

Małgorzata Szlachta, Patryk Wójtowicz

## Ocena skuteczności adsorpcyjnego usuwania związków arsenu z modelowych roztworów wodnych na granulowanym wodorotlenku żelaza

Arsen jest obecny niemal we wszystkich składnikach środowiska naturalnego i pod względem rozpowszechnienia zajmuje dwudzieste miejsce wśród pierwiastków występujących w skorupie ziemskiej. Wchodzi w skład ponad dwustu minerałów, spośród których najbardziej znany jest arsenopiryty, często też współtowarzyszy takim pierwiastkom, jak złoto, srebro, antymon, kadm czy ołów [1,2]. W środowisku wodnym, w zależności od pH i panujących warunków utleniająco-redukcyjnych, arsen może występować w postaci związków na  $-3$ ,  $0$ ,  $+3$  lub  $+5$  stopniu utlenienia. W wodach podziemnych, ze względu na panujące tam warunki anaerobowe, arsen obecny jest najczęściej w postaci  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ , natomiast w dobrze natlenionych wodach powierzchniowych występuje głównie w formach  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  oraz  $\text{AsO}_4^{3-}$  [3–5].

Zanieczyszczenie zasobów wód naturalnych toksycznymi związkami arsenu niejednokrotnie wiąże się z przemysłem wydobywczym, a w szczególności z eksploatacyjną działalnością kopalni złota [6–8]. Poważnym zagrożeniem środowiska, związanym z procesem wydobywania tego metalu, jest odprowadzanie do odbiorników znacznych ilości ścieków zawierających duże ilości jonów arsenu. Problemem jest również zakwaszenie tych wód i ich znaczne zasolenie spowodowane obecnością jonów siarczanowych, a także występowanie metali śladowych oraz dużych ilości cyjanków i rtęci, często stosowanych w procesach ekstrakcji złota [9]. Z tego względu ważny jest odpowiedni stopień oczyszczenia oraz ciągły monitoring składu wód kopalnianych odprowadzanych do odbiorników, w rejonie których prowadzone są prace wydobywcze.

Obserwowana w ostatnich latach intensyfikacja działań na rzecz zrównoważonego rozwoju przemysłu wydobywczego wiąże się z podnoszeniem standardów i wprowadzaniem procesów wydobywania na wysokim poziomie technologicznym, bardziej przyjaznych środowisku, ale jednocześnie tanich i bezpiecznych. Przedsiębiorstwa kopalniane tym samym zmuszone są do poszukiwania dostatecznie skutecznych metod oczyszczania wód i ścieków, pozwalających na zmniejszenie negatywnego wpływu wydobywania złota na środowisko wodne.

Do usuwania związków arsenu ze ścieków pochodzących z przemysłu wydobywczego stosuje się głównie metody strącaniowe [10,11]. Wiele uwagi poświęca się także procesom adsorpcyjnym i jonowymiennym, znajdującym zastosowanie przede wszystkim w doczyszczaniu ścieków lub oczyszczaniu wód zawierających stosunkowo niewielkie ilości arsenu. Wśród dostępnych materiałów adsorpcyjnych i/lub jonowymiennych do usuwania arsenu(III) i (V) ważną grupę stanowią materiały, których podstawowym składnikiem są związki żelaza. Przydatność tlenków i wodorotlenków żelaza(II) i (III) do oczyszczania wód i ścieków zawierających toksyczne związki arsenu niejednokrotnie potwierdzono w literaturze. W badaniach wykazano, że podwójne wodorotlenki żelazowo-glinowe [12] oraz żelazowo-manganowe [13] wykazują bardzo dobre właściwości sorpcyjne względem arsenu(III) i (V). Inne badania dowiodły, że impregnowane jonami żelaza zeolity oraz węgle aktywne z powodzeniem mogą być stosowane do usuwania związków arsenu z roztworów wodnych [14,15]. Równie skuteczne i gwarantujące wysoki stopień usunięcia arsenu okazały się polimery hybrydowe zawierające tlenki żelaza [16] oraz granulowany wodorotlenek żelaza [17].

### Przedmiot i cel badań

Zagadnienia związane z usuwaniem toksycznych metaloidów i metali śladowych z wód i ścieków przemysłowych metodami adsorpcji i wymiany jonowej są przedmiotem cyklu badań własnych autorów. W ostatnich latach, ze względu na rosnące zapotrzebowanie ze strony przemysłu wydobywczego, prace te skupiły się na oczyszczaniu ścieków pochodzących z kopalni złota zlokalizowanych w krajach skandynawskich. Szczególną uwagę poświęcono usuwaniu związków arsenu z użyciem komercyjnych oraz naturalnych i odpadowych materiałów o właściwościach adsorpcyjnych. Prowadzono również prace w zakresie adsorpcyjnego usuwania związków antymonu, uranu i niklu. Program badań podzielono na trzy etapy – testy adsorpcji w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem roztworów modelowych (etap pierwszy), testy laboratoryjne z wykorzystaniem wód kopalnianych pochodzących z dwóch fińskich kopalni złota (etap drugi) oraz testy w skali pilotowej na terenie kopalni w Finlandii (etap trzeci). Niniejsza praca zawiera wyniki badań etapu pierwszego, w którym podano ocenę skuteczności adsorpcyjnego usuwania z modelowych roztworów wodnych związków arsenu(III) i (V)

Dr inż. M. Szlachta: Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
[malgorzata.szlachta@pwr.edu.pl](mailto:malgorzata.szlachta@pwr.edu.pl)

Dr inż. P. Wójtowicz: Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Wodociągów i Kanalizacji, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, [patryk.wojtowicz@pwr.edu.pl](mailto:patryk.wojtowicz@pwr.edu.pl)

z zastosowaniem granulowanego wodorotlenku żelaza. Badania zrealizowano w skali laboratoryjnej w układach porcjowym i przepływowym. Testy naczyniowe wykonano w celu wyznaczenia izoterm adsorpcji i określenia wpływu dawki adsorbentu i czasu kontaktu na skuteczność adsorpcji jonów arsenu, natomiast badania w układzie przepływowym pozwoliły na określenie wydajności stosowanego materiału adsorpcyjnego.

## Materiały i metody badań

Jako adsorbent wykorzystano granulowany wodorotlenek żelaza oznaczony symbolem CFH-12 (Kemira Oyj, Finlandia) w pierwotnej postaci, bez dodatkowej modyfikacji jego powierzchni. Szczegółowe informacje na temat składu jakościowego i ilościowego badanego adsorbentu zawarto w innej pracy autorów [18].

W celu scharakteryzowania właściwości adsorbentu wyznaczono jego powierzchnię właściwą metodą Brunauer-Emmety-Tellera, określono strukturę porowatą (Quantachrome) oraz zbadano morfologię powierzchni i skład materiału z użyciem mikroskopu skaningowego z przystawką EDS (Jeol JSM).

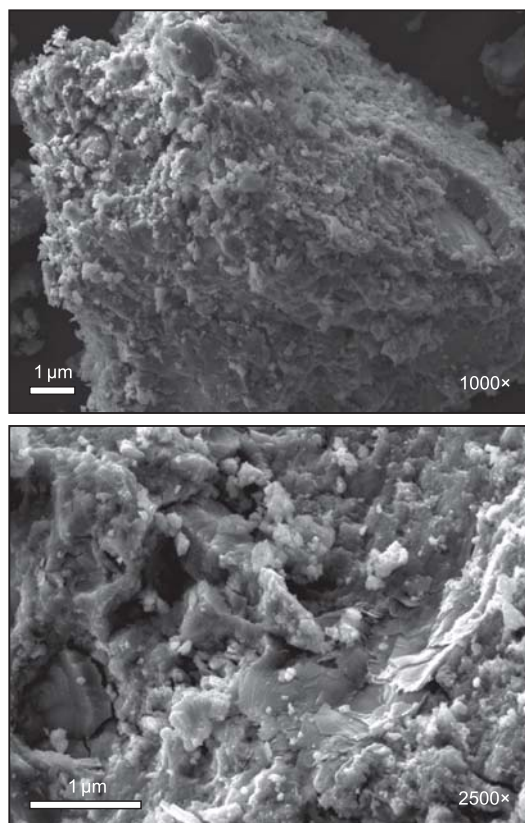
Zastosowany w badaniach granulowany wodorotlenek żelaza był materiałem porowatym o powierzchni właściwej ( $S_{BET}$ ) sięgającej  $158 \text{ m}^2/\text{g}$  i średnicy porów z zakresu  $1,4\text{--}28,3 \text{ nm}$ . Wyznaczona objętość mikroporów i mezoporów wynosiła odpowiednio  $0,0216 \text{ cm}^3/\text{g}$  i  $0,0805 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Dobrze rozwiniętą strukturę porowatą adsorbentu pokazano na zdjęciach SEM (rys. 1). Ziarna adsorbentu miały charakterystyczną w przypadku tego rodzaju materiałów czerwono-brązową barwę, natomiast ich średnica miarodajna ( $d_{50}$ ) była równa  $1,4 \text{ mm}$ . Oprócz żelaza, które jest głównym składnikiem badanego materiału ( $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe(III)} > 44\%$ ), w składzie CFH-12 zidentyfikowano dodatkowo takie pierwiastki, jak Mg, Al, Si czy S (rys. 2).

W testach adsorpcji w układach porcjowym i przepływowym wykorzystano roztwory modelowe przygotowane odpowiednio na bazie wody ultraczystej (Millipore) i zdechlorowanej wody wodociągowej. Skład roztworów modyfikowano w zależności od potrzeb wynikających z poszczególnych testów.

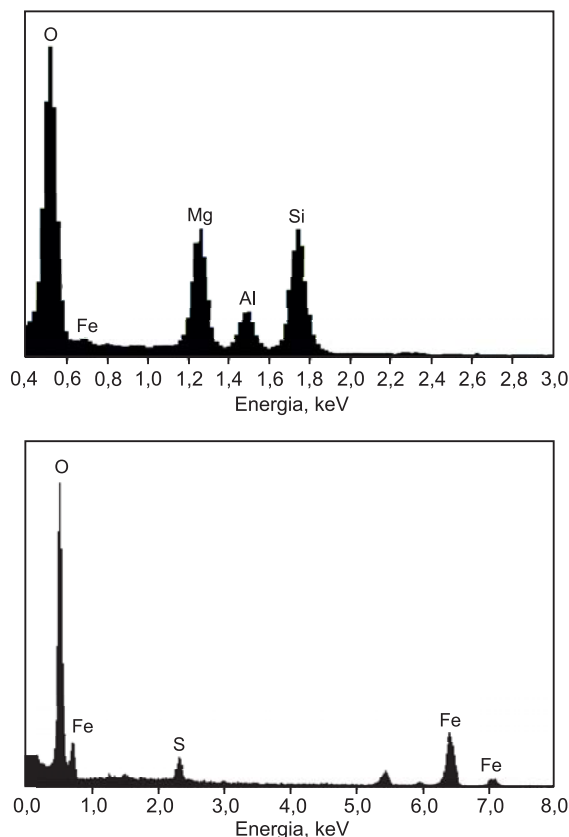
Izotermę adsorpcji wyznaczono przy początkowym stężeniu adsorbentu w zakresie  $1\text{--}300 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Z kolei w testach kinetyki adsorpcji i eksperymentach ze zmienną dawką adsorbentu ( $1\text{--}10 \text{ g}/\text{dm}^3$ ) początkowa zawartość adsorbentu w roztworze wynosiła  $20 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

Testy kolumnowe zrealizowano przy początkowej zawartości jonów  $\text{As(III)}$  i  $\text{As(V)}$  równej  $100 \text{ }\mu\text{g}/\text{dm}^3$  i początkowym pH wynoszącym około 7,0. Przepływ wody przez kolumny wypełnione adsorbentem odbywał się współprądowo – w kierunku z góry ku dołowi – ze stałą wartością strumienia objętości równą  $3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Roztwór zasilający był podawany pompą perystaltyczną (Masterflex). Czas przetrzymania wody w kolumnie wynosił 23 min. Próbkę wody pobierano na wypływie z kolumn w określonych przedziałach czasu za pomocą kolektora frakcji.

Zawartość jonów arsenu w próbkach wody, zarówno podczas realizacji testów naczyniowych, jak i przepływowych, oznaczono techniką ICP-OES lub ICP-MS, po wcześniejszym przesączeniu próbek przez sączonek membranowy ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ) i zakwaszeniu do pH około 2,0. Wartości pH próbek wody kontrolowano z użyciem miernika wieloparametrowego (Hach-Lange).



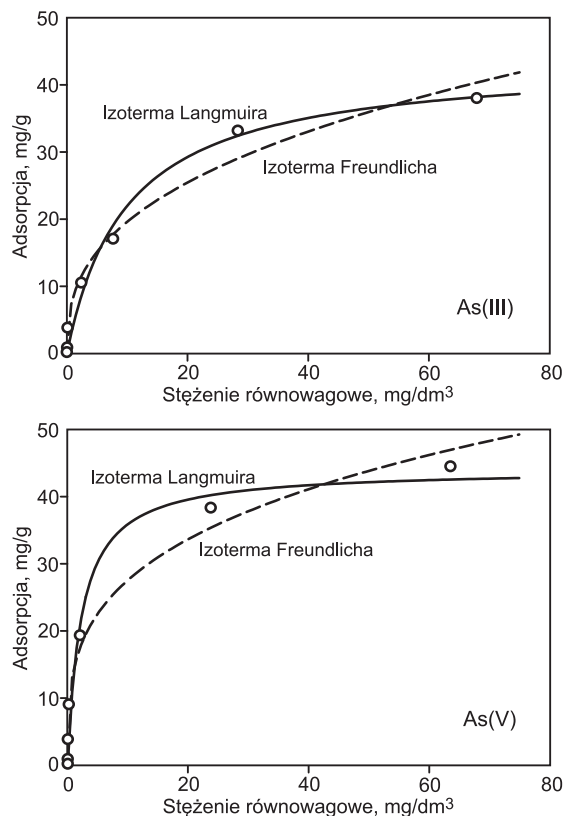
Rys. 1. Zdjęcia SEM granulowanego wodorotlenku żelaza CFH-12 w dwóch powiększeniach  
Fig. 1. SEM images of granular ferric hydroxide CFH-12 at two resolutions



Rys. 2. Identyfikacja pierwiastków wchodzących w skład świeżego adsorbentu CFH-12 (widma EDS próbki materiału)  
Fig. 2. Identification of elements that constitute fresh CFH-12 adsorbent (EDS spectra)

## Wyniki badań i dyskusja

Do opisu adsorpcji jonów As(III) i As(V) na materiale CFH-12 zastosowano powszechnie znane modele izoterm adsorpcji, to jest model monowarstwowej adsorpcji Langmuira i empiryczne równanie Freundlicha, których równania zawarto w pracy [19]. Uzyskane dane eksperymentalne wraz z dopasowaniem nieliniowych postaci obu modeli przedstawiono na rysunku 3, natomiast wyliczone parametry równań izoterm zestawiono w tabeli 1.



Rys. 3. Izoterm adsorpcji As(III) i As(V) na granulowanym wodorotlenku żelaza CFH-12

Fig. 3. Isotherms of As(III) and As(V) adsorption onto granular ferric hydroxide CFH-12

Tabela 1. Parametry równań izoterm Langmuira i Freundlicha opisujących adsorpcję jonów arsenu

Table 1. Langmuir and Freundlich isotherm parameters describing arsenic ion adsorption

Izoterma	Parametr, jednostka	As(III)	As(V)
Langmuira	$q_m$ , mg/g	43,75	44,04
	$b$ , $\text{dm}^3/\text{mg}$	0,101	0,439
	$R^2$	0,986	0,974
Freundlicha	$K$ , $(\text{mg/g})(\text{dm}^3/\text{mg})$	8,24	14,17
	$1/n$	2,655	3,467
	$R^2$	0,980	0,981

Pojemność adsorpcyjna materiału CFH-12 względem oksyanionów arsenu zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia równowagowego, osiągając maksymalną wartość obliczoną na podstawie równania izoterm Langmuira równą 43,75 mg/g (w przypadku As(III)) oraz 44,04 mg/g (w przypadku As(V)). W zakresie mniejszych wartości stężenia równowagowego (do  $10 \text{ mg/dm}^3$ ) zaobserwowano większy

wzrost ilości usuniętego adsorbentu na jednostkę masy adsorbentu w przypadku obecności w roztworze anionowych form As(V).

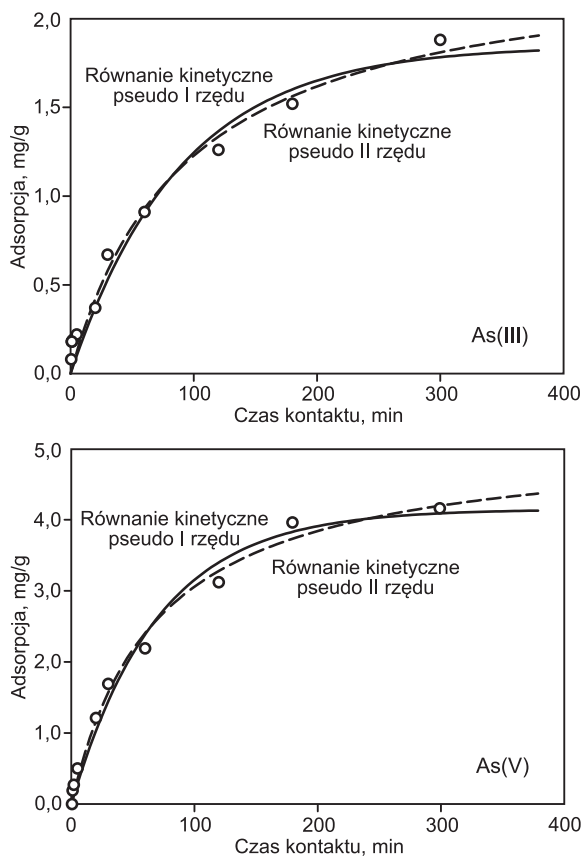
W warunkach realizacji procesu ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$  adsorbentu  $>7$ ;  $\text{pH}$  procesu  $<7$ ) związki As(V) występowały w formie zdysocjowanej ( $\text{p}K_{a2}=6,97$ ), co pozwoliło na ich sprawne usunięcie na dodatnio naładowanej powierzchni stosowanego adsorbentu. As(III) występował natomiast w postaci pozbawionych ładunku niezdisocjowanych cząsteczek ( $\text{p}K_{a1}=9,22$ ), trudniejszych do usunięcia z roztworu wodnego [20]. Obserwowana porównywalna wartość adsorpcji związków As(III) i As(V) (tab. 1) mogła wynikać z częściowego utlenienia arsenu(III) do arsenu(V) na powierzchni granulowanego wodorotlenku żelaza i jego adsorpcji w postaci jonów As(V). Utlenieniu As(III) towarzyszy redukcja jonów Fe(III) do Fe(II) i ich uwolnienie do roztworu, umożliwiając tym samym adsorpcję powstałych jonów arsenu(V).

Uzyskane dane doświadczalne adsorpcji anionowych form arsenu dobrze opisywały równania izoterm Langmuira i Freundlicha, przy czym w układzie adsorpcyjnym z As(III) stopień dopasowania izoterm Langmuira, określony wartością współczynnika determinacji  $R^2$ , był większy w porównaniu do układu z As(V). Z kolei wartości współczynnika determinacji wyznaczone w przypadku równania Freundlicha były zbliżone w obu badanych układach.

Określenie szybkości usuwania adsorbentu z oczyszczanej wody ma istotne znaczenie w aspekcie praktycznego wykorzystania adsorbentu. Z tego względu przeprowadzono serie badań mających na celu określenie kinetyki adsorpcji anionowych form arsenu na CFH-12 (rys. 4). Do opisu kinetyki adsorpcji zastosowano nieliniowe równania kinetyczne pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, których postać przedstawiono w pracy [19]. Obliczone parametry kinetyczne modeli zestawiono w tabeli 2.

W początkowym etapie, obejmującym pierwsze 5 min procesu, zaobserwowano szybki wzrost ilości zaadsorbowanych jonów As(III) i As(V), co było związane z dużą ilością dostępnych miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu. W miarę upływu czasu liczba centrów aktywnych malała, co skutkowało stopniowym spowolnieniem procesu. W warunkach realizacji testu ustalenie się stanu równowagi adsorpcyjnej, przy braku zmian w wartości adsorpcji, zaobserwowano po 180 min w przypadku obecności w roztworze związków arsenu(V). Z kolei osiągnięcie stanu równowagi podczas adsorpcji As(III) wymagało dłuższego czasu kontaktu z adsorbentem. Po 5 h kontaktu zdolność adsorpcyjna materiału CFH-12 względem As(III) i As(V) wynosiła odpowiednio 1,88 mg/g i 4,16 mg/g, co odpowiadało skuteczności procesu odpowiednio 50% i 85%.

Porównując obliczone wartości parametrów kinetycznych modeli adsorpcji uzyskano nieznacznie lepszą zgodność modelu pseudo II rzędu z danymi eksperymentalnymi, co pokazały wartości współczynnika determinacji  $R^2$  (tab. 2). Jednakże istotne różnice między wartościami pojemności adsorpcyjnej obliczonej z równania pseudo II rzędu ( $q_2$ ) i wyznaczonej eksperymentalnie ( $q_{\text{eksp}}$ ) wykazały brak możliwości zastosowania tego modelu do opisu kinetyki adsorpcji As(III) i As(V) na adsorbencie CFH-12. Z kolei równanie kinetyczne pseudo I rzędu może być z powodzeniem wykorzystane do opisu kinetyki adsorpcji anionowych form arsenu, wskazując tym samym raczej na fizyczny niż chemiczny charakter procesu usuwania związków arsenu w badanym układzie.



Rys. 4. Kinetyka adsorpcji As(III) i As(V) na granulowanym wodorotlenku żelaza CFH-12

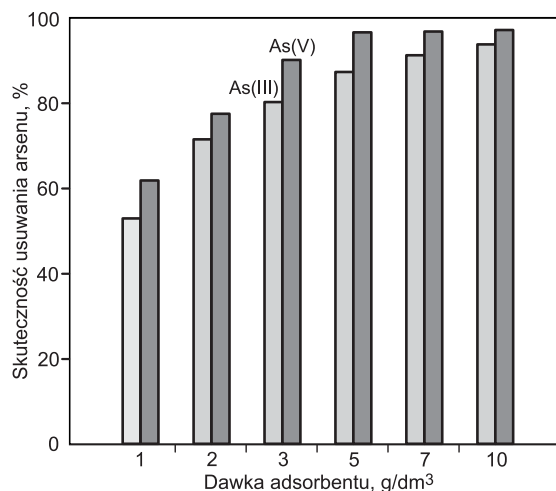
Fig. 4. Kinetics of As(III) and As(V) adsorption onto granular ferric hydroxide CFH-12

Tabela 2. Parametry kinetyczne równań pseudo I i pseudo II rzędu opisujących adsorpcję jonów arsenu

Table 2. Kinetic parameters of pseudo-first and pseudo-second order equations describing arsenic ion adsorption

Równanie	Parametr, jednostka	As(III)	As(V)
	Pseudo I rzędu	$q_{\text{eksp}}$ , mg/g	1,88
Pseudo I rzędu	$k_1$ , 1/min	0,011	0,014
	$q_1$ , mg/g	1,85	4,15
	$R^2$	0,969	0,986
Pseudo II rzędu	$k_2$ , g/(mg·min)	0,005	0,003
	$q_2$ , mg/g	2,37	5,16
	$R^2$	0,978	0,991

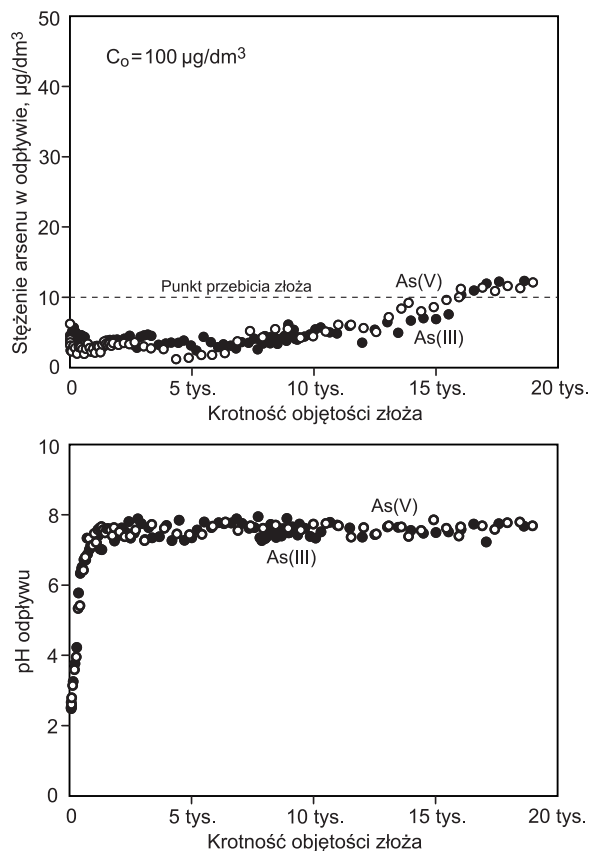
Na skuteczność adsorpcji z roztworów wodnych wpływa wiele czynników, między innymi pH, temperatura i siła jonowa roztworu, rodzaj usuwanego adsorbentu oraz dawka i właściwości adsorbentu. W zrealizowanych badaniach określono zależność między masą stosowanego granulowanego wodorotlenku żelaza a stopniem eliminacji oksyanionów z roztworu (rys. 5). Wykazano, że przy stałej wartości pH większa dawka adsorbentu gwarantowała większą powierzchnię dostępną do adsorpcji, a tym samym lepszą skuteczność procesu. W zakresie testowanych dawek adsorbentu ( $1\div 10\text{ g/dm}^3$ ) odnotowano wyraźne różnice w stopniu eliminacji związków As(III) z roztworu, przy czym dawka powyżej  $5\text{ g/dm}^3$  nie wpływała już w znaczący sposób na przyrost skuteczności usuwania jonów As(V), który w zakresie  $5\div 10\text{ g/dm}^3$  wynosił zaledwie 0,54%.



Rys. 5. Wpływ dawki adsorbentu CFH-12 na skuteczność usuwania As(III) i As(V)

Fig. 5. Effect of CFH-12 adsorbent dose on As(III) and As(V) removal efficacy

Ponieważ materiał adsorpcyjny CFH-12 jest przeznaczony do pracy głównie w warunkach przepływowych, dlatego przeprowadzono serię testów kolumnowych, których rezultaty przedstawiono na rysunku 6. Na początku testu, w obu badanych układach, odnotowano gwałtowne zmniejszenie wartości pH (zmiana pH z początkowej wartości w zakresie  $7,0\div 7,5$  do blisko  $2,5$ ), a następnie jego stopniowy wzrost do wartości początkowej. Po przepuszczeniu przez kolumny roztworu w ilości odpowiadającej około 700 objętości złoża, pH w odpływie ustabilizowało się w zakresie  $7,3\div 7,9$ .



Rys. 6. Krzywe przebiccia kolumny z adsorbentem CFH-12 oraz zmiana wartości pH odpływu podczas adsorpcji As(III) i As(V)

Fig. 6. Breakthrough curves of a column with CFH-12 adsorbent and change in effluent pH during As(III) and As(V) adsorption

Zawartość oksyanionów arsenu w odpływie z kolumny wskazywała na lepszą skuteczność adsorpcji jonów As(V). Po przepłynięciu przez kolumnę roztworu w objętości odpowiadającej 7 tys. objętości złoża, różnice w usuwaniu As(III) i As(V) powoli zacierały się. Jako punkt przebiecia złoża przyjęto stężenie arsenu w odpływie wynoszące  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , równe dopuszczalnej zawartości tego pierwiastka w wodzie przeznaczonej do spożycia [21]. Stężenie adsorbentu w odpływie z kolumny osiągnęło założoną wartość po oczyszczeniu wody o objętości odpowiadającej 15 tys. objętości złoża. W miarę powolnego wyczerpywania się pojemności adsorpcyjnej materiału CFH-12 zwiększała się zawartość związków arsenu w odpływie, osiągając wartość  $15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  po oczyszczeniu roztworu w objętości odpowiadającej 20 tys. objętości złoża, potwierdzając tym samym bardzo dobrą wydajność tego materiału.

## Podsumowanie

Zrealizowane prace badawcze miały na celu analizę usuwania jonów As(III) i As(V) z roztworów wodnych na powierzchni porowatego materiału, zawierającego w swoim składzie związki żelaza. Wytypowany do badań granulowany wodorotlenek żelaza CFH-12 charakteryzował się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą, dużą powierzchnią właściwą i zawartością Fe(III) około 44%.

Maksymalna pojemność adsorpcyjna materiału CFH-12 względem As(III) i As(V), obliczona na podstawie równania izotermy Langmuira, wynosiła odpowiednio  $43,75 \text{ mg/g}$  i  $44,04 \text{ mg/g}$ . Wyniki badań wykazały, że eliminacja trudno usuwalnych z roztworu wodnego związków arsenu(III) mogła być wynikiem utlenienia jonów As(III) do As(V) i adsorpcji związków arsenu w postaci As(V) na powierzchni stosowanego materiału. Do opisu kinetyki adsorpcji anionowych form arsenu wykorzystano równania kinetyczne pseudo I i pseudo II rzędu. Zarówno w przypadku As(III), jak i As(V) kinetyka miała podobny przebieg, czyli spowolnienie procesu poprzedzone było szybką adsorpcją jonów w jego początkowej fazie obejmującej pierwsze 5 min.

Badania w układzie przepływowym potwierdziły dużą wydajność adsorbentu CFH-12. Dzięki właściwościom materiału i przyjętym warunkom procesowym, stężenie związków arsenu w odpływie z kolumn utrzymywało się poniżej wartości dopuszczalnej  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  przez bardzo długi czas pracy kolumn, odpowiadający wymianie aż 15 tys. objętości złoża. Z tego względu korzystnym i skutecznym rozwiązaniem może być zastosowanie granulowanego wodorotlenku żelaza jako zabezpieczenia na wypadek wystąpienia podwyższonego stężenia arsenu w oczyszczanych wodach i ściekach z przemysłu wydobywczego.

*Niniejsza praca została zrealizowana w ramach międzynarodowego projektu badawczego pt. „Narzędzia do zrównoważonego wydobycia złota w Unii Europejskiej” o akronimie SUSMIN, dofinansowanego przez NCBiR z programu ERA-NET ERA-MIN.*

## LITERATURA

1. B. K. MANDAL, K. T. SUZUKI: Arsenic round the world: A review. *Talanta* 2002, Vol. 58, No. 1, pp. 201–235.
2. M. BISSENA, F. H. FRIMMEL: Arsenic – a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 2003, Vol. 31, No. 1, pp. 9–18.
3. P. L. SMEDLEY, D. G. KINNIBURGH: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 2002, Vol. 17, No. 5, pp. 517–568.
4. D. MOHAN, C. U. PITTMAN Jr.: Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – a critical review. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 142, No. 1–2, pp. 1–53.
5. V. K. SHARMA, M. SOHN: Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* 2009, Vol. 35, No. 4, pp. 743–759.
6. M. A. ARMIENTA, G. VILLASEÑOR, R. RODRIGUEZ, L. K. ONGLEY, H. MANGO: The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. *Environmental Geology* 2001, Vol. 40, No. 4, pp. 571–581.
7. R. EISLER: Arsenic hazards to humans, plants, and animals from gold mining. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 2004, Vol. 180, pp. 133–165.
8. Y. SERFOR-ARMAH, B. J. B. NYARKO, S. B. DAMPARE, D. ADOMAKO: Levels of arsenic and antimony in water and sediment from Prestea, a gold mining town in Ghana and its environs. *Water, Air and Soil Pollution* 2006, Vol. 175, No. 1–4, pp. 181–192.
9. C. WOLKERSDORFER, R. BOWELL: Contemporary reviews of mine water studies in Europe. Part 2. *Mine Water and the Environment* 2005, Vol. 24, No. 1, pp. 2–37.
10. F. L. PANTUZZO, V. S. T. CIMINELLI: Arsenic association and stability in long-term disposed arsenic residues. *Water Research* 2010, Vol. 44, pp. 5631–5640.
11. J. E. LANGSCH, M. COSTA, L. MOORE, P. MORAIS, A. BELLEZZA, S. FALCÃO: New technology for arsenic removal from mining effluents. *Journal of Materials Research and Technology* 2012, Vol. 1, No. 3, pp. 178–181.
12. H. J. HONG, W. FAROOQ, J. S. YANG, J. W. YANG: Preparation and evaluation of Fe-Al binary oxide for arsenic removal: Comparative study with single metal oxides. *Separation Science and Technology* 2010, Vol. 45, No. 1–2, pp. 1975–1981.
13. M. SZLACHTA, V. GERDA, N. CHUBAR: Adsorption of arsenite and selenite using an inorganic ion exchanger based on Fe-Mn hydrous oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 2012, Vol. 365, pp. 213–221.
14. T. STANIĆ, A. DAKOVIĆ, A. ŽIVANOVIĆ, M. TOMAŠEVIĆ-ČANOVIĆ, V. DONDUR, S. MILIĆEVIĆ: Adsorption of arsenic(V) by iron(III)-modified natural zeolitic tuff. *Environmental Chemistry Letters* 2009, Vol. 7, No. 2, pp. 161–166.
15. W. CHEN, R. PARETTE, J. ZOU, F. S. CANNON, B. A. DEMPSEY: Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research* 2007, Vol. 41, pp. 1851–1858.
16. D. OCINSKI, I. JACUKOWICZ-SOBALA, J. RACZYK, E. KOCIOLEK-BALAWAJDER: Evaluation of hybrid polymer containing iron oxides as As(III) and As(V) sorbent for drinking water purification. *Reactive and Functional Polymers* 2014, Vol. 83, pp. 24–32.
17. O. S. THIRUNAVUKKARASU, T. VIRARAGHAVAN, K. S. SUBRAMANIAN: Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. *Water S.A.* 2003, Vol. 29, No. 2, pp. 161–170.
18. M. SZLACHTA, P. WÓJTOWICZ: Treatment of arsenic-rich waters using granular iron hydroxides. *Desalination and Water Treatment* 2016, Vol. 57, No. 54, pp. 26376–26381.
19. M. SZLACHTA, N. CHUBAR: The application of Fe-Mn hydrous oxides based adsorbent for removing selenium species from water. *Chemical Engineering Journal* 2013, Vol. 217, pp. 159–168.
20. W. R. CULLEN, K. J. REIMER: Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews* 1989, Vol. 89, No. 4, pp. 713–764.
21. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dziennik Ustaw RP z 27 listopada 2015 r., poz. 1989.

**Szlachta, M., Wojtowicz, P. Adsorptive Removal of Arsenic Species from Aqueous Solutions Using Granular Ferric Hydroxide. *Ochrona Srodowiska* 2016, Vol. 38, No. 4, pp. 47–52.**

**Abstract:** Efficacy of arsenic(III) and (V) adsorptive removal from aqueous model solutions on the granular ferric hydroxide (CFH-12) was analyzed. Batch adsorption and fixed bed column experiments were performed on the laboratory scale. Maximum adsorption capacity of CFH-12 for As(III) and As(V) calculated by the Langmuir equation amounted to 43.75 mg/g and 44.04 mg/g, respectively. Pseudo-first and pseudo-second order equation was employed to description of adsorption kinetics of anionic arsenic species. A similar adsorption kinetics behavior of As(III)

and As(V) was observed, relying on a quick ion adsorption in the initial phase, followed by a gradual process slowdown. The adsorption test results under dynamic conditions demonstrated high adsorbent efficacy and stability over a long period of time. The arsenic concentration in the effluent remained below the accepted threshold of  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  during the column operation time corresponding to 15 thousand bed volumes. Hence, application of granular hydroxide to adsorptive treatment of arsenic contaminated water and wastewater from mine industry should be regarded as a robust and effective solution.

**Keywords:** Water treatment, wastewater treatment, adsorption, arsenite, arsenate, iron based adsorbent.