

**Łukasz Bratek\*, Marianna Czaplicka\*, Ryszard Kurowski\***

## **METODY USUWANIA ARSENU I JEGO ZWIĄZKÓW Z WÓD**

### **METHODS FOR REMOVAL OF ARSENIC COMPOUNDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

**Słowa kluczowe:** arsen, technologie usuwania, ścieki.

**Key words:** arsenic, removal technologies, wastewater.

#### **Streszczenie**

*W pracy przedstawiono metody usuwania związków arsenu z roztworów wodnych, takie jak koagulacja, koagulacja połączona z mikrofiltracją, adsorpcja, techniki membranowe oraz techniki zaawansowanego utleniania. Na podstawie danych literaturowych określono efektywności usuwania arsenu (As) za pomocą każdej z metod oraz podano optymalne warunki prowadzenia procesu. Zwrócono również uwagę na wpływ specjacji arsenu na efektywność omawianych procesów.*

#### **Summary**

*The paper shows methods for removal of arsenic compounds from aqueous solutions, such as coagulation combined with micro-filtration, adsorption, membrane techniques and advanced oxidizing methods. Based on literature data efficiency of As removal by each of the methods was determined and optimum process conditions were defined. Special attention was paid to influence of arsenic speciation on efficiency of the discussed processes.*

## **1. WPROWADZENIE**

Arsen w środowisku naturalnym występuje w postaci związków na różnym stopniu utlenienia: As(V), As(III), As(0) i As(-III). Ze względu na właściwości toksykologiczne nieorganiczne związki arsenu zostały w 1987 r. wpisane na listę związków kancerogennych.

---

\* *Mgr inż. Łukasz Bratek, dr hab. inż. Marianna Czaplicka, prof. IMN, mgr inż. Ryszard Kurowski – Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice; tel.: 32 238 02 00; e-mail lukaszb@imn.gliwice.pl*

W większości krajów rozwiniętych dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia zgodnie z zaleceniem WHO wynosi  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Przyczyny zwiększonego stężenia arsenu w środowisku mogą być zarówno naturalne, jak i antropogeniczne, związane z obecną i realizowaną w przeszłości działalnością gospodarczą i przemysłową.

Arsen jest składnikiem ponad 300 minerałów i przeważnie występuje razem z rudami takich metali nieżelaznych jak: miedź, ołów, cynk, złoto i uran (np. Energit  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) [Dziubek 2006].

W wodach naturalnych arsen występuje głównie w formie anionowej, nie tworzy związków kompleksowych z kwasami humusowymi. Liczne badania wód pozwoliły na identyfikację 25 różnych związków tego pierwiastka. W środowisku wodnym o pH zbliżonym do obojętnego arseniany(III) występują w postaci cząstek obojętnych  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (pK 9,2), a arseniany(V) jako jony  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (pK 2,2; 6,8; 11,6).

W zależności od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (Eh) i pH arsen w wodach powierzchniowych może występować w różnych formach. Wysoki potencjał sprzyja występowaniu form stabilnych, takich jak:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{3-}$ . Przy średnim Eh, w warunkach lekko redukujących, dominują  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ , przy niższych wartościach Eh natomiast stabilną formą jest arsen metaliczny. Przy bardzo niskim Eh pierwiastek ten może tworzyć  $\text{AsH}_3$ . W wodach o charakterze kwaśnym i w obecności siarczków stwierdzono obecność  $\text{HAsS}_2$ . Przy pH powyżej 3,7 przeważa forma  $\text{AsS}_2^-$ .

Organiczne związki arsenu, takie jak: kwasy mono- i dimetyloarsenowe, arsenocholina oraz trimetyloarsyna i jej tlenki, a także substancje podobne do arsenobetainy [Thomas i in. 2007], są spotykane przede wszystkim w glebach, jednakże mogą znajdować się także w środowisku wodnym, częściej w ściekach i wodach powierzchniowych. W warunkach tlenowych arsen występuje głównie jako As(V), w warunkach beztlenowych zaś jako As(III).

## 2. TECHNOLOGIE USUWANIA ZWIĄZKÓW ARSENU Z WÓD I ŚCIEKÓW

Techniki usuwania arsenu ze środowiska wodnego przedstawiane w literaturze obejmują:

- 1) koagulację i flokulację,
- 2) strącanie,
- 3) adsorpcję,
- 4) wymianę jonową

oraz

- 5) filtrację membranową (nanofiltracja).

Inne techniki stosowane w tym celu to metody oparte na procesach utleniania lub pogłębianego utleniania (AOP), z użyciem ozonu i nadtlenu wodoru, oraz techniki elektrochemiczne i biotechnologiczne.

## 2.1. Koagulacja

**Proces koagulacji.** Koagulacja jest procesem wykorzystującym zjawisko adsorpcji koloidalnych zanieczyszczeń na powierzchni wodorotlenków metali wielowartościowych, tworzących się w wyniku hydrolizy stosowanych w procesie koagulantów. Wspomaga mechaniczne oczyszczanie wody oraz umożliwia usuwanie zawieszin trudno opadających i metali ciężkich. Proces koagulacji przebiega w dwóch etapach: w etapie chemicznym, obejmującym hydrolizę dodanego koagulanta i reakcję z substancjami znajdującymi się w wodzie, oraz w etapie fizykochemicznym – polegającym na zubożeniu ładunków, łączeniu się cząstek koloidowych oraz powstawaniu kłaczków z jednoczesnym procesem adsorpcji i absorpcji.

Arsen usuwa się stosując jako koagulanty sole żelaza lub glinu ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  lub  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). W procesie koagulacji wytrącane są nierozpuszczalne związki arsenu ( $\text{FeAsO}_4$ ,  $\text{AlAsO}_4$ ) oraz następuje proces współstrącenia, polegający na wbudowywaniu się rozpuszczalnych związków arsenu w rozrastające się „kłaczkami” wodorotlenków metali wielowartościowych lub adsorpcja rozpuszczalnych związków arsenu na powierzchni cząstek wodorotlenków metali [Kowal, Świdorska-Bróz 1997]. Powstające w wyniku hydrolizy wodorotlenki wydzielają się początkowo w postaci koloidalnej. Na skutek działania sił elektrostatycznych i adsorpcji skupiają się one w większe elementy kłaczkowate i wytracają z roztworu jako osad.

Kłaczkami osadu charakteryzuje duża zdolność sorpcyjna – adsorbują na swojej powierzchni koloidy, zawiesziny i związki organiczne. Liczne badania wskazują, że najlepszymi koagulantami do usuwania związków arsenu są sole żelaza, które mogą być stosowane w szerszym zakresie pH, w porównaniu do innych tego typu związków [Smedley, Kiniburgh 2002, Shen 1973, Edwards 1994].

W pracy Shen [1973] porównano zastosowanie kolejno czterech koagulantów:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  i  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  do usuwania arsenu z wody gruntowej o pH 6,8. W zależności od rodzaju koagulanta uzyskano redukcję związków arsenu z wody wynoszącą odpowiednio 82%, 24%, 32% i 20%. Wyniki tych badań wskazują, że najwyższy stopień usuwania As uzyskano przy stosowaniu  $\text{FeCl}_3$ .

Badania przeprowadzone w celu usuwania związków arsenu z wód o pH 7,2–7,8 wykazały, że możliwe jest usunięcie arsenu do 96% z użyciem chlorku żelaza(III) i do 77% z użyciem siarczanu(VI) glinu, przy czym dawka drugiego z koagulantów była dwukrotnie większa. Edwards [1994] w swojej pracy potwierdził przydatność chlorku żelaza(III) i siarczanu glinu przy pH poniżej 7,5 przy zastosowaniu jednakowych molowo dawek koagulantów. Przy wyższych wartościach pH – powyżej 7,5 – obserwowano większą skuteczność soli żelaza. Wyniki badań Hana i in. [2003] wskazują, że możliwe jest skuteczne usuwanie arsenu z wody za pomocą chlorku żelaza(III) i siarczanu żelaza(III). Optymalne warunki procesu koagulacji arsenu z solami żelaza(III) są zapewnione przy pH poniżej 7,3, co jest

związane z występowaniem wodorotlenku żelaza w formie  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  i  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Przy wyższym pH przeważa forma  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  – nieaktywna w stosunku do arsenianów(V) [Han i in. 2003]. Stopień redukcji stężenia związków arsenu w procesie koagulacji zależy od obecności innych jonów w uzdatnianej wodzie. Mogą one wpływać bezpośrednio na proces koagulacji, konkurując z jonami arsenianowymi o miejsca aktywne na powierzchni wodorotlenku żelaza(III), lub też w sposób pośredni, poprzez zmianę powierzchniowego ładunku wytrąconego  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Obecne w wodach gruntowych krzemiany mogą reagować z  $\text{Fe}(\text{III})$ , tworząc wysoko zdyspergowane koloidy, nieusuwalne metodą filtracji. W praktyce chlorek żelaza(III) jest częściej używany niż siarczan(VI) żelaza(III). Johnston i Hejin [2001] badając usuwanie arsenu(V) z kwaśnych roztworów stwierdził, że największą efektywność procesu można osiągnąć stosując żelazo(II) w połączeniu z wodorotlenkiem wapnia i magnezu.

Ważnym czynnikiem wpływającym na ilość pozostałego w wodzie arsenu jest również sposób usuwania osadu powstałego w czasie procesu koagulacji. Z badań prezentowanych w pracach Johnston, Hejin [2001] oraz O'Connor, Gullledge [1973] wynika, że zastosowanie samego procesu sedymentacji nie pozwala na pełne wykorzystanie możliwości procesu, konieczne jest wprowadzenie etapu filtracji po procesie koagulacji i sedymentacji. W warunkach uzdatniania wód naturalnych, w których zwykle przeważają warunki redukujące sprzyjające występowaniu  $\text{As}(\text{III})$ , zalecane jest przeprowadzenie reakcji utleniania przed procesem koagulacji.

**Koagulacja połączona z mikrofiltracją.** W celu zintensyfikowania procesu koagulacji wspomaga się go mikrofiltracją, w której w przeciwieństwie do tradycyjnej koagulacji nie jest wymagana faza flokulacji. Do uzyskania wysokiej skuteczności procesu wystarczy osiągnięcie przez powstające „kłaczkę” średnicy 2–10  $\mu\text{m}$ , co zapewnia fazę szybkiego mieszania. W technice tej wykorzystuje się koagulanty żelazowe, przede wszystkim  $\text{FeCl}_3$ . Po dodaniu koagulantu i szybkim mieszaniu oczyszczana woda jest kierowana na membranę filtracyjną o porach ok. 0,1  $\mu\text{m}$  [Hering i in. 2004]. Badania prowadzone w stacjach uzdatniania wody wykazały, że połączenie procesów koagulacji i mikrofiltracji umożliwia redukcję stężenia arsenu w 95 procentach, jeżeli stężenie początkowe arsenu kształtowało się na poziomie ok. 40  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , do poziomu poniżej 2,0  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  [Hering i in. 2004].

## 2.2. Pośrednie metody usuwania arsenu z wód

**Odżelazianie i odmanganianie.** Technika, która w sposób pośredni pozwala na usunięcie związków arsenu z roztworów wodnych, jest metoda odżelaziania i odmanganiania wody. Proces usuwania żelaza i manganu z wody polega na utlenieniu  $\text{Fe}(\text{II})$  do  $\text{Fe}(\text{III})$  i  $\text{Mn}(\text{II})$  do  $\text{Mn}(\text{IV})$ . Reakcja utlenienia ma na celu przekształcenie rozpuszczalnych form tych pierwiastków w formy nierozpuszczalne, tj. w wodorotlenek żelaza(III) i uwodnione tlenki manganu  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Proces ten przebiega przy udziale powietrza, ozonu lub do-

datku innych utleniaczy (np.  $H_2O_2$ , chlor), a wytrącone związki są usuwane poprzez filtrację [Kowal, Świdorska-Bróż 1997]. W trakcie procesu odmanganowania i odżelaziania wody następuje usuwanie arsenu w wyniku współstrącenia i adsorpcji na powstających nierozpuszczalnych związkach Fe(III) i Mn(IV). Zastosowanie procesu odżelaziania wody do oczyszczania wody ze związków arsenu, pozwala na usunięcie do 95% arsenu [McNeill, Edwards 1995]. Skuteczność usuwania związków arsenu z wody, przy zbliżonym stężeniu jonów Fe i Mn, zawierającej jedynie związki żelaza jest znacznie większa niż wody zawierającej tylko związki manganu. Badania McNeill i Edwardsa [1995] potwierdziły istotną rolę związków żelaza w procesie usuwania arsenu. W wodach zawierających żelazo w stężeniu od 1,5 do 3,6 mg/dm<sup>3</sup> i arsen w stężeniu od 0,9 do 20,5 µg/dm<sup>3</sup> stopień redukcji As wyniósł od 83,1 do 93%. Jeżeli natomiast procesowi oczyszczania poddano wody, w których stężenie żelaza wynosiło mniej niż 0,01 mg/dm<sup>3</sup>, manganu 0,08 mg/dm<sup>3</sup>, a arsenu 5,4 µg/dm<sup>3</sup>, redukcji As nie stwierdzono [Hering i in. 2004].

**Adsorpcja i współstrącanie arsenu.** Innymi technikami stosowanymi do usuwania arsenu z wód są metody adsorpcyjne. W tym celu stosuje się takie materiały, jak: węgiel aktywny, aktywny tlenek glinu oraz tlenki, wodorotlenki i uwodnione tlenki żelaza. Usuwanie arsenu z roztworów wodnych następuje w wyniku tworzenia się kompleksów powierzchniowych poprzez wymianę ligandów jonów arsenianów(V) i arsenianów(III) – obecnych w roztworach wodnych – na grupy hydroksylowe, znajdujące się na powierzchni adsorbentu [Clifford, Ghurye 2002]. Węgiel aktywny jest stosowany jako podstawowy adsorbent w procesach uzdatniania wody; niestety wykazuje on niewielkie powinowactwo wobec arsenu, co ogranicza jego zastosowanie do usuwania tego pierwiastka, zwłaszcza związków As(III) [Daus i in. 2004]. Stwierdzono również wpływ właściwości fizycznych węgla na efektywność procesu. Huang i Fu [1984] zbadali przydatność do usuwania As(V) z roztworów wodnych 15 dostępnych na rynku węgla aktywnych granulowanych oraz pylistych. Użycie węgla granulowanych pozwalało na usunięcie od 7 do 15% arsenu (w jednym wypadku przekraczając nawet poziom 60%), przy użyciu węgla pylistych natomiast obserwowano 30-procentowy spadek stężenia tego pierwiastka (w jednym wypadku o 80%).

Znaczną poprawę właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnego uzyskać można poprzez jego impregnację jonami metali, przede wszystkim żelaza i miedzi. Wyniki badań wskazują, że możliwe jest osiągnięcie w odniesieniu do węgla impregnowanych wyższej skuteczności procesu zarówno w stosunku do As(III), jak i As(V), porównywalnej z procesami sorpcji na granulowanym wodorotlenku żelaza lub krzemionce pokrytych tlenkiem żelaza [Huang, Fu 1984]. Rajakovic [1992] dowiódł, że węgiel poddany obróbce wstępnej jonami  $Ag^+$  lub  $Cu^{2+}$  zwiększył adsorpcję As(III), ale zmniejszył adsorpcję As(V). Innym adsorbentem stosowanym do usuwania As jest aktywny tlenek glinu, który jest mieszaniną amorficznego  $Al_2O_3$  i g- $Al_2O_3$ , otrzymywaną w wyniku termicznej obróbki  $Al(OH)_3$ . Ma on postać granuliek o średnicy 0,3–0,6 mm i powierzchni właściwej 50–300m<sup>2</sup>/g, wykazuje właściwości amfoteryczne, a parametrem decydującym o jego charakterze jest pH tzw. punktu zerowe-

go ładunku ZPC (*Zero Point of Charge*), wynoszące 8,2. W środowisku o pH niewiększym niż 8,2 adsorbent wykazuje właściwości anionowymienne, a o pH powyżej 8,2 – kationowymienne. Mechanizm usuwania jonów arsenianowych z roztworów wodnych tego adsorbentu jest zbliżony do mechanizmu usuwania arsenianów na słabo zasadowych anionitach [Hering i in. 2004; McNeill, Edwards 1995]. Poniżej przedstawiono podstawową reakcję usuwania As za pomocą tlenku glinu:



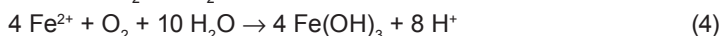
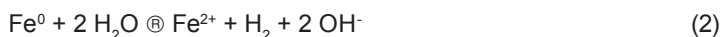
Jednym z ważniejszych czynników, który ma bezpośredni wpływ na przebieg procesu adsorpcji jest pH oczyszczanej wody. Testy Gupty i Chena [1978] dowiodły, że skuteczna adsorpcja As(V) z wody na tym adsorbencie występuje przy pH równym 7, a As(III) dopiero przy pH powyżej 9. Aktywny tlenek glinu posiada większe powinowactwo do As(V) i lepiej adsorbuje As(V) niż As(III). Stwierdzono również, że w ciągu pierwszych 10 minut procesu stężenie arsenu obniżyło się o 50% w przypadku As(V), a jedynie o 6% dla As(III) [Kartinen, Martin 1995]. A zatem w celu zwiększenia efektywności procesu oczyszczania wody korzystne jest utlenienie obecnego w wodzie As(III) do As(V). Kartinen i Martin [1995] przeprowadzili próby usuwania arsenu z wody zawierającej As(III) na poziomie 100 µg/dm<sup>3</sup>, używając jako adsorbentu aktywny tlenek glinu. Wyniki tych badań wskazują na możliwość 50-procentowej redukcji stężenia As, a ponadto wcześniejsze utlenienie As(III) do As(V) umożliwia 70-krotne zwiększenie pojemności złoża adsorbenta.

Kolejnym adsorbentem sorbującym związki arsenu z roztworów wodnych jest aktywna krzemionka, pokryta tlenkiem żelaza IOCS (Iron Oxide Coated Sand). Adsorbent ten uzyskuje się przez pokrycie ziaren piasku warstwą uwodnionego tlenku żelaza(III) – getytu ( $\alpha$ -FeOOH), wykazującego zdolność wiązania As(III) i As(V) z roztworów wodnych [Thirunavukkarasu i in. 2003] poprzez tworzenie kompleksów.

Uwodniony tlenek żelaza(III) charakteryzuje wyższa wartość  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  (8,6) w porównaniu do pH tlenku glinu, w związku z czym możliwe jest prowadzenie procesów adsorpcji anionów w szerszym zakresie pH. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie tym adsorbentem, głównie ze względu na zbliżoną zdolność usuwania z wody As(III) i As(V) oraz prostą, nie zmniejszającą pojemności sorpcyjnej, regenerację adsorbentu. Badania usuwania arsenu z wód o pH 7,6 i stężeniu As(III) 500 µg/dm<sup>3</sup> lub stężeniu As(V) 500 µg/dm<sup>3</sup>, prowadzone w adsorberze kolumnowym metodą dynamiczną, wykazały, że w pierwszym cyklu stężenie As(III) (arsen) w wycieku z kolumny osiągnęło wartość 5,0 µg/dm<sup>3</sup>, po przepuszczeniu wody w ilości równej 1403 objętości złoża. Regeneracja adsorbentu 1,2-procentowym roztworem NaOH, a następnie wodą demineralizowaną, dopiero w piątym cyklu spowodowała obniżenie pojemności sorpcyjnej adsorbentu o 38% As(III) i 28% As(V) [Thirunavukkarasu i in. 2003]. Piasek pokryty tlenkiem żelaza stanowi alternatywę w odniesieniu do droższych adsorbentów, stosowanych do usuwania zawiązków arsenu z roztworów wodnych, jednakże,

ze względu na czynnik adsorbujący (cienka warstwa na powierzchni ziaren), charakteryzuje go stosunkowo mała pojemność sorpcyjna. Adsorbentem, który stosuje się w wielu zakładach uzdatniania wody w Europie, jest granulowany wodorotlenek żelaza(III) – GFH (Granulated Ferric Hydroxide). Jest to uwodniony tlenek żelaza(III) –  $\beta$ -FeOOH, otrzymywany przez alkaliczne strącanie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  z roztworu chlorku żelaza(III) i odwodnienie powstałego osadu. Handlowy produkt ma postać granulatu o uziarnieniu 0,3–2 mm, powierzchni właściwej 250–300  $\text{m}^2/\text{g}$  i stopniu uwodnienia około 45% [Clifford i in. 2003]. Adsorbent ten wykazuje znacznie większą skuteczność w usuwaniu As(III) i As(V) z roztworów wodnych w porównaniu do aktywnego tlenku glinu, zwłaszcza przy pH wody powyżej 7,6.

Granulowany wodorotlenek żelaza ma dobre właściwości hydrauliczne i mechaniczne oraz dużą pojemność sorpcyjną – umożliwia usunięcie arsenu do poziomu poniżej 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  z objętości wody wynoszącej do 200 tys. objętości złoża. Złoże sorbentu wymaga jedynie regularnego spulchniania wodą, nie jest konieczny proces regeneracji, po wykorzystaniu pojemności sorpcyjnej konieczna jest natomiast wymiana złoża [Clifford i in. 2003; Technologies and costs (US EPA) 2000]. Clifford i Ghurye [2002] w swoich badaniach porównali skuteczność usuwania As(V) z wody o pH 7,5 z wykorzystaniem aktywnego tlenku glinu i granulowanego wodorotlenku żelaza. Jeżeli jako adsorbentu używano aktywnego tlenku glinu, stężenie arsenu w wycieku z kolumny, po przepuszczeniu wody w ilości równej 2250 objętości złoża, osiągnęło wartość 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Używając jako adsorbentu wodorotlenek żelaza (GFH) poziom stężenia arsenu 10  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  został osiągnięty po oczyszczeniu wody w ilości równoważnej 6750 objętości złoża [Clifford i in. 2003]. Wykazano ponadto, że obecność w roztworach wodnych krzemianów, fosforanów i fluorków, ze względu na wysokie powinowactwo do uwodnionego tlenku żelaza (III), ma negatywny wpływ na przebieg procesu adsorpcji związków arsenu. Wpływ jonów siarczanowych i chlorków jest pomijalnie niski. Adsorbentem wykorzystującym podatność na redukcję związków arsenu z roztworów wodnych jest żelazo na zerowym stopniu utlenienia – ZVI (Zero-Valent Iron). Złoże adsorbentu stanowi w tym wypadku metaliczne żelazo w postaci wiórów, włókien lub granulek, niekiedy wymieszane z piaskiem w celu poprawy parametrów hydraulicznych [Technologies and costs... (US EPA), 2000]. Żelazo ZVI stosowano do usuwania z wody wielu zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych (m.in. chlorowych pochodnych węglowodorów). Mechanizm usuwania tych zanieczyszczeń opiera się głównie na redukcyjnym strącaniu [Nikolaidis i in. 2003]. W związku z tym mechanizm adsorpcji związków arsenu polega na współstrącaniu arsenu z żelazem lub z żelazem i siarką. Metaliczne żelazo w środowisku wodnym podlega procesowi korozji, zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych, pokrywając się w początkowej fazie warstwą wodorotlenku żelaza(II), zgodnie z równaniami 2–4:



Powstały wodorotlenek żelaza (II) przekształca się kolejno w magnetyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematyt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), getyt ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) i maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [Farell i in. 2001]. W końcowym efekcie tworzy się na powierzchni adsorbentu warstwa uwodnionych tlenków żelaza, będących właściwymi czynnikami adsorpcyjnymi.

Usuwanie arsenianów(V) i arsenianów(III) odbywa się poprzez reakcję tworzenia kompleksów powierzchniowych, której towarzyszy uwalnianie grup wodorotlenowych. Ciągły proces korozji przyczynia się do stałego zwiększania powierzchni właściwej adsorbentu i powstawaniu kolejnych miejsc aktywnych, mających zdolność wiązania As(III) i As(V). Właściwość ta gwarantuje w długim okresie jednakowo wysoką efektywność usuwania arsenu z wody bez konieczności regeneracji złoża sorbentu [Thirunavukkarasu i in. 2003]. Melitas i in. [2002] wykazali, że szybkość usuwania arsenu z wody jest uzależniona od szybkości korozji żelaza. Autorzy opisują proces usuwania arsenu realizowany przez współstrącenie, m.in. z wodorotlenkiem żelaza(III), oraz strącanie, np. w postaci skorodytu  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . W warunkach beztlenowych proces korozji żelaza może przebiegać również w drodze redukcji arsenu i siarczanów, w efekcie czego strącany jest arsenopiryrt ( $\text{Fe-AsS}$ )(5) [Ramaswami i in. 2001]:



Potwierdzono również poprawę skuteczności procesu wytrącania arsenu w obecności siarczanów. Z drugiej strony dowiedziono, że jony krzemu i fosforu niekorzystnie wpływają na wytrącanie związków arsenu. Optymalne pH środowiska do adsorpcji As(V) przy użyciu ZVI zawiera się w granicach od 7,5 do 8, w odniesieniu do As(III) natomiast optymalnym zakresem pH jest 8–9 [Su, Puls 2005]. Z kolei Balarama i jego współpracownicy [Balarama i in. 2001] badając zdolności adsorbujące ZVI zastosowali do wstępnego utlenienia As(III) do As(V) przed procesem sorpcji na złożu metalicznego żelaza odczynnik Fentona. Wprowadzenie do 1 dm<sup>3</sup> wody 100 mg Fe(II) i 10 ml 30% roztworu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a następnie przepuszczenie tej wody przez złożo adsorbentu ZVI pozwoliło na obniżenie stężenia As(III) z 2,5 mg/dm<sup>3</sup> do poniżej 10 µg/dm<sup>3</sup> [Balarama i in. 2001]. Wzrost zainteresowania opisaną technologią usuwania związków arsenu z roztworów wodnych wiąże się z wysoką skutecznością usuwania zarówno As(III), jak i As(V), stałą efektywnością w długim okresie, wynikającą z ciągłego zwiększania się powierzchni właściwej złoża, łatwością eksploatacji i brakiem konieczności prowadzenia dodatkowych operacji, takich np. jak regeneracja lub spulchnianie złoża, a także z niskim kosztem eksploatacji. Wadą tej technologii jednak jest wprowadzanie do oczyszczanej wody związków żelaza oraz konieczność zagospodarowania zużytego adsorbentu.

Adsorbentami arsenu, które łączą w sobie cechy wysokiej skuteczności uwodnionych tlenków metali wielowartościowych, dużej odporności na ścieranie, trwałości i znakomych właściwości hydraulicznych oraz syntetycznych wymiennaczy jonowych o strukturze makroporowej, są jonity zawierające tlenki metali (HIX - Hybride Ion Exchangers). Adsorbenty

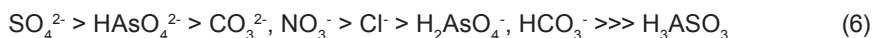


takie otrzymano wprowadzając do makroporowatego kationitu sulfonowego uwodnione tlenki żelaza. Istota procesu polega na obsadzeniu miejsc aktywnych jonitu kationami Fe(III), a następnie desorpcji i strąceniu Fe(OH)<sub>3</sub> wewnątrz porów wymiennicza. Po przeprowadzeniu dodatkowej obróbki termicznej uzyskano aglomeraty krystalicznego FeOOH unieruchomione w makroporach kationitu. Tak otrzymany adsorbent jest skuteczny zarówno w usuwaniu As(III), jak i As(V). Oczyszczana woda nie wzbogaca się w związki żelaza, a zużyty adsorbent może być regenerowany roztworem NaOH, bez utraty pojemności sorpcyjnej.

Suzuki i in. [2000] wprowadzili uwodniony tlenek cyrkonu do sferycznej, makroporowatej matrycy polimerowej pozbawionej grup funkcyjnych. Otrzymany materiał wyróżniało wysokie powinowactwo do As(V) w zakresie pH 5–6 oraz do As(III) przy pH 9–10. Uzyskany adsorbent umożliwiał redukcję stężenia arsenu w roztworach modelowych do wartości mniejszych niż 10 µg/dm<sup>3</sup>.

**Wymiana jonowa.** Inną ważną techniką, która umożliwia usunięcie związków arsenu z roztworów wodnych jest wymiana jonowa. Wymiana jonowa jest procesem wymiennej adsorpcji, w której jony związane ze stałym adsorbentem są wymieniane na jony z roztworu. Zjawisko wymiany jonowej występuje w niektórych naturalnych ciałach stałych, takich jak uwodnione glinokrzemiany litowców, dolomity, ligniny, torf i węgiel brunatny.

Zdolność wymiany jonów posiadają także różnorodne substancje jonowymienne, zwane jonitami, otrzymywane w drodze syntezy chemicznej. Jonity wymieniające kationy nazywane są kationitami, jonity wymieniające aniony – anionitami. W procesie usuwania związków arsenu z roztworów wodnych są stosowane przede wszystkim mocno zasadowe anionity o usieciowanym szkielecie polistyrenowym, posiadające jako grupy funkcyjne czwartorzędowe grupy anioniowe. W większości dostępnych na rynku anionitów grupy te występują w formie chlorkowej. Właściwości jonowymienne każdej żywicy jonowymiennej, w tym także tych żywic specjalnych, charakteryzuje tzw. powinowactwo, przedstawione w postaci ciągu jonów (anionów bądź kationów) uszeregowanego od najchętniej i najsilniej związanego przez jonit do związanego najslabiej. W przypadku jonitów selektywnych, przeznaczonych do usuwania z roztworów wodnych związków arsenu, szereg ten przedstawia się następująco [Clifford, Ghurye 2002]:



W większości przypadków stężenie siarczanów(VI) w oczyszczanej wodzie jest wyższe niż arsenianów(V), co zgodnie z przedstawionym wyżej szeregiem powinowactwa stawia siarczany(VI) w pozycji uprzywilejowanej w stosunku do arsenianów(V). Uniemożliwia to usunięcie arsenu poniżej pewnego progu, wynikającego (w dużym uproszczeniu) ze stosunku arsenianów do sumy anionów występujących w szeregu przed nimi. Stąd w miarę trwania procesu obecne w uzdatnianym roztworze jony siarczanowe wypierają związane przez jonit jony arsenianowe, zajmując ich miejsce. W skrajnym przypadku może to doprowadzić do

sytuacji, w której stężenie arsenu w wycieku z kolumny może przewyższać stężenie arsenu w roztworach wyjściowych, wprowadzanych na złożo jonowymienne [Clifford, Ghurye 2002].

Po wyeksploatowaniu zdolności sorpcyjnej jonitu niezbędna jest jego regeneracja. Wykonuje się ją przemywając złożo roztworem NaCl o stężeniu 0,5–2 mol/dm<sup>3</sup>, a następnie wodą. Korngold i in. [2001] po każdej regeneracji złoża usuwali z roztworu poregeneracyjnego arsen poprzez koagulację z FeCl<sub>3</sub> i filtrację. Poziom usunięcia związków arsenu z roztworu wynosił ponad 99%. Stwierdzono, że wielokrotne stosowanie tego samego roztworu regenerującego nie pogorszyło znacząco skuteczności procesu wymiany jonowej. Clifford i Ghurye [2002] przeprowadzili badania wielokrotnego wykorzystania solanki regeneracyjnej bez redukcji z niej związków arsenu. Jednakże po każdej regeneracji uzupełniano zawartość NaCl w roztworze, tak aby stężenie wynosiło ok. 1 mol/dm<sup>3</sup>. Autorzy ci zaobserwowali nieznaczne pogorszenie skuteczności wymiany jonowej dopiero po siedemnastu cyklach. Stężenie arsenu w roztworze poregeneracyjnym wynosiło 18,6 mg/dm<sup>3</sup>, natomiast siarczanów(VI) 162 g/dm<sup>3</sup>. Dowiedziono również możliwości usunięcia, ponad 99,7% arsenu obecnego w roztworze regeneracyjnym, metodą koagulacji z użyciem FeCl<sub>3</sub> [Clifford i in. 2003]. Odpowiedni zakres pH dla przedstawionego procesu mieści się w granicach od 6,5 do 9,0. W tym zakresie zmiany pH mają znikomy wpływ na kinetykę procesu, jednakże ze względu na większe powinowactwo do jonitu HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> w porównaniu do H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> optymalne dla metod jonitowych jest pH powyżej 8,5 [Technologies and costs (US EPA) 2000].

**Techniki membranowe.** Procesy membranowe możemy zdefiniować jako mechaniczny rozdział strumienia gazu lub cieczy, polegający na przepuszczaniu roztworu przez cienkie przegrody posiadające zdolności selektywnego zatrzymania składników roztworu. Wszystkie metody separacji można zdefiniować jako przynależne do jednej z następujących grup: mikrofiltracji, ultrafiltracji, nanofiltracji oraz odwróconej osmozy. Technikami umożliwiającymi usunięcie arsenu z wody do poziomu wymagań normatywnych stężenia arsenu w wodzie pitnej są metody membranowe, a w szczególności techniki odwróconej osmozy nanofiltracji [Geucke i in. 2009; Brandhuber, Amy 1998; Sato i in. 2002; Waypa i in. 1997]. Procesy odwróconej osmozy i nanofiltracji cechuje duża skuteczność usuwania As(V). Przeprowadzone testy wykazały, że efektywność obu metod jest podobna i przekracza usunięcie tego pierwiastka w 95 procentach. Przy usuwaniu As(III) skuteczność odwróconej osmozy w zależności od rodzaju membrany zawierała się w przedziale od 60 do 87,5%, a nanofiltracji od 20 do 52% [Brandhuber, Amy 1998; Geucke i in. 2009]. Sato i in. [2002] przeprowadzili badania wpływu ciśnienia na efektywność usuwania As(III) i As(V) z wody z wykorzystaniem membran nanofiltracyjnych. Stwierdzili, że w zakresie od 0,3 do 1,1 MPa skuteczność procesu usuwania arsenu(V) dla wszystkich membran przekraczała 85%, w przypadku arsenu(III) natomiast zawierała się w granicach od kilku do 81% [Sato i in. 2002]. Technika ta posiada jednak takie ograniczenia, jak: występowanie zjawiska tzw. foulingu, czyli blokowania membran przez obecne w wodzie substancje organiczne, oraz

wysokie koszty. Problemem jest także niska selektywność, tzn. usuwanie wraz z arsenem innych składników obecnych w wodzie. Ponadto, w procesach membranowych oprócz oczyszczonej wody powstaje solanka o wysokiej zawartości zanieczyszczeń, w tym arsenu, której objętość może stanowić do 10% oczyszczanej wody [Kartin, Martin 1995].

**Procesy zaawansowanego utleniania.** Z danych literaturowych wynika, że usuwanie z roztworów związków arsenu(III) jest trudniejsze niż usuwanie arsenu(V), dlatego też zasadnym i stosowanym powszechnie procesem poprzedzającym usuwanie związków arsenu z roztworów jest przeprowadzenie techniką utleniania arsenu(III) w arsen(V). W stacjach uzdatniania wody wykorzystuje się szereg utleniaczy, tj. tlen, ozon, chlor, ditlenek chloru, nadmanganian potasu lub nadtlenek wodoru. Jednym z związków niegenerującym toksycznych produktów reakcji, a jednocześnie posiadający wysoki potencjał utleniający, jest nadtlenek wodoru. Wykazano, że ilość nadtlenku wodoru niezbędna do całkowitego utlenienia As(III) w roztworze o stężeniu  $750 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  jest zależna głównie od pH roztworu i osiąga maksymalnie 10-krotną wartość zapotrzebowania stechiometrycznego [Lenoble i in. 2003, Molnar i in. 1994]. Zależność ta jest wynikiem większej szybkości reakcji nadtlenku wodoru z cząsteczkami zdysocjowanymi, w porównaniu do form niezdysoncjowanych. Stwierdzono, że przy 100% nadmiarze utleniacza efektywność procesu utleniania arsenu(III) w zakresie stężeń od  $0,3$  do  $15 \text{ g}/\text{dm}^3$  w każdym wypadku przekraczała 95% [Molnar i in. 1994]. Badając zależność szybkości utleniania As(III) od pH stwierdzono znaczny wzrost szybkości reakcji w środowisku o pH powyżej 10. Zastosowanie jako utleniacza odczynnika Fentona ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)}$ ) pozwoliło na zmniejszenie stężenia As(III) z  $2,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$  do poniżej  $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  w czasie 10 min, nawet bez stosowania jego dużego nadmiaru [Balarama i in. 2001].

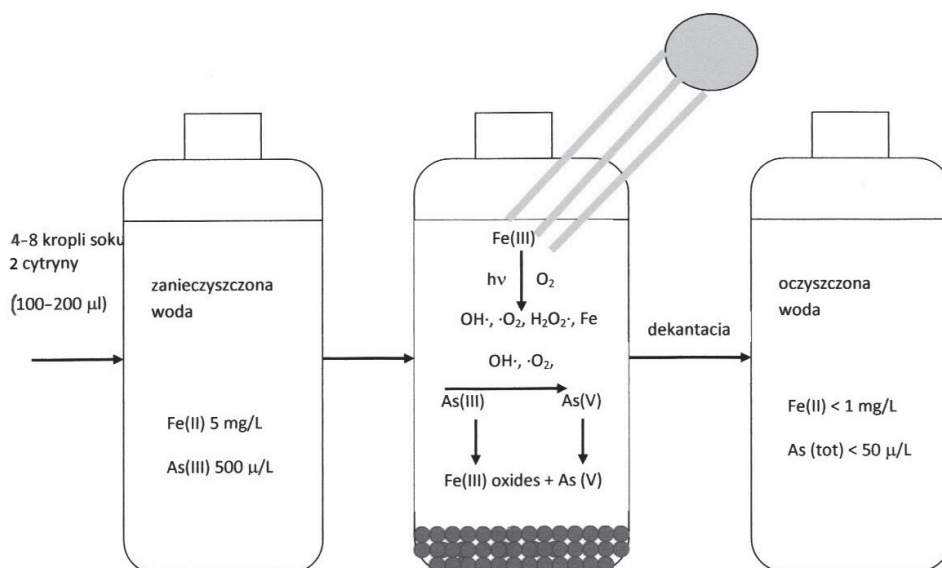
Kolejnym czynnikiem umożliwiającym utlenienie As(III) do As(V) jest ozon. Głównym celem procesu ozonowania wody jest jej dezynfekcja, która w przypadku wody pitnej nie powoduje powstawania produktów ubocznych. Ozon dodany do wody zawierającej arsen i rozpuszczalne żelazo, utlenia zarówno arsen jak i żelazo. Powstające w procesie micelle wodorotlenku żelaza(III) o rozwiniętej powierzchni adsorbują arsen. Wodorotlenek żelaza(III) wraz z zaadsorbowanym arsenem, może być usunięty w procesie filtracji. Kim, Nriagu [2000] badali efektywność utlenienia i usuwania występującego w próbkach wód gruntowych arsenu w obecności ozonu, powietrza oraz czystego tlenu. Stwierdzono, że ozon może skutecznie utleniać związki arsenu obecne w wodach gruntowych. W badaniach, w wyniku ozonowania wody gruntowej zawierającej As(III) na poziomie  $40 \text{ mg}/\text{dm}^3$  w czasie 20 minut, stwierdzono całkowite utlenienie As(III) do As(V) [Smedley, Kiniburgh 2002]. Trzykrotny nadmiar ozonu w stosunku do ilości stechiometrycznej As(III) pozwala na ponad 95-procentowe utlenienie obecnego w wodzie As(III) już po 15 sekundach. Stwierdzono również, że na szybkość utleniania arsenu negatywnie wpływa obecność siarczków i węgla organicznego, natomiast temperatura i pH wody w zakresie od 6 do 9 mają niewielkie znaczenie.

W pracy Nishimura i Umetsu [2001] przedstawiono możliwości usuwania arsenu z roztworów wodnych w zakresie pH 0,4–5,0, stosując utlenianie ozonem w obecności jonów manganu(II) oraz żelaza(II). Wyniki badań wykazały, że reakcja utleniania arsenu(III) do arsenu(V) poprzedza reakcję utleniania manganu(II). Arsen(V) reaguje z jonami Mn(III) tworząc osad o stosunku molowym Mn/As bliskim jedności, prawdopodobnie będącym  $MnAsO_4 \cdot nH_2O$ . Ponadto stwierdzono, że odpowiednia ilość jonów żelaza(II) obecna w roztworach wodnych zawierających arsen i mangan poprawia efektywność usuwania arsenu, szczególnie przy pH od 1 do 3.

Kolejną techniką stosowaną w celu usuwania arsenu z roztworów wodnych jest metoda utleniania w obecności promieniowania UV/VIS [Garcia i in. 2004; Wegelin i in. 2005; Mareet i in. 2001; Myint Zaw i in. 2002; Bissen i in. 2001; Nguyen i in. 2008]. Fotoutlenianie As(III) zachodzi pod wpływem wysoce reaktywnych rodników jak  $OH\cdot$ ,  $O_2\cdot^-$ ,  $\cdot HO_2$  powstających w wyniku fotolizy związków absorbujących promieniowanie w zakresie UV/VIS. Wolne rodniki szybko utleniają As(III) do As(V), wykorzystując w tym celu tlen rozpuszczony w wodzie. Ważną rolę w tym procesie odgrywa tworzący się nadtlenek wodoru, posiadający zdolność bezpośredniego utleniania arsenu oraz generowania rodników  $OH\cdot$ . W kilku pracach dokładnie omówiono mechanizmy fotokatalitycznego utleniania As(III). Koniecznym warunkiem reakcji fotoutleniania As(III) jest obecność w wodzie związków mających zdolności absorpcji promieniowania. W naturalnych wodach taką rolę pełnić mogą siarczany(IV), związki żelaza oraz kwasy fulwowe i huminowe. Fotoutlenianie As(III) w roztworach syntetycznych niezawierających żadnych innych związków jest możliwe jedynie przy promieniowaniu o długości fali mniejszej niż 240 nm, ze względu na to, że arseniany(III) nie absorbują promieniowania o większej długości fali [Mareet i in. 2001, Myint Zaw i in. 2002]. Potwierdzono również możliwość prowadzenia procesu fotoutleniania As(III) w obecności jonów żelaza(III) na poziomie  $280 \text{ mg/dm}^3$ , w kwaśnych roztworach o pH 1,5. Całkowite utlenienie As(III) o stężeniu w roztworze początkowym  $150 \text{ mg/dm}^3$  osiągnięto w czasie 30 min [Mareet i in. 2001]. W pracy [Myint Zaw i in. 2002] przeprowadzono badania nad fotoutlenianiem arsenu z wykorzystaniem promieniowania o długości fali 185 nm, osiągając skuteczność procesu równą 75%. Dodatek do roztworu siarczanów(IV) spowodował wzrost szybkości reakcji. Naświetlanie roztworu As(III) o stężeniu początkowym  $0,47 \text{ mg/dm}^3$  promieniowaniem UV o długości fali 254 nm umożliwiło utlenienie jedynie śladowych ilości arsenu w czasie 20 min. Dodatek siarczanów(IV) pozwolił na utlenienie całkowitej ilości As(III) w tym samym czasie, natomiast podwojenie stężenia siarczanów(IV) skróciło czas utleniania do 3–4 min [Myint Zaw i in. 2002]. Garcia i in. [2004] przedstawili proces utleniania połączonego z naświetlaniem promieniowaniem światłem słonecznym jako alternatywną technologię eliminacji arsenu z wód gruntowych. Proces opiera się na fotochemicznym utlenianiu As(III) do As(V), po którym następuje wytrącanie oraz filtracja arsenu(V) zaadsorbowanego przez wodorotlenek żelaza(III).

W ramach projektu o akronimie WATSAN opracowano metodę usuwania związków arsenu z roztworów wodnych techniką fotoutleniania [Wegelin i in. 2005]. Wyniki badań usuwa-

nia arsenu z roztworów wodnych (syntetycznych, odpadowych wód kopalnianych oraz wód gruntowych z Bangladeszu) technikami fotoutleniania opisano szczegółowo w pracach [Garcia i in. 2004; Wegelin i in. 2005; Mareet i in. 2001; Myint Zaw i in. 2002; Bissen i in. 2001; Nguyen i in. 2008]. Wykazano powstawanie silnie utleniających rodników, pod wpływem promieniowania słonecznego, w wodzie zawierającej związki żelaza i tlen. Związkami ulegającymi reakcjom fotochemicznym są kompleksy Fe(III), w których następuje przejście elektronu z ligandu do centralnego atomu Fe [Technologies and costs... (US EPA) 2000]. W wyniku absorpcji kwantu promieniowania następuje redukcja Fe(III) do Fe(II) i wytworzenie wolnych rodników. W warunkach niskiego pH (1,0–2,5) kompleksy  $\text{FeOH}^{2+}$  i  $\text{FeCl}^{2+}$  absorbują promieniowanie słoneczne, natomiast do wód naturalnych o pH zbliżonym do obojętnego konieczne jest wprowadzenie dodatkowo kwasów organicznych, np. kwasu cytrynowego, tworzących z żelazem kompleksy ulegające fotolizie [Wegelin i in. 2005]. W reakcji tej następuje również wytrącanie tlenków żelaza, które charakteryzuje właściwość adsorpcji As(V) z roztworu, co pozwala na jednoczesne utlenienie i usunięcie z roztworu arsenu. Na rysunku 1 przedstawiono schemat ideowy wykorzystanego w badaniach systemu SORAS.



**Rys. 1.** Zasada działania urządzenia SORAS z naświetlaniem promieniami słonecznymi – fotochemiczne powstawanie reaktywnych utleniaczy dla utleniania As(III) do As(V) i wytrącanie wodorotlenku żelaza (III) z zaabsorbowanym As(V) [Wegelin i in. 2005]

**Fig. 1.** Principle of SORAS equipment operation with exposure to sunrays – photochemical formation of reactive oxidizers for oxidation of AS(III) to As(V) and precipitation of iron(III) hydroxide with absorbed As(V) [Wegelin et al. 2005]

### 3. PODSUMOWANIE

Przedstawione powyżej technologie usuwania arsenu charakteryzuje różna efektywność usuwania tego pierwiastka z roztworów wodnych. Zastosowanie technik membranowych umożliwi usunięcie związków arsenu z roztworów wodnych w granicach od 20% do 87%.

Użycie technik promieniowania UV/VIS umożliwi usunięcie związków arsenu z wysoką skutecznością na poziomie 95%, jednakże należy tu zwrócić uwagę na warunki brzegowe procesu, które determinują skuteczność usuwania arsenu techniką promieniowania, tj. długość fali promieniowania UV poniżej 240 nm oraz wcześniejsze utlenianie As(III) do As(V).

Techniki adsorpcji i współtrącenia umożliwiają usunięcie związków arsenu z roztworów wodnych do poziomu  $10\mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Należy zauważyć, że czynnikiem istotnym w każdej z metod jest pH roztworu oraz obecność innych jonów w roztworze, zwłaszcza Fe(II), Fe(III) oraz Mn(II).

Metodą koagulacji można w zależności od warunków procesu usunąć związki arsenu w granicach od 25 do 80%, natomiast stosowanie sprzężonych technik wymiany jonowej i koagulacji  $\text{FeCl}_3$  zwiększa skuteczność tego procesu do poziomu 99%.

W opracowaniu zwrócono również uwagę na zróżnicowanie efektywności usuwania As w zależności od formy występowania pierwiastka.

### PIŚMIENNICTWO

- BALARAMA KRISHNA M.V., CHANDRASEKARAN K., KARUNASAGAR D., ARUNACHALAM J. 2001. A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water. *Journal Hazard. Mater.* B84, 229.
- BISSEN M., VIEILLARD-BARON M., SCHINDELIN A.J., FRIMMEL F.H. 2001.  $\text{TiO}_2$ -catalyzed photooxidation of arsenite to arsenate in aqueous samples. *Chemosphere* 44: 751–757.
- BRANDHUBER P., AMY G. 1998. Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination Volume 117, Issues 1–3, 20 September: 1–10.*
- CLIFFORD D.A., GHURYE G.L. 2002. W W.T. Frankenberger (red.). *Environmental chemistry of arsenic.* Marcel Dekker, New York: 217.
- CLIFFORD D.A., GHURYE G., TRIPP A.R. 2003. Arsenic Removal from Drinking Water Using Ion-Exchange with Spent Brine Recycling. *Journal Amer. Water Works Assoc.* V. 35, No. 6: 119–130.
- CUMBAL L., SENGUPTA A.K. 2005. Arsenic removal Using Polymer-supported Hydrated Iron(III) Oxide. *Environ. Sci. Technol.* 39: 608–615.
- DAUS B., WENNRICH R., WEISS H. 2004. Sorption materials for arsenic removal from water a comparative study. *Water Res.* 38: 2948–2954.
- DZIUBEK J. 2006. Badania technologiczne nad usuwaniem związków arsenu ze ścieków

- przemysłowych. *Ochrona Środowiska* nr 4.
- EDWARDS M. 1994. Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *American Water Works Association* 6, 64.
- FARRELL J., WANG J., O'DAY P., CONKLIN M. 2001. Electrochemical and Spectroscopic Study of Arsenate Removal from Water Using Zero-Valent Iron Media. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2026.
- GARCÍA M.G., D'HIRIART J., GIULLITTI J., LIN H., CUSTO G., DEL M., HIDALGO V., LITTER M.I., BLESÁ M.A. 2004. Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables. *Solar Energy* 77 (2004): 601–613.
- GEUCKE T., DEOWAN S.A., HOINKIS J., PÄTZOLD CH. 2009. Performance of a small-scale RO desalinator for arsenic removal. *Desalination Volume 239, Issues 1–3, April 2009*: 198–206.
- GUPTA K., CHEN K.Y. 1978. Arsenic removal by adsorption. *Journal Water Pollution Control Fed.* 50: 493–506.
- HAN B., ZIMBRON J., RUNNELS T.R., SHEN Z. 2003. New arsenic standard spurs search for costeffective removal techniques. *Journal American Water Works Assoc.* 95, 109.
- HERING J.G., CHEN P., WILKIE J.A., ELIMELECH M., LIANG S. 2004. Arsenic removal from drinking water durin coagulation. *American Water Works Assoc.* 96: 106.
- HUANG C.P., FU P.L.K. 1984. Treatment of arsenic (V) containing water by the activated carbon process. *Journal Water Pollut. Control Fed.* 56 233–242.
- JOHNSTON R., HEJIN H. 2001. Mat. z Sympozjum: Technologies for arsenic removal from drinking water. *Safe Water Technology for Arsenic Removal – 1 Dhaka, Bangladesz 5–7 maja 2001*; <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download>
- KARTIN CH., MARTIN J. 1995. An overview of arsenic removal processes. *Desalination* 103: 79.
- KIM M.J., NRIAGU J. 2000. Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen. *Sci. Total Environ.* 247: 71–79.
- KORNGOLD E., BELAYEV N., ARONOV L. 2001. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers. *Desalination* 141, 81.
- KOWAL A., ŚWIDERSKA-BRÓŻ M. 1997. *Oczyszczanie wody PWN, Warszawa.*
- LENOBLE V., V DELUCHAT B., SERPAUD J., BOLLINGER J. 2003. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue metod. *Talanta. Vol. 61, Issue 3, 4*: 267–276.
- MAREET T., EMETT, GING H. KHOE. 2001. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Wat. Res. Vol. 35, No. 3*: 649–656.
- Mc NEILL L.S., EDWARDS M. 1995. Predicting arsenic removal during metal hydroxide Precipitation. *American Water Works Association.* 87, 105.
- MELITAS N., WANG J., CONKLIN M., O'DAY P., FARRELL J. 2002. Understanding Soluble Arsenate Removal Kinetics by Zerovalent Iron Media. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2074.
- MOLNÁR L., VIRČÍKOVA E., LECH P. 1994. Experimental study of As(III) oxidation by hy-

- drogen peroxide. *Hydrometallurgy* vol. 35, Issue 1: 1–9.
- MYINT ZAW, MAREET T. EMETT 2002. Arsenic removal from water using advanced oxidation processes. *Toxicology Letters*. Vol. 133, Issue 1, 7: 113–118.
- NGUYEN T.V., VIGNESWARAN S., NGO H.H., KANDASAMY J., CHOI H.C. 2008. Arsenic removal by photo-catalysis hybrid system. *Separation and Purification Technology*, vol. 61, Issue 1, 6: 44–50.
- NIKOLAIDIS N.P., DOBBS G.M., CHEN J., LACKOVIC J.A. 2003. Arsenic Removal by Iron Fillings: Field, Laboratory and Modeling Studies. *Water Research* 37 (6): 1417–1425.
- NISHIMURA T., UMETSU Y. 2001. Oxidative precipitation of arsenic(III) with manganese(II) and iron(II) in dilute acidic solution by ozone. *Hydrometallurgy* 62: 83–92.
- O'CONNOR J.T., GULLEDGE J.H. 1973. Removal of Arsenic (V) from Water by Adsorption on Aluminum and Ferric Hydroxides. *Journal American Water Works Assoc.* 65, 8: 548–552.
- RAMASWAMI A., TAWACHSUPA S., ISLEYEN M. 2001. Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters. *Water res.* 35: 4474.
- RAJAKOVIC L.V. 1992. The sorption of arsenic onto activated carbon impregnated with metallic silver and copper. *Sep. Sci. Technol.* 27: 1423–1433.
- SATO Y., KANG M., KAMEI T., MAGARA Y. 2002. Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Res.* 36: 3371–3377.
- SHEN Y.S. 1973. Study of arsenic removal from drinking water. *American Water Works Association.* 65: 543.
- SMEDLEY PL., KINIBURGH D.G., APPL. 2002. Review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural Waters. *Geochem.* 17: 517.
- SU CH., PULS R. W. 2003. In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate. *Environ Sci Technol.* 1, 37(11): 2582–7.
- SUZUKI T.M., BOMANI J.O., MATSUNAGA H., YOKOYAMA T. 2000. Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic. *React. Funct. Polym.* 43 (1–2): 165–172
- THIRUNAVUKKARASU O.S., VIRARAGHAVAN T., SUBRAMANIAN K.S. 2003. Arsenic Removal from Drinking Water using Iron Oxide-Coated Sand. *Water, Air, Soil Pollution* 142, 135.
- THOMAS S.Y., CHOONGA, CHUAH T.G., ROBIAHA Y., GREGORY KOAY F.L., AZNI I. 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* 217: 139–166.
- Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water.** 2000. U.S. Environmental Protection Agency (US EPA), EPA-815-R-00-028.
- WAYPA J.J., ELIMELECH M., HERING J.G. 1997. Arsenic removal by RO and NF membranes. *Journal AWWA* 89: 102–114.
- WEGELIN M., GECHTER D., HUG S., MAHMUD A., MOTALEB A. 2005. SORAS – a simple arsenic removal process, in *Rural and Peri-urban Water Treatment*. EAWAG.