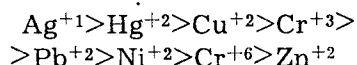


## WPLYW ODCZYNU pH NA TOKSYCZNOŚĆ I USUWANIE METALI CIĘŻKICH Z WÓD NATURALNYCH

Wśród licznych zanieczyszczeń spotykanych w wodach naturalnych szczególną uwagę należy zwrócić na domieszki toksyczne, którymi są metale ciężkie. Są one bardzo niebezpieczne dla organizmów wodnych, a na skutek ich bioakumulacji w łańcuchu pokarmowym również dla ostatniego ogniwa — człowieka. Metale ciężkie, trafiając do organizmów żywych w ilościach większych od dopuszczalnych, powodują w nich poważne zmiany patologiczne, a niekiedy nawet śmierć. Metale o rosnącej toksyczności uporządkowano w szeregu:



Celowość określenia granicy nieszkodliwych zawartości, niektórych metali ciężkich jest dyskusyjna, gdyż domieszki te ze względu na zdolność do kumulowania się, swoje działanie toksyczne mogą ujawnić nawet wówczas, gdy występują w wodach w ilościach śladowych. W związku z powyższym należy likwidować przyczyny dostawania się metali ciężkich do wód naturalnych.

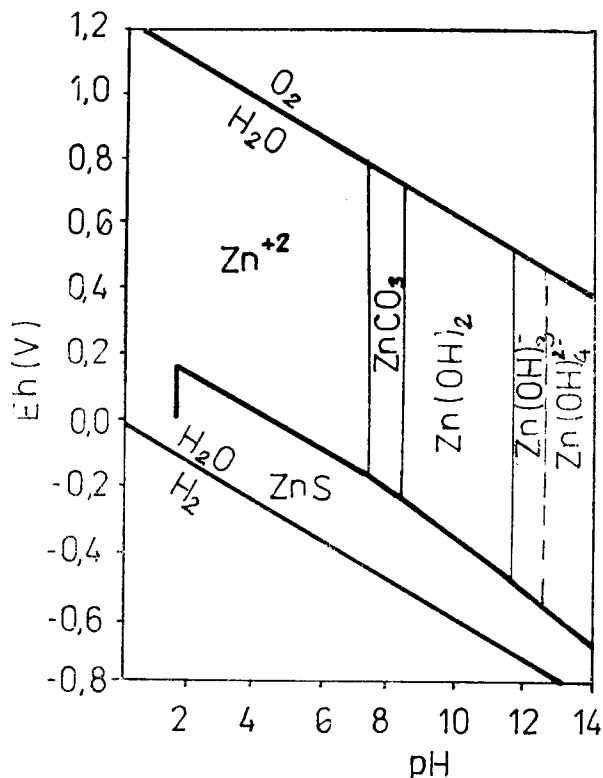
### Toksyczność metali ciężkich a odczyn wody

O toksyczności metali ciężkich decyduje postać w jakiej występują w wodach, a ta z kolei zależy głównie od stężenia metali ciężkich i odczynu oraz zawartości tlenu rozpuszczonego, twardości ogólnej i węglanowej, temperatury, potencjału oksydacyjno-redukcyjnego i obecności ligand organicznych oraz innych substancji toksycznych.

Najsilniejsze działanie toksyczne mają połączenia metali ciężkich, rozpuszczalne w wodzie i płynach ustrojowych, oraz związki ulegające dysocjacji. Naturalnym więc zabezpieczeniem przed toksycznością metali ciężkich jest ich strącanie do połączeń trudno rozpuszczalnych w wodzie.

W wodach naturalnych, natlenionych, większość metali ciężkich usuwana jest z roztworu, głównie jako trudno rozpuszczalne węglany i wodorotlenki. Natomiast w wodach pozbawionych tlenu rozpuszczonego, a zawierających siarkę — jako siarczki. Wśród czynników wpływających na postać występowania metali ciężkich w roztworach wodnych, decydujące znaczenie ma odczyn, co na przykładzie cynku,

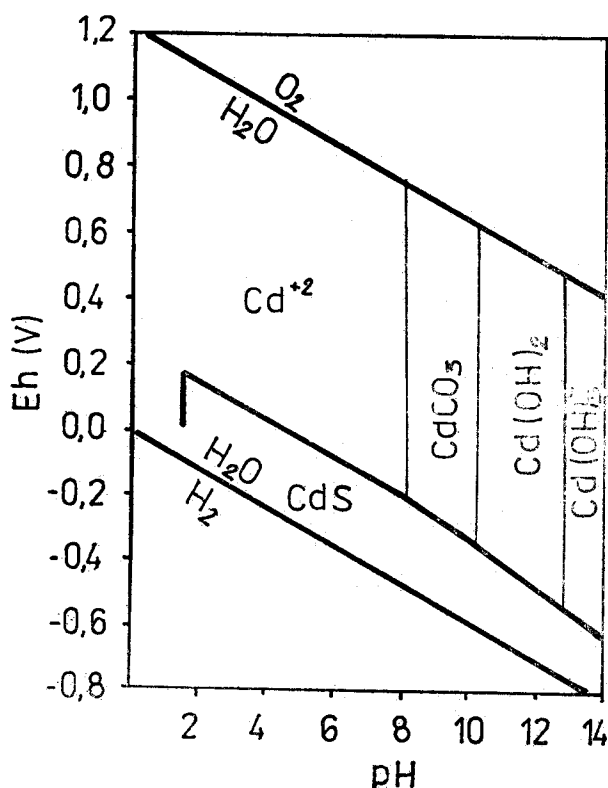
kadmu i miedzi przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1, 2 [1] i 3 [2].



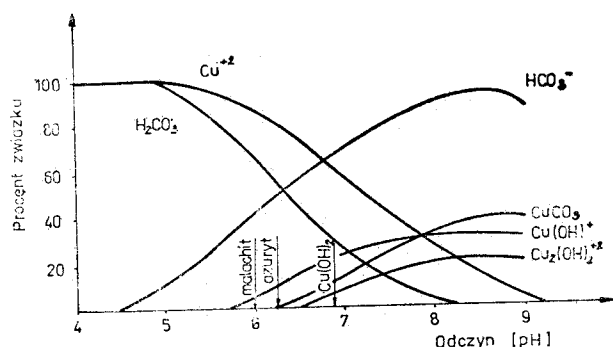
Rys. 1 Zakresy stabilności soli cynku w układzie  $\text{Zn}+\text{CO}_2+\text{S}+\text{H}_2\text{O}$  w temperaturze 298 K i ciśnieniu 0,981 kPa

Przedstawione zależności wskazują, iż ze wzrostem odczynu powstawały trudno rozpuszczalne węglany i wodorotlenki tych metali, a więc tym samym obniżyła się ich toksyczność.

Podobnie rtęć w roztworach o odczynie alkalicznym występuje w postaci  $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$  — związku nietoksycznego. Obniżenie odczynu sprzyja rozpadowi do metylku rtęci, połączenia silnie toksycznego, charakteryzującego się zdolnością penetracji w organizmach żywych. Podobnie badania Hema [3] nad wpływem odczynu na toksyczność ołowiu wykazały, że w wodzie o odczynie 6,0 pH toksyczność tego metalu była znacznie wyższa niż przy odczynie 10 pH. Spowodowane to było zmniejszeniem ilości jonów  $\text{Pb}^{+2}$  obecnych w roztworze ze 100 g  $\text{Pb}^{+2}/\text{m}^3$  do 0,005 g  $\text{Pb}^{+2}/\text{m}^3$ . Podobnie toksyczność siarczanu cynkowego wobec pstrągów obniżyła się trzykrotnie po zwiększeniu odczynu od wartości (6,6—6,7) pH do (7,8—8,0)

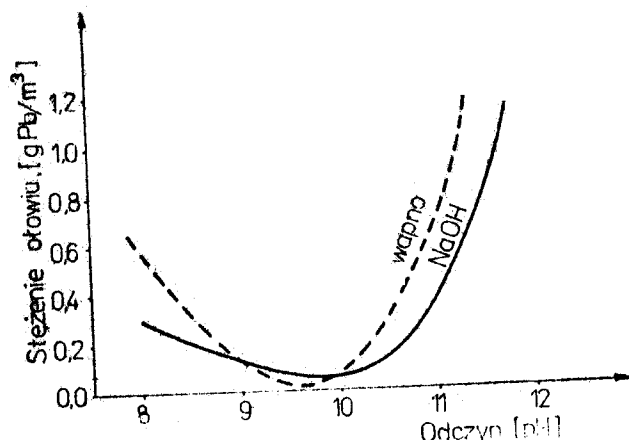


Rys. 2 Zakresy stabilności soli kadmu i rozpuszczalność kadmu w układzie  $\text{Cd} + \text{CO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$  w temperaturze 298 K i ciśnieniu 0,981 k Pa



Rys. 3 Wpływ odczynu wody na strącanie nieorganicznych połączeń miedzi

pH [4]. Wpływ stężenia jonów  $\text{H}^+$  na ilość ołowiu rozpuszczonego w wodzie określił Naylor [5], co przedstawiono na rys. 4. Podobne współ-



Rys. 4 Wpływ odczynu na rozpuszczalność ołowiu w wodzie

zależności uzyskano dla wielu innych metali ciężkich.

Przedstawione na rys. 1, 2, 3 i 4 zależności wskazują, iż granice bezpiecznego stężenia jonów wodorowych były różne dla badanych metali. Dla cynku, kadmu i ołowiu wynosiły one odpowiednio do ok.  $10^{-11,5}$ ,  $10^{-13}$  i  $10^{-10}$  mol  $\text{H}^+/\text{dm}^3$ . Dla miedzi, w badanym zakresie odczynu do 9,0 pH, nie stwierdzono wzrostu stężenia postaci jonowej tego metalu. Przy odczynie wyższym od optymalnego w wodzie powstają hydroksokompleksy wielu metali, zwiększające ich rozpuszczalność, a więc i toksyczność.

W wodach naturalnych niebezpieczeństwa takiego nie ma, gdyż nie spotyka się wód o tak dużym stężeniu jonów  $\text{OH}^-$ . Strącone, trudno rozpuszczalne związki metali razem z zawiesinami łatwo opadającymi, obecnymi w wodach naturalnych usuwane są do osadów dennych. Przy zachowaniu ustalonego składu fizykochemicznego wody i natężenia jej przepływu oraz braku substancji remobilizujących metale, w osadzie dennym ma miejsce koncentracja metali ciężkich.

Analiza przedstawionych informacji wskazuje, iż odczyn roztworów wodnych jest podstawowym czynnikiem decydującym o postaci występowania metali ciężkich, a więc i ich toksyczności.

### Wpływ stężenia jonów $\text{H}^+$ na skuteczność usuwania metali ciężkich

Badania wielu autorów nad usuwaniem metali ciężkich z roztworów wodnych wykazały ścisłą zależność między skutecznością badanych procesów, a odczynem oczyszczanych roztworów. Wpływ stężenia jonów  $\text{H}^+$  stwierdzono zarówno w fizycznych, chemicznych jak i biologicznych procesach jednostkowych.

Gomella [6] określił skuteczność usuwania cynku, niklu, rtęci, ołowiu, kadmu i arsenu w trzech poniższych układach technologicznych:

- biologiczny — infiltracja, filtracja powolna,
- fizykochemiczny — koagulacja — sedymentacja i filtracja pośpieszna,
- mieszany — połączenie procesów jednostkowych układów a i b.

Uzyskane przez niego efekty zebrane w tabeli 1 wskazują, że zwiększenie odczynu oczysz-

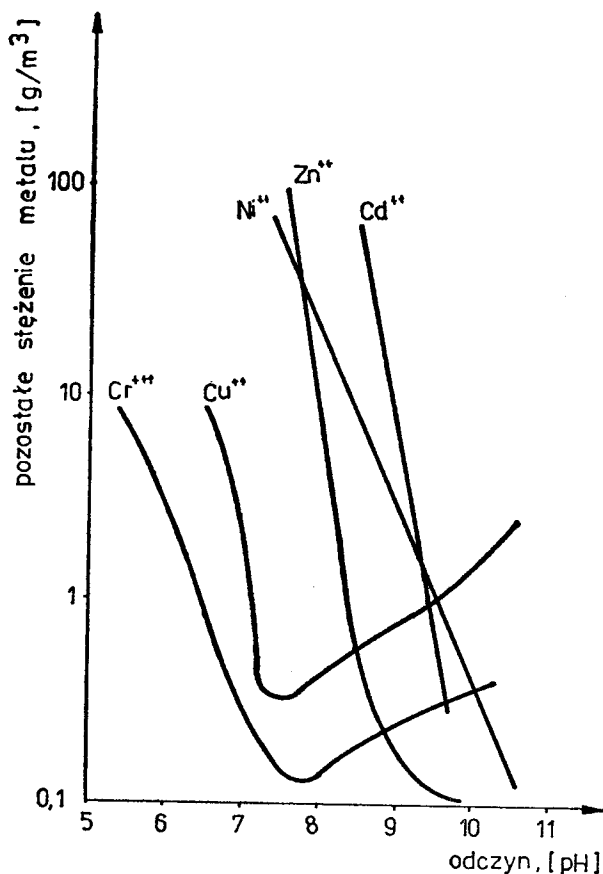
Tabela 1  
WPŁYW ODCZYNU WODY NA USUWANIE Z NIEJ METALI CIĘŻKICH [6]

Metal	Dopuszczalne stężenie $\text{g/m}^3$	Usuwane zanieczyszczenia %					
		Układ 1		Układ 2		Układ 3	
		×	×	×	×	×	×
Cynk	0,1	30	75	30	55	30	80
Arsen	0,03	30	90	80	95	80	97
Kadm	0,005	30	50	45	68	45	77
Ołów	0,05	30	50	45	99	45	99
Nikiel	0,001	30	50	30	50	30	65
Rtęć	0,001	30	50	30	60	30	70

× — odczyn wody  $> 6,0$  pH  
 ×× — odczyn wody 7,8 — 8,8 pH

czanej wody do (7,8—8,0) pH wyraźnie poprawiło skuteczność usuwania badanych metali ciężkich. Podobnie w badaniach nad wiązaniem metali ciężkich przy użyciu pektyny, żelatyny, krochmalu i innych substancji, stwierdzono znaczenie optymalnego odczynu, przy którym obniżono zawartość Cu,  $\text{Cr}^{+3}$ , Cd, Ni odpowiednio o ok. 70%, 50%, 36% i 20% [7].

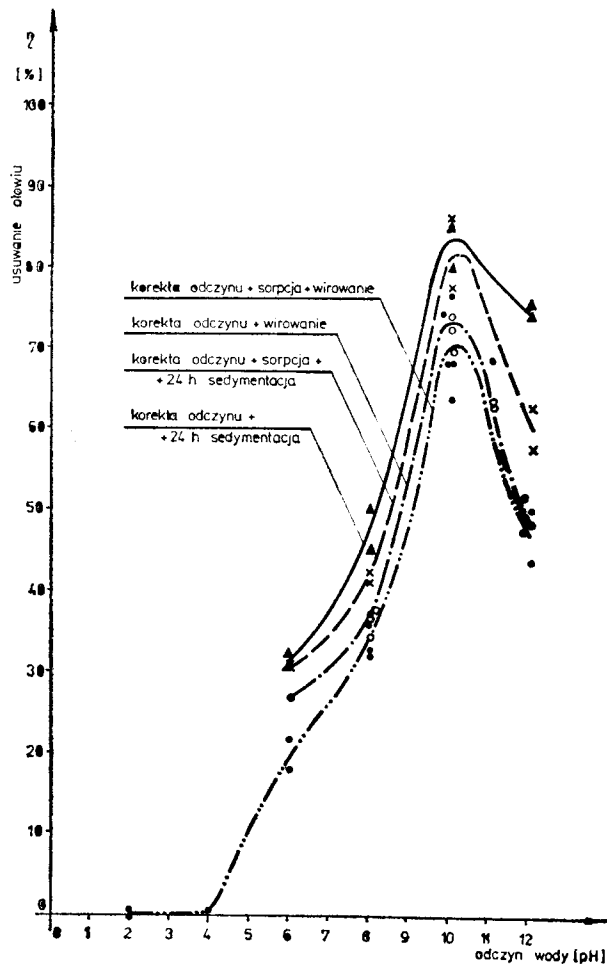
W procesie strącania wodorotlenków metali — technice bardzo często stosowanej dla usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych — należy również zapewnić optymalne stężenie jonów  $\text{H}^+$  [8], przy którym występuje minimalna rozpuszczalność strączanych związków. Wyznaczone przez Treanora [9] wartości odczynu optymalnego, dla usuwania wybranych metali ciężkich przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5 Zależność między stężeniem jonów  $\text{H}^+$ , a pozostałym stężeniem metali ciężkich

Wpływ odczynu na skuteczność usuwania ołowiu z wody stwierdził także autor [10]. Najwyższe efekty usuwania ołowiu, w procesie strącania jego wodorotlenku, uzyskano przy odczynie 10 pH (rys. 6). Dalsze obniżenie stężenia jonów  $\text{H}^+$  zmniejszyło stopień usuwania ołowiu, a spowodowane to było powstaniem ołowinów. Badania nad usuwaniem ołowiu [10] wykazały, iż odczyn decydował również o skuteczności usuwania tego metalu w procesach takich jak: sorpcja na węglu aktywnym Carbol Z-4, koagulacja koagulantami hydrolizującymi oraz filtracja.

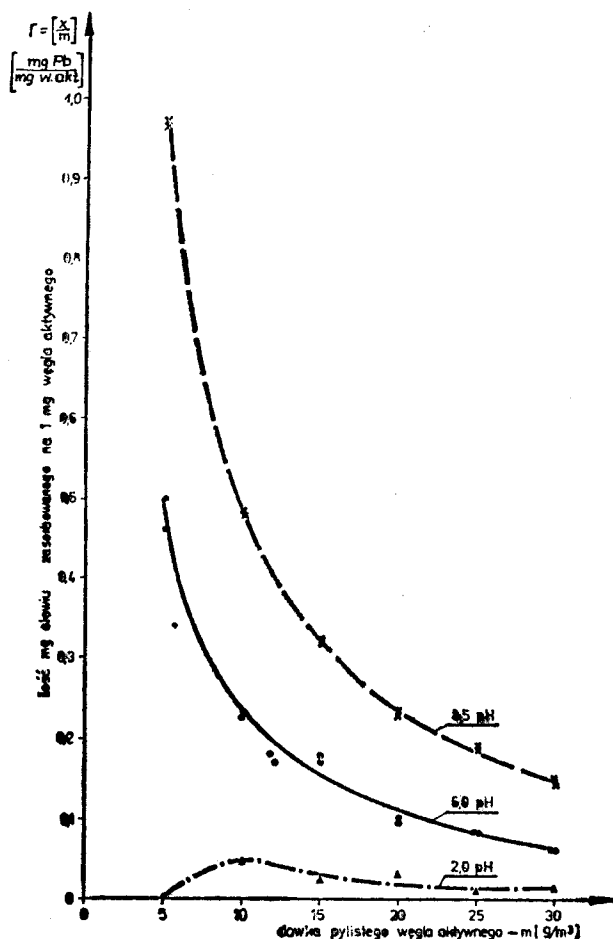
Przydatność sorpcji w usuwaniu różnych metali badało wielu autorów, a uzyskane przez nich wyniki pozwalają stwierdzić, iż odczyn



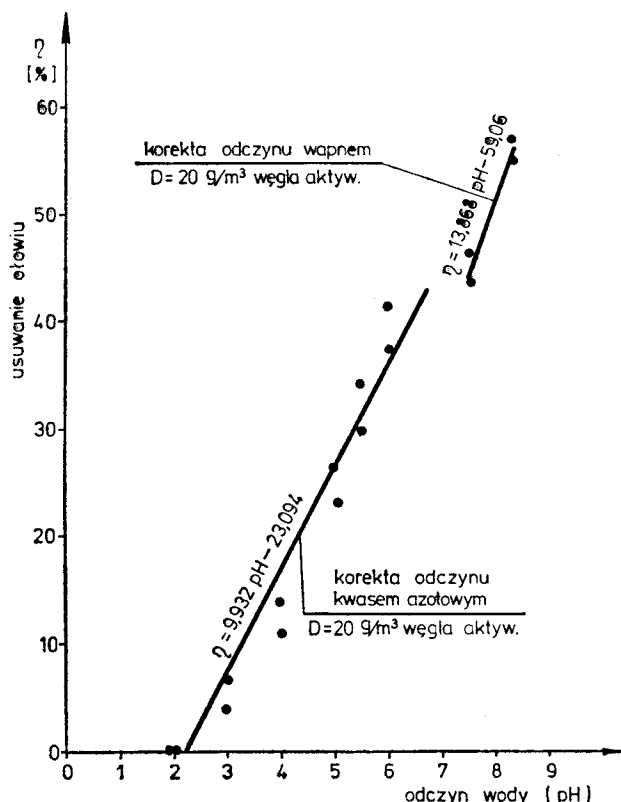
Rys. 6 Wpływ odczynu wody na usuwanie z niej ołowiu

roztworu w znacznie większym stopniu niż rodzaj i dawka sorbenta oraz czas sorpcji decydował o skuteczności usuwania metali ciężkich [10, 11, 12]. Wartość optymalnego odczynu sorpcji zależała od rodzaju usuwanego metalu i stosowanego sorbenta. Dla ołowiu przydatność pylistego węgla aktywnego Carbol Z-4 zwiększała się ze wzrostem odczynu (rys. 7 i 8). Natomiast O'Connor i in. [12] wykazali, że najwyższy stopień usuwania rtęci na pylistym węglu aktywnym miał miejsce przy odczynie 7,0 pH. Podobnie ilość chromu ( $\text{Cr}^{+6}$ ), usuniętego przez różne sorbenty naturalne była funkcją odczynu [13]. Dla testowanych substancji wartość optymalnego odczynu była różna, a przedstawia to rys. 9.

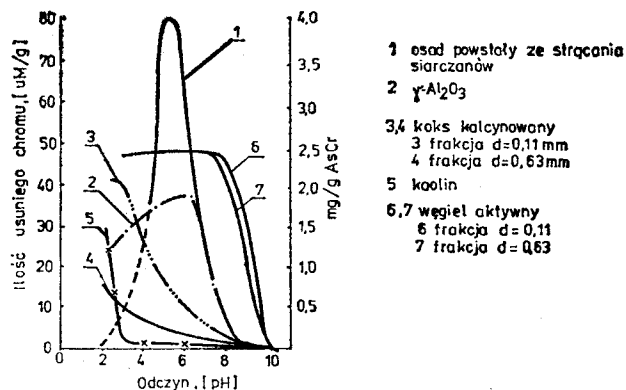
Wysoki stopień usuwania metali ciężkich zapewnia koagulacja prowadzona przy właściwym odczynie. W procesie koagulacji solami glinu i żelaza, na kłaczkach  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sorbowane są trudno rozpuszczalne związki metali ciężkich. Z powyższego względu koagulację należy prowadzić przy stężeniu jonów  $\text{H}^+$ , zapewniającym z jednej strony minimalną rozpuszczalność wodorotlenku glinowego i żelazowego, a z drugiej strony powstanie trudno rozpuszczalnych połączeń, usuwanych metali ciężkich. Optymalna wartość odczynu zależy od rodzaju metali i stosowanego koagulantu. Dla metali takich jak: ołów, miedź, cynk i nikiel



Rys. 7 Zdolności sorpcyjne pylistego węgla aktywnego Carbopol Z-4 dla różnych odczynów wody



Rys. 8 Wpływ odczynu wody na efekty usuwania ołowiu na pylistym węglu aktywnym Carbopol Z-4.



Rys. 9 Zdolności sorpcyjne różnych sorbentów wobec chromu ( $\text{Cr}^{+6}$ ): — 1 — osad powstały ze strącenia siarczanów, 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 — koks kalcynowany  $d=0,11$  mm, 4 — koks kalcynowany  $d=0,63$  mm, 5 — kaolin, 6,7 — węgiel aktywny  $d=0,11$  mm, 7 — węgiel aktywny  $d=0,63$  mm

[10, 14] skuteczność ich usuwania zwiększała się ze wzrostem odczynu do ok. 10–11 pH. Dla innych metali np. arsenu – O'Connor [15] stwierdził obniżenie przydatności koagulacji w usuwaniu arsenu, przy odczynie powyżej 7,0 pH.

Reasumując, można stwierdzić, że o stopniu usuwania metali ciężkich jak i ich toksyczności decyduje stężenie jonów  $\text{H}^+$  w oczyszczanym roztworze.

## Podsumowanie

Przedstawione informacje wskazują, że:

1. Toksyczność i skuteczność usuwania metali ciężkich zależą od postaci ich występowania w roztworze wodnym.
2. Obniżenie działania toksycznego metali ciężkich i uzyskanie maksymalnego stopnia usunięcia tych domieszek jest możliwe przez przeprowadzenie ich do połączeń trudno rozpuszczalnych.
3. Dla większości metali ciężkich, ze wzrostem stężenia jonów  $\text{OH}^-$  w roztworze, zwiększają się ilości trudno rozpuszczalnych związków metali oraz skuteczność ich usuwania, a maleje toksyczność tych domieszek.
4. Celem uzyskania najwyższej skuteczności obniżania zawartości metali ciężkich należy zapewnić optymalną wartość odczynu pH, która zależy od rodzaju usuwanego metalu.

## LITERATURA

1. U. FÖRSTNER, G. MÜLLER: Schwermetalle in Flüssen und Seen. Heidelberg, Berlin 1974.
2. R. N. SYLVA: The environmental chemistry of Copper (II) in aquatic systems. Water Research, 9 (1976), s. 789.
3. J. D. HEM, W. H. DURUM: Solubility and occurrence of lead in surface water. JAWWA, 8/1973, s. 562.
4. L. G. SOLBE: The toxicity of zinc sulphate to rainbow trout in very hard water: Water Research, 6/1974, s. 389.

5. L. M. NAYLOR, R. R. DAQUE: Simulation of lead removal by chemical treatment. JAWWA, 10/1975, s. 560.
6. C. GOMELLA: Quelques reflexions sur l'evolution necessaire du tritment des eaux de distribution. Techniques et sciences municipales, 11/1976.
7. H. G. JELINEK, S. D. SANGAL: Complexation of metal ions with natural polyelectrolytes, Water Research 3/ 1972.
8. A. METZNER: Removing soluble metals from wastewater. Water and Sewage Works, 4/1974.
9. A. I. TREANOR: The aqueous environment. CME, 9/1975.
10. M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Występowanie, toksyczność i usuwanie metali ciężkich z wód naturalnych. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, (monografia), Wrocław 1978.
11. E. A. SIGWORTH, B. SMITH: Adsorption of inorganic compounds by activated carbon. JAWWA, 6/1972, s. 386.
12. L. THIEN, D. BADORCH, J. T. O'CONNOR: Removal of mercury from drinking water using activated carbon, JAWWA, 8/1976.
13. CHIN-PAO HUANG, WN. MING-HWANG: Chromium removal by carbon adsorption. JWPC, 10/1975.
14. Z. ZEBRE: Badania nad koagulacją wód dołowych z kopalń rud cynkowo-ołowiowych. IGK, Poznań, 1972, (m-pis).
15. J. H. CULEEDGE, J. T. O'CONNOR: Removal of arsenic V from water by adsorption on aluminium and ferric hydroxides, JAWWA, 8/1973.