

SKUTECZNOŚĆ USUWANIA NIEKTÓRYCH METALI CIĘŻKICH W PROCESIE INFILTRACJI

Wysoki poziom zanieczyszczenia wód powierzchniowych, stanowiących nierzadko źródło wody ujmowanej dla celów komunalnych, zmusza do stosowania bardzo złożonych i rozbudowanych układów technologicznych oczyszczania tych wód. Zastosowanie infiltracji takich wód często upraszcza technologie ich oczyszczania i równocześnie zapewnia zadowalającą ich jakość. W zależności od poziomu zanieczyszczenia wód powierzchniowych, mogą one być poddawane bezpośrednio infiltracji lub po wstępnym oczyszczeniu. Stosowany wówczas układ technologiczny obejmuje procesy: sedymentacji, koagulacji i filtracji.

Zjawiska zachodzące w procesie infiltracji

W czasie przepływu wody przez stawy infiltracyjne oraz grunt przebiegają następujące procesy jednostkowe: sedymentacja, samokoagulacja, reakcje fotolizy, hydroliza związków rozpuszczonych w wodzie, procesy biochemiczne, filtracja, wymiana jonowa, sorpcja, uśrednienie składu fizyczno-chemicznego wody, mieszanie z wodami podziemnymi, hydroliza i utlenianie minerałów w gruncie oraz wymywanie tych minerałów.

W wyniku powyższych zjawisk, uśrednieniu i zmianie ulega skład fizyczno-chemiczny wody po infiltracji, a wynikowa jakość wody jest efektem zmian, zachodzących w szeregowo połączonych obiektach (staw infiltracyjny + warstwa wodonośna + ujęcie).

Głównymi zmianami składu fizyczno-chemicznego wody po infiltracji są:

1. Poprawa jakości bakteriologicznej.
2. Obniżenie: mętności, barwy, utlenialności, rocznej amplitudy wahań temperatury oraz obniżenie zawartości zawiesin, związków powodujących smak i zapach wody, związków biogenych i refrakcyjnych, trudno rozkładalnych biocydów i detergentów, aromatycznych związków organicznych, organicznych pochodnych fenoli, związków chloroorganicznych oraz metali ciężkich.
3. Wzrost lub obniżenie zawartości związków żelaza i manganu.
4. Nieznaczny na ogół wzrost twardości węglanowej oraz istotny — zawartości dwutlenku węgla.

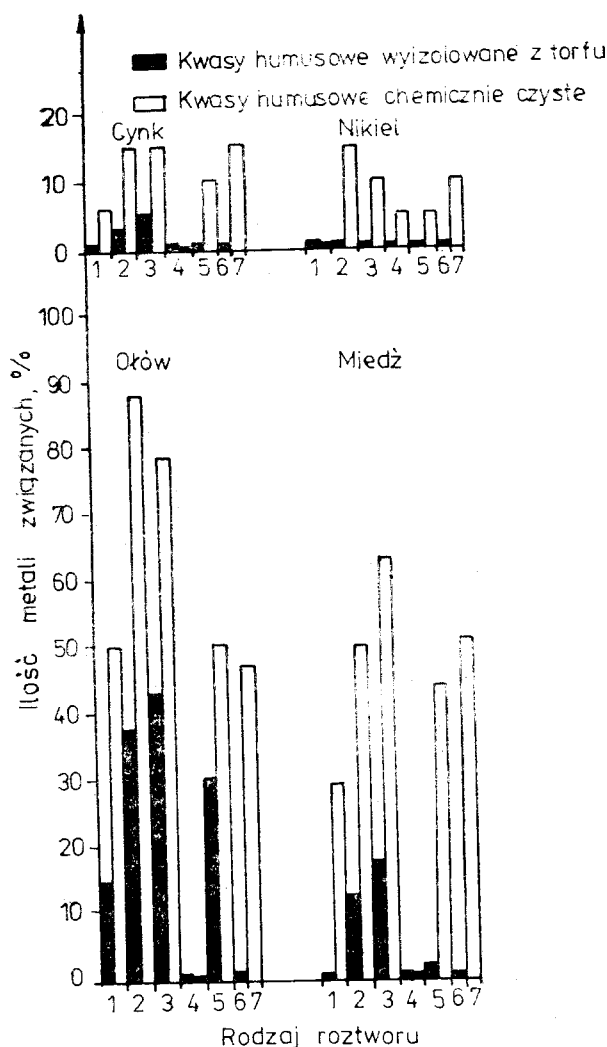
Usuwanie metali ciężkich

Metale ciężkie z roztworów wodnych usuwane są, jako trudno rozpuszczalne połączenia mineralne (siarczki, węglany, wodorotlenki) i organiczne. Dla większości metali ciężkich skuteczność ich usuwania zwiększa się ze wzrostem pH oraz twardości węglanowej wody.

Podczas zjawisk, zachodzących w procesie infiltracji istnieją zarówno warunki strącania trudno rozpuszczalnych połączeń metali ciężkich jak i rozpuszczania tych połączeń. Przebieg i skuteczność obniżania zawartości metali ciężkich zależy od rodzaju i stężenia metalu, rodzaju infiltracji (naturalnej lub sztucznej), pory roku i czasu infiltracji, składu fizyczno-chemicznego infiltrowanej wody oraz budowy geochemicznej warstwy wodonośnej.

W przypadku infiltracji brzegowej, metale ciężkie usuwane są tylko w procesach fizycznych i chemicznych, zachodzących w gruncie. Natomiast przy zastosowaniu stawów infiltracyjnych, skuteczność usuwania metali ciężkich jest efektem zjawisk fizycznych, chemicznych i biochemicznych, przebiegających w stawach infiltracyjnych oraz w warstwie wodonośnej. Zdolność sorpcyjna i jonowymienna gruntu jest funkcją jego budowy geologicznej. Obecność soczewek torfu (bogatego w substancje humusowe) sprzyja powstawaniu połączeń metalo-organicznych, które częściowo są rozpuszczalne w wodzie i stwarzają warunki transportu metali do wód podziemnych. Badania nad zdolnością wiążącą miedzi, ołowiu, cynku i niklu przez chemicznie czyste oraz wyizolowane z torfu lub czarnoziemiu kwasy humusowe, wykazały istnienie organicznego wiązania badanych metali [1]. Ustalony szereg podatności metali, do tworzenia połączeń metalo-organicznych z kwasami humusowymi był następujący: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} \cong Ni^{2+}$, a obrazują to dane przedstawione na rys. 1.

Zdaniem wielu autorów [2, 3, 4], połączenia metalo-organiczne z substancjami humusowymi tworzą również inne metale ciężkie. Jak dotąd nie ustalono jednoznacznego szeregu podatności metali do tworzenia tych połączeń. Powstałe połączenia miedzi i ołowiu z kwasami humusowymi, tylko w części występowały w postaci koloidalnej i rozpuszczonej w wodzie. Zdecydowana ich większość była trudno rozpuszczalna w wodzie i usuwana w procesie dwugodzinnej sedymentacji, bądź filtracji przez



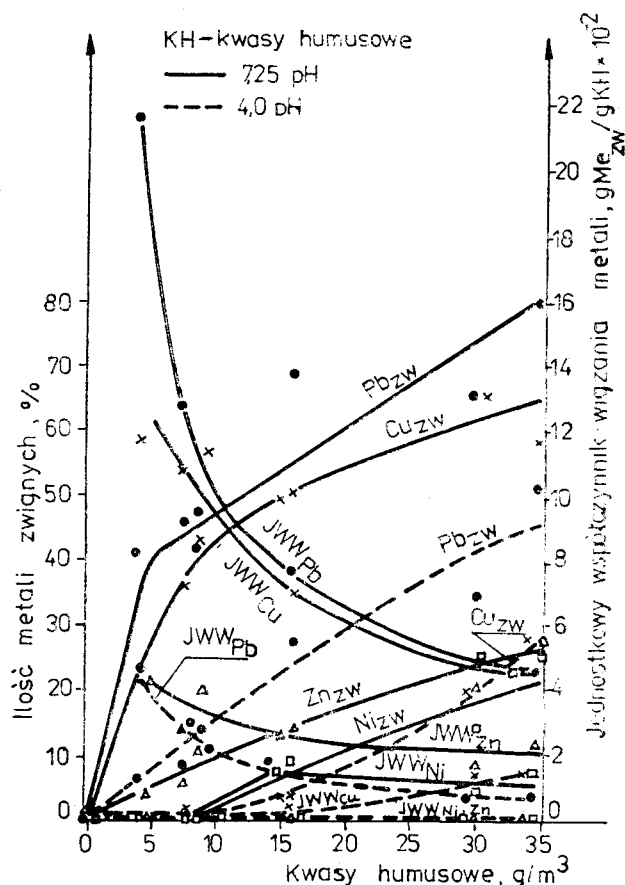
Rys. 1 Wpływ rodzaju kwasów humusowych i ich roztworów na ilość metali związanych organicznie: 1-wodny roztwór kwasów humusowych, 2-alkaliczny roztwór kwasów humusowych w 0,1 n NaOH, 3-alkaliczny roztwór kwasów humusowych w 0,5 n NaOH, 4-kwaśny roztwór kwasów fulwowych, wydzielony z roztworu nr 3, 5 i 7-alkaliczne roztwory kwasów huminowych i hymatomelanowych (w 0,1 n NaOH), 6-alkaliczny roztwór kwasów fulwowych, wydzielony metodą Forsytha

twardą bibulę filtracyjną. Rolę tych procesów w zadowalającym stopniu spełnia grunt.

Połączenia te były trwałe w zakresie odczynu obojętnego. Wzrost stężenia jonów H^+ poniżej $pH = 5$, powodował uwalnianie metali z połączeń metalo-organicznych (rys. 2).

Mało prawdopodobne jest tak znaczne obniżenie odczynu wody infiltrowanej, a więc i niebezpieczeństwo wymywania metali z ewentualnych połączeń metali z substancjami organicznymi, obecnymi w wodzie powierzchniowej lub w gruncie. W przypadku gruntów piaszczystych (zalecanych do infiltracji) wyklucza się powstanie rozpuszczalnych w wodzie połączeń metalo-organicznych.

Głównymi mechanizmami, odpowiedzialnymi za stopień usuwania metali ciężkich w gruncie są filtracja oraz sorpcja, w tym również sorpcja jonowymienna. O zdolności sorpcyjnej gruntu, która jest jego nieodnawialną cechą,



Rys. 2 Wpływ początkowego stężenia kwasów humusowych na wydajność organicznego wiązania metali

decydują głównie: budowa geologiczna, czas przepływu wody oraz eksploatacji tej warstwy. Grunty zawierające dużo minerałów ilastych oraz substancji organicznych, charakteryzują się większą aktywnością sorpcyjną niż grunty piaszczyste. Należy w tym miejscu jednak zwrócić uwagę na „pozorną” zdolność jonowymienną, prowadzącą do powstania częściowo rozpuszczalnych połączeń metali, migrujących do wód podziemnych. Ponadto, z możliwością wzrostu stężenia metali ciężkich w wodzie po infiltracji można się liczyć w przypadku zawartości tych pierwiastków w gruncie oraz wyraźnego wzrostu stężenia jonów H^+ , sprzyjającego rozpuszczaniu połączeń metali. Intensywność wymywania metali z gruntu zależy od pH , zawartości dwutlenku węgla, potencjału redukcyjno-oksydacyjnego, temperatury, ciśnienia i stopnia zasolenia.

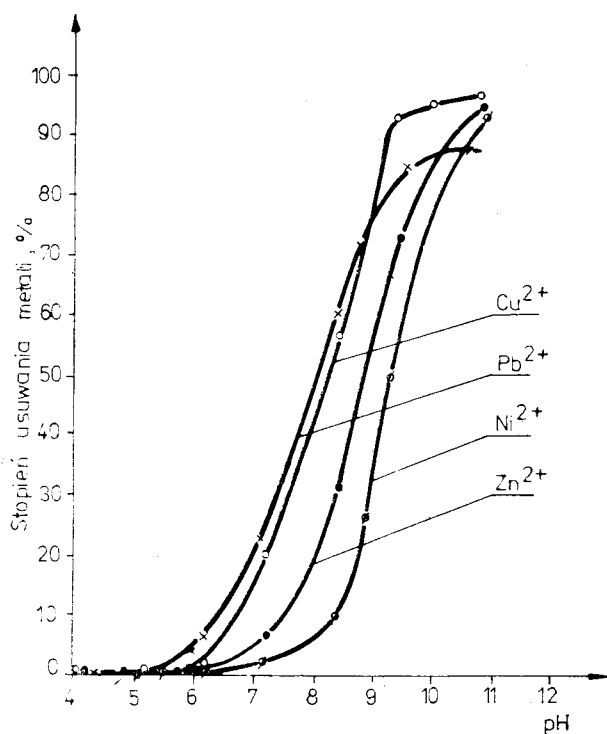
W praktyce przeważają jednak procesy usuwania metali ciężkich z wody, przepływającej przez grunt.

Wzrost zawartości dwutlenku węgla w wodzie infiltrowanej powoduje wymywanie węglanów wapnia, a więc zwiększenie twardości węglanowej wody i wytrącanie węglanów wielu metali.

Wśród minerałów, budujących warstwy wodonośne wymienić należy bentonit, zawierający głównie montmorillonity.

Badania nad przydatnością 100 g/m³ bentonitu, stosowanego jako sorbent w usuwaniu jo-

nów miedzi, ołowiu, cynku i niklu wykazały, iż minerał ten usuwał głównie trudno rozpuszczalne połączenia tych metali. Obrazują to zależności przedstawione na rys. 3.



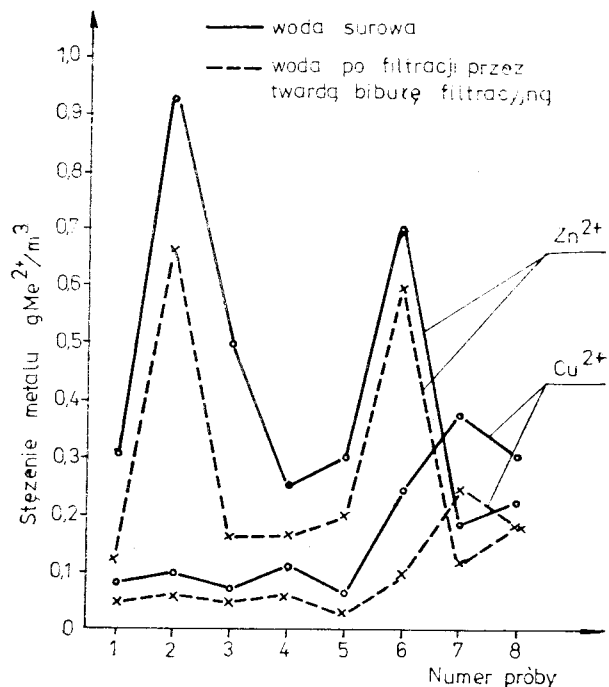
Rys. 3 Przydatność bentonitu w usuwaniu jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Ni^{2+} z roztworu o korygowanym odczynie

Skuteczność procesu była funkcją odczynu oczyszczanej wody. Podobnie bentonit stosowany w oczyszczaniu roztworów, zanieczyszczonych kwasami humusowymi i jonami badanych metali, okazał się również skuteczny tylko w usuwaniu trudno rozpuszczalnych mineralnych i organicznych połączeń tych metali. Grunt, pełniący rolę naturalnego złoża filtracyjnego, zapewni usunięcie substancji trudno rozpuszczalnych w wodzie, w tym również mikroorganizmów wodnych.

Usunięcie zawiesin, zarówno mineralnych jak i organicznych równoważne jest z obniżeniem zawartości metali ciężkich, z nimi zasocjowanych.

Wpływ usunięcia zawiesin z wody rz. Odry na obniżenie zawartości miedzi i cynku w tej wodzie przedstawiono na rys. 4.

Podobnie zatrzymanie mikroorganizmów w gruncie, obniży zawartość metali ciężkich o ilość metali zakumulowanych w tych organizmach. Z uwagi na dużą biokumulację większości metali ciężkich w organizmach wodnych, usunięcie tych ostatnich wyraźnie zmniejszy niebezpieczeństwo migracji metali ciężkich do wód podziemnych. W czasie filtracji wody przez grunt, zatrzymane zostaną również trudno rozpuszczalne mineralne i organiczne połączenia metali, których ilość zwiększa się ze wzrostem pH i twardości węglanowej infiltrowanej wody. Efekty usuwania metali ciężkich z wody rz.



Rys. 4 Zawartości miedzi i cynku w wodzie rz. Odry

Ren, w procesie infiltracji brzegowej przedstawiono w tab. 1.

W przypadku stosowania stawów infiltracyjnych o skuteczności usuwania metali ciężkich dodatkowo decydować będą procesy biochemiczne, przebiegające w tych urządzeniach. Dużą rolę w usuwaniu metali ciężkich odgrywają osady dennie oraz roślinność i mikroorganizmy żyjące w stawach.

Osady dennie, działające jako pierwsze naturalne złoża filtracyjne, zapewnią wysoki sto-

Tabela 1
SKUTECZNOŚĆ USUWANIA METALI CIĘŻKICH Z WODY RZ. REN
W PROCESIE INFILTRACJI BRZEGOWEJ [5]

Metal	Stężenie, $\mu\text{g/dm}^3$		Stopień usuwania %
	Woda rz. Ren	Woda po infiltracji brzegowej	
Zn	180,0	33,0	82
Pb	12,6	3,2	75
Cu	31,8	7,5	76
Ni	9,5	4,7	51
Cr	7,9	0,5	94
Sn	4,5	3,6	20
As	4,2	0,3	93
Cd	2,0	0,5	75
Se	1,8	1,6	11
Ag	0,5	0,5	0
Hg	0,3	0,2	33
Be	0,1	0,1	0

pień usuwania wszystkich trudno rozpuszczalnych w wodzie domieszek, w tym połączeń metali ciężkich oraz mikroorganizmów wodnych. Osady te są mieszaniną substancji mineralnych i organicznych. Poza dobrymi właściwościami fizycznymi, charakteryzuje je pewna pojemność sorpcyjna i jonowymienna, która

jest cechą odnawialną stawów infiltracyjnych. Jest ona jednak ograniczona, ponieważ pojemność sorpcyjna i jonowymienna poszczególnych substancji, budujących osady dennie wyczerpywana jest już w czasie przebywania tych substancji w wodzie powierzchniowej, a następnie w procesie sedimentacji. Wywołane jest to tym, iż procesy sorpcji i wymiany jonowej trwają krócej niż przebywanie tych substancji w wodzie powierzchniowej. Badania powierzchni właściwej osadów dennych [6] wykazały, iż osady charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą, a zwiększała się ona wraz z odległością od dopływu do badanych stawów infiltracyjnych. Informacja ta potwierdza możliwość sorpcyjnego działania osadów względem połączeń metali ciężkich i innych sorbujących się zanieczyszczeń.

Zgromadzone w osadach dennych metale ciężkie, w warunkach zapewniających wyzwolenie jonów tych metali do wody, stanowią źródło zanieczyszczenia wód tymi toksycznymi zanieczyszczeniami.

Możliwe to jest wówczas gdy intensywnie przebiegać będzie rozkład zanieczyszczeń organicznych obecnych w osadach dennych, w wyniku którego powstaje dwutlenek węgla, zwiększający kwasowość wody, a więc i rozpuszczalność związków metali ciężkich. Ponadto substancje humusowe, pochodzące z wód powierzchniowych oraz będące produktem niepełnego utlenienia lignin i węglowodanów, tworząc z niektórymi metalami ciężkimi rozpuszczalne w wodzie połączenia metalo-organiczne, powodować mogą częściową remobilizację tych metali i stwarzać warunki ich transportu do wód podziemnych. W przypadku beztlenowego rozkładu związków organicznych poza CO_2 powstaje również H_2S , powodujący strącanie trudno rozpuszczalnych siarczków metali, a więc zwiększa skuteczność usuwania metali ciężkich z oczyszczanych wód.

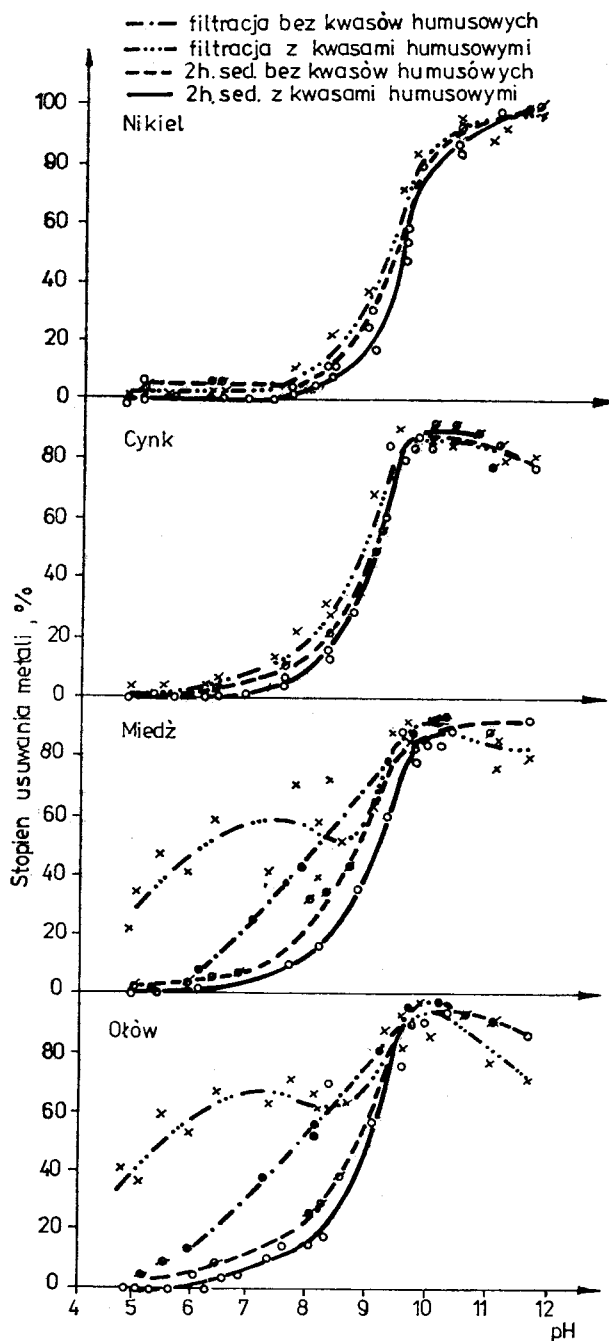
Duży udział w obniżaniu zawartości metali ciężkich mają również: roślinność przybrzeżna i pływająca oraz mikroorganizmy, biokumulujące duże ilości metali.

Wpływ ten jest bardzo wyraźny w okresie zakwitnięcia glonów, które według Filipa i współautorów [7] biokumulują ok. 90% miedzi, ok. 80% kadmu i ok. 20% chromu. Zatrzymane przez glony metale ciężkie, łącznie z ich nośnikami — glonami, usuwane są w osadach dennych bądź gruncie. Zmagazynowane w osadach dennych glony wraz z zatrzymanymi metalami stanowią niestety zaplecze metali ciężkich, które może być uruchamiane przy wzroście stężenia jonów H^+ .

Z powyższych względów, dla zapewnienia optymalnych warunków eliminacji metali ciężkich z oczyszczonej wody, należy usuwać osady dennie po okresie zakwitnięcia i obumarzenia glonów. Zabiegu tego natomiast nie należy robić z roślinnością stawów infiltracyjnych.

W czasie zakwitnięcia glonów, poza intensywną biokumulacją metali ciężkich przez organizmy żywe, istnieją warunki chemicznego strącania trudno rozpuszczalnych w wodzie wodorotlen-

ków wielu metali ciężkich. Spowodowane to jest wzrostem pH wody, który jest efektem procesów fotosyntezy i procesów życiowych glonów [6, 8]. Strącane wówczas równocześnie cząstki CaCO_3 poprawiają warunki sedimentacji zarówno mineralnych, jak i organicznych połączeń metali ciężkich (rys. 5).



Rys. 5 Skuteczność usuwania ołowiu, miedzi, cynku i niklu w procesie dwugodzinnej sedimentacji, bądź filtracji z roztworów o korygowanym odczynie

Zawartości metali ciężkich, obecnych w wodzie wypływającej ze stawów infiltracyjnych usuwane będą na drugim naturalnym złożu filtracyjnym, jakim jest warstwa wodonośna. O ostatecznym stężeniu tych toksycznych domieszek, w ujmowanej wodzie podziemnej decydować będzie budowa geologiczna gruntu i warunki w nim panujące.

Stopień usuwania kadmu, chromu, miedzi, cynku, ołowiu, żelaza i manganu z wody ujmowanej z rz. Ruhr (w dwóch przekrojach rzeki), w układzie technologicznym: filtracja przez żwir, infiltracja (stawy infiltracyjne), przepływ przez grunt — określił Schöttler [9]. Wykazał on, iż zastosowany układ oczyszczania zapewnił znaczne obniżenie zawartości badanych metali, a uzyskane efekty przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2

SKUTECZNOŚĆ OBNIŻENIA ZAWARTOŚCI METALI W WODZIE RZ. RUHR PODCZAS INFILTRACJI 191.

Metal	Stopień usuwania, %	
	Zlewnia I	Zlewnia II
Cd	ok. 50	ok. 27
Cr	ok. 65	ok. 85
Cu	ok. 35	wzrost
Fe	ok. 75	ok. 60
Mn	wzrost	wzrost
Pb	ok. 42	ok. 27
Zn	ok. 87	ok. 65

Skuteczności usuwania metali dla badanych dwóch zlewni różniły się, a spowodowane to było różnym poziomem zanieczyszczenia wody powierzchniowej. Woda ujmowana w przekroju II była bardziej zanieczyszczona, co zdecydowało o gorszych efektach jej oczyszczania. Stwierdzony dla obydwu przypadków wzrost zawartości manganu, wywołany był prawdopodobnie dużą zawartością tego metalu w warstwie wodonośnej. Natomiast wzrost stężenia miedzi w wodzie ze zlewni II wskazuje na obecność tego metalu w wodzie infiltrowanej, w postaci rozpuszczalnych w wodzie połączeń metalo-organicznych.

Podsumowanie

Zarówno proces infiltracji naturalnej, jak i sztucznej obniżają zawartość metali ciężkich w infiltrowanej wodzie. Skuteczność usuwania tych metali zależy od:

1 — składu fizyczno-chemicznego oraz rodza-

ju i stężenia metali ciężkich w ujmowanej wodzie powierzchniowej,

2 — budowy geologicznej gruntu,

3 — intensywności zjawisk biochemicznych, zachodzących w stawach infiltracyjnych,

4 — obecności substancji organicznych, tworzących z metalami ciężkimi rozpuszczalne w wodzie połączenia metalo-organiczne.

W celu zapewnienia maksymalnego stopnia usuwania metali ciężkich z oczyszczanej wody należy:

1 — proces infiltracji prowadzić w gruntach ubogich w substancje organiczne (piaszczystych),

2 — usuwać osady denne ze stawów infiltracyjnych po okresie zakwitnięcia i obumarzenia glonów,

3 — zapewnić możliwie najdłuższy czas infiltracji wody,

4 — w przypadku zanieczyszczonych wód powierzchniowych zapewnić wstępne oczyszczanie tych wód przed infiltracją.

LITERATURA

1. M. SWIDERSKA-BRŒŹ: Interactions between humic substances and some trace metals in the coagulation, Komunikaty Inst. Inż. Ochrony Środow. Pol. Wrocław 1983.
2. R. GÖTZ: Die Mobilisierung von den Schwermetallen Blei, Zink, Nickel und Kupfer aus Schwerlöslichen Bodenkörpern im Wasser durch Ligninsulfonsäure. Vom Wasser 1979, vol. 52, s. 145.
3. M. SCHNITZER, S. I. M. SKINNER: Organo-metallic Interactions in Soils. Soil Science vol. 102/6, s. 361 i vol. 103/4 s. 247.
4. J. TROJANOWSKI: Przemiany substancji organicznych w glebie. PWRiL, W-wa 1973.
5. H. SONTHEIMER: Experience with Riverbank Filtration along the Rhine River, JAWWA 1980/7, s. 386.
6. J. ŁOMOTOWSKI: Zmiany jakościowe wody podczas infiltracji, Praca doktorska Pol. Wrocław, 1981.
7. D. S. FILIP, T. PETERS, V. D. ADAMS, E. J. MIDDLEBROOKS: Residual Heavy Metal Removal by an Algae Intermittent Sand Filtration System. Water Research 1979/3 s. 305.
8. J. J. ROOK, G. OSKAM: Biological and Chemical Aspects of Rhine Water in the Berenplaat Reservoir, JAWWA 1970/4 s. 249.
9. U. SCHÖTTLER: Heavy Metals in Natural Filtrations Systems, DVWK Bulletin. Verlag Paul Parey, Hamburg/Berlin 1982.