

**TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO**

**KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND  
KEEMIATEHNIKA INSTITUUT**

**BAARIUMI ADSORPTSIOONI TASAKAALU JA  
DÜNAAMIKA UURIMINE LABORATOORSETES  
TINGIMUSTES NING ADSORBENTIDE  
REGENEREERIMINE**

**Magistritöö**

**Vahur Järvpõld**

Juhendaja: emeriitprofessor Rein Munter,  
keemiatehnika instituut

# MAGISTRITÖÖ ÜLESANNE

## Magistrandi andmed:

Ees- ja perekonnanimi: Vahur Järvpõld

Üliõpilaskood: 111366 KAKMM

## Magistritöö teema:

Baariumi adsorptsiooni tasakaalu ja dünaamika uurimine laboratoorses tingimustes ning adsorbentide regenererimine  
(eesti keeles)

A laboratory study on barium adsorption equilibrium and dynamics and regeneration of adsorbents  
(inglise keeles)

## Juhendaja:

Ees- ja perekonnanimi: Rein Munter

Töökoht: TTÜ keemiatehnika instituut/Keskkonnakaitse ja keemiatehnoloogia õppetool

Ametikoht: vanemteadur

## Töö eesmärk ja ülesanded:

Töö põhieesmärgiks oli hinnata Viimsi veepuhastusjaama teise astme tseoliitfiltri tööd ning võimalikku raadiumi läbilöögiaega. Töö ülesanneteks oli määrata laboratoorses tingimustes baariumi kui raadiumi esindaja tasakaalu isothermid ja läbilöögikõverad destilleeritud vees ning baariumiga rikastatud esimese astme filtraadis. Teiseks ülesandeks oli uurida esimese (FMH) ja teise astme filtermaterjali (tseoliidi) regenererimise võimalusi.

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

.....  
Vahur Järvpõld

## Sisukord

Magistritöö ülesanne .....	2
Sisukord.....	4
Tähiste ja lühendite loetelu.....	6
Sissejuhatus .....	7
1 Kirjanduse ülevaade .....	8
1.1 Põhjavee radioaktiivsus .....	8
1.2 Raadium.....	9
1.2.1 Raadiumi omadused .....	9
1.2.2 Raadiumi kasutusala.....	11
1.2.3 Raadiumi ühendid vees.....	11
1.2.4 Raadiumi biotoime .....	11
1.3 Baarium .....	12
1.3.1 Baariumi omadused .....	12
1.3.2 Baariumi kasutusala.....	13
1.3.3 Baariumi ühendid vees .....	13
1.3.4 Baariumi biotoime .....	14
1.3.5 Baarium raadiumi asendajana.....	14
1.4 Veepuhastustehnoloogiad radionukliidide eraldamiseks.....	14
1.5 Adsorptsiooni protsessi teoreetilised alused.....	18
1.5.1 Adsorptsiooni isoterimid .....	18
1.5.2 Perioodiline adsorptsioon .....	19
1.5.3 Adsorptsioon täidiskolonnis .....	20
1.6 Kasutatud filtermaterjalid .....	23
1.6.1 Tseoliidid .....	23
1.7 Viimse veepuhastusjaam .....	25
1.7.1 Radionukliidide eraldumise keemilised alused .....	26
2 Eksperimentaalne osa .....	27
2.1 Veeproovide karakteriseerimine.....	27
2.2 Tseoliidi karakteriseerimine: sõelanalüüs .....	28
2.3 Veeproovide ettevalmistamine .....	29

2.4	Baariumi määramine.....	29
2.5	Tasakaalu katsed.....	29
2.6	Dünaamika katsed: läbilöögi kõverad .....	30
2.7	Adsorbentide regenereerimine.....	31
3	Tulemused .....	32
3.1	Viimsi veepuhastusjaama vee karakteriseerimine.....	32
3.2	Tseoliidi karakteriseerimine: sõelanalüüs .....	33
3.3	Tasakaalu katsed.....	33
3.3.1	Erinevate filtermaterjalide Ba adsorptsioon puhtas Ba-soola lahuses.....	33
3.3.2	Adsorptsiooni isothermide konstantide määramine .....	34
3.3.3	Tseoliidi ja Birm'i isothermid Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadis.....	38
3.3.4	Baariumi ja raadiumi adsorptsiooni võrdlus.....	43
3.4	Baariumi läbilöögikõverad .....	45
3.4.1	Läbilöögikõverat mõjutavad tegurid .....	45
3.4.2	Viimsi veepuhastusjaama II astme filtri Ra võimaliku läbilöögiaja arvutus....	48
3.5	Adsorbentide regenereerimise tulemused.....	50
3.5.1	Tseoliidi regenereerimine .....	50
3.5.2	FMH regenereerimine.....	52
	Kokkuvõte .....	53
	Abstract.....	55
	Kasutatud kirjandus .....	56
	Lisad .....	59
	Lisa 1 .....	59
	Lisa 2 .....	60

## Tähiste ja lühendite loetelu

Å	ongström ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ )
AAS	aatomabsorptsioonspektromeetria
Bq/kg	bekerelli kilogrammis (aktiivsuskontsentratsioon)
HMO	<i>hydrous manganese oxide</i>
ISO	Rahvusvaheline Standardiorganisatsioon
mSv/a	milli-siivertit aastas (efektiivdoos)
PHT	permanganaatne hapnikutarve
ppm	<i>parts per million</i> – miljondikosa
rpm	<i>revolutions per minute</i> – pööret minutis

## Sissejuhatus

Põhjavett peetakse üheks parimaks joogivee allikaks. Üldiselt ongi see nii, aga mitte alati. Maapinnalähedane põhjavesi võib hooletu käitumise korral saastuda ning sügavamad põhjaveekihi, mis on küll saastumise vastu paremini kaitstud, võivad sisaldada looduslikult rauda, mangaani, väävelvesinikku ja ammooniumiooni suuremates kogustes, kui joogiveses on seadusandluses lubatud. Neid saab siiski veest eemaldada aereerimise ja filtrimisega, kuid sügavates põhjaveekihtides võib leiduda ka radionukliide. Radionukliidid muudavad põhjavee radioaktiivseks ning sellise vee tarbimine võib suurendada vähki haigestumise riski.

Viimsi poolsaarel asub veepuhastusjaam, kus põhjaveest eemaldatakse aereerimise ja kaheastmelise filtrimisega rauda, mangaani, sulfide, ammooniumi ja radionukliide. Esimese astme filter on mõeldud raua, mangaani ja sulfiidide eemaldamiseks ning teise astme filter radionukliidide eemaldamiseks. Teise astme filter on tseoliitfilter, mille adsorptsioonivõimet radionukliidide suhtes ongi antud magistrیتöös laboratoorses tingimustes uuritud. Kuna Viimsis on domineerivateks radionukliidideks raadiumi isotoobid, siis sai laboratoorses katsetes kasutatud raadiumi asemel baariumi, mis on parim raadiumi asendusaine, käitudes keemiliselt ja füüsikaliselt väga sarnaselt raadiumiga, aga samas pole ise radioaktiivne.

Käesolevas magistrیتöös on uuritud Viimsi veepuhastusjaama tseoliitfiltri adsorptsioonivõimet baariumi kui raadiumi esindaja suhtes laboratoorses täidiskolonnis ja nende tulemuste põhjal arvutati Viimsi veepuhastusjaama tseoliitfiltris raadiumi ligikaudne läbilöögiaeg. Tseoliidi adsorptsioonivõimet hinnati Freundlichi ja Langmuiri isotermide konstantide määramise kaudu ning võrreldi teiste (Birm, aktiivsüsi, Greensand ja FMH) materjalide adsorptsiooni võimega. Lisaks katsetati Viimsi veepuhastusjaama I astme filtermaterjali – FMH ja II astme filtermaterjali – tseoliidi regenereerimist raadiumi suhtes. Selliste uuringute läbiviimine on aktuaalne AS Viimsi Vesi veepuhastusjaamale. Uuringu tulemusi võib ka kasutada teistes veepuhastusjaamades, kus plaanitakse või toimub radionukliididega saastatud vee töötlemine.

# 1 Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Põhjavee radioaktiivsus

Maakoos ja pinnases esinevad mitmed radionukliidid, mis on seal paiknenud alates maakera tekkimisest. Looduslike radioaktiivsete ainete sisaldus põhjavees sõltub eelkõige vettandvate kivimite radioaktiivsusest. Lisaks mängivad olulist rolli vee mineraalidesisaldus, keskkonna pH ja radionukliidi keemilised omadused. Radionukliidide lahustumisel vees valitseb dünaamiline tasakaal põhjavee ja kivimite vahel: element leostub kivimist välja ja lahustub vees, teatud tingimustel võib nukliid uuesti settida. Kui tegemist on erinevate elementidega, ei pruugi tütar nukliidi kontsentratsioon olla tasakaalus emanukliidi omaga, sest nende keemilised omadused võivad erineda. (Suursoo ja Kiisk, 2010)

Looduses leidub tuvastatavas koguses üle 80 radionukliidi, kuid neist vaid kümnet (tabel 1) võib esineda joogivees ohtlikes kontsentratsioonides (Wisser, 2003). Eestis on probleemiks Ra<sup>226</sup> ja Ra<sup>228</sup> kõrge sisaldus Kambrium-Vendi põhjavees. Teiste vees leiduvate radionukliidide (tabel 1) panus summaarsesse efektiivdoosi on oluliselt madalam kahe Ra-isotoobi omast. (Suursoo ja Kiisk, 2010)

**Tabel 1 Radionukliidid, mida võib ohtlikes kontsentratsioonides leida looduslikust veest. (Wisser, 2003)**

U <sup>238</sup> lagunemisahel	U <sup>238</sup> , U <sup>234</sup> , Ra <sup>226</sup> , Rn <sup>222</sup> , Po <sup>210</sup> ja Pb <sup>210</sup>
Th <sup>232</sup> lagunemisahel	Ra <sup>228</sup> ja Ra <sup>224</sup>
U <sup>235</sup> lagunemisahel	U <sup>235</sup> ja Pa <sup>231</sup>

Kambrium-Vendi põhjavett joogiveena kasutatavate inimeste arv Eestis on ligikaudu 250 000 (Lisas 1 on toodud Kambrium-Vendi põhjaveekogumi ülevaatekaart). Neist 92 % tarbib joogivett, millest saadav efektiivdoos ületab sotsiaalministri määruses “Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid” Eestis kehtiva joogivee efektiivdoosi piirsisaldust 0,1 mSv/a. (Forte jt., 2010)

Järgmistes peatükkides (1.2 ja 1.3) on vaadeldud Eesti joogivees kõige rohkem leitud radionukliidi raadiumi ning baariumi (Ra prima asendusaine) põhiomadusi, kasutusalasid, nende ühendeid ja biotoimet.



## 1.2 Raadium

### 1.2.1 Raadiumi omadused

Aatomnumber – 88

Aatommass – 226,025 (stabiilsed isotoobid puuduvad)

Oksüdatsiooniaste – II

Elektronegatiivsus Paulingu järgi – 0,89

Sisaldus maakoores –  $6 \cdot 10^{-7}$  ppm (g/t)

Sulamistemperatuur – 700 °C

Keemistemperatuur – 1140 °C

Tihedus – 5 g/cm<sup>3</sup>

Raadium on hõbevalge leelismuldmetall. Looduses on see väga haruldane ja hajutatud element. Keemiliste elementide levimuselt maakoores on raadium 84. kohal. Raadium on radioaktiivne element, millel stabiilsed isotoobid puuduvad.

Looduses esineb neli isotoopi massiarvudega 223, 224, 226 ja 228. Neist pikima poolestusperioodiga on Ra<sup>226</sup> – 1602 aastat. Ülejäänud isotoopide poolestusperioodid on tunduvalt lühemad, vastavalt 11,43 ja 3,66 ööpäeva ning viimasel isotoobil 5,75 aastat.

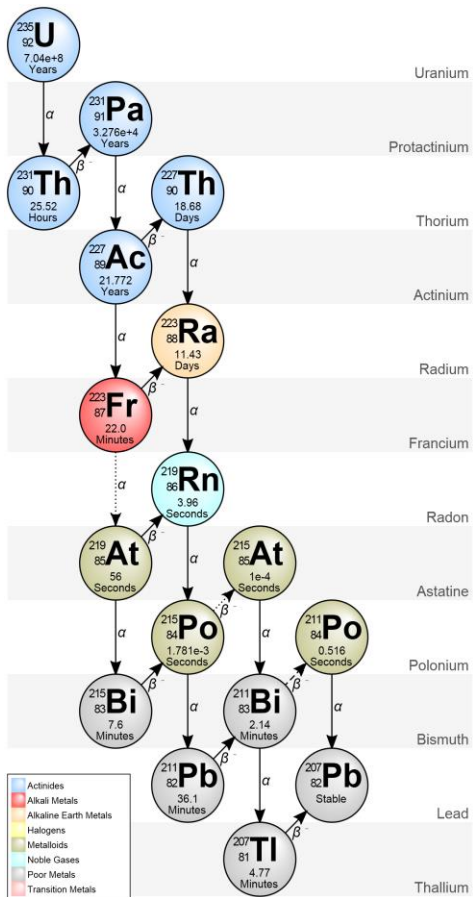
Ühe tonni uraani kohta esineb looduses tasakaaluliselt 0,34 g Ra<sup>226</sup>. Merevees on raadiumi sisaldus 1 osa 10<sup>17</sup> osa merevee kohta. Inimorganismis on vahekord 1:10<sup>15</sup> ja seal on Ra lokaliseerunud skeletis. (Karik ja Truus, 2003)

Raadiumi esinemine looduses on seotud tekkega uraani isotoopide U<sup>235</sup> ( $\rightarrow$ Ra<sup>223</sup>; joonis 1) ja U<sup>238</sup> ( $\rightarrow$ Ra<sup>226</sup>; joonis 2) ning tooriumi isotoobi Th<sup>232</sup> ( $\rightarrow$ Ra<sup>228</sup>, Ra<sup>224</sup>; joonis 3) lagunemisel.

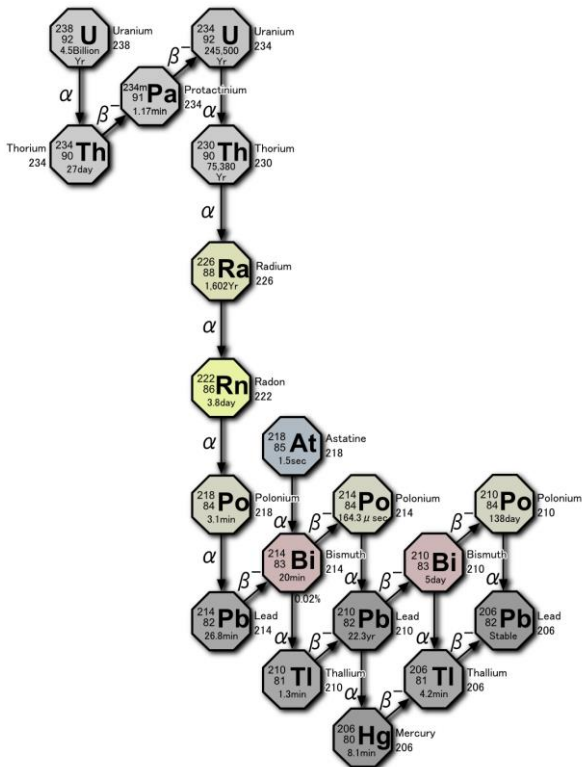
Raadium kiirgab alfakiirgust (välja arvatud Ra<sup>228</sup>, mis on  $\beta$ -kiirgaja), seepärast Ra ja selle ühendid helendavad pimedas ja on isesoojenevad. (Karik ja Truus, 2003; Lumiste jt., 2012a)

Õhus kattub metallipind kiiresti tumeda kihiga, mis koosneb oksiidist (RaO) ja nitriidist (Ra<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), analoogiliselt teiste leelismuldmetallidega. Keemilistelt omadustelt sarnaneb raadium baariumiga. Omalaadseks erinevuseks on, et raadium on paramagnetiline, baarium aga diamagnetiline. Enamik raadiumi sooli on värvusetud, kuid muutuvad oma kiirguse tõttu kollaseks või pruuniks. (Karik ja Truus, 2003; Karik, 2009)

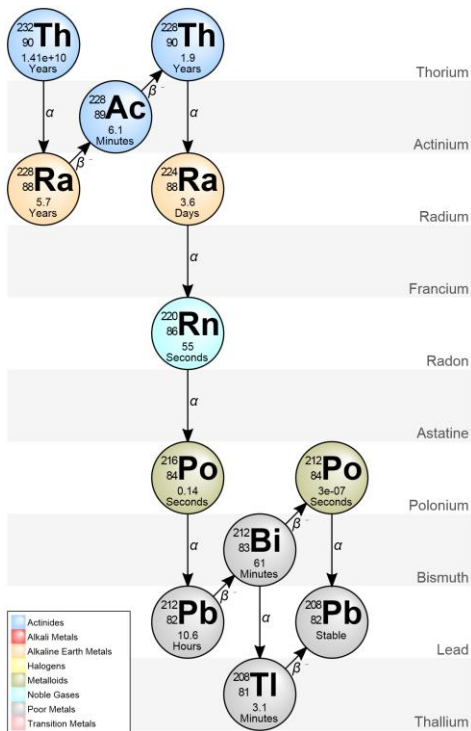
Raadium ja selle ühendid annavad leekreaktsioonis karmiinpunase leegi. (Karik, 2009)



Joonis 1 Uraani isotoobi  $\text{U}^{235}$  lagunemisahel. (Decay chain, 2014)



Joonis 2 Uraani isotoobi  $\text{U}^{238}$  lagunemisahel. (Decay chain, 2014)



Joonis 3 Tooriumi isotoobi  $\text{Th}^{232}$  lagunemisahel. (Decay chain, 2014)

### 1.2.2 Raadiumi kasutusala

Raadiumi kasutatakse meditsiinis radioteraapias ja kasutati ka pimedas helenduvate värvide luminofooride (fosfooride) valmistamiseks. Raadiumi ja berülliumi segu kasutatakse neutronite saamise allikana. Raadiumi isotoopi  $\text{Ra}^{228}$  kasutatakse geoloogias mineraalide ja kivimite vanuse määramiseks. (Karik ja Truus, 2003; Karik, 2009)

### 1.2.3 Raadiumi ühendid vees

Raadiumsoolad  $\text{RaSO}_4$ ,  $\text{RaCO}_3$  ja  $\text{RaF}_2$  on vähelahustuvad. Halogeniididest lahutub kõige paremini  $\text{RaBr}_2$  (70 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ). (Karik ja Truus, 2003)

Põhjavette sattuvad Ra-ühendid põhjavee kokkupuutel uraani ja tooriumi sisaldavate mineraalide ja kivimitega. (Lumiste jt., 2012a)

### 1.2.4 Raadiumi biotoime

Raadiumil biofunktsioone pole tuvastatud. Raadium on mürgmetall tingituna tema radioaktiivsusest. Päevas saadakse toidu ja veega  $2 \cdot 10^{-9}$  mg Ra. Inimorganismis on  $3,1 \cdot 10^{-8}$  mg Ra, millest peamine kogus on skeletis ( $4 \cdot 10^{-9}$  ppm) ja veres ( $6,6 \cdot 10^{-9}$  mg/l).

Raadiumi ja teiste radioaktiivsete elementide aatomite kiirguse tõttu moodustuvad vabad radikaalid (hapnik, hüdroksüül radikaal jt), mis võivad initsieerida fosfolipiidsetel

membraanidel oksüdatsioonireaktsioone. Kaltsiumi analoogina kumuleerub Ra luudesse, osaleb vererakkude tekkes ning põhjustab leukeemiat. (Karik ja Truus, 2003)

## 1.3 Baarium

### 1.3.1 Baariumi omadused

Aatomnumber – 56

Aatommass – 137,327(7) (on 7 stabiilset isotoopi, tabel 2)

Oksüdatsiooniaste – II

Elektronegatiivsus Paulingu järgi – 0,89

Sisaldus maakoos – 500 ppm (g/t)

Sulamistemperatuur – 725 °C

Keemistemperatuur – 1640 °C

Tihedus – 3,51 g/cm<sup>3</sup>

Kõvadus Mohsi järgi – 2

**Tabel 2 Baariumi stabiilsete isotoopide aatommassid ja nende moolfraktsioonid (de Laeter jt., 2003)**

Isotoop	Aatommass	Moolfraktsioon
Ba <sup>130</sup>	129,906 311(7)	0,001 06(1)
Ba <sup>132</sup>	131,905 056(3)	0,001 01(1)
Ba <sup>134</sup>	133,904 504(3)	0,024 17(18)
Ba <sup>135</sup>	134,905 684(3)	0,065 92(12)
Ba <sup>136</sup>	135,904 571(3)	0,078 54(24)
Ba <sup>137</sup>	136,905 822(3)	0,112 32(24)
Ba <sup>138</sup>	137,905 242(3)	0,716 98(42)

Baarium on hõbevalge värvusega kaltsiumit meenutav metall. Keemiliste elementide levimuselt maakoos on Ba 14. kohal. Tähtsamateks mineraalideks on barüüt ehk raskepagu BaSO<sub>4</sub>, mis on tuntud juba keskajast, mil see paistis silma erakordselt suure tihedusega (4,5–4,7 g/cm<sup>3</sup>, sellest ka mineraali nimetuse eesliide *raske*). Teiseks tähtsaks mineraaliks on viteriit BaCO<sub>3</sub>. (Karik ja Truus, 2003)

Keemilistelt omadustelt on baarium aktiivsem kaaliumist ja strontsiumist. Õhus seistes ei ühine baarium mitte ainult õhuhapnikuga, moodustades oksidi; keemiliselt aktiivne baarium ühineb isegi keemiliselt passiivse õhulämmastikuga ja moodustab baariumnitriidi. Seepärast

kattub baariumi pind õhus pruunikaskollase oksiidi- ja nitriidikihiga. Kuumutamisel süttib baarium põlema, kuid tal on eripäraks süttida ka lõögist. (Karik, 2009)

### 1.3.2 Baariumi kasutusala

Metallilise Ba rakendusala on suhteliselt piiratud. Varem kasutati Ba lisandmetallina trükitähemetalis asendamaks kallimat antimoni, mis andis pliisulamile kõvadust. Baarium kuulub antifriktsiooniliste sulamite koostisesse. (Karik ja Truus, 2003)

Baariumsulfaat ja selle baasil valmistatud tsement ja betoon neelavad hästi radioaktiivset kiirgust ning leiavad rakendust radiatsioonikaitse ekraanides. Meditsiinis kasutatakse BaSO<sub>4</sub> suspensiooni kontrastainena mao ja soolte röntgenoloogilisel uurimisel. Baariumkarbonaati lisatakse klaasimassi, et saada suure murdumisnäitajatega dekoratiivklaasi. Et niisugune klaas neelab ka röntgenkiirgust, siis kasutatakse seda värviteleri kineskoopklaasi koostises. (Karik ja Truus, 2003; Karik, 2009)

BaSO<sub>4</sub> kuulub valge värvipigmenti litopooni koostisesse. Baariumtitanaadi (BaTiO<sub>3</sub>) piezoelektrilist efekti kasutatakse ultraheligeneraatorites ja emulsioonide valmistamisel. Baariumi sooli kasutatakse pürotehnikas roheline leegi saamiseks. Kõige puhtama leegi värvuse annab baariumkloraat Ba(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, vähem kasutatakse Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> või BaCO<sub>3</sub>. (Karik ja Truus, 2003)

### 1.3.3 Baariumi ühendid vees

Baariumi ühendite lahustuvus vees sõltub nende võimest moodustada kristallhüdraate (Karik ja Truus, 2003). Ühendites esineb baarium kahevalentse positiivse ioonina. Atsetaat, kloriid, hüdroksiid ja nitraat on suhteliselt hästi vees lahustuvad (näiteks BaCl<sub>2</sub> lahustuvus vees 20 °C juures on 375 g/l), samas kui karbonaat ja sulfaat on väga vähe vees lahustuvad (vastavalt 0,02 g/l ja 0,002 g/l toatemperatuuril). (Nordberg jt., 2007)

Üldiselt on baarium pinnases väheliikuv, kuid happelistes tingimustes võib mittelahustuv Ba-ühend (näiteks BaSO<sub>4</sub>) muutuda lahustuvaks ja liikuda põhjavekke. Baariumi kontsentratsioon vees on väga muutuv ning magevees on mõõdetud kontsentratsioonid 0,007–15 mg/l. (Nordberg jt., 2007)

Eestis on põhjavees mõõdetud Ba kontsentratsioonid kuni 6,37 mg/l. Lisaks on leitud, et Ba-ioonidel on otsene sõltuvus sulfaatioonidega – madala SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> korral oli Ba<sup>2+</sup> kontsentratsioon suurem ja vastupidi. (Marandi, 2006)

### 1.3.4 Baariumi biotoime

Baarium on mürgmetall. Mürgised on kõik vees lahustuvad Ba-ühendid. Ba ei kuulu bioelementide hulka ning ei ole teada ühtegi biofunktsiooni, milles Ba osaleks.

Inimorganismis on 22 mg Ba, mis peamiselt on lokaliseerunud luudesse. Toiduga siseneb organismi päevas 0,6–1,7 mg Ba. BaSO<sub>4</sub> on kahjutu, kuna on vees ja hapetes lahustumatu. BaCO<sub>3</sub> vees ei lahustu, kuid reageerib maos soolhappega ja moodustab lahustuva BaCl<sub>2</sub>. Tugev mürgitus tekib 0,2–0,5 g BaCl<sub>2</sub> sissevõtmisel, surmav annus inimesele on 0,8–0,9 g, BaCO<sub>3</sub> puhul 3,5 g. Mürkärastamisel seotakse mürgised Ba<sup>2+</sup> ioonid lahustumatusse ühendikujusse BaSO<sub>4</sub>, mis pole mürgine.

Ba-ühendite sissevõtmisel tekkiva mürgistuse tunnusteks on süljevool, valud maos, oksendamine, korrapäratu pulss, külm higi, südametegevuse, närvisüsteemi ja ajutegevuse häired. Ägeda mürgistuse esimeseks tunnuseks on äge mao- ja peensoolepõletik, millele järgneb halvatus. Mürgistus võib lõppeda surmaga umbes ühe tunni jooksul. (Karik ja Truus, 2003; Karik, 2009)

### 1.3.5 Baarium raadiumi asendajana

Baariumi peetakse raadiumi parimaks asendusaineks tehnoloogilistes uurimistöodes. Need on mõlemad leelismuldmetallid oksüdatsiooniastmega II ning nende ioonraadiused on samuti sarnased (Ba<sup>2+</sup> = 1,34 Å ja Ra<sup>2+</sup> = 1,43 Å). Seetõttu käituvad baarium ja raadium sarnaselt nii keemiliselt kui ka füüsikaliselt. (Zhang jt., 2001)

Vandenhove jt. (2005) näitasid oma töös, kus uuriti raadiumi, baariumi ja strontsiumi ülekandetegureid, et baarium on parem asendusaine raadiumile kui strontsium. Baariumi on kasutatud raadiumi asendajana ka teistes adsorptsiooni uurimustes: Zhang jt. (2001) montmorilloniidil (*montmorillonite*), Moon jt. (2003) MnO<sub>2</sub> vaigul ja Valentini Ganzerli jt. (1997) plii rodisonaadil (*lead rhodizonate*).

## 1.4 Veepuhastustehnoloogiad radionukliidide eraldamiseks

On mitmeid erinevaid tehnoloogiaid vee puhastamiseks radionukliididest. Nende meetodite efektiivsus sõltub nukliidide (vt. tabel 1, lk 8) füüsikalistest ja keemilistest omadustest, vee hüdrokeemiast, kasutatavatest seadmetest ning protsessi tingimustest. (Wisser, 2003)

Tabelis 3 on toodud ülevaade kirjanduses leiduvate tehnoloogiate radionukliidide puhastusefektiivsustest.

**Tabel 3 Kirjandusülevaade erinevate veepuhastustehnoloogiate radionukliidide puhastusefektiivsustest.**

Tehnoloogia	Radionukliid					Allikad
	Radoon	Uraan	Raadium	Poloonium	Plii	
Aereerimine	...99% 70-99% 67-99%					Wisser, 2003 Esmeray jt., 2008 STUK, 2000
Flokulatsioon ja filtratsioon		...98% 85-99% 12-89% 0-92% 50-90%	..30% 65-95% 3-93% 25-90%	...90% 33-82%	...30% 21-70%	Wisser, 2003 Esmeray jt., 2008 Vesterbacka jt., 2008 Munter, 2013
Vee pehmemdamine lubjaga		...99% 85-95% 85-95%	...96% 80-95%			Wisser, 2003 Esmeray jt., 2008 Munter, 2013
Ba(Ra)SO <sub>4</sub> sadestamine			50-95%			Munter, 2013
Adsorptsioon aktiivsõega	...99,8% 80-99% 90-99%	...95% 50-99%	70-100%	30-100%	80%	Wisser, 2003 Esmeray jt., 2008 STUK, 2000
Filtratsioon MnO <sub>2</sub> kattega katalüütilistel materjalidel	0-23% 0-44%	11-60% 6-60%	...98% 98% 83-85% 56-97%	53-57% 40-87%	52-59% 12-59%	Wisser, 2003 Vesterbacka jt., 2008 Munter, 2013 STUK, 2000
HMO			80-90%			Munter, 2013
Adsorptsioon tseoliidiga			90+ %			Chałupnik jt., 2013
Ioonvahetus	0-33%	...100% 0-100% 5-99%	...97% 50-100% 50-99%	...97% 79-97% 0-97%	...93% 13-93% 0-93%	Wisser, 2003 Vesterbacka jt., 2008 STUK, 2000
Membraan- tehnoloogiad		...99% 90-99% 95-99%	...99% 90-99% 87-99% 95-99%	95-99%	95-99%	Wisser, 2003 Esmeray jt., 2008 Munter, 2013 STUK, 2000

Aereerimine on tavaline meetod, mida kasutatakse, et eraldada veest kergestilenduvad gaasid (CO<sub>2</sub>, Rn, H<sub>2</sub>S, jt.) (Wisser, 2003). Hea aereerimise korral eraldub radoon peaaegu täielikult (üle 99%) ning seetõttu on see parim võimalik tehnoloogia radooni eraldamiseks (Esmeray jt., 2008).

Filtreerimine peab kinni tahked osakesed, mis võivad sisaldada uraani, raadiumit, polooniumit ja pliidi. Flokulatsiooni ja liivafiltri kooskasutamine tõstab nukliidide kinnipidamisefektiivust, aga vees lahustuvaid ühendeid filtrimine kinni ei pea. Lahtise filtri korral eraldub radooni.

Flokulatsiooni koos sadestamisega kasutakse peamiselt pinnavete korral. Flokulatsioonil tekkivatesse flokkidesse jäävad rasked metallid kinni ning settivad seejärel. See peab paremini kinni uraani ja polooniumi ning vähem raadiumit ja pliidi. (Wisser, 2003)

Vee pehmdamine lubjaga on klassikaline meetod vee kareduse vähendamiseks. Selleks lisatakse vette lubjapiima, et sadestada välja Ca ja Mg tekitatud bikarbonaatne karedus. Protsessi lihtsustatud võrrand on:



Ra keemilised omadused on sarnased Ca ja Mg omadustele ning seetõttu sadenevad need koos välja. Kuna protsessi ajal on vajalik tõsta pH 10-ni, siis sadeneb koos magneesiumiga välja ka uraan. (Munter, 2013; Wisser, 2003)

Raadiumi väljasadestamiseks lisatakse veele baariumit (näiteks BaCl<sub>2</sub> kujul), mis seejärel sadestatakse välja väga vähelahustuva baariumsulfaadina, kuhu jääb kinni ka raadium (võrrand 2).

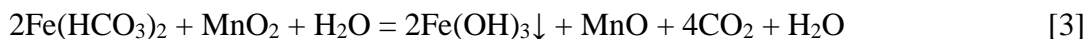


See protsess on võimeline eemaldama 50–95 % raadiumist. (Munter, 2013)

Aktiivsöefilter on väga hea saasteainete eemaldaja veest. See peab kinni kõiki tabelis 1 (lk 8) välja toodud radionukliide, kuid kõige paremini peab aktiivsüsi kinni radooni. Aktiivsöe puhul on aga probleemiks see, et filtris kogunevate nukliidide pärast on filtril palju tugevam radioaktiivsus kui sellesse siseneval veel. Lisaks on raske aktiivsüti regenererida, kuna adsorbeeritud radionukliide saab eemaldada vaid tugevate lahustega nagu soolhape. (Wisser, 2003)

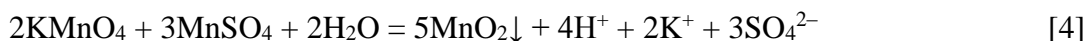


MnO<sub>2</sub> katteda filtermaterjalid (Birm, Manganese Greensand, FMH jt.) on mõeldud raua, mangaani ja vesinkulfiidi eemaldamiseks veest. Need toimivad katalüütiliselt soodustades oksüdatsiooni, samas MnO<sub>2</sub> ise redutseerub (võrrand 3). Materjal regenereeritakse KMnO<sub>4</sub> lahusega.



Selle protsessiga eraldub peamiselt raadium, kas koossadenedes raua ja mangaaniga või adsorbeerudes filtermaterjalil. (Munter, 2013)

HMO (*hydrous manganese oxide*) protsessis doseeritakse filtrisse sisenevasse vette KMnO<sub>4</sub> ja MnSO<sub>4</sub> lahust. Nõnda tekib vette MnO<sub>2</sub> (võrrand 4), mis sadeneb välja ning haarab kaasa ka raadiumi. (Munter, 2013)



Tseoliidid adsorbeerivad hästi katioone (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> jt.), sealhulgas ka radionukliide (eriti Ra<sup>2+</sup>) (Chałupnik jt., 2013). Tseoliitidest on pikemalt kirjutatud peatükis 1.6.1.

Ioonvahetus on tavaline meetod toksiliste ionide eemaldamiseks veest, asendades need suhteliselt ohutute ionidega (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>). Lisaks kasutatakse seda ka vee pehendamiseks. Ioonvahetus eemaldab üle 90%-lise efektiivsusega uraani, raadiumit, polooniumit ja pliid. Katioonvaheti eemaldab paremini raadiumit ja anioonvaheti uraani. Plii ja polooniumi korral sõltub eemaldamiseefektiivsus pigem sellest, milliste ühenditega need seotud on. Regenereerimisel tekivad heitvesi on aga tavaliselt üle 100 korra radioaktiivsem kui toitevesi. (Munter, 2013; Vesterbacka jt., 2008; Wisser, 2003)

Membraantehnoloogiad, mida saab kasutada radionukliidide eemaldamiseks, on pöördosmoos ja nanofiltratsioon. Neis protsessides pressitakse kõrge rõhu all vesi läbi membraani, mis käitub molekulaarsõelana ning peab kinni suuremad molekulid ja ioonid. Sisse tulev veevoog jagatakse kaheks – permeaadiks, mis läheb läbi membraani ja retendaadiks ehk kontsentraadiks, mis koosneb membraani mitteläbinud osast.

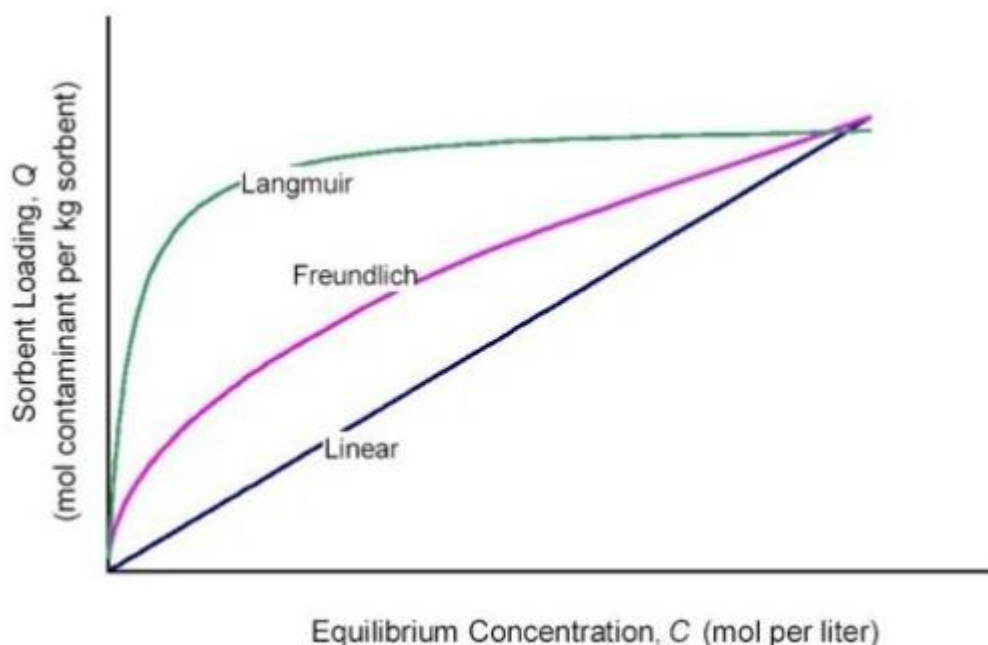
Pöördosmoos ja nanofiltratsioon eemaldavad kõiki radionukliide. Probleemiks on aga vee demineralisatsioon ja retendaadis kontsentreeritud radioaktiivsus. (STUK, 2000)

## 1.5 Adsorptsiooni protsessi teoreetilised alused

Adsorptsioon on protsess, kus gaasilise või vedela aine molekulid või aatomid lähevad üle tahke aine pinnale või pooridesse. Adsorptsiooni kasutatakse gaaside ja vedelike puhastamiseks saasteainetest. (Geankoplis, 2003)

### 1.5.1 Adsorptsiooni isoterimid

Adsorptsioon toimub kuni jõutakse tasakaaluni tahkel ainel ja vedelikus oleva aine kontsentratsioonide vahel. Tasakaal tähendab protsessi lõppu ja kirjeldab adsorbendi mahtuvust ehk kui palju (saaste)ainet (ehk adsorbaati) adsorbent suudab antud tingimustel adsorbeerida. Kindlal temperatuuril kirjeldavad tasakaalu olukorda adsorptsiooni isoterimid (joonis 4). (McKay, 1996)



**Joonis 4** Kolm kõige tüüpilisemat isotermi – Langmuiri, Freundlichi ja lineaarne isoterm. (Klasson ja Taylor, 2014)

#### 1.5.1.1 Lineaarne isoterm

Lineaarne isoterm (valem 1) on Henry seadus, milles gaasi partsiaalrõhk on asendatud adsorbaadi kontsentratsiooniga. See pole väga tavaline vedelikes, aga lahjendatud piirkonnas annab ligikaudse tulemuse paljudes süsteemides. (Geankoplis, 2003)

$$q = K \cdot C \quad (1)$$

kus  $q$  – grammil adsorbendil adsorbeerunud aine hulk [mg adsorbaati / g adsorbenti];

$K$  – ekperimentaalselt määratud konstant [l/g adsorbenti];

$C$  – adsorbaadi tasakaalne kontsentratsioon lahuses [mg adsorbaati/l].

### 1.5.1.2 Freundlichi isoterm

Freundlichi isoterm (valem 2) on empiiriline ja laialdaselt kasutatud:

$$q = K \cdot C^n \quad (2)$$

kus  $q$  – grammil adsorbendil adsorbeerunud aine hulk [mg adsorbaati / g adsorbenti];

$K$  – eksperimentaalselt määratud konstant, mis iseloomustab adsorbendi mahtuvust [l/g adsorbenti];

$C$  – adsorbaadi tasakaalne kontsentratsioon lahuses [mg adsorbaati/l];

$n$  – pinna heterogeensuse tegur.

Freundlichi isoterm kirjeldab tasakaalu heterogeensetel pindadel ja ei eelda ühekihilist täituvust. Seetõttu annab see heterogeensetes adsorptsiooni süsteemides Langmuiri isotermist täpsemaid tulemusi. (McKay, 1996)

### 1.5.1.3 Langmuiri isoterm

Langmuiri isoterm (valem 3) põhineb teoreetilistel alustel ning on kasutusel homogeense adsorptsiooni jaoks. See eeldab ühtlast adsorberi pinda, energeetiliselt identseid adsorptsiooni tsentreid, ühekihilist täituvust ning et on ainult kindel arv aktiivseid adsorptsiooni tsentreid.

$$q = \frac{K \cdot C}{1 + a \cdot C} \quad (3)$$

kus  $q$  – grammil adsorbendil adsorbeerunud aine hulk [mg adsorbaati / g adsorbenti];

$K$  – eksperimentaalselt määratud konstant, mis iseloomustab adsorbendi mahtuvust [l/g adsorbenti];

$C$  – adsorbaadi tasakaalne kontsentratsioon lahuses [mg adsorbaati/l];

$a$  – eksperimentaalselt määratud konstant, mis on seotud adsorptsiooni energiaga [l/mg adsorbaati];

$K/a$  on defineeritud kui ühe kihi maksimaalne adsorptsioonimahtuvus.

Heterogeense adsorptsiooni korral ei kirjelda Langmuiri isoterm tasakaalset käitumist täpselt, kuna siis jätkub adsorptsioon peale ühe kihi täitumist. (McKay, 1996)

## 1.5.2 Perioodiline adsorptsioon

Perioodilist adsorptsiooni kasutatakse väikeste koguste korral ning isotermide määramiseks.

Perioodilise protsessi massibilanss on järgmine (valem 4):

$$V \cdot (C_0 - C_1) = m \cdot (q_1 - q_0) \quad (4)$$

kus  $V$  – puhastatava vee maht [l];

$C_0$  – adsorbaadi algne kontsentratsioon vees [mg adsorbaati/l];

$C_1$  – adsorbaadi kontsentratsioon vees [mg adsorbaati/l];

$m$  – adsorbendi mass [g adsorbenti];

$q_1$  – grammil adsorbendil adsorbeerunud aine hulk [mg adsorbaati / g adsorbenti];

$q_0$  – grammil adsorbendil adsorbeerunud aine hulk enne adsorptsiooni (puhta adsorbendi puhul  $q_0 = 0$ ) [mg adsorbaati / g adsorbenti].

Kui eeldada, et adsorber oli puhas ( $q_0 = 0$ ) ja et adsorptsioon jõudis tasakaaluni, siis saame:

$$V \cdot (C_0 - C_e) = m \cdot q_e \quad (5)$$

ehk

$$\frac{m}{V} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} \quad (6)$$

kus  $C_e$  – adsorbaadi tasakaalne kontsentratsioon vees [mg adsorbaati/l];

$q_e$  – grammil adsorbendil adsorbeerunud tasakaalne aine hulk [mg adsorbaati / g adsorbenti].

Valemi 6 abil leitakse  $q_e$  väärtused isotermide (joonis 4) määramiseks või asendatakse  $q_e$  isotermiga, et leida vee puhastamiseks vajaliku adsorbendi kogus. (McKay, 1996)

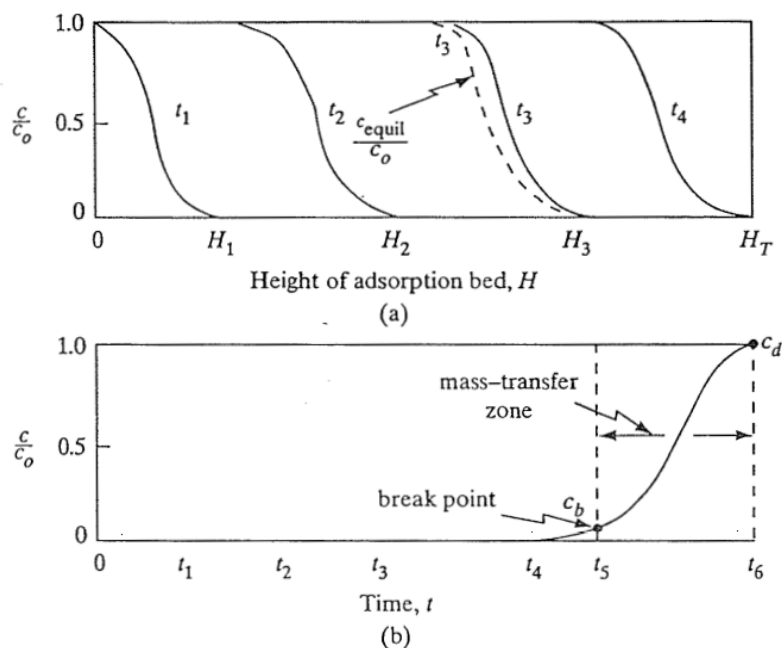
### 1.5.3 Adsorptsioon täidiskolonnis

Täidiskolonn on adsorbendiga täidetud kolonn, kus vesi liigub ühtlase kiirusega. See on dünaamiline süsteem, kus adsorbaadi kontsentratsioonid vedelas ja tahkes faasis muutuvad ajas ja asukohas kolonnis adsorptsiooni toimudes.

Eeldatakse, et adsorbent on enne adsorptsiooni puhas ehk seal pole adsorbaati. Kõigepealt puutub lahus adsorbendi pealmist kihti ning enamuse massiülekandest ja adsorptsioonist toimub sellel hetkel seal. Adsorbaadi kontsentratsioon lahuses langeb kiiresti, kui lahus läbib adsorbenti, ning läheneb nullile enne seda, kui lahus on jõudnud adsorptsioonikolonna lõpuni. Kui kolonnis oleva adsorbendi pealne kiht on ajahetkeks  $t_1$  küllastunud adsorbaadiga, siis kaugusel  $H_1$  on adsorbaadi kontsentratsioon veel nullilähedane ehk on tekkinud adsorptsiooni S-kujuline profiil (joonis 5, a). Järgmiseks ajahetkeks  $t_2$  on tekkinud kontsentratsiooni profiil ehk massiülekandestsoon liikunud kolonnis edasi ning nüüd toimub seal põhiline adsorptsioon. Nõnda liigub see massiülekandestsoon mööda kolonni ajas edasi. Ajahetkel  $t_3$ , kui juba pool kolonnis olevast adsorbendist on küllastunud, on kolonnist väljuvas vees kontsentratsioon ikka veel nullilähedane. Väljuvas vees püsib kontsentratsioon nullilähedasena kuni ajahetkeni  $t_4$ . Sellest hetkest hakkab väljuvas vees kontsentratsioon tõusma ning ajahetkeks  $t_5$  on see

tõusnud  $C_b$ -ni, mis on 1-5% algkontsentratsioonist  $C_0$  ja seda punkti nimetatakse läbilöögipunktiks (joonis 5, b).

Joonisel 5a on näidatud adsorbaadi suhtelise kontsentratsiooni ( $C/C_0$ ) muutused vees pikki kolonni erinevatel ajahetkedel. Ajahetke  $t_3$  juures asuv katkendlik joon näitab, kus asub kontsentratsioonide tasakaal tahke ja vedela faasi vahel. Kontsentratsioonide erinevus tahkes ja vedelas faasis on massiülekande liikuma panevaks jõuks. (Geankoplis, 2003)



**Joonis 5 Kontsentratsiooni profiilid täidiskolonnis adsorptsiooni protsessi puhul: (a) – kontsentratsiooni profiilid kolonnis erinevatel kõrgustel ja aegadel; (b) – läbilöögi kontsentratsiooni profiil vedelikus kolonni lõpus. (Geankoplis, 2003)**

Massiülekangetsooni laius ja kuju sõltuvad adsorptsiooni isothermist, voolukiirusest, massiülekandekiirusest vedelikust adsorberi osakestele ja difusioonist poorides. Kui massiülekandekiirus oleks lõpmatult suur ja puuduks aksiaalne dispersioon, siis massiülekangetsooni laius oleks null ning läbilöögikõver oleks vertikaalne joon. Kui süsteemile kehtiv isotherm on ülalpool lineaarset isothermi (näiteks Freundlich või Langmuir, joonis 4, lk 18), siis massiülekangetsoon on konstantse laiusega kogu filtri ulatuses. Kui see on aga all pool lineaarset isothermi (mis on ebasoovitav), siis massiülekande tsoon laieneb koos filtri kõrguse kasvamisega. Seda konstantset massiülekangetsooni laiust antud tingimustel saab kasutada filtri mõõtkavade muutmiseks.

Täidiskolonna kogu stöhhiomeetriline mahtuvus, kui kogu filtermaterjal on toitelahusega tasakaalu saavutanud, on proportsionaalne algusjoone ja läbilöögikõvera vahele jääva ala pindalaga (joonis 5, b):

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (7)$$

kus  $t_t$  – kogu stõhhiomeetrilise mahtuvuse aja ekvivalent.

Kasutatav kolonni mahtuvus kuni läbilõõgipunktini  $t_b$  (joonisel 5b,  $t_5$ ):

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (8)$$

kus  $t_u$  – kasutatava mahtuvuse aja ekvivalent;

$t_b$  – läbilõõgi aeg.

Tavaliselt on kasutatava mahtuvuse aja ekvivalent  $t_u$  väga lähedane läbilõõgi ajale  $t_b$ .

$t_u/t_t$  suhe on osa kolonnitäidise pikkusest, mis on kasutatud kuni läbilõõgipunktini:

$$H_B = \frac{t_u}{t_t} H_T \quad (9)$$

kus  $H_B$  – kasutatud kolonnitäidise pikkus;

$H_T$  – kogu kolonnitäidise pikkus.

Kasutamata kolonnitäidise pikkuse saame lahutades kogu pikkusest kasutatud pikkuse:

$$H_{UNB} = H_T - H_B \quad (10)$$

kus,  $H_{UNB}$  – kasutamata kolonnitäidise pikkus.

Kasutamata kolonnitäidise pikkus  $H_{UNB}$  kujutab endast massiülekanetsooni laiust. Kui massiülekanetsooni laius on leitud laboratoorsetes tingimustes, siis saab teha samades tingimustes (voolukiirus, adsorbaadi kontsentratsioon, temperatuur) arvutusi ka suuremate kolonnide kohta. (Geankoplis, 2003)

### 1.5.3.1 Thomase mudel

Selleks, et valemities 7 ja 8 vajalike pindalasid oleks lihtsam leida, kasutati Thomase mudelit, mis on üks lihtsamini kasutatavatest mudelitest.

Thomase mudel (valem 11) eeldab väljatõrjevoolu ja kasutab teist järku pööratava reaktsiooni kineetikat ning Langmuiri isotermit. See mudel võib anda esimest järku reaktsiooni kineetikat järgivatele adsorptsiooni süsteemidele mõningaid vigu. (Srivastava jt., 2008)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_T \cdot (q_0 \cdot m - C_0 \cdot V_{eff})}{Q}\right]} \quad (11)$$

kus  $k_T$  – Thomase kineetiline konstant [l/(min\*mg adsorbaati)];

$q_0$  – adsorbendi maksimaalne adsorptsioonimahtuvus [mg adsorbaati / g adsorbenti];

$m$  – kolonnis oleva adsorbendi mass [g adsorbenti];

$V_{\text{eff}}$  – kolonni läbinud lahuse maht [l];

$Q$  – lahuse mahtkulu [l/min].

Valemi 11 lineariseeritud kujust (valem 12) saab leida kineetilise konstandi  $k_T$  ja adsorbendi adsorptsioonimahtuvuse  $q_0$ . (Srivastava jt., 2008)

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_T \cdot q_0 \cdot m}{Q} - k_T \cdot C_0 \cdot t \quad (12)$$

kus  $V_{\text{eff}} / Q = t$  – aeg [min].

## 1.6 Kasutatud filtermaterjalid

Antud uurimustöös on kasutatud erinevaid filtermaterjale ja adsorbente – Birm'i, Greensandi, FMH-d, looduslikku tseoliiti ja aktiivsütt. Birm, Greensand ja FMH on  $\text{MnO}_2$  sisaldavad katalüütilised filtermaterjalid, mis on põhiliselt mõeldud raua ja mangaani eemaldamiseks veest (vt. lk 17). Neid materjale katsetati eesmärgiga kontrollida, kas nendes sisalduv  $\text{MnO}_2$  on samasuguse adsorptsioonivõimega baariumi (raadüümi) suhtes kui vees kohapeal tekitatud  $\text{MnO}_2$  HMO protsessis (vt. lk 17). Tseoliit ja aktiivsüsi on aga laialdaselt kasutatud adsorbendid. Lisas 2 on toodud nende materjalide andmelehed.

Kuna peamiselt sai katseid tehtud tseoliidiga, mis on kasutusel ka Viimsi veepuhastusjaamas, kust on pärit veeproovid, siis järgmisena on ära toodud ülevaade tseoliitidest.

### 1.6.1 Tseoliidid

Tseoliidid avastas 1755. a. Rootsi mineraloog Axel Fredrick Cronstedt (tuntud ka nikli avastajana). Mineraalide klassi nimetus tuleneb kreekakeelsetest sõnadest *zeō* (keema) ja *lithos* (kivi) ning viitab tseoliitide omadusele vabastada kuumutamise käigus kristallvett (“keev kivi”). (Bergman, 2004)

Tseoliidid on kristallilised mikropoorse struktuuriga vett sisaldavad alumosilikaadid. Tseoliidi struktuuris on kolm suhteliselt iseseisvat komponenti: alumosilikaatne võrestik, vahetatavad katioonid ja tseoliitne vesi. Tseoliitide üldine keemiline valem on  $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot p\text{H}_2\text{O}$ , kus  $M$  on (Na, K, Li) ja/või (Ca, Mg, Ba, Sr),  $n$  on katiooni laeng;  $y/x = 1-6$ ,  $p/x = 1-4$ . (Wanga ja Peng, 2010)

Tseoliidi peamiseks ehituskiviks on tetraeeder, mille tsentris asub räni või alumiiniumi aatom ning mille tippudes asuvad neli hapniku aatomit.  $\text{Si}^{4+}$  osaline asendumine  $\text{Al}^{3+}$ -ga annab võrestikule negatiivse laengu, mis on kompenseeritud võrestiku poorides asuvate ühe- ja kahevalentsete katioonidega. Vee molekulid võivad asuda struktuuri tühimikes ja seotult

võrestiku ionidega ning vahetatavate katioonidega, olles vesisildadeks. Vesi võib olla ka sillaks vahetatavate katioonide vahel. (Wanga ja Peng, 2010)

Tseoliitidel on mitmeid häid omadusi: nad on katioonvahetajad, adsorbendid, molekulaarsõelad ja katalüsaatorid (nafta krakkimisel). Lisaks suudavad nad kaotada ja adsorbeerida vett ilma, et nende kristallstruktuur muutuks. Tänu oma katioonvahetusvõimele kasutakse tseoliite, et puhastada vett ammoniumioonidest ja raskemetallidest. Neid võib leida ka pesupulbritest vee pehmedajajena. Looduslikke tseoliite kasutatakse ka ehitusmaterjalina, loomakasvatuses söödalisandina ning maaviljeluses põllupinnase parendamiseks. (Bergman, 2004; The Zeolite Group, 2014; Wanga ja Peng, 2010)

Looduslikud tseoliidid moodustavad enam kui 40 mineraali sisaldava mineraalide klassi. Kõige levinum looduslik tseoliit on klinoptiloliit (*clinoptilolite*). Tavalised on veel *mordenite*, *phillipsite*, *chabazite*, *stilbite*, *analcime* ja *laumontite*. Samas *offretite*, *paulingite*, *barrerite* ja *mazzite* on palju haruldasemad. Tabelis 4 on toodud osade looduslike tseoliitide keemilised valemid. (Bergman, 2004; Wanga ja Peng, 2010)

**Tabel 4 Osade looduslike tseoliitide keemilised valemid. (Wanga ja Peng, 2010)**

Tseoliit	Keemiline valem
<i>Clinoptilolite</i>	$(K_2, Na_2, Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 21H_2O$
<i>Mordenite</i>	$(Na_2, Ca)_4Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 28H_2O$
<i>Chabazite</i>	$(Ca, Na_2, K_2)_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 12H_2O$
<i>Phillipsite</i>	$K_2(Ca, Na_2)_2Al_8Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$
<i>Scolecite</i>	$Ca_4Al_8Si_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$
<i>Stilbite</i>	$Na_2Ca_4Al_{10}Si_{26}O_{72} \cdot 30H_2O$
<i>Analcime</i>	$Na_{16}Al_{16}Si_{32}O_{96} \cdot 16H_2O$
<i>Laumontite</i>	$Ca_4Al_8Si_{16}O_{48} \cdot 16H_2O$
<i>Erionite</i>	$(Na_2K_2MgCa_{1,5})_4Al_8Si_{28}O_{72} \cdot 28H_2O$
<i>Ferrierite</i>	$(Na_2, K_2, Ca, Mg)_3Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 20H_2O$

Tehistseoliite saadakse katioone sisaldavate alumosilikaatsete vesigeelide kristalliseerimisel. Erinevate orgaaniliste “šabloonkatioonide” kasutamisega on võimalik sünteesida erineva pooride suuruse ja struktuuriga tseoliite. (Bergman, 2004)

Tseoliitide ionvahetus- ja adsorptsioonivõime sõltub mitmest faktorist – tseoliidi struktuurist ja keemilisest koostisest, ionide suurusest ja kujust, anioonse võrgustiku tihedusest ehk Si/Al suhtest, ionide laengust ja välise elektrolüüdi kontsentratsioonist. Neid omadusi on võimalik

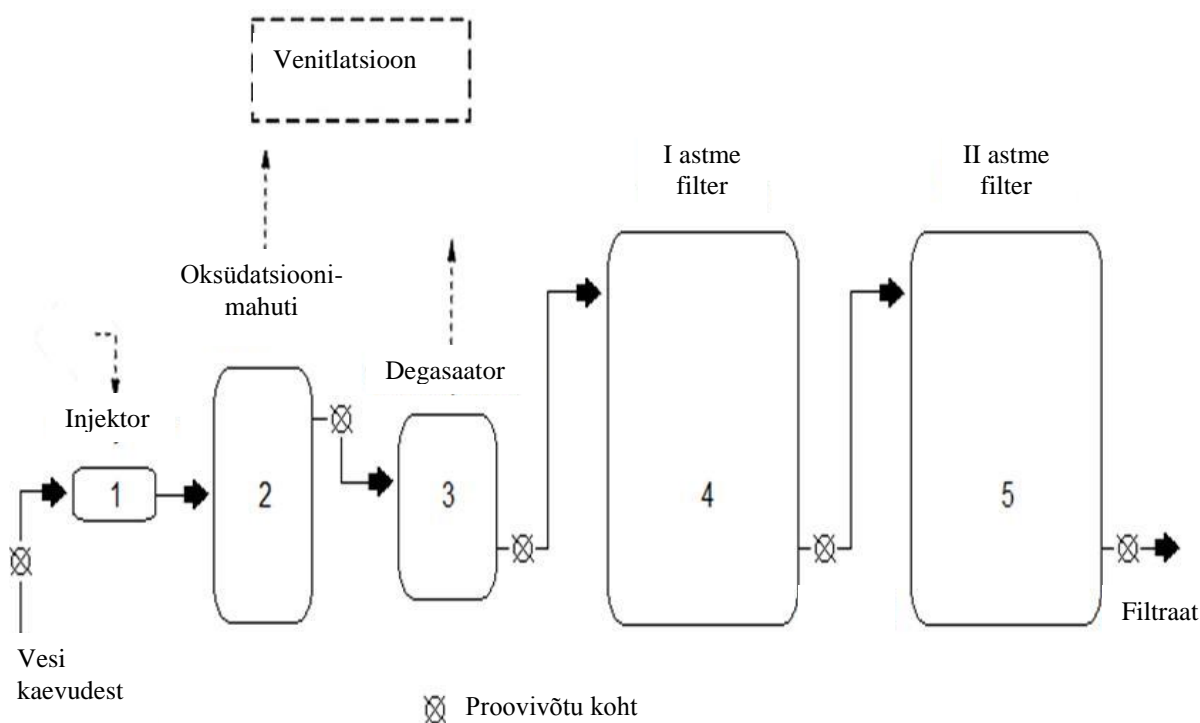


erinevate tööstlustega muuta (näiteks happe/alusega töötlemine või pindaktiivsete ainete katmine), et tõsta sorptsiooni efektiivsust ja selektiivsust. (Wanga ja Peng, 2010)

## 1.7 Viimse veepuhastusjaam

Viimse veepuhastusjaam valmis 2012 aasta veebruaris, eesmärgiga eemaldada põhjaveest rauda, mangaani, sulfiide, ammooniumi ja osad radionukliide ( $Rn^{222}$ ,  $Ra^{226}$  ja  $Ra^{228}$ ). Jaama tootlikkus on 3000 m<sup>3</sup>/päevas, maksimaalse tootlikkusega 6000 m<sup>3</sup>/päevas. (Jantsikene jt., 2014; Lumiste jt., 2012a; Lumiste jt., 2012b)

Jaamas on viis paralleelset veepuhastusliini, mis kõik töötavad sama skeemi järgi (joonis 6).



**Joonis 6 Viimse veepuhastusjaama tehnoloogiline skeem koos proovivõtu kohtadega: 1 – injektor, 2 – oksüdatsioonimahuti, 3 – degasaator, 4 – I astme filter, 5 – II astme filter. (Jantsikene jt., 2014)**

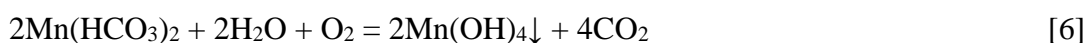
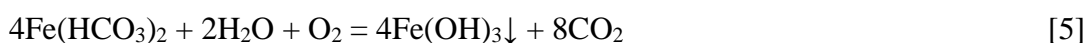
Liine võib vastavalt veenõudlusele sisse-välja lülitada. Põhjavesi pumbatakse puurkaevudest (9 Kambrium-Vendi puurkaevu) töötavatele liinidele. Liinil läbib vesi esiteks Venturi-tüüpi injektori (joonis 6, 1), kus toimub vee aereerimine õhuga. Edasi liigub vesi oksüdatsioonimahutisse (joonis 6, 2), et tagada piisav kontaktaeg (~5-7min) rauaeralduseks õhuhapnikuga. Kontaktmahutis toimub ka osaline gaaside eraldus. Põhiline gaasieraldus toimub aga degasaatoris (joonis 6, 3), kus eralduvad radoon ja teised lahustunud gaasid. Esimese astme filter (joonis 6, 4) on täidetud MnO<sub>2</sub> kattega katalüütilise filtermaterjaliga

FMH (Filtersorb FMH), et eraldada raud, mangaan ja ammoonium. Teise astme filter (joonis 6, 5) on täidetud loodusliku tseoliidiga (Zeolith N, vt. lisa 2), et eraldada raadium. Mõlema astme filtri põhjas on veel kruusa ja liiva kiht, et toetada vastavalt FMH ja tseoliidi kihti. Teise astme filtraat läheb veereservuaaridesse ja sealt edasi tarbijatele. Filtreid uhitakse tavaliselt töötundide alusel. Uhtumine toimub õhu ja veega ning uhtevesi juhitakse kanalisatsiooni. (Jantsikene jt., 2014; Lumiste jt., 2012a; Lumiste jt., 2012b)

### 1.7.1 Radionukliidide eraldumise keemilised alused

Kuna uraanisisaldus antud vees on marginaalne ja radoon eraldub peaaegu täielikult (~99%) degasaatoris, siis efektiivdoos määratakse seal  $Ra^{226}$  ja  $Ra^{228}$  põhjal. Hiljem võib filtritesse kogunenud raadiumist radooni juurde tekkida, aga kuna filtrid on avatud, siis eraldub see gaas loomulikult teel.

Esimese astme filtris toimub raua (võrrand 5) ja mangaani (võrrand 6) väljasadenemine:



Kusjuures filtermaterjal FMH pinnal olev  $\text{MnO}_2$  soodustab antud protsessi (vt. võrrand 3, lk 17).

Raua ja mangaani koossadenemisel tekkivad flokid haaravad kaasa raadiumi katioone. Selle raua, mangaani ja raadiumi kaassadenemisel eraldub umbes 25% algvees olnud raadiumist. Tekkiv sade uhitakse uhtmisel kanalisatsiooni. (Lumiste jt., 2012a; Lumiste jt., 2012b; Munter, 2013; Suursoo jt., 2014)

Teise astme filtris asub looduslik tseoliit, mis toimib raadiumi katioonide adsorbendina (Lumiste jt., 2012a). Kuna terve liini raadiumi eemaldamise efektiivsus pole jaama esimese 14 kuu jooksul langenud alla 90%, siis tseoliitfilter peab kinni enamuse raadiumist (Suursoo jt., 2014).

Antud magistritöös on uuritud Viimsi veepuhastusjaama tseoliitfiltri adsorptsioonivõimet baariumi kui raadiumi esindaja suhtes laboratoorses täidiskolonnis ja nende tulemuste põhjal arvutati Viimsi veepuhastusjaama tseoliitfiltris raadiumi ligikaudne läbilöögiaeg. Tseoliidi adsorptsioonivõimet hinnati Freundlichi ja Langmuiri isotermide konstantide määramise kaudu ning võrreldi teiste (Birm, aktiivsüsi, Greensand ja FMH) materjalide adsorptsiooni võimega. Tehti ka kontrollkatse baariumi ja raadiumi adsorptsiooni võrdlemiseks. Lisaks katsetati Viimsi veepuhastusjaama I astme filtermaterjali – FMH ja II astme filtermaterjali – tseoliidi regenereerimist raadiumi suhtes.

## 2 Eksperimentaalne osa

Katsete eesmärk oli uurida tseoliidi raadiumi adsorptsioonivõimet. Raadiumi radioaktiivsuse tõttu kasutati raadiumi asendajana baariumi, mis käitub väga sarnaselt raadiumiga ja seetõttu kasutatakse tihti asendajana uurimistöodes (vt. 1.3.5).

Kõik katsed said läbi viidud toatemperatuuril (~20 °C).

### 2.1 Veeproovide karakteriseerimine

Veeproovides olid määratud pH, elektrijuhtivus, permanganaatne hapnikutarve (PHT), üldkaredus, üldleelisus, üldraud, raud (II) ja mangaan.

Vee pH määrati pH-meetriga Mettler Toledo Seven Compact.

Vee elektrijuhtivus ehk konduktiivsus määrati konduktomeetriga Hach HQ430d flexi.

Vee permanganaatse hapnikutarbe (PHT) määramiseks pipeteeriti koonilisse kolbi 100 ml uuritavat vett. Sinna lisati 5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4n lahust ja 20 ml KMnO<sub>4</sub> 0,01n lahust. Kolb kaeti lehtriiga ja keedeti 10 min keema hakkamise momendist. Kuumale lahusele lisati 20 ml 0,01n oblikhapet (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ning tiitriti permanganaadi lahusega kuni püsiva roosa värvuse tekkimiseni. Permanganaatne hapniku tarve arvutati valemi 13 alusel (ISO 8467, 1993):

$$PHT = \frac{V_1 \cdot n \cdot 1000 \cdot 8}{V_2}, [\text{mgO/l}] \quad (13)$$

kus  $V_1$  – titrandi maht [ml];

$V_2$  – proovi maht [ml];

$n$  – KMnO<sub>4</sub> normaalsus [mg-ekv/l];

8 – hapniku ekvivalent [mg/mg-ekv].

Üldkaredus määrati kompleksonomeetrilise meetodiga, mis põhineb Ca<sup>2+</sup> ja Mg<sup>2+</sup> ionide omadusel tekitada triloon B-ga kompleksühendeid erikroommustaga (ET-00). Leeliselises keskkonnas moodustunud Ca ja Mg kompleksühendid annavad ET-00-ga punakas-lilla värvuse. Need kompleksid on ebapüsivad võrreldes Ca ja Mg ning triloon B kompleksidega. Ekvivalentpunktis muutub esialgne punakas-lilla värvus sinakaks.

Üldkareduse määramiseks pipeteeriti koonilisse kolbi 100 ml uuritavat vett. Sinna lisati 5 ml NH<sub>4</sub><sup>+</sup> puhverlahust (26,8 g NH<sub>4</sub>Cl + 300 ml NH<sub>4</sub>OH<sub>(konts)</sub> + 200 ml H<sub>2</sub>O) ja mõni tera ET-00.

Proov tiitriti triloon B lahusega kirsipunasest siniseks. Üldkaredus arvutati valemi 14 abil (ISO 6059, 1984):

$$K_{\text{üld}} = \frac{V_1 \cdot n \cdot 1000}{V_2}, [\text{mg-ekv/l}] \quad (14)$$

kus  $V_1$  – titrandi maht [ml];

$V_2$  – proovi maht [ml];

$n$  – titrandi kontsentratsioon [mg-ekv/l].

Üldleelisuse määramiseks pipeteeriti koonilisse kolbi 100 ml uuritavat vett ja tiitriti metüül-oranži (0,1%) juuresolekul 0,1n soolhappega (HCl) kollasest oranžiks. Üldleelisus arvutati valemi 15 abil (ISO 9963-1, 1994):

$$K_{\text{üld}} = \frac{V_1 \cdot n \cdot 1000}{V_2}, [\text{mg-ekv/l}] \quad (15)$$

kus  $V_1$  – titrandi maht [ml];

$V_2$  – proovi maht [ml];

$n$  – titrandi kontsentratsioon [mg-ekv/l].

Üldraua ja raud (II) määramiseks segati 9 ml uuritavat vett 1 ml komplekslahusega (üldraua puhul 0,28% o-fenantroliini lahus, 10% hüdroksüülamiinkloriidi lahus, 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahus ja ammooniumatsetaadi puhverlahus ning raud (II) korral sama, ainult et ilma hüdroksüülamiinkloriidi lahusega). Seejärel jäeti proovid seisma kaheks tunniks ja määrati raua kontsentratsioon kolorimeetriselt spektrofotomeetril (Genesys 10S UV-Vis Spectrophotometer) lainepikkusel 492 nm. (ISO 6332, 1988)

Mangaan määrati Hach'i meetodil (Manganese, 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol PAN Method 8149, Powder Pillows), kasutades spektrofotomeetrit (Hach Lange DR 2800 eco VIS Spectrophotometer).

## 2.2 Tseoliidi karakteriseerimine: sõelanalüüs

Tehnilistel kaaludel (BJI Э134) kaaluti kuiva tseoliidi koguse, sõelte (2,5, 2, 1,6, 1,25, 1, 0,8 ja 0,5 mm) ning sõelte põhja massid. Sõelte põhi ja sõelad asetati kindlas järjekorras raputus seadmele (Retsch AS 200 digit) ning ülemise (2,5 mm) sõela peale pandi kaalutud tseoliidi kogus. Sõelad kinnitati kaanega raputus seadmele ja pandi 10 minutiks rappuma. Seejärel kaaluti kõik sõelad koos tseoliidiga uuesti ja arvutati igale sõelale jäänud fraktsiooni kaal.

### 2.3 Veeproovide ettevalmistamine

Veeproove rikastati baariumiga. Selleks lisati uuritavale veele analüütilistel kaaludel (Ohaus Discovery) kaalutud kindel kogus  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  soola.

Kuna baariumi kontsentratsiooni mõõdeti  $\text{Ba}^{2+}$  iooni järgi (mg Ba/l), siis leiti vajalik  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  soola kogus valemi 16 abil:

$$m_{\text{sool}} = \frac{C_{\text{Ba}} \cdot V \cdot M_{\text{Ba}}}{M_{\text{sool}}} \quad (16)$$

kus  $m_{\text{sool}}$  –  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mass [mg];

$C_{\text{Ba}}$  – lahuse kontsentratsioon [mg Ba/l];

$V$  – lahuse maht [l];

$M_{\text{Ba}}$  – baariumi molaarmass = 137 g/mol;

$M_{\text{sool}}$  –  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  molaarmass = 244 g/mol.

### 2.4 Baariumi määramine

Baariumi kontsentratsioone määrati kahel erineval viisil – kohapeal baarium-ionselektiivse elektroodiga (Barium Ion Selective Electrode Type 25-56+) ja Tallinna Tehnikaülikooli keemiainstituudis aatomabsorptsioonspektromeetriaga (AAS). Enamus mõõtmisi oli tehtud ioonselektiivse elektroodiga, mis on lihtsam ja odavam kui AAS. AAS-i oli kasutatud võrdluseks, et kontrollida elektroodiga saadud tulemusi.

### 2.5 Tasakaalu katsed

Adsorptsiooni tasakaalu katsed mitme erineva adsorbendiga (tseoliit, FMH, Greensand, Birm ja aktiivsüsi) viidi kõigepealt läbi destilleeritud vees, kuhu oli lisatud Ba-soola. Selleks tehti kindla kontsentratsiooniga  $\text{Ba}^{2+}$  lahus. Sellest lahusest pipeteeriti 100 ml seitsmesse korgiga plastpudelisse. Kuude plastpudelisse kaaluti analüütilistel kaaludel (Ohaus Discovery) 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 ja 0,0625 g adsorbenti ning seitsmes pudel jäi kontrolliks. Kõik pudelid (korgid peal) jäeti 24 tunniks 150 rpm juures loksutile (Orbital Genie). 24 h möödumisel mõõdeti Ba-ionselektiivse elektroodiga (Barium Combined Ion Selective Electrode Type 25-56+) baariumi kontsentratsioon lahuses.

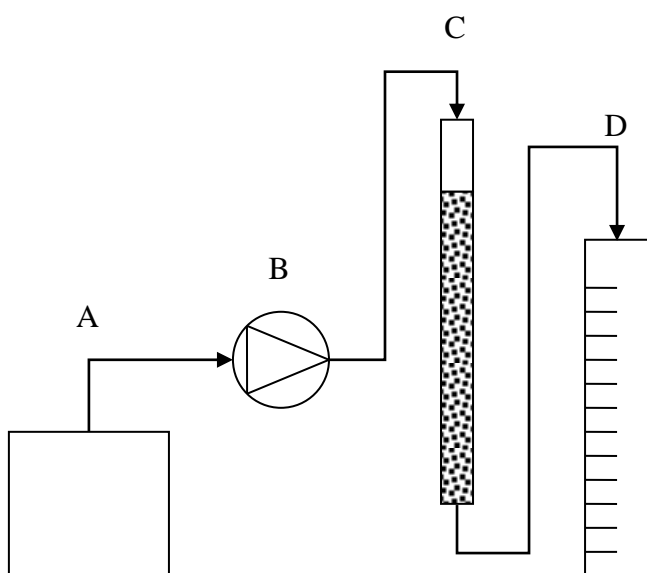
Kahe paremaid tulemusi andnud adsorbendiga (tseoliit ja Birm) said tehtud tasakaalu katsed ka baariumiga rikastatud Viimsi veepuhustusjaama I astme filtraadis. Selleks täideti 1 l mõõtkolb I astme filtraadi veega, lisati 50 mg Ba/l jagu Ba-soola ning loksutati tugevalt. Saadud lahusest pipeteeriti 100 ml seitsmesse korgiga plastpudelisse. Kuude plastpudelisse kaaluti analüütilistel kaaludel (Ohaus Discovery) 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 ja 0,0625 g adsorbenti

ning seitsmes pudel jäi kontrolliks. Kõik pudelid (korgid peal) jäeti 24 tunniks 150 rpm juures loksutile (Orbital Genie). 24 h möödumisel mõõdeti Ba-ioonselektiivse elektroodiga (Barium Combined Ion Selective Electrode Type 25-56+) baariumi kontsentratsioon lahuses.

Tseoliidiga sai tehtud ka võrdluskatse, kus Tartust (Tartu Ülikooli Füüsika instituut) saadeti  $Ra^{226}$  standardlahusega rikastatud I astme filtraat, mis sai omakorda rikastatud baariumiga. Selleks täideti 1 l mõõtkolb Ra-rikastatud veega, lisati 25 mg Ba/l jagu Ba-soola ning loksutati tugevalt. Saadud lahusest pipeteeriti 200 ml ( $2 \cdot 100$  ml) nelja plastpudelis. Järele jäänud alglahusest sai võetud esimene proov millest 10 ml läks AASi (aatomabsorptsioonspektromeetria) Ba määramiseks ja 10 ml Tartusse Ra määramiseks. Plastpudelitesse sai kaalutud analüütilistel kaaludel (Ohaus Discovery) 1, 0,5, 0,25 ja 0,125 g tseoliiti ning pudelid pandi (korgid peal) loksutile (Orbital Genie) 200 rpm juures. Igast pudelist võeti 8 ja 24 tunni järel kaks 10 ml proovi, millest üks läks AASi baariumi määramiseks ning teine Tartusse raadiumi määramiseks.

## 2.6 Dünaamika katsed: läbilöögi kõverad

Koloni (läbimõõt 1,51 cm) kaaluti tehnilistel kaaludel (BJI Э134) kindel kogus puhast ja kuiva tseoliiti. Joonisel 7 on toodud katseseadme skeem.



**Joonis 7 Katseseadme skeem: A – toitenõu/kanister, B – peristaltiline pump, C – adsorptsiooni kolonn koos tseoliidiga, D – mõõtesilinder.**

Kolonn koos tseoliidiga pesti läbi ühe liitri destilleeritud veega päev enne katset.

Toiteks oli Ba-soolaga rikastatud lahus. Peristaltiline pump (Zalimp peristaltic miniflow pump type 304) pumpas toitelahust adsorptsiooni kolonni kiirusega ~20ml/min. Katse algul

lasti kolonnil veega täituda kuni vee tase ületas tseoliidi taseme. Seejärel suleti kolonn tipust õhutihedalt, et vältida kolonni gravitatsioonilist tühjenemist, kui vesi mõõtsilindrini jõuab. Stopper pandi käima hetkel, millal vesi mõõtsilindrisse jõudma hakkas.

Esimese niinimetatud „null-hetke” proovi võtmist alustati alati 1 minut peale stopperi käima panemist. Katse algul võeti proove tihedamini, hiljem aga iga paari liitri tagant. Kõik proovid (välja arvatud toitelahuse oma) võeti mõõtesilindrisse minevast voolikust.

Kui proovi mõõdeti Ba-selektiivse elektroodiga, siis lasti koonilisse kolbi 2 min mõõtesilindrisse minevast voolikust vett voolata ja määrati seal baariumi kontsentratsioon ning vajadusel pipeteeriti sealt kolvist ka 10 ml korgiga plastkatseklaasi AASi jaoks. Sellisel juhul läks proovi võtmisel kirja keskmine aeg. Kui aga võeti vaid AASi minev 10 ml proov, siis läks kirja proovi võtmise alustamisaeg.

## **2.7 Adsorbentide regenererimine**

Tehti katse, et proovida regenererida Viimsi veepuhastusjaamas kasutuselolevaid filtermaterjale raadiumi suhtes. Selleks võeti töötavalt liinilt esimese astme filtrist FMH-d ja teise astme filtrist tseoliiti. Proovid olid võetud enne uhtumist filtri pinnakihist, et need oleksid raadiumist võimalikult saastunud.

Tseoliidi regenererimiskatseks tehti kraanivette 10 ja 20 %-ne kaaliumkloriidi (KCl) lahus. Lahused said tehtud kraanivette sellepärast, et Viimsi veepuhastusjaamas kasutatakse uhtumiseks juba puhastatud vett veereservuaarist, kust tuleb ka Viimsi kraanivesi. Plastpudelitesse kaaluti 20 g märga tseoliiti ja lisati 200 ml (2 \* 100 ml) regenererimislahust. Võrdluseks oli puhas kraanivesi. Iga lahust oli 2 pudelit, millest üks oli loksutil (Orbital Genie) 200 rpm juures 1 tund ja teine 24 tundi. Peale loksutamist kallati lahused ära ja tseoliidi proovid koos algse musta materjaliga saadeti Tartu Ülikooli Füüsika instituuti raadiumi määramiseks.

FMH regenererimiseks tehti kraanivette 10 %-ne KCl lahus ja 0,8 g/l kaaliumpermanganaadi (KMnO<sub>4</sub>) lahus. Plastpudelitesse kaaluti 40 g märga FMH-d ja lisati 200 ml (2 \* 100 ml) regenererimislahust. Võrdluseks oli puhas kraanivesi. Iga lahust oli 2 pudelit, millest üks oli loksutil (Orbital Genie) 200 rpm juures 1 tund ja teine 24 tundi. Peale loksutamist kallati lahused ära ja FMH proovid koos algse musta materjaliga saadeti Tartu Ülikooli Füüsika instituuti raadiumi määramiseks.

### 3 Tulemused

#### 3.1 Viimsi veepuhastusjaama vee karakteriseerimine

Veeproovid võeti Viimsi veepuhastusjaamast. Viimsi veepuhastusjaama vee mõned omadused on toodud tabelis 5.

**Tabel 5 Viimsi veepuhastusjaama vee omadused.**

Parameeter	Tulemus		Ühik
	Toorvesi	I astme filtraat	
pH	7,93	7,86	-
Konduktiivsus	2130	1208	µS/cm
PHT	2,72±0,09	0,65±0,02	mgO/l
Üldkaredus	7,00±0,09	6,89±0,03	mg-ekv/l
Üldleelisus	2,58±0,03	2,24±0,05	mg-ekv/l
Fe <sub>üld</sub>	0,31±0,01	alla 0,06	mg/l
Fe <sup>2+</sup>	0,09±0,004	alla 0,06	mg/l
Mn	0,18±0,004	0,014±0,002	mg/l
Ra <sup>226</sup> *	467±26	302±22	mBq/l
Ra <sup>228</sup> *	619±50	418±40	mBq/l

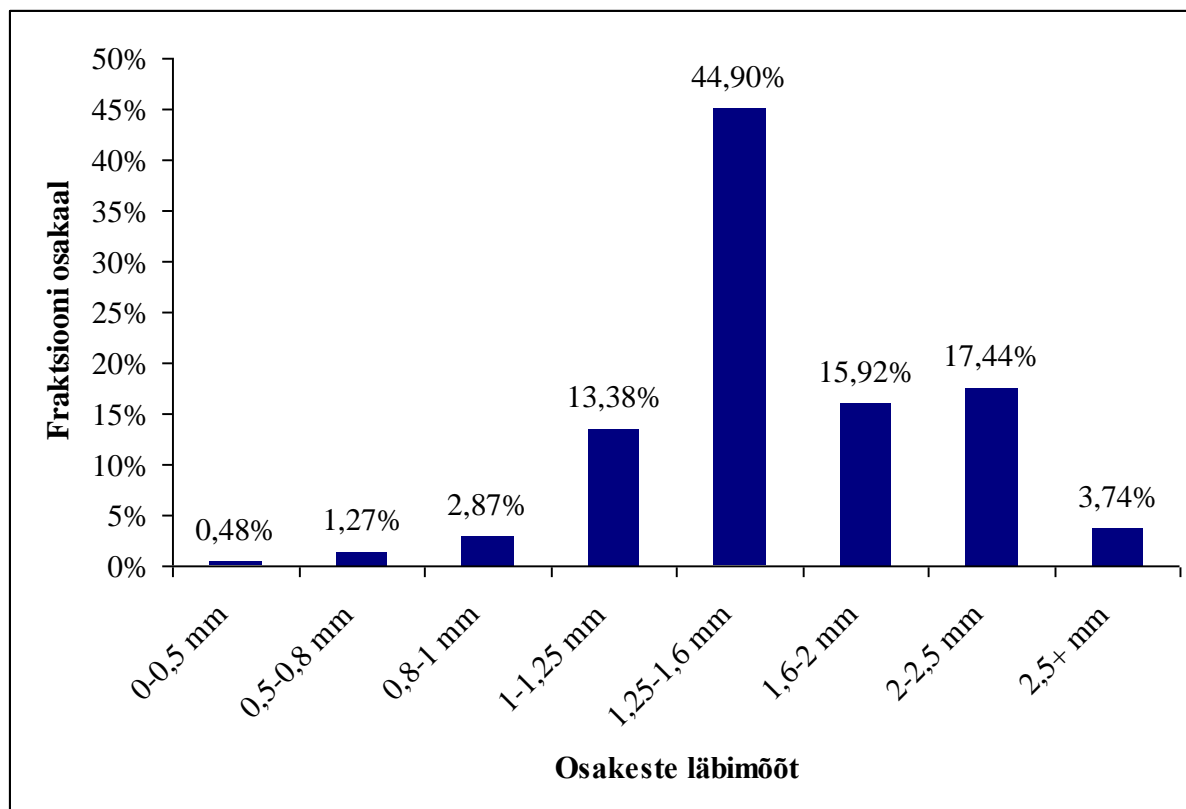
\* Suursoo jt., 2014 – mõõdetud 2.11.2012

Tabelist 5 on näha, et Viimsi veepuhastusjaama I astme FMH täidisega filter eemaldab efektiivselt raua- ja mangaaniühendeid. I astme filtri eesmärgiks ongi raua, mangaani ja ammooniumi eraldamine.



### 3.2 Tseoliidi karakteriseerimine: sõelanalüüs

Tseoliidi sõelanalüüsi tulemused on toodud joonisel 8. Jooniselt 8 on näha, et suurim tseoliidi fraktsioon (44,9 %) jäi 1,25 mm sõelale. Veel on näha, et 91,64 % materjalist jäi vahemikku 1 – 2,5 mm, mis vastab lisas 2 toodud tseoliidi (Zeolith N) tootelehel ühele võimalikule fraktsioonile. Tseoliidi osakeste arvutuslik keskmine läbimõõt oli 1,59 mm.

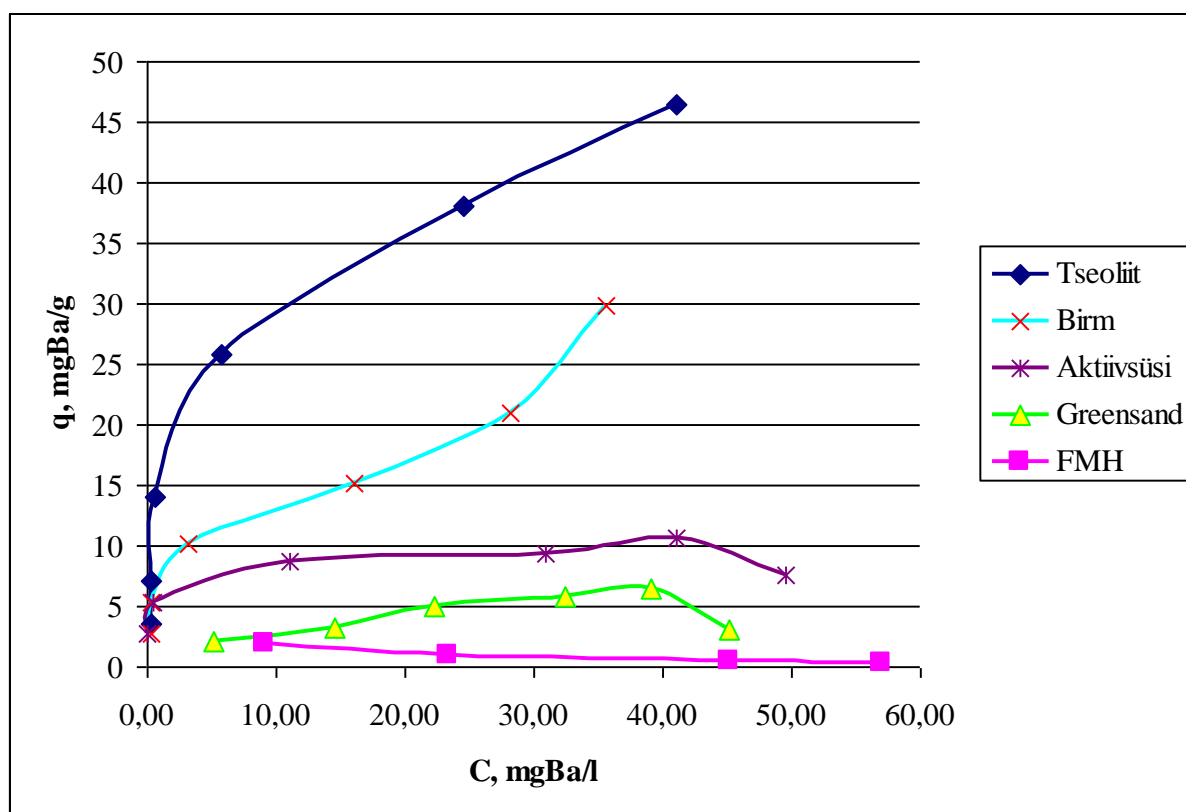


Joonis 8 Tseoliidi sõelanalüüsi fraktsioonid.

### 3.3 Tasakaalu katsed

#### 3.3.1 Erinevate filtermaterjalide Ba adsorptsioon puhtas Ba-soola lahuses

Et saada ülevaadet erinevate filtermaterjalide baariumi adsorptsiooni võimest, tehti tseoliidi, Birm'i, aktiivsöe, Greensand'i ja FMH-ga adsorptsioonikatsed puhtas Ba-soola ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) lahuses (valmistatud destilleeritud veega). Adsorbentide kogused olid 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 ja 0,0625 g. Joonisel 9 on toodud välja adsorptsioonikatsete tulemused.



**Joonis 9** Tseoliidi, Birm'i, aktiivsöe, Greensand'i ja FMH baariumi adsorptsioonivõimete võrdlus puhtas Ba-soola lahuses. (Ba kontsentratsioonid lahuses määrati Ba-elektroodiga.)

Jooniselt 9 on näha, et kõige paremini adsorbeerib baariumi tseoliit. Birm'il on samuti hea baariumi adsorptsioonivõime. Aktiivsöe puhul on tekkinud platoo 10 mgBa/(g aktiivsütt) juures, mis näitab aktiivsöe maksimaalset adsorptsioonivõimet antud tingimustel. Greensand on juba kehv baariumi adsorbent ja FMH adsorptsioonivõime baariumi suhtes on pea olematu. Greensandi ja FMH kehvade adsorptsiooni tulemuste põhjal võib väita, et filtermaterjalisis olev  $MnO_2$  ei oma baariumi adsorptsioonivõimet.

Kahel parimal baariumi adsorbendil, tseoliidil ja Birm'il, said määratud ka Freundliche ja Langmuiri isotermid. Samuti tehti nende kahega tasakaalukatsed baariumiga rikastatud Viimsi veepuhastusjaama I astme filtraadis.

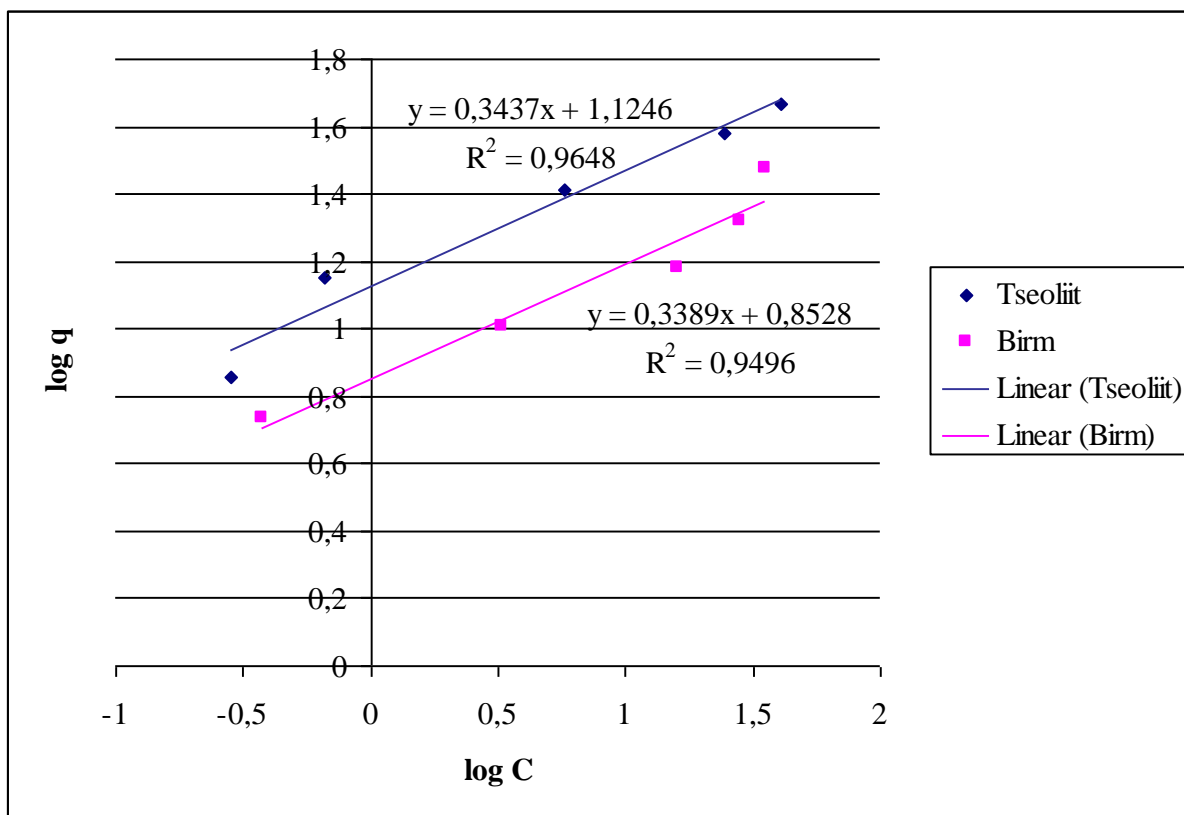
### 3.3.2 Adsorptsiooni isotermide konstantide määramine

Isotermide konstantide määramiseks tuleb Freundliche (valem 2, lk 19) ja Langmuiri (valem 3, lk 19) isotermid viia lineariseeritud kujule.

Freundliche isotermi lineariseerimiseks tuleb valem 2 logaritmid (McKay 1996):

$$\log q = \log K + n \cdot \log C \quad (17)$$

Vastavalt valemile 17 tehti log q – log C graafik. Joonisel 10 on tehtud tseoliidi ja Birm'i Freundlichi isotermi konstantide määramiseks puhtas Ba-soola lahuses log q – log C graafik.



**Joonis 10** Tseoliidi ja Birm'i Freundlichi isotermi konstantide määramine puhtas Ba-soola lahuses.

Tabelis 6 on toodud jooniselt 10 saadud tseoliidi ja Birm'i Freundlichi isotermi konstandid puhtas Ba-soola lahuses.

**Tabel 6** Tseoliidi ja Birm'i Freundlichi isotermi konstandid puhtas Ba-soola lahuses.

	Tseoliit	Birm	Ühik
log K	1,1246	0,8528	-
<b>K</b>	<b>13,3</b>	<b>7,13</b>	l/g
<b>n</b>	<b>0,34</b>	<b>0,34</b>	-

Langmuiri isotermi (valem 3, lk 19) aga kasutame kujul valem 18 (Lott 2010):

$$q = \frac{q_{\max} \cdot a \cdot C}{1 + a \cdot C} \quad (18)$$

kus  $q_{\max}$  – ühe kihi maksimaalne adsorptsioonimahtuvus [mg adsorbaati / g adsorbenti].

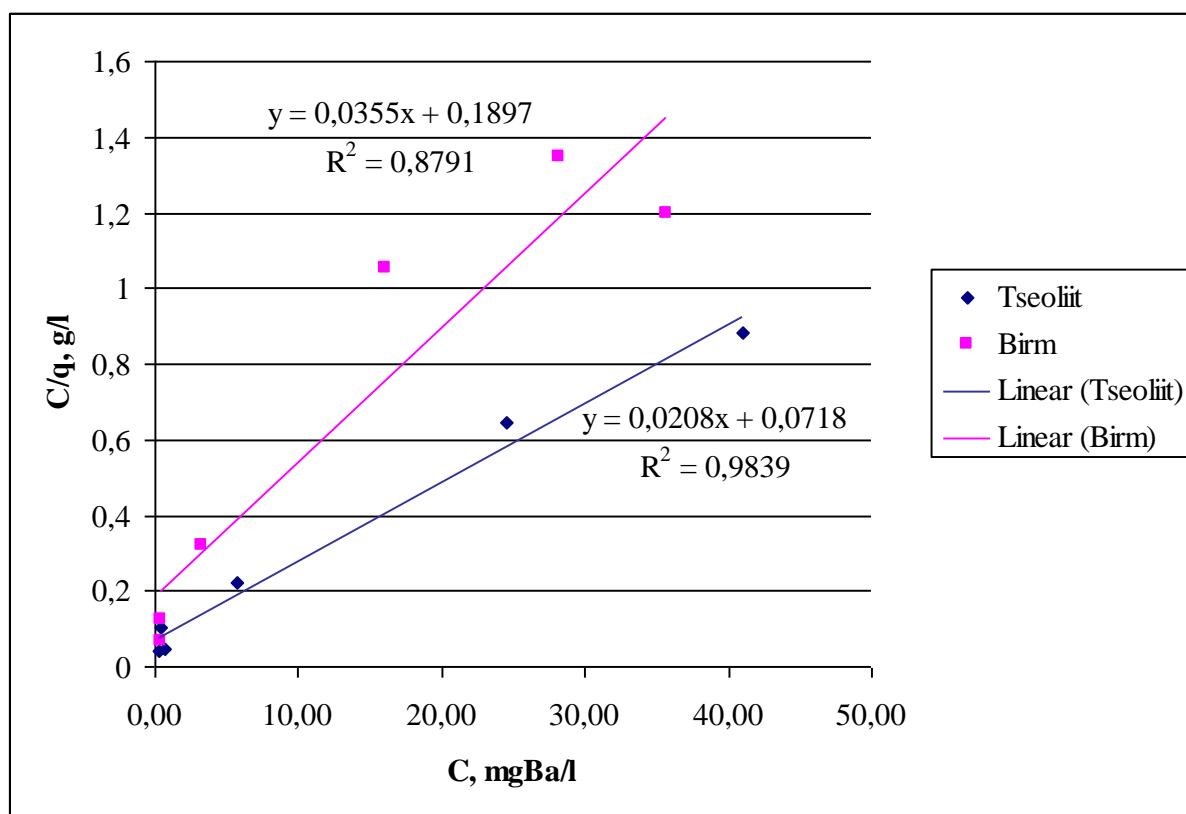
Valemi 18 lineariseeritud kuju on järgmine (Lott 2010):

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot a \cdot C} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (19)$$

Valemi 19 järgi tuleks teha  $1/q$  ja  $1/C$  telgedega graafik, kuid väga väikeste kontsentratsioonide juures, kus  $C$  mõõtmine pole enam täpne, paisutab  $1/C$  väikesed vead väga suureks. Sellepärast, et vältida  $1/C$  kasutamist, korrutame valemi 19 läbi  $C$ -ga ning saame uue valemi 18 lineariseeritud kuju (valem 20):

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot a} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (20)$$

Joonisel 11 on vastavalt valemile 20 tehtud  $C/q - C$  graafik, et määrata tseoliidi ja Birm'i Langmuiri isotermi konstandid puhtas Ba-soola lahuses.



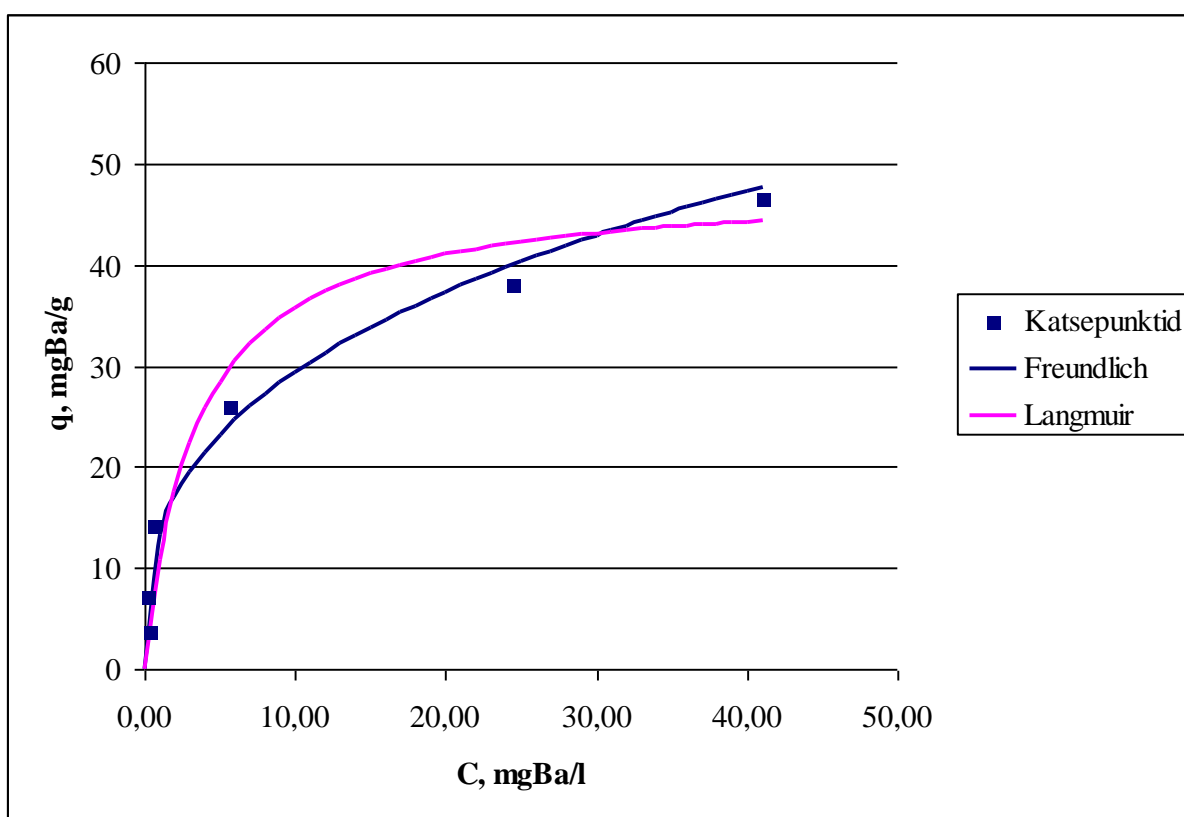
**Joonis 11 Tseoliidi ja Birm'i Langmuiri isotermi konstantide määramine puhtas Ba-soola lahuses.**

Tabelis 7 on toodud jooniselt 11 saadud tseoliidi ja Birm'i Langmuiri isotermi konstandid puhtas Ba-soola lahuses.

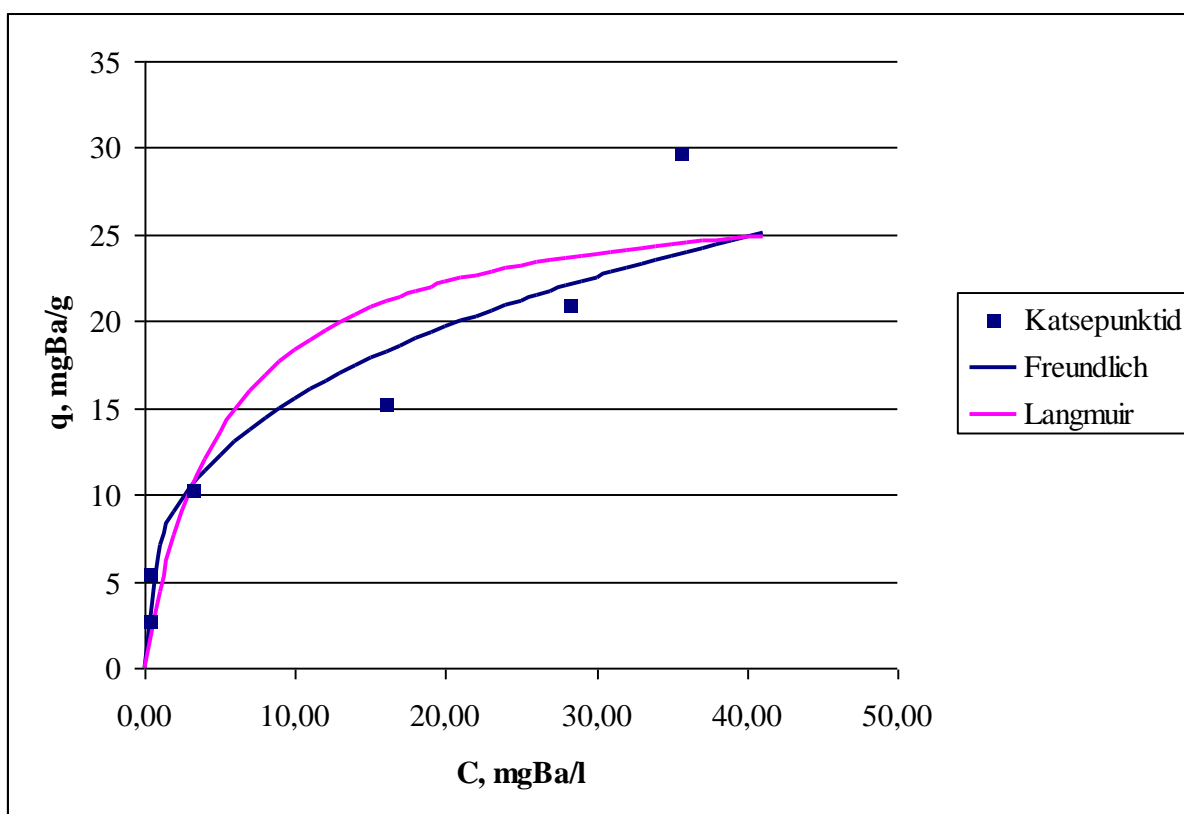
**Tabel 7 Tseoliidi ja Birm'i Langmuiri isothermi konstandid puhtas Ba-soola lahuses.**

	Tseoliit	Birm	Ühik
$1/q_{\max}$	0,0208	0,0355	g/mg
$q_{\max}$	<b>48,1</b>	<b>28,2</b>	mg/g
$1/(q_{\max} \cdot a)$	0,0718	0,1897	g/l
<b>a</b>	<b>0,29</b>	<b>0,19</b>	l/mg

Joonistel 12 ja 13 on toodud tabelite 6 ja 7 põhjal koostatud tseoliidi ja Birm'i Freundlichi ja Langmuiri isothermid.



**Joonis 12 Tseoliidi Freundlichi ja Langmuiri isothermid puhtas Ba-soola lahuses.**

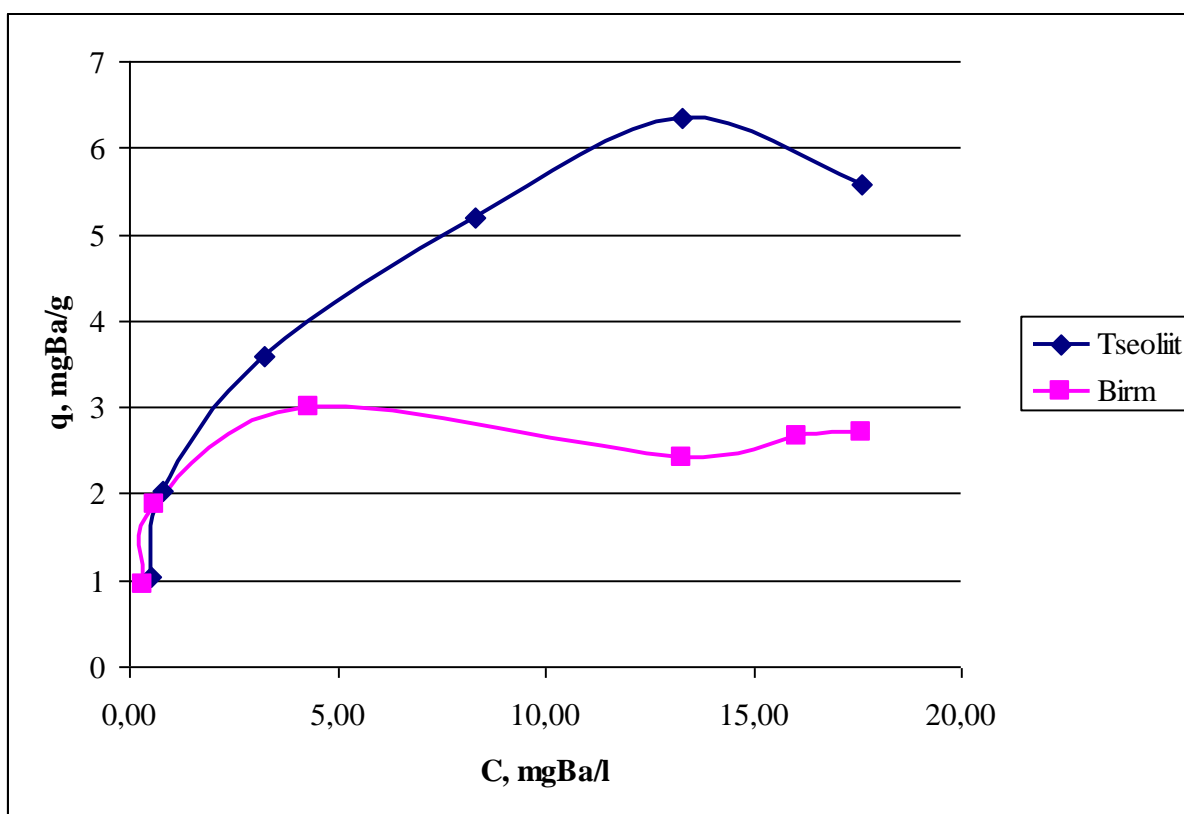


**Joonis 13 Birm'i Freundlichi ja Langmuiri isothermid puhtas Ba-soola lahuses.**

Jooniste 12 ja 13 põhjal võib väita, et Freundlichi isotherm kirjeldab tseoliidi ja Birm'i käitumist antud olukorras paremini.

### **3.3.3 Tseoliidi ja Birm'i isothermid Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadis**

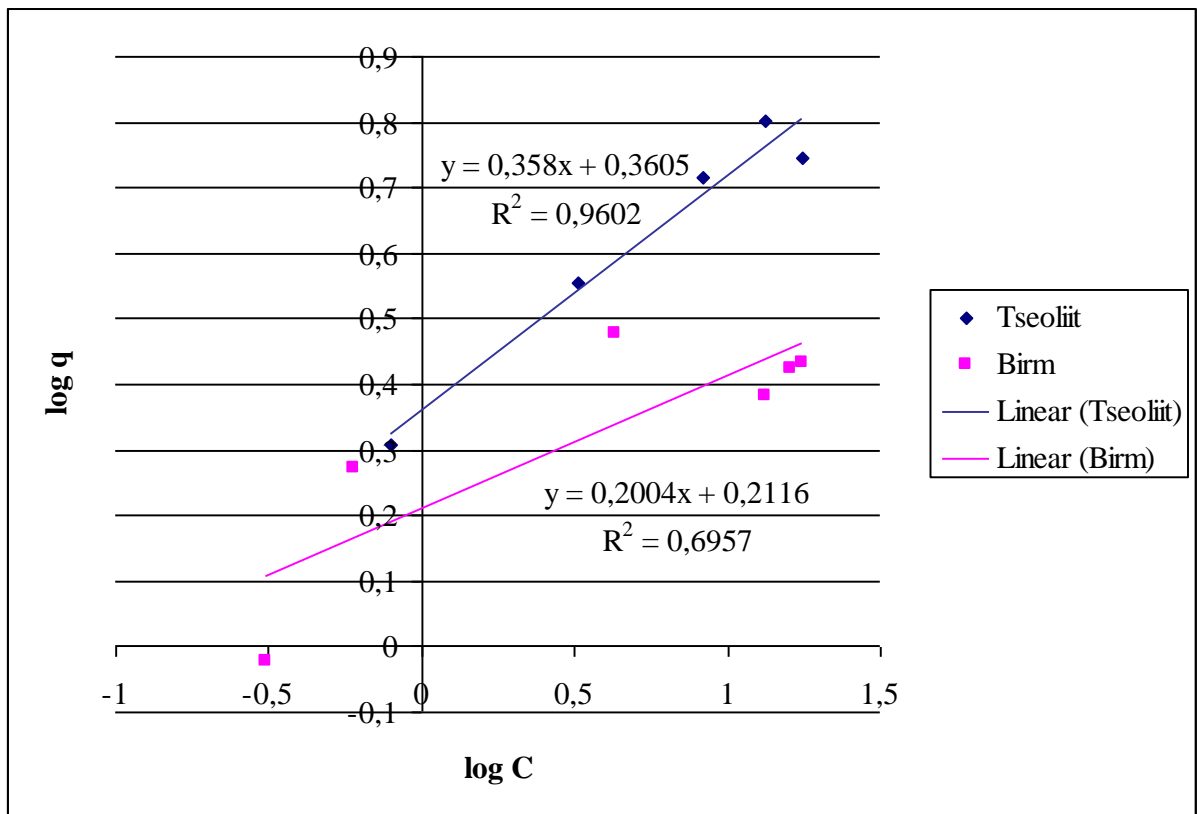
Tseoliidi ja Birm'ga tehti tasakaalukatsed ka Viimsi veepuhastusjaama I astme filtraadiga, millesse oli lisatud 50 mgBa/l jagu Ba-soola. Adsorbentide kogused olid 2, 1, 0,5, 0,25, 0,125 ja 0,0625 g. Joonisel 14 on toodud katsete tulemused.



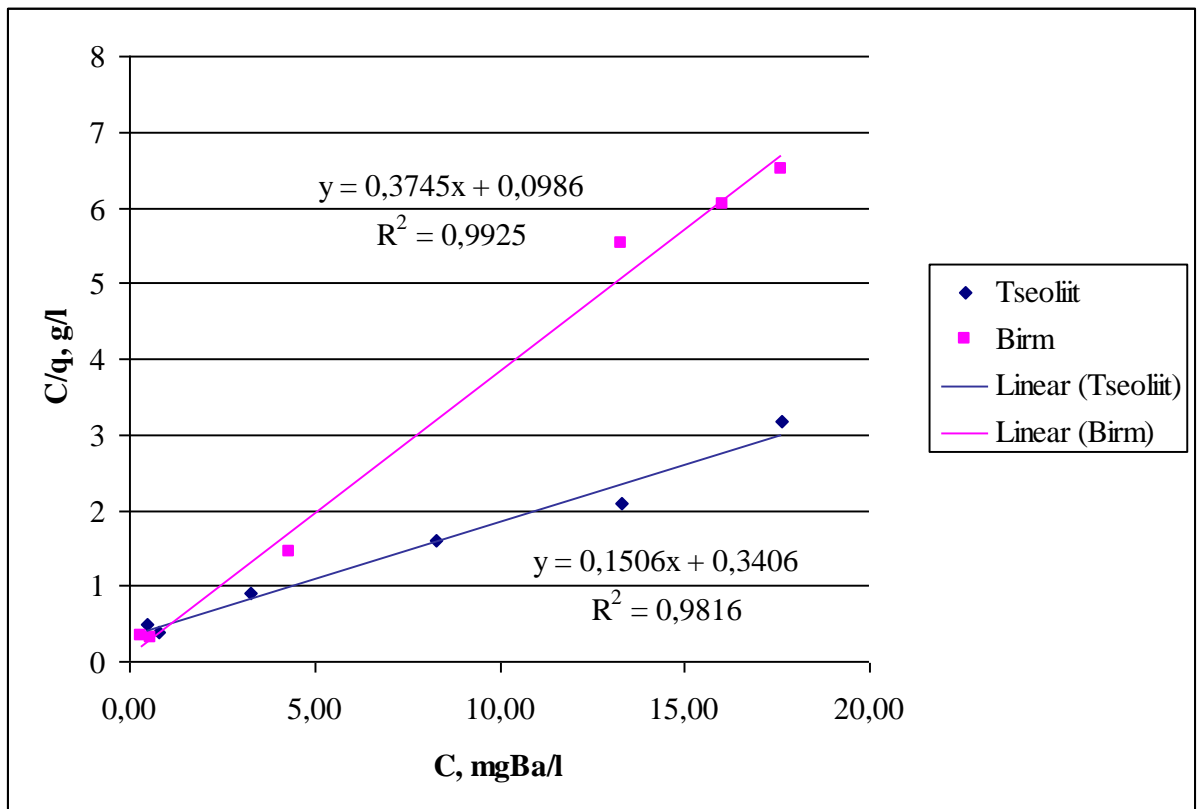
**Joonis 14 Tseoliidi ja Birm'i tasakaalukatsete tulemused Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadis. (Ba kontsentratsioonid lahuses määrati Ba-elektroodiga.)**

Jooniselt 14 on näha, et reaalses vees, kus on karedus ja teised veemaatriksi segavad faktorid, on tseoliidi ja Birm'i baariumi adsorptsioon tunduvalt väiksem kui destilleeritud vette tehtud puhta Ba-soola lahuses (joonis 9). Veel on näha, et Birm'i tasakaalukõver on moodustanud plato 3 mgBa/(g Birm) lähedal, mis ennustab, et seekord sobib sellele Langmuiri isotherm paremini.

Freundlich'i isothermide konstantide määramiseks tehti vastavalt valemile 17 joonis 15 ning Langmuiri isothermide määramiseks vastavalt valemile 20 joonis 16.



Joonis 15 Tseoliidi ja Birm'i Freundlichi isotermi konstantide määramine Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadis.



Joonis 16 Tseoliidi ja Birm'i Langmuiri isotermi konstantide määramine Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadis.



Tabelis 8 on toodud jooniselt 15 saadud tseoliidi ja Birm'i Freundlichi isotermi konstandid ning tabelis 9 jooniselt 16 saadud Langmuiri isotermi konstandid baariumiga rikastatud I astme filtraadis.

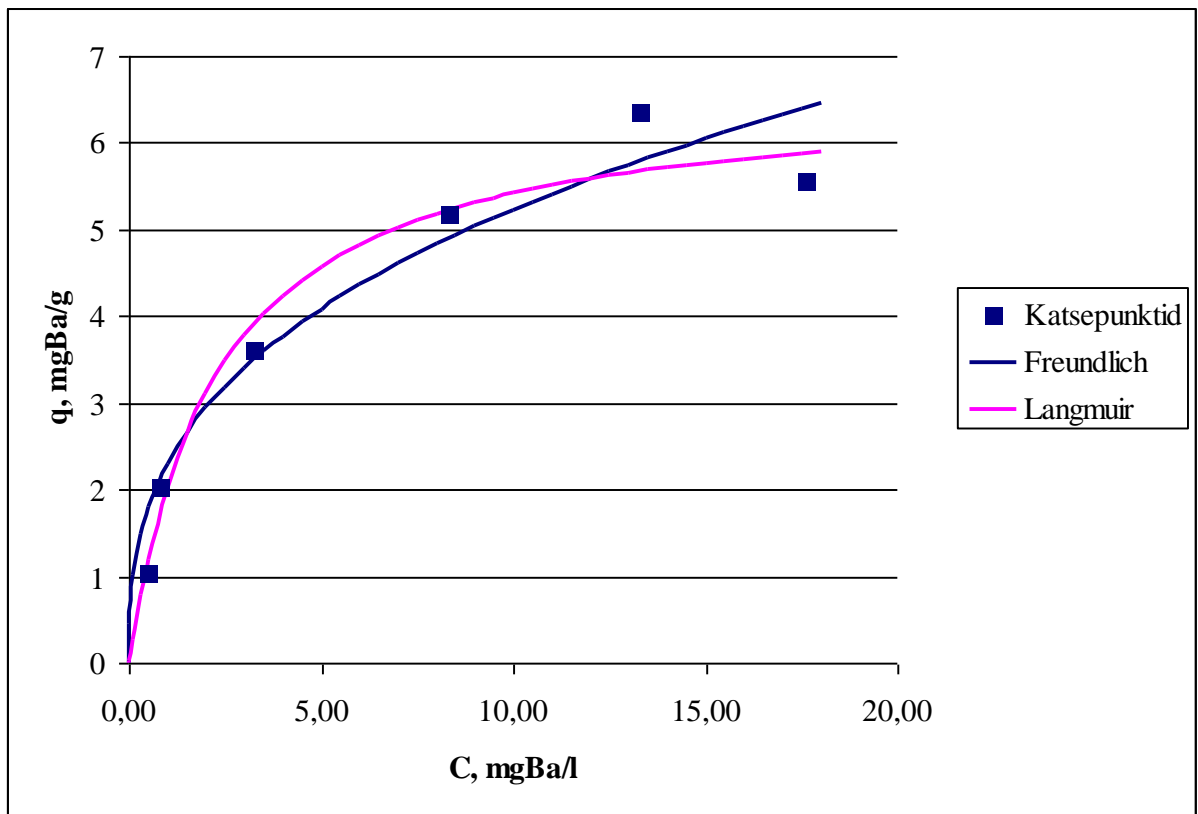
**Tabel 8 Tseoliidi ja Birm'i Freundlichi isotermi konstandid Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadis.**

	<b>Tseoliit</b>	<b>Birm</b>	<b>Ühik</b>
log K	0,3605	0,2116	-
<b>K</b>	<b>2,29</b>	<b>1,63</b>	l/g
<b>n</b>	<b>0,36</b>	<b>0,20</b>	-

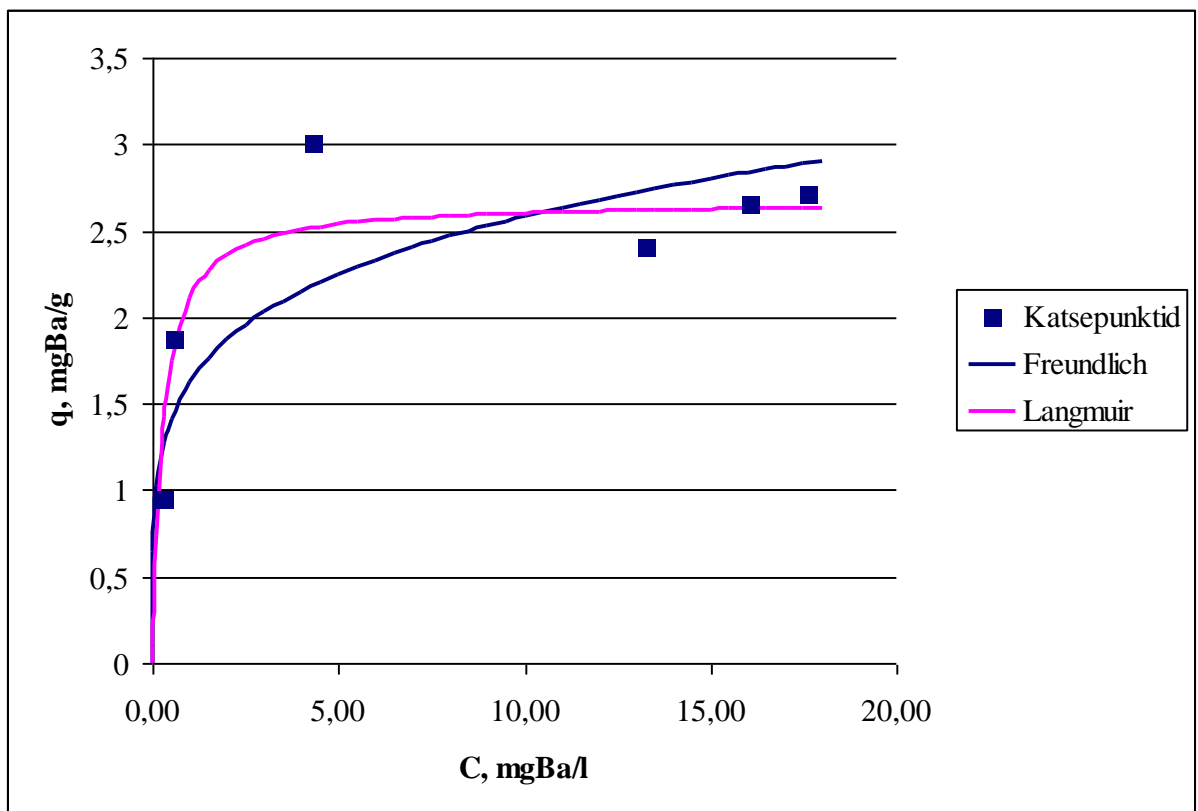
**Tabel 9 Tseoliidi ja Birm'i Langmuiri isotermi konstandid Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadis.**

	<b>Tseoliit</b>	<b>Birm</b>	<b>Ühik</b>
1/q <sub>max</sub>	0,1506	0,3745	g/mg
<b>q<sub>max</sub></b>	<b>6,64</b>	<b>2,67</b>	mg/g
1/(q <sub>max</sub> *a)	0,3406	0,0986	g/l
<b>a</b>	<b>0,44</b>	<b>3,80</b>	l/mg

Joonistel 17 ja 18 on toodud tabelite 8 ja 9 põhjal koostatud tseoliidi ja Birm'i Freundlichi ja Langmuiri isoterimid. Jooniselt 15 on näha, et Birm'i katsepunktid ei anna log q – log C graafikus sirget, millest järeldub, et Freundlichi isoterm ei kirjelda Birm'i käitumist realses vees. Samas joonis 18 näitab, et Langmuiri isoterm sobib Birm'i käitumist kirjeldama. Joonise 17 järgi on raske öelda, kumb isoterm kirjeldab paremini tseoliidi adsorptsiooni võimet realses vees, kuna mõlemad annavad katsepunktidele lähedasi tulemusi.



Joonis 17 Tseoliidi Freundlichi ja Langmuiri isothermid Viimsi veepuhustusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadis.



Joonis 18 Birm'i Freundlichi ja Langmuiri isothermid Viimsi veepuhustusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadis.

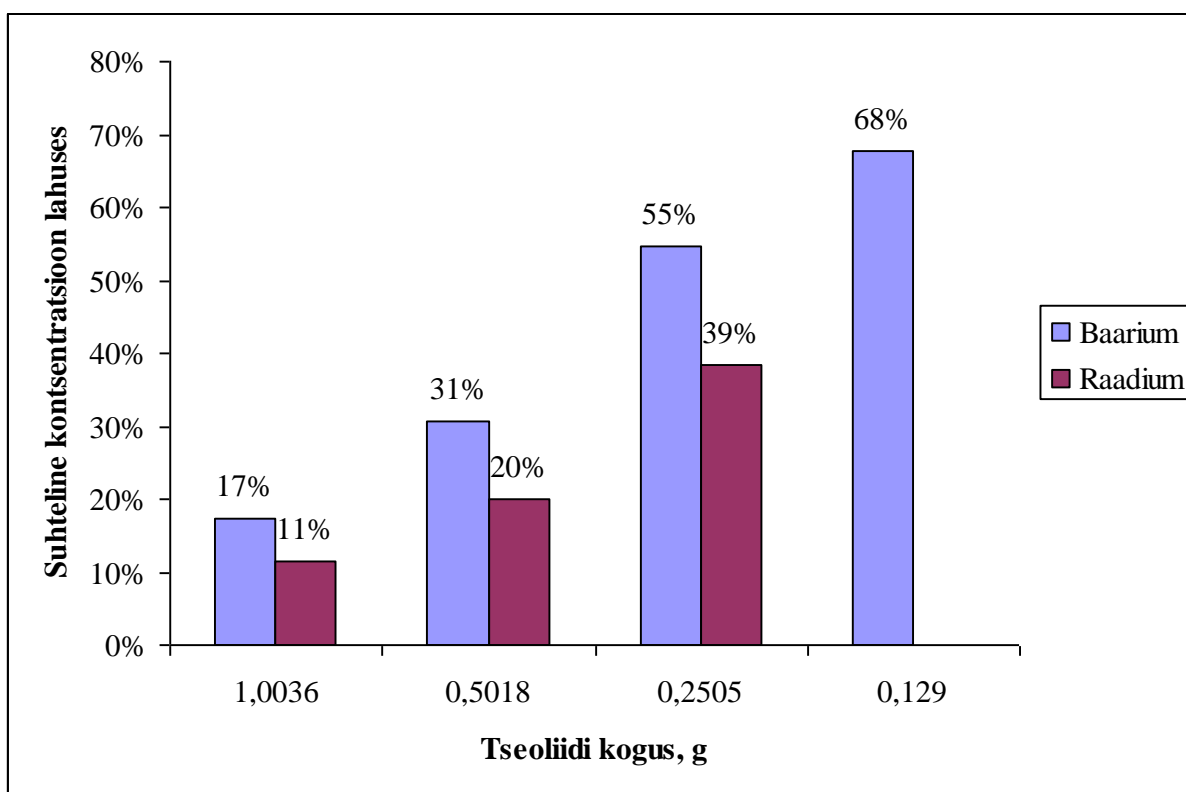
### 3.3.4 Baariumi ja raadiumi adsorptsiooni võrdlus

Baariumi ja raadiumi adsorptsiooni võrdluskatse tehti, et näha, kas baariumi kasutamine raadiumi asendajana on õigustatud.

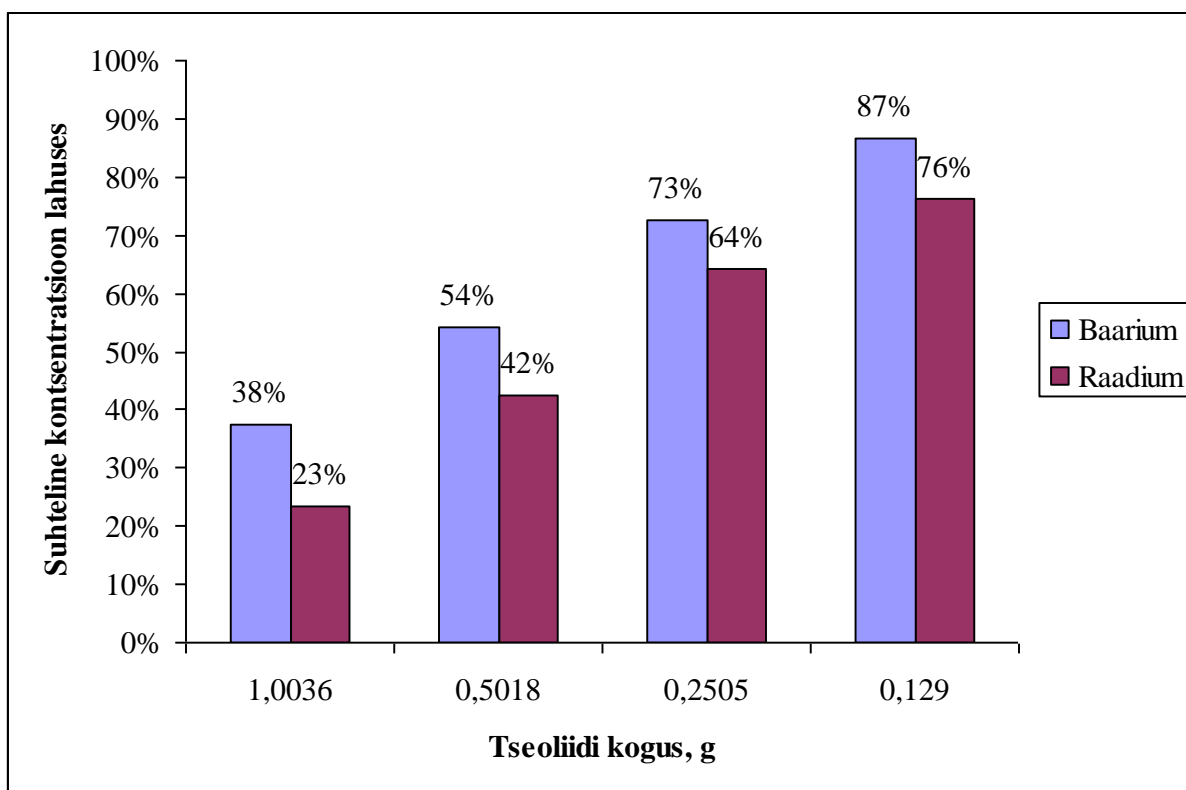
Joonisel 19 on toodud baariumi ja raadiumi suhtelised kontsentratsioonid lahuses erinevate tseoliidi koguste juures 24 tunni järel loksutil (tseoliidi koguse 0,129 g juures puudub raadiumi tulemus). Joonisel 20 on toodud sama katse 8 tunni juures võetud proovide tulemused. Nendel joonistel on suhtelised kontsentratsioonid võetud alglahuse suhtes, kus baariumi kontsentratsioon oli 24,2 mgBa/l ning Ra<sup>226</sup> aktiivsuse kontsentratsioon oli  $55,9 \pm 3,2$  Bq/kg (umbes  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mgRa<sup>226</sup>/l). Baariumi kontsentratsioonid määrati Tallinna Tehnikaülikooli keemiainstituudis aatomabsorptsioonspektromeetriga ja Ra<sup>226</sup> aktiivsuse kontsentratsioonid Tartu Ülikooli Füüsika instituudis vedeliktsintillatsioon-spektromeetriga.

Joonistelt 19 ja 20 on näha, et tseoliit adsorbeerib raadiumi paremini kui baariumit, kuid tuleb arvestada, et Ba ja Ra algkontsentratsioonide erinevus on üle miljoni korra ning on teada, et baarium käitub raadiumi kandjana (seda efekti kasutakse Ba-Ra koosadestamisel sulfaadina, vt. lk 16). Siiski on näha, et see erinevus püsib suhteliselt ühtlasena 8 tunni juures (joonis 20), kus tasakaal pole veel saavutatud ning 24 tunni juures (joonis 19) see erinevus kahaneb tseoliidi koguse suurenedes. Üldiselt võib väita, et Ba ja Ra käituvad adsorptsioonil sarnaselt ning suhtelise suhteliste kontsentratsioonide erinevuse võib kirjutada algkontsentratsioonide väga suure erinevuse arvele.

Lisaks on joonistelt näha, et 8 tunni juures (joonis 20) olid Ba ja Ra suhtelised kontsentratsioonid lahuses tunduvalt suuremad kui 24 tunni juures (joonis 19), mis tuleb sellest, et adsorptsiooni protsess polnud seal veel lõppenud.



**Joonis 19** Baariumi ja raadiumi suhtelised kontsentratsioonid lahuses algkontsentratsiooni suhtes 24 tunni järel loksutil.



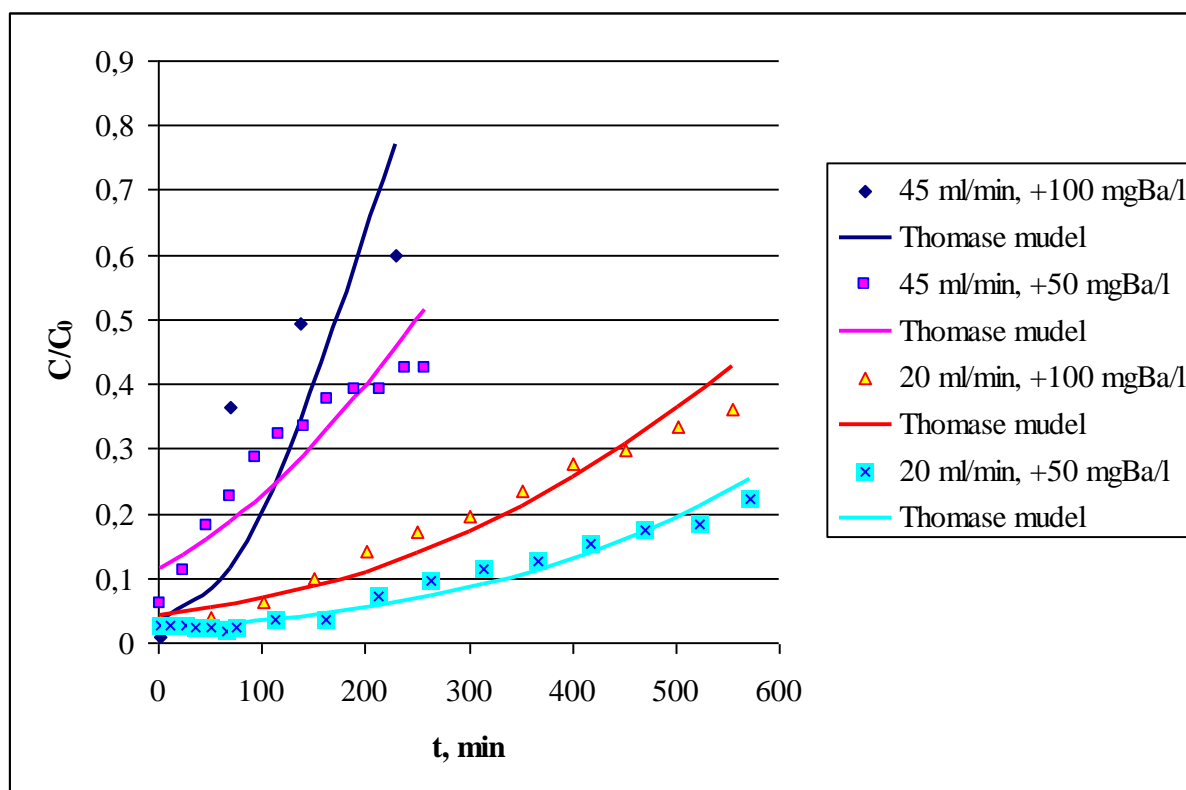
**Joonis 20** Baariumi ja raadiumi suhtelised kontsentratsioonid lahuses algkontsentratsiooni suhtes 8 tunni järel loksutil.

### 3.4 Baariumi läbilöögikõverad

#### 3.4.1 Läbilöögikõverat mõjutavad tegurid

Läbilöögikõverat mõjutavad töötingimused nagu voolukiirus kolonnis, adsorbaadi algkontsentratsioon lahuses ja adsorbendi kogus kolonnis, aga ka adsorbaadi ja adsorbendi omadused (isotermid).

Joonisel 21 on lastud 100 g tseoliidist läbi umbes 10 l Viimsi veepuhastusjaama I astme baariumiga rikastatud filtraati kahe erineva voolukiirusega (20 ja 45 ml/min) ja kahe erineva filtraadile lisatud Ba kogusega (50 ja 100 mgBa/l). Need mahtkiirused annavad tühjas kolonnis läbimõõduga 1,51 cm joonkiiruseks vastavalt 11,2 ja 25,1 cm/min (6,7 ja 15,1 m/h). Sellele joonisele on lisatud ka katsepunktidele vastavad Thomase mudelid (vt. peatükk 1.3.5.1).



**Joonis 21** Läbilöögikõverate algused, kus 100 g tseoliidist lasti läbi kahe erineva kiirusega (45 ja 20 ml/min) ja kahe erineva algkontsentratsiooniga (umbes 100 ja 50 mgBa/l) Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraati.

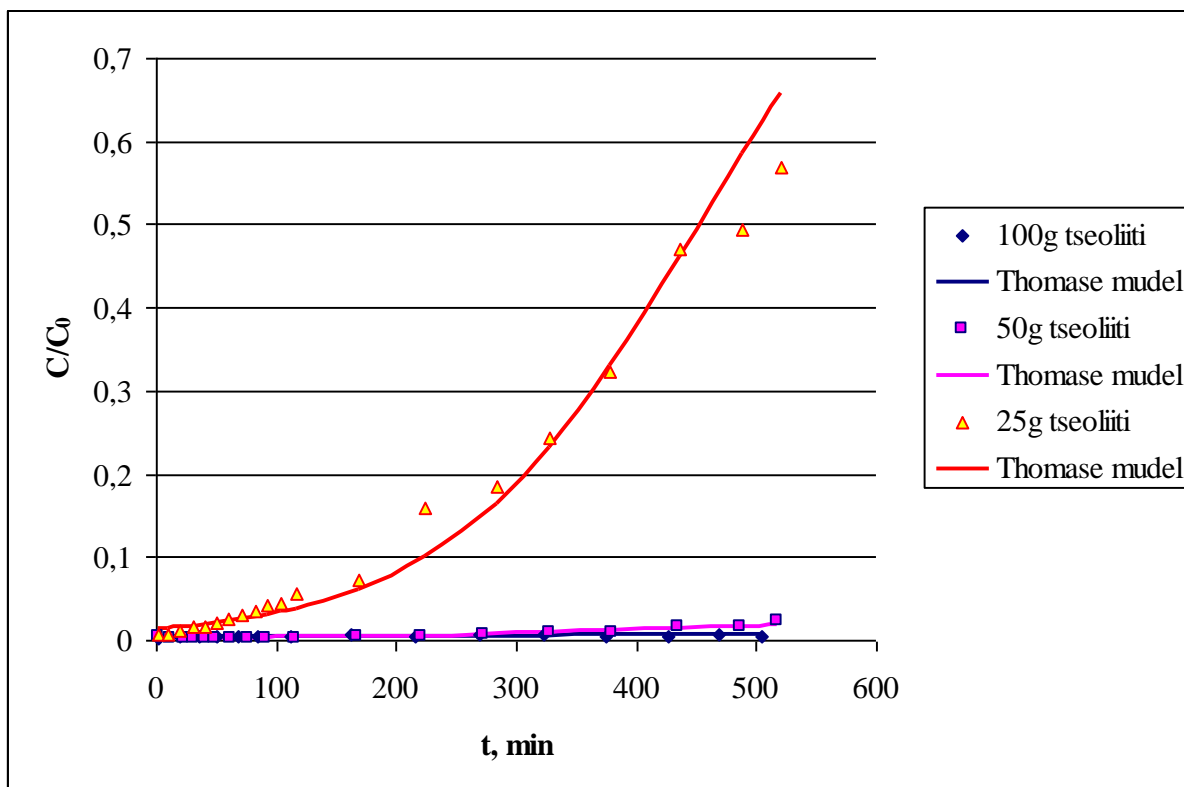
Jooniselt 21 on näha, et kiiruse 45 ml/min juures ei anna Thomase mudel katsepunktidele sarnast kõverat. See võib tulla sellest, et see voolukiirus on liiga suur ning seal adsorptsioon ei toimu Thomase mudeli eeldatud teist järku reaktsiooni kineetika ja/või Langmuiri isotermi järgi ehk adsorbaadi kontsentratsioonid lahuses ja adsorbendil ei jõua tasakaalustuda. Seda

suuremat voolukiirust pole seetõttu rohkem kasutatud. Kiiruse 20 ml/min juures aga Thomase mudel annab juba katsepunktidele sarnase kõvera.

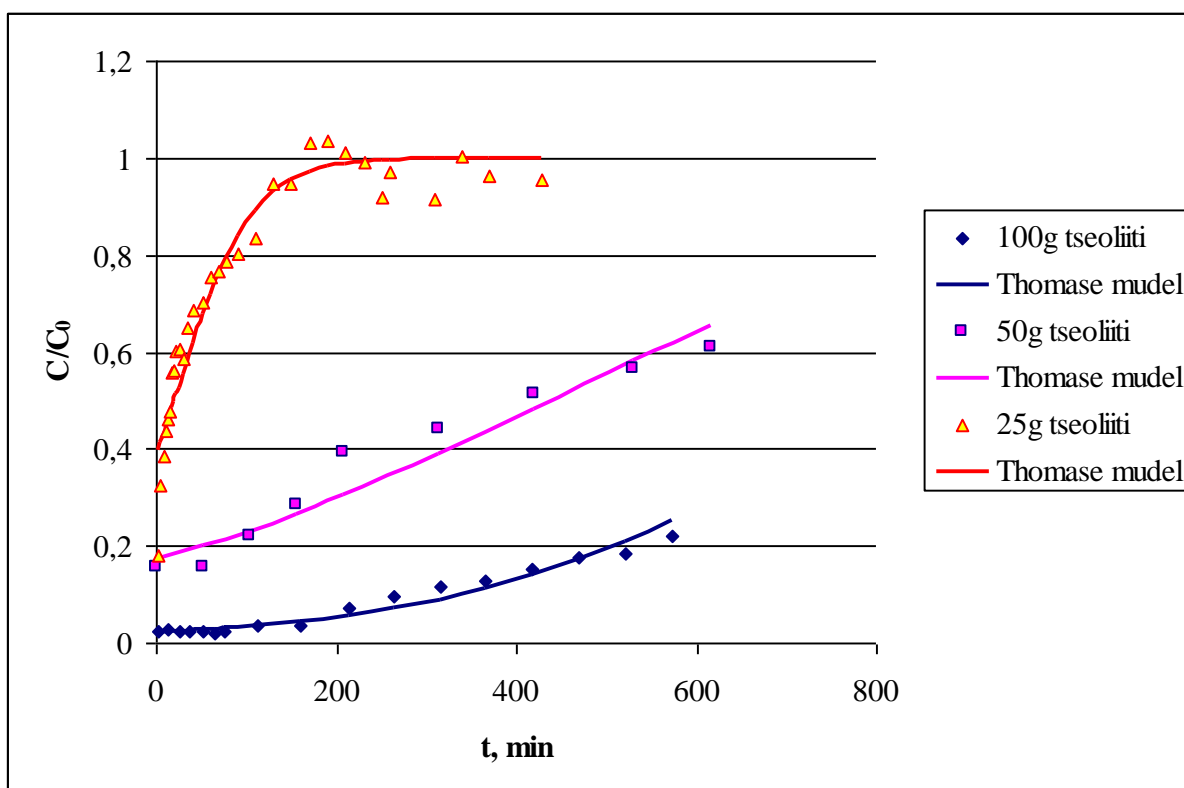
Algkontsentratsioonide erinevus on joonisel 21 mõlema kiiruse juures sarnane – suurema kontsentratsiooni juures toimub läbilöökk kiiremini.

Adsorbendi koguse ja isotermi mõju läbilöögikõveratele on toodud joonistel 22 ja 23. Joonisel 22 on tseoliidi kogustest 25, 50 ja 100 g lastud läbi 10 l puhast 50 mg/l Ba-soola lahust kiirusel 20 ml/min ning joonisel 23 on samadest tseoliidi kogustest lastud samal kiirusel läbi umbes 10 l Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud (50 mgBa/l) I astme filtraati.

Joonistelt 22 ja 23 on näha, et mida suurem on tseoliidi kogus, seda kauem võtab läbilöökk aega. Joonisel 22 on näha, et 100 ja 50 g tseoliiti on kogu baariumi kinni pidanud ning läbilöökk pole 10 l puhta Ba-soola lahuse läbilaskmisel alanud. 50 g tseoliidi viimased punktid on kergelt tõusma hakanud, mis ennustab, et pikema katse korral oleks seal varsti läbilöökk alanud. Joonisel 23 on samad tseoliidi kogused ja sarnased algkontsentratsioonid, aga läbilöögid on seal palju varem pihta hakanud kui joonisel 22. See erinevus tuleb sellest, et joonisel 22 on puhta Ba-soola lahus ja joonisel 23 on baariumiga rikastatud Viimsi veepuhastusjaama I astme filtraat ning reaalses vees (I astme filtraadis) adsorbeerib tseoliit baariumit tunduvalt kehvemini vee kareduse ja teiste veemaatriksi segavate faktorite tõttu. Tabelites 7 (lk 37) ja 9 (lk 41) leitud tseoliidi Langmuiri isotermi maksimaalsed baariumi adsorptsiooni mahtuvused ( $q_{\max}$ ) kinnitavad seda.



Joonis 22 Läbilöögikõverad erinevate tseoliidi koguste juures puhta 50 mg/l Ba-soola lahusega ja voolukiirusega 20ml/min.



Joonis 23 Läbilöögikõverad erinevate tseoliidi koguste juures Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud (50 mgBa/l) I astme filtraadiga ja voolukiirusega 20ml/min.

### 3.4.2 Viimsi veepuhastusjaama II astme filtri Ra võimaliku läbilöögiaja arvutus

Arvutuste aluseks võtame joonisel 23 toodud 100 g tseoliidi katsepunktidele vastava Thomase mudeli joone, kuna arvutusteks on vaja, et läbilöök ei algaks nullpunktist. Lisaks on see katse tehtud Viimsi veepuhastusjaama baariumiga rikastatud I astme filtraadiga. Selle Thomase mudeli konstandid on toodud tabelis 10.

**Tabel 10 Joonisel 23 toodud 100 g tseoliidi katsepunktidele vastavad Thomase mudeli konstandid.**

$C_0$	48	mgBa/l
$m$	100	g
$Q$	0,02	l/min
$k_T$	0,0001	l/(min·mg)
$q_0$	7,65	mg/g

Kõigepealt panes valemisse 7 (lk 22) Thomase mudeli valemi 11 (kus  $V_{\text{eff}} = Q \cdot t$ , lk 22) leiame kogu stõhhiomeetrilise mahtuvuse aja ekvivalendi  $t_t$  (valem 21):

$$t_t = \int_0^{\infty} \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_T \cdot (q_0 \cdot m - C_0 \cdot Q \cdot t)}{Q}\right]} \right) dt = \frac{\ln\left[\exp\left(\frac{k_T \cdot q_0 \cdot m}{Q}\right) + 1\right]}{k_T \cdot C_0} \quad (21)$$

$$t_t = \frac{\ln\left[\exp\left(\frac{0,0001 \cdot 7,65 \cdot 100}{0,02}\right) + 1\right]}{0,0001 \cdot 48} \approx 801 \text{ min}$$

Seejärel leiame Thomase mudeli valemist (valem 11, kus  $V_{\text{eff}} = Q \cdot t$ ) läbilöögipunkti aja  $t_b$ , kus  $C/C_0 = 0,05$  (valem 22).

$$t_b = \frac{q_0 \cdot m}{Q \cdot C_0} - \frac{\ln\left(\frac{1}{C/C_0} - 1\right)}{C_0 \cdot k_T} = \frac{7,65 \cdot 100}{0,02 \cdot 48} - \frac{\ln\left(\frac{1}{0,05} - 1\right)}{48 \cdot 0,0001} \approx 183 \text{ min} \quad (22)$$

Teades läbilöögi punkti aega, saab valemist 8 (lk 22), kuhu on pandud sisse Thomase mudeli valem 11 (kus  $V_{\text{eff}} = Q \cdot t$ ), leida kolonni kasutatava mahtuvuse aja ekvivalendi  $t_u$  (valem 23).



$$\begin{aligned}
t_u &= \int_0^{t_b} \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_T \cdot (q_0 \cdot m - C_0 \cdot Q \cdot t)}{Q}\right]} \right) dt = \\
&= \frac{\ln\left[\exp\left(\frac{k_T \cdot q_0 \cdot m}{Q}\right) + 1\right]}{k_T \cdot C_0} - \frac{\ln\left[\exp\left(\frac{k_T \cdot (q_0 \cdot m - C_0 \cdot Q \cdot t_b)}{Q}\right) + 1\right]}{k_T \cdot C_0} \\
t_u &= \frac{\ln\left[\exp\left(\frac{0,0001 \cdot 7,65 \cdot 100}{0,02}\right) + 1\right]}{0,0001 \cdot 48} - \frac{\ln\left[\exp\left(\frac{0,0001 \cdot (7,65 \cdot 100 - 48 \cdot 0,02 \cdot 183)}{0,02}\right) + 1\right]}{0,0001 \cdot 48} \approx 177 \text{ min}
\end{aligned} \tag{23}$$

Valemist 9 (lk 22) leiame nüüd kasutatud kolonnitäidise pikkuse  $H_B$ , kui kogu kolonnis olnud täidise kõrgus  $H_T$  oli 56 cm.

$$H_B = \frac{177}{801} \cdot 56 \approx 12,4 \text{ cm}$$

Valemist 10 (lk 22) leiame nüüd kasutamata kolonnitäidise pikkuse  $H_{UNB}$  ehk massiülekangetsooni laiuse.

$$H_{UNB} = 56 - 12,4 = 43,6 \text{ cm}$$

Teades Viimsi veepuhastusjaamas II astme filtris oleva tseoliidi kihi kõrgust ( $H_{T,Viimsi} \approx 150$  cm), liini tootlikkust ( $Q_{Viimsi} \approx 28 \text{ m}^3/\text{h} \approx 466,67 \text{ l/min}$ ) ja raadiumi kontsentratsiooni vees ( $C_{0,Ra} \approx 1,65 \cdot 10^{-8} \text{ mgRa/l}$ , võetud eeldusel, et on  $0,6 \text{ Bq/l Ra}^{226}$  ja  $0,6 \text{ Bq/l Ra}^{228}$ , mis väärtusi võib leida toorveest), on võimalik arvutada ligikaudne raadiumi läbilöögi aeg.

Kasuliku filtritäidise kõrguse  $H_{B,Viimsi}$  saame valemit 10 teisendades eeldusel, et massiülekangetsooni laius on sama ehk  $H_{UNB} = H_{UNB,Viimsi}$  (valem 24):

$$H_{B,Viimsi} = H_{T,Viimsi} - H_{UNB} = 150 - 43,6 = 106,4 \text{ cm} \tag{24}$$

Kui Viimsis voolaks Ba-rikastatud I astme filtraat, siis baariumi läbilöök toimuks ajahetkel  $t_{b,Ba}$  (valem 25).

$$t_{b,Ba} = \frac{H_{B,Viimsi}}{H_B} \cdot t_u = \frac{106,4}{12,4} \cdot 177 \approx 1519 \text{ min} \quad (25)$$

Selleks hetkeks oleks kasulik filtertäidis adsorbeerunud kindla koguse baariumit  $m_{Ba}$  (valem 26).

$$m_{Ba} = t_{b,Ba} \cdot Q \cdot C_0 = 1519 \cdot 0,02 \cdot 48 = 1458,24 \text{ mg Ba} \quad (26)$$

Eeldusel, et tseoliit adsorbeerib raadiumi sama palju kui baariumit ( $m_{Ba} = m_{Ra}$ ), leiame nüüd raadiumi läbilöögi aja  $t_{b,Ra}$  (valem 27).

$$t_{b,Ra} = \frac{m_{Ra}}{Q_{Viimsi} \cdot C_{0,Ra}} = \frac{1458,24}{466,67 \cdot 1,65 \cdot 10^{-8}} \approx 1,89 \cdot 10^8 \text{ min} \approx \mathbf{360 \text{ aastat}} \quad (27)$$

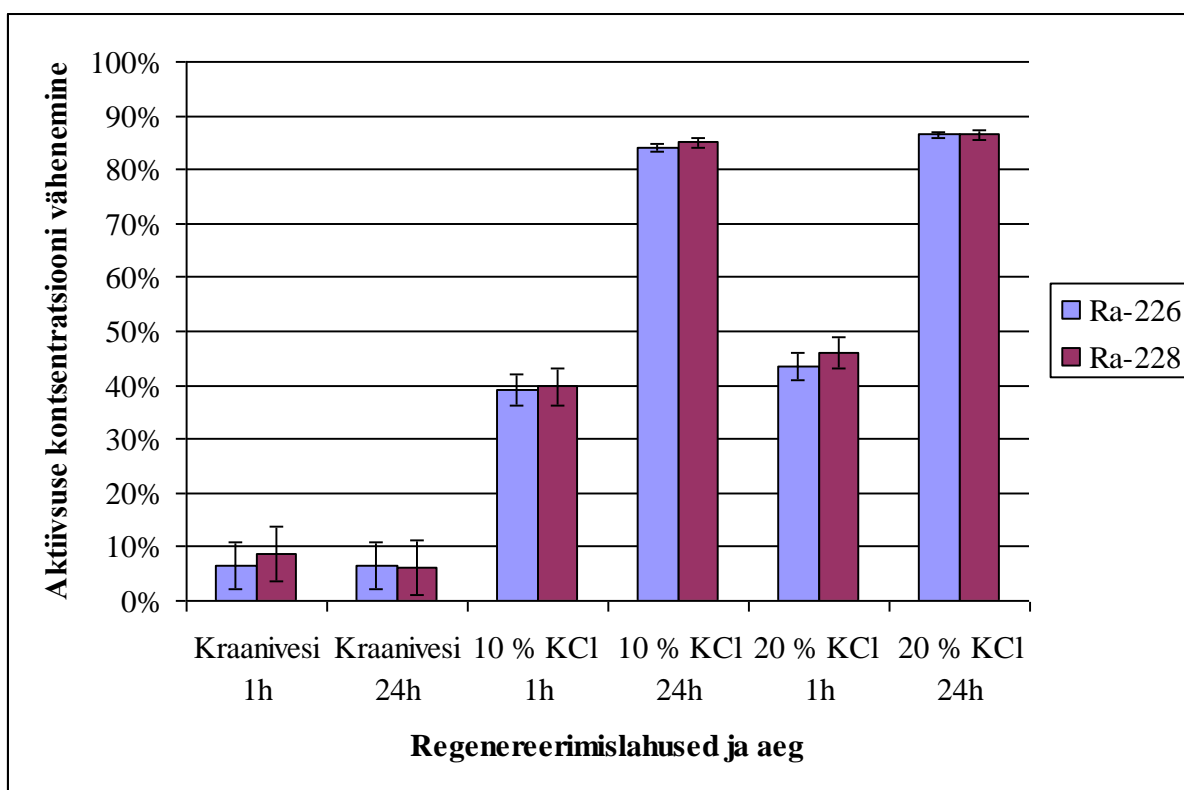
Raadiumi läbilöögi aeg, 360 aastat, on ligikaudne hinnang ning eeldab vaid raadiumi adsorptsiooni tseoliidil. Läbilöögi aeg tuli nii pikk sellepärast, et isegi toorvees (mille Ra väärtust sai arvutustes kasutatud) on raadiumi kontsentratsioonid väga madalad. Reaalses olukorras toimub Ra läbilöök suure tõenäosusega palju kiiremini, kuna tseoliit adsorbeerib mitte ainult raadiumit vaid ka teisi katioone.

### 3.5 Adsorbentide regenererimise tulemused

Saastunud tseoliidi ja FMH proovid olid saadud Viimsi veepuhastusjaamast. Adsorbentide raadiumi aktiivsuse kontsentratsioonid määrati Tartu Ülikooli Füüsika instituudis gammaspetsimeetriga.

#### 3.5.1 Tseoliidi regenererimine

20 g märga kasutatud tseoliiti pesti 200 ml lahusega. Joonisel 24 on toodud tseoliidil raadiumi aktiivsuse kontsentratsioonide vähenemised töötlemisel kraaniveega ning 10 % ja 20 %-se kaaliumkloriidi (KCl) lahusega 1 ja 24 tunni järel loksutil.



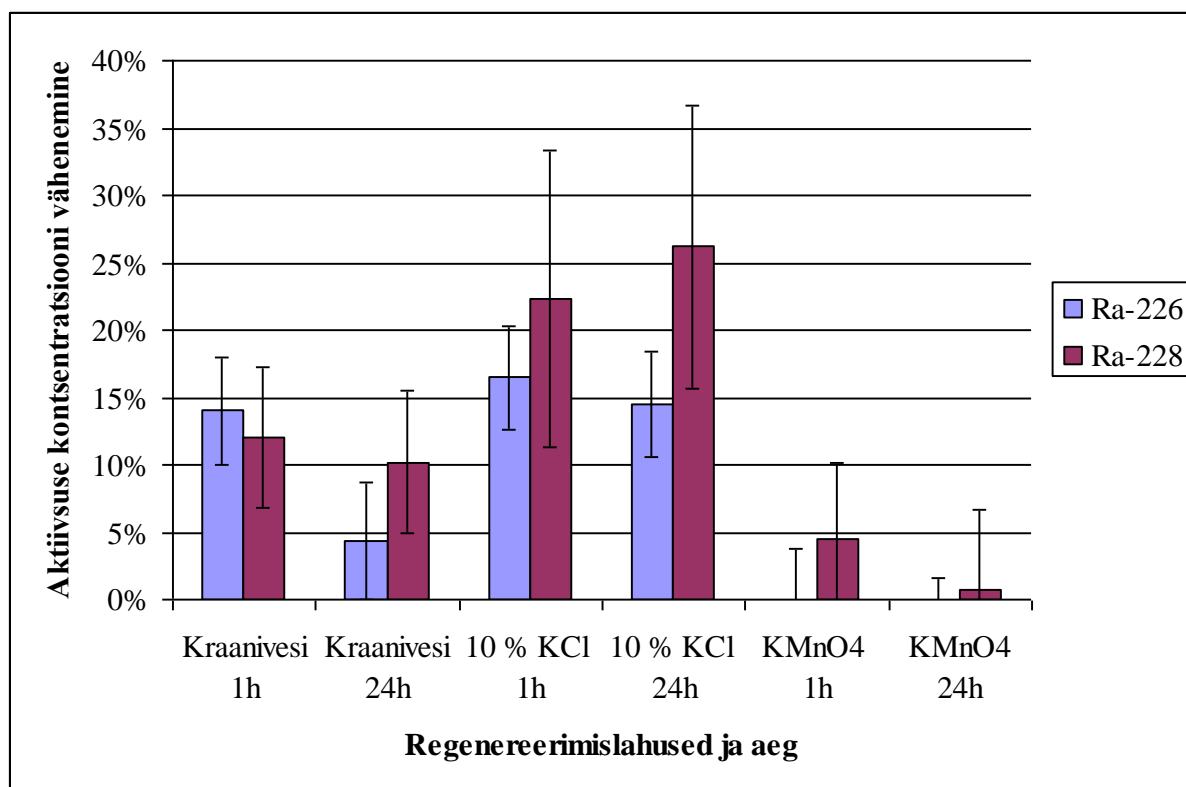
**Joonis 24** Viimsi veepuhastusjaama II astme filtri tseoliidil raadiumi aktiivsuse kontsentratsioonide vähenemised erinevate lahustega töötlemise järel.

Jooniselt 24 on näha, et lihtsalt kraaniveega pestes vähenes tseoliidis olev raadiumi kogus alla 10 % ning pole erilist vahet, kas pesta 1 tund või 24 tundi. KCl lahuste juures on näha selge erinevus 1 tunni ja 24 tunni regeneereerimise vahel, kus tunniga vähenes tseoliidil raadiumi aktiivsus 40 % ja 24 tunniga 85 %. KCl erinevatel kontsentratsioonidel väga suurt tulemuste erinevust ei olnud ning erinevus tuli välja vaid 1 tunni juures ja sealgi ei olnud erinevus väga suur – 39 % vähenemist 10 %-se KCl lahusega ja 45 % Ra aktiivsuse kontsentratsiooni vähenemist 20 %-se KCl lahusega. 24 tunni juures on see erinevus vastavalt 84 % ja 86 %, kusjuures mõõtemääramatus on seal 0,8 %, mistõttu võib need 85 % juures võrdseks lugeda. Selle katse juures täheldati, et 24 tundi loksutil olnud KCl lahused muutusid pruunikaks, mis näitab, et kaalium tõrjus pikapeale välja tseoliidil olnud raua.

Üldiselt võib öelda, et KCl lahusega on tseoliidi regeneereerimine täitsa mõeldav, aga enne tuleks leida optimaalne KCl lahuse kontsentratsioon ja siis võrrelda selle efektiivsust teiste regeneereerimise meetoditega, näiteks NaCl lahustega.

### 3.5.2 FMH regenerereerimine

40 g märga FMH-d pesti 200 ml lahusega. Joonisel 25 on toodud FMH raadiumi aktiivsuse kontsentratsioonide vähenemised töötlemisel kraaniveega, 10 % KCl lahusega ning 0,8 g/l KMnO<sub>4</sub> lahusega 1 ja 24 tunni järel loksutil.



**Joonis 25 Viimsi veepuhastusjaama I astme filtri FMH-l raadiumi aktiivsuse kontsentratsioonide vähenemised erinevate lahustega töötlemise järel.**

Jooniselt 25 on näha, et ükski töötlusviis pole andnud üle 26 % raadiumi aktiivsuse kontsentratsiooni vähenemist. Kõige parema tulemuse on andnud 10 %-ne KCl lahus, kuid selle tulemus on vaid veidi parem kraanivee omast ning mõõtemääramatuse piirides võib ka need võrdseks lugeda. 0,8 g/l KMnO<sub>4</sub> lahus, mis on mõeldud FMH-l oleva MnO<sub>2</sub> regenerereerimiseks, pole raadiumi aktiivsuse kontsentratsiooni FMH-l üldse vähendanud. Põhjuseks võib olla, et FMH ise ei adsorbeerii raadiumit, nagu on näha jooniselt 9 (Ra asemel on seal Ba, lk 34), ning see on mõeldud raua ja mangaani eraldamiseks. Raadiumi umbes 25 %-ne eraldumine Viimsi veepuhastusjaama I astme filtris on tingitud koossadenemisest koos raua ja mangaaniga, mitte adsorptsioonist FMH-le, mistõttu FMH regenerereerimine raadiumi suhtes polegi võimalik.

## Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös uuriti Viimsi veepuhastusjaama tseoliitfiltri adsorptsioonivõimet baariumi kui raadiumi esindaja suhtes laboratoorses täidiskolonnis ja nende tulemuste põhjal arvutati Viimsi veepuhastusjaama tseoliitfiltris raadiumi ligikaudne läbilöögiaeg. Tseoliidi adsorptsioonivõimet hinnati Freundlichi ja Langmuiri isotermide konstantide määramise kaudu ning võrreldi teiste (Birm, aktiivsüsi, Greensand ja FMH) materjalide adsorptsiooni võimega. Tehti ka kontrollkatse baariumi ja raadiumi adsorptsiooni võrdlemiseks. Lisaks katsetati Viimsi veepuhastusjaama I astme filtermaterjali – FMH ja II astme filtermaterjali – tseoliidi regenereerimist raadiumi suhtes.

1) Võrreldes Birm'i, aktiivsöe, Greensand'i ja FMH-ga oli tseoliit parim baariumi adsorbent. Tseoliidile järgnesid Birm ja aktiivsüsi ning Greensand ja FMH olid juba kehvad baariumi adsorbendid.

2) Destilleeritud vette tehtud  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  soola lahuses adsorbeeris tseoliit baariumit Freundlichi isotermi järgi, aga baariumiga rikastatud Viimsi veepuhastusjaama I astme filtraadis sobisid nii Freundlichi kui ka Langmuiri isoterm kirjeldama baariumi adsorptsiooni tseoliidil. Lisaks oli baariumiga rikastatud Viimsi veepuhastusjaama I astme filtraadis tseoliidi baariumi adsorptsioonivõime tunduvalt madalam kui destilleeritud vette tehtud Ba-soola lahuses. See erinevus oli tingitud reaalse vee karedusest ja teistest veemaatriksi segavatest faktoritest.

3) Baarium ja raadium käitusid kontrollkatsel suhteliselt sarnaselt, kuigi nende algkontsentratsioonid erinesid üle miljoni korra.

4) Täidiskolonnis mõjutab baariumi läbilööki voolukiirus, baariumi algkontsentratsioon, kolonnis oleva tseoliidi kogus ja kas tegemist oli puhta Ba-lahusega või baariumiga rikastatud Viimsi veepuhastusjaama I astme filtraadiga. Voolukiiruse ja Ba algkontsentratsiooni suurenedes toimus läbilöök kiiremini. Tseoliidi koguse suurenedes aga läbilöögiaeg kasvas. Baariumiga rikastatud Viimsi veepuhastusjaama I astme filtraadiga toimus vastavalt tasakaalukatsetele läbilöök kiiremini kui destilleeritud vette tehtud Ba-soola lahuses.

5) Täidiskolonnikatsete põhjal arvatud teoreetiline raadiumi läbilöögiaeg Viimsi veepuhastusjaama II astme tseoliitfiltris on 360 aastat. See tulemus eeldab vaid raadiumi adsorptsiooni tseoliidil ning reaalses tseoliitfiltris toimub raadiumi läbilöök suure tõenäosusega palju kiiremini.

6) Tseoliidi regenereerimine raadiumi suhtes kaaliumkloriidi (KCl) lahustega oli efektiivne. 1 tunniga vähenes tseoliidi raadiumi aktiivsuse kontsentratsioon 40 % ja 24 tunniga 85 %. FMH regenereerimine KCl ja  $\text{KMnO}_4$  lahustega raadiumi suhtes aga osutus ebaefektiivseks.

## **Abstract**

Groundwater is usually considered as the best drinking water. In many cases it is so, but not always. Very often it is necessary to remove excess iron, manganese, ammonia, sulphides, etc. to meet the requirements of the EU drinking water directive. Groundwater from deeper layers may also contain radionuclides.

In Estonia the most prominent radionuclides in groundwater are radium isotopes. A water treatment plant where iron, manganese and radionuclides are removed through two-stage filtration is situated on Viimsi peninsula. Iron and manganese are removed in the first stage filter with FMH and radium isotopes mainly in the second stage filter with zeolite.

In the present study the adsorption capacity of the second stage filter has been studied under laboratory conditions using radium's substitute – barium. The adsorption capacity of zeolite has been estimated through the Freundlich and Langmuir isotherms and compared to the other filter materials (Birm, activated carbon, Greensand and FMH). Also, some barium breakthrough curves were obtained in distilled water and in the filtrate of the first stage filter. Some experiments on regeneration of the first (FMH) and second stage filter material (zeolite) have been carried out to remove radium.

Barium adsorption on to zeolite followed the Freundlich isotherm, although the Langmuir isotherm was also very close for the barium enriched first stage filtrate. The zeolite had the best barium adsorption capacity, while Greensand and FMH had the poorest. Birm and activated carbon were good barium adsorbents.

From the results of the breakthrough curve experiments, it was estimated that radium breakthrough in the Viimsi water treatment plant's second stage zeolite filter should happen after 360 years of use. This estimation assumes only the adsorption of radium on to zeolite and in practice it would happen much faster.

Regeneration of zeolite with a 10 % potassium chloride solution was effective. Treatment of zeolite with a KCl solution for 1 and 24 hours removed 40 % and 85 % of the radium, respectively. Removing radium from FMH with KCl or  $\text{KMnO}_4$  solutions did not have much of an effect.

These results are important for the Viimsi water treatment plant and for other water treatment plants where this technology is in consideration.

## Kasutatud kirjandus

- Bergmann, J. (2004). Tseoliidid *Zeolites*. <http://www.physic.ut.ee/materjalimaailm/Kirjed/Tseoliidid.htm> [Online] (24.04.2014)
- Chałupnik, S., Franus, W., Wysocka, M., Gzyl, G. (2013). Application of zeolites for radium removal from mine water. - *Environ Sci Pollut Res*, 20: 7900 – 7906 [Online] Springerlink.com (13.03.2014)
- de Laeter, J.R., Böhlke, J.K., de Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H.S., Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P. (2003). Atomic weights of the elements: review 2000 (IUPAC Technical Report). - *Pure Appl. Chem.*, Vol. 75, No. 6 : IUPAC, 683–800 [Online] (9.04.2014)
- Decay chain. [http://en.wikipedia.org/wiki/Decay\\_chain](http://en.wikipedia.org/wiki/Decay_chain) [Online] (10.10.2014)
- Esmeray, E., Aydin, M.E. (2008). Comparison of natural radioactivity removal methods for drinking water supplies: A review. - *J. Int. Environmental Application & Science*, Vol. 3 (3): 142-146
- Forte, M., Bagnato, L., Caldognetto, E., Risica, S., Trotti, F., Rusconi, R. (2010). Radium isotopes in Estonian groundwater: measurements, analytical correlations, population dose and a proposal for a monitoring strategy. – *Journal of Radiological Protection*, 30, 761–780 [Online] IOPscience (9.10.2014)
- Geankoplis, C.J. (2003) Transport Processes and Separation Process principles (Includes Unit Operations), Fourth Editon. – New Jersey, Ameerika Ühendriigid: Prentice Hall, lk. 760-769.
- ISO 6059 (1984). Water quality - Determination of the sum of calcium and magnesium - EDTA titrimetric method. Genf, Šveits: Rahvusvaheline Standardiorganistasioon.
- ISO 6332 (1988). Water quality - Determination of iron - Spectrometric method using 1,10-phenanthroline. Genf, Šveits: Rahvusvaheline Standardiorganistasioon.
- ISO 8467 (1993). Water quality - Determination of permanganate index. Genf, Šveits: Rahvusvaheline Standardiorganistasioon.
- ISO 9963-1 (1994). Water quality - Determination of alkalinity - Part 1: Determination of total and composite alkalinity. Genf, Šveits: Rahvusvaheline Standardiorganistasioon.
- Jantsikene, A., Kiisk, M., Suursoo, S., Koch, R., Lumiste, L. (2014). Groundwater treatment as a source of indoor radon. - *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 93, 70-75 [Online] ScienceDirect (8.10.2014)
- Karik, H. (2009). Leiutised ja avastused keemias. Tallinn: AS Kirjastus Ilo.

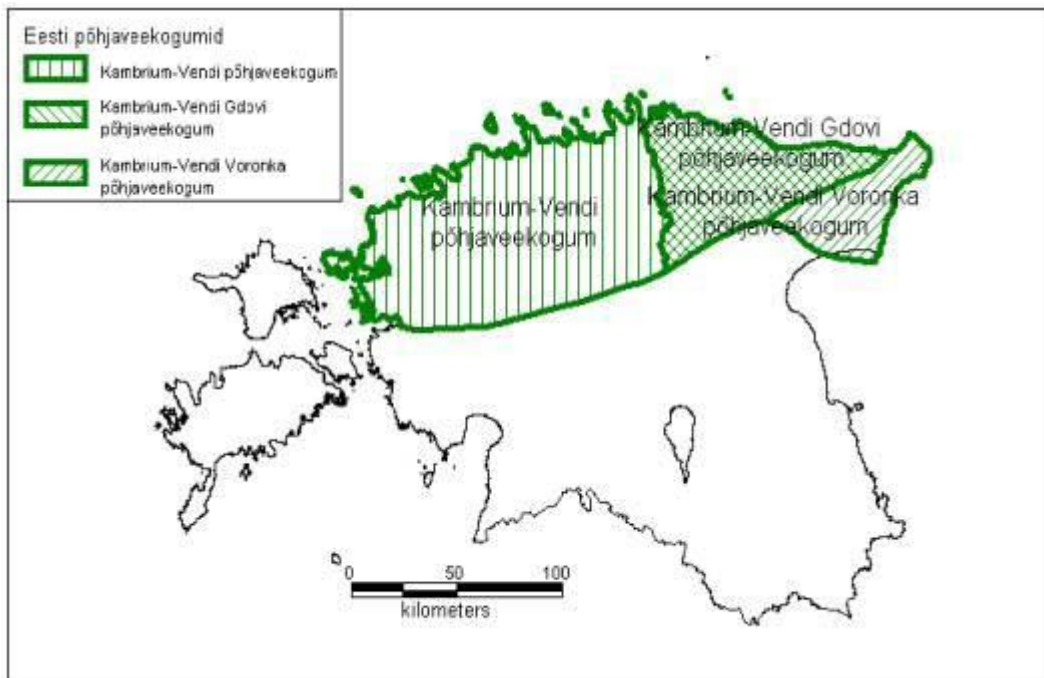


- Karik, H., Truus, K. (2003). Elementide keemia. Tallinn: AS Kirjastus Ilo.
- Klasson, K.T., Taylor, P.A. Remediation of Groundwater Contaminated with Radioactive Compounds. - *Environmental and Ecological Chemistry*, Vol. 3, (Sample chapters), Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS) [Online] [www.eolss.net](http://www.eolss.net) (15.10.2014)
- Lott, K. (2010). Kolloidkeemia viies loeng: Füüsikalnie keemia II. – Tallinna Tehnikaülikool [Õppematerjal]
- Lumiste, L., Munter, R., Sutt, J., Kivimäe, T., Eensalu, T. (2012a). Removal of radionuclides from Estonian groundwater using aeration, oxidation, and filtration. - *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 61, 1, 58–64 [Online] [www.eap.ee/proceedings](http://www.eap.ee/proceedings) (7.04.2014)
- Lumiste, L., Munter, R., Sutt, J., Kivimäe, T., Eensalu, T. (2012b). Radioactivity of Estonian groundwater and technology for its removal. – *Water Pollution XI. WIT Transactions on Ecology and the Environment*. Wessex Institute of Technology, UK: WIT Press, 211-221 [Online] [www.witpress.com](http://www.witpress.com)
- Marandi, A. (2006) Natural chemical composition of groundwater as a basis for groundwater management in the cambrian-vendian aquifer system in estonia. *Doktoritöö*. Tartu: Tartu Ülikooli Kirjastus. (10.04.2014)
- McKay, G. (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. – Boca Raton, Florida, Ameerika Ühendriigid: CRC Press.
- Moon, D.S., Burnett, W.C., Nour, S., Horwitz, P., Bond, A. (2003). Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO<sub>2</sub> Resin. - *Applied Radiation and Isotopes* 59, 255–262 [Online] ScienceDirect (25.08.2014)
- Munter, R. (2013). Technology for the removal of radionuclides from natural water and waste management: state of the art. - *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 62, 2, 122–132 [Online] [www.eap.ee/proceedings](http://www.eap.ee/proceedings) (21.08.2014)
- Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M., Friberg, L.T. (2007). Handbook on the Toxicology of Metals. Third Edition. United States of America: Elsevier. [Online] ScienceDirect (10.04.2014)
- Sotsiaalministri määrus nr 82 11. jaanuarist 2013. Sotsiaalministri 31. juuli 2001. a määruse nr 82 „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid” muutmine. RT I, 11.01.2013, 2.

- Srivastava, V. C., Prasad, B., Mishra, I. M., Mall, I. D., Swamy, M. M. (2008). Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed. - *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 1603-1613 [Online] <http://pubs.acs.org/> (23.05.2013)
- STUK. (2000). Treatment Techniques for Removing Natural Radionuclides from Drinking Water. - STUK-A169, Helsinki [Online] [www.stuk.fi](http://www.stuk.fi) (21.10.2014)
- Suursoo, S., Kiisk, M. (2010). Radionukliidid Eesti põhjavees. - *Globaalsed muutused. Schola Geologica VI*. Sulemees, Tartu, lk. 104-112 (13.10.2014)
- Suursoo, S., Kiisk, M., Al-Malahmeh, A., Jantsikene, A., Putk, K., Lumiste, L. (2014). <sup>226</sup>Ra measurement by LSC as a tool to assess the efficiency of a water treatment technology for removing radionuclides from groundwater. - *Applied Radiation and Isotopes* 93, 57–63 [Online] ScienceDirect (9.10.2014)
- Zhang, P.C., Brady, P.V., Arthur, S.E., Zhou, W.Q., Sawyer, D., Hesterberg, D.A. (2001). Adsorption of barium(II) on montmorillonite: an EXAFS study. - *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 190, 239–249 [Online] ScienceDirect (13.03.2014)
- The Zeolite Group of Minerals. [http://www.galleries.com/Zeolite\\_Group](http://www.galleries.com/Zeolite_Group) [Online] (24.04.2014)
- Valentini Ganzerli, M.T., Maggi, L., Crespi Caramella, V., Premon, G. (1997). Characterisation of lead rhodizonate as barium and radium adsorber from fresh water II. Adsorption behavior of earth alkaline ions. - *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 221, Nos 1-2, 1997, 109-113 [Online] ScienceDirect (13.03.2014)
- Vandenhove, H., Eyckmans, T., Van Hees, M. (2005) Can barium and strontium be used as tracers for radium in soil-plant transfer studies? - *Journal of Environmental Radioactivity* 81, 255 – 267 [Online] ScienceDirect (13.03.2014)
- Wanga, S., Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. - *Chemical Engineering Journal* 156, 11-24 [Online] (13.03.2014)
- Vesterbacka, P., Salonen, L. (2008). A Case study on removal of natural radionuclides from drinking water using conventional iron and manganese removal equipment. - *VATTEN* 64:183–191. [Online] <http://www.tidskriftenvatten.se/download.asp?type=article&ID=3537> (21.10.2014)
- Wisser, S. (2003). Balancing Natural Radionuclides in Drinking Water Supply. *Doktoritöö*. Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Saksamaa. (13.10.2014)

## Lisad

### Lisa 1



### **Kambrium-Vendi Voronka põhjaveekogumi, Kambrium-Vendi Gdovi põhjaveekogumi ja Kambrium-Vendi põhjaveekogumi ülevaatekaart.**

Allikas: Keskkonnaministri määrus nr 47 „Põhjaveekogumite veeklassid, põhjaveekogumite veeklassidele vastavad kvaliteedinäitajate väärtused ning veeklasside määramise kord” kehtis 24.05.2004 kuni 10.01.2010 <https://www.riigiteataja.ee/akt/755483>

## Lisa 2

Adsorbentide andmelehed (kõik peale Zeolith N andmelehe, mis on Viimsi veepuhastusjaamas kasutatava tseoliidi andmeleht, on võetud internetist)

- Zeolith N
- Birm (<http://www.reskem.com/pdf/filtermedia-birm.pdf>)
- Manganese Greensand  
(<http://waterproductswholesale.net/images/File/pdf/manggreens.pdf>)
- Filtersorb FMH  
([http://eaudepot.com/a\\_3d\\_media\\_oxidation/media\\_filtersorb\\_fmh\\_e\\_ou\\_maz\\_ma50.pdf](http://eaudepot.com/a_3d_media_oxidation/media_filtersorb_fmh_e_ou_maz_ma50.pdf))
- Granular Activated Carbon  
(<http://www.targetproducts.com/UserContent/SpecSheets/granular.pdf>)



# Zeolith N

- Technical Datasheet T1 021 -

## 1. General information

Name of material	Zeolith N (natural zeolithe)
Chemical name	Hydrated aluminosilicate of alkali metals and metals of alkali earths
Mineral form	Clinoptilolite
Chemical type	Molecular sieve
Empiric formula	$(Ca, K_2, Na_2, Mg)_4Al_3Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$

## 2. Chemical Composition

SiO <sub>2</sub>	65,0 – 71,3 %	Cr	16	ppm
MgO	0,6 – 1,2 %	Ni	< 2	ppm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5 – 13,1 %	V	6	ppm
Na <sub>2</sub> O	0,2 – 1,3 %	Cu	3	ppm
CaO	2,7 – 5,2 %	Zn	26	ppm
TiO <sub>2</sub>	0,1 – 0,3 %	Pb	2	ppm
K <sub>2</sub> O	2,2 – 3,4 %	Co	3	ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 – 1,9 %	As	0,8	ppm
Si/Al	4,8 – 5,4 %	Cd	0,6	ppm

## 3. Ion Exchange Properties

Total exchange	Ca <sup>2+</sup> 0,64 – 98 mol/kg Mg <sup>2+</sup> 0,06 – 0,19 mol/kg	K <sup>+</sup> 0,22 – 0,45 mol/kg Na <sup>+</sup> 0,01 – 0,19 mol/kg
Partial exchange capacity		at least 0,70 mol/kg
Total exchange capacity		1,3 – 1,5 mol/kg
Sorption of steam by dehydrated rock		
	at relative humidity of 52%	7,5 – 8,5 g H <sub>2</sub> O/100g
	at relative humidity of 98%	13,5 – 14,5 g H <sub>2</sub> O/100g
<u>Clinoptilolith</u>		<u>&gt; 85 % - 90 %</u>

EVERS ANTHRAZITVEREDELUNG e.K.  
Rheiner Str. 14a • 48498 Hopsten • Germany  
Tel.: +49 5458 – 9307-0 • Fax: +49 5458 – 9307-40  
e-mail: info@evers.de • Internet: www.evers.de



#### 4. Selectivity

$Cs^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$

#### 5. Physical-Mechanical-Data

Softing temperature	1.260°C	Porosity	± 30 %
Melting temperature	1.340°C	Effective diameter of pores	0,4 mn.(4 angstrom)
Pour point	1.420°C	Relative density	70 %
Compression strength	33 Mpa	Whiteness	70 %
Specific weight	2.200 – 2.400 kg/m <sup>3</sup>	Mohs hardness	1,5 – 2,5
Volume weight	1.600 – 1.800 kg/m <sup>3</sup>	Grindability according to VTI KVTI=1,628	
Appearance	grey –green	Odour	without

#### 6. Data on Reactivity

Stability against acids	79,5 %	Hazardous decomposition	none
Thermal stability	till 400°C	Hazardous polymerization	does not occur
Solubility in water	0		

#### 7. Fractions

< 0,1 mm; < 0,2 mm; < 0,3 mm; 0,3-1 mm; 1,-2,5 mm; 2,5-5 mm; 5-8 mm; 8-16 mm; 16-32 mm

**Clack Birm® is a granular filter media commonly used for the reduction of iron and/or manganese from water supplies.**

## Birm®

### ADVANTAGES

- Under the proper conditions, no chemicals to purchase for maintenance. Regeneration not required.
- Iron removal efficiency is extremely high.
- Negligible labor cost: only periodic backwashing required.
- Durable material with a long life and wide temperature range.
- Weighs only 44-50lbs./cu. ft.

### PHYSICAL PROPERTIES

#### Regular Birm

- Color: Black
- Bulk Density: 44-50 lbs./cu. ft.
- Mesh Size: 9 x 35
- Specific Gravity: 2.0 gm/cc
- Effective Size: 0.59 mm
- Uniform Coefficient: 1.96

#### Fine Birm

- Color: Black
- Bulk Density: 44-50 lbs./cu. ft.
- Mesh Size: 10 x 40
- Specific Gravity: 2.0 gm/cc
- Effective Size: 0.48 mm
- Uniformity Coefficient: 2.71

### CONDITIONS FOR OPERATION

- Alkalinity should be greater than two times the combined sulfate and chloride concentration.
- Water pH range: 6.8-9.0
- Dissolved Oxygen (D.O.) content must be equal to at least 15% of the iron (or iron and manganese) content.
- Bed depth: 30-36 in.
- Freeboard: 50% of bed depth (min.)
- Backwash rate:  
Regular Birm: 10-12 gpm/sq. ft.  
Fine Birm: 8-10 gpm/sq. ft.
- Backwash Bed Expansion: 20-40% of bed depth
- Service flowrate: 3.5-5 gpm/sq. ft. intermittent flow rates and/or favorable local conditions may allow higher flow rates
- Free chlorine concentration less than 0.5 ppm
- Hydrogen Sulfide should be removed prior to the Birm filter

Birm® is an efficient and economical media for the reduction of dissolved iron and manganese compounds from raw water supplies. It may be used in either gravity fed or pressurized water treatment systems. Birm acts as an insoluble catalyst to enhance the reaction between dissolved oxygen (D.O.) and the iron compounds. In ground waters the dissolved iron is usually in the ferrous bicarbonate state due to the excess of free carbon dioxide and is not filterable. Birm, acting as a catalyst between the oxygen and the soluble iron compounds, enhances the oxidation reaction of  $Fe^{++}$  to  $Fe^{+++}$  and produces ferric hydroxide which precipitates and may be easily filtered. The physical characteristics of Birm provide an excellent filter media which is easily cleaned by backwashing to remove the precipitant. Birm is not consumed in the iron removal operation and therefore offers a tremendous economic advantage over many other iron removal methods.

Other advantages of Birm include; long material life with relatively low attrition loss, a wide temperature performance range and extremely high removal efficiency. Negligible labor costs are involved because Birm does not require chemicals for regeneration, only periodic backwashing is required.

When using Birm for iron removal, it is necessary that the water: contain no oil or hydrogen sulfide, organic matter not to exceed 4-5 ppm, the D.O. content equal to at least 15% of the iron content with a pH of 6.8 or more. If the influent water has a pH of less than 6.8, neutralizing additives such as Clack Corosex, Calcite or soda ash may be used prior to the Birm filter to raise the pH. A water having a

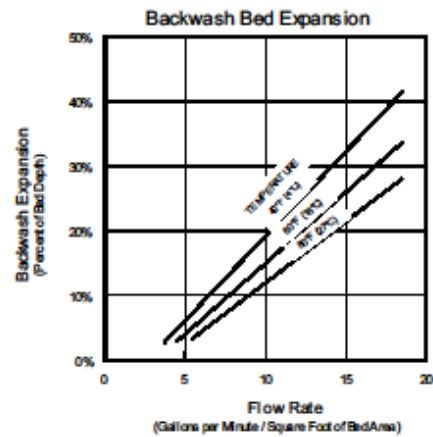
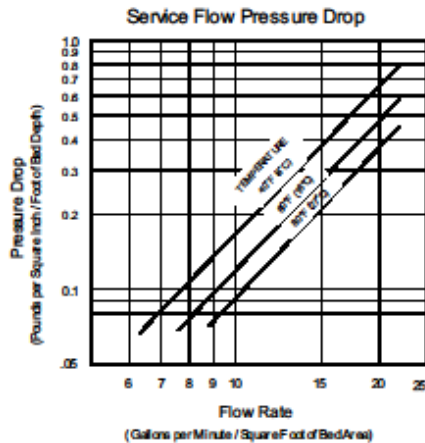
low D.O. level may be pretreated by aeration. **Chlorination greatly reduces Birm's activity. High concentrations of chlorine compounds may deplete the catalytic coating.**

Birm is furnished in two grades, regular and fine. Regular is generally recommended for industrial, municipal and most domestic installations. Fine is recommended on domestic installations where backwash rates are limited.

Clack Birm may also be used for manganese reduction with the same dependability as iron removal. In these applications the water to be treated should have a pH of 8.0-9.0 for best results. If the water also contains iron, the pH should be below 8.5. High pH conditions may cause the formulation of colloidal iron which is very difficult to filter out. All other conditions remain the same for either manganese or iron removal.







Tested and listed under ANSI/NSF  
Standard 61 for Health Effects.



Drinking Water Treatment System  
Components Classified by  
Underwriters Laboratories Inc.® in  
Accordance with Standard  
ANSI/NSF 61-(1991)-57Y3

#### ORDER INFORMATION

Part No.	Description	Cu. Ft./Bag	Wt./Cu. Ft.*	Bags/Pallet	Weight/Pallet	Pallet Dimensions
A8006	Birm® Regular	1	44 lbs.	40	1810 lbs.	40" x 48" x 48"
A8007	Birm® Fine	1	44 lbs.	40	1810 lbs.	40" x 48" x 48"

\*Weight per cubic foot is approximate.

### Clack Corporation

4462 Duraform Lane PO Box 500  
Windsor, Wisconsin 53598-0500 USA

Phone (608) 846-3010

Fax (608) 846-2586

Sales Fax (800) 755-3010

www.clackcorp.com

Form No. 2320  
Replaces Form 1564  
Updated 2/99

Birm® is a federally registered trademark of Clack Corporation.

The information and recommendations in this publication are based on data we believe to be reliable. They are offered in good faith, but do not imply any warranty or performance guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. As such, Clack makes no express or implied warranties of any kind with respect to this product, including but not limited to any implied warranty of merchantability or fitness for a particular purpose. We recommend that the user determine whether the products and the information given are appropriate, and the suitability and performance of our products are appropriate, by testing with its own equipment.

The information and recommendations given in this publication should not be understood as recommending the use of our products in violation of any patent or as a license to use any patents of the Clack Corporation.

The filter medias listed in this brochure do not remove or kill bacteria. Do not use with water that is microbiologically unsafe or of unknown quality without adequate disinfection before or after the system.

Clack will not be liable under any circumstance for consequential or incidental damages, including but not limited to, lost profits resulting from the use of our products.



Manganese Greensand is capable of reducing iron, manganese and hydrogen sulfide from water through oxidation and filtration.

# Manganese Greensand

## ADVANTAGES

- Iron reduction over wide pH range
- Effective reduction of hydrogen sulfide in addition to iron and/or manganese
- No harmful effects from a chlorine feed
- Low attrition for long bed life

## PHYSICAL PROPERTIES

- Color: Black
- Bulk Density: 85 lbs./cu. ft.
- Specific Gravity: 2.4-2.9
- Effective Size: 0.30-0.35 mm
- Uniform Coefficient: 1.6
- Mesh Size: 16-60
- Attrition Loss Per Year: 2%

## CONDITIONS FOR OPERATION

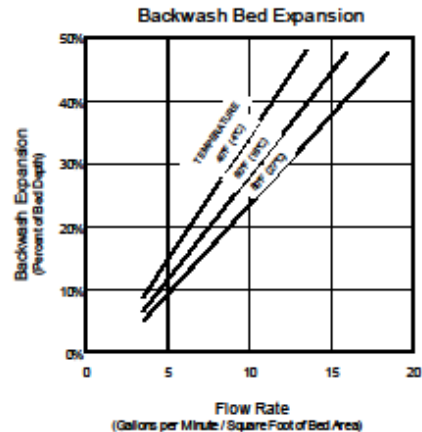
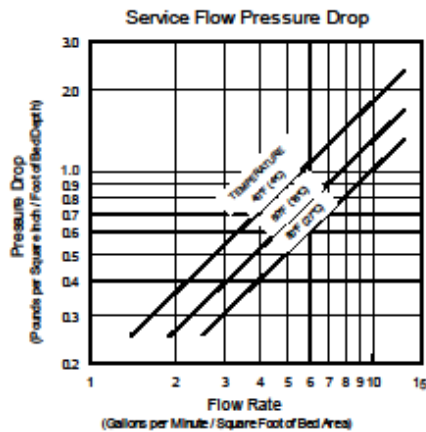
- Water pH range: 6.2-8.5
- Maximum water temperature: 80°F/26.7°C
- Bed depth: 30 in.
- Freeboard: 50% of bed depth (min.)
- Regeneration: 1.5-2 oz of  $KMnO_4$  by weight per cu. ft.
- Service flow rate: 3-5 gpm/sq. ft., 8-10 gpm/sq. ft. intermittent flow possible
- Backwash flow rate: 10-12 gpm/sq. ft.
- Backwash bed expansion: 40% of bed depth (min.)
- Maximum practical limit of iron ( $Fe^{++}$ ) or manganese ( $Mn^{++}$ ) in raw water: 15 ppm
- Maximum practical limit of hydrogen sulfide ( $H_2S$ ): 5 ppm

## CAPACITY PER CU. FT.

- Iron alone  
600 grains (10,000 gal. of water containing 1 ppm iron/cu. ft.)
- Iron and manganese  
400 grains (7,000 gal. of water containing 1/2 ppm iron and 1/2 ppm manganese/cu. ft.)
- Hydrogen sulfide  
175 grains (3,000 gal. of water containing 1 ppm hydrogen sulfide/cu. ft.)

Manganese Greensand is formulated from a glauconite greensand which is capable of reducing iron, manganese and hydrogen sulfide from water through oxidation and filtration. Soluble iron and manganese are oxidized and precipitated by contact with higher oxides of manganese on the greensand granules. The hydrogen sulfide is reduced by oxidation to an insoluble sulfur precipitate. Precipitates are then filtered and removed by backwashing. When the oxidizing capacity power of the Manganese Greensand bed is exhausted, the bed has to be regenerated with a weak potassium permanganate ( $KMnO_4$ ) solution thus restoring the oxidizing capacity of the bed. 1 1/2 to 2 ounces of potassium permanganate, in solution, per cubic foot of Manganese Greensand is considered sufficient for normal regeneration. It is required to vigorously backwash and regenerate the bed when it is placed in service and before its oxidation capacity is totally exhausted. Operating the bed after oxidation capacity is exhausted will reduce its service life and may cause staining.





Certified to ANSI/NSF Standard 61

Manganese Greensand  
is manufactured by Inversand Co.

**ORDER INFORMATION**

Part No.	Description	Cu. Ft./Bag	Wt./Cu. Ft.*	Bags/Pallet	Weight/Pallet	Pallet Dimensions
A8041	Manganese Greensand	1	85 lbs.	25	2175 lbs.	48" x 40" x 27"

\*Weight per cubic foot is approximate.

**Clack Corporation**   
 4462 Duraform Lane  
 Windsor, Wisconsin 53598-9716 USA  
**Phone (608) 846-3010**  
 Fax (608) 846-2586  
 Sales Fax (800) 755-3010  
 www.clackcorp.com

Form No. 2349  
 Replaces Form 1564  
 Updated 1/01

The information and recommendations in this publication are based on data we believe to be reliable. They are offered in good faith, but do not imply any warranty or performance guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. As such, Clack makes no express or implied warranties of any kind with respect to this product, including but not limited to any implied warranty of merchantability or fitness for a particular purpose. We recommend that the user determine whether the products and the information given are appropriate, and the suitability and performance of our products are appropriate, by testing with its own equipment. Specifications are subject to change without notice.

The information and recommendations given in this publication should not be understood as recommending the use of our products in violation of any patent or as a license to use any patents of the Clack Corporation.

The filter medias listed in this brochure do not remove or kill bacteria. Do not use with water that is microbiologically unsafe or of unknown quality without adequate disinfection before or after the system.

Clack will not be liable under any circumstance for consequential or incidental damages, including but not limited to, lost profits resulting from the use of our products.

## Product Information

### Filtersorb FMH

Order Number: 010.040.002



### Filter Media for Removing Iron, Manganese and Hydrogen Sulfide from drinking water and ground water



FILTERSORB<sup>®</sup> FMH is a new filter media for removing dissolved iron, manganese and hydrogen sulfide from drinking water and process water and was developed as an alternative to manganese greensand. FILTERSORB<sup>®</sup> FMH is a dolomite-based granulated filter media which is coated with manganese dioxide. The excellent properties of the material for removing iron, manganese and hydrogen sulfide are due to the oxidative coating.

FILTERSORB<sup>®</sup> FMH is suitable for open and closed filters. There are two different treatment processes associated with the use of FILTERSORB<sup>®</sup> FMH; the intermittent regeneration (IR) and the continuous regeneration (CR).

During the intermittent process iron, manganese and hydrogen sulfide are removed by catalytic oxidation directly on the FILTERSORB<sup>®</sup> FMH grains. The oxidized precipitates are then filtered out in the filter bed with subsequent removal during backwashing. When the oxidation capacity of the filter bed is exhausted, the filter media can be regenerated with a weak solution of potassium permanganate. The regeneration should take place before total exhaustion and is initiated by backwashing.

For continuous process and for water where high iron and manganese concentration are present a continuous regeneration is necessary. The oxidation capacity is received through a continual feed of a solution of potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ), chlorine, or a combination of both prior to the FILTERSORB<sup>®</sup> FMH filter. The oxidized precipitates are filtered out in the filter bed and are removed during backwashing. No additional regeneration is required using this method.

Determining factors for the removal efficiency are pH-value and the amount of organic matter in water. For both, intermittent and continuous process a minimum pH-value of 6.2 is required. During the continuous operation the pH should not exceed 8.8 as there might occur non-filtrable iron colloids. Furthermore the content of organic matter plays a decisive role for removal efficiency. Organic matter forms chemical soluble complexes with ferric and ferrous compounds. Therefore the water should have drinking water quality concerning the amount of organic matter. For water with a hardness below 6° dH (107 ppm  $\text{CaCO}_3$ ) we recommend to do preliminary test

FILTERSORB<sup>®</sup> FMH also has capacity to remove reliable hydrogen sulfid from water. The removal is effected by catalytical oxidation on the grain.

CWG GmbH Bohnenbergerstraße 6 D 68219 Mannheim  
Telefon: + 49 (0)621-8779-6 Telefax: + 49 (0)621-8779-797

# Product Information

## Filtersorb FMH

Order Number: 010.040.002



### Chemical and Physical Properties of FILTERSORB® FMH

Mesh Size	20 x 40
Packed Weight	1.56 tons/ m <sup>3</sup>
Packaging Unit	1.5 tons / m <sup>3</sup>
Number / palet	25 bags

### Recommended Operation Procedures for a FILTERSORB® FMH Filter

pH-value	6.2 – 8.8
Minimum Bed Depth	30 Inches (80 cm)
Optimal Bed Depth	48 – 60 Inches (120 – 150 cm)
Recommended Service Flow Rate*	
- Continuous Process	6 – 10 gpm/sq. ft (15 – 25 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h)
- Intermittent Process	5 – 8 gpm/sq. ft. (12 – 20 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h)
Recommended Backwash Rate	10 – 12 gpm/sq. ft. (25 - 30 m/h)
Backwash Time	10 – 15 minutes
Removal Capacity for FILTERSORB® FMH	
- Iron(Fe <sup>2+</sup> ) alone	85,000 mg Fe/cu. ft. (3000 mg/l)
- Manganese (Mn <sup>2+</sup> ) alone	42,500 mg Fe/cu. ft.(1500 mg/l)
- Hydrogen Sulfide (H <sub>2</sub> S) alone	13,000 mg Fe/cu. ft (500 mg/l)
KMnO <sub>4</sub> Dosage for Continous Regeneration	Per 1 mg/l Fe <sup>2+</sup> → 1,0 mg/l KMnO <sub>4</sub> Per 1 mg/l Mn <sup>2+</sup> → 2,0 mg/l KMnO <sub>4</sub> Per 1 mg/l H <sub>2</sub> S → 5,0 mg/l KMnO <sub>4</sub>
Regeneration Level for Intermittent Regeneration	2,0 – 4,0 g KMnO <sub>4</sub> per litre of FILTERSORB® FMH
Optimum Regeneration Time	30 – 40 minutes

\*) depending on raw water conditions, especially on iron and manganese concentration

The information and recommendations in this product data sheet are based on data we believe to be reliable. They are offered in good faith, but do not imply any warranty or performance guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. As such, CWG GmbH Germany makes no express or implied warranties of any kind with respect to this product, including but not limited to any implied warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

We recommend that the user determine whether the products and the information given are appropriate, and that the suitability and performance of our products are appropriate by testing with its own equipment. Specifications are subject to change without notice.

The information and recommendations given in this product data sheet should not be understood as a recommendation for the use of our products in violation of any patent or as a license to use any patents of the CWG GmbH Germany.

The filter medias listed in this brochure do not remove or kill bacteria. Do not use with water that is microbiologically unsafe or of unknown quality without adequate disinfection before or after the system. CWG GmbH Germany will not be liable under any circumstance for consequential or incidental damages, including, but not limited to, lost profits

CWG GmbH Bohnenbergerstraße 6 D 68219 Mannheim  
Telefon: + 49 (0)621-8779-6 Telefax: + 49 (0)621-8779-797



# GRANULAR ACTIVATED CARBON FILTER MEDIA

July, 2012 Page 1 of 1

## PRODUCT

Granular Activated Carbon (GAC) is manufactured using a steam activation process. The products have been designed and developed for high efficiency water purification. Product options include coconut and coal sources and economical remanufactured GAC.

## USES AND ADVANTAGES

- High efficiency filtration and purification
- High efficiency regeneration
- Product readily water wets
- Manufactured under ISO 9002 Quality Assurance system

## TYPICAL PROPERTIES

Grade	GAC-L 4 x 8, 8 x 30, 12 x 40 & 20 x 50
Colour	Black
Bulk Density	Approximately 28 lb/ft <sup>3</sup> (450 kg/m <sup>3</sup> ). Varies w/particle size.
Hardness (Abrasion No.)	95 – 99 (ASTM D3802)
Mesh Size (U.S. Sieve)	5% maximum on upper screen 5% maximum through lower screen
Apparent Density, g/cc	0.44 – 0.50
Apparent Density, lb/ft <sup>3</sup>	27.5 – 30
Moisture	2 – 3% maximum, as packed
pH	7 ± (ASTM D3838)
Ash	6% (ASTM D2866)
Surface Area	900 – 1100 m <sup>2</sup> /g (BET N)
Pore Volume	1.11 ml/g
Iodine Number	>1000 mg/g (ASTM D4607)
Methylene Blue	260 mg/g (CEFIC 2.4)
Phenol	5.7% (DIN 19603)
Dechlorination Half Length	2.9 cm (DIN 19603)
Molasses No.	200 minimum

## CAUTION

Wet activated carbon can react with oxygen to make the atmosphere dangerous for human life. Entry to enclosed spaces containing activated carbon must only be allowed when adequate precautions have been taken to ensure ventilation of the space with fresh air and for the atmosphere to be monitored continuously to ensure adequate oxygen content for respiration. A suitable confined space entry procedure must be used in full accordance with applicable local, state or national regulations.

## PACKAGING

Available in 25 kg (50 lb) (1.75 cu.ft) double walled paper bags and 500 kg (1102 lb) super sacks.

Product performance is affected by many factors, including storage, method and conditions of application and use. User testing is ESSENTIAL to determine suitability of product for intended method of application and use. Target's SOLE WARRANTY is that the product has been manufactured to specifications. No oral or written information or advice shall increase this warranty or create new warranties. Target's SOLE LIABILITY is to replace product proved defective. In no event shall Target be liable for any consequential, indirect or other damages whether arising from negligence or otherwise.

TARGET is a registered trade-mark of Quikrete Canada Holdings, Limited. Target Products Ltd. is an authorized licensee.

T  
A  
R  
G  
E  
T  
  
P  
R  
O  
D  
U  
C  
T  
S  
  
L  
T  
D

