

REMOCION DE FIERRO Y MANGANESO POR MEDIOS DE CONTACTO NO CONVENCIONALES

Verguinia Petkova Simeonova, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62550

1. Objetivo del estudio

El estudio evalúa la remoción de hierro y manganeso por filtración a través de medios específicos: **arena recubierta** de precipitados de hierro o manganeso y **zeolita** de Oaxaca (en forma natural o con precipitados oxidados). Los resultados obtenidos indican remociones del orden de 97% de manganeso y más de 85% de remoción de hierro utilizando la arena recubierta como medio filtrante. Con la zeolita se obtiene remoción de 100% de los dos contaminantes, teniendo además la ventaja de poder fijar más fácil la película de los óxidos de hierro y manganeso sobre la superficie de la zeolita. Los análisis de los resultados indican que utilizando zeolita, el proceso de intercambio iónico se reemplaza por el proceso de adsorción que es mucho más atractivo para fines prácticos.

2. Introducción

Gran parte de las fuentes de abastecimiento del país se ven afectadas por la alta concentración de hierro y manganeso. La problemática es muy común tanto en agua superficial como en subterránea. La concentración característica oscila entre 3 a 5 mg/L para el hierro (alcanzando hasta 15 mg/L en el agua de algunas de las fuentes), y de 0.5 a 1.5 mg/L para el manganeso, con concentraciones extremas de hasta 3 mg/L.

La norma mexicana vigente para el consumo humano limita la concentración de hierro a 0.3 mg/L y la del manganeso a 0.15 mg/L en el efluente de una potabilizadora, mientras otras normas (USEPA, Canadá) fijan el manganeso a 0.05 mg/L.

El hierro y el manganeso afectan no solamente la calidad de agua, sino provocan también una serie de problemas de operación y mantenimiento en todo el sistema de abastecimiento por formar depósitos en la red de distribución y/o corrosión de las partes metálicas integrantes del sistema de abastecimiento.

Cuando el hierro y el manganeso, están acompañados de alta alcalinidad y dureza del agua (caso muy común en México), los efectos son más notorios, debido a las fuertes incrustaciones carbónicas y al color del agua. En la práctica, se han observado casos de reducción del diámetro de las tuberías de hasta 70% y un color de agua tratada de 30 a 50 UPT-Co, asociados con el hierro.

Cuando por alguna razón no se logra remover el hierro y manganeso en el efluente de la planta se utiliza hexametáfosfato o silicato de sodio para prevenir su precipitación en la red de distribución. Estos compuestos estabilizan los coloides de Fe y Mn (método conocido como "secuestro"), evitando también la coloración del agua. En realidad, esta técnica no remueve el Fe y el Mn, por lo que se recomienda limitar su uso a pequeñas sistemas y concentraciones menores de 0.5 mg/L.

Generalmente, la remoción de hierro y manganeso se logra por **oxidación** de las formas solubles de hierro Fe(II) y manganeso Mn(II) a formas insolubles {Fe(III), Mn(III,IV)} y **separación** de los precipitados por sedimentación y/o filtración.

La remoción de hierro y manganeso en la práctica se efectúa a través de una de las siguientes técnicas:

* AERACIÓN o OXIDACIÓN QUÍMICA-FILTRACIÓN POR ARENA O ARENA Y ANTRACITA. Para una concentración mayor de 5 mg/L es necesario un tanque de contacto de 20 a 30 min de retención, y en el caso de concentraciones mayores de 10 mg/L de Fe el

tren se completa con unidades de floculación y sedimentación donde además de coagulante (alternativo), se requiere $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o NaOH para el ajuste de pH, en su caso. En la práctica, los agentes oxidantes se introducen en un punto cercano a la fuente con el fin de asegurar mayor tiempo de contacto.

* TRATAMIENTO CONVENCIONAL COMBINADO CON ABLANDAMIENTO, aplicable sólo para agua con alta dureza, donde la remoción de Fe y Mn es un efecto secundario. En el proceso de ablandamiento del agua se logra remover parte de Fe y el Mn por la coprecipitación con la cal, acelerando la oxidación del Fe y el Mn por el aumento del pH.

* ESTABILIZACION POR SECUESTRO, limitado a concentraciones de Fe hasta 0.5 mg/L, puesto que la técnica no lo remueve, sólo evita el efecto de su precipitación y la coloración del agua.

* INTERCAMBIO IONICO OPERANDO A CICLO DE Na^+ con lo que se logra la remoción total del Fe(II) y Mn(II) relacionado con un aumento de la concentración de sodio y a la interrupción frecuente del proceso para la regeneración de la resina.

Como resina de intercambio se utilizan zeolitas sintéticas, pero su uso en la práctica ha sido limitado por la selectividad al Ca^{2+} y otros iones de mayor valencia, presentes comúnmente en agua, y con los que el fierro y el manganeso tienen que competir desfavorablemente.

En ésta técnica de remoción de Fe y Mn se recomienda no aplicar oxidantes al efluente de la resina, puesto que los precipitados $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o MnO_2 saturan el medio.

* FILTRACIÓN POR "GREENSAND", recomendable para concentraciones de $\text{Fe} < 1.0$ mg/L de Fe o Mn. Como medio de contacto se utiliza el mineral denominado glauconita, que tiene capacidad de intercambiar electrones y así oxida el Fe y Mn hasta sus formas insolubles, así la capacidad de remoción se integra por los procesos de oxidación de fierro y manganeso y filtración de los compuestos formados.

El medio tiene una capacidad de 1.5 kg de Fe o Mn/m^3 , requiriendo para su regeneración 2.9 kg KMnO_4/m^3 .

* CONTROL DE FIERRO Y MANGANESO IN SITU. La técnica es conocida como Vyredox y se aplica sólo para controlar la concentración en el agua alrededor del fuente, promoviendo el desarrollo de bacterias que precipitan el Fe y el Mn en el acuífero y previenen su migración hacia el pozo. La complejidad y el costo no permite su amplio uso en la práctica.

Los filtros convencionales de arena no garantizan la remoción requerida del fierro y manganeso, cuyos óxidos/hidróxidos atraviesan el filtro y rápidamente llegan a su propio "punto de quiebre" en el efluente. Por lo general, la remoción de manganeso es mucho más complicada que la del fierro, incluso cuando se garantiza su oxidación completa. Los óxidos ($\text{MnO}_{x(s)}$) correspondientes a los diversos estados de oxidación del Mn(II), son aún más difíciles de capturar en el filtro sin agregar coagulantes y/o floculantes antes del proceso.

3. Evaluación de la eficiencia de remoción de fierro y manganeso por medios de contacto no convencionales

En los últimos cinco años, las investigaciones científicas se han encaminado a la búsqueda de medios filtrantes específicos, los cuales además de retener en forma mecánica, adsorben al Fe(II) y al Mn(II) oxidándolos posteriormente sobre la misma superficie del medio.

En este aspecto se conocen las investigaciones de Knocke, 1990, sobre la remoción del manganeso soluble por medio filtrante recubierto, vía natural con los depósitos de óxidos de manganeso; estos depósitos cubren los granos de la arena de los filtros y se forman durante 2 a 3 años de operación de las plantas

que procesan agua con alto contenido de Fe y Mn. Sin embargo, los estudios se han limitado a la remoción sólo del manganeso, sin evaluar los efectos de la presencia de hierro, la dureza y la alcalinidad, comúnmente presentes en casi todas las fuentes de abastecimiento.

Semejante efecto frecuente se observa en las plantas nacionales; en el estudio de la potabilizadora de Tacotalpa, Tabasco, realizado por el IMTA, 1993 se identificaron remociones de Mn del orden de 50 al 83% en la etapa de aeración, debido a la adsorción-oxidación del Mn(II) sobre la grava colocada en las charolas y recubierta con precipitados de hierro y manganeso, vía natural.

Para evaluar este fenómeno en el laboratorio del IMTA, área de Potabilización, se formaron varias superficies **con precipitados de hierro o manganeso**, vía artificial, sobre arena de sílice. De acuerdo a pruebas preliminares realizadas en el laboratorio, se obtuvo alrededor de 97% de remoción de manganeso y 85% de hierro a través de adsorción sobre estas **superficies**.

Semejantes resultados, pero a favor del Mn, se obtuvieron filtrando agua con alto contenido de hierro y manganeso por lecho de **zeolita** de las minas Oaxaca, México. En cada experimento se utilizaron tres filtros experimentales de 8.74 cm de diámetro, trabajando en paralelo con tres granulometrías de zeolita natural: fina (diámetro equivalente, $D_{eq}=0.6$ mm), mediana ($D_{eq}=0.95$ mm) y gruesa ($D_{eq}=1.4$ mm). El espesor del empaque en cada filtro es de 15 cm. La tasa de filtración se mantuvo constante a $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ durante la prueba.

Las pruebas se realizaron con **agua sintética**, preparada con sales de Fe(II) y Mn(II) que proporcionaron las siguientes concentraciones en el influente de los filtros: 6.3 mg/L de Fe y 1.0 mg/L de Mn, Color aparente de 285 U Pt-Co y turbiedad de 55 UTN. Las pruebas se realizaron en el rango de pH=7.0-7.5. En los tres efluentes se monitorearon los parámetros anteriores. Los gráficos **_1** y **_2** muestran los resultados obtenidos en la prueba.

FILTRACION POR ZEOLITA NATURAL (L=15 cm, V=2 m³/m²/h, Fe_i=6.3 mg/L, Mn=1.0 mg/L)

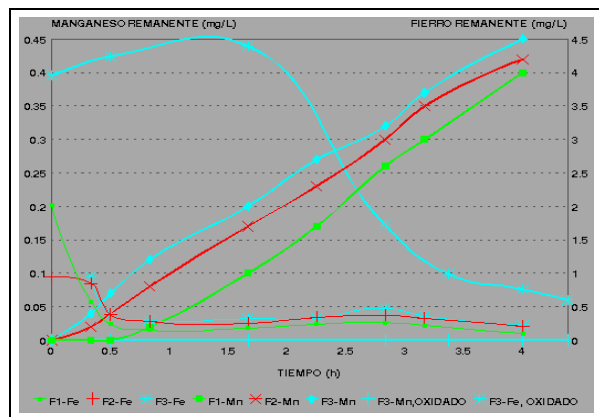


Gráfico 1

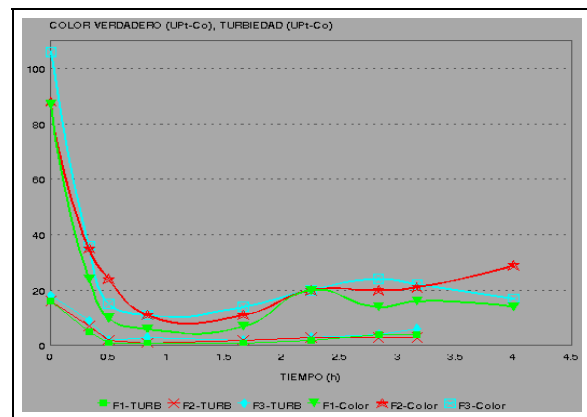


Gráfico 2

Los resultados del Gráfico **_1** muestran un aumento progresivo del manganeso en los efluentes, mientras que la concentración del hierro sigue una paulatina reducción durante las dos primeras horas del inicio de la prueba, cuando los dos contaminantes sobrepasaron el límite de la norma establecido, es decir llegan a su "punto de quiebre". El resto del tiempo de la prueba se observa el aumento de los dos contaminantes en los efluentes. Como se puede observar del Gráfico **_2** la evolución del color verdadero y la turbiedad siguen el mismo comportamiento de hierro, alcanzando a máximo de 98% a las 2 horas del inicio de la prueba.

Las pruebas indican que la capacidad de **intercambio** de zeolita fue agotada muy rápido, sin poder mantener una concentración estable del manganeso en los efluentes.

Las pruebas continuaron con el fin de obtener un ciclo más largo sin mermar la calidad del filtrado. La alta capacidad de adsorción de Mn(II) sobre óxidos MnO₂ fue reportada de Stumm W., 1964, sugiriendo valores de 0.3-0.75 mol Mn/mol de MnO₂ en el rango de pH=7.0-8.0.

En la siguiente prueba, el hierro y el manganeso retenidos sobre la zeolita se oxidaron con permanganato de potasio. La prueba anterior fue repetida, después de pasar agua limpia a través de los lechos de los filtros para eliminar todas las trazas remanentes de la oxidación. Como resultado se obtuvo 100% de remoción de manganeso, quedando su concentración en los efluentes a 0 mg/L (indicado en el Gráfico _1 para el filtro _3). Con respecto al hierro se observa una evidente reducción de la eficiencia (Gráfico _1), su comportamiento es muy similar a la prueba anterior-reducción progresiva en el efluente hasta el final de la prueba.

Los óxidos, formados sobre la superficie de la zeolita muestran muy alta capacidad de **adsorción** respecto al manganeso por lo que pueden garantizar largos ciclos de operación con altos porcentajes de remoción de manganeso. La zeolita utilizada en estas pruebas nos ofrece la ventaja de poder fijar más fácil la película de los precipitados, en comparación con las otras pruebas, donde fue utilizada arena de sílice.

Con el fin de poder evaluar las variables de operación y su influencia sobre este proceso, los estudios se escalaron a filtros piloto, acoplados con piezómetros para detectar las pérdidas de carga y válvulas de control del flujo.

El espesor del lecho se aumento a 40 cm y la filtración fue llevada a una tasa de 5 m³/m²/h. En la primera prueba se utilizaron dos filtros trabajando en paralelo, empacados con arena sílice y zeolita natural de granulometría indicada en la Tabla _1.

Tabla _1. GRANULOMETRÍA DEL MATERIAL FILTRANTE

CARACTERÍSTICA	ZEOLITA	ARENA
Diámetro equivalente (mm)	1.01	0.93
Tamaño efectivo (mm)	0.96	0.89
Coefficiente de uniformidad	1.11	1.17

Los gráficos _3 y _4 muestran los resultados obtenidos.

FILTRACIÓN POR ZEOLITA NATURAL
(L=40 cm, V=5 m³/m²/h, Fe_i=0.6 mg/L, Mn=1.0 mg/L)

FILTRACIÓN POR ARENA

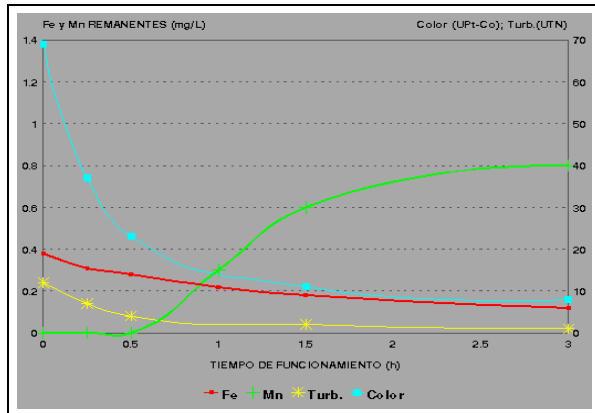


Gráfico 3

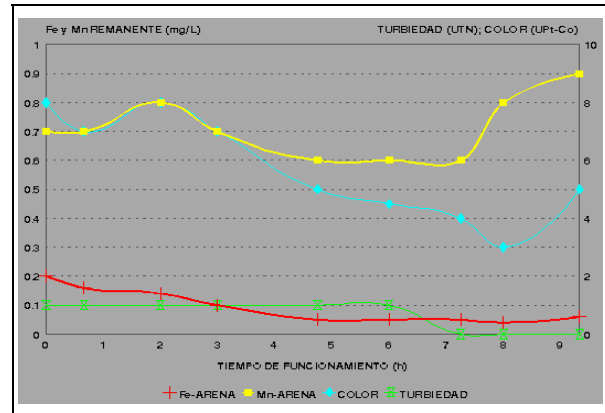


Gráfico 4

La comparación de los gráficos, permite anotar la gran ventaja de la zeolita natural en la remoción del manganeso. En los gráficos se observa que la remoción del hierro tiende a favor del lecho de la arena.

En la filtración por la zeolita (Gráfico 3) los dos contaminantes estudiados muestran un comportamiento semejante al obtenido en la prueba anterior; un rápido agotamiento de la capacidad de la zeolita respecto al manganeso y una constante reducción del hierro en el efluente. La carrera de filtración por la zeolita fue interrumpida a las tres horas del inicio por alcanzar la capacidad límite de la zeolita en cuanto a la remoción del manganeso.

A partir de 3 horas, cuando se observó un aumento del manganeso en el efluente del filtro de la arena (Gráfico 4) se empezó a introducir NaOCl a dosis de 2 mg/L (como cloro libre) en el influente de este filtro con el fin de evaluar su efecto como oxidante y la eficiencia de la arena en este caso. Como resultado se obtuvo una mejoría en la remoción del manganeso (indicado por el cambio de la pendiente en el Gráfico 4). Este efecto no provocó cambio evidente para el hierro y se mantuvo alrededor de 4 horas para el manganeso, cuando otra vez su concentración en el efluente empezó a aumentar. El Gráfico 4 detecta que la remoción de Mn(II) a través de filtración por arena limpia es muy pobre, aún cuando el Mn(II) es oxidado con NaOCl.

El Gráfico 5 muestra el avance de las pérdidas de carga monitoreado durante las pruebas.

PERDIDA DE CARGA

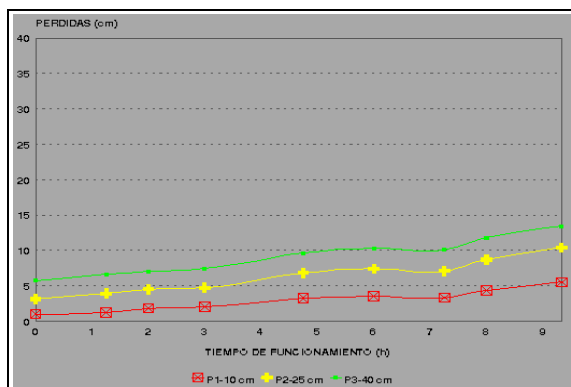


Gráfico 5

El avance de las pérdidas de carga se comporta de la misma manera en los dos filtros, donde la granulometría de los dos materiales es casi igual (Tabla 1). En este caso, las pérdidas provocadas del contaminante retenido en el lecho de zeolita son insignificantes, o sea la mayor cantidad del manganeso, removido en el filtro de la zeolita no afecta significativamente el aumento de las pérdidas hidráulicas. El carácter lineal de las pérdidas indica el aporte de todo el espesor del lecho en la remoción de los contaminantes, es decir una filtración en profundidad.

Basándose a los estudios de Stum W., 1964

y en algunas observaciones de la práctica se llega a la suposición que cuando sobre la zeolita se forman precipitados oxidados de manganeso se puede lograr una remoción eficiente del Mn(II) durante un período más largo. Para verificar la duración de la carrera de filtración se hicieron corridas por zeolita donde los dos metales previamente adheridos por el intercambio iónico, se oxidaron con NaOCl con el fin de poder crear la película sorbente. Los resultados se muestran en el Gráfico _6 y _7.

La remoción de los dos elementos fue de 100% a lo largo de 68 horas del inicio de la corrida. La máxima concentración registrada de hierro en el efluente fue de 0.15 mg/L en los últimos 5 horas de la prueba, cuando la eficiencia se evalúa a 82%. Los análisis del manganeso indican una concentración de 0 mg/l de Mn en el efluente durante todo el tiempo, excepto para el último monitoreo (a 73 horas del inicio de la corrida) cuando en el efluente fue detectado 0.1 mg/L y la prueba fue interrumpida.

En ningún momento durante los 73 horas de la carrera la concentración de hierro y manganeso sobrepasaron el límite, establecido para estos dos elementos por la norma vigente para el consumo humano.

CARRERA DE 73 HORAS DE FILTRACION POR ZEOLITA RECUBIERTA CON PRECIPITADOS OXIDADOS DE FIERRO Y MANGANESO

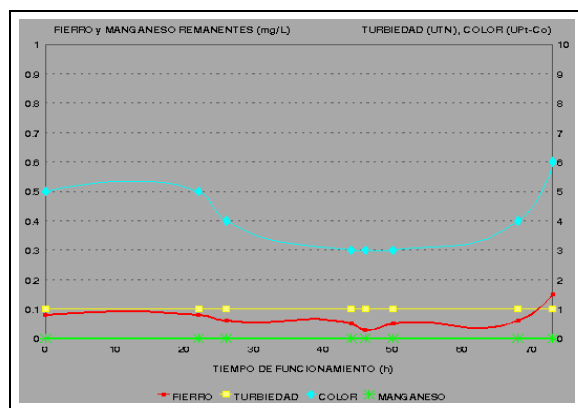


Gráfico 6

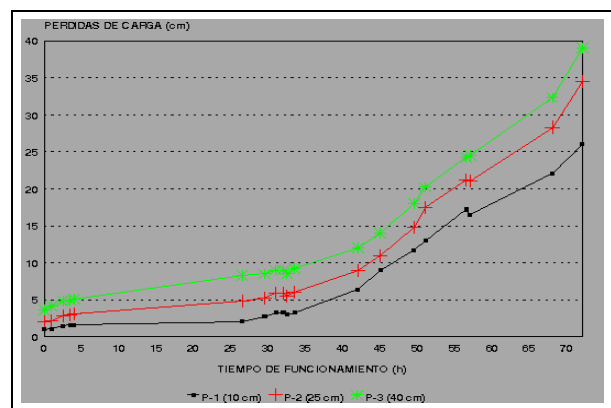


Gráfico 7

Las pérdidas, monitoreadas durante la prueba (Gráfico _7) son de carácter exponencial, alcanzando en total solo 40 cm a lo largo del ciclo (incluyendo las pérdidas por lecho limpio). Para controlar estas pérdidas, en la práctica se puede utilizar un material más grueso todavía y/o filtrar un agua con baja turbiedad (agua subterránea) y moderada concentración de sólidos suspendidos.

Para tener base de comparación cabe destacar que la duración del ciclo de filtración en una planta real es de 16 hasta 36 horas, cuando el filtro se tiene que retrolavar por alcance de las máximas pérdidas permisibles, generalmente en el rango de 1.5 m hasta 3.0 m.

En las plantas reales la calidad del filtrado por lo general, no es un criterio que se estima para determinar el momento de retrolavado del filtro; en algunas ocasiones la planta sigue produciendo agua, aunque su calidad no cumple ciertas limitaciones de la norma debido a que el nivel del agua en el filtro todavía no llega hasta el nivel máximo de lavado. En estas pruebas se comprueba que la tecnología propuesta asegura un largo ciclo de filtración cumpliendo con los dos criterios: de la calidad y de pérdidas de carga hidráulica.

Analizando los resultados anteriores se llega a la conclusión que el proceso del intercambio iónico (Gráficos _3) se reemplaza por el proceso de adsorción que es mucho más atractivo en este caso (Gráfico _6).

Los medios evaluados, además de retener en forma mecánica adsorben al Fe(II) y al Mn(II); oxidándolos posteriormente con cloro o permanganato de potasio sobre la misma superficie del medio. La película de los precipitados oxidados posee gran capacidad de adsorción. La regeneración de la capacidad del medio se puede realizar en línea, garantizando largos ciclos de funcionamiento sin interrumpir el proceso y obteniendo un efluente libre de Fe y Mn.

Durante la experimentación se pudo comprobar que la zeolita recubierto con los precipitados de manganeso ya no exhibe la selectividad a favor de Ca y Mg, por lo tanto esta tecnología es aplicable también para el agua con alta dureza, puesto que estos elementos no van a competir con el Mn y el Fe por los sitios de adsorción de la superficie.

Cabe destacar que en las fuentes de México es muy común la presencia simultánea del fierro y el manganeso, acompañados de alta alcalinidad y dureza del agua. En estos casos, la tecnología propuesta es muy eficiente para tratar el agua de las fuentes subterráneas (de baja turbiedad) con problemas de Fe y Mn, donde predomina la concentración del manganeso.

4. Resumen de los resultados

La tecnología descrita anteriormente ofrece una respuesta **técnico-económica** de la problemática del fierro y manganeso en el país; en México existen considerables yacimientos naturales, ubicados en Etlá, Oaxaca, Ixtlán de los Hervores, Sonora, Rayón, Agua Prieta, evaluadas a más de 15×10^6 toneladas.

Cabe destacar que aún cuando en esta época se han descubierto grandes depósitos de zeolitas naturales en el país hasta la fecha reciente no se ha evaluado la factibilidad de la aplicación de las mismas en el campo de POTABILIZACIÓN.

La zeolita es un mineral natural del cual se conocen más de 30 especies donde la proporción de los elementos compuestos (Si, Al, Ca, Na, K) varía en muy amplio rango. Su uso se ha limitado generalmente en la industria como resinas de intercambio iónico para remoción de los metales pesados del agua, tamiz molecular, para adsorción de gases y deshidratación, entre otros. En la práctica se ha recurrido mayormente a zeolitas sintéticas para resolver problemas de alto contenido de metales pesados o otros contaminantes presentes en el agua residual de la industria.

En México, el uso de zeolitas naturales tiene amplia perspectiva de aplicación en el tratamiento de agua para consumo humano, así mismo en la industria, donde hasta la fecha ha sido aplicado sólo en casos muy limitados a pesar de los grandes yacimientos disponibles.

REMOCIÓN DE FIERRO Y MANGANESO POR MEDIOS DE CONTACTO NO CONVENCIONALES

Verguinia Petkova Simeonova
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso, Jiutepec, Mor. 62550, México.

Verguinia PETKOVA SIMEONOVA

Especialista en hidráulica.
Subcoordinación de Potabilización.
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

ESCOLARIDAD

Ingeniero Civil de Abastecimiento de Agua y Alcantarillado (1975).
Instituto Superior de Ingeniería y Construcción, Sofía, Bulgaria.

Maestría en Matemáticas Aplicadas a la Ingeniería (1976).
Ingeniero Matemático-Comité de Ciencia, Progreso Técnico y Educación Superior
Instituto Superior de Maquinarias y Electrotécnica, Sofía, Bulgaria.

EXPERIENCIA

1977-1985	Transkomplekt Engineering- Instituto de Proyectos Transproject , Sofía, Bulgaria. Proyectista de acueductos, alcantarillado y plantas de tratamiento municipales e industriales. Especialista en revisión y control de proyectos de acueducto, alcantarillado, estaciones de bombeo, drenaje y plantas de tratamiento municipales e industriales.
1985-1991	Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos-Centro de Investigación y Proyectos , Matanzas, Cuba. Asesor de proyectos de acueducto, alcantarillado drenaje y plantas de tratamiento.
1992 a la fecha	Instituto Mexicano de Tecnología del Agua Especialista en hidráulica