

Porovnanie rôznych adsorpčných materiálov pri odstraňovaní päťmocného arzénu z vôd

Ing. Ronald Zakhar, PhD.¹, doc. Ing. František Čacho, PhD.², Ing. Viliam Vretenár, PhD.³,
Ing. Marián Pavlík⁴, doc. Ing. Pavol Hudec, CSc.⁵

¹ Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava 812 37, Slovenská republika

² Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava 812 37, Slovenská republika

³ Centrum STU pre nanodiagnostiku, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Vazovova 5, Bratislava 812 43, Slovenská republika

⁴ Ústav výrobných technológií, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ulica Jána Bottu č. 2781/25, Trnava 917 24, Slovenská republika

⁵ Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, Bratislava 812 37, Slovenská republika
ronald.zakhar@stuba.sk

Abstrakt

Predkladaný príspevok je zameraný na využitie komerčne dostupných sorpčných materiálov (granulované aktívne uhlie Filtrasorb 300 – GAU, granulovaný prírodný zeolit – ZEO, železom pokrytý zeolit – ZEO-Fe, granulovaný oxid železitý – Bayoxide E33, granulovaný hydroxid železitý – GEH 101 a granulovaný oxihydroxid železitý – CFH 12) pri odstraňovaní päťmocného arzénu As(V) z modelových vôd. Pre každý adsorbent bola stanovená jeho adsorpčná kapacita a účinnosť odstraňovania As(V), pričom ako najúčinnější adsorbent zo všetkých testovaných sa preukázal Bayoxide E33 s adsorpčnou kapacitou $493,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a adsorpčnou účinnosťou 98,60 %. Na zlepšenie adsorpčných vlastností GAU a ZEO bola vykonaná ich modifikácia železnatými iónmi pomocou viacstupňového procesu. V konečnom dôsledku bolo pripravené železom modifikované aktívne uhlie (Fe-GAU) s 11,29 % obsahom železa a železom modifikovaný zeolit (Fe-ZEO) s 9,13 % obsahom železa. RTG difrakčná analýza povrchu Fe-ZEO potvrdila prítomnosť oxidu železitého (Fe_2O_3) a SEM snímky povrchu Fe-GAU potvrdili miesta bohaté na železo. Z adsorpčných testov železom modifikovaných sorpčných materiálov vyplynulo, že najúčinnější bol Fe-GAU, ktorý dosiahol až 90,08 % účinnosť odstránenia As(V) už v priebehu 30 minút. V porovnaní s komerčným Bayoxide-om E33 došlo približne k trojnásobne väčšiemu naadsorbovanému množstvu As(V) za ten istý reakčný čas.

Kľúčové slová: adsorpcia, arzén, modifikácia, pitná voda, účinnosť odstraňovania

1. Úvod

Arzén sa zaraďuje medzi 20-ty najčastejšie sa vyskytujúci stopový prvok v zemskej kôre, 14-ty v morskej vode a 12-ty v ľudskom tele [1]. Jedným z hlavných spôsobov jeho transportu v životnom prostredí je voda. Arzén sa prirodzene vo vode vyskytuje zvyčajne v dvoch rozpustných formách, a to ako As(III) (arzenitan) a As(V) (arzeničnan) [2]. Distribúcia týchto foriem v prírodnej vode závisí najmä od oxidačno-redukčného potenciálu (ORP) a pH vody. Pomer As(V) formy k As(III) forme v prírodnej vode je približne 4:1 [3, 4]. Arzénová kontaminácia povrchových a podzemných vôd predstavuje celosvetový problém, čo dokazujú aj štúdie v mnohých krajinách sveta, vrátane Talianska, Maďarska, Srbska, Chorvátska, Nového Zélandu, Bengálska, Chile, Taiwanu, Vietnamu, Bangladéša, Spojených štátoch amerických a Kanady [5, 6]. Na Slovensku je zvýšená koncentrácia arzénu prevažne viazaná na ložiská sulfidov v oblasti Malých Karpát, Nízkych Tatier a Slovenského rudohoria. Ojedinele sa vyskytuje aj antropologicky spôsobené znečistenie vôd v koncentračnom rozsahu $50\text{--}250\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [7, 8]. Spomedzi znečisťujúcich látok prítomných vo vodných tokoch má arzén vysokú prioritu, nakoľko bol identifikovaný ako ľudský karcinogén (skupina 1) a môže zapríčiniť rôzne chronické ochorenia [9]. Toxicita a karcinogenita arzénu závisí od jeho foriem a oxidačných stavov. Mnohé štúdie dokazujú, že užívaním arzénu prostredníctvom pitnej vody môže viesť k vnútorným malignitám vrátane rakoviny obličiek, močového mechúra, pečene, pľúc a iných orgánov [10, 11, 12]. Silné epidemiologické dôkazy o karcinogenite a genotoxicite arzénu prinútili Svetovú zdravotnícku organizáciu (WHO) v roku 1993 znížiť najvyššiu medznú hodnotu koncentrácie arzénu v pitnej vode na $10\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ z pôvodného limitu $50\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [13, 14]. V súčasnosti sa vo vodárenskom sektore využíva mnoho rôznych procesov a technológií na odstraňovanie arzénu z pitných vôd. Jednou z nich je aj adsorpcia, pri ktorej sa niektoré zložky z kvapalnej fázy selektívne hromadia na povrchu tuhej fázy (adsorbente) [1, 15]. Pri aplikácii adsorbentov sa vyžaduje, aby mali čo najväčší povrch vzťahnutý na jednotku hmotnosti adsorbenta (tzv. merný povrch), na ktorý sa dokáže naviazať veľké množstvo adsorbujúcej sa zložky, tzv. adsorbát. Takýto povrch majú hlavne pórovité resp. porézne látky s rôznou vnútornou štruktúrou pórov [16, 17]. Ďalší vývoj v adsorpčných technológiách sa zameriava najmä na modifikáciu rôznych sorpčných materiálov vhodnými funkčnými skupinami za účelom zvýšenia ich adsorpčnej kapacity. Kovom modifikované sorpčné materiály sú nielen perspektívnym adsorbentom, ale takisto katalyzátorom pri rôznych priemyselných aplikáciách [18, 19].

2. Metodika práce a metódy skúmania

2.1 Použité roztoky

Zásobný arzeničnanový roztok s koncentráciou As(V) $1\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pripravený z heptahydrátu hydrogenarzeničnanu disodného ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bol použitý ako modelová arzénová voda. Následne z tohto zásobného roztoku jeho nariedením demineralizovanou vodou sa pripravili príslušné vodné roztoky s koncentráciou As(V) $1000\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Na úpravu pH zásobného roztoku bola použitá 0,1 M kyselina chlorovodíková (HCl) alebo 0,1 M hydroxid sodný (NaOH). Jednotlivé vzorky boli konzervované koncentrovanou 35% kyselinou chlorovodíkovou (HCl). Modifikácia GAU a ZEO sa vykonala zásobným roztokom heptahydrátu síranu železnatého ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) s celkovou koncentráciou železnatých iónov Fe(II) 0.5 M. Na extrakciu železa

z modifikovaného GAU a ZEO bol použitý kyslý roztok pozostávajúci z koncentrovanej 35% kyseliny chlorovodíkovej (HCl) a demineralizovanej vody v pomere 1:1.

2.2 Analytické metódy a stanovenia

Hodnoty pH boli stanovené pH-metrom Jenway 3510 s presnosťou $\pm 0,003$ (Cole-Parmer, Veľká Británia). Koncentrácia As(V) vo vzorkách sa stanovila metódou prietokovej chronopotenciometrie, pričom na stanovenie sa použila trojelektrodová prietoková meracia cela typu 353c s pracovnou elektródou typu E-T/Au, platinovou pomocnou a argentochloridovou referenčnou elektródou [20]. Koncentrácia celkového rozpusteného železa bola stanovená absorpčnou spektrofotometriou ($\lambda=510$ nm) po reakcii s 1,10-fenantrolínom [21]. Vzorky vybraných adsorbentov sa podrobili röntgenovej difrakčnej analýze a stanoveniu ich textúrnych vlastností, ako merný povrch (S_{BET}), merný objem mikropórov (V_{mikro}) merný povrch mezopórov a externý povrch (S_t) [22]. Morfológia povrchu vybraných adsorbentov bola skúmaná pomocou SEM (Scanning Electron Microscope) snímok pri rôznych zväčšeniach v intervale od 50 do maximálne 20 000-krát. Semikvantitatívna elementárna analýza povrchu vybraných adsorbentov sa vykonala pomocou Augerovej elektrónovej spektroskopie (AES) pri rôznych zväčšeniach takisto v intervale od 50 do maximálne 20 000-krát.

2.3 Použité prístroje

Na váženie boli použité analytické elektrické váhy ABS 220-4 (Kern & Sohn GmbH, Nemecko). Miešanie vzoriek prebiehalo na orbitálnej trepačke RSLAB-7PRO (Kvant s.r.o., Slovensko) s možnosťou nastavenia rýchlosti miešania v jednotkách rpm, a tiež s nastavením času miešania. Adsorpčné materiály boli vysušené v sušiarňi Venticell (MMM Medcenter GmbH, Nemecko). Chronopotenciometrické merania sa uskutočnili prostredníctvom počítačom riadeného elektrochemického analyzátora EcaFlow 150 (Istran s.r.o, Slovensko). Na stanovenie celkovej koncentrácie rozpusteného železa sa použil UV spektrofometer Jenway 7305 (Cole-Parmer, Veľká Británia). Stanovenie textúrnych vlastností sa uskutočnilo pomocou prístroja Micromeritics ASAP 2400 (Micromeritics Instrument Corp., USA.) Röntgenová difrakčná analýza sa vykonala pomocou RTG difraktometra PW 1700 (Philips, Holandsko). SEM snímky a semikvantitatívna elementárna analýza povrchov vybraných adsorbentov bola vyhotovená pomocou Augerovej mikrosondy Jeol JAMP-9510F (JEOL Ltd., Japonsko).

2.4 Použité sorpčné materiály

Na adsorpciu As(V) z modelových vôd sa celkovo použilo šesť komerčne dostupných sorpčných materiálov, a to granulované aktívne uhlie Filtrasorb 300 – GAU (Chemviron Carbon, Belgicko), granulovaný prírodný zeolit – ZEO (Zeocem a.s., Slovensko), železom pokrytý granulovaný zeolit – ZEO-Fe (Zeocem a.s., Slovensko), granulovaný oxid železitý – Bayoxide E33 (Severn Trent, Veľká Británia), granulovaný hydroxid železitý – GEH 101 (GEH-Wasserchemie GmbH, Nemecko) a granulovaný oxihydroxid železitý – CFH 12 (Kemira, Fínsko). Sorpčné náplne boli pred použitím vymyté v demineralizovanej vode a následne vysušené v sušiarňi pri teplote 105 °C. Potom sa nechali vychladnúť v exsikátore na laboratórnu teplotu. Základné fyzikálne a chemické vlastnosti týchto materiálov sú uvedené v tab. 1. Z vyššie uvedených druhov sorpčných materiálov boli Fe(II) iónmi modifikované GAU a ZEO, pričom vznikli dva nové typy materiálov – železom modifikované GAU (Fe-GAU) a železom modifikované ZEO (Fe-ZEO).

Tab. 1: Fyzikálno–chemické vlastnosti adsorbentov

	GAU	ZEO	ZEO-Fe	Bayoxide E33	GEH 101	CFH 12
Chemické zloženie	90 % uhlík	hydratovaný aluminosilikát (HAS)	HAS 0,68 % Fe	> 70 % Fe ₂ O ₃	> 57 % Fe(OH) ₃	> 50 % FeOOH
Farba	čierna	sivo zelená	slabo hnedá	jantárová hnedá	tmavo hnedá	hnedo červená
Veľkosť zŕn (mm)	0,8–1,6	1,6–2,0	1,0–2,5	0,5–2,0	0,2–2,0	0,85–2,0
Objemová hmotnosť (g·cm⁻³)	0,46	0,9	–	0,4–0,6	1,15–1,29	1,2
Špecifický povrch (m²·g⁻¹)	950	30–60	30,9	200	250–300	120
Aplikovateľný rozsah pH	5–8	6,8–7,2	6,8–7,2	6–10	5,5–9,0	6,5–7,5

3. Experimentálna časť

3.1 Príprava železom modifikovaného GAU a ZEO

V Erlenmayerovej banke sa separátne zalialo 30 g GAU a ZEO vopred pripraveným roztokom FeSO₄·7H₂O o objeme 250 ml s celkovou koncentráciou Fe(II) 0,5 M. Počas 24 hodín sa táto zmes miešala na orbitálnej trepačke pri otáčkach 250 rpm a pri laboratórnej teplote (20±2 °C). Následne sa roztok zliat a adsorbenty sa sušili do konštantnej hmotnosti pri teplote 105 °C. Tento postup opakovaných modifikácií sa uskutočňoval dovtedy, pokiaľ nebola dosiahnutá maximálna možná hmotnostná koncentrácia celkového železa na danom adsorbente.

3.2 Stanovenie celkového obsahu železa

Celkový obsah železa na Fe-GAU a Fe-ZEO bol stanovený spätnou extrakciou železa do kyslého extrakčného roztoku. Extrakcia železa bola uskutočnená odobratím 0,5 g železom modifikovaného GAU a ZEO a pridaním 30 ml kyslého extrakčného roztoku do 100 ml Erlenmayerovej banky. Následne sa banka umiestnila pri laboratórnej teplote (20±2 °C) na orbitálnu trepačku na 24 hodín pri rýchlosti miešania 250 rpm. Potom sa zmes prefiltrovala a v roztoku sa analyticky stanovila hmotnostná koncentrácia celkového železa. Celkový obsah železa (Fe) na Fe-GAU a Fe-ZEO v percentách sa určil nasledovne:

$$Fe = \frac{c_{Fe}}{c_{Fe} + c_{Fe-GAU/Fe-ZEO}} \times 100\% \quad (1)$$

kde c_{Fe} je koncentrácia vyextrahovaného celkového železa do roztoku (mg·l⁻¹) a $c_{Fe-GAU/Fe-ZEO}$ je množstvo Fe-GAU resp. Fe-ZEO vzťahnutého na jeden liter roztoku (mg·l⁻¹).

3.3 Test stability železa

Test stability železa na Fe-GAU a Fe-ZEO sa realizoval v Erlenmayerových bankách o objeme 250 ml. 0,2 g modifikovaného GAU a ZEO sa zalialo demineralizovanou vodou o objeme 100 ml. Banky sa umiestnili na orbitálnu trepačku pri rýchlosti miešania 150 rpm na 24 hodín. Následne sa zmes prefiltrovala a v roztokoch sa stanovila koncentrácia rozpusteného celkového

železa. Množstvo desorbovaného železa z daného množstva modifikovaného adsorbenta sa vyjadrila v % podľa vzťahu (1).

3.4 Určenie adsorpčnej kapacity

Určenie adsorpčnej kapacity vyššie uvedených sorpčných materiálov sa realizovalo vsádzkovým spôsobom v deviatich Erlenmeyerových bankách o objeme 200 ml. Do každej z nich sa navážilo 0,2 g daného sorpčného materiálu a pridalo 100 ml roztoku As(V) o koncentrácii $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Banky boli umiestené na orbitálnej trepačke (150 rpm) a celý experiment prebiehal pri laboratórnej teplote ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) po dobu 180 minút. V určených časoch (3, 6, 15, 30, 60, 90, 120, 150 a 180 minút) sa odobralo po jednej Erlenmeyerovej banke. Roztok od tuhého adsorbentu bol oddelený filtráciou cez filtračný papier. Následne sa v daných roztokoch stanovili zvyškové koncentrácie As(V), z ktorých sa v danom čase určili adsorpčné kapacity a účinnosti adsorpcie resp. účinnosti odstraňovania As(V) vzhľadom na počiatočnú koncentráciu As(V) nasledovne:

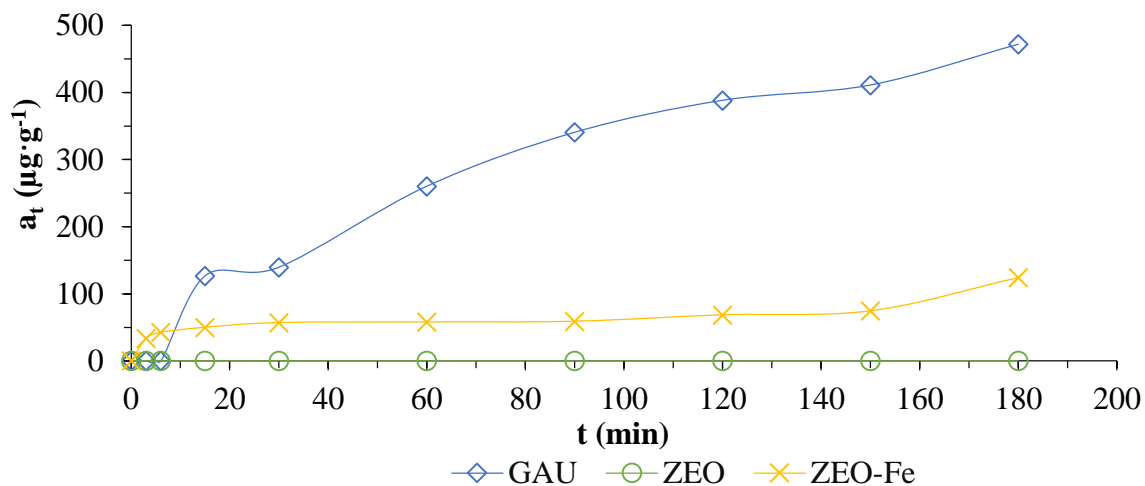
$$a_t = \frac{(c_0 - c_t) V}{m} \quad (2)$$

$$E = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\% \quad (3)$$

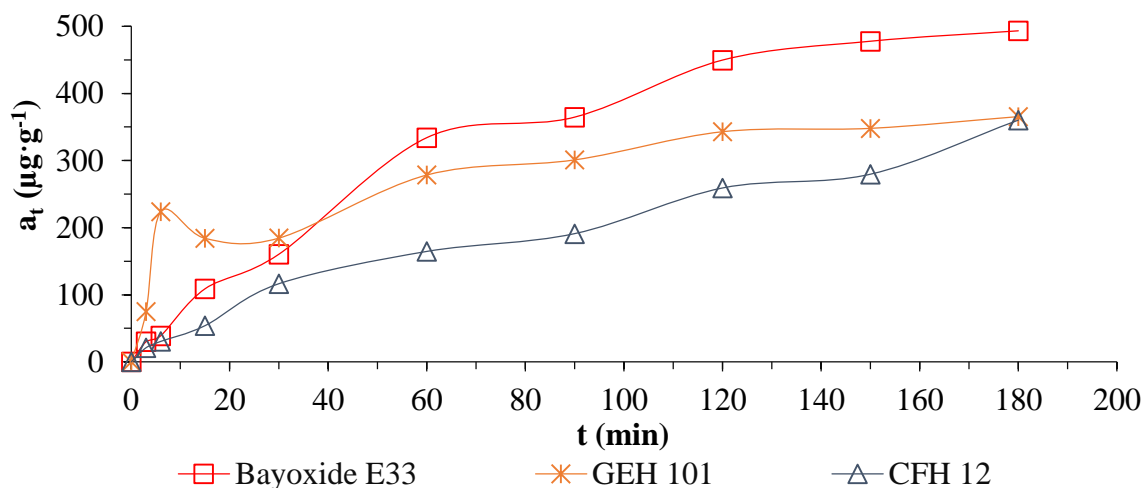
kde a_t je adsorpčná kapacita v čase t ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), V je objem roztoku (l), m je hmotnosť adsorbentu (g), c_0 je počiatočná koncentrácia As(V) ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), c_t je koncentrácia As(V) v čase t ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) a E je účinnosť adsorpcie resp. účinnosť odstraňovania As(V) (%).

4. Výsledky práce a diskusia

Na obr. 1 a 2 je zobrazený časový priebeh adsorpcie As(V) na nasledujúce komerčne dostupné sorpčné materiály, ako granulované aktívne uhlie Filtrasorb 300 (GAU), granulovaný prírodný zeolit (ZEO), železom pokrytý granulovaný zeolit (ZEO-Fe), granulovaný oxid železitý (Bayoxide E33,) granulovaný hydroxid železitý (GEH 101) a granulovaný oxihydroxid železitý (CFH 12). Z dosiahnutých výsledkov je zrejmé, že z časového hľadiska najvyššiu adsorpčnú kapacitu dosiahol sorpčný materiál Bayoxide E33. Hodnota adsorpčnej kapacity pre tento materiál bola na konci testu $493,00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a účinnosť adsorpcie až 98,60 %. Z tohto dôvodu bol Bayoxide E33 označený za najefektívnejší komerčne dostupný sorpčný materiál. Prekvapivo GAU na konci testu vykazovalo trošku nižšiu, ale stále porovnateľne vynikajúcu adsorpčnú kapacitu $471,70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a účinnosť adsorpcie 94,40 %. Je však potrebné uviesť, že adsorpčná kapacita GAU bola rovná nule do 6. minúty. Ďalšie dva adsorbenty na báze železa, GEH 101 a CFH 12, v konečnom dôsledku preukázali na konci experimentu podobnú adsorpčnú kapacitu na úrovni $365,5$ a $360,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (t.j. adsorpčnú účinnosť 73,10 a 72,00 %), i napriek tomu, že mali rozdielny časový priebeh adsorpcie As(V). GEH 101 bol schopný naadsorbovať približne o 20 % viac As(V) v reakčnom čase od 30-tej do 150-tej minúty, čo je pre prax dôležitý poznatok. Komerčný železom pokrytý zeolit (ZEO-Fe) vykazoval počas celej doby adsorpčného testu približne 12,00 % účinnosť odstraňovania As(V), na konci testu s miernym nárastom na 24,80 %, čo predstavuje adsorpčnú kapacitu len $124 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Zo zistení vyplýva, že čistý prírodný zeolit (ZEO) nebol schopný odstraňovať As(V) z modelových vôd.

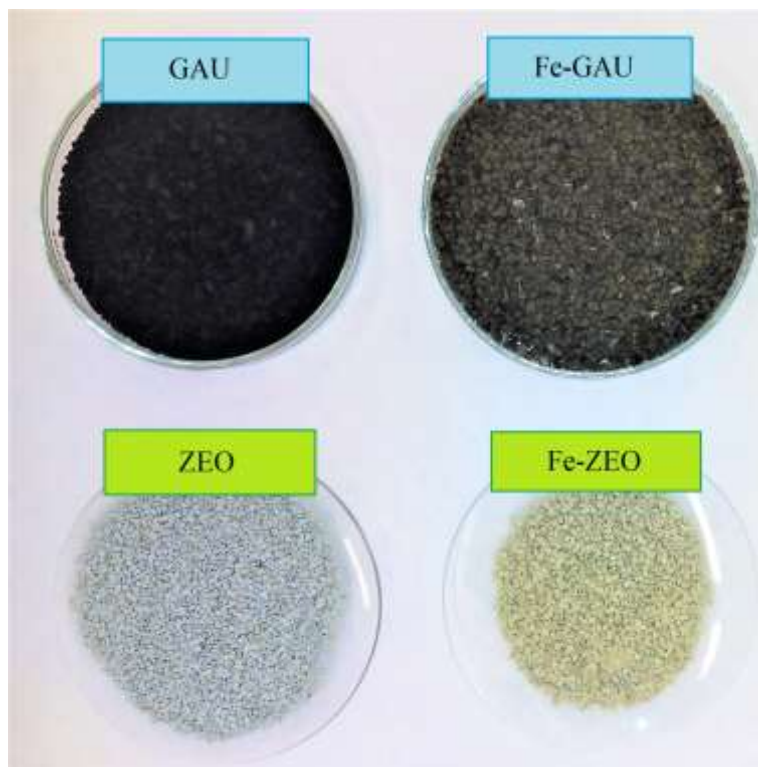


Obr. 1: Závislosť adsorpčných kapacít sorpčných materiálov GAU, ZEO a ZEO-Fe od času (počiatočná koncentrácia As(V) $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 180 min; množstvo adsorbentu 0,2 g; neutrálne pH; teplota $20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)



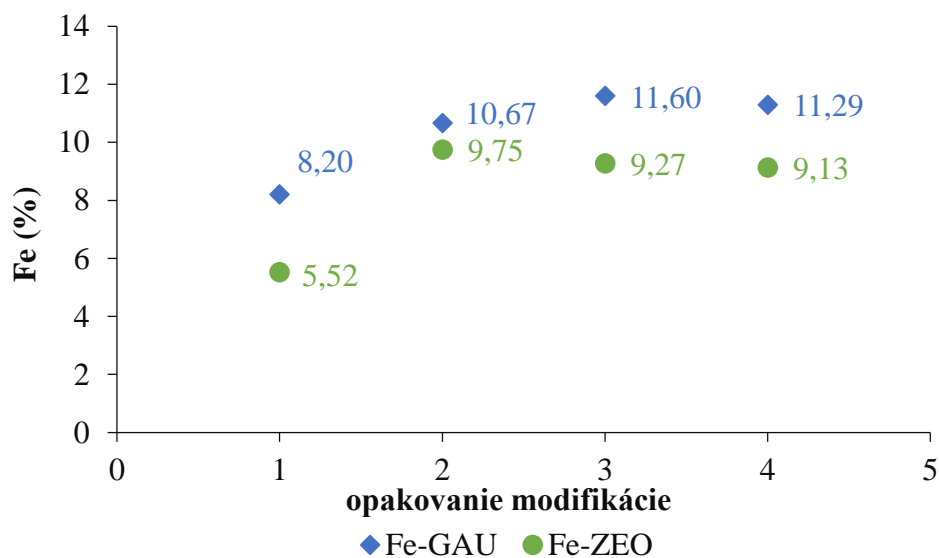
Obr. 2: Závislosť adsorpčných kapacít sorpčných materiálov Bayoxide E33, GEH 101 a CFH 12 od času (počiatočná koncentrácia As(V) $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 180 min; množstvo adsorbentu 0,2 g; neutrálne pH; teplota $20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)

Z dôvodu zvýšenia adsorpčnej kapacity GAU a ZEO pre As(V), boli tieto sorpčné materiály podrobené viacstupňovej modifikácii pomocou Fe(II) iónov. Obr. 3 porovnáva vizuálny vzhľad takto modifikovaných sorpčných materiálov (Fe-GAU a Fe-ZEO) s pôvodnými nemodifikovanými adsorbentami (GAU a ZEO).



Obr. 3: Vizuálne porovnanie nemodifikovaného a železom modifikovaného GAU a ZEO

Celkový obsah železa na Fe-GAU a Fe-ZEO po každej modifikácii je graficky zobrazený na obr. 4. Z grafu je jasný rýchly počiatkový nárast obsahu železa na Fe-GAU a Fe-ZEO v rámci 1. a 2. modifikácie. V ďalších opakovaníach je viditeľné, že obsah naviazaného železa sa už výrazne nemenil, z tohto dôvodu bol tento experiment ukončený štvrtou modifikáciou. V konečnom dôsledku bol pripravený Fe-GAU s 11,29 % obsahom železa a Fe-ZEO s 9,13 % obsahom železa.



Obr. 4: Celkový obsah železa na Fe-GAU a Fe-ZEO po jednotlivých modifikáciách

Výsledky z testovania stability železa na Fe-GAU a Fe-ZEO sú uvedené v tab. 2. Z dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že oba železom modifikované materiály boli v značnej miere stabilné. Desorbované množstvo železa do demineralizovanej vody bolo zanedbateľné.

Tab. 2: Desorbované množstvo železa z Fe-GAU a Fe-ZEO

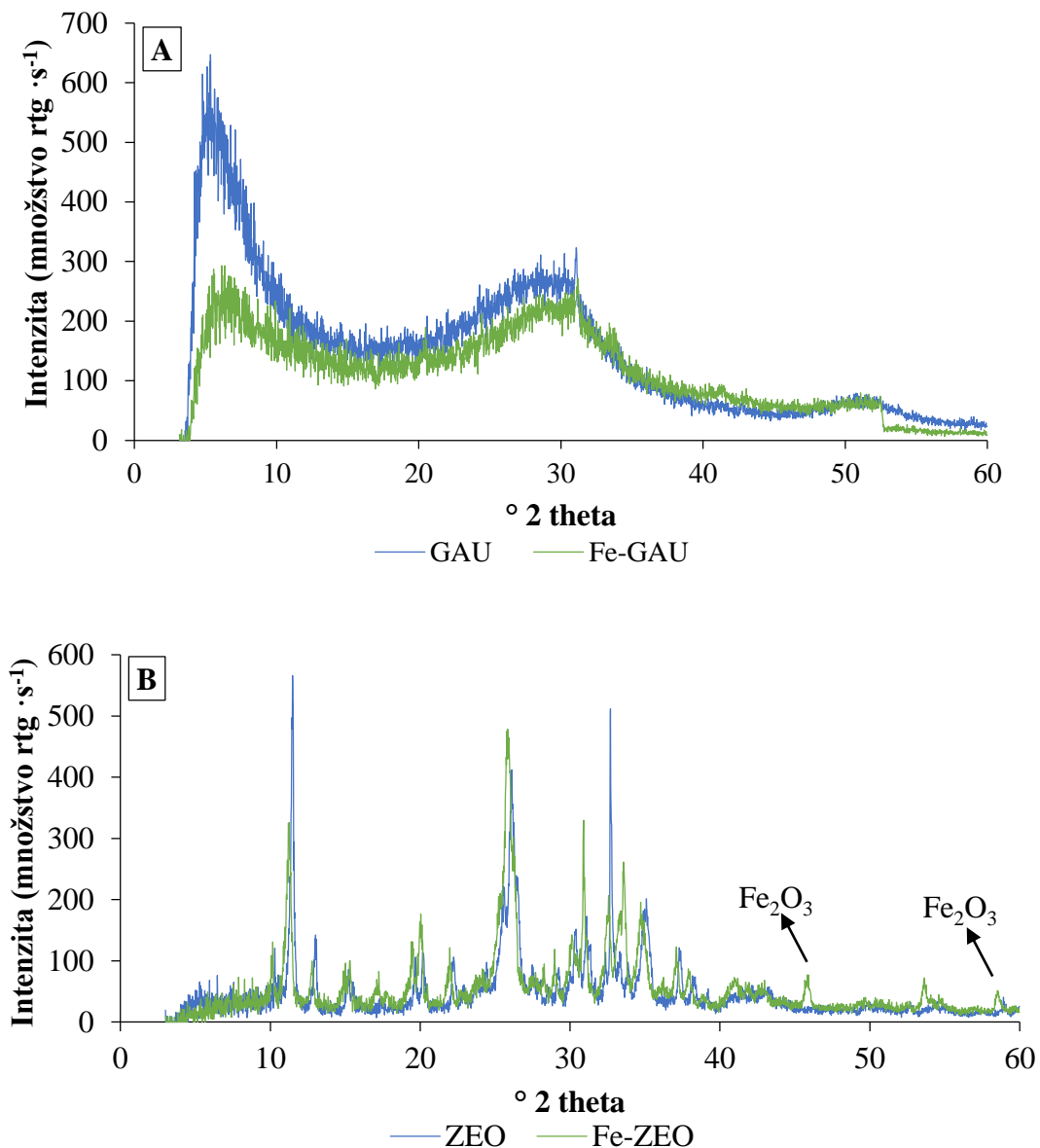
Modifikovaný adsorbent	Desorbované celkové železo (%)
Fe-GAU	0,33
Fe-ZEO	0,30

Textúrne vlastnosti GAU, Fe-GAU, ZEO a Fe-ZEO, akomerný povrch (S_{BET}), merný objem mikropórov (V_{mikro}), merný povrch mezopórov a externý povrch (S_t) sú uvedené v tab. 3. Stanovené hodnoty merných povrchov potvrdili teoretické poznatky známe pre nemodifikované (originálne) GAU a ZEO. Z dosiahnutých výsledkov je zaujímavá skutočnosť, že modifikácia spôsobila pokles sledovaných textúrnych vlastností pri oboch sorpčných materiáloch, čo mohlo byť zapríčinené oxidáciou železnatých iónov v póroch a na povrchu sorbentov na málo rozpustné železité ióny počas procesu sušenia.

Tab. 3: Textúrne vlastnosti GAU, Fe-GAU, ZEO a Fe-ZEO

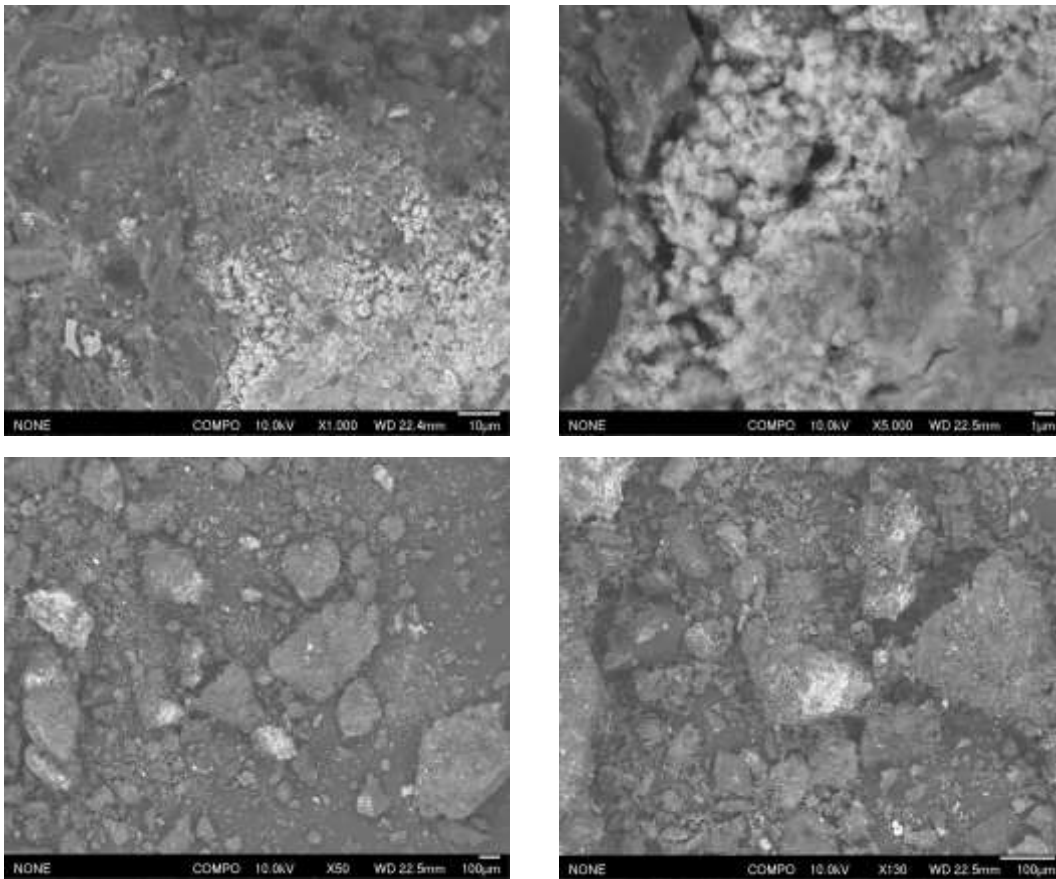
Adsorbent	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{mikro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_t ($m^2 \cdot g^{-1}$)
ZEO	30,2	0,000	29,1
Fe-ZEO	25,1	0,002	22,0
GAU	743,0	0,237	292,0
Fe-GAU	502,0	0,162	194,0

Výsledok röntgenovej difrakčnej analýzy GAU, Fe-GAU, ZEO a Fe-ZEO je graficky znázornený na obr. 5. Röntgenový difrakčný záznam pre GAU a Fe-GAU (A) neindikoval prítomnosť žiadnej zlúčeniny železa na jeho povrchu, čo by mohlo byť spôsobené amorfnou štruktúrou GAU. Amorfné tuhé látky majú obvykle nepravidelné alebo zakrivené povrchy a neposkytujú dobre rozlíšené röntgenové difraktogramy. Z tohto dôvodu bolo potrebné vykonať SEM snímky a semikvantitatívnu elementárnu analýzu povrchu GAU a Fe-GAU. Röntgenový záznam pre ZEO a Fe-ZEO (B) indikoval prítomnosť oxidu železitého (Fe_2O_3) pri 46° 2 theta a 59° 2 theta.



Obr. 5: Röntgenový difrakčný záznam GAU a Fe-GAU (A) a ZEO a Fe-ZEO (B)

SEM analýza je užitočný nástroj na štúdium morfológie povrchu adsorbentov. SEM snímky pri zväčšení 50, 130, 1000 a 5000-krát pre povrch Fe-GAU sú znázornené na obr. 6, ktoré jasne ilustrujú prítomnosť pórovitej, drsnej a nepravidelnej morfológie povrchu Fe-GAU. SEM snímky preukázali tiež prítomnosť oblastí bohatých na železo, ktoré boli identifikované v podobe častíc sférického tvaru. Semikvantitatívna elementárna analýza dvoch rôznych oblastí na povrchu GAU (tab. 4) identifikovala prítomnosť uhlíka (C) a kyslíka (O), pričom kyslíkový signál s najväčšou pravdepodobnosťou pochádzal z povrchovej kontaminácie. Semikvantitatívna elementárna analýza dvoch rôznych oblastí na povrchu Fe-GAU (tab. 5) identifikovala prítomnosť uhlíka (C), kyslíka (O), železa (Fe) a síry (S), pričom oblasti bohaté na železo obsahovali železo najmä vo forme Fe₂O₃.



Obr. 6: SEM snímky povrchu Fe-GAU (svetlé miesta indikujú miesta bohaté na železo)

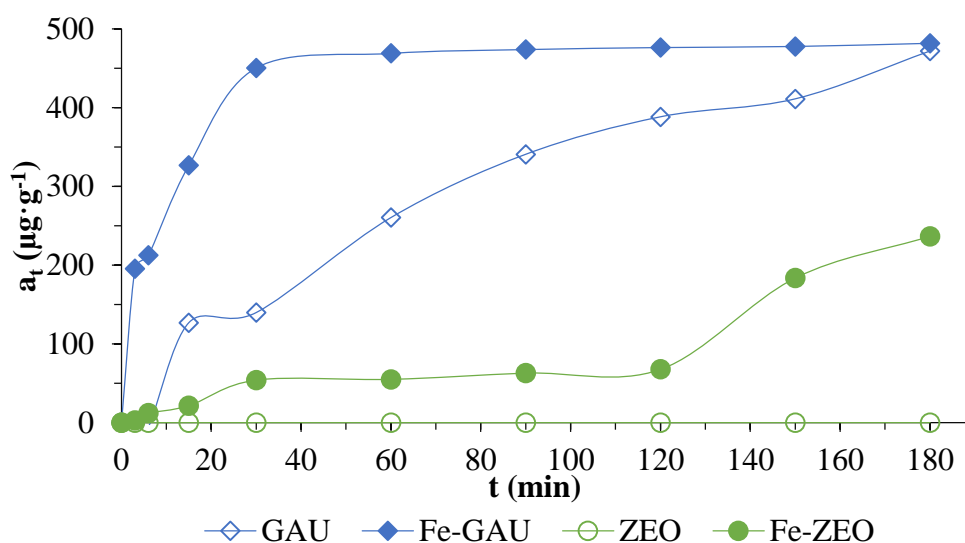
Tab. 4 : Semikvantitatívna elementárna analýza povrchu GAU

Oblasť	C (%)	O (%)	S (%)	Fe (%)
1.	99,6	0,4	–	–
2.	97,7	2,3	–	–

Tab. 5 : Semikvantitatívna elementárna analýza povrchu Fe-GAU

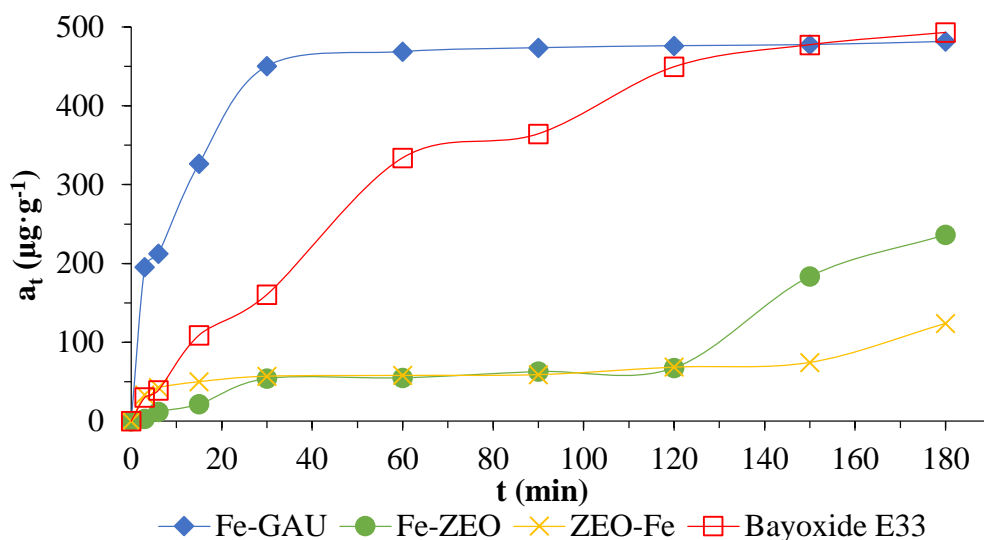
Oblasť	C (%)	O (%)	S (%)	Fe (%)
1.	74,5	13,5	2,1	9,9
2.	94,0	2,7	1,8	1,4

Modifikované sorpčné materiály Fe-GAU a Fe-ZEO sa podrobili rovnakým adsorpčným testom ako komerčné sorpčné materiály. Ako je možné vidieť na obr. 7, Fe-GAU v porovnaní s GAU vykázal veľmi rýchlu adsorpciu. Už v priebehu 30 minút sa naplnila jeho adsorpčná kapacita ($450,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) a odstránilo sa 90,08 % pôvodného As(V). Po tomto čase adsorpčná kapacita už len pozvoľna narastala a na konci experimentu dosiahla $481,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, t.j. účinnosť adsorpcie 96,33 %. Materiál Fe-ZEO dosiahol v porovnaní s Fe-GAU len približne polovičnú adsorpčnú kapacitu za šesťkrát dlhší čas, ale v porovnaní so ZEO aspoň preukázal ako takú adsorpčnú schopnosť, t.j. adsorpčnú kapacitu $236,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a adsorpčnú účinnosť 47,30 %. Z dosiahnutých výsledkov je možné konštatovať, že modifikácia GAU a ZEO pomocou Fe(II) iónov spôsobila zvýšenie účinnosti adsorpcie resp. odstraňovania As(V) z modelových vôd.



Obr. 7: Závislosť adsorpčných kapacít jednotlivých sorpčných materiálov od času (počiatočná koncentrácia As(V) $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 180 min; množstvo adsorbentu $0,2 \text{ g}$; neutrálne pH; teplota $20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)

Obr. 8 porovnáva adsorpčnú kapacitu najúčinniejšieho komerčného materiálu Bayoxide E33 s modifikovaným Fe-GAU a kapacitu komerčného ZEO-Fe s modifikovaným Fe-ZEO. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že Fe-GAU dosiahol v prvých 30 minútach reakčného času kapacitu $450,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (t.j. 90,08 % účinnosť), zatiaľ čo komerčný Bayoxide E33 v rovnakom reakčnom čase dosiahol kapacitu len $160,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (t.j. 32,10 % účinnosť). Z dosiahnutých výsledkov je teda možné konštatovať, že odstránenie As(V) pomocou Fe-GAU je približne trikrát efektívnejšie ako v prípade komerčného materiálu Bayoxide E33. Pripravený materiál Fe-ZEO v porovnaní s komerčným ZEO-Fe dosahoval približne rovnakú adsorpčnú kapacitu počas 120 minút reakčného času. Po uplynutí tejto doby sa adsorpčná kapacita Fe-ZEO zvýšila a na konci experimentu bola približne dvakrát vyššia ako kapacita ZEO-Fe.



Obr. 8: Porovnanie adsorpčnej kapacity vybraných komerčných a modifikovaných adsorbentov (počiatočná koncentrácia As(V) $1000 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; reakčný čas 180 min; množstvo adsorbentu 0,2 g; neutrálne pH; teplota $20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; rýchlosť miešania 150 rpm)

5. Záver

Predkladaný príspevok vzájomne porovnáva využitie ôsmich sorpčných materiálov pri odstraňovaní päťmocného arzenu As(V) z vodného prostredia pomocou adsorpčných statických testov. Z testovaných materiálov boli dva pripravené v laboratórnych podmienkach, a to železom modifikované granulované aktívne uhlie (Fe-GAU) a železom modifikovaný granulovaný prírodný zeolit (Fe-ZEO). Pre takto modifikované materiály sa navyše stanovil aj celkový obsah železa a jeho stabilita a zároveň bola vykonaná röntgenová difrakčná analýza a semikvantitatívna elementárna analýza ich povrchov. Z adsorpčných testov vyplynulo, že najefektívnejším komerčným sorpčným materiálom pri odstraňovaní As(V) z vodného prostredia bol Bayoxide E33 (granulovaný oxid železitý) a z modifikovaných adsorbentov to bol železom modifikované aktívne uhlie (Fe-GAU), ktoré dosiahlo až 90,08 % účinnosť odstránenia As(V) už v priebehu 30 minút. V porovnaní s Bayoxide-om E33 išlo o trikrát efektívnejšiu adsorpciu As(V) z vodného prostredia. Výhodou použitia modifikovaného sorpčného materiálu Fe-GAU vo vodárenskej praxi môže byť súčasné odstraňovanie organických mikropolutantov a ťažkých kovov (napr. pesticídov a arzenu) z vôd. Avšak, túto skutočnosť je potrebné verifikovať ďalšími laboratórnymi a poloprevádzkovými testami.

6. PodĎakovanie

Autori ďakujú doc. Ing. Vladimírovi Joríkovi, CSc. z Oddelenia anorganickej chémie FCHPT STU v Bratislave za röntgenové difrakčné analýzy sorpčných materiálov. Autori zároveň ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov.

7. Zoznam použitej literatúry

- [1] Singh R., Singh S., Parihar P., Singh V.P., Prasad S.M. (2015) Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247-270.

- [2] Shakya A.K., Ghosh P.K. (2018) Simultaneous removal of arsenic and nitrate in absence of iron in an attached growth bioreactor to meet drinking water standards: importance of sulphate and empty bed contact time. *Journal of Cleaner Production*, 186, 304-312.
- [3] Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2001) A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568.
- [4] Katsoyiannis I.A., Zouboulis A.I. (2004) Application of biological processes for the removal of arsenic from groundwaters. *Water Research*, 38(1), 17-26.
- [5] Luong V.T., Kurz E.E.C., Hellriegel U., Luu T.L., Hoinkis J., Bundschuh J. (2018) Iron-based subsurface arsenic removal technologies by aeration: a review of the current state and future prospects. *Water Research*, 133, 110-122.
- [6] Weerasundara L., Ok Y.S. & Bundschuh J. (2021) Selective removal of arsenic in water: A critical review. *Environmental Pollution*, 268(B), 1-19.
- [7] Ilavský J. (2010) *Odstraňovanie ťažkých kovov z vody*. Nakladateľstvo STU, Bratislava, 159 s. ISBN 978-80-227-3327-4.
- [8] Ursínyová M. (2011) *Hodnotenie rizika príjmu arzénu z potravín a vody v SR: výskumná správa*. SZU, Bratislava, 61 s.
- [9] Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., Botelho C. (2015) Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management*, 151, 326-342.
- [10] Chen H., Zhao T., Sun D., Wu M., Zhang Z. (2019) Changes of RNA N6-methyladenosine in the hormesis effect induced by arsenite on human keratinocyte cells. *Toxicology in Vitro*, 56, 84-92.
- [11] Karim M.D.M. (2000) Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research*, 34(1), 304-310.
- [12] Nurchi V.M., Djordjevic A.B., Crisponi G., Alexander J., Bjørklund G., Aaseth J. (2020) Arsenic toxicity: molecular targets and therapeutic agents. *Biomolecules*, 10(2), 1-16.
- [13] Pal P. (2015) *Groundwater Arsenic Remediation: Treatment Technology and Scale Up*. Elsevier, Oxford, 326 s. ISBN 978-0-12-801281-9.
- [14] WHO (2011) *Arsenic in Drinking Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality*. WHO, Geneva. https://www.who.int/water_sanitation_health/water-quality/guidelines/chemicals/arsenic.pdf. Dostupné 29 januára 2021.
- [15] Baig S.A., Sheng T., Hu Y., Xu J., Xu X. (2015) Arsenic removal from natural water using low cost granulated adsorbents: a review. *CLEAN – Soil Air Water*, 43(1), 13-26.

- [16] Mohan D., Pittman C.U. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 1-53.
- [17] Markoš J., Steltenpohl P. (2017) *Separáčné procesy II*. Vydavateľstvo FCHPT STU, Bratislava. 341 s. ISBN 978-80-89597-74-1.
- [18] Qigang Ch., Wei L., Wei-chi Y. (2010) Preparation of iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 515-522.
- [19] Irfan S., Rohana A., Wan S., Wan N., Norita M. (2015) Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics. In *Materials Science and Engineering B*, 201, 1-12.
- [20] Beinrohr E., Čacho F., Beinrohr P. (2010) Stanovenie arzénu vo vodách rozpúšťacou chronopotenciometriou. *Chemagazín*, 2010, 2(XX), 8-10.
- [21] Horáková M. a kol. (2003) *Analytika vody*, 2. vyd. VŠCHT Praha, Praha, 335 s. ISBN 978-80-7080-520-6.
- [22] Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method, ISO 9277:2010.