

Sławomir SZERZYNA*

PRZEGLĄD PROCESÓW MEMBRANOWYCH WYKORZYSTYWANYCH DO USUWANIA CHROMU Z ROZTWORÓW WODNYCH

Obecność chromu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi stanowi poważne zagrożenie dla ich zdrowia. Związki chromu mogą wykazywać działanie toksyczne oraz rakotwórcze. W artykule omówiono procesy membranowe, które mogą być wykorzystywane do usuwania chromu z wód naturalnych o podwyższonym stężeniu tego metalu.

1. WSTĘP

1.1. ROLA CHROMU ŻYCIU CZŁOWIEKA

Chrom został zaliczony do pierwiastków niezbędnych do życia człowieka. Występuje na stopniach utlenienia od -2 do $+6$. W środowisku naturalnym chrom spotykany jest głównie na $+3$ i $+6$ stopniu utlenienia. Obie formy mają znaczny wpływ na zdrowie człowieka [28].

Chrom na $+3$ stopniu utlenienia (Cr^{+3}) jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu [5]. Będąc składnikiem kwasu rybonukleinowego (RNA) jest prawdopodobnie odpowiedzialny za stabilizację jego struktury i odgrywa pewną rolę w przemianach białek, lipidów i glukozy wzmacniając działanie insuliny [28, 24].

Chrom na $+6$ stopniu utlenienia ulega redukcji w organizmie człowieka do Cr^{+3} [10]. Narażenie na wysokie dawki chromu Cr^{+6} prowadzi do wystąpienia efektów toksycznych, z efektami kancerogennymi włącznie [15, 20].

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, slawomir.szerzyzna@pwr.edu.pl.

1.2. POCHODZENIE CHROMU W WODACH NATURALNYCH

Podwyższone zawartości chromu w glebach i wodach są najczęściej skutkiem zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego, między innymi w wyniku działalności garbarni, galwanizerni lub nawożenia gleb osadami ściekowymi. W wyniku kontaktu ścieków garbarskich z wodami zawierającymi rozpuszczony tlen, jony Cr^{+3} przekształcają się termodynamicznie w trwałą postać $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Może mieć to negatywne skutki dla środowiska, ponieważ chrom na +6 stopniu utlenienia jest toksyczny i rakotwórczy [17]. W wodach, w warunkach utleniających, chrom może występować głównie na +6 stopniu utlenienia, w postaci anionów CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. W warunkach redukcyjnych i w środowisku kwasowym dominują formy na +3 stopniu utlenienia, w postaci kationów CrOH^{2+} i Cr^{3+} [2].

Stężenie chromu w niezanieczyszczonych rzekach wynosi ok. $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W przypadku zanieczyszczenia wód powierzchniowych związkami chromu, znaczne ilości tego metalu są deponowane w osadach dennych. Na terenie Polski osady denne zawierają średnio $6 \text{mg}/\text{dm}^3$ chromu, a jego zawartość w glebach Polski, traktowaną jako tło, oszacowano na $16,8 \text{mg}/\text{dm}^3$ [9]. W wielu zanieczyszczonych rzekach, szczególnie poniżej miejsc zrzutu ścieków zawierających związki chromu, zawartość tego metalu w osadach dennych jest znacznie większa, dochodząc do $1200 \text{mg}/\text{dm}^3$ w osadach rzeki Łaby, do $1000 \text{mg}/\text{dm}^3$ w dolnym biegu Renu i do $700 \text{mg}/\text{dm}^3$ w górnym biegu Wisły [11].

W czystych wodach podziemnych stężenie chromu zawiera się najczęściej w przedziale $0,1\text{--}20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, ale w pobliżu zakładów przemysłowych wytwarzających odpady lub ścieki zawierające chrom zawartość tego pierwiastka w wodach podziemnych może być znacznie wyższa [17]. W wodach podziemnych w sąsiedztwie galwanizerni stwierdzono stężenie chromu Cr^{3+} dochodzące do $100 \text{mg}/\text{dm}^3$ [27].

Dopuszczalne stężenie chromu w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi w Polsce $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [22].

2. PROCESY MEMBRANOWE

Pogarszająca się jakość wód naturalnych oraz rosnące wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi powodują, że coraz częściej w układach technologicznych oczyszczania wody stosowane są zaawansowane procesy separacyjne [13]. Niezbędnym elementem do przeprowadzenia separacji jest membrana, która stanowi półprzepuszczalną barierę rozdzielającą dwie fazy ciekłe lub gazowe. Transport masy między tymi fazami możliwy jest przez zastosowanie pewnej siły napędowej. Może nią być różnica ciśnień, stężeń lub potencjału elektrycznego. W oczyszczaniu wody najczęściej stosowane są ciśnieniowe procesy membranowe zwane też

filtracją membranową. Wśród ciśnieniowych procesów membranowych wyróżnić można następujące procesy: mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację i odwróconą osmozę. Membrany stosowane w tych procesach charakteryzują się różnymi zdolnościami do zatrzymywania cząstek o różnych wielkościach [8, 7]. Ciśnieniowe procesy membranowe mogą być wykorzystane w technologii oczyszczania wód do różnych celów:

- mikrofiltracja – do klarowania wody,
- ultrafiltracja – do klarowania wody i dezynfekcji,
- nanofiltracja – do usuwania koloidów, małocząsteczkowych związków organicznych oraz jonów dwuwartościowych (zmiękczenie wody),
- odwrócona osmoza – do odsalania wody i do usuwania małocząsteczkowych związków organicznych [12].

Cząstki jonowe różnych znaków bardzo często nie różnią się istotnie wielkością, zatem nie mogą być rozdzielane przy pomocy mechanizmu sitowego. Aby membrana selektywnie rozróżniała ładunek jonów, musi posiadać grupy jonoczynne trwale związane z membraną. Dzięki membranom jonowymiennym możliwe jest prowadzenie procesu elektrodializy [18]. Jest to proces, w którym pod wpływem pola elektrycznego, wytworzonego między elektrodami, następuje transport jonów przez membrany jonowymienne z roztworu odsalanego do koncentratu. Aniony obecne w roztworze zasilającym przemieszczają się w stronę anody do momentu napotkania membrany kationowymiennej. Analogicznie przemieszczają się kationy w stronę katody, aż do napotkania nieprzepuszczalnej dla nich membrany anionowymiennej. W konsekwencji strumień zasilający rozdziela się na dwa strumienie: diluat, o niskim stężeniu jonów oraz zatężony koncentrat [26].

Innym procesem membranowym wykorzystującym membrany jonowymienne jest dializa Donnana. W procesie z membraną anionowymienną oddziela ona 2 roztwory o różnym składzie i stężeniu: roztwór oczyszczany (zasilający) oraz roztwór odbierający o względnie dużym stężeniu soli, zwykle NaCl (koncentrat). Gradient potencjału chemicznego po obu stronach przegrody wymusza przepływ anionów Cl⁻ z koncentratu do roztworu zasilającego. Ponieważ ruch kationów w tym samym kierunku nie jest możliwy, dlatego dla zachowania elektroneutralności obu roztworów, równoważna ilość anionów transportowana jest z roztworu oczyszczanego do roztworu odbierającego. W ten sposób aniony z roztworu oczyszczanego zastępowane są obojętnymi jonami z koncentratu (tj. chlorkami) [16, 25].

Procesy separacji membranowej mogą rozwiązać wiele problemów towarzyszących konwencjonalnym procesom oczyszczania wody, ponieważ:

- odpowiednio dobrane membrany są doskonałą barierą dla wielu zanieczyszczeń i nie wymagają stosowania chemicznych reagentów, które mogą stanowić wtórne zanieczyszczenie oczyszczanej wody,
- jakość oczyszczonej wody nie zależy od składu wody surowej,

- odpadowy koncentrat zawiera jedynie usunięte zanieczyszczenia występujące pierwotnie w wodzie,
- wydajność reaktora membranowego może być na bieżąco dopasowywana do zapotrzebowania na oczyszczoną wodę [3, 12].

3. PROCESY MEMBRANOWE STOSOWANE DO USUWANIA CHROMU Z ROZTWORÓW WODNYCH

Procesy membranowe, a w szczególności odwrócona osmoza, uważane są za jedne z najlepszych dostępnych metod do usuwania chromu z wody. Odwrócona osmoza jest efektywna w usuwaniu wszystkich występujących form chromu i jest oceniana jako proces o dobrej (60–90% usunięcia) lub bardzo dobrej skuteczności (90–100% usunięcia) w usuwaniu chromu Cr^{+6} oraz jako proces o bardzo dobrej skuteczności w usuwaniu chromu Cr^{+3} [23]. Nanofiltracja może być również skuteczna w usuwaniu chromu z wody, jednak istnieje niewielka ilość danych literaturowych poświęconych temu zagadnieniu [23]. Również inne procesy membranowe były badane pod kątem skuteczności usuwania chromu z roztworów wodnych. Należą do nich ultrafiltracja micelarna z wykorzystaniem kationowych surfaktantów, membranowe procesy wymiany jonowej oraz elektrodializa [23].

Konopczyńska ze współpracownikami badała możliwość usuwania jonów chromu (III) z roztworów techniką ultrafiltracji micelarnej (ang. micellar enhanced ultrafiltration-MEUF) z zastosowaniem membran polimerowych z octanu celulozy oraz polifluorku winylidenu. Chrom usuwany był z roztworów modelowych zawierających $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o stężeniach 0,01; 0,05 i 0,1 g/dm^3 . W procesie MEUF stosowano dwa związki powierzchniowo czynne: anionowy dodecylsarczan sodu oraz niejonowy Rofam10. Skuteczność usuwania chromu (III) wynosiła 90–95%, a stopień zatrzymania zależał od hydrofobowości materiału membrany oraz od rodzaju użytego surfaktantu [14].

Ten sam proces do usuwania chromu z roztworów wodnych badali Abbasi-Garravand i Mulligan [1]. W procesie zastosowano membrany polisulfonowe o granicznej rozdzielczości równej 10 kDa, a jako surfaktantu używano ramnolipid. Skuteczność zatrzymania chromu (VI) zawierała się w zakresie 24,3–98,7%, natomiast większą skuteczność procesu stwierdzono w usuwaniu chromu (III) – 99,4%.

Z kolei Arthanareeswaran ze współpracownikami osiągnęli 93.% skuteczność separacji chromu, z roztworu o stężeniu początkowym równym 200 mg/dm^3 , w procesie ultrafiltracji wspomaganą polimerami [6].

Zastosowanie nanofiltracji i odwróconej osmozy do oczyszczania wód procesowych z przemysłu metalurgicznego o stężeniu chromu 228 mg/dm^3 dało bardzo dobre efekty. Proces nanofiltracji pozwolił na osiągnięcie stopnia retencji chromu powyżej

97%, a w procesie odwróconej osmozy uzyskano powyżej 99,5% zatrzymania tego metalu [21].

Bardzo dobre efekty usuwania chromu z roztworów wodnych pozwala osiągnąć proces elektrodializy. Nataraj i inni uzyskali stopień usunięcia chromu z roztworu o stężeniu 10 mg/dm^3 na poziomie 99%, a w konsekwencji obniżenie stężenia tego metalu poniżej wartości zalecanej przez WHO [19]. Najwyższy stopień usunięcia chromu (równy 99,8%) uzyskano w procesie elektrodejonizacji podczas oczyszczania roztworu o stężeniu chromu 100 mg/dm^3 [4].

4. WNIOSKI

Chrom obecny w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi stanowi poważne zagrożenia dla ich zdrowia. Bardzo dobre efekty usuwania tego metalu z roztworów wodnych zapewniają procesy membranowe, a w szczególności odwrócona osmoza i elektrodializa. Brakuje jednak informacji literaturowych na temat usuwania chromu z wód naturalnych, w których chrom występuje w stężeniach bliskich dopuszczalnemu stężeniu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Z tego powodu przewiduje się podjęcie badań dotyczących usuwania chromu z wód z wykorzystaniem procesów membranowych.

Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.

LITERATURA

- [1] ABBASI-GARRAVAND E., MULLIGAN C.N., *Using micellar enhanced ultrafiltration and reduction techniques for removal of Cr(VI) and Cr(III) from water*, Separation and Purification Technology, 2014, Vol. 132, 505–512.
- [2] ADAMCZYK A.F., WITCZAK S., *Warunki migracji chromu w utworach żwirowo-piaszczystych na przykładzie tarasu rzeki Ropy*, Materiały III Ogólnopolskiego Sympozjum Aktualne Problemy Hydrogeologii, Wydawnictwo AGH, Kraków 1985.
- [3] ADAMSKI W., MAJEWSKA-NOWAK K., *Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody*, Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 32, No. 1, 3–8.
- [4] ALVARADO L., RAMIREZ A., RODRIGUEZ-TORRES I., *Cr(VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies*, Desalination, 2009, Vol. 249, 423–428.
- [5] ANDERSON R.A., *Recent advances in the clinical and biochemical effects of chromium deficiency*, In Essential and Toxic Trace Elements in Human Health and Disease: An Update, 1993, 221–234.
- [6] ARTHANAREESWARAN G., THANIKAIVELAN P., JAYA N., MOHAN D., RAAJANTHIREN M., *Removal of chromium from aqueous solution using cellulose acetate and sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes*, Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. B139, 44–49.

- [7] BODZEK M., BOHDZIEWICZ J., KONIECZNY K., *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- [8] BODZEK M., KONIECZNY K., *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
- [9] BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T., MAŁECKA K., *Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2003–2005*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspektorat Ochrony Środowiska, 2006.
- [10] DE FLORA S., *Threshold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis*, Carcinogenesis, 2000, Vol. 21, 533–541.
- [11] KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [12] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK K., *Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie ultrafiltracji*, Ochrona Środowiska, 1998, Vol. 20, No. 1, 7–12.
- [13] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK K., *Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody*, Ochrona Środowiska, 2010, Vol. 32, No. 3, 27–32.
- [14] KONOPCZYŃSKA B., DYPKO M., PROCHASKA K., *Zastosowanie techniki MEUF do separacji jonów chromu(III) z modelowych roztworów wodnych chloranu(VII) chromu(III)*, Proceedings of ECOpole, 2013, Vol. 7, No. 2, 633–639.
- [15] LANGARD S., *One hundred years of chromium and cancer: a review of epidemiological evidence and selected case reports*, Am. J. Ind. Med, 1990, Vol. 17, No. 2, 189–215.
- [16] ŁAKOMSKA S., WIŚNIEWSKI J.A., *Usuwanie jonów bromkowych z roztworów wodnych w procesie dializy Donnana*, Ochrona Środowiska, 2012, Vol. 34, No. 1, 35–39.
- [17] MAŁECKI J. J., GRUSZCZYŃSKI T., *Mobilność chromu w strukturze artezyjskiej doliny Krynki w świetle wyników modelowania pola filtracji*, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 2012, Vol. 452, 167–180.
- [18] MIELCZAREK M., WINNICKI T., *Nowoczesne techniki interwencyjnego oczyszczania wód*, Ochrona Środowiska, 1993, Vol. 15, No. 4, 3–6.
- [19] NATARAJ S.K., HOSAMANI K.M., AMINABHAVI T.M., *Potential application of an electro-dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal*, Desalination, 2007, Vol. 217, 181–190.
- [20] O'FLAHERTY E.J., *Chromium toxicokinetics*, Toxicology of Metals. Biochemical Aspects, Springer-Verlag, 1995, 215–228.
- [21] PIEDRA E., ALVAREZ J. R., LUQUE S., *Hexavalent chromium removal from chromium plantig rinsing water with membrane technology*, Desalination and Water Treatment, 2015, Vol. 53, 1431–1439.
- [22] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. Nr 72, Poz 466.
- [23] SHARMA S. K., PETRUSEVSKI B., AMY G., *Chromium removal from water: a review*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2008, Vol. 57, No. 8, 541–553.
- [24] U.S. NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE, *Chromium compounds*, Toxicology Data Network,
- [25] WIŚNIEWSKI J.A., KLIBER S., *Usuwanie bromianów z roztworów wodnych w membranowym procesie wymiany anionowej*, Ochrona Środowiska, 2009, Vol. 31, No. 2, 35–39.
- [26] WIŚNIEWSKI J.A., RÓŻAŃSKA A., *Usuwanie azotanów z roztworów wodnych metodą elektrodializy*, Ochrona Środowiska, 2002, Vol. 24, No. 4, 11–15.
- [27] WITCZAK S., ADAMCZYK A., *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*, tom 2, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspektorat Ochrony Środowiska, 1995.

- [28] WORLD HEALTH ORGANIZATION, Chromium, Environmental Health Criteria, 61, Geneva 1988.

REVIEW OF MEMBRANE PROCESSES USED FOR CHROMIUM REMOVAL FROM WATER SOLUTIONS

The presence of chromium in water intended for human consumption is a serious threat for their health. Chromium compounds may exhibit toxic and carcinogenic effect. This article discusses membrane processes, which can be used for removing chromium from the natural water with increased concentration of this metal.