

# Usuwanie arsenu ze ścieków przemysłowych

Autor: Jacek Dziubek

## 1. Wstęp.

Arsen stanowi duży problem w hutnictwie miedzi. Prawie zawsze towarzyszy rudom siarczkowym, a jego zawartość komplikuje procesy wytopienia, rafinacji [1] i utylizacji  $\text{SO}_2$  do kwasu siarkowego [2]. Konieczność regulacji zawartości arsenu w procesach hutniczych powoduje, że wyeliminowany z technologii trafia do gazów i ścieków. Z kolei ze względu na jego toksyczność dopuszczalny poziom emisji arsenu do otoczenia na całym świecie jest bardzo niski. W Polsce dopuszczalne stężenie arsenu w ściekach odprowadzanych do wód zostało ostatnio zmniejszone z poziomu 0,2 do 0,1 mg/l [8]. Tyle też wynosi maksymalna zawartość arsenu w kwasie handlowym. Zawartość arsenu (V) w odpadach powoduje zakwalifikowanie ich do kategorii odpadów niebezpiecznych.

Usuwanie arsenu w hutnictwie miedzi jest z jednej strony problemem technologicznym, z drugiej zaś ekologicznym, ze względu na konieczność redukcji jego zawartości w ściekach i gazach.

## 2. Właściwości i występowanie.

Arsen (łac. arsenicum, As) to pierwiastek położony w grupie V układu okresowego, w grupie głównej azotowców. Jest półmetalem o własnościach amfoterycznych, występującym na stopniach utlenienia -3, 0, +3, +5. Jego związki z wodorem: arsenowodór  $\text{AsH}_3$ , dwuarsyna  $\text{As}_2\text{H}_4$  są trującymi gazami. Trójtlenek  $\text{As}_2\text{O}_3$  (arszenik) rozpuszcza się w wodzie, przy czym powstaje kwas  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  tworzący sole arseniny. Z kolei pięciotlenek arsenu  $\text{As}_2\text{O}_5$  jest bezwodnikiem kwasu ortoarsenowego  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  – tworzy sole arseniany. Tak więc w wodzie i ściekach arsen występuje na +3 i +5 stopniu utlenienia. Rozpuszczalne sole arsenu są trujące.

W przyrodzie arsen występuje w stanie rodzimym, w postaci własnych minerałów siarczkowych: aurypigmentcie  $\text{As}_2\text{S}_3$ , realgarze  $\text{As}_4\text{S}_4$  oraz towarzyszy innym minerałom, jako siarczki polimetaliczne (arsenopiryty  $\text{FeAsS}$ , kobaltyt  $\text{CoAsS}$ , enargit  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , prustyt  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) lub arsenki (np.  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{NiAs}_2$  itp.).

### 3. Metody usuwania arsenu z wód i ścieków.

Arsen w roztworach wodnych występuje w postaci arsenianów (soli As V) i arseninów (III). Dobór metody usuwania arsenu zależy m.in. od rodzaju związku w jakim występuje, jego stężenia oraz składu i właściwości roztworu. Na podstawie literatury przedmiotu [2,3,4,5,6,7] oraz doświadczeń autora można opisać kilka metod usuwania arsenu (metody te nie zostały pogrupowane wg mechanizmów reakcji, a raczej wg technologii):

- Adsorpcja - zarówno As (III), jak i As (V) można usuwać na węglu aktywnym, przy czym węgle sproszkowane są bardziej skuteczne od granulowanych. Zdolność do adsorpcji arsenu wykazują również: kamień wapienny, minerały kaolinitowe, zeolity aktywowane w zawiesinie ze związkami żelazowymi oraz tlenki i wodorotlenki metali (np.  $MnO_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe(OH)_3$ ). Generalnie skuteczność procesu zależy od pH, temperatury oraz obecności innych związków. Proces ten może znaleźć szczególne zastosowanie przy uzdatnianiu wody oraz oczyszczaniu (doczyszczaniu) ścieków o stosunkowo niskim stężeniu arsenu.
- Wytrącanie trudnorozpuszczalnych związków arsenu – arsenianu i arseninu wapnia i arsenianu żelaza. Stosuje się np. mleko wapienne w celu podniesienia odczynu roztworu. Podniesienie go powyżej pH 10 (nawet do 12) powoduje wysoką skuteczność usuwania. Wytrącanie w postaci arsenianów żelaza realizowane jest poprzez dodatek chlorku bądź siarczynu żelaza. W tym przypadku zachodzi również sorpcja na powierzchni kłaczków powstałego w procesie koagulacji. Istotny tutaj jest stosunek molowy Fe/As, który powinien być równy lub większy od 3 (im wyższy tym niższa rozpuszczalność produktów). W praktyce często roztwory zawierające arsen najpierw się neutralizuje mlekiem wapiennym, a później dodaje Fe (III). Jeżeli w roztworze znajduje się istotna ilość As (III) można go wcześniej utlenić do AS (V). W tym celu stosuje się np.: perhydrol, nadmanganian potasu, ozon czy podchloryn sodu. Wpływa to znacząco na poprawę skuteczności procesu.

- Wytrącanie siarczków arsenu. Proces można prowadzić za pomocą wielosiarczku wapnia  $\text{CaS}_x$ , tiosiarczanem sodowym  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bądź innymi preparatami (organiczne związki siarki) stosowanymi do selektywnego strącania metali. Wytrącanie arsenu (III) w formie trudnorozpuszczalnych siarczków następuje w środowisku kwaśnym. Optymalne pH procesu wynosi poniżej 0,4.

- Strącanie hydrotermiczne – w jego wyniku otrzymuje się krystaliczny hydrat arsenianu żelaza charakteryzujący się bardzo niską rozpuszczalnością. Proces prowadzi się w temperaturze 170-200°C. Żelazo może być wprowadzane w różnej postaci.

- Metoda elektroimpulsowa - oparta jest na wykorzystaniu wyładowań elektrycznych w złożu żelaza, które w postaci granulatu umieszczone jest w reaktorze pomiędzy dwoma elektrodami. Przez reaktor pomiędzy elektrodami przepływają ścieki. W reaktorze w procesie wyładowań elektrycznych zachodzi impulsowa dyspersja żelaza zredukowanego (94% czystego Fe), w rezultacie czego powstają cząstki ciekłego metalu mikronowych rozmiarów. W procesie szybkiego ich chłodzenia i utleniania żelaza wodą powstają tlenki i wodorotlenki. Najbardziej charakterystyczne są m.in. Fe, FeO, FeO(OH), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>. Część produktów reaguje z zanieczyszczeniami znajdującymi się w ściekach. Powstają stabilne arseniany i arseniny żelaza. Wodorotlenki żelaza dodatkowo sorbują w procesie koagulacji arsen ze ścieków. W procesie tym zachodzą zarówno zjawiska fizyczne, jak i reakcje chemiczne. Ich przebieg nie jest jeszcze do końca wyjaśniony, ale jednym z istotnych dla omawianego problemu jest fakt utleniania As (III) do As(V).

- Infiltracja – skuteczność oczyszczania w tym procesie zależy od formy występowania, stężenia, rodzaju infiltracji, pory roku, czasu przebywania wody w gruncie, jego zanieczyszczenia oraz budowy geochemicznej. Infiltracja składa się z szeregu procesów jednostkowych, spośród których najistotniejsze znaczenie dla usuwania arsenu mają: sorpcja, wymiana jonowa, strącanie i współstrącanie. W

przypadku tego ostatniego procesu czynnikami współstrącającymi są uwodnione tlenki żelaza i manganu, które unieruchamiają również labilne aniony. Dla przykładu warto dodać, iż skuteczność usuwania arsenu w infiltracji brzegowej dla wód z Renu (4,7 g As/l) wynosi 93 % i jest wyższa od skuteczności usuwania większości metali ciężkich.

- Koagulacja powierzchniowa – prowadzi się ją solami żelaza (III). W tym procesie arsen (V) usuwany jest nie tylko jako arsenian żelaza. Duże znaczenia mają tutaj procesy współstrącania oraz procesy adsorpcyjne na powierzchni kłaczków. As(III) jest głównie współstrącany. Efektywność usuwania arsenu można zwiększyć poprzez wcześniejsze utlenienie As (III) do As (V). Cały proces należy prowadzić przy niewielkim nadmiarze koagulantu ze względu na czas pracy filtrów. Należy więc stosować gwałtowne i szybkie wymieszanie wody z koagulantem, a do filtracji używać filtrów wielowarstwowych. Optymalne warunki procesu osiąga się przy pH = 6.

W powyższym zestawieniu uwzględniono metody charakteryzujące się dobrym opisem literaturowym, bądź skutecznym praktycznym zastosowaniem.

Pominięto w artykule takie metody jak ekstrakcja, redukcja ciśnieniowa wodorem czy dwutlenkiem siarki, elektrodializa, wymiana jonowej czy odwrócona osmoza, gdyż mają one zastosowanie ściśle w technologii hutniczej, albo są dość kosztowne i przy tym nieselektywne.

## 4. Usuwanie arsenu w warunkach przemysłowych.

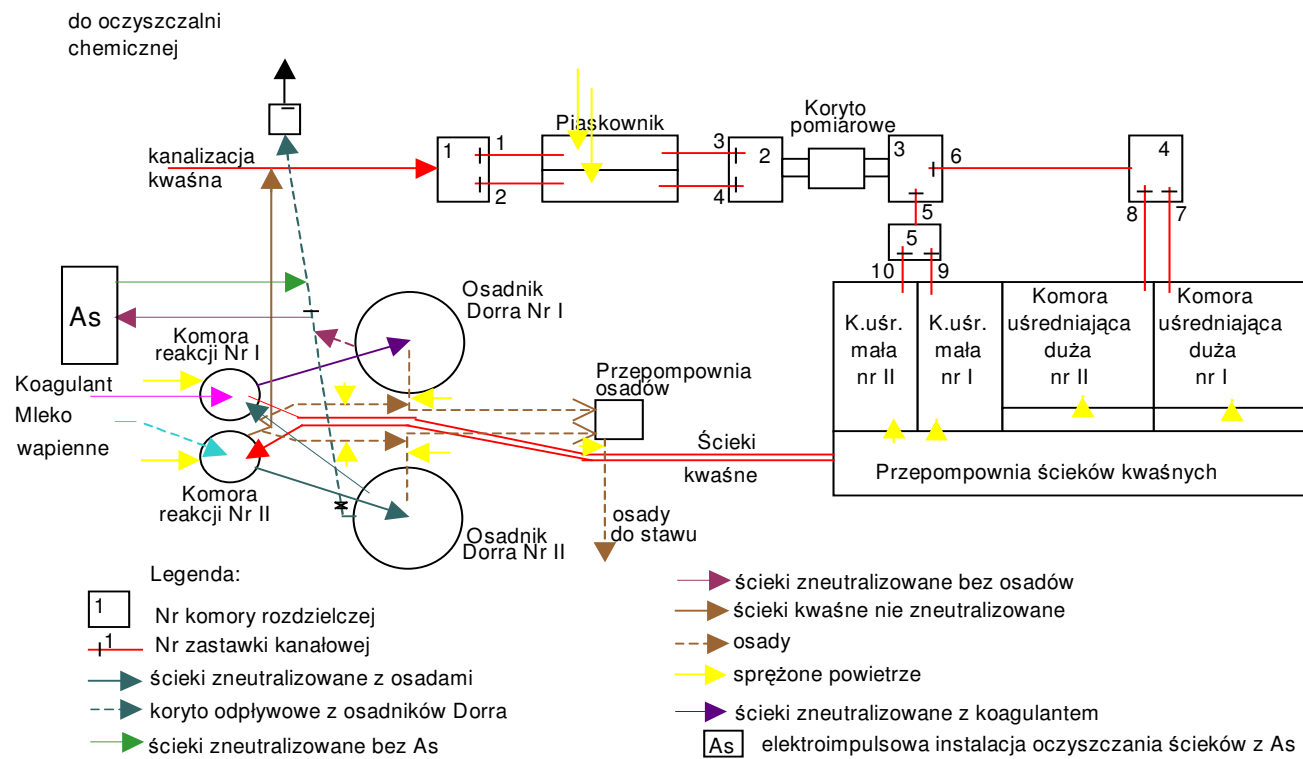
### 4.1. Opis instalacji do usuwania arsenu.

Opisana instalacja stanowi część jednej z oczyszczalni ścieków przemysłowych. Przeznaczona jest do oczyszczania ścieków kwaśnych pochodzących z Fabryki Kwasu Siarkowego, Elektorafinacji i innych mniejszych źródeł. Schemat instalacji przedstawia Rysunek 1. W jej skład wchodzi:

- piaskownik,
- zbiorniki uśredniające, służą one do retencji i uśrednienia składu, mogą być również wykorzystane do przeprowadzania w nich reakcji,
- komora reakcji I<sup>o</sup>, zachodzi w niej proces neutralizacji mlekiem wapiennym do pH 10,
- osadnik Dorra I<sup>o</sup>, tu sedymentują produkty neutralizacji
- komora reakcji II<sup>o</sup>, zachodzi w niej proces koagulacji za pomocą  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , pH jest obniżane,
- osadnik Dorra II<sup>o</sup>, wykorzystywany jako osadnik pokoagulacyjny,
- generatory i reaktory instalacji elektroimpulsowej.

Tak oczyszczone ścieki kwaśne trafiają razem z pozostałymi ściekami na oczyszczalnię chemiczną, w której realizowany jest klasyczny proces koagulacji za pomocą  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

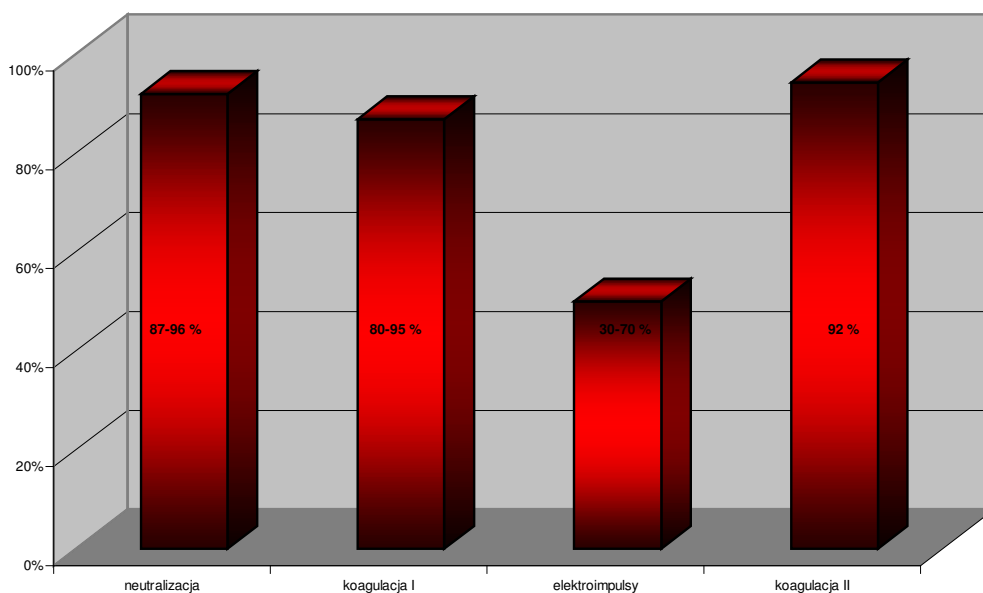
Jak wynika z porównania powyższego z treścią rozdziału 3, w którym opisano metody usuwania arsenu, mamy tutaj do czynienia aż z czterema miejscami, w których usuwany jest arsen: dwa razy w procesie koagulacji (arseniany i arseniny żelaza + sorpcja), raz neutralizacja (arseniany i arseniny wapnia), oraz metoda elektroimpulsowa (arseniany i arseniny żelaza + sorpcja). Drugi proces koagulacji (realizowany na oczyszczalni chemicznej) ma dodatkowo znaczenie w usuwaniu produktów reakcji elektroimpulsowej, ze względu na ich słabosedymentujący charakter.



Rysunek 1 . Schemat instalacji.

## 4.2. Skuteczność procesu usuwania arsenu.

Rysunek 2 przedstawia procentową redukcję arsenu w poszczególnych stadiach procesu oczyszczania. Całkowita redukcja arsenu w oczyszczalni (bez uwzględnienia obniżenia zawartości As poprzez wymieszanie ze ściekami niezawierającymi arsenu) wynosi **99,95 %**.



**Rysunek 2 . Redukcja arsenu na poszczególnych etapach.**

Ścieki kwaśne dopływają do zbiornika retencyjnego, gdzie następuje uśrednienie składu. Proces ten ma duże znaczenie ponieważ poszczególne źródła tych ścieków pracują z różną wydajnością i charakteryzują się zmiennym składem ścieków. Zawartość arsenu w dopływających ściekach zmienia się w szerokich granicach – stosunek stężeń maksymalnych do minimalnych wynosi kilkanaście. Ścieki te są bardzo kwaśne, po uśrednieniu ich pH oscyluje koło 1.

Po uśrednieniu ścieki trafiają do komory reakcji, gdzie dawkuje się mleko wapienne ( o stężeniu roboczym 5 – 10 %). Odczyn jest podnoszony do pH ok. 10,5. Ścieki trafiają do osadnika. W procesie tym uzyskuje się najczęściej efekt usuwania arsenu w granicach 87-96%. Ścieki następnie trafiają do kolejnej komory reakcji, gdzie dawkuje się

jest  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Zachodzi proces koagulacji, a następnie sedymentacji, jednocześnie pH obniża się do około 9,5. Na tym etapie uzyskuje się efektywność procesu w granicach 80-95%. Zmienna skuteczność usuwania arsenu w dwóch opisanych powyżej procesach jest wynikiem z jednej strony wahań zawartości arsenu w ściekach surowych (nawet po uśrednieniu składu), z drugiej zaś strony różnego stosunku zawartości As (V) i As(III).

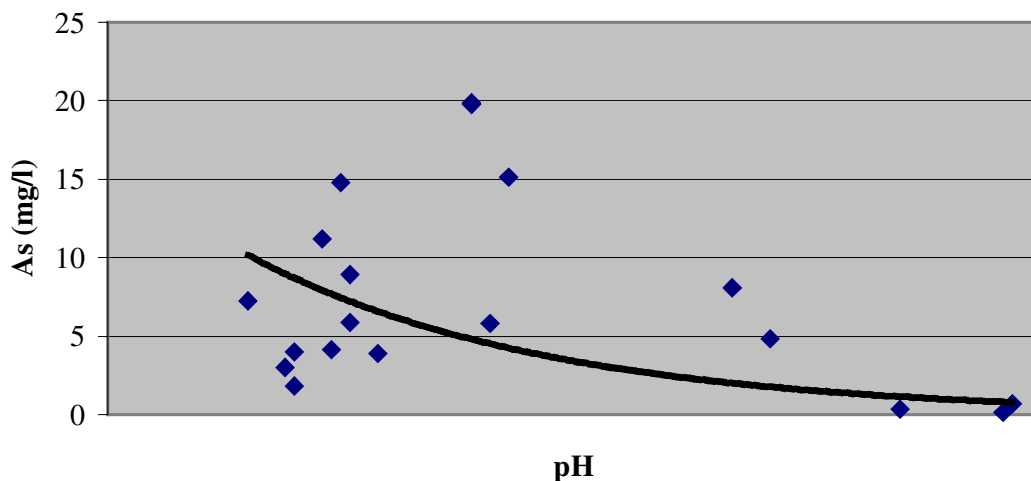
Po drugim osadniku Dorra ścieki trafiają na instalację elektroimpulsową. Wszystkie ścieki przechodzą przez reaktory, ale istnieje możliwość sedymentacji tylko części produktów reakcji. Dodatkowo niektóre z tych produktów charakteryzują się bardzo małymi rozmiarami i są trudnosedymentujące. Stąd osiągnięte tutaj redukcje są najniższe i charakteryzują się wysoką zmiennością. Na tę zmienność wpływa również stężenie wlotowe na instalację, które także charakteryzuje się zmiennością oraz przewodnictwo ścieków (szerzej o tych zależnościach w rozdziałach 4.3.1 i 4.3.2). Najczęściej osiągnięte tutaj redukcje wahają się w granicach 30-70%. Proces ten ma kolosalne znaczenie dla dalszej sprawności usuwania arsenu w oczyszczalni chemicznej. Z jednej strony utlenia się tutaj As (III), który nie utlenił się wcześniej (w ściekach surowych jest około połowa As (III), natomiast pozostały As (III) w odpływie z instalacji jest śladowy), z drugiej natomiast jest większa jego rzeczywista efektywność, tylko część produktów reakcji nie sedymentuje. Dowodem na to są wysokie stężenia żelaza w ściekach po instalacji. Żelazo to znajduje się nadal w ściekach przed następnym etapem oczyszczania.

Ostatnim etapem oczyszczania ścieków kwaśnych jest koagulacja na oczyszczalni chemicznej wraz z innymi grupami ścieków, na tym etapie widać wpływ instalacji elektroimpulsowej. Arsen zredukowany jest do poziomu znacznie mniejszego niż dopuszczalna norma (0,2 mg/l dla tej oczyszczalni, wg nowego rozporządzenia 0,1 mg/l). Niemal całkowicie usuwane jest tutaj również żelazo pochodzące z instalacji elektroimpulsowej, które nie wysedymentowało w poprzednim etapie procesu. Osiągnięta tutaj redukcja jest wysoka, wynosi około 92 % i bardzo stabilna. Średnia zawartość arsenu w ściekach odprowadzanych do odbiornika wynosi 0,03 mg/l. Warto również zauważyć znaczącą poprawę efektywności oczyszczalni chemicznej w zakresie usuwania metali ciężkich, zawiesiny i ChZT.

### 4.3. Ograniczenia metody elektroimpulsowej.

#### 4.3.1. Określenie skuteczności usuwania arsenu w funkcji od pH ścieków

Zmianę zawartości As w ściekach po reaktorach w zależności od pH ścieków ilustruje Rysunek 3. Wzrost pH w osadnikach Dorra powoduje spadek ilości As w ściekach dopływających do instalacji elektroimpulsowej oraz podnosi efektywność samego procesu.

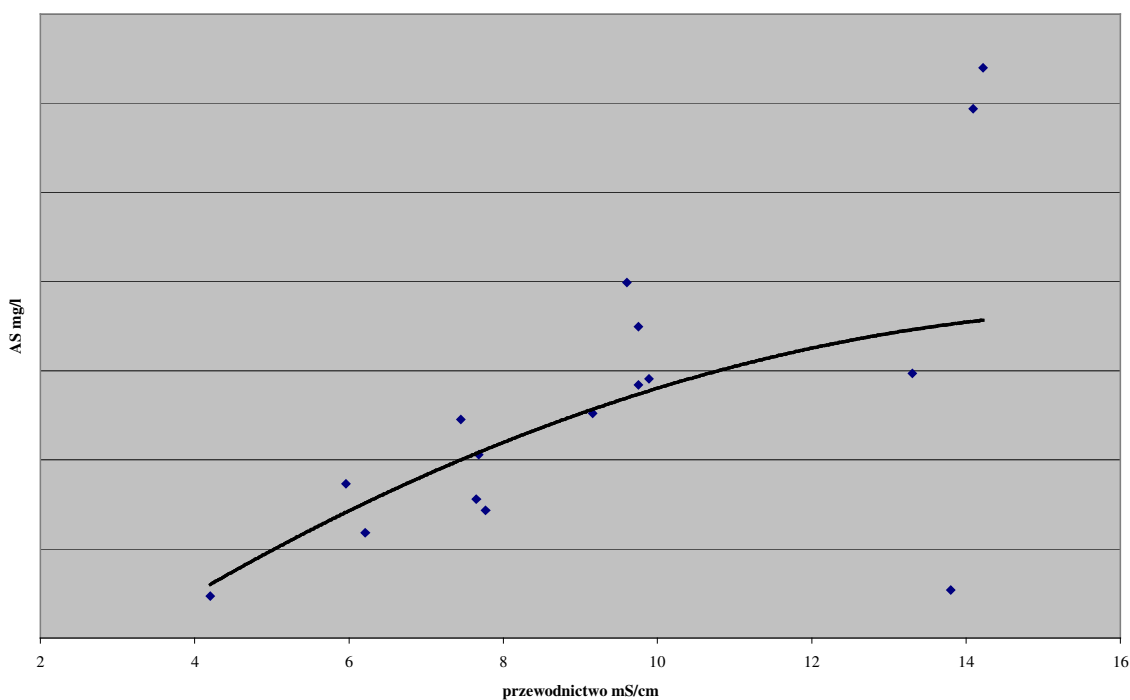


Rysunek 3. Zawartość As w ściekach po instalacji elektroimpulsowej w zależności od pH ścieków.

#### 4.3.2. Określenie skuteczności usuwania arsenu w funkcji od przewodnictwa ścieków.

Zmianę zawartości As w ściekach po reaktorach w zależności od przewodnictwa ścieków surowych ilustruje Rysunek 4.

Wzrost przewodnictwa w osadnikach Dorra powoduje spadek efektywności usuwania arsenu. Większa część energii zużywana jest wtedy na niepożądaną impedancję boczną, mniej natomiast na energię wyładowań. Mając na uwadze wysokie przewodnictwo ścieków surowych zjawisko to należy uznać za wysoce niekorzystne dla instalacji elektroimpulsowej.



**Rysunek 4. Zawartość As w ściekach po instalacji elektroimpulsowej w zależności od przewodnictwa ścieków .**

### **4.3.3. Eksploatacja instalacji.**

Instalacja elektroimpulsowa, wcześniej stosowana do innych celów została po raz pierwszy zastosowana do usuwania arsenu. Jej koszty eksploatacyjne (zmienne) to kilkadziesiąt groszy na metr sześcienny. Nie jest to dużo, zważywszy, że przepływa przez nią tylko część ścieków, ta o bardzo wysokiej zawartości arsenu.

Wadą instalacji jest pracochłonność. Wymaga ona częstego czyszczenia oraz wymiany elektrod (stalowych), które zużywają się w czasie pracy.

Reasumując – instalacja elektroimpulsowa jest ciekawym i skutecznym narzędziem do usuwania arsenu, wymaga jednak dopracowania, optymalizacji, a także przebadania i opracowania teoretycznego zachodzących w niej procesów.

#### **4.4. Rozwiązanie alternatywne.**

Zarówno przed wprowadzeniem metody elektroimpulsowej, jak i już po jej wdrożeniu poszukiwano metod optymalizacji pracy całej oczyszczalni oraz metody dla niej alternatywnej. Część tych rozwiązań zostało wdrożone, nad niektórymi jeszcze pracujemy. Poszukiwania te mają głównie na celu zmniejszenie kosztów eksploatacji całego procesu, gdyż osiągnięty efekt technologiczny jest stabilny. Od czasu zakończenia wdrożenia instalacji dopuszczalna zawartość arsenu w ściekach odprowadzanych do odbiornika nie została przekroczona ani razu (!). Metoda ta może być też alternatywą na wypadek remontu bądź awarii instalacji elektroimpulsowej.

Najciekawiej z testowanych rozwiązań oceniono dodatek soli Fe do ścieków surowych przy niepracującej instalacji elektroimpulsowej. Pozostałe elementy oczyszczalni pozostawiono bez zmian. Przy tak zmienionym układzie pracy całkowita skuteczność usuwania arsenu była zbliżona do wyników osiągniętych z instalacją. Norma w odpływie nie została przekroczona. Zbadania wymaga praca układu w dłuższym czasie oraz jego wpływ na efektywność usuwania innych zanieczyszczeń. Ostatecznie o zastosowanej metodzie usuwania arsenu zadecyduje ekonomia procesu.

## 5. Wnioski.

1. Eliminacja arsenu ze ścieków jest procesem skomplikowanym ze względu na jego amfoteryczny charakter. Główne mechanizmy usuwania związków arsenu to strącanie, współstrącanie i sorpcja.
2. Arsen dobrze wytrąca się jako sole wapnia i żelaza, a także jako siarczek. Związki te po wytrąceniu charakteryzują się niską wymywalnością, o ile jednak spełnione są wymogi technologiczne.
3. Duże znaczenie w procesie usuwania arsenu ma żelazo w różnych postaciach. Dla właściwego przebiegu reakcji oraz otrzymania w jej wyniku osadów o trwałym charakterze stosunek Fe/As powinien być nie mniejszy niż 3.
4. Klasyczne oczyszczalnie przemysłowe projektowane w celu usuwania metali ciężkich mogą usuwać arsen w stopniu niedostatecznym.
5. W warunkach przemysłowych, w przypadku wysokiego stężenia arsenu oraz występowania na różnych stopniach utlenienia, konieczne jest zastosowanie kilku procesów jego usuwania, bądź zastosowanie podczyszczalni .
6. Ciekawą propozycją zwiększającą skuteczność usuwania arsenu, a także metali ciężkich jest instalacja elektroimpulsowa. Wymaga ona dopracowania, a w szczególności przebadania i opracowania teoretycznego zachodzących w niej procesów.

## Literatura.

1. N.L. Piret. *Usuwanie i bezpieczne składowanie arsenu z procesu przetwarzania miedzi*. Journals of Metal, IX 1999, (tłum.J. Paradowski).
2. Grzesiak P. (red.) *Technologia obniżenia zawartości arsenu w ściekach*. Sprawozdanie ZBT IChN Poznań, 1998,1999 niepublikowane.
3. Apostoluk W., Wódka J., Adamski Z. *Metody wydzielenia arsenu z roztworów wodnych*. Rudy i Metale, nr 4/1995, ss.127-130
4. Apostoluk W., Charewicz W., Wódka J., Adamski Z. *Metody wydzielenia arsenu z roztworów wodnych. Roztwory potrawienne i elektrolity porafinacyjne*. Rudy i Metale, nr 2/1996, ss.110-114
5. Sobesto J., Stoever T., *Usuwanie arsenu z wody pitnej na drodze koagulacji powierzchniowej*. Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, Poznań, 1998
6. Bróż-Świdarska M. *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1993
7. Monhemius A.J., Swash P.M., *Usuwanie i stabilizacja arsenu z obiegów elektrorafinacji miedzi metodą obróbki hydrotermicznej*. Journal of Metals, IX 1999 (tłum. J. Paradowski).
8. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16.12.03 w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* Dz.U.02.212.1799