



# Występowanie manganu w wodzie kopalnianej oraz jego usuwanie

## Occurrence and removal of manganese from acid mine water

Iva BESTOVÁ<sup>1)</sup>, Silvie HEVIÁNKOVÁ<sup>2)</sup>, Miroslav ZECHNER<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Ing., Ph.D.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: iva.bestova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 323 347

<sup>2)</sup> Ing., Ph.D.; Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University Ostrava; 17.listopadu 15 708 33 Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: silvie.heviankova@vsb.cz, tel.: (+420) 597 323 347

<sup>3)</sup> Sokolov Coal, The Legal Successor, a.s., Staré náměstí 69, 356 01 Sokolov, Czech Republic; e-mail: zechner@suas.cz, tel.: (+420) 352 463 733

### Streszczenie

Oprócz wysokiego stężenia żelaza, woda kopalniana może również zawierać duże ilości manganu. Szczególnie wysokie stężenia mogą mieć miejsce w kwaśnych wodach z rejonów złóż rudy, jak na przykład woda z siarkowego złoża rudy w Smolniku zawiera do 40 mg.l<sup>-1</sup> manganu. Prawo stanowi, że dozwolone maksymalne stężenie manganu w wodzie wypływającej na powierzchnię może wynosić 1 mg.l<sup>-1</sup>, dlatego też jest to bardzo istotny aspekt redukcji stężenia manganu w wodzie kopalnianej. W poniższej pracy badawczej zostało przebadanych wiele różnych metod odmanganiania. We wnioskach końcowych natomiast zasugerowano najbardziej optymalną metodę usuwania manganu z zakwaszonej wody kopalnianej.

Słowa kluczowe: Woda kopalniana, występowanie manganu, odmanganianie

### Wprowadzenie

Mangan zazwyczaj towarzyszy złożom żelaza. Wśród tychże naturalnych złóż znaleźć można na przykład piroluzyt (MnO<sub>2</sub>) oraz braunit (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Mangan przedostaje się również do wody z gleb i osadów. Antropogenicznymi źródłami manganu mogą być ścieki przemysłowe, jak na przykład te pochodzące z obróbki złóż, instalacji metalurgicznych czy chemicznych procesów gdzie do oksydacji wykorzystuje się nadmanganian.

Mangan może występować w wodzie w formie rozpuszczalnej lub nierozpuszczalnej na stopniach utlenienia II, III, IV i VII.

W warunkach redukcyjnych oraz braku rozpuszczonego tlenu i innych utleniaczy, najbardziej stabilną formą manganu w wodzie jest Mn<sup>II</sup>.

W warunkach beztlenowych stężenie rozpuszczonego manganu w wodach naturalnych jest ograniczone przez rozpuszczalność węglanów, wodorotlenków czy siarczków. Obszar graniczny pomiędzy

### Summary

Apart from a high concentration of iron, mine water can also contain a higher concentration of manganese. Extraordinarily high concentrations can be found in acid waters from the surroundings of ore deposits, e.g. the water from the sulfidic ore deposits in Smolník contain up to 40 mg.l<sup>-1</sup> of manganese. The legislation ordains discharge of water into surface water with a maximum concentration of manganese of 1 mg.l<sup>-1</sup>, and therefore it is vital to reduce the content of manganese in the mine water to a permissible value. Within the research work, a variety of demanganization methods were tested. In conclusion of the paper, so far most optimal method of manganese removal from acid mine water is suggested.

Keywords: Mine water, manganese occurrence, demanganization

### Introduction

Manganese usually accompanies iron ores. Among the manganese ores in nature there are for example pyrolusite (MnO<sub>2</sub>) and braunite (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Manganese transfers into water also from soils and sediments. The anthropogenic sources of manganese can be industrial waste water, e.g. from ore treatment, metallurgical plants and chemical operations where potassium permanganate is used for oxidation.

Manganese can occur in water in its dissolved or undissolved form in oxidation states of II, III, IV and VII.

In reduction conditions under the absence of dissolved oxygen and other oxidants, the most stable form of manganese occurrence in water is Mn<sup>II</sup>.

In anoxic conditions the concentration of dissolved manganese in natural waters is limited by the solubility of carbonate, hydroxide or sulphide. The boundary between the coexistence of solid phases of

współistnieniem trwałych stadiów  $\text{MnCO}_3$  (s),  $\text{MnS}$  (s) i  $\text{Mn(OH)}_2$  (s) zależy od wartości stężeń wszystkich związków siarki, dwutlenków węgla i pH.

W warunkach *utleniających* mangan na II stopniu utlenienia jest nietrwały w wodzie. Szczególnym przypadkiem jest środowisko alkaliczne, w którym mangan szybko się utlenia i hydrolizuje. Odkryto również niewielką rozpuszczalność tlenków manganu na stopniu utlenienia III oraz IV. Produktem utleniania jest mieszanina  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO(OH)}$  i  $\text{MnO}^2$ . Powierzchnia produktów utleniania manganu ma właściwości sorpcyjne. Sorpcja jonów  $\text{Mn}^{2+}$  tłumaczy czasami niestechiometryczną kompozycję produktów oksydacji  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . Co ważne, w terminologii technologii wody, jon  $\text{NH}_4^+$  ulegający adsorpcji może być usunięty w znaczącym stopniu w odmanganianiu wody [1].

### Występowanie w wodzie

Podwyższone stężenie żelaza w wodach naturalnych jest także powiązane ze zwiększoną ilością manganu. Często obserwuje się zawartość poniżej  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . W wodach gruntowych stężenie manganu jest niejednokrotnie większe niż w wodach powierzchniowych gdzie zachodzi proces utleniania. Żadna z wód mineralnych nie jest bogata w mangan, na przykład woda mineralna w Carlsbad zawiera mangan o stężeniu mieszczącym się między  $0,07 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Oprócz wysokiego stężenia żelaza wody kopalniane mogą również posiadać zwiększoną koncentrację manganu. Niezwykle wysokie stężenia można znaleźć w kwaśnych wodach pochodzących z rejonów złóż rudy, na przykład woda z siarkowego złoża w Smolnik zawiera aż do  $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  manganu.

Mangan jest istotny dla roślin i zwierząt. W stężeniach w jakich występuje w naturalnych wodach jest niegroźny. Mangan, nawet bardziej niż żelazo, znacząco wpływa na organoleptyczne właściwości wody. W stężeniach wyższych niż  $0,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  może źle wpływać na smak wody, a nierozpuszczone formy manganu o wyższej oksydacji mogą zabarwiać na brązowo materiały wchodzące w kontakt z taką wodą. W ten sposób, koncentracja manganu jest raczej dokładnie ograniczana w wodzie pitnej, wodzie używanej w przetwórstwie spożywczym, tekstylnym i papierniczym, a także w pralniach czy fabrykach chemicznych. Podobnie do żelaza, pomijając chemiczną oksydację manganu, bakteria manganowa może powodować proces gnicia biomasy w rurach, co jest kolejną przyczyną ograniczania stężenia manganu w wodzie transportowanej rurami. We wszystkich istotnych aspektach, mangan jest bardziej szkodliwy niż żelazo, a jego najwyższe dopuszczalne stężenia są przez to niższe niż w przypadku żelaza.

$\text{MnCO}_3$  (s),  $\text{MnS}$  (s) and  $\text{Mn(OH)}_2$  (s) depends on the concentration ratios of all sulfitic sulphur, carbon dioxide and pH value.

In *oxic* conditions manganese in the oxidation state II is unstable in water. Especially in an alkaline environment it quickly oxidizes and hydrolyzes. Little soluble higher oxides of manganese in the oxidation states of III and IV are released. The product of oxidation is the mixture of  $\text{Mn(OH)}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO(OH)}$  and  $\text{MnO}_2$ . The surface of manganese oxidation products has sorptive properties. The sorption of own  $\text{Mn}^{2+}$  ions sometimes explains the non-stoichiometric composition of  $\text{Mn}^{\text{II}}$  oxidation products. In terms of water technology, what is important is the adsorption of  $\text{NH}_4^+$  ion, which can be eliminated in the course of water demanganization to a considerable extent due to this process [1].

### Occurrence in water

An increased concentration of iron in natural waters is also usually accompanied by an increased concentration of manganese. Frequently, contents below  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  are observed. In ground waters the concentration of manganese is often higher than in surface waters where oxidation processes take place. Neither mineral waters are rich in manganese, e.g. Carlsbad mineral waters contain manganese in the concentrations ranging from  $0.07 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  to  $0.3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Apart from a high concentration of iron, mine waters can also contain a higher concentration of manganese. Extraordinarily high concentrations can be found in acid waters from the surroundings of ore deposits, e.g. the water from the sulfitic ore deposits in Smolnik contain up to  $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  of manganese.

Manganese is vital for plants and animals. In the concentrations it occurs in natural waters it is unobjectionable. It significantly influences the organoleptic properties of water, even more than iron. In the concentrations higher than  $0.3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  it can unfavourably affect the taste of water and undissolved higher oxidation forms of manganese can tint materials, which get into contact with such water, brown. Thus, the concentration of manganese is rather strictly limited in drinking and service waters used in the food-processing, textile and paper industries, as well as in laundries and starch factories. Similarly to iron, apart from chemical oxidation of manganese, also its biochemical oxidation by manganese bacteria assert itself in water. An excessive growth of manganese bacteria can cause a fouling process in the water pipes due to biomass, which is another reason for limiting its concentration in water transported by pipes. In all respects, manganese is more harmful than iron and its top permissible concentrations are thus lower than in case of iron.

Wymagania dotyczące wody pitnej stanowią wartość pomiędzy  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dla wody służącej do nawadniania dopuszczalne stężenie wynosi  $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  natomiast w kanałach wodociągowych wartość ta wynosi  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  przy wartości  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  w innych kanałach [1].

### Odmanganianie

Mniejsza ilość manganu może być usunięta przez jednostopniowy proces, także przez materiał filtracyjny regulowany przez wyższe tlenki manganu lub przez oksydację czy filtrację. Większe ilości są usuwalne przez wapnowanie, sedymentację lub w filtrze zawieszinowym. W praktyce stosuje się poniższe metody odmanganiania:

- Odmanganianie przez wapnowanie (alkalinizacja).
- Odmanganianie przez utleniacz.
- Odmanganianie kontaktowe przez filtrację oczyszczonym piaskiem.
- Odmanganianie przez klarowanie.

Klarowanie jest stosowane w przypadkach, gdy mangan jest albo połączony z organicznymi substancjami obecnymi w wodzie albo w formie bardzo drobnej zawiesiny.

Utlenianie jonów  $\text{Mn}^{2+}$  nadmanganianem ma miejsce w neutralnym bądź lekko kwasowym środowisku, podczas gdy oksydacja występuje rzadziej w obszarach alkalicznych [2].

### Metody analityczne

Analiza manganu została przeprowadzona za pomocą testu kolorymetrycznego Microquant, Merck, następnie postępowano według ČSN 830540 część 16 [3].

Analiza żelaza została przeprowadzona za pomocą testu kolorymetrycznego Microquant, Merck, następnie postępowano według ČSN 830540 część 15 [3].

Siarczany zostały oznaczone dzięki zaprogramowanej wcześniej metodzie HACH No. 995 przy długości fali równej 450 nm na spektrometrze HACH DR/2000 (spektrofotometr z odczytem bezpośrednim) używając odczynnika SulphaVer 4, który zawiera kwas cytrynowy oraz chlorek baru.

pH zostało określone dzięki pH/mV Pocket Meter WTW pH 330i.

### Odmanganianie wody kopalnianej z kopalni Jiří – ČS J3

Próbka wody kopalnianej została pobrana z odkrywkowej kopalni Jiří, a dokładniej ze stacji napełniającej J3. Jest ona znana z wysokiego stężenia żelaza (około  $70 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), manganu (około  $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) oraz z niskiego pH wynoszącego 2,64. Woda kopalniana kontaktuje się

Drinking water quality requirements state the limit value of  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  and the highest limit value is  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . In the water suitable for watering, the concentration of all manganese is up to  $3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , in the waterworks courses it is  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  and in other course it is  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  [1].

### Demanganization

A smaller quantity of manganese can be removed by a single-stage treatment, either in a filter medium prepared by higher oxides of manganese or by oxidation and filtration. A larger quantity is removed by liming, sedimentation or in a sludge blanket and filtration. In practice, the following demanganization methods are used:

- Demanganization by liming (alkalinization).
- Demanganization by an oxidant.
- Contact demanganization by filtration by a treated sand.
- Demanganization by fining.

Fining is selected in cases when manganese is either bound to organic substances present in water or it has a colloid form, or a form of a very fine suspension.

The oxidation of  $\text{Mn}^{2+}$  by permanganate takes place in a neutral or slightly acid environment, while the oxidation by oxygen occurs rather in an alkaline area. [2]

### Analytical methods

Analysis of manganese was carried out by colorimetric test Microquant, Merck, then according by ČSN 830540 part 16 [3].

Analysis of iron was carried out by colorimetric test Microquant, Merck, then according by ČSN 830540 part 15 [3].

Sulphates were determined by using pre-programmed methods HACH No. 995 at a wavelength of 450 nm on a spectrophotometer HACH DR/2000 (Direct reading spectrophotometer) using reagent SulphaVer 4, which contains citric acid and barium chloride.

pH was determined by pH/mV Pocket Meter WTW pH 330i.

### Demanganization of the mine water from Jiří Mine – ČS J3

The mine water was sampled in an open pit mine Jiří, from a filling station J3 to be precise. It is characteristic for its high content of iron (approx.  $70 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), manganese (approx.  $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) and low pH of 2.64. The mine water gets in contact with air, and

z powietrzem i z tego powodu żelazo występuje tutaj w postaci trójwartościowej. Obecnie stosowaną metodą jest zobojętnianie, po którym wzbogacona woda jest pompowana do zbiornika wodnego Panského. Zobojętnianie jest oczywiście niewystarczające, jeśli stężenie manganu jest wysokie nawet po całej operacji.

Przeprowadzono następujące metody usuwania manganu:

1. Alkalinizacja za pomocą  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
2. Oksydacja nadmanganianem potasu, nadtlenkiem wodoru oraz napowietrzanie.
3. Kombinacja alkalinizacji ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) oraz oksydacji ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).
4. Odmanganianie kontaktowe na czynnej krzemionce.
5. Alkalinizacja i sorpcja na ettringicie.
6. Alkalinizacja i sorpcja na adsorbencie Slovakite.

### 1. Usunięcie manganu poprzez alkalinizację

Bazując na wynikach uzyskanych w eksperymentach można stwierdzić, że redukcja stężenia manganu poniżej  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  z początkowego  $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  oscyluje przy pH równym 9,5, które z kolei otrzymano przez dodatek wodorotlenku wapnia (1 g do 1 litra oczyszczonej wody kopalnianej) oraz równoczesne mieszanie w kolumnie mieszającej przy 150 obr/min przez 20 minut. Podczas dozowania takiej ilości wodorotlenku wapnia, zawartość manganu jest zredukowana do wymaganego poziomu, jednak niekorzystne jest wysokie pH oczyszczonej wody, które musiałoby być zmniejszone przed wprowadzeniem. Dlatego też dalsze eksperymenty skupiają się na redukcji zawartości manganu przy pH pozwalającym na uwolnienie oczyszczonej wody do wód powierzchniowych (Tabela 1).

### 2. Usunięcie manganu za pomocą oksydacji przez utleniacze i napowietrzanie.

Usunięcie manganu poprzez dodanie utleniacza do środowiska kwasowego nie jest możliwe jak w przypadku zastosowania utleniacza w środowisku neutralnym, alkalicznym czy zastosowaniem tlenu

thus iron occurs here in its trivalent form. The current treatment is neutralization, after which the treated water is pumped into the Panského Pond. The neutralization is, of course, insufficient as the concentration of manganese is high even after treatment.

The following methods of manganese removal were tested:

7. Alkalinization by means of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
8. Oxidation by potassium permanganate, hydrogen peroxide and aeration
9. Combination of alkalinization ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) and oxidation ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ )
10. Contact demanganization on activated silica sand
11. Alkalinization and sorption on ettringite
12. Alkalinization and sorption on Slovakite

### 1. Removal of manganese by alkalinization

Based on the results of the carried out experiments it can be stated that the reduction of the concentration of manganese below  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  from the original  $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  occurs at pH around 9.5, which was obtained by dosing calcium hydrate (1g to 1 litre of treated mine water) and concurrent stirring in a mixing column at  $150 \text{ rev}\cdot\text{min}^{-1}$  for 20 minutes. When applying such a dose of calcium hydrate, the content of manganese is reduced to a required level but there is a disadvantage of a high pH of the treated water which would have to be decreased before discharge. Therefore, further experiments were focused on the reduction of manganese content at pH required for discharging treated water into surface waters (Table 1).

### 2. Removal of manganese by means of oxidation by oxidants and aeration

Adding an oxidant in an acid environment, the removal of manganese does not occur as oxidation applying an oxidant takes place only in a neutral or alkaline area, and applying atmospheric oxygen as

Tabela 1  
Wyniki odmanganiania poprzez alkalinizację

Próbka nr Test No.	Dawka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) Dose of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Czas mieszania (min) Stirring time (min.)	pH w przesączu pH in the filtrate	Stężenie Mn w filtracie ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) c(Mn) in the filtrate ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )
1	0,8	10	7,70	5,08
2	0,9	10	8,57	2,66
3	1,0	10	9,36	1,44
4	0,8	20	8,51	1,90
5	0,9	20	8,78	1,89
6	1,0	20	9,48	0,42

Table 1  
Results of demanganization by alkalinization

atmosferycznego. W związku z faktem, że pH testowanej wody wynosiło 2,64, nie nastąpiła redukcja stężenia manganu nawet z powodu dodania różnych ilości nadmanganianu potasu czy nadtlenku wodoru. Z drugiej strony, poprzez użycie nadmanganianu potasu stężenie rozpuszczonego manganu wzrosło. W ten sposób następne eksperymenty koncentrowały się na usunięciu resztkowych ilości manganu za pomocą utleniaczy w wodzie kopalnianej, która to woda uzyskała pH zbliżone do 7 poprzez zastosowanie wodorotlenku wapnia.

### 3. Usunięcie manganu dzięki połączeniu alkalizacji i oksydacji

Kwaśna woda kopalniana została zneutralizowana przy zastosowaniu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Część manganu wydzieliła się w postaci osadu w formie wodorotlenków i hydratów manganu, natomiast pozostała część pozostała w formie rozpuszczonej. Otrzymana zawiesina została potraktowana utleniaczem, tj nadmanganianem potasu i nadtlenkiem wodoru.

#### a) dodatek $\text{KMnO}_4$

Wodorotlenek wapnia został dodany do wody w stanie surowym (dawka 0,34 g/l). Bazując na zmierzonej wartości stężenia rozpuszczonego manganu po zobojętnieniu, obliczono podstawową dawkę nadmanganianu potasu. Próbkę zobojętnionej wody zostały poddane wielu dodatkom podstawowych dawek odnoszących się do osiągniętej wartości, natomiast optymalna dawka została obliczona.

W zobojętnionej wodzie kopalnianej, gdzie zawartość rozpuszczonego manganu wynosi  $5,33 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , podstawowa ilość 0.1%  $\text{KMnO}_4$  potrzebna na 1 litr wody kopalnianej wynosi 10,23 ml. Zbadano następujące wielokrotności podstawowych dawek: 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8 oraz 2,0. Wyniki przedstawia tabela 2.

Za optymalny wynik, który można rozpatrzyć jest rezultat eksperymentu nr 2. Woda nieczyszczona

far as in the alkaline area. With regard to the fact that pH of the tested mine water was 2.64 there was no manganese concentration reduction during the tests either due to adding a variety of doses of potassium permanganate or of hydrogen peroxide. On the contrary, using potassium permanganate the concentration of dissolved manganese was logically increased. Thus, the following experiments concentrated on the removal of the residual manganese by means of oxidants in the mine water, pre-treated (neutralized) to pH around 7 by calcium hydrate.

### 3. Removal of manganese combining alkalization and oxidation

The acid mine water was neutralized by means of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . A fraction of manganese precipitated in the form of hydroxides and hydrated oxides of manganese, another fraction stayed in a dissolved form. The acquired suspension was supplied with doses of an oxidant, i.e. potassium permanganate and hydrogen peroxide.

#### a) Application of $\text{KMnO}_4$

Calcium hydrate was added into the raw water (a dose of  $0.34 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Based on the measured value of dissolved manganese content post neutralization, a basic dose of potassium permanganate was calculated. The samples of the neutralized water were supplied with multiples of the basic dose and according to the acquired results, an optimal dose was calculated.

In the mine water post neutralization, the content of dissolved manganese is  $5.33 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , the basic dose of  $\text{KMnO}_4$  is therefore 10.23 ml of 0.1% solution of potassium permanganate to one litre of mine water. The following multiples of the basic dose were tested: 1.0; 1.2; 1.4; 1.6; 1.8; and 2.0. The results are given in Table 2.

What can be considered an optimum result is the result of the experiment No. 2. The pre-treated water

Tabela 2  
Wyniki odmanganiania poprzez alkalizację i oksydację nadmanganianem potasu

Próbka nr Test No.	Dawka $\text{KMnO}_4$ ( $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ) Dose of $\text{KMnO}_4$ ( $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Stężenie Mn w filtracie ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) c(Mn) in the filtrate ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	pH w przesączu pH in the filtrate
1	10,23	2,12	7,02
2	12,28	0,12	6,98
3	14,40	1,15	6,79
4	16,40	1,80	6,61
5	18,40	1,65	6,23
6	20,40	2,45	6,33

Table 2  
Results of demanganization combining alkalization and oxidation by potassium permanganate

została poddana wielokrotności 1,2 dawki podstawowej. Eksperyment ten zweryfikowano kilka razy, a zawartość resztkowego manganu w filtracie była zawsze mniejsza niż  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  przy pH wynoszącym około 7 (patrz tabela 3).

Stężenie manganu jest wysokie po zmianie pH. Wraz z dalszym dodawaniem nadmanganianu potasu, zawartość manganu spadała niemal do zera, podczas gdy pH tak uzdatnionej wody jest zgodne z normami danymi przez prawne regulacje.

#### b) dodatek $\text{H}_2\text{O}_2$

Wodorotlenek wapnia dodano do nieczyszczonej wody (dawka  $0,34 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Do próbek zobojętnionej wody dodano wymieniony wcześniej 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bazując na wynikach w tabeli 4, dodanie utleniacza – nadtlenu wodoru – nie może być rekomendowane ze względu na jego niską efektywność w usuwaniu rozpuszczonego manganu.

#### c) napowietrzanie

Napowietrzanie kwaśnej bądź zobojętnionej wody nie miało żadnego efektu w postaci redukcji rozpuszczonego manganu. Natężenie procesu napowietrzania było wysokie i jedynym zmiennym parametrem był czas napowietrzania. Nawet podczas intensywnej, wielogodzinnej aeracji nie było żadnego znaczącego spadku ilości rozpuszczonego manganu. Przy tak wysokim stężeniu manganu w badanej wodzie, metoda odmanganiania metodą napowietrzania nie jest rekomendowana.

was supplied with a 1.2 multiple of the basic dose. This experiment was verified several times and the content of residual manganese in the filtrate was always lower than  $0.2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  at pH around 7 (See Table 3).

The concentration of manganese is high after pH adjustment. During the following application of a potassium permanganate oxidant, the content of manganese drops almost to zero, while pH of such treated water complies with the requirements given by law.

#### b) Application of $\text{H}_2\text{O}_2$

Calcium hydrate was added into the raw water (a dose of  $0.34 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). The samples of the neutralized water were supplied with the below mentioned doses of 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . It is apparent from the results stated in Table 4 that the application of an oxidant – hydrogen peroxide – cannot be recommended for its low effectiveness in dissolved manganese removal.

#### c) Aeration

Aeration of the acid or neutralized water did not have any effect on the reduction of dissolved manganese. The intensity of aeration was high and the only variable was the aeration time. Even during an intense several-hour aeration there was no significant decrease in the dissolved manganese. At such a high concentration of manganese in the treated water, this demanganization method cannot be recommended.

Tabela 3  
Wyniki weryfikacji wybranej metody

Próbka nr Test No.	Dawka $\text{KMnO}_4$ ( $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ) Dose of $\text{KMnO}_4$ ( $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Stężenie Mn w filtracie ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) c(Mn) in the filtrate ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	pH w przesączu pH in the filtrate
1	12,28	0,15	6,83
2	12,28	0,16	6,92
3	12,28	0,15	6,88
4	12,28	2,450,12	6,91

Table 3  
Results of the verification of a selected method

Tabela 4  
Wyniki odmanganiania poprzez alkalizację i oksydację nadtlentkiem wodoru

Próbka nr Test No.	Dawka $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ ) Dose of $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{ml}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Stężenie Mn w filtracie ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) c(Mn) in the filtrate ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	pH w przesączu pH in the filtrate
1	2	5,2	6,98
2	4	5,0	6,92
3	8	4,9	7,02
4	12	4,5	6,98
5	16	4,3	7,01
6	20	4,3	7,04

Table 4  
Results of demanganization combining alkalization and oxidation by hydrogen peroxide

#### 4. Odmanganianie kontaktowe na czynnej krzemionce

Zasadą tej metody jest adsorpcja jonów  $Mn^{2+}$  na  $MnO_2$  z równoczesnym utlenianiem tak zaadsorbowanych jonów. Na potrzeby eksperymentu użyto krzemionki o wielkości ziaren równej 1 mm, przygotowanej w kolumnie szerokości 25 mm oraz wysokości 50 cm z użyciem nadmanganianu potasu oraz glukozy.

Nawet w tym przypadku należało poddać nieczyszczoną wodę zobojętnianiu. W takiej wodzie stężenie żelaza jest wysokie. Surowa woda kopalniana przepływając przez kolumnę może powodować zatykanie się jej produktami strąceniowymi żelaza. Dlatego też woda jest filtrowana, a filtrat mający pH około 7 i zawierający przybliżeniu  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  jest kierowany do kolumny. Po przepłynięciu wody przez kolumnę wyznaczono stężenie manganu oraz wartość pH. Prędkość przepływu wynosiła  $1 \text{ m/h}$  co wydaje się wielkością wystarczającą.

Odnosząc się do otrzymanych rezultatów, metoda ta może być rekomendowana ze względu na fakt, że stężenie manganu w próbce wody poddanej temu testowi wynosiło zawsze mniej niż  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

#### 5. Odmanganianie za pomocą ettringitu

Szlam ettringitu (czysty), który uformował się podczas desulfatacji ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ), był testowany jako sorbent jonów manganowych. Teoretycznie, jony wapnia powinny być zamienione dwuwartościowym jodem  $Mn^{2+}$  na sieci przestrzennej ettringitu.

Woda kopalniana została poddana obróbce wstępnej w celu uzyskania pH 7 oraz stężenia manganu zbliżonego do  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Zmieszanie wody kopalnianej oraz ettringitu powoduje zwiększenie pH (patrz Tabela 6). W celu porównania przeprowadzono odmanganianie tylko za pomocą  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (patrz Tabela 5) przy identycznym pH jak w przypadku wody poddanej działaniu ettringitu. Eksperymenty opierały się na wykorzystaniu świeżo przygotowany, niewymuszonego ettringitu (wilgotność około 90%).

#### 4. Contact demanganization on activated silica sand

The principle of this method lies in the adsorption of  $Mn^{2+}$  ions onto  $MnO_2$  with a follow-up oxidation of such adsorbed ions. For the experiments we used silica sand of 1 mm grain size, prepared by potassium permanganate and glucose, in a 25 mm diameter column and feed height of 50 cm.

Even in this case it was necessary to pre-treat the raw water by neutralization. In the raw water the concentration of iron is high. Raw water passing through the column would cause fast clogging of the column by the iron precipitation products. Therefore, post pH adjustment, water is filtered and the filtrate of pH around 7 and of manganese content of approximately  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  is supplied into the column. After flowing through the column, the concentration of dissolved manganese and pH are determined. The flow speed was  $1 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ , which should be sufficient.

According to the measured results, this method can be recommended because the concentration of manganese in sample of mine water post its passage through the column was always lower than  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .

#### 5. Demanganization by means of ettringite

Ettringite sludge (pure), which is formed during desulfatation ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ), was tested as a sorbent of manganous ions. Theoretically, calcium ions can be substituted by divalent ion of  $Mn^{2+}$  in the lattice of ettringite.

The mine water was pre-treated to pH 7 and the concentration of manganese was then approximately  $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Mixing the mine water and ettringite, pH gets higher (See Table 6). Thus, for the purpose of comparison, demanganization was carried out only with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (See Table 5) at identical pH as in the mine water treated by means of ettringite. The experiments made use of fresh prepared, non-dried ettringite (humidity around 90 %)

Tabela 5  
Wyniki odmanganiania za pomocą  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Próbka nr Test No.	Dawka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) Dose of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	pH w przesączu pH in the filtrate	Stężenie Mn w filtracie ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) c(Mn) in the filtrate ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )
1	0,05	6,98	5,40
2	0,10	7,70	4,88
3	0,15	8,51	2,96
4	0,20	8,98	2,66
5	0,25	9,01	1,97
6	0,30	9,36	1,44
7	0,35	9,48	0,42

Table 5  
Results of demanganization by means of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Tabela 6  
Wyniki odmanganiania za pomocą ettringitu

Table 6  
Results of demanganization by means of ettringite

Próbka nr Test No.	Dawka ettringitu ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) Dose of ettringite ( $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	pH w przesączu pH in the filtrate	Stężenie Mn w filtracie ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) c(Mn) in the filtrate ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	Stężenie $\text{SO}_4^{2-}$ w filtracie ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) c( $\text{SO}_4^{2-}$ ) in the filtrate ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )
1	2	6,81	4,96	184
2	4	8,92	1,74	232
3	6	9,06	0,81	239
4	10	9,26	<0,1	393
5	20	9,39	<0,1	558
6	30	9,46	<0,1	576

Skutkiem tego, użycie ettringitu jest bardziej efektywne przy usuwaniu manganu niż w przypadku stosowania wyłącznie wodorotlenku wapnia, co prawdopodobnie oznacza, że następuje jednoczesne strącanie i sorpcja jonów manganowych. Istnieje jednak wada tego procesu spowodowane uwalnianiem jonów siarczanowych. Pytanie zatem brzmi, czy ta koncentracja jonów jest dopuszczalna czy też nie.

### 6. Odmanganianie za pomocą adsorbenta slovakite (0–0,1 mm)

Przeprowadzono doświadczenie na następujących dawkach reprezentujących wielokrotność dawek rekomendowanych przez ich wytwórcę: 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 oraz 2,0. Dane przedstawiono w tabeli 7. Zalecana dawka wynosi  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dozowanie Slovakite do wody kopalnianej o wysokiej zawartości manganu powoduje wzrost pH. Usunięcie manganu jest niemal identyczne jak w przypadku usuwania go za pomocą  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Początkowe stężenie manganu w wodzie kopalnianej wynosiło  $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . W odniesieniu do faktu, że wodorotlenek wapnia jest bardzo drogi, slovakite nie jest rekomendowany w przypadku procesu odmanganiania.

### Wnioski

Bazując na powyżej opisanych metodach i ich rezultatach, najbardziej efektywną metodą usuwania

Hence, using ettringite, more effective removal of manganese occurs than when applying only calcium hydrate, which probably means that there is concurrent precipitation and sorption of manganous ions. There is a disadvantage of this process in a reverse liberation of sulphate ions. The question is whether this concentration is permissible or not.

### 6. Demanganization by means of Slovakite (0–0.1 mm)

The following doses were tested, which represent 0.1; 0.25; 0.5; 0.75 and 2 multiples of the doses recommended by the manufacturer. Results are shown in table 7. The recommended dose is  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dosing Slovakite into the mine water with a high content of manganese, pH increases. The removal of manganese is almost identical as in the case of removal by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . The input concentration of manganese in the mine water was  $8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . With regard to the fact that calcium hydrate is too expensive, Slovakite cannot be recommended for demanganization.

### Conclusion

Based on the above mentioned results of several tested methods of demanganization, the most effective

Tabela 7  
Wyniki odmanganiania za pomocą slovakitu

Table 7  
Results of demanganization by means of Slovakite

Próbka nr Test No.	pH wejściowe Input pH	Dawka slovakitu (g) Dose of Slovakite (g)	pH w przesączu pH in the filtrate	Stężenie Mn w filtracie ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) c(Mn) in the filtrate ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )
1	2,64	0,10	3,20	7,50
2	2,64	0,25	4,34	6,97
3	2,64	0,50	7,29	3,50
4	2,64	0,75	7,96	2,90
5	2,64	1,00	8,70	1,72
6	2,64	2,00	9,10	1,50



manganu jaka może być brana pod uwagę jest odmanganianie kontaktowe na aktywnej krzemionce oraz zobojętnianie (alkalinizacja) za pomocą wodorotlenku wapnia w połączeniu z oksydacją nadmanganianem potasu stosując się do wymaganego pH w obszarze neutralnym oraz respektując dopuszczalne wartości graniczne stężenia manganu w wodach powierzchniowych ( $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

tive can be considered the removal of manganese by contact demanganization on activated silica sand and by neutralization (alkalinization) by calcium hydrate in the combination with oxidation by potassium permanganate adhering to the required pH in the neutral area and respecting the limit values of manganese concentrations for water discharge into surface waters ( $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

### Literatura – References

1. Pitter, P. *Hydrochemie. 2nd edition, Prague, VŠCHT, 1999, ISBN 80-03-00525-6*
2. Pitter, P., Tuček, F., Chudoba, J., Žáček, L. et al. *Laboratorní metody v technologii vody, Prague, 1983*
3. ČSN 83 05 40 *Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod, rok vydání 1984*
4. Kušnierová M et al. *Extracting Unburnt Coal from Black Coal Fly Ash. In: Technical Proceedings of the 2007 Nanotechnology Conference, Santa Clara; 2007; vol. 4: 628-631. ISBN 1-4200-6349-9.*
5. Jacko V, Michalíková F. *Possibilities of utilization of black coal ash from Energetics of U. S. Steel Kosice (original in Slovak language: Možnosti zuzitkovania ciernouholného popolceka z energetiky U. S. Steel Kosice. Acta Montanistica Slovaca 2005; 10 (1): 209-213, ISSN 1335-1788.*
6. Kušnierová M., Praščáková M., Čablik V., Fečko P., 2011 – *Odpady energetyczne jako substytut niemetalicznych surowców pierwotnych. Journal of the Polish Mineral Engineering Society, No 1(27), p. 73–78. ISSN 1640-4920*
7. Michalíková F., Škvarla J., Sisol M., Krinická I., Kolesárová M., 2010 – *Technologie przeróbcze uszlachetniania, zawierających części palne, popiołów lotnych z węgla kamiennych spalanych w elektrociepłowniach. Inżynieria Mineralna z. 1-2(25-26), Wyd. Polskiego Towarzystwa Przeróbki Kopalni, Kraków, s. 9–26. ISSN 1640-4920.*