

Využití sorpčních materiálů pro odstraňování As a Ni z vod

Nina Strnadová¹ a Daniela Matějková

Arsenic and nickel removal from water resources by adsorption

The adsorption of arsenite and arsenate onto $Mg(OH)_2$ is governed by the form of arsenic species in water. The Langmuir and Freundlich isotherm equations and Original 6.0 professional (non-linear curve fit) were able to describe the arsenate adsorption process. The Langmuir isotherms constants, which relates the adsorption energy, indicated a strong binding force between arsenate and the surface of $Mg(OH)_2$. All calculated values of the separation factor R_L showed that $Mg(OH)_2$ is a favourable adsorbent to uptake As^V from aquatic solutions at different initial concentrations. The separation factor's value for arsenite was almost one ($R_L=1$ means that the shape of the isotherm is linear). It means that $Mg(OH)_2$ is unfavourable for As^{III} . The Removal of arsenate by common water treatment processes (coagulation, precipitation, or adsorption on to hydrated oxides of Fe^{3+} or Al^{3+}) makes no problem. The Removal efficiency of As^V for the initial concentration 10 mg/l is up to 95-98 %. In case of As^{III} , the maximum efficiency is only about 50 %.

Key words: arsenic, nickel, water resources, adsorption, flocculation

Úvod

Kovy patří mezi hygienicky i vodo hospodářsky významné ukazatele. Stále se zpřísňují kritéria vymezující jejich obsah v pitných, povrchových i odpadních vodách, ale také v kalech, půdě, dále pak v různých zemědělských produktech a potravinářských výrobcích. K nejrizikovějším kovům se řadí rtuť, arsen, antimon, kadmium, olovo, chrom a nikl. Kovy se ve vodách mohou vyskytovat ve formě jednoduchých kationtů nebo aniontů, komplexních aniontů nebo neutrálních molekul (komplexy s huminovými látkami, aminokyselinami a iontové asociáty s ionty uhličitany, hydrogenuhličitanovými, síranovými a fosforečnanovými). Toxicita závisí především na formách výskytu příslušného kovu. Je zřejmé, že podstatně vyšší toxicita přísluší iontové formě kovu než formě komplexní. Zdrojem těžkých kovů v povrchových vodách jsou především různá průmyslová odvětví. Limitní koncentrace kovů v tekoucích povrchových vodách vymezuje nařízení vlády č. 61/2003 Sb. formou imisních standardů ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod [1]. Imisní standardy vyjadřují přípustné znečištění povrchových vod při průtoku Q_{355} , popřípadě při minimálním zaručeném průtoku vody v toku. Dále se může jednat o hodnotu, která je dodržena, nebude-li roční počet vzorků nevyhovujících tomuto standardu větší než 5 %. K průmyslovým vodám se vztahují emisní standardy ukazatelů přípustného znečištění odpadních vod. Vzhledem k tomu, že v článku je pozornost věnována arsenu a niklu, jsou v tab. 1. uvedeny přípustné hodnoty p pro vybrané provozy.

Tab. 1. Přípustné hodnoty „ p “ pro arsen a nikl ve vyčištěných odpadních vodách
Tab. 1. Admitted values of „ p “ for As and Ni in cleaned up waste waters

průmyslový obor	As [mg.l ⁻¹]	Ni [mg.l ⁻¹]
textilní průmysl	-	0,5
barevná metalurgie	-	0,5
těžba a zpracování rud	0,5	-
spalování odpadů	0,15	0,5
výroba a zpracování skla	1,0	-
povrchová úprava kovů a plastů	-	0,8
elektrotechnická výroba	0,5	0,5

Povolená koncentrace arsenu v povrchových vodách je 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a niklu 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$. V imisních standardech, vyjadřujících ukazatele a přípustné hodnoty znečištění povrchových vod, které jsou vhodné pro život a reprodukci původních druhů ryb a dalších vodních živočichů koncentrace arsenu a niklu vymezeny nejsou. V souboru těchto ukazatelů je z kovů uvedena pouze měď a zinek. Pro vody lososové je přípustná hodnota pro celkový Zn menší jak 0,3 mg.l^{-1} a vody kaprové menší jak 1,0 mg.l^{-1} . V případě rozpuštěné Cu se jedná o hodnoty pro vody lososové a kaprové menší jak 40 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Je zřejmé, že přípustné hodnoty koncentrací Zn a Cu závisí i na obsahu vápníku a hořčíku ve vodě (na tvrdosti vody), protože v jejich přítomnosti dochází k tvorbě komplexních kationtů Zn a Cu s Ca a Mg a toxický vliv se snižuje. Obecně se vzrůstající „tvrdosti“ vody stoupá i povolená koncentrace Zn a Cu.

Koncentrace arsenu a niklu pro povrchové vody, které jsou využívány, nebo u kterých se předpokládá využití jako zdroje pitné vody je pro kategorie A1 přípustná koncentrace arsenu 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a niklu 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$,

¹ Nina Strnadová, Daniela Matějková, ČVUT Praha, Česká Republika
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 14. 9. 2005)

pro kategorie A2 je uvedena koncentrace arsenu $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ a niklu $30 \mu\text{g.l}^{-1}$ a pro kategorie A3 koncentrace arsenu je $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ a niklu $30 \mu\text{g.l}^{-1}$. Arsen a nikl patří k vybraným zvlášť nebezpečným látkám ve vodách, stejně tak, jako další kovy (Cr, Cu, Zn a Pb), u nichž je nařízením vlády č. 61/2003 Sb. vymezeno i vypouštěné prahové množství a u nichž se požaduje minimální četnost sledování 12x za rok. Pro arsen je uvedeno denní množství 0,5 gramů a roční množství 0,15 kg, pro nikl je uvedeno denní množství 5 gramů a roční množství 1,5 kg. Pro pitnou vodu je vyhláškou č. 252/2004 Sb. [2] vymezena jako nejvyšší mezná hodnota pro As $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ a pro Ni $20 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Arsen je dokumentovaný humánní karcinogen, způsobuje rakovinu kůže. Obecně sloučeniny arsenu jsou značně jedovaté a např. dlouhodobé požívání vod s nadlimitními povolenými koncentracemi způsobuje chronická onemocnění. As^{III} je toxičtější než As^{V} (uvádí se 5 – 20 x). Arsen patří mezi inhibitory biochemických oxidací. Je známo, že krátkodobé požívání arsenových minerálních vod má léčivé účinky, arsen podporuje tvorbu červených krvinek a dále ukládání tuků a bílkovin v těle. Co se týká výskytu jednotlivých forem arsenu je zřejmé, že v oxickém prostředí převažuje nejstabilnější forma As^{V} . V alkalickém prostředí se vyskytují především iontové formy HAsO_4^{2-} a AsO_4^{3-} , v neutrálním prostředí pak H_2AsO_4^- a HAsO_4^{2-} . Při poklesu oxidačně redukčního potenciálu převažuje As^{III} , zejména H_3AsO_3 . V redukčním prostředí, za přítomnosti sulfidů, je dominantní formou výskytu As_2S_3 . Arsen má velkou schopnost kumulovat se v říčních sedimentech a jeho zpětné uvolnění do vody může být limitujícím faktorem výsledné koncentrace As ve vodách. Stejně jako u rtuti se mohou biochemickou cestou tvořit různé methylderiváty – methylarsiny. Jejich tvorba v přírodních vodách může ovlivňovat distribuci As mezi kapalnou fází a sedimenty. Organické methyl deriváty As se tvoří především v eutrofních vodách. Arsen je v přírodě v malých množstvích značně rozšířen a tak lze v podzemních i povrchových vodách nalézt koncentrace As řádově v desítkách mikrogramů na litr. Velmi často arsen doprovází fosfor. I z toho důvodu je jeho výskyt zcela běžný ve vodách z prání prádla.

Na základě výše uvedených toxických účinků arsenu a v důsledku toho povolených minimálních koncentrací As jak v pitné, tak povrchové vodě je zřejmé, že odstranění arsenu z vod je nutné věnovat významnou pozornost, především pak toxičtějšímu As^{III} .

Nikl patří k vybraným zvlášť nebezpečným látkám, stejně tak, jako další kovy (As, Sn, Cr, Cu, Pb a Zn), u nichž je uvedeným nařízením vlády č. 61/2003 Sb. vymezeno i vypouštěné prahové množství a u nichž se požaduje minimální četnost sledování 12x za rok. Pro nikl je uvedeno denní množství 5 gramů a roční množství 1,5 kg. Povolená koncentrace niklu v povrchových vodách je $50 \mu\text{g.l}^{-1}$. Přípustná koncentrace niklu pro povrchové vody, které jsou využívány, nebo u kterých se předpokládá využití jako zdroje pitné vody je pro kategorie A1 $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ a pro kategorie A2 a A3 $30 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vyhláška č. 252/2004 Sb. povoluje nejvyšší meznou hodnotu niklu v pitné vodě $20 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Nikl (CAS RN 7440-02-0) je relativně tvrdý, tažný a kujný kov stříbrné barvy. Chemická značka niklu je odvozena z latinského Nicollum. Název pochází z německého Nickel (uličnick, ničema), odvozeného z německého názvu rudy nikelin (NiAs) Kupfernickel (měděný ničema). Nikl získal roku 1751 švédský mineralog a analytik Axel Frederik Cronstedt z nikelinu redukcí dřevěným uhlím. Pojmenoval ho nickel podle rudy, kterou němečtí horníci ze zoufalství nazvali Kupfernickel. Tato ruda měděné barvy totiž odolávala všem jejich snahám připravit z ní měď. Nikl se používá především na výrobu speciálních korozivzdorných slitin, také však k pokovování např. lopatek turbin, rotorů helikoptér atd. Práškový nikl se uplatňuje jako katalyzátor při katalytické hydrogenaci, např. při ztužování tuků. Nikl se používá ve značné míře jako náhrada za stříbro v mincích. Dále v Ni-Cd bateriích, ve sklářství (barvení skla na zeleno) a v keramice.

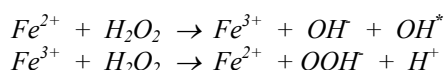
V přírodních vodách se nikl vyskytuje jen ve velmi nízkých koncentracích, nejvýše desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Zdrojem kontaminace životního prostředí jsou proto zejména odpadní vody z povrchové úpravy kovů, a dále odpadní vody z barevné metalurgie, z výroby mincí, sklářského a keramického průmyslu. Kromě jednoduchého iontu Ni^{2+} přicházejí ve vodách v alkalickém prostředí v úvahu hydroxokomplexy $[\text{NiOH}]^+$ až $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$, dále karbonatokomplex $[\text{NiCO}_3(\text{aq})]^0$ a sulfatokomplex $[\text{NiSO}_4(\text{aq})]^0$. V odpadních vodách z galvanického pokovování se vyskytuje nikl převážně jako kyanokomplexy $[\text{NiCN}]^+$ až $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ nebo amminkomplexy $[\text{NiNH}_3]^{2+}$ až $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Rozpustnost niklu ve vodách je limitována tvorbou uhličitanu, hydroxy-uhličitanu nebo hydroxidu. Nejtoxičtější sloučeninou niklu je tetrakarbonyl niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Do organismu se nikl dostává zejména zažívacím ústrojím a také inhalací. V organismu je distribuován krevním oběhem a může se hromadit v ledvinách. Většina přijatého niklu je vyloučena výkaly a močí. Akutní toxicita tetrakarbonyl niklem způsobuje bolesti hlavy, závratě, zvracení, nespavost, cyanózu, pocení a celkovou slabost. Akutní otrava může způsobit poškození zažívacího traktu, srdce, cév, ledvin a centrálního nervového systému. Co se týče chronické toxicity nejsou k dispozici žádné konkrétní studie, je však známo, že inhalace sloučenin Ni může způsobovat astma, bronchitidu a zvýšené riziko infekčního onemocnění plic. Nikl má alergizující účinky na pokožku (niklový svrab) a dýchací systém.

Existuje řada způsobů odstraňování těžkých kovů, které jsou v praxi více či méně využívány. Ne všechny je však možné použít v každých provozních podmínkách, především z důvodů ekonomických.

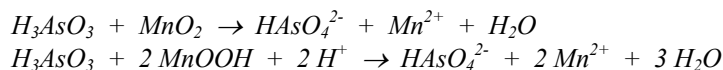
Obecně je možné pro odstraňování kovů z vod použít iontové výměny, membránových procesů, srážecích postupů pomocí vápenného mléka či sulfidů, úspěšně se využívá též spolusrážení a adsorpce na povrchu hydratovaných oxidů Fe a Al při koagulaci a v neposlední řadě lze využít procesů adsorpce [4-9]. Zavedení nových ekologických zákonů a předpisů a zpřísnění legislativních předpisů v souladu s Evropskou unií povedou s největší pravděpodobností ke zvýšení zájmu o nové separační postupy a materiály, které by umožňovaly co možná nejkvalitnější a na druhé straně ekonomickou likvidaci odpadních látek a tedy i těžkých kovů. Elegantním řešením odstraňování některých organických i anorganických polutantů je adsorpce. Je vyvíjena celá řada moderních adsorpčních materiálů (aktivní uhlí, aktivní koks, uhlíkatá molekulová síta, uhlíkové tkaniny, iontovýmenné pryskyřice) jejichž účinnost je poměrně vysoká, ale jejich nevýhodou je vysoká cena. Další možností je využití přírodních sorbentů (hnědé a černé uhlí, humáty železa, rašelina, kůra, huminové kyseliny, řasy, atd.), jejichž cena je neporovnatelně nižší, nicméně sorpční kapacita je omezená. Z tohoto hlediska se jako vhodné jeví zeolity (syntetické i přírodní), které splňují a odstraňují výhody, resp. nevýhody obou zmíněných skupin adsorbentů.

Možnosti odstraňování As a Ni z vod

Je zřejmé, že zvolený technologický proces bude záviset nejen na počáteční koncentraci arsenu a niklu ve vodách, ale také na následném užití upravené či vyčištěné vody (pitná voda, zaústění vyčištěné odpadní vody do recipientu aj.). Mezi nejběžněji využívané procesy se řadí použití koagulace a srážení pomocí sulfidu či vápenného mléka. Je však zřejmé, že sulfidické srážení nebude vhodné pro odstraňování kovů z pitných vod, zatímco by bylo možné s ním uvažovat při čištění vod odpadních. Procesu koagulace lze využít v obou případech. Využití iontové výměny není vhodné pro vodárenské účely, provozně je však použitelná při čištění průmyslových vod, v posledních letech bývá úspěšně využíváno i reversní osmózy. Nezanedbatelné místo při odstraňování kovů z vod zaujímají i sorpční procesy. Se sorpcí iontů, především aniontů (v daném případě arsenitanů a arseničnanů) se setkáváme i při běžné vodárenské koagulaci, kde je s úspěchem využíváno sorpčních vlastností hydratovaných oxidů železa a hliníku. Snížení koncentrací As lze pozorovat i při běžném odželezování a odmanganování podzemních vod. Je nutno poznamenat, že proces odstranění As není významně ovlivněn hodnotou pH a probíhá v oblasti pH 5 – 8 bez zásadního snížení účinnosti procesu. Oproti tomu odstraňování niklu z vod je hodnotou pH podmíněno. Srážecí procesy je nutné provozovat při hodnotě pH cca 10 – 11, stejně tak při čiření je nutné pracovat v silně alkalické oblasti. Z toho důvodu je výhodnější pro dočištění zbytkových koncentrací niklu použít iontové výměny či sorpčních procesů, které nevyžadují zvýšení hodnoty pH. V případě odstraňování As je také nutné zvážit převažující oxidační stupeň. Je známé, že účinnost odstraňování As^{III} (je toxičtější než As^V) při čiření je významně nižší než pro As^V, a proto je nutné do procesu zařadit oxidační stupeň As^{III} na As^V pomocí např. Fentonova činidla, manganistanu draselného, peroxidu vodíku či ozónu. Při Fentonově reakci se předpokládá, že oxidace As^{III}, která je způsobena OH^{*} radikály, je katalyzována Fe²⁺ ionty podle reakčního schématu:



Úspěšně lze zmíněnou oxidaci As docílit i filtrací vody přes zrnité materiály Birm či Greensand, které již MnO₂ obsahují, či může být napreparován na jejich povrchu. Mechanismus oxidace As^{III} pomocí MnO₂ je možné v neutrální oblasti pH popsat následujícím schématem:



Experimentální část

Práce byla zaměřena na snížení koncentrace arsenu a niklu z dvou typů vod. Jednalo se o vodu podzemní z lokality Praha Liboc a o vodu vltavskou odebranou v Praze. Pro odstranění arsenu bylo použito adsorpčních účinků hydroxidu hořečnatého s obsahem Mg(OH)₂ 99,5 % a čiření.

Tab. 2. Základní charakteristika Mg(OH)₂
Tab. 2. A basic characteristic of Mg(OH)₂

ukazatel	Mg(OH) ₂
velikost částic [μm]	0,9-1,6
specifický povrch [m ² .g ⁻¹]	6 -9
relativní molekulová hmotnost [g.mol ⁻¹]	58,32
součín rozpustnosti log K _s	-10,8

Adsorpční vlastnosti různých sorbentů byly využity i pro odstraňování niklu z podzemní vody. Základní charakteristiky sorbentu $Mg(OH)_2$ jsou uvedeny v tab. 2. Testované vzorky vod vykazovaly relativně nízké koncentrace sledovaných kovů, viz tab. 3., a proto byl jejich obsah uměle navýšen pomocí roztoků arsenu a niklu o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ jako $\text{NaAsO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{AsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tab. 3. Základní složení podzemní a vltavské vody
Tab. 3. A basic composition of the underground and Vltava water

Ukazatel	Podzemní voda	Vltavská voda
pH	7,2	7,6
CHSK _{Mn} [mg·l ⁻¹]	0,76	6,6
KNK _{4,5} [mmol·l ⁻¹]	2,35	1,0
ΣCa+Mg [mmol·l ⁻¹]	2,45	1,08
K [mg·l ⁻¹]	9,03	4,6
Na [mg·l ⁻¹]	28,7	14,7
Cl [mg·l ⁻¹]	65,4	20,3
SO ₄ ²⁻ [mg·l ⁻¹]	83,8	35,6
Fe [mg·l ⁻¹]	0,125	< 0,01
NO ₃ ⁻ [mg·l ⁻¹]	48,6	17,5
Konduktivita [μs·cm ⁻¹]	62,2	306
As [μg·l ⁻¹]	5,0	11,74
Ni [μg·l ⁻¹]	< 10	< 10
Iontová síla [mmol·l ⁻¹]	10,6	6,0

Matematické vyhodnocení adsorpce

Adsorpční účinnost - E [%] představuje procentuální odstranění kovu z vodného roztoku ve vztahu k počáteční koncentraci. Vypočítá se ze vztahu:

$$E = \frac{C_0 - C_r}{C_r} \cdot 100 \quad , \quad (1)$$

kde C_0 představuje počáteční koncentraci a C_r rovnovážnou koncentraci kovu v $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo v $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Adsorpční kapacita a [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] vyjadřuje množství polutantu, které se naadsorbuje v průběhu testů na gram adsorbentu. Obecně se vypočítá ze vztahu:

$$a = \frac{V}{m} (C_0 - C_r) \quad , \quad (2)$$

kde V je objem roztoku [l] a m je hmotnost adsorbentu [g].

Adsorpční data mohou být vyhodnocena užitím vztahů, které popisují adsorpční mechanismy, resp. popisují distribuci adsorbátu (v našem případě As, event. Ni) mezi adsorbentem (pevná fáze) a kapalnou fází. K vyjádření závislosti lze nejčastěji využít Langmuirovu nebo Freundlichovu izoterma.

Langmuirova izoterma byla odvozena na základě teoretických úvah pro adsorpci plynů na tuhých látkách. Langmuir předpokládal pouze jednovrstvou adsorpci a konstantní vlastnosti adsorpčního povrchu. Adsorpční izoterma je vyjádřena vztahem:

$$a = a_m \cdot \frac{bC_r}{1 + bC_r} \quad , \quad (3)$$

kde a_m je maximální adsorpční kapacita (zcela nasycené monovrstvy) v $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a b je rovnovážná konstanta v $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$. Pro výpočet hodnot a_m a b může být rovnice 3 linearizována pomocí vztahů 4a (L-1) nebo 4b (L-2), event. konstanty mohou být přímo vypočteny z experimentálních dat užitím nelineární regrese [3].

$$\frac{C_r}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} C_r \quad , \quad (4a)$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m b} \cdot \frac{1}{C_r} \quad , \quad (4b)$$

Freundlichova izoterma častěji popisuje adsorpční mechanismus látek z vodných roztoků a je známa ve tvaru:

$$a = K \cdot C_r^{1/n} \quad , \quad (5)$$

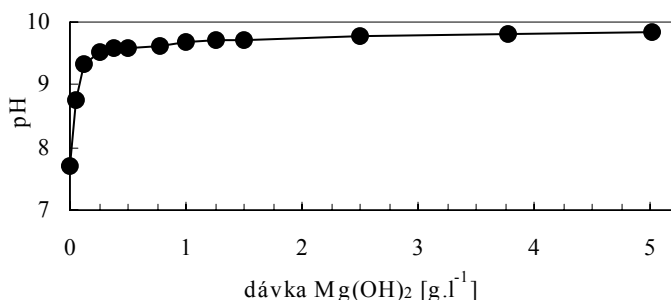
event. v linearizované podobě:

$$\log a = \log K + 1/n \log C_r \quad (6)$$

kde K [$l \cdot g^{-1}$] a n jsou konstanty Freundlichovy izotermy.

Výsledky a diskuse

Dále jsou uvedeny výsledky odstraňování As a Ni z vod pomocí hydroxidu hořečnatého, pozornost je zaměřena i na odstranění As As^{III} . $Mg(OH)_2$ je alkalický sorbent, což se především projevuje při dávkách $Mg(OH)_2$ menších než 0,5 až 0,8 $g \cdot l^{-1}$ vzrůstem hodnoty pH ve sledovaném vodním vzorku cca o 2 jednotky. Od dávky 0,5 až 0,8 $g \cdot l^{-1}$ je hodnota pH vyrovnaná a pohybuje se v intervalu 9,5 až 9,7 – viz obr. 1.



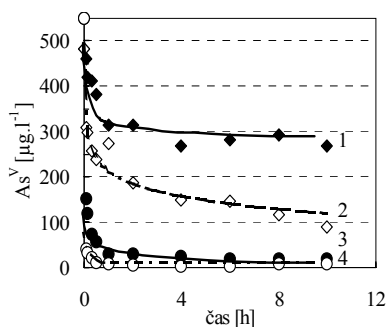
Obr. 1. Závislost hodnoty pH na dávce $Mg(OH)_2$

Fig. 1. A dependence of pH on the amount $Mg(OH)_2$

Kinetika adsorpce As z podzemní vody na $Mg(OH)_2$ je znázorněna na obr. 2 a 3. Obr. 2. vyjadřuje časovou závislost zbytkové koncentrace As^V a obr. 3. znázorňuje kinetický test pro As^{III} . V případě As^V a testovaných 2 počátečních koncentrací je zřejmé, že vyšší dávka $Mg(OH)_2$ se promítá do vyšší účinnosti procesu. Hodnotíme-li zbytkové koncentrace As^V v podzemní vodě při době kontaktu 24 h (za dokonalé homogenizace suspenze) pro počáteční koncentraci As^V cca 500 $\mu g \cdot l^{-1}$ můžeme konstatovat, že s dávkou $Mg(OH)_2$ 0,1 $g \cdot l^{-1}$ bylo dosaženo cca 40 % účinnosti, při dávce 0,5 $g \cdot l^{-1}$ 82 % a při dávce $Mg(OH)_2$ 1,25 a 2,5 $g \cdot l^{-1}$ byla již účinnost srovnatelná a představovala cca 98 %. Rychlost adsorpce byla ve všech uvedených případech stejná.

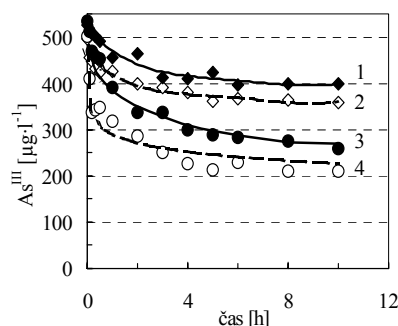
Významně nižší účinnost odstranění byla pozorována pro As^{III} , počáteční koncentrace byla cca 500 $\mu g \cdot l^{-1}$ (srovnatelná s As^V). V případě podzemní vody a s dávkou $Mg(OH)_2$ 0,5 $g \cdot l^{-1}$ bylo při 24 hodinové době kontaktu dosaženo 20 % snížení As^{III} , s dávkou a $Mg(OH)_2$ 5 x vyšší pak 47 % snížení. V říční vodě byla s nižší dávkou $Mg(OH)_2$ 0,5 $g \cdot l^{-1}$ dosažena 24 % účinnost a dávkou 2,5 $g \cdot l^{-1}$ 62 % účinnost.

Porovnáme-li účinnost odstranění As^V a As^{III} z podzemní vody při dávce 2,5 $g \cdot l^{-1}$ $Mg(OH)_2$, při době kontaktu 24 hodin a za dokonalé homogenizace suspenze, bylo v případě As^V dosaženo cca dvojnásobné účinnosti (As^V 98 % a As^{III} 47 %).



Obr. 2. Kinetika odstranění As^V na $Mg(OH)_2$
Fig. 2. Removal kinetics of As^V na $Mg(OH)_2$

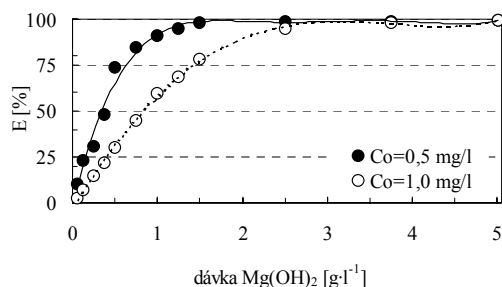
- 1 0,10 $g \cdot l^{-1}$ $Mg(OH)_2$ $c_0 = 482,5 \mu g \cdot l^{-1}$
- 2 0,50 $g \cdot l^{-1}$ $Mg(OH)_2$ $c_0 = 482,5 \mu g \cdot l^{-1}$
- 3 1,25 $g \cdot l^{-1}$ $Mg(OH)_2$ $c_0 = 548,8 \mu g \cdot l^{-1}$
- 4 2,50 $g \cdot l^{-1}$ $Mg(OH)_2$ $c_0 = 548,8 \mu g \cdot l^{-1}$



Obr. 3. Kinetika odstranění As^{III} na $Mg(OH)_2$
Fig. 3. Removal kinetics of As^{III} na $Mg(OH)_2$

- 1 0,50 $g \cdot l^{-1}$ $Mg(OH)_2$ $c_0 = 525,2 \mu g \cdot l^{-1}$ podz. voda
- 2 0,50 $g \cdot l^{-1}$ $Mg(OH)_2$ $c_0 = 497,1 \mu g \cdot l^{-1}$ říční voda
- 3 2,50 $g \cdot l^{-1}$ $Mg(OH)_2$ $c_0 = 532,5 \mu g \cdot l^{-1}$ podz. voda
- 4 2,50 $g \cdot l^{-1}$ $Mg(OH)_2$ $c_0 = 502,5 \mu g \cdot l^{-1}$ říční voda

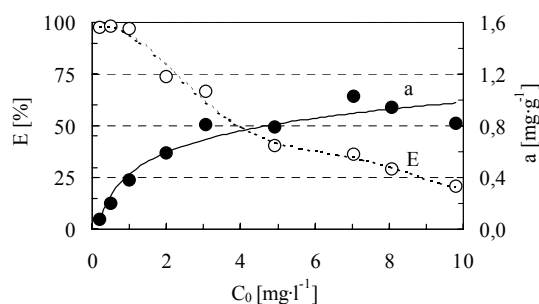
Významná je i rychlost změny účinnosti odstranění As^V na dávce $Mg(OH)_2$ při různých počátečních koncentracích As^V . Obecní pro nižší počáteční koncentrace As^V je rychlost změny větší než v případě vyšších koncentrací – viz. obr. 4. Nejvyšších změn je dosahováno do dávek $Mg(OH)_2$ cca 1 $g \cdot l^{-1}$ pro koncentrace As^V cca 500 $\mu g \cdot l^{-1}$ a pro koncentrace cca 1000 $\mu g \cdot l^{-1}$ do dávky $Mg(OH)_2$ cca 2,5 $g \cdot l^{-1}$. Rychlost změny účinnosti byla pro nižší koncentrace As^V téměř 4 x vyšší než pro koncentraci 1 $mg \cdot l^{-1}$.



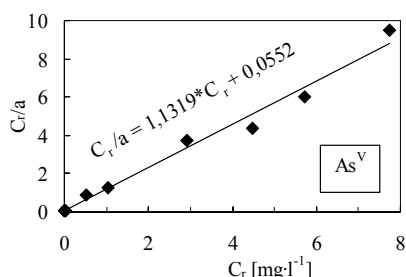
Obr. 4. Časová závislost odstranění As^V na Mg(OH)₂
 Fig. 4. A time dependence of the removal of As^V on Mg(OH)₂

As klesá účinnost odstranění a hodnota adsorbovaného množství vzrůstá, ne však lineárně. Ve sledovaném rozsahu počátečních koncentrací As^V 0,2 až 10 mg.l⁻¹ bylo dosaženo hodnoty a_{max} cca 1 mg.g⁻¹ a účinnost klesla z 97 % na 21 %.

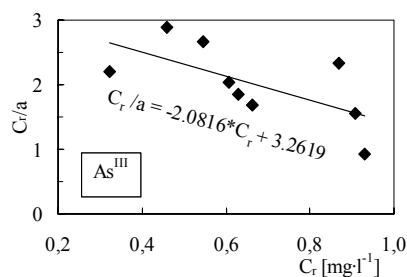
Při sledování adsorpčních vlastností As na Mg(OH)₂ byla pozornost zaměřena i na popis mechanismu adsorpce a na určení konstant adsorpčních izoterm. Na obr. 6. a 7. je z experimentálně získaných dat znázorněna linearizace (rovnice 4a) jak pro As^V, tak pro As^{III}. Z uvedených obrázků je na první pohled zřejmé, že se oba systémy významně liší. Zatímco k adsorpci As^V dochází poměrně s vysokou účinností, o adsorpci As^{III} na Mg(OH)₂, která by byla popsána Langmuirovou izotermou nelze hovořit.



Obr. 5. Závislost účinnosti odstranění As^V a adsorpční kapacity na počáteční koncentraci As^V
 Fig. 5. A dependence of the removal efficiency of As^V and the adsorption capacity on the initial concentration of As^V



Obr. 6. Linearizace - rovnice 4a pro As^V
 Fig. 6. A linearization – equation 4a for As^V



Obr. 7. Linearizace - rovnice 4a pro As^{III}
 Fig. 7. A linearization – equation 4a for As^{III}

Adsorpční schopnost adsorbentů, v daném případě Mg(OH)₂, kdy adsorpční mechanismus je možné popsat Langmuirovou izotermou, lze vyjádřit pomocí separačního faktoru R_L [10]. Podle toho, jakých hodnot faktor nabývá, lze uvažovat o tvaru a míře adsorpce na povrchu adsorbentu. Sorpční faktor lze vyjádřit vztahem:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (7)$$

kde R_L je separační faktor, C_0 je počáteční koncentrace (např. As^V nebo As^{III}) v mg.l⁻¹ a b je Langmuirova adsorpční konstanta v l.mg⁻¹. Hodnota R_L indikuje mechanismus adsorpce ve vztahu k Langmuirovým představám jednovrstvé adsorpce. Mezní hodnoty jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4. Vliv separačního faktoru R_L na tvar a použití Langmuirovy izoterm
 Tab. 4. An influence of the separation factor R_L on the shape and usage of the Langmuar isoterm

Hodnota R_L	použití Lang. izoterm
$R_L > 1$	nepříznivé
$R_L = 1$	lineární vztah
$0 < R_L < 1$	příznivé

Na základě vztahu (7) byly pro oba typy testovaných vod vypočteny hodnoty separačního faktoru jak pro As^V , tak As^{III} . Pro adsorpci As^V se hodnota separačního faktoru pohybovala v intervalu 0,027 až 0,069, což ukazuje na vhodnost použití $Mg(OH)_2$ pro adsorpci As^V za podmínek, že mechanismus adsorpce je popsán Langmuirovou izotermou. S rostoucí počáteční koncentrací As^V hodnota R_L vzrůstala, což je v souladu s výše uvedeným tvrzením, že účinnost adsorpce se vzrůstající počáteční koncentrací klesá – viz. obr. 5. Hodnota separačního faktoru pro As^{III} byla větší než 1 (2,12 – 3,06), což jednoznačně svědčí o tom, že adsorpci As^{III} na $Mg(OH)_2$ nelze popsat Langmuirovou izotermou.

Vypočtené konstanty Langmuirovy a Freundlichovy izotermy popisující adsorpci As z vody podzemní a říční na hydroxidu hořečnatém jsou uvedeny v tab. 5 a 6. Výpočet byl proveden z rovnic 4a, 4b a 6 a dále pomocí výpočtového programu „origin 6,0“, který zahrnuje nelineární regresi [3]. Uvedené konstanty byly vypočteny pro sledovaný rozsah počátečních koncentrací As do $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

V případě adsorpce As^V jsou hodnoty a_m téměř dvojnásobné pro říční vltavskou vodu než pro vodu podzemní. Lze to vysvětlit přítomností organických látek (viz. Tab. 3), kde může docházet i k adsorpci na jejich koloidních částicích. Konstanty b vykazují opačný trend. Velikost konstant n a K Freundlichovy rovnice jsou téměř stejné pro oba typy vod. Maximální adsorbované množství As^V na hydroxid hořečnatý je cca $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Na základě provedených testů a jejich vyhodnocení lze konstatovat, že adsorpci As^V na $Mg(OH)_2$ lze popsat jak Freundlichovou, tak Langmuirovou izotermou.

Tab. 5. Konstanty Langmuirovy a Freundlichovy izotermy - adsorpce As^V na $Mg(OH)_2$

Tab. 5. CONSTANTS OF THE Langmuir and Freundlich isotherms – adsorption of As^V of $Mg(OH)_2$

typ vody	rovnice (4a)		rovnice (4b)		rovnice (6)	
	a_m	b	a_m	b	n	K
podzemní	0,582	79,49	0,578	55,06	4,61	0,607
říční	1,109	6,54	0,968	27,4	3,44	0,743

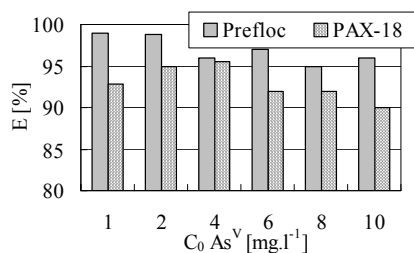
Tab. 6. Konstanty Langmuirovy a Freundlichovy izotermy - adsorpce As^{III} na $Mg(OH)_2$

Tab. 6. CONSTANTS OF THE Langmuir and Freundlich isotherms – adsorption of As^{III} of $Mg(OH)_2$

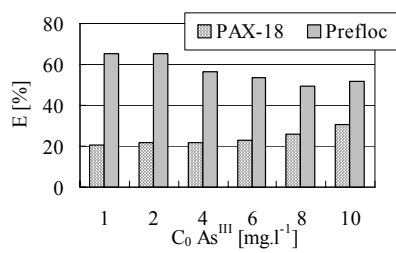
typ vody	rovnice (4a)		rovnice (4b)		rovnice (6)	
	a_m	b	a_m	b	n	K
podzemní	- 0,76	- 0,597	- 0,89	- 0,532	0,583	0,781
říční	- 0,48	- 0,63	- 0,69	- 0,50	0,805	0,760

V případě adsorpce As^{III} nelze mechanismus adsorpce popsat z linearizovaných vztahů (4a) a (4b) Langmuirovou izotermou (jsou získávány záporné hodnoty konstant Langmuirovy izotermy). Lze pouze použít linearizovaného vztahu (6) a mechanismus adsorpce popsat Freundlichovou izotermou. Velikost konstant n a K Freundlichovy rovnice jsou téměř stejné pro oba typy vod. Porovnáme-li velikost konstant pro obě speciace arsenu, konstanta n je cca 7x nižší v případě As^{III} a velikost konstanty K je srovnatelná. Na základě provedených testů a jejich vyhodnocení lze konstatovat, že adsorpci As^{III} na $Mg(OH)_2$ lze popsat pouze Freundlichovou izotermou.

Obdobných výsledků z hlediska účinnosti odstranění uvažovaných speciací As bylo dosaženo i při použití klasického způsobu čiření s železitými či hliníťými ionty. Při modelovém čiření vltavské vody se síranem železitým (Preflocem) bylo zjištěno, že pro počáteční koncentrace As^V do $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ je dosaženo zbytkových koncentrací $As < 10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při dávce $11,3 \text{ mg Fe}$ na litr upravované vody, a to v rozsahu pH 6,8 – 7,2. Shodných zbytkových koncentrací arsenu bylo dosaženo i použitím hliníťého koagulantu PAX-18 s dávkou hliníku $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v rozsahu pH 6,8 – 7,0. Se vzrůstající koncentrací As ve vltavské vodě (do $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) se nepatrně zvyšovala i zbytková koncentrace As , maximálně však na $30 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Nebyl zaznamenán výrazný rozdíl v účinnosti odstranění As^V pro oba uvedené koagulanty. Obecně při koagulačních testech docházelo k odstranění jak As^V , tak As^{III} , avšak s různou účinností. V případě As^V bylo dosahováno 95 – 98 % účinnosti pro oba koagulanty na bázi Fe a Al , významně nižší účinnost však byla dosahována pro As^{III} , především pro hliníťý koagulant – účinnost se pohybovala v intervalu 22 – 30 %. Vyhodnocení koagulačního testu pro různé počáteční koncentrace As^V a As^{III} , kdy jako koagulant byl použit Prefloc a PAX - 18 je zřejmé z obrázků 8 a 9.



Obr. 8. Koagulační test - As^V
Fig. 8. Coagulation test - As^V



Obr. 9. Koagulační test - As^{III}
Fig. 9. Coagulation test - As^{III}

Vliv oxidačního stupně As na účinnost koagulace je z výše uvedených obrázků zřejmý. Vyplývá z toho, že v přítomnosti As^{III} ve vodním zdroji je bezpodmínečně nutné do procesu úpravy vody zařadit oxidační stupeň, kdy forma As^{III} bude převedena na As^V.

Krom arсенu byla pozornost zaměřena i na odstraňování niklu pomocí různých sorpčních materiálů. Testy byly shodně jako u arсенu provedeny za statických podmínek s podzemní vodou. Jako sorbenty byly použity:

- aktivní uhlí F 200 a F 400 (Chemviron Carbon od firmy Jako) Birm a Greensand jako speciální hlinitokřemičitanový filtrační materiál používaný ve vodárenství, má amfoterní charakter, obsahuje montmorillonit, podstatnou složkou je SiO₂, Al₂O₃ a MnO₂.
- oxid manganitý přírodní jíl GEM, který patří do skupiny hlinitokřemičitanů s vrstevnatou strukturou, zeolity jak přírodní (Gerit od firmy VODA Service), tak syntetické (Wessalith, Alflexil).

Nevýhodou použitého oxidu manganitého, jílu, ale i syntetických zeolitů je jejich práškový charakter. I když sorpční kapacita je značná, nelze jich využít jako náplň filtrů pro dynamický provoz. Nabízí se tak jenom vsádkové použití spojené s likvidací odpadního kalu.

Všechny sorbenty byly hodnoceny statickými testy za účelem určení sorpční kapacity pro nikel, průměrná metodika testů byla srovnatelná s výše uvedenou pro As. Statické testy byly prováděny při konstantní hmotnosti adsorbentů a při různých sledovaných počátečních koncentracích adsorbátu, v daném případě niklu. Po určitém čase byla hodnocena rovnovážná, konečná koncentrace niklu v roztoku. Ze všech testovaných materiálů byla nejvyšší adsorpční kapacita dosahována pro syntetické zeolity Alflexil a Wessalith, naopak nejnižší účinnost byla získána pro aktivní uhlí. Vyhodnocením experimentálních dat pro všechny testované adsorbenty lze konstatovat, že popisu adsorpčního mechanismu nejlépe vyhovuje Langmuirova izoterma. Její konstanty (3) pro jednotlivé adsorbenty, včetně hodnoty separačního faktoru R_L jsou uvedeny v tab. 7.

Tab. 7. Konstanty Langmuirovy izotermy a separační faktor - adsorpce Ni na vybrané sorbenty
Tab. 7. Constants of the Langmuir isotherm and the separation factor – adsorption of Ni on selected sorbents

sorbent	a _{max} [mg.g ⁻¹]	b [l.mg ⁻¹]	R _L
Birm	8,05	0,205	0,497
F 200	4,22	0,213	0,935
F 400	5,40	0,128	0,642
Alflexil	30,09	0,281	0,423
Wessalith	25,41	0,475	0,081
Jíl	5,82	0,031	0,299
Gerit	7,05	4,997	0,967
MnO2	3,02	0,342	0,882
Greensand	10,77	0,046	0,815

Z hodnot uvedených v tab. 7. je zřejmé, že Alflexil a Wessalith vykazují cca 6 x vyšší adsorpční kapacitu než ostatní sorbenty s výjimkou greensandu či birmu, které mají pouze cca třetinovou kapacitu. Z hlediska praktické aplikace je proto nutné i tyto hodnoty adsorpční kapacity zrnitých materiálů považovat za dostatečné, protože je možné je využít jako náplň filtračních kolon. Na účinnost celého procesu pak bude mít významný vliv mimovrstvová filtrační rychlost.

Závěr

Oxid hořečnatý je alkalický sorbent. Vykazuje dobrou účinnost odstraňování As^{V} především pro říční vodu, kde hodnota a_{max} je cca dvojnásobná (cca $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) než v případě vody podzemní. Na základě provedených testů a jejich vyhodnocení lze konstatovat, že adsorpci As^{V} na $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lze popsat jak Freundlichovou, tak Langmuirovou izotermou. Využití hydroxidu hořečnatého pro adsorpci As^{III} nelze uvažovat a je nutná jeho oxidace na formu As^{V} . O možnosti použití hydroxidu hořečnatého jako sorbentu vypovídá i hodnota separačního faktoru R_L , která nabývá v případě As^{V} hodnot v intervalu 0,027 až 0,069 a pro As^{III} se pohybovala v rozmezí 2,12 – 3,06. Za účelem odstranění Ni z vod byly testovány různé sorpční materiály. V případě vsádkového použití lze jako nejúčinnější doporučit syntetické zeolity Alflexil a Wessalith, které vykazovaly účinnost vyšší jak 90 % i při době kontaktu 2 hodiny. Vzhledem k jejich vysoké ceně a práškovému charakteru je však vhodnějším sorbentem přírodní zeolit Gerit, Birm či Greensand.

*Dosažené výsledky byly získány za podpory projektu
GAĚR 203/03/0922.*

Literatura - References

- [1] Nařízení vlády č.61/2003 Sb., O ukazatelích a přípustných hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod.
- [2] Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.
- [3] Origin 6.0 professional: www.origin.lab.com, staženo 6.září 2003.
- [4] Lin, T., F. and Wu, J., K.: Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. *Wat. Res.* 35, 2049-2057, (2001).
- [5] McNeill, L., S. Edwards M.: Soluble arsenic removal at water treatment plants. *Jour. AWWA*, 87, 4, 105-113, (1995).
- [6] Hering, J.,G. et al.: Arsenic removal by ferric chloride. *Jour. AWWA*, 88, 4, 155-167, (1996).
- [7] Monser, L. and Adhoum, N.: Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, nickel and chromium from wastewater., *Sep. Purif. Technol.* 26, 137-146, (2002).
- [8] Strnadová, N., Matějková, D., Kafkalias, P.: Možnosti snížení zbytkových koncentrací niklu adsorpcí, *Sborník z 38. celostátního aktivu galvanizérů*, 38-43, (2005).
- [9] Strnadová, N., Matějková, D., Kafkalias, P.: Odstraňování niklu z vod pomocí pevných sorbentů, *Sborník z 6. mezinárodní konference ODPADNÍ VODY – WASTEWATER 2005*, 137-140, (2005).
- [10] Wan Ngah, W., S., Endud, C., S., Mayanar, R.: Removal of copper ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked beads. *Reac. Function. Polym.* 50, 181-193, (2002).