

Iwona Pasiecznik, Włodzimierz Szczepaniak

Usuwanie jonów arsenianowych z roztworów wodnych na warstwowych podwójnych wodorotlenkach magnezowo-glinowych

Średnia zawartość arsenu w skorupie ziemskiej wynosi $1,5 \div 2,0$ mg/kg [1, 2]. Jony arsenianowe łatwo przechodzą z litosfery do hydrosfery, przez co arsen jest naturalnym składnikiem wód powierzchniowych i podziemnych. Jego zawartość w wodach jest bardzo zróżnicowana i zależy od wielu czynników, między innymi budowy geologicznej terenu, stopnia zanieczyszczenia oraz biologicznych procesów metylacji [3, 4]. W środowisku wodnym arsen występuje jako arseniany(III) i arseniany(V). Kwas arsenowy(III) (H_3AsO_3) tworzy arseniany(III), natomiast pięciotlenek arsenu (As_2O_5) jest bezwodnikiem kwasu arsenowego(V) (H_3AsO_4) i tworzy arseniany(V). Postać występowania arsenu w środowisku wodnym zależy przede wszystkim od wartości pH i potencjału redoks, obecności innych jonów oraz aktywności mikroorganizmów, które mogą zarówno utleniać As(III) do As(V), jak i redukować As(V) do As(III), a następnie do arsenowodoru. W warunkach tlenowych arsen występuje głównie jako As(V), a w warunkach beztlenowych dominującą formą jest As(III) [5]. Związki arsenu(V) już przy $\text{pH} > 2$ występują w postaci jonowej, natomiast związki arsenu(III) dopiero przy $\text{pH} > 9$. Przy $\text{pH} \approx 12$ całość As(III) występuje w postaci jonowej, głównie w formach HAsO_3^{2-} i AsO_3^{3-} . Fakt ten ma istotne znaczenie w usuwaniu związków arsenu z roztworów wodnych.

Dopuszczalna zawartość arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia, wg wytycznych Światowej Organizacji Zdrowia [6] oraz rozporządzenia Ministra Zdrowia [7], wynosi $0,01$ g/m³. Dopuszczalna ilość arsenu w ściekach odprowadzanych do wód lub do ziemi wynosi $0,1$ g/m³ we wszystkich rodzajach ścieków przemysłowych z wyjątkiem przemysłu szklarskiego, gdzie dopuszczalna zawartość wynosi $0,3$ g/m³ [8]. Istnieje szereg metod usuwania związków arsenu z wód i ścieków. Niektóre z nich są tradycyjnymi metodami stosowanymi w technologii oczyszczania wody, w których arsen jest usuwany wraz z innymi zanieczyszczeniami. Inne natomiast są na etapie eksperymentalnym, a niektóre nie zostały w ogóle zastosowane w pełnej skali [9–11]. Większość metod usuwania arsenu z wody i ścieków jest jednak bardziej skuteczna w stosunku do As(V) niż As(III) [12, 13]. Do usuwania zarówno As(III), jak i As(V) można stosować węgiel aktywny [14],

kamień wapienny, minerały kaolinitowe [15], zeolity aktywowane w połączeniu ze związkami Fe(II) [15, 16] oraz tlenki i wodorotlenki metali (MnO_2 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$) [17]. Skuteczność adsorpcji arsenu zależy od pH, temperatury oraz obecności innych związków. Proces ten może znaleźć szczególne zastosowanie przy oczyszczaniu wody oraz doczyszczaniu ścieków o stosunkowo małej ilości arsenu. Proces chemicznego strącania arsenu można prowadzić z zastosowaniem związków wapnia i żelaza [18]. Wytrącanie trudno rozpuszczalnego arsenianu(V) i arsenianu(III) wapnia oraz arsenianu żelaza prowadzone jest z wysoką skutecznością przy $\text{pH} > 10$ [17]. Wytrącanie w postaci arsenianów żelaza realizowane jest poprzez dodatek chlorku bądź siarczynu żelaza. Wytrącaniu towarzyszy proces adsorpcji na powierzchni kłaczków powstających w procesie koagulacji. Skuteczność procesu adsorpcji uzależniona jest od stosunku molowego $[\text{Fe}]/[\text{As}]$, który powinien być równy lub większy od 3. W praktyce roztwory zawierające arsen najpierw się neutralizuje mlekiem wapiennym, a później dodaje jony Fe(III). Jeżeli w roztworze znajduje się duża ilość As(III), można go wcześniej utlenić do As(V) stosując perhydrol, nadmanganian potasu, ozon lub podchloryn sodu, co poprawia skuteczność procesu. Arsen można wytrącić w postaci siarczynu arsenu, za pomocą wielosiarczku wapnia (CaS_x), tiosiarczynu sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) bądź innych związków siarki stosowanych do selektywnego strącania metali [19]. Wytrącanie arsenu(III) w formie trudno rozpuszczalnych siarczków następuje w środowisku kwasowym, przy $\text{pH} < 0,4$ [17]. Innym sposobem usuwania arsenu jest strącanie hydrotermiczne, w wyniku którego otrzymuje się krystaliczny hydrat arsenianu żelaza charakteryzujący się bardzo małą rozpuszczalnością. Proces prowadzi się w temperaturze $170 \div 200^\circ\text{C}$ [17]. Związki arsenu można także usuwać stosując metodę elektroimpulsową [20]. Istotą tej metody są wyładowania elektryczne zachodzące w złożu żelaza zredukowanego (94% w przeliczeniu na Fe) w postaci granulatu. 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 mikronowych rozmiarów. W procesie szybkiego ich chłodzenia i utleniania przepływającymi ściekami dochodzi do powstania tlenków i wodorotlenków żelaza (FeO , $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Część produktów reaguje z zanieczyszczeniami znajdującymi się w ściekach. Powstają stabilne arseniany(V) i arseniany(III) żelaza. Wodorotlenki

żelaza dodatkowo, w trakcie koagulacji, adsorbują arsen ze ścieków. Ponadto związki arsenu mogą być usuwane w procesie infiltracji [19], którego skuteczność zależy od formy występowania arsenu, rodzaju infiltracji, pory roku, czasu przebywania wody w gruncie oraz jego budowy geochemicznej. Infiltracja składa się z szeregu procesów jednostkowych, spośród których najistotniejsze znaczenie w usuwaniu arsenu mają adsorpcja, wymiana jonowa, strącanie i współstrącanie. Arsen można również usuwać w procesach ekstrakcji, redukcji ciśnieniowej wodorem czy dwutlenkiem siarki, elektrodializy, wymiany jonowej lub odwróconej osmozy [21].

W niniejszej pracy do usuwania arsenu z roztworów wodnych zastosowano warstwowe podwójne wodorotlenki magnezowo-glinowe (LDHs – layered double hydroxides). Wodorotlenki te są rodzajem syntetycznych anionowych materiałów ilastych, których strukturę przedstawia wzór $M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, gdzie zarówno dwuwartościowe M(II), jak i trójwartościowe M(III) kationy tworzą dodatnio naładowane warstwy. Warstwy te pozostają w równowadze z anionami A^{n-} znajdującymi się w uwodnionych obszarach międzywarstwowych. Usuwanie jonów arsenianowych może nastąpić przez wymianę z anionami z warstwy uwodnionej lub kompleksowanie przez grupy hydroksylowe na powierzchni warstw. Warstwowe podwójne wodorotlenki znane są jako doskonałe adsorbenty związków anionowych [22]. W szeregu badaniach wykazano, że są one skuteczne w procesach remediacji środowiska, szczególnie w stosunku do anionowych zanieczyszczeń wody [23–25].

Celem podjętych badań laboratoryjnych było sprawdzenie skuteczności usuwania jonów arsenianowych(III) i arsenianowych(V) za pomocą wodorotlenku magnezowo-glinowego otrzymanego z wykorzystaniem soli chlorkowych i azotanowo-chlorkowych. W literaturze [26] opisano preparatykę warstwowych podwójnych wodorotlenków magnezowo-glinowych otrzymywanych z azotanu magnezu ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), chlorku glinu ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) i wodorotlenku sodu (NaOH). Wydaje się jednak, że korzystna byłaby modyfikacja procedury preparatywnej, pozwalająca na eliminację grup azotanowych z materiału. Preparat taki nie wprowadzałby jonów azotanowych do roztworów oczyszczanych z arsenu. Poniżej opisano preparatykę substancji oryginalnej (oznaczonej jako LDH/ NO_3 -Cl) i zmodyfikowanej (oznaczonej jako LDH/Cl) [27].

Metody badań

Azotanowo-chlorkowa wersja warstwowego podwójnego wodorotlenku magnezowo-glinowego (Mg-Al LDH/ NO_3 -Cl) została przygotowana według metodyki opisanej w pracy [26], z wykorzystaniem azotanu(V) magnezu oraz chlorku glinu i wodorotlenku sodu. 140 cm³ roztworu zawierającego 0,2 mola $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i 0,1 mola $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ zostało powoli, przy jednoczesnym mieszaniu, równomiernie wprowadzone w ciągu 1 h do 300 cm³ 2M NaOH. Podczas tego procesu temperatura reakcji wynosiła 45 ± 3 °C. Po reakcji gęsta suspensja została podgrzana do temperatury 85 ± 3 °C i utrzymywana była w niej przez 2 h. Osad został następnie odwirowany przez 5 min przy 3500 obr./min. Uzyskany w ten sposób materiał był wygrzewany przez 2 h w temperaturze 450 °C, a następnie roztarty do proszku o granulacji ziaren <0,5 mm, stosowanego w badaniach.

Chlorkową wersję warstwowego wodorotlenku magnezowo-glinowego (Mg-Al LDH/Cl) przygotowano tak samo

jak opisaną w literaturze [26] odmianę azotanową, z wykorzystaniem w tym przypadku chlorku magnezu w miejsce azotanu(V) magnezu oraz chlorku glinu i wodorotlenku sodu.

W badaniach użyto roztwory modelowe, przygotowane na bazie wody destylowanej. Arsen wprowadzono do roztworu jako As(III) lub As(V), odpowiednio dodając do wody destylowanej roztwór 0,5M Na_2HAsO_4 lub 0,5M $NaAsO_2$.

Dyskusja wyników badań

Wyniki badań usuwania arsenu(III) i arsenu(V) z roztworów modelowych o regulowanym pH na preparatach LDH przedstawiono w tabeli 1. Arsen w ilościach rzędu kilku g/m³ był usuwany z roztworu przez preparat LDH/Cl ze skutecznością bliską 100%. Tak wysoka skuteczność była obserwowana również przy jego początkowej ilości 25 g/m³, jednak dotyczyło to arsenu(V), który był lepiej usuwany przez LDH/Cl niż arsen(III). Tę różnicę w skuteczności potwierdzają dane literaturowe dotyczące większości metod wykorzystywanych do usuwania arsenu z wód i ścieków, w których w celu osiągnięcia wysokiej skuteczności usuwania arsenu wymagane jest utlenienie As(III) do As(V) [11]. Skuteczność usuwania As(III) w porównaniu do As(V) przy porównywalnych początkowych ilościach jonów arsenianowych w roztworze ($5 \div 25$ g/m³) była około 10% mniejsza.

Warstwowy podwójny wodorotlenek magnezowo-glinowy otrzymany metodą azotanowo-chlorkową, podobnie jak preparat otrzymany metodą chlorkową, wykazywał dosyć wysoką skuteczność usuwania jonów arsenianowych z roztworów wodnych. Preparat LDH/ NO_3 -Cl usuwał jony arsenianowe(V) ze skutecznością bliską 100% nawet przy początkowej ilości arsenu powyżej 50 g/m³. Poza tym, podobnie jak przy zastosowaniu LDH/Cl, wystąpiła różnica w skuteczności usuwania arsenu, zależnie od formy występowania jonów arsenianowych w roztworze. W przypadku zastosowania wodorotlenku Mg-Al otrzymanego metodą azotanowo-chlorkową różnice w stopniu usuwania dwóch form arsenu były znaczne. Już minimalne ilości arsenu(III) były usuwane z roztworu z 30% mniejszą skutecznością w stosunku do tych samych początkowych ilości As(V). Na podstawie uzyskanych zależności można stwierdzić, że skuteczność usuwania As(V) zmniejszała się nieznacznie wraz ze wzrostem zawartości arsenu w roztworze zarówno w przypadku zastosowania preparatu chlorkowego, jak i azotanowo-chlorkowego. Zasadnicza różnica w zastosowaniu dwóch preparatów wystąpiła przy porównaniu skuteczności usuwania arsenu(III) – jony te były zdecydowanie lepiej usuwane przez preparat chlorkowy LDH/Cl. Zatem można z powodzeniem stosować obydwa preparaty do usuwania jonów arsenu z roztworów wodnych, wcześniej utleniając As(III) do As(V). W przypadku występowania w wodach lub ściekach As(III) (np. w ściekach z instalacji odsiarczania spalin Solinox HM Legnica, gdzie większość arsenu występuje jako As(III)), zdecydowanie lepszym preparatem w usuwaniu tych jonów z roztworów będzie warstwowy podwójny wodorotlenek Mg-Al otrzymany metodą chlorkową.

Preparaty, które zastosowano w badaniach nie zostały odmyte z soli (NaCl) po syntezie, w wyniku czego do roztworu w trakcie testów przechodziły pewne ilości chlorku sodu, co ustalało jego określoną siłę jonową. Wartość siły jonowej obliczona w przypadku uśrednionego stężenia chlorku sodu

Tabela 1. Skuteczność usuwania jonów As(III) i As(V) za pomocą preparatów LDH (dawka 10 g/dm³)
Table 1. Efficacy of As(III) and As(V) removal using LDH materials (dose 10 g/dm³)

| Warstwowy podwójny wodorotlenek magnezowo-glinowy – LDH/Cl | | | | | | | | | | |
|---|---|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Wskaźnik, jednostka | | As(III) | | | | As(V) | | | | |
| Początkowa zawartość arsenu, gAs/m ³ | | 1,28 | 4,08 | 10,30 | 24,4 | 2,29 | 5,84 | 11,30 | 25,00 | |
| pH ustalone za pomocą NaOH | | 9,98 | 9,87 | 9,97 | 10,01 | 9,98 | 9,86 | 9,89 | 9,96 | |
| Zawartość po procesie | arsen, gAs/m ³ | <0,03 | 0,36 | 0,82 | 2,30 | <0,03 | 0,07 | 0,15 | 0,50 | |
| | chlorki, gCl ⁻ /m ³ | 2900 | 2700 | – | – | 2900 | 2700 | – | – | |
| | magnez, gMg/m ³ | 10,1 | 8,5 | – | – | 8,3 | 10,9 | – | – | |
| | glin, gAl/m ³ | 0,68 | 0 | – | – | 0,59 | 0,58 | – | – | |
| Skuteczność usuwania As, % | | 100 | 91,3 | 92,0 | 90,5 | 100 | 98,9 | 98,7 | 98,0 | |
| Warstwowy podwójny wodorotlenek magnezowo-glinowy – LDH/NO ₃ -Cl | | | | | | | | | | |
| Wskaźnik, jednostka | | As(III) | | | | As(V) | | | | |
| Początkowa zawartość arsenu, gAs/m ³ | | 4,83 | 10,4 | 28,0 | 54,9 | 1,03 | 5,15 | 11,1 | 30,2 | 58,0 |
| pH ustalone za pomocą NaOH | | 10,74 | 10,71 | 10,69 | 10,65 | 10,73 | 10,75 | 10,74 | 10,78 | 10,78 |
| Zawartość po procesie | arsen, gAs/m ³ | 1,39 | 2,81 | 8,66 | 22,3 | 0,02 | 0,01 | <0,01 | 0,40 | 2,74 |
| | magnez, gMg/m ³ | 25,5 | 26,9 | 27,1 | 29,1 | 26,0 | 26,4 | 25,8 | 24,8 | 24,3 |
| | glin, gAl/m ³ | 0,47 | 0,57 | 0,20 | 0,44 | 0,24 | 0,21 | 0,27 | 0,27 | 0,15 |
| Skuteczność usuwania As, % | | 71,2 | 73,0 | 69,1 | 59,4 | 98,3 | 99,8 | 100 | 98,7 | 95,3 |

(tab. 1) wynosiła 0,086 mol/dm³, czyli około 0,1 mol/dm³. W przypadku obliczonej siły jonowej można znaleźć w literaturze [28] dane dotyczące wyznaczonych eksperymentalnie wartości stałych równowag dysocjacji kwasu arsenowego. Przy założeniu siły jonowej $I=0,1$ mol/dm³ wartości stałych równowag wyniosły:

$$K_3 = \frac{[H^+][AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]} = 1,2 \cdot 10^{-11} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} = 2,5 \cdot 10^{-7} \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} = 8,9 \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

Badania usuwania arsenu z wykorzystaniem warstwowych podwójnych wodorotlenków prowadzono przy $pH \approx 10$ (stężenie jonów H^+ równe $1 \cdot 10^{-10}$), a zatem z podanych w literaturze [28] stałych równowagi kwasu arsenowego(V) i $pH=10,00$ wyznaczyć można stosunki stężeń poszczególnych jonów arsenowych:

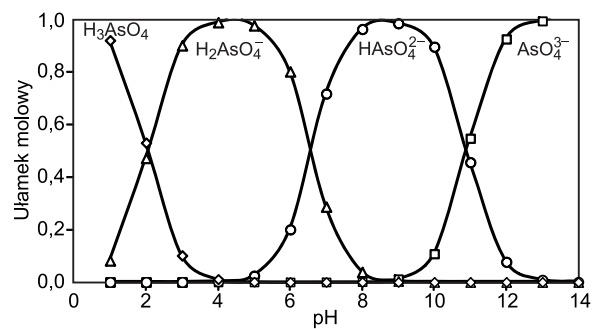
$$\frac{[AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]} = 0,12 \quad (4)$$

$$\frac{[HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} = 2,51 \cdot 10^3 \quad (5)$$

$$\frac{[H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]} = 8,91 \cdot 10^7 \quad (6)$$

Przy $pH \approx 10$ formy H_3AsO_4 i $H_2AsO_4^-$ i ich stężenia są pomijalnie małe. W bilansie dominującą formą jest $HAsO_4^{2-}$, której przy wysokim stężeniu towarzyszy forma AsO_4^{3-} [29]. Przyjmując początkową zawartość arsenu w roztworze równą $[As]=30$ g/m³= $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ można ustalić zależności pomiędzy stężeniami poszczególnych form arsenianowych (biorąc pod uwagę dominację form $HAsO_4^{2-}$ i AsO_4^{3-}). Korzystając z równania (4) można obliczyć, że $[AsO_4^{3-}]=4,3 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ oraz $[HAsO_4^{2-}]=3,6 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, a także $[H_2AsO_4^-]=1,4 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³ i $[H_3AsO_4]=1,6 \cdot 10^{-15}$ mol/dm³.

Na rysunku 1 przedstawiono udziały poszczególnych form jonów arsenianowych w zależności od pH roztworu. Stosowany ze względu na swoje właściwości chemiczne preparat LDH będzie nie tylko alkalizował roztwór, ale także wprowadzał do niego jony magnezowe (tab. 1), w związku z czym usuwanie jonów arsenianowych może

Rys. 1. Udział form jonów arsenianowych w zależności od pH
Fig. 1. Contribution of arsenic species as a function of pH

być związane nie tylko z procesem adsorpcji, ale również ze strącaniem arsenianu magnezu.

W literaturze [30] dla siły jonowej równej $1,0$ mol/dm³, pochodzącej od $NaClO_4$, podano tzw. termodynamiczny iloczyn rozpuszczalności (odniesiony formalnie do stanu nieskończonego rozcieńczenia), $pI_r=-22,32$. Można stąd wnioskować, że w opisanych w pracy badaniach (w których siła jonowa wynosiła $0,086$ mol/dm³) wydzielanie się arsenianu magnezu było prawdopodobne, uwzględniając że przy zmniejszaniu siły jonowej wartość iloczynu rozpuszczalności przesunęłaby się w stronę mniejszych wartości. Prawdopodobne wytrącanie $Mg_3(AsO_4)_2$ wynikało z faktu, że wartość iloczynu jonowego w tych warunkach i w określonym pH wynosiła $pI_j=-17,56$, a podany w pracy [30] iloczyn rozpuszczalności (przy wartości siły jonowej $1,0$ mol/dm³) wynosił $pI_r=-17,28 \pm 0,09$.

W szeregu publikacjach wykazano, że podstawowym mechanizmem usuwania związków arsenu przy zastosowaniu preparatu LDH jest proces ich adsorpcji lub wytrącania osadu arsenianu magnezu. Zmniejszenie pH roztworu ten obraz zmienia. Przy mniejszych wartościach pH związki arsenu byłyby usuwane wyłącznie w procesie adsorpcji. Analizując przebieg usuwania jonów As(III) można stwierdzić, że o eliminacji tych jonów z roztworu decyduje mechanizm adsorpcji.

Podsumowanie

Wyniki badań wykazały, że warstwowy podwójny wodorotlenek magnezowo-glinowy, otrzymany zarówno metodą chlorkową (LDH/Cl), jak i metodą azotanowo-chlorkową (LDH/NO₃-Cl), dobrze usuwał arsen(V) z roztworów wodnych, przy czym preparat chlorkowy (LDH/Cl) był zdecydowanie bardziej skuteczny w usuwaniu jonów arsenu(III). Usuwanie związków arsenu za pomocą warstwowych podwójnych wodorotlenków magnezowo-glinowych związane jest, biorąc pod uwagę pH ≈ 10, z adsorpcją (w przypadku arsenu(III)) i adsorpcją lub strącaniem arsenianu magnezu (w przypadku arsenu(V)). Obecność jonów Mg(II) odgrywała zasadniczą rolę w alkalicznych procesach usuwania jonów arsenianowych i była jednym z czynników decydujących o możliwości strącania arsenu z rozcieńczonych roztworów zawierających ten pierwiastek.

LITERATURA

- P. CHMIELEWSKI, A. JEZERSKI: Chemia. Słownik encyklopedyczny. Wydawnictwo Europa, Wrocław, 2001.
- Arsenic. Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants. National Academy of Sciences, Washington 1977.
- G. STANGER, T.V. TROUNG, K.S.L.T.M. NYGOC, T.V. LUYEN, T.T. THANH: Arsenic in groundwaters in Lower Mekong. *Environmental Geochemistry and Health* 2005, Vol. 27, pp. 341–357.
- G. STANGER: A palaeo-hydrogeological model for arsenic contamination in southern and south-east Asia. *Environmental Geochemistry and Health* 2005, Vol. 27, pp. 359–367.
- J.E. FERGUSSON: The Heavy Elements in Water and Sediment. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. BPCC Wheaton, Exeter 1993.
- Guidelines for Drinking-Water Quality, 3rd ed., Vol. 1. Recommendations. World Health Organization, Geneva 2004.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 61, poz. 417; rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. nr 72, poz. 466.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz. U. nr 137, poz. 984; rozporządzenie Ministra Środowiska z 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Dz. U. nr 27, poz. 169.
- E. KOCIOŁEK-BALAWIEDER, D. OCIŃSKI: Przegląd metod usuwania arsenu z wód. *Przemysł Chemiczny* 2006, t. 85, nr 1, ss. 19–26.
- Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water. U.S. EPA, Office of Water, Washington D.C. 2000.
- J.D. CHWIRKA, C. COLVIN, J.D. GOMEZ, P.A. MUELLER: Arsenic removal from drinking water using the coagulation/microfiltration process. *Journal American Water Works Association* 2004, Vol. 96, pp. 106–114.
- J. DZIUBEK: Przegląd metod mogących znaleźć zastosowanie w usuwaniu arsenu ze ścieków przemysłu miedziowego. Mat. sem. „Hydrometalurgia metali towarzyszących. Współczesne technologie i wyzwania”, KGHM Polska Miedź SA, KGHM Cuprum sp. z o.o., Lubin 2005, ss. 149–162.
- T.J. SORG, G.S. LONGSDOM: Treatment technology to meet interim primary drinking water regulations for inorganics. Part 2. *Journal American Water Works Association* 1978, pp. 379–393.
- C.L. CHUANG, M. FAN, M. XU, R.C. BROWN, S. SUNG, B. SAHA, C.P. HUANG: Adsorption of As(V) by activated carbon prepared from oat hulls. *Chemosphere* 2005, Vol. 61, pp. 478–483.
- L. ZHAOHUI, R. BEACHNER, Z. MCMANAMA, H. HAN-LIE: Sorption of arsenic by surfactant-modified zeolite and kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007, Vol. 105, No. 3, pp. 291–297.
- W. QUI, Y. ZHENG: Arsenate removal from water by alumina modified zeolite recovered from fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 2007, Vol. 148, pp. 721–726.
- N. MELITAS, M. CONKLIN, J. FARRELL: Electrochemical study of arsenate and water reduction on iron media used for arsenic removal from potable water. *Environmental Science and Technology* 2002, Vol. 36, No. 14, pp. 3188–3193.
- J. DZIUBEK: Usuwanie arsenu ze ścieków przemysłowych. *Przegląd Komunalny* 2003, nr 10, ss. 35–38.
- P.J. GABB, A.L. DAVIES: The industrial separation of copper and arsenic as sulfides. *Journal of Metals* 1999, Vol. 51, No. 9, pp. 18–19.
- 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”, KGHM Polska Miedź SA, KGHM Cuprum sp. z o.o., Lublin 2005, ss. 163–175.
- W. APOSTOLUK, T. CHMIELEWSKI, J. WÓDKA: Technologie wydzielenia, koncentrowania i izolowania arsenu. Mat. sem. „Hydrometalurgia niklu. Arsen”, Politechnika Wroclawska – Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Centrum Badawczo-Projektowe Miedzi Cuprum, Lubin 2000, ss. 57–78.
- Y.T. LIU, T.Y. CHEN, M.K. WANG, P.M. HUANG, P.N. CHIANG, J.F. LEE: Mechanistic study of arsenate adsorption on lithium/aluminum layered double hydroxide. *Applied Clay Science* 2010, Vol. 48, No. 3, pp. 485–491.
- F. KONVANDA, E. KOVACSOVA, D. KOLOUSEK: Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination-rehydration-anion exchange processes. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 1999, Vol. 64, pp. 1517–1528.
- Y. SEIDA, Y. NAKANO: Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Resources* 2002, Vol. 36, No. 5, pp. 1306–1312.
- R. NOMURA, T. MORI, E. KANEZAKI, T. YABUTANI: Removal of phosphate in water to layered double hydroxide. *International Journal of Modern Physics B* 2003, Vol. 17, pp. 1458–1463.
- J.Q. JIANG, Y. XU, J. SIMON, K. QUILL, K. SHETTLE: Laboratory study of boron removal by Mg/Al double-layered hydroxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007, Vol. 46, pp. 4577–4583.
- I. PASIECZNIK: Zastosowanie dwuwarstwowych wodorotlenków magnezowo-glinowych do usuwania boru z roztworów. Praca doktorska. Politechnika Wroclawska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 2010 (praca niepublikowana).
- A. JABŁOŃSKI: Obliczenia w chemii nieorganicznej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, Wrocław 2002.
- J.C. RAPOSO, J. SANZ, O. ZULOAGA, M.A. OLAZABAL, J.M. MADARIAGA: Thermodynamic model of inorganic arsenic species in aqueous solutions: Potentiometric study of the hydrolytic equilibrium of arsenic acid. *Journal of Solution Chemistry* 2003, Vol. 32, No. 3, pp. 253–264.
- J.C. RAPOSO, O. ZULOAGA, M.A. OLAZABAL, J.M. MADARIAGA: Study of the precipitation equilibria of arsenate anion with calcium and magnesium in sodium perchlorate at 25°C. *Applied Geochemistry* 2004, Vol. 19, pp. 855–862.

Pasiecznik, I., Szczepaniak, W. Arsenic Ion Removal from Water Solutions Using Magnesium-Aluminium Layered Double Hydroxides. *Ochrona Srodowiska* 2014, Vol. 36, No. 1, pp. 33–37.

Abstract: The results of laboratory scale studies were presented on efficacy of arsenic ion removal from model water solutions containing As(III) and As(V). For this purpose, magnesium-aluminium layered double hydroxides (LDHs) prepared by chloride and nitrate-chloride methods were applied. The studies demonstrated that both materials were

effective in respect of arsenic(V) removal, whereas differed with regard to arsenic(III) removal. The latter was significantly better removed with the use of LDH received by chloride method. Based on the literature value of magnesium arsenate(V) solubility product it was estimated that at pH about 10 arsenic(V) removal occurred *via* adsorption and/or precipitation of magnesium arsenate(V). In contrast, arsenic(III) removal resulted solely from adsorption of these ions.

Keywords: Water treatment, arsenic, ionic strength, precipitation, adsorption.