

# SLEDOVÁNÍ ÚČINNOSTI SORPČNÍCH MATERIÁLŮ NA ODSTRAŇOVÁNÍ NIKLU I JINÝCH KOVŮ Z VODY

**Ing. Renata Biela, Ph.D., Ing. Tomáš Kučera, Ph.D.**

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí,  
Žižkova 17, 602 00 Brno, biela.r@fce.vutbr.cz, kucera.t@fce.vutbr.cz

## Úvod

V podzemních i povrchových vodách se občas vyskytnou látky, které nejsou v těchto vodách časté. Mezi takové látky patří například některé kovy. Zvýšený obsah železa a manganu je v podzemních vodách očekáván, avšak kovy jako např. nikl nebo arsen nejsou ve větším množství pro tyto vody typické. Přesto se objevují zdroje vody, kde výskyt niklu i jiných kovů je v koncentracích překračujících normové hodnoty pro pitnou vodu. V rámci řešení grantového projektu specifického výzkumu Vysokého učení technického v Brně jsme se proto začali zabývat možnostmi odstranění těchto látek z vody.

## Výskyt niklu ve vodách

Nikl je přítomen ve vodách v oxidačním stupni II a převážně v anorganických formách. Výjimku tvoří vody s vyšší koncentrací huminových látek. Kromě jednoduchého iontu  $\text{Ni}^{2+}$  se ve vodách v alkalickém prostředí vyskytují také 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 většinou 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 vodě je omezena buď uhličitánem  $\text{NiCO}_3(\text{s})$  nebo hydroxidem  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ . Jsou-li přítomné sulfidy, přichází v úvahu i  $\text{NiS}(\text{s})$ . [1]

Za přírodní pozadí niklu v podzemních vodách se považují koncentrace, které nejsou vyšší než asi  $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Průměrná koncentrace niklu v pitné vodě veřejných vodovodů v ČR bývá asi  $4,7 \mu\text{g.l}^{-1}$ . V mořské vodě dosahují koncentrace Ni asi od 0,1 do  $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ . V oplachových vodách z povrchové úpravy kovů bývají koncentrace niklu desítky až stovky  $\text{mg.l}^{-1}$ . [1]

## Přípustné koncentrace niklu ve vodách

Nikl není pro člověka příliš toxický, ale patří mezi potenciální karcinogeny. Pro pitnou vodu v ČR a balenou kojeneckou vodu platí nejvyšší mezní hodnota  $0,02 \text{mg.l}^{-1}$ . U vody určené pro chov ryb se doporučuje, aby koncentrace Ni nepřesáhla hodnotu  $0,1 \text{mg.l}^{-1}$ . Stejná koncentrace se doporučuje u vody pro závlahu. Obecný imisní standard přípustného znečištění povrchových vod je pro nikl  $0,04 \text{mg.l}^{-1}$ . U průmyslových odpadních vod vypouštěných do městské kanalizace platí koncentrační limit  $0,1 \text{mg.l}^{-1}$ , při vypouštění do vod povrchových je u vod z elektrotechnických výroby přípustná koncentrace niklu  $0,5 \text{mg.l}^{-1}$  a u vod z povrchové úpravy kovů  $0,8 \text{mg.l}^{-1}$ . [1]

## Popis použitých sorpčních materiálů

V rámci experimentálního měření, které probíhalo v laboratoři Ústavu vodního hospodářství obcí Fakulty stavební v Brně, jsme posuzovali účinnost odstranění niklu z modelové vody při filtraci přes čtyři sorpční materiály, které jsou primárně určeny k odstraňování arsenu z vody. Jedná se o materiály CFH 0818, CFH 12, GEH a Bayoxide E33.

Sorpční materiál **GEH** založený na bázi granulovaného hydroxidu železa je vhodný pro hospodárné a efektivní odstranění arsenu a antimonu z vody. Materiál byl vytvořen na Berlínské univerzitě na katedře Kontroly kvality vody. Výrobce je německá firma GEH-Wasserchemie GmbH. Do ČR jej dováží společnost Inform-Consult Aqua s.r.o. Příbram. [2]

**CFH** sorbent byl vyvinut společností Kemira ve Finsku. Jedná se o granulované médium na bázi oxidu hydroxidu železa. Výhodou tohoto materiálu je snadná manipulace a téměř žádné požadavky na skladování materiálu. Praní tohoto materiálu je možné vodou i vzduchem. Do České republiky je dovážěn společností Kemwater ProChemie s.r.o., Bakov nad Jizerou. Na trhu se objevují 2 typy tohoto materiálu s označením CFH 12 a CFH 0818, jejichž rozdíl je dán zrnitostí. [2]

**Bayoxide** je suchý krystalický granulovaný sorbent na bázi oxidu železa. Byl vyvinut společností Severn Trent ve spolupráci se společností Bayer AG a je vyráběn firmou LANXESS Deutschland GmbH, Leverkusen v Německu. Vyrábí se ve dvou variantách, a to Bayoxide E33 a Bayoxide E33P. Rozdíl je v tom, že Bayoxide E33 je granulovaný, kdežto Bayoxide E33P se vyrábí v tabletách. Materiál byl navržen pro odstraňování arsenu a jeho výhodou je odstraňování As spolu s odstraněním železa a manganu. [3]

**Tabulka 1. Souhrnný přehled vlastností sorpčních materiálů [3]**

Parametr	Jednotka	GEH	CFH	Bayoxide E33
Chemické složení	-	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \beta \text{Fe-O-OH}$	Fe-O-OH	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha \text{Fe-O-OH}$
Velikost částic	mm	0,2 - 2	1 - 2	0,5 - 2
Objemová hmotnost	$\text{g/cm}^3$	1,25	1,12	0,45
Specifický povrch	$\text{m}^2/\text{g}$	250 - 300	120	120 - 200
Pracovní oblast pH	-	5,5 - 6,5	6,5 - 7,5	6,0 - 8,0
Pórovitost zrn	%	72 - 77	72 - 80	85
Barva	-	tmavě hnědá až černá	hnědá až červenohnědá	jantarová
Popis materiálu	-	vlhký zrnitý	suchý zrnitý	suchý zrnitý

### Experimentální odstraňování niklu z vody

K experimentu byla použita filtrační kolona, kde do každého ze čtyř skleněných válců o vnitřním průměru 4,4 cm byl vsypán sorpční materiál. Ve spodní části válců byla vytvořena drenážní vrstva z kamínků o průměru 1 až 2 cm, následně vrstva skleněných kuliček o průměru 4 mm a nad ní vrstva kuliček o průměru 2 mm. Tímto bylo při filtraci zabráněno úniku sypkého filtračního materiálu z kolony. Průměrná výška filtrační náplně byla 62 cm.

Před zahájením filtrace bylo provedeno zapracování filtračních materiálů dle pokynů výrobce. Následně byly filtry proprány vodovodní vodou a to opačným směrem než probíhá filtrace, tedy zespodu nahoru a voda z praní byla vypouštěna do kanalizace. Při praní byl průtok kolonou volen tak, aby nedocházelo k vyplavování filtračního materiálu, který se dostal do vzhonu.

Modelová voda se zvýšenou koncentrací niklu, železa a manganu (viz tab. 2) byla připravena v laboratoři, a to přidáním chemických koncentrátů těchto kovů do pitné vody z městského vodovodu Brno. Snahou bylo simulovat znečištění vody jako by byla vodou podzemní, proto ke zvýšené koncentraci niklu bylo přidáno i zvýšené množství železa a manganu. Při měření se modelová voda čerpala přes průtokoměr, na kterém se

nastavovaly hodnoty průtoku tak, aby se docílilo požadované doby zdržení vody v kolonách 2,5 minuty, 7 a 15 minut. Ve vodě přefiltrované přes sorpční materiály pak byly stanoveny koncentrace niklu, železa a manganu (viz tabulka 3 až 4).

**Tabulka 2. Rozbor modelové vody se simulovaným znečištěním**

Surová voda						
t [min]	pH	T [°C]	Zákal [ZF]	Fe [mg.l <sup>-1</sup> ]	Mn [mg.l <sup>-1</sup> ]	Ni [µg.l <sup>-1</sup> ]
0	7,0	11,2	5,76	1,50	0,609	720,0

**Tabulka 3. Rozbor po filtraci přes sorpční materiály CFH 0818 a CFH 12**

t [min]	CFH 0818			CFH 12		
	Fe [mg.l <sup>-1</sup> ]	Mn [mg.l <sup>-1</sup> ]	Ni [µg.l <sup>-1</sup> ]	Fe [mg.l <sup>-1</sup> ]	Mn [mg.l <sup>-1</sup> ]	Ni [µg.l <sup>-1</sup> ]
2,5	0,111	0,052	2,0	0,400	0,057	4,0
7	0,116	0,034	2,0	0,363	0,056	5,0
15	0,021	0,037	5,0	0,332	0,044	4,0

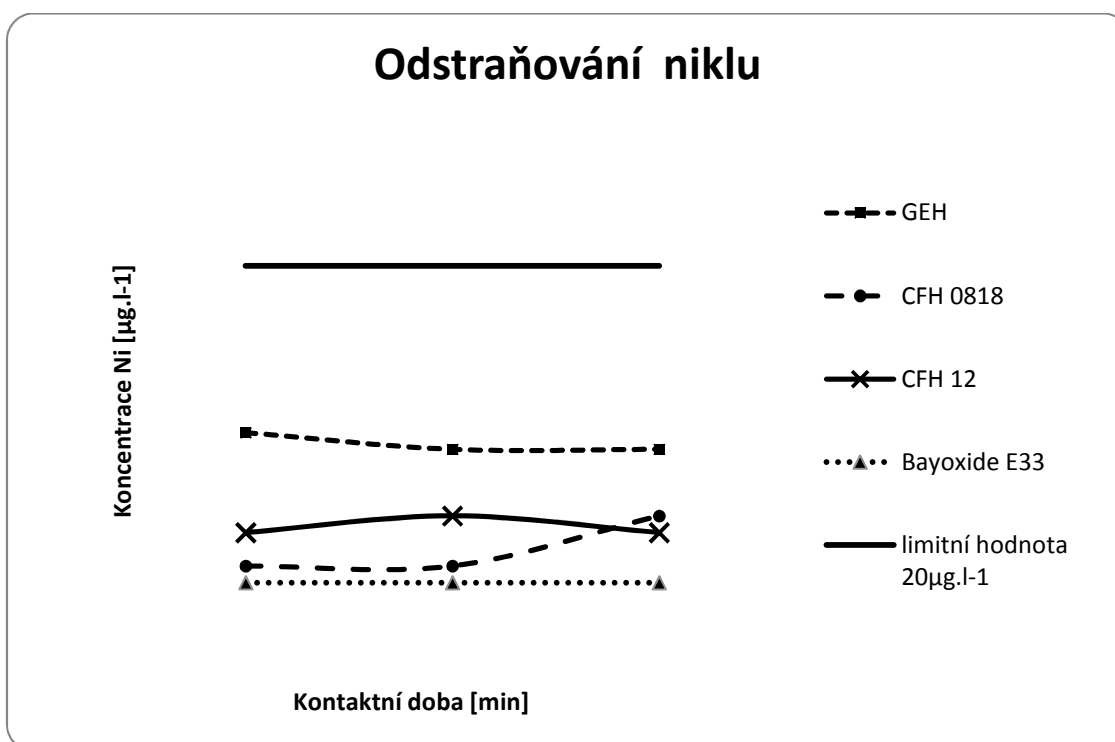
**Tabulka 4. Rozbor po filtraci přes sorpční materiály GEH a Bayoxide E33**

t [min]	GEH			Bayoxide E33		
	Fe [mg.l <sup>-1</sup> ]	Mn [mg.l <sup>-1</sup> ]	Ni [µg.l <sup>-1</sup> ]	Fe [mg.l <sup>-1</sup> ]	Mn [mg.l <sup>-1</sup> ]	Ni [µg.l <sup>-1</sup> ]
2,5	0,153	0,155	10,0	0,122	0,055	1,0
7	0,142	0,153	9,0	0,179	0,047	1,0
15	0,133	0,150	9,0	0,086	0,038	1,0

Zjistili jsme, že přestože koncentrace niklu v modelové vodě byla velmi vysoká, snížila se v upravené vodě již po nejmenší době zdržení 2,5 min u všech 4 sorpčních materiálů na hodnoty, které jsou nižší než nejvyšší mezní hodnota v pitné vodě dle Vyhlášky 252/2004 Sb. (viz obr. 1). Při delší době zdržení již nedocházelo k výraznějšímu snížení koncentrace niklu. Celkově nejlepších výsledků při odstraňování niklu z vody dosahoval sorbent Bayoxide E33 (viz obr. 2). Měřením bylo rovněž zjištěno, že filtrační materiály CFH, GEH a Bayoxide E33 spolehlivě odstraňují z vody i železo a mangan.



**Obr. 1. Účinnost sorpčních materiálů na odstranění Ni z vody**



**Obr. 2. Detail porovnání účinnosti sorpčních materiálů na odstranění Ni z vody od kontaktní doby 2,5 minuty**

### Závěr

Laboratorní zkoušky odstraňování niklu z vody byly provedeny na Ústavu vodního hospodářství obcí v rámci projektu specifického vysokoškolského výzkumu. Výsledky ukázaly, že pomocí moderních sorpčních materiálů, které jsou přednostně určeny pro odstraňování arsenu z vody, je možné snížit i koncentraci niklu, železa a manganu z vody. Koncentrace niklu byla z vysoké nadlimitní hodnoty již po 2,5 minutách filtrace přes sorpční materiály CFH 0818, CFH 12, GEH a Bayoxide E 33 snížena pod hodnotu, kterou udává Vyhláška Ministerstva zdravotnictví 252/2004 Sb., a to 20 µg.l<sup>-1</sup>. Celkově nejlepších výsledků při odstraňování niklu z vody dosáhl Bayoxide E33, který snížil koncentraci niklu na pouhý 1 µg.l<sup>-1</sup>. Dále bylo prokázáno, že použité sorpční materiály mají vliv i na odstraňování železa a manganu z vody.

### Poděkování

Příspěvek byl zpracován v rámci řešení grantového projektu specifického výzkumu VUT v Brně s názvem „Odstraňování specifických látek ze zdrojů pitné vody“ (FAST-S-12-36/1713).

### Literatura

1. Pitter P. Hydrochemie. 4. vydání. Praha: VŠCHT Praha, 2009. 568 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
2. Biela R., Kučera T. a Vosáhlo J. Účinnost sorpčních materiálů při odstraňování arsenu i jiných kovů z vody. SOVAK, 2012, roč. 21, č. 10, s. 18-20. ISSN 1210-3039.
3. Pěkný M. Odstraňování vybraných kovů z vody. Brno, 2013. 65 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce Ing. Renata Biela, Ph.D.