

Maria Świdorska-Bróz

ZJAWISKA SORPCJI W WODACH NATURALNYCH ORAZ W PROCESACH OCZYSZCZANIA WÓD

Sorpcją w technologii wody określa się najczęściej proces, w którym do oczyszczanej wody dodaje się sorbent i zapewnia właściwe warunki jego kontaktu z usuwanym sorbatem. Proces sorpcji przebiega również w wodach naturalnych — nieoczyszczanych, a także w wielu jednostkowych procesach oczyszczania wody, takich jak: koagulacja, zmiękczenie przez strącanie, sedymentacja, filtracja, infiltracja i wymiana jonowa. W niniejszej pracy omówiono sorpcję zachodzącą w tych procesach. Z uwagi na fakt, iż mechanizm sorpcji jest zazwyczaj niejednorodny, a o jego charakterze decyduje głównie przewaga jednej ze składowych sił decydujących o typie sorpcji oraz stopień rozwinięcia powierzchni właściwej sorbentu i dostępność jego wewnętrznych fragmentów dla cząstek sorbatu, rozważania poniższe dotyczyć będą ogólnie sorpcji, bez rozgraniczenia jej na adsorpcję i absorpcję.

Sorpcja w wodach naturalnych

Głównym czynnikiem wpływającym na przebieg i skuteczność sorpcji w wodach naturalnych jest ich skład fizyczno-chemiczny. Decyduje on o znaku i wielkości ładunku elektrycznego koloidów, który jest wynikiem sorpcji jonów obecnych w roztworze przez cząstki koloidalne. Także o hydrofilowym lub hydrofobowym charakterze koloidów decyduje ich podatność do sorbowania na swojej powierzchni cząsteczek H_2O . Domieszki obce w wodach naturalnych na skutek wzajemnej interakcji, a także efektów działania sił sorpcyjnych, tworzą aglomeraty, które sedymentując trafiają do osadów dennych bądź pozostają w wodzie zasocjowane z zawiesinami trudno opadającymi. Głównymi sorbentami w środowisku wodnym są cząstki o wielkości około $0,45\mu m$ [1] unoszone w wodzie jako zawiesiny lub wchodzące w skład osadów dennych, a także żywe i martwe organizmy wodne [2]. Do substancji tych należą głównie minerały ilaste (illit, chloryt, kaolinit, montmorylonit), krzemionka, związki organiczne, świeżo wytrącony $Fe(OH)_3$. Charakteryzują się one dużą powierzchnią właściwą bądź posiadają grupy funkcyjne biorące udział w sorpcji jonowymiennej. Udział ilościowy tych substancji w osadach dennych oraz zawiesinach jest różny i zależy od składu fizyczno-chemicznego wody. Dla przykładu, zawiesina z rzeki Clyde zawierała 36% związków

organicznych, 46% krzemionki i 15% minerałów ilastych [3].

Pojemność sorpcyjna jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości czstek, przy czym dla minerałów ilastych „czystych” jest ona znacznie mniejsza niż dla układów ilasto-organicznych, powstających w wyniku oddziaływania substancji organicznych z minerałami ilastymi. Ponieważ najczęściej związki organiczne jak również minerały ilaste mają ujemny ładunek elektryczny, ich interakcja możliwa jest w obecności kationów wielowartościowych. Za sorpcję kationów odpowiedzialne są nie wysoczone ładunki wewnątrz pakietów minerałów oraz zerwane i nienasycone wiązania na obrzeżach blaszek.

Głównymi centrami aktywnymi minerałów ilastych biorących udział w chemisorpcji są grupy $-OH$ i kationy wymienne [4], natomiast w krzemionce grupy $Si-O$ [1]. Na minerałach ilastych sorbowane są głównie substancje trudno rozpuszczalne. Spośród związków organicznych, związki humusowe są substancjami sorbującymi się z dużą wydajnością na minerałach ilastych, a sorpcję tę opisuje dobrze izoterma Langmuira [5]. Mechanizm ich sorpcji jak dotąd nie został jeszcze dokładnie poznany, mimo iż wielu autorów próbowało ustalić charakter tej reakcji. Opierając się na dotychczasowych osiągnięciach w dziedzinie natury oddziaływań mineralno-organicznych przyjmuje się, że mogą powstać następujące połączenia [6]:

- utworzone przy udziale kationów wielowartościowych (wiązań mostkowych),
- o charakterze bardziej peryferyjnym, powstające za pośrednictwem dysocjujących grup $SiOH$,
- utworzone w procesie sorpcji fizycznej apolarnych cząstek organicznych na skutek działania głównie sił Van der Waalsa.

Wydajność tworzenia tych połączeń zwiększa się wraz ze wzrostem ilości wodorotlenków żelazowego i glinowego, związanych z minerałami. W tych warunkach może mieć miejsce specyficzna sorpcja ligandów organicznych na wodorotlenkach glinu i żelaza, polegająca na penetracji anionów organicznych do powłoki koordynacyjnej atomu glinu lub żelaza. Maksymalna wydajność specyficznej sorpcji kwasów fulwowych i huminowych ma miejsce przy pH około 5. Poza kwasami humusowymi na minerałach ilastych sorbowane są biocydy, SPC, WWA, wirusy i bakterie [7, 8]. Zasorbowane substancje organiczne pokrywają całą

powierzchnię sorbentu lub tylko jego część [9] i zwiększają oddziaływanie tych minerałów w stosunku do metali ciężkich i niektórych zanieczyszczeń organicznych. Ponadto substancje humusowe występujące jako samodzielne domieszki w wodach, a szczególnie ich trudno rozpuszczalne frakcje, działają jako sorbenty niektórych metali ciężkich, pestycydów i WWA, pełniąc wówczas rolę czynników oczyszczających wody naturalne. Kwasy te w zależności od pH, stężenia i formy występowania w wodzie mogą jednak hamować sorpcję metali, powodując powstanie połączeń metalo-organicznych z części rozpuszczalnych, bądź zachowując się jak konkurencyjny sorbat. Kwasy humusowe obecne w dużych ilościach mogą nawet uwalniać do roztworu jony metali z wcześniej wytrąconych nieorganicznych (trudno rozpuszczalnych) związków tych metali, zasorbowanych na zawiesinach lub zmagazynowanych w osadach dennych [10].

Wydatność sorpcji metali na minerałach ilastych zmieniają także SPC, a wpływ ten zależy głównie od ich charakteru. Kationowe SPC obniżają sprawność sorpcji, natomiast anionowe działają odwrotnie — tworząc z metalami trudno rozpuszczalne połączenia. Niejonowe SPC zachowują się różnie w zależności od rodzaju minerału [11].

Z uwagi na fakt, iż zawiesiny w wodach naturalnych są mieszaniną substancji organicznych i nieorganicznych, sorpcja przy ich udziale jest wynikiem oddziaływań tych komponentów. Liczne badania nad wydajnością sorpcji zanieczyszczeń na zawiesinach naturalnych wykazały, że jest ona wprost proporcjonalna do zawartości zawiesin i ich powierzchni właściwej, zawartości węgla organicznego w tych sorbentach i ciężaru cząsteczkowego sorbatów, zaś odwrotnie proporcjonalna do wielkości cząstek zawiesin [3]. Jeżeli sorbatem są metale ciężkie, to dodatkowo ilość metali zasorbowanych zwiększa się wraz ze wzrostem pH i twardości węglanowej wody oraz obniżaniem się zawartości w wodzie ligandów tworzących z metalami rozpuszczalne w wodzie jony kompleksowe [3, 10]. W obecności tych ligandów w roztworach wodnych konkurencyjnie przebiegają procesy sorpcji metali i kompleksowania z substancjami organicznymi. W badaniach nad sorpcją jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Ni^{2+} na bentonicie z roztworu wodnego zawierającego kwasy humusowe stwierdzono, iż przy $pH = 7,5-7,8$, przy którym wcześniej następowało wiązanie jonów metali przez ligandy nieorganiczne i następnie sorpcja tych związków na bentonicie, dodane kwasy humusowe powodowały desorpcję miedzi i ołowiu, pozostając bez wpływu na sorpcję cynku i niklu [10]. Wpływ ten był zgodny z ustalonym szeregiem podatności tych metali do tworzenia połączeń z kwasami humusowymi i zwiększał się wraz ze wzrostem stężenia tych kwasów w wodzie. Obrazują to przedstawione poniżej korelacje liniowe:

$$\eta_{Pb^{2+}} = 63,9 - 5,3 \cdot KH_p, \% \quad r = 0,998$$

$$\eta_{Cu^{2+}} = 33,42 - 1,5 \cdot KH_p, \% \quad r = 0,807$$

Podobne oddziaływanie ligandów organicznych na efektywność sorpcji miedzi, ołowiu, cynku i niklu stwierdzili także inni autorzy [12]. Siła wiązania sorpcyjnego metali ciężkich przez zawiesiny, wyrażona jako gradient stężenia tych metali, zwiększa się wraz z głębokością wody, osiągając maksymalną wartość w górnej warstwie osadu dennego. Wskutek sorpcji w zależności od rodzaju metalu, składu fizykochemicznego wody oraz prędkości przepływu wody, stężenia metali ciężkich w zawiesinach mogą znacznie przekraczać stężenia stwierdzone w wodzie, a obrazują to dane przedstawione w tabeli 1 [13]. Zdaniem wielu autorów sorpcję tych zanieczyszczeń opisuje dobrze izoterma Freundlicha.

Tabela 1
ROCZNY TRANSPORT METALI CIĘŻKICH PRZY UJŚCIU RENU
DLA $Q = 2200 \text{ m}^3/\text{s}$ I ŚREDNIEJ ZAWARTOŚCI ZAWIESIN $45 \text{ g}/\text{m}^3$ [13]

| Metal | w roztworze | w zawiesinie |
|--------|---------------------|--------------|
| | 10^3 kg/a | |
| Ołów | 695 | 1830 |
| Chrom | 1250 | 2820 |
| Miedź | 765 | 1355 |
| Rtęć | 42 | 53 |
| Kadm | 125 | 105 |
| Cynk | 11380 | 6705 |
| Nikiel | 765 | 235 |

Poza metalami ciężkimi na zawiesinach naturalnych oraz organizmach wodnych w dużym stopniu sorbowane są WWA, będące zanieczyszczeniami hydrofobowymi i trudno rozpuszczalnymi [8]. Podobnie jak w przypadku sorpcji metali ciężkich, skuteczniejszymi sorbentami WWA są zawiesiny zawierające węgiel organiczny, niż zawiesiny nieorganiczne. Pojemność sorpcyjna organizmów wodnych względem WWA jest różna i zależy od gatunku organizmu. Badania nad sorpcją WWA przez *Selenastrum Capricornutum* wykazały, że wartości współczynników zagęszczania WWA w testowanych organizmach wynosiły: 4,56; 4,38; 4,17; 4,10; 3,69, 3,32; i 3,18, odpowiednio dla pirenu, fenantrenu, 1,2-dwuchlorobenzenu, naftalenu, chlorobenzenu, benzenu i toluenu [14]. Kolejnym dowodem sorpcji tych sorbatów przez organizmy wodne była obecność benzoapirenu (do 5 mg/kg sm) stwierdzona w tkankach tych organizmów. Zawartość ta znacznie przekracza ilości, które mogą być wynikiem biosyntezy WWA przez bakterie beztlenowe [8]. Analiza stężeń WWA w różnych elementach środowiska wodnego wykazała, iż zawartość tych zanieczyszczeń maleje zgodnie z szeregiem [8]:

osady dennie > organizmy wodne > woda

Kolejnymi zanieczyszczeniami hydrofobowymi sorbowanymi przez zawiesiny naturalne i organizmy wodne są biocydy i SPC [7, 15]. W wyniku sorpcji omówionej powyżej, a następnie sedimentacji powstałych aglomeratów, obniżany jest poziom zanieczyszczenia wód naturalnych, a usunięty ładunek gromadzi się w osadach dennych. W świetle powyższego sorp-

cja na zawiesinach odgrywa rolę „naturalnego mechanizmu oczyszczającego”. Potwierdzają to wyniki badań Imhoffa i innych autorów [10], którzy wykazali, iż w ciągu roku razem z zawiesinami wodę rzeki Ruhr opuszcza 200 ton metali ciężkich (Cu, Cr, Ni, Zn, Hg, Cd i Pb). Trafiające do osadów dennych zanieczyszczenia są w nich zagęszczane wskutek wzrostu zawartości sorbentów oraz powstawania (w wyniku interakcji i przemian zachodzących w osadach) substancji zmniejszających rozpuszczalność sorbatów. Zanieczyszczenia w osadach dennych występują w postaci połączeń mineralno-organicznych, organicznych, nieorganicznych oraz aglomeratów sorbat-mikroorganizmy. Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż z uwagi na naturalną aktywność osadów zgromadzone w nich domieszki mogą ulegać różnym przemianom, w tym także desorpcji. Dominują jednak procesy wiążące zmagazynowane domieszki, a świadczą o tym wysokie ich stężenia w osadach dennych. Liczne badania nad zawartością metali ciężkich w osadach wykazały jednocześnie, iż ich stężenia w osadach dennych stanowią najwyższy procent całkowitej zawartości metali w układzie: woda+zawiesiny++osad denny. Przykładem mogą być ilorazy zawartości miedzi, cynku, kadmu i ołowiu w wodzie i osadzie dennym rzek RFN przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2

ILORAZY ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W WODZIE
I OSADZIE DENNYM ($\times 10^5$) [13]

| Rzeka | Miedź | Cynk | Kadm | Ołów |
|-----------------|-------|------|------|------|
| Ren | 4,5 | 7,3 | 6,4 | 1,2 |
| Łaba | 4,8 | 6,2 | 3,1 | 1,0 |
| Dunaj | 6,6 | 4,0 | 2,8 | 1,2 |
| Wezera | 4,8 | 4,7 | 2,0 | 0,7 |
| Ems | 5,0 | 5,2 | 3,2 | 0,8 |
| wartość średnia | 5,1 | 5,5 | 3,5 | 1,0 |

Ilości metali ciężkich stwierdzone w osadach dennych są wprost proporcjonalne do zawartości węgla organicznego i siarkowodoru (powodującego powstawanie trudno rozpuszczalnych siarczków metali) w tych osadach [10]. Dużą rolę w wiązaniu metali ciężkich odgrywają substancje humusowe wykazujące zdecydowanie większą pojemność sorpcyjną niż zawiesiny mineralne, wynoszącą 170—590 milivali metali na 100 g związków humusowych [10]. Wartości współczynnika związania kadmu w osadzie dennym przez kwasy humusowe, krzemionkę i kaolinit wynosiły odpowiednio: 14000, 430 i 250, co potwierdza dominującą rolę tych kwasów w zagęszczaniu kadmu w osadach dennych [10]. Stopień wiązania metali ciężkich w osadach dennych zwiększa także strącany do nich $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Poza metalami ciężkimi w osadach zagęszczane są także WWA, biocydy i SPC. Badania wykazały, iż iloraz zawartości WWA w osadzie dennym i wodzie był ≥ 1000 , a stężenia benzo(a)pirenu w osadzie dennym były duże i wynosiły do 15 mg/kg sm [8]. Ponadto stężenia WWA w wodzie i osadzie

dzie dennym pozwoliły wyznaczyć wartość ilorazu:

$$\frac{\text{WWA (w osadzie)}}{\text{WWA (w wodzie)}} = \frac{\text{ng/kg}}{\text{ng/dm}^3}$$

dla antracenu, pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(e)pirenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(a)pirenu, benzo(g,h,i)perylenu i dwubenzo(a,h)antracenu, a wynosiły one odpowiednio: 18, 104, 13, 234, 205, 261, 190 i 19 [16]. Zawartość WWA w osadzie dennym zależy od głębokości jego warstwy, a więc i wieku i odzwierciedla poziom uprzemysłowienia i zurbanizowania zlewni w odpowiednim czasie. Można przypuszczać, iż zależność taka istnieje również dla pozostałych zanieczyszczeń.

Zgromadzone w osadach dennych zanieczyszczenia stanowią źródło wtórnego zanieczyszczenia. Powrót ich do wody możliwy jest przy wzroście intensywności przepływu wody, zmianie jej składu fizyczno-chemicznego, a głównie obniżeniu pH (na skutek rozkładu zanieczyszczeń organicznych w osadach) i obecności substancji remobilizujących te zanieczyszczenia. Czynniki uwalniającymi z osadów zarówno zanieczyszczenia organiczne jak i nieorganiczne są ligandy organiczne, a w mniejszym stopniu nieorganiczne oraz mikroorganizmy [10, 11].

Sorpcja w procesach oczyszczania wód

W wielu procesach jednostkowych sorpcja przebiega równolegle obok innych zjawisk i niejednokrotnie w znacznym stopniu decyduje o skuteczności całego procesu.

Obserwuje się to w procesie koagulacji przebiegającej w środowisku alkalicznym, a prowadzonej wapnem, węglanem magnezowym oraz koagulantem dolomitowym [17]. Z tego względu koagulację w środowisku alkalicznym określa się często mianem koagulacja-adsorpcja. Rolę sorbentów spełniają wytrącające się CaCO_3 , a głównie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, charakteryzujący się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi. Te same sorbenty wytrącane są podczas strącaniowych metod zmiękczenia wody, a CaCO_3 dodatkowo w procesie rekarbonizacji — stosowanym w odnowie wody. Świeżo strącony w procesie dekarbonizacji wapnem osad zawiera głównie CaCO_3 i posiada powierzchnię właściwą rzędu kilkunastu m^2/g , która maleje wraz z wiekiem osadu [18]. Węgiel wapniowy ma budowę krystaliczną, ładunek elektryczny ujemny i zaczyna wytrącać się z roztworu przy pH około 9,3, natomiast pierwsze cząstki $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wytrącają się przy pH=10,2 (dla całkowitego wytrącania wymagane jest pH=11,2—11,5). Wodorotlenek magnezowy ma budowę niekrystaliczną i jego cząstki naładowane są dodatnio. Wymagane pH dla wytrącenia CaCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ można obniżyć zwiększając w roztworze stężenie jonów Mg^{2+} [19]. Wytrącające się CaCO_3 , a także i częściowo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bardzo skutecznie sorbuje zanieczyszczenia wbudowując je w swoją objętość. Znaczne

ilości domieszek sorbowane są też na powierzchni strączanych sorbentów, a głównie $Mg(OH)_2$ w wyniku sorpcji fizycznej oraz chemisorpcji. Siła wiązania sorbatu zależy od jego rodzaju, a jego sorpcja zmienia szybkość przyrostu objętości oraz kształt wytrączanych cząstek $CaCO_3$ i $Mg(OH)_2$ [18]. Spośród zanieczyszczeń organicznych bardzo skutecznie sorbowane są związki zawierające tlenowe grupy funkcyjne, np. $-COOH$ i $-OH$, co potwierdza wysoka sprawność usuwania kwasów humusowych uzyskana przy wykorzystaniu $CaCO_3$ i $Mg(OH)_2$ [10]. Znacznie trudniej sorbowane są natomiast WWA [20]. Podatność zanieczyszczeń organicznych do sorpcji zwiększa się wraz z ich ciężarem cząsteczkowym, a maleje ze wzrostem rozpuszczalności. Wykazano, że wraz ze wzrostem rozpuszczalności frakcji kwasów fulwowych stopień ich sorpcji na cząstkach $CaCO_3$ zmniejszył się z 31 do 13% [18]. Z uwagi na znaczenie rozpuszczalności dobrze sorbowane są elektrycznie obojętne (trudno rozpuszczalne) wodorotlenki metali ciężkich. Ponieważ zarówno kryształy $CaCO_3$, jak i większość domieszek organicznych i innych koloidów występujących w wodach posiada ujemny ładunek elektryczny, dla właściwego przebiegu sorpcji w oczyszczanym roztworze niezbędna jest obecność jonów Ca^{2+} lub innych kationów wielowartościowych. Spełniają one rolę czynników neutralizujących aniony organiczne i inne ujemne kationy oraz „mostkujących” powstające aglomeraty ($CaCO_3-Kt^{++}-An^-$).

W obecności $Mg(OH)_2$, sorbentu o dodatnim ładunku elektrycznym, obecność kationów także zwiększa sprawność sorpcji anionów, lecz nie jest tak istotna. Możliwa jest także interakcja między $CaCO_3$ i $Mg(OH)_2$, w wyniku której powstają kłaczkki o ładunku elektrycznym zależnym od udziału ilościowego reagujących związków oraz obecności innych kationów i anionów obecnych w roztworze. Obecność tych ostatnich decyduje o przebiegu i skuteczności koagulacji solami glinu i żelaza [21]. Rola anionów, w zależności od składu fizyczno-chemicznego roztworu oraz zastosowanej dawki koagulantu, może być różna — mogą one ułatwiać bądź utrudniać destabilizację ujemnych koloidów. Podobnie jak w koagulacji przebiegającej w środowisku alkalicznym, w koagulacji solami glinu i żelaza ważną rolę odgrywa sorpcja. Produkty hydrolyzy stosowanych koagulantów w zależności od pH działają jako „sorbaty” bądź „sorbenty” zatrzymujące na swojej powierzchni zarówno koloidy, jak i zawiesiny. Jony Al^{3+} , Fe^{3+} oraz dodatnio naładowane produkty hydrolyzy koagulantów obecne głównie w środowisku kwaśnym, wskutek sił chemicznych „sorbowane” są przez ujemne koloidy naturalne i działają wówczas jako czynniki destabilizujące te koloidy. Dawka koagulantu, a także ilość anionów reagujących z czynnikami destabilizującymi decydują o ostatecznym znaku i wielkości ładunku neutralizowanych koloidów. Powstające wodorotlenki $Al(OH)_3$ i $Fe(OH)_3$ w zakresie pH odpowiadającym minimalnej ich rozpuszczalności, sorbują koloidy oraz zawiesiny,

w tym także glony i bakterie mające ujemny ładunek elektryczny [19]. Wodorotlenek glinowy jest skuteczniejszym sorbentem, ponieważ charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą, a tym samym i pojemnością sorpcyjną, niż wodorotlenek żelazowy. Sorpcję koloidów (występujących w wodach naturalnych) podczas koagulacji opisuje izoterma Langmuira. Bardzo ważną rolę sorpcja odgrywa w koagulacji zachodzącej przy zastosowaniu flokulantów syntetycznych, jakimi są polimery liniowe. Flokulanty te charakteryzują się dużą aktywnością sorpcyjną i sorbując się na cząstkach koloidów powodują ich agregację, a następnie wytrącanie z oczyszczanej wody. Mineralne flokulanty naturalne zwane „obciążnikami”, z uwagi na swoje rozdrobnienie (wymiar $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ m), zwiększają liczbę ośrodków kondensacji żelu i szybkość sorpcji cząstek koloidalnych.

Znaczną pojemność sorpcyjną osadów powstających w procesie koagulacji wykorzystuje się w osadnikach kontaktowych i w urządzeniach z osadem zawieszonym. Osad zawieszony posiada dużą powierzchnię kontaktu i przyspiesza flokulację, a także sorbuje drobne zawiesiny i mikroklaczkki.

Również w procesie sedymentacji, głównie zawiesiny kłaczkowatej, swój wkład ma sorpcja, w wyniku której drobne cząstki tworzą aglomeraty osiągające gęstość większą od gęstości oczyszczanych roztworów i skutecznie są z nich usuwane.

Kolejnym procesem oczyszczania wody, w efektywności którego swój udział ma sorpcja, jest proces filtracji powolnej oraz pospiesznej przez materiał filtracyjny nie będący sorbentem. Sorpcja zanieczyszczeń zachodzi w porach złoża lub na ziarnach materiału filtracyjnego i umożliwia zatrzymanie zanieczyszczeń o wymiarach mniejszych niż wynikałoby to z uziarnienia złoża filtracyjnego. Istotny udział ma sorpcja podczas filtracji wody zanieczyszczonej związkami żelaza i manganu przez złożę „wpracowane” (w którym ziarna piasku pokryte są powłoką składającą się z tlenków żelaza, a głównie dwutlenku manganu), posiadające właściwości utleniające i sorpcyjne. Dzięki temu w złożu takim zachodzą zjawiska flokulacji i sorpcji koloidalnych cząstek $Fe(OH)_3$, a przede wszystkim utleniania i sorpcji katalitycznej manganu w postaci wodorotlenku manganowego. Skład powłok zależy od ilościowego udziału związków żelaza i manganu w oczyszczanej wodzie i decyduje o ich powierzchni właściwej. W przypadku przewagi tlenków żelaza nad MnO_2 , powierzchnia właściwa powłoki jest większa. Powierzchnia właściwa chemicznie czystego MnO_2 wynosi $72,3 \text{ m}^2/\text{g}$, zaś tlenków żelaza jest większa [22]. Zdolność sorpcyjna dwutlenku manganu w środowisku słabo alkalicznym jest $>0,5 \text{ mol Mn}^{2+}/\text{mol MnO}_2$. Dwutlenek manganu w środowisku bliskim obojętnemu ma ujemny ładunek elektryczny i z dużą wydajnością sorbuje zanieczyszczenia obojętne lub posiadające dodatni ładunek elektryczny. Wykazano, że obecność takich kationów jak Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} ,

Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} umożliwiła sorpcję fosforanów przez MnO_2 , a maksymalną pojemność sorpcyjną stwierdzono przy $pH \sim 6,5$ [23]. Wynika stąd, iż w obecności kationów dwuwartościowych MnO_2 będzie skutecznym sorbentem innych anionów, w tym również organicznych.

Złożami charakteryzującymi się dużą pojemnością sorpcyjną wobec zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych są grunty i osady denne, których aktywność wykorzystuje się podczas infiltracji zarówno naturalnej jak i sztucznej. Dużą pojemnością sorpcyjną charakteryzują się grunty zawierające piaski pyłaste i gliny lecz są one mało przepuszczalne i mogą ograniczać szybkość infiltracji. Osady denne w stawach infiltracyjnych mają wszystkie cechy dobrego sorbentu, a usuwanie w nich zanieczyszczeń przebiega wg mechanizmów omawianych wcześniej dla osadów dennych. Infiltracja przebiega praktycznie bez ingerencji człowieka i regulacja procesu sorpcji jest niemożliwa. Z uwagi na fakt, iż w gruncie i w osadzie dennym stawów infiltracyjnych usuwane są duże ilości zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych, a w tym mikroorganizmów żywych i martwych [24], w warstwach tych następuje zateżnienie sorbatu i wzrasta niebezpieczeństwo desorpcji zanieczyszczeń głównie z gruntu, którego pojemność sorpcyjna jest nieodnawialna, gdyż nie ma możliwości regeneracji gruntu. W przypadku infiltracji sztucznej niebezpieczeństwo desorpcji zanieczyszczeń z osadów dennych jest mniejsze, z uwagi na możliwość usuwania osadu dennego wraz ze zmagazynowanymi w nich zanieczyszczeniami. Podczas infiltracji z dużą skutecznością sorbowane są również związki refrakcyjne (WWA, SPC, biocydy i metale ciężkie). Udział w sorbowaniu tych zanieczyszczeń poza gruntem i osadem dennym mają również roślinność przybrzeżna i pływająca w stawach infiltracyjnych oraz mikroorganizmy. Wpływ mikroorganizmów jest szczególnie wyraźny w okresie zakwitnięcia glonów w stawach, kiedy wzrasta ilość „żywych” sorbentów, a dodatkowo istnieje możliwość wytrącenia $CaCO_3$ z wody, którego przydatność w sorpcji omówiono już wcześniej.

Część zanieczyszczeń usuwana jest również w procesie sorpcji jonowymiennej, która zachodzi także podczas wymiany jonowej na jonach. W procesach tych obok „czystej” wymiany jonowej przebiegają zjawiska sorpcji różnorodnych cząstek rozpuszczonych, a także zawiesin. Wywołane one mogą być zarówno elektrycznym charakterem grup jonoczynnych, jak też właściwościami polimerycznego szkieletu jonitu. Słabe elektrolity i nieelektrolity sorbowane są na drodze sorpcji fizycznej, natomiast mocne elektrolity w procesach sorpcji jonowymiennej i chemisorpcji [25].

Z przedstawionych informacji wynika, iż sorpcja jest procesem biorącym udział w zdecydowanej większości procesów oczyszczania wody, a jej przebieg i skuteczność są funkcją wielu parametrów.

Podsumowanie

Sorpcja zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych przebiega zarówno w wodach naturalnych, jak i podczas procesów ich oczyszczania. W pierwszym przypadku sorbentami są głównie zawiesiny naturalne, mikroorganizmy i cząstki osadów dennych, natomiast w procesach oczyszczania wody — wytrącające się związki charakteryzujące się dużą powierzchnią właściwą lub posiadające grupy funkcyjne biorące udział w sorpcji jonowymiennej. W wodach naturalnych sorpcja, a następnie sedimentacja aglomeratów sorbent — sorbat, spełniają rolę naturalnych mechanizmów oczyszczających. Wydajność sorpcji oraz możliwość wtórnego uwalniania zanieczyszczeń do roztworu zależą od składu fizyczno-chemicznego i prędkości przepływu wody oraz rodzaju i intensywności procesów przebiegających w osadzie dennym.

Z uwagi na fakt, iż cząstki stałe mogą być „nośnikami” zanieczyszczeń, mętność wody jest bardzo ważnym wskaźnikiem w ocenie jej jakości i należy dążyć do obniżenia jej do najniższych wartości. Ponadto w przypadku oczyszczania wód zawierających duże ilości zawiesin celowe jest stosowanie wstępnej sedimentacji.

LITERATURA

1. J. HLAVAY, J. KRISTOF, J. BORSZEKI, F. LA-SZKO, J. LITERATHY: Investigations in bottom sediments of Hungarian rivers and reservoirs. Water Research, 1983/3.
2. S. N. SINGH, M. BASSOUS, Ch. F. GERBA, L. M. KELLEY: Use of dyes and proteins as indicators of virus adsorption to solids. Water Research, 1986/3.
3. R. SALIM: Adsorption of lead on the suspended particles of river water. Water Research, 1983/4.
4. L. STOCH: Materiały ilaste. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1974.
5. M. R. JEKEL: The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances. Water Research, 1986/12.
6. J. TROJANOWSKI: Przemiany substancji organicznych w glebie. Państw. Wyd. Roln. i Leśne. Warszawa 1973.
7. G. M. NAU-RITTER, Ch. F. WURSTER: Sorption of polychlorinated biphenyls (PCB) to clay particles and effects of desorption on phytoplankton. Water Research, 1983/4.
8. J. M. NEFF: Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, Sources, fates and biological effects. Applied Science Publishers, LTD London 1979.
9. R. C. BALES: Surface chemistry in water-treatment reactions at the solid-liquid interface. JAWWA, 1986/11.
10. M. ŚWIDERSKA-BRÓZ: Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody. Pr. Nauk. Inst. Inż. Ochr. Środ. P. Wr. nr 54, Wyd. Pol. Wrocław, Wrocław 1985.
11. A. BEVERIDGE, W. F. PICKERING: The influence of surfactants on the adsorption of heavy metal ions by clays. Water Research, 1983/2.
12. Ch. MOUVET, A. C. M. BOURG: Speciation (includng adsorbed species) of copper, lead, nickel and zinc in the Meuse river. Water Research. 1983/6.

13. U. FÖRSTNER, G. MÜLLER: Schwermetalle in Flüssen und Seen. Berlin-Heidelberg-New York, 1974.
14. D. M. CASSERLY, E. M. DAVIS, T. D. DOWNS, R. K. GUTHERE: Sorption of organics by *Selenastrum Capricornutum*. Water Research, 1983/11.
15. T. V. VOICE, J. R. WEBER: Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids. Water Research, 1983/10.
16. H. OBANA, S. HORI, A. NAKAMURA, T. KSHIMOTO: Uptake and release of polynuclear aromatic hydrocarbons by short-necked clams. Water Research, 1983/9.
17. A. M. DZIUBEK: Zastosowanie koagulantu dolomitowego do oczyszczania wód powierzchniowych, Ochrona Środowiska, Wyd. PZITS nr 463/4 (26), Wrocław 1985.
18. M. Y. LIAO, S. J. RENDTKE: Removal fulvic acid by lime softening. JAWWA, 1985/8.
19. G. M. AYOUB, S. I. LEE, B. KOOPMAN: Seawater induced algal flocculation. Water Research, 1986/10.
20. M. Y. LIAO, S. J. RENDTKE: Predicting the removal of soluble organic contaminants by lime softening. Water Research, 1986/1.
21. R. D. LETTERMAN, S. G. VANDERBROOK: Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al (III). Water Research, 1983/2.
22. A. L. KOWAL: Technologia wody. Arkady, Warszawa 1977.
23. M. KAWASHIMA, Y. TAINAKA, T. HORI, M. KOYAMA, T. TAKAMASTU: Phosphate adsorption into hydrous manganese (IV) oxide in the presence of divalent cations. Water Research, 1986/4.
24. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Procesy i zjawiska w infiltracji. Komunikat Inst. Inż. Ochrony Środ. P.Wr. nr PRE 29/87.
25. T. WINNICKI: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska. Arkady, Warszawa 1978.

M. Świdarska-Bróz

SORPTION PHENOMENA IN NATURAL WATERS AND IN WATER TREATMENT PROCESSES

The objective of the study was to investigate the sorption of organic and inorganic pollutants in natural waters and in the course of the treatment

process. Sorbing agents dominating in natural waters are natural suspended solids, microorganisms and particles of bottom sediments. In water treatment processes sorption occurs on precipitated particles which display either large available surface areas or functional groups participating in ion exchange. In natural water courses sorption is a natural mechanism governing the purification process. In water treatment, sorption has an important part in most technological systems and its efficiency depends on a variety of parameters.