

Rafał Tytus Bray

## Usuwanie arsenu z wody podziemnej w zintegrowanym procesie koagulacja/mikrofiltracja

Arsen jest pierwiastkiem o dużej toksyczności, a jego nieorganiczne związki mają działanie kancerogenne i teratogenne [1]. Związki arsenu wykazują powinowactwo do wielu enzymów zawierających grupy sulfhydrylowe i mogą blokować ich działanie, a przede wszystkim powodują zaburzenia cyklu Krebsa. Toksyczność arsenu zależy zarówno od postaci pierwiastka, jak i od właściwości organizmów narażonych na jego działanie. Trójwartościowy arsen jest zazwyczaj bardziej szkodliwy od pięciowartościowego, a połączenia nieorganiczne są bardziej szkodliwe od organicznych. Rozpuszczalne w wodzie związki arsenu są łatwiej wchłaniane przez przewód pokarmowy. Ilości arsenu spożywane przez człowieka z żywnością nie stanowią na ogół zagrożenia, natomiast największy problem dietetyczny stanowi zwiększona zawartość arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia i dlatego Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) zmniejszyła jego dopuszczalną zawartość w wodzie z  $50 \text{ mgAs/m}^3$  do  $10 \text{ mgAs/m}^3$ . Przekroczenia zawartości arsenu  $50 \text{ mgAs/m}^3$  mogą być przyczyną różnych chronicznych schorzeń oraz chorób nowotworowych [1]. Wchłanianie arsenu z przewodu pokarmowego zależy głównie od jego rozpuszczalności w wodzie i może sięgać nawet do 95% [2].

W wodach podziemnych arsen migruje najczęściej w formie jonowej, głównie w postaci anionów  $\text{HAsO}_4^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , a także obojętnych cząsteczek  $\text{H}_2\text{AsO}_3$ . Anion  $\text{HAsO}_4^{2-}$  dominuje w wodzie przy  $\text{pH} > 7,2$ , a poniżej tej wartości dominującą formą jest zwykle anion  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  [3]. W wodach powierzchniowych w warstwie przypowierzchniowej przeważa forma As(V), natomiast w warstwie przydennej oraz łatwo wymywalnych frakcjach osadów dennych dominuje forma As(III) [4].

W wodach na terenie Polski arsen w ilościach przekraczających dopuszczalną zawartość w wodzie do spożycia jest rzadko spotykany – średnia zawartość tego pierwiastka w wodach podziemnych wynosi około  $1,64 \text{ mgAs/m}^3$ . Według monitoringu krajowego w 2003 r. stwierdzone ilości arsenu w wodach podziemnych Polski mieściły się w przedziale od  $< 10 \text{ mgAs/m}^3$  do  $17 \text{ mgAs/m}^3$  [2]. Przekroczenia dopuszczalnej zawartości arsenu w wodach przeznaczonych do spożycia są częściej stwierdzane w wodach pochodzących z piętra czwartorzędowego. W 2009 r. stwierdzono je w 7% przypadków, a maksymalna zmierzona ilość arsenu wynosiła  $23 \text{ mgAs/m}^3$ . Jednak lokalnie w wielu miejscach notuje się większe zawartości arsenu,

np. w okolicach Bogucinia w województwie lubelskim w wodzie z poziomu paleoceno-kredowego sięgają one  $20\text{--}29 \text{ mgAs/m}^3$  [5, 6].

Związki arsenu mogą być usuwane z wody metodami koagulacji, strącania, wymiany jonowej, a także w procesach membranowych oraz adsorpcji na granulowanym wodorotlenku żelaza(III), aktywnym tlenku glinu lub dwutlenku manganu [7–17]. Skutecznymi adsorbentami arsenu są granulowany wodorotlenek żelaza(III), którego pojemność adsorpcyjna wynosi  $0,06\text{--}0,28 \text{ mgAs/g}$ , aktywny tlenek glinu oraz minerały zawierające  $\text{MnO}_2$  [7, 11]. O zastosowaniu tej metody decyduje wartościowość arsenu, gdyż adsorbenty są jedynie skuteczne w usuwaniu związków As(V). W przypadku gdy w wodzie występuje As(III) konieczne jest jego utlenienie do As(V).

Koagulacja/współstrącanie arsenu jonami żelaza jest najczęściej stosowaną metodą usuwania związków arsenu zarówno z wody podziemnej, jak i powierzchniowej [5, 6, 8, 10, 12]. W metodzie tej wykorzystywane są najczęściej związki żelaza(III), głównie  $\text{FeCl}_3$  oraz  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Badania przeprowadzone w skali ułamkowo-technicznej z wykorzystaniem naturalnej wody podziemnej (tej samej, którą zastosowano w niniejszej pracy) wykazały, że koagulacja powierzchniowa siarczanem żelaza(III) (dawowanie koagulantu, napowietrzanie/mieszanie, filtracja przez złożę z piasku kwarcowego i piroluzytu), skutecznie pozwoliła usunąć zawarty w wodzie arsen z  $36 \text{ mgAs/m}^3$  do  $7,6 \text{ mgAs/m}^3$  już przy stosunkowo niewielkich dawkach koagulantu wynoszących  $2,1 \text{ gFe/m}^3$  [8]. Razem z arsenem usuwane były również związki żelaza, zarówno naturalnie występujące w ujmowanej wodzie, jak i dawkowane w postaci koagulantu. Zastosowanie w złożu filtracyjnym warstwy piroluzytu pozwoliło ponadto na usunięcie z wody również związków manganu. Metoda współstrącania arsenu i żelaza okazuje się na tyle skuteczna, że możliwe jest wykorzystanie w tym celu naturalnie występujących w wodzie związków żelaza w ilości  $2\text{--}3 \text{ gFe/m}^3$  [5, 6].

Proces konwencjonalnej filtracji zastępowany jest coraz częściej mikrofiltracją lub ultrafiltracją [12–14]. W metodzie koagulacji zintegrowanej z mikrofiltracją/ultrafiltracją po dodaniu koagulantu żelazowego i szybkim mieszaniu woda kierowana jest bezpośrednio na membrany filtracyjne. Zaletą membran w porównaniu z filtrami konwencjonalnymi jest bardziej skuteczna bariera dla mikroorganizmów, możliwość usunięcia kłaczków o mniejszych rozmiarach (uzyskiwane przy mniejszych dawkach koagulantów oraz krótkim czasie mieszania), wzrost całkowitej wydajności instalacji oraz eliminacja przecięcia złoża [12]. Do najważniejszych czynników mających wpływ na skuteczność

procesu należą dawka soli żelaza, pH, forma występowania arsenu w wodzie, czas kontaktu oraz wielkość porów membrany [20–26]. Usuwanie As(III) jest mniej skuteczne niż As(V) i często konieczne jest wstępne utlenianie As(III) do As(V) [13, 14, 18]. Metoda koagulacji zintegrowanej z mikrofiltracją pozwalała m.in. na usunięcie arsenu do wartości poniżej  $2,0 \text{ mgAs/m}^3$  (z wartości początkowej ok.  $40 \text{ mgAs/m}^3$ ), przy dawce koagulantu jedynie  $2,8 \text{ gFe/m}^3$  [12–14, 17].

W pracy przedstawiono wyniki badań pilotowych oczyszczania wody podziemnej o ponadnormatywnej zawartości związków arsenu, żelaza oraz manganu, przeprowadzonych w układzie zintegrowanym – koagulacja solami żelaza(III) w połączeniu z mikrofiltracją.

## Materiały i metody

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem wody podziemnej ujmowanej z utworów czwartorzędowych w województwie pomorskim, w której zawartość związków arsenu wynosiła  $33\div 38 \text{ mgAs/m}^3$  (tab. 1). Ponadto woda charakteryzowała się ponadnormatywną zawartością związków manganu ( $83\div 94 \text{ mgMn/m}^3$ ) oraz żelaza ( $278\div 298 \text{ mgFe/m}^3$ ), natomiast pozostałe wskaźniki jakości wody spełniały wymagania rozporządzeń Ministra Zdrowia w [19]. Studnia ujmująca badaną wodę jest zlokalizowana w terenie wiejskim, na obszarze znacznie oddalonym od potencjalnych źródeł zanieczyszczeń antropogenicznych – można zatem przyjąć, że wszystkie składniki wody, w tym arsen, są pochodzenia naturalnego. Pomimo to obecność tak znacznej ilości arsenu w ujmowanej wodzie należy traktować jako lokalną anomalię, ponieważ w innych studniach tego regionu nie stwierdzono ponadnormatywnej zawartości tego pierwiastka.

Badania polegały na dawkowaniu do wody wybranego koagulantu żelazowego, a następnie jej napowietrzaniu i filtracji przez membrany mikrofiltracyjne. Do filtracji membranowej wykorzystano moduł rurowy wykonany ze stali szlachetnej, zawierający 18 wewnętrznych stalowych perforowanych rur, wewnątrz których umieszczono połączone szeregowo rurowe membrany filtracyjne o średnicy 12,7 mm i długości 1,22 m. Całkowita powierzchnia membran wynosiła  $0,88 \text{ m}^2$ . W badaniach zastosowano produkowane seryjnie membrany mikrofiltracyjne firmy ITT Membranes typu XP 201/04/SIN, wykonane z PVDF, o granicznej rozdzielczości (cut off) równej 400 kDa. Moduł membranowy zasilany był wodą w sposób ciągły, przy czym stosowano przepływ jednokierunkowy (dead-end). Filtrację membranową przeprowadzano przy ciśnieniu transmembranowym w zakresie od 0,1 MPa do 0,2 MPa, uzyskiwanym przy pomocy pompy głębinowej w studni i zbiornika hydroforowego, a stałe ciśnienie wody podawanej do modułu membranowego utrzymywano za pomocą zaworu redukcyjnego. Strumień objętości oczyszczanej wody wynosił od około  $1,2 \text{ dm}^3/\text{min}$  na początku do około  $0,75 \text{ dm}^3/\text{min}$  pod koniec serii badawczej, co po uwzględnieniu powierzchni membran daje wartości odpowiednio od  $1,36 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{min}$  do  $0,85 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{min}$ .

Do badań wybrano koagulant żelazowy PIX 112 (Kemipol, Police), będący wodnym roztworem siarczanu żelaza(III) –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [20]. W każdej serii badawczej stosowano różne dawki koagulantu. Po ustaleniu dawki koagulantu wodę filtrowano przez ok. 60 min (co zapewniało min. pięciokrotną wymianę wody w układzie badawczym) i pobierano próbkę permeatu. Następnie zmieniano dawkę

koagulantu i czynność powtarzano. Pojedyncza seria badawcza trwała 4÷6 h, podczas której pobierano próbki przy 4÷5 dawkach koagulantu. Przed każdą serią badawczą membrany czyszczono silnym strumieniem wody wodociągowej, a następnie gorącym roztworem NaOH (50 min,  $55\div 60^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=10,5$ ). Następnie roztwór czyszczący pozostawiano w module przez około 20 h. Membran nie czyszczono przy zmianie dawki koagulantu.

Koagulant dawkowano za pomocą pompki membranowej sterowanej wodomierzem z nadajnikiem impulsów. Dawkę koagulantu ustalano przez ustawienie skoku membrany pompki oraz dobór stężenia koagulantu. Po dodaniu koagulantu wodę napowietrzano ciśnieniowo w aeratorze o wysokości 2,0 m wykonanym z przezroczystego PVC. Aerator stanowił jednocześnie komorę mieszania i reakcji, a czas mieszania wynosił ok. 60 s. Przepływ wody odbywał się od góry ku dołowi, a powietrza od dołu ku górze. Dopływ wody do aeratora ukształtowano w taki sposób, aby uzyskać wirowy przepływ wody. Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie po napowietrzaniu była nie mniejsza niż  $8,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$ . Strumień objętości wody przepływającej przez wodomierz, punkt dawkowania koagulantu oraz aerator był znacznie większy (ok.  $15 \text{ dm}^3/\text{min}$ ) niż przez moduł mikrofiltracyjny, ponieważ ta część instalacji badawczej obsługiwała jednocześnie równoległe działające stanowisko do badań nad koagulacją powierzchniową [8].

W celu oceny skuteczności procesu oczyszczania, oznaczano w ujmowanej wodzie oraz w próbkach permeatu (filtratu) zawartości arsenu, żelaza, manganu oraz tlenu rozpuszczonego, a także pH, barwę pozorną, mętność, absorbancję w nadfiolecie ( $\lambda=254 \text{ nm}$ , kuweta 5 cm) i utlenialność.

## Dyskusja wyników badań

Koagulacja w układzie zintegrowanym z mikrofiltracją skutecznie pozwoliła zmniejszyć ilość związków arsenu do wartości zgodnych z wymogami stawianymi wodzie przeznaczonej do spożycia [19] (tab. 1).

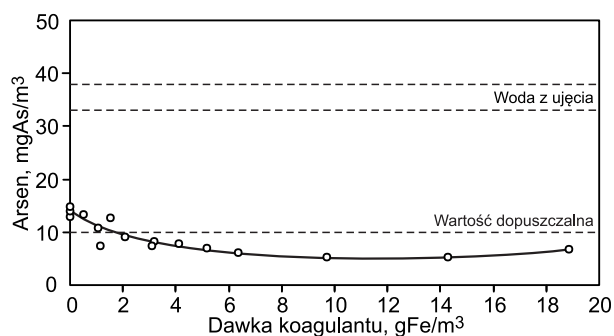
Stosując mikrofiltrację bez wspomaganą koagulacją uzyskano już znaczne zmniejszenie zawartości arsenu w wodzie o około 55÷67%. Ponadto poprawie uległy również wszystkie badane wskaźniki jakości wody, łącznie z zawartością manganu, którego współczynnik retencji wynosił od 36% do 47%. Średnia skuteczność zmniejszania intensywności barwy wody, absorbancji w nadfiolecie oraz utlenialności wynosiła odpowiednio 58%, 23% i 12%, przy czym znaczne zmniejszenie intensywności barwy wody, w porównaniu do absorbancji w nadfiolecie oraz utlenialności można tłumaczyć wpływem mętności ujmowanej wody, która wynosiła 1,9 NTU do 4,2 NTU. Uzyskany wysoki stopień retencji arsenu podczas samej mikrofiltracji jest trudny do wytłumaczenia, gdyż wielkość porów membrany mikrofiltracyjnej jest znacznie większa od wielkości rozpuszczonych cząsteczek związków arsenu. W prezentowanych badaniach nie analizowano specjacji arsenu w ujmowanej wodzie, jednak według literatury w wodach podziemnych udział cząstek stałych lub koloidalnych arsenu wynosi 10÷20%. [15, 16]. Wysoka skuteczność usuwania arsenu z wód podziemnych z zastosowaniem mikrofiltracji obserwowana były również przez innych badaczy, którzy często uzyskiwali retencję arsenu ponad 50%, a niekiedy nawet 90% [16, 17]. Częściowo usuwanie arsenu można przypisać również jego współstrącaniu żelazem naturalnie występującym w ujmowanej wodzie, jednak z uwagi

Tabela 1. Skład wody ujmowanej oraz oczyszczonej w zintegrowanym procesie koagulacja/mikrofiltracja  
Table 1. Raw water and purified water composition in integrated coagulation/microfiltration process

Wskaźnik, jednostka	Woda z ujęcia	Mikrofiltracja	Dawka koagulantu w procesie zintegrowanym, gFe/m <sup>3</sup>				
			0,5	2,1	3,1	9,7	18,8
Arsen, mgAs/m <sup>3</sup>	33÷38	13,0÷14,8	13,4	9,0	7,4÷8,2	5,3	6,8
Mangan, mgMn/m <sup>3</sup>	83÷94	44÷54	61	95	81÷113	121	193
Żelazo, mgFe/m <sup>3</sup>	278÷298	7÷30	18	1	5÷11	1	7
pH	7,74	7,74	7,70	7,64	7,60	7,31	7,12
Utlenialność, gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	2,4÷2,5	2,0÷2,2	2,0	1,4	1,6	1,4	1,1
Absorbancja w UV <sub>254nm</sub> <sup>5cm</sup>	0,485÷0,529	0,321÷0,361	0,323	0,311	0,279	0,274	0,233
Barwa (pozorna), gPt/m <sup>3</sup>	12÷21	3÷5	2	4	1	1	1
Mętność, NTU	1,9÷4,2	0,17	0	0,17	0,17	0	0

na niewielkie ilości związków żelaza (ok. 0,3 gFe/m<sup>3</sup>) nie był to główny mechanizm prowadzący do tak znacznego zmniejszenia zawartości arsenu w oczyszczonej wodzie.

Dawkowanie do wody koagulantu żelazowego PIX 112, poprzedzające mikrofiltrację, poprawiło skuteczność usuwania arsenu i pozwoliło zmniejszyć jego ilość poniżej wartości dopuszczalnej w wodzie do spożycia. Najmniejsza z zastosowanych dawek koagulantu (0,5 gFe/m<sup>3</sup>) nie spowodowała ograniczenia zawartości arsenu w stosunku do wartości uzyskanych przy zastosowaniu samej mikrofiltracji. Jednak już przy dawce koagulantu nieznacznie przekraczającej 2,0 gFe/m<sup>3</sup> zawartość arsenu zmniejszyła się do poniżej 10 mgAs/m<sup>3</sup> (retencja 76%), a przy dawce 3,1 gFe/m<sup>3</sup> do 7,4÷8,2 mgAs/m<sup>3</sup> (retencja ok. 80%) (rys. 1). Dalsze zwiększanie dawki koagulantu (do 18,8 gFe/m<sup>3</sup>) skutkowało już tylko nieznaczną poprawą skuteczności usuwania arsenu z wody, którego najmniejszą zawartość, 5,3 mgAs/m<sup>3</sup>, uzyskano stosując dawkę 9,7 gFe/m<sup>3</sup>.

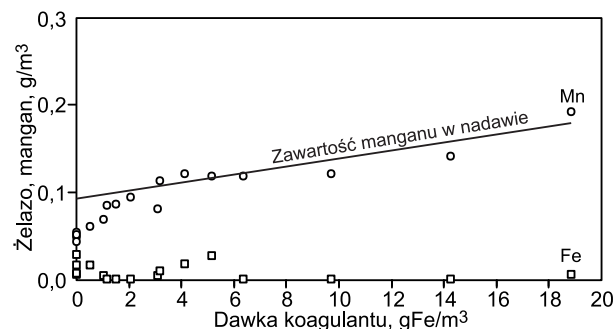


Rys. 1. Zawartość arsenu w permeacie podczas oczyszczania wody podziemnej w zintegrowanym procesie koagulacja/mikrofiltracja

Fig. 1. Arsenic content in permeate upon groundwater treatment in integrated coagulation/microfiltration process

Zawartość związków żelaza w permeacie w całym zakresie dawek koagulantu była śladowa, co oznacza, że w procesie mikrofiltracji z wody usuwane było zarówno żelazo dawkowane w postaci koagulantu, jak i naturalnie występujące w ujmowanej wodzie. Inaczej zachowywał się mangan, którego zawartość w permeacie zwiększała się proporcjonalnie do dawki koagulantu, a przy dawce powyżej 2,0 gFe/m<sup>3</sup> ilość manganu w permeacie była już większa od jego zawartości w ujmowanej wodzie. Oznacza to, że źródłem związków manganu, poza ujmowaną wodą,

był również roztwór koagulantu (rys. 2). Porównując zawartość manganu w nadawie, jako sumę jego ilości w ujmowanej wodzie oraz wprowadzanej wraz z koagulantem (zawartość manganu w koagulancie ustalono na podstawie karty jego charakterystyki [20]) można zauważyć, że już powyżej dawki koagulantu 1÷2 gFe/m<sup>3</sup> mangan przestawał być usuwany (rys. 2). Utrata skuteczności usuwania manganu podczas dawkowania koagulantu mogła być spowodowana np. zmniejszeniem pH wody wraz ze wzrostem dawki koagulantu.



Rys. 2. Zawartość związków żelaza i manganu w permeacie podczas oczyszczania wody podziemnej w zintegrowanym procesie koagulacja/mikrofiltracja

Fig. 2. Iron and manganese content in permeate upon groundwater treatment in integrated coagulation/microfiltration process

Dawkowanie koagulantu żelazowego spowodowało dalsze zmniejszenie intensywności barwy i utlenialności wody oraz absorbancji w nadfiolecie w porównaniu do samej mikrofiltracji (tab. 1). Najwyższy stopień zmniejszenia wartości tych wskaźników uzyskano przy największych dawkach koagulantu (18,8 gFe/m<sup>3</sup>). Wynosił on 95% w przypadku barwy, 56% w przypadku absorbancji w nadfiolecie oraz 57,4% w przypadku utlenialności wody. Stopień zmniejszenia absorbancji i utlenialności w całym zakresie stosowanych dawek koagulantu był podobny, z czego może wynikać, że oba wskaźniki jakości wody określają zawartość tych samych związków organicznych. Dawkowanie koagulantu żelazowego spowodowało jednocześnie zmniejszenie pH wody proporcjonalnie do jego dawki i przy największych dawkach koagulantu pH wody zmniejszyło się z 7,74 w ujmowanej wodzie do 7,12 w permeacie (tab. 1).

Uzyskane wyniki usuwania arsenu z wody w układzie zintegrowanym były zgodne z wynikami otrzymanymi przez innych autorów. Dawka koagulantu ( $2,1 \text{ gFe/m}^3$ ), przy której usunięto arsen z  $33\div 38 \text{ mgAs/m}^3$  w ujmowanej wodzie do poniżej  $10 \text{ mgAs/m}^3$  w permeacie była zbliżona, a nawet mniejsza od otrzymanych przez innych badaczy [17, 18–22]. W pracach [17, 21], przy podobnej zawartości arsenu w ujmowanej wodzie, zmniejszono jego ilość do  $2,0 \text{ mgAs/m}^3$  stosując dawkę koagulantu  $2,8 \text{ gFe/m}^3$ . Stosunek ilości dawkowanego żelaza do ilości arsenu w ujmowanej wodzie wynoszący ok. 57 (uwzględniając żelazo zawarte w wodzie surowej – ok. 65) był zgodny z wynikami pracy [18], wg której stosunek  $\text{Fe/As}=60$  jest wystarczający do usunięcia arsenu w procesie napowietrzania i mikrofiltracji z ilości  $25\div 250 \text{ mgAs/m}^3$  do zawartości poniżej  $10 \text{ mgAs/m}^3$ . Większa zawartość arsenu w permeacie ( $5,3\div 9,0 \text{ mgAs/m}^3$ ) w porównaniu z wynikami otrzymanymi w pracy [17] ( $2 \text{ mgAs/m}^3$ ) mogła być natomiast wynikiem większej wartości pH wody (w zależności od dawki koagulantu od 7,31 do 7,74), przy której prowadzono proces. Wielu autorów podkreśla, że stopień usunięcia arsenu z zastosowaniem danej dawki żelaza rośnie wraz ze zmniejszaniem pH wody, a największą skuteczność uzyskuje się przy  $\text{pH}=4\div 6$ , w którym wodorotlenek żelaza(III) tworzy koloidy naładowane dodatnio, co sprzyja adsorpcji anionów arsenu na powierzchni kłaczków [18, 26, 27]. Możliwe również, że zmniejszenie końcowej zawartości arsenu w permeacie można uzyskać stosując membrany o mniejszych porach [23–25], bądź wprowadzając chemiczne utlenianie [12, 18]. W pracy [24] wykazano, że przy danej dawce żelaza i pH, membrany o mniejszych porach skuteczniej usuwały arsen niż membrany o większych porach. Chemiczne utlenianie, np. nadmanganianem potasu, może natomiast zwiększyć skuteczność usuwania arsenu dzięki utlenieniu As(III) do mniej rozpuszczalnego i bardziej podatnego na współstrącanie anionowego As(V) [12–14, 18]. Chemiczne utlenianie mogłoby również poprawić skuteczność usuwania manganu przez jego utlenienie do nierozpuszczalnego  $\text{MnO}_2$  przed wprowadzeniem na membrany.

Skuteczność usuwania arsenu z wody w układzie zintegrowanym nie była lepsza od prowadzonego równolegle procesu oczyszczania z zastosowaniem koagulacji powierzchniowej [10]. Stosując dawkowanie siarczanu żelaza(III), mieszanie oraz filtrację przez złożę z piasku kwarcowego i piroluzytu, usunięcie arsenu do wartości poniżej dopuszczalnej uzyskano stosując tę samą dawkę koagulantu, jak w układzie zintegrowanym ( $2,1 \text{ gFe/m}^3$ ), jednak zawartość arsenu była mniejsza i wynosiła  $7,6 \text{ mgAs/m}^3$ , w porównaniu do  $9,0 \text{ mgAs/m}^3$  w procesie zintegrowanym. Ponadto na korzyść koagulacji powierzchniowej przemawia dodatkowo możliwość usunięcia manganu (zarówno naturalnie występującego w ujmowanej wodzie, jak i wprowadzanego wraz z koagulantem) dzięki zastosowaniu w złożu filtracyjnym warstwy piroluzytu.

## Podsumowanie

Badania przeprowadzone w skali ułamkowo technicznej z wykorzystaniem naturalnej wody podziemnej wykazały, że zastosowanie koagulacji związkami żelaza zintegrowanej z mikrofiltracją (dawkowanie koagulantu, napowietrzanie/mieszanie, mikrofiltracja) pozwoliło na skuteczne usunięcie arsenu do ilości dopuszczalnej w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dobrą skuteczność usuwania arsenu i zmniejszenie jego ilości z około

$36\div 38 \text{ mgAs/m}^3$  w ujmowanej wodzie podziemnej do wartości poniżej  $10 \text{ mgAs/m}^3$  uzyskano już przy stosunkowo niewielkiej dawce koagulantu wynoszącej  $2,1 \text{ gFe/m}^3$ . Dalsze zwiększanie dawki koagulantu skutkowało już tylko nieznaczną poprawą skuteczności usuwania arsenu. Wyniki te uzyskano przy naturalnym, lekko zasadowym pH wody wynoszącym 7,74 oraz bez chemicznego utleniania. Razem z arsenem usuwane były również związki żelaza, zarówno naturalnie występujące w ujmowanej wodzie, jak i dawkowane w postaci koagulantu – siarczanu żelaza(III). Proces ten był nieskuteczny w przypadku usuwania związków manganu, których zawartość w permeacie zwiększała się wraz z dawką koagulantu.

*Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr NN 523 5596 38 sfinansowanego przez MNiSW.*

## LITERATURA

1. A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa 1999.
2. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 2013.
3. A. MACIOSZCZYK, D. DOBRZYŃSKI: Hydrogeochemia. Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
4. M. JABLONSKA, M. KOSTECKI, S. SZOPA, A. LYKO, R. MICHALSKI: Specjacja nieorganicznych form arsenu i chromu w wybranych zbiornikach zaporowych Górnego Śląska (Speciation of inorganic arsenic and chromium forms in selected water reservoirs of Upper Silesia). *Ochrona Środowiska* 2012, vol. 34, nr 3, ss. 25–32.
5. M. KOMOROWSKA-KAUFMAN, A. PRUSS, J. JEŻ-WALKOWIAK, A. POSTAWA, K. WĄTOR: Usuwanie żelaza, manganu i arsenu z wód podziemnych okolic Lublina. W: Z. DYMACZEWSKI, J. JEŻ-WALKOWIAK [red.]: Zaopatrzenie w Wodę, Jakość i Ochrona Wód. PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2012, t. II, ss. 371–381.
6. A. POSTAWA, J. JEŻ-WALKOWIAK, A. PRUSS, K. WĄTOR: Arsen w wodach podziemnych okolic Lublina. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 2011, nr 445, ss. 13–21.
7. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓZ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
8. R. BRAY: Zastosowanie koagulantów żelazowych do usuwania arsenu z wód podziemnych w procesie koagulacji powierzchniowej. *Technologia Wody* 2013, nr 5, ss. 26–29.
9. S. OUVRARD, M. SIMONNOT, M. SARDIN: Removal of arsenate from drinking water with a natural manganese oxide in the presence of competing anions. Conf. proc. "Water Supply and Water Quality", PZITS Oddział Wielkopolski, Kraków 2000, pp. 903–913.
10. J. SOBESTO, T. STÖVER: Usuwanie arsenu z wody pitnej na drodze koagulacji powierzchniowej. Mat. konf. „Zaopatrzenie w Wodę Miast i Wsi”, PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 1998, t. 3, ss. 195–198.
11. A. PRUSS, J. JEŻ-WALKOWIAK, M.M. SOZAŃSKI: Arsenic in groundwater at Poland and possibilities of its removal. Proc. "Cost Action 637 Int. Conf.", Ioannina (Greece) 2009.
12. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi. Wydawnictwo Seidel-Przywecki 2011.
13. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia. Cz. I. Usuwanie związków nieorganicznych. *Technologia Wody* 2010, nr 1, ss. 9–21.
14. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Technologie membranowe w uzdatnianiu wody do picia. W: M.M. SOZAŃSKI [red.]: Zaopatrzenie w Wodę, Jakość i Ochrona Wód. PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2010, t. I, ss. 315–338.

15. P. BRAUNDHUBER, G. AMY: Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination* 1998, Vol. 117, pp. 1–10.
16. L.S. McNEILL, M.A. EDWARDS: Soluble arsenic removal at water treatment plants. *Journal American Water Works Association* 1995, Vol. 87, No. 4, pp. 105–113.
17. H.W. CHEN, M.M. FREY, D. CLIFFORD, L.S. McNEILL, M. EDWARDS: Arsenic treatment considerations. *Journal American Water Works Association* 1999, Vol. 91, No. 3, pp. 74–85.
18. S. CANIYILMAZ: Arsenic removal from groundwater by Fe-Mn oxidation and microfiltration. Diploma for degree of MSc, University of Pittsburgh (USA), Pittsburgh 2005.
19. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61, poz. 417; rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 72, poz. 466.
20. Karta charakterystyki Kemira PIX 112. Kemipol 2013 (<http://www.kemipol.com.pl>).
21. Treatment Technologies for Arsenic Removal. National Risk Management. U.S. EPA, Research Laboratory, Cincinnati 2005, EPA/600/S-05/006.
22. J.D. CHWIRKA, C. COLVIN, J.D. GOMEZ, P.A. MUELLER: Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process. *Journal American Water Works Association* 2004, Vol. 96, No. 3, pp. 106–114.
23. G. GHURYE, D. CLIFFORD, A. TRIPP: Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater. *Journal American Water Works Association* 2004, Vol. 96, No. 4, pp. 143–152.
24. B. HAN, T. RUNNELLS, J. ZIMBRON, R. WICKRAMASINGHE: Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination* 2002, Vol. 145, pp. 293–298.
25. V.T. NGUYEN, S. VIGNESWARAN, H.H. NGO, H.K. SHON, J. KANDASAMY: Arsenic removal by a membrane hybrid filtration system. *Desalination* 2009, Vol. 236, pp. 363–369.
26. A. JAIN, K.P. RAVEN, R.H. LOEPPERT: Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH<sup>-</sup> release stoichiometry. *Environmental Science & Technology* 1999, Vol. 33, 8, pp 1179–1184.
27. S.R. WICKRAMASINGHE, B. HAN, J. ZIMBRON, Z. SHEN, M.N. KARIM: Arsenic removal by coagulation and filtration: Comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination* 2004, Vol. 169, pp. 231–244.

**Bray, R.T. Groundwater Arsenic Removal in Integrated Coagulation/Microfiltration Process. *Ochrona Srodowiska* 2013, Vol. 35, No. 4, pp. 33–37.**

**Abstract:** Pilot plant results of studies on arsenic removal from groundwater that contained 40 mgAs/m<sup>3</sup>, 0.7 gFe/m<sup>3</sup>, and 0.1 gMn/m<sup>3</sup>, using integrated coagulation/microfiltration process were presented. Iron sulfate(III) (PIX 112) water solution was used as coagulant in doses ranging from 0.5 to 19 gFe/m<sup>3</sup>. For the experimental purposes PVDF tubular microfiltration membrane with cut-off of 400 kDa was used. One direction (dead-end) flow was applied with pressure ranging from 0.1 to 0.2 MPa. It was demonstrated

that at coagulant dose of 2.0 gFe/m<sup>3</sup> arsenic was brought down to below target value (<10 mgAs/m<sup>3</sup>), accepted for human consumption, while the retention coefficient exceeded 76%. Further increase in the coagulant dose led to only insignificant reduction in arsenic content in the purified water. In the dose range applied, there was only a trace amount of iron in the permeate. Arsenic removal was accompanied by reduction in water color intensity, UV-absorbance and chemical oxygen demand (COD). The process, however, was not effective for groundwater manganese removal.

**Keywords:** Water treatment, trace element, membrane process, tubular membrane.