

Környezeti kémia II. laborgyakorlat 1.

Ivóvíz tisztítási arzénos vasiszap ártalmatlanítása és vizsgálata mobilanalitikai módszerekkel

Bevezetés

Az ivóvíz tisztítása során nagy mennyiségű vas-mangán-oxohidroxo csapadék keletkezik, mely a nyersvíz arzén-tartalmát arzenátionok formájában megköti, és így veszélyes hulladéknak minősül. A csapadék lúgosításával az arzenátionok oldatfázisba vihetők, majd foszfátionok és kalciumionok jelenlétében rosszul oldódó, termodinamikailag stabil, $\text{Ca}_{10}(\text{As}_x\text{P}_y\text{O}_4)_6(\text{OH})_2$ összetételű apatitszerű csapadék képződik. A csapadékképzés során fontos a megfelelő P/As arány illetve Ca/(P+As) arány alkalmazása, hogy az arzenát-foszfát-hidroxi-apatit (APHAP) sztöchiometriájának és struktúrájának megfelelő csapadék keletkezzen. Az ivóvíz-tisztítási arzénos vasiszap kémiai összetételétől függően tehát az apatitszerű csapadék képzéséhez trisó ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) és égetett mész (CaO) vagy porrá oltott mész ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) számított mennyisége szükséges.

Az ártalmatlanítás menete:

- A vízműből származó ivóvíz-tisztítási vasiszap minősítése: szárazanyag tartalom, arzén koncentráció, vas és mangán koncentráció meghatározása.
- Az iszap hígítása szárazanyag tartalomtól függően, a hajdúdorogi iszap esetében 1:4 hígítási arányt használunk.
- A hígított zagyból 1 egységnyi 3 egységnyi lúgos mésztejjel (46%-os mészpépből készítve) keverünk össze. Számított mennyiségű trisót adunk hozzá intenzív keverés mellett. Figyeljük a spontán ülepedést.
- 24h-t várunk, mely alatt végbemegy a csapadékképződés.
- Az ülepedett zagyhoz 0,1%-os SNF104 anionos polimeroldatot adunk számított mennyiségben, így flokkulált, pelyhesedett zagy keletkezik, melyet centrifugálunk. Jellemezzük a tiszta folyadékfázist.
- A centrifugált szilárd fázist vízzel mossuk, vizsgáljuk a kioldódó arzén mennyiségét. Újracentrifugálást követően vizsgáljuk a tiszta folyadék és szilárd fázist. Utóbbinak meghatározzuk a szárazanyagtartalmát.

A mobilanalitikai rendszer

Az arzén-koncentráció mobil meghatározására a Palintest cég DigiPASTM nevű készülékét alkalmazzuk. Az egyes fázisok vas-, mangán- és foszfátkoncentrációját Palintest 7500 típusú hordozható fotométerrel határozzuk meg, mely terepen végzett vizsgálatokra és laboratóriumi munkára is alkalmas.

1. Arzén meghatározás:

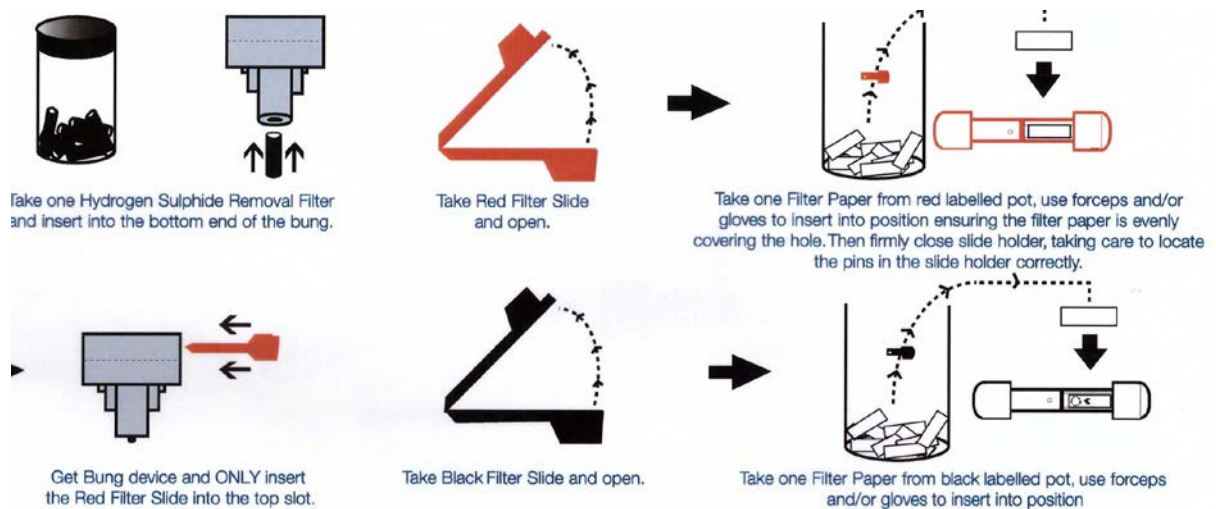
Módszer elve:

Az ivóvízminta arzén tartalmát erős redukáló szerrel arzén-hidriddé alakítjuk (A2 redukáló reagens tabletta), egy színreakcióban a mintából felszabaduló arzén-hidrid mennyiségével egyenesen arányos elszíneződést nyerünk (A1 reagens port tartalmazó zacskó). Az elszíneződés mértéke (fekete jelzésű arzén teszt szűrőlap) részben szemmel értékelhető (színösszehasonlító tábla segítségével, 100-500 ppb tartományban), részben egy reflexiós koloriméter műszerrel (DigiPAS, 2-100ppb tartományban). A módszer a zavaró hatások kiszűrésére is gondolt, ezért az óhatatlanul keletkező kénhidrogént egy speciális szűrővel megkötjük még mielőtt az analízáló térbe jutna. Környezetvédelmi szempontból káros és feleslegben eltávozó arzén-hidridet egy utószűrővel leválasztjuk (piros jelzésű, arzén felesleget megkötő szűrőlap).

Eljárás:

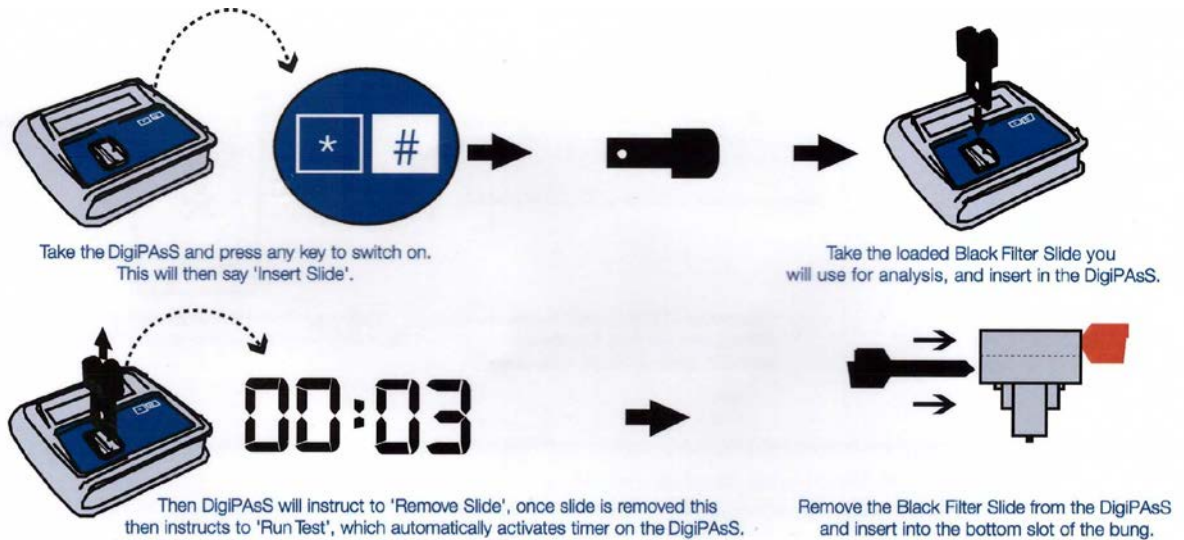
1. A három munkanyílású dugasz előkészítése:

Kénhidrogén szűrő behelyezése az alsó hengeres nyílásba. Piros, az arzén felesleget megkötő szűrőlapok befogadására szolgáló, tartóba szűrőlap behelyezése. Piros szűrőlap tartó behelyezése a dugasz felső nyílásába. Fekete, az arzén teszt szűrőlapok befogadására szolgáló, tartóba szűrőlap behelyezése.



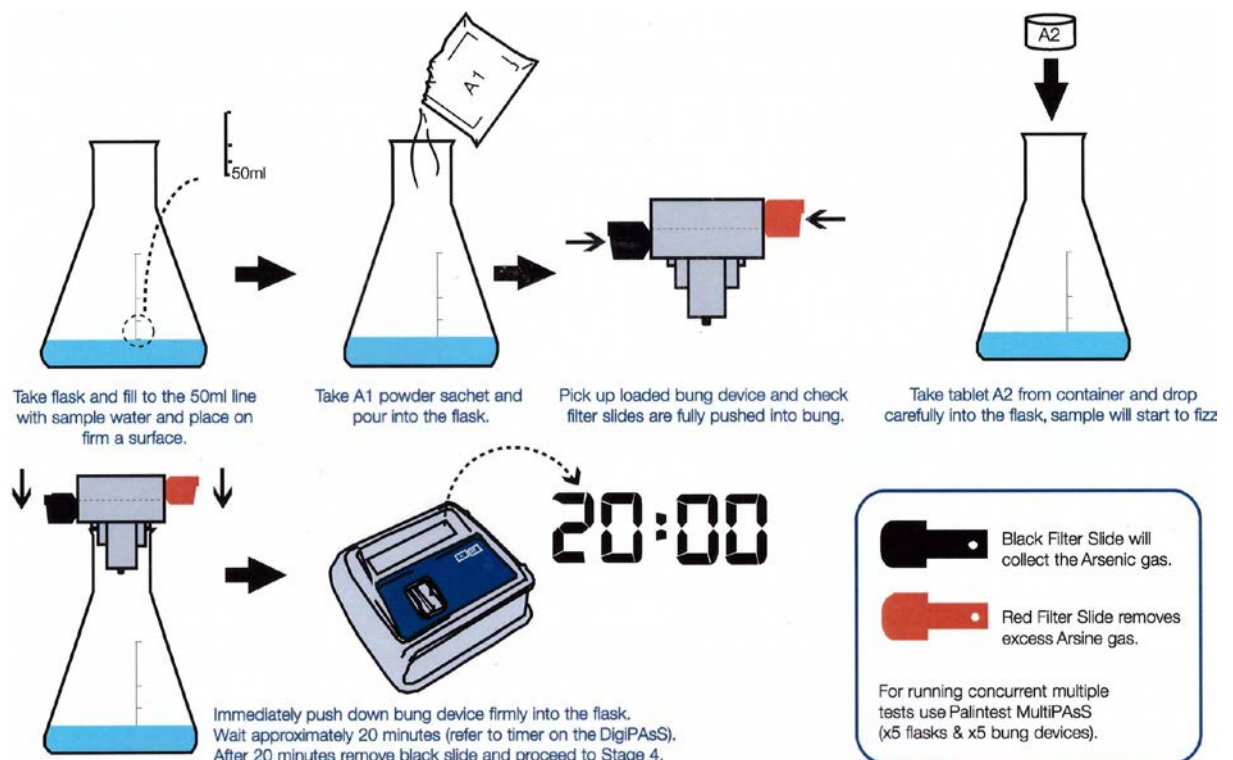
2. DigiPAsS reflexiós koloriméter kalibrálása:

DigiPAsS bekapcsolás. A DigiPAsS reflexiós koloriméter minta befogadó nyílásába behelyezzük a fekete szűrőlap tartót. A DigiPAsS órája automatikusa elindul, amint a fekete szűrőlap tartót kihúzzuk a minta befogadó nyílásból.



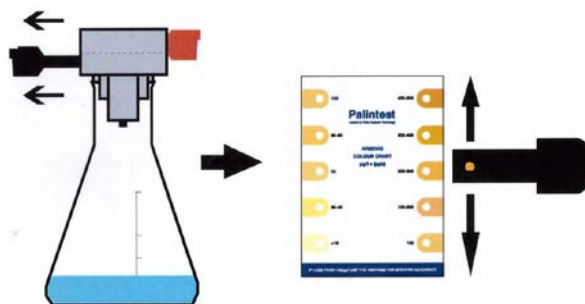
3. Minta előkészítése:

A csiszolatos reakcióedénybe bemérünk 50 ml vízmintát. A mintához adjuk az A1 zacskóban lévő por teljes mennyiségét. Ellenőrizzük a dugaszt, hogy valamennyi szűrőlap tartó szorosan illeszkedve benne van. A csiszolatos reakcióedénybe dobjuk az A2 tablettát. Azonnal lezárjuk a csiszolatos reakcióedényt a dugasszal. Ezáltal a reakcióedényben fejlődő gáz csak a szűrőkön keresztül tud haladni.



4. Arzén fél-quantitatív meghatározása a 100-500 ppb tartományban:

20 perc elteltével kivesszük a dugaszból a fekete tartót, és a kerek nyíláson át látható az arzén teszt papír elszíneződése. A szín-összehasonlító tábla alapján a 100-500 ppb arzénkoncentráció értékelünk. Ha 500 ppb-nél nagyobb az arzénkoncentráció, akkor a mintát hígítani szükséges.



5. Arzén meghatározása a 2-100 ppb tartományban a DigiPAsS reflexiós koloriméterrel:

A DigiPAsS minta befogadó nyílásába helyezzük a fekete szűrőlap tartót. A digitális kijelzőn leolvassuk az arzén koncentrációt $\mu\text{g/l}$ (azaz ppb) egységekben.

2. Vas meghatározás (0-5 mg/l tartományban):

Módszer elve:

A vas(II)ionok 1,10-fenantrolinnal narancsszínű komplexet (reakcióterméket) adnak. A vas(III)ionokat előzetesen vas(II)ionokká redukáljuk külön lépésben, és ezt követi a 1,10-fenantrolin hozzáadása, azaz a narancsszínű komplex képződése. A Palintest Iron MR módszere a reagenseket két tablettában tartalmazza: a vas(III)-t redukáló szert az első, a 1,10-fenantrolint a második tablettá tartalmazza. A narancsszínű vas(II)-1,10-fenantrolin komplex színének intenzitása egyenesen arányos a teljes vaskoncentrációval. A fotometriás mérést a Palintest 7500 fotométerrel a PHOT.39.AUTO protokoll szerint végezzük.

Eljárás:

PT 595 jelű hengeres küvettába a 10 ml-jelzésig töltjük a mintát. Az Iron MR No1 tablettát adjuk a mintához és oldjuk fel benne. Az Iron MR No2 tablettát adjuk a mintához és oldjuk fel benne. Tíz perc elteltével kialakul a narancsszín. A Palintest 7500 fotométeren válasszuk a PHOT.39 protokollt és olvassuk le a fotométer kijelzőjén az eredményt.

3. Mangán meghatározás (0-30 µg/l tartományban):

Módszer elve:

A mangánionok különféle oxidációs állapotban fordulnak elő a természetes vizekben, és juthatnak a vizekbe az ivóvíz-tisztítási folyamatok során. Ezért először a különféle oxidációs állapotú mangánionokat permanganát (mangán(VII)) ionokká oxidáljuk. Második lépésben az oxidációs folyamatot követi a színes komplexképzés leucomalachittal. A mangán(VII) ionok leucomalachittal türkiz színű komplexet képeznek. A Palintest Manganese módszere a reagenseket két tablettában tartalmazza: a különféle oxidációs állapotú mangánionokat permanganát ionokká oxidálószer az első tabletta, leucomalachitot komplexképző szer a második tabletta tartalmazza. A türkizszínű mangán(VII)komplex színének intenzitása egyenesen arányos a teljes mangánkoncentrációval. A fotometriás mérést a Palintest 7500 fotométerrel a PHOT.20.AUTO protokoll szerint végezzük.

Eljárás:

PT 595 jelű hengeres küvettába a 10 ml-jelzésig töltjük a mintát. A Manganese No1 tablettát adjuk a mintához és oldjuk fel benne. A Manganese No2 tablettát adjuk a mintához és oldjuk fel benne, és kupakkal zárjuk le a küvettát. Húsz perc elteltével (kb. 20°C-on) kialakul a türkiz szín. A Palintest 7500 fotométeren válasszuk a PHOT.20 protokollt és olvassuk le a fotométer kijelzőjén az eredményt.

4. Foszfát meghatározás (0-4 mg/l tartományban):

Módszer elve:

A foszfátionok savas körülmények között ammónium-molibdáttal reagálva foszfor-molibdénsavat képeznek. A foszfor-molibdénsavat az aszkorbinsav intenzív színű „molibdénkék színezék”- ké redukálja. A Palintest „molibdénkék színezék”-módszere egyrészt katalizátort alkalmaz a gyors színekifejlődés érdekében, másrészt inhibítort használ a szilícium zavaró hatás kivédésére. A reagenseket két tablettában tartalmazza. A „molibdénkék színezék” színintenzitása arányos a foszforkoncentrációval. A fotometriás mérést a Palintest 7500 fotométerrel a PHOT.28.AUTO protokoll szerint végezzük.

Eljárás:

PT 595 jelű hengeres küvettába a 10 ml-jelzésig töltjük a mintát. A Phosphate No1 LR tablettát adjuk a mintához és oldjuk fel benne. A Phosphate No2 tablettát adjuk a mintához és oldjuk fel benne. Tíz perc elteltével kialakul a kék szín. A Palintest 7500 fotométeren válasszuk a PHOT.28 protokollt és a olvassuk le a fotométer kijelzőjén az eredményt.

Laborgyakorlat

1. Ivóvíztisztítási vasiszap minősítése mobil analitikai eszközökkel (demonstráció):

5 ml arzénes vasiszapot (~5% szárazanyag tartalom) elroncsoltunk 5 ml cc. HNO_3 és 2 ml H_2O_2 hozzáadásával. A bepárolt mintát 50 ml-re hígítottuk. A Palintest mobil analitikai rendszer segítségével meghatározzuk az As-, Fe- és Mn-koncentrációt.

Számítsa ki az arzénes vasiszagra vonatkozó koncentrációkat!

2. Ártalmatlanított arzénes vasiszap feldolgozása, minősítése:

Az arzénes vasiszap 100 ml-ét 400 ml-re hígítottuk. A hígított iszap 100 ml-éhez először számított mennyiségű 46 %-os mésztejet adtunk 300 ml vízben szuszpendálva, majd számított mennyiségű Na_3PO_4 -ot. A reakcióelegyben 24 óráig ment végbe a csapadékképződés.

- *Hasonlítsa össze az eredeti és a kezelt vasiszapot és figyelje meg az utóbbiban végbement spontán ülepedés mértékét!*
- *Adjon az ülepített vasiszaphoz SNF104 flokkulálószer 0,1 %-os oldatából 7,4 ml-t, üvegbottal rövid ideig lassan keverje, és figyelje meg a változást!*
- *Centrifugálással (6000/min) válassza szét a flokkulált iszap folyékony és szilárd fázisát!*
- *Mérje le a szilárd fázis nedves tömegét, majd egy részét helyezze óraüvegen szárítószekrénybe és 104°C -on való szárítást követően számolja ki a szilárd fázis szárazanyag tartalmát.*
- *Értelmezze a csapadékképzés és a flokkulálószer szerepét a bemeneti és kimeneti anyag szárazanyagtartalmát, tulajdonságait illetően!*
- *Mérje meg a tiszta folyékony fázis (felülúszó) pH-ját és határozza meg az As-, Fe-, Mn- és PO_4 -koncentrációkat a Palintest mobilanalitikai rendszer segítségével!*
- *Hasonlítsa össze a kiindulási vasiszap koncentrációit a kezelt vasiszap felülúszójában mért koncentrációkkal, és értelmezze az eredményt!*

3. Ártalmatlanított arzénes vasiszap kioldódási vizsgálata:

- *Az ártalmatlanított nedves arzénes vasiszap 5 g-jához adjon a szárazanyag-tartalomhoz viszonyítva 10-szeres mennyiségű ioncserélt vizet. 1 óra rázatást követően centrifugálja a szuszpenziót, mérje meg a folyékony fázis pH-ját és As-koncentrációját.*
- *Értelmezze az eredményt!*