

Sorbenty organiczne i mineralne w procesie oczyszczania ścieków

Józef Malej
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

W specyficznych warunkach nawet małe lub bardzo małe ilości odprowadzanych ścieków mogą stanowić zagrożenie dla obszarów podlegających szczególnej ochronie.

Obszary podlegające szczególnej ochronie (zgodnie z Dz. Ust. z dnia 16.12.1991 Nr 116, poz. 504 – w sprawie zasad ustanawiania stref ochronnych źródeł i ujęć wody) na przykład zbiorniki wód powierzchniowych i ich zlewnie – służące do zaopatrzenia w wodę miast i wsi – muszą mieć zapewnioną I klasę czystości wód.

W Polsce ~ 62% wody do zaopatrzenia ludności jest ujmowane z ujęć powierzchniowych tj. rzek, jezior i zbiorników zaporowych (według danych Głównego Urzędu Statystycznego) [6].

Ośrodki rekreacji i wypoczynku często rozmieszczone są w lasach, nad jeziorami lub innymi zbiornikami szczególnie chronionymi. Bywa tak, że wywóz ścieków taborem asenizacyjnym jest niemożliwy. Brak doprowadzenia energii elektrycznej uniemożliwia zrealizowanie klasycznego układu technologicznego oczyszczania ścieków.

Wśród obszarów szczególnie chronionych znajdują się też zbiorniki powierzchniowe wykorzystywane dla celów sportu i rekreacji, np. kąpieliska publiczne.

Wzrost infekcji i skażeń bakteriologicznych plaż i kąpielisk stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzi. Oczyszczone ścieki dopływające do wód powierzchniowych są źródłem patogenów powodujących infekcje uszu i oczu podczas kąpieli oraz nurkowania.

W skali światowej liczbę infekcji spowodowanych przeniesieniem wirusów przez wodę szacuje się na około 2 500 000 [6].

Na obszarze Pomorza odbiornikami ścieków oczyszczonych są często strumienie (cieki) o bardzo małym przepływie $SNQ = 0,1 \div 0,3 \text{ m}^3/\text{s}$. Wody te o charakterze podgórskim stanowią bądź siedlisko ryb łososiowatych, bądź tarlisko łososi, troci, pstrągów i lipieni. Niekorzystny stopień rozcieńczenia ścieków wodami odbiornika i konieczność szczególnej ochrony tych wód, czasem wymusza zastosowanie doczyszczania odpływów na filtrach nadających się do małych oczyszczalni. Wymieniane są różne rozwiązania [17, 18]:

- filtry piaskowe,
- filtry piaskowo-torfowe,
- filtry torfowe,
- filtry piaskowe z recyrkulacją itp.

Na Pomorzu występują bogate złoża torfu (kopalnia w gminie szczecińskiej). Koło Złocieńca zalegają bogate złoża gliny montmorylonitowej – kopalnia eksploatowana dla potrzeb lokalnych zakładów ceramicznych.

W artykule nie prezentowano sorbentu organicznego jakim jest – powszechnie stosowany – węgiel aktywny. Problematyka sorpcji na węglu aktywnym prezentowana jest w aktualnych publikacjach:

- Piekarski J.: *Metody numeryczne w modelowaniu przebiegu procesu sorpcji*. Monografia. Wydawnictwo Komisji Ekosfery PAN, Oddział w Gdańsku – Filia Szczecin, 2008,
- Piekarski J.: *Numeric simulation of the sorption process*. The 7th International Conference Environmental Engineering. May 22-23. Vilnius. Lithuania. 2008,
- Piekarski J.: *Komputerowe wyznaczenie parametrów równań izoterm adsorpcji*. Monografia „*Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2008,
- Piekarski J.: *Numeric simulation of selected parameters of the Sorption process*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 16, No. 2A, Part III, 2007,
- Piekarski J.: *Komputerowe obliczanie czasu pracy złoża sorpcyjnego*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej, seria Inżynieria Środowiska, 2005.

2. Analiza specjacyjna osadów – biodostępność metali ciężkich

Oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie odzwierciedla potencjalnego zagrożenia jakie mogą one stwarzać w ekosys-

temie. Pobieranie przez rośliny składników zawartych w osadach ściekowych, po wprowadzeniu ich do gleby, uzależnione jest od warunków środowiskowych. Migracja zanieczyszczeń w glebie – w tym również metali ciężkich – do łańcucha pokarmowego zależy, między innymi, od typu połączeń chemicznych metali. Przykładowo połączenia glinokrzemianowe (frakcja V) i metaloorganiczne (frakcja IV) są praktycznie niedostępne dla roślin. Ewentualne skażenie produktów upraw rolnych metalami ciężkimi należy każdorazowo rozpatrywać kompleksowo, które są zazwyczaj niepowtarzalne. Oto niektóre z nich:

- stężenia metalu w osadzie,
- dawki metalu,
- zawartości metalu w glebie i rodzaju gleby,
- mobilności metalu, wynikającej z formy jego występowania w środowisku,
- czynniki zwiększające mobilność metalu w glebie.

Oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich (najczęściej stosowana metoda spektrometrii absorpcji atomowej) w osadzie ściekowym nie pozwala na jednoznaczne określenie stopnia zagrożenia dla środowiska. Bez znajomości mechanizmów immobilizacji poszczególnych postaci chemicznych pierwiastków nie można przewidzieć skutków, jakie mogą mieć zmiany parametrów środowiska zewnętrznego na mobilność metali i ich biodostępność [1, 32÷35].

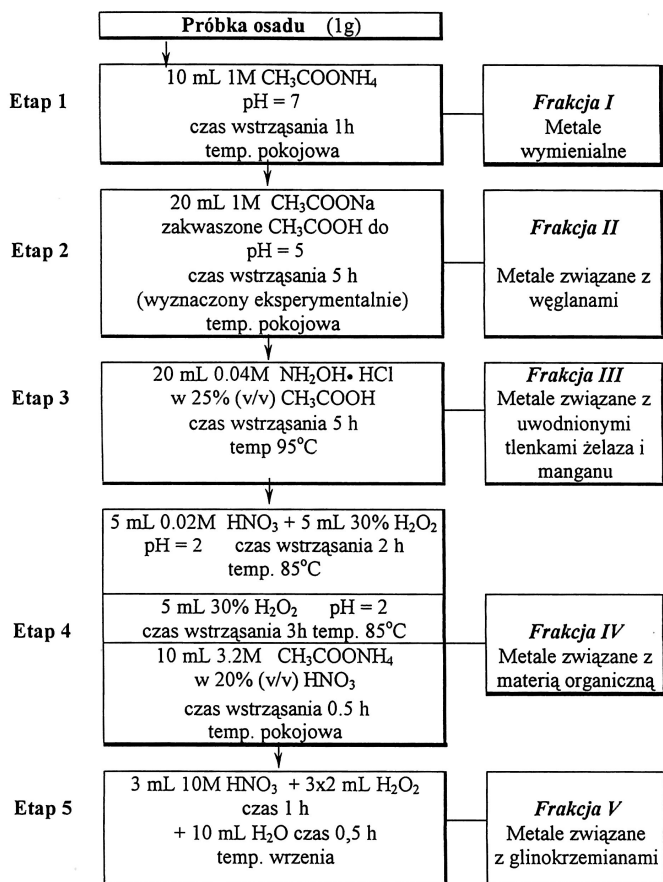
W programowym wykładzie monograficznym (Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Politechnika Koszalińska, Koszalin-Ustronie Morskie, 2003) szczegółowo omówiono metodę frakcjonowania metali w osadach dennych, która pozwala na zróżnicowanie ich form [1].

Procedura ekstrakcji sekwencyjnej umożliwi rozdzielenie metali śladowych na formy chemiczne, które w określonych warunkach mogą być uwalniane np.: z osadów do wód nadosadowych a stamtąd pobierane np. przez rośliny uprawne. Na rysunku 1 przedstawiono schemat frakcjonowania metali z osadów dennych [34].

Frakcja pierwsza związana jest z metalami wymiennymi zaabsorbowanymi na powierzchni ciał stałych. Metale te są najłatwiej dostępne a przejście ich z fazy stałej do wody nadosadowej może nastąpić przy zmianie składu jonowego wody, w wyniku przesunięcia równowagi w układzie sorpcja-desorpcja.

Frakcja II to metale związane z węglanami. Metale te mogą być uwalniane w wyniku obniżenia pH. Frakcja III czyli metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu jest wrażliwa na zmiany potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. Jest ona termodynamicznie nietrwała w warunkach beztlenowych. Frakcja IV to metale związane z materią organiczną. Metale z tej frakcji

są chwilowo niedostępne, jednak z czasem zachodzące procesy rozkładu tlenowego bądź beztlenowego organicznej matrycy spowodują przejście ich do toni wodnej, bądź do jednej z pozostałych frakcji i ulec transformacji w inne nierozpuszczalne formy. Natomiast frakcja V czyli metale związane z frakcją pozostałą zawiera głównie minerały pierwotne i wtórne, z wbudowanymi w swojej sieci krystalicznej atomami metali. W warunkach naturalnych metale te praktycznie nie są dostępne dla organizmów żywych i uważać je można za trwale unieruchomione.



Rys. 1. Schemat frakcjonowania metali z osadów dennych wg zoptymalizowanej procedury Tessiera [34]

Fig. 1. Fractioning of metals from bottom sediments according to optimized Tessier procedure [34]

Przez usunięcie metali należy rozumieć głównie jako proces immobilizacji, czyli odprowadzenia ich do frakcji IV – kompleksów metaloorganicznych lub do frakcji V – trwałych połączeń glinokrzemianowych. Metale we frakcji V są praktycznie niedostępne dla organizmów żywych i tym samym trwale wyłączone z obiegu w środowisku, gdzie zostają zdeponowane lub wykorzystywane przyrodniczo [34, 35].

Biodostępność metalu zawartego w osadzie dennym w dużym stopniu zależy będzie od formy, w jakiej jest on związany a także od wielu czynników środowiskowych. Wiadomo, że metale związane na drodze adsorpcji fizycznej i chemisorpcji są w stanie równowagi z wodą międzycząsteczkową osadu i mogą bardzo łatwo przenikać do toni wodnej. Będzie to zachodzić szczególnie intensywnie przy zmianie np. zasolenia, głównie przy wzroście zawartości jonów chlorkowych, kompleksujących niektóre z nich. Metale związane na drodze współstrącania z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu oraz z węglanami trudniej przedostają się do toni wodnej. Może to nastąpić przy sprzyjających okolicznościach, i tak przy tlenkach metali – w przypadku powstawania warunków silnie redukujących, a w przypadku węglanów – przy znacznym zakwaszeniu środowiska. Długotrwałe deponowanie tlenków żelaza i manganu oraz węglanów w osadzie może doprowadzić do przekształcenia się tych substancji w trwałe struktury krystaliczne, co spowoduje całkowite wyłączenie współstrąconych metali ciężkich z obiegu.

Biodostępność metali zawartych w matrycy organicznej (frakcja IV) w bardzo dużym stopniu zależy od kinetyki procesów biodegradacji w/w substancji organicznej.

Wskaźniki, takie jak biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT_5), chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) albo straty przy prażeniu używane są powszechnie, w celu scharakteryzowania zawartości substancji organicznej w ściekach. ChZT i straty przy prażeniu są miarą całkowitego stężenia substancji organicznej, a BZT_5 wykazuje całkowitą (rozpuszczoną i zawieszoną) biodegradowalną część materii organicznej. Żaden z tych wskaźników nie daje szczegółowej informacji na temat udziału ilościowego frakcji biologicznie łatwo rozkładalnej. Szacunkowo biodegradowalność ścieków możemy ocenić, przez wartość ilorazu $ChZT/BZT_5$. Wysoka jego wartość ($>2,5$) wskazuje na powolny rozkład i dużą ilość substancji nie biodegradowalnych, a niska wartość ($<1,8$) na podatność zanieczyszczeń do rozkładu biologicznego [20, 21].

Szczegółowa charakterystyka substancji organicznych w ściekach może zostać osiągnięta przez określenie frakcji ChZT. Jedną z frakcji ChZT jest aktywnym składnikiem w przemianach biochemicznych: jest to m. in. biomasa mikroorganizmów. Inne frakcje są m. in. substratem dla tej biomasy. Wśród nich wyróżnia się substraty łatwo biodegradowalne oraz te, które hydrolizują powoli.

Pozostała część materii organicznej jest niebiodegradowalna (interna). Takie frakcjonowanie ChZT ścieków jest powszechnie zastosowane w modelowaniu procesów biochemicznych zachodzących w procesie oczyszczania ścieków osadem czynnym oraz procesów beztlenowych. Udział poszczególnych frakcji substancji organicznych w ściekach miejskich wg modelu ASIM2 (*Activated Sludge SIMulation Program*) przedstawiono na rysunku 2. ChZT ścieków z podziałem na frakcje można obliczać w sposób uproszczony wg zależności:

$$\text{ChZT} = S_s + S_i + X_s + X_i$$

gdzie:

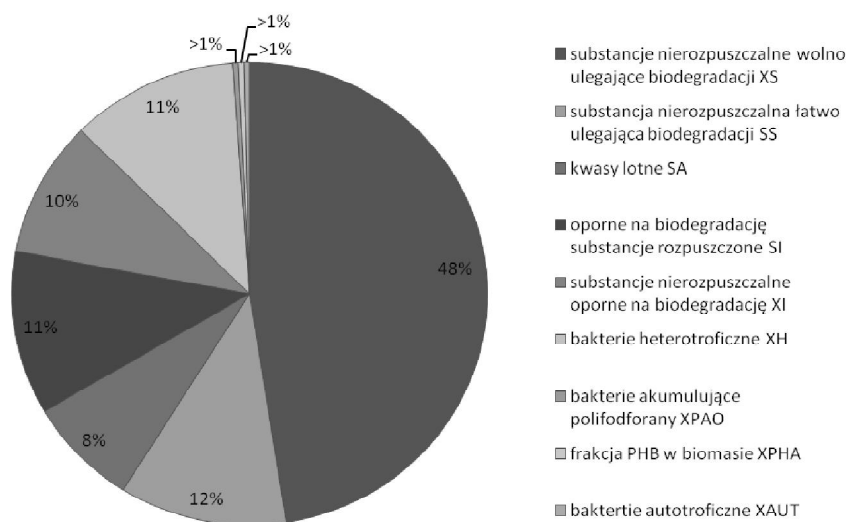
- S_s – ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie łatwo rozpuszczalnych,
- S_i – ChZT rozpuszczonych związków organicznych biologicznie nie rozkładalnych,
- X_s – ChZT zawiesin organicznych rozkładalnych,
- X_i – ChZT zawiesin organicznych biologicznie nierozkładalnych.

Udział poszczególnych frakcji ChZT ścieków surowych, określony w pomiarach w porównaniu z danymi literaturowymi pokazano w tabeli 1.

Tabela 1. Udział poszczególnych frakcji ChZT ścieków, określony w pomiarach w porównaniu z danymi literaturowymi (dla ścieków surowych) [20, 21]

Table 1. Share of individual COD fractions in wastewater determined during measurements and compared to data from literature (for raw wastewater) [20, 21]

Frakcja	Kappeler i Gujjer [%]	Sözen [%]	Kalinowska i Oleszkiewicz [%]	Ekama [%]	Henze [%]	Dane własne [%]		
						surowe	oczyszcz. mech.	oczyszcz. biolog.
S_s	10-20	9	12-25	20-25	24-32	22-27	37-44	<1
S_i	7-11	4	8-10	8-10	8-11	1-3	3-13	39-59
X_s	53-60	77	50	60-65	43-49	54-56	37-45	31-46
X_i	7-15	10	15	5-7	11-20	18-19	12-15	10-15



Rys. 2. Udział frakcji substancji organicznych w ściekach miejskich wg modelu ASM 2 [20, 21]

Fig. 2. Portions of organic substances fractions in municipal wastewater according to model ASM 2 [20, 21]

W Politechnice Koszalińskiej zrealizowano wieloletnie kompleksowe badania – K. Szymański, R. Siedłko i współpracownicy [40]. Dotyczyły one:

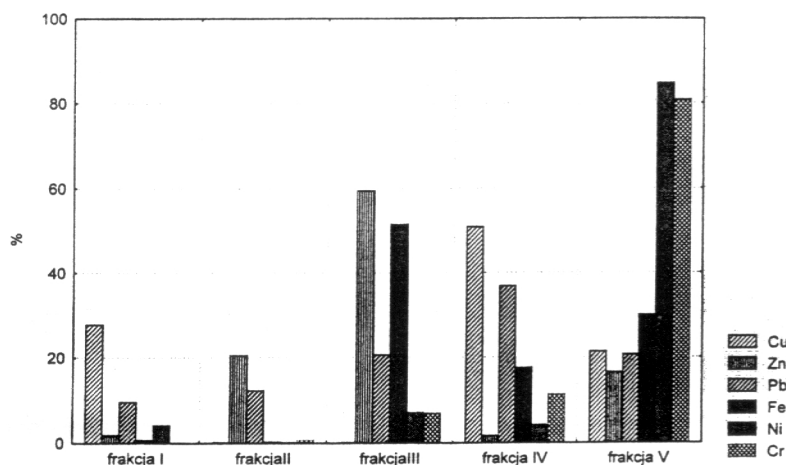
- sorpcji wybranych jonów metali ciężkich z roztworów na złożach piaskowo-bentonitowych [32],
- higienizacji i detoksykacji w procesie unieszkodliwiania osadów ściekowych – higienizacja wapnem,
- udziału różnych frakcji metali w osadach ściekowych – analiza specjacyjna,
- migracji zanieczyszczeń w środowisku gruntowym – migracja metali ciężkich.

Stwierdzono, że:

- udział procentowy metali w osadach ściekowych frakcji I i II był niewielki,
- badane osady mogą być wykorzystane w rolnictwie.

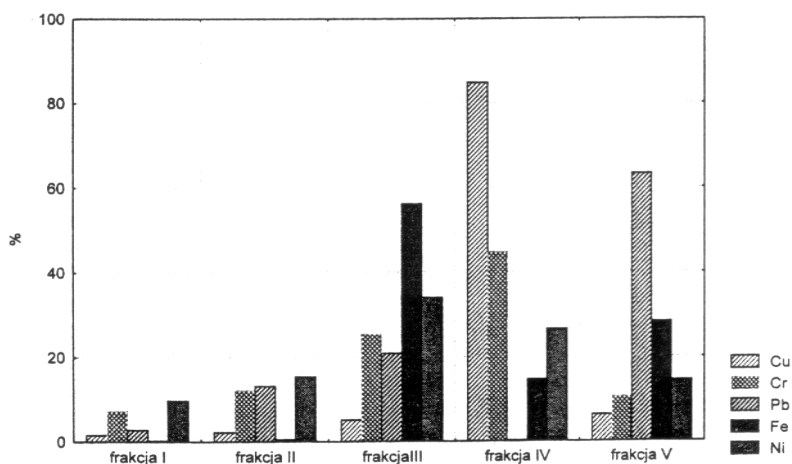
Badane metale: Cu, Zn, Pb, Fe, Ni i Cr – zwłaszcza w grudniu 2000 roku – występowały we frakcjach III, IV i V. Frakcje te stanowią najsilniejsze połączenie chemiczne i są one bioniedostępne. We wnioskach końcowych podano, że badane osady ściekowe mogą być wykorzystane w rolnictwie. Stężenia w nich metali nie przekraczają dopuszczalnych norm zgodnie z wymaga-

mi w tym zakresie [40]. Udział procentowy metali w poszczególnych frakcjach przedstawiają rysunki 3 i 4.



Rys. 3. Udział procentowy metali w poszczególnych frakcjach osadu ściekowego z grudnia 2000 roku wg badań przeprowadzonych w Politechnice Koszalińskiej [40]

Fig. 3. Percentage part of metals in fractions of sewage sludge, research conducted in Koszalin University of Technology, December 2000 [40]



Rys. 4. Udział procentowy metali w poszczególnych frakcjach osadu ściekowego z września 2000 roku wg badań przeprowadzonych w Politechnice Koszalińskiej [40]

Fig. 4. Percentage part of metals in fractions of sewage sludge, research conducted in Koszalin University of Technology, September 2000 [40]

Zmiana form występowania metali ciężkich w osadach ściekowych związana jest z procesami technologicznymi oczyszczania ścieków i przeróbki osadów [30]. Z przeprowadzonych badań wynika, że większość analizowanych pierwiastków w największym zakresie występuje we frakcjach, w których są one silnie związane (frakcja IV – Zn, Cr, Cu, Cd i frakcja V – Pb, Ni). Połączenia, z których wymywanie metali jest najłatwiejsze (frakcja I i II) oraz warunkowane potencjałem redox (frakcja III – oprócz cynku) stanowią mniejszy udział. Największa kumulacja metali występuje w osadach po fermentacji (we frakcjach IV i V), następnie w osadach nadmiernych, natomiast najmniej w osadach odwodnionych, przy czym we frakcji IV w największych ilościach występuje Zn, Cr, Cu, Cd, a we frakcji V Pb i Ni [29÷31].

Na podstawie wyników uzyskanych z przeprowadzonych analiz osadu ściekowego pobranego w dwóch różnych terminach z odmiennych etapów oczyszczania ścieków i przeróbki osadów z oczyszczalni ścieków Zabrze śródmieście można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Przekroczenie (>45% wg [30]) całkowitej zawartości cynku w przefermentowanych osadach ściekowych dyskwalifikuje je jako materiał do rolniczego wykorzystania. Pozostałe zawartości metali ciężkich (Cd, Cu, Cr, Ni) mieszczą się w zakresach zawartości pozwalających na rolnicze wykorzystanie.
2. Analiza form występowania metali śladowych pozwala stwierdzić, że większość analizowanych pierwiastków w największym zakresie występuje we frakcjach, w których są one silnie związane (frakcja IV – Zn, Cr, Cu, Cd i frakcja V – Pb, Ni), co oznacza, że nie stanowią one bezpośredniego zagrożenia dla środowiska. Połączenia, z których wymywania metali jest najłatwiejsze (frakcja I i II) oraz warunkowane potencjałem redox (frakcja III – oprócz cynku) stanowią mniejszy udział.
3. Największa kumulacja metali występuje w osadach po fermentacji (we frakcjach, które nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla ekosystemu – frakcja IV i V), następnie w osadach nadmiernych, natomiast najmniej w osadach odwodnionych.
4. Biorąc pod uwagę etapy oczyszczania ścieków i przeróbki osadów, osady po fermentacji, nadmierne i odwodnione (w sekwencji malejącej) zawierały najwięcej Zn, Cr, Cu, Cd (we frakcji IV), Pb i Ni (we frakcji V).

Rozpatrując kryteria przydatności osadów do przyrodniczego wykorzystania bardzo ważne są informacje o warunkach uwalniania się metali ciężkich do środowiska a tym samym o ich dostępności dla roślin [30].

Mobilność metali ciężkich w glebie zależy od wielu czynników. Do głównych czynników wpływających na łatwość wymywania metali z osadów zalicza się [29, 31]:

- formę związania metali,
- odczyn środowiska glebowego,
- obecność substancji kompleksujących,
- zmiany potencjału redox,
- aktywność metaboliczna mikroorganizmów glebowych,
- stopień zasolenia.

Przy wartości pH w osadzie zbliżonej do 7 (i powyżej) metale są praktycznie nierozpuszczalne, natomiast obniżenie pH poniżej 5 powoduje ich silną demobilizację.

2.1. Immobilizacja metali ciężkich w osadach ściekowych przy użyciu minerałów ilastych, jako sorbentów mineralnych

Immobilizacja metali ciężkich w osadach ściekowych może być przeprowadzona przy użyciu naturalnych minerałów ilastych glinokrzemianowych, do których między innymi zalicza się bentonit, gliny, kaolinit, ilit, montmorylonit, klinoptylolit i muskowit.

W skład glin, iłów, gleb oraz produktów wietrzenia wchodzi zwykle drobnoziarniste uwodnione związki glinokrzemianowe o stosunkowo niewielkiej zawartości wapnia i potasowców, zwane ogólnie minerałami ilastymi lub minerałami iłowymi.

W skład glin i iłów wchodzi również, oprócz właściwych minerałów ilastych, ziarna minerałów odpornych na wietrzenie chemiczne (np. kwarc i łuszczyk), minerały powstałe w samym osadzie (np. piryt, dolomit, glaukonit) oraz składniki pochodzenia biochemicznego (np. kalcyt, substancje humusowe).

Głównym elementem budowy krystalicznej minerałów ilastych są warstwy ośmiościanów (oktaedrów) glinowo-tlenowych (gibsyt) lub magnezowo-tlenowych (brucyt) oraz warstwy czworościanów (tetraedrów) krzemowo-tlenowych (krzemionka) [2, 35].

Wieloletnie badania prowadzone w Politechnice Koszalińskiej [10, 12, 13, 16] dotyczyły zastosowania minerałów ilastych: bentonitu i gliny montmorylonitowej w procesie oczyszczania ścieków.

Wymienione minerały stosowano też do oczyszczania ścieków o bardzo wysokich wskaźnikach zanieczyszczeń. Badaniami objęto ścieki: z fermy hodowli świń w Skarszewie k/Słupska, z Zakładów Przemysłu Włókienniczego w Okonku, z Zakładu Płyt Pilśniowych w Karlinie a także z oczyszczalni ścieków w Dąbkach [13, 16÷19].

Do badań stosowano minerały ilaste w stanie naturalnym lub preparowane ze wspomaganie substancji alkalinizujących – Na_2CO_3 , CaO . Użyte minerały posiadały zbliżony skład procentowy – tabela 2.

Tabela 2. Udział tlenków metali w minerałach ilastych wg badań przeprowadzonych w Politechnice Koszalińskiej oraz w Instytucie Geologii w Warszawie [2, 13, 36]

Table 2. Metals oxides in silty minerals, according to research conducted in Koszalin University of Technology and in Geology Institute in Warszawa [2, 13, 36]

Rodzaj składnika	Procentowy udział składników, %			
	I	II	III	IV
SiO_2	60,82	64,18	52,83	52,90
Al_2O_3	18,30	19,41	14,58	13,39
TiO_2	0,24	0,66	–	–
Fe_2O_3	2,22	3,52	5,70	5,12
CaO	9,11	4,95	9,14	9,91
MgO	8,22	4,66	2,34	3,39
K_2O	0,16	0,27	3,26	3,05
Na_2O	0,14	0,16	0,97	1,01

I, II – bentonit i il bentonitowy z kopalni Żrecze

III, IV – glina z kopalni w Złocięcu, woj zachodniopomorskie

Podkreśla się duże podobieństwo w składzie procentowym użytych minerałów.

Minerały te posiadają zdolność do wymiany jonowej. Są one bardzo aktywne dzięki dużej całkowitej powierzchni np.: dla montmorylonitu wynosi ona $700 \div 800 \text{ m}^2/\text{g}$. Ma to istotne znaczenie dla procesu. Dla najczęściej występujących minerałów podaje się pojemność sorpcyjną [2, 36]:

- montmorylonit $80 \div 150 \text{ mval}/\text{dm}^3$,
- wermikulit $100 \div 150 \text{ mval}/\text{dm}^3$,
- endolit $40 \div 50 \text{ mval}/\text{dm}^3$,
- haloizyt $5 \div 10 \text{ mval}/\text{dm}^3$,
- chloryt $10 \div 40 \text{ mval}/\text{dm}^3$,
- kaolinit $3 \div 15 \text{ mval}/\text{dm}^3$.

Wiązanie metali ciężkich przez minerały ilaste, zachodzi w trzech nieprzerwanych etapach następujących po sobie tj.:

- transporcie kationu z roztworu ku powierzchni adsorbentu w procesie dyfuzji wynikającej z gradientu stężeń,
- dyfuzji adsorbentu w porach adsorbentu,
- sorpcji właściwej na powierzchni cząstek.

Proces ten odbywa się bardzo gwałtownie. Jak wykazały badania już po 15 minutach metale są zasorbowane w ilości około 90%, a stan równowagi zostaje osiągnięty po 20 godzinach [2, 36].

Minerały ilaste mogą być wykorzystywane do usuwania z roztworów pierwiastków promieniotwórczych. Stwierdzono znaczny procent usunięcia tych pierwiastków zależnie od pojemności sorpcyjnej minerału, gliny i bentonitu:

- dla Sr-90 = 126 mval/100 g,
- dla Sr stabilnego = 115 mval/100 g,
- dla Cezu stabilnego = 97 mval/100 g,
- dla Cezu-137 = 95 mval/100 g.

Dla wybranych metali ustalono wysoką sorpcję [41] np.:

- Mn = 81,0%,
- Zn = 79,0%,
- Pb = 79,0%,
- Cu = 83,0%.

Podkreśla się we wnioskach, że zdolność sorbowania jonów metali z roztworu uzależniona jest od stężenia i odczynu roztworu modelowego. Efektywność procesu wymiany jonowej i sorpcji, jest funkcją odczynu [2, 35]. Na wielkość sorpcji, przy danym stężeniu roztworu, obok rodzaju sorbenta i stężenia jonów wodorowych, wpływa rodzaj sorbowanego jonu, a w szczególności jego wartościowość i promień. Przykładowo, w procesie wymiany jonowej szczególne powinowactwo do struktury minerałów ilastych ma jon Pb^{+2} co może tłumaczyć zbliżony promień jonu wymienianego K^+ na jon ołowiu:

- K^+ = 0,12 nm,
- Pb^{++} = 0,13 nm.

W badaniach własnych stwierdzono, że bentonit powodował lekką alkalizację środowiska ścieków nawet bardzo kwaśnych o pH = 4,1÷4,8 do zakresu pH = 7,2÷8,8, zależnie od dawki i początkowego odczynu ścieków [10, 13]. W literaturze podkreśla się, że efektywność procesu wymiany jonowej i sorpcji na minerałach ilastych jest funkcją odczynu [22, 36, 42].

Lekka alkalizacja osadów ściekowych korzystna jest dla efektywnego działania zarówno sorbentów mineralnych jak i organicznych (substancji humusowych).

Metale ciężkie zaadsorbowane przez minerały ilaste (np. gliny, bentonity) tworzą wyjątkowo trwałe połączenia glinokrzemianowe. Metale w tej frakcji (V) są niedostępne dla organizmów żywych i tym samym na trwale wyłączone z obiegu w środowisku. W schemacie frakcjonowania metali analizę specjacyj-

ną przeprowadza się w środowisku kwasu azotowego + nadtlenek wodoru – w temperaturze wrzenia. W celu oznaczenia całkowitej zawartości metali w osadach, przeprowadza się mineralizację stosując: 65% HNO₃, 70% HClO₄, 30% H₂O₂ [1, 32, 34, 35].

Uwzględniając warunki mineralizacji i ekstrakcji sekwencyjnej można stwierdzić, że w naturalnych warunkach środowiskowych metale tworzące połączenia glinokrzemianowe (V frakcja) są bioniedostępne. Jest to optymalny proces immobilizacji metali ciężkich.

2.2. Higienizacja i detoksykacja osadów i ścieków – wykorzystanie torfu

Przeprowadzone programowe badania nad zastosowaniem torfu do usuwania zanieczyszczeń a zwłaszcza zanieczyszczeń bakteriologicznych ze ścieków pozwoliły uzyskać określone informacje, które mogą być wykorzystane w praktyce [17, 18].

Torf – skała osadowa pochodzenia roślinnego o niskim stopniu uwęglenia, powstała przez naturalny rozkład (torfienie) substancji roślinnych (mchów, traw, trzciny i in. roślin błotnych), zawierająca co najmniej 50% subst. organicznych (kwasy huminowe, bituminy, proteiny, lignina, celuloza i węglowodany) oraz do 40÷50% subst. mineralnych (ziemi) w stosunku do całej masy suchej. Torf tworzy się zwykle pod wodą w obecności bakterii beztlenowych, a świeżo wydobyty jest produktem miękkim, zawierającym 90% i więcej wody. W przyrodzie torf występuje tworząc torfowiska (pokłady o miąższości 0,5÷10 m), które powstają na ogół w warunkach klimatu umiarkowanego w obszarze zasięgu lodowców w okresie dyluwialnym. W Polsce torf zajmują prawie 15% całej powierzchni. Zależnie od wieku torf ma barwę od żółtej przez brunatną do czarnej. Torf wydobywa się z torfowisk ręcznie lub mechanicznie.

Z punktu widzenia pochodzenia (tj. rodzaju ulegającej rozkładowi roślinności i warunków powstawania) rozróżnia się 4 typy torfu: torf niski (niziny), wysoki (wyżyny), przejściowy i kołdrowy. Każdy typ dzieli się na 3 podtypy: torf leśny, leśno-bagienny i bagienny. Wg innej klasyfikacji rozróżnia się: torf planktonowy, megaplanktonowy, leśny (drzewny), mszysto-turzycowy, sfangowy i szuwarowy, przy czym obie te klasyfikacje częściowo pokrywają się ze sobą.

W literaturze poświęcono wiele uwagi możliwości wykorzystania gleb torfowych do oczyszczania ścieków. Torf, obok znanych własności sorpcyjnych, przejawia znaczne działanie bakteriobójcze. Stwierdzono, że niektóre torfy wykazują działanie bakteriobójcze i lecznicze [3, 23].

Torf użyty do badań pobrano z torfowiska „Bronowo” k. Połczyzna Zdroju. Charakterystyka torfu (1 cm³) [18]:

- odczyn (pH) – 3,9,

- wilgotność – 86,0%,
- miano *Coli* – 1,0,
- miano *Coli Perfringens* – 2400,
- ogólna ilość bakterii w 1 cm³ 37 °C 24 h – 100000,
- pleśnie + drożdże – 25000.

Powierzchnia torfowiska wynosi około 1,2 ha, miąższość średnia 3,6 m, zasoby bilansowe około 33,8 tys. m³. Typ torfowiska określa się jako przejściowy, mieszany, zbudowany z torfu turzycowego, sfagnowego przy wkładkach torfu drzewnego i trzcinowego. Stopień rozkładu waha się w granicach H₃÷H_g w skali von Post'a, popielność w granicach 2,96÷11,20%, stopień wilgotności 88,8÷91,5% (dane wg Biura Projektów „Balneoprojekt”, Warszawa).

Zakres badań mikrobiologicznych:

- ogólna ilość kolonii bakterii w 1 cm³ w 20°C/72 h,
- ogólna ilość kolonii bakterii w 1 cm³ w 37°C/24 h,
- pleśnie + drożdże, ilość kolonii,
- miano *Coli*,
- miano *Coli Perfringens*,
- pałeczki *Salmonella*,
- pałeczki *Shigella*.

Hodowlę i identyfikację stosowano zgodnie z literaturą źródłową.

Do badań użyto ścieki bytowo-gospodarcze po oczyszczalni mechaniczno-biologicznej w sanatorium Borkowo k. Połczyna Zdroju.

Otrzymane wyniki badań nad skutecznością usuwania niektórych rodzajów zanieczyszczeń ze ścieków filtrowanych przez złożę torfowe pozwalają stwierdzić, że w ściekach filtrowanych przez złożę torfowe o różnej miąższości i z różną intensywnością zasilania, następuje bardzo wysoka redukcja wskaźników mikrobiologicznego zanieczyszczenia, w wielu przypadkach osiągając 100%. Niektóre mikroorganizmy redukowane były ze zmiennymi wartościami: 44,4÷89,0% – miano *Coli* typ kałowy, 70,0÷97,5% – bakterie, pleśnie i drożdże. Notowano także wzrost w filtracie np. pleśni i drożdży, ogólną ilość bakterii po 7, 8 i 9 dniu pracy filtra. Można stwierdzić, że zastosowany w eksperymencie torf o określonej charakterystyce wykazuje wysokie właściwości bakteriobójcze, co zgodne jest z informacją literaturową [3, 23]. Ma to istotne znaczenie przy zastosowaniu torfu do oczyszczania ścieków, bowiem pozwala ograniczyć bakteriologiczne skażenie wód. Wyniki badań mikrobiologicznych przedstawiono w tabeli 3.

Torf zawiera dużą ilość substancji humusowych. Analiza frakcjonowania wykazuje występowanie w humusie glebowym różnych kwasów: humusowych, fulwowych, hymatomelonowych [23].

Badania własne [2, 3, 23] wykazały wysokie właściwości bakterioobójcze badanego torfu. Torf ten jednak miał odczyn kwaśny, $\text{pH} = 3,9$. Dodawany taki torf do osadów ściekowych musi być alkalizowany np. bentonitem lub CaO + bentonit. Trwałe kompleksy substancji humusowych z kationami metali zależne są od odczynu. Trwałość tych kompleksów jest największa w środowisku bliskim obojętnemu. Kompleksy metaloorganiczne labilne ulegają rozpadowi podczas zakwaszeniu środowiska [42÷44].

Zastosowanie torfu w procesie higienizacji osadów ściekowych z dodatkiem bentonitu – substancji alkalizującej i o znacznej zdolności adsorpcji jonowymiennej w stosunku do metali, jest uzasadnione i ma wiele zalet:

- kwasy humusowe – zawarte w torfie tworzą kompleksy metaloorganiczne. Przyczyniają się też do detoksykacji ekosystemu lądowego. Pojemność kompleksująca tych kwasów jest wysoka w stosunku do kadmu, miedzi i ołowiu. Stwierdzono, że około 40% rtęci obecnej w wodach rzek związana jest na trwałe z substancjami humusowymi i dlatego metal ten nie stanowi zagrożenia dla organizmów żywych,
- torfy powodują unieszkodliwianie mikroorganizmów chorobotwórczych. Proces ten skuteczny jest podczas leżakowania osadów ściekowych zmieszanych z torfem,
- substancje humusowe – obficie występujące w torfie – sorbują również substancje toksyczne np.: pestycydy, herbicydy i inne,
- cząstki kwasów humusowych wiążą się z cząsteczkami mineralnymi osadów (z minerałami ilastymi) tworząc trwałe struktury. Jest to szczególnie rodzaj immobilizacji metali ciężkich poprzez wykorzystanie sorbentów mineralno-organicznych,
- torf jako skała osadowa, pochodzenia organicznego, może być wykorzystywany do detoksykacji ekosystemu lądowego [22],
- torf i bentonit mają bardzo dużą zdolność kumulowania wody. Bentonit sodowy ma szczególną zdolność akumulacji wody – do 1430% w stosunku do swojej masy. Wykorzystanie osadów ściekowych wzbogaconych w torf i bentonit zalecane jest na ubogich, kwaśnych glebach piaszczystych o wysokiej przepustowości wody [26÷28].

Tabela 3. Wyniki badań mikrobiologicznych ścieku surowego i przefiltrowanego przez warstwę torfu L = 0,60 m [18]
Table 3. Results of microbiological tests of raw sewage and sewage after filtration through peat layer L = 0,60 m [18]

Miąższość warstwy L = 0,60 m, temp. 18,0°C																							
Intensywność $\omega_{sr} = 0,233 \text{ m}^3/\text{m}^2$																							
Oznaczenie wskaźnika				Ogólna ilość kolonii w 1 ml w 20°C/72h			Ogólna ilość kolonii w 1 ml w 37°C/24h			Pleśnie i drożdże			Miano Coli (typ kałowy)		Miano Coli Perfringens		Pałeczki Salmonella		Pałeczki Shigella				
Zastosowana pożywka				Agar wzbogacony			Agar wzbogacony			Podłoże Sabouraud			Podłoże Kessiera-Swenartona		Podłoże Wilson-Blaira		Podłoże MacConkeya		Podłoże „SS”				
				c_d	c_f	R(%)	c_d	c_f	R(%)	c_d	c_f	R(%)	c_d	c_f	R(%)	c_d	c_f	R(%)	Cd	Cf	R(%)	c_d	c_f
Lp.	1	Czas d	I	Wysokość ścieków doprowadzonych m^3/m^2	0,390	36000	83,3	nie stw.	100	32,7	99,9	10^{-4}	powyżej 1	100	10^{-3}	powyżej 1	100	700	nie stwierdzono	100	400	nie stwierdzono	100
	2		II		0,585	2000	99,1	2400	96,8	40,0	99,9												
	3		III		0,780	30	99,9	30	99,9	10,0	99,9												
	4		IV		0,962	40	99,9	50	99,9	43,0	99,9												
	5		V		1,082	3000	98,6	560	99,2	1370	97,3												
	6		VI		1,180	200000	7,0	30	99,2	5000	90,0												
	7		VII		1,258	300000	-39,5	61	99,9	30000	40,0												
	8		VIII		1,336	$4,8 \cdot 10^6$	-2133	16	99,9	32000 0	-540,0												
	9		IX		1,368	-	-	-	-	-	-												
	10		X		-	$1,9 \cdot 10^7$	-9069	5400	92,8	$8,6 \cdot 10^9$	$-1,7 \cdot 10^5$												

c_d – ścieki doprowadzone; c_f – ścieki przefiltrowane; R – redukcja $R = (c_d - c_f)/c_d \cdot 100\%$

Torfy hamują rozwój mikroorganizmów a nawet powodują ich całkowitą dezaktywację co prowadzi do zahamowania procesów przemian biochemicznego rozkładu matrycy w kompleksach metaloorganicznych (IV frakcja). Imobilizacja metali staje się trwalsza.

W Politechnice Wrocławskiej przeprowadzono kompleksowe badania nad sorpcją metali ciężkich przy użyciu sorbentów organicznych i mineralnych [42÷44]. Stwierdzono między innymi, że:

- w określonych warunkach środowiskowych wskutek interakcji: metal + substancja humusowa, powstają trwałe kompleksy metaloorganiczne, usunięte z obiegu (frakcja IV).
- bentonit zawierający głównie montmorylonity, które są jedynymi minerałami ilastymi tworzącymi z kwasami humusowymi połączenia mineralno-organiczne.
- spośród badanych metali najaktywniejsza w reakcji z substancjami humusowymi była miedź. Miejsce pozostałych metali w ustalonych szeregach było zmienne.
- badania autorki z zastosowaniem substancji humusowych – chemicznie czystych, wyizolowanych z torfu oraz czarnoziemiu – udowodniły, że w najwyższym stopniu wiązany był ołów, a ustalony szereg był zgodny z kolejnością ustaloną przez Van Dijka [42÷44]:



Analiza wyników badań wykazała, że głównym czynnikiem decydującym o rozpuszczalności kwasów humusowych, ich interakcji z jonami badanych metali oraz skuteczności usuwania kwasów humusowych i jonów ołowiu, miedzi, cynku i niklu występujących oddzielnie lub wspólnie w roztworach wodnych było stężenie jonów H^+ .

Trwałość połączeń metalo-organicznych jest największa, gdy odczyn jest bliski obojętnemu. W roztworach wodnych o odczynie kwaśnym lub obojętnym ze substancjami humusowymi reagują jony metali lub ich dodatnio naładowane hydroksokompleksy, natomiast przy wyższym pH mogą powstawać również mieszane kompleksy wodorotlenkowe.

W środowisku kwaśnym metale mogą występować w postaci rozpuszczalnych hydroksokompleksów i wolnych jonów. W miarę wzrostu odczynu powstają trudno rozpuszczalne związki, głównie wodorotlenki i węglany. W przypadku ołowiu, cynku i glinu powyżej $\text{pH} > 10$, mogą powstać rozpuszczalne formy ołowinów, cynkanów i glinianów. W osadach o odczynie alkalicznym obserwuje się wzrost jonowymiennych form miedzi, co może być spowodowane powstawaniem ruchliwych anionów $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ lub $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ [42÷44].

Zarówno zakwaszenie jak i nadmierna alkalizacja ($\text{pH} = 11 \div 12$) sprzyja powstawaniu mobilnych form metali. Imobilizowane metale w sorbentach mineralnych i organicznych mogą powrócić do środowiska w niektórych specyficznych warunkach. Każdy proces zakwaszenia środowiska powoduje różnokierunkowe przekształcenie połączeń metaloorganicznych [31÷34].

Badania dotyczące tworzenia kompleksów metaloorganicznych w wodzie Morza Bałtyckiego przeprowadzone w Instytucie Oceanologii PAN wykazały duży udział procentowy tych kompleksów w wodzie morskiej. W tabeli 4 przedstawiono udział procentowy kompleksów organicznych w ogólnym stężeniu metali [24, 25].

Tabela 4. Udział procentowy kompleksów z kwasami humusowymi w ogólnej zawartości wybranych metali śladowych w wodzie Morza Bałtyckiego wg badań Instytutu Oceanologii PAN [24, 25]

Table 4. Percentage part of complexes with humic acids in total content of selected trace metals in water of Baltic Sea according to Institute of Oceanology PAS [24, 25]

Pochodzenie prób	Głębokość	Zawartość kompleksów organicznych w ogólnym stężeniu metali, %				
		Fe	Zn	Ni	Pb	Cu
Głębia Gdańska	0	61	42	62	38	35
	115	47	37	24	43	35
Rynna Słupska	0	42	39	69	28	78
Zatoka Pomorska	0	36	22	20	33	27
Głębia Bornholmska	0	28	35	18	39	22
	75	41	58	35	61	33
Bałtyk Środkowy	0	55	57	50	30	47
	101	54	33	42	39	27
Ławica Słupska	0	23	34	22	35	19
Średnia prób powierzchniowych	–	41	38	40	34	28
Średnia prób przydennych	–	47	43	34	48	32

W literaturze podkreśla się, że kwasy humusowe przyczyniają się do detoksykacji systemów lądowych i morskich.

Tworzenie kompleksów substancji humusowych z kationami metali odgrywa znaczną rolę w ich kumulacji w osadach dennych oraz ma znaczny wpływ na procesy migracji i redystrybucji metali w różnych fazach środowiska wodnego. Odnosi się to głównie do metali ciężkich, których stałe kompleksowania z substancjami humusowymi mają najwyższe wartości. Uniemożliwia to

pobieranie tych metali przez komórki żywych organizmów oraz zabezpiecza częściowo fitoplankton i organizmy wyższe przed wchłanianiem metali toksycznych. Substancje humusowe obecne w środowisku morskim sorbują również pestycydy i herbicydy i kumulują w osadach [24, 25].

Badania osadów dennych Morza Bałtyckiego dowodzą, że zawartość niektórych metali ciężkich (Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb) koreluje z zawartością substancji organicznych w tych, które stanowią 35÷80% całkowitej zawartości materii organicznej w osadach Morza Bałtyckiego, odgrywają istotną rolę w przenoszeniu metali ciężkich z wody morskiej do osadów dennych. Oddziaływanie pomiędzy kwasami humusowymi z bałtyckich osadów dennych i jonami wybranych metali ciężkich badano metodą wyznaczania stałych trwałości kompleksów. W tabeli 5 przedstawiono wartości logarytmów stałych trwałości (lg-K) kompleksów z jonami Ni^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} kwasów huminowych i kwasów fulwowych wyizolowanych z osadów dennych Morza Bałtyckiego oraz osadu rzecznoego, osadu oceanicznego i gleby.

Wyraźnie zaznaczają się wyższe wartości lg K kwasów fulwowych w porównaniu z kwasami huminowymi. Obserwację tę wyjaśniono większą ilością grup funkcyjnych w kwasach fulwowych. Pempkowiak [24, 25] stwierdził, że wartość stałej trwałości kompleksów cynku z kwasami humusowymi wzrasta wraz z zawartością grup funkcyjnych, a maleje ze wzrastającą masą cząsteczkową.

Tabela 5. Logarytmy stałych trwałości kompleksów kwasów humusowych z osadów dennych Morza Bałtyckiego z jonami Ni^{2+} , Zn^{2+} i Cu^{2+} [24, 25]

Table 5. Logarithms of constants of humic acids complexes durability extracted from bottom sediments from Baltic Sea with Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} ions [24, 25]

Pochodzenie próby	lg K_{Ni}		lg K_{Cu}		lg K_{Zn}	
	KF	KH	KF	KH	KF	KH
Zatoka Gdańska	4,82	3,52	6,57	5,62	3,81	3,01
Głębia Gdańska	4,51	3,48	6,87	5,60	3,52	3,27
Rynna Słupska	4,52	3,91	6,29	5,87	3,52	3,41
Głębia Gotlandzka	–	4,12	6,49	5,40	3,38	3,18
Głębia Arkońska	–	–	6,83	5,32	3,42	3,12
Zatoka Kilońska	–	–	6,72	5,18	3,37	3,13
Gleba	5,10	4,15	8,80	5,81	4,25	3,81
Ocean Atlantycki	4,91	3,21	8,31	5,12	4,01	3,37
Rzeka	–	3,82	8,92	5,82	4,27	3,87

KF – kwasy fulwowe, KH – kwasy huminowe

W badaniach własnych Pempkowiak stwierdził znaczną pojemność kwasów humusowych w stosunku do kadmu, miedzi i ołowiu, co obrazuje tabela 6 [24, 25].

Tabela 6. Pojemność kompleksująca kwasów humusowych z Morza Bałtyckiego w stosunku do kadmu, miedzi i ołowiu wg badań przeprowadzonych przez Pempkowiaka [24, 25]

Table 6. Complexing capacity of humic acids from Baltic Sea regarding to cadmium, copper and lead according to Pempkowiak [24, 25]

Pochodzenie kwasów humusowych	Pojemność kompleksująca, µg/mg					
	Pb		Cu		Cd	
KP - osady denne	2,3	0,4	3,7	1,8	0,29	0,1
KH - woda powierzchniowa	0,9	0,2	1,9	0,5	0,15	0,0
H - woda gruntowa	1,8	0,0	4,6	0,1	0,25	0,0

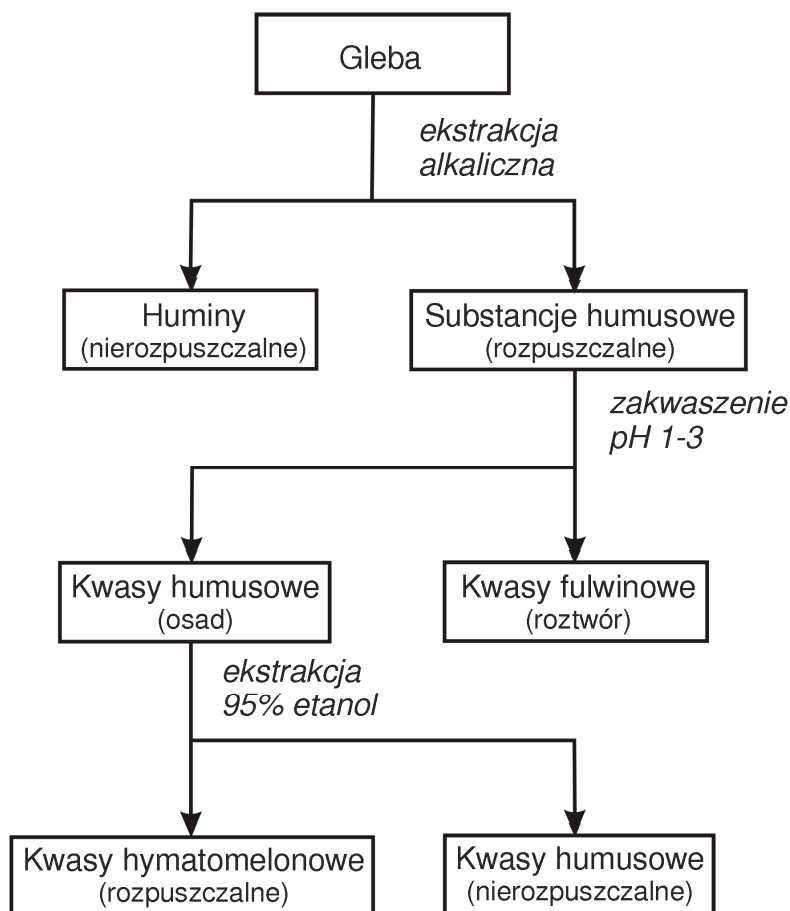
KP – kwasy fulwowe; KE – kwasy humusowe

Autor zwraca uwagę na dwa tworzące się typy kompleksów metaloorganicznych:

- kompleksy labilne – ulegające rozpadowi np. podczas silnego zakwaszenia środowiska,
- kompleksy trwalsze – nie ulegające rozpadowi po zakwaszeniu.

Wieloletnie badania wskazują na znaczącą rolę kwasów humusowych w immobilizacji metali. W ściekach biologicznie oczyszczonych w znacznym procencie występują kwasy humusowe – zwłaszcza kwasy fulwowe. Substancja organiczna zawiera 40÷50% ww. kwasów [42].

W warunkach glebowych substancje humusowe występują w różnych frakcjach, co ilustruje rysunek 5 [42].



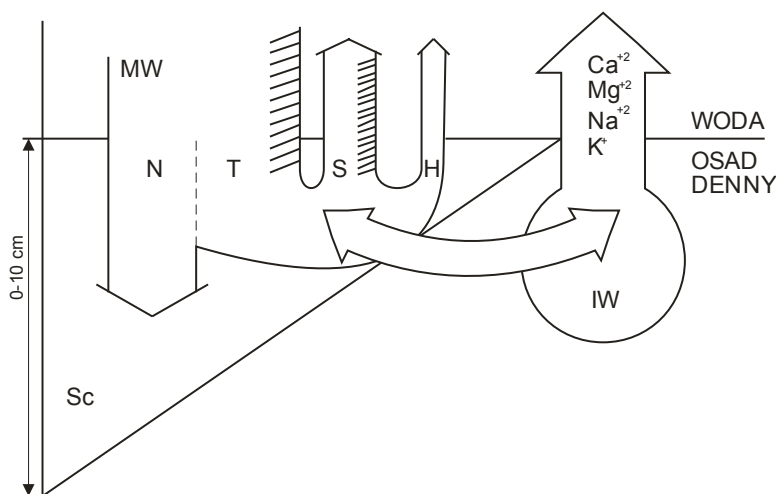
Rys. 5. Schemat frakcjonowania humusu glebowego z zaznaczeniem rozpuszczalności poszczególnych frakcji [42]

Fig. 5. Fractioning of soil humus with selection of solubility of individual fractions [42]

2.3. Sorpcja i desorpcja kationów

Rozpoznanie procesów równowagowych wymiany jonowej na granicy faz woda – osad denno przybliża znajomość wewnętrznego zasilania ekosystemu wodnego i cykli biogeochemicznych krążenia pierwiastków.

Model procesów sorpcji i desorpcji kationów w warstwie kontaktowej woda–osad denno, opracowany przez Korzeniewskiego K. i Moczulską A. [5], przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Model koncepcyjny procesów sorpcji i desorpcji kationów w warstwie kontaktowej woda – osad dennny; Sc – kompleks sorpcyjny osadów dennnych, T – całkowita pojemność sorpcyjna, S – suma zasad wymiennych Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ , H – śladowe ilości wymiennych kationów Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ , Rb^+ , Li^+ , MW – woda naddenna, IW – woda interstycjalna, N – suma niewymiennych kationów, przestrzeń zakreskowana – jony związane w kompleksie sorpcyjnym [4, 5]

Fig. 6. Conceptual model of sorption and desorption process in the contact layer water–bottom sediment; Sc – bottom sediment sorptional complex, T – total sorptional capacity, S – sum of exchange bases Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ , H – trace amounts of exchangeable cations Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ , Rb^+ , Li^+ , MW – over bottom water, IW – interstitial water, N – sum of unexchangeable cations, hatched area – ions boded in sorptional complex [4, 5]

Kompleks sorpcyjny (Sc) stanowi silnie zdyspergowaną część koloidalną osadu, składającą się z organicznych i nieorganicznych związków wielocząsteczkowych o budowie usieciowanej. W zależności od wartości pH i ilościowego stosunku występujących w nim acidoidów do bazoidów wykazywać może ładunek dodatni lub ujemny i w zależności od tego sorbować wymiennie z wody kationy lub aniony. Kompleks sorpcyjny osadów działa na jony selektywnie w zależności od energii wejścia i wyjścia, uzależnionej od wartościowości jonu i stopnia jego uwodnienia.

Z wody naddennej (MW) część kationów wiązana jest przez kompleks sorpcyjny osadów w sposób trwały, nie podlegając wymianie (N). Woda interstycjalna (IW) oddziałując na fazę stałą osadu tworzy układ dynamiczny o równowadze labilnej. Zachodzi w nim ciągła wymiana jonów między (Sc) a (IW).

Procesy jonowymienne podlegają prawu działania mas. Na powstały stan równowagi wpływają: skład chemiczny wody, jej odczyn oraz rodzaj, struktura i skład chemiczny osadu.

Podstawowe kationy wymienne osadów dennych, to Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ , nazywane łącznie sumą zasad wymiennych (B), oraz H^+ , Al^{3+} i śladowe ilości Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ , Rb^+ , Li^+ oznaczone (H).

Całkowitą ilość kationów wymiennych, jaką absorbuje 100 g osadu, przyjęto nazywać całkowitą pojemnością sorpcyjną (T).

Model procesów sorpcji i desorpcji kationów zastosowano do wyjaśnienia zjawisk sorpcyjnych zachodzących na granicy faz woda–osad denny w jeziorach Łętowskim i Szczytno Małe, różniących się między sobą cechami limnometrycznymi i źródłami zasilania [4, 5].

Literatura

1. *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*. Redaktor **Siepak J.** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Komitet Nauk Chemicznych. Oddział Poznański. Komisja Analizy Wody Komitetu Chemii Analitycznej PAN. Poznań 1998.
2. **Bolewska A.**: *Mineralogia szczegółowa*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1996.
3. **Kłosowska T.**: *Badania nad bakteriobójczym działaniem borowin*. (Maszynopis). 1957.
4. **Korzeniewski K.**: *Hydrochemia*. Wyższa Szkoła Pedagogiczna. Słupsk. 255, 1986.
5. **Korzeniewski K., Moczulska A.**: *Sorption of cations by bottom sediments of Szczytno Małe and Łętowo Lasek, with cage trout culture*. Pol. Arch. Hydrobiol, 32, 131-144, 1985.
6. **Kowal A.L.**: *Odnowa wody. Podstawy teoretyczne procesów*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wydanie II. Wrocław. 17-18, 1997.
7. **Koziół I.**: *Sorpcja wybranych metali ciężkich na mineralach ilastych*. Rozprawa doktorska. AGH. Kraków 1991.
8. **Kurowski Z.**: *Wykorzystanie krajowych klinoptylolitów do usuwania azotu amonowego w odnowie wody*. Komunikaty Politechniki Wrocławskiej. Rozprawa doktorska. Wrocław 1977.
9. **Malej J.**: *Odpady i osady ściekowe*, Wyd. Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2004.
10. **Malej J.**: *Odwadnianie osadów pokoagulacyjnych w procesie oczyszczania gnojowicy przy zastosowaniu bentonitu*. Gaz Woda i Technika Sanitarna, 9-10. 127-128, 1980.
11. **Malej J.**: *Stabilizacja i higienizacja osadów na oczyszczalni ścieków w Sławnie*. Projekt autorski. Biuro Usług Projektowych „Komunalka” w Koszalinie (materiały niepublikowane). Koszalin 2002.
12. **Malej J.**: *Zastosowanie bentonitu w procesie oczyszczania gnojowicy*. Gaz Woda i Technika Sanitarna, 7. 200-202, 1980.

13. **Malej J.:** *Zastosowanie minerałów ilastych w procesie oczyszczania ścieków.* Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Współczesne problemy gospodarki wodno-ściekowej. Kołobrzeg-Koszalin. 307-319, 1995.
14. **Malej J., Boguski A.:** *Unieszkodliwianie osadów ściekowych.* 2008 [w druku]
15. **Malej J., Boguski A.:** *Zmniejszenie ładunku zanieczyszczeń w cieczy nadosadowej w procesie zagęszczania osadu.* Rocznik Ochrony Środowiska Tom 2, Rok 2000. 215-231, 2000.
16. **Malej J., Gorzeń A.:** *Zastosowanie bentonitu do wspomagania procesu koagulacji wody,* Ekotechnika 2/34/2005.
17. **Malej J., Kozak M.:** *Usuwanie niektórych rodzajów zanieczyszczeń ze ścieków na złożu torfowym.* Wydawnictwo Gaz, Woda i Technika sanitarna, 4/1992. 81-86, 1992.
18. **Malej J., Kozak M.:** *Zastosowanie filtru piaskowego i torfopiaskowego do oczyszczania ścieków na oczyszczalni typu Bioblok.* Wydawnictwo Gaz, Woda i Technika sanitarna, 9/1993. 234-237, 1993.
19. **Malej J., Piaseczna M.:** *Usprawnienia procesu koagulacji ścieków z przemysłu wełnianego.* Gaz Woda i Technika Sanitarna, 7. 127-128, 1982.
20. **Myszograj S.:** *Charakterystyka frakcji ChZT w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków.* II Kongres Inżynierii Środowiska materiały, tom 1, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 2005, vol. 32, 2005.
21. **Myszograj S.:** *ChZT i BZT₅ – miarą biodegradowalności substancji organicznej,* Ekotechnika 4/36/2005.
22. **Ościk J.:** *Adsorpcja.* PWN. Warszawa 1983.
23. **Pawłowska K.:** *Antybakteryjne działanie borowin krajowych.* (Maszynopis). Lublin 1956.
24. **Pempkowiak J.:** *Rozmieszczenie, pochodzenie i właściwości kwasów humusowych w Morzu Bałtyckim.* Polska Akademia Nauk, Instytut Oceanologii. Wrocław-Warszawa-Kraków-Gdańsk-Łódź. Zakład im. Ossolińskich. Rozprawa habilitacyjna. Wydawnictwo PAN. 1989.
25. **Pempkowiak J.:** *Substancje humusowe w osadach dennych Morza Bałtyckiego.* Rozprawa doktorska – niepublikowana. Sopot 1977.
26. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Impact of Municipal Wastewater Treatment and processing Technologies on the Total Content of Trace Metals and their Fractions in Sewage Sludge.* Chemia i Inżynieria Ekologiczna T 10. Nr 5. 427-436, 2003.
27. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Oddziaływanie osadów ściekowych na środowisko przy ich nieprzemysłowym wykorzystaniu.* Materiały Szkoły Gospodarki Odpadami. AGH. Kraków-Ryto. 83-93, 2002.
28. **Rosik-Dulewska Cz.:** *Podstawy gospodarki odpadami.* PWN. Warszawa 2002.
29. **Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U.:** *Wpływ stabilizacji osadów ściekowych na zawartość frakcji metali śladowych.* Inżynieria Ekologiczna Nr 7. 83-88, 2002.
30. **Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., Głowska K.:** *Zmiana form występowania metali ciężkich w osadach ściekowych w wybranych etapach oczyszczania ścieków i przeróbki osadów.* X Konferencja Naukowo-Techniczna. „Gospodarka odpadami komunalnymi”. Komitet Chemii Analitycznej PAN. Gdańsk-Helsinki. 101-121, 2004.

31. **Rosik-Dulewska Cz., Oleszek-Kudlak S.:** *Możliwości wykorzystania osadów ściekowych w świetle nowych regulacji prawnych.* Postępy Nauk Rolniczych Nr 5. 47-59, 2002.
32. **Sidelko R.:** *Sorpcja wybranych jonów metali ciężkich z roztworów na złożach piaskowo-bentonitowych* – Rozprawa doktorska, 1994.
33. **Sidelko R.:** *Złoża piaskowo-bentonitowe, alternatywna metoda podczyszczania odcieków wysypiskowych.* International Symposium on Waste Management and Treatment. Międzyzdroje. 228-235, 1995.
34. **Siepak J.:** *Kierunki i tendencje rozwoju współczesnej analityki próbek środowiskowych.* Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej Nr 21. Koszalin. 55-78, 2003.
35. **Sobczyński T., Siepak J.:** *Badania kumulacji związków biogennych i specjacji metali w osadach dennych jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego.* Zeszyty Naukowe Politechniki Koszalińskiej Nr 20. Koszalin. 265-290, 2001.
36. **Stępkowska E.T.:** *Własności fizyko-chemiczne minerałów ilowych.* Praca zbiorowa nt. „Problemy fizyko-chemii i dynamiki gruntów. PAN. Wrocław 1973.
37. **Szymański K.:** *Migracja odcieków z wysypisk odpadów komunalnych w gruncie.* Monografia Wydziału Inżynierii Lądowej i Sanitarnej WSiInż w Koszalinie. Koszalin 1987.
38. **Szymański K., Janowska B.:** *Analiza specjacyjna osadów ściekowych jako kryterium oceny ich jakości.* XII Konferencja Naukowo-Techniczna. „Osady ściekowe – problem aktualny”. Politechnika Częstochowska. Częstochowa. 117-126, 2001.
39. **Szymański K., Janowska B.:** *Charakterystyka osadów ściekowych z oczyszczalni przyrzemskich.* Inżynieria i Ochrona Środowiska. Tom 3. Nr 1-2. Częstochowa. 131-144, 2000.
40. **Szymański K., Janowska B.:** *Formy występowania metali ciężkich w osadach ściekowych.* II Międzynarodowa XII Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna. „Nowe spojrzenie na osady ściekowe”. Politechnika Częstochowska. Częstochowa. 117-125, 2003.
41. **Szymański K., Sidelko R.:** *Sorpcja metali ciężkich w warunkach kontaktu z bentonitem.* Gosp. Wodna Nr 6. Warszawa 1993.
42. **Świdorska-Bróż. M.:** *Interakcja związków humusowych z wybranymi metalami ciężkimi oraz jej wpływ na usuwanie badanych metali z wody.* Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej Nr 54. Wrocław 1985.
43. **Świdorska-Bróż. M.:** *Sorpcja metali ciężkich w wodach naturalnych.* Sympozjum „Usuwanie Metali Ciężkich z Wody i Ścieków” Warszawa 1988.
44. **Świdorska-Bróż. M.:** *Występowanie, toksyczność i usuwanie metali ciężkich z wód naturalnych.* Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej Nr 13. Wrocław 1985.
45. **Zarzycki R., Wielgościński G.:** *Problemy zagospodarowania osadów ściekowych.* w: Zarzycki R. (Red.): *Gospodarka komunalna w miastach.* Wydawnictwo PAN Oddział w Łodzi. Łódź 2001.
46. **Żabowski J.:** *Badania nad oczyszczaniem ścieków promieniotwórczych na krajowych glinach i bentonitach.* Zeszyty Naukowe IGK Nr 16. Warszawa 1966.

Organic and Mineral Sorbents in the Process of Wastewater Treatment

Abstract

In specific conditions even small or very small quantities of wastewater may become threat for areas under special protection. In Poland about 62% of water for drinking purposes is taken from superficial intakes: rivers, lakes and barrage reservoirs (according to data from Polish Main Statistical Office) [6]. Recreation and rest centres are often located in forests, at lakes or other particularly protected reservoirs. Sometimes transportation of sewage with wastewater removal vehicles is impossible. The lack of electric energy lines makes impossible application of classic technological arrangement for wastewater treatment.

The unfavourable degree of wastewater dilution with receiving waters and necessity of special protection of receiving waters, sometimes forces use of cleaning of outflows on filters suitable for small wastewater treatment plants. Various solutions are given [17, 18]:

- sand filters,
- sand-peat filters,
- peat filters,
- sand filters with the recirculation.

Change of heavy metals forms of occurrence in sewage sludge is connected with technological processes of wastewater treatment and sewage sludge processing [30].

Consideration of criteria of usefulness of sewage sludge for natural utilization requires information about conditions of heavy metals release to the environment and the their accessibility for plants [30].

Immobilization of heavy metals in sewage sludge can be conducted with application of natural silty aluminosilicate minerals, among others: bentonite, clays, kaolinite, illite, montmorillonite, clinoptilolite and muscovite. Metals heavy adsorbed by silty minerals (e.g. clays, bentonite) create exceptionally durable aluminosilicate connections. Metals in this fraction (V) are inaccessible for alive organisms and permanently excluded from the circulation in the environment.

Program investigations on application of peat for removal contaminants, especially bacteriological, from wastewater allow to get definite information which may be used in practice [17, 18]. Results obtained during investigations on effectiveness of removal of some kinds of contaminants from wastewater filtered through peat deposit prove, that in wastewater filtered through peat deposit with various depth and with the various intensity of inflow, very high reduction of microbiological contamination is achieved, in many cases 100%.