

# ODSTRAŇOVANIE NIKLU Z VODY ŽELEZITÝMI SORBENTAMI

**doc. Ing. Danka Barloková, Ph.D., doc. Ing. Ján Ilavský, Ph.D.,  
Ing. Tomáš Molnár**

Katedra zdravotného a environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta STU,  
Radlinského 11, 813 68 Bratislava, Slovenská republika  
danka.barlokova@stuba.sk, jan.ilavsky@stuba.sk, tomas\_molnar@stuba.sk

## ÚVOD

Nikel je biely, tvrdý, feromagnetický kov. V zemskej kôre sa vyskytuje asi 0,018 % Ni (84 mg Ni/kg). Je prítomný vo viacerých mineráloch spolu so sírou, arzénom a antimónom, nachádza sa tiež v pôde (priemerné hodnoty sa pohybujú medzi 30-80 mg.kg<sup>-1</sup>). V prírodných vodách sa vyskytuje v oxidačnom stupni II, prevažne v anorganickej forme, pričom koncentrácie niklu sa pohybujú väčšinou v jednotkách mikrogram na liter vody [1,2]. Koncentrácia niklu okrem niklových rúd v podloží závisí na spôsobe využitia pôdy a jej pH, ako aj na hĺbke odberu. Kyslé dažde zvyšujú mobilitu niklu v pôde, ktorý potom vo zvýšenej miere preniká do podzemných vôd [3]. Zdrojom kontaminácie pitnej vody niklom (tiež Pb a Cu) môžu byť materiály koncových rozvodov vody. Koncentrácia Ni vo vode na rovnakom odbernom mieste môže v závislosti od stagnácie vody a ďalších faktoroch dosahovať rádovo vyššie hodnoty (až do 500 µg.l<sup>-1</sup>) [4,5]. Vyššie koncentrácie niklu vo vodách sú spôsobené odpadovými vodami z povrchovej úpravy kovov, chemických, elektrotechnických, keramických a sklárskych výrob.

Negatívny účinok niklu na zdravie človeka závisí na ceste vstupu do organizmu, rozpustnosti zlúčenín niklu vo vode, dávke, telesnej hmotnosti, dĺžke expozície a citlivosti na nikel. Pri akútnej náhodnej expozícii vodou kontaminovanou rozpustnými zlúčeninami niklu (7-35 mg/kg telesnej hm.) boli u postihnutých osôb pozorované príznaky otravy - nevoľnosť, zvracanie, hnačky, bolesti hlavy, ťažkosti s dýchaním.

V ľudskom tele je asi 18 % množstva niklu uloženého v koži. Zvlášť vysoká koncentrácia niklu je aj v kostnej dreni, v uzlinách, pečeni a v pote. Prostredníctvom potu prebieha vylučovanie tohto prvku. Úloha Ni v tele ešte nie je celkom objasnená. Pripisuje sa mu účasť v transporte kyslíka ku tkanivám, v syntéze enzymatických bielkovín, v premene uhľovodíkov, tukov a bielkovín, v tvorbe hormónov.

Nedostatok niklu spôsobuje nadmerné potenie, poruchy trávenia, chudokrvnosť, poruchu funkcie pečene a obličiek - narušuje vstrebávanie Fe. Nadbytok niklu v organizme poškodzuje sliznice, spôsobuje alergické reakcie, chromozomálne zmeny, zmeny v kostnej dreni, môže sa zúčastňovať na rozvoji nádorových buniek. Nadbytok niklu znižuje hladinu horčíku a zinku v parenchymatických orgánoch.

Nikel môže mať nepriaznivé účinky na srdce, krv a obličky. Ak je vdychovaný pľúcami (atmosferické znečistenie, cigaretový dym) je karcinogénny. Môže spôsobiť rakovinu pľúc a nosnej dutiny. WHO stanovila pre nikel hodnotu TDI (tolerovateľný denný príjem) 5 µg.kg<sup>-1</sup> telesnej hmotnosti. Denný príjem niklu do organizmu človeka v roku 2005 bol 1,75 mikrogramov na kilogram telesnej hmotnosti, čo predstavuje 34,4 % z hodnoty TDI a oproti predchádzajúcemu roku tento príjem vzrástol o 16 %. Pri výpočte denného príjmu boli použité priemerne nálezy niklu. Na expozícii niklu sa najväčším

dielom podieľali pivo, zemiaky, muka a ovocne šťavy (65,0 % z celkového príjmu). Vyššie koncentrácie Ni boli zistené v bravčovej masti, strukovinách, ryži, mäkkých syroch, paradajkách, čokoláde, celozrnnom obilí, rybách.

Najčastejším účinkom niklu je jeho alergizujúce pôsobenie na kožu, ktorá sa prejavuje vznikom kontaktnej dermatitídy (6 až 10% obyvateľstva). K reakcii môže dochádzať buď po vonkajšom kontakte niklu s pokožkou (vodovodné batérie, mince) alebo potravou.

Hlavným legislatívnym nástrojom EÚ upravujúcim znižovanie znečistenia vodného prostredia niklom a jeho zlúčeninami je Smernica rady 76/464/EHS o znečistení spôsobenom určitými nebezpečnými látkami, vypúšťanými do vodného prostredia spoločenstva. Podľa tejto smernice patrí nikel do zoznamu II, ktorý obsahuje škodlivé látky, ktoré majú škodlivý účinok na vodné prostredie. Zároveň je nikel uvedený v Prílohe Rámcovej smernice o vodách č. 2000/60/ES ako prioritná látka, ktorá predstavuje významné riziko pre vodné prostredie.

Hlavným legislatívnym nástrojom Slovenskej republiky, ktorý sa venuje problematike škodlivých a obzvlášť látok je zákon č. 364/2004 Z.z. o vodách (vodný zákon). Nikel je v zozname II škodlivých látok a v zozname III prioritných látok.

Najdôležitejším vykonávacím predpisom z hľadiska vypúšťania odpadových vôd obsahujúcich škodlivé a obzvlášť škodlivé látky je Nariadenie vlády č. 269/2010 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd.

V povrchových vodách je pre nikel stanovená limitná hodnota  $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$ , medzná hodnota pre vodárenské toky a vody určené na odber pre pitnú vodu je  $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$  v kategórii A (voda vyžaduje jednoduchú fyzikálnu úpravu a dezinfekciu, alebo rýchlu filtráciu a dezinfekciu),  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$  v kategórii B (voda vyžaduje fyzikálno-chemickú úpravu a dezinfekciu, napr. koagulácia, flokulácia, filtrácia, dezinfekcia chlóróm) a  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$  v kategórii C (voda vyžaduje intenzívnu fyzikálno-chemickú úpravu a dezinfekciu napr. koagulácia, flokulácia, filtrácia, adsorpcia aktívnym uhlím, dezinfekcia chlóróm alebo ozónom).

Na Slovensku stanovuje prípustnú koncentráciu ťažkých kovov v pitnej vode Nariadenie vlády Slovenskej republiky č.496/2010 Z.z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu. V prípade niklu, ktorý patrí medzi potenciálny karcinogén je stanovený limit  $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$ , čo je v súlade s odporúčaniami Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) a Smernicou Rady 98/83/EÚ.

### **Odstraňovanie ťažkých kovov z vody**

Existuje viacero technologických postupov na odstraňovanie ťažkých kovov pri úprave vôd: zrážanie (čírenie), iónová výmena, membránové, adsorpčné, elektrochemické procesy a v poslednom období sa začínajú uplatňovať aj biologické metódy.

Okrem zrážania najčastejšie sa na úpravu vody používa adsorpcia na vhodnom adsorpčnom materiály. Sorpcia predstavuje jednoduchú (z hľadiska prevádzky), efektívnu a ekonomicky prijateľnú metódu odstraňovania ťažkých kovov z vody a to vďaka možnosti využitia širokého spektra látok so sorpčnou schopnosťou – sorbentov. Ako cenovo prístupné sorbenty môžu byť využité niektoré prírodné materiály (zeolity), ale aj odpady z priemyslu a poľnohospodárstva. Medzi najviac testované sorbenty ťažkých kovov patria oxidy a oxihydroxidy železa, aktivovaná alumina, hydroxidom železa obalený piesok, aktívne uhlie, média s vrstvou  $\text{TiO}_2$  alebo  $\text{MnO}_2$  na povrchu, zeolit a pod [6].

Vo všeobecnosti účinnosť odstraňovania kovov sorpčnými materiálmi závisí od :

- pH vody (pozri ďalej experimentálnu časť),
- oxidačno-redukčného potenciálu daného kovu vo vode,
- koncentrácie látok prítomných vo vode, ktoré môžu ovplyvňovať (rušiť) adsorpciu alebo modifikovať povrchové zaťaženie sorpčného materiálu,
- koncentrácie látok a koloidných častíc vo vode, ktoré môžu fyzicky blokovat prístup do vnútra častice, resp. k zrnám adsorpčného média,
- špecifického povrchu a rozloženia veľkosti pórov sorpčného materiálu,
- hydraulických vlastností filtračného média počas úpravy.

Medzi látky, ktorých prítomnosť vo vode môže ovplyvňovať sorpciu patria napr. iné ťažké kovy, železo, mangán, kremičitany, fosforečnany, organické látky, atď.

Nevýhodami použitia sorpčných materiálov pri odstraňovaní ťažkých kovov môžu byť náklady spojené s ich nákupom, regeneráciou alebo likvidáciou.

### EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom práce bolo porovnať účinnosť odstraňovania niklu z vody adsorpčnými materiálmi na báze železa (Bayoxide E33, GEH, CFH12 a CFH18) a sledovať vplyv pH vody na samotný proces sorpcie (filtrácie). Použité materiály sa vo svete s úspechom využívajú hlavne pri odstraňovaní arzenu z vody. Ich základné fyzikálne a chemické vlastnosti sú uvedené v tab. 1 a 2.

**Tabuľka 1. Fyzikálne vlastnosti železitých sorpčných materiálov**

Parameter	Bayoxide E33	CFH12 a CFH18	GEH
Základný materiál/aktívna zložka	oxid železitý obsah >70% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 90,1% α-FeOOH	hydroxid oxid železitý FeOOH obsah > 50%	Fe(OH) <sub>3</sub> s 52-57% kryšt. β-FeOOH
Popis materiálu	suchý zrnitý	suchý zrnitý	vlhký zrnitý
Farba	jantárová	hnedočervená	tmavohnedá
Veľkosť zrna	0,5 – 2 [mm]	1–2 / 0,8–1,8 [mm]	0,32 – 2 [mm]
Sypná (objemová) hmotnosť	0,45 [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,123 [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,22-1,29 [g.cm <sup>-3</sup> ]
Špecifický adsorpčný povrch	120 – 200 [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	120 [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	250 – 300 [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]

**Tabuľka 2. Chemické zloženie železitých sorpčných materiálov**

Materiál	Zlúčenina [hmotn. %]								
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>x</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
E33	0,97	6,59	12,75	0,34	0,31	0,37	2,01	0,91	75,28
CFH12	3,75	0,45	1,18	-	8,49	0,27	2,72	0,50	82,65
CFH18	5,19	0,48	1,47	0,28	4,58	-	1,41	0,30	86,29
GEH	-	1,74	3,05	0,21	0,54	0,08	0,18	-	91,92

*Bayoxide E33* je granulované médium na báze oxidov železa. Bolo vyvinuté spoločnosťou SEVERN TRENT v spolupráci so spoločnosťou BAYER AG za účelom odstraňovania arzenu a iných kontaminantov z vody. Medzi výhody tohto systému patrí schopnosť odstraňovať spolu s As(III) a As (V). Udáva sa schopnosť média upravovať vodu s obsahom arzenu 11÷5 000 µg.l<sup>-1</sup> [7]

*CFH12 a CFH18* sú rovnako granulované média na báze oxihydroxidov železa. Boli vyvinuté spoločnosťou KEMIRA Fínsko ako účinný produkt na odstraňovanie As a ďalších nečistôt z vody adsorpciou. Výhodou použitia týchto materiálov je vysoká adsorpčná kapacita (4,9 g As<sup>V</sup> na 1 kg CFH 12), vyššia účinnosť pri nižších nákladoch, za predpokladu využitia celej adsorpčnej kapacity (optimálne nastavenie filtrácie, prania a pH). Rozdiel medzi CFH18 a CFH12 je v ich zrnitosti [8].

*Granulovaný hydroxid železitý - GEH* je materiál vyvinutý na Berlínskej univerzite na odbore Kontroly kvality vody, za účelom odstraňovania arzénu z vody. Technológia úpravy pozostáva z adsorpcie kontaminantov na granulovaný hydroxid železitý (GEH-sorbent) uložený v reaktore, ktorým preteká upravovaná voda. [9].

### Modelové zariadenie

Použité filtračné zariadenie bolo vyrobené zo skla, pričom pozostávalo z dvoch častí, vnútorná kolóna s priemerom 2,8 cm bola naplnená adsorpčným materiálom. Adsorpčná kolóna bola z vonkajšej strany chladená vodou na zabezpečenie stabilnej teploty kolóny (vonkajšia kolóna slúžila ako chladič). Cele modelové zariadenie bolo vysoké 78 cm.

Modelové skúšky odstraňovania niklu z vody sa uskutočnili v laboratóriu na našom pracovisku. Na experimenty bola použitá pitná voda z vodovodu do ktorej bol pridávaný certifikovaný referenčný materiál s Ni (SMU) tak, aby výsledná koncentrácia bola okolo 50 µg.l<sup>-1</sup> Ni. Modelová voda bola pripravená v 100 litrovej zásobnej nádrži, zároveň bola vždy upravená na určitú hodnotu pH.

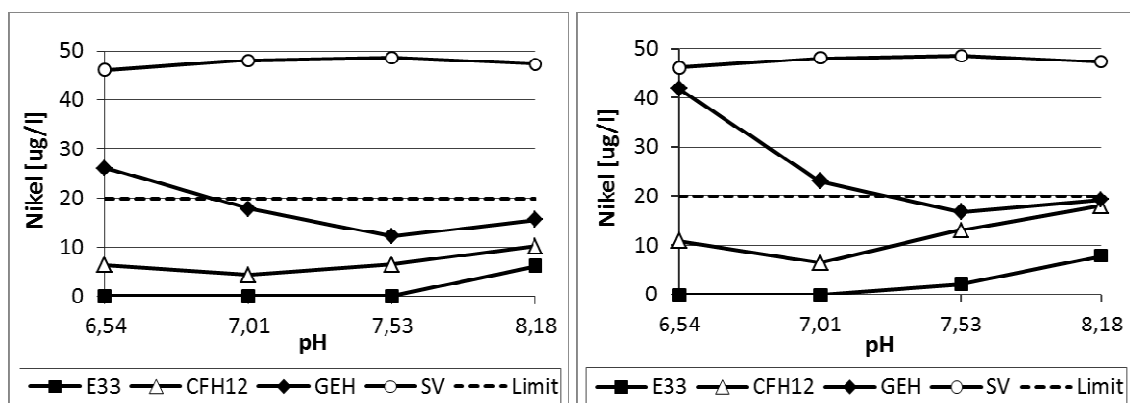
### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V prvej etape modelových skúšok bola sledovaná účinnosť sorpčných materiálov GEH, CFH12 a Bayoxide E33 pri odstraňovaní niklu z vody v závislosti od pH vody (8,18; 7,53; 7,01 a 6,54) a rovnaký pomer objemu prefiltrovanej vody V k objemu filtračnej náplne V<sub>0</sub> (tzv. bed volume, BV =100). Prietok vody do kolóny (v smere zhora nadol) bol meraný priebežne, filtračná rýchlosť dosahovala od 6,62 do 6,91 m.h<sup>-1</sup>, resp. od 4,38 do 4,58 m.h<sup>-1</sup>. Podmienky filtrácie (priemerné hodnoty) sú uvedené v tab. 3.

**Tabuľka 3. Podmienky filtrácie (1. experiment)**

Parameter	Bayoxide	CFH12	GEH
Zrnitosť [mm]	0,5 – 2,0	0,5 – 2,0	0,32 – 2,0
Výška filtračnej náplne [cm]	20	20	20
Objem filtračnej náplne [cm <sup>3</sup> ]	123,15	123,15	123,15
Hmotnosť náplne [g]	110	160	157
Priem. filtračná rýchlosť [m.h <sup>-1</sup> ]	6,82	6,91	6,62
	4,48	4,58	4,38
Doba zdržania v kolóne (EBCT) [min]	1,759	1,734	1,811
	2,677	2,620	2,736
Pomer V/V <sub>0</sub> (BV = bed volume)	100	100	100

Účinnosť odstraňovania niklu najlepšie dokumentuje obr. 1, na ktorom sú uvedené koncentrácie niklu v surovej vode (SV) a hodnoty namerané po prechode cez sledované filtračné materiály v závislosti od pH vody a filtračnej rýchlosti, na obrázkoch je zároveň znázornená limitná hodnota niklu (20 µg.l<sup>-1</sup>) v pitnej vode daná Nariadením vlády č.496/2010 Zb.z.



**Obr. 1. Porovnanie vplyvu pH na účinnosť odstraňovania Ni z vody použitými sorpčnými materiálmi, keď  $V/V_0 = 100$ , výška filtračnej náplne  $h = 20$  cm, filtračná rýchlosť 6,62-6,91 m.h<sup>-1</sup> (vľavo), resp. 4,38-4,58 m.h<sup>-1</sup> (vpravo)**

V ďalšej časti experimentov boli sledované účinnosti odstraňovania niklu z vody použitím sorpčných materiálov GEH, CFH12, CFH18 a Bayoxide E33 pre filtračné rýchlosti v rozsahu 5,84-5,89 m/h a výšku náplne sorpčného materiálu v kolóne 58 cm. Koncentrácia niklu v surovej vode bola v rozmedzí 40 až 56 µg/l, teplota surovej vody sa pohybovala v intervale 9-14 °C, pH vody bola upravená na 7,0. Podmienky filtrácie (priemerné hodnoty) sú uvedené v tab. 4.

**Tabuľka 4. Podmienky filtrácie (2. experiment)**

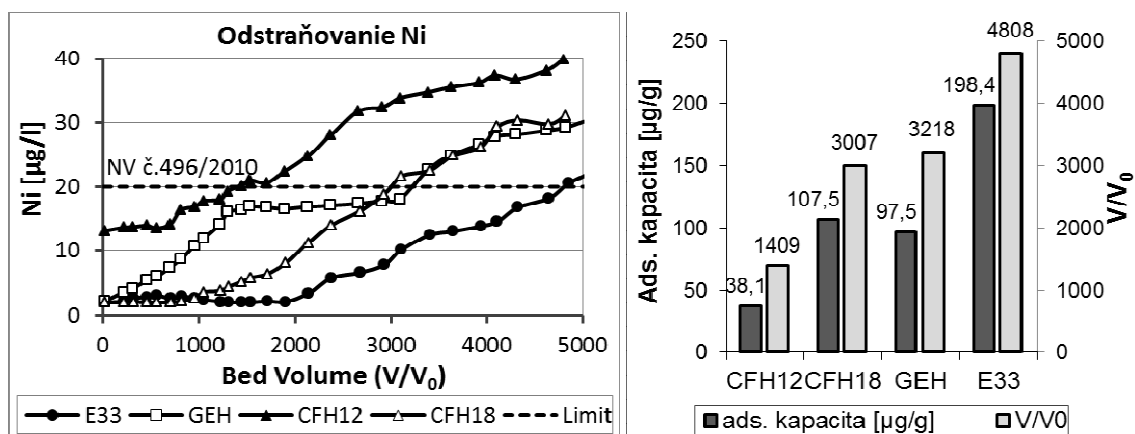
Parameter	E33	CFH12	CFH18	GEH
Zrornosť [mm]	0,5 – 2,0	0,5 – 2,0	0,8 – 1,8	0,32 – 2,0
Výška filtračnej náplne [cm]	58	58	58	58
Objem filtračnej náplne [cm <sup>3</sup> ]	357,14	357,14	357,14	357,14
Hmotnosť náplne [g]	354	470	435	418
Priem. koncentrácia Ni v SV [µg/l]	48,5	51,1	51,1	48,5
Priem. filtračná rýchlosť [m.h <sup>-1</sup> ]	5,885	5,871	5,858	5,854
Celk. čas filtrácie [hod]	497	480	480	497
Celk. množstvo pretečenej vody [m <sup>3</sup> ]	1,798	1,715	1,724	1,789
Doba zdržania v kolóne (EBCT) [min]	5,914	5,928	5,940	5,944

Na obr. 2 je znázornený priebeh koncentrácií niklu na odtokoch z adsorpčných náplní v závislosti od pomeru  $V/V_0$  (vľavo) a na obr. 3 sú hodnoty pomerov  $V/V_0$  spolu s adsorpčnými kapacitami jednotlivých materiálov pri dosiahnutí limitnej koncentrácie niklu (20 µg/l) na odtokoch z náplní (vpravo).

Pri minimálnych rozdieloch vo filtračných rýchlostiach možno na základe získaných výsledkov prezentovaných na obr. 2 a 3 konštatovať, že na odstraňovanie niklu je najvhodnejší z týchto porovnávaných materiálov Bayoxide E33. Pre Bayoxide E33 bola koncentrácia niklu 20 µg/l na odtoku z náplne o výške 58 cm dosiahnutá pri pomere  $V/V_0 = 4808$ , kým pre CFH 12 pri pomere  $V/V_0 = 1409$ , pre CFH 18  $V/V_0 = 3007$  a pre GEH  $V/V_0 = 3218$ . Za týchto podmienok bola adsorpčná kapacita pre E33 198,4 µg/g, GEH 97,5 µg/g, CFH12 38,1 µg/g a CFH18 107,5 µg/g.

## ZÁVER

Vykonané laboratórne skúšky preukázali, že pomocou železitých sorpčných materiálov je možné znížiť obsah niklu vo vode pod hodnotu 20 µg/l (NV č.496/2010 Z.z.).



**Obr. 2** Priebeh koncentrácie niklu na odtokoch z adsorpčných náplní v závislosti od pomeru  $V/V_0$  (výška náplne 58 cm, filtračná rýchlosť 5,84-5,89 m.h<sup>-1</sup>)

**Obr. 3** Adsorpčná kapacita niklu a hodnoty  $V/V_0$  pre koncentráciu Ni (20 µg/l) na odtoku z adsorpčných náplní (vpravo)

Na základe laboratórnych skúšok najvhodnejším sorbentom pre odstraňovanie niklu je Bayoxide E33, avšak jeho účinnosť stúpa s klesajúcou hodnotou pH vody. Pre tento materiál je vhodnejšie upravovať vodu pri nižšom pH, t.j. 6,5 až 7,5.

Na základe modelových skúšok (koncentrácia niklu v surovej vode cca 50 µg.l<sup>-1</sup>, filtračná rýchlosť 5,8 m/h, koncentrácia Ni 20 µg/l na odtoku z náplne o výške 58 cm, pH 7,0) bola pre materiál Bayoxide E33 stanovená adsorpčná kapacita na nikel 198 µg/g a pomer  $V/V_0 = 4808$ .

Výsledky tiež ukázali, že použitím sorpčných materiálov CFH12, CFH18 a GEH je možné znížiť koncentráciu niklu v pitnej vode pod limitnú hodnotu 20 µg.l<sup>-1</sup>, avšak na účinnosť odstraňovania niklu vplyva hodnotou pH vody. V prípade CFH12 sa najlepšie výsledky dosiahli v oblasti pH 7, pre materiál GEH bola najúčinnějšía oblasť pH vody nad 7,5. Adsorpčné kapacity a pomery  $V/V_0$  sú pre tieto materiály nižšie ako pre Bayoxide E33.

### Pod'akovanie

Experimenty boli uskutočnené za finančnej podpory projektu APVV-0379-07 a projektu VEGA 1/1243/12.

### LITERATÚRA

- [1] Pitter P. Hydrochemie. 3. vydání. Vydavatelství VŠCHT, Praha 2008.
- [2] WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. 3rd edition. WHO, Geneva 2004.
- [3] IPCS. Nickel. International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 108). WHO, Geneva 1991.
- [4] Kožíšek, F., Němcová, V., Gari, D.W. a Jeligová, D.: Hodnocení zdravotních rizik niklu v pitnej vode. In: Kovy a související látky v pitné vodě. Program COST č. j. 1715/2007-32. ZU Ostrava, január 2010, str. 1-10.
- [5] WHO. Nickel in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/05.08/55. Ženeva 2005.
- [6] Ilavský J., Barloková D.: Odstraňovanie ťažkých kovov z vody sorpčnými materiálmi. Vodní hospodářství, ročník 57/ 8, 2007, str. 302-304, 6319 ISSN 1211-0760.
- [7] Severn Trent Services : DWI Statement of Qualifications – SORB 33™ Arsenic Removal and Bayoxide® E33 media. Brochure.
- [8] Kemwater ProChemie: <http://www.prochemie.cz/chem/tech-list-hydroxid-zelezity-kemira-cfh.pdf>, 2012.
- [9] Driehaus, W., M. Jekel, and U. Hildebrandt. "Granular Ferric Hydroxide – A New Adsorbent for the Removal of Arsenic from Natural Water." J. Water Supply Res. and Technol.-Aqua 47, 1998, 30-35.