

Jacek Dziubek

Badania technologiczne nad usuwaniem związków arsenu ze ścieków przemysłowych

Usuwanie związków arsenu ze ścieków napotyka wiele trudności, a stopień skomplikowania oraz sposób realizacji procesów oczyszczania ścieków zawierających arsen wynika z właściwości chemicznych tego pierwiastka i chemii jego związków. Arsen należy do grupy pierwiastków śladowych, co oznacza, że w niewielkiej ilości jest on potrzebny organizmowi, natomiast jej przekroczenie powoduje, że staje się toksyczny. Najbardziej znane i najlepiej opisane przypadki masowych zatruc arsenem pochodzą z Azji (Bangladesz, Indie, Tajwan) [1]. W wodach 27% płytkich studni w Bangladeszu stwierdzono obecność arsenu w ilości przekraczającej 0,05 gAs/m³ (dopuszczalna zawartość arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia, wg wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia oraz rozporządzenia Ministra Zdrowia, wynosi 0,01 gAs/m³). Około 30 mln osób w tym kraju oraz 6 mln w Bengalu Zachodnim (Indie) było narażonych na zawartość arsenu w wodzie powyżej 0,05 gAs/m³, a dalsze 57 mln na stężenia w przedziale 0,01÷0,05 gAs/m³ [1]. Z badań wynika, iż standaryzowany wskaźnik umieralności (SMR – będący stosunkiem obserwowanej liczby zgonów do liczby oczekiwanej) w wypadku nowotworu układu oddechowego u osób bardzo narażonych na arsen przy czasie kontaktu powyżej 25 lat może wynosić nawet 833,3% (p<0,05) [2].

Przykładem szkodliwego oddziaływania tego pierwiastka na środowisko są także badania przeprowadzone na terenie nieczynnej kopalni arsenu w Złotym Stoku (Kotlina Kłodzka) oraz w jej bezpośrednim sąsiedztwie, które wykazały kilkudziesięciokrotnie większą zawartość arsenu w glebach od przyjętej za normalną [3]. Badania te wykazały wiele anomalii, przy czym do najczęstszych należały przebarwienia i odbarwienia roślin, karłowatość oraz deformacje całości lub poszczególnych ich części. Charakterystyczna na tym terenie jest też mała liczba gatunków drzew i krzewów i niska ich liczebność oraz fakt, że występujące w okolicy rośliny nie zasiedliły obszaru kopalni, pomimo zaprzestania eksploatacji zakładu kilkadziesiąt lat temu. Stwierdzono, że ponad 20 gatunków roślin naczyniowych unika badanych podłoży, natomiast u prawie 40% roślin naczyniowych występujących na tym terenie zaobserwowano zmiany teratologiczne [3].

Właściwości arsenu i jego związków

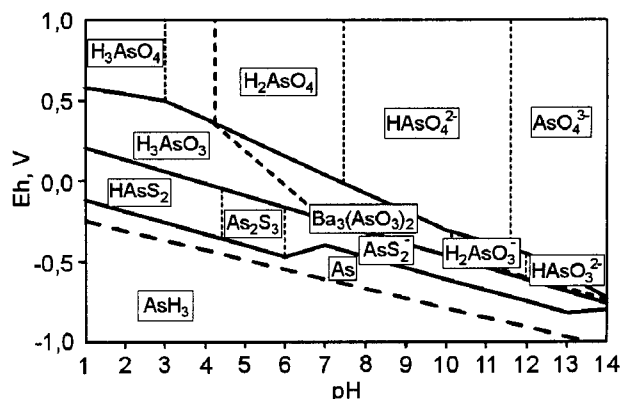
Arsen jest toksycznym półmetalem o właściwościach amfoterycznych. Występuje na -3, 0, +3 i +5 stopniu utlenienia. Najtrwalszą jego odmianą alotropową jest arsen szary, natomiast pozostałe to arsen żółty i czarny. Arsen i jego związki

występują praktycznie we wszystkich elementach środowiska naturalnego, tj. w skałach, glebach, wodach podziemnych i powierzchniowych, powietrzu, roślinach, a także w organizmach zwierząt i ludzi. Według danych z różnych źródeł, średnia zawartość tego pierwiastka w skorupie ziemskiej wynosi 1,5÷2,0 ppm [4,5]. Arsen jest składnikiem co najmniej 245 minerałów. Towarzyszy rudom siarczków metali, w tym także rudzie miedzi wydobywanej i przetwarzanej w KGHM Polska Miedź SA.

W środowisku wodnym arsen występuje na +3 i +5 stopniu utlenienia jako arseniany(III) i arseniany(V). Kwas arsenowy(III) (H₃AsO₃) tworzy arseniany(III), natomiast pięciotlenek arsenu (As₂O₅) jest bezwodnikiem kwasu arsenowego(V) (H₃AsO₄) i tworzy arseniany(V). Arseniany sodu i potasu dobrze rozpuszczają się w wodzie, natomiast arseniany wapnia i metali bardzo słabo.

Organiczne związki arsenu, choć spotykane są przede wszystkim w glebach, mogą znajdować się także w środowisku wodnym – częściej w ściekach i wodach powierzchniowych, zwłaszcza w jeziorach, rzadziej w wodach podziemnych. Są to przede wszystkim kwasy mono- i dimetyloarsenowe, arsenocholina oraz trimetyloarsyna i jej tlenki, a także substancje podobne do arsenobetainy. Okresowo – w związku z aktywnością mikroorganizmów – kwasy metyloarsenowe mogą stanowić większość związków arsenu w jeziorach [6].

Postać występowania arsenu w środowisku wodnym zależy przede wszystkim od pH i potencjału redoks, aktywności mikroorganizmów oraz obecności innych jonów, głównie siarki, wapnia i żelaza (rys. 1), przy czym w warunkach tlenowych arsen występuje głównie jako As(V), zaś w warunkach beztlenowych – jako As(III) [7]. Oprócz tlenków, do najczęściej spotykanych związków nieorganicznych arsenu w środowisku wodnym należą siarczki (As₂S₃, AsS, HAsS₂, HAsS₃³⁻). Istotny wpływ na formę występowania arsenu w wodzie mają

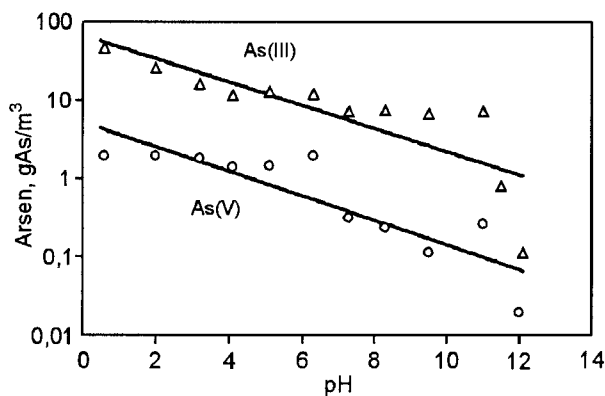


Rys. 1. Formy występowania arsenu w środowisku wodnym w zależności od pH i potencjału redoks [7]

mikroorganizmy, które mogą utleniać arsen(III) do arsenu(V), a także redukować arsen(V) do arsenu(III) i dalej do arsenowodoru.

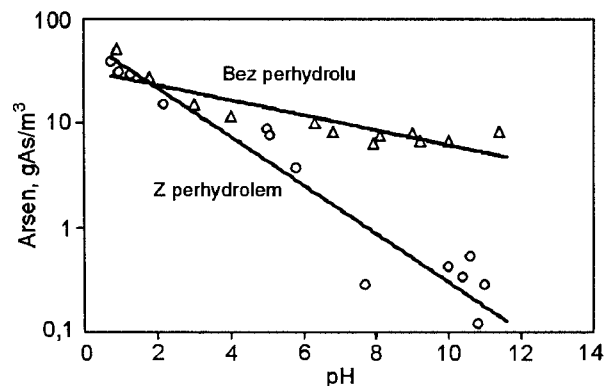
Strącanie związków arsenu wapnem

Zdecydowana większość metod usuwania arsenu z wody jest bardziej skuteczna w stosunku do arsenu(V) niż arsenu(III) [8–12]. Również w procesie strącania wapnem (np. podczas zmiękczenia wody) arsen(III) jest trudniej usuwany niż arsen(V). Stopień usunięcia arsenu(III) przy pH powyżej 11 w warunkach laboratoryjnych nie przekracza 80% (w próbach technicznych – ok. 70%), natomiast usuwanie arsenu(V) podczas strącania wapnem wynosi blisko 100% [13]. Związki arsenu(V) już przy pH powyżej 2 występują w postaci jonowej, natomiast związki arsenu(III) w postaci jonowej zaczynają występować dopiero przy pH powyżej 9 (rys. 2). Jednak podniesienie pH do tej wartości może nie być wystarczające, aby uzyskać zadowalający stopień usunięcia arsenu(III) ze ścieków. Dopiero przy pH zbliżonym do 12 cały arsen(III) znajduje się w postaci jonowej, głównie jako HAsO_3^{2-} i AsO_4^{3-} .



Rys. 2. Skuteczność usuwania arsenu(III) i arsenu(V) ze ścieków przemysłowych w zależności od pH

Na tej podstawie w oczyszczalni ścieków kwaśnych Huty Głogów I podjęto badania mające określić, jaki wpływ – w przypadku rzeczywistych ścieków o dużej zawartości arsenu ogólnego (ok. 50 gAs/m³) – ma pH na usuwanie arsenu(III) i arsenu(V). Wyniki tych badań ilustruje rysunek 2. Kolejny etap badań polegał na ocenie skuteczności usuwania arsenu ze ścieków utlenianych perhydrolem (rys. 3). Wyniki tych badań potwierdziły, że zastosowanie utleniacza zwiększyło skuteczność strącania arsenu.



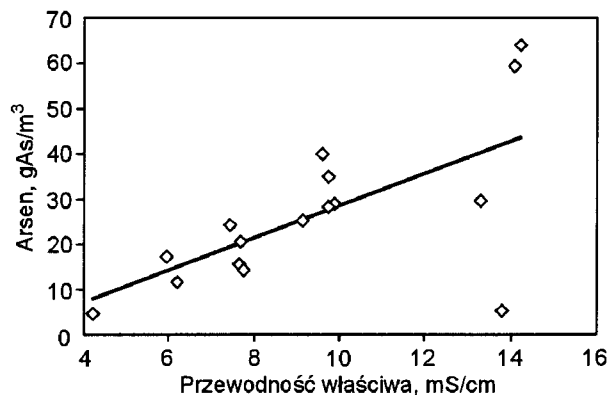
Rys. 3. Skuteczność usuwania arsenu ze ścieków przemysłowych z utlenianiem i bez utleniania w zależności od pH

Badania wykazały, że arsen(III) może być równie skutecznie usuwany ze ścieków w procesie strącania wapnem co arsen(V), o ile zostanie zastosowane odpowiednio wysokie pH, tj. nie mniejsze niż 12, co zostało potwierdzone w praktyce eksploatacyjnej oczyszczalni ścieków.

Elektroimpulsowe oczyszczanie ścieków zawierających arsen

Elektroimpulsowa metoda oczyszczania ścieków (IE) została wprowadzona do układu technologicznego w Hucie Miedzi Głogów II w 2001 r. Istotą tej metody są wyładowania elektryczne zachodzące w złożu żelaza zredukowanego (94% czystego Fe) w postaci granulatu (okatysh). Złożo, przez które przepływają ścieki, umieszczone jest w reaktorze pomiędzy dwiema elektrodami. Podczas wyładowań elektrycznych w reaktorze zachodzi impulsowa dyspersja żelaza, w rezultacie której powstają cząstki ciekłego metalu o mikronowych rozmiarach. W procesie ich chłodzenia i utleniania przepływającymi ściekami dochodzi do powstania tlenków i wodorotlenków żelaza o różnym składzie fazowym.

Część produktów powstałych w wyniku procesu elektroimpulsowego sorbuje zanieczyszczenia znajdujące się w ściekach. Ilość żelaza powstającego z okatyshu w wyniku wyładowań zależy od mocy reaktorów, a dokładnie od tej jej części, która zostaje wyładowana w impulsie. Zależność skuteczności usuwania arsenu ze ścieków od ich przewodności właściwej pokazano na rysunku 4.



Rys. 4. Zawartość arsenu w ściekach po instalacji elektroimpulsowej w zależności od przewodności właściwej ścieków

Od czasu zastosowania metody elektroimpulsowej na oczyszczalni ścieków w Hucie Miedzi Głogów II został rozwiązany problem z przekraczaniem dopuszczalnej ilości arsenu odprowadzanego do odbiornika. Niestety, eksploatacja instalacji okazała się dość pracochłonna, a jej działanie niestabilne.

Z przeprowadzonych badań wynika, że głównym mechanizmem usuwania arsenu jest jego adsorpcja na okatyshu, natomiast przyczyną niestabilności procesu strącania arsenu metodą IE może być zjawisko uwalniania go ze zdyspergowanego okatyshu do strumienia ścieków odpływających z instalacji [14]. Zmienna skuteczność usuwania arsenu może również wynikać z faktu, iż zmniejszenie wielkości granulek okatyshu przyczynia się do zmiany warunków prądowych w reaktorach, a co się z tym wiąże – zmniejsza się ilość wytwarzanych cząstek żelaza, co przyczynia się do obniżenia wydajności sorpcji arsenu.

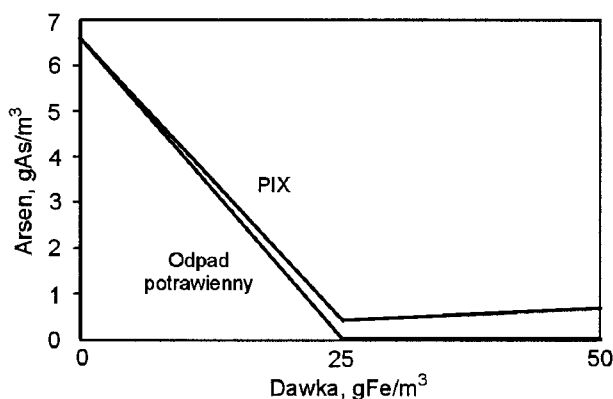
Wykorzystanie odpadowych związków żelaza do usuwania arsenu

Kwasy potrawienne stanowią płynny odpad z procesu trawienia stali przed ocynkowaniem, który zawiera znaczną ilość żelaza(II) (tab. 1).

Tabela 1. Skład odpadów ciekłych z trawienia stali

Wskaźnik, jednostka	Partia I	Partia II
pH	<1	<1
Żelazo(II), gFe/m ³	138625	169230
Żelazo(III), gFe/m ³	1375	770
ChZT, gO ₂ /m ³	24800	35963
Chlorki, gCl/m ³	191997	349977
Siarczany, gSO ₄ ²⁻ /m ³	50,2	-
Nikiel, gNi/m ³	53	86
Kadm, gCd/m ³	1,0	1,7
Chrom, gCr/m ³	18,7	16,5
Rtęć, gHg/m ³	0,0005	0,1516
Ołów, gPb/m ³	0,3	23,2
Miedź, gCu/m ³	4,2	1,5

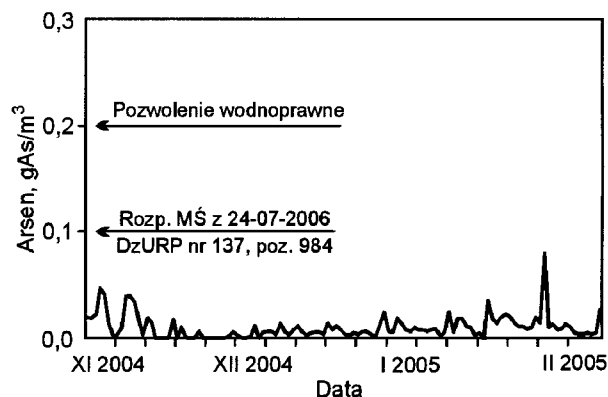
Zarówno badania przeprowadzone w skali laboratoryjnej, jak i próby techniczne przeprowadzone na oczyszczalniach KGHM Polska Miedź SA wykazały jednoznacznie, iż zastosowanie żelaza odpadowego znacznie wpłynęło na poprawę jakości ścieków oczyszczonych. Jedną z cech tego odpadu, która powoduje jego dużą skuteczność jako koagulantu może być fakt, iż optymalne pH koagulacji solami żelaza(II) jest wyższe niż w wypadku soli żelaza(III) [15], co odpowiadało warunkom, w jakich był stosowany. Wykorzystując odpady potrawienne zawierające żelazo(II), w oczyszczalni ścieków w HM Głogów II uzyskano skuteczność usuwania arsenu ze ścieków porównywalną z koagulantem PIX (rys. 5).



Rys. 5. Zawartość arsenu w zależności od dawki żelaza

Pozostałe jony metali były usuwane ze ścieków z podobną skutecznością, zarówno przez PIX, jak i przez odpadowe kwasy potrawienne. Jediną wadą stosowania żelaza odpadowego był nieznaczny wzrost zawartości związków żelaza w ściekach oczyszczonych, jednakże wzrost ten zaczynał się dopiero przy dawce powyżej 80 gFe/m³, a więc większej od określonej w badaniach dawki optymalnej (25+50 gFe/m³). Obecnie odpad potrawienny stosuje się w dwóch miejscach oczyszczalni ścieków – najpierw jest on dawkowany do ścieków kwaśnych zneutralizowanych do pH powyżej 10,5. Stanowi on w tym miejscu źródło żelaza do strącania arsenu oraz

powoduje obniżenie pH ścieków do około 9. Drugim miejscem dawkowania żelaza odpadowego są osadniki wstępne, w których do tej pory następowało tylko uśrednianie składu wszystkich ścieków. Zastosowane zmiany w technologii oczyszczania kwaśnych ścieków przemysłowych, poza korzyściami ekonomicznymi, miały także przynieść zwiększenie skuteczności usuwania arsenu, tzn. trwałe obniżenie jego zawartości w ściekach odprowadzanych do odbiornika poniżej 0,1 gAs/m³ [16]. Efekt ten został osiągnięty, co ilustruje rysunek 6.



Rys. 6. Zawartość arsenu w ściekach odprowadzanych do odbiornika po zastosowaniu dodatkowego strącania żelazem odpadowym

Podsumowanie

W oczyszczalniach ścieków przemysłowych w KGHM Polska Miedź SA przeprowadzono badania laboratoryjne, pół-techniczne oraz w pełnej skali technicznej, mające na celu porównanie skuteczności kilku metod usuwania związków arsenu ze ścieków. Badane techniki, tj. strącanie wapnem, metoda elektroimpulsowa oraz wykorzystanie odpadowych związków żelaza były zastosowane po raz pierwszy przy tak wysokich stężeniach arsenu. Praktycznie wszystkie metody okazały się skuteczne, przy czym najwięcej pracy wymaga jeszcze optymalizacja metody elektroimpulsowej, a w szczególności opracowanie jej modelu teoretycznego, aby można było uzyskać stabilną skuteczność tej technologii. Wdrożenie przebadanych metod oczyszczania kwaśnych ścieków przemysłowych pozwoliło na ograniczenie ilości arsenu odprowadzanego do odbiornika znacznie poniżej dopuszczalnych norm w dwóch z trzech oczyszczalni ścieków w KGHM Polska Miedź SA. W ostatniej oczyszczalni ścieków planowane jest osiągnięcie tego efektu w ciągu kilku najbliższych miesięcy.

LITERATURA

1. <http://www.sos-arsenic.net>.
2. W. SEŃCZUK [Red.]: Toksykologia. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2004.
3. W. GIŻA: Zmiany teratologiczne u roślin z podłoża arsenowych w Żółtym Stoku. W: Studia nad ekologią roślin wyższych [Red. J. SAROSIEK]. Acta Universitatis Wratislaviensis, No. 2037, Prace Botaniczne LXXV, Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1997.

4. Arsenic. Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants. National Academy of Sciences, Washington 1977.
5. P. CHMIELEWSKI, A. JEZERSKI: Chemia. Słownik encyklopedyczny. Wydawnictwo Europa, Wrocław 2001.
6. A.E. SCHULMAN: Arsenic occurrence in public drinking water supplies. EPA-815-00-023, Washington 2000.
7. J.E. FERGUSSON: The Heavy Elements in Water and Sediments. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. BPC Wheaton, Exeter 1993.
8. J. DZIUBEK: Usuwanie arsenu ze ścieków przemysłowych. Mat. konf. „Kompleksowe podejście do procesu oczyszczania ścieków z użyciem metod chemicznych”, 2003, ss. 7–15.
9. J. DZIUBEK: Usuwanie arsenu ze ścieków przemysłowych na przykładzie oczyszczalni ścieków HM Głogów II. Mat. sem. „Problemy hydrogeologiczne górnictwa rud miedzi”, 2004, ss. 221–234.
10. J. DZIUBEK: Przegląd metod mogących znaleźć zastosowanie w usuwaniu arsenu ze ścieków przemysłu miedziowego. Mat. sem. „Hydrometalurgia metali towarzyszących – współczesne technologie i wyzwania”, 2005, ss. 149–162.
11. E. GROCHULSKA-SEGAL, R. SZETELA: Możliwości usuwania arsenu z wody. Mat. konf. „Góry Złote – geologia, okruszczenie, ekologia”, Wrocław 1995.
12. D. KWAŚNY: Przegląd i analiza skuteczności i konkurencyjności metod usuwania arsenu ze ścieków KGHM Polska Miedź SA, Lubin 2004 (praca niepublikowana).
13. T.J. SORG, G.S. LONGSDOM: Treatment technology to meet interim primary drinking water regulations for inorganics: Part 2. Journal AWWA, 1978, No. 7, pp. 379–393.
14. A. GROTOWSKI, B. PAKULSKA: Optymalizacja technologii unieszkodliwiania ścieków kwaśnych z HMG II ze szczególnym uwzględnieniem elektroimpulsowej metody usuwania arsenu. Cuprum, Wrocław 2004 (praca niepublikowana).
15. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 2003.
16. D. KWAŚNY, J. DZIUBEK: Poprawa skuteczności usuwania arsenu ze ścieków przemysłu miedziowego po zastosowaniu metody elektroimpulsowej oraz przy wykorzystaniu żelaza odpadowego z procesów trawienia na przykładzie oczyszczalni ZGW H II. Mat. sem. „Hydrometalurgia metali towarzyszących – współczesne technologie i wyzwania”, 2005, ss. 163–175.

Dziubek, J. Removal of Arsenic Compounds from Industrial Wastewater. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 4, pp. 41–44.

Abstract: The wastewater under study was an acidic industrial effluent with a concentration of arsenic compounds approaching 50 gAs/m^3 . Experiments were carried out on laboratory, pilot-plant and full industrial scale in the wastewater treatment plants of the Incorporated Company KGHM Polska Miedź. The primary objective of the study was to test different methods for their efficiency of arsenic compound removal. Use was made of lime precipitation, electric-pulse method, and application of waste Fe(II) compounds. None of these methods had been applied before to the reduction of arsenic concentrations as high

as $\sim 50 \text{ gAs/m}^3$. The study has revealed that practically all the aforementioned methods are efficient, although further investigations are needed to optimize the electric-pulse method and, more importantly, to develop a relevant theoretical model enabling a stable efficiency to be achieved with this technology. In two out of three wastewater treatment plants operated by KGHM Polska Miedź, the implementation of the methods tested made it possible to reduce the amounts of arsenic discharged into the recipient far below the admissible level. As for the other wastewater treatment plant, similar efficiency is expected to be achieved within several months.

Keywords: Industrial effluents, arsenic, precipitation, electric-pulse method.