

Arzénmentesítés adszorpciós technikával

Removal of Arsenic by Adsorption

BUJDOSÓ Tamás PhD hallgató¹, Dr. PATZKÓ Ágnes¹, Dr. GALBÁCS Zoltán²,
Dr. LICSKÓ István³, Dr. DÉKÁNY Imre¹

¹ Szegedi Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék, 6720 Szeged,
Aradi Vértanúk tere 1., E-mail: tomika@chem.u-szeged.hu

² Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

³ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék,
1111 Budapest, Budafoki út 4.

ABSTRACT

The European limit of arsenic content of drinking water is 10 µg/L. That is why we have to lower the arsenic content of drinking water of more than 400 water supplying works in Hungary. The aim is to remove the arsenic by a quick method using non toxic, well filterable additives. The best one is the adsorption technique with LDH (layered double-hydroxides).

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. Az arzén jellemzése

Az arzén mérge, mely bizonyítottan felelős az ember esetében magzati károsodásért, örökletes rendellenességekért és a rák kialakulásáért. A szervetlen formák közül a +3 oxidációs állapotú a fehérjék szulfhidril csoportjához kötődve enzimgátlóként működik, míg a +5 oxidációs állapotú megzavarja a cukor anyagcserét a foszfátion kiszorításával az élőszervezetekben energiatárolóként funkcionáló ATP molekulákból. Az oxidációs szám csökkenésével az arzén toxicitása nő, és a szervetlen formák mérgezőbbek (pl. AsO_3 : LD_{50} = 0,0345 g/kg) a szerves eredetűeknél (pl. arzénkolin: LD_{50} = 6,5 g/kg). Statisztikai adatokból kialakított összefüggés alapján 0,3 µg/kg/nap (nem rákos) határértéket fogadtak el (USEPA), amely 70 kg-os ember esetében, és napi 2 liter vízbevitelt alapul véve, ivóvízre 10,5 µg/L határértéket jelent. Az arzén átlagos előfordulása a Földön 1,8 ppm. Az arzén egyes vizekben és egyes geológiai képződmények közeteiben feldúsul. A kőzetek igen magas arzéntartalma abból ered, hogy az arzén helyettesítheti a szilícium, vas és alumínium elemeket a rácsszerkezetben [1.]. A Kárpát medencében a kőzetekből mobilizált és felszíni, illetve felszínalatti áramlások által felhalmozódott arzén a lerakódó negyedidőszaki üledékekhez kötődött. Ma a visszaoldódás révén a sekély rétegvizeink (átlagosan a 100–300 m mélységben lévő vízadók) természetes arzéntartalma ennek köszönhető. Mélységi vizeinkben az arzén +3 és +5 állapotú szervetlen formában fordul elő. Az alacsonyabb oxidációs állapot az oxigénhiányos környezettel magyarázható. A nagy arzéntartalmú felszín alatti vizek általában enyhén lúgosak (pH=6,5-9,5). Ebben a pH tartományban az arsenit természetes formája zömmel nem disszociált arzénessav (H_3AsO_3), az arsenát pedig anionos ($\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$ ill. HAsO_4^{2-}) [2.].

1.2. Ivóvizek arzénmentesítése

Az arzénformák határozzák meg az alkalmazható víztisztítási technológiát. Hazánkban néhány technológia terjedt el. Az egyik arsenát vas(III)-hidroxiddal történő eltávolítása, szükség szerinti derítőszer adagolása mellett. A jellemző arzén-eltávolítási hatásfok 60-80%, mely optimalizálással 95%-ra növelhető. A gyakorlatban alkalmazott másik eljárás a GEH töltet adszorpciós képességét hasznosítja. Ennél a GEH töltetet, amely $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és $\beta\text{-FeOOH}$ hatóanyagú, oszlopba töltve, rögzített adszorbensként használják. Hátránya, hogy a foszfát-, szilikát-, borát-tartalmú vizekben az adszorbens felületén rosszul oldódó vasvegyület képződik, amely az arzén adszorpcióját meggátolja, s így az arzénmentesítő hamar kimerül. A huminsavas vizekben a huminsavak is elfoglalják az aktív helyeket ezért a rögzített adszorbensek (oszlopok) kapacitása általában lecsökken, a tisztító hatás erősen korlátozottá válik. Szennyezés eltávolítására széles körben alkalmazzák az alumínium-hidroxidot (alumínium sókból vagy poli-alumínium-kloridból képezve). Sajnos épp az arzéneltávolítási hatásfoka alacsony, különösen As(III)-tartalmú vizeknél. Újabban szerves ioncserélő gyantákkal is távolítanak el arzént. Ilyen, pl. az N-metil-D-glükamin hatóanyagú gyanták előállí-

tása szerves anyagú hordozón. Ezek az As(V)–formákat nagy affinitással kötik meg (55 mgAs/gNMDG), és más anionok jelenlétében is hatékonyak [3.]. Polisztirolra felvitt mangán–dioxiddal mind az As(III)–, mind az As(V)–formák eltávolíthatók (MnO₂ segít az As(III)–nak As(V)–té történő oxidálásában is) [4.]. A szerves ioncserélők vagy szerves anyagú hordozók hátránya, hogy alkalmazásuk esetén patogén baktériumok is elszaporodhatnak a gyantán, amely az ivóvizet emberi fogyasztásra alkalmatlanná tenné. Újabban folynak kutatások a vas különböző mesterségesen előállított módosulataival is. A vas–szulfátból előállított és Na–lauril–szulfáttal, illetve Na–karbonáttal kezelt goetit (103 m²/g fajlagos felület és 0,5 cm³/g pórus térfogat) 5 mg arsenátot köt meg grammonként, de ehhez pH=5 értéket kell fenntartani [5.]. Fehér cementtel borított vas-oxid (IOCC) viszont széles pH tartományban viszonylag hatékony arzenit–megkötő. Szelektivitása mind pozitív, mind negatív töltésű ionok mellett is (melyek a természetes vízben általában előfordulnak) kiváló, és a regenerálása is megoldott [6.].

1.3. Kettőshidroxidok alkalmazása arzéneltávolításra

Az eddigi módszerek vagy arzenit eltávolítására nem alkalmasak, vagy nem kielégítő a szűrési hatékonyságuk, esetleg veszélyforrás lehet alkalmazásuk az ivóvizekben. Ezen okból arzenmentesítés terén egy teljesen új anyagcsoporttal, az úgynevezett kettőshidroxidokkal kezdtünk foglalkozni. Az adszorbensként, katalizátorként széles körben használatos LDH (általános formula: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/m} x nH_2O$) nagy adszorpciós kapacitása alkalmas lehet arra is, hogy egyidejűleg többféle szennyezést, pl. a szerves szennyezést is eltávolítsa az ivóvízből [7.]. A réteges szerkezetű kettőshidroxidok oktaédes rácsában fellépő pozitív felületi töltéstöbblet alapján feltételezhető, hogy a rétegvizekben előforduló negatív töltésű arzenationok eltávolítására alkalmasak lehetnek. A viszonylag nagy, általában 200–500 nm–es hatszöges lemezek (de lehetnek ennél nagyobb néhány µm-es részek is) gyors ülepedést és jó szűrhetőséget eredményeznek [8.]. Mivel gyógyszerként és töltőanyagként is alkalmazzák egyes élelmiszereinkben, így az emberre ártalmatlan anyaggal végeznénk az arzéneltávolítást.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. Anyagok és módszerek

2.1.1. A kettőshidroxidok előállítása

A kísérleteknél felhasznált kettőshidroxidokat a megfelelő nitrát sókból állítottuk elő Al(NO₃)₃·9H₂O (Fluka, puriss), Ca(NO₃)₂·4H₂O (REANAL, purum) és Mg(NO₃)₂·6H₂O (Fluka, a.r.) desztillált vizes közegben 1:1, 2:1, 3:1 és 4:1 kettő–, illetve háromértékű ionarányoknak megfelelő oldásával. Az előre feloldott sók (Mg– és Al–, vagy Ca– és Al–sók) oldatához kevertetés közben folyamatosan adagoltunk NaOH tartalmú oldatot, az optimális pH beállítása céljából. Az előállított anyagokat kiszáritott por és vizes szuszpenzió formájában tároltuk. A porminták röntgen diffraktogramjai az LDH–ra jellemző 0,7–0,9 nm–es bázislap távolságot mutattak.

2.1.2. Az arzén analitikája

Az arzén meghatározása spektrofotometriás eljárással történt. Az 50 mL–es mintákat tömény sósavval (MOLAR, a.r.) savanyítottuk, majd szilárd KI (MOLAR, puriss) és aszkorbinsav (MOLAR, a.r.) hozzáadásával történt a félóra időtartamú elő–redukció. Az elő–redukció során az As(V) As(III)– má redukálódott, és így a későbbi borohidrides arzinfejlesztés hatékonyabbá vált. Külön készülékben Radelkis OP–936 típusú automata–bürettával 0,53 M NaBH₄ (Fluka) oldatot (melyet 0,1 M nátrium–hidroxiddal és 4 M kálium–karbonáttal lúgosítottunk) adagoltunk az előredukált vízmintához. A képződött arzin a savas közegben a nátrium–karbonátból fejlődő szén–dioxid vivőgáz által hajtva átáramlott egy piridines ezüst–dietyl–ditio–karbamát oldatú elnyelőbe. Az eredetileg sárga színű piridines oldat az arzin mennyiségével arányosan elvörösödött. A színváltozást SPEKOL 11 spektrofotométerrel mértük 540 nm–nél, az elnyelési maximumnál. A hitelesítő 100 mg/L töménységű arsenát törzsoldatot AsHNa₂O₄·7H₂O (Fluka, >98,5 %) desztillált vízben történő feloldásával készítettük. A törzsoldattal 7 pontos kalibrációs függvényt vettünk fel 0–200 µgAs/L koncentráció tartományban. A spektrofotometriás mérések során 5 cm-es üveg küvetákat alkalmaztunk a nagyobb pontosság elérése érdekében.

2.1.3. Arzén-eltávolítási vizsgálatok különböző vizekben

Az arzénmegkötési vizsgálatokat különböző ionarányban előállított Ca/Al– és Mg/Al–tartalmú kettőshidroxidokkal végeztük desztillált vízben, szegedi vezetékes vízben és gyulai artézi vízben. A szegedi vezetékes ivóvizet jellemző értékek: pH= 7,65; 1,1 mg K⁺/L, 63,2 mg Na⁺/L, 38,2 mg Ca²⁺/L, 18,8 mg Mg²⁺/L, 6,7

mg Cl⁻/L, 372,1 mg HCO₃⁻/L, 2,4 mg SO₄²⁻/L, 10 µg As/L, KOI=1,5 mg/L, 331 mg szárazanyag/L. A gyulai artézi vízre jellemző adatok: pH= 8,33; 1,0 mg K⁺/L, 100 mg Na⁺/L, 10,0 mg Ca²⁺/L, 2,0 mg Mg²⁺/L, 27,7 mg Cl⁻/L, 360 mg HCO₃⁻/L, 7,7 mg SO₄²⁻/L, 105 µg As/L, KOI= 5,6 mg/L, 396,6 mg Szárazanyag/L. A vizek kiindulási arzénkoncentrációját, az összehasonlíthatóság érdekében ~100 µg/L töménységűre állítottuk be, amely a gyulai artézi kút természetes arzéntartalmának felel meg. Az LDH adszorbenst 0,10–2,00 g/L mennyiségben, szárított por, vagy vizes szuszpenzió formában adagoltuk a tisztítandó vízhez.

2.2. Eredmények

A desztillált vízben végzett kísérletekből jól látható, hogy Mg-tartalmú LDH esetén 0,1 g/L-nél kevesebb is elegendő az arzéntartalom határérték alá csökkentéséhez, míg Ca esetében 0,5 és 1,0 g/L közötti mennyiség szükséges (1. táblázat).

1. táblázat

Arzénmentesítés desztillált vízben különböző ionarányú Ca/, illetve Mg/Al-LDH adszorbensekkel.

LDH g/L	As(V) koncentráció µg/L-ben					
	1:1 Mg/Al-LDH	3:1 Mg/Al-LDH	4:1 Mg/Al-LDH	1:1 Ca/Al-LDH	3:1 Ca/Al-LDH	4:1 Ca/Al-LDH
0,0	105,2	105,2	105,2	105,1	105,1	105,1
0,1	7,9	3,6	5,6	71,6	68,4	62,5
0,5	4,9	2,4	2,0	14,4	14,5	10,8
1,0	2,4	2,6	4,0	4,1	4,7	4,6

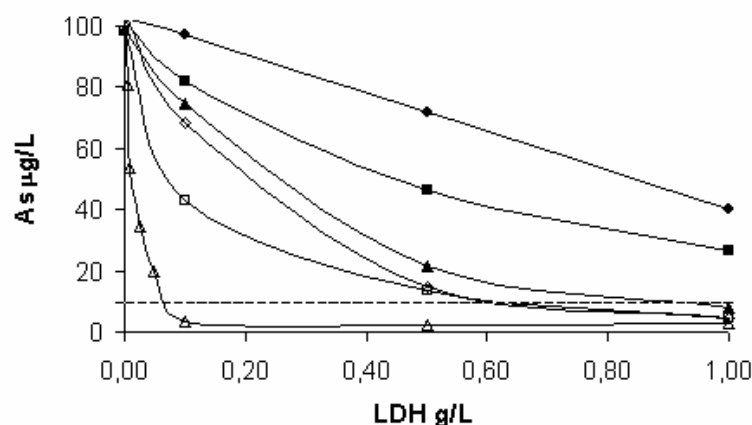
Továbbiak során természetes vízben is vizsgáltuk az LDH hatékonyságát. Az eredmények azt mutatják, hogy az egyes ionarányok között –mint desztillált vízben is– nincs számottevő különbség. Megállapítható, hogy a Mg/Al-LDH-t 0,5–1,0 g/L koncentráció tartományban kell alkalmazni a gyulai vízben a 10 µg /L arzéntartalom határérték biztosításához. A Ca/Al-LDH esetében 1,0 g/L adszorbens koncentráció átlagosan a jelenlévő arzén felét távolítja el a vízből (2. táblázat).

1. táblázat

Arzénmegkötés gyulai artézi vízben Ca/, és Mg/Al-kettőshidroxidokkal különböző ionarányok mellett

LDH g/L	As(V) koncentráció µg/L-ben					
	1:1 Mg/Al-LDH	3:1 Mg/Al-LDH	4:1 Mg/Al-LDH	1:1 Ca/Al-LDH	3:1 Ca/Al-LDH	4:1 Ca/Al-LDH
0,00	98,9	98,9	98,9	99,8	102,9	99,8
0,10	74,7	74,6	74,6	98,8	97,1	96,7
0,50	21,3	21,6	26,5	68,8	71,5	67,1
1,00	5,4	8,1	8,0	68,0	40,2	38,3

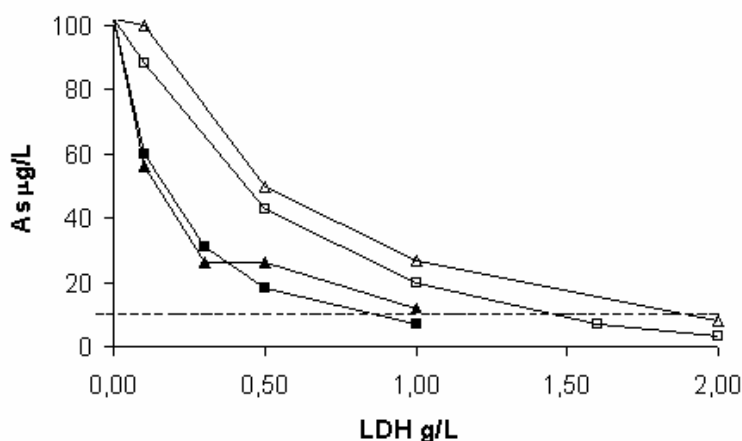
Ha összehasonlítjuk a háromféle vízben a két különböző összetételű kettőshidroxid arzéneltávolítási mértékét, látható, hogy desztillált vízben a leghatékonyabbak. A gyulai artézi vízben (amely erősen huminsavas) a legkevésbé eredményes. A kevés huminsavat tartalmazó szegedi vezetékes vízben talált értékek a desztillált vizes és a gyulai vizes kísérletek közé esnek. Valószínű, hogy az arzéneltávolítás hatását döntően befolyásolja a szervesanyag tartalom. A pH is befolyásoló tényező lehet, mert egyes vizsgálatok szerint pH= 6 értékig nő az arzén adszorpciója, majd pH= 8-ig változatlan, e fölött, pedig csökken [8].



1. ábra

Arzén eltávolítása Ca/Al- (telt forma), illetve Mg/Al-LDH (üres forma) adszorbensekkel desztillált (háromszög), vezetékes szegedi (négyzet) és gyulai artézi vízben (kör)

Az előállított 2:1 Mg/Al-LDH vizes szuszpenzió és száraz por formájában tárolt alakjait összehasonlítva nem tapasztaltunk releváns különbséget az arzéneltávolítás mértékében. Ezért az előállított anyag mindkét formája alkalmazható a víztisztítási technológiában (2. ábra).



2. ábra

Arzén megkötése 2:1 Mg/Al-LDH vizes szuszpenzió (négyzet), vagy száraz por formái (háromszög), gyulai artézi- (üres forma), és szegedi vezetékes (telt forma) vízben

3. ÖSSZEFOGLALÁS

A vizsgált LDH adszorbensekkel ivóvíz-minőségi határérték alá csökkenthető az arzén-koncentráció, az arzéneltávolító hatásokban azonban eltérés mutatkozott attól függően, hogy milyen az ivóvíz típusa, vagy milyen az adszorbens összetétele és adagolt mennyisége. Kimutattuk, hogy növekvő kétértékű ionarányval előállított LDH adszorbensek között nincs számottevő különbség az arzéneltávolítás mértékében. Megállapítottuk, hogy az LDH arzéneltávolító hatékonysága vizes szuszpenzió és szárított porforma esetében közel azonos. Az eredményekből kitűnt, hogy a Mg-tartalmú adszorbensek arzéneltávolítási hatékonysága sokkal nagyobb, mint a Ca-ot tartalmazóké.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a Gazdasági Versenyképesség Operatív Program: Mélységi vizek tisztítására alkalmas technológia kidolgozása a megfelelő ivóvíz biztonságos szolgáltatása érdekében című projekt keretében valósulhatott meg (GVOP-3.1.1.-2004-05-0186/3.0).

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1.] Galbács Zoltán: Az alföldi rétegvizek arzéntartalmával kapcsolatos problémák. VI. Országos Laboratóriumvezetői Értekezlet (kiadvány), Víz és Csatornaművek Országos Szakmai Szövetsége, Békéscsaba, 2000, 3–9
- [2.] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh: A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 2002/17, 517–568
- [3.] L. Dambies, R. Salinaro, and S. D. Alexandratos: Immobilized N-Methyl-D-glucamine as an Arsenate-Selective Resin, *Environ. Sci. Technol.*, 2004/38, 6139–6146
- [4.] V. Lenoble, C. Chabrouillet, R. al Shukry, B. Serpaud, V. Deluchat, J.-C. Bollinger: Dynamic arsenic removal on a MnO₂-loaded resin, *Journal of Coll. And Int. Sci.*, 2004/280, 62–67
- [5.] P. Lakshminathiraj, B.R.V. Narasimhan, S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju: Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 2006/B136, 281–287
- [6.] Sanghamitra Kundu, A.K. Gupta: Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): Evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models. *Separation and Purification Technology*, 2006/51, 165–172
- [7.] Bhaumik, S. Samanta and N.K. Mal: Efficient Removal of Arsenic from Polluted Ground Water. *Journal of Applied Sciences*, 2004/4 (3), 467–471
- [8.] N.K.Lazaridis, A.Hourzemanoglou, K.A.Matis: Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part II: the case of arsenates. *Chemosphere*, 2002/47, 319–324
- [9.] Sahimi, Muhammad and Theodore T. Tsotsis.: Novel Approaches for the Reclamation and Reuse of Power Plant Effluents. California Energy Commission, PIER Energy-Related Environmental Research. CEC-500-2005-125., 2005