

ADSORBENTŲ, NAUDOJAMŲ PAVIRŠINĖMS NUOTEKOMS VALYTI, APŽVALGA

Andrius Agintas¹, Marina Valentukevičienė²

¹magistrantas, ²docentas,

Vilniaus Gedimino technikos universitetas,

el. p. ¹aagintas@gmail.com; ²marina.valentukeviciene@ap.vgtu.lt

Anotacija. Į gamtinę aplinką su nepakankamai išvalytomis paviršinėmis nuotekomis patenka tokie teršalai, kaip sunkieji metalai, naftos produktai, skandinčios medžiagos ir kiti teršalai. Paviršinės nuotekos yra vienas iš pagrindinių ežerų, upių, vandens telkinių taršos šaltinių. Paviršinės nuotekos turi būti valomos ne tik įprastiniais metodais, bet ir taikant adsorbcijos procesus. Adsorbentai gali būti gamtiniai organiniai, gamtiniai neorganiniai ir sintetiniai. Siekiant tinkamai naudoti, svarbu žinoti pagrindines adsorbentų savybes, utilizavimo būdus, paviršinių nuotekų pritekėjimo intensyvumą, kiekį ir užterštumą. Labai svarbu gerai išvalyti paviršines nuotekas pirminio mechaninio valymo metu, kitaip adsorbentas veiks kaip mechaninis filtras.

Reikšminiai žodžiai: paviršinės nuotekos, adsorbcija, adsorbentai, užterštumas, gamtinė aplinka.

Įvadas

Plečiantis miestams ir pramonei, didėjant automobilių eismui ir nelaidžių paviršių kiekiui, didėja paviršinių nuotekų kiekiai, jų užterštumas ir neigiama įtaka gamtinei aplinkai. Pastaruoju metu su paviršinėmis nuotekomis į gamtinę aplinką patenka dideli kiekiai skandinčių medžiagų, naftos produktų, sunkiųjų metalų ir kitų teršalų (United States Environmental protection Agency 2001; LR Aplinkos apsaugos agentūra 2006; Striška *et al.* 2001; Ngah *et al.* 2008; Fadali *et al.* 2004; Davis *et al.* 2005).

Valant paviršines nuotekas svarbu, kad teršalų šalinimas atitiktų keliamus reikalavimus (Paviršinių nuotekų tvarkymo reglamentas 2007). Teršalams sulaikyti neužtenka įprastų valymo įrenginių, kuriuose jie šalinami taikant nusodinimo, biologinio skaidymo ir mechaninio filtravimo procesus. Vienas iš papildomų teršalų šalinimo būdų – adsorbentų naudojimas.

Kietoji medžiaga, kurios paviršiuje vyksta adsorbcija, vadinama adsorbentu. Adsorbentai yra labai poringos medžiagos, savo paviršiumi galinčios sugerti didelį kiekį teršalų, todėl yra labai reikšmingi valant paviršines nuotekas (Hu *et al.* 2006). Šiuo metu susidarymo vietoje paviršinėms nuotekoms valyti naudojamos naftos gaudyklės, o surenkant iš urbanizuotų teritorijų – nusodinimo kameros ir dirbtiniai tvenkiniai be filtruojamosios medžiagos arba su ja. (Hogland *et al.* 2003). Siekiant efektyviai ir tikslingai naudoti adsorbentus paviršinėms nuotekoms valyti, būtina žinoti jiems keliamus pagrindinius reikalavimus: reikiama sorbcinė geba, rinktinis teršalų sorbavimas iš nuotekų, pakankamas mechaninis

atsparumas, nekenkimas gamtai, lengvas regeneravimas, taip pat jie turi būti biologiškai skaidomi įprastiniais metodais ir utilizuojami (Wang *et al.* 2006; Branvall *et al.* 2006; Garg *et al.* 2004). Paviršinių nuotekų netolygus tekėjimas ir teršalų koncentracijų kaita didina įprastinių technologijų nesuderinamumą, ilgina technologinių procesų trukmę ir apsunkina naujų įrenginių projektavimą. Naudojant adsorbentus ypatingą dėmesį reikia skirti pirminiam mechaniniam paviršinių nuotekų valymui. Siekiant efektyviai naudoti adsorbcines medžiagas, būtina sumažinti paviršinių nuotekų drumstumą iki 10 NDV (Wiley 2001) ir tinkamai sureguliuoti filtruojamų nuotekų kiekį, kitaip adsorbentas veiks kaip mechaninis filtras.

Dažniausiai naudojami adsorbentai

Adsorbentai gali būti gamtiniai organiniai, gamtiniai neorganiniai ir sintetiniai. Jais iš paviršinių nuotekų galima pašalinti sunkiuosius metalus (dažniausiai Cu, Zn, Pb ir Cd (Payne 2004; Gupta *et al.* 2003)), naftos produktus ir kitus teršalus. Kai kurie adsorbentai pasižymi gerais jonų mainų procesais, yra lengvai išgaunami, jiems būdingas geras mechaninis ir cheminis atsparumas. Daugelis adsorbentų jau yra tapę pilną nešančiais šaltiniais.

Gamtiniai organiniai sorbentai

Šiems sorbentams priskiriami durpynų kiminiai, šiaudai, šienas, medžio žievės, pjuvenos, kukurūzų burbuolių kotai, plunksnos, durpės ir kitos panašios medžiagos. Jie gali būti naudojami sunkiesiems metalams ir organiniams teršalams šalinti (Ayhan 2005; Bin *et al.* 1995; Low *et al.*

1998). Organiniai sorbentai gali adsorbuoti nuo 3 iki 15 kartų naftos produktų daugiau, nei patys sveria. Tačiau jie turi tam tikrą trūkumą. Kai kurie sorbentai yra linkę adsorbuoti vandenį taip pat gerai kaip ir naftos produktus ir dėl to kartais skęsta. Daugelis organinių sorbentų yra birūs, sudaryti iš atskirų laisvų dalelių (pvz., pjuvenos), todėl juos sudėtingiau surinkti paskleistus ant vandens paviršiaus. Tačiau minėtų problemų galima išvengti, pridedant flotacinių priedų (pavyzdžiui, pritivtinant tuščiavidurius cilindrus prie sorbento gniuoto ir taip išvengiant sorbento skendimo) arba įvyniojant jį į tam tikrą tinkelį, kad neišsiskaldytų (An *et al.* 2001; Babel *et al.* 2003; Minamisawa *et al.* 2004; Sumanjit *et al.* 2001).

Vienas iš labiausiai ištirtų adsorbentų yra durpės. Tai kompleksiška medžiaga, sudaryta iš lignino, celiuliozės ir rūgščių. Durpės yra akytos, porėtos struktūros, todėl geba šalinti koloidinius ir ištirpusius metalus (Dingfang *et al.* 2005). Atlikti durpių savybių tyrinėjimai leidžia daryti išvadą, kad jos gali adsorbuoti ištirpusius metalus, skendinčias medžiagas, naftos produktus ir kvapus iš buitinių ir pramoninių nuotekų. Taip pat durpės gali būti naudojamos išsiliejusios naftos ar naftos užteršties vandeniui valyti. Nuspręsta, kad durpės yra efektyvi priemonė, šalinanti sunkiai tirpstančius metalus: kadmį (Cd), cinką (Zn), šviną (Pb) ir varį (Cu) (Schueler *et al.* 2002). Metalų adsorbicijos efektyvumas durpėse kinta nuo 0 % iki 100 %, kai durpių pH reikšmės kinta nuo 4 iki 5. Durpių pH turėtų būti mažesnis nei 8 ir didesnis nei 3, kad adsorbicija būtų efektyvi.

Pjuvenos turi daug didesnę naftos įgertį negu medienos drožlės, nes jų paviršiaus plotas didesnis. Jos naudojamos dažų, kurių efektyvumas priklauso nuo pH ir teršalų koncentracijos, adsorbicijai (Crini 2006). Pjuvenų pakartotinai naudoti nėra įmanoma, o medžio drožlės gali būti naudojamos dar kartą, adsorbuojant cikloheksaną. Medžio drožlės ir pjuvenos yra pigūs, lengvai išgaunami ir gausūs adsorbentai, kurie gali būti naudojami teršalams valyti iš paviršinių nuotekų.

Iš visų išvardintų natūralių organinių sorbentų geriausiomis naftos įgerties ir pakartotinio naudojimo (regeneracijos) savybėmis pasižymi vilna. Ji gali būti pakartotinai naudojama iki 10 kartų, sorbuojant cikloheksaną ir tolueną, ir – iki 5 kartų, sorbuojant dyzelinį kurą, žalią naftą.

Taigi durpės, vilna, pjuvenos ir medžio drožlės yra geri adsorbentai, naudojami sunkiesiems metalams ir naftos produktams adsorbuoti iš paviršinių nuotekų, tačiau jų efektyvumas nėra vienodas.

Gamtiniai neorganiniai sorbentai

Jiems priskiriamas molis, diatomitai, perlitas, ceolitas, vermikulitas, smėlis, ugnikalnių pelenai, aktyvinta anglis, opoka ir pan. Gamtinių neorganinių sorbentų neįmanoma naudoti naftos produktams rinkti nuo vandens paviršiaus, nes jie kartu su naftos produktais nuskęstų. Bet, šie sorbentai nepasižymi geromis įgerties savybėmis naftos atžvilgiu, bet savo paviršiumi labai gerai adsorbuoja sunkiuosius metalus. Jie nesulaiko lengvų frakcijų, tokių kaip benzinas, žibalas, dyzelinis kuras. Galimi šių adsorbentų utilizavimo būdai yra jų plovimas vandeniu, naudojant paviršių aktyvinančias medžiagas (APM), taip pat išdeginimas (Gupta *et al.* 2003; Defanas *et al.* 1996; Payne *et al.* 2004).

Buvo apskaičiuota, kad 2000 m. pelenų pasaulyje buvo pagaminta 349 Mt (Iyer *et al.* 2001). Pelenai sudaryti iš silicio, aliuminio ir geležies oksidų, taip pat įvairaus anglies, kalcio, magnio ir sieros kiekio. Atsižvelgiant į temperatūrą ir filtravimo greitį, pelenai iš nuotekų gali adsorbuoti iki 80 % sunkiųjų metalų, 99 % fosforo junginių. Jie gali būti naudojami kaip atskiras adsorbentas arba kaip sudedamoji medžiaga ceolitui gaminti (Wang *et al.* 2006).

Opoka – vienas iš gamtinių adsorbentų, būdinga Vidurio ir Rytų Europos nuosėdinė uoliena. Jis susideda daugiausia iš labai smulkių opalo grūdelių (Grigiškis *et al.* 1999). Joje būna klastinio kvarco, feldšpato, glaukonito, molio dalelių, organizmų (radioliarijų, diatomėjų, pinčių) griaučių liekanų. Struktūra smulkiagrūdė. Tekstūra vientisa, sluoksniuota ir poringa. Tai puikus gamtinis absorbentas, labai gerai šalinantis sunkiuosius metalus ir naftos produktus. Opoka gali būti regeneruojama, kaitinant 800 °C temperatūroje. Regeneruotos opokos adsorbicinis pajėgumas net padidėja.

Ceolitas – mineralas, priskiriamas karkasinės sandaros šarminių arba žemės šarminių metalų aliuminio silikatų hidratams. Ceolitų 50 % tūrio sudaro ertmės, tuštumos ir kanalai. Dėl specifinės struktūros ceolitai turi nemažai naudingų savybių. Viena iš pagrindinių ceolitų pritaikymo sričių yra adsorbicija (Crini 2006). Ceolitai kaip adsorbentai naudojami pradinių reagentų, skirtų reakcijoms vykdyti, produktams atskirti. Sintetinis ceolitas naudojamas sunkiesiems metalams, radionuklidams ir naftos produktams šalinti iš paviršinių nuotekų (Thomson *et al.* 2003). Ceolitas gali adsorbuoti apie 90 % naftos produktų, atsižvelgiant į ceolito dalelių dydį, naftos produktų koncentraciją ir filtravimo greitį (Mažeikienė *et al.* 2005; Babel *et al.* 2003). Dideli slėgio nuostoliai, susidarantys ceolito užpilde, yra vienas iš pagrindinių jo trūkumų. Bet

koku atveju ceolito, kaip ir molio adsorbcijos, efektyvumas priklauso nuo jonų mainų reakcijos.

Apibendrinant galima teigti, kad gamtiniai neorganiniai adsorbentai pasižymi geromis sunkiųjų metalų, dažų adsorbcinėmis savybėmis, tačiau nepasižymi geromis naftos produktų įgerties savybėmis. Nors jie gausūs ir pakankamai pigūs, gamtiniai organiniai adsorbentai dėl slėgio nuostolių adsorbento užpilde nėra efektyvūs valant paviršines nuotekas. Atlikti tyrimai leidžia daryti išvadą, kad tam tikros struktūros pelenai arba chemiškai modifikuoti ceolitai gali būti efektyviai naudojami paviršinių nuotekų valymo įrenginiuose sunkiesiems metalams, radionuklidams ir organiniams teršalams šalinti.

Sintetiniai adsorbentai

Išvardinti gamtiniai neorganiniai adsorbentai (ceolitas, opoka, anglis) gali būti apdorojami aukštoje temperatūroje arba veikiant rūgščių, šarmų, alyvų tirpalais ir PAM. Dėl sudėtingo apdoravimo proceso sintetiniai adsorbentai brangiai kainuoja. Rinkoje labiau paplitusi yra adsorbcinė pluoštinė medžiaga *FIBROIL*[®]. Ji pagal specialią technologiją gaminama iš polipropileno ir polietileno pluošto su kalkakmenio priedu. Ši medžiaga, apsaugota nuo ultravioletinių spindulių poveikio, nešlampanti ir nesugerianti vandens, tinka naudoti lauko sąlygomis, nes neleidžia nepageidaujamoms medžiagoms patekti į aplinką, o patekusias – surenka (Adsorbcinė medžiaga *FIBROIL*[®] 2008). Sintetinis adsorbentas *FIBROIL*[®] – tekstilinė naftos produktų adsorbcinė medžiaga. UAB „Ekoprizmė“ pateikti *FIBROIL*[®] medžiagos adsorbcinių savybių tyrimai rodo, kad sorbtyvo kiekis priklauso nuo paviršinės įtampos ir gaudomos medžiagos klampumo. Kai kaip sorbtyvas yra variklinė alyva, adsorbcinis kiekis būna apie dešimt kartų didesnis už sorbento svorį. Panaudotą adsorbentą galima regeneruoti mechaniškai gręžiant arba plaunant benzinu ar chloruotu angliavandenilio ekstraktu ir pasiekti adsorbcines savybes, artimas pirminėms. Utilizuoti galima sudeginant. Apibendrinant galima teigti, kad šis adsorbentas gali būti pakartotinai naudojamas iki 10–15 kartų, toliau jo adsorbcinės savybės sumažėtų iki 50 procentų. Išnaudojant visą adsorbcinės medžiagos talpumą, atsižvelgiant į skysčio klampumą, 1 g sorbento galima sugerti nuo 8 iki 14 g naftos produktų, todėl tai yra pats geriausias adsorbentas, tinkantis naftos produktų adsorbcijai iš paviršinių nuotekų.

Išvados

Atlikus mokslinės-techninės literatūros apžvalgą nustatyta:

1. Gamtiniai organiniai adsorbentai dažniausiai naudojami sunkiesiems metalams ir organiniams teršalams šalinti iš paviršinių nuotekų. Jie pasižymi geromis adsorbcinėmis savybėmis, gausiais gamtiniais ištekiais, bet kai kurie panaudoti vieną kartą turi būti utilizuojami;

2. Gamtiniai neorganiniai adsorbentai pasižymi geromis sunkiųjų metalų, dažų adsorbcinėmis savybėmis, tačiau nepasižymi geromis naftos produktų įgerties savybėmis, todėl dėl susidarančių didelių slėgio nuostolių adsorbento užpilde yra neefektyvūs valant paviršines nuotekas;

3. Sintetinis adsorbentas *FIBROIL*[®] pasižymi pačiomis geriausiomis naftos produktų adsorbcinėmis savybėmis, bet yra ganėtinai brangi medžiaga, todėl prieš naudojant šį adsorbentą būtina įvertinti paviršinių nuotekų užterštumą.

Apibendrinant galima teigti, kad mokslinėje-techninėje literatūroje yra labai daug informacijos apie įvairių medžiagų adsorbcines savybes – rasti 32 literatūros šaltiniai. Labai mažai aptikta informacijos apie paviršinių nuotekų užterštumą, kuris būtų leistinas siekiant tinkamai naudoti adsorbentus, todėl rekomenduojama prieš parenkant adsorbentą iširti paviršinių nuotekų charakteristikas, turinčias įtakos adsorbcijos efektyvumui.

Literatūra

- Adsorbcinė medžiaga *FIBROIL*^R. Čekijos Respublikos SVUT firmos oficialus atstovas Pabaltio šalims UAB „Ekoprizmė“. 2008 m.
- Ayhan Demirb. *Adsorption of Cr(III) and Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions on to Modified Lignin*. Department of Chemical Engineering, Selcuk University, Konya, Turkey. 2005.
- An, H. K.; Park, B. Y.; Kim, D. S. 2001. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *Water Res.* 35: 3551–3556. doi:10.1016/S0043-1354(01)00099-9. PMID:11561614.
- Allen, P. Davis; Richard, H. 2005. McCuen. *Stormwater Management for Smart Growth*. Springer Science + Business Media.
- Babel, S. and Kurniawan, T. A. 2003. Low cost adsorbent for heavy metal uptake from contaminated water, *A review. J. Hazard Mater.* B, 97: 219–243. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7.
- Bin, Y. 1995. *Adsorption of copper and lead from industrial wastewater by maple sawdust*. Thesis, Lamar University, Beaumont, USA.
- Branvall, E.; Mažeikienė, A.; Valentukevičienė, M. 2006. Experimental research on sorption of petroleum products from water by natural clinoptilolite and vermiculite, *Geologija* 56: 5–12.

- Dingfang Liu, John J.; Sansalone, M.; ASCE and Frank K. Cartledge. 2005. Comparison of sorptive filter media for treatment of metals in runoff, *Journal of Environmental Engineering*. ASCE / August.
- Defanas, G.; Ancuta, A.; Viliūnas, V. 1996. The use of calcium hydrosilicate for reduction of volatile Organic Compounds, in *Environmental science and technology. Proceedings*. Kaunas: Technologija, 113–116.
- Fatali, O. A.; Magdy, Y. H.; Daifullah, A. A. M.; Ebrahiem, E. E. and M. M. Nassar. 2004. Removal of chromium from tannery effluents by adsorption, *Journal of Environmental Science and Health*, Vol. A39, No. 2, 465–472.
- Gregorio Crini. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology* 97: 1061–1085.
- Gupta, V. K.; Jain, C. K.; Ali, I.; Sharma, M.; Saini, V. K. 2003. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse flyash - a sugar industry waste, *Water Res.* 37: 4038–4044. doi:10.1016/S0043-1354(03)00292-6. PMID:12909124.
- Garg, V. K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta R. 2004. Basic dye (methyl blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste, *Science Direct, Dyes and Pigments* 63: 243–250.
- Grigiškis, S.; Žunda, G.; Šipinytė, V. 1999. Užteršto grunto valymo technologijos, *Statyba ir architektūra* 10: 24–28.
- Hogland, W.; Marques, M.; Karlavičienė, V. 23–27 March 2003. *Stormwater runoff from industrial parks and pollution transport. 1st International Conference on Urban Drainage and Highway Runoff in Cold Climate*, Riksgården, Sweden.
- Iyer, R. S.; Scott, J. A. 2001. Power station fly ash – review of value-added utilization outside of the construction industry, *Resour. Conserv. Recy.* 31: 217–228.
- John Wiley & Sons. 2001. *Handbook of Public Water Systems, second Edition*. HDR Engineering, Inc.
- Jing, Hu; Guohua, Chen and Irene, M. C. Lo, M. ASCE. 2006. Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms, *Journal of Environmental Engineering*. ASCE / July.
- Kelly, B. Payne; Tarek, M.; Abdel-Fattah. 2004. Adsorption of Divalent Lead Ions by Zeolite and Activated Carbon: Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength, *Journal of Environmental Science and Health*. A39 (No. 9): 2275–2291.
- Lawrence, K. Wang; Yung-Tse Hung, Nazih K. Shamas. *Physicochemical treatment processes* 3: 545–571.
- Lietuvos Respublikos Aplinkos apsaugos agentūra [žiūrėta 2008 metais]. Prieiga per internetą: <http://www.am.lt/LSP/files/27_62.pdf>.
- Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymas. Dėl paviršinių nuotekų tvarkymo reglamento patvirtinimo. 2007 m. balandžio 2 d. D1-193, Vilnius.
- Low, K. S.; Lee, C. K. and Ng, A. Y. 1999. Column study on the sorption of Cr(VI) using quaternized rice hulls, *Bioresource Technology* 68: 205–208.
- Mažeikienė, A.; Rimeika, M.; Valentukevičienė, M.; Oškinnis, V.; Paškauskaitė, N.; Brannvall, E. 2005. Removal of petroleum products from water using natural sorbentų zeolite, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Managing* XIII (4): 187–191.
- Minamisawa, M.; Minamisawa, H.; Yoshida, S., and Takai, N. 2004. Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials, *J. Agric. Food Chem.* 52: 5606–5611. doi:10.1021/jf0496402. PMID:15373400.
- Schueler, R.; Heather, K.; Holland, 2002. *The practice of Watershed Protection*, U. S. A.
- Shaobin Wang, Hongwei Wu. 2006. Environmental-begin utilization of fly ash as low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials* B136: 482–501.
- Sumanjit, P. N.; and Prasad, N. 2001. Adsorption of dyes on rice husk ash, *Indian J. Chem. Sect. A*, 40A: 388–391.
- United States Environmental protection Agency. *Source Water Protection Practices Bulletin. Managing stormwater runoff to prevent contamination of drinking water*. EPA 816-F-01-020 July 2001.
- Striška, V. 2001. *Aplinkosaugos įrenginiai ir sistemos*. Vilnius: Technika, 93–94.
- Wan Ngah, Hanafiah. 2008. *Removal of heavy metals from wastewater by chemicaly modified plant wastes as adsorbents: A review*. Chemical business.

A REVIEW OF ADSORBENTS USED FOR STORM WATER RUNOFF CLEANING

A. Agintas, M. Valentukevičienė

Summary

Heavy metals, petroleum products, sediments and other pollutants get in the environment with insufficiently cleaned storm water runoff. Contaminated storm water runoff is one of the most significant sources for pollution in rivers, lakes and estuaries. Storm water runoff must be treated using not only simple methods but also using adsorption processes. Adsorbents can be natural organic, natural nonorganic and synthetic. Main adsorption characteristic, way of utilization and storm water runoff inflow rate, quantity and pollution need to be investigated when trying to use adsorbents in reasonable way. It is very important to treat storm water properly during the primary mechanical treatment otherwise adsorbents will act as mechanical filters.