

USUWANIE METALI CIĘŻKICH W ODNOWIE WODY

Metale ciężkie, będące toksycznymi domieszkami, coraz częściej spotykane są w wodach naturalnych w ilościach nierzadko przekraczających stężenia dopuszczalne. Większość z nich ulega kumulowaniu w łańcuchu eutrofizycznym i nie można tolerować ich obecności w wodach naturalnych nawet w ilościach śladowych.

Jednym ze źródeł metali ciężkich są ścieki odprowadzane do rzek bez ich uprzedniego oczyszczenia, bądź oczyszczone w niewystarczającym stopniu. Dla wyeliminowania tego źródła metali ciężkich należy ścieki, zawierające metale ciężkie (zarówno bytowo-gospodarcze jak i przemysłowe), oczyszczać w układzie technologicznym, obejmującym procesy odnowy wody. Zastosowanie odnowy wody z jednej strony zdecydowanie obniży ładunek zanieczyszczeń organicznych, odprowadzanych do rzek, a z drugiej strony złagodzi, pogłębiający się obecnie deficyt wody.

Konieczność stosowania odnowy wody jest szczególnie duża w okręgach przemysłowych, gdzie równocześnie notuje się największe niedobory wody oraz stężenia metali ciężkich w ściekach.

Konieczność stosowania odnowy wody

Za potrzebą wdrażania procesów odnowy wody do technologii oczyszczania ścieków przemawiają aspekty ekonomiczne oraz ekologiczne. Na całym świecie maleje dyspozycyjna ilość wód równolegle ze wzrostem poziomu ich zanieczyszczenia. Rosnąca ilość (różnorodność) oraz zawartość domieszek w wodach naturalnych nierzadko dyskwalifikuje je jako przyszłe źródła wody komunalnej, a na pewno zawsze powoduje znaczne trudności w oczyszczaniu tej wody. Spośród licznych zanieczyszczeń skażających wody, uwagę należy zwrócić na metale ciężkie, których obecność stanowi poważne niebezpieczeństwo i powoduje nieodwracalne straty w naturalnym środowisku człowieka. Metale ciężkie trafiają do wód najczęściej ze ściekami niedostatecznie oczyszczonymi. O nieskutecznym oczyszczaniu ścieków komunalnych i przemysłowych świadczy fakt, że w dorzeczu rzeki Ruhr stwierdzono, że 31% (200 Mg/a) obecnych metali ciężkich (Zn, Ni, Cu, Cr i Cd) pochodziło ze ścieków komunalnych, 14% (89 t/a), z przemysłowych, wstępnie oczyszczonych zaś 55% (348 t/a) trafiało ze ściekami przemysłowymi nieoczyszczonymi lub oczyszczonymi w niewystarczającym stopniu [1]. Podobnie badania Lodemanna [2] wskazują na niedostateczne oczysz-

czanie ścieków odprowadzanych do rz. Neckar, w której górnym biegu stwierdzone stężenia metali ciężkich (rozpuszczonych i drobnodyspersyjnych) 10-krotnie przekraczały zawartości naturalnie źródeł tej rzeki. Te ekstremalne wartości stężeń metali ciężkich notowano na 10 km poniżej źródła rzeki (kilka kilometrów od grupowej oczyszczalni ścieków w Schweningen). Głównym powodem zanieczyszczenia wód Pacyfiku metalami ciężkimi były również ścieki miejskie pochodzące z południowej Kalifornii [3].

Podobnie Kronner i Kopp [4] stwierdzili w latach 60-tych skutki odprowadzania niedostatecznie oczyszczonych ścieków do wód. Określając częstotliwość występowania metali w sześciu dużych akwenach USA (rzeki: Ohio, Colorado, Missouri, Missisipi i Columbi i oraz wody Wielkich Jezior) stwierdzili, że prawie w 100% prób występowały: bar, miedź, żelazo i mangan, w 20 do 50% obecne były: chrom, nikiel, cynk, cyrkon, a w 10—30% prób stwierdzono obecność ołowiu. Wykrywane stężenia były zróżnicowane, często jednak przekraczały wartości dopuszczalne.

Dowodem złego oczyszczania ścieków (w tym przypadku głównie przemysłowych) w naszym kraju, była obecność ołowiu, miedzi, cynku i niklu w wodach powierzchniowych LGOM. W okresie od sierpnia 1973 r. do marca 1974 r. maksymalne stężenia badanych metali wynosiły odpowiednio: do 0,5g Pb⁺²/m³, do 10g Cu⁺²/m³, do 2,0 g Zn⁺²/m³ i 3,5 g Ni⁺²/m³, podczas gdy dopuszczalne stężenie sumy metali ciężkich, odprowadzanych do wód powierzchniowych nie może przekraczać 1 g/m³ [5].

Los metali ciężkich w wodach powierzchniowych jest bardzo zróżnicowany. Część metali ciężkich, wprowadzanych ze ściekami do wód naturalnych ulega sorpcji na zawieszinach, a następnie opada na dno odbiornika. Część ich wytrącana jest do osadów dennych w postaci trudno rozpuszczalnych związków a pozostała reszta, jako rozpuszczona lub związana w kompleksach metalo-organicznych transportowana jest z wodami. Usunięte do osadów dennych metale ciężkie mogą być uwalniane do wody w przypadku zwiększonej turbulencji wody oraz na skutek obniżenia odczynu wody w warstwach przydennych, powodowanego naturalnym rozkładem związków organicznych. „Wtórne ilości” metali ciężkich powracające z osadów dennych niejednokrotnie są bardzo duże i powodują tragiczne w skutkach działania. Metale ciężkie obecne w wodach zakłócają naturalną równo-

wagę biologiczną, przez co hamują procesy samooczyszczania oraz są toksyczne dla biocenozy, a nierzadko powodują jej bardzo szybkie obumieranie. Niebezpieczeństwo dla organizmów żywych, wynikające z obecności metali ciężkich rośnie w obliczu zdolności tych domieszek do biokumulacji, na skutek której metale ciężkie zwiększają swoją zawartość do granic niebezpiecznych dla całego świata żywego, a więc i człowieka.

Quentin [6] podzielił spotykane w wodach naturalnych metale, na dwie grupy, w zależności od efektu ich działania na organizmy żywe. Jego zdaniem działanie toksyczne wykazują: srebro, arsen, bar, beryl, kadm, chrom, rtęć, ołów i selen, natomiast żelazo, mangan, miedź, glin i cynk traktowane są jako domieszki szkodliwe. Haberer i Normann [7] określili toksyczność metali w stosunku do mikroorganizmów, ryb i ludzi. Dokonana przez nich ocena wskazuje, że wszystkie metale są toksyczne, zależy to tylko od czasu działania i rodzaju testowanego organizmu. (tab. 1).

Tabela 1
TOKSYCZNOŚĆ METALI WOBEC ORGANIZMÓW ŻYwych [7]

	Działanie toksyczne			
	Ludzie		Ryby	Mikroorganizmy
	natychmiast	kumulujące		
Ag	-	+	++	
Al			+	
As	++	++	+	+
Be	++	++	++	
Cd	++	++	++	+
Cr	-	+	+	+
Cu				+
Fe	+			+
Hg	++	++	++	+
Mn			+	
Ni	+		++	+
Pb	+	++	++	+
Sb		+		
Se	++			
Zn	+	+	+	+

+ mała toksyczność
++ duża toksyczność

Zdania wielu autorów, dotyczące toksyczności niektórych metali ciężkich wobec organizmów żywych są różne. Quentin [6] uważa, że miedź i cynk są jedynie elementami szkodliwymi, natomiast Bartlett [8] stwierdził, że toksyczność miedzi i cynku wobec *Selanastrum Capricornutum* są porównywalne z kadmem (tab. 2). Mimo niejednakowych stanowisk, w stosunku do toksyczności wielu metali, można z pewnością stwierdzić, że obecność tych toksycznych domieszek w wodach jest wysoce niepożądana. Toksyczność ich zależy od składu fizyczno-chemicznego wody oraz obecności poszczególnych substancji toksycznych w wodzie. Równoczesne występowanie wielu trucizn (nie tylko metali) może wzmacniać lub osłabiać toksyczność, dla przykładu, cynk znajdujący się w wodzie zmniejsza toksyczne działanie kadmu. Oceniając toksyczność wody należy uwzględnić nie tylko stężenie substancji trującej, ale również całko-

Tabela 2
WPLYW MIEDZI, CYNKU I KADMU NA INHIBICJĘ WZROSTU
SELANASTRUM CAPRICORNUTUM [8]

Metal	Stężenie powodujące	
	częściową inhibicję wzrostu mg/dm ³	całkowitą inhibicję wzrostu mg/dm ³
Miedź	50	90
Cynk	30	120
Kadm	50	80

witą węglanową twardość wody, jej odczyn i temperaturę, zawartość ciał rozpuszczonych oraz tlenu rozpuszczonego. Dla większości metali ich toksyczność maleje wraz ze wzrostem twardości węglanowej i odczynu wody tj. z możliwością strącenia metali do trudnorozpuszczalnych i nietoksycznych form, jakimi są węglany i wodorotlenki. Przy ocenie toksyczności należy uwzględnić również rodzaj i ilość związków organicznych obecnych w wodzie, które tworzą z metalami rozpuszczalne w wodzie kompleksy: metal — związek organiczny. ułatwiający migrację toksycznych metali w łańcuchu pokarmowym. Ponadto w toksykologii metali ciężkich ważną rolę odgrywa rodzaj połączenia, w jakim metal trafia do organizmów żywych. Najsilniejsze działanie toksyczne mają nieorganiczne połączenia rozpuszczalne w wodzie lub płynach ustrojowych oraz związki, ulegające dysocjacji.

Dopuszczalne stężenia metali ciężkich, dla procesów biologicznego oczyszczania ścieków, samooczyszczania się wód, ryb i pozostałych zwierząt wodnych podał Liebmann [9] (tab. 3).

Tabela 3
GRANICE SZKODLIWOŚCI METALI CIĘŻKICH g/m³ [9]

Metal	Oczyszczanie biologiczne	Samooczyszczanie	Ryby	Pozostałe zwierzęta wodne
Srebro	-	-	0,02	0,01—0,15
Kadm	1—5	0,1	3—20	1—1000
Kobalt	-	5,0	30—100	0,1—100
Chrom	2—5	0,1	15—80	0,08—10
Miedź	1	0,01	0,08—0,8	1—50
Żelazo	>5	-	0,9—2	0,03—0,5
Rtęć	-	0,018	0,1—0,9	15—1000
Mangan	-	-	75—12000	23—1000
Nikiel	6	0,1	25—55	0,2—>6
Ołów	5	0,1	0,2—10	-
Cyna	-	-	2	-
Cynk	1—3	0,1	0,1—2	0,2—>60

Z przedstawionych w tabeli 3 wartości jasno wynika, że nawet śladowe stężenia metali w wodach zakłócają procesy samooczyszczania się wód, a zatem powinny być w maksymalnym stopniu usuwane.

Chemizm metali ciężkich w roztworach wodnych oraz usuwanie ich w mechaniczno-biologicznych procesach oczyszczania

Rodzaj oraz stężenia metali ciężkich w ściekach miejskich zależą od poziomu zurbanizowania zlewni, systemu kanalizacji, a w głównej mierze od udziału ścieków przemysłowych — szczególnie z gałęzi produkcji, używających metale lub ich związki. Badania Kleina [10] nad udziałem ilościowym metali ciężkich w ściekach

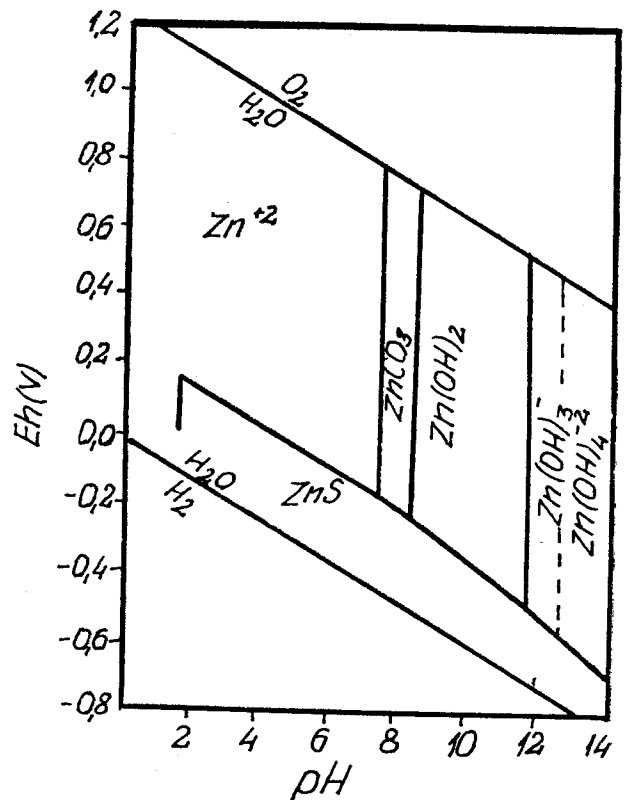
miejskich Nowego Jorku, pochodzących z różnych źródeł wykazały, iż bez względu na rodzaj kanalizacji oraz łączne lub oddzielne odprowadzanie ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych, ścieki miejskie zawsze będą zawierały metale ciężkie. Stężenia ich będą zależały od rodzaju emitujących je źródeł oraz pory dnia. Badania Lestera i in. (Zurych, 1977 r.) wykazały, że stężenia metali w ściekach w ciągu dnia były 3–5 razy wyższe niż w godzinach nocnych [11], a maksymalne wartości wynosiły: kadm — do 0,028 g/m³; chrom — do 47,0 g/m³; miedź — do 54,5 g/m³; ołów — do 25,5 g/m³; rtęć — do 0,009 g/m³; nikiel — do 25,3 g/m³ i cynk — do 20,0 g/m³.

Metale ciężkie obecne w ściekach, w zależności od ich stężenia oraz fizyczno-chemicznego składu ścieków (szczególnie odczynu) mogą występować w różnej postaci. Metale ciężkie, w ściekach o dużej twardości węglanowej i zawartości jonów OH⁻ strącane są w postaci węglanów i wodorotlenków (rys. 1). Tylko przy optymalnej wartości pH, metale wytrącane są jako trudno rozpuszczalne Me(OH)_n. Nawet nieznaczny wzrost jonów OH⁻ spowoduje powstawanie rozpuszczalnych hydrokompleksów wielu metali, natomiast wartości odczynu mniejsze od optymalnego sprzyjają rozpuszczaniu wodorotlenków metali.

Strącone trudno rozpuszczalne związki metali sorbowane są na obecnej w ściekach zawieszinie. Wyżej omówione formy wodorotlenków wystę-

pować będą głównie w roztworach nie zawierających organicznych związków kompleksujących (np. niektóre ścieki przemysłowe). Metale ciężkie w ściekach miejskich, nawet przy alkalicznym odczynie występować będą częściowo w postaci rozpuszczonych kompleksów metalo-organicznych. Badania stabilności metali ciężkich dotyczyły jednak głównie czystych roztworów wodnych.

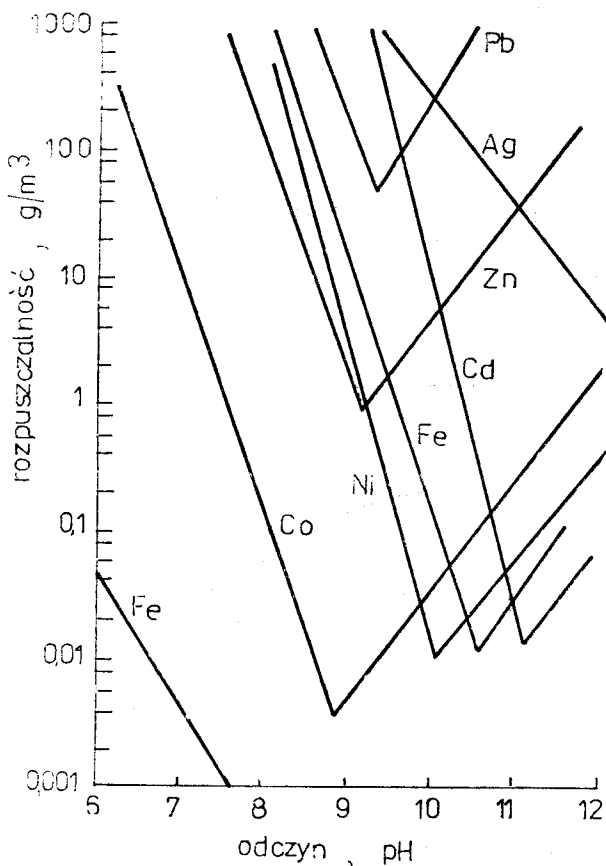
Zakresy stabilności soli cynku, kadmu, ołowiu i żelaza w roztworze wodnym przedstawiono odpowiednio na rysunkach 2, 3, 4, 5, a zależność rodzaju związków miedzi w funkcji odczynu roztworu na rys. 6.



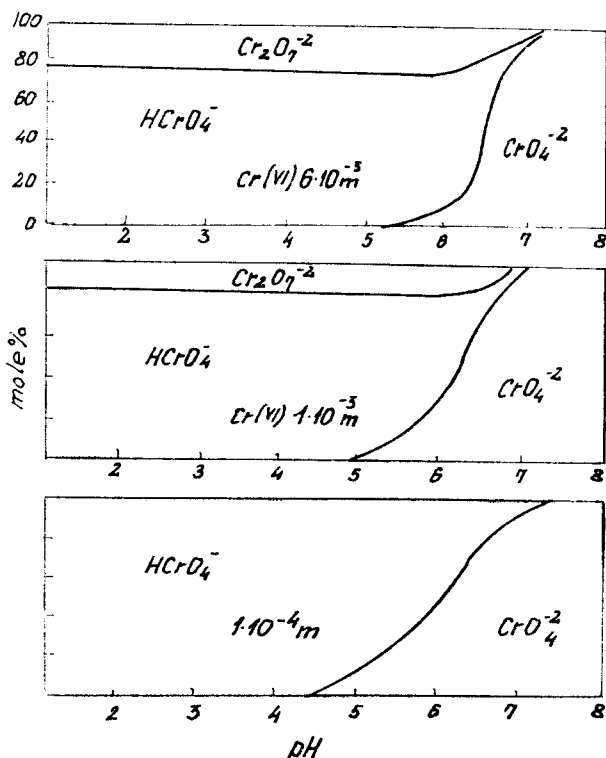
Rys. 2 Zakresy stabilności związków cynku w układzie $Zn+CO_2+S+H_2O$

Z rysunku widać, że omawiane metale w zakresie niskich wartości pH występują głównie w postaci jonowej — najbardziej toksycznej. W przypadku ścieków zawierających substancje organiczne, tworzące z metalami kompleksy, wzrost stężenia jonów H⁺ zwiększa ilość uwolnionych z kompleksów jonów metali (rys. 7). Odczyn jest również głównym czynnikiem decydującym o rodzaju związku, w jakim występuje chrom [12], zależność tę obrazuje rys. 8.

Rtęć w roztworach wodnych może występować w postaci rozpuszczonej i nierozpuszczonej, elementarnej, połączeń organicznych i nieorganicznych. Najczęstszymi formami rtęci są: Hg⁰, Hg⁺², HgO, CH₃Hg⁺, CH₃HgCH₃, C₂H₅Hg⁺, C₆H₅Hg⁺ [13], a w określonych warunkach mogą powstać mniej trwałe jony zespolone, takie jak (HgCl₃)⁻, (HgCl₂)⁻², Hg S₂⁻² [14] bądź trudno rozpuszczalne siarczki.



Rys. 1 Rozpuszczalność wodorotlenków metali ciężkich w funkcji odczynu wody



Rys. 8 Molowy rozdział związków chromu w zależności od odczynu i stężenia chromu

asumując, ścieki miejskie trafiające do oczyszczalni ścieków transportują metale ciężkie, występujące w postaci: jonowej, kompleksów metaloorganicznych bądź wytrąconych, trudno rozpuszczalnych związków unoszonych najczęściej z zawiesiną. Te ostatnie usuwane są ze ścieków w procesach mechanicznego ich oczyszczania, głównie w sedimentacji. Zdaniem Lestera i in. [15] łącznie z zawiesinami łatwoopadającymi, ze ścieków usuwa się ok. 50% związków metali.

Nadmiar metali ciężkich po mechanicznym oczyszczaniu może hamować proces biologicznego oczyszczania ścieków. Liebmann [9], Lester [15], Kucharski [16] i Frenzel [17] podają progowe stężenia metali ciężkich dla osadu czynnego (tab. 4). Przedstawione w tabeli 4 wartości są różne i na ich podstawie trudno jest jednoznacznie określić dopuszczalne stężenia metali ciężkich wobec mikroorganizmów osadu czynnego.

Tabela 4

Metal	Stężenie progowe, g/m ³		
	[15]	[16]	[9]
Kadm	1,0		1,0–5,0
Miedź	25,0		2,0–5,0
Chrom	1,0–5,0	1,0; 1,0 [17]	2,0–5,0
Ołów	10,0		5,0
Nikiel	2,5–10,0	1,0–2,5	6,0
Cynk	2,55	5,0–10	1,0–3,0

Tolerancję osadu czynnego na metale ciężkie można zwiększyć przez właściwe zaadaptowanie mikroorganizmów do dawek toksykantów. Jedynie grupa bakterii nitryfikacyjnych nie adaptuje się do metali ciężkich [17]. Zaadaptowany osad czynny usuwa metale ze ścieków dzięki sorpcji wytrąconych połączeń metali

ciężkich na kłaczkach osadu czynnego, kumulacji metali przez mikroorganizmy oraz wiązanie rozpuszczonych form metali przez zewnętrzne polimery bakteryjne [11]. Skuteczność usuwania zależy od stężenia metali w ściekach mechanicznie oczyszczonych. Przy stężeniu metali ok. 10 g/m³ Neufeld [8] uzyskał obniżenie zawartości miedzi o 54–93%, chromu o 10–100%, cynku o 60–100% (ze wzrostem stężenia początkowego skuteczność usuwania malała). Natomiast Chen [19] podaje, że w procesach biologicznego oczyszczania ścieków usuwane jest ok. 75–85% całkowitych i 40–75% rozpuszczonych ilości chromu, miedzi, żelaza i rtęci oraz mniej niż ok. 30–65% całkowitych i mniej niż 40% rozpuszczonych form kadmu, niklu, ołowiu i cynku. Bardzo wysoki stopień (powyżej 90%) usuwania kadmu i miedzi ze ścieków, w procesie biosorpcji na kłaczkach nadmiernego osadu czynnego uzyskał Port [20]. Zastosował on w układzie technologicznym oczyszczania ścieków komorę osadu nadmiernego, która przejęła rolę usuwania metali ciężkich przed klasyczną komorą osadu czynnego. Dwustopniowe biologiczne oczyszczanie zapewniło bardzo skuteczne usunięcie miedzi i kadmu, przez co uzyskano znaczne zagęszczenie metali ciężkich w osadzie nadmiernym oraz optymalne warunki pracy komory osadu czynnego.

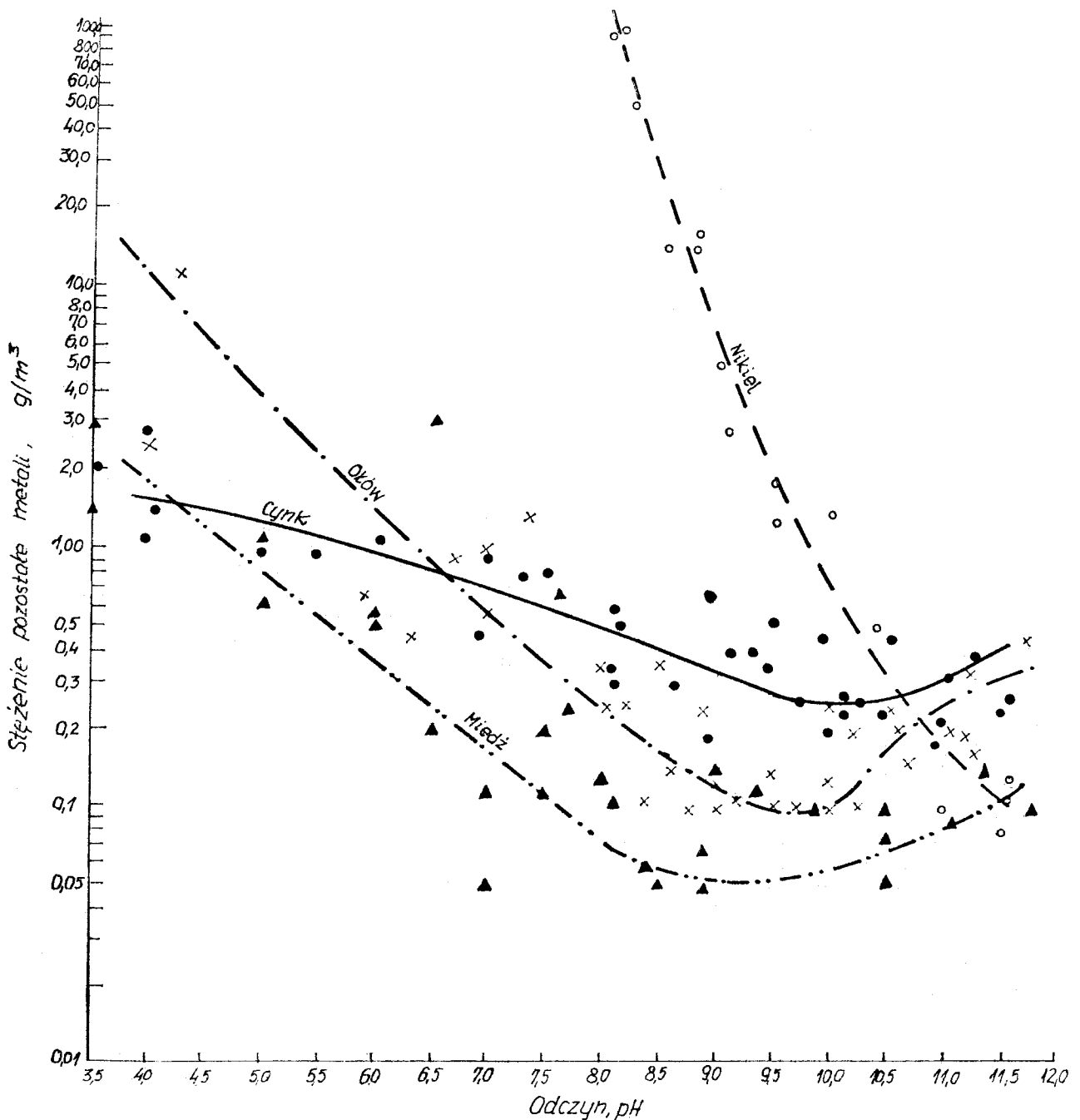
Nie zawsze jednak proces usuwania metali ciężkich przebiega z tak dużą skutecznością. Nawet przy właściwej pracy urządzeń biologicznej oczyszczalni ścieków, nie wszystkie związki organiczne tworzące z metalami kompleksy oraz same kompleksy ulegają biodegradacji (np. kompleks Cd-NTA zdaniem Stoveland i in. jest biologicznie nie rozkładalny, natomiast Björndal i in. [21] stwierdzili, że biodegradacja kompleksu Cu-NTA jest niepełna i zależy od twardości ścieków).

Narren [21] podzielił kompleksy metal-NTA, występujące w ściekach na silne i słabe. Dla pierwszej grupy (Cu—, Hg—, Ni—, Cd—, Zn—NTA) proces biodegradacji nie zachodzi wcale, natomiast kompleksy słabe (Pb—, Fe—, Ca—, Mg—, Mn—, Al—NTA) ulegają biologicznemu rozkładowi. Biologicznie nierozkładalne kompleksy w całości pozostają w ściekach oczyszczonych.

Znaczna część metali ciężkich jest usuwana w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania. Bardzo trudno jednak jest obniżyć stężenia metali ciężkich do wartości dopuszczalnych. W związku z tym konieczne jest zastosowanie dodatkowych fizyczno-chemicznych procesów, w których obok innych domieszek usuwane są również metale ciężkie.

Usuwanie metali ciężkich w procesach odnowy wody

Metale ciężkie obecne w ściekach oczyszczonych występują głównie w postaci rozpuszczonej (jonowej lub kompleksów metalo-organicznych). Te formy metali mogą być z dużym powodzeniem usuwane z roztworu w układzie technologicznym odnowy wody, obejmującym nastę-



Rys. 9 Usuwanie miedzi, cynku, ołowiu i niklu w funkcji odczynu

pujące fizyczno-chemiczne procesy: strącanie wapnem (10,0 pH), wypędzanie amoniaku (11,0 pH), rekarbonizacja, koagulacja, filtracja, sorpcja i wymiana jonowa. Każdy ze stosowanych w technologii odnowy wody proces, poza rekarbonizacją stwarza korzystne warunki dla usuwania metali.

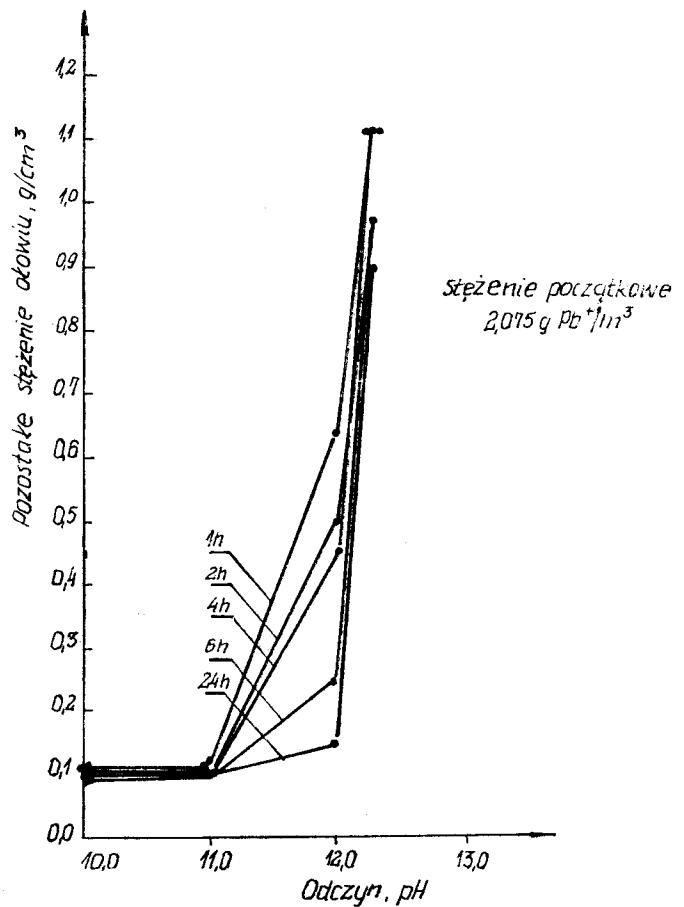
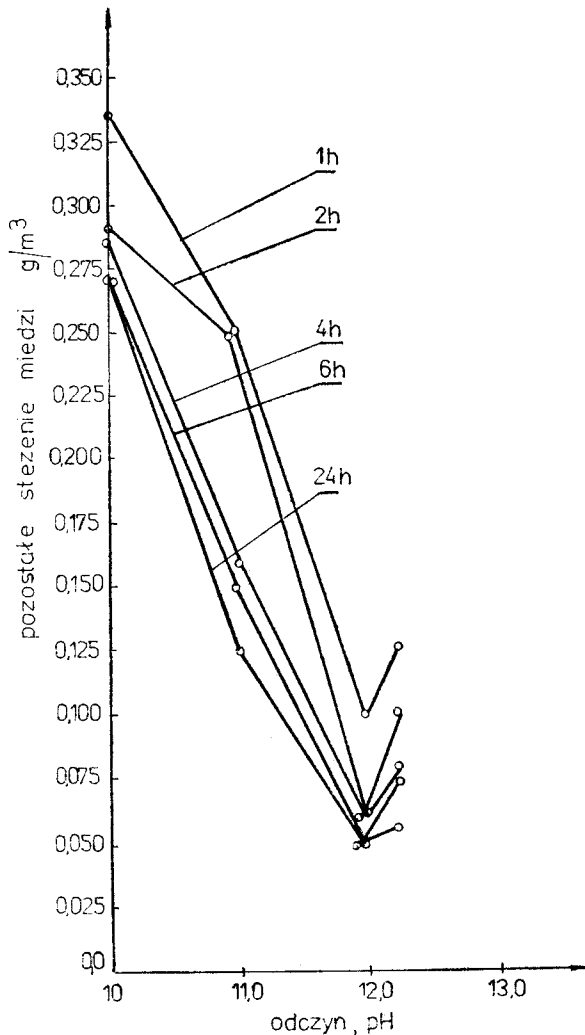
Korekta odczynu wapnem dla usunięcia fosforanów oraz wypędzania azotu amonowego powoduje powstawanie i strącanie trudno rozpuszczalnych wodorotlenków wielu metali, które następnie mogą być usunięte w procesie sedymentacji bądź filtracji. Zapewnienie odczynu 10,0 pH, (optymalnego dla strącania fosforanów) a następnie 2 h sedymentacji pozwoliło na obniżenie stężenia miedzi, cynku, niklu i ołowiu, co przedstawiono na rys. 9 [22]. Dalszy wzrost

stężenia jonów wodorotlenkowych zwiększał pozostałą zawartość tych metali, co spowodowane było powstaniem rozpuszczalnych ich hydrokompleksów. Wpływ odczynu wyższego od 10 pH na pozostałe stężenie miedzi i ołowiu przedstawiono na rys. 10. Podobnie wysokie efekty usuwania ołowiu w procesie chemicznego strącania uzyskał Naylor [23]. Przy odczynie w granicach 9,2—10,4 pH obniżył stężenie końcowe ołowiu do wartości $<0,05$ g/m³. Zmniejszenie stężenia niklu do ilości śladowych uzyskał Imhoff [1], zachowując optymalne parametry strącania chemicznego i sedymentacji.

Odczyn maksymalnego strącania trudno rozpuszczalnych wodorotlenków metali zależy od twardości węglanowej roztworu i wraz z jej wzrostem obniża się wartość wymaganego od-

czynu. Czynnikiem utrudniającym powstawanie trudno rozpuszczalnych związków metali są kompleksotwórcze związki organiczne obecne w ściekach. Ich ujemny wpływ można zmniejszyć lub wyeliminować, stosując optymalny odczyn strącania [24]. Również dobre efekty usuwania metali ciężkich można uzyskać w procesie koagulacji. Bardzo istotnymi parametrami technologicznymi, decydującymi o skuteczności procesu są rodzaj i dawka koagulantu oraz odczyn. Ponieważ w procesie odnowy wody metale ciężkie usuwane są najczęściej z substancjami organicznymi, wymagane dawki koagulantów są wyższe, a równocześnie zwiększa się znaczenie odczynu. Dawki koagulantów muszą zapewniać

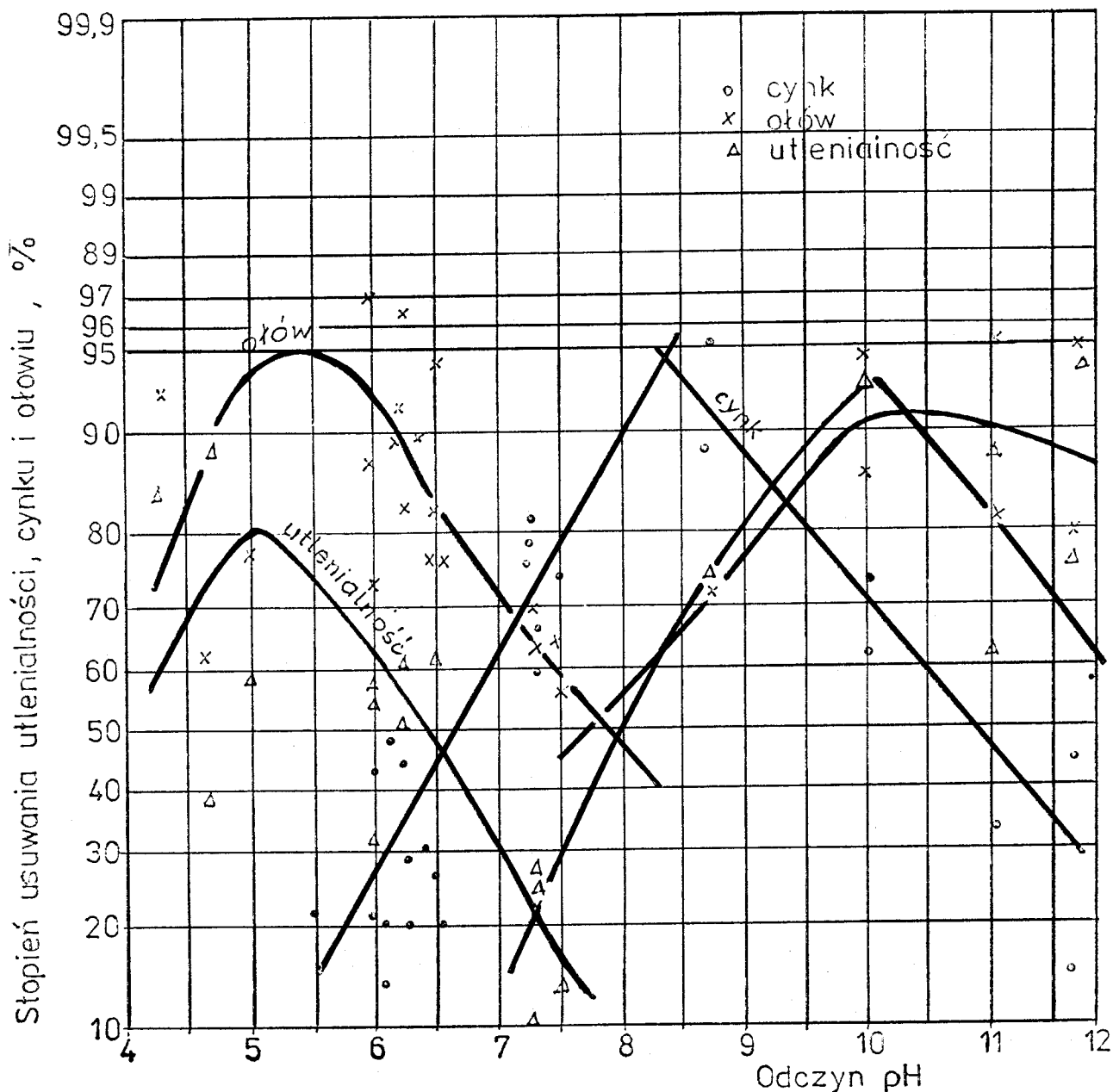
całkowite usunięcie związków organicznych, tworzących rozpuszczalne kompleksy z zdesorbowanymi z kłaczków ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ lub $\text{Al}(\text{OH})_3$) metalami ciężkimi [25]. Zdaniem Truita i Webera [25] organiczne ligandy zwiększają skuteczność usuwania metali, gdyż silniejsze są oddziaływania pomiędzy kationami hydrolizujących koagulantów a związkami organicznymi, niż między tym kationami i metalami ciężkimi. Autorzy ci ponadto stwierdzili, że skuteczność usuwania metali w kompleksach metaloorganicznych zwiększa się ze wzrostem wartości stałej równowagi kompleksów. Nilson [24] natomiast udowodnił, że obecna w ściekach NTA, tworząca kompleksy z metalami, znacznie obni-



Rys. 10 Wpływ czasu sedymentacji i odczynu na pozostałe stężenie ołowiu i miedzi

żyła efektywność koagulacji w usuwaniu miedzi i ołowiu, nie wpływała natomiast na usuwanie chromu i rtęci. Łączne usuwanie metali ciężkich ze związkami organicznymi potwierdziły badania koagulacji domieszek ścieków poszlifierskich. Skuteczność usuwania ołowiu, zarówno przy zastosowaniu siarczanu glinowego jak i żelazowego była proporcjonalna do stopnia obniżenia zawartości związków organicznych, mierzonych jako utlenialność (rys. 11) i zależała od wartości odczynu [26]. Dla obydwu testowanych koagulantów najwyższą skuteczność

usuwania ołowiu (powyżej 95%) i utlenialność (ok. 70%) uzyskano przy odczynie 5,0 pH, natomiast dla siarczanu glinowego otrzymano drugą wartość odczynu wynoszącą 10,0 pH, przy której stopień usuwania wynosił ok. 95%. Przy odczynie 10,0 pH proces chemicznego strącania $\text{Pb}(\text{OH})_2$ odgrywał również rolę w sumarycznym usuwaniu ołowiu. Inaczej przebiegało usuwanie cynku, który w znacznie mniejszym stopniu niż ołów tworzy kompleksy metaloorganiczne. Krzywa opisująca usuwanie cynku w funkcji odczynu (rys. 11) jest typową zależnością, od-



Rys. 11 Usuwanie ołowiu, cynku i utleniajności w procesie koagulacji przy korygowanym odczynie

zwierciedlającą proces chemicznego strącania wodorotlenku cynkowego i powstawania cynków. Podobne efekty uzyskali Kalbasi, Racz [27].

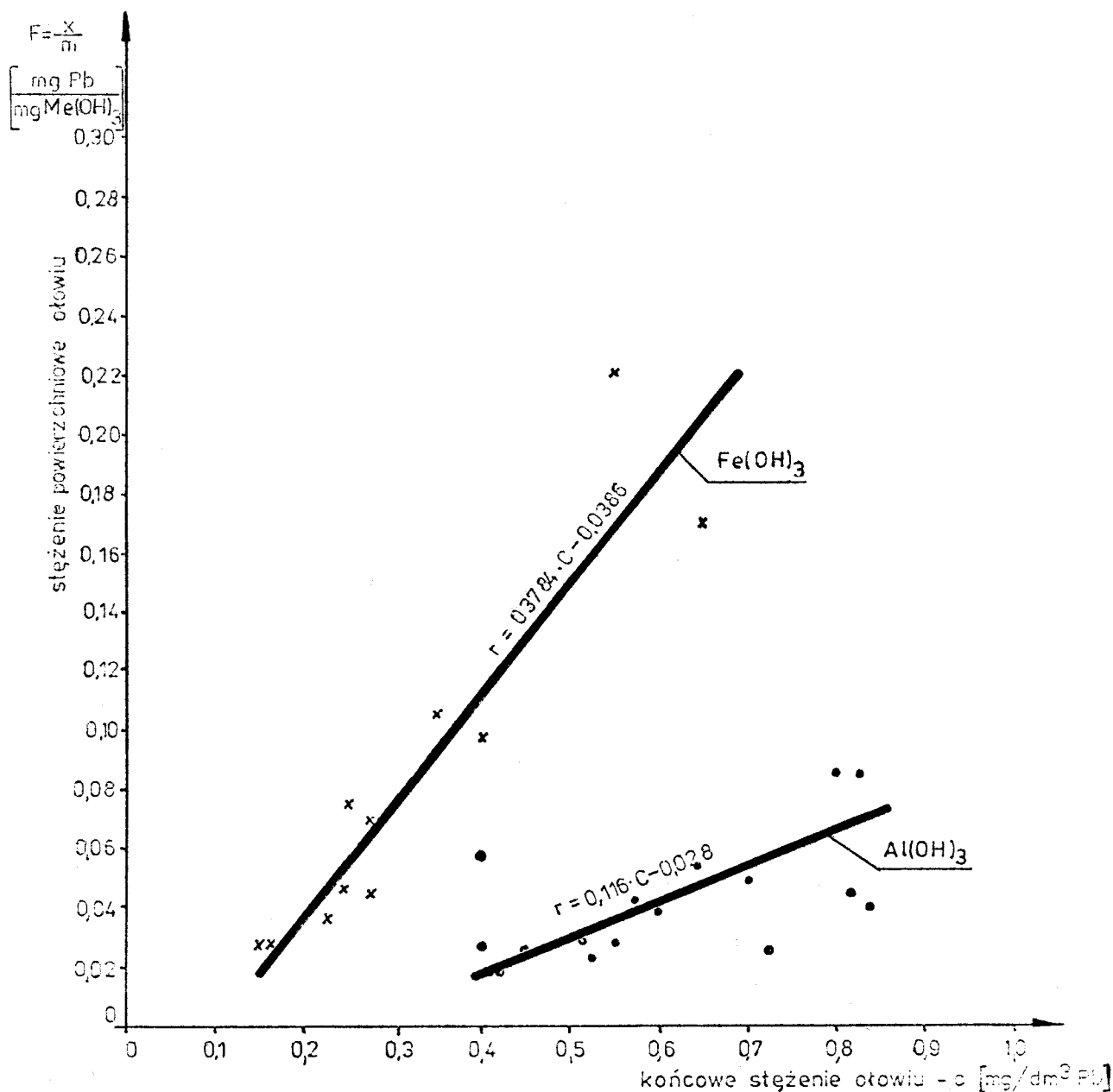
Porównanie skuteczności soli glinu i żelaza w usuwaniu ołowiu (rys. 12) wskazują na większą przydatność koagulantu żelazowego [28]. Siarczan żelazowy okazał się również koagulantem skuteczniejszym w usuwaniu cynku [27] i rtęci [29]. Największy stopień usuwania rtęci (80%), w koagulacji siarczanem żelazowym uzyskano przy odczynie 8,0 pH, natomiast przy koagulacji glinowym ok. 50% przy 7,0 pH. Siarczan żelazowy jest również zalecanym koagulantem w usuwaniu chromu (Cr^{+6}), gdyż działa on dodatkowo jako reduktor. Zalecany odczyn nie powinien być mniejszy niż 6,5 pH [29]. Siarczan żelazowy okazał się także bardzo skutecznym koagulantem w usuwaniu arsenu. Jego zastosowanie, przy odczynie 5,0÷7,5 pH zapewniło

prawie całkowite usunięcie arsenu, podczas gdy koagulant glinowy, dawkowy w tych samych warunkach usuwał maksymalnie 90% arsenu [30] (rys. 13 i 14). Wyniki badań Nilsena [24], nad usuwaniem metali ze ścieków wskazują wyraźnie na znaczenie odczynu. Koagulacja dawką 125 g/m³ siarczanu glinowego, sedymentacja bądź wirowanie przy odczynie 6,8÷7,0 pH były mniej skuteczne od strącania chemicznego przy odczynie 9,5 pH i sedymentacji.

Następnym procesem, stosowanym w układzie technologicznym odnowy wody jest filtracja przez złoża jedno- lub wielowarstwowe. Rola tego procesu w usuwaniu metali ciężkich jest drugorzędna, gdyż w czasie filtracji zostają jedynie zatrzymane wcześniej wytrącane cząstki trudno rozpuszczalnych związków metali ciężkich lub kłaczkii pokoagulacyjne z zatrzymanymi na nich metalami. Skuteczność filtracji w

usuwanu metali ciężkich maleje z prędkością filtracji [28]. Filtracja stosowana jako jedyny proces, byłaby przydatna tylko w przypadku oczyszczania ścieków mętnych. Zmniejszenie zawartości zawieszin, powodujących mętność byłoby równoważne wówczas z usunięciem części metali ciężkich, zaadsorbowanych na tych zawieszinach.

Omawiany proces nie wpływa na zmianę postaci występowania metali ciężkich w roztworze, a piaskowe lub antracytowe złoża filtracyjne wykazują zaledwie minimalną pojemność sorpcyjną. Sorpcja stosowana jako kolejny proces w odnowie charakteryzuje się dużą możliwością usuwania metali ciężkich. Pozostające po strącaniu chemicznym lub koagulacji, sedy-

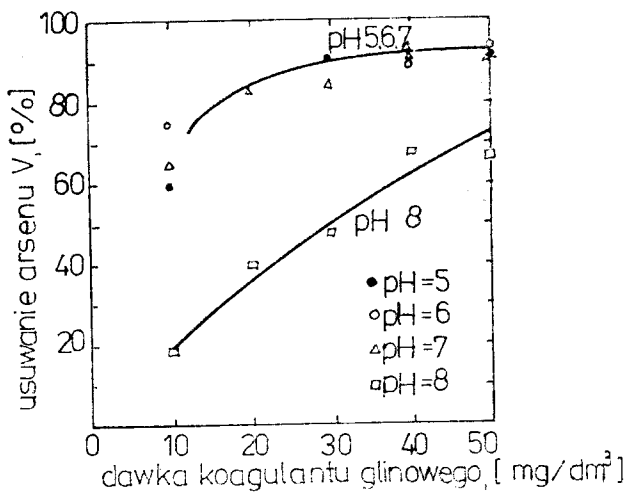


Rys. 12 Izotermia sorpcji ołowiu na kłaczkach Fe(OH)_3 lub Al(OH)_3

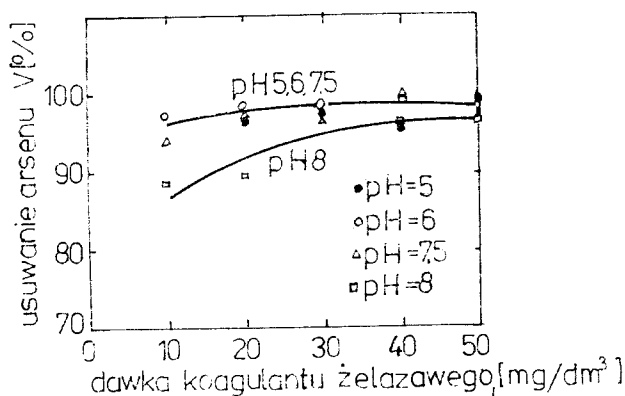
mentacji i filtracji metale ciężkie, razem z towarzyszącymi im związkami organicznymi są usuwane w procesie sorpcji na węglu aktywnym. Efektywność procesu zależy: od odczynu, dawki sorbenta i czasu kontaktu i dla większości metali (Ag, Co, Pb, Ni, Cu, Zn) skuteczność sorpcji jest wysoka. Szczególnie korzystne jest stosowanie węgla aktywnego w procesie usuwania chromu (Cr^{+6}), gdyż sorbent ten charakteryzuje się dodatkowo własnościami redukcyjnymi [31]. Większość metali ciężkich, wystę-

pujących w kompleksach metaloorganicznych, zgodnie z hipotezą O'Connora powinna być skuteczniej sorbowana niż organiczne formy tych metali. Prawidłowość tę potwierdziły rezultaty badań Thiema [32] nad usuwaniem rtęci (rys. 15). Przydatność sorpcji, na pylistym węglu aktywnym w usuwaniu rtęci stwierdzili Logsdon i Symons [28].

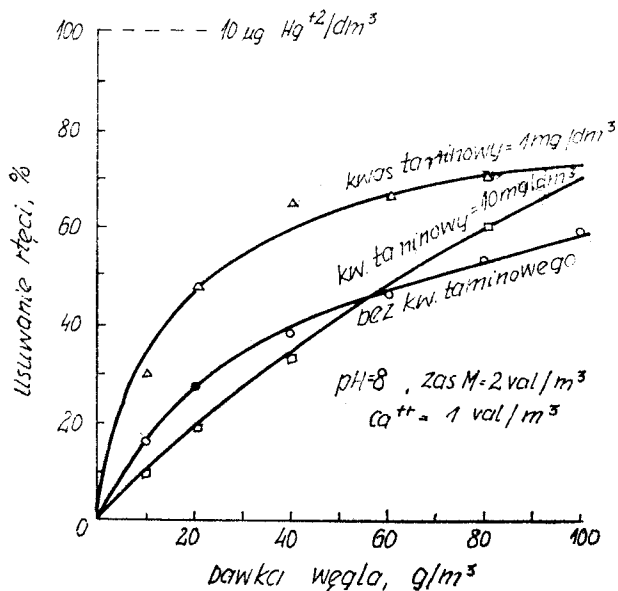
Pylisty węgiel aktywny znacznie obniżył stężenie rtęci, występującej zarówno w postaci nieorganicznych jak i organicznych połączeń



Rys. 13 Usuwanie arsenu w procesie koagulacji siarczanem glinowym



Rys. 14 Skuteczność koagulacji żelazawego w usuwaniu arsenu



Rys. 15 Wpływ dawki węgla aktywnego i kwasu taniinowego na skuteczność usuwania rtęci

(1 mg węgla usuwał 0,1 mg Hg), podczas gdy stosowane wcześniej chemiczne strącanie i filtracja były zupełnie nieskuteczne w usuwaniu organicznych form rtęci. Podobnie dobre efekty uzyskano stosując jako sorbent granulowany

węgiel aktywny [29], który usuwał 80—100% organicznych połączeń rtęci oraz 49—97% nie-organicznych form tego metalu. Badany sorbent obniżał również stężenie chromu (Cr^{+6}) o ok. 96,6—98,0%, przy utrzymaniu odczynu w granicach 4,0—6,5 pH.

Pojemność sorpcyjną węgla aktywnych, w stosunku do metali ciężkich zależy od gatunku węgla a wyznaczone przez Mastalerza [29] wartości w przeliczeniu na 100 gram sorbenta wynoszą: 11,6—26,0 mg dla Cu; 1,8—3,6 mg dla Pb; 1,15—2,65 mg dla Hg; 16,0—76,0 gm dla Ni; 11,8—24,2 mg dla Cr^{+3} ; 2,4—4,4 mg dla Cd; 0,4—104,0 mg dla Zn; 5,8—13,8 mg dla Ba; 8,4—24,0 mg dla Ag i 62,0—134,0 mg dla Fe.

O dużej przydatności sorpcji w usuwaniu srebra, kadmu, chromu i selenu z odnawianych ścieków świadczą również efekty uzyskane przez Linstel't'a i in. [33], przedstawione w tabeli 5.

Tabela 5
USUWANIE SREBRA, KADMU, CHROMU, SELENU I CHEMICZNEGO ZAPOTRZEBOWANIA TLENU W JEDNOSTKOWYCH PROCESACH OCZYSZCZANIA [33]

Usuwane zanieczyszczenia	Sumaryczna skuteczność %			
	Filtracja przez złoża piaszkowe	Sorpcja na węglu aktywnym	Wymiana kationów	Wymiana anionów
Srebro (Ag^{+})	11,6	97,1	98,8	99,4
Kadm (Cd^{+2})	6,2	98,8	98,5	99,1
Chrom ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$)	2,5	96,6	98,5	98,6
Selen (SeO_3^{-2})	9,5	48,2	44,7	59,9
ChZT	53,4	87,8	90,5	93,0

Podczas gdy proces filtracji poprzedzony korektą odczynu do 11,0 pH był mało skuteczny, sorpcja na węglu aktywnym wyraźnie zwiększyła stopień usuwania badanych metali i ChZT. Równoczesne zmniejszenie stężenia metali i ChZT w procesie sorpcji pozwala sądzić, że domieszki te były łącznie usuwane jako kompleksy metalo-organiczne.

Wymiana jonowa, jako kolejny proces zwiększyła skuteczność usuwania metali, szczególnie selenu, co wskazuje iż wymiana kationów i anionów zapewni usunięcie resztkowych ilości metali ciężkich. Dobre efekty usuwania ze ścieków kadmu, niklu, cynku i miedzi obecnych w ilości 5 g/m³ oraz rtęci, której stężenie wynosiło 0,5 g/m³ uzyskali Maruyama i in. [34], stosując typowe dla technologii odnowy wody procesy: koagulacja siarczanem żelazowym — przy korygowanym odczynie lub chemiczne strącanie wapnem, sedymentacja, korekta odczynu, filtracja — przez złoża piaszkowo-antracytowe i sorpcja — na świeżym lub zużyтым węglu aktywnym. Badane procesy tworzyły trzy systemy oczyszczania. Różnice pomiędzy układami polegały na tym, że I układ — koagulacja dawką 45 g/m³ siarczanu żelazowego, przy odczynie 6,0 pH; II układ — koagulacja dawką 20 g/m³ siarczanu żelazowego, przy odczynie 10,0 pH; III układ — strącanie chemiczne wapnem ($D=66$ g/m³), przy odczynie 11,5 pH.

Z przedstawionych w tabeli 6 wyników badań widać, że wszystkie badane metale, poza rtęcią, w najwyższym stopniu usuwane były w ukła-

System	Usuwany metal	Cd +2	Ni +2	Zn +2	Cu +2	Ba +2	Pb +2	Cr +6	Cr +3	As +3	Hg +2
I	Po sedimentacji	85	10	58	82	97	94	58	97	91	bardzo słabe
	Po filtracji	93	10	60	95	94	98,2	62	99	88	
	Po sorpcji: nowy węgiel	99	37	96	97	95	99	99	>99	98	
	zużyty węgiel	98,0	99	94	95	95,5	98	99,2	>99	96	
II	Po sedimentacji	92	93	82	87			32	95,7	78	bardzo słabe
	Po filtracji	94	93	83	93		98,5	40	98,7	78	
	Po sorpcji: nowy węgiel	100	98	85	96	99	99	98	99	82	
	zużyty węgiel	99	99	88	87		98	94	99,1	83	
III	Po sedimentacji	96	97	93	91	78	96	19	97	72	45
	Po filtracji	98	98	77	83	77	98	20	98	76	70
	Po sorpcji: nowy węgiel	99	99	87	93	80	99	98	99,2	88	91
	zużyty węgiel	99,5	99,5	74	90	83	98,8	97,5	99	83	92,5

dzie pierwszym, w którym usuwanie ChZT było najwyższe i wynosiło 93%. Dla usunięcia rtęci w 92,5% wymagane było zastosowanie III-go układu oczyszczania (11,5 pH). W przypadku ścieków, zawierających wysokie stężenia ołowiu (do 27 g/m³), cynku (do 60 g/m³), kadmu (do 14 g/m³) i arsenu (do 110,0 g/m³), zastosowanie fizyczno-chemicznych procesów takich jak: korekta odczynu do ok. 7,0—7,5 pH, sedimentacja, koagulacja chlorowanym siarczanem żelazawym (przy odczynie 9—10 pH), wspomagana polielektrolitem, sedimentacja i filtracja przez złożo piaskowo-antracytowe obniżyły zawartość metali do wartości [35]: ołów — 1 g/m³, kadm — 1,5 g/m³, arsen — 1,0 g/m³ i cynk — 3 g/m³. Zastosowanie dalszych procesów jednostkowych (sorpcji i wymiany jonowej) tworzących klasyczny układ odnowy wody stworzyłoby optymalne warunki do zmniejszenia ilości tych metali do stężeń śladowych. Argo i Culp [36] określili skuteczność usuwania metali ciężkich, w układzie technologicznym (bardzo zbliżonym do układu odnowy wody), obejmującym procesy: strącanie chemiczne przy odczynie wyższym od 11,0 pH, sedimentacja, rekarbonizacja do 7,5 pH, filtracja przez złożo wielowarstwowe z prędkością 12 m/h, sorpcja na węglu aktywnym i chlorowanie. Badany układ w okresie dziewięciomiesięcznej eksploatacji usuwał metale w stopniu przedstawionym w tabeli 7.

Uzyskaną niską skuteczność usuwania ołowiu, selenu, srebra i rtęci można byłoby zwiększyć,

stosując jako następny proces wymianę jonową, na co wskazywały przedstawione wcześniej efekty uzyskane przez O'Connora [33].

Reasumując można stwierdzić, że typowy układ technologiczny odnowy wody, przy właściwej eksploatacji zapewnia obniżenie zawartości metali ciężkich w odnowionej wodzie do stężeń dopuszczalnych dla wód zużytych, odprowadzanych do odbiorników naturalnych oraz stwarza możliwość wtórnego wykorzystania tych wód nawet dla celów rolniczych.

LITERATURA

1. K. R. IMHOFF, R. KROPPE, F. DIETZ: Resultate der mehrjährigen Untersuchungen über Herkunft, Verhalten und Verbleib von Schwermetallen in der Ruhr. GWF-Wasser/Abwasser 8/1980.
2. R. LODEMANN: Schwermetallspuren in Bereich des oberen Neckars. GWF 10/1973.
3. G. R. HELZ, R. J. HUGGET, J. M. HILL: Behaviour of Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, discharged from a wastewater treatment plant into an estuarine environment. Water Research 7/1975.
4. R. C. KONNER, J. P. KOPP: Trace element in six waters systems of the United States. JAWWA 2/1965.
5. H. FLORCZYK, S. GOŁOWIN: Metale ciężkie w wodach powierzchniowych płynących Polski. Informator Dolnośląskiego Oddziału PZITS, Wrocław — 8/1980.
6. K. E. QUENTIN: Schadstoffe in Wasser als aktuelles Problem der Wasserversorgung. GWF-Wasser/Abwasser 8/1972.
7. K. HABERER, S. NORMANN: Die Bedeutung der Metallspuren in den Gewässern für die Trinkwasserversorgung. GWF-Wasser/Abwasser 8/1973.
8. I. BARTELETT, F. W. RABE: Effects of copper, zinc and cadmium on Selanastrium Capricornutum. Water Research 3/1974.
9. U. FÖRSTNER, G. MÜLLER: Schwermetalle in Flüssen und Seen, Heidelberg, Berlin 1974.
10. L. A. KLEIN, M. LANG, N. LASH, S. L. KIRSCHNER: Sources of metals in New York city wastewater. JWPCF 12/1974.
11. M. J. BROWN, J. N. LESTER: Metal removal in activated sludge — the role of bacterial extracellular polymers. Water Research V. 13.
12. CHIN-PAO HUANG, WN. MING-HWANG: Chromium removal by carbon adsorption. JWPCF 10/1975.
13. T. JANUSZKIEWICZ: Rtęć w środowisku naturalnym — zanieczyszczenie wód, przyczyny, skutki, przeciwdziałanie. Mat. Konf. NOT-u Warszawa 1974.

Tabela 7

USUWANIE METALI CIĘŻKICH Z WODY W UKŁADZIE TECHNOLOGICZNYM: KOAGULACJA WAPNEM, SEDYMENTACJA, REKARBONIZACJA, FILTRACJA, SORPCJA I CHLOROWANIE [34]

Metali	Średni procent usuwania %
Arsen	100
Kadm	90
Chrom (Cr +6)	90
Ołów	30
Selen	30
Srebro	35
Rtęć	20
Miedź	65
Cynk	80

14. T. FAGERSTÖRM, A. JERNELOV: Formation of methyl mercury from pure mercuric sulphide in aerobic organic sediments. *Water Research* 5/1971.
15. J. N. LESTER, R. PERRY, S. STOVELAND: The influence of nitrilotriacetate acid on heavy metal transfer. *Water Research* 11/1979.
16. B. KUCHARSKI: Zastosowanie sorbentów mineralnych do końcowego usuwania niklu ze ścieków. *Mat. Konf. NOT Katowice* 1977.
17. H. J. FRENZEL, F. SAFET: Untersuchungen über einige die Toxizität von Kupfer bestimmende Faktoren bei der biologischen Abwasserreinigung. *GWF-Wasser* 1971.
18. R. D. NEUFELD, E. R. HERMAN: Metal removal by acclimated activated sludge. *J. W. Poll.* 2/1975.
19. K. Y. CHEN, C. S. YOUNG i in.: Trace metals in wastewater effluents *JWPCF* 12/1974.
20. E. Port: Adsorption von toxischen Abwasserinhaltsstoffen an Belebtschlamm. *GWF* 11/1979.
21. S. STOVELAND, J. N. LESTER, R. PERRY: The influence of nitrilotriacetic acid on heavy metal transfer in the activated sludge process at constant loading. *Water Research* 10/1979.
22. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Removal of heavy metals contained in the wastewater from glass-making industry. *Komunikat Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej* 1981.
23. L. M. NAYLOR, R. R. DAQUE: Simulation of lead removal by chemical treatment. *JAWWA* 10/1975.
24. R. NILSON: Removal of metal by chemical treatment of municipal waste-water. *Water Research* 1/1971.
25. R. E. TRUIT, J. H. WEBER: Influence of fulvic acid on removal of trace concentrations of cadmium (II), copper (II) and zinc from water by alum coagulation. *Water Research* 12/1979.
26. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ i in.: Zbadanie oraz ustalenie procesu technologicznego, opracowanie wytycznych do projektowania i wdrażania metod oczyszczania ścieków przemysłu szklarskiego. *Komunikat SPR Inst. Inż. Ochr. Środow. Politechniki Wrocławskiej* 1980.
27. M. KALBASI, G. J. RACZ: Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides. *Soil Science* 3/1978.
28. M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Występowanie toksyczności i usuwanie metali ciężkich z wód naturalnych. *Prace Naukowe Inst. Inż. Ochr. Środow. Politechniki Wrocławskiej* 1978.