

Jolanta Bohdziewicz, Michał Bodzek, January Bień

## Ocena możliwości usuwania chromu z wody metodą odwróconej osmozy

Chrom, ze względu na jego coraz większe znaczenie technologiczne, staje się jednym z czynników zanieczyszczających środowisko. I choć z jednej strony jest on składnikiem niezbędnym do życia, to z drugiej, po przekroczeniu pewnych stężeń, staje się czynnikiem patogennym dla organizmów, a także mutagennym lub rakotwórczym dla ludzi i zwierząt. Chrom w wodach naturalnych występuje najczęściej w postaci  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  i  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [1]. Jego dopuszczalne stężenie w wodzie do picia wynosi w Polsce  $0,01 \text{ gCr}^{6+}/\text{m}^3$ , natomiast Unia Europejska dopuszcza  $0,05 \text{ gCr}/\text{m}^3$ . Zdarza się, że w wodach podziemnych, jak np. w niektórych studniach ujęcia dla Częstochowy, stężenie chromu znacznie przekracza wartość dopuszczalną, co jest przypuszczalnie związane z oddziaływaniem lokalnych źródeł zanieczyszczeń, takich jak wysypiska i składowiska odpadów oraz miejsca magazynowania substancji chemicznych.

W badaniach podjęto próbę usunięcia związków chromu z wody przy pomocy jednej z ciśnieniowych metod membranowych, jaką jest odwrócona osmoza, która pozwala na otrzymanie wody pozbawionej małych cząsteczkowych substancji rozpuszczonych. Uzyskanie takich efektów metodami klasycznymi jest często bardzo trudne, a możliwość realizacji tego procesu bez przemiany fazowej, w temperaturze otoczenia oraz brak konieczności stosowania chemikaliów powoduje, iż może on skutecznie rywalizować z innymi metodami uzdatniania wody. Efektywność odwróconej osmozy uwarunkowana jest między innymi możliwością doboru odpowiednich półprzepuszczalnych membran,

o z góry założonych właściwościach transportowo-separacyjnych. Dlatego też podjęto próbę spreparowania płaskich membran osmotycznych różniących się składem roztworów błonotwórczych, stopniem acetylacji octanów celulozy oraz warunkami ich syntezowania. Zbadano również przydatność membran handlowych amerykańskiej firmy OSMONICS typu Sepa-S. Dla membrany SS, charakteryzującej się najwyższym współczynnikiem retencji chromu, przebadano także wpływ podstawowych parametrów eksploatacyjnych procesu odwróconej osmozy na jego efektywność. Proces prowadzono w aparacie ciśnieniowym firmy NUCLEPore wykonanym ze stali nierdzewnej o pojemności  $300 \text{ cm}^3$  i zaopatrzonym w mieszałko. Powierzchnia czynna membrany wynosiła  $36,3 \text{ cm}^2$ .

### Właściwości transportowo-separacyjne membran octanowo-celulozowych

Metoda preparowania membran oparta była na procesie rozdziału fazowego [2]. Sporządzano jednorodny roztwór błonotwórczy o określonym składzie, a następnie, po uformowaniu membrany na płycie szklanej w temperaturze pokojowej, żelowano ją w kąpielii wodno-lodowej o temperaturze  $0+2^\circ\text{C}$ . Podczas procesu żelowania, który stanowił właściwy etap formowania struktury błony, następowała przemiana fazowa octanu celulozy w fazę sępczniałego żelu. Tak otrzymaną membranę poddawano mody-

Tabela 1. Skład i warunki preparowania membran octanowo-celulozowych

Skład roztworu błonotwórczego i warunki preparowania membrany	B-301	B-400	B-47	B-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Octan celulozy*, % wag.	17,0	17,0	25,0	25,0
Aceton, % wag.	67,7	56,0	45,0	65,0
Nadchloran magnezu, % wag.	1,8	-	-	-
Woda, % wag.	13,5	-	-	-
Formamid, % wag.	-	27,0	30,0	-
Kwas fosforowy, % wag.	-	-	-	10
Temp. roztworu do odlewania, °C	0	23+25	23+25	21
Temp. atmosfery do odlewania, °C	23+25	23+25	23+25	23+25
Rodzaj atmosfery do odlewania	powietrze w równowadze z 30-procentowym roztworem acetonu	powietrze	powietrze	powietrze
Czas odparowania rozpuszczalnika, s	120	30	30-60	40
Czas żelowania w kąpielii lodowo-wodnej, s	>1	>1	>120	>1

\* Membrany preparowano z następujących octanów celulozy:

- FLUKA AG (Szwajcaria) - 1,62 cST
- SERVA (Niemcy) - 1,64 cST,
- KODAK CA-E-398-3 (USA) - 0,918 cST
- KODAK CA-394-30 (USA) - 1,40 cST

Dr hab.inż. J.Bohdziewicz, prof.dr hab. M.Bodzek: Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. S.Konarskiego 18, 44-100 Gliwice  
Dr hab.inż. J.Bień, prof.nadzw.: Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. H.Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

fikacji termicznej w celu nadania jej odpowiednich właściwości rozdzielczych.

W tabeli 1 przedstawiono skład i warunki preparowania badanych membran. Przebadano cztery rodzaje membran, do preparowania których użyto octanów celulozy szwajcarskiej firmy FLUKA, niemieckiej SERVA oraz amerykańskiej KODAK-CA-E-398-3 i KODAK-CA-394-30. Przed właściwymi badaniami membrany poddawano kondycjonowaniu, a następnie określano ich właściwości transportowe. W tym celu testowano je przy użyciu wody destylowanej, wyznaczając zależność objętościowego strumienia wody od ciśnienia transmembranowego, w zakresie ciśnień od  $0,5 \cdot 10^5$  Pa do  $3 \cdot 10^5$  Pa, w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Do określenia właściwości separacyjnych membran zastosowano roztwory chlorku sodu o stężeniu  $0,5 \text{ kg/m}^3$  i dwuchromianu potasu o stężeniu  $0,5 \text{ kgCr/m}^3$ , pod ciśnieniem  $3 \cdot 10^5$  Pa. Dla każdej membrany wyznaczono współczynnik retencji substancji testującej ze wzoru:

$$R = (1 - c_p/c_n)100\% \quad (1)$$

gdzie:

$c_p$  – stężenie czynnika testującego w permeacie,

$c_n$  – stężenie czynnika testującego w nadawie,

a także objętościowy strumień permeatu:

$$J_v = V/St \quad (2)$$

gdzie:

V – objętość permeatu,

S – powierzchnia membrany,

t – czas.

Proces prowadzono w układzie szarżowym – ciągłym, odbierając w każdej próbie z  $200 \text{ cm}^3$  nadawy 10 % permeatu. Stężenie chlorków oznaczano metodą Mohra, a stężenie chromu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Widać wyraźnie, że wraz ze wzrostem lepkości polimeru rósł współczynnik retencji substancji rozpuszczonej, ale jednocześnie kilkakrotnie malał objętościowy strumień permeatu. W przypadku membrany B-301, preparowanej z octanu celulozy o największej lepkości, obserwowano dla ciśnienia  $3 \cdot 10^5$  Pa usunięcie chromu w wysokości 93,4 %, podczas gdy strumień permeatu wynosił  $0,191 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ . Gdy jednak ten sam rodzaj membrany był preparowany z octanu celulozy o prawie dwukrotnie mniejszej lepkości, strumień permeatu wzrósł 3-krotnie, ale współczynnik retencji był znacznie mniejszy i wynosił 66,7 %. Najwyższy

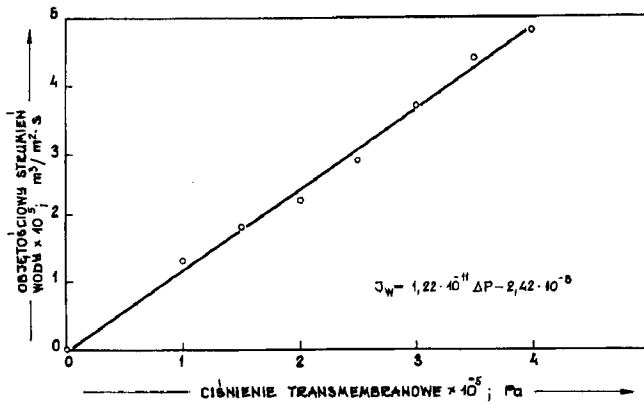
Tabela 2. Wpływ rodzaju octanu celulozy na właściwości transportowo-separacyjne membrany B-301 (temp. modyf.  $90^\circ\text{C}$ )

Octan celulozy	Ciśnienie transmembranowe $\Delta P \cdot 10^{-5}$ , Pa	Strumień wody $J_w \cdot 10^5$ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$	Współczynnik retencji NaCl $R_{\text{NaCl}}$ , %	Współczynnik retencji chromu ogólnego $R_{\text{Cr}}$ , %	Strumień permeatu* $J_v \cdot 10^5$ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$
FLUKA	1	0,063	88,7	93,4	0,119
	2	0,120			
	3	0,191			
SERVA	1	0,830	81,2	94,1	0,146
	2	0,161			
	3	0,248			
KODAK CA-394-30	1	0,084	70,5	89,8	0,209
	2	0,147			
	3	0,259			
KODAK CA-E-398-3	1	0,188	45,3	66,7	0,549
	2	0,312			
	3	0,604			

\* Strumień permeatu wyznaczono dla ciśnienia transmembranowego  $3 \cdot 10^5$  Pa

Tabela 3. Efektywność pracy membran o różnym składzie roztworu błonotwórczego (ciśnienie transmembranowe  $3 \cdot 10^5$  Pa, temp. modyf.  $90^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{Cr}}=0,5 \text{ g/dm}^3$ )

Octan celulozy	Ciśnienie transmembranowe $\Delta P \cdot 10^{-5}$ , Pa	Strumień wody $J_w \cdot 10^5$ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$	Współczynnik retencji NaCl $R_{\text{NaCl}}$ , %	Współczynnik retencji chromu ogólnego $R_{\text{Cr}}$ , %	Strumień permeatu* $J_v \cdot 10^5$ $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$
B-400					
FLUKA	1	0,199	71,9	86,9	0,451
	2	0,364			
	3	0,393			
SERVA	1	0,130	88,7	95,2	0,211
	2	0,210			
	3	0,371			
B-47					
KODAK CA-394-30	1	0,015	87,8	89,7	0,031
	2	0,029			
	3	0,048			
B- $\text{H}_3\text{PO}_4$					
KODAK CA-E-398-3	1	0,012	76,3	80,1	0,019
	2	0,019			
	3	0,029			

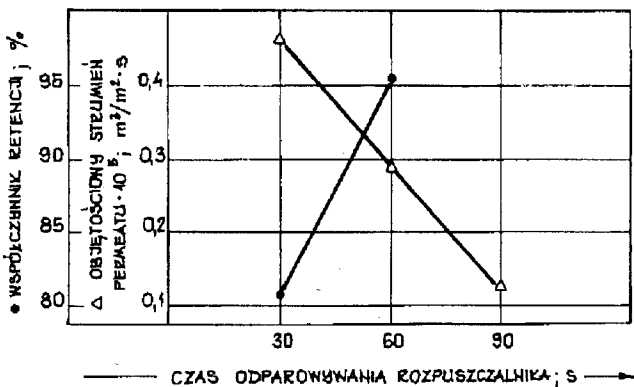


Rys. 1. Zależność objętościowego strumienia wody od ciśnienia transmembranowego

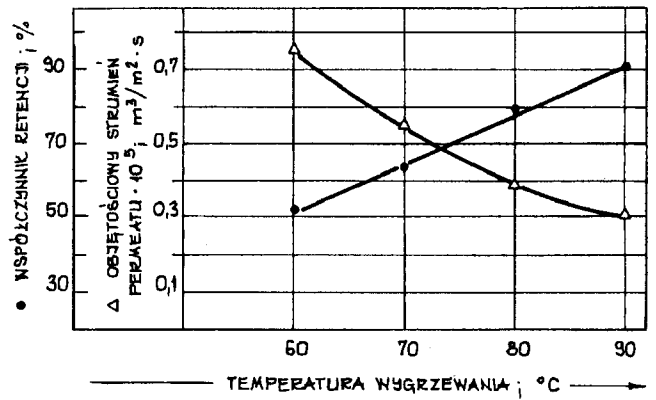
współczynnik retencji chromu ogólnego (95,2%) zaobserwowano w przypadku membrany B-400 z octanu celulozy firmy SERVA. Objętościowy strumień permeatu wynosił  $0,211 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  ( $\Delta P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ).

Na rysunku 1 zilustrowano właściwości transportowe tej membrany w postaci zależności objętościowego strumienia wody od ciśnienia transmembranowego. W ramach przeprowadzonych badań dla membrany B-400 określono wpływ czasu odparowania rozpuszczalnika, grubości wylanego filmu polimeru oraz temperatury modyfikacji na jej właściwości rozdzielcze i transportowe.

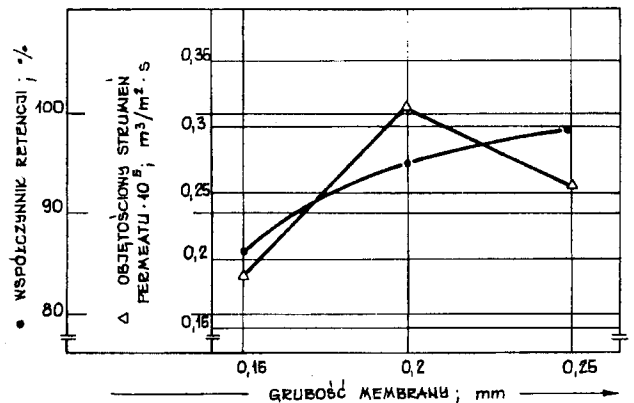
Uważa się, że decydującą rolę w powstawaniu warstwy naskórkowej membrany odgrywa etap odparowania rozpuszczalnika z jej powierzchni. Wyniki uzyskane w badaniach wykazały, że w miarę wydłużania tego czasu maleje strumień permeatu, natomiast rośnie współczynnik retencji chromu (rys.2).



Rys. 2. Zależność objętościowego strumienia permeatu i współczynnika retencji chromu od czasu odparowania rozpuszczalnika z powierzchni membrany (B-400,  $\Delta P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )



Rys. 3. Zależność objętościowego strumienia permeatu i współczynnika retencji chromu od temperatury modyfikacji termicznej membrany (B-400,  $\Delta P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )



Rys. 4. Zależność objętościowego strumienia permeatu i współczynnika retencji chromu od grubości membrany (B-400,  $\Delta P = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )

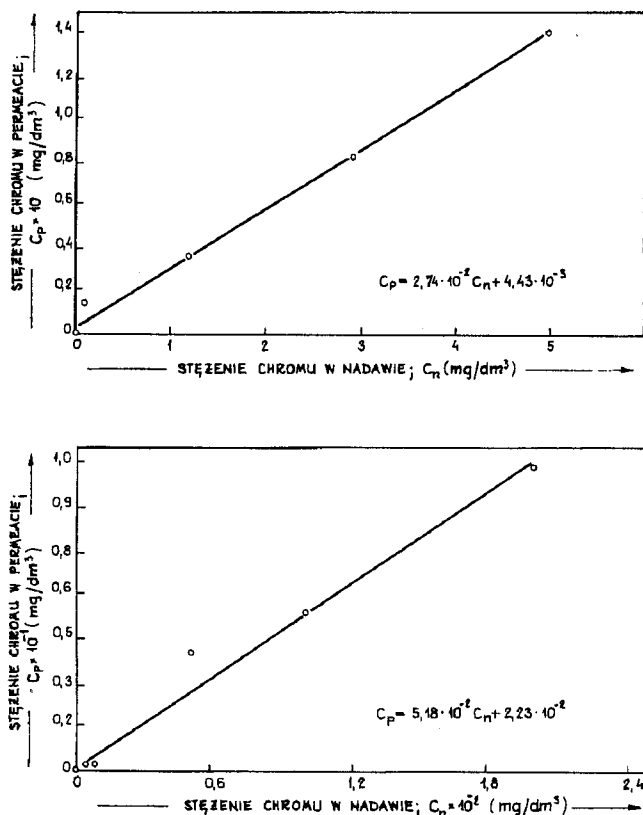
W badaniach wykorzystano także możliwość poprawy właściwości rozdzielczych membrany B-400 w wyniku termicznej modyfikacji w środowisku wodnym, gdyż bezpośrednio po zżelowaniu jest ona nieefektywna w zakresie odwróconej osmozy. Jak wiadomo, warstwa naskórkowa asymetrycznej membrany półprzepuszczalnej zawiera głównie wodę związaną, jednak istnieje w tej warstwie również pewien procent wody kapilarnej odpowiedzialnej za transport dyfuzyjny substancji rozpuszczonej. Można ją usunąć dzięki wygrzewaniu membrany w zakresie temperatur  $60+90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Wraz ze wzrostem temperatury rośnie współczynnik retencji chromu, maleje natomiast strumień permeatu (rys.3).

Istotną wielkością decydującą o jakości membrany jest jej grubość. Zależność strumienia permeatu i współczynnika retencji chromu od tego czynnika ilustruje rysunek 4. Najkorzystniejszą grubością okazała się wartość  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ . Fakt ten można wyflu-

Tabela 4. Charakterystyka membran osmotycznych firmy OSMONICS

Rodzaj membrany	Współczynnik retencji* $R_{\text{NaCl}}$ , %	Cut-off	Ciśnienie transmembranowe $\Delta P \cdot 10^{-5}$ , Pa		pH	Maksymalna temperatura $^\circ\text{C}$
			zalecane	maksymalne		
SS	$\geq 98$	150	27,6	68,9	2+8	50
ST	$\geq 95$	200				
SR	$\geq 92$	250				
SF	$\geq 85$	300				

\* Ciśnienie transmembranowe –  $27,56 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , temp. =  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , stężenie roztworu NaCl – 0,5% wag.



Rys. 5. Zależność stężenia chromu w permeacie od stężenia chromu w nadawie (B-400,  $\Delta P = 3 \cdot 10^5$  Pa)

maczyć w następujący sposób. W przypadku membrany o grubości  $1,5 \cdot 10^{-4}$  m niskie wartości współczynnika retencji podcytkowane są prawdopodobnie niecałkowitym wytworzeniem się warstwy naskórkowej membrany oraz mniejszą odpornością jej struktury na kompresję porów. Natomiast w przypadku grubości  $2,5 \cdot 10^{-4}$  m osiągnięto wprawdzie najwyższy współczynnik retencji chromu, jednak gwałtownie spadła wydajność membrany wskutek ukształtowania się zbyt grubej warstwy nośnej stawiającej duży opór w trakcie filtracji ciśnieniowej.

Na rysunku 5 zobrazowano zależność stężenia chromu w permeacie od jego stężenia w nadawie. Ustalono, że zależność tę opisuje funkcja prostoliniowa i dla najniższego stężenia ( $0,01 \text{ g/m}^3$ ) chrom zatrzymywany był całkowicie, natomiast dla stężenia najwyższego z przebadanych ( $200 \text{ g/m}^3$ ) współczynnik jego retencji wyniósł 94,8 %. Nie stwierdzono wpływu stężenia chromu na objętościowy strumień permeatu, którego wartość kształtowała się na niezmiennym poziomie  $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ .

### Właściwości transportowo-separacyjne membran celulozowych

W tabeli 4 przedstawiono charakterystykę stosowanych w badaniach osmotycznych membran z octanu celulozy firmy OSMO-

Tabela 5. Efektywność usuwania chromu z roztworu modelowego i wody podziemnej (ciśnienie transmembranowe  $3 \cdot 10^5$  Pa)

Rodzaj membrany	Współczynnik retencji		Strumień permeatu (woda) $J_v \cdot 10^5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
	$R_{Cr}(r-r \text{ model.}), \%$	$R_{Cr}(\text{woda}), \%$	
SS	97	97	0,611
ST	95	93	0,834
SR	92	92	1,16
SF	85	84	1,41
B-400	96	96	0,325

NICS, natomiast w tabeli 5 podano właściwości transportowo-separacyjne tych membran dla modelowego roztworu chromu (stężenie chromu zmieniano w zakresie  $1+100 \text{ g/m}^3$ ) oraz badanej wody podziemnej (stężenie chromu ogólnego  $0,05 \text{ g/m}^3$ ). Stwierdzono, że dla obu mediów chrom zatrzymywany był przez membrany w takim samym stopniu, w jakim zatrzymywane były chlorki, bez względu na jego stężenie w nadawie. W przypadku membran SS, ST i SR stężenie chromu w permeacie było kilkakrotnie niższe, w porównaniu z wartością dopuszczalną.

W ostatnim etapie badań dla membrany SS przebadano wpływ parametrów eksploatacyjnych na wydajność procesu. Wartości ciśnienia transmembranowego zmieniano w zakresie od  $1 \cdot 10^5$  Pa do  $3 \cdot 10^5$  Pa, a prędkość obrotową mieszadła w granicach  $0+500$  obr./min. Stężenie chromu ogólnego w nadawie dla każdej próby wynosiło  $10 \text{ g/m}^3$ . Proces prowadzono w układzie niezatężającym, odzyskując 10 % permeatu. W oparciu o otrzymane wyniki stwierdzono, że zmiany obu parametrów w przebadanym zakresie wartości nie wpływały na wartość współczynnika retencji chromu.

### Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych, mających na celu wytypowanie najkorzystniejszej membrany do usuwania chromu z wody metodą odwróconej osmozy stwierdzono, że zarówno membrana B-400 jak i membrany SS, ST i SR zatrzymują chrom w retencji w wymaganym stopniu. W przypadku, gdy stężenie chromu w wodzie kształtowało się na poziomie  $0,05 \text{ g/m}^3$ , to w wodzie uzdatnionej jego zawartość wynosiła  $0,002 \text{ g/m}^3$  dla membrany SS oraz  $0,004 \text{ g/m}^3$  dla membran ST, SR i B-400. Jednak w przypadku tej ostatniej membrany strumień permeatu był kilkakrotnie niższy, w porównaniu z membranami firmy OSMONICS.

### LITERATURA

1. L. BADURA: Chrom w środowisku i jego działanie na organizmy żywe. Zeszyty Naukowe PAN, Ossolineum, 1993, nr 5, ss. 23-34.
2. S. LOEB, S. SOURIRAJAN: High-flow semipermeable membranes for separation of water from saline solution. Advan. Chem. Ser., 1961, 38, pp. 117-132.

### Assessing the Potentiality for Chromium Removal from Water by Reverse Osmosis

The primary objective of the study was to separate chromium compounds from the water drawn for municipal supply. Another objective was to assess the efficiency of chromium separation by reverse osmosis involving polymeric membranes of SEPA-S type. The membranes were cast from cellulose acetates differing in the degree of acetylation and, consequently, in viscosity, as well as in the hydrophilic properties of the starting polymer (Fluka, Serva, Kodak CA-E-398-3, Kodak CA-394-30). Investigated was the contribution of some major technological parameters that may affect the physicochemical properties of the membranes

(composition of the casting solution, conditions of solvent evaporation from membranes, conditions of gelation, conditions of thermal modification) to the values of permeate flux and chromium retention factor. For the purpose of comparison, a similar experimental series was run with Osmonics Inc. membranes (USA). At the final stage of the study, the most advantageous operating parameters (transmembrane pressure, flow rate of aqueous solution over membrane surface) were determined. Reverse osmosis was carried out in a batch system, using a NUCLEOPORE apparatus.