



Centar
izvrsnosti za
hemiju okoline i
procenu
rizika

WaterWorshop '09
KVALITET VODA
Novi Sad, 8-11.9.2009.

UKLANJANJE GVOŽĐA I MANGANA IZ VODE ZA PIĆE

dr Srđan Rončević, Snežana Maletić, Ljiljana Božović
Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu

PROBLEM!



i REŠENJE!

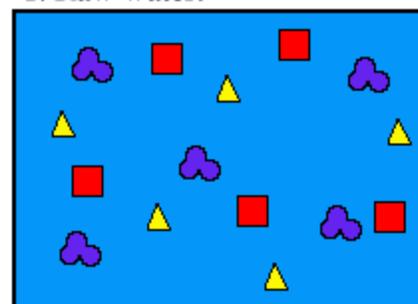


- pravilna deferizacija i demangazacija treba da daju vodu sa 1-2 $\mu\text{g/l}$
- na slavini moze biti veca jer se ispiraju cevi

Aeracija

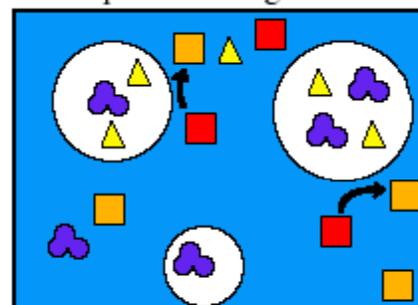
- jednostavan postupak, najjeftiniji
- potrebna mala količina kiseonika: 0,143 mg/mg Fe i 0,291 mg/mg Mn
- **kontrola i održavanje:** provera zapušenosti perforiranih cevi ili inertne ispune i periodično čišćenje
- najveće komplikacije prave **greške kod demanganizacije:** zagušenje dizni sa MnO_2 , razaranje filtra
- **odvojene demanganizacija i deferizacija:** Mn zahteva viši redoks potencijal za oksidaciju u četvorovalentno stanje nego Fe za oksidaciju u trovalentno. Fe(II) može biti značajno redukciono sredstvo za MnO_2

1. Raw water:

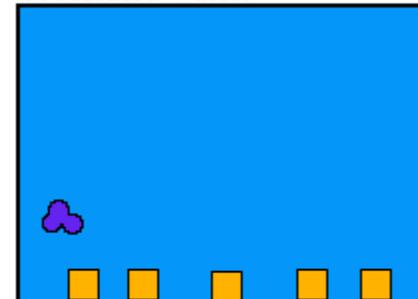


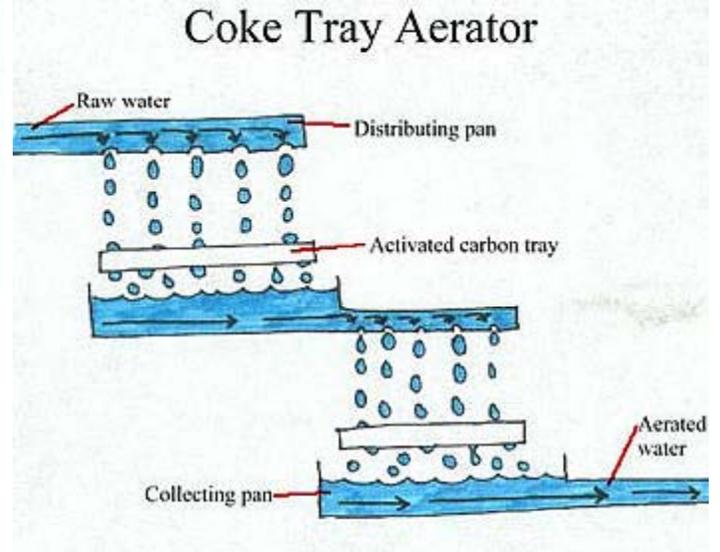
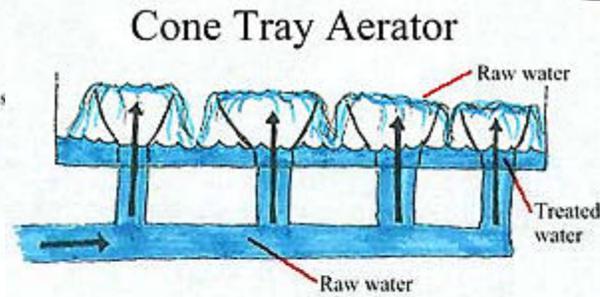
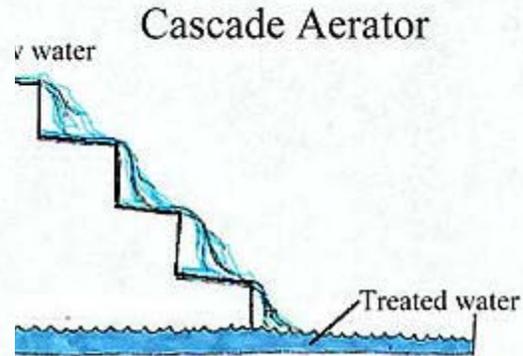
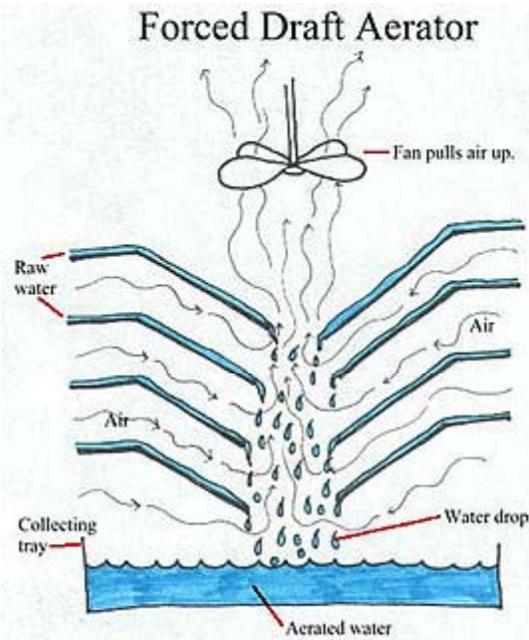
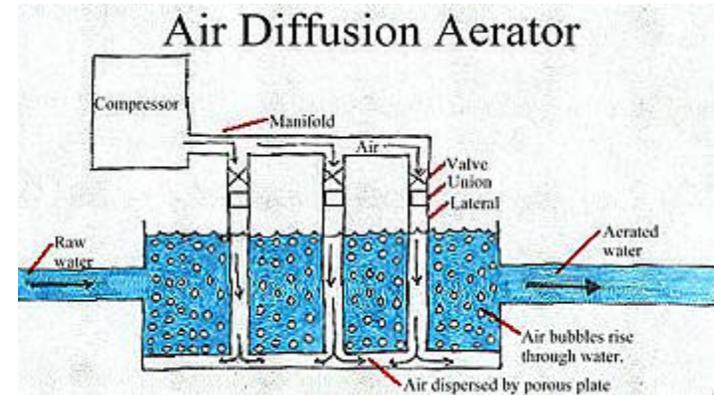
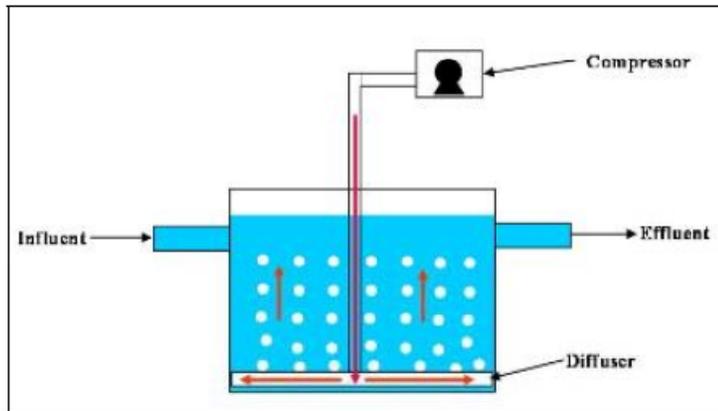
- Carbon dioxide
- Hydrogen sulfide
- Iron
- Iron precipitate

2. Air passes through the water:



3. Aerated water:



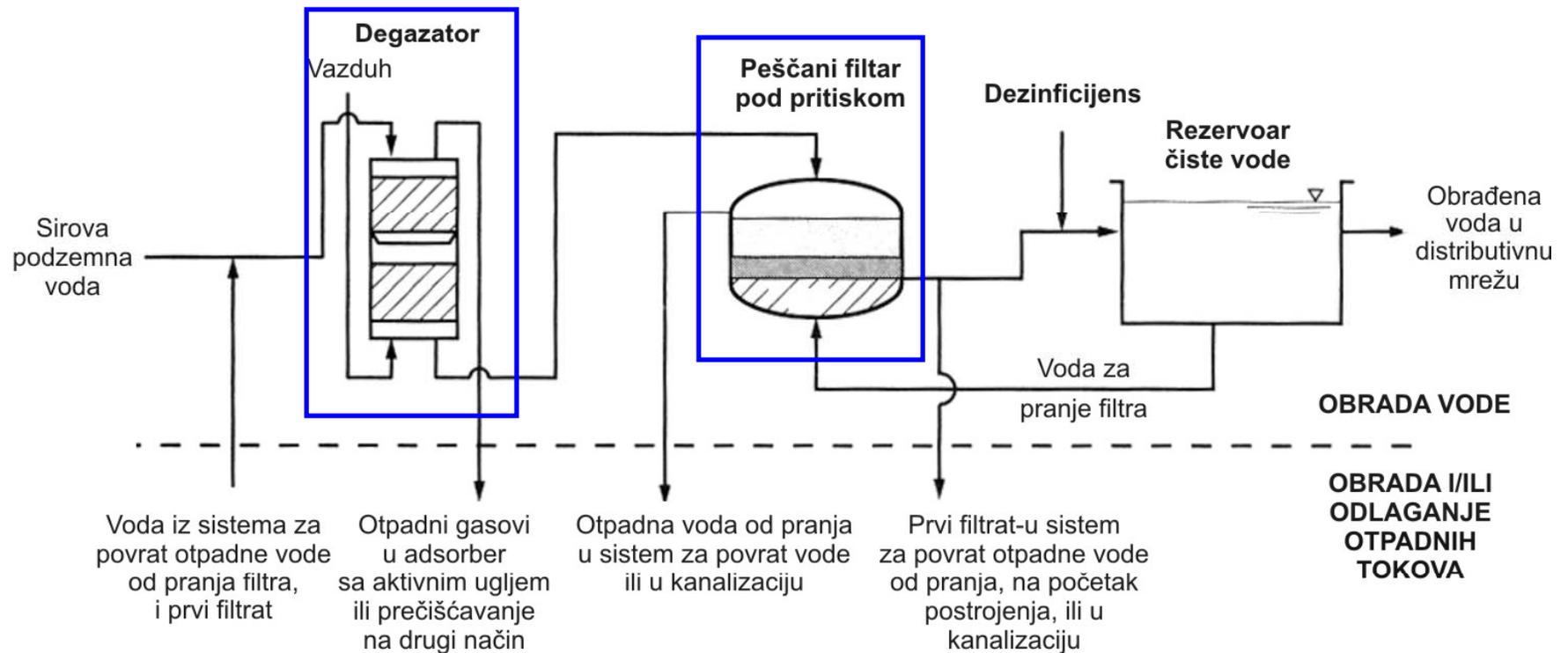


Aeracija i filtracija bez sedimentacije

- Fe <25 mg/l
- veća postrojenja – trošak posebna prostorija



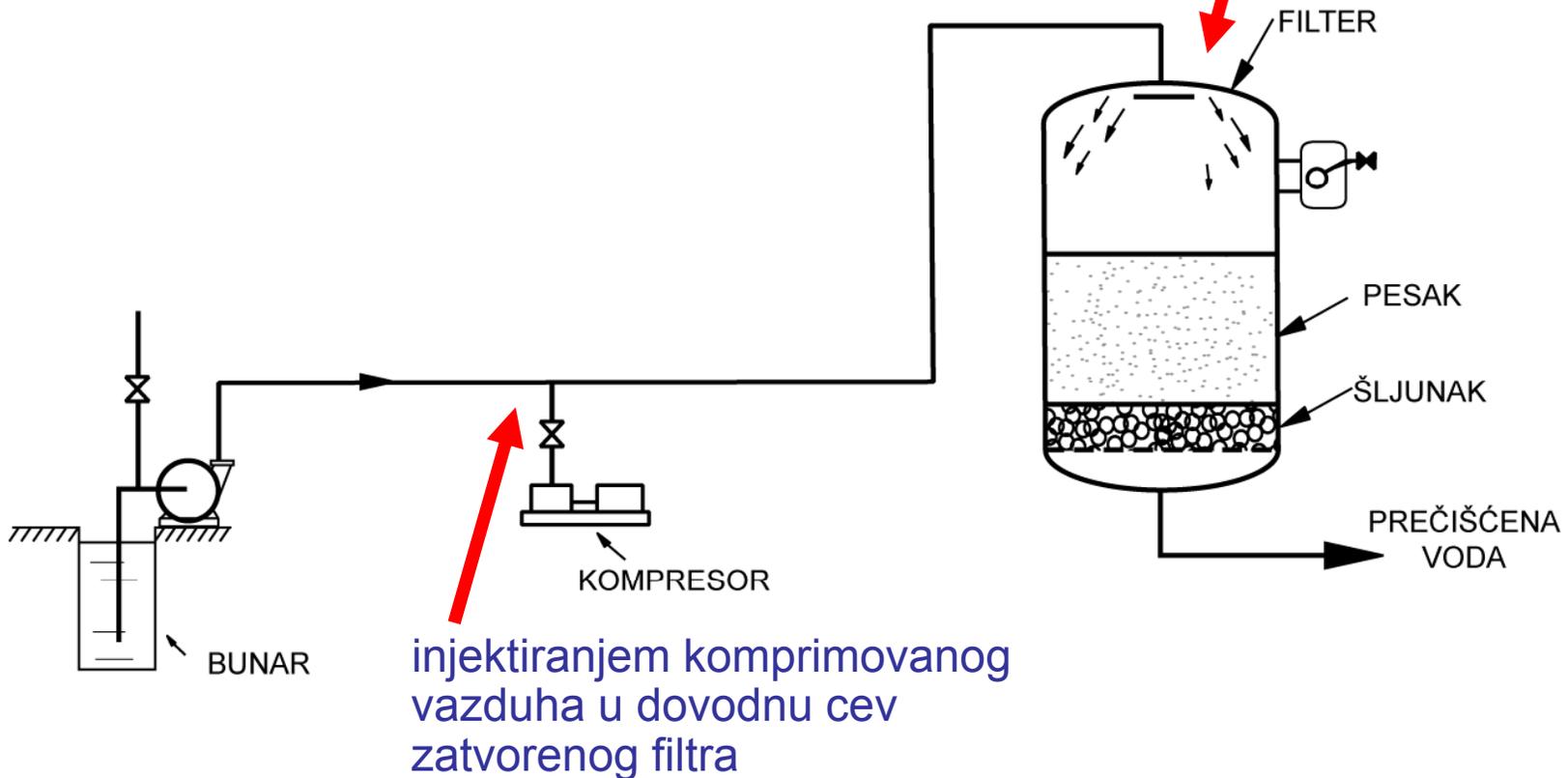
Tipična šema procesa pripreme podzemne vode za uklanjanje gasova, gvožđa, mangana i amonijaka iz vode



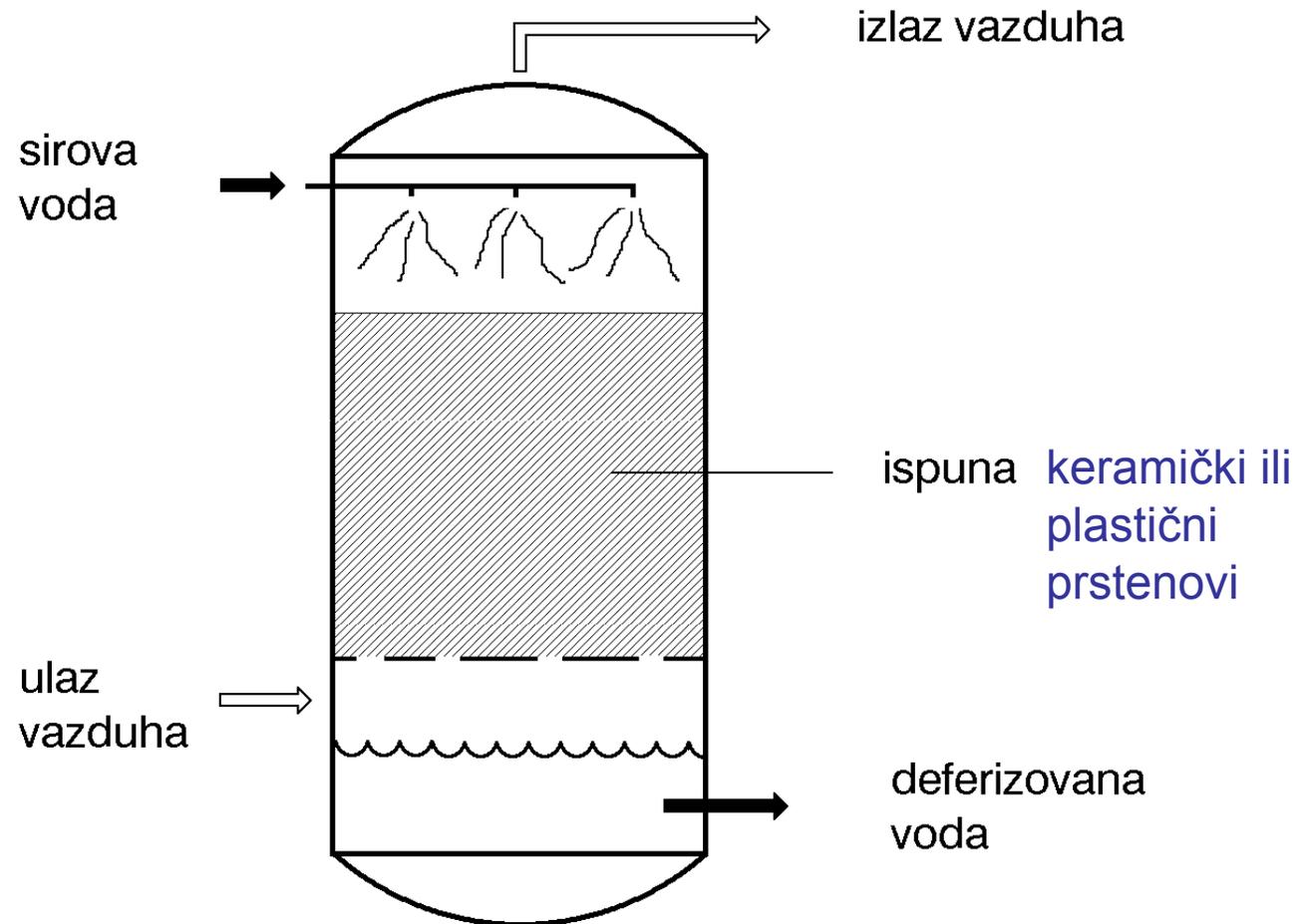
- za postrojenja srednjih i malih kapaciteta

raspršivanje u obliku
veštačke kiše iznad
otvorenog gravitacionog
peščanog filtra

- za mala postrojenja - jeftiniji postupci



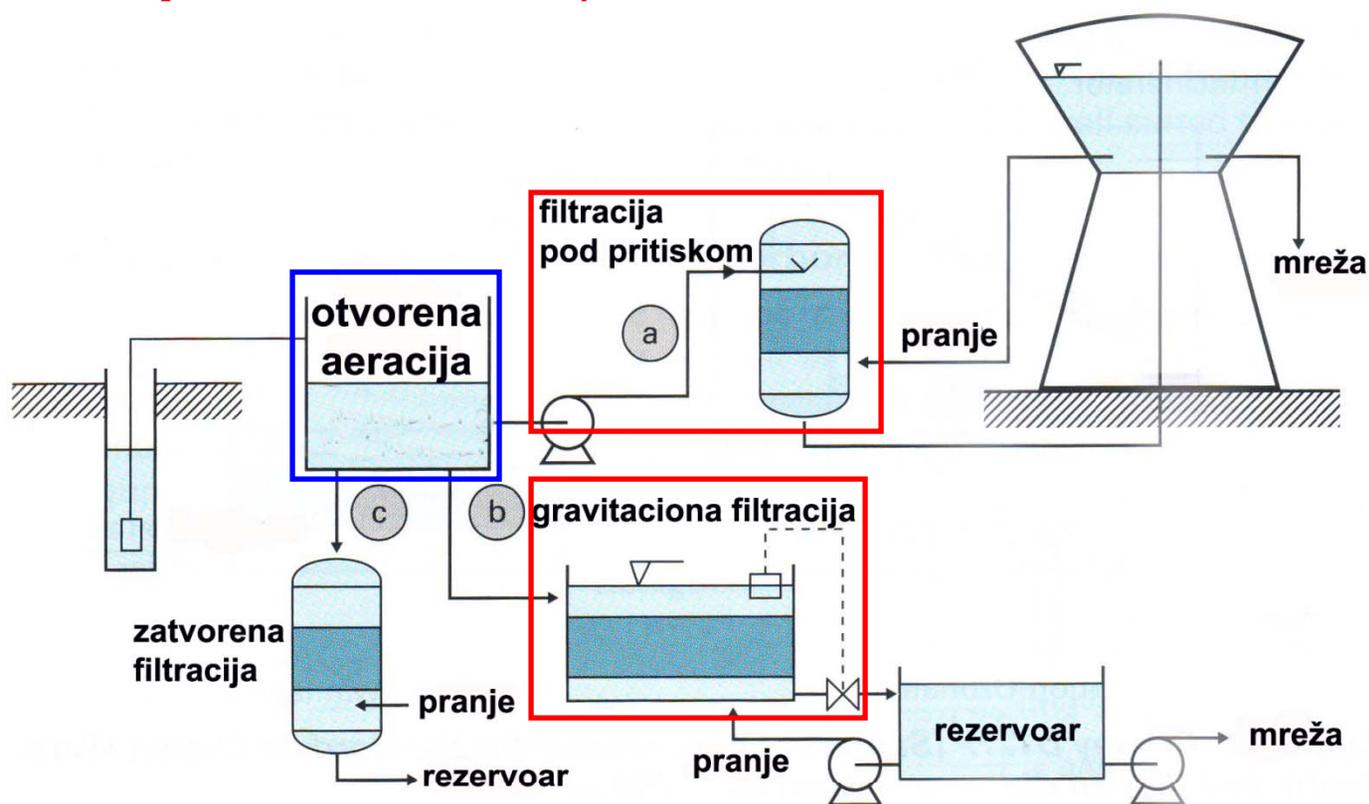
- **deferizacija u koloni sa inertnom ispunom**



- rasterećuje se peščani filter postavljen iza kolone

- **PROBLEM:** jedan deo gvožđa oksidiše već ispred filtra i pri tome prelazi u formu koja se loše filtrira

filtracija - kritičan korak procesa



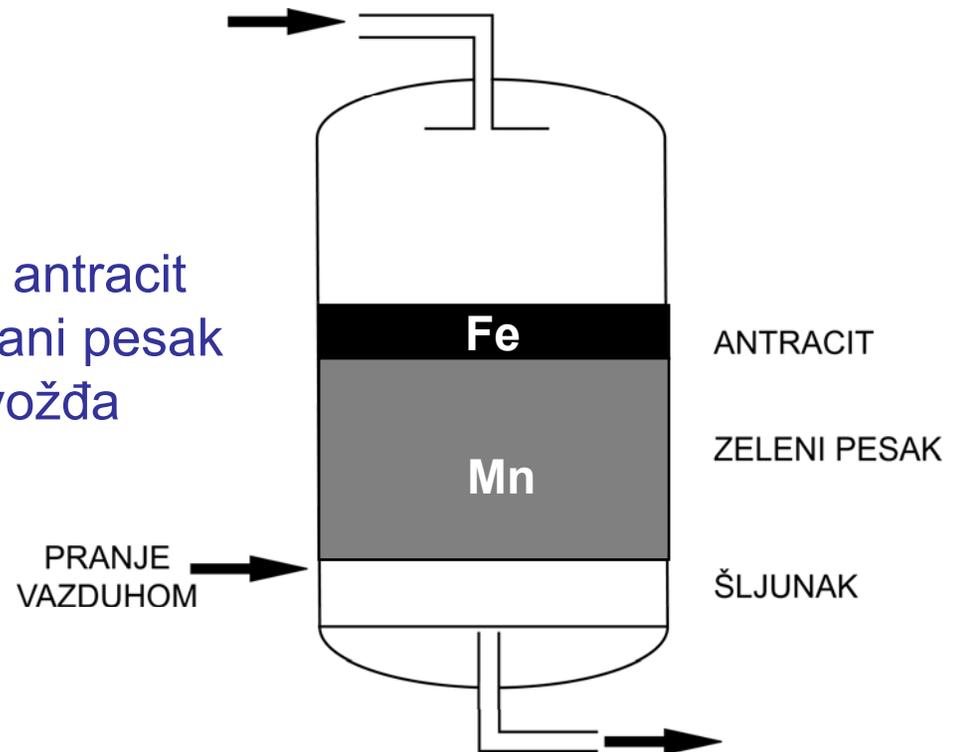
Medijum za filtraciju

- Fe: antracit ili pesak
- Mn: manganizovani zeleni pesak

(pesak koji je tretiran sa kalijum-permanganatom kako bi se formirao mangan-oksidi apsorbuje mangan(II) jone koji se zatim vremenom dalje oksiduju)

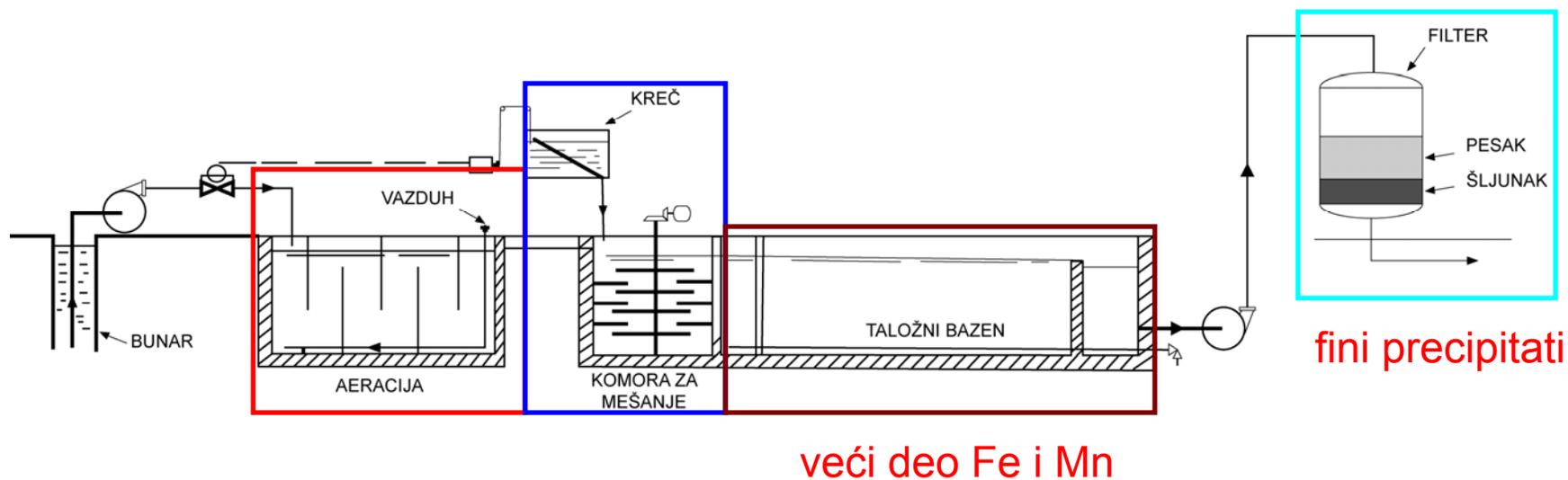
- **zajedno Fe+Mn:** antracit štiti manganizovani pesak od precipitata gvožđa

- ne koristiti male pore
- veličine pora: 0,6 - 1 mm
- brzine filtracije: 5 - 15 m/h
- redovno protivstrujno ispiranje od precipitata Fe i Mn



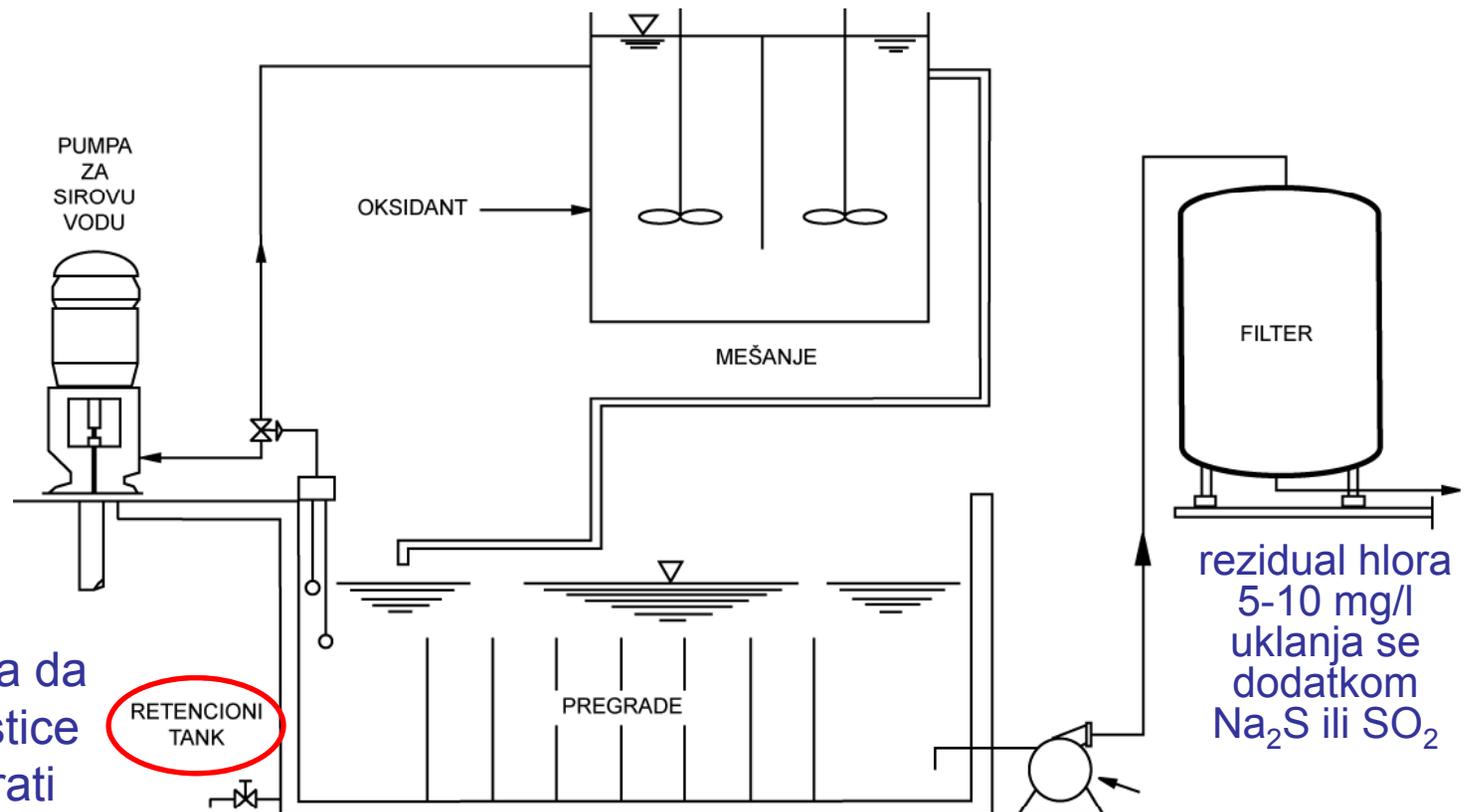
U slučajevima kada voda ima:

- visok sadržaj nerastvornih oblika gvožđa
- prisustvo boje, huminskih kiselina, mutnoća, helatirajući agensi što u značajnoj meri utiče na brzinu oksidacije gvožđa i taloženja



Hemijska oksidacija: *Oksidacija hlorom*

- najekonomičniji oksidant
- za koncentracije veće od 10 mg/l
- pH: 8,0 (Fe) i 8,5 (Mn)
- baktericidno dejstvo - uklanjanju se i gvožđevite bakterije, problem začepjenja sistema eliminisan
- POM - produkuju se trihalometani - filtriracija preko aktivnog uglja



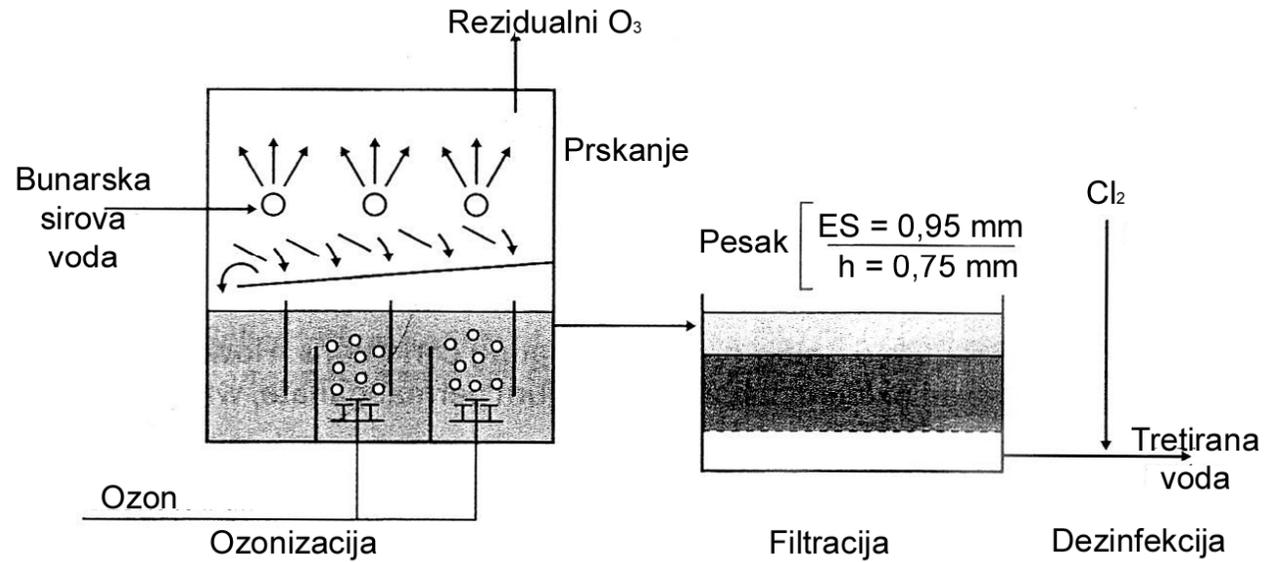
20 minuta kontakta da bi se formirale čestice koje se mogu filtrirati

- alternativa: natrijum-hipohlorit i hlor-dioksid
- reakcija hlor-dioksida i Mn je relativno spora reakcija, i u prisustvu POM mogu nastati hloriti

Hemijska oksidacija: *Oksidacija ozonom*

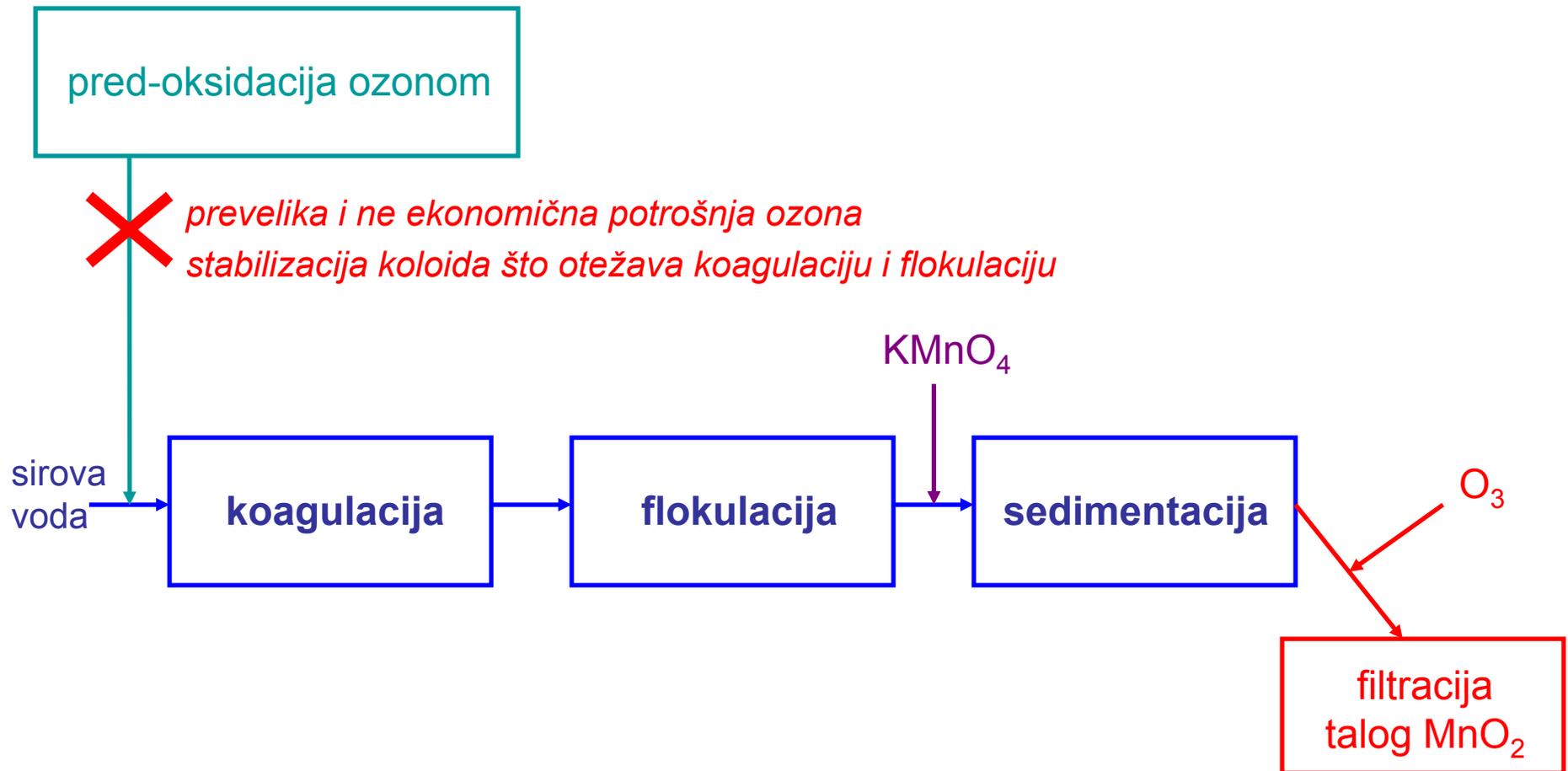
- veoma jak oksidacioni agens - veoma kratko vreme oksidacije
- znatno skuplji i tehnološki zahtevniji

*postrojenja za
tretman vode za
piće u Jonchay
(Francuska)*



- količina injektovanog ozona mora biti takva da se Mn²⁺ oksiduje samo do MnO₂, a ne do permanganata, da ne bi nastalo rozo obojenje vode

Mn kompleksiran sa organskom materijom



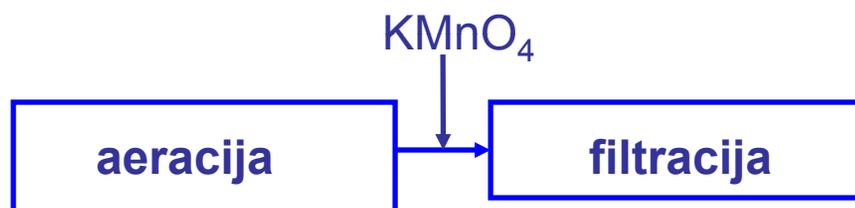
Hemijska oksidacija: Oksidacija kalijum-permanganatom

- jači oksidant od hlora i ne nastaju trihalometani
- višak boji vodu u rozo

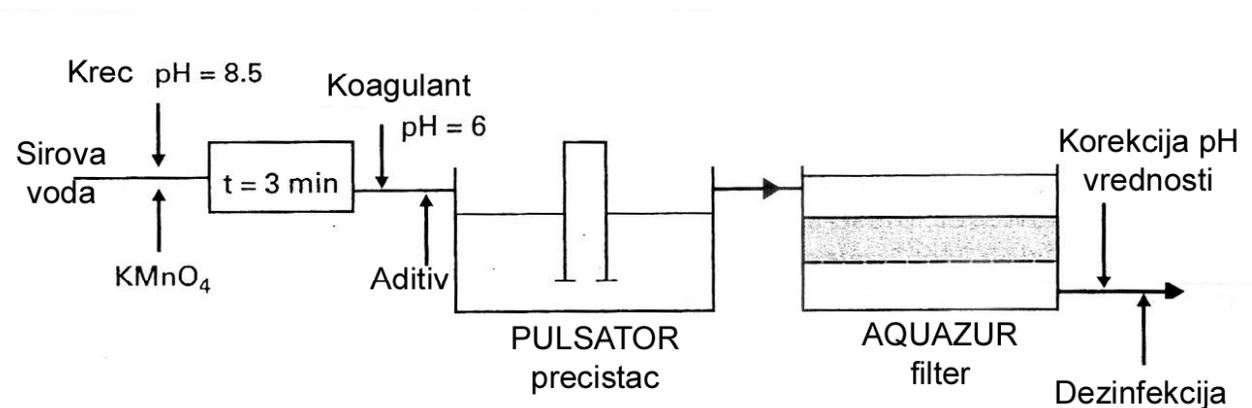


- Mn nije kompleksiran: pH 7,2 – 7,3, kontaktno vreme <5 min
- Mn kompleksiran sa POM: pH >8,5, reakciono vreme <20 min

- prerada podzemne vode:

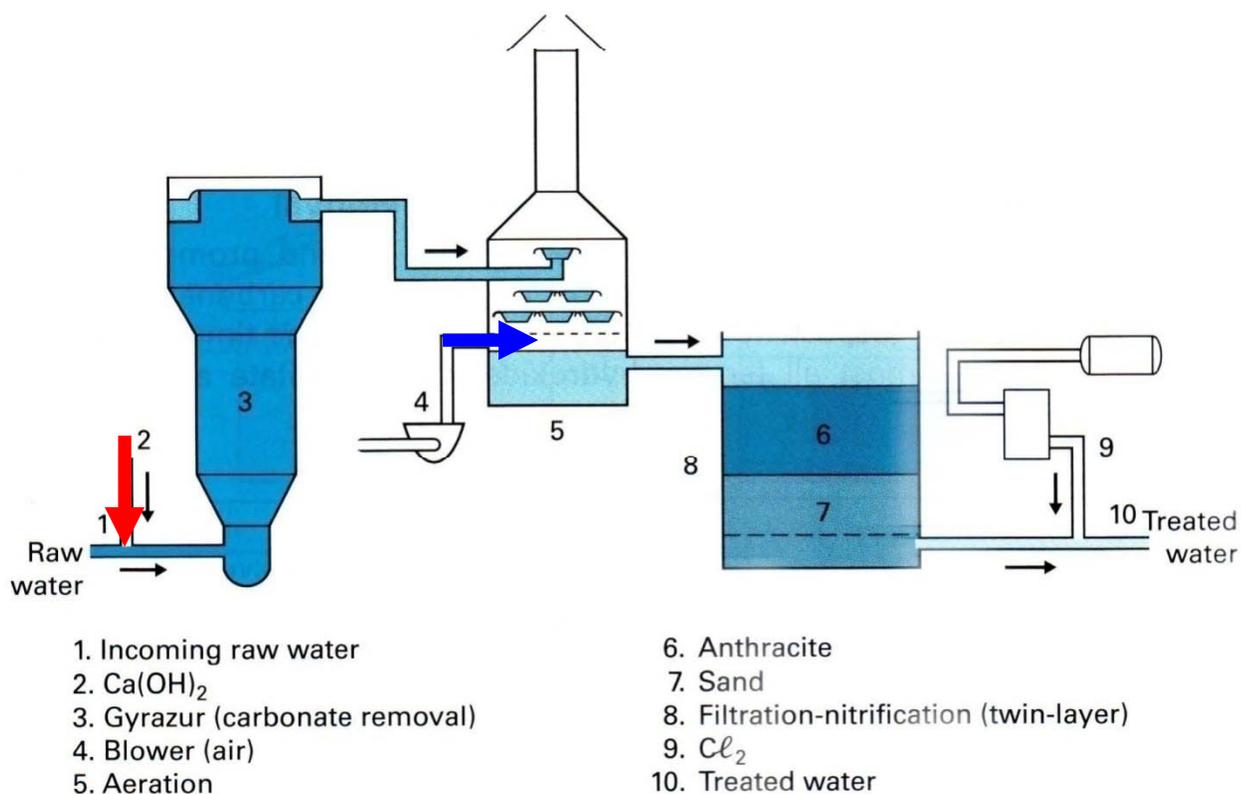


- u mekim, obojenim površinskim vodama sa puno POM:



Korigovanje pH vrednosti (uklanjanje karbonata, gvožđa i mangana)

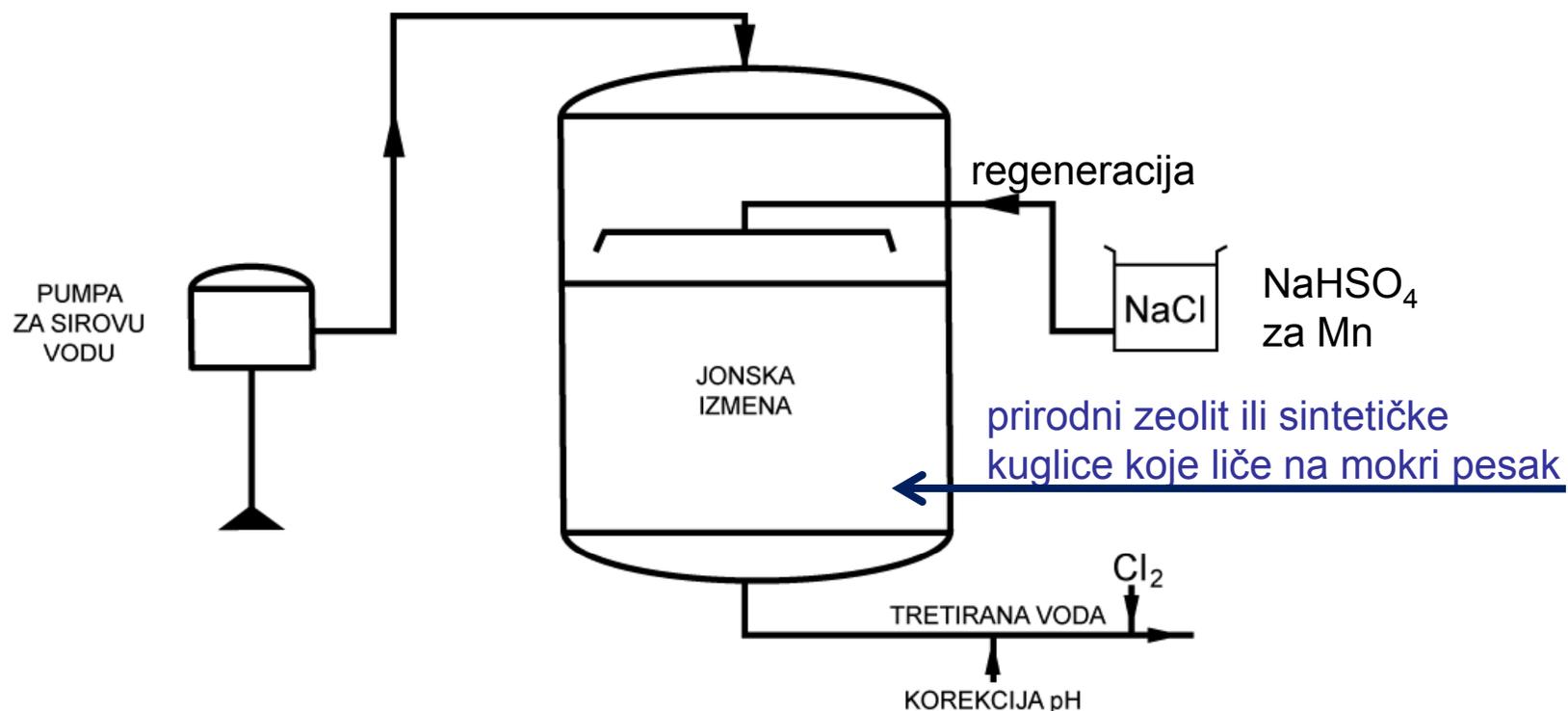
- visoka pH vrednost podesi se pomoću kreča što rezultuje uklanjanjem kako karbonata tako i gvožđa i mangana



- ako je sadržaj gvožđa visok pre tretmana se vrši aeracija u cilju uklanjanja veće količine gvožđa

Primena jonoizmenjivača

- u rastvorenom obliku i to u koncentracijama od 2 do 5 mg/l



- Fe - katjonske smole
- Mn - aminofosfatne smole i natrijum-titanat

Prednosti :

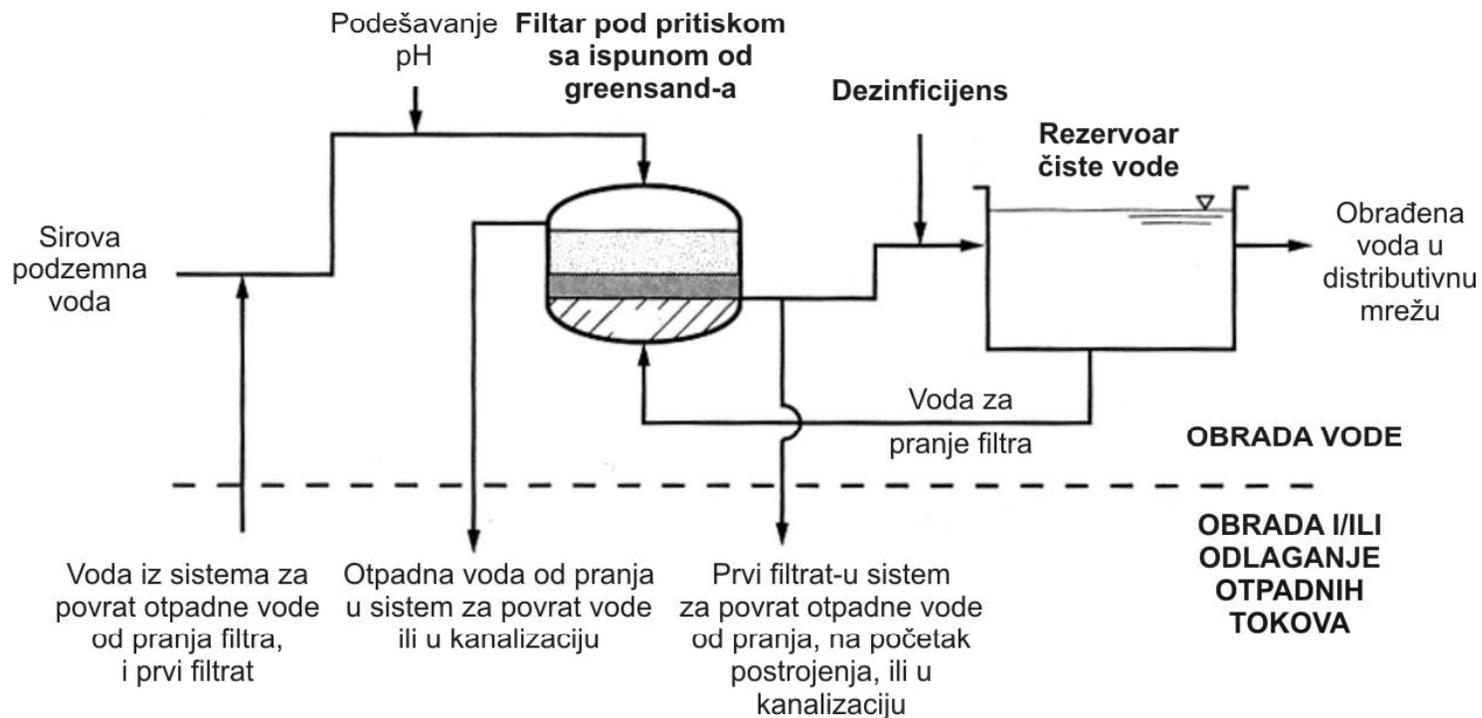
- Jonoizmenjivački materijal se može iznova koristiti;
- Rezultat prečišćavanja su jako niske vrednosti gvožđa i mangana u vodi;
- Jonoizmenjivači imaju manju potrebu za čišćenjem od oksidacionih filtera;
- Na ovaj proces ne utiče pH vrednost i alkalitet vode.

Nedostaci:

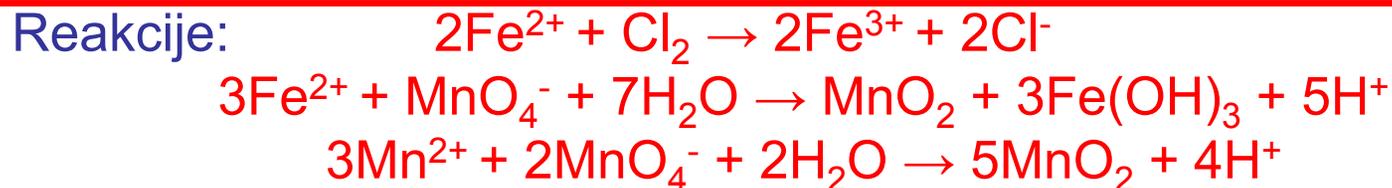
- Pri većim koncentracijama taloženje gvožđa na smoli
- ne sme biti oksidujućih agenasa, a pH vrednost vode se ne treba podešavati pre tretmana, jer može doći do oksidacije Fe(II) u Fe(III)
- održavanje takvih sistema je skupo
- veliki broj hazarda
- nastaje koncentrovani slani otpad koji se dalje mora tretirati
- ne može ako je gvožđe u oksidovanom obliku, vezano za POM ili ukoliko su prisutne bakterije

Oksidacioni filteri

- ukoliko nema rastvorenih gasova - samo filter sa specifičnom ispunom
- **zeleni pesak (eng. greensand)**, samleveni mangandioksid, mediji koji imaju zrnca od nekog lakog materijala obložena slojem manganoksida i sl.
- za male koncentracije Fe i Mn dovoljne su i vrlo niske koncentracije kiseonika rastvorenog u sirovoj vodi



Zeleni pesak: prirodni (glaukonit) mineral ili sintetički zeolit prekriven Mn-oksdom (katalizator u procesu oksidacije)



Redukcija viška K-permanganata zelenim peskom se vrši do MnO_2 :

$$3\text{Zeolit}\cdot\text{MnO} + 2\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Zeolit}\cdot\text{MnO}_2 + 2\text{OH}^- + 2\text{MnO}_2$$

Uslovi:

- **15-25 mg/l** Fe i Mn
- **pH 6**, jer pri višim vrednostima dolazi do formiranja koloida Fe
- **nije potrebno često ispirati**
- fosfati, organske materije i H_2S mogu smanjiti efikasnost procesa

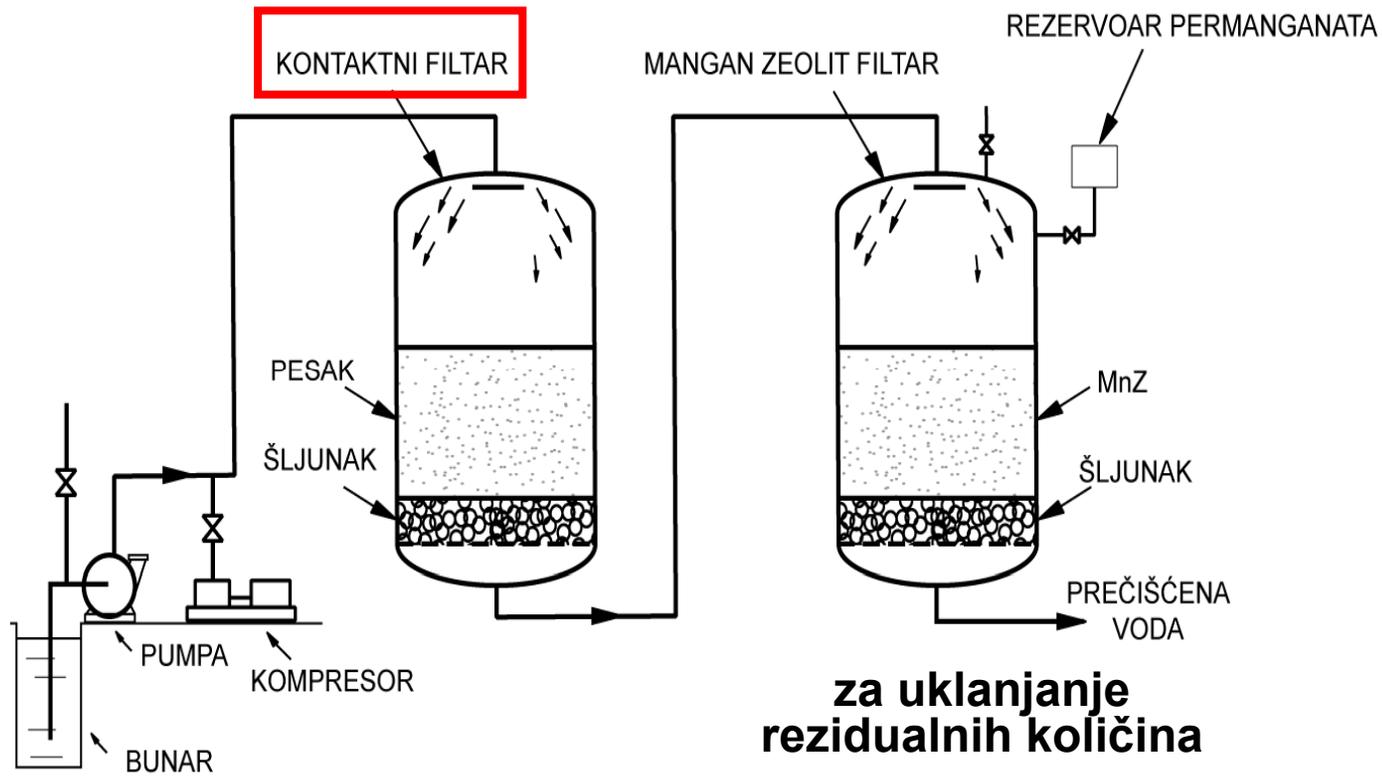
Zeleni pesak sa kontinualnom regeneracijom se koristi kada je velika koncentracija gvožđa u vodi kako ne bi došlo do zasićenja filtera.

Zeleni pesak sa naizmeničnom regeneracijom se uglavnom koristi za uklanjanje mangana u odsustvu ili prisustvu manjih koncentracija gvožđa:

1. injektovanja hlora ili aeracije u cilju oksidacije i uklanjanja gvožđa
2. oksidativni tretman preko zelenog peska

Regeneracija: **ispiranje + regeneracija KMnO_4 + ispiranje viška**

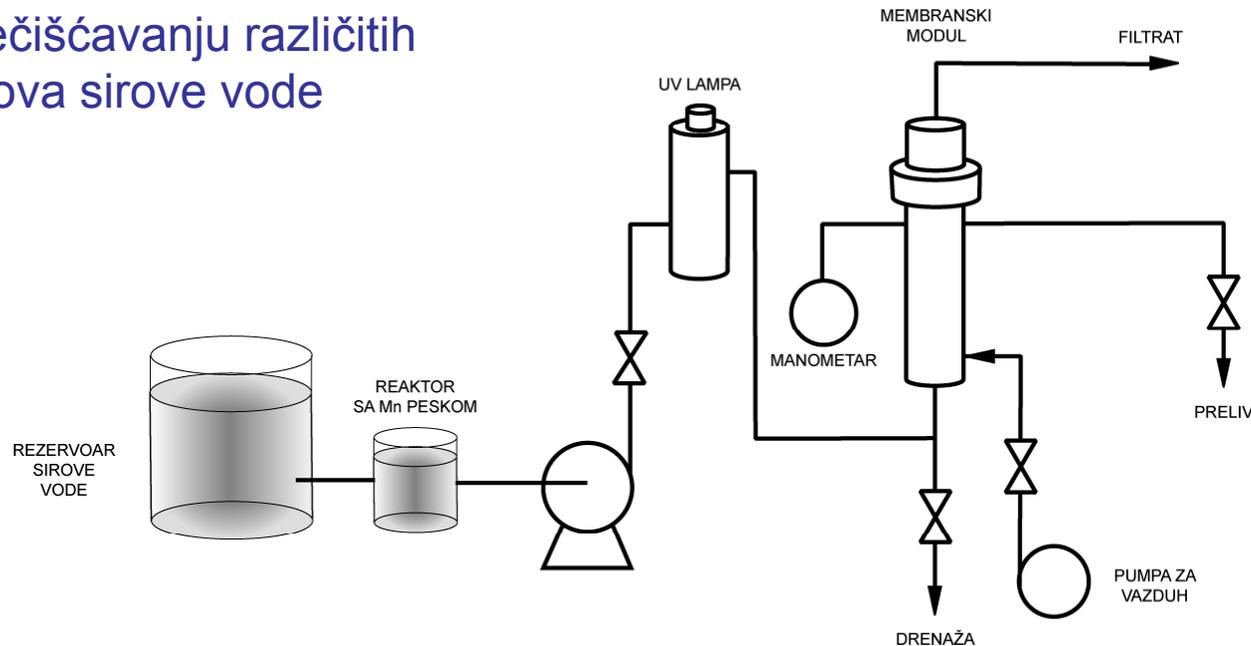
visoke koncentracije Fe i Mn



Mikrofiltracija

- uklanjanje većih količina Fe i Mn u prisustvu i odsustvu rastvorenih organskih materija
- membranski tretman:
 - direktna membranska separacija
 - oksidacija + membranska separacija

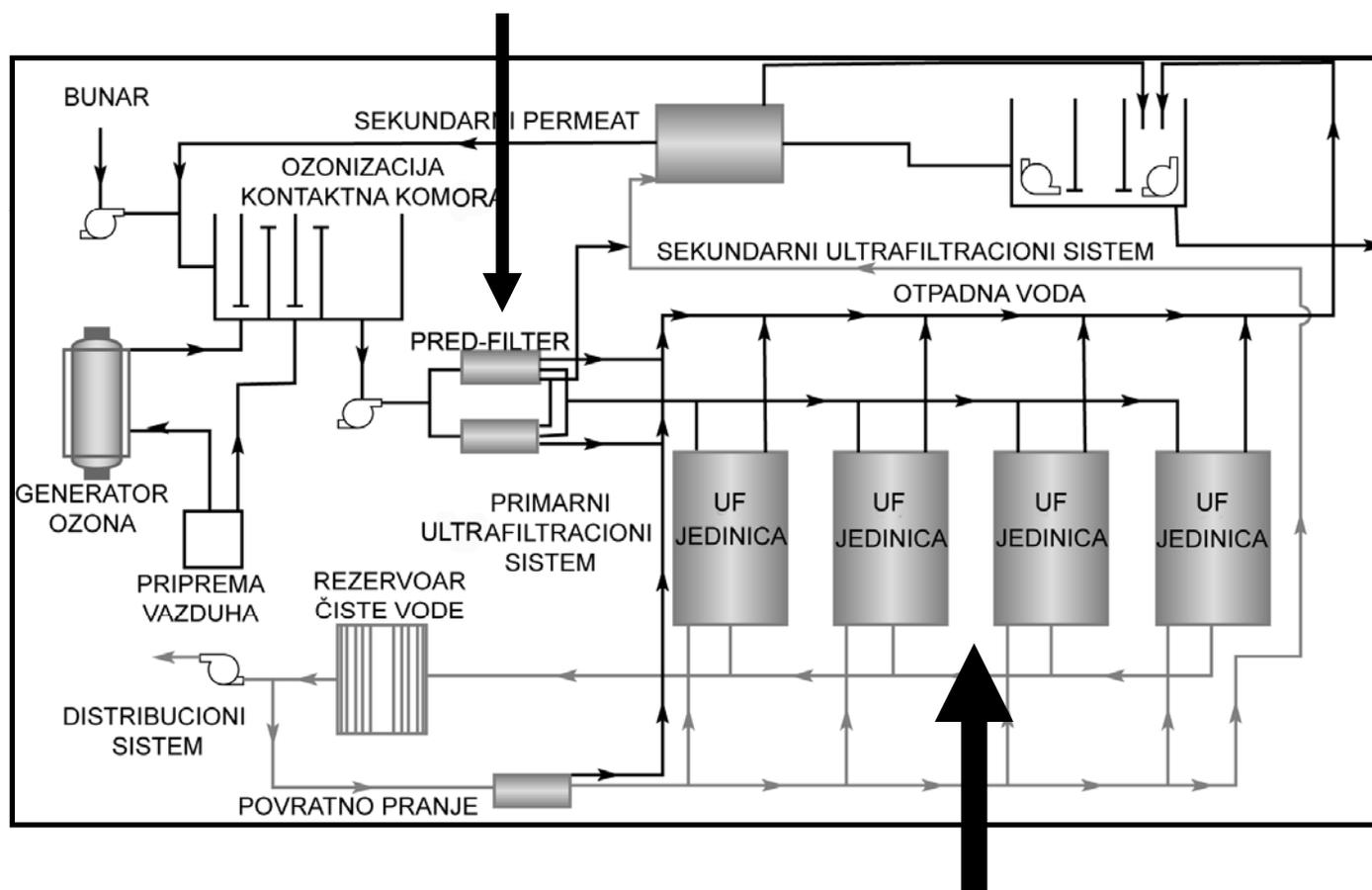
- kompaktan sistem
- visoka efikasnost u prečišćavanju različitih tipova sirove vode



Littleton, Massachusetts

ozonizacija+ultrafiltracija

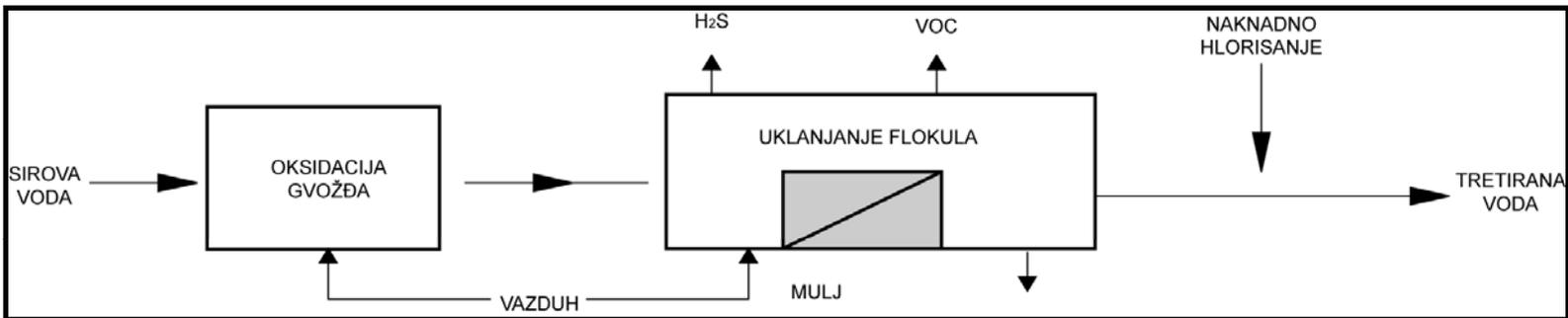
cevasti filter velike poroznosti (200 μm) da zaštiti UF



efikasnost >94%

Fe i Mn se izdvajaju na UF

- mikrofiltracija podzemne vode koja sadrži visoke koncentracije Fe i Mn i druge kontaminante i koja se konvencionalnim tehnikama ne može prečistiti do željenih vrednosti koncentracija koje su propisane za vodu za piće
- dodatni koraci: aeracija, oksidacija, hlorisanje

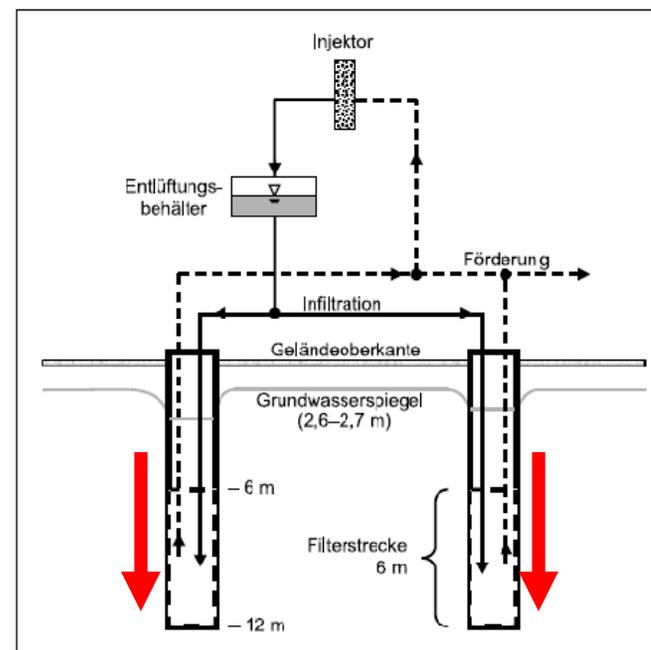


- primer: tretman podzemne vode u Egiptu

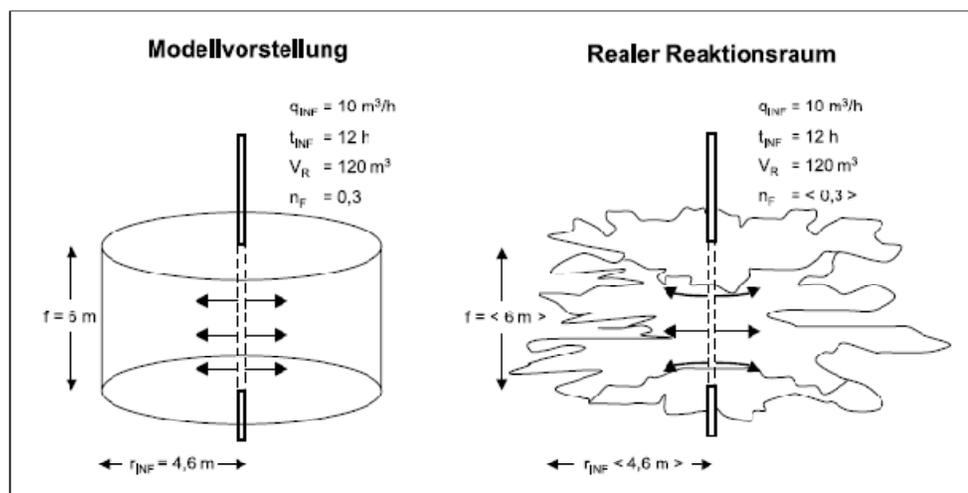
Kontaminant	Koncentracija pre tretmana (mg/l)	Koncentracija nakon tretmana (mg/l)
Fe	0,5-20	<0,1
Mn	0,5-10	<0,1
H ₂ S	10	ND
NH ₃	8	<1
Koliformne bakterije	>100 cfu/100ml	<1 cfu/100ml

Sekvestracija

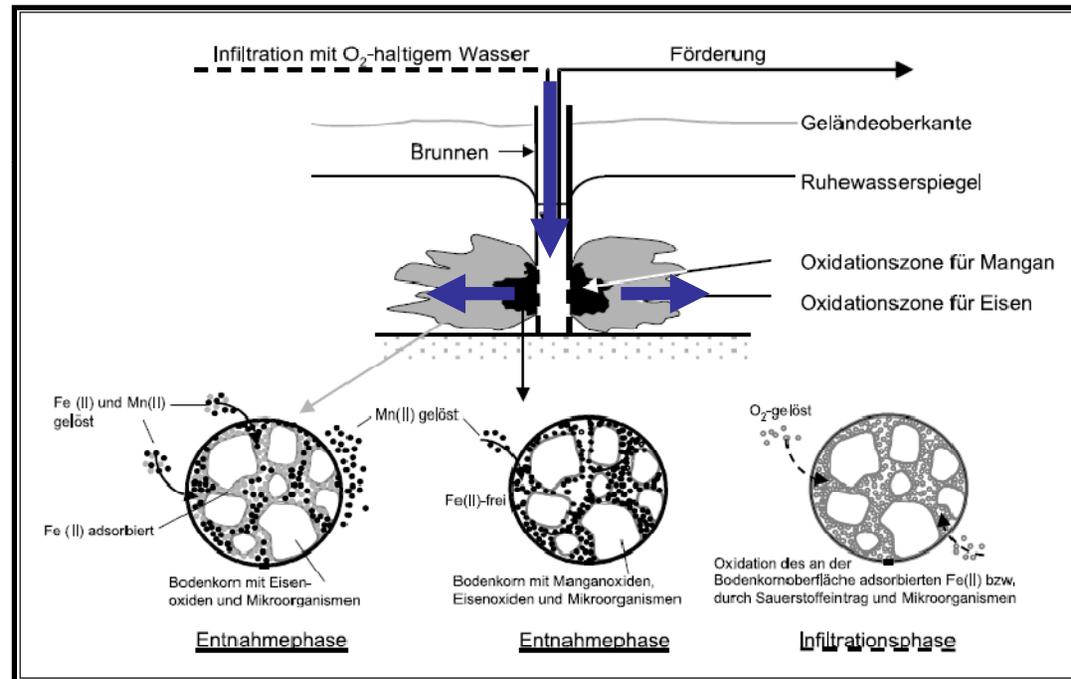
- dodatak hemikalija u podzemnu vodu u bunare ili pre samog ispumpavanja tj. pre bilo kakvog kontakta vode sa vazduhom ili hlorom, što omogućava da gvožđe i mangan ostanu u rastvornoj formi
- $<1,0 \text{ mg/l Fe}$ i $<0,3 \text{ mg/l Mn}$
- polifosfati sprečavaju oksidaciju Fe i Mn - ne nastaje mulj koji se dalje mora uklanjati



- **prednosti:** niski troškovi, potreban mali prostor za tretman, drugi faktori kvaliteta vode nisu bitni za efikasnost ove tehnike
- **nedostaci:** smeta visoka T, hemikalije gube efikasnost sa vremenom, fosfati u vodi mogu da ubrzaju bakterijski rast, tehnika nije efektivna za već oksidovano gvožđe i/ili mangan



- Drugi pristup predstavlja podzemnu pripremu vode periodičnim **infiltriranjem vode sa kiseonikom** da bi se crpila voda bez gvožđa, mangana i amonijaka.
- Fe(III)-oksidat služi kao sorpciono sredstvo za Fe(II), Mn(II) i amonijak
- Bitno je da celokupna voda sa kiseonikom dođe u kontakt sa celokupnim sadržajem gvožđa, mangana i amonijaka.



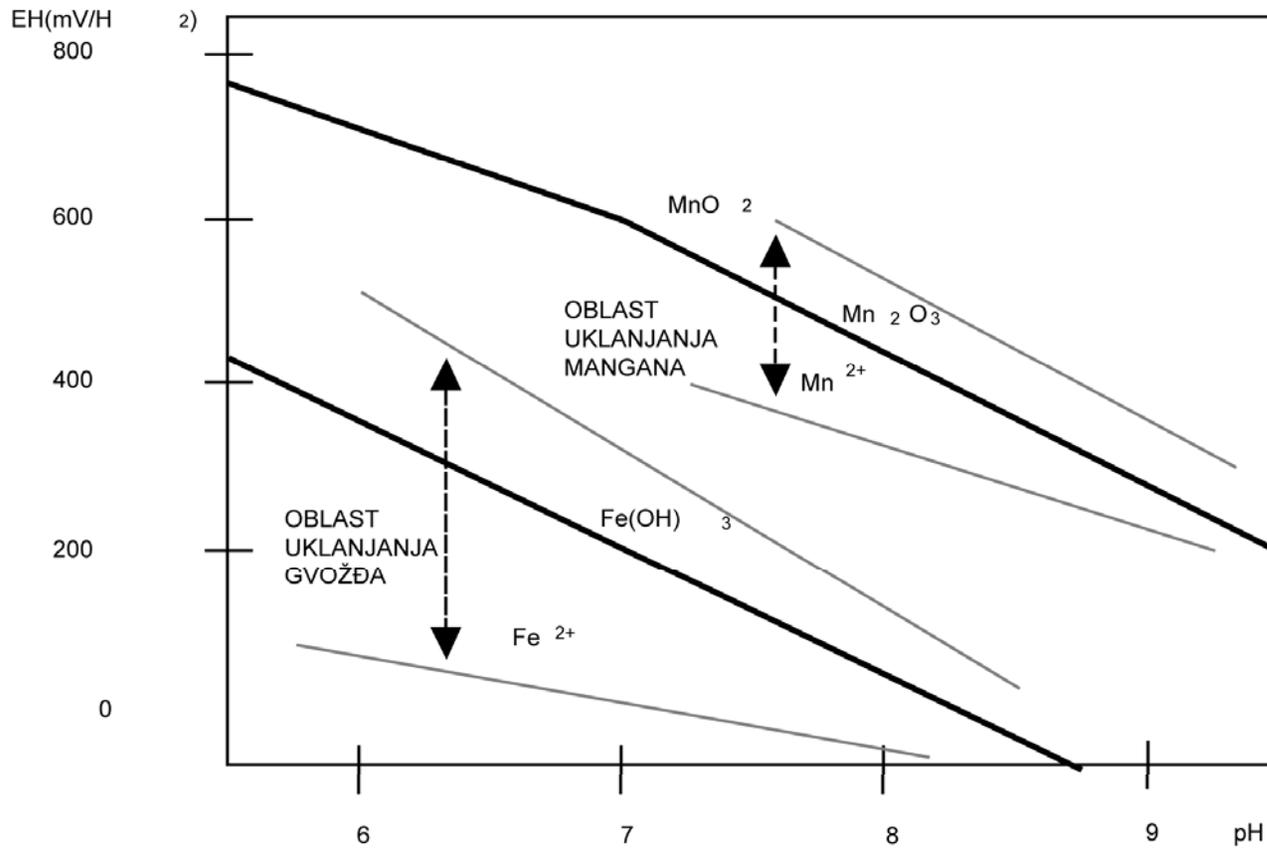
Biološko uklanjanje gvožđa i mangana

- bakterije – katalizovanje oksidacije gvožđa i vezivanje u ćelijsku membranu
- Precipitati koji nastaju u toku oksidacije se snažno vezuju za bakterijske polimere, a dolazi i do formiranja kristalne forme oksihidroksida što nije slučaj prilikom fizičko-hemijskih procesa.
- *gvožđevite bakterije: grančaste (Gallionella ferruginea) ili kočaste (Leptothrix orhracea)*
- Fe i Mn: *Leptothrix, Crenothrix, Hyphomicrobium, Siderocapsa, Siderocystis i Metallogenium; Mn: Pseudomonas manganoxidans*



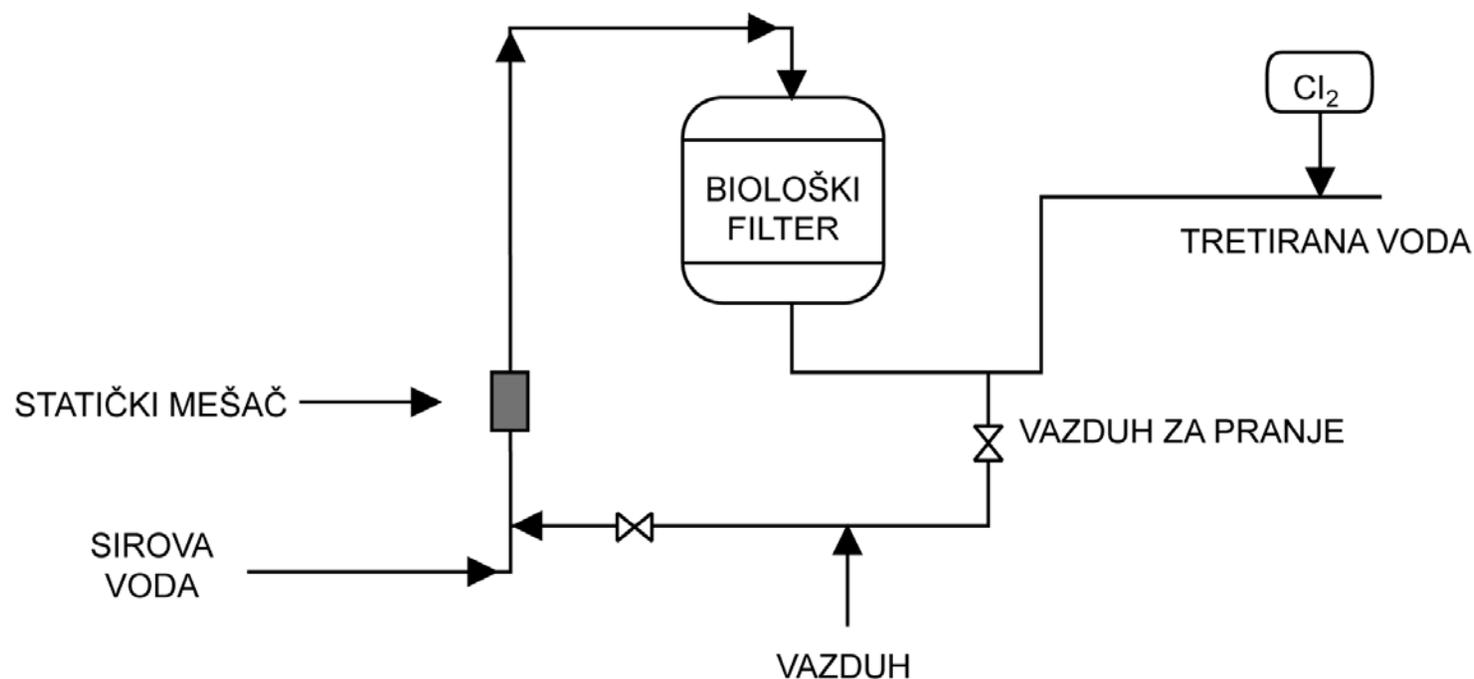
- katalitički, vrlo brzi procesi
- oksidacija Mn je spora, ali je katalizovana prethodno oksidovanim Mn

Stabilnost biološkog uklanjanja gvožđa i mangana



Vrednost rH se može podesiti aeracijom tako da je idealan za uklanjanje gvožđa ili mangana u zavisnosti od potrebe.

- u sistemu se **prvo moraju razviti bakterije** koje su prirodno prisutne u vodi, a zatim se vremenom vrši prirodna i kontinualna regeneracija
- **Fe: od nekoliko dana do jedne nedelje**
- **Mn: 3-12 nedelja**
- pH 6 – 8, t=5-50°C
- inhibicija: H₂S, hlor, NH₄⁺ i teški metali
- Mn: brzi peščani filtri, pesak prirodno ili veštački prekriven slojem MnO₂
- adsorpcije manganovog jona a zatim katalitička ili biološka oksidacija



Postrojenje pod pritiskom je najčešće primenjivano rešenje

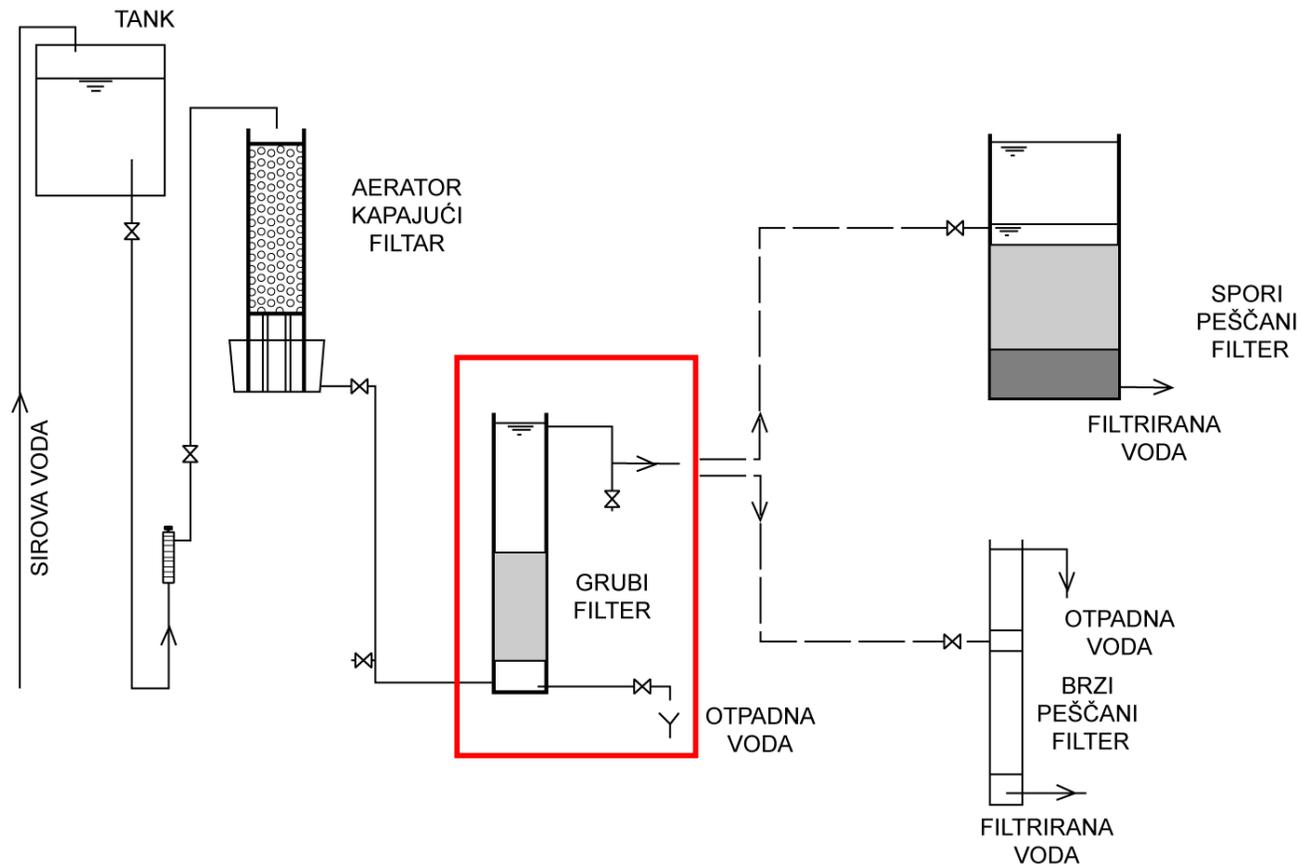
Biološko uklanjanje se može koristiti pri uslovima koji nisu mogući za fizičko-hemijske procese oksidacije, kao što je:

- 0,2 - 0,5 mg/m³ rastvorenog kiseonika;
- pH < 7,2;
- redoks potencijal: 100 do 200 mV i
- rH: malo veće od 14.

Unapređenje: SBR reaktori

- primena sekvencijalnog diskontinualnog reaktora (SBR) i kapajućih filtera umesto klasičnih bioloških filtera za uklanjanje mangana
- 94% uklanjanja mangana
- mali uticaj amonijum jona i gvožđa na efikasnost, dok je primenom kapajućih filtera efikasnost uklanjanja mangana veoma zavisila od prisustva gvožđa i amonijaka

- umesto spore peščane filtracije primena **brze filtracije preko grubog medijuma (šljunak)** - ova tehnika se najčešće primenjuje kao pretretman za uklanjanje čvrstih materija i mutnoće pre sporih peščanih filtera
- efikasnost uklanjanja gvožđa i mangana 85% i 95%

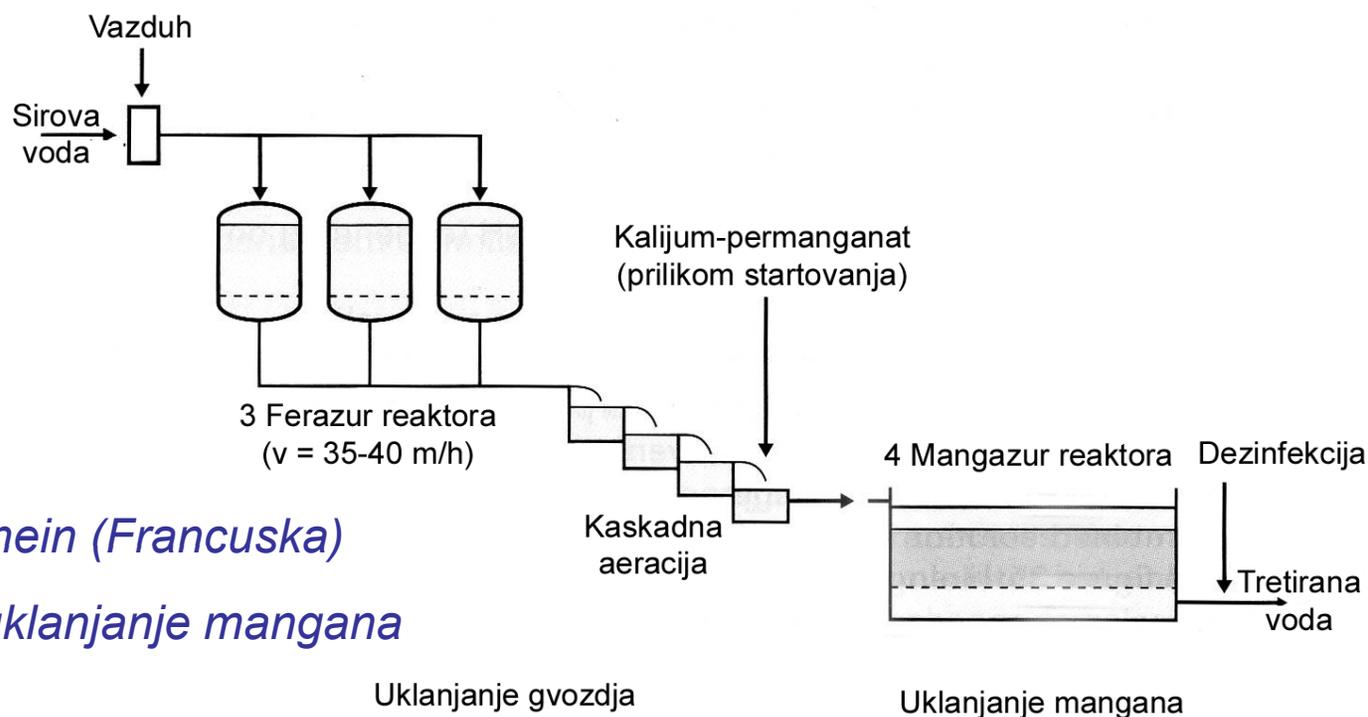


Fe+Mn

- Veoma retko se ova dva elementa simultano uklanjaju na istom filtru
- različiti uslovi redoks potencijala
- uklanjanje Mn može da se postigne samo onda kada je Fe u potpunosti uklonjeno

Faze:

1. Inicijalna aeraciona faza za biološko uklanjanje gvožđa;
2. **Prva filtraciona faza** (biološko uklanjanje gvožđa, pod pritiskom);
3. Druga aeraciona faza i/ili povećavanje pH vrednosti (u zavisnosti od osobina sirove vode i prve faze);
4. **Sekundarna filtraciona faza** (biološko uklanjanje mangana, kaskadna aeracija).



Mommenhein (Francuska)

biološko uklanjanje mangana

Prednosti biološkog uklanjanja nad fizičko-hemijskim tehnikama oksidacije:

- brza oksidacija bez dodatnih reagenasa
- velika brzina filtracije usled robusnosti biloških flokula (30-40 m/h)
- ispiranje je jeftinije, ali se mora voditi računa o tome da voda kojom se vrši ispiranje ne sadrži dezinfekciona sredstva
- lakši tretman mulja: mulj koji nastaje nakon procesa je kompaktan
- (za Fe) kapacitet zadržavanja: filteri (pesak) mogu zadržati i do 5 puta više precipitata zbog kompaktnosti forme oksidovanog gvožđa u kom se ono nalazi

Kombinovanje fizičko-hemijskih i bioloških tretmana:

1. *Fe se mora ukloniti procesom aeracije i filtracije (fizičko-hemijski proces)*
2. *zatim vršiti uklanjanje Mn uz prethodno podešavanje pH vrednosti sistema uvođenjem CO₂*

UZROK	INDIKACIJA	TRETMAN
Rastvoreno Fe i/ili Mn	Voda je bistra, ali se pojavljuju crvenkasto-braonkaste čestice	<ul style="list-style-type: none"> • Polifosfati (koristi se za <3 mg/l Fe i Mn) • Jonoizmenjivači (koristi se za <5 mg/l Fe i Mn)) • Oksidujućii filteri – zeleni pesak ili zeolit (koristi se za koncentracije od 15 do 25 mg/l Fe i Mn) • Aeracija i filtracija (koristi se za <25 mg/l Fe i Mn) • Hemijska oksidacija i filtracija (koristi se za >10 mg/l Fe i Mn)
Rastvoreno (koloidno) Fe i/ili Mn, kao i u obliku organskih kompleksa	Voda je crvenkasta i boja je postojana 24h (bez precipitata)	Hemijska oksidacija i filtracija
Oksidovano Fe i/ili Mn	U vodi se javljaju čestice	Filtracija
Gvožddevite bakterije	Pojava crvenkasto-braonkaste sluzi	Dezinfekcija i filtracija



“U prvoj casi je voda iz cesme. U drugoj Aqua viva. U trecjoj kontrolni uзорak koji je dobijen preko posebne aparature...”

Onaj gornji sloj su razni hemijski otrovi i slicno - deterdženti, teski metali, rdja, azbestna vlakna...

Voda je plava zbog hlora. Mi smo jedni od retkih u evropi koji hlorisu a ne fluorisu vodu. Hlor je otrov.

Ono crno sto tako zabavno lebdi u casi su mrtve (bioloski neskladljive) fekalije...”

HVALA NA PAŽNJI!