

*Maria Malicka**

METODY USUWANIA JONÓW RTĘCI Z ZANIECZYSZCZONYCH ROZTWORÓW WODNYCH

Streszczenie

Rtęć jest jednym z najbardziej toksycznych pierwiastków występujących w środowisku. Ze względu na właściwości fizykochemiczne stanowi ogromne zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie metodami usuwania zanieczyszczeń związków rtęci ze środowiska. W artykule przedstawiono przegląd metod usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych.

Methods of mercury ion removal from contaminated water solutions

Abstract

Mercury is one of the most toxic element occurring in the environment. Because of its toxicity and its properties it may cause a huge menace to the people and animals. The interest of the eliminating, removal mercury out of environment are growing. The article below presents various methods of eliminating mercury from wastewaters.

WPROWADZENIE

Zanieczyszczenie środowiska związkami rtęci jest powszechne, w związku z tym, w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie metodami usuwania zanieczyszczeń związków rtęci ze środowiska. Rtęć pod względem rozpowszechnienia w skorupie ziemskiej zajmuje dopiero 77 miejsce wśród innych pierwiastków (Kabata-Pendias 1999). Jednakże, ze względu na liczne zastosowania zarówno w przemyśle, jak i w gospodarstwach domowych oraz wyjątkową toksyczność, stanowi zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi. Rtęć to pierwiastek lotny, ulegający łatwo bioakumulacji. Obieg rtęci w przyrodzie zależy nie tylko od jej stężenia, ale i od fizykochemicznych reakcji określających formy jej występowania. Rtęć w środowisku nie ulega rozkładowi, ani trwałej depozycji; po przedostaniu się do środowiska krąży w nim, zmieniając tylko swoją postać. W organizmie gromadzi się i stopniowo uszkadza układ nerwowy człowieka.

Uzyskiwanie wody pitnej o określonych właściwościach wymaga stosowania różnorodnych, najczęściej kombinowanych, metod oczyszczania. Klasyczne metody oczyszczania nie zawsze są efektywne w przypadku zanieczyszczeń metalami ciężkimi, a szczególnie rtęcią. Istotna jest natura zanieczyszczeń – forma jonowa rtęci obecnej w roztworze może determinować efektywność danej metody, dlatego niezwykle ważna jest wnikliwa analiza ścieku i dobranie odpowiedniej metody oczyszczania (UNEP 2002).

* Śląskie Środowiskowe Studium Doktoranckie w Głównym Instytucie Górnictwa.

Usuwanie z zanieczyszczonych roztworów rtęć lub jej związki należy mieć na uwadze graniczne stężenia tego pierwiastka (tabl. 1). Ze względu na toksyczność, trwałość w środowisku i zdolność do bioakumulacji rtęci, przepisy są bardzo restrykcyjne. Limit dla wody pitnej wynosi $0,001 \text{ g Hg/m}^3$, co oznacza potrzebę poszukiwania nowych skutecznych metod oczyszczania wód.

Tablica 1. Najwyższe dopuszczalne stężenia jonów Hg, Cd, Pb dla wody do picia i na potrzeby gospodarcze

Nazwa substancji	Jednostka miary	Najwyższe dopuszczalne stężenia				
		Polska*	WHO	USA (US EPA)	Kanada	Wielka Brytania
Rtęć	g Hg/m^3	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
Kadm	g Cd/m^3	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Ołów	g Pb/m^3	0,05	0,05	–	0,05	0,05

* Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. 2007.61.417.

1. KLASYFIKACJA METOD

W analizie metod usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych są uwzględniane następujące kryteria:

- właściwości fizykochemiczne zanieczyszczonych roztworów,
- podstawowe parametry metody (czas kontaktu, dawki substratów, czas reakcji, itp.),
- wymagania procesowe,
- analityka,
- opłacalność ekonomiczna.

W artykule przedstawiono technologie i metody oczyszczania już wdrożone i powszechnie stosowane, jak i metody eksperymentalne, które są wdrażane, lub z różnych względów (najczęściej ekonomicznych) ich praktyczne zastosowanie jest odkładane w czasie. Warto zaznaczyć, że wymagania dotyczące stężeń jonów rtęci w wodzie pitnej są bardzo restrykcyjne i nie wszystkie tzw. tradycyjne metody oczyszczania mogą być w wielu przypadkach stosowane. Podczas wyboru metody oczyszczania należy brać także pod uwagę materiał odpadowy, który powstaje w trakcie procesu.

Najczęściej stosowanymi w przemyśle metodami usuwania zanieczyszczeń z wód, w tym także rtęci, są: strącanie, adsorpcja, wymiana jonowa, chemiczna redukcja, separacja membranowa, biologiczna detoksykacja, membranowa ekstrakcja. Jednak nie wszystkie te metody zostały wdrożone w skali przemysłowej. Część z nich jest wciąż testowana w skali laboratoryjnej lub półtechnicznej, a wdrożenie ich w skali przemysłowej jest nieuzasadnione z różnych przyczyn.

Skuteczność klasycznych metod oczyszczania ścieków zanieczyszczonych jonami rtęci została przedstawiona w tablicy 2 (Kowal 1996).

Tablica 2. Skuteczność procesów oczyszczania ścieków zanieczyszczonych jonami rtęci (Kowal 1996)

Metoda oczyszczania		Skuteczność procesu usuwania jonów rtęci, %
Napowietrzanie i stripping		0–20
Koagulacja + sedymentacja + filtracja		20–90
Zmiękczenie wapnem		20–90
Wymiana jonowa	kationity	20–90
	anionity	0–20
Adsorpcja	granulowany węgiel aktywny	20–90
	pylisty węgiel aktywny	20–60
	aktywny tlenek glinowy	0–20
Procesy membranowe	odwrócona osmoza	20–90
	ultrafiltracja	–
	elektrodializa	20–90
Dezynfekcja, chemiczne utlenianie		0–20

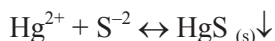
2. PRZEGLĄD METOD

2.1. Strącanie

Metody te polegają na wydzieleniu z roztworu rtęci w postaci osadu, w wyniku reakcji chemicznej z odpowiednim odczynnikiem strącającym lub na skutek procesów absorpcji lub adsorpcji na nośnikach. Najczęściej stosowanym odczynnikiem strącającym metale ciężkie, w tym rtęć, jest jon siarczkowy, a adsorberem – węgiel aktywny.

2.1.1. Strącanie za pomocą siarczków

Jest to najczęściej stosowana metoda usuwania nieorganicznych związków rtęci z roztworów. Metoda ta polega na dodawaniu związków siarki (najczęściej NaS lub innych soli siarczkowych) do roztworu w celu uzyskania nierozpuszczalnego siarczku rtęci HgS (tabl. 3). Reakcja przebiega zgodnie z równaniem



Tablica 3. Efektywność strącania zanieczyszczeń z roztworów za pomocą związków siarki (USA EPA 1997)

Substancja chemiczna wspomagająca proces	Stężenie rtęci, µg/l		Redukcja zanieczyszczenia, %	pH procesu	Uwagi
	początkowe	końcowe			
Siarczek sodu Na ₂ S	–	<3	–	–	filtr próżniowy
	300–6000	10–125	58–99,8	–	filtr ciśnieniowy
	1000–50000	10	99,99	–	flokulacja + węgiel aktywny
Wodorosiarczek sodu NaHS	13150	20	>99,9	3,0	filtr
Siarczek magnezu HgS	5000–10000	10–50	99–99,9	10–11	–
Siarczki E ₂ S	300–6000	10–125 (średnia 50)	58–99,8	5,1–8,2	filtracja
	–	100–300	–	–	–
	–	100	–	–	–
	–	10–20	–	–	węgiel aktywny

Strącanie jonów rtęci zawartych w roztworach za pomocą siarczków, to proces, który nie wymaga dużych nakładów finansowych; jest stosunkowo łatwy do przeprowadzenia, jednak wymaga ściśle określonych warunków. Przeciwnicy tej metody zarzucają często, że powstający siarczek rtęci stanowi odpad, którego zagospodarowanie może być kłopotliwe. Metoda ta, aby była skuteczna, wymaga stosowania dodatko-

wych wspomagających technik – na przykład filtracji. Nie jest to metoda selektywna, ponieważ równocześnie są wytrącane jony innych metali, których usuwanie z wody do stężeń granicznych nie jest konieczne, dotyczy to na przykład jonów cynku.

2.1.2. Koagulacja/współstrącanie

Jest to proces oczyszczania ścieków polegający na łączeniu się cząstek fazy rozproszonej koloidu w większe agregaty, tworzące fazę ciągłą o nieregularnej strukturze. W wyniku koagulacji może następować zjawisko żelowania, tworzenia się past i materiałów stałych, sedimentacji lub pokrywania powierzchni mieszaniny warstwą fazy rozproszonej.

W procesach usuwania jonów nieorganicznych rtęci przez strącanie (dodawanie żelaza lub alunu), a następnie zastosowanie filtracji, uzyskuje się redukcję zanieczyszczeń wynoszącą 50–60 µg/l czyli 98–99%. Koagulacja związkami wapna stosowana w przypadku ścieków o stężeniu Hg większym niż 500 µg/l pozwala na 70% redukcję stężenia jonów Hg. W tablicy 4 przedstawiono efektywność procesu koagulacji/współstrącania w odniesieniu do poszczególnych czynników: alunu, żelaza i wapna (USA EPA 1997).

Tablica 4. Efektywność koagulacji/strącania zanieczyszczeń zawartych w roztworach (USA EPA 1997)

Środek koagulujący	Dawka koagulantu, mg/l	Stężenie rtęci, µg/l		Redukcja zanieczyszczenia, %	pH procesu	Dodatkowe procesy
		początkowe	końcowe			
Alun	1000	11300	102	99	3	filtracja
	100	90	11	88	–	–
	100	–	10	–	–	–
	21–24	5,9–8,0	5,3–7,4	10–34	6,7–7,2	filtracja
	220	60	3,6	94	6,4	filtracja
Żelazo	34–72	4,0–5,0	2,5	38–50	6,9–7,4	filtracja
	40	50	1,0	98	6,2	filtracja
	20–30	1–17	0,5–6,8	50–97	–	–
Wapno	415	500	150	70	11,5	filtracja
	NA	0,66	0,02	>69	8,3	–

2.2. Procesy adsorpcyjne

Metody usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych przy wykorzystaniu zjawiska adsorpcji (wiązania substancji ciekłej na powierzchni substancji stałej) znalazły szerokie zastosowanie. Mogą mieć one charakter chemiczny (chemisorpcja – reakcja chemiczna) lub fizyczny (adsorpcja fizyczna). Zdolność adsorpcyjna jest określana jako masa adsorbentu, która może być zaadsorbowana przez jednostkę masy adsorbentu. Jest ona zależna od wielu zmiennych i wyznaczana doświadczalnie dla danego płynu i określonych warunków (ciśnienie, temperatura, rodzaj i czas kontaktu). Zjawisko może mieć charakter monowarstwowy (tzn. jednowarstwowy), na przykład chemisorpcja jest z reguły monowarstwowa, lub wielowarstwowy (poliwarstwowy), na przykład adsorpcja par przy ciśnieniu bliskim ciśnieniu pary nasyconej, gdy następuje samorzutna kondensacja pary. Do usuwania rtęci z roztworów wodnych stosuje się wiele kombinacji procesów adsorpcji.

2.2.1. Adsorpcja na węglu aktywnym

Jedną z najpopularniejszych metod usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych, w tym także jonów rtęci, jest stosowanie węgla aktywnego jako adsorbenta. Węgiel aktywny ze względu na własności jest często nazywany środkiem uniwersalnym, gdyż może być stosowany do usuwania wielu zanieczyszczeń. Postać węgla aktywnego stosowanego do oczyszczania jest uzależniona od rodzaju zanieczyszczeń. Węgiel aktywny ma także zdolność regeneracji, co ma również duże znaczenie.

Istnieje wiele metod wykorzystania węgla aktywnego jako sorbenta. Są to metody ciśnieniowe, grawitacyjne, kombinowane. Zanieczyszczony roztwór jest przepuszczany przez kolumnę lub kolumny z sorbentem w postaci węgla aktywnego, który ulega nasyceniu zanieczyszczeniem.

Innym popularnym zastosowaniem węgla aktywnego jest stopniowe wprowadzanie do układu technologicznego węgla aktywnego w postaci sproszkowanej. Z uwagi na rozdrobnienie i zwiększenie powierzchni sorpcyjnej metodą tą uzyskuje się dobre efekty. Zwiększenie zdolności adsorpcyjnych węgla można uzyskać impregnując nim tkaniny.

Tablica 5. Porównanie właściwości sorpcyjnych węgla aktywnego w procesie usuwania jonów rtęci z roztworów wodnych (USA EPA 1997)

Postać węgla aktywnego	Zawartość jonów Hg w roztworze, µg/l		Redukcja zanieczyszczenia, %	Dodatkowe technologie	Uwagi
	początkowa	końcowa			
PAC ^{*)}	10000	4000	60	brak	zanieczyszczenia syntetyczne, skala laboratoryjna
PAC	10000	0,2	>99,9	filtracja (5 µm), sączenie CS ₂	zanieczyszczenia syntetyczne, skala laboratoryjna
PAC	2000	NA	-100	odwirowywanie lub filtracja (0,45 µm)	zanieczyszczenia syntetyczne, skala laboratoryjna
PAC	10	NA	-80	filtracja (0,45 µm)	zanieczyszczenia syntetyczne, skala laboratoryjna
PAC	1,0	0,5	50	sedymentacja	zanieczyszczenia petrochemiczne, skala laboratoryjna
GAC ^{**)}	0-100	<1,0	>41	brak	zanieczyszczenia syntetyczne, wdrożone w skali przemysłowej
GAC	1,7 1,5	0,9 0,8	47 47	filtracja	zanieczyszczenia petrochemiczne, skala laboratoryjna

^{*)} PAC – *Powdered activated carbon* – węgiel aktywny w postaci sproszkowanej.

^{**)} GAC – *Granular activated carbon* – węgiel aktywny w postaci granulatu.

Doświadczenia usuwania jonów cynku, kadmu i rtęci z roztworów wodnych przy zmiennym pH, wykazały, że wzrost pH nie wpływa na stopień adsorpcji rtęci, a zmniejsza się w przypadku obecności jonów cynku i kadmu.

Mechanizm adsorpcji został przeanalizowany w odniesieniu do zmiennego pH i zmiennych parametrów procesu. Wynikiem analizy było dobranie optymalnych warunków prowadzenia procesu usuwania zanieczyszczeń z wody, a w konsekwencji opracowanie skutecznej metody (Babić i inni 2002).

2.2.2. Ksantogeniany

Alternatywnym materiałem dla węgla aktywnego są ksantogeniany. Są to sole kwasu ksantogenowego $C_2H_5-O-C(S)-SH$, w których jon wodoru jest zastąpiony metalem. Ten modyfikowany chemicznie materiał został opracowany w Meksyku, a testy skuteczności (tabl. 6) absorpcji jonów rtęci prowadzone w skali laboratoryjnej i półtechnicznej przyniosły obiecujące rezultaty (USA EPA 1997).

Tablica 6. Porównanie skuteczności oczyszczania roztworów wodnych z użyciem modyfikowanego ksantogenianu (USA EPA 1997)

Zawartość jonów Hg w roztworze, mg/l		pH procesu	Dodatkowe technologie	Uwagi
początkowa	końcowa			
10	0,023	1	sedymentacja	zanieczyszczenia syntetyczne, skala laboratoryjna
100	0,001	5	filtracja (0,45 μm)	zanieczyszczenia syntetyczne, skala laboratoryjna
9,5	0,01–0,1	5	sedymentacja	wody technologiczne z produkcji chloru i alkaliów, pilotaż
9,5	0,005–0,02	5	sedymentacja i filtracja (0,45 μm)	wody technologiczne z produkcji chloru i alkaliów, pilotaż
6,3	–0,2	11	filtracja (10 μm)	wody technologiczne z produkcji chloru i alkaliów, skala laboratoryjna
6,3	0,01	11	proces z dodatkiem podchlorynu sodu (NaOCl)	wody technologiczne z produkcji chloru i alkaliów, skala laboratoryjna
6,3	0,001	–	węgiel aktywny	wody technologiczne z produkcji chloru i alkaliów, skala laboratoryjna

2.2.3. Zeolity

Do oczyszczania wód stosuje się często zeolity. Wynika to z ich dużej zdolności do wymiany jonowej oraz do selektywności w odniesieniu do poszczególnych pierwiastków. Zeolity to minerały z grupy uwodnionych glinokrzemianów i krzemianów, występujących powszechnie w środowisku. Są więc łatwo dostępne i tanie. W naturalnych warunkach występuje ponad 40 rodzajów zeolitów, jednak jedynie stosowanie klinoptiolitu, mordentu, erionitu, wydaje się być ekonomicznie uzasadnione (Gebremedhin-Haile, Olguin, Solache-Rios 2003). Jednym z najbardziej rozpoznanych zeolitów jest klinoptiolit. Stosowany jest on powszechnie do usuwania jonów metali ciężkich, przez wymianę jonową. Mineral ten w połączeniu z pirytem, halitem, mordenitem czy heulandytem zwiększa swoje możliwości adsorpcyjne w stosunku do metali ciężkich.

Częstą praktyką jest zwiększanie zdolności adsorpcyjnych zeolitów przez dodawanie grup funkcyjnych, na przykład węglanów czy siarki. Przez modyfikację i dodawanie grup tiolowych zwiększa się zdolność adsorpcji jonów rtęci i srebra.

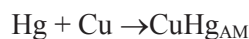
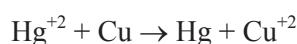
Modyfikowanie zeolitów organicznymi związkami siarki zwiększa zdolność adsorpcji jonów rtęci z zanieczyszczonych roztworów wodnych. Badania tego zjawiska były prowadzone przez meksykańskich naukowców z wykorzystaniem roztworów zanieczyszczonych wyłącznie związkami rtęci oraz roztworów zanieczyszczonych innymi metalami ciężkimi. Stosowane zeolity, naturalnie występujące w Meksyku, zostały poddane trzem rodzajom modyfikacji. Badania prowadzono w wielu wariantach, szukając optymalnych warunków i kombinacji, w celu osiągnięcia jak najskuteczniejszego efektu.

2.2.4. Amalgamacja

Amalgamaty tworzy się przez rozpuszczanie metali w rtęci w warunkach otoczenia. Najczęściej proces amalgamacji wykorzystuje się do uzyskiwania złota i srebra z rud metali.

Procesy amalgamacji rtęci zawartej w ściekach, to: wymiana w roztworach wodnych, a następnie proces bezwodny. Pierwszy z procesów polega na wymieszaniu metali bazowych, takich jak miedź lub cynk, ze ściekami zawierającymi sole rtęci, czego efektem jest redukcja soli rtęciowych i rtęciawych do rtęci elementarnej, rozpuszczającej się w metalu bazowym, z utworzeniem amalgamatu. Drugi z procesów polega na wymieszaniu sproszkowanych metali bazowych z odpadową ciekłą rtęcią, czego efektem jest powstanie amalgamatu w postaci stałej (UNEP 2007).

Ciekawe i obiecujące jest stosowanie kawałków miedzi Cu^0 w procesach oczyszczania roztworów wodnych. W badaniach zastosowano dwa rodzaje metalu Cu: chemicznie skrawane wiórki (Fluke) oraz skrawki z odpadowego materiału. Mechanizm przebiegał według schematu amalgamacji – metale o mniejszej wartościowości tworzą z metalami o większej wartościowości trwałe stopy, według poniższego schematu:



Jest to kolejna metoda, polegająca na ponownym wykorzystaniu alternatywnych/odpadowych surowców. Pozwala to na znaczne zmniejszenie kosztów oczyszczania (Huttenloch, Roehl, Czurd 2003).

2.2.5. Inne metody

Oczyszczanie roztworów z zastosowaniem procesów adsorpcji ma ogromną przyszłość, jednak coraz częściej poszukuje się sorbentów, które są łatwo dostępne i tanie. W związku z tym przeanalizowano między innymi możliwość zastosowania komercyjnego węgla aktywnego, węgla odbarwiającego, cementu pucolanowego oraz żółtego tufu wulkanicznego (Natale i inni 2006). Okazało się, że badania prowadzone przez włoskich naukowców nad zastosowaniem powszechnie dostępnych i tanich materiałów mogą stanowić alternatywę dla rozwiązań kosztownych.

Tanią metodą opracowaną przez hinduskich naukowców było zastosowanie popiołów lotnych w procesie oczyszczania roztworów wodnych. Metoda ta została opracowana zarówno dla jonów rtęci Hg^{+1} , jak i rtęci Hg^{+2} . Okazała się efektywna, tania ze względu na wykorzystanie odpadowych popiołów lotnych, i skuteczna. Stężenie wejściowe, kształtujące się w granicach 0,1–100 ppm w procesie oczyszczania zmniejszyło się do niewykrywalnego. Należy zaznaczyć, że metoda ta może z powodzeniem być stosowana w przypadku wód o charakterze przemysłowym. Aby spełnić kryteria wód pitnych należałoby zastosować dodatkowe oczyszczanie (Gomez-Serrano i inni 1998).

2.3. Wymiana jonowa

W innej grupie metod oczyszczania roztworów wodnych z rtęci zastosowano wymianę jonową. Metodami tymi są oczyszczane najczęściej wody przemysłowe. Polegają one na wykorzystaniu zdolności wymiany jonowej substancji rozpuszczonych w wodzie w odniesieniu do właściwego jonitu. Zdolność wymienna jonitu jest określana najczęściej w miligramach na litr, i to ona decyduje o zastosowaniu danego jonitu w oczyszczaniu wody z jonów rtęci. Stosując wymianę jonową należy brać pod uwagę postać jonową zanieczyszczenia. W przypadku jonów rtęci może ona występować na różnych stopniach utleniania.

Do oczyszczania są najczęściej stosowane żywice jonowymienne, których zdolność sorpcyjna, według Calmona, jest następująca (tabl. 8).

Tablica 8. Selektywność żywic jonowymiennych

Żywica jonowymienna	Kolejność selektywności
Duolite ES-466	Hg ⁺² >Cu ⁺² >Fe ⁺² >Ni ⁺² >Pb ⁺² >Mn ⁺² >Ca ⁺² >Mg ⁺² >Na ⁺
Dowex A-1	Cu ⁺² >Hg ⁺² >Ni ⁺² >Pb ⁺² >Zn ⁺² >Co ⁺² >Cd ⁺² >Fe ⁺² >Mn ⁺² >Ca ⁺² >Na ⁺
Nisso Alm-525	Hg ⁺² >Cd ⁺² >Zn ⁺² >Pb ⁺² >Cu ⁺² >Ag ⁺ >Cr ⁺³ >Ni ⁺²
Diaion CR-I 0	Hg ⁺² >Cu ⁺² >Pb ⁺² >Ni ⁺² >Cd ⁺² >Zn ⁺² >Co ⁺² >Mn ⁺² >Ca ⁺² >Mg ⁺² >Ba ⁺² >Sr ⁺² >>>Na ⁺²
Amberlite IR-718	Hg ⁺² >Cu ⁺² >Pb ⁺² >Ni ⁺² >Zn ⁺² >Cd ⁺² >Co ⁺² >Fe ⁺² >Mn ⁺² >Ca ⁺²
Unicellex UR-10	Hg ⁺² >Cu ⁺² >Fe ⁺³ >Al ⁺³ >Fe ⁺² >Ni ⁺² >Pb ⁺² >Cr ⁺³ >Zn ⁺² >Cd ⁺² >Ag ⁺² >Mn ⁺² >Ca ⁺² >Mg ⁺² >>>Na ⁺²
Sirorez-Cu	pH>5, Cu ⁺² ; pH>0 Hg ⁺²
Sumichelate Q-I 0	HgCl ₂ >AuCl ₄ >Ag ⁺ >Cr ₂ O ₇ ⁻²

Należy dodać, że każdego roku są wprowadzane na rynek nowe i coraz bardziej skuteczne żywice. Jednak bardzo często specyfika i zdolność wymiany jonowej stanowi „know-how” producenta.

Stosowanie wymiany jonowej do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych jest:

- nieskomplikowane – dostępne „na żądanie”,
- bardzo intensywne,
- może osiągać wysoki poziom efektywności,
- może być selektywne.

Jak w przypadku każdej metody należy odpowiednio określić charakter zanieczyszczonych roztworów oraz określić parametry i kryteria mogące mieć wpływ na przebieg procesu.

2.4. Separacja membranowa

W procesach oczyszczania wód są wykorzystywane także separacja membranowa i redukcja chemiczna.

Metody z wykorzystaniem procesów membranowych umożliwiają separację zanieczyszczeń na poziomie molekularnym lub jonowym, w wyniku czego znalazły zastosowanie w eliminacji jonów rtęci z roztworów wodnych.

Ultrafiltracja molekularna to proces filtracji z użyciem sit molekularnych, membran i wszelkich materiałów porowatych o porach, których rozmiary są zbliżone do wielkości pojedynczych cząsteczek. Umożliwia ona rozdzielenie roztworów rzeczywi-

stych oraz mieszanin gazów na związki chemiczne, jony, pierwiastki itp. Ultrafiltracja wymaga zwykle stosowania znacznych ciśnień i jest czasochłonna (Kowal, Świderska-Bróz 1996; USA EPA 1997).

Tablica 9. Porównanie skuteczności oczyszczania roztworów wodnych z użyciem separacji membranowej

Proces membranowy	Zawartość jonów Hg w roztworze, µg/l		Redukcja zanieczyszczenia, %	Uwagi
	początkowa	końcowa		
Odwrotna osmoza	5,000	880	82,4	zanieczyszczenia syntetyczne, skala laboratoryjna
	9,000	1,503	83,3	zanieczyszczenia syntetyczne, skala laboratoryjna
	8	1,5–1,7	79–81	wdrożenie pilotażowe, zanieczyszczenia syntetyczne
Ultrafiltracja	1,500–2,000	NA	91–93	symulacja komputerowa
Przepływ krzyżowy – mikrofiltracja	1,270	15	99,8	technologia wdrożona, ścieki galwaniczne
	967	15	98,5	technologia wdrożona, ścieki galwaniczne
	150	88	41,3	technologia wdrożona, ścieki galwaniczne
	2,280	30	98,7	technologia wdrożona, ścieki galwaniczne
Magnetyczna filtracja	15,000	3–117	99,2–99,9	skruber gazowy z odcieków, pochodzący ze spalania odpadów

Udoskonalona ultrafiltracja oraz dodawanie polietyloaminy (PEI) do roztworu przed rozpoczęciem procesu stanowiło przedmiot badań tureckich naukowców nad metodami usuwania jonów rtęci z zanieczyszczonych roztworów wodnych (Uludag, Onder, Yilmaz 1997). Prowadzone doświadczenia pozwoliły na usunięcie rtęci z roztworów przy pH około 5 w proporcji 1 : 1, 1 kg rtęci : 1 kg PEI. Stwierdzono, że o przebiegu reakcji decyduje stosunek Hg do PEI. Badania te zapoczątkowały dalsze doświadczenia mające na celu optymalizację technologii i wdrożenie jej w większej skali.

2.5. Metody biologiczne

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie biologicznymi metodami usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych. Na szeroką skalę znalazły one zastosowanie w oczyszczalniach ścieków.

W jednej z metod do usuwania jonów rtęci z zanieczyszczonych odpadów ciekłych wykorzystuje się szczepy – *Pseudomonas*. W skali laboratoryjnej jest możliwa 90–97% redukcja jonów rtęci ze ścieków pochodzących z produkcji chloru i alkaliów. Usunięcie jonów rtęci polega na ich enzymatycznej redukcji do postaci nierozpuszczalnej w wodzie Hg⁰ (Wagner-Dobler i inni 2000).

Inną metodą, mającą także duże perspektywy, jest metoda opracowana w laboratorium School of Biosciences w Brighton. Polega ona na usuwaniu rtęci z roztworów z wykorzystaniem gazu odlotowego produkowanego przez aerobowe (tlenowe) hodowle *Klebsiella pneumoniae* M426 (Essa, Macaskie, Brown 2005).

Sorbentem rtęci okazała się też lignina (drzewnik), która została poddana procesowi derywatyzacji w celu zmniejszenia rozpuszczalności w roztworach wodnych. Badania prowadzone przez Department of Chemistry and Biochemistry (University of Texas, USA) przyniosły zadowalające wyniki w procesie oczyszczania zanieczyszczonych wód solami rtęci (Koch, Roundhill 2001).

2.5.1. Biopolimery

Przewiduje się, że genetycznie modyfikowane biopolimery w przyszłości będą stanowić podstawę procesów oczyszczania roztworów wodnych (Schipper 2003). Na przykład biopolimery na bazie polipeptydów elastynowych ELP (*Elastine-like Polipeptyd*) w procesach oczyszczania wód gwarantują skuteczność i efektywność oczyszczania. Mają one także zdolność do selektywnego usuwania jonów rtęci z roztworów. Badania prowadzone przez amerykańskich naukowców wykazały, że zastosowanie sekwencji kolumn pozwala na redukcję jonów rtęci w roztworach do ppb (Kostal i inni 2003).

2.6. Nowe technologie

W najnowszych technologiach są stosowane kopolimery – polimery szczepione. Na przykład poliakryloamidy szczepione na celulozie mogą stanowić selektywny sorbent dla jonów rtęci. Zdolności absorpcyjne tego polimeru są znaczne i wynoszą 3,55 mmol/g dla krótkiego czasu reakcji. Dodając do roztworu 0,2 g szczepionego polimeru można wyekstrahować 50 ppm Hg^{+2} w czasie 8 minut. Badania wykazały także, że zdolności sorpcyjne nie ulegają zakłóceniom w obecności jonów innych metali ciężkich, przy pH reakcji wynoszącym 6. Stosowanie kopolimerów może być bardzo efektywne do oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu hydrometallurgicznego (Bicak, Sherrington, Senkal 1999).

Technologia polegająca na zastosowaniu nowej klasy hybrydowego materiału – Thiol-SAMMS do usuwania rtęci została opracowana w Pacific Northwest National Laboratory (PNNL). Wdrożenie tej metody pozwala na szybkie oczyszczanie przy zmniejszonych kosztach. Efektywność ekonomiczną opracowanego materiału w porównaniu z węglem aktywnym, przedstawiono w tabelicy 10 (PNNL 1999).

Tablica 10. Porównanie sorbentów (na podstawie materiałów PNNL)

Koszty	Thiol-SAMMS	Żywice	Granulowany węgiel aktywny
Koszt materiału, \$	300	55	2
Zanieczyszczenie rtęcią, g/kg sorbentu	15	1	0,004
Ilość sorbentu, kg	67	1 000	25 000
Koszt sorbentu potrzebnego do usunięcia 1 kg rtęci	20 100	55 000	500 000
Koszt utylizacji odpadów, \$60/ft	310	3160	1187500
Łączny koszt oczyszczania 10 ⁵ l zanieczyszczonego roztworu (ścieku)	20410	58160	1687500

3. WYBÓR SPOSOBU OCZYSZCZANIA

Analizując metody oczyszczania należy uwzględnić wszelkie parametry mające wpływ na efektywność i ekonomikę procesu, czyli:

- rodzaj wymaganych procesów jednostkowych oczyszczania wody oraz powstające podczas tych procesów osady/odpady, produkty uboczne i ich zagospodarowanie,
- parametry technologiczne wytypowanych procesów,
- rodzaje i dawki niezbędnych chemikaliów,
- rodzaj materiału filtracyjnego oraz sorbenta (w przypadku sorpcji),

- czas trwania procesu i środowisko procesu.

Najważniejszym kryterium w procesie oczyszczania jest osiągnięcie dużej jego sprawności. Sekwencja poszczególnych procesów jednostkowych musi zapewnić stabilność parametrów oczyszczonej wody (USA EPA 1997).

PODSUMOWANIE

Analizując metody usuwania jonów rtęci z zanieczyszczonych roztworów wodnych nasuwają się następujące wnioski:

- Strącanie uznane za jedną z najpopularniejszych metod usuwania rtęci pozwala na osiąganie roztworów o dużej czystości zawierających od 10 do 100 μg jonów Hg/l. Czynniki strącające musi być jednak dodawany do roztworu zanieczyszczonego rtęcią w nadmiarze. Należy zauważyć, że wytrącanie siarczków jest w znacznym stopniu uzależnione od pH roztworu. Stabilizacja, a następnie zestalanie hydrauliczne jest traktowane jako jedna z najbardziej skutecznych metod, ale przy zapewnieniu odpowiednich warunków/parametrów.
- Większość ze znanych i stosowanych komercyjnie metod jest mało selektywna, w związku z tym może być stosowana także w przypadku innych zanieczyszczeń, w szczególności innych jonów metali ciężkich. Oznacza to, że inne jony metali są współusuwane z roztworów wodnych wraz z jonami rtęci.
- Do tej pory nie opracowano metody pozwalającej na skuteczne, selektywne usuwanie rtęci z roztworów wodnych, do wartości uznawanych za dopuszczalne w wodzie pitnej.
- Przed wyborem technologii należy przeprowadzić dokładną analizę właściwości zanieczyszczonych roztworów. Ważna jest powtarzalność składu zanieczyszczeń i parametry fizykochemiczne.
- Niezwykle kosztowne jest każdorazowe dobieranie technologii oczyszczania, jednak mając na uwadze tak bardzo toksyczny pierwiastek trzeba liczyć się z taką koniecznością.
- Dobrana optymalna metoda oczyszczania musi spełniać kryteria BAT (*Best Available Technique*).
- Niezwykle istotne jest zastosowanie w procesach oczyszczania wód materiałów odpadowych lub naturalnie występujących kruszców. Prowadzone badania wykazały, że do usuwania jonów rtęci z roztworów mogą być stosowane nie tylko drogocenne materiały.

Literatura

1. Babić B.M., Milonjić S.K., Polovina M.J., Cupić S., Kaludjerović B.V. (2002): *Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth*. Carbon.
2. Bicak N., Sherrington D., Senkal B. (1999): *Graft copolymer of acrylamide onto cellulose as mercury selective sorbent*. Reactive & Functional Polymers Vol. 41, s. 69–76.
3. Essa A., Macaskie L., Brown N. (2005): *A New Method for Mercury Removal*. Biotechnology Letters Vol. 27, s. 1649–1655.

4. Gebremedhin-Haile T., Olguin M.T., Solache-Rios M. (2003): *Removal of mercury ions from mixed aqueous metal solutions by natural and modified zeolitic minerals*. Water, Air and Soil Pollution Vol. 148, s. 179–200.
5. UNEP (2002): Global Mercury Assessment. UNEP Chemicals, December 2002.
6. Gomez-Serrano V., Macias-Garcia A., Espinosa-Mansilla A., Valenzuela-Calahorra C. (1998): *Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon*. Wat. Res. Vol. 32, No 1, s. 1–4.
7. Huttenloch P., Roehl K., Czurd K. (2003): *Use of Copper Shavings To Remove Mercury from Contaminated Groundwater or Wastewater by Amalgamation*. Environ. Sci. Technol., Vol. 37, s. 4269–4273.
8. Kabata-Pendias A., Pendias H. (1999): *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa, PWN.
9. Koch H.F., Roundhill D.M. (2001): *Removal of mercury (II) nitrate and other heavy metals ions from aqueous solution by a thiomethylated lignin material*. Separation Science and Technology, Vol. 36, s. 137–143.
10. Kostal J., Mulchandani A., Gropp K.E., Chen W. (2003): *A Temperature Responsive Biopolymer for Mercury Remediation*. Environ. Sci. Technol. Vol. 37, s. 4457–4462.
11. Kowal A.L., Świdorska-Bróz M. (1996): *Oczyszczanie wody*. Warszawa, PWN.
12. Natale F.D., Lancia A., Molino A., Natale M.Di., Karatza D., Musmarra D. (2006): *Capture of mercury ions by natural and industrial materials*. Journal of Hazardous Materials B132, s. 220–225.
13. PNNL-SA-4 (1999): Pacific Northwest National Laboratory.
14. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. 2007.61.417
15. Schipper O. (2003): *Biopolymer removes mercury from wastewaters*. Environ. Sci. Technol. 433A.
16. Uludag Y., Onder H., Yilmaz L. (1997): *Removal of mercury from aqueous solution via polymer-enhanced ultrafiltration*. Journal of Membrane Science.
17. UNEP (2007): *Draft technical guidelines on the environmentally sound management of mercury wastes*, UNEP/CHW/OEWG/6/INF/16.
18. USA EPA (1997): *Capsule Report, Aqueous Mercury Treatment*, EPA/625/R-97/004. 07.1997.
19. Wagner-Dobler I., Von Canstein H., Li Y., Timmis K.N., Deckwer W. (2000): *Removal of mercury from chemical wastewater by microorganism in technical scale*. Environ. Sci. Technol. Vol. 34, s. 4628–4634.

Recenzent: doc. dr hab. inż. Barbara Białecka