

Martyna GRZEGORZEK, Katarzyna MAJEWSKA-NOWAK*

ZASTOSOWANIE PROCESÓW MEMBRANOWYCH DO USUWANIA ARSENU ZE ŚRODOWISKA WODNEGO

Arsen (As) jest pierwiastkiem powszechnie występującym w środowisku. To półmetal charakteryzujący się właściwościami amfoterycznymi. W roztworach wodnych występuje na (III) oraz (V) stopniu utlenienia. Do środowiska może się przedostawać zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. Zgodnie z obowiązującymi normami zawartość arsenu w wodzie do picia nie może przekraczać $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. As w nadmiarze prowadzi do wielu schorzeń - nowotworów, chorób naczyniowych czy też zmian skórnych. W wielu regionach świata stężenie arsenu w wodach powierzchniowych znacznie przewyższa dopuszczalny limit. Istnieje szereg metod pozwalających na usunięcie arsenu ze środowiska wodnego. Niezwykle wysoką efektywnością charakteryzują się procesy membranowe (odwrócona osmoza, elektrodializa, nanofiltracja, dializa Donnana) oraz procesy hybrydowe wykorzystujące mikrofiltrację i ultrafiltrację. Umożliwiają one zmniejszenie zawartości arsenu o ponad 90%. Głównym czynnikiem mającym wpływ na skuteczność usuwania jest forma występowania arsenu. W większości przypadków ze znacznie większą efektywnością są usuwane związki As(V) w porównaniu z As(III). Celem niniejszej pracy jest dokonanie oceny możliwości zastosowania procesów membranowych do usuwania związków arsenu z roztworów wodnych.

1. CHARAKTERYSTYKA ARSENU

Arsen (As) jest półmetalem charakteryzującym się wysoką toksycznością oraz właściwościami amfoterycznymi. Może występować na -3, 0,+3 oraz +5 stopniu utlenienia. Jego masa atomowa wynosi 33. Występuje w trzech odmianach alotropowych- α , β i γ [7, 20]. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, zawartość arsenu nie może przekraczać $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [9]. Światowa Organizacja Zdrowia również wyznaczyła dopuszczalne stężenie As w wodzie do picia na poziomie $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [1]. Arsen oraz jego związki powszech-

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław, martyna.grzegorzek@pwr.edu.pl.

nie występują w środowisku naturalnym (gleby, wody podziemne oraz powierzchniowe, skały, organizmy zwierzęce, powietrze). Duże ilości As znajdują się w organizmach skorupiaków oraz ryb (100 $\mu\text{g/g}$). Szacuje się, że jego zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 0,002%. Występuje on w minerałach takich, jak: arsenolit, aury pigment, arsenopiryt oraz realgar. W roztworach wodnych arsen występuje na +3 oraz +5 stopniu utlenienia w formie arsenianów(III) oraz arsenianów(V). Arseniany(V) są tworzone przez pięciotlenek arsenu (As_2O_5) – bezwodnik kwasu arsenowego pięć. Arseniany(III) są natomiast tworzone przez kwas arsenowy(III) - H_3AsO_3 . Arsenowi zazwyczaj towarzyszą złoża antymonu. Arseniany metali (m.in. wapnia) są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie, natomiast arseniany sodu oraz potasu łatwo ulegają rozpuszczeniu w środowisku wodnym. Na formę występowania arsenu wpływa szereg czynników m.in. pH, potencjał redoks, czy też obecność innych jonów (np. siarki, żelaza, wapnia). Istotny wpływ mają również mikroorganizmy, które mogą utleniać As(III) do As(V), bądź redukować As(V) do As(III). Należy także zwrócić uwagę, iż w warunkach beztlenowych As najczęściej występuje na III stopniu utlenienia, a w warunkach tlenowych na V stopniu utlenienia. Może on pochodzić zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. Trafia do atmosfery pod wpływem wietrzenia skał, czy też w efekcie erupcji wulkanów. Organiczne związki arsenu najpowszechniej występują w glebach. Najczęściej są to trimetyloarsyna, kwasy mono- oraz dimetyloarsenowe oraz arsenocholina. Arsen jest często spotykany w wodach powierzchniowych (zwłaszcza jeziorach) oraz w ściekach. Rzadziej jest obecny w wodach podziemnych. Do źródeł antropogenicznych zalicza się spalanie węgla brunatnego oraz drewna, insektycydy, herbicydy oraz wytopianie i wydobywanie rud metali nieżelaznych. Ponadto, odprowadzanie odpadów: kopalnianych, z przerobu wełny i bawełny, rafinowania ropy naftowej oraz z produkcji ceramiki, może prowadzić do skażenia źródeł wody arsenem. Ze względu na brak smaku, zapachu oraz barwy wykrycie As w wodzie bez przeprowadzenia szczegółowych badań jest trudne [3, 7, 8, 10, 20, 21].

Ponadnormatywne stężenia As (15–80 tys. $\mu\text{g/dm}^3$) wykazano w wodach powierzchniowych oraz podziemnych w USA [15]. Tak wysoka zawartość arsenu jest spowodowana silną działalnością geotermiczną na tym terenie. W państwach znajdujących się na obszarze Azji (Indie, Bangladesz, Chiny, Tajwan, Wietnam, Tajlandia) w wodach czerpanych ze studni stwierdzono zawartość arsenu w ilości 0,1 mg/dm^3 . W Polsce wysokie stężenia arsenu wykryto w Bieszczadach, co jest efektem występowania na tym terenie minerałów arsenowych [3, 15].

Negatywne skutki dla zdrowia mają zarówno jego organiczne, jak i nieorganiczne formy (połączenia nieorganiczne są bardziej szkodliwe niż organiczne). Twierdzi się, iż arsen(III) cechuje większa toksyczność niż arsen(V). Spożywanie nadmiernych ilości arsenu może być przyczyną wystąpienia nowotworów (nerek, płuc czy wątroby), niezłośliwych zmian skóry czy chorób naczyniowych. Dochodzi do wymiotów oraz zaburzeń pracy serca. W efekcie silnych zakłóceń w działaniu układu pokarmowego może dojść do śmierci. Skutki spożywania skażonej wody występują z opóźnieniem (nawet po 5 latach).

We krwi arsen jest głównie akumulowany w erytrocytach. Spożycie arsenu (As_2O_3) w ilości 70–180 mg (1–3 mg/kg m.c.) prowadzi do śmierci człowieka. W organizmie ludzkim arsen jest gromadzony w tkankach o dużej zawartości keratyny (skóra, paznokcie, włosy) oraz w przewodzie pokarmowym. Arsen w postaci nieorganicznej może prowadzić do zaburzeń procesów metabolicznych komórek nerek czy wątroby. Objawami świadczącymi o przewlekłym zatruciu są zmiany błon śluzowych i skóry oraz polineuropatia (uszkodzenie nerwów obwodowych). Dochodzi do wystąpienia zmian zapalnych skóry (z owrzodzeniem), a także rogowacieje naskórek dłoni oraz stóp. Na paznokciach dochodzi do wystąpienia białych, poprzecznych linii. Może również wystąpić niedokrwistość oraz zmniejszenie masy ciała. Na obszarze Tajwanu, gdzie stężenie arsenu w wodzie do picia wynosi 0,17–0,8 mg/dm³ powszechnie występuje „choroba czarnej stopy” polegająca na stopniowym zaniku krążenia w stopach oraz dłoniach [3, 4, 19, 20].

Przeprowadzono badania [3, 4–6, 10, 18, 16, 23], które wykazały, iż procesami charakteryzującymi się wysoką skutecznością usuwania związków arsenu ze środowiska wodnego są techniki membranowe.

2. PROCESY MEMBRANOWE STOSOWANE DO USUWANIA ARSENU ZE ŚRODOWISKA WODNEGO

Zazwyczaj membrana ma postać półprzepuszczalnej błony z dużą ilością porów, która zachowuje się jak selektywna bariera. Membrany są przeważnie wykonane z materiałów syntetycznych. W trakcie separacji część substancji jest w stanie migrować przez membrany, podczas gdy inne są przez nie zatrzymywane. Procesy membranowe są uważane za jedne z najbardziej efektywnych metod oczyszczania wód zanieczyszczonych arsenem i mają wiele zalet. Jedną z nich jest małe zapotrzebowanie na chemikalia oraz brak osadów poprocesowych. Z tego powodu coraz częściej zastępują procesy, które nie wykazują powyższych korzyści (adsorpcja, strącanie chemiczne czy wymiana jonowa). Do usuwania związków As można zastosować nanofiltrację (NF), ultrafiltrację (UF), odwróconą osmozę (RO), elektrodializę (ED) czy też dializę Donnana (DD). Arsen, dzięki procesom membranowym może zostać usunięty według kilku mechanizmów - adsorpcji, mechanizmu sitowego czy odpychania elektrostatycznego. W przypadku, gdy cząsteczki arsenu są większe niż pory membrany zadziała mechanizm sitowy. Należy pamiętać, iż wielkość czy kształt cząsteczki, to tylko jedno z parametrów wpływające na retencję arsenu [3, 12, 13, 22].

2.1. ODWRÓCONA OSMOZA

Jedną z metod pozwalających usunąć arsen ze środowiska wodnego jest odwrócona osmoza (RO). Umożliwia ona usunięcie substancji rozpuszczonych z roztworów. Dzięki temu, iż arsen występuje w wodzie w formie rozpuszczonej, może być efektywnie usunięty w trakcie procesu RO [3].

Ning [17] oraz Kang i in. [14] wykonali doświadczenia, w trakcie których badali wpływ pH na skuteczność usuwania arsenu oraz antymonu. Przy odczynie w zakresie pH 3–10 znacznie skuteczniej był usuwany As(V) oraz Sb(V) w porównaniu z As(III) oraz Sb(III). Większa skuteczność usuwania arsenu(V) była spowodowana tym, że występuje on w formie jonowej, natomiast As(III) jest obecny w postaci cząsteczkowej. Stwierdzono również, że usuwanie związków antymonu było praktycznie niezależne od wartości odczynu, ponieważ nawet mała zmiana pH prowadziła do utlenienia Sb(III) do Sb(V).

Wykonano również doświadczenia [18] wykorzystując moduły membranowe Koch TFC-ULP 4 (spiralny z membraną poliamidową) oraz RO Hydranautics ESPA2-4040 (moduł spiralny z poliamidowego kompozytu). Arsen usuwano z wód podziemnych czerpanych z okolic kopalni srebra. Moduł produkcji Koch cechowała wartość *cut-off* równa 100 Da. Wydajność instalacji wynosiła 10,5 dm³/m²d przy ciśnieniu roboczym 1000 kPa i stopniu odzyskania wody 15%. Urządzenie firmy Hydranautics pracowało w takich samych warunkach, jak moduł Koch. Przed modułami został zainstalowany filtr workowy. Podczas testów z modułem TFC-ULP4, przy całkowitej zawartości arsenu równej 60 µg/dm³, osiągnięto 98,5% retencję As, co odpowiadało końcowemu stężeniu arsenu na poziomie 0,9 µg/dm³. Stwierdzono, że dominującą formą arsenu w oczyszczanej wodzie był As(V). Ponadto, 70% całkowitej zawartości arsenu stanowił arsen rozpuszczony (został zatrzymany w 97%). Dodatkowo, nie stwierdzono zjawiska *foulingu* i po przeprowadzeniu hydraulicznego czyszczenia moduł odzyskiwał swoje pierwotne parametry. Zastosowanie modułu instalacji firmy Hydranautics pozwoliło na zmniejszenie zawartości arsenu całkowitego o 99,2 % (z 60 do 0,5 µg/dm³). Natomiast arsen rozpuszczony został wyeliminowany w 98% (przy czym należy zaznaczyć, że 65% arsenu całkowitego stanowił As rozpuszczony). Zawartość As(V) została zmniejszona z 35 do 0,5 µg/dm³. Stężenie arsenu(III) zmalało z 7 do 0,5 µg/dm³.

Abejón i in. [1] zastosowali do usuwania As(V) proces odwróconej osmozy. Doświadczenia prowadzili z czterema różnymi membranami (AD, BE, SW30HR, UTC80B) w zakresie ciśnień 1–4 MPa. Stężenie As(V) w roztworze zasilającym wynosiło 100 µg/dm³. Wykazano, że retencja w całym zakresie ciśnień przekraczała 90%. W przypadku ciśnienia na poziomie 4 MPa i membran BE oraz UTC stopień zatrzymania arsenu przekraczał 98%. Biorąc pod uwagę wartość strumienia permeatu oraz retencję arsenu uznano, że najlepszymi właściwościami charakteryzowała się membrana BE. Proces RO pozwala na zmniejszenie zawartości arsenu(V) poniżej wymaganych norm. Skuteczność usuwania

As(III) jest znacznie niższa, ale może być zwiększona przez przeprowadzenie wstępnego utlenienia As(III) do As(V) [3].

2.2. NANOFILTRACJA

Kolejną z technik stosowanych do usuwania arsenu z roztworów wodnych jest nanofiltracja (NF). Proces ten zapewnia wysoką retencję jonów wielowartościowych, natomiast skuteczność wobec jonów jednowartościowych jest znacznie niższa. Istotną rolę w usuwaniu związków As podczas nanofiltracji odgrywa mechanizm sitowy. Jednym z mankamentów procesu jest wysoka podatność membran na zjawisko foulingu. Z tego powodu niezwykle ważne jest przeprowadzenie wstępnego oczyszczania wody [3].

Urusea i in. [23] wykonali doświadczenia, w trakcie których badali możliwość wykorzystania NF w oczyszczaniu wód podziemnych. Zastosowano membranę NF ES-10 wykonaną z aromatycznego poliamidu o ujemnym ładunku powierzchniowym. Roztwory poddawane oczyszczaniu sporządzono dodając do badanej wody arseniany(III), arseniany(V) oraz kwas dimetyloarsenowy(V) (DMA). Skuteczność usuwania arsenianów(III) zdecydowanie zależała od wartości pH, natomiast wpływ odczynu na efektywność separacji arsenianów(V) był niewielki. Dla pH 3 i 10 retencja As(III) wynosiła odpowiednio 50 oraz 89%. Było to spowodowane faktem, że przy pH równym 10 większość arsenianów(III) miała postać jednowartościowego anionu. Z kolei dla pH równego 3, posiadały one formę jednocząsteczkowego kwasu H_3AsO_3 . Retencja arsenianów(V) wynosiła 87% (pH 3), natomiast po zmianie pH do wartości 10 retencja uległa zwiększeniu do 93%. Efektywność usuwania DMA wynosiła 98% w całym zakresie pH.

Yu i in. [26] przeprowadzili badania nad usuwaniem As(V) w procesie NF. Wykorzystali w tym celu cztery membrany nanofiltracyjne: ESNA-1-K1, NF-270, ESNA-1-LF oraz HODRA-CORE. pH testowanego roztworu wynosiło 7, a zawartość arsenu(V) – $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zbadano wpływ ciśnienia transmbranowego (0,4–1,2 MPa) na efektywność procesu. Najlepsze efekty uzyskano dla membrany ESNA-1-F (retencja przewyższała 86%). Najmniejszą efektywność (poniżej 50%) uzyskano stosując membranę HODRA-CORE. Badano również wpływ materii organicznej na skuteczność procesu. Do roztworów dawkowano kwasy humusowe (KH) w ilości 20 oraz $40 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Najlepsze rezultaty uzyskano również dla membrany ESNA-1-LF – retencja wynosiła 96,9–97,8% w obecności KH w stężeniu $40 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Membrana HODRA-CORE również w tym wypadku wykazała się najsłabszym działaniem. Zastosowanie tej membrany pozwoliło na zmniejszenie zawartości As(V) o 44,5% (bez dodatku KH) oraz o 34,9% w obecności $40 \text{ mg KH}/\text{dm}^3$. Zmniejszenie skuteczności procesu przez substancje organiczne może być spowodowane zmniejszeniem potencjału powierzchniowego, co prowadzi do zmniejszenia intensywności odpychania elektrostatycznego pomiędzy membraną a separowanymi jonami.

Przeprowadzono badania [16] nad usuwaniem związków arsenu z wykorzystaniem membrany nanofiltracyjnej NE 90 o ujemnym ładunku powierzchniowym. Oczyszczaniu poddawano roztwory modelowe zawierające mieszaninę 1 mN NaHCO₃, 10 mN NaCl oraz arsen w różnych stężeniach. Po zwiększeniu zawartości As(V) z 20 do 100 µg/dm³ skuteczność separacji wzrosła z 89 do 96%. Odwrotna sytuacja miała miejsce w przypadku arsenu(III). Po zwiększeniu jego stężenia z 20 do 100 µg/dm³ efektywność procesu zmalała z 44 do 41%. Badano również wpływ ciśnienia na wartość retencji arsenu. Zmiana ciśnienia ze 138 do 552 kPa zwiększyła efektywność usuwania As o około 3% (zarówno arsenu(III), jak i As na V stopniu utlenienia).

2.3. NISKOCIŚNIENIOWE PROCESY MEMBRANOWE – ULTRAFILTRACJA I MIKROFILTRACJA

Niskociśnieniowe procesy membranowe takie, jak mikro- (MF) czy ultrafiltracja (UF) charakteryzują się wysoką efektywnością w przypadku arsenu występującego w formie nierozpuszczonej (bez wstępnej koagulacji). Nie są one jednak zalecane do usuwania As w postaci rozpuszczonej. Zaobserwowano, że możliwe jest osiągnięcie wysokiej retencji związków arsenu, które mają rozmiar o jeden/dwa rzędy mniejszy od rozmiaru porów membran, co wskazuje na inny mechanizm usuwania arsenu, niż tylko fizyczne odsiewanie [3].

W przypadku MF czynnikami mającymi determinujący wpływ na efektywność procesu jest początkowe stężenie arsenu oraz procentowa zawartość As w postaci rozpuszczonej (mechanizm usuwania ma charakter sitowy). W wodach podziemnych arsen całkowity w postaci drobnych zawiesin występuje w mniej niż 10%, natomiast w wodach powierzchniowych wartość ta może wynosić od 0 nawet do 70% [3].

Chen i in. [6] stwierdzili, że filtr membranowy o wielkości porów 0,45 µm pozwolił na usunięcie ponad połowy arsenu całkowitego w 30% badanych instalacji, w których poddawano oczyszczaniu zarówno wody powierzchniowe, jak i podziemne. W niektórych przypadkach proces UF lub MF pozwolił na zmniejszenie stężenia arsenu o 90%.

Amy i in. [2] przeprowadzili badania pilotowe wykorzystując proces UF do usuwania związków arsenu. Badania wykonano dla wód podziemnych różniących się zawartością rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) - 1 i 11 mg/dm³, a także dla wody powierzchniowej, do której dawковано związki arsenu. Rezultaty badań wykazały, że wzrost RWO prowadził do zwiększenia efektywności procesu. Dla zawartości RWO na poziomie 1 i 11 mg/dm³ skuteczność procesu wynosiła odpowiednio 30% i 70%. Prawdopodobnie jest to efekt zmniejszenia intensywności odpychania elektrostatycznego w wyniku adsorpcji materii organicznej na powierzchni membrany. Zwiększenie wartości retencji nie jest spowodowane przez tworzenie kompleksów materii organicznej z arsenem, ponieważ nie zaobserwowano zmniejszenia zawartości substancji organicznych (oznaczanych poprzez pomiar absorbancji permeatu).

2.4. PROCESY HYBRYDOWE

2.4.1. KOAGULACJA - MIKROFILTRACJA/ULTRAFILTRACJA

Często stosowaną metodą usuwania As z wód powierzchniowych i podziemnych jest koagulacja/współstrącanie jonami żelaza. Proces hybrydowy łączący koagulację z filtracją membranową może być wykorzystywany przy zmiennej jakości wody (wysoka mętność, duża zawartość żelaza, azotanów(V), siarczanów(VI) oraz manganu). W charakterze koagulantu stosuje się $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lub FeCl_3 . Po dodaniu koagulantu i przeprowadzeniu szybkiego mieszania woda jest kierowana na membranę filtracyjną, której średnica porów wynosi około 0,1 μm . Zastosowanie MF i UF zmniejsza ryzyko przeciążenia złoża, co może mieć miejsce w przypadku filtrów ze złożem ziarnistym. Główne czynniki wpływające na skuteczność procesu, to odczyn, czas kontaktu oraz dawka koagulantu. Membrany zatrzymują powstałe kompleksy arsenu(V) i żelaza powstałe w trakcie koagulacji. Z tego powodu okresowo musi być prowadzone przemywanie wsteczne, które prowadzi do usunięcia arsenu i kłaczków koagulantu z powierzchni membran [3].

Cecol i in. [5] do usunięcia arsenu(V) zastosowali ultrafiltrację micelną (MEUF). W badaniach zastosowano roztwory modelowe, a instalacja pracowała w układzie przepływu jednokierunkowego. Do badań wykorzystano membranę celulozową (RC) oraz polieterosulfonową (PES) o *cut-off* 5 i 10 kDa. Stężenie arsenu wynosiło 0–221 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, zaś pH roztworów- 5,5 oraz 8. Wykazano, że As(V) był skuteczniej usuwany przez membranę polieterosulfonową, co wynikało przede wszystkim z jej ujemnego ładunku powierzchniowego. Jednak końcowe stężenie As przekraczało 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Dodanie kationowego surfaktantu CPC (chlorku cetylopirydynowego) znacznie zwiększyło skuteczność procesu. Arsen został całkowicie usunięty, kiedy jego stężenie wynosiło 22 i 43 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i zostały zastosowane membrany PES 5 kDa oraz RC 10 kDa, a pH roztworu miało wartość 8.

Przeprowadzono również badania [4], w trakcie których oczyszczano wodę podziemną o zawartości arsenu na poziomie 33–39 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Charakteryzowała się ona również podwyższoną zawartością żelaza oraz manganu. Proces oczyszczania polegał na dawkowaniu koagulantu żelazowego (PIX 112), a następnie przeprowadzeniu napowietrzania i mikrofiltracji. W badaniach wykorzystano membrany mikrofiltracyjne XP 201/04/SIN (wytworzone z PVDF) o *cut-off* równym 400 kDa. Zakres ciśnień roboczych wynosił 0,1–0,2 MPa. Przeprowadzenie samego procesu MF pozwoliło uzyskać stopień zatrzymania As na poziomie 55–67%. Zastosowanie PIX 112 w ilości 0,5 g Fe/dm^3 oraz procesu mikrofiltracji nie zapewniło obniżenia zawartości As poniżej dopuszczalnych norm. Zwiększenie dawki koagulantu powyżej 2 g m^3 doprowadziło do zmniejszenia zawartości As poniżej 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (retencja wynosiła 76%). Najlepsze rezultaty uzyskano stosując koagulant w ilości 9,7 g m^3 - końcowe stężenie arsenu wynosiło 5,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

2.4.2. UTLENIANIE-MIKROFILTRACJA

Zastosowanie utleniania przed filtracją membranową powoduje zamianę As(III) w trudniej rozpuszczalny As(V), co z kolei prowadzi do zwiększenia skuteczności procesu strącania/współstrącania. Utlenianie może być przeprowadzone przez ozonowanie, fotoutlenianie, napowietrzanie bądź poprzez dodawanie do wody reagentów takich, jak nadmanganian potasu, nadtlenek wodoru czy nadchloran sodu. Oczyszczanie wód podziemnych poprzez utlenienie Fe(II) do Fe(III) oraz Mn(II) do Mn(IV), a następnie przeprowadzenie mikrofiltracji jest ekonomicznie racjonalne, ponieważ jednocześnie zachodzi usuwanie związków arsenu. W trakcie stosowania wstępnego napowietrzania efektywność usuwania As(III) nie jest zależna od odczynu (w zakresie pH od 6,5–8) [3].

W porównaniu z samym napowietrzaniem zastosowanie utleniania nadmanganianem potasu prowadzi do dodatkowego usunięcia As(III), gdyż kiedy w wodzie znajdują się duże ilości żelaza, napowietrzanie jedynie częściowo utleni As(III) do As(V). Całkowite utlenienie arsenu(III) jest możliwe dzięki zastosowaniu nadmanganianu potasu. As(V) występuje w postaci anionowej, która znacznie łatwiej przyłącza się do wodorotlenku żelaza(III) w porównaniu z As(III), który ma formę obojętną. W przypadku zastosowania nadmanganianu potasu do utleniania istotny wpływ na usuwanie As ma pH. Większą retencję arsenu obserwuje się przy pH wynoszącym 7 niż 8. Mimo to, przy stężeniu KMnO_4 wynoszącym $0,5 \text{ mg/dm}^3$ stężenia As w permeacie są zbliżone dla obu wartości pH. Jest to spowodowane tym, że odczyn ma wpływ na skuteczność utleniania żelaza/manganu, ale również wpływa na adsorpcję arsenu. Przy pH wynoszącym 8 dochodzi do większego usunięcia manganu(II), a tym samym efektywniej zachodzi adsorpcja As(V). Wykazano, że przy odczynie obojętnym, usuwanie arsenu(III) zachodziło z wysoką skutecznością, bez względu na ilość usuniętego manganu [3].

Można stwierdzić, iż proces hybrydowy utlenianie-MF jest zalecany do oczyszczania wód podziemnych, które charakteryzują się zwiększonym stężeniem Fe/Mn oraz arsenu. Jest to technika znacznie łatwiejsza w eksploatacji niż konwencjonalna koagulacja. Dodatkową zaletą jest niskie zapotrzebowanie na chemikalia, dzięki temu, że związki Fe zawarte w oczyszczanej wodzie są jednocześnie adsorbentem arsenu [3].

2.5. ELEKTRODIALIZA ORAZ ELEKTRODIALIZA ODWRACALNA

Powstało stosunkowo niewiele publikacji traktujących o zastosowaniu procesu elektrodializy (ED) do usuwania arsenu z roztworów wodnych. ED pozwala jedynie na usunięcie zanieczyszczeń w formie zdysocjowanej, z tego względu skuteczność usuwania As(III) jest niska. Natomiast, dodanie utleniaczy do oczyszczanych roztworów mogłoby mieć niekorzystny wpływ na trwałość membran. W porównaniu do RO

membrany ED są bardziej tolerancyjne wobec wody o dużej zawartości substancji organicznych i krzemionki oraz podwyższonej twardości [25].

Przeprowadzono badania [11], w trakcie których zastosowano elektrodializę odwracalną (EDR) do usuwania arsenu. Instalacja pozwalała osiągnąć 85% stopień odzyskania wody (dzięki recyrkulacji wewnętrznej). Zastosowano również wstępne oczyszczanie obejmujące filtr z wkładem o uziarnieniu 10 μm oraz kolumnę z granulowanym węglem aktywnym (GAC). W trakcie badań stosowano wodę powierzchniową zawierającą mieszaninę As(III) i As(V) oraz wody podziemne, w których głównym składnikiem był arsen(III). Stopień usunięcia As z wody podziemnej wynosił zaledwie 28% (stężenie zmniejszono z 188 do 136 $\mu\text{g As/dm}^3$). W przypadku wody powierzchniowej uzyskano znacznie lepsze rezultaty i ilość usuniętego As ogólnego dochodziła do 73%, a zawartość arsenu(III) została zmniejszona o 60%, co również jest zadowalającym efektem.

Fidaleo i in. [10] zastosowali proces ED do zmniejszenia zawartości As w wodach pobranych ze studni w trzech różnych włoskich miejscowościach. W trakcie procesu wykorzystano stos membranowy złożony z 9 membran kationowymiennych (CMX-Sb, Neosepta) oraz 8 anionowymiennych (AMX-Sb, Neosepta). W pierwszej z prób całkowite stężenie As zostało zmniejszone z 22,5 do 9,7 $\mu\text{g/dm}^3$. W kolejnej z wód stężenie zmalało z 40,7 do 19,2 $\mu\text{g/dm}^3$. W przypadku ostatniego roztworu proces pozwolił uzyskać końcowe stężenie As na poziomie 13 $\mu\text{g/dm}^3$ (początkowa zawartość wynosiła 29,5 $\mu\text{g/dm}^3$).

2.6. DIALIZA DONNANA

Jedną z metod pozwalających usunąć arsen jest dializa Donnana (DD). Zhao i in. [27] sprawdzili przydatność DD do zmniejszania zawartości arsenu. Roztwór zasilający zawierał As(V) w ilości 500 $\mu\text{g/dm}^3$. Jako roztwór odbierający zastosowano roztwór soli kuchennej (12 g/dm^3). W trakcie pierwszych 13 dni procesu 90% arsenu obecnego w roztworze zasilającym trafiło do roztworu odbierającego.

Wykonano również badania [28] nad usuwaniem arsenu w procesie DD z wykorzystaniem membran JAM oraz YAM. W charakterze roztworu zasilającego zastosowano 100 mmol NaCl/dm³. Ponadto, odczyn roztworu zasilającego oraz odbierającego został skorygowany do takich samych wartości poprzez dodanie 0,1 m HCl bądź NaOH. Stężenie arsenu(V) wynosiło 1000 $\mu\text{g/dm}^3$. Po 12 godzinach prowadzenia procesu stężenie As zostało zmniejszone o 90% po zastosowaniu membrany JAM. Nieco mniejszą skutecznością cechowała się membrana YAM, która pozwoliła na usunięcie 80% arsenu.

3. PODSUMOWANIE

Arsen jest pierwiastkiem powszechnie występującym w środowisku naturalnym. Może on pochodzić zarówno ze źródeł antropogenicznych, jak i naturalnych. W nadmiarze prowadzi do wielu nieprawidłowości w funkcjonowaniu organizmów. W wielu regionach świata wykryto ponadnormatywne stężenia As. Udowadnia to, że problem zanieczyszczenia wód związkami arsenu jest realny i należy podjąć kroki w celu jego wyeliminowania. Niezwykle wysoką skutecznością charakteryzują się procesy membranowe. Wpływa na to wiele czynników. Jednym z najważniejszych jest forma występowania arsenu. W większości przypadków znacznie skuteczniej usuwany jest As(V) w porównaniu do As(III). Ponadto, na wydajność procesów membranowych mają wpływ takie parametry, jak *cut-off* zastosowanej membrany, ciśnienie robocze, obecność jonów towarzyszących i wartość pH. Przy odpowiednich warunkach prowadzenia techniki te pozwalają zmniejszyć zawartość arsenu o ponad 90%, a końcowe stężenie nie przekracza dopuszczalnej normy 10 µg/dm³.

Praca została zrealizowana w ramach działalności statutowej Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej (zlecenie nr S50-518).

LITERATURA

- [1] ABEJÓN A., GAREA A., IRABIEN A., *Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption*, Separation and Purification Technology, 2015, Vol. 144, 46–53.
- [2] AMY G.L., EDWARDS M., BENJAMIN M., CARLSON K., CHWIRKA J., BRANDUBER P., MCNEILL L., VAGLIASINDI F., *Arsenic treatability options and evaluation of residuals management issues*, AWWARF Draft Report, April 1998.
- [3] BODZEK M., KONIECZNY K., *Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi*, Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
- [4] BRAY R.T., *Usuwanie arsenu z wody podziemnej w zintegrowanym procesie koagulacja/mikrofiltracja*, Ochrona Środowiska, 2013, Vol. 35, 33–37.
- [5] CECOL H., ERGICAN E., FUCHS A., *Molecular level separation of arsenic(V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane*, Journal of Membrane Science, 2004, Vol. 241, 105–119.
- [6] CHEN H.W., FREY M. M., CLIFFORD D., MCNEILL L. S., EDWARDS M., *Arsenic treatment considerations*, Journal AWWA, 1999, Vol. 91, No. 3, 74–85.
- [7] DZIUBEK J., *Badania technologiczne nad usuwaniem związku arsenu ze ścieków przemysłowych*, Ochrona Środowiska, 2006, Vol. 28, 41–44.
- [8] DZIUBEK J., *Usuwanie wysokich stężeń arsenu ze ścieków przemysłowych w procesach chemicznego strącania*, Ekotechnika, 2006, Vol. 40, 16–20.
- [9] Dz.U.2015.1989, *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*.

- [10] FIDALEO M., STAZI S.R., VINCIGUERRA V., CELLUCCI P., MARABOTTINI R., MORESI M., *Assessment of the energy needs for the arsenic remediation of drinking water by electro-dialysis*, Desalination and Water Treatment, 2015, 1–13.
- [11] HERING J. G., CHEN B.Y., WILKIE J. A., ELIMELECH M., *Arsenic removal from drinking water during coagulation*, Journal of Environmental Engineering, 1997, Vol. 9, 800–807.
- [12] HSIEH L.-H. CH., WENG Y.-H., HUANG CH.-P., LI K.-CH., *Removal of arsenic from groundwater by electro-ultrafiltration*, Desalination, 2008, Vol. 234, 402–408.
- [13] IQBAL J., KIM H.-J., YANG J.-S., BAEK K., YANG J.-W., *Removal of arsenic from groundwater by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)*, Chemosphere, 2007, Vol. 66, 970–976.
- [14] KANG M., KAWASAKI M., TAMADA S., KAMEI T., MAGARA Y., *Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes*, Desalination, 2000, Vol.131, 293–298.
- [15] KOŁTUNIEWICZ A.B., E. DRIOLI, *Membranes in clean technologies*, Wiley-VchVerlag GmbH, Weinheim 2008.
- [16] NGUYEN C.M., BANG S., CHO J., KIM K-W., *Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane*, Desalination, 2009, Vol. 245, 82–94.
- [17] NING R.Y., *Arsenic removal by reverse osmosis*, Desalination, 2002, Vol. 143, 137–241.
- [18] PAWLAK Z., ŻAK S., ZABŁOCKI L., *Removal of hazardous metals from groundwater by reverse osmosis*, Polish Journal of Environmental Studies, 2006, Vol. 15, 579–583.
- [19] PIOTROWSKI J.K., *Podstawy toksykologii*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.
- [20] SEŃCZUK W., *Toksykologia*, PZWL, Warszawa 2005.
- [21] SHARMA A.K., TJELL J. CH., SLOTH J. J., HOLM P. E., *Review of arsenic contamination, exposure through water and food and low cost mitigation options for rural areas*, Applied Geochemistry, 2014, Vol. 41, 11–33.
- [22] SINGH R., SINGH S., PARIHAR P., SINGH V.-P., PRASAD S.-M., *Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, Vol. 112, 247–270.
- [23] URASEA T., OH J.I., YAMAMOTO K., *Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration membrane*, Desalination, 1998, Vol. 117, 11–18.
- [24] VAGLIASINDI F., *Arsenic treatability options and evaluation of residuals management issues*, AWWARF Draft Report, April 1998.ANN., *Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water*, United States Environmental Protection Agency Report EPA 815-R-00-028, December 2000.
- [25] XU P., CAPITO M., CATH T. Y., *Selective removal of arsenic and monovalent ions from brackish water reverse osmosis concentrate*, Journal of Hazardous Materials, 2013, Vol. 260, 885–891.
- [26] YU Y., Z. ZHAO CH., WANG Y., FAN W., LUAN Z., *Effects of ion concentration and natural organic matter on arsenic(V) removal by nanofiltration under different transmembrane pressures*, Journal of Environmental Science, 2013, Vol. 25, No. 2, 302–307.
- [27] ZHAO B., ZHAO H., DOCKKO S., NI J., *Arsenate removal from simulated groundwater with a Donnan dialyzer*, Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 215, 159–165.
- [28] ZHAO B., ZHAO H., NI J., *Modeling of the Donnan dialysis process for arsenate removal*, Chemical Engineering Journal, 2010, Vol. 160, 170–175.

USE OF MEMBRANE PROCESSES FOR ARSENIC REMOVAL FROM WATER ENVIRONMENT

Arsenic (As) is a chemical element which commonly occurs in the environment. It is the semimetal characterized by amphoteric properties. In water solutions it occurs as As(III) and As(V). Arsenic migrates

to environment from natural and anthropogenic sources. According to WHO guidelines As content in drinking water cannot be higher than $0.10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Exceeding amounts of As lead to many health problems – cancer, vascular disease or changes on skin. In many regions As content in ground water is above permissible level. There are many methods which allow to remove arsenic from water environment. High efficiency can be achieved with the use of membrane techniques (RO, ED, NF, DD and hybrid techniques with UF and MF). They allow to obtain high arsenic retention – over 90%. The main factor which influences the removal efficiency is arsenic form. In general, As(V) is removed easily and more efficiently in comparison to As(III). The aim of this paper is to evaluate the possibility of the use of membrane processes in arsenic removal from aqueous solutions.