

SUMMARY

The theory of the adsorption

A survey has been presented on the equilibria and especially on the thermodynamical approach of equilibria on sorption phenomena, including adsorption and chemisorption.

Attention has been paid to the occurrence and the importance of these phenomena in the processing of raw water, especially with the object to produce drinking water.

Theorie van de adsorptie

Indien een vaste stof in contact is met een fluidum (gas of vloeistof) zullen de zich in het fluidum bevindende moleculen door hun beweging botsen met het oppervlak van de vaste stof. Deze botsingen zijn niet elastisch. De botsende moleculen verblijven derhalve enige tijd aan dit oppervlak en er ontstaat een opeenhoping van deze moleculen. Dit verschijnsel heet adsorptie. De grootte van de verblijftijd is een functie van de kracht tussen de geadsorbeerde moleculen en de moleculen of groepen uit het oppervlak van de vaste stof. Deze kracht kan van verschillende orde van grootte zijn, afhankelijk van de aard van de desbetreffende moleculen. Zij varieert van een zuiver fysische kracht, zoals de v. d. Waals attractiekracht (≈ 5 Kcal/mol), en die heersend bij een waterstof brug (≈ 10 Kcal/mol) en bij een electrostatische binding (≈ 15 Kcal/mol) tot de homopolaire chemische binding ($\approx 100 - 150$ Kcal/mol). Gezien de grote verscheidenheid van bindingstypen spreekt men in collectieve zin van sorptieverschijnselen. De naam *adsorptie* is gereserveerd voor die gevallen, waarbij de bindingskracht van zuiver fysische aard is, de naam *chemisorptie* als er sprake is van een chemische binding.

Moleculen die aan een oppervlak gesorbeerd zijn, kunnen van hieruit ook in de vaste stof binnendringen, dus in de vaste stof oplossen; men spreekt dan van *absorptie*.

Ge(ad)sorbeerde verbindingen kunnen door andersoortige verbindingen van het oppervlak worden verdreven, hetzij doordat deze een grotere bindingskracht hebben, hetzij door de massawerkingswet, dus omdat ze in zeer grote overmaat aanwezig zijn. Dit ver-

schijnsel komt veel voor. Worden in een dergelijk proces ionen uitgewisseld, dan is de vaste stof een *ionenwisselaar*, een soortnaam die burgerrecht heeft verkregen.

De adsorptie- en chemisorptieprocessen kunnen, zoals is in te zien, gepaard gaan met aanzienlijke *warmte-effecten*.

Bij de waterzuivering zijn de adsorptieprocessen vrij belangrijk. Toch lijkt het juister om de gegeven opdracht: te spreken over adsorptie, iets ruimer te stellen en te behandelen de theorie van de sorptieprocessen zoals die bij de waterzuivering te pas komen. Dit is algemener, bovendien is een scherpe grens toch niet te trekken.

Sorptieprocessen resulteren in scheidingsprocessen. Ze komen in de waterhuishouding zeer veel voor en worden voor de waterzuivering veel toegepast. De scheiding tussen natuurlijk voorkomende processen en kunstmatig toegepaste sorptieprocessen ligt voor de hand. Er kan tussen beide een overgang groeien.

Enkele voorbeelden zullen hier worden genoemd. Tot de natuurlijke sorptieprocessen behoren de uitwisselingsprocessen van natuurlijk water (grondwater, rivierwater, zeewater) met de bodem, dat wil zeggen met zand, veen en klei. Vele van deze processen zijn op basis van ionenuitwisseling. Zij berusten op electrokinetische interacties; ook waterstofbruggen komen voor. Een enkele maal treedt adsorptie op. De fysische toestand van de vaste stof, het adsorbens, kan zeer verschillend zijn, bijna altijd is het geboden uitwisselingsoppervlak relatief groot.

Het aantal kunstmatige processen is reeds vrij groot, bovendien is het zeer wel denkbaar, dat er in de toekomst nog meer zullen bij komen. Het adsorbens wordt in verschillende vormen toegepast, als vlok, als bed en als membraan. De diepbedfiltratie voor

de afvang van ijzerhydroxidevlok berust op adsorptie, voor de sol-afvang op chemisorptie die van electrokinetische aard is. Bij de koolfiltratie zijn hoofdzakelijk adsorptieprocessen van belang; bij de ijzerhydroxidevlok is daarentegen voor een groot deel van chemisorptie sprake. De chemische ontmanging is van ingewikkelde aard, chemisorptie van zuurstof en mangaan spelen een rol, het gevormde (hydr)oxide vertoont katalytische activiteit.

Bij de ontzoutingsprocessen wordt adsorptie niet als scheidingsmethode gebruikt. Wel kunnen sorptieverschijnselen van invloed zijn op de resultaten. Zowel bij het gebruik van ionenwisselaars, zoals in het Kuninproces, als bij de electrolyse en de hyperfiltratie (omgekeerde osmose) kunnen door adsorptie en door chemisorptie van verontreinigingen uit het zoute water ernstige verstoringen ontstaan van het proces.

Nog zij gemeld, dat verwacht mag worden, dat in de toekomst de verwijdering van radionucliden zal geschieden met natuurlijke ionenwisselaars zoals klei en veen.

Voor de goede uitvoering van genoemde processen is het van belang precies te weten op welke verschijnselen de plaatsvindende reacties en acties stoeien, opdat met vrucht de theorie kan worden toegepast. Dit betreft uiteraard enerzijds kennis over de dynamica van de situatie. Hierop wordt hier niet ingegaan. Anderzijds betreft dit de kennis omtrent de optredende fysisch-chemische oppervlakte reacties en van de evenwichtstoestanden. De aandacht zij dan nu gericht op de theorie van de (ad)sorptie, als onderdeel van de theorie van de (ad)sorptieprocessen.

In het algemeen kan worden gezegd, dat chemisorptie en adsorptie optreden aan *discrete plaatsen* op het

*) 20e Vacantie cursus in Drinkwatervoorziening, gehouden door de Afdeling der Weg- en Waterbouwkunde van de T.H. Delft, op 4 en 5 januari 1968. Les no. 7.

oppervlak van het adsorbens. Tengevolge hiervan wordt op het oppervlak een monomoleculaire laag van gesorbeerde moleculen opgebouwd. De situatie op het oppervlak is dynamisch, de bewegelijkheid van de moleculen hangt af van de eerdergenoemde bindingskracht en van de temperatuur.

De vorming van meerdere lagen van moleculen, dus sorptie aan eigen soort, zij het dat deze in een patroon gerangschikt is, is mogelijk in bijzondere gevallen. Dit verschijnsel kan optreden, o.a. bij relatief zeer hoge concentraties van een gasvormig adsorbaat en bij zwakke bindingskrachten tussen adsorbens en adsorbaat.

Bij de chemisorptie is het meestal te verwaarlozen. In de gevallen waarop de aandacht hier is gericht, behoeft het verschijnsel niet in beschouwing te worden genomen.

Dit betekent, dat bij toenemende concentratie van het adsorbaat de geadsorbeerde hoeveelheid een maximale eindwaarde bereikt, als het gehele oppervlak is bedekt. Het aantal beschikbare plaatsen per eenheid van oppervlak hangt sterk af van het type van binding. Bij chemisorptie wordt het aantal plaatsen bepaald door het chemische karakter van het oppervlak, de maximale bezetting soms mede door de grootte van de gesorbeerde moleculen, i.v.m. sterische hindering. Bij adsorptie wordt de bezetbaarheid voornamelijk bepaald door de grootte van de moleculen.

Als de optredende fysisch-chemische verschijnselen bekend zijn kunnen langs theoretische weg de *evenwichten* worden afgeleid en in mathematische vorm worden vastgelegd. Het is reeds eerder gezegd, dat de kennis van deze evenwichten bepalend is voor het beheersen van het proces vanwege de daardoor vastgestelde grenzen van het scheidend vermogen en omdat een niet in evenwicht zijnd systeem, zich met een snelheid afhankelijk van de afwijking van het evenwicht, van de eigenschappen van het systeem en van de dynamische situatie, naar dit evenwicht spoedt.

De evenwichtscondities zijn vastgelegd door het feit, dat bij constante temperatuur en druk de molaire thermodynamische potentiaal van iedere component in iedere, aan het evenwicht deelnemende, fase gelijk moet zijn. Voor een component A, die voorkomt met n_A molen in een systeem dat verder n_B, n_C enz. molen bevat van de

componenten B, C, enz. is deze molaire thermodynamische potentiaal

$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B, n_C, \text{ enz.}}$ waar- in G de thermodynamische potentiaal of vrije enthalpie van het totale systeem is.

In de beschouwde evenwichten is het aantal fasen tenminste twee. Wordt de mol.thermodynamische potentiaal in de standaardtoestand genoemd μ_o , dan geldt voor iedere component in iedere fase:

$$\mu = \mu_o + RT \ln a \quad (1)$$

waarin a = activiteit van de beschouwde component in de beschouwde fase.

Het bovenstaande zij op een drietal situaties toegepast. In al deze gevallen wordt uiteraard de druk en de temperatuur constant verondersteld. Dit zal niet telkens nadrukkelijk worden vermeld.

Voor een *vaste oplossing*, dat wil dus zeggen voor een *absorptie-evenwicht* geldt dat er twee fasen zijn, de vaste fase (") en de vloeistofphase ('). Indien één component van de vloeistof in de vaste fase oplost, geldt derhalve voor deze component

$$\mu'' = \mu' \quad (2)$$

Derhalve met behulp van vergelijking (1):

$$-(\Delta \mu_o'' \rightarrow ') = -(\mu_o'' - \mu_o') = RT \ln \frac{a''}{a'} \quad (3)$$

Dus:

$$\frac{a''}{a'} = \exp \left(- \frac{\Delta \mu_o'' \rightarrow '}{RT} \right) = \text{constant} \quad (4)$$

De activiteit is evenredig met de concentratie (C), b.v. uitgedrukt in molen/vol. eenheid:

$$a = \gamma(C).$$

Indien de activiteitscoëfficiënt γ constant is in het beschouwde gebied volgt uit vergelijking (4):

$$\frac{(C'')}{(C')} = \text{constant}' \quad (5)$$

Deze wet is voor relatief verdunde toestanden, waarvoor $\gamma = 1$ bij benadering, empirisch gevonden door *Nernst*, in het bijzonder voor vloeistof-vloeistof systemen, waarvoor uiteraard dezelfde afleiding geldt.

Als tweede voorbeeld zij gekozen de *adsorptie*, van één component vanuit

een oplossing (') aan het oppervlak van een vaste stof (").

Betrekken wij het aantal beschikbare plaatsen net als de concentratie per volume eenheid en noemen wij deze concentratie aan plaatsen S.

Voor de vaststelling hiervan is nodig de kennis van het aanwezige oppervlak per volume eenheid en het aantal plaatsen per oppervlakte eenheid. Indien de concentratie in de vaste fase van de beschouwde component is (C"), kan een bezettingsgraad (Θ) worden ingevoerd, gedefinieerd als

$\Theta = \frac{(C'')}{S}$. Er is door *Fowler* statistisch en mechanisch af geleid dat:

$$a'' = \frac{\Theta}{1-\Theta}.$$

Voor het evenwicht geldt dan derhalve:

$$-\Delta \mu_o'' \rightarrow ' = RT \ln \frac{1-\Theta}{\Theta} - RT \ln a' \quad (6)$$

waaruit volgt:

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \frac{1}{a'} = \text{constant}. \quad (7)$$

of bij constante γ' :

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \frac{1}{(C')} = \text{constant}'.$$

Dit hyperbolische verband tussen Θ en a' (of (C')) is, zij het langs andere weg, afgeleid en gebaseerd op andere concentratieparameters, voor het eerst gegeven door *Langmuir*. Ze wordt genoemd de *Langmuirse adsorptie isotherm*.

De constante die in de vergelijking (7) voorkomt is een maat voor de kracht waarmee de moleculen worden gebonden. De vergelijking voldoet uiteraard aan de voorwaarde dat $\Theta \rightarrow 1$ indien (C') $\rightarrow \infty$.

Vergelijking (7) geldt niet alleen voor adsorptie. Ze is ook geldig voor *chemisorptie* als het molecule in zijn geheel of stochiometrisch in zijn geheel wordt gebonden. Een voorbeeld moge dit illustreren. Stel een vaste stof heeft dissocierbare zoutbruggen, waaruit dus door water een positief ion en een negatief ionen kunnen worden gevormd, die door electrostatische krachten aan elkander zijn gebonden. Beide ionen worden verondersteld onbewegelijk te zijn, d.w.z. niet uit het oppervlak verwijderbaar. Wol is een dergelijke vaste stof.

Er zijn dus aan het oppervlak even-

veel positieve als negatieve potentiële bindingsplaatsen. Actueel zijn er vanzelfsprekend evenveel bij het isoëlectrische punt. Omdat er sprake is van zoutbruggen kan dus het zuurrestion protonen binden, het baserestion kationen.

Wordt nu een zuur, zoals b.v. HCl, gesplitst in H^+ en Cl^- , aan de stof gebonden, dan kunnen zich twee gevallen voordoen.

In beide gevallen wordt het proton (H^+) aan de negatief geladen groep electrostatistisch gebonden. Wordt daarnaast ook het Cl^- aan de positief geladen groep electrostatistisch gebonden, dan is het totale effect dat per proton in feite een molecule HCl wordt gesorbeerd. In dat geval geldt dan dat $\Theta_{HCl} = \Theta_{H^+} = \Theta_{Cl^-}$ en is de Langmuir vergelijking voor ieder van de drie gevallen geldig.

Het kan evenwel zijn — dit is het tweede geval — dat het Cl^- niet gebonden wordt, doch diffuus in de oplossing rond de positieve groepen aanwezig blijft. Hierbij is aan de electroneutraliteit te denken. In dit geval geldt de Langmuir vergelijking niet en wel omdat er rond de vaste stof een vloeistofphase moet ontstaan, die verschillend in samenstelling is van de hoofd waterphase. Men bedenke dat er nu sprake is van een evenwicht tussen drie fasen en niet meer tussen twee fasen. Een dergelijk geval kan zich voordoen als beide typen ionen in het oppervlak onbeweegelijk zijn, maar zal zich zeker voordoen indien er slechts één type ion onbeweegelijk is.

Kiezen wij dit laatste als derde voorbeeld en noemen dit naar degenen die deze gevallen het eerst heeft beschouwd de *Donnan-evenwichten*.

Over de ontstane tweede vloeistofphase dient eerst het volgende te worden gezegd. De vaste stoffen zoals ionenwisselaars, wol, zijde, veen, enz. waarbij dit type evenwichten optreedt of kan optreden, zijn meestal hoogmoleculair en hydrofiel. Ze zijn zwelbaar in water en hebben mede daardoor een groot toegankelijk oppervlak.

Het is, zeker in eerste benadering, geoorloofd de tweede vloeistofphase identiek te stellen aan deze zwelvloeistofphase. Gemakshalve noemen wij deze vloeistofphase de interne vloeistofphase. Er zijn derhalve drie fasen: de vaste stof ($''$) de interne vloeistof ($'''$) en de oplossing ($'$). Tengevolge van het verschil in samenstelling

is er tussen phase ($''$) en phase ($'$) een potentiaal verschil ψ .

Stel dat het niet verplaatsbare ion negatief is en dat het evenwicht wordt beschouwd met de ioniseerbare stof KA dat in oplossing is gesplitst in de ionen K^+ en A^- . Derhalve zal K^+ aan het oppervlak worden gebonden door electrostatistische krachten. Gezocht zal worden het verband tussen $\Theta = \frac{(K_+''')}{S}$ en de activiteit van K^+

in de oplossing. Gemakshalve beschouwen we het geval van een verdunde oplossing, zodat voor deze activiteit mag worden geschreven (K_+') . In plaats van de normale schrijfwijze voor een ion, zoals K^+ , enz., zal voor de concentraties ter vereenvoudiging worden geschreven (K_+) enz. De behandeling verandert daardoor in wezen niet.

Er geldt dus:

$$\text{Voor } K^+ : \mu''' = \mu_o''' + RT \ln \frac{1-\Theta}{\Theta}$$

Voor K^+ en A^- :

$$\begin{cases} \mu'' = \mu_o'' + RT \ln a'' \\ \mu' = \mu_o' + RT \ln a' \end{cases}$$

Hieruit volgt, onder in achtname van het elektrische potentiaal verschil ψ :

$$\begin{aligned} \text{voor } A^- : \\ -(\Delta\mu_o)'' \rightarrow ' = 0 = RT \ln (A_-'') - \\ - RT \ln (A_-') - \psi F \end{aligned} \quad (8)$$

F is de Faraday

De $\Delta\mu_o$ in bovenstaande vergelijking is nul, omdat de standaard potentialen in de vloeistofphasen gelijk zijn.

voor K^+ :

$$\begin{aligned} -(\Delta\mu_o)'' \rightarrow ' = 0 = (K_+''') - \\ - RT \ln (K_+') + \psi F \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{en } -(\Delta\mu_o)''' \rightarrow ' = RT \ln \frac{\Theta}{1-\Theta} - \\ - RT \ln (K_+') + \psi F \end{aligned} \quad (10)$$

Uit de voorwaarde voor electroneutraliteit volgt tenslotte nog:

$$V(A_-'') = V(K_+''') + (K_+''') \quad (11)$$

Hierin is V het volume van de interne vloeistofphase per volume eenheid vaste stof.

Door combinatie van de vergelijkingen (8) en (9) volgt de eerste belangrijke conclusie:

$$(K_+''') (A_-'') = (K_+') (A_-') \quad (12)$$

Het verband tussen Θ en (K_+') volgt uit de vergelijkingen (8) t/m (11) door eliminatie van (A_-'') , (K_+''') en ψF . Bovendien geldt voor de oplossing dat $(K_+') = (A_-')$. Er resulteert:

$$\begin{aligned} \frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \frac{1}{(K_+')^2} \left((K_+''') + \frac{(K_+''')}{V} \right) = \\ = \exp - (\Delta\mu_o)''' \rightarrow ' = \text{constant.} \end{aligned}$$

of:

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} \cdot \frac{1}{(K_+')^2} \left((K_+''') + \frac{\Theta S}{V} \right) = \text{constant} \quad (13)$$

Uiteraard zou ook (K_+''') te elimineren zijn. Evenwel ontstaan dan onhandelbare vergelijkingen. Bovendien is veelal S t.o.v. de andere concentraties groot, V is meestal < 1 en $(K_+''') < (K_+')$. Derhalve is voor veel gevallen (K_+''') te verwaarlozen ten opzichte van $\frac{\Theta S}{V}$.

In dat geval gaat vergelijking (13) over in:

$$\frac{\Theta^2}{1-\Theta} \cdot \frac{1}{(K_+')^2} = \text{constant}'$$

of:

$$\frac{1}{\Theta^2} - \frac{1}{\Theta} = \frac{1}{(K_+')^2} \text{constante}' \quad (14)$$

Alweer (13) en (14) nadert $\Theta \rightarrow 1$ voor $(K_+') \rightarrow \infty$.

De afgeleide evenwichtsvergelijking voor sorptie aan een oppervlak tussen Θ en (K_+') zijn alle van de 2de graad en vertonen dezelfde karakteristiek, namelijk dat de toename van de gesorbeerde hoeveelheid met toename van de concentratie in oplossing, relatief steeds minder wordt. Bovendien blijkt uit een analyse van de voorbeelden, geprojecteerd tegen de tot nu toe bekende gevallen van (adsorptie, dat ze een betrekkelijk groot aantal gevallen beslaan.

De meest eenvoudige algemene *wiskundige* benaderingscorrelatie tussen Θ en (K_+') voor alle adsorptieprocessen, zou derhalve in een twee parameter vergelijking van de vorm:

$$\Theta = a (K_+')^b \quad (15)$$

kunnen worden geschreven. Hierbij is $b \approx 0,5$ en in ieder geval $0 < b < 1$ en hangt a van het proces af.

Het blijkt nu, verrassenderwijze, dat voor de tot nu toe bekende resultaten vergelijking (15) een vrij redelijke lijnaanpassing geeft, waarbij de grootheden a en b van geval tot geval verschillen.

Vergelijking (15), die dus geen fysisch-chemische achtergrond heeft, wordt wel genoemd de exponentiele

isotherm van *Freundlich*. Deze naam is foutief. De vergelijking is niet exponentieel. Bovendien heeft *Freundlich* in de aanvang deze vergelijking niet voorgesteld, maar een andere. De vergelijking komt het eerst voor in een artikel van de Nederlandse geleerde *Van Bemmelen*, die haar overigens — terecht — nooit naar voren heeft geschoven omdat de fysisch chemische achtergrond ontbreekt.

Uit dit alles moge toch volgen, dat kennis van het actuele gebeuren bij de verschillende processen noodzakelijk is, wil tot een behoorlijk gefundeerde procesvoering kunnen worden besloten. Deze kennis ontbreekt bij de waterzuivering nog op zeer veel punten. Een aantal daarvan zij kort aangestipt.

Hoe triviaal ook, dient te worden gesteld, dat voor een verantwoorde waterzuivering kennis over de aard en hoeveelheid van de verontreinigingen in het water nodig is. Deze kennis is nog zeer onvolledig. Het gemis aan kennis klemt des te sterker, omdat juist de schadelijke en ongewenste verontreinigingen dikwijls slechts in kleine hoeveelheden in het water voorkomen en derhalve minder gemakkelijk te vinden zijn. In direct verband met het voorgaande staat het gevolg van het gebrek aan kennis van de (ad)sorbentia, zowel naar eigenschappen als naar specifieke toepassing.

Onvoldoende is nog bekend welke invloed de genoemde verontreinigingen hebben op de effectiviteit van kolom en membraamprocessen, zoals electro-dialyse, hyperfiltratie en ionenwisseling.

Ook is een betere kennis noodzakelijk van de bij adsorptie en chemisorptie plaats vindende reacties, zowel bij toepassing als scheidingstechniek, maar in het bijzonder als ze storend werken op andere scheidingsprocessen. Het bovenstaande zij aan een drietal voorbeelden, geput uit eigen ervaring, wat nader geadstrueerd.

Zoals reeds aangestipt is bekend, dat *radionucliden* door de natuurlijke ionenwisselaars zoals klei en veen kunnen worden verwijderd. Klei vangt b.v. af kationen van: ^{137}Cs , ^{90}Y , ^{106}Ru , ^{90}Sr , ^{137}Co , veen vangt b.v. af kationen van ^{90}Sr en ^{60}Co . Deze afvang van de altijd relatief kleine hoeveelheden *radionucliden* zoals ze in water kunnen voorkomen, wordt sterk beïnvloed door de aanwezigheid van veel grotere hoeveelheden katio-

nen zoals Ca^{++} , Na^+ , H^+ enz. De selectiviteit van het verwijderingsproces hangt sterk af van de energie waarmede de verschillende ionen worden gebonden. Deze fundamentele kennis ontbreekt geheel en is nodig wil het proces kunnen worden beheerst. Hetzelfde geldt voor de ionenwisselaars zelve, waarvan nog niet met zekerheid kan worden gezegd, welke groepen voor de afvanging verantwoordelijk zijn en hoe het mechanisme van de uitwisseling is. Terzijde zij opgemerkt dat ook naar uitvoering nog verschillende vragen te beantwoorden zijn. Moet het proces eventueel in de bodem gebeuren, of moeten eenheden worden gebouwd waarmede bovengronds de zuivering van relatief kleine hoeveelheden geschiedt. Bij de reeds genoemde *hyperfiltratie* voor de winning van zoet water uit zout water, is tot nu toe het meeste succes verkregen met membranen van celluloseacetaat, dat gedeeltelijk is verzeept. De werking van de zeer dunne laag ($\frac{1}{4}$ — 1μ) van het membraan die aan de hoge druk kant voor de retentie van het zout zorgt, is nog altijd niet duidelijk. De scheiding kan veroorzaakt worden door de relatief kleine diffusiesnelheid van de gehydrateerde natrium- en chloorionen, vergeleken met de snelheid van de watermoleculen, of berust op een afzeefeffect van de grote gehydrateerde ionen door met water benatte „poriën” van kleine diameter in het membraan. Wat ook het gebeuren moge zijn, de werking van het membraan berust op de moleculaire structuur van het polymeer en op de fysisch-chemische eigenschappen hiervan. Belangrijk is hierbij, dat het gebruikte cellulose acetaat zwak hydrofiel is en dus preferentie heeft voor water. Verontreinigingen in het water zullen — zelfs in kleine hoeveelheden — via adsorptie het oppervlakte-karakter aanmerkelijk kunnen wijzigen en het oppervlak hydrofiel kunnen maken, waardoor de werking verloren gaat. Daarnaast kan verstopping der „poriën” optreden en ook door adsorptie een sterk veranderde zwelling.

Het is dringend noodzakelijk dat, door kwantitatieve bestudering van de verschijnselen, opheldering over dit soort vragen wordt gevonden.

Als laatste voorbeeld zij gekozen de *chemische ontmanging* van grondwater. Ondanks een grote hoeveelheid praktische kennis op dit gebied, zijn de verschijnselen nog niet eenduidig te verklaren, derhalve zijn geen ge-

richte maatregelen te nemen om storingen in het proces op te heffen, laat staan om het proces optimaal te bedrijven.

Er is bekend, dat ontmanging in vitro beneden een $p_{\text{H}} \approx 8.5$ niet plaats vindt, terwijl tot $p_{\text{H}} = 7$ dit wel in een met Mn (hydr)oxiden bedekt bed geschiedt. Dit duidt op een katalytisch proces. De reactiesnelheidsconstante hangt zeer sterk af van het type mangaan(hydr)oxide dat aanwezig is. Ze is maximaal voor het oxide waarbij de O/Mn verhouding ≈ 1.33 . Het bicarbonaatgehalte en de ermede verband houdende p_{H} en de hoeveelheid zuurstof die zich aan het oppervlak bevinden zijn snelheidsbepalend. Dit geldt niet voor de hoeveelheid geadsorbeerde Mn^+ , omdat de reactie een eerste orde reactie is (Mn^{++}) in oplossing is, en de geadsorbeerde hoeveelheid niet lineair met de concentratie in de oplossing verandert.

Het lijkt op het ogenblik dat door de katalysator aan de zuurstof atomen electronen worden toegevoegd die aan Mn^{++} zijn onttrokken. De zuurstof ionen zullen aan het oppervlak met de Mn^{3+} ionen en met een mangaan-ion uit de oplossing en water reageren onder vorming van het mangaanhydroxide en van protonen.

Ook in dit geval zijn chemisorptie processen van essentiële betekenis. Onderkenning van de deelprocessen — die nu nog zeer onvolledig is — is nodig, opdat verantwoorde maatregelen kunnen worden genomen tot verbetering en leiding van het proces.

Het bovenstaande moge hebben duidelijk gemaakt, dat bestudering van grensvlakverschijnselen en de ermede gepaard gaande sorptieverschijnselen van essentieel belang zijn voor de bereiding van drinkwater. In feite voor de gehele waterhuishouding. De bestudering zal het mogelijk moeten maken over de reinigingsprocessen, die in de toekomst in steeds grotere mate en in grotere variëteit nodig zullen zijn, optimaal te leiden. Dit kan ook anders gezegd worden. De bereiding van goed drinkwater is uitgegroeid tot een proces industrie, waarbij naast de beschikbaarstelling van de grondstof in zo geconcentreerd mogelijke vorm door de civielingenieurs, bij de verwerking ook de chemisch-technische processen in volle omvang moeten zijn bestudeerd en begrepen. In het bijzonder speelt hierbij de (ad)sorptie een belangrijke rol.