

Andrzej Bilyk  
Renata Michaś

## Przemiany związków chromu w procesach uzdatniania wody

Skażenie terenów wodonośnych chromem, na skutek wieloletniej działalności huty „Siechnice”, powoduje poczucie zagrożenia przedostania się go do wód zasilających Zakłady Produkcji Wody „Na Grobli” i „Mokry Dwór”, zaopatrujące Wrocław w wodę wodociągową [1, 2].

Toksyczne właściwości chromu są szeroko cytowane w literaturze. W formie rozpuszczonej powoduje on zapalenie i owrzodzenie żołądka i jelit. Kumuluje się w nerkach i wątrobie [3-6]. Stwierdzono także mutagenność i konkerogenność związków chromu, które zakłócają syntezę DNA [8, 9].

Zabezpieczenie przed przedostaniem się chromu do wody pitnej, oprócz stałej kontroli składu wód infiltracyjnych i powierzchniowych ujmowanych do celów komunalnych, wymaga określenia sprawności usuwania chromu w całym procesie uzdatniania wody. W niniejszej pracy podjęto próbę oceny przemian, jakim ulegają chrom (III) i (VI) w wodach oraz w procesach jednostkowych uzdatniania wody [10].

### Metodyka badań

Badania prowadzono na roztworach modelowych oraz na wodzie z rzeki Oławy. Roztwór modelowy uzyskiwano poprzez nasycenie dwutlenkiem węgla wody zawierającej pokruszony marmur. Otrzymaną wodę o zasadowości  $15 \div 18 \text{ val/m}^3$  rozcieńczano wodą destylowaną do pożądanej zasadowości  $M = 2 \text{ val/m}^3$ . Wodę z rzeki Oławy pobierano w miejscu ujmowania jej na cele wodociągowe dla Wrocławia. Zasadowość wody wynosiła  $2,5 \text{ val/m}^3$ ,  $\text{pH} = 7,9$ ,  $\text{OWO} = 8,9 \text{ g C/m}^3$ , mętność  $15 \text{ g/m}^3$ , barwa  $50 \text{ g Pt/m}^3$ .

Do obu wód dodawano odpowiednio roztwór  $\text{CrCl}_3$  lub  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  do uzyskania stężenia chromu w wodzie około  $1 \text{ gCr/m}^3$ . Do analiz pobierano dwie próby, z czego jedną sączone przez twardy sączonek bibułowy w celu zatrzymania chromu w postaci  $\text{Cr(OH)}_3$ . W próbie sączonej i niesączonej oznaczano chrom ogólny.

Równowagę układu kation  $\text{Cr(III)}$ —zasadowość badano w zależności od czasu w zakresie od  $0,5 \div 24 \text{ h}$  oraz od  $\text{pH}$  w zakresie  $4 \div 9$ . Badania równowagi układu kation  $\text{Cr(III)}$ —zasadowość—związki humusowe wykonywano przez dodawanie do wody preparowanej związków humusowych w postaci wyciągu torfowego otrzymywanego jako odpad z produkcji preparatu farmaceutycznego „Tołpa”. Stężenie związków humusowych oznaczanych jako OWO wynosiło  $2 \div 10 \text{ gC/m}^3$ , zaś  $\text{pH} = 7,5$ . Po czasie  $0,5, 1,0, 2,5, 4,0, 6,0, 24,0 \text{ h}$  oznaczano chrom ogólny i OWO w próbach sączonej i niesączonej. Badania utleniania związków  $\text{Cr(III)}$  chlorem i ozonem wykonano na wodzie preparowanej (z dodatkiem związków humusowych) i naturalnej. Ozon wytwarzano w aparacie IMPOZ-4, którego średnia wydajność wynosiła  $0,168 \text{ mgO}_3/\text{min}$ . Chlor dawkowano w postaci podchlorynu sodowego. Dawki chloru wynosiły  $2, 4, 6 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ , a czas kontaktu  $20 \text{ min}$ .

Utlenianie związków  $\text{Cr(III)}$  ozonem badano w zależności od dawki ozonu i  $\text{pH}$  wody. Czas ozonowania wynosił  $10, 20, 30, 40 \text{ min}$ . Odczyn zmieniano w zakresie  $\text{pH} = 4 \div 9$ . Po ozonowaniu próby były przedmuchiwane powietrzem przez  $10 \text{ min}$  w celu usunięcia ozonu resztkowego. Wodę preparowaną z dodatkiem związków humusowych pozostawiono na okres  $0,5; 1,0; 2,5; 4,0; 6,0; 24,0 \text{ h}$ , a następnie pobierano dwie próby. Jedną z nich sączonej przez twardy sączonek, a następnie obie poddawano ozonowaniu przez  $30 \text{ min}$ . W obu próbach oznaczano  $\text{Cr(VI)}$ , chrom ogólny,  $\text{pH}$  i OWO.

Wykonano także badania nad możliwością usuwania chromu z wody w procesach jednostkowych symulujących układ technologiczny uzdatniania wody stosowany w ZPW „Mokry Dwór” i „Na Grobli”. Układ składał się z wstępnego chlorowania, koagulacji, filtracji i ozonowania.

Badania nad usuwaniem chromu Cr(III) podczas koagulacji siarczanem glinowym i filtracji przeprowadzono na wodzie naturalnej z Oławy, do której dodano 1,2 gCr(III)/m<sup>3</sup>. Wodę poddano wstępnemu chlorowaniu dawką 2 gCl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, przy czasie kontaktu 20 min. Koagulację objętościową przeprowadzono 1% roztworem siarczanu glinowego, stosując dawki: 20, 40, 60, 80, 100, 120 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup>. Koagulant dodawano do wody podczas szybkiego mieszania trwającego 3 min., po czym próby wolno mieszano przez 20 min., a następnie odstawiano na 1,5 h. Po sedymentacji pobierano dwie próby, w tym jedną filtrowano przez średni sączek bibułowy, następnie w obu oznaczano chrom ogólny. Po koagulacji i filtracji wodę poddano ozonowaniu.

Ponieważ procesy koagulacji i filtracji skutecznie usuwały chrom, wodę przed procesem sorpcji wzbogacano ponownie w chrom (III), ozonowano i filtrowano przez kolumnę z formowanym węglem aktywnym typu Norit. Kolumna miała średnicę 20 mm, wysokość warstwy węgla wynosiła 170 mm, prędkość filtracji 4,0 oraz 5,3 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h. Po czasie 0,5 i 1 h pobrano próby, w których oznaczono chrom (VI) i chrom ogólny.

Na koniec przeprowadzono badania redukcji chromu Cr(VI) wodorosiarczynem sodowym. Zastosowano

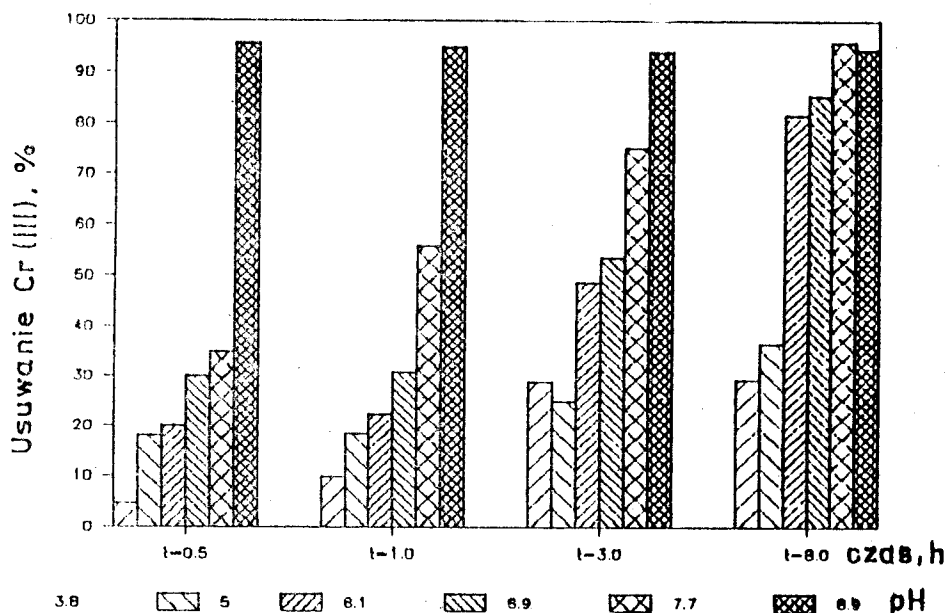
dwie dawki reduktora: 3 g/m<sup>3</sup> oraz 6 g/m<sup>3</sup>. Po czasie kontaktu 1,5 h oznaczano chrom Cr(VI).

## Wyniki badań

Badania równowagi układu kation Cr<sup>3+</sup>—zasadowość wykazały, że chrom Cr(III) dodany do wody ulega hydrolizie tworząc wodorotlenek chromowy, który może być usuwany przez filtrację. Prędkość reakcji wzrasta wraz ze wzrostem odczynu wody. Przy pH około 5 reakcja przebiega bardzo wolno z niewielką wydajnością. W zakresie pH = 6÷7 stopień usuwania chromu był proporcjonalny do czasu reakcji. Po pierwszych trzech godzinach uzyskiwano 50% a po ok. 8 h około 80% sprawność usuwania Cr(III). Przy pH około 8 w pierwszych trzech godzinach uzyskano 75% usuwania chromu z wody, a przy pH ok. 9 uzyskiwano 90% usuwania chromu już po czasie 0,5 h (rys. 1).

Obecność związków humusowych nie utrudniała przebiegu reakcji hydrolizy chromu Cr(III) i zwiększała prędkość aglomeracji i sedymentacji wodorotlenku chromowego. W badanym zakresie pH uzyskano o 10% lepszą sprawność usuwania Cr(III). Chrom Cr(VI) w podobnych warunkach nie był usuwany w znaczącym stopniu.

Chrom (III) łatwo ulegał utlenieniu ozonem, niezależnie od obecności związków humusowych w zakresie 3÷10 gC/m<sup>3</sup>. Po 20 min. ozonowania (dawka ozonu 3,36 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) Cr(III) został utleniony do Cr(VI) w 92%. Dalsze podwyższanie dawki ozonu wpływało nieznacznie na zwiększenie efektywności utleniania chromu (tab. 1).



Rys. 1. Usuwanie Cr(III) w zależności od pH i czasu reakcji

Tabela 1. Efektywność utleniania Cr(III) do Cr(VI) ozonem

dawka ozonu gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	chrom og. gCr/m <sup>3</sup>	Chrom(VI) gCr/m <sup>3</sup>	efekt. utl. %
1,86	0,92	0,70	76
3,36	0,95	0,88	92
5,04	0,90	0,88	98
6,72	0,94	0,92	98

Efektywność utleniania uzależniona była od odczynu wody; największą sprawność procesu uzyskano przy pH = 6,1. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny wytworzony podczas chlorowania dawkami 2÷6 g Cl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> był niewystarczający do utleniania chromu Cr(III) do Cr(VI), zarówno w roztworze modelowym jak i w wodzie z Oławy.

W badaniach symulujących sekwencję procesów jednostkowych ZUW „Na Grobli” i „Mokry Dwór” wodę z Oławy wzbogacano dodatkowo w jony Cr(III) lub Cr(VI).

Wstępne chlorowanie wody zawierającej 1,02 g Cr/m<sup>3</sup> dawkami od 2 do 6 g Cl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> nie utleniało jonów Cr(III) do Cr(VI). Koagulacja siarczanem glinowym była bardzo efektywnym procesem usuwania chromu Cr(III) z wody. Optymalna dawka 80 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O/m<sup>3</sup> powodowała usunięcie 31% OWO, 50% barwy i 82% chromu. Filtracja zwiększyła stopień usunięcia chromu do 97%. Podobny stopień usunięcia chromu można było uzyskać przy dwukrotnie niższej dawce koagulantu, jednakże OWO i barwa wody pozostawały wysokie (tab. 2).

Tabela 2. Wyniki koagulacji domieszek wody siarczanem glinowym

Dawka koagulantu g/m <sup>3</sup>	OWO gC/m <sup>3</sup>	Chrom og. po koagul. gCr/m <sup>3</sup>	Chrom. og. po filtr. gCr/m <sup>3</sup>	barwa gPt/m <sup>3</sup>
20	7,50	0,75	0,40	20
40	6,25	0,54	0,02	20
60	6,06	0,24	0,02	15
80	5,21	0,14	0,01	10
100	6,71	0,16	0,02	10
120	5,52	0,19	0,01	10

Chrom Cr(VI) nie był usuwany w procesie koagulacji i filtracji. Ozonowanie wody koagulowanej optymalną dawką siarczanu glinowego powodowało całkowite utlenienie pozostałego chromu Cr(III) do Cr(VI).

Próba sorpcji jonów chromowych i chromianowych na kolumnie z węglem aktywnym wykazała 30% sprawność usuwania jonów chromu Cr(III) i minimalną chromu Cr(VI).

Dodanie do wody zawierającej chrom Cr(VI) wodorosiarczynu sodowego w celu redukcji jonów chro-

mianowych było mało efektywne. Dawka stechiometryczna powodowała po 90 min. czasie kontaktu 41% redukcję Cr(VI) do Cr(III). Przy dwukrotnie wyższej dawce uzyskano 59% sprawność redukcji chromu.

## Podsumowanie

Chrom w wodach naturalnych ulega hydrolizie, a następnie wytrąceniu i może być usunięty w procesie sedymentacji i filtracji. Koagulacja siarczanem glinowym, sedymentacja i filtracja były bardzo sprawnym procesem usuwania chromu Cr(III) z wody.

Potencjał oksydacyjny chloru w warunkach sztucznych i naturalnych oraz w zakresie stosowanych stężeń nie powodował utlenienia chromu Cr(III), natomiast ozon powodował utlenienie chromu Cr(III) do Cr(VI), niezależnie od stopnia wytrącenia i od obecności związków humusowych.

Chrom Cr(VI) nie był usuwany w znaczącym stopniu w żadnym ze stosowanych jednostkowych procesów technologicznych. Usunięcie go wymaga uprzedniej redukcji do Cr(III).

Badania nad usuwaniem chromu w procesach jednostkowych uzdatniania wody w układzie stosowanym w ZPW „Na Grobli” i „Mokry Dwór” wykazały, że w przypadku pojawienia się chromu Cr(III) w wodach ujmowanych możliwe jest jego skuteczne usuwanie w starannie prowadzonych procesach koagulacji, sedymentacji i filtracji. W przypadku przebiccia chromu przez filtry będzie on utleniany ozonem do Cr(VI) i nie będzie zatrzymywany w dalszych procesach uzdatniania wody.

## LITERATURA

1. A. L. KOWAL, A. BIŁYK i inni: Wpływ produkcji żelazostopów w warunkach huty „Siechnice” na tereny wodonośne i ujęcia wody m. Wrocławia. Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWR, SPR-71/1987.
2. **Praca zbiorowa:** Wpływ huty „Siechnice” na środowisko oraz możliwości zmniejszenia zagrożenia w zasięgu oddziaływania huty. PAN, IPIŚ, Zabrze 1987.
3. B. KOŁWZAN: Wybrane aspekty oddziaływania metali ciężkich na mikroflorę wód powierzchniowych. Praca doktorska, PWR. Wrocław 1985.
4. H. J. WIEGAND, H. OTTENWALDER, H. M. BOLT: Recent advances in biological monitoring of hexavalent chromium compounds. The Sci. of Total Envir., 1988, 71/3, 309—314.
5. I. FRANCHINI, S. MUTTI: Selected toxicological aspects of chromium (VI) compounds. The Sci. of Total Envir., 1988, 71/3, 379—389.

6. P. DEBETTO, S. LUCIANI: Toxic effect of chromium on cellular metabolism. *The Scie. of Total Envir.*, 1988, 71/3, 365—377.
  7. T. TRACZEWSKA, M. PAWLACZYK-SZPILOWA: Badania nad wpływem zanieczyszczeń biologicznych i chemicznych o działaniu mutagennym i rakotwórczym oraz ich kumulacja w organizmach roślinnych, zwierzęcych i ustroju człowieka. Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr, nr SPR-16/1984.
  8. S. LANGARD: Chromium carcinogenicity; a review of experimental animal data. *The Scie. of Total Envir.*, 1988, 71/3, 365—367.
  9. B. HAYES: Review of occupational epidemiology of chromium chemicals and respiratory cancer. *The Scie. of Total Envir.*, 1988, 71/3, 331—337.
  10. R. MICHAŚ: Zmiany stopnia utlenienia chromu w wodach poddawanych ozonowaniu. Praca dyplomowa, Wydział Inż. Środow. PWr., Wrocław 1991.
- 

#### **CONVERSION OF CHROMIUM COMPOUNDS IN WATER TREATMENT PROCESSES**

*Chromium (III) and chromium (VI) were removed from surface water taken in for municipal supply. The technological system used for the purpose of the study was a simulation of the one used in the Water Treatment Plant of*

*Wrocław. Thus, coagulation, sedimentation and filtration yielded an effective removal of chromium (III). The removal of chromium (VI) was very poor. Chlorine used for primary and final disinfection failed to oxidize chromium (III) to chromium (VI). Application of ozone provided complete oxidation of chromium, irrespective of the quantity of organic compounds present in the water.*