text{MnOx}(s)$ zohráva významnú úlohu v odstraňovaní rozpusteného mangánu, efektívnosť odstraňovania Mn 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 [2-5]. V súčasnosti sa vo svete okrem klasického preparovaného filtračného piesku využívajú rôzne materiály s takto vytvorenou oxidačnou vrstvičkou na povrchu zrn filtračnej náplne (Greensand, Birm, MTM, Culsorb M, Everzit Mn, Pyrolox) [6].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom práce bolo na základe poloprevádzkových skúšok porovnať účinnosť zeolitu zo Slovenska, ktorý je priemyselne upravený (modifikovaný) a materiálu Filtralite.

Klinopur-Mn - aktivovaný zeolit – klinoptilolit je vyrábaný na Slovensku. Na zrnách klinoptilolitu je priemyselne vytvorená vrstvička z oxidov mangánu, ktorá umožňuje tento materiál používať pri kontaktnej filtrácii. Tento filtračný materiál je opäť súčasťou výrobného programu Zeocem Bystré. Na základe doterajších experimentov (poloprevádzkových skúšok) uskutočnených pracovníkmi Katedry zdravotného a environmentálneho inžinierstva na Stavebnej fakulte STU v Bratislave možno konštatovať, že povrch klinoptilolitu aktivovaný oxidmi mangánu je svojimi

vlastnosťami porovnateľný so zahraničnými materiálmi a je vhodný pri odstraňovaní Fe a Mn z vody. Klinoptilolit $(\text{Na,K})^{6+}(\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ je jeden z najviac používaných prírodných zeolitov, v súčasnosti sa využíva aj pri úprave vody. Dostatočná mechanická pevnosť, chemická stálosť i hodnoty oteru, ktoré ho síce zaraďujú medzi mäkké filtračné materiály, dovoľujú využiť klinoptilolit ako filtračný materiál.

Filtralite – filtračný materiál vyvinutý v Nórsku, vyrába sa patentovaným postupom z ílu vypálením pri teplote 1200°C . Materiál má voliteľnú hustotu v rozmedzí od $500\text{--}1600\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ i zrnitosť materiálu je možné voľiť v rozmedzí $0,8\text{--}20,0\text{ mm}$, čo umožňuje využiť tento materiál pre viacvrstvovú filtráciu. Vďaka čiastočnej pórovitosti je možné ho využiť nielen v klasickej ale i v biologickej filtrácii a rovnako dobre môže byť využitý na odstraňovanie železa a mangánu z vody [7].

V tab. 1 sú uvedené zrnitosti a hustota použitých materiálov v úpravni vody Kúty.

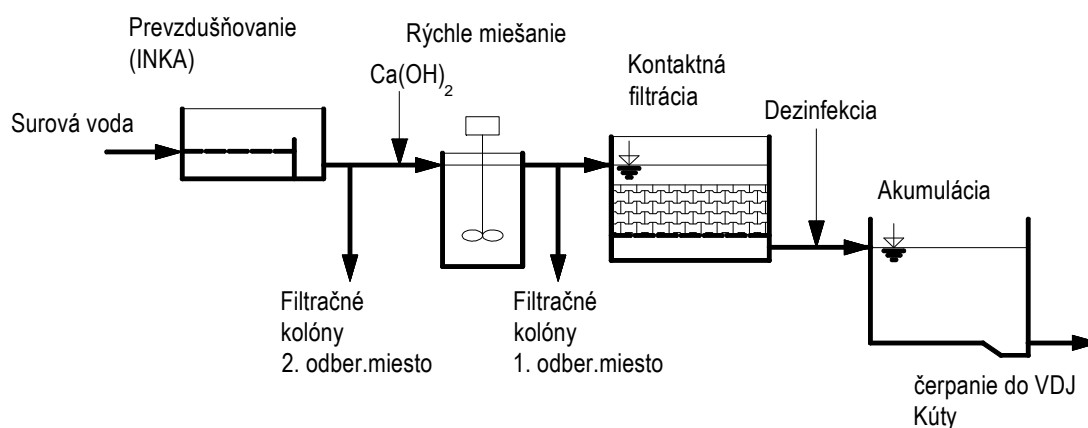
Tabuľka 1. Fyzikálne vlastnosti použitých filtračných materiálov v suchom stave

Materiál	Klinopur-Mn	Filtralite NC 1,5-2,5	Filtralite HC 0,8-1,6
Zrnitosť [mm]	0,6 – 1,6	1,5-2,5	0,8-1,6
Sypná hmotnosť [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0,84	1,2-1,4	1,5-1,7

Merania boli uskutočnené v úpravni vody Kúty, kde je upravovaná podzemná voda, ktorá obsahuje nadlimitné koncentrácie železa a mangánu vo vode.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V experimente č.1 (1. odberné miesto) bola do filtračného zariadenia privedená podzemná **voda po prevzdušení a prídavku vápna**, t.j. za zariadením na rýchle miešanie, čím boli dodržané optimálne podmienky pre kontaktnú filtráciu – zvýšený obsah kyslíka a pH nad 8, v experimente č.2 (2. odberné miesto) **voda za prevzdušňovacím** zariadením INKA, t.j. bez úpravy pH, surová voda prechádzala filtračným zariadením, čo znamená, že odstraňovanie Fe^{2+} a Mn^{2+} iónov prebiehalo priamo v náplni filtračných kolón. Schéma technologickej linky ÚV Kúty je na **obr. 1**.



Obr. 1. Schéma ÚV Kúty a umiestnenie filtračných kolón

Počas experimentov bola sledovaná kvalita surovej a upravenej vody na odtoku z jednotlivých filtračných kolón (obsah Fe a Mn, obsah kyslíka, pH). Zároveň bol

sledovaný prietok vody na odtoku z každej kolóny a množstvo prefiltrovanej, resp. pracej vody. Surová voda prechádzala cez filtračné kolóny v smere zhora nadol.

Na overenie účinnosti eliminácie železa a mangánu z podzemnej vody v lokalite Kúty boli použité dve sklenené filtračné kolóny zo skla naplnené materiálom Klinopurom-Mn a dvojvrstvovým Filtralitom Monomulti (HC+NC v pomere 2:1), priemer kolóny bol 5,0 cm a výška kolóny 2 m, plocha kolóny 19,635 cm², výška filtračného média 110 cm (Klinopur Mn) a 130 cm (Filtralite). Pomocou jednoduchého zariadenia s ventilmi sa voda privádzala buď na filtráciu (v smere zhora nadol) alebo na pranie filtrov (v smere zdola nahor). Pri praní sa používala upravená voda bez obsahu Fe a Mn.

Experimenty boli zamerané na optimalizovanie filtračnej rýchlosti (doba kontaktu surovej vody s filtračným médiom), pranie filtrov, regeneráciu filtračných materiálov s KMnO₄ a na sledovanie dĺžky filtračných cyklov (zapracovanie filtrov).

V tab. 2 sú uvedené hodnoty sledovaných parametrov v priebehu experimentálnych meraní.

Tabuľka 2. Hodnoty sledovaných parametrov počas experimentov

Parameter	odberné miesto č.1	odberné miesto č.2
Fe [mg.l ⁻¹]	2,28 – 5,92	1,18 – 5,96
Mn [mg.l ⁻¹]	0,210 – 1,154	0,969 – 1,412
pH	8,26 – 8,68	6,81 – 7,28
O ₂ [%]	56 – 58	62 – 65

Modelové skúšky a výsledky jednotlivých experimentov je potrebné rozdeliť na dve časti:

1. pre surovú vodu po prevzdušnení a pridaní vápna (1. odberné miesto)
2. pre surovú vodu po prevzdušnení (2. odberné miesto).

Experiment č. 1 - 1. odberné miesto

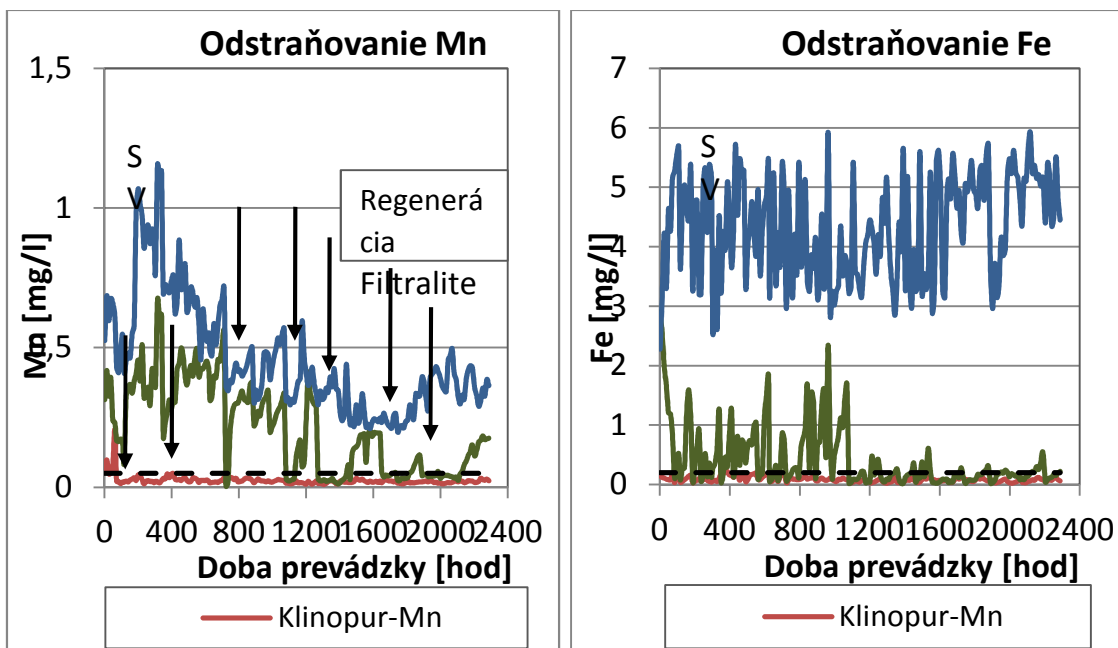
Počas trvania modelových skúšok boli priemerné koncentrácie mangánu a železa vo vode 0,461 mg.l⁻¹ a 4,341 mg.l⁻¹. Podmienky filtrácie sú uvedené v tab. 3.

Tabuľka 3. Podmienky filtrácie pre vodu po prevzdušnení a alkalizácii

Parameter	Klinopur Mn	Filtralite
Zrnitosť	0,6 – 1,6	1,5-2,5 + 0,8-1,6
Výška filtračnej náplne [cm]	110	130
Priem. prietok kolónou [ml.min ⁻¹]	166,6	183,7
Priem. filtračná rýchlosť [m.hod ⁻¹]	5,09	5,61
Celkový čas filtrácie [hod]	2297	2297
Celkové množstvo pretečenej vody [m ³]	22,96	25,32
Priemerný čas zdržania v kolóne [min]	12,96	13,89

Výsledky odstraňovania mangánu a železa pre **surovú vodu po prevzdušnení a alkalizácii** najlepšie dokumentuje obr. 2, na ktorom sú porovnané priebehy koncentrácie mangánu a železa v surovej vode a hodnoty namerané po prechode cez sledované filtračné materiály v závislosti od doby prevádzky filtračných kolón, na obrázkoch je zároveň ukázaná limitná hodnota mangánu (0,05 mg.l⁻¹), resp. železa (0,2 mg.l⁻¹) v pitnej vode daná Nariadením vlády č.496/2010 Zb.z. Šípka predstavuje

čas regenerácie filtračných médií. Materiály boli pred spustením experimentu regenerované s KMnO_4 .



Obr. 2. Priebeh odstraňovania mangánu a železa z vody po prevzdušení a alkalizácii

Pri dodržaní optimálnych podmienok pre kontaktnú filtráciu (pH 8,26 až 8,68; obsah O_2 56 až 58%) Klinopur-Mn dosahoval vysokú účinnosť odstraňovania mangánu z vody, po regenerácii na začiatku experimentu (po 60,5 hodinách prevádzky modelového zariadenia) neprekročili hodnoty mangánu v upravenej vode limitnú hodnotu $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, danú Nariadením vlády č.496/2010 ani po viac ako 2200 hodinách prevádzky filtračného zariadenia. Filtračná náplň bola priebežne praná (zhruba raz za 3-4 dni) spätným prúdom vody. Použitý materiál s vrstvou MnO_2 nebolo potrebné regenerovať. V prípade Filtralitu bola urobená viackrát regenerácia s KMnO_4 (po 342, 719, 1073, 1267, 1644, 1855 hodinách prevádzky), nakoľko bola snaha zvýšiť jeho účinnosť napreparovaním povrchu vrstvou MnO_2 . Z tohto dôvodu bola každá regenerácia od 1073 hodín prevádzky robená tak, že materiál v kolóne bol týždeň ponorený v 2,5% roztoku KMnO_4 . Z obr. 2 vidieť, že účinnosť Filtralite MonoMulti sa postupne zvyšovala, postupným zapracovávaním materiálu Filtralite sa získali nižšie hodnoty v porovnaní s limitnou hodnotou pre pitnú vodu ($0,5 \text{ mg.l}^{-1}$).

Pri odstraňovaní železa z vody pre 1. odborné miesto (voda po prevzdušení a prídavku vápna) sa hodnota železa v surovej vode dosť menila podľa toho, ktorá studňa bola použitá na čerpanie, resp. tvorbou vyzrážaného Fe(OH)_3 , ktorý postupne zanášal celý systém a v prípade Filtralitu prechádzal niekedy až do vzorky s upravenou vodou (systém by pre tvorbu hydroxidu vyžadoval jemnejšiu zrnitosť, resp. zmeniť pomer NC a HC frakcie). Z obrázku je vidieť, že po 1073 hodinách prevádzky a zmene regenerácie sa účinnosť odstraňovania Fe z vody použitím Filtralite výrazne zvýšila a koncentrácie železa v upravenej vode boli nižšie ako limitná hodnota $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$.

Použitím materiálu Klinopur-Mn boli v upravenej vode stanovené nižšie koncentrácie ako je limit $0,20 \text{ mg.l}^{-1}$ a počas celej doby prevádzky filtračných kolón (2297 hodín) nebola výrazne prekročená limitná hodnota $0,20 \text{ mg.l}^{-1}$ daná Nariadením vlády č. 496/2010 Z.z.

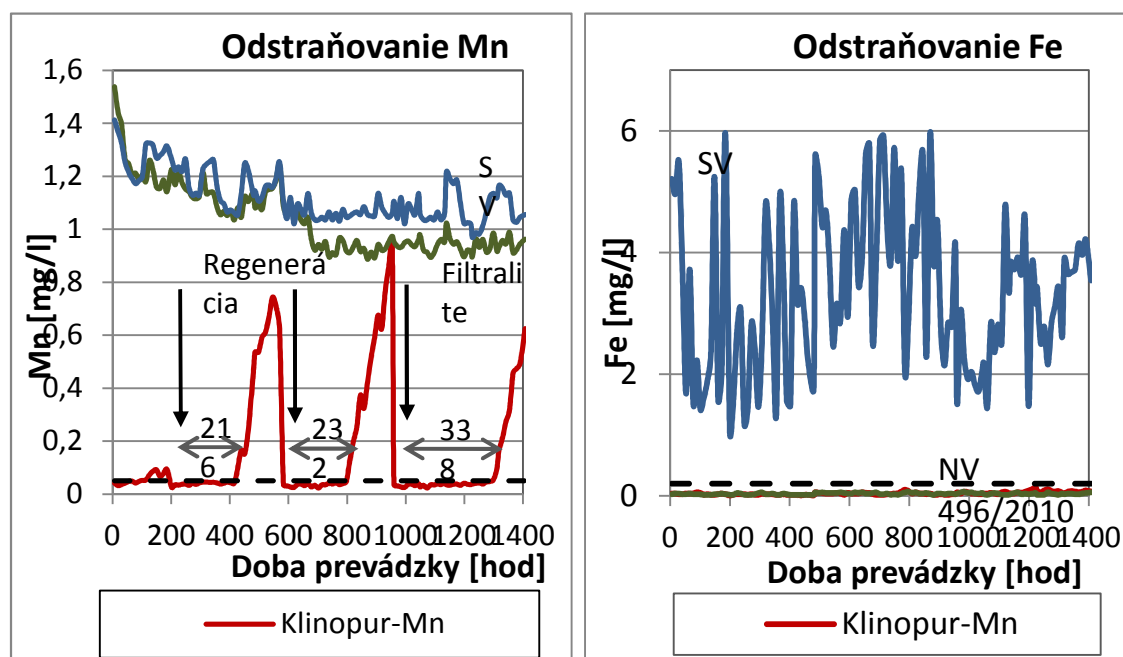
Experiment č. 2 - 2. odberné miesto

Počas trvania modelových skúšok boli priemerné koncentrácie mangánu a železa vo vode $1,205 \text{ mg.l}^{-1}$ a $3,04 \text{ mg.l}^{-1}$. Podmienky filtrácie sú uvedené v tab. 4.

Tabuľka 4. Podmienky filtrácie pre surovú vodu po prevzdušení

Parameter	Klinopur Mn	Filtralite
Výška filtračnej náplne [cm]	110	130
Priem. prietok kolónou [ml.min^{-1}]	152,0	182,3
Priem. filtračná rýchlosť [m.hod^{-1}]	4,64	5,57
Celkový čas filtrácie [hod]	1408	1408
Celkové množstvo pretečenej vody [m^3]	12,84	15,40
Priemerný čas zdržania v kolóne [min]	14,21	14,00

Výsledky odstraňovania mangánu a železa pre **surovú vodu po prevzdušení** (odberné miesto č.2) najlepšie dokumentuje obr. 3 na ktorom sú porovnané priebehy koncentrácie mangánu a železa v surovej vode a hodnoty namerané po prechode cez sledované filtračné materiály v závislosti od doby prevádzky modelového zariadenia, na obrázkoch je zároveň ukázaná limitná hodnota mangánu ($0,05 \text{ mg.l}^{-1}$), resp. železa ($0,2 \text{ mg.l}^{-1}$) v pitnej vode daná Nariadením vlády č.496/2010 Zb.z. Šípka predstavuje čas regenerácie filtračných médií.



Obr. 3. Priebeh odstraňovania mangánu a železa z vody po aerácii

Vplyvom zmeny kvality surovej vody (hodnota pH 6,81 až 7,28; obsah kyslíka 62 až 65%, koncentrácia Mn a Fe na vstupe do kolón) účinnosť odstraňovania mangánu z vody pre sledovaný filtračný materiál Klinopur-Mn sa znížila, hlavne v prvom filtračnom cykle, z tohto dôvodu bola urobená regenerácia s KMnO_4 po 194 a 576 hodinách prevádzky filtračných kolón. Po regenerácii v 2. filtračnom cykle Klinopur-Mn vyhovoval norme pre pitnú vodu ($0,05 \text{ mg.l}^{-1}$) počas 232 hodín prevádzky, v 3. filtračnom cykle 338 hodín. Dá sa preto očakávať, že po „zapracovaní“ filtrov sa dĺžka filtračných cyklov (účinnosť odstraňovania Mn) bude predlžovať. To znamená, že aj priemyselne aktivovaný klinoptilolit (Klinopur-Mn) je potrebné „zapracovať“ priamo na mieste úpravy.

Filtralite MonoMulti pre tento typ vody nie je účinný, hodnoty mangánu na výstupe z kolóny sú na úrovni surovej vody, resp. v niekoľkých prípadoch aj vyššie (dochádzalo k uvoľňovaniu mangánu z náplne filtra).

Filtračné náplne boli priebežne prané (zhruba raz za 4 dni) spätným prúdom vody (vzhľadom na množstvo zachyteného vyzrážaného hydroxidu železitého), pričom bola použitá čistá voda bez mangánu a železa. Na regeneráciu filtračných médií bol použitý 2,5% roztok KMnO_4 .

Na obr. 3 vpravo je ukázaný priebeh odstraňovania železa z vody pre 2. odberné miesto (voda po prevzdušnení). 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. Na koncentráciu Fe v surovej vode mal vplyv aj samotný odber vzorky.

Z obr. 3 vidieť, že použitím sledovaných materiálov boli v upravenej vode stanovené výrazne nižšie koncentrácie železa ako je limit $0,20 \text{ mg.l}^{-1}$ a počas celej doby prevádzky filtračných kolón nebola prekročená limitná hodnota $0,20 \text{ mg.l}^{-1}$ daná Nariadením vlády č. 496/2010 Z.z. Treba zdôrazniť, že aj Filtralite MonoMulti odstraňoval železo z vody pod normovanú hodnotu, povrchovo modifikovaný zeolit Klinopur-Mn je špeciálne pripravený k odstraňovaniu železa z vody.

ZÁVER

Dosiahnuté výsledky poskytujú *podklad* na využitie použitých filtračných materiálov (Klinopur-Mn, Filtralite) pri odstraňovaní mangánu a železa z vody.

Sledované materiály vykazovali rôznu účinnosť odstraňovania mangánu z vody, nakoľko veľkú úlohu zohráva kvalita surovej vody (obsah kyslíka a hodnota pH). Je všeobecne známe, že pri kontaktnej filtrácii je pre odstraňovanie mangánu z vody potrebná hodnota pH vyššia ako 8,4. Toto sa potvrdilo aj pri našich experimentoch, zvlášť v prípade materiálu Filtralite. V prípade odstraňovania železa z vody kvalita surovej vody nie je limitujúcim faktorom, všetky materiály odstraňovali Fe z vody na hodnotu nižšiu ako je limitná hodnota ($0,20 \text{ mg/l}$).

Poloprevádzkovým meraním sa zároveň odskúšal čas prania a jeho intenzita (vzнос filtračného materiálu počas prania), spôsob regenerácie filtračného média s KMnO_4 (2,5% roztokom KMnO_4).

Pod'akovanie

Experimentálne merania boli uskutočnené za finančnej podpory projektu VEGA 01/1243/12.

Literatúra

- [1] Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2012, Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky, Slovenská agentúra životného prostredia, ISBN 978-80-88833-53-6, p. 206
- [2] Doula, Maria, K.: Removal of Mn^{2+} Ions from Drinking Water by Using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe Oxide System. *Water Research* 40, Issue 17, 2006, pp. 3167-3176.
- [3] Knocke, W.R., et al.: Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide. *Jour. AWWA* 6/1991, pp. 80 - 87.
- [4] 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.
- [5] Merkle, P.B., Knocke, W.R, Gallagher, D.: Characterizing Filter Media Mineral Coatings, *Jour. AWWA*, 12/1996, pp. 62-73.
- [6] Barloková D., Ilavský J.: Modified Clinoptilolite in the Removal of Iron and Manganese from water. *J. of Civil Engineering* 2012/3, pp.1-8.
- [7] Dobiáš P., Dolejš P.: Odstranění amoniaku, manganu a železa při úpravě pitné vody ve filtru s náplní Filtralite MonoMulti – výsledky z poloprovodních experimentov. *Sborník konference Pitná voda 2012*, s. 157-165. W&ET Team, Č. Budějovice 2012.