# Uklanjanje mangana iz vodene otopine kombinacijom aeracije, alkalinizacije, koagulacije/flokulacije i ionske izmjene šaržnim postupkom

**Kosić, Marko**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:280854

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-28**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# UKLANJANJE MANGANA IZ VODENE OTOPINE KOMBINACIJOM AERACIJE, ALKALINIZACIJE, KOAGULACIJE/FLOKULACIJE TE IONSKE IZMJENE ŠARŽNIM POSTUPKOM

**ZAVRŠNI RAD**

**MARKO KOSIĆ**
**Matični broj: 1040**

**Split, rujan 2019.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**
**ZAŠTITA OKOLIŠA**

# UKLANJANJE MANGANA IZ VODENE OTOPINE KOMBINACIJOM AERACIJE, ALKALINIZACIJE, KOAGULACIJE/FLOKULACIJE I IONSKE IZMJENE ŠARŽNIM POSTUPKOM

**ZAVRŠNI RAD**

**MARKO KOSIĆ**
**Matični broj: 1040**

**Split, rujan 2019.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**
**ENVIRONMENTAL PROTECTION**

# REMOVAL OF MANGANESE FROM AQUEOUS SOLUTION BY COMBINATION OF AERATION, ALKALINISATION, COAGULATION/FLOCCULATION AND ION EXCHANGE BY BATCH PROCESS

**BACHELOR THESIS**

**MARKO KOSIĆ**
**Parent number: 1040**

**Split, September 2019**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Sveučilište u Splitu**
**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**
**Sveučilišni preddiplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša**

**Znanstveno područje: Tehničke znanosti**
**Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo**
**Tema rada** je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

**Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić**

# UKLANJANJE MANGANA IZ VODENE OTOPINE KOMBINACIJOM AERACIJE, ALKALINIZACIJE, KOAGULACIJE/FLOKULACIJE I IONSKE IZMJENE ŠARŽNIM POSTUPKOM

Marko Kosić, matični broj: 1040

**Sažetak:** Mangan i željezo nužno je ukloniti iz vode za ljudsku potrošnju jer dovode do promjene njenih organoleptičkih svojstava (metalan okus i miris, crvenosmeđa boja) te do pojave mutnoće. Takva voda se ne može upotrijebiti ni u industrijske svrhe jer uzrokuje različite probleme - boji proizvode (papir, tekstil), sužava profil cijevi (uslijed stvaranja želatinoznih taloga i biomase) što smanjuje učinkovitost grijača te koroziju koja može dovesti do puknuća tankova i pumpi. Zbog svega navedenog nužno je smanjiti koncentraciju mangana i željeza u vodi za ljudsku potrošnju do ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) koje iznose 0,05 mg/L za mangan te 0,2 mg/L za željezo. U ovome radu ispitano je uklanjanje mangana iz vodene otopine koncentracije $\gamma \approx 20$ mg/L postupcima aeracije, alkalinizacije, koagulacije/flokulacije uz filtraciju te ionske izmjene na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom. Kombinacijom navedenih postupaka postignuto je uklanjanje mangana do $\approx$ 50% s zaostalom koncentracijom u otopini u rasponu od 5,02 do 9,78 mg/L. Za ispitane eksperimentalne uvjete najoptimalnije bi bilo provesti uklanjanje mangana kombinacijom aeracije u trajanju od 1 h uz alkalinizaciju vapnenim mlijekom te ionske izmjene u vremenu od 40 min uz S/L omjer 2,0-2,5/50. Za postizanje zaostale koncentracije mangana ispod MDK buduća istraživanja bi trebalo usmjeriti na aeraciju uz alkalinizaciju do pH $\geq$ 9,5, a potom na višestupanjsku ionsku izmjenu na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom i/ili postupkom u koloni.

**Ključne riječi:** željezo, mangan, aeracija, alkalinizacija, ionska izmjena, prirodni zeolit

**Rad sadrži:** 40 stranica, 18 slika, 6 tablica, 23 reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - član
3. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, mentor

**Datum obrane**: 27. rujna 2019.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**BACHELOR THESIS**

**University of Split**
**Faculty of Chemistry and Technology in Split**
**Undergraduate study of Chemical Technology: Environmental protection**

**Scientific area: Technical Sciences**
**Scientific field: Chemical Engineering**
**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No.19

**Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor**

**REMOVAL OF MANGANESE FROM AQUEOUS SOLUTION BY AERATION, ALKALINISATION, COAGULATION/FLOCCULATION AND ION EXCHANGE BY BATCH PROCESS**

Marko Kosić, parent number: 1040

**Abstract:** Manganese and iron should be removed from water for human consumption as they lead to changes in its organoleptic properties (metallic taste and odour, red-brown colour) and appearance of turbidity. Such water cannot be used for industrial purposes as well, since it causes different problems - colored products (paper, textile), narrowed pipes profile (due to the formation of gelatinous precipitates and biomass) which reduces the efficiency of the heaters, as well as corrosion which can cause the rupture of tanks and pumps. Thus, it is necessary to decrease the concentration of manganese and iron in water for human consumption below the maximum permissible concentrations (MPC) which equals 0.05 mg/L for manganese and 0.2 mg/L for iron. In this paper the removal of manganese from an aqueous solution of concentration $\gamma \approx 20$ mg/L has been investigated by aeration, alkalinisation, coagulation/flocculation followed by filtration, and ion exchange on the natural zeolite by batch process. By combination of these methods the removal of manganese up to ≈ 50% has been achieved with a residual concentration in the range from 5.02 to 9.78 mg/L. For the examined experimental conditions, it would be the most optimal to perform manganese removal by aeration for 1 hour and alkalinisation with lime followed by ion exchange for 40 minutes and S/L ratio of 2.0-2.5/50. In order to achieve the residual concentration below the MPC, future studies should be focused onto aeration with alkalinisation to pH ≥ 9.5 and then to a multistage ion exchange on the natural zeolite by batch and/or column method.

**Keywords:** iron, manganese, aeration, alkalinization, ion exchange, natural zeolite

**Thesiscontains:** 40 pages, 18 figures, 6 tables, 23 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Assistant professor - Chair person
2. Ph. D. Marin Ugrina, Assistant professor - Member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor - Member, supervisor

**Defence date:** September 27th 2019

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed** in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić u razdoblju od siječnja 2019. do rujna 2019. godine.*

*Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić na stručnim savjetima i pomoći pri izradi ovog završnog rada.*
*Hvala ing. Renati Dumanić na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada.*
*Najveća hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj potpori tijekom studiranja.*

*Marko*

# ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripraviti otopinu mangana početne koncentracije $\gamma(Mn) \approx 20$ mg/L, odrediti točnu koncentraciju mangana na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) te početnu pH vrijednost otopine.

2. Provesti uklanjanje mangana iz pripravljene otopine kombinacijom više metoda: aeracije, alkalinizacije, koagulacije/flokulacije uz filtraciju te ionske izmjene šaržnim postupkom na prirodnom zeolitu.

3. Aeraciju otopine mangana provesti u trajanju od 1, 2 i 3 h. Nakon provedene aeracije otopine odrediti koncentraciju otopljenog kisika u aeriranom uzorku.

4. Alkalinizaciju aerirane otopine mangana provesti dodavanjem u obrocima vapnenog mlijeka koncentracije $\gamma(Ca(OH)_2) = 6$ g/L, koje je potrebno pripraviti iz tehničkog vapna čistoće $\omega(Ca(OH)_2) = 94{,}3\%$. Nakon postizanja pH $\geq 8{,}5$ odrediti zaostalu koncentraciju mangana u otopini.

5. Izvršiti koagulaciju/flokulaciju alkalizirane otopine mangana dodatkom koagulanta/flokulanta 815-C s ciljem što boljeg izdvajanja stvorenih čestica taloga $MnO_2$. Nakon taloženja i filtracije u otopini odrediti zaostalu koncentraciju mangana.

6. Nakon koagulacije/flokulacije provesti uklanjanje preostale koncentracije mangana ionskom izmjenom na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom - ispitati utjecaj vremena kontakta zeolit - otopina mangana te utjecaj mase zeolita. Odrediti zaostalu koncentraciju mangana te izračunati količinu mangana vezanog po jedinici mase zeolita i postotak uklanjanja mangana na zeolitu.

# SAŽETAK

Mangan i željezo nužno je ukloniti iz vode za ljudsku potrošnju jer dovode do promjene njenih organoleptičkih svojstava (metalan okus i miris, crvenosmeđa boja) te do pojave mutnoće. Takva voda se ne može upotrijebiti ni u industrijske svrhe jer uzrokuje različite probleme - boji proizvode (papir, tekstil), sužava profil cijevi (uslijed stvaranja želatinoznih taloga i biomase) što smanjuje učinkovitost grijača te koroziju koja može dovesti do puknuća tankova i pumpi. Zbog svega navedenog nužno je smanjiti koncentraciju mangana i željeza u vodi za ljudsku potrošnju do ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) koje iznose 0,05 mg/L za mangan te 0,2 mg/L za željezo. U ovome radu ispitano je uklanjanje mangana iz vodene otopine koncentracije $\gamma \approx 20$ mg/L postupcima aeracije, alkalinizacije, koagulacije/flokulacije uz filtraciju te ionske izmjene na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom. Kombinacijom navedenih postupaka postignuto je uklanjanje mangana do $\approx$ 50% s zaostalom koncentracijom u otopini u rasponu od 5,02 do 9,78 mg/L. Za ispitane eksperimentalne uvjete najoptimalnije bi bilo provesti uklanjanje mangana kombinacijom aeracije u trajanju od 1 h uz alkalinizaciju vapnenim mlijekom te ionske izmjene u vremenu od 40 min uz S/L omjer 2,0-2,5/50. Za postizanje zaostale koncentracije mangana ispod MDK buduća istraživanja bi trebalo usmjeriti na aeraciju uz alkalinizaciju do pH $\geq$ 9,5, a potom na višestupanjsku ionsku izmjenu na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom i/ili postupkom u koloni.

**Ključne riječi:** željezo, mangan, aeracija, alkalinizacija, ionska izmjena, prirodni zeolit

## SUMMARY

Manganese and iron should be removed from water for human consumption as they lead to changes in its organoleptic properties (metallic taste and odour, red-brown colour) and appearance of turbidity. Such water cannot be used for industrial purposes as well, since it causes different problems - colored products (paper, textile), narrowed pipes profile (due to the formation of gelatinous precipitates and biomass) which reduces the efficiency of the heaters, as well as corrosion which can cause the rupture of tanks and pumps. Thus, it is necessary to decrease the concentration of manganese and iron in water for human consumption below the maximum permissible concentrations (MPC) which equals 0.05 mg/L for manganese and 0.2 mg/L for iron. In this paper the removal of manganese from an aqueous solution of concentration $\gamma \approx 20$ mg/L has been investigated by aeration, alkalinisation, coagulation/flocculation followed by filtration, and ion exchange on the natural zeolite by batch process. By combination of these methods the removal of manganese up to ≈ 50% has been achieved with a residual concentration in the range from 5.02 to 9.78 mg/L. For the examined experimental conditions, it would be the most optimal to perform manganese removal by aeration for 1 hour and alkalinisation with lime followed by ion exchange for 40 minutes and S/L ratio of 2.0-2.5/50. In order to achieve the residual concentration below the MPC, future studies should be focused onto aeration with alkalinisation to pH ≥ 9.5 and then to a multistage ion exchange on the natural zeolite by batch and/or column method.

**Keywords:** iron, manganese, aeration, alkalinisation, ion exchange, natural zeolite

# SADRŽAJ

**UVOD** ..... 1
**1. OPĆI DI**O ..... 4
1.1. MANGAN I ŽELJEZO U PRIRODNIM VODAMA ..... 5
1.2. UTJECAJ MANGANA I ŽELJEZA NA KAKVOĆU VODE ..... 6
1.3. METODE UKLANJANJA MANGANA I ŽELJEZA IZ VODE ..... 7
1.3.1. OKSIDACIJA UZ ALKALINIZACIJU ..... 7
1.3.2. FILTRACIJA ..... 9
1.3.3. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA ..... 10
1.3.4. ADSORPCIJA ..... 13
1.3.5. IONSKA IZMJENA ..... 14
1.3.6. MEMBRANSKE TEHNIKE ..... 14
1.4. KONDICIONIRANJE SIROVE VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU ..... 15
1.4.1. PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA U OBRADI VODA ..... 16
**2. EKSPERIMENTALNI DIO** ..... 18
2.1. PRIPRAVA POČETNE OTOPINE MANGANA ..... 19
2.1.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE MANGANA U OTOPINI ..... 19
2.1.2. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE MANGANA ..... 20
2.2. UKLANJANJE MANGANA IZ PRIPRAVLJENE OTOPINE ..... 20
2.2.1. AERACIJA OTOPINE MANGANA ..... 21
2.2.2. ALKALINIZACIJA OTOPINE MANGANA VAPNENIM MLIJEKOM ..... 23
2.2.3. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA OTOPINE MANGANA ..... 24
2.2.4. OBRADA OTOPINE MANGANA IONSKOM IZMJENOM NA PRIRODNOM ZEOLITU ..... 24
**3. REZULTATI I RASPRAVA** ..... 26
3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE MANGANA NA AAS-u 27
3.1.1. REZULTATI KALIBRACIJE AAS-a ..... 27
3.1.2. REZULTATI ODREĐIVANJA POČETNE KONCENTRACIJE MANGANA ..... 27
3.1.3. REZULTATI ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE KISIKA I KONCENTRACIJE MANGANA U UZORCIMA NAKON OBRADE ..... 28
**4. ZAKLJUČAK** ..... 35
**5. LITERATURA** ..... 38

# UVOD

Važnost vode kao nezamjenjivog resursa za život na Zemlji svaki dan se sve više spoznaje. Voda za ljudsku potrošnju mora bit bez mirisa, okusa i boje te ne smije sadržavati mikroorganizme i njima slične oblike kao ni druge tvari u koncentracijama iznad maksimalno dopuštenih koje bi narušavale ljudsko zdravlje. Mnoge tvari poput željeza (Fe) i mangana (Mn) su prirodno prisutne u vodama gdje dospijevaju otapanjem minerala i ruda iz Zemljine kore. Te tvari u većim koncentracijama kao i brojne druge opasne tvari u okoliš dospijevaju kao rezultat ljudskih djelatnosti u poljoprivredi, industriji i rudarstvu. Za očuvanje prirodnih voda kao i osiguranje dovoljnih količina zdravstveno ispravne vode za ljudsku potrošnju, postavljaju se sve stroži kriteriji za njenu kakvoću.[1-3] U tu svrhu u vodi se ispituju različiti parametri, od kojih se koncentracija mangana i željeza ubraja u osnovne pokazatelje kakvoće sirove vode. Povišene koncentracije željeza i mangana u vodi uzrokuju promjenu organoleptičkih svojstava vode dajući joj metalni miris i okus, crvenosmeđu boju te pojavu mutnoće, zbog čega nisu poželjni u vodi. Takva voda u kućanstvu uzrokuje mrlje na odjeći, a u industriji mijenja boju proizvoda npr. papira i tekstila. Ovi metali također u vodi pospješuju rast „željezovih“ bakterija koje stvaraju želatinozne taloge. Stvaranje taloga osim što mijenja boju, okus i miris vodi, uzrokuje začepljenje slavina, otežava održavanje cjevovoda te uzrokuje niz tehnoloških problema akumuliranjem u grijačima vode, u tankovima, pumpama itd. Zbog svega navedenog nužno je smanjiti koncentraciju Fe i Mn u vodi za ljudsku potrošnju ispod maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) koje prema važećem pravilniku iznose 0,05 mg/L za mangan te 0,2 mg/L za željezo.[3] U tu svrhu provode se brojne metode uklanjanja mangana i željeza iz vode, a najčešće su to procesi oksidacije, taloženja i filtriranja. Napredni postupci obrade poput adsorpcije i/ili ionske izmjene često su ograničeni visokim troškovima. Međutim upotreba „low-cost“ materijala poput prirodnih zeolita čini njihovu primjenu ekonomski isplativijom.

U ovome radu ispitat će se uklanjanje mangana iz vodene otopine početne koncentracije ≈ 20 mg/L kombinacijom više metoda obrade - aeracije uz alkalinizaciju vapnenim mlijekom, koagulacije/flokulacije te u konačnici ionske izmjene na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom. Ispitat će se utjecaj vremena aeracije na uklanjanje mangana u kombinaciji s alkalinizacijom te koagulacijom/flokulacijom, a primjenom ionske izmjene uz utjecaj vremena kontakta i mase zeolita ustanovit će se je li zaostala koncentracija mangana ispod MDK vrijednosti. U konačnici će se na temelju

dobivenih rezultata procjeniti najoptimalniji uvjeti izvedbe procesa na osnovu kojih će se moći predložiti daljnji postupci obrade primjenjivi u praksi.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. MANGAN I ŽELJEZO U PRIRODNIM VODAMA

Mangan i željezo su jedni od najrasprostranjenijih elemenata u prirodi. Prisutni su u tlu te u mineralima i rudama Zemljine kore odakle otapanjem dospijevaju u površinske i podzemne vode.[4] Mangan je u malim koncentracijama važan za pravilno funkcioniranje organizma (za izgradnju kostiju, u metaboličkim procesima, za pravilno funkcioniranje štitnjače…). U velikim koncentracijama mangan može prouzrokovati trajne štete živčanom sustavu i druge bolesti poput upale pluća, kolapsa cirkulacije i edema dišnog sustava.[5,6] Mn i Fe u vodi se javljaju u otopljenom obliku kao ioni ($Fe^{2+}$ i $Mn^{2+}$) kada nema dovoljno kisika, u teško topljivom obliku kao željezov(III) hidroksid ($Fe(OH)_3$), manganov(IV) hidroksid ($Mn(OH)_4$) ili kao mangan(IV) oksid ($MnO_2$) kada ima dovoljno kisika te u koloidnom obliku. Koncentracije u podzemnoj vodi uvelike variraju ovisno o lokalnoj geologiji, od jedva mjerljivih koncentracija od ≤ 0,05 mg/L do > 1,0 mg/L mangana ili > 10 mg/L željeza. Oblik pojave željeza i mangan u vodi ovisi o koncentraciji kisika, pH vrijednosti, temperaturi vode, redoks potencijalu, hidrolizi, sadržaju organskih i anorganskih tvari u tlu, sastavu vode (sadržaj $CO_2$) itd. U podzemnim vodama najčešće se pojavljuju u dvovalentnom obliku i to kao željezov hidrogenkarbonat ($Fe(HCO_3)_2$) i manganov hidrogenkarbonat ($Mn(HCO_3)_2$). U površinskim vodama najčešće su prisutni u koloidnom obliku vezani za organske spojeve (humati).[4] Uklanjanje željeza iz vode, u slučaju kada je ono dvovalentno anorganski vezano, odvija se u dvije faze:

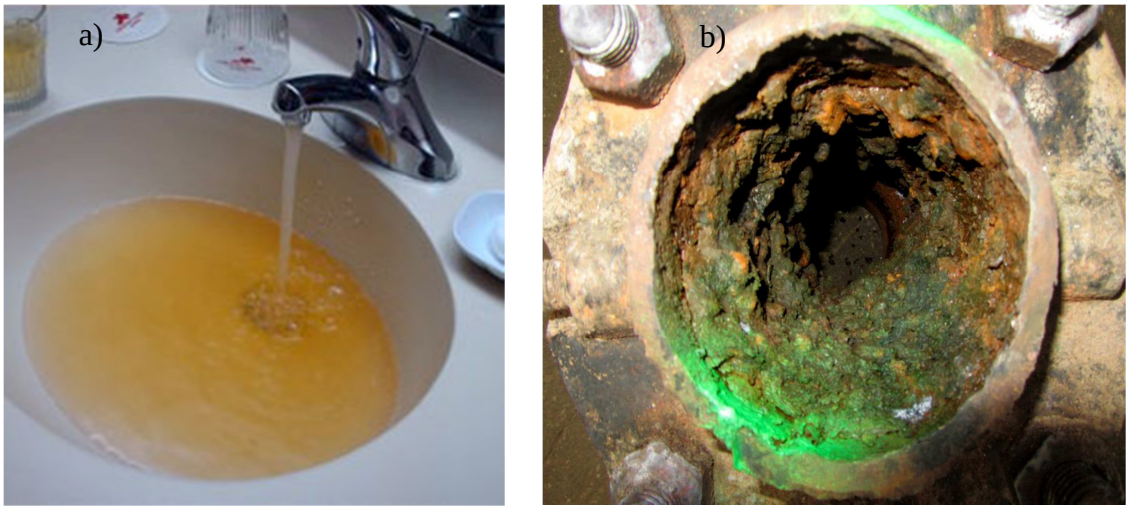
- oksidacija $Fe^{2+}$ u $Fe^{3+}$, tj. prevođenje u teško topljivi oblik $Fe(OH)_3$
- odvajanje flokula filtracijom $Fe(OH)_3$.

Oksidacija $Fe(HCO_3)_2$ obično se provodi kisikom iz zraka na način da se zrak propuhuje kroz vodu pod tlakom ili se voda raspršuju u struji zraka. Mangan se u vodi najčešće nalazi u obliku $Mn(HCO_3)_2$ rijetko kao sulfat ili humat i također se uklanja oksidacijom kisikom iz zraka. Prilikom uklanjanja mangana dolazi do stvaranja taloga kojeg je zatim potrebno istaložiti na pješčanom filtru.[4]

Mangan i željezo prisutni su i u industrijskim otpadnim vodama, a posebice visoke koncentracije Fe i Mn moguće je pronaći u otpadnim vodama iz rudnika.[7] U svrhu sprječavanja štetnog djelovanja na ljudsko zdravlje i okoliš takve otpadne vode potrebno je propisno obraditi, odnosno ukloniti mangan i željezo prije ispuštanja u prirodne recipijente ili u sustav javne odvodnje.

## 1.2. UTJECAJ MANGANA I ŽELJEZA NA KAKVOĆU VODE

Niske koncentracije Mn i Fe u vodi nemaju štetno djelovanje na ljudsko zdravlje, međutim povišene koncentracije u vodama za ljudsku potrošnju te za industrijske svrhe uzrokuju niz problema. Primjerice vodi mijenjaju organoleptička svojstva, tj. daju joj metalni miris i okus, uzrokuju promjenu boje (slika 1.1a) te pojavu mutnoće. U industriji takva voda mijenja boju industrijskih proizvoda, npr. papira i tekstila. Ako se prilikom pranja rublja koristi izbjeljivač, on će oksidirati $Mn^{2+}$ iz vode u $MnO_2$ koji uzrokuje pojavu crnih mrlja na opranoj odjeći. Također se voda s visokim sadržajem Fe i Mn ne može koristiti u prehrambenoj industriji. Mangan i željezo pogoduju rastu „željezovih“ bakterija koje uzrokuju pojavu želatinoznih taloga (slika 1.1b).




Slika 1.1. Problemi uzrokovani prisustvom Mn i Fe u vodi: a) „crvena voda“ i b) želatinozni talog unutar cijevi.[8,9]

Prilikom njihova akumuliranja u grijačima vode povećavaju se energetski troškovi, a u tankovima i crpkama mogu dovesti do pojave korozije i puknuća. Zbog svega navedenog prisustvo većih koncentracija mangana i željeza u vodi postaje ekonomski problem te ih je nužno ukloniti iz vode do ispod MDK. Prema važećem pravilniku preporučuje se održavanje koncentracije željeza u vodi za ljudsku potrošnju ispod 0,2 mg/L, a mangana ispod 0,05 mg/L.[3]

## 1.3. METODE UKLANJANJA MANGANA I ŽELJEZA IZ VODE

Uklanjanje mangana i željeza iz površinskih i podzemnih voda moguće je provesti na nekoliko načina:[10-12]

- oksidacijom:
  - aeracija ($O_2$)
  - kemijska oksidacija - primjenom odgovarajućeg oksidacijskog sredstva (klora - $Cl_2$, ozona - $O_3$, kalijeva permanganata - $KMnO_4$)
  - biološka oksidacija - uz pomoć mikroorganizama
- alkalinizacijom
- koagulacijom/flokulacijom
- filtracijom
- adsorpcijom
- ionskom izmjenom
- membranskim tehnikama.

Ovisno o koncentraciji i obliku u kojemu su Mn i Fe prisutni u vodi odabire se način *deferizacije* (uklanjanje Fe) i *demanganizacije* (uklanjanje Mn).[4]

### 1.3.1. OKSIDACIJA UZ ALKALINIZACIJU

Brzina oksidacije prvenstveno ovisi o koncentraciji Mn i Fe, o koncentraciji $O_2$ i o pH vrijednosti vode. Vrijednost pH vode kritični je parametar pri oksidaciji i taloženju željeza i mangana. Za oksidaciju željeza aeracijom, pH vode trebao bi biti najmanje 7,2, a idealno u rasponu od 7,5 do 8,0. Za oksidaciju mangana aearcijom pH bi trebao biti najmanje 8,5, iako za potpunu oksidaciju mangana kisikom iz zraka (bez prisustva kemijskog oksidansa) preporučeni minimalni pH iznosi čak $\geq$ 9,5, jer ispod te pH vrijednosti oksidacija mangana aeracijom je prilično spora. Nakon aeracije može se za oksidaciju preostalog željeza i mangana dodati snažno oksidacijsko sredstvo ($O_3$, $Cl_2$, $KMnO_4$, $ClO_2$).[13] U vodi s niskom pH vrijednošću ili s niskim alkalitetom biti će potrebno uz aeraciju provesti i alkalinizaciju, tj. povisiti pH dodatkom $OH^-$ iona (vapnenim mlijekom, natrijevim hidroksidom, i dr.). Oksidacija mangana kisikom može se opisati sljedećom reakcijom:

$$2\ Mn^{2+} + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ MnO_{2(s)} + 4\ H^+ \qquad (1\text{-}1)$$

Atomska masa mangana je 54,938 g/mol, a molekulska masa kisika je 31,999 g/mol. Budući da dva atoma mangana reagiraju s jednom molekulom kisika (prema reakciji 1-1) njihov reakcijski omjer, tj. faktor reakcije je $X_m$ = (31,999)/(2 · 54,938) = 0,2912. To znači da je potrebno 0,2912 mg/L kisika za svaki mg/L mangana.[14]

Oksidacija željeza kisikom iz zraka odvija se prema sljedećoj reakciji:

$$4\ Fe^{2+} + O_2 + 10\ H_2O \rightarrow 4\ Fe(OH)_{3(s)} + 8\ H^+ \qquad (1\text{-}2)$$

Atomska masa željeza je 55,847 g/mol, a molekulska masa kisika je 31,999 g/mol. Budući da jedna molekula kisika reagira s četiri atoma željeza, tada je njihov reakcijski omjer, tj. faktor reakcije $X_f$ = (31,999)/(4 · 55,847) = 0,1432. To znači da je potrebno 0,1432 mg/L kisika za svaki mg/L željeza. Stehiometrijska količina različitih oksidacijskih sredstava potrebnih za oksidaciju željeza i mangana prikazana je u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Stehiometrijska količina oksidacijskih sredstava potrebna za oksidaciju 1 mg željeza i 1 mg mangana.[14]

| Oksidacijsko sredstvo | Količina (mg) oksidacijskog sredstva za oksidaciju: | |
|---|---|---|
| | 1 mg Fe | 1 mg Mn |
| Kisik ($O_2$) | 0,14 | 0,29 |
| Klor ($Cl_2$) | 0,62 | 1,30 |
| Kalijev permanganat ($KMnO_4$) | 0,91 | 1,92 |
| Klorov(IV) oksid ($ClO_2$) | 1,21 | 2,45 |
| Ozon ($O_3$) | 0,86 | 0,86 |

Pored kemijske oksidacije zrakom, može se provesti i biološka oksidacija željeza i mangana. Ona je posebice pogodna pri uklanjanju mangana jer je kemijska oksidacija kisikom spora ili zahtjeva povećanje pH vrijednosti. Biološka oksidacija vrši se pomoću mikroorganizama koji uzrokuju oksidaciju mangana i željeza, a potom se mikroorganizmi imobiliziraju u posebnom pješčanom filtru.

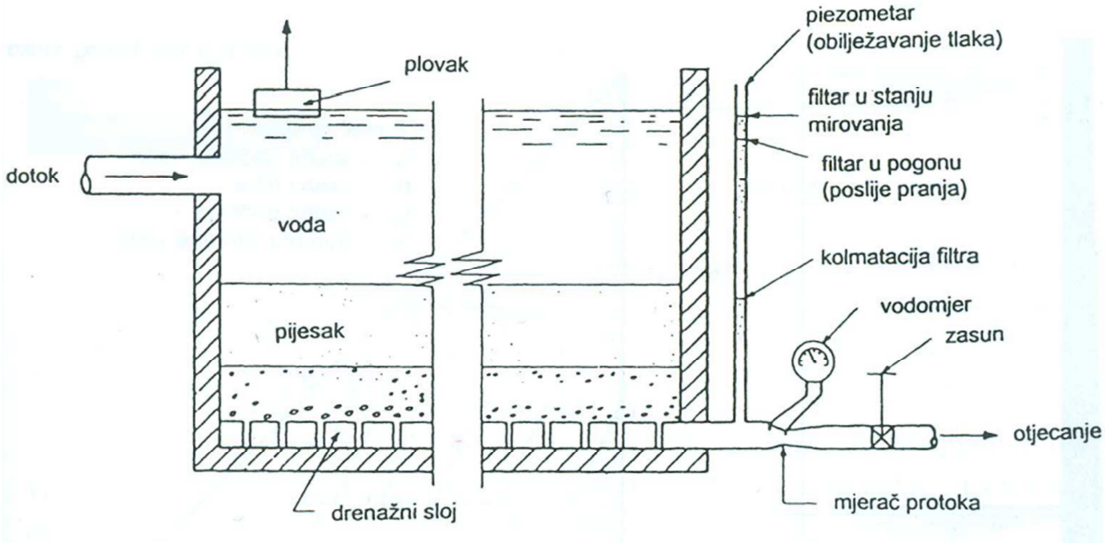
### 1.3.2. FILTRACIJA

Filtracija vode predstavlja proces kondicioniranja vode tijekom kojega voda protječe kroz neku poroznu sredinu pri čemu dolazi do uklanjanja suspendiranih tvari, smanjenja broja bakterija i drugih mikroorganizama te može doći i do promjena kemijskih svojstava vode. Filtracija može biti površinska i dubinska, što ovisi o veličini čestica. Površinska filtracija se javlja kada je veličina tvari suspendiranih u vodi veća od pora filtarske sredine jer se tada tvari zadržavaju na površini filtra. Ako su čestice suspendiranih tvari manje od pora filtra, zadržavaju se unutar porozne sredine i na taj način dolazi do dubinske filtracije. Temeljni zadaci filtracije u pripravi vode za ljudsku potrošnju jesu uklanjanje:

- čvrstih netopljivih tvari koje mogu plivati, lebdjeti ili tonuti u vodi, a organskog su ili anorganskog podrijetla
- flokula nastalih flokulacijom vode
- taloga nastalog procesima mekšanja vode taložnim sredstvima
- taloga hidroksida nastalih pri uklanjanju spojeva željeza i mangana iz vode.

Danas se najčešće upotrebljavaju brzi filtri koji prema svojoj konstrukciji mogu biti otvoreni i zatvoreni, a prema primjeni jednostupanjski i višestupanjski. Brzi filtri okarakterizirani su bržom filtracijom, mogućnošću pranja filtarskog sloja te većom sposobnošću zadržavanja filtarskog taloga. Uklanjanje suspendiranih čestica iz vode u brzim filtrima može se temeljiti na mehaničkom uklanjanju grubih čestica, na taložnom djelovanju, katalitičkoj i adsorpcijskoj sposobnosti te kemijskom i biološkom djelovanju. Spora filtracija najstariji je način bistrenja vode. Osnovna svrha spore filtracije je razbistravanje vode bez prethodnog stupnja kondicioniranja. Pri sporoj filtraciji koagulaciju proteina provode enzimi koje izlučuju alge i mikroorganizmi koji se zadržavaju na površini pijeska na kojoj formiraju biološku opnu. Tijekom filtracije

opna se razvija i buja, a nakon određenog vremena opna postiže „kritičnu“ debljinu pri kojoj puca pa sirova voda protječe kroz nastale pukotine i filtar gubi na kakvoći. Iz tog razloga potrebno je zaustaviti rad filtra i započeti s njegovim pranjem. Proces pranja filtra obuhvaća obustavu dotoka sirove vode, skidanje površinskog sloja filtarskog materijala zajedno s biološkom opnom u visini od 3,0 do 5,0 cm. Na slici 1.2 prikazan je filtar koji se sastoji od sloja pijeska srednje visine od 1,20 m i sloja šljunka visine 0,50 m. Sloj šljunka ima ulogu nosive podloge. Odvod filtrirane vode provodi se sustavom drenova položenih po dnu filtra.




Slika 1.2. Shematski prikaz sporog filtra.[15]

Opisani način filtracije i „pranja“ filtra provodi se sve dok filtarski sloj ne dostigne polovicu svoje prvotne visine. U tom slučaju dolazi do obustavljanja filtracije i filtar se u cjelini obnavlja i uspostavlja do početne visine, a zatim počinje drugi ciklus filtracije.[15]

### 1.3.3. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA

Procesi koagulacije i flokulacije služe za uklanjanje suspendiranih čestica iz vode, kada je brzina njihovog prirodnog taloženja mala da bi se osiguralo efikasno razbistravanje. Pojmovi koagulacije i flokulacije često se miješaju. Budući da voda sadrži u sebi suspendirane čestice (glina, teški metali, organske čestice, mikroorganizmi itd.), suspenziju je potrebno destabilizirati. Kako bi se destabilizirala koloidna

suspenzija potrebno je najprije smanjiti elektrostatsko odbijanje između čestica, odnosno neutralizirati naboje na površini čestica. Ovaj proces naziva se koagulacija ili zgušnjavanje, a ostvaruje se dodatkom viševalentih kationa (tablica 1.2) koji vezanjem na koloidne čestice smanjuju zeta potencijal. Proces koagulacije potrebno je izvesti što brže, uz snažno miješanje, kako bi se dodani viševalentni kationi ravnomjerno raspršili u suspenziji.

Tablica 1.2. Kemijska sredstva koja se najčešće dodaju u procesu koagulacije/flokulacije.[16]

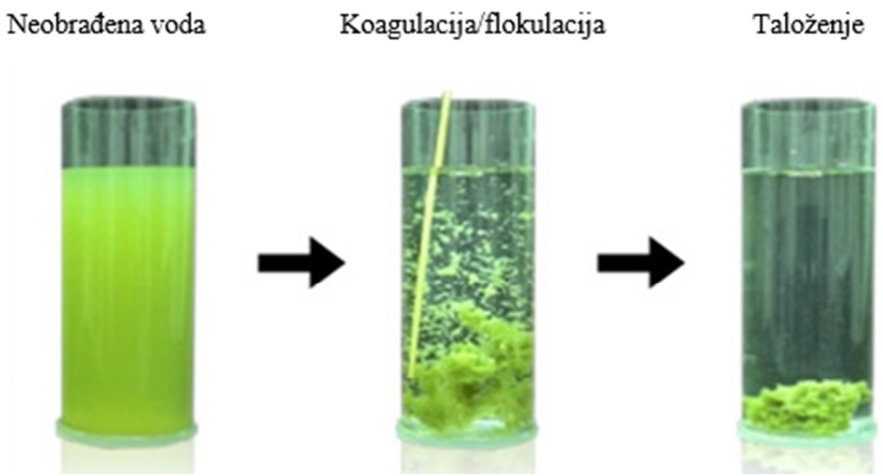
| Kemijsko sredstvo | Kemijska formula | M (g/mol) |
|---|---|---|
| Aluminijev(III) sulfat | $Al_2(SO_4)$ x $18H_2O$ | 666,7 |
| Željezov(II) sulfat | $FeSO_4$ x $7H_2O$ | 778,0 |
| Kalcijev hidroksid | $Ca(OH)_2$ | 56,0 |
| Željezov(III) klorid | $FeCl_3$ | 162,1 |
| Željezov(III) sulfat | $Fe_2(SO_4)_3$ | 400,0 |

Pored viševalentnih kationa proces koagulacije se može provesti i dodatkom organskih polimera koji u vodi disociraju i tvore različite makroione. Pri procesu koagulacije korištenjem organskih polimera može doći do sljedećih interakcija:

- destabilizacije koloida uslijed vezanja makromolekula i koloidnih čestica (< 1 μm)
- spajanja destabiliziranih čestica (flokulacija)
- vezanja polimernih lanaca destabiliziranih čestica (ponovna stabilizacija)
- rastavljanja već koaguliranih čestica.

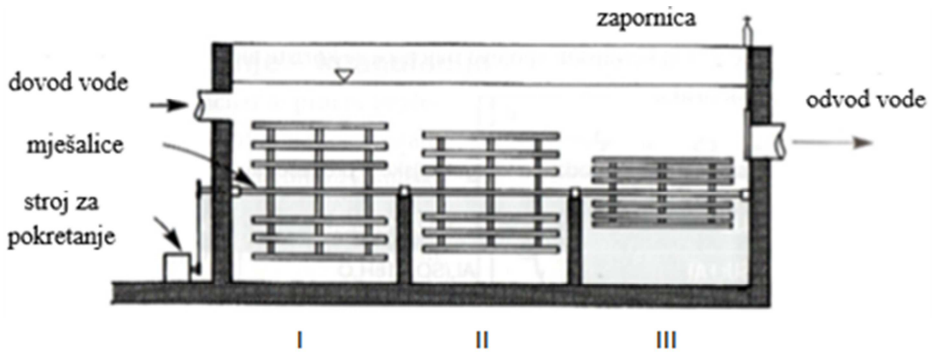
Pojam flokulacije odnosno pahuljičenja podrazumijeva povezivanje destabiliziranih koloidnih čestica u veće nakupine koje se nazivaju flokule. Flokulacija se također odvija uz dodatak određenih kemijskih sredstava koja potpomažu flokulaciju. Najčešće su to razne vrste kvarca (silikati), aktivni ugljen ili umjetni flokulanti. Također postoje i mnogi prirodni makromolekularni flokulanti kao što su želatina, albumin,

ekstrakt kaktusa, ekstrakt morskih algi itd. Na slici 1.3 prikazan je izgled vode prije i nakon postupka koagulacije/flokulacije.




Slika 1.3. Izgled vode prije i nakon postupka koagulacije/flokulacije.[16]

Izbor optimalne vrste i količine sredstva za koagulaciju/flokulaciju zahtjevan je i uvelike ovisi o vrsti vode. Pravilan odabir moguć je samo na osnovu laboratorijskih ispitivanja u Jar uređaju. Vrijeme koje je potrebno za koagulaciju/flokulaciju ovisi o kakvoći vode, sadržaju koloidnih čestica, temperaturi, pH vrijednosti i količini dodanog sredstva za flokulaciju. Općenito se može reći kako se vrijeme potrebno za koagulaciju mjeri u sekundama, a za koagulaciju/flokulaciju u minutama. Proces koagulacije/flokulacije vrši se u reaktorima (slika 1.4) koji se sastoje od primarne (I) i sekundarne (II) reakcijske zone.




Slika 1.4. Shema reaktora za flokulaciju.[16]

U primarnoj zoni odvija se intenzivno miješanje, a u sekundarnoj dolazi do nastanka makro-flokula i u konačnici njihova taloženja (III), tj. odvajanja čiste vode na izlazu iz reaktora.[16]

### 1.3.4. ADSORPCIJA

Adsorpcija je jedna od najčešće korištenih i najekonomičnijih metoda za uklanjanje štetnih tvari iz otpadnih voda te u odnosu na druge metode daje vrlo dobre rezultate. Adsorpcijski proces se zasniva na sposobnosti neke čvrste tvari (adsorbent) da na svojoj površini veže molekule plina ili molekule i ione (adsorbat) iz otopine. Pojava adsorpcije uzrokovana je djelovanjem privlačnih sila između čvrste površine i molekula u vodi koja se obrađuje. Količina tvari koja će se adsorbirati na čvrstoj površini ovisi o specifičnim svojstvima površine, o koncentraciji, pH vrijednosti vode i temperaturi. Aktivni ugljen je važan adsorbent koji najčešće veže tvari iz okoliša uslijed djelovanja Van der Walsovih sila. Upotrebljava se u postupcima pročišćavanja sirove vode, pročišćavanja otpadnih voda iz kućanstava i industrije, pročišćavanja industrijski otpadnih voda koje nisu biorazgradive ili koje sadrže organske tvari te u postupcima dekloriranja.[15]

Aktivni ugljen u prahu u većini slučajeva ima fine čestice veličine od ≈ 44 μm, što omogućava bržu adsorpciju. Granulirani oblik ima veličinu čestica od 0,6 do 4,0 mm, tvrd je, otporan na ogrebotine i relativno gust. Iako je granulirani oblik aktivnog ugljena skup u odnosu na prah, on ne uzrokuje velike hidrodinamičke probleme i može se lako regenerirati i ponovno koristiti. Svojstva adsorpcije aktivnog ugljena ovise prvenstveno o kemijskoj reaktivnosti površine i ukupnoj veličini površine te volumenu i raspodjeli veličine pora. Aktivni ugljen ima i kiselinska i bazna svojstva što se pripisuje kiselinskim i baznim funkcionalnim skupinama koje su prisutne na njegovoj površini. Proces pročišćavanja voda zasniva se na propuštanju vode kroz sloj aktivnog ugljena. Na ovaj način se vrlo efikasno i učinkovito uklanjaju metali iz voda.[17]

Aktivni ugljen se proizvodi iz različitih sirovina (antracit, treset, drvo, kokosov orah i neke vrste ugljena) pod utjecajem pare i ugljičnog dioksida pri visokoj temperaturi. Time se razvija njegova unutarnja površina stvaranjem brojnih pora različite veličine.[15] Međutim, unatoč njegovoj visokoj učinkovitosti u obradi voda nastoji se pronaći zamjena za aktivni ugljen u vidu prirodnih lako dostupnih materijala.

### 1.3.5. IONSKA IZMJENA

Ionska izmjena predstavlja proces u kojemu neke tvari (prirodni ionski izmjenjivači ili češće ionske smole) imaju sposobnost zamjene vlastitih iona iz strukture ionima iz vode. Ionske smole su čvrste tvari koje se mogu javljati u različitim oblicima (kuglice i membrane). Obično su smještene u cilindrične posude kroz koje se propušta voda. Ionski izmjenjivači se češće primjenjuju za pripremu i deionizaciju sirove vode nego za pročišćavanje otpadne vode.[17] S obzirom na način dobivanja, ionski izmjenjivači se dijele na anorganske, koji mogu biti prirodni i umjetni alumosilikati i na organske, koji su na bazi umjetnih smola. Ionski izmjenjivači predstavljaju krute u vodi netopljive kiseline, baze ili soli.

Sastoje se od nepokretnih aktivnih grupa koje su vezane pravom kovalentnom vezom, a na njih su vezani slabim elektrolitskim silama pokretljivi ioni koji imaju suprotne naboje (protuioni). Kada izmjenjivač stupi u kontakt s otopinom iona koji imaju suprotan naboj od pokretnih iona, dolazi do ionske izmjene dok se ne uspostavi ravnoteža. Aktivne grupe mogu biti kisele ili bazične, ovisno o naboju. Izmjena je moguća samo između iona istog naboja, reverzibilna je i tijekom izmjene se otpušta stehiometrijski ekvivalentna količina istovrsnog naboja. Izmjena otopljenih iona (A) s ionima (B) koji su vezani na netopljivu makromolekularnu strukturu ionskog izmjenjivača (R), može se općenito prikazati na sljedeći način :

$$R\text{-}B_{(s)} + A_{(l)} \rightarrow R\text{-}A_{(s)} + B_{(l)} \qquad (1\text{-}3)$$

gdje je :

(s) - kruto stanje iona kada su vezani na izmjenjivač

(l) - otopljeno stanje iona kada se nalaze u otopini.[16]

### 1.3.6. MEMBRANSKE TEHNIKE

Membranski procesi vrlo su važan dio tehnologije za pročišćavanje voda uslijed globalnog porasta populacije, kao i onečišćenja prirodnih vodnih resursa. Zasnivaju se na korištenju membrana koje razdvajaju dolazni tok sirove vode na permeat - dio dobavne struje koja prolazi kroz pore membrane i predstavlja obrađenu vodu te retentat, dio dotoka koji zaostaje na membrani i sadrži povećane koncentracije različitih

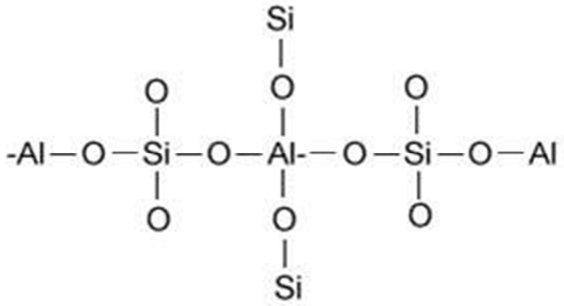
onečišćujućih tvari. Membrane mogu biti izrađene od anorganskih i organskih materijala, s raznim dimenzijama pora i radnim tlakovima koji se moraju upotrijebiti kako bi se postiglo učinkovito filtriranje. Na temelju navedenih ključnih parametara - dimenzija pora i radnog tlaka, membranski procesi se klasificiraju na - reverznu osmozu, nanofiltraciju, ultrafiltraciju, mikrofiltraciju i elektrodijalizu. Kako bi se povećala učinkovitost membranskih procesa, ali i njihova pristupačnost, membrane se povezuju u elemente ili tzv.module. Membranske tehnike vrlo su važne u procesima desalinizacije, dezinfekcije, omekšavanja, recikliranja i ponovne uporabe vode.[16]

## 1.4. KONDICIONIRANJE SIROVE VODE ZA LJUDSKU POTROŠNJU

Kondicioniranje vode podrazumijeva upotrebu različitih procesa i operacija kojima se uklanja neki nedostatak sirove vode ili čitav niz nedostataka, a ponekad popravlja određeno svojstvo koje zahtijevaju propisani kriteriji za kvalitetu vode za ljudsku potrošnju. Kondicioniranje može biti vrlo jednostavno (npr. samo dezinfekcija vode), ali i krajnje složeno. U praksi prilikom priprave vode za ljudsku potrošnju najčešće se koriste principi taloženja, koagulacije/flokulacije, filtracije, dezinfekcije te napredne metode. Za različite procese i operacije kondicioniranja vode, kako bi se u pogonu postigli zahtijevani učinci, treba projektirati u građevinskom smislu vrlo složene objekte, koji moraju imati optimalne hidrauličke i tehnološke karakteristike. Skup svih objekata čini postrojenje za pripremu vode, koje još sadrži opremu i upravljačku tehnologiju kojom upravlja za to kvalificirana osoba. Za uklanjanje $Mn^{2+}$ i $Fe^{2+}$ iz vode do koncentracija ispod maksimalno dopuštenih primjenjuju se napredne tehnike kao što su ionska izmjena, adsorpcija i membranske tehnike. Kako su ove metode izrazito skupe potrebno je pronaći prirodne materijale koji su učinkoviti, lako dostupni, a time i jeftini („low-cost“ materijali). U tu skupinu materijala ubrajaju se prirodni zeoliti zbog kojih adsorpcija i ionska izmjena postaju ekonomski prihvatljive metode u pripremi vode za ljudsku potrošnju.[16]

### 1.4.1. PRIMJENA PRIRODNIH ZEOLITA U OBRADI VODA

Zeoliti su hidratizirani alumosilikati jedinstvene trodimenzionalne strukture, sastavljeni od primarnih i sekundarnih jedinica $SiO_4$ i $AlO_4^-$ tetraedara međusobno povezanih kisikovim atomima. Na slici 1.5 prikazana je osnovna struktura zeolita.




Slika 1.5. Osnovna struktura zeolita.[19]

Zeolite karakterizira specifična umrežena struktura sa šupljinama koje su međusobno povezane kanalima određenog oblika i veličine. Negativni naboj na površini alumosilikatne strukture uzrokovan je izomorfnom zamjenom $Si^{4+}$ sa $Al^{3+}$, a kompenziran je hidratiziranim alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima (Na, K, Ca i Mg) koji se mogu izmijeniti s ionima iz otopine s kojom je zeolit u kontaktu. Priroda i struktura veze ovih kationa i kristalne rešetke zeolita omogućava njihovu pokretljivost, zamjenu s drugim ionima ili dehidrataciju bez razgradnje silikatnog kostura. Zamjena je stehiometrijska i može obuhvatiti cijeli aktivni izmjenjivački prostor, osim u slučaju nepristupačnosti određenih izmjenjivih mjesta.[18] Količina izmjenjivih kationa u zeolitu ovisi o kemijskom i strukturnom sastavu zeolita i zove se kation-izmjenjivačka jakost. Naime, u strukturi zeolita postoje različita kationska mjesta, koja se međusobno razlikuju po poziciji unutar rešetke, a samim time i po energiji izmjene. To može imati utjecaj na stupanj i na kinetiku kationske izmjene. Prijenos iona iz otopine na zeolit uvjetovan je održavanjem elektroneutralnosti i reguliran koncentracijom iona u otopini i na zeolitu te selektivnošću.[20] Pri dodiru s vodenom otopinom zeolit hidrolizira prema reakciji:

$$MeZ + H_2O \leftrightarrow HZ + Me^{n+} + nOH^- \qquad (1\text{-}4)$$

gdje su:

Me i $Me^{n+}$ - izmjenjivi kationi

Z - zeolit.

Procesom hidrolize oslobađaju se $OH^-$ ioni što uzrokuje porast pH vrijednosti sustava. Uz porast pH vrijednosti nastaje i paralelna reakcija hidrolize metalnih iona:

$$Me^{2+} + H_2O \leftrightarrow (MeOH)^+ + H^+ \qquad (1\text{-}5)$$

Prikazane reakcije različito djeluju na pH vrijednost sustava. Za procese ionske izmjene pogodno je blago kiselo područje. Područje pH < 2 nije preporučljivo jer dolazi do otapanja osnovne zeolitne strukture. U lužnatom području dolazi do taloženja metala na površini zeolita. Prirodni zeoliti se vrlo efikasno upotrebljavaju za uklanjanje teških metala, radioaktivnih tvari, amonijaka i amonijevih iona iz vode kao i u procesima mekšanja vode.[21] Pored ionske izmjene, zeoliti imaju i svojstvo selektivne sorpcije plinova, para i tekućina te katalitička svojstva.

Zbog izvrsnih ionsko izmjenjivačkih svojstava, u ovome je radu uklanjanje Mn iz vodene otopine provedeno ionskom izmjenom na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom uz prethodnu aeraciju, alkalinizaciju, koagulaciju/flokulaciju te filtraciju. Pri procesu ionske izmjene ispitat će se utjecaj vremena kontakta zeolit - otopina mangana te utjecaj mase zeolita na uklanjanje mangana iz otopine. Na temelju dobivenih rezultata procijenit će se učinkovitost prirodnog zeolita klinoptilolita u obradi voda s povišenom koncentracijom Mn.

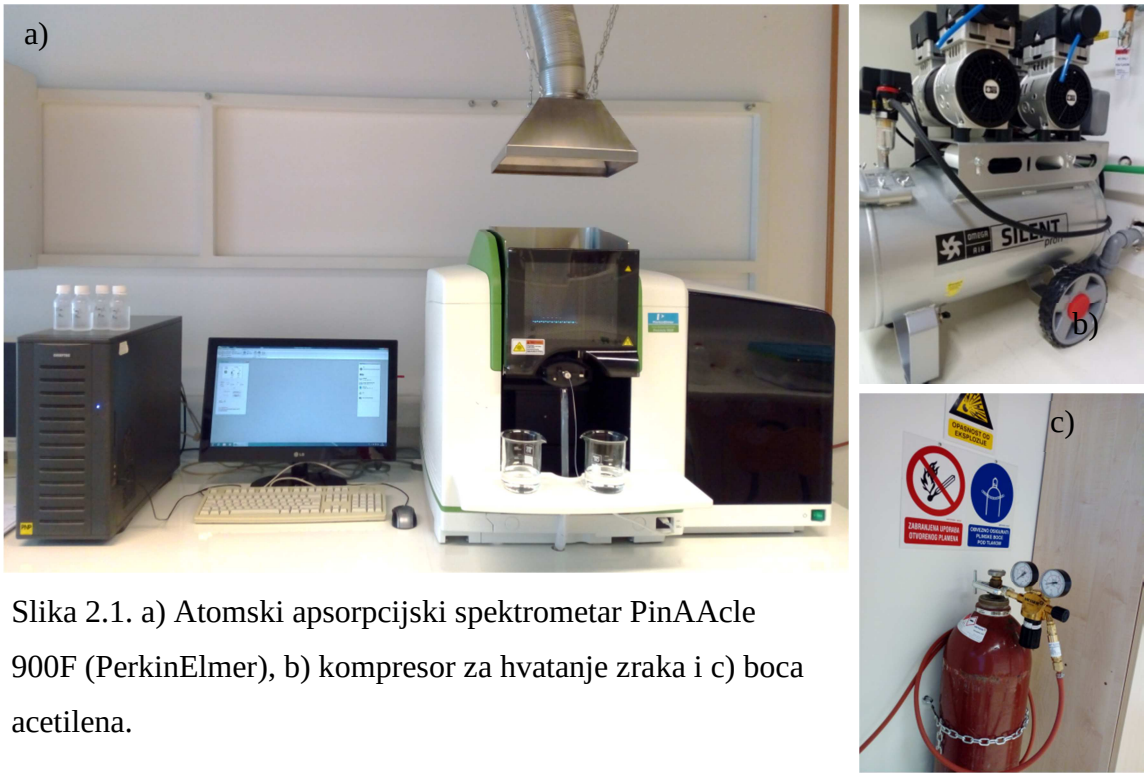
# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

## 2.1. PRIPRAVA POČETNE OTOPINE MANGANA

Otopina mangana početne koncentracije $\gamma_o(Mn) \approx 20$ mg/L pripravljena je otapanjem precizno na analitičkoj vagi odvagane mase soli mangan sulfata mono hidrata ($MnSO_4 \cdot H_2O$) u ultračistoj vodi. U pripravljenoj otopini određena je točna početna koncentracija mangana te početna pH vrijednost.

### 2.1.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE MANGANA U OTOPINI

Točna početna koncentracija mangana u pripravljenoj otopini kao i koncentracija mangana tijekom provedbe eksperimenta u svim je uzorcima određena metodom plamene atomske apsorpcijske spektrometrije na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) prikazanom na slici 2.1.




Slika 2.1. a) Atomski apsorpcijski spektrometar PinAAcle 900F (PerkinElmer), b) kompresor za hvatanje zraka i c) boca acetilena.

Princip rada i osnovni dijelovi uređaja su:[22]

1. Emisijski dio - šuplja katodna lampa (*eng*. Hollow Cathode Lamp, HCL) kao izvor svjetlosti.

2. Apsorpcijski dio - omogućuje atomima ispitivanog metala u osnovnom stanju apsorpciju upadne svjetlosti s lampe. Uzorak se pomoću kapilare uvodi u pneumatski

raspršivač (nebulizator) koji se raspršuje u plamenu komoru u glavi plamenika gdje dolazi do atomizacije uzorka pomoću toplinske energije plamena. U ovom uređaju plamen nastaje izgaranjem smjese acetilena (gorivi plin) i oksidansa (zrak).

3. Selektivni dio - usmjerava svjetlost.

4. Mjerni dio - detektor koji mjeri količinu apsorpcije; u njemu se svjetlosna energija pretvara u električni signal čija je jačina proporcionalna koncentraciji elementa koji se određuje.

Prije početka mjerenja pripravljene su standardne otopine mangana radi provedbe kalibracije uređaja. Za svaki metal koji se može određivati na AAS-u dan je preporučeni mjerni koncentracijski raspon u kojem je moguće postići linearnost, a koji za određivanje mangana za lampu valne duljine $\lambda$ = 279,48 nm iznosi do $\gamma$ = 2 mg/L. U skladu s time pripravljene su četiri standardne otopine mangana koncentracije $\gamma$ = 0,5; 1; 1,5 i 2 mg/L iz originalne standardne otopine za AAS koncentracije $\gamma$ = 1 g/L.

### 2.1.2. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE MANGANA

Početna pH vrijednost otopine mangana kao i pH vrijednost svih uzoraka tijekom provedbe eksperimenta mjerila se na pH-metru prikazanom na slici 2.2.

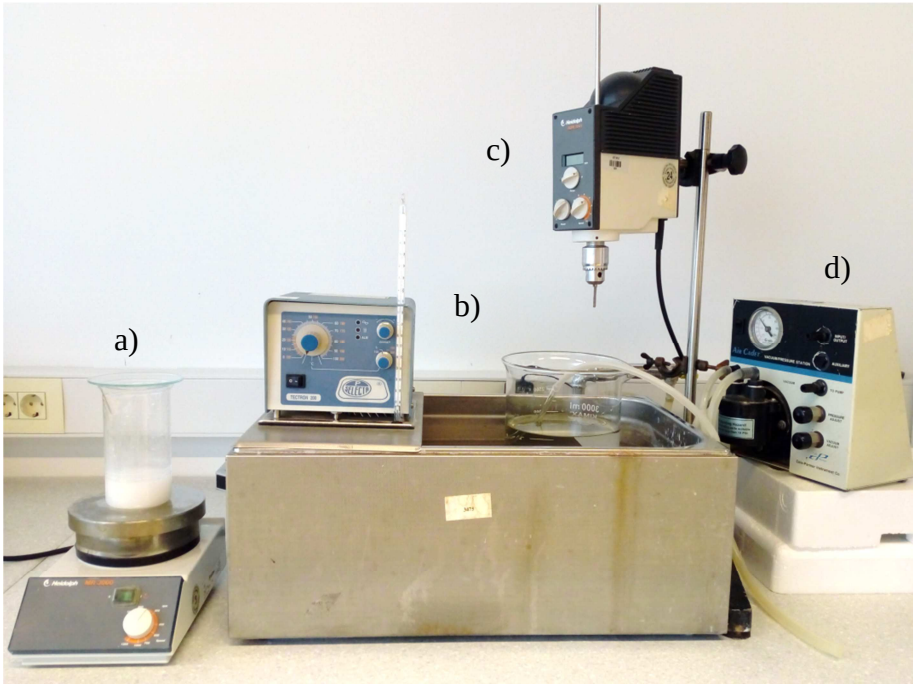
Slika 2.2. pH-metar Orion 4 STAR Termo Scientific.

## 2.2. UKLANJANJE MANGANA IZ PRIPRAVLJENE OTOPINE

Uklanjanje mangana iz pripravljene otopine provedeno je procesima aeracije, alkalinizacije vapnenim mlijekom, koagulacije/flokulacije uz filtraciju te ionske izmjene šaržnim postupkom na prirodnom zeolitu.

### 2.2.1. AERACIJA OTOPINE MANGANA

Aeracija otopine mangana zrakom provodila se u termostatu (slika 2.3) pri sobnoj temperaturi (23 ± 2 °C) u trajanju od 1, 2 i 3 h pomoću pumpe.




Slika 2.3. Izvedba eksperimenta: a) vapneno mlijeko na magnetskoj miješalici, b) propuhivanje otopine mangana zrakom u čaši postavljenoj u termostatu, c) miješalica, d) pumpa za propuhivanje.

Po završetku vremena aeracije uzet je uzorak aerirane otopine mangana te je određena količina otopljenog kisika metodom po Winkleru.

#### 2.2.1.1. Određivanje koncentracije otopljenog kisika metodom po Winkleru

Metoda po Winkler-u se temelji na određivanju koncentracije otopljenog kisika jodometrijskom metodom.[4.] Aerirana otopina mangana ulila se u Winkler-ovu bocu (slika 2.4) do vrha, pazeći da ne zaostane mjehurića zraka. Koncentracija kisika odredila se na način da se ispod površine vode pipetom dodalo ukupno 4 mL reagensa - 2 mL otopine manganova sulfata i 2 mL lužnate otopine kalijeva jodida, boca odmah zatvorila i promućkala okretanjem.

Slika 2.4. Winklerova boca.

Dodatkom reagensa zbivale su se sljedeće reakcije:

$$Mn^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Mn(OH)_{2(s)} \qquad (2\text{-}1)$$

$$2\ Mn(OH)_2(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ MnO(OH)_{2(s)} \qquad (2\text{-}2)$$

$$MnO(OH)_{2(s)} + 2\ J^{-}_{(aq)} + 4\ H^{+}_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + J_{2(s)} + 3\ H_2O_{(l)}. \qquad (2\text{-}3)$$

Nakon toga se boca ostavila u mraku 15 minuta pri čemu se stvorio pahuljasti talog koji se otopio dodatkom 2 mL koncentrirane sulfatne kiseline. Sadržaj Winkler-ove boce se prelio u čašu od 500 mL i titrirao s otopinom natrijeva tiosulfata koncentracije $c$ = 0,025 mol/L uz škrob kao indikator, iz tamno-plave boje do obezbojenja. Titracija nastalog joda s natrijevim tiosulfatom zbivala se prema reakciji:

$$2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} + J_{2(s)} \rightarrow S_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 2\ J^{-}_{(aq)} \qquad (2\text{-}4)$$

Koncentracija otopljenog kisika izračunala se prema izrazu:

$$\gamma(O_2) = \frac{V(Na_2S_2O_3) \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot f\left(Na_2S_2O_3\right) \cdot \frac{1}{4} \cdot M(O_2)}{V_{vode} - V_{reagensa}} \cdot 1000 \qquad (2\text{-}5)$$

gdje je:

$V(Na_2S_2O_3)$ - volumen otopine natrijeva tiosulfata utrošen za titraciju, mL

$c(Na_2S_2O_3)$ - koncentracija otopine natrijeva tiosulfata, mol/L

$f(Na_2S_2O_3)$ - faktor otopine natrijeva tiosulfata

$V_{vode}$ - volumen Winkler-ove boce, mL

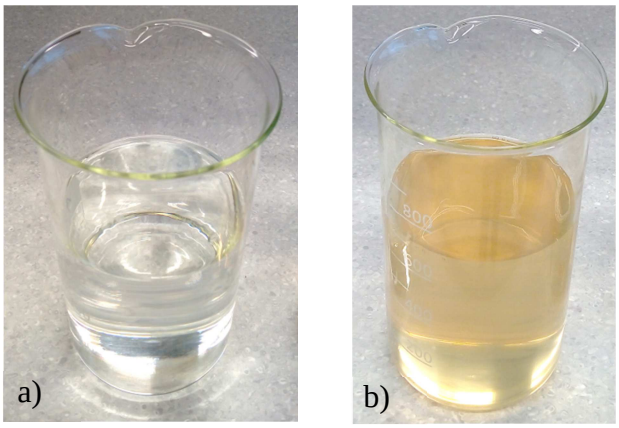
$V_{reagensa}$ - volumen dodanih reagensa, mL

1/4 - iz stehiometrije reakcija koje se zbivaju pri titraciji

$M(O_2)$ - molarna masa kisika, g/mol.

### 2.2.2. ALKALINIZACIJA OTOPINE MANGANA VAPNENIM MLIJEKOM

Prije početka alkalinizacije otopine mangana (slika 2.5 a) prethodno aerirane u trajanju od 1, 2 i 3 h, pristupilo se pripravi vapnenog mlijeka koncentracije 6 g/L, otapanjem 0,636 g tehničkog vapna čistoće $\omega(Ca(OH)_2)$ = 94,3% u 100 mL vodovodne vode. Pripravljena suspenzija miješala se na magnetskoj miješalici te u obrocima dodavala u aeriranu otopinu mangana u termostatu, a nakon svakog dodanog obroka miješanje bi se zaustavilo radi mjerenja pH vrijednosti otopine. Vapneno mlijeko se nastavilo dodavati do postizanja pH vrijednosti otopine ≥ 8,5 nakon čega je alkalinizacija završena (slika 2.5 b).



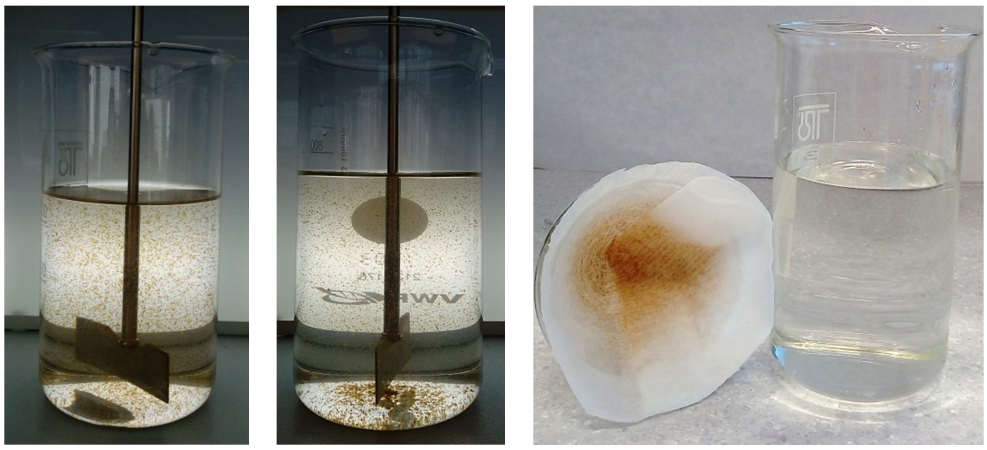

Slika 2.5. a) početna otopina mangana, b) otopina mangana nakon alkalinizacije vapnenim mlijekom.

Manji volumen otopine mangana nakon alkalinizacije filtriran je i ostavljen u svrhu određivanja zaostale koncentracije mangana na AAS-u dok je u ostatak otopine dodan koagulant/flokulant 815-C u cilju što boljeg izdvajanja stvorenog $MnO_2$ taloga.

### 2.2.3. KOAGULACIJA/FLOKULACIJA OTOPINE MANGANA

Koagulacija/flokulacija je provedena nakon alkalinizacije dodatkom 2 mL kaogulanta/flokulanta 0,05% 815-C u 700 mL otopine mangana (slika 2.6 a i b) u Jar uređaju miješanjem najprije 1 min pri 100 okr/min,a zatim 5 min pri 60 okr/min te 10 min pri 10 okr/min. Nakon toga je otopina ostavljena da se spontano istaloži i u konačnici se filtrirala (slika 2.6 c).

a) b) c)



Slika 2.6. Učinak koagulanta/flokulanta 0,05% 815-C na taloženje nastalih čestica $MnO_2$: a i b) alkalizirana otopina mangana nakon dodatka koagulanta/flokulanta u Jar uređaju, c) zaostali talog $MnO_2$ na filter papiru i filtrirana otopina mangana.

Mali volumen filtrirane otopine nakon koagulacije/flokulacije ostavljen je za analizu zaostale koncentracije mangana na AAS-u dok je ostatak otopine obrađen metodom ionske izmjene na prirodnom zeolitu.

### 2.2.4. OBRADA OTOPINE MANGANA IONSKOM IZMJENOM NA PRIRODNOM ZEOLITU

Otopina mangana nakon aeracije, alkalinizacije vapnenim mlijekom te koagulacije/flokulacije uz filtraciju obrađena je metodom ionske izmjene na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom. Ionskom izmjenom na prirodnom zeolitu (slika 2.7) veličine čestica 0,09 - 0,56 mm ispitan je utjecaj vremena kontakta zeolit - otopina mangana te utjecaj mase zeolita na uklanjanje mangana iz otopine.

Slika 2.7. Prirodni zeolit klinoptilolit (nalazište Zlatokop, Vranjska Banja, Srbija) veličine čestica 0,09 - 0,56 mm.

Svi eksperimenti su provedeni pri sobnoj temperaturi (T = 23 ± 2 °C) na laboratorijskoj tresilici (slika 2.8) pri 200 okr/min.

Slika 2.8. Tresilica „HeidolphUnimax 1010“.

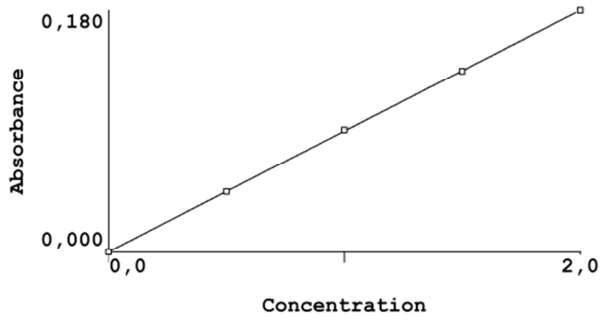
Utjecaj vremena kontakta proveo se pri konstantnom omjeru kruto/tekuće (*eng*. Solid/Liquid, S/L) od 0,5 g/50 mL u trajanju od 20, 40, 60, 90, 120 min te 24 h. Utjecaj mase zeolita proveo se u vremenu od 24 h uz različite S/L omjere - 0,5/50, 1/50, 1,5/50, 2/50, 2,5/50 i 3/50. Po isteku vremena kontakta zeolit se od otopine odijelio filtriranjem,a u filtratima je izmjerena pH vrijednost te zaostala koncentracija mangana na AAS–u.

# 3. REZULTATI I RASPRAVA

## 3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE MANGANA NA AAS-u

### 3.1.1. REZULTATI KALIBRACIJE AAS-a

Koncentracija mangana u početnoj otopini kao i u svim ostalim uzorcima određena je na AAS-u. Prije početka mjerenja napravljena je kalibracija uređaja u četiri točke pomoću prethodno pripravljenih standardnih otopina mangana. Na slici 3.1 dani su rezultati kalibracije uređaja.




Calibration data for Mn 279,48 — Equation: Linear, Calculated Intercept

| ID | Mean Signal (Abs) | Entered Conc. mg/L | Calculated Conc. mg/L | Standard Deviation | %RSD |
|---|---|---|---|---|---|
| blank | 0,0000 | 0 | -0,002 | 0,00 | 0,25 |
| St_1_Mn_0,5 | 0,0449 | 0,5 | 0,498 | 0,00 | 0,80 |
| St_2_Mn_1 | 0,0909 | 1,0 | 1,010 | 0,00 | 0,12 |
| St_3_Mn_1,5 | 0,1345 | 1,5 | 1,494 | 0,00 | 0,13 |
| St_4_Mn_2 | 0,1799 | 2,0 | 2,000 | 0,00 | 0,31 |

Correlation Coef.: 0,999974 Slope: 0,08987 Intercept: 0,00016

Slika 3.1. Kalibracijski pravac kroz četiri točke.

Iz dobivenih rezultata vidi se da je uređaj kalibriran s visokim koeficijentom korelacije $R^2$ = 0,999974.

### 3.1.2. REZULTATI ODREĐIVANJA POČETNE KONCENTRACIJE MANGANA

Budući da je pripravljena početna otopina mangana imala koncentraciju ≈ 20 mg/L, prije određivanja njene točne koncentracije na AAS-u, a uzimajući u obzir mjerni koncentracijski raspon (do 2 mg/L) u kojem je moguće postići linearnost, napravljeno je razrjeđenje R = 10 početne otopine ultračistom vodom.

Na slici 3.2 dan je rezultat određivanja točne početne koncentracije mangana u vodenoj otopini koja iznosi $\gamma_o$(Mn) = 19,91 mg/L.

```
-----------------------------------------------------------------------
Replicate Data: Poc.otop.Mn (20 mg/L)                Analyte: Mn 279,48
Repl    SampleConc  StndConc  BlnkCorr   Time          Signal
 #      mg/L        mg/L      Signal                   Stored
 1      2,002       2,002     0,1801     22:49:43        Yes
 2      1,986       1,986     0,1787     22:49:47        Yes
 3      1,984       1,984     0,1785     22:49:51        Yes
Mean:   1,991       1,991     0,1791
SD:     0,0096      0,0096    0,0009
%RSD:   0,48%       0,48%     0,48
```

Slika 3.2. Točna početna koncentracija mangana („Mean“) u vodenoj otopini određena na AAS-u u tri ponovljena mjerenja (replike), uz razrjeđenje R = 10.

### 3.1.3. REZULTATI ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE KISIKA I KONCENTRACIJE MANGANA U UZORCIMA NAKON OBRADE

Koncentracija kisika u otopini nakon aeracije određena metodom po Winkleru, kao i koncentracija mangana u uzorcima nakon provedene aeracije, alkalinizacije i koagulacije/flokulacije određena na AAS-u, prikazane su u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Koncentracija kisika u otopini nakon aeracije te pH i koncentracija mangana zaostala u otopini nakon alkalinizacije i koagulacije/flokulacije.

| Aeracija | | Alkalinizacija | | Koagulacija/flokulacija | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t_{AER}$, h | $\gamma(O_2)$, mg/L | pH | $\gamma(Mn)_{ALK}$, mg/L | pH | $\gamma(Mn)_{K/F}$, mg/L |
| 1 | 7,76 | 8,54 | 9,12 | 7,34 | 9,78 |
| 2 | 7,35 | 8,52 | 8,23 | 6,83 | 9,51 |
| 3 | 8,38 | 8,55 | 13,89 | 6,80 | 13,15 |

Iz prikazanih rezultata uočava se da je koncentracija kisika u otopini mangana nastala areacijom u trajanju od 1, 2 i 3 h u rasponu od 7,35 - 8,38 mg/L, što je u skladu s preporučenom koncentracijom kisika pri uklanjanju mangana iz voda.[8] Naime, prema reakciji (1-1) iz Općeg dijela, teorijska količina kisika iz zraka potrebna za oksidaciju i taloženje mangana iz vode iznosi 0,2912 mg/L kisika za svaki mg/L mangana. Ako se uzme u obzir da je početna koncentracija mangana u otopini 19,91 mg/L, tada potrebna koncentracija kisika za oksidaciju iznosi 5,797 mg/L. Prema ovome je dostatna aeracija u

trajanju od 1 h. Međutim, pri uklanjanju mangana (i/ili željeza) iz vode, potrebno je unijeti dovoljno zraka za održavanje konstantne koncentracije zaostalog kisika. Održavanje zaostalog kisika u vodi korisno je iz više razloga. Najvažnije, prisutan zaostali kisik djeluje kao zaštita jer može odmah reagirati s manganom ili željezom u slučaju povećanja njihove koncentracije u vodi. Nadalje, kisik u vodi poboljšava njena organoleptička svojstva, a zrak koji se upuhuje za održavanje ostatka kisika omogućuje miješanje vode tako da kisik može brzo i učinkovito reagirati s eventualno prisutnim manganom i/ili željezom. Prihvaćena vrijednost zaostalog kisika u vodi je 5 mg/L, a za održavanje ove koncentracije potrebno je upuhati u vodu dovoljno zraka. Početna razina kisika u vodama s prisutnim manganom i/ili željezom je najčešće nula. Ukoliko je u vodi prisutan inicijalni ostatak kisika, onda ga je potrebno oduzeti od željene razine od 5,0 mg/L pri određivanju količine potrebnog ostatka kisika. Slijedom navedenog, teorijska koncentracija kisika potrebna za oksidaciju mangana i/ili željeza može se izračunati na sljedeći način:

$$\gamma(O_2) = X_m \cdot \gamma(Mn) + X_f \cdot \gamma(Fe) + R \qquad (3\text{-}1)$$

gdje je:

$\gamma(O_2)$ - teorijska koncentracija kisika za oksidaciju mangana i željeza, mg/L

$X_m$ - faktor reakcije mangana

$\gamma(Mn)$ - koncentracija mangana, mg/L

$X_f$ - faktor reakcije željeza

$\gamma(Fe)$ - koncentracija željeza, mg/L

$R$ - konačni ostatak kisika; R = (5,0 – inicijalni ostatak kisika), mg/L.

Međutim, iako je najveća koncentracija kisika u vodi određena nakon aeracije u trajanju od 3 h, najviše mangana je uklonjeno alkalinizacijom uz prethodnu aeraciju od 2 h. Porast koncentracije mangana nakon dodatka koagulanta/flokulanta može se pripisati smanjenju pH vrijednosti vode zbog čega se najvjerojatnije dio stvorenog taloga $MnO_2$ otopio te određena količina istaloženog mangana vratila u otopinu. Zbog navedenog nije nužno napraviti koagulaciju/flokulaciju ili se može koristiti koagulant/flokulant koji neće dovesti do značajnije promjene pH vrijednosti vode. U tablicama 3.2 - 3.4 prikazane su vrijednosti pH i zaostale koncentracije mangana u uzorcima nakon ionske izmjene šaržnim postupkom na prirodnom zeolitu s obzirom na utjecaj vremena kontakta i mase zeolita, za aeraciju u trajanju od 1, 2 i 3 h.

Tablica 3.2. Vrijednosti pH i koncentracije mangana u otopini nakon provedene ionske izmjene, za aeraciju u trajanju od 1 h.

| Broj uzorka | Utjecaj vremena kontakta, S/L = 0,5/50 | | | | Utjecaj mase zeolita, t = 24h | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *t*, min | pH | $\gamma$(Mn), mg/L | | S/L | pH | $\gamma$(Mn), mg/L |
| 1 | 20 | 5,57 | 7,54 | | 0,5/50 | 5,75 | 6,10 |
| 2 | 40 | 5,46 | 7,14 | | 1/50 | 5,63 | 5,64 |
| 3 | 60 | 5,64 | 7,59 | | 1,5/50 | 5,44 | 5,51 |
| 4 | 90 | 5,45 | 7,47 | | 25/50 | 5,06 | 5,13 |
| 5 | 120 | 5,43 | 7,24 | | 2,5/50 | 5,04 | 5,02 |
| 6 | 1440 | 6,53 | 6,37 | | 3/50 | 5,04 | 5,31 |

Tablica 3.3. Vrijednosti pH i koncentracije mangana u otopini nakon provedene ionske izmjene, za aeraciju u trajanju od 2 h.

| Broj uzorka | Utjecaj vremena kontakta, S/L = 0,5/50 | | | | Utjecaj mase zeolita, t = 24h | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *t*, min | pH | $\gamma$(Mn), mg/L | | S/L | pH | $\gamma$(Mn), mg/L |
| 1 | 20 | 5,50 | 7,01 | | 0,5/50 | 5,50 | 5,57 |
| 2 | 40 | 5,45 | 6,56 | | 1/50 | 5,47 | 5,23 |
| 3 | 60 | 5,38 | 6,70 | | 1,5/50 | 5,26 | 5,36 |
| 4 | 90 | 5,34 | 6,85 | | 25/50 | 4,98 | 5,50 |
| 5 | 120 | 5,45 | 6,73 | | 2,5/50 | 4,95 | 5,29 |
| 6 | 1440 | 5,26 | 6,00 | | 3/50 | 4,80 | 5,23 |

Tablica 3.4. Vrijednosti pH i koncentracije mangana u otopini nakon provedene ionske izmjene, za aeraciju u trajanju od 3 h.

| Broj uzorka | Utjecaj vremena kontakta, S/L = 0,5/50 | | | | Utjecaj mase zeolita, t = 24h | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *t*, min | pH | $\gamma$(Mn), mg/L | | S/L | pH | $\gamma$(Mn), mg/L |
| 1 | 20 | 5,37 | 9,78 | | 0,5/50 | 5,27 | 7,66 |
| 2 | 40 | 5,42 | 9,33 | | 1/50 | 5,13 | 7,14 |
| 3 | 60 | 5,37 | 9,15 | | 1,5/50 | 4,90 | 7,63 |
| 4 | 90 | 5,35 | 9,33 | | 25/50 | 4,66 | 7,68 |
| 5 | 120 | 5,42 | 8,63 | | 2,5/50 | 5,01 | 6,63 |
| 6 | 1440 | 5,25 | 8,23 | | 3/50 | 4,78 | 7,90 |

Iz dobivenih rezultata ionske izmjene prikazanih u tablicama 3.2 - 3.4 izračunata je količina iona vezanih po jedinici mase zeolita, $q$ (mg/g), pomoću sljedećeg izraza:

$$q = (\gamma_p - \gamma_e) \cdot \frac{V}{m_Z} \tag{3-2}$$

gdje je:

$\gamma_p$ - početna koncentracija mangana prije ionske izmjene, mg/L

$\gamma_e$ - koncentracija mangana zaostala u otopini nakon ionske izmjene, mg/L

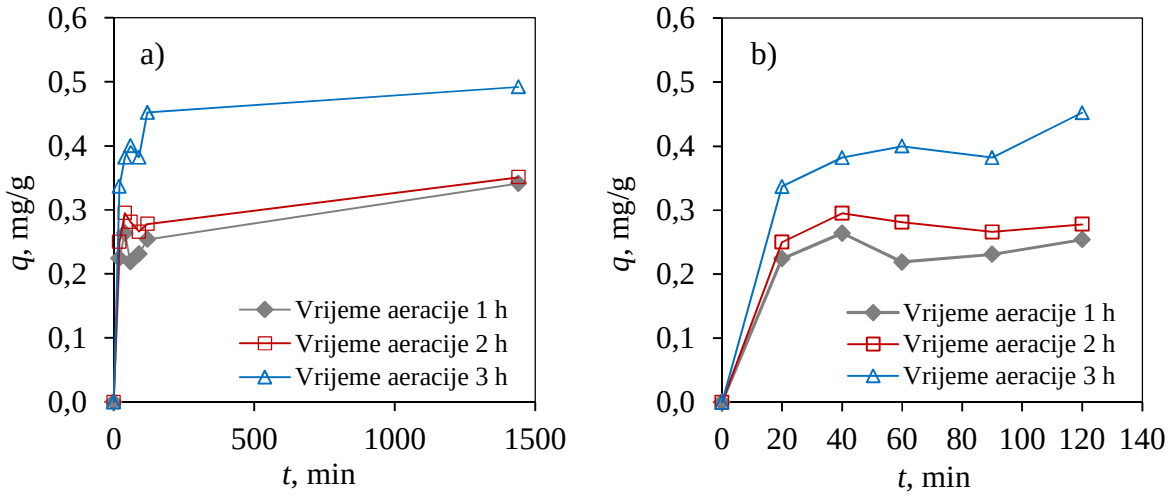
$V$ - volumen vodene faze, L

$m_Z$ - masa zeolita, g.

Međutim, da bi se kvantificirala učinkovitost zeolita, izračunat je postotak uklanjanja mangana na zeolitu, $\alpha$ (%) iz izraza:

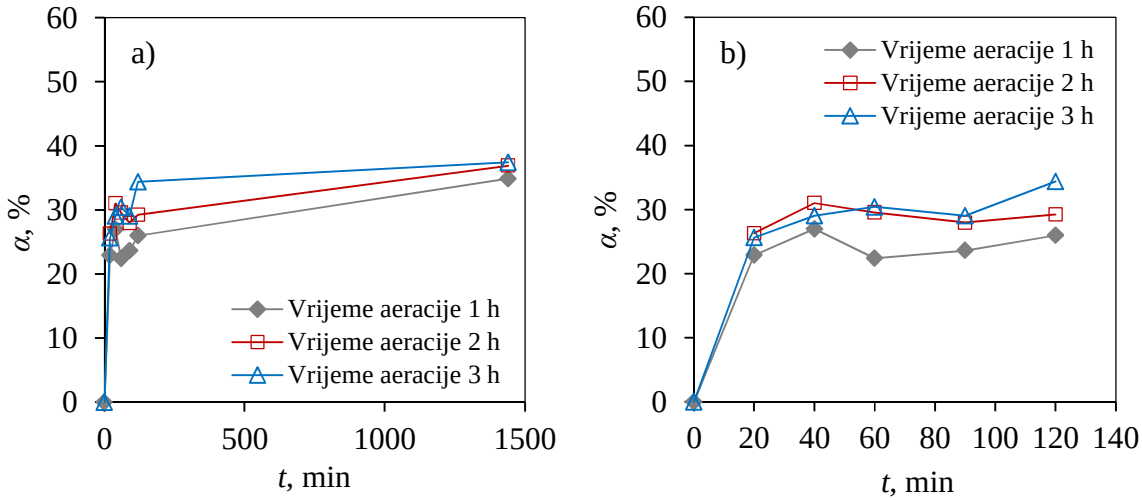
$$\alpha = \frac{(\gamma_p - \gamma_e)}{\gamma_p} \cdot 100 \tag{3-3}$$

Izračunati parametri prema jednadžbama (3-2) i (3-3) prikazani su na slikama 3.3 - 3.5.




Slika 3.3. Utjecaj vremena aeracije za S/L= 0,5/50 i pri 200 okr/min na količinu mangana vezanog po gramu zeolita: a) prikaz u vremenu od 24 h, b) prikaz u vremenu do 120 min.

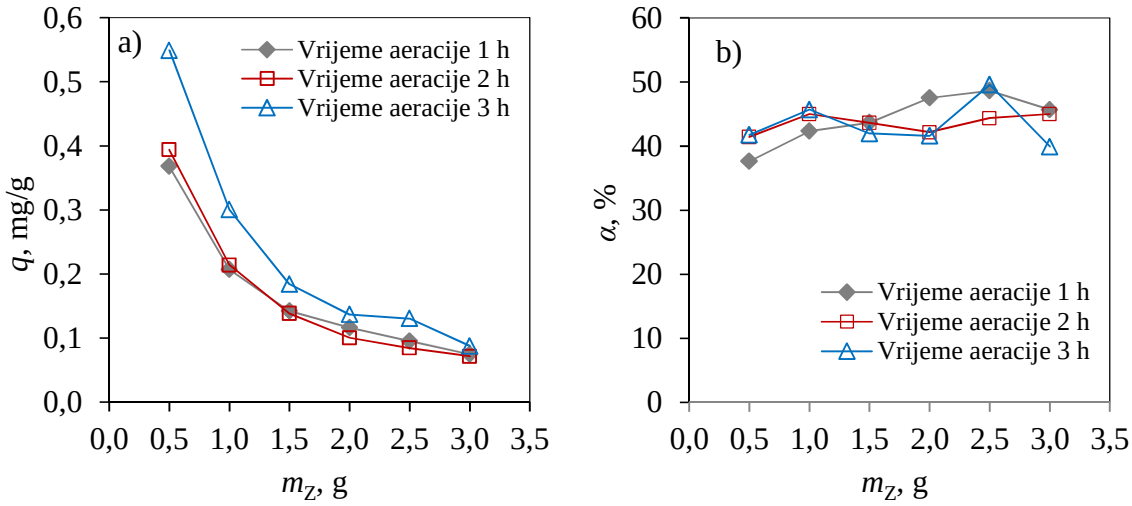
Prema rezultatima vezanja mangana na prirodnom zeolitu na slici 3.3a količina mangana vezanog po gramu zeolita je najveća nakon provedene aeracije u trajanju od 3 h, dok nema značajnijeg utjecaja između aeracije u trajanju od 1 i 2 h na količinu vezanog mangana. Također se može uočiti nagli porast količine vezanog mangana na samom početku eksperimenta. Da bi porast bio uočljiviji, na slici 3.3b dat je prikaz *q* u ovisnosti o vremenu kontakta u prvih 120 min trajanja eksperimenta. Prema slici 3.3b najveća količina mangana vezala se u prvih 40 min kontakta otopina - zeolit u slučaju aeracije u trajanju od 1 i 2 h te 60 min u slučaju aeracije u trajanju od 3 h, nakon čega su promjene neznatne.




Slika 3.4. Utjecaj vremena aeracije za S/L= 0,5/50 i pri 200 okr/min na postotak uklanjanja mangana na zeolitu: a) prikaz u vremenu od 24 h, b) prikaz u vremenu do 120 min.

Postotak uklanjanja mangana $\alpha$ u ovisnosti o vremenu kontakta otopina-zeolit (slika 3.4a) za S/L omjer 0,5/50, pri 200 okr/min u rasponu je od 22,4 - 37,4% i vrijeme aeracije nema značajnijeg utjecaja. Iz prikaza na slici 3.4b za prvih 120 min trajanja eksperimenta može se uočiti da je postotak uklanjanja mangana najveći nakon 40 min kontakta, nakon čega se neznatno mijenja.

Na slici 3.5 prikazan je utjecaj mase zeolita na vezanje mangana u vremenu od 24 h i pri 200 okr/min.




Slika 3.5. Utjecaj mase zeolita pri vremenu kontakta od 24 h i pri 200 okr/min na: a) količinu mangana vezanog po gramu zeolita, b) postotak uklanjanja mangana na zeolitu.

Prema rezultatima na slici 3.5a vidi se opadanje količine vezanog mangana po gramu zeolita porastom mase zeolita, što je bilo i za očekivati jer se prema izrazu (3-2) količina vezanog mangana dijeli s većom masom zeolita.[23] Najveća količina mangana po gramu zeolita vezala se pri S/L omjeru 0,5/50 za sva vremena trajanja aeracije, a najviše se mangana vezalo u slučaju aeracije u trajanju od 3 h. Postotak uklanjanja mangana $\alpha$ (slika 3.5b) ne ovisi značajno o masi zeolita, kao ni o vremenu aeracije te se kreće u rasponu od 37,6 do 49,6%. Na temelju dobivenih rezultata postotka uklanjanja mangana, masa zeolita od 2 ili 2,5 g može se smatrati najboljom za ispitane eksperimentalne uvjete, uz aeraciju u trajanju od 1 h. Iako je postignuto uklanjanje mangana do ≈ 50% zaostala koncentracija Mn u otopini bila je u rasponu od 5,02 do 9,78 mg/L, što je daleko iznak MDK od 0,05 mg/L.[3] Stoga bi u daljnjim istraživanjima trebalo alkalinizaciju vapnenim mlijekom vršiti do pH ≥ 9,5 za što bržu i potpuniju oksidaciju i taloženje Mn. Za smanjenje zaostale

koncentracije Mn ispod MDK može se primjeniti višestupanjska ionska izmjena na prirodnom zeolitu šaržnim postupkom, a potom i postupkom u koloni koji omogućuje obradu većih količina vode.

# 4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata uklanjanja mangana iz vodene otopine koncentracije 19,91 mg/L kombinacijom više metoda obrade (aeracije, alkalinizacije, koagulacije/flokulacije te naposljetku ionske izmjene) može se zaključiti sljedeće:

1. Kombinacijom aeracije, alkalinizacije, koagulacije/flokulacije te ionske izmjene na prirodnom zeolitu, koncentracija mangana u vodenoj otopini smanjila se do ≈ 50%.

2. Uzimajući u obzir stehiometriju reakcije oksidacije mangana kisikom iz zraka, areacija u trajanju od 1 h bila je dovoljna za osigurati potrebnu količinu kisika od 5,797 mg/L za oksidaciju početne koncentracije mangana.

3. Budući da je za uklanjanje mangana iz vode potrebno osigurati i koncentraciju ostatka kisika u vodi od 5 mg/L, u sljedećim istraživanjima nužno je odrediti i taj parametar te na temelju njega procijeniti optimalno trajanje aeracije kao i uzeti u obzir protok zraka pri aeraciji.

4. Koagulacija/flokulacija pri ispitanim eksperimentalnim uvjetima nije dala očekivani učinak, zbog čega ovaj korak obrade nije nužno provoditi jer utječe na smanjenje pH vodene otopine, a time i na otapanje stvorenog taloga $MnO_2$ te povećanje koncentracije Mn u otopini. Jedno od mogućih rješenja je korištenje sredstva za koagulaciju/flokulaciju koje neće promijeniti pH vrijednost vode.

5. Provedbom ionske izmjene šaržnim postupkom na prirodnom zeolitu, utvrđen je veći utjecaj mase zeolita ($\alpha$ = 37,6 - 49,6%) nego vremena kontakta zeolit - otopina mangana ($\alpha$ = 22,4 - 37,4%), na učinak uklanjanja mangana.

6. Prema dobivenim rezultatima za ispitane eksperimentalne uvjete najoptimalnije bi bilo provesti uklanjanje mangana iz vodene otopine aeracijom u trajanju od 1 h uz alkalinizaciju vapnenim mlijekom te ionskom izmjenom uz vrijeme kontakta zeolit - vodena otopina mangana od 40 min i S/L omjer 2,0-2,5/50.

7. Iako se koncentracija mangana u vodenoj otopini smanjila za ≈ 50% pri ispitanim eksperimentalnim uvjetima, ipak je zaostala koncentracija iznad zakonom propisanih MDK u vodi za ljudsku potrošnju.

8. Za buduća istraživanja, u svrhu smanjenja koncentracije mangana ispod MDK, preporučuje se provesti aeraciju uz alkalinizaciju vapnenim mlijekom uz održavanje pH od minimalno 9,5, kako bi se ubrzala oksidacija mangana, budući da je upravo pH vode kritični parametar pri uklanjanju mangana procesom oksidacije. Također, provođenje ionske izmjene na prirodnom zeolitu višestupanjskim šaržnim postupkom ili provedbom postupka u koloni moglo bi smanjiti koncentraciju mangana do ispod vrijednosti MDK u vodi za ljudsku potrošnju.

# 5. LITERATURA

1. *Zakon o vodi za ljudsku potrošnju,* NN 56/13, 64/15, 104/17, 115/18.
2. *Pravilnik o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama,* NN 48/15, 85/19.
3. *Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost vodoopskrbe,* NN 125/17.
4. *J. Perić, N. Vukojević Medvidović, I. Nuić,* Inženjerstvo otpadnih voda - Priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2012.
5. *C. Dalai, R. Jha, V.R. Desai,* Rice Husk and Sugarcane Baggase Based Activated Carbon for Iron and Manganese Removal, *Aquatic procedia* **4** (2015) 1126 - 1133.
6. *M. S. Zahar, F. M. Kusin, S. N. Muhammad,* Adsorption of manganese in aqueous solution by steel slag, *Procedia Environmental Sciences* **30** (2015) 145 - 150.
7. *V. Oreščanin,* Obrada kiselih rudničkih efluenata i otpadnih voda iz prališta brodova primjenom crvenog mulja, Hrvatske vode **25** (2017) 215 - 224.
8. URL : https://aquapur.hr/o2xidizer-pro/(12.08.2019.)
9. URL : https://gidroguru.com/trubi/osn-operacii/prochistit/294-zasory-v-trubah (12.08.2019.)
10. *R. Raveendran, B. Ashworth and B. Chatelier,* Manganese removal in drinking water system, 64th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference, 2001
11. *S. Tedeschi,* Zaštita voda. Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb, 1997.
12. *D. Ljubisavljević, A. Đukić, B. Babić,* Prečišćavanje otpadnih voda. Građevinski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2004.
13. *M. Ahmad,* Iron and Manganese removal from groundwater, Geochemical modeling of the Vyredox method, Master Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo, 2012.
14. *K. R. Reddy,* Overexploitation and Contamination of Shared Groundwater Resources, University of Illinois at Chicago, Springer, 2008.
15. *I. Gulić,* Kondicioniranje vode. Hrvatski savez građevinskih inženjera, Zagreb, 2003.

16. *I. Mijatović, M. Matošić,* Tehnologija vode ( interna skripta). 2. dopunjeno izd. Zagreb: Prehrambeno - biotehnološki fakultet sveučilišta u Zagrebu, 2018
17. *B. Tušar*, Pročišćavanje otpadnih voda, Kigen d.o.o., Zagreb 2009.
18. *B. Vojnović, K. Margeta, M. Šiljeg, Š. Cerjan Stefanović, Lj. Bokić*, Primjena prirodnih zeolita u zaštiti okoliša, Sigurnost **55** (3) (2013) 209 - 218.
19. URL:https://www.akvarij.net/index.php/component/content/article/61vijesti/ponastranica/780-easy-life-ffm-ili-fluid-filter-medium?fontstyle=f-larger (20.08.2019.)
20. *S. Wang, Y. Peng*, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* **156** (2010) 11 - 24.
21. *P. Misaelides*, Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, *Microporous and Mesoporous Materials* **144** (2011) 15 - 18.
22. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy. United States of America; 1996.
23. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.