

Małgorzata Perchuć, Beata Dziuda, Agata Ruta

## Badania sorpcji związków chromu(VI) na granulowanym wodorotlenku żelaza (GEH)

Związki chromu(VI) bardzo rzadko występują w wodach podziemnych, a ich obecność w poziomie wodonośnym świadczy o migracji zanieczyszczenia z zewnątrz. Na terenie Polski problem ten występuje lokalnie i nie jest jeszcze dokładnie rozpoznany. Najczęściej pojawia się w rejonach składowisk gruzu, cegły chromitowo-magnezytowej, odpadów żelazochromowych, oraz odpadów z przemysłu chemicznego, zajmującego się przetwarzaniem związków chromu, a także odpadów z galwanizerni i garbarni. Ruchliwość związków chromu(VI) oraz cechy środowiska geochemicznego mogą spowodować, że miejsce, w którym stwierdzono jego podwyższoną zawartość w ujmowanej wodzie podziemnej, będzie znajdować się w znacznej odległości od źródła zanieczyszczenia. O hydrodynamice migracji chromu decydują rodzaj gruntu, jego zdolność sorpcyjna i szczelinowatość, miąższość oraz charakter utworów nadkładu, rzędna zwierciadła wód podziemnych, intensywność poboru wody z eksploatowanych studni, a także warunki tlenowe, sprzyjające migracji związków chromu(VI) [1–4]. Decydujący wpływ na migrację substancji w wodzie podziemnej mają sorpcja i wymiana jonowa. Role tych procesów obrazuje wskaźnik opóźnienia migracji, będący stosunkiem przepływu substancji migrującej do czasu przepływu wody podziemnej. Jego wartość dla związków chromu(VI) wynosi 1,1+6,7, natomiast dla związków chromu(III) jest większa od 1000 [5].

Wśród metod usuwania związków chromu(VI) z wód stosowane są wymiana jonowa na anionitach, procesy membranowe, a także sorpcja na granulowanym węglu aktywnym lub innych sorbentach. Badania nad skutecznością zatrzymywania związków chromu(VI) na różnych sorbentach węglowych przedstawiono w wielu pracach [6–12]. Z wartości przedstawionych w tabeli 1 dla węgla brunatnego i granulowanych węgli aktywnych (DTO, ROW 0,8 Supra, F-300, WD-extra, WG-12, A2PS) wynika, że ich pojemność sorpcyjna ( $A_c$ ), wyznaczona w różnych warunkach prowadzenia procesu (przeliczona na suchą masę sorbentu), wahała się w zakresie 0,047+0,935 mgCr(VI)/g.

Niemiecki sorbent GEH (granulowany wodorotlenek żelaza) przeznaczony jest do usuwania z wód naturalnych niektórych metali ciężkich, fosforanów i rozpuszczonych w wodzie naturalnych substancji organicznych. Skuteczność usuwania związków arsenu na tym sorbencie została potwierdzona zarówno w badaniach laboratoryjnych, jak i w pracujących na terenie Niemiec stacjach oczyszczania wody [13–15], natomiast sorpcja związków chromu jest w dalszym ciągu przedmiotem

badania laboratoryjnych, mających na celu wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia procesu i oceny przydatności tego sorbentu. Sorbent GEH jest czystym, ziarnistym, wodorotlenkiem żelaza, wyprodukowanym z wysokiej jakości materiałów syntetycznych. Według producenta [16] podczas kontaktu z wodą nie powstają żadne niebezpieczne produkty

Tabela 1. Całkowita pojemność sorpcyjna różnych sorbentów w stosunku do chromu(VI)

| Warunki sorpcji  |   | $A_c$<br>mgCr/g | Źródło |
|--|---|-----------------|--------|
| Badania statyczne<br>węgiel brunatny<br>(wilgotność 50%)<br>$C_o=1,0 \text{ gCr/m}^3$ , $t_k=24 \text{ h}$ | pH=4,0                                      | 0,113           | [7]    |
|  | pH=6,0                                      | 0,095           |        |
|  | pH=8,0                                      | 0,086           |        |
| Badania statyczne<br>węgiel brunatny<br>(wilgotność 50%)<br>pH=6,0, $t_k=24 \text{ h}$                     | $C_o=0,5 \text{ gCr/m}^3$                   | 0,047           |        |
|  | $C_o=1,0 \text{ gCr/m}^3$                   | 0,077           |        |
|  | $C_o=1,5 \text{ gCr/m}^3$                   | 0,122           |        |
|  | $C_o=2,0 \text{ gCr/m}^3$                   | 0,190           |        |
| Badania dynamiczne<br>węgiel WD-extra<br>$C_o=15 \text{ gCr/m}^3$ , pH=7,0                                 | h=25 cm<br>$t_k=24 \text{ h}$               | 0,935           | [6]    |
| Badania statyczne<br>węgiel WG-12<br>pH=5,0, $t_k=24 \text{ h}$  | Węgiel wyjściowy                            | 0,21            | [10]   |
|  | modyfikowany 1 h                            | 0,23            |        |
|  | modyfikowany 2 h                            | 0,30            |        |
|  | modyfikowany 1 h                            | 0,43            |        |
| Badania statyczne<br>węgiel aktywny<br>$C_o=0,1+0,9 \text{ gCr/m}^3$<br>pH=7,0, $t_k=4 \text{ h}$          | ROW 0,8 Supra                               | 0,153           | [9]    |
|  | F-300                                       | 0,207           |        |
|  | WD-extra                                    | 0,126           |        |
| Badania statyczne<br>$C_o=2,3+13 \text{ gCr/m}^3$  | Węgiel A2PS                                 | 0,13-0,78       | [12]   |
| Badania dynamiczne<br>$C_o=1,0 \text{ gCr/m}^3$ , $t_k=1 \text{ h}$  | Klinoptylolit zakarpański                   | 0               | [11]   |
| Badania dynamiczne<br>Węgiel DTO<br>$C_o=5,2 \text{ gCr/m}^3$ , pH=5,0                                     | Uzyskano 61% zmniejszenie zawartości Cr(VI) | Brak danych     | [8]    |
| Badania dynamiczne<br>sorbent GEH<br>$C_o=3,0 \text{ gCr/m}^3$ , $t_k=1 \text{ min}$                       | Woda oligocenińska                          |                 | [17]   |
|  | pH=4,1                                      | 11,54           |        |
|  | pH=6,5                                      | 2,94            |        |
|  | pH=9,5                                      | 0,55            |        |
| $C_o=3,0 \text{ gCr/m}^3$ , pH=8,6   | $t_k=1 \text{ min}$                         | 0,86            |        |
|  | $t_k=5 \text{ min}$                         | 1,23            |        |
|  | $t_k=10 \text{ min}$                        | 1,37            |        |
| $C_o=3,0 \text{ gCr/m}^3$ , $t_k=1 \text{ min}$  | Woda miocenińska                            |                 |        |
|  | pH=4,1                                      | 19,51           |        |
|  | pH=8,0                                      | 1,51            |        |

uboczne, a także nie zmienia się pH oczyszczanej wody. Właściwości sorbentu GEH oraz zalecane przez producenta warunki jego stosowania podano w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości fizyczne, chemiczne i mechaniczne sorbentu GEH [16]

|  |  |
|--|--|
| Substancja aktywna Fe(OH) <sub>2</sub> i β-FeOOH | 52÷57%   |
| Zawartość wody                                   | 43÷48%   |
| Rozmiar ziaren                                   | 0,32÷2,0 mm  |
| Gęstość ziaren                                   | 1,59 kg/dm <sup>3</sup>  |
| Porowatość ziaren                                | 72÷77%,  |
| Powierzchnia właściwa                            | 280 m <sup>2</sup> /g (1,6·10 <sup>5</sup> m <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup> ) |
| Maksymalna wysokość złoża                        | 1,6 m  |
| Prędkość filtracji                               | 5÷20 m/h   |
| Zalecany czas kontaktu                           | >3 min   |
| Zalecane wskaźniki jakości wody surowej          |  |
| pH   | 5,5÷9,0  |
| Zawartość żelaza                                 | <0,2 gFe/m <sup>3</sup>  |
| Zawartość manganu                                | <0,05 gMn/m <sup>3</sup>   |
| Zawartość glinu                                  | <0,2 gAl/m <sup>3</sup>  |

## Cel i metodyka badań

Celem badań było określenie skuteczności sorpcji związków chromu(VI) na sorbencie GEH, w zależności od pH wody i czasu kontaktu z sorbentem oraz obecności kwasów humusowych. Przedmiotem badań była woda ujmowana z utworów oligocenu w Warszawie, którą wstępnie poddano procesowi odżelaziania i odmanganiania oraz woda z mioceńskiej formacji brunatnowęglowej, zawierająca naturalne substancje organiczne, w tym kwasy humusowe. Wodę podziemną, o jakości przedstawionej w tabeli 3, zaszczepiono wzorcowym roztworem chromianu potasu do uzyskania początkowej zawartości związków chromu (C<sub>0</sub>) w wodzie badanej równej 3,00 gCr/m<sup>3</sup>. Do korekty pH wody zastosowano wodorotlenek sodu (0,1 mol/dm<sup>3</sup>) lub kwas solny (1+1). Analizę fizyczno-chemiczną wody wykonano zgodnie z polskimi normami.

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Wodę do układu badawczego doprowadzano w sposób ciągły, w układzie równoległe pracujących kolumn sorpcyjnych wypełnionych sorbentem GEH. Naważkę o masie 10 g przed umieszczeniem w kolumnie poddano procesowi moczenia

Tabela 3. Charakterystyka fizyczno-chemiczna wody surowej

| Wskaźnik, jednostka                           | Woda oligocenińska seria I, II, III | Woda mioceńska seria IV |
|---|-------------------------------------|-------------------------|
| Barwa, gPt/m <sup>3</sup>                     | 10                                  | 86                      |
| Mętność, NTU                                  | 0,92                                | 2,46                    |
| pH, –   | 8,60                                | 8,0                     |
| Przewodność wł., μS/cm                        | 937                                 | 580                     |
| Azot amonowy, gN/m <sup>3</sup>               | 0,31                                | 0,20                    |
| Żelazo ogólne, gFe/m <sup>3</sup>             | 0,06                                | 0,483                   |
| Mangan, gMn/m <sup>3</sup>                    | nw.                                 | 0,040                   |
| Chrom(VI)*, gCr/m <sup>3</sup>                | 3,00                                | 3,00                    |
| Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 2,24                                | 6,2                     |
| Absorbancja w UV <sub>254</sub> nm, –         | 7,8                                 | 35,2                    |
| Kwasy humusowe, g/m <sup>3</sup>              | nw.                                 | 22,30                   |

\*dodany do wody

i płukania w wodzie zdemineralizowanej. Wykonano cztery serie badań w kolumnach sorpcyjnych o średnicy 12 mm i wysokości złoża 60 mm, które prowadzono do momentu całkowitej utraty zdolności sorpcyjnej złoża. Zastosowano zmienny czas kontaktu wody ze złożem (t<sub>k</sub>) wynoszący 1 min, 5 min i 10 min, przy stałym pH wody, lub zmienne pH=9,5, pH=6,5 i pH=4,1, przy stałym czasie kontaktu równym 1 min, w obecności substancji organicznych i przy ich braku.

W celu oceny przebiegu i skuteczności sorpcji związków chromu(VI) w poszczególnych seriach wykreślono krzywe przebiecia, będące zależnością względnej zawartości chromu w eluacie (C<sub>k</sub>/C<sub>0</sub>) do objętości przefiltrowanej wody. Wyznaczano objętość wody przefiltrowanej przez złożo do momentu uzyskania w eluacie dopuszczalnej zawartości chromu(VI) C<sub>d</sub>=0,05 gCr/m<sup>3</sup> i końcowej C<sub>k</sub>=C<sub>0</sub>=3,00 gCr/m<sup>3</sup>. Na tej podstawie wyznaczono chwilową pojemność sorpcyjną złoża (A<sub>cn</sub>), odpowiadającą objętości przefiltrowanej wody (v<sub>n</sub>) oraz pojemności roboczą (A<sub>r</sub>) i całkowitą (A<sub>c</sub>), wyrażone w mgCr(VI) na g sorbentu, oraz roboczą (W<sub>r</sub>) i całkowitą (W<sub>c</sub>) wydajność złoża, wyrażone w m<sup>3</sup> wody na m<sup>3</sup> sorbentu. W celu lepszego zobrazowania przebiegu sorpcji chromu(VI) na sorbencie GEH, pracy złoża i stopnia ich wykorzystania, każdej wyznaczonej pojemności sorpcyjnej (A<sub>cn</sub>, A<sub>c</sub> i A<sub>r</sub>) przyporządkowano wartość doprowadzonego ładunku chromu. Wyróżniono ładunek chromu(VI) doprowadzony do złoża (Ł<sub>r</sub>), do momentu uzyskania zawartości chromu C<sub>k</sub>=C<sub>d</sub>=0,05 gCr/m<sup>3</sup> oraz ładunek doprowadzony (Ł<sub>c</sub>) do momentu całkowitej utraty zdolności sorpcyjnych złoża. Stopień wykorzystania pojemności sorpcyjnej GEH przedstawiono jako stosunki A<sub>r</sub>/A<sub>c</sub>, Ł<sub>r</sub>/Ł<sub>c</sub> oraz A<sub>c</sub>/Ł<sub>c</sub>.

## Dyskusja wyników badań

Badania technologiczne nad oceną przydatności sorbentu GEH do usuwania związków chromu(VI) z wody wykazały, że możliwe jest zastosowanie go do oczyszczania wód podziemnych. Z uwagi na brak informacji od producenta sorbentu, jak i dostępnych w literaturze wyników badań, wykonano podstawowe badania nad określeniem wpływu czasu kontaktu, pH wody i obecności naturalnych substancji organicznych (kwasów humusowych) na skuteczność sorpcji związków chromu(VI) na GEH. Zastosowano warunki zbliżone do badań sorpcji arsenu z wody wodociągowej przeprowadzonych w Niemczech [13–15], gdzie przeanalizowano przebieg sorpcji przy pH=5÷9 dla czasu kontaktu w zakresie 1÷10 min. Z badań sorpcji związków As(III) i As(V) z wody wodociągowej wynika, że zastosowanie czasu kontaktu 1÷3 min pozwala na obniżenie zawartości arsenu o 90÷98%. Stwierdzono także, że proces ten zachodził skuteczniej przy niskich pH, co było szczególnie wyraźne dla As(V). Wyznaczona w warunkach statycznych pojemność sorpcyjna dla As(V) z wody przy pH=5 wynosiła A<sub>r</sub>=10 mg/g, a przy pH=9 – A<sub>r</sub>=0,9 mg/g. W pracach [13–15] wykazano, że istotny wpływ na wydajność procesu ma pH wody, czas jej kontaktu z sorbentem, obecność fosforanów oraz początkowa zawartość usuwanego zanieczyszczenia. Wykazano również, że do usuwania As(V) i As(III) z wody, która nie zawierała innych sorbowalnych substancji przy pH=7,7 i czasie kontaktu 1 min robocza pojemność sorbentu GEH wynosiła około 8,4 mgAs/g.

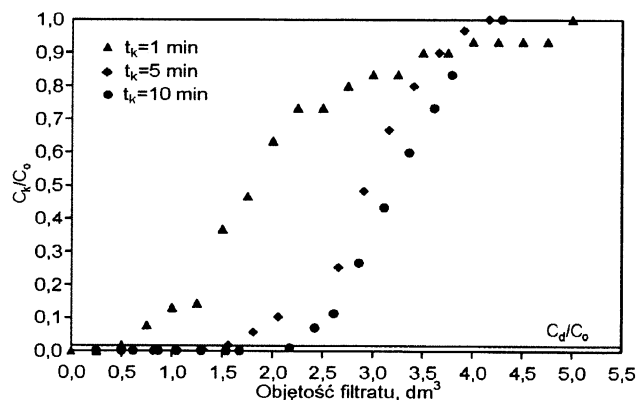
Wyniki badań nad wykorzystaniem sorbentu GEH do usuwania związków chromu(VI) z wody przedstawiono w tabeli 4. W I serii badań, przeprowadzonej dla wody oligocenińskiej

Tabela 4. Wyznaczone parametry pracy sorbentu GEH

| Parametr   | Woda oligocieńska   |       |          |       |        |           |       |       | Woda miocieńska |       |
|--|---------------------|-------|----------|-------|--------|-----------|-------|-------|-----------------|-------|
|  | seria I             |       | seria II |       |        | seria III |       |       | seria IV        |       |
|  | ROW<br>0,8<br>Supra | GEH   | GEH      | GEH   | GEH    | GEH       | GEH   | GEH   | GEH             | GEH   |
|  | 5 min               | 5 min | 1 min    | 5 min | 10 min | 1 min     | 1 min | 1 min | 1 min           | 1 min |
| pH   | 7,9                 | 7,9   | 8,6      | 8,6   | 8,6    | 9,5       | 6,5   | 4,1   | 8,0             | 4,1   |
| Pojemność sorpcyjna, mg/g (w przeliczeniu na produkt techniczny)           |                     |       |          |       |        |           |       |       |                 |       |
| $A_r$  | –                   | 0,37  | 0,15     | 0,47  | 0,67   | 0,14      | 0,71  | 2,84  | 0,22            | 3,82  |
| $A_c$  | 0,17                | 0,79  | 0,58     | 0,83  | 0,93   | 0,37      | 1,99  | 7,81  | 1,02            | 13,21 |
| Ładunek doprowadzony do złoża, mg/g (w przeliczeniu na produkt techniczny) |                     |       |          |       |        |           |       |       |                 |       |
| $\bar{L}_r$  | –                   | 0,37  | 0,15     | 0,47  | 0,67   | 0,14      | 0,71  | 2,84  | 0,22            | 3,82  |
| $\bar{L}_c$  | 0,52                | 1,26  | 1,50     | 1,25  | 1,29   | 0,71      | 3,11  | 12,45 | 2,40            | 26,82 |
| Pojemność sorpcyjna, mg/g (w przeliczeniu na suchą masę)                   |                     |       |          |       |        |           |       |       |                 |       |
| $A_r$  | –                   | 0,55  | 0,22     | 0,69  | 0,99   | 0,21      | 1,05  | 4,19  | 0,32            | 5,64  |
| $A_c$  | –                   | 1,17  | 0,86     | 1,23  | 1,37   | 0,55      | 2,94  | 11,54 | 1,51            | 19,51 |
| Ładunek doprowadzony do złoża, mg/g (w przeliczeniu na suchą masę)         |                     |       |          |       |        |           |       |       |                 |       |
| $\bar{L}_r$  | –                   | 0,55  | 0,22     | 0,69  | 0,99   | 0,21      | 1,05  | 4,19  | 0,32            | 5,64  |
| $\bar{L}_c$  | –                   | 1,86  | 2,22     | 1,85  | 1,91   | 1,05      | 4,59  | 18,39 | 3,54            | 39,61 |
| Wydajność złoża, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>                            |                     |       |          |       |        |           |       |       |                 |       |
| $W_r$  | –                   | 147   | 74       | 230   | 332    | 67        | 350   | 1401  | 111             | 1880  |
| $W_c$  | 62                  | 496   | 737      | 613   | 633    | 350       | 1530  | 6119  | 1180            | 13183 |
| Stożek wykorzystania sorbentu  |                     |       |          |       |        |           |       |       |                 |       |
| $A_r/A_c$  | –                   | 0,47  | 0,26     | 0,57  | 0,72   | 0,38      | 0,36  | 0,36  | 0,22            | 0,29  |
| $\bar{L}_r/\bar{L}_c$  | –                   | 0,29  | 0,10     | 0,38  | 0,52   | 0,20      | 0,23  | 0,23  | 0,10            | 0,14  |
| $A_c/\bar{L}_c$  | 0,33                | 0,63  | 0,39     | 0,66  | 0,72   | 0,52      | 0,64  | 0,63  | 0,43            | 0,49  |

o naturalnym pH=7,9 stwierdzono, że sorbent GEH wykazał znacznie większą skuteczność usuwania Cr(VI) z wody, niż węgiel aktywny ROW 0,8 Supra, na którym nie uzyskano obniżenia zawartości Cr(VI) do założonej wartości dopuszczalnej  $C_d=0,5 \text{ gCr/m}^3$ , a uzyskana całkowita pojemność sorpcyjna wynosiła zaledwie  $A_c=0,17 \text{ mg/g}$ , przy wartości  $A_c=1,17 \text{ mg/g}$  dla sorbentu GEH.

Wyniki II i III serii badań wykazały, że skuteczność usuwania związków chromu(VI) z wody na złożu GEH była ściśle uzależniona od warunków prowadzenia procesu. Zależność, iż wydłużenie czasu kontaktu adsorbentu z sorbentem wpływa na zwiększenie stopnia wykorzystania sorbentu, znalazła potwierdzenie w wynikach II serii badań, przedstawionych na rysunku 1. Wyniki badań wykazały, że przy pH=8,6 i czasie

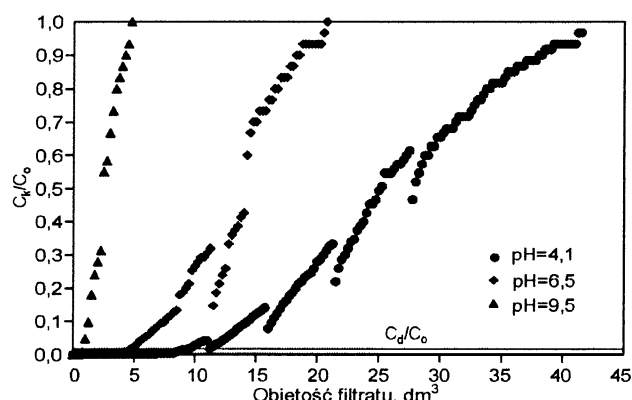


Rys. 1. Sorpcja Cr(VI) z wody oligocieńskiej – seria II (pH=8,6,  $t_k=1 \text{ min}$ ,  $t_k=5 \text{ min}$ ,  $t_k=10 \text{ min}$ )

kontaktu 1 min uzyskano całkowitą pojemność sorpcyjną masy GEH  $A_c=0,86 \text{ mg/g}$ , a dla czasu 10 min wartość ta wzrosła prawie 2-krotnie i wynosiła  $A_c=1,37 \text{ mg/g}$ . Wydłużenie czasu kontaktu z 1 min do 10 min spowodowało ponad 4-krotnie wzrost roboczej pojemności złoża, która wynosiła  $A_r=0,99 \text{ mg/g}$ .

Z wartości zawartych w tabeli 1 wynika, że były one znacznie wyższe od uzyskanych dla węgla aktywnych przy sorpcji Cr(VI) w warunkach statycznych, prowadzonej przy czasie kontaktu 4 godz. i pH=7,0. Były one jednak niższe od otrzymanych podczas usuwania arsenu z wody, gdzie  $A_c=3,2+8,5 \text{ mg/g}$ , w zależności od rodzaju oczyszczanej wody [13–15].

Podobnie, jak wykazano dla arsenu [15], przebieg usuwania związków chromu(VI) z wody na sorbencie GEH uzależniony był od pH wody, co zilustrowano na rysunku 2.



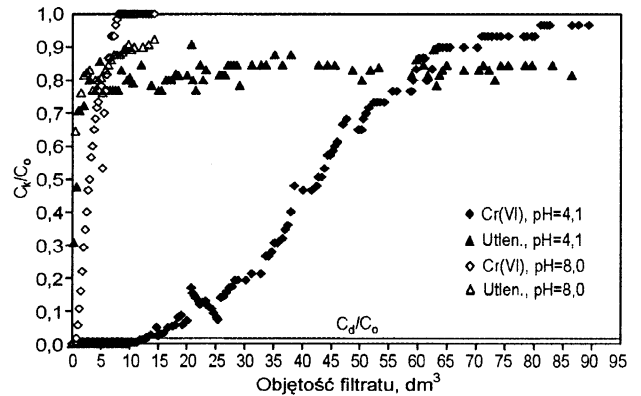
Rys. 2. Sorpcja Cr(VI) z wody oligocieńskiej – seria III ( $t_k=1 \text{ min}$ , pH=4,1, pH=6,5 i pH=9,5)

Przeprowadzone badania dla sorpcji Cr(VI) z wody przy pH=4,1, pH=6,5 i pH=9,5, dla czasu kontaktu 1 min wykazały, że proces zachodził najlepiej przy pH=4,1. W zakresie badanego pH wody uzyskano istotne różnice w wartościach charakteryzujących skuteczność procesu i przydatność sorbentu GEH do usuwania Cr(VI). Dla wody o pH=9,5 robocza pojemność sorpcyjna wynosiła zaledwie  $A_r=0,21$  mg/g, a pojemność całkowita  $A_c=0,55$  mg/g. Przy pH=6,5 parametry te wzrosły pięciokrotnie i wynosiły  $A_r=1,05$  mg/g oraz  $A_c=2,94$  mg/g, natomiast przy pH=4,1 osiągnęły najwyższe wartości, tj.  $A_r=4,19$  mg/g i  $A_c=11,54$  mg/g. Uzyskane wartości podczas sorpcji związków chromu(VI) z wody przy pH=4,1 i czasie kontaktu 1 min były porównywalne z wartościami uzyskanymi podczas usuwania arsenu z wody. Należy sądzić, że wydłużenie czasu kontaktu do 10 min pozwoli na dalsze zwiększenie wydajności tego procesu.

W IV serii badań przeanalizowano przydatność sorbentu GEH do usuwania substancji organicznych (kwasów humusowych) z wody i wpływ ich obecności na skuteczność usuwania związków chromu(VI). Skuteczność sorpcji substancji organicznych oceniono na podstawie zmian utlenialności i absorbancji w UV ( $\lambda=254$  nm) oraz zawartości kwasów humusowych, w zależności od czasu kontaktu i pH wody, która nie zawierała Cr(VI). Stwierdzono, że substancje organiczne zawarte w wodzie miocenu były sorbowane na masie GEH. Przebieg krzywych sorpcji, przedstawionych na rysunkach 3 i 4, wskazuje na szybkie ustalenie równowagi w złożu. W momencie uzyskania stanu równowagi wartość analizowanych wskaźników w eluacie wynosiła odpowiednio:

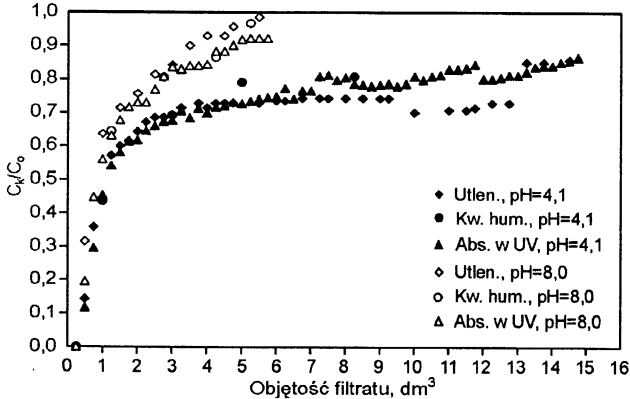
- dla czasu 1 min:  
utlenialność  $C_k=0,75C_0$ , absorbancja w UV  $C_k=0,72C_0$ ,  
kwasy humusowe  $C_k=0,68C_0$ ,
- dla czasu 5 min:  
utlenialność  $C_k=0,54C_0$ , absorbancja w UV  $C_k=0,50C_0$ ,  
kwasy humusowe  $C_k=0,42C_0$ ,
- dla czasu 10 min:  
utlenialność  $C_k=0,50C_0$ , absorbancja w UV  $C_k=0,35C_0$ ,  
kwasy humusowe  $C_k=0,30C_0$ .

Zauważono, że skuteczność procesu sorpcji zwiększała się przy obniżonym pH=4,1. Badania nad określeniem wpływu obecności substancji organicznych na skuteczność usuwania związków chromu(VI) z wody przeprowadzono przy czasie kontaktu 1 min dla wody o pH=4,1 i pH=8,0. Krzywe sorpcji Cr(VI) i zmian utlenialności wody przedstawiono na rysunku 5.

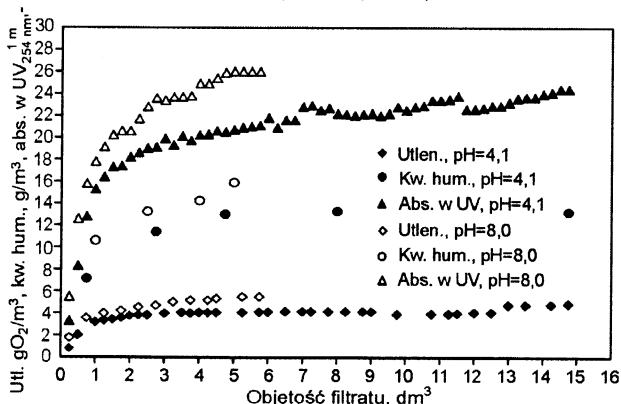


Rys. 5. Sorpcja Cr(VI) w obecności substancji organicznych z wody miocenijskiej – seria IV ( $t_k=1$  min, pH=4,1 i pH=8,0)

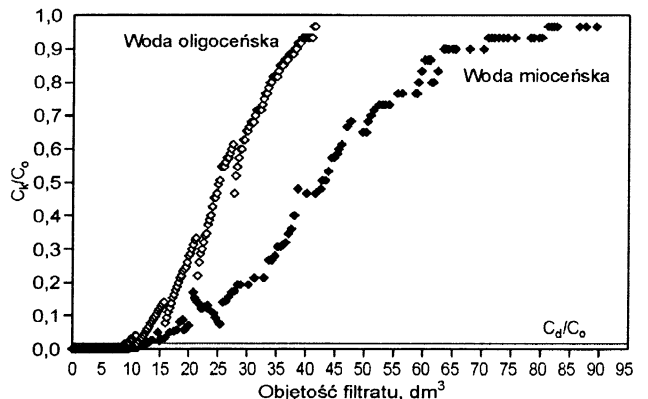
Złoża pracowały do momentu całkowitego wyczerpania ich pojemności sorpcyjnej w stosunku do Cr(VI), co nastąpiło szybciej niż dla substancji organicznych. Wartości całkowitej pojemności sorpcyjnej, zawarte w tabeli 4, wskazują na istotny wpływ zarówno pH, jak i obecności substancji organicznych na usuwanie związków chromu(VI) z wody na złożu GEH. Obniżenie pH wody miocenijskiej do wartości 4,1 zwiększyło około 17-krotnie pojemność sorpcyjną masy GEH. Przedstawione na rysunku 6 krzywe sorpcji związków chromu(VI) z wód oligocenijskiej i miocenijskiej, przy optymalnym pH=4,1, wykazały korzystny wpływ obecności substancji organicznych i prawie 2-krotny wzrost całkowitej pojemności sorpcyjnej masy GEH ( $A_c=11,54$  mgCr/g i  $A_c=19,51$  mgCr/g, odpowiednio podczas usuwania Cr(VI) z wód oligocenijskiej i miocenijskiej).



Rys. 3. Sorpcja substancji organicznych z wody miocenijskiej ( $t_k=1$  min, pH=4,1 i pH=8,0)



Rys. 4. Sorpcja substancji organicznych z wody miocenijskiej ( $t_k=1$  min, pH=4,1 i pH=8,0)



Rys. 6. Sorpcja Cr(VI) z wód oligocenijskiej i miocenijskiej ( $t_k=1$  min, pH=4,1)

## Wnioski

◆ Przeprowadzone badania wykazały, że sorbent GEH, zastosowany do usuwania arsenu z wód podziemnych, może być zalecany także do usuwania związków chromu(VI). Uzyskane wyniki potwierdziły wnioski z badań nad sorpcją arsenu na GEH [13–15], tj. że istotny wpływ na wydajność procesu ma pH wody, czas jej kontaktu z sorbentem oraz obecność innych sorbowanych domieszek wody. Uzyskane wartości pojemności sorpcyjnej masy GEH dla związków chromu(VI) były niższe niż od otrzymanych w badaniach nad usuwaniem arsenu z wody [13–15].

◆ W zakresie dopuszczalnego dla wody do spożycia  $\text{pH}=6,5+9,5$  nie występują optymalne warunki sorpcji Cr(VI) na GEH. Przy  $\text{pH}=9,5$  uzyskano praktycznie natychmiastowe przebiecie złoża i bardzo niską wydajność procesu sorpcji. Robocza pojemność sorpcyjna była niska i wynosiła 0,21 mgCr/g. Obniżenie pH wody do wartości 6,5 wpłynęło na blisko 5-krotny wzrost roboczej pojemności sorpcyjnej, która wzrosła do 1,05 mgCr/g.

◆ Najefektywniej sorpcja związków chromu(VI) zachodziła przy  $\text{pH}=4,1$ . Do momentu wyczerpania się roboczej zdolności sorpcyjnej złóż ( $A_r$ ) sorbowana była cała doprowadzona ilość chromu(VI) i  $A_r=L_r$ . Sorpcja Cr(VI) na masie GEH zachodziła najlepiej w środowisku kwasowym przy  $\text{pH}=4,1$  i w obecności substancji organicznych, przy czasie kontaktu powyżej 5 min.

◆ Dla wszystkich analizowanych pH wody, przy czasie kontaktu 1 min robocza pojemność sorpcyjna stanowiła średnio 37% całkowitej pojemności sorpcyjnej złóż.

◆ Sorbent GEH wykazał większą zdolność sorbowania związków chromu(VI) z wody, niż stosowane w jej oczyszczaniu węgle aktywne.

## LITERATURA

1. D. DOBRZYŃSKI: Zanieczyszczenie chromem wód podziemnych w otoczeniu cementowni „Pokój” w Rejowcu Fabrycznym. *Przegląd Geologiczny*, 1990, nr 11, ss. 496–501.
2. T. BAJDA, J. TARKOWSKI: Skażenie związkami chromu wód podziemnych w Zabierzowie koło Krakowa. *Mineralogia i geochemia środowiska. Prace mineralogiczne*, nr 87, Wyd. Oddziału PAN, Kraków 2000.
3. P. HERBICH: Hydrogeologiczne warunki rozwoju zanieczyszczenia chromem wód podziemnych w rejonie ujęcia „Bariera” w Chełmie. *Współczesne problemy hydrogeologii*, tom IX, Warszawa–Kielce 1999, ss. 97–104.

4. A. ADAMCZYK, S. WITCZAK: Warunki migracji chromu w utworach żwirowo-piaszczystych na przykładzie tarasu rzeki Ropy. *Aktualne problemy hydrogeologii*, Wyd. AGH, Kraków 1985.
5. W. ROSZAK: Procesy przenoszenia zanieczyszczeń do wód na ujęciu infiltracyjnym w aluwiach dolin rzek. *Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”*, PZITS, Poznań, 1996.
6. J. LACH, Z. DĘBOWSKI: Regeneracja węgla aktywnego po procesie sorpcji anionu chromianowego. *Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”*, Politechnika Częstochowska, Hajnówka 1998, ss. 180–186.
7. E. OCIEPA, Z. DĘBOWSKI: Ocena właściwości sorpcyjnych węgla brunatnego wobec chromu. *Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”*, Politechnika Częstochowska, Hajnówka 1998, ss. 187–193.
8. Z. SARBAK, M. NERS: Węgla aktywne w adsorpcyjnym usuwaniu zanieczyszczeń chemicznych. *Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”*, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2004, ss. 220–228.
9. Z. DĘBOWSKI, J. LACH, E. OCIEPA: Wpływ właściwości fizyczno-chemicznych węgla aktywnych na usuwanie chromu(III) i (VI) z wody. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 3, ss. 47–53.
10. J. LACH, E. OCIEPA: Wpływ wysokotemperaturowych modyfikacji węgla aktywnego na sorpcję anionów Cr(VI) i kationów Cr(III) z roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 3, ss. 57–60.
11. V. GOMONAJ, N. GOLUB, K. SZEKERESH, R. LEBODA, J. SKUBISZEWSKA-ZIĘBA: Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji jonów Hg(II), Cr(III) i Ni(II) z roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska* 1998, nr 4, ss. 3–6.
12. A. GIERAK, R. LEBODA: Sorpcja wybranych anionów nieorganicznych na węglu aktywnym. *Ochrona Środowiska*, 2001, nr 2, ss. 9–14.
13. W. DRIEHAUS: Arsenic removal from drinking water: The GEH-Process. *AWWA Inorganic Contaminants Workshop*, Albuquerque 2000.
14. W. DRIEHAUS: Arsenic removal experience with the GEH process in Germany. *Water Supply*, 2002, Vol. 2, No. 2, pp. 275–280.
15. W. DRIEHAUS, M. JEKEL, U. HILDERBRANT: Granular ferric hydroxide – a new adsorbent for removal of arsenic from natural water. *Aqua*, 1998, Vol. 47, No. 1, pp. 30–35.
16. Materiały informacyjne producenta masy GEH (prace nie publikowane).
17. B. DZIUDA, A. RUTA: Badania technologiczne nad skutecznością masy GEH do usuwania chromu(VI) z wód podziemnych. *Archiwum Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej*, Warszawa 2004 (praca nie publikowana).

**Perchuc, M. Dziuda, B., Ruta, A. Sorption of Chromium(VI) on Granular Ferric Hydroxide. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 4, pp. 57–61.**

**Abstract:** Laboratory investigations were carried out into the use of granular ferric hydroxide (GEH) for the removal of Cr(VI) compounds from groundwater. In Poland, groundwater pollution with Cr(VI) is a local issue, but the presence of these pollutants in the aquiferous layer suggests migration from outside. Investigations in a through flow system (which aimed at determining the optimum process conditions) substantiated the contribution of the time of water-sorbent contact, the pH of the water, and the presence of natural organic pollutants to the efficiency of Cr(VI) sorption on the GEH sorbent. The extension of the

contact time, as well as the decrease in the pH of the water, was found to increase the sorptive capacity of the GEH mass. The comparison of the values of the process parameters for two extreme values of the contact time revealed that when the contact time was extended from 1 to 10 min, this was concomitant with a 4.5-fold rise in the operating parameters of the bed. It has been found that sorption is enhanced primarily by the decrease in the pH of the water entering the bed. With a  $\text{pH}=4,1$ , the sorption capacity value was over 20 times as high as with a  $\text{pH}=9,5$ . The investigations have also substantiated the effect of natural organic compounds on the course of the sorption process.

**Keywords:** Chromium(VI), groundwater, granular ferric hydroxide, GEH, sorption.