



# Metody unieszkodliwiania arsenu z roztworów wodnych – ze szczególnym uwzględnieniem metalurgii miedzi – przegląd literaturowy

Justyna PIWOWOŃSKA<sup>1)</sup>, Stanisław PIETRZYK<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> MSc, Eng, Institute of Non Ferrous Metals, Gliwice, 5 Sowińskiego Str., 44-121 Gliwice

<sup>2)</sup> Assoc. Prof, DSc, PhD, Eng, AGH-University of Science and Technology, Faculty of Non-ferrous Metals, 30 Mickiewicza Av., 30-059 Kraków, Poland; e-mail: pietstan@agh.edu.pl

<http://doi.org/10.29227/IM-2018-01-43>

## Abstrakt

Arsen należy do tych zanieczyszczeń miedzi, które w znaczący sposób obniża jej przewodność elektryczną oraz ciepłą. Jest trudno usuwalną domieszką, której obecność obniża nie tylko fizyko-chemiczne właściwości miedzi, ale wpływa na zwiększenie kosztów procesu technologicznego ze względu na toksyczność jego związków i potrzebę ich unieszkodliwiania. Powstające w światowej praktyce produkcji metali bazowych, półprodukty o podwyższonych zawartościach arsenu, z uwagi na współwystępujące metale towarzyszące oraz zawartość istotnych ilości miedzi, są zwracane do podstawowego obiegu technologicznego. Niniejszy artykuł prezentuje literaturowy przegląd metod usuwania arsenu z roztworów wodnych występujących w procesach ekstrakcji miedzi.

Słowa kluczowe: metalurgia miedzi, arsen, unieszkodliwianie arsenu

## Wprowadzenie

Arsen (As) należy do grupy V układu okresowego jest szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie metaloidem, który występuje również w odmianie metalicznej. W stanie wolnym występuje w dwóch odmianach alotropowych: szarej i żółtej (krystalicznej), mających zdolność łączenia się prawie ze wszystkimi metalami i niemetalami [1,2]. Występuje w skorupie ziemskiej w ilości 2,5 ppm (zajmując 20 miejsce pod względem rozpowszechnienia wśród pierwiastków). Tworzy ponad 200 minerałów, z których najbardziej rozpowszechnione są: arsenopiryty ( $\text{FeAsS}$ ), lelingit ( $\text{FeAs}_2$ ), aurypigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ). Często towarzyszą także złożom siarczkowym srebra, ołowiu, miedzi, niklu i żelaza.

Arsen jest pierwiastkiem występującym w środowisku naturalnym w związkach organicznych i nieorganicznych, przy czym najczęściej spotykany jest na III i V stopniu utlenienia- występując wówczas w postaci siarczków i tlenków. Arsen w nieorganicznych związkach jest składnikiem skał, ziemi i osadów, z kolei jako arsen organiczny występuje w środowisku jako dimetylarsen, trimetylarsen.

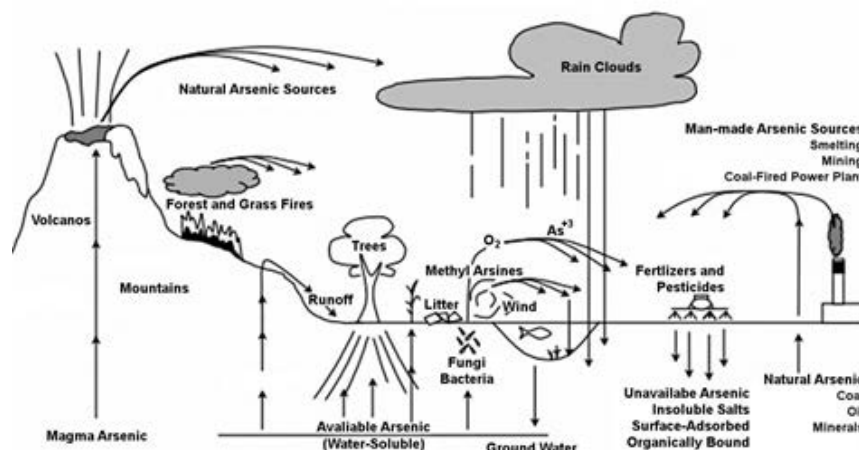
Zanieczyszczenie środowiska naturalnego arsenem ma zarówno źródła pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego (rys. 1). Do naturalnych źródeł arsenu w przyrodzie zalicza się erupcje wulkanów (około 17 000 ton rocznie) oraz (w mniejszym stopniu) ługowanie arsenu ze skał osadowych i magmowych. W śladowych ilościach spotykany jest również w glebie.

Jako źródła antropogeniczne wymienia się: uboczną emisję w wyniku procesów górnictwa i hutnictwa rud

metali nieżelaznych (około 61 000 ton rocznie), spalanie paliw kopalnianych (głównie węgla brunatnego i kamiennego). Główną drogę krążenia arsenu w środowisku (w postaci arsenianów i arseninów) stanowi woda [2].

Wykorzystanie związków arsenu w różnych dziedzinach życia wpływa na zwiększenie ich zawartości w produktach spożywczych i w wodzie pitnej. Praktycznie wszystkie związki arsenu są trujące. Częściowo jest to uzasadnione podobieństwem chemicznym do fosforu i względną łatwością zastępowania tego pierwiastka w związkach organicznych a także w reakcjach przebiegających w organizmach żywych, co prowadzi do poważnych zakłóceń metabolicznych. Przeprowadzone badania potwierdziły mutagenne i kancerogenne działanie arsenu na organizm człowieka [2].

Toksyczność arsenu zależy zarówno od postaci w jakiej on występuje, jak i stopnia tolerancji poszczególnych organizmów na ten pierwiastek. Według badań jednorazowa dawka śmiertelna trójtlenku arsenu dla organizmu ludzkiego waha się od 100 do 200 mg, natomiast przelicznik ten dla zwierząt wynosi od 10 do 300 mg/kg [3]. Kiedyś arsen wykorzystywany był do zwalczania wielu chorób, a jeszcze do niedawna preparaty arsenowe wykorzystywane były w rolnictwie i leśnictwie jako środki ochrony roślin. Znalazł on również zastosowanie w tępieniu gryzoni. Co więcej w niektórych krajach związki arsenu wykorzystywane są jako dodatki do pasz (szczególnie w hodowli świń i drobiu). Związki te działają stabilizująco na florę bakteryjną przewodu pokarmowego, przez co też poprawiają wykorzystanie pasz [4,5].



Rys. 1. Źródła arsenu naturalnego i antropogenicznego [3]

Fig. 1. Sources of natural and anthropogenic arsenic [3]

Arsen produkuje się z odpadów metalurgii metali nieżelaznych. W rudach siarczkowych metali osiąga poziom 60 ppm. Najstarsza i przez kilka wieków jedyna huta arsenu i arseniku na świecie działała w Złotym Stoku na Śląsku [6].

Rozpoznane, światowe zasoby rud miedzi i ołowiu zawierają ok. 11 mln ton As. Obecnie zawartość As w rudach miedzi a w konsekwencji i w koncentraty znacznie wzrosła, jest to ogólnoswiatowa tendencja związana z ubożeniem zasobów naturalnych i przerobem coraz gorszych jakościowo rud (Rys. 2).

Do podwyższonej zawartości As przyczyniają się występujące w coraz większych zawartościach minerały enargitu ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) i tennantytu ( $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) oraz freibergit ( $(\text{Ag},\text{Cu},\text{Fe})_{12}(\text{Sb},\text{As})_4\text{S}_{13}$ ). Średnia zawartość As w rudach wynosi około 0,5 % mas. Minerale siarczkowe arsenu cechują się flotowalnością porównywalną do innych siarczków miedzi, powodując obniżenie zawartości Cu w koncentracie i zarazem wzrost zawartości As (Tabela 1).

### Arsen w metalurgii miedzi w Polsce

Arsen jest wprowadzany do obiegu produkcyjnego krajowych hut miedzi z koncentratem. Arsen w polskich koncentraty miedzi występuje w związkach siarczkowych. Tworzy siarczki z innymi metalami i występuje w formie arsenopiryty ( $\text{FeAsS}$ ), enargitu ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) i tennantytu ( $(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ).

Procesy produkcji miedzi przebiegają w atmosferze utleniającej (proces zawiesinowy, konwertowanie kamienia miedzianego i stopu  $\text{CuPbFe}$ ), w atmosferze redukcyjnej (topienie koncentraty w piecu szybowym, odmiedziowanie żużla zawiesinowego w piecu elektrycznym) oraz przemiennie w utleniającej i redukcyjnej atmosferze (rafinacja ogniowa).

Dominującymi formami As w dwóch pierwszych operacjach pirometalurgicznych procesu szybowego

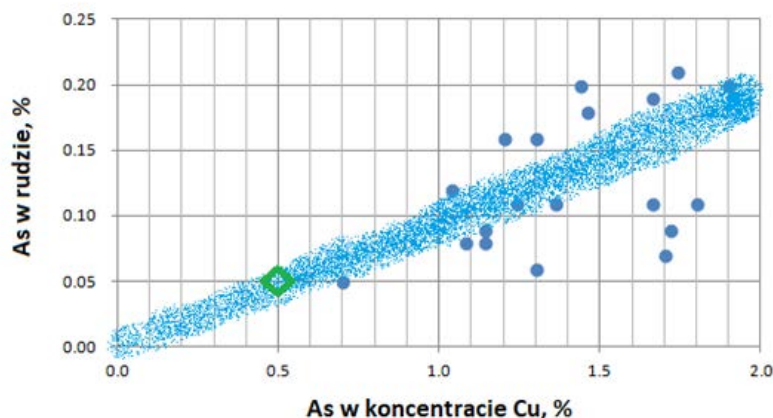
tj. stapianie koncentraty i konwertowanie kamienia miedzianego są siarczki.

Natomiast w procesie zawiesinowym i w następujących po nich technologiach odmiedziowania żużla w piecu elektrycznym i konwertowania stopu  $\text{CuPbFe}$ , przeważają tlenkowe i zredukowane postaci arsenu.

Te różnice w postaci występowania As wyjaśniają różny stopień jego eliminacji z cyklu produkcji miedzi w procesie szybowym i jednostadialnym procesie zawiesinowym. W procesie szybowym w dwóch pierwszych operacjach do pyłów, stanowiących surowiec do produkcji ołowiu, wyprowadzanych jest od 70 do 80% As znajdujących się w koncentracie. Tymczasem w początkowych operacjach procesu jednostadialnego do fazy gazowo-pyłowej jest przeprowadzane nie więcej jak 20 – 30% masy początkowej As zawartej w koncentracie. Znaczna jego część krąży w cyklu produkcji miedzi głównie w postaci zawracanych żużli (żużel konwertorowy z przerobu stopu  $\text{CuPbFe}$ , żużel anodowy) i stopu  $\text{CuPbFe}$ ].

Do obiegu materiałowego polskich hut miedzi trafia zatem ok. 2500 ton As rocznie [8]. Usunięcie go z półproduktów procesu zawiesinowego jest bardzo trudne. Arsen koncentruje się w znacznym stopniu w miedzi blister z pieca zawiesinowego, stopie  $\text{CuPbFe}$  oraz w miedzi konwertorowej.

Wyprowadzenie arsenu z obiegu materiałowego huty następuje głównie w tzw. szpejzie (stop  $\text{FeAs}$ ), produkcie odpadowym technologii wytopu Pb ze szlamów i pyłów w układach odpylania gazów procesowych oraz z kwasem porafinacyjnym. Do kanalizacji trafia on głównie z dwóch kierunków z fabryki kwasu siarkowego, w których utylizowane są gazy z procesów piecowych oraz z oczyszczalni elektrolitu. Na rys. 3 przedstawiono bilans arsenu w jednostadialnym procesie zawiesinowym, przy pełnym zamknięciu cyklu produkcji miedzi [9].



Rys. 2. Pogorszenie jakości rud Cu. Relacja zawartości As w rudzie do zawartości w koncentracie [7]

Fig. 2. Deterioration of Cu ores. Relation of the content of As in the ore to the content in the concentrate [7]

W trakcie procesów produkcyjnych miedzi koncentruje się w kilku zasadniczych produktach ubocznych i odpadach: szlamie szybowym, pyłach (konwertorowych, z pieca elektrycznego, zwrotnych, anodowych), żużlu z pieca anodowego, odpadowych kwasach (porafinacyjnych i płuczkowych), gąbce miedziowo-arsenowej i stopie Fe-As tzw. szpejzie.

W latach 80-tych ubiegłego wieku została opracowana technologia zagospodarowania gąbki miedziowo-arsenowej, powstającej przy głębokim odmiedzianiu elektrolitu miedziowego krajowych hut miedzi [10,11]. Gąbka ta była wówczas zwracana na wydział przygotowania wsadu, jednakże na skutek znacznego wzrostu stężenia arsenu w obiegu produkcyjnym miedzi, musiała być składowana, stanowiąc uciążliwy zapas, który powodował jednocześnie „zamrożenie” znacznej ilości miedzi. Opracowana technologia polegała na ługowaniu poddanej uprzednio procesowi leżakowania (starzenia) gąbki miedziowo-arsenowej 10% roztworem wodorotlenku sodowego w temperaturze 90°C, a następnie, po oddzieleniu osadu zwracanego do węzła przygotowania wsadu przy produkcji miedzi. Z filtratu za pomocą suszenia rozpyłowego uzyskiwano produkt finalny, którego głównym składnikiem był arsenian sodowy. Uzyskany produkt został zastosowany, jako środek do klarowania masy szklanej oraz jako sorbent H<sub>2</sub>S w technologii odsiarczania gazów koksowniczych metodą „TYLOX”.

Obecnie gąbka miedziowo-arsenowa powstająca w procesie elektrorafinacji miedzi w HM Głogów jest zwracana do fazy przygotowania wsadu. Część arsenu trafia również do pieców wahadłowo – obrotowych z materiałami ołowionośnymi (pyły, szlamy), a tam kolektorowana jest w stopie Fe-As tzw. szpejzie. Stop ten uzyskuje się na drodze separacji mechanicznej i elektromagnetycznej z pokruszonego żużla ołowiewego w Oczyszczalni Kadzi Wydziału Pieców Konwertorowych.

Bryły stopu Fe-As po wstępnym sezonowaniu na powietrzu są przewożone na składowisko stanowiąc w przyszłości duże zagrożenie dla środowiska naturalnego [12].

#### Metody odzyskiwania lub unieszkodliwiania arsenu z roztworów wodnych

Według danych literaturowych siarczkowe koncentraty miedziowo-arsenowe, zawierające enargit, tenantyt, tetraedryt, w celu usunięcia arsenu można obrabiać hydrometalurgicznie. Przy pomocy roztworu siarczku sodu [13] udaje się wylugować w umiarkowanych warunkach arsen z zawartego w koncentracie tenantytu i tetraedrytu. Do roztworu przechodzą tiosole arsenu(V) i antymonu(V) a w osadzie pozostaje oczyszczony koncentrat chalkozynu (Cu<sub>2</sub>S). Z roztworu odzyskuje się sześciohydroksoantymonian(V) sodu a arsen(V) wytrąca w postaci arsenianu(V) wapnia. Takim sposobem przygotowuje się koncentrat w Equity Silver, Kanada.

Chilijskie mieszane koncentraty [14], zawierające poza chalkopirytem, także enargit, muszą być ługowane w warunkach utleniających (0,2–0,7 M chloran sodu) przy pH podwyższonym do poziomu 12,5 przy pomocy roztworu NaOH; pozostałe warunki są następujące: temp. 25–40°C, czas ługowania – 30 min., koncentrat zmielony do poziomu < 25 μm. Miedź i żelazo w postaci tlenków pozostają w osadzie, do roztworu przechodzi arsen(V) i siarka(VI). Arsen(V) z roztworu usuwa się za pomocą 6-krotnego nadmiaru chlorku żelaza(III), a roztwór poddaje elektrolitycznej regeneracji.

Z tego względu metoda jest dość droga.

Hydrometalurgia dostarcza także możliwości odwrotnego postępowania [13]: bezpośredniego przeprowadzania do roztworu miedzi (99% uzysku po 1–3 godz. ługowania) wraz z siarką utlenioną do siarczanów (wysokociśnieniowa /150 kPa/ technologia HT-

Tab. 1. Jakościowa zmiana jakości rud w okresie 2002-2013 r (strzałki oznaczają minerały zawierające As) [7]

Tab. 1. Qualitative change in ore quality in the period 2002-2013 (arrows indicate minerals containing As) [7]

Mineral	Content-percent			
	June 2002*	Jan 2003*	April 2013	May 2013
Copper Sulphides	3.5	2.6	2.2	2.2
Galena	0.5	0.4	0.6	0.6
Sphalerite	11.3	7.9	8.4	8.3
Pyrite	25.1	33.6	22.4	23.7
<b>Copper Content</b>				
Chalcopyrite	95.1	89.7	80.7	90.7
Bornite	3.9	7.5	3.5	2.9
Chalcocite	0.6	1.3	0.2	0.3
Covellite	0.4	0.9	2.4	1.3
Tennnantite/Enargite	0.0	0.5	12.4	4.5
Tetrahedrite/Freibergite	0.0	0.0	0.8	0.3

POX) i odzyskiwania jej z oczyszczonego roztworu poługowniczego metodą ekstrakcji jonowymiennej, współpracującej ze stacją elektrolizy. Główna masa arsenu pozostaje w odpadach po ługowaniu w postaci przetworzonej do nierozpuszczalnego skorodytu (krystaliczny  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Instalację sprawdzono w skali pilotowej.

Technologiczna obróbka materiałów arsenononnych prowadzi do przeprowadzenia arsenu w postaci półproduktów, które krążą w ciągu technologicznym (są zwracane do pieców) lub osadów kierowanych na składowiska, lecz również przeprowadzenia go do roztworu, z którego może być on usuwany poprzez zastosowanie, którejs z poniższych metod.

Generalnie roztwory, w których występuje arsen można podzielić na dwie kategorie:

1. rozcieńczone roztwory odpadowe (wody kopalniane, popłuczyny, ścieki),
2. roztwory technologiczne (poługownicze, pokryształizacyjne, elektrolity porafinacyjne).

W zależności od wybranej metody arsen przeprowadza się wstępnie w dogodną do dalszej obróbki postać  $\text{As(V)}$  lub  $\text{As(III)}$ .

Metody odzyskiwania arsenu lub unieszkodliwiania roztworów rozcieńczonych, zawierających arsen, obejmują:

- wymianę jonową,
- adsorpcję,
- precipitację (strącanie siarczku arsenu(III) lub arsenianów(V) metali).

Stosuje się je celem zagęszczenia zawartego w obrabianym roztworze arsenu lub ostatecznego unieszkodliwienia tego toksycznego pierwiastka.

Metody odzyskiwania arsenu z bogatych w ten pierwiastek roztworów technologicznych, zużytych elek-

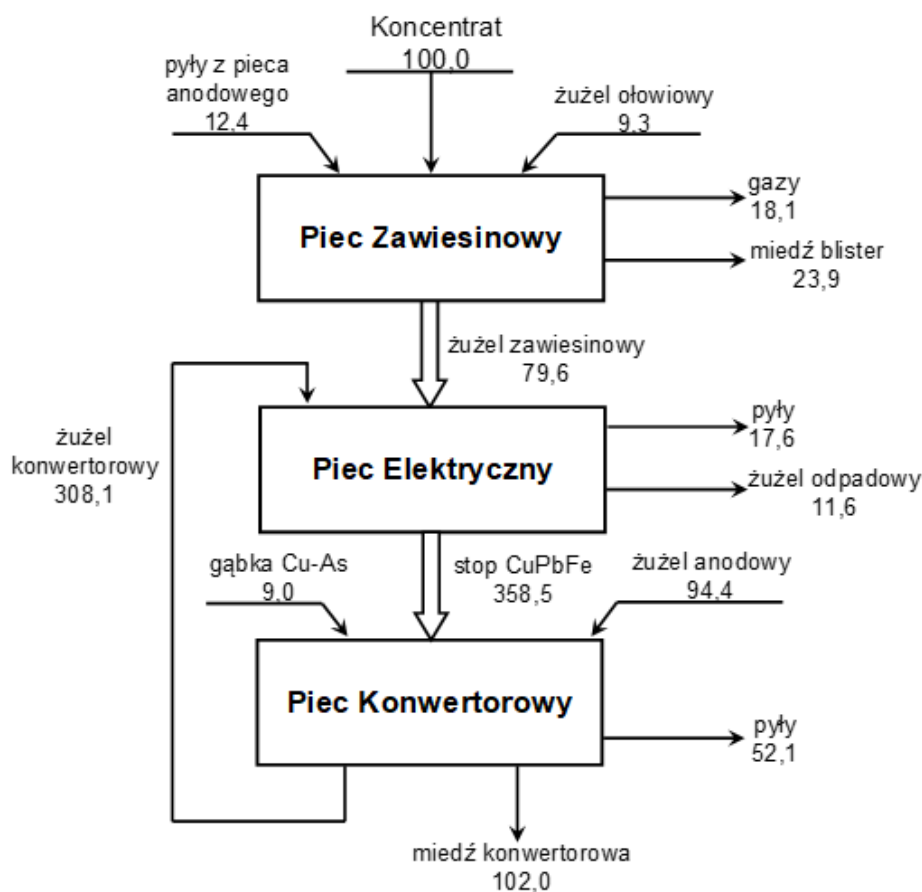
trolitów roboczych, ługów po-kryształizacyjnych, itp. (po ewentualnej wstępnej redukcji rozpuszczalnych arsenianów w środowisku kwaśnym przy pomocy gazowego  $\text{SO}_2$  lub wykorzystaniu roztworu, np. elektrolitu miedziowego, do ługowania innych surowców, np. niklononnych) lub ich przetwarzania w trwałe i nieszkodliwe związki arsenu, obejmują:

- krystalizację,
- adsorpcję na nośnikach porowatych i/lub aktywnych chemicznie,
- ekstrakcję jonowymienną,
- redukcję ciśnieniową wodorem,
- koagulację,
- wytrącanie trudno rozpuszczalnych osadów / wielu różnych form/.

#### Metody krystalizacji

Stosunkowo prostym, sposobem wydzielania składników użytecznych bądź szkodliwych z roztworów wodnych jest krystalizacja. Krystalizacja wykorzystuje różnice w rozpuszczalności różnych substancji i pozwala na wydzielenie i rozdzielenie większej liczby składników użytecznych z roztworu.

Krystalizacja arseniku  $\text{As}_2\text{O}_3$  [15] odbywa się ze zredukowanych przy pomocy  $\text{SO}_2$  wysoko stężonych ( $60\text{--}70 \text{ g/dm}^3 \text{ As}$ ) poługowniczych roztworów arsenianów(V), w temperaturze otoczenia ( $15\text{--}20^\circ\text{C}$ ) (huta Toyo, Sumitomo, Japonia). Otrzymywany jest arsenik o czystości 99,9%. Proces ten prowadzi się również z kwaśnych, nasyconych  $\text{As}_2\text{O}_3$ , roztworów przemawających gazy, zawierające  $\text{SO}_2$ , poprzez obniżenie ich temperatury. Dla stężeń kwasu do ok. 60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozpuszczalność  $\text{As}_2\text{O}_3$  rośnie wraz z temperaturą – metoda Boliden wykorzystuje te różnice. W przemyśle uzyskuje się tym sposobem arsenik o czystości ok. 90%.



Rys. 3. Bilans arseniu w jednostadialnym, zawieszinowym procesie produkcji miedzi [9]

Fig. 3. Balance of arsenic in direct-to blister copper flash smelting process [9]

Rafinacja arseniku może być prowadzona hydro-metalurgicznie rekrystalizacja z jego oczyszczonych roztworów zagęszczanych w wyparkach próżniowych, jak również ogniowo – metodą sublimacji.

### Metody adsorbpcji

Ważnym i skutecznym procesem rozdzielczym, stosowanym na dużą skalę w różnych gałęziach gospodarki jest adsorbpcja związków chemicznych. Polega ona na gromadzeniu się substancji (adsorbentu) na powierzchni ciała stałego lub cieczy (adsorbentu). Natura oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbentu i adsorbentu decyduje o rozróżnieniu adsorbpcji fizycznej i chemicznej. Podczas adsorbpcji fizycznej (fizysoorbpcji) dominują oddziaływania niespecyficzne typu Van der Waalsa, najczęściej powstaje wiele warstw adsorbentu na powierzchni adsorbentu, równowagi adsorbpcyjne ustalają się szybko. W przypadku adsorbpcji chemicznej (chemisorbpcji) występują oddziaływania chemiczne, powierzchnia adsorbentu może być pokryta, co najwyżej, monomolekularną warstwą adsorbentu, równowagi adsorbpcyjne ustalają się wolniej. Zdolność do adsorbpcji As(III) i As(V) wykazują m.in. węgiel aktywny, kamień wapienny, tlenki i wodorotlenki metali, np.  $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ .

Węgle sproszkowane adsorbują arsen o wiele lepiej niż granulowane. W zakresie pH 0–4 adsorbpcja As(III) nie zależy od kwasowości, podczas gdy dla As(V) taka zależność występuje. Maksimum adsorbpcji As(V) zmienia się także w zależności od jego stężenia (w zakresie pH od ok. 2,5 do 4,0). Ma ona w dużej części charakter fizyczny (dodatnio naładowane centra adsorbują aniony  $AsO_4^{3-}$ ).

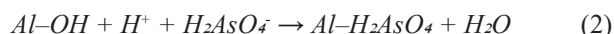
Daus i współpracownicy [16] przebadali pięć różnych adsorbentów: żelazo na zerowym stopniu utlenienia (Fe(0)), granulki wodorotlenku żelaza (GIH), węgiel aktywny modyfikowany cyrkonem (Zr-AC) i bez modyfikacji (AC) oraz czynnik sorbpcyjny „Absorptionsmittel 3” (AM3). Kinetyka sorbpcji arsenu(V) miała następującą sekwencję: Zr-AC >> GIH = AM3 > Fe(0) > AC. Natomiast dla arsenu(III) uzyskana została inna sekwencja: AC >> Zr-AC = AM3 = GIH = Fe(0). Najlepsze wyniki autorzy uzyskali przy zastosowaniu węgla aktywnego modyfikowanego cyrkonem, jednakże ze względu na uwalnianie jony cyrkonu, które są sklasyfikowane jako toksyczne, adsorbent ten nie jest wskazany do zastosowania. Innym dość dobrym adsorbentem jest granulowany wodorotlenek żelaza (GIH), który ma dobre właściwości hydrauliczne i stabilność mechaniczną oraz wysoką zdolność sorbpcyjną. Jedy-

ną wadą jest słaba kinetyka sorpcji, a co za tym idzie, konieczność stosowania niskiej prędkości przepływu. Węgiel aktywny bez modyfikacji był nieefektywny w procesie usuwania As(V) z wód. Czynniki sorpcyjne AM3 wykazywał wysoką zdolność wchłaniania i podobną kinetykę do innych badanych materiałów.

Huang wraz z współpracownikami [17] przeprowadzili badania porównawcze 15 rodzajów węgla aktywnych dostępnych na rynku (granulowanych i pylistych). Usunięcie arsenu za pomocą węgla aktywnych w postaci granulatu sięgało od 7 do 15%, natomiast zastosowanie węgla aktywnych w postaci pyłu spowodowało 30% spadek stężenia tego pierwiastka. Maksymalne usuwanie arsenu zachodzi w zakresie pH 4–5. Dodatkowo uzyskano znaczną poprawę właściwości adsorpcyjnych węgla aktywnego, poddając go impregnacji jonami metali, zwłaszcza przy zastosowaniu jonów żelaza oraz miedzi. Dowiedziono również, że poddanie obróbce wstępnej węgla aktywnego jonami srebra i miedzi zwiększa adsorpcję arsenu(III), lecz jednocześnie pogarsza adsorpcję arsenu(V).

Rajakovic [18] przebadał adsorpcję arsenu z roztworu wodnego na węglu aktywnym, z i bez impregnacji chemicznej. Stwierdził, że zdolność węgla aktywnego do adsorpcji zależy od poziomu utlenienia As, pH roztworu wodnego oraz aktywności metalu użytego dla impregnacji. Wyniki jego badań pokazały również, że fizyczna adsorpcja jest wydajna tylko dla arsenu na piątym stopniu utlenienia. Optymalny zakres wartości pH jest pomiędzy 4 a 9 i jest konsekwencją „pozornego” powinowactwa pomiędzy powierzchnią węgla aktywnego a postaciami arsenu  $H_3AsO_3$  i  $H_2AsO_4^-$ , które są dominujące w tym zakresie pH.

Innym efektywnym adsorbentem stosowanym do usuwania As jest aktywny tlenek glinu [19]. Jest on mieszaniną amfoterycznego  $Al_2O_3$  i  $\gamma-Al_2O_3$  otrzymywaną w procesie termicznej obróbki  $Al(OH)_3$ . Wykazuje właściwości amfoteryczne, a parametrem decydującym o jego charakterze jest pH tzw. punktu zerowego ładunku ZPC (Zero Point of Charge), wynoszące 8,2. W środowisku o pH nie większym niż 8,2, adsorbent wykazuje właściwości anionowymienne, a powyżej pH 8,2 kationowymienne. Mechanizm usuwania jonów arsenianowych z wody za pomocą aktywnego tlenku glinu, jest zbliżony do usuwania arsenianów na słabo zasadowych anionitach, wg schematu (2):



Ważnym czynnikiem wpływającym na przebieg procesu adsorpcji jest pH. W swoich badaniach Kartinen i Martin [20] stwierdzili, że pH między 5,5 a 6,0 jest optymalnym zakresem do usuwania arsenianów. Ustalili również, że aktywny tlenek glinu adsorbuje znacznie lepiej As(V) niż As(III), dlatego korzystne

jest najpierw utlenienie obecnego w wodzie As(III). Przeprowadzili badania oczyszczania wody zawierającej As(III) na poziomie  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  uzyskując 50% usunięcie arsenu.

Kolejnym adsorbentem związków arsenu z roztworów wodnych, jest piasek pokryty tlenkiem żelaza – getytem ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) – IOCS (Iron Oxide Coated Sand). Uzyskuje się go w procesie wysokotemperaturowego powlekania.

Thirunavukkaras i współpracownicy [21], zastosowali piasek pokryty tlenkiem żelaza do oczyszczenia wody o pH= 7,6, która zawierała  $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  As(III), bądź  $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  As(V). Uzyskali oni stężenie w wycieku kolumny wynoszące około  $5,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  arsenu(III), stosując metodę dynamiczną, przepuszczając ilość wody równą 1403 objętości złoża. Proces regeneracji prowadzili 1,2-procentowym roztworem NaOH. Zaobserwowali spadek pojemności adsorpcyjnej adsorbentu (38% dla As(III) i 28% dla As(V)) po przeprowadzeniu piątego testu w cyklu. Dodatkowo bazując na badaniach powierzchni właściwej stwierdzili, że pokrycie tlenkiem żelaza na piasku może być kombinacją getytu i hematytu.

Granulowany wodorotlenek żelaza [22] został zastosowany w skali przemysłowej w Wielkiej Brytanii. Oczyszczanie wody zawierającej ok.  $20 \text{g}/\text{dm}^3$  arsenu badano w czasie 8 miesięcy. Badaniom poddano wodę w ilości ok. 200 tys. objętości złoża. Udało się osiągnąć usunięcie arsenu do poziomu poniżej  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Zastosowane złożo adsorbentu nie poddaje się regeneracji. Gdy zostanie wykorzystana pojemność sorpcyjna, należy złożo wymienić.

Adsorbentem, który również adsorbuje arsen jest metaliczne żelazo w postaci granulek, wiórów czy włókien. Ten adsorbent stosowany był do usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Mechanizm oczyszczania takich zanieczyszczeń wykorzystuje przede wszystkim redukcję strącanie. Su i Farrell [23, 24] przedstawili badania, które mówią, że metaliczne żelazo w środowisku wodnym ulega korozji, zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. W swojej pracy przebadali usuwanie arsenu w warunkach dynamicznego przepływu przy i bez obecności fosforanów i krzemianów. Uzyskane wyniki pokazały, że adsorpcja przebiega bardzo efektywnie dla As(V) w zakresie pH 7,5–8, natomiast w przypadku As(III) jest to zakres pH od 8 do 9. Obecność fosforanów i krzemianów, obniża w znacznym stopniu skuteczność oczyszczania roztworu od arsenu.

Badania prowadzone przez Melitasa i współpracowników [25] polegały na usuwaniu arsenu z wody na złożu żelaza swobodnie korodującego i złożu żelaza katodowo zabezpieczonego przed korozją. Wykazali, że tempo usuwania arsenu zależy od szybkości korozji żelaza. W dodatku dostępność miejsc adsorpcji usuwa-

Tab. 2. Iloczyny rozpuszczalności dla różnych arsenianów metali

Tab. 2. Solubility products expression for various metal arsenates

Arsenian	Iloczyn rozpuszczalności
FeAsO <sub>4</sub>	5,7·10 <sup>-21</sup>
CrAsO <sub>4</sub>	7,8·10 <sup>-21</sup>
Mg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,1·10 <sup>-20</sup>
Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,1·10 <sup>-27</sup>
Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,6·10 <sup>-36</sup>
Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,1·10 <sup>-26</sup>
Co <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,6·10 <sup>-29</sup>
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	1,0·10 <sup>-22</sup>
Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6,7·10 <sup>-19</sup>
Sr <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,0·10 <sup>-18</sup>
Ba <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,9·10 <sup>-51</sup>
Hg <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	7,5·10 <sup>-51</sup>
Cd <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,1·10 <sup>-33</sup>
Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,1·10 <sup>-36</sup>

nia arsenu była również ograniczona przez produkty korozji żelaza. Analizy metodą spektroskopii rentgenowskiej wykazały obecność żelaza metalicznego, magnetytu oraz fazy tlenku żelaza(III) oraz prawdopodobnie fazy wodorotlenku żelaza(II, III) w przereagowanych wiórkach żelazowych. Mieszanina różnowartościowych tlenków nie jest pasywna i umożliwia dalszą ciągłą korozję żelaza oraz ciągłą generację nowych miejsc dla adsorpcji As(V).

Ramaswami i współpracownicy [26] przebadali metodę usuwania arsenu z wód gruntowych. Serie testów z użyciem metalicznego żelaza dały następujące wyniki: wysokie usunięcie arsenu (ok. 93%) z wysoko zaarsenowanych wód (0,2–2 mg/dm<sup>3</sup>), przy krótkim czasie kontaktu (0,5–3h) z dodatkiem adsorbentu w ilości 0,62–2,5 g/dm<sup>3</sup>. Stwierdzono również, że arsen okazał się być silnie związany z elementarnym żelazem, przerabiana woda mogła być dekantowana, a żelazo ponownie użyte ponad 100 razy.

Balarama i współpracownicy [27] zastosowali odczynnik Fentona (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i Fe(II)) aby utlenić As(III) do As(V), a następnie przeprowadzić sorpcję na złożu metalicznego żelaza. Badania optymalnych warunków wykazały, że dodanie do 1 dm<sup>3</sup> wody 100 µl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(30%) i 100 mg Fe(II), a następnie przepuszczenie jej przez złożo adsorbentu (ZVI), przez czasie około 10 minut, pozwoliło usunąć arsen z poziomu 2,5 mg/dm<sup>3</sup> do poniżej 10 µg/dm<sup>3</sup>.

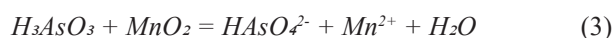
Suzuki i współpracownicy [28] wprowadzili uwodniony oksychlorek cyrkonu (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) do sferycznej, mikroporowatej matrycy polimerowej nie zawierającej grup funkcyjnych. Żywica wypełniona oksychlorkiem cyrkonu, wykazała silną adsorpcję As(V) w zakresie od lekko kwaśnego do neutralnego pH (4–6), podczas gdy As(III) był bardziej adsorbowany przy zakresie pH od 9 do 10. Zastosowany adsorbent pozwolił zmniejszyć stężenie arsenu w badanych roztworach do poziomu poniżej 10 µg/dm<sup>3</sup>.

Yoshizuka [29] przebadał adsorpcyjną separację arsenu nieorganicznymi adsorbentami Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Usuwanie As(III) z wodnych roztworów może być przeprowadzane skutecznie granulowanym adsorbentem TiO<sub>2</sub> i przy wysokiej kinetyce adsorpcji.

Pod koniec lat 80-tych ubiegłego wieku w Instytucie Metali Nieżelaznych [30], została opracowana metoda usuwania arsenu i antymonu z elektrolitu obiegowego za pomocą sorbentu tytanowego. Powstający wówczas elektrolit zawierał znaczną ilość arsenu,

a tylko niewielka jego część gromadziła się w szlamie anodowym. Szczególnie niebezpieczny wpływ arsenu uwidaczniał się przy obecności antymonu. W zależności od stężenia i wartościowości arsenu i antymonu mogły tworzyć się w elektrolicie trudno rozpuszczalne związki  $SbAsO_4$  lub  $SbOH_2AsO_4$  tworząc szlam. Systematyczny wzrost zawartości arsenu w anodach był zjawiskiem niekorzystnym, ponieważ stanowił zagrożenie dla czystości i jakości miedzi katodowej, obniżając jej przewodność i własności mechaniczne. Zaproponowana metoda usuwania arsenu polegała na dodawaniu sorbentu tytanowego w postaci proszku do podgrzanego do temperatury  $60^\circ C$  elektrolitu i mieszaniu przez 5 godzin. Po filtracji i przemywaniu sorbent był następnie poddawany desorpcji w temperaturze  $70^\circ C$  przez 7 godzin. Sorbent po desorpcji był ponownie filtrowany oraz przemywany. Z etapu regeneracji otrzymano roztwory zawierające As, mogące być wykorzystane do produkcji arsenianu sodu. Metoda ta pozwoliła na stopień usunięcia arsenu na poziomie 75%, a antymonu na poziomie 94%.

Kolejnym adsorbentem zdolnym usunąć As jest  $MnO_2$  [22], który adsorbuje najlepiej przy  $pH < 4$ , natomiast powyżej 10 już nie adsorbuje. Proces oparty jest na utlenianiu obecnego w wodzie  $As(III)$  do  $As(V)$  przez ditlenek manganu, zgodnie z reakcją (3):



a następnie jego adsorpcji na powierzchni złoża. Obecność większości innych anionów nie ma znaczenia i nie przeszkadza w adsorpcji  $As(V)$ , wyjątkiem są fosforany. Podobny charakter ma ten proces na powierzchni  $TiO_2$  (maksimum adsorpcji dla  $pH$  ok. 3, przy dalszym jego podwyższaniu adsorpcja się zmniejsza).

Magnetyt pochłania  $As(III)$  i  $As(V)$  w podwyższonych temperaturach (ok.  $90^\circ C$ ), obniżając jego zawartość nawet do poziomu 0,05 ppm, sam przy tym nieco zmienia strukturę krystaliczną (wzrost stałych sieciowych).

Do adsorpcji śladowych ilości  $As(III)$  i  $As(V)$  można stosować kamień wapienny, korzystnie zawierający pewne ilości żelaza. Pochłanianie As nie jest zależne od  $pH$  w zakresie 2–10 (kamień wapienny wykazuje efekt samobuforowania). Procesowi temu przeszkadza obecność fosforanów.

Metody adsorpcyjne mogą być przydatne zarówno w procesach uzdatniania wód i oczyszczania ścieków z metalurgii miedzi.

### Ekstrakcja rozpuszczalnikowa

Liczba ekstrahentów zdolnych do selektywnej ekstrakcji arsenu jest ograniczona. Podstawowym ekstrahentem stosowanym do oczyszczania elektrolitów porafinacyjnych jest fosforan tributylu (TBP), wiążący

wyłącznie  $arsen(V)$  wraz z pewną ilością kwasu siarkowego. Zdolność do selektywnej ekstrakcji związków  $arsenu(V)$  i  $arsenu(III)$  z roztworów kwasu siarkowego wykazują wyższe, pierwszorzędowe alkohole alifatyczne, w szczególności 2-etyloheksanol; 1,2-tetradekanol [31], oraz niektóre alkilopolifenole typu  $R_1R_2C_6H(OH)_3$  jak również ekstrahenty serii ENIM 100. Do ekstrakcji arsenu z elektrolitów porafinacyjnych są zdolne także czwartorzędowe alifatyczne sole metyloamoniowe  $[R_3CH_3N]Cl$  (np. produkty komercyjne typu Aliquat 336 /R =  $-C_8H_{17}/$  lub Adogen 464 /R =  $-C_8H_{17}$  do  $C_{10}H_{21}/$ ) [32], oraz ekstrahent XI – 104 (kwas hydroksanowy) [33, 34]. Również mieszaniny czwartorzędowych soli amoniowych z TBP ekstrahują arsen z elektrolitów porafinacyjnych [35]. Ekstrahentami zdolnymi usunąć arsen są również inne niż TBP estry fosforowe, estry fosfoniowe (butylofosfonian dibutylu /DBBP/ –  $(C_4H_9O)(C_4H_9)_2PO_2$ , pentylofosfonian dipentylu /DPPP/ –  $(C_5H_{11}O)(C_5H_{11})_2PO_2$ ), oraz różne kwasy hydroksamowe (R – CO-NHOH).

Jedyną zastosowaną przemysłowo metodą jest wykorzystanie w charakterze ekstrahenta dla  $arsenu(III)$  i  $arsenu(V)$  fosforanu tributylu –  $(C_4H_9)_3PO_4$  – odczynnika o charakterze solwującym [36, 37].

Typowa sekwencja działań w tej metodzie obejmuje:

- ekstrakcję As z elektrolitu odmiedziowanego elektrolitycznie,
- re-ekstrakcję arsenu wodą (roztworem siarczanu amonu),
- oczyszczenie rafinatu od resztek miedzi i arsenu (siarkowodorem lub poprzez hydrolizę w kierunku zasadowego arsenianu(V) miedzi(II)),
- krystalizację  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  z oczyszczonego rafinatu,
- odzysk arsenu z re-ekstraktu – wariantowo – poprzez:

1. wytrącenie arsenianu(V) miedzi(II) - (dawniej utylizowanego w kierunku produkcji środków ochrony drewna w budownictwie), przy pomocy roztworu  $CuSO_4$ ,
2. strącenie arsenianu(V) żelaza(III) wraz z gipsem,
3. strącenie przy pomocy mlecza wapiennego  $(Ca(OH)_2)$  arsenianu(V) wapnia(II) i jego dalszą obróbkę w kierunku odzysku arsenu: rozpuszczenie arsenianu(V) wapnia kwasem siarkowym(VI) i redukcją kwaśnego roztworu do arsenu z użyciem  $SO_2$ , krystalizację  $As_2O_3$  i zawrót roztworu do ługowania.

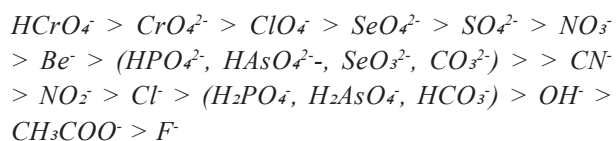
### Wymiana jonowa

Inną ważną techniką, która umożliwia usunięcie związków arsenu z roztworów wodnych jest wymiana jonowa. Proces wymiany jonowej stosuje się do usuwania z wody substancji rozpuszczonych. Dobierając odpowiednio rodzaj stosowanych żywic jonowymiennych



w trakcie procesu wymieniane są kationy lub aniony na jony ruchliwe grup funkcyjnych jonitów. Wymianę kationów zapewnia zastosowanie kationitów, wymianę anionów zastosowanie anionitów.

Jednym z ważniejszych czynników decydujących o efektywności wymiany jonowej w procesie usuwania arsenu z wody jest obecność w niej innych jonów [38]. Powinowactwo dostępnych na rynku, mocno zasadowych anionitów w stosunku do występujących w wodach naturalnych anionów maleje w następującym szeregu:



Jonami, które wpływają w największym stopniu na skuteczność omawianego procesu są siarczanowe. Ponieważ występują one w wodach naturalnych w stężeniach przeważnie wielokrotnie wyższych niż arseniany(V), przyczyniają się do stosunkowo szybkiego wyczerpania zdolności wymiennej jonitu, wymuszając tym samym częstsze prowadzenie jego regeneracji.

Dodatkowym problemem związanym z obecnością jonów siarczanowych w oczyszczanej wodzie jest ich zdolność do wypierania arsenianów(V) już związanych z grupami funkcyjnymi jonitu, co wynika z wyższego powinowactwa jonów  $SO_4^{2-}$  do aniono-wymiennych grup funkcyjnych.

Po wyeksploatowaniu zdolności sorpcyjnej prowadzi się proces regeneracji złoża jonitowego [39]. Przebiega ona dość łatwo podczas przemywania złoża za pomocą roztworu NaCl o stężeniu

0,5–2 mol/dm<sup>3</sup>, a następnie wodą. Literatura opisuje możliwość wielokrotnego wykorzystania roztworu regeneracyjnego, jednakże należałoby po każdej regeneracji złoża usunąć z roztworu poregeneracyjnego arsen poprzez koagulację z  $FeCl_3$  oraz filtrację. W rezultacie uzyskuje się stopień usunięcia arsenu ponad 99%.

Clifford i Ghurye [40] prowadzili badania, w których zużyta solanka z dodatkiem NaCl, po uzupełnieniu stężenia do poziomu 1,0 M, była skutecznie zawracana do procesu 17 razy. Po tej liczbie cykli, arsen (do poziomu 18,6 mg/dm<sup>3</sup>) oraz siarczan (do poziomu 162 g/dm<sup>3</sup>) w zawracanej solance nie osadzały się na żywicy z powodu wystąpienia efektu elektro-selektywności. Pomimo to możliwe jest usunięcie 99,7% obecnego arsenu w roztworze przy zastosowaniu koagulacji z  $FeCl_3$ .

Skuteczne usuwanie As(V) [22] za pomocą wymiany jonowej może być prowadzone w zakresie pH od ok. 6,0 do 9,0, jednakże korzystniejsze jest zastosowanie podwyższonego pH (> 8,5), co ma uzasadnienie w powinowactwie jonów  $HAsO_4^{2-}$  do jonitu.

## Metody strąceniowe

W technologiach usuwania arsenu ważne miejsce zajmują procesy strąceniowe [19], polegające na usuwaniu niepożądanych domieszek w postaci trudno-rozpuszczalnych osadów. Istotą tych procesów jest przekształcenie obecnych w wodzie rozpuszczalnych związków arsenu w połączenia nierozpuszczalne, a następnie usuwanie ich z oczyszczonej wody przez sedymentację i/lub filtrację. Zmniejszenie rozpuszczalności związków arsenu, uzyskuje się poprzez przekształcenia chemiczne związków wyjściowych lub przez adsorpcję i wbudowywanie się tych związków, w powstające w procesie nierozpuszczalne związki żelaza, glinu, manganu i wapnia.

Niezbędne jest rozróżnienie pomiędzy celem, dla którego przeprowadzamy strącanie i wymaganiami związanymi z tym procesem. Można rozróżnić, co najmniej trzy aspekty tego zagadnienia [47, 14, 48]:

- usuwanie arsenu jako etap procesu wydzielający arsen z roztworu lub oddzielający od pozostałych metali rozpuszczonych w roztworze –wymagana jest selektywność strącania,
- usuwanie arsenu z roztworów odpadowych, jako etap ich oczyszczania - zwykle nie wymaga się selektywności,
- strącanie arsenu w celu składowania.

Oczywiście jest możliwe, że dwa lub wszystkie spośród powyższych celów zostaną osiągnięte jednocześnie, w jednym etapie strącania.

Dostępnych jest kilka metod strąceniowych pozwalających wydzielić arsen z roztworu lub oddzielić od pozostałych metali rozpuszczonych w roztworze:

- Dla arsenu na V-tym stopniu utlenienia
  - wytrącenie arsenianu żelaza w zakresie pH 2–3; przykład: oczyszczanie roztworów poługowniczych, zawierających arsen i żelazo; osad może zostać oddzielony wraz z pozostałością po ługowaniu – w tym przypadku arsen zostanie wyeliminowany w trakcie dalszej obróbki hydrometalurgicznej /jak np. w Akita Zinc/ lub w postaci szpejzy po obróbce ogniowej odpadu ołowiowego;
  - wytrącenie arsenianu wapnia przy pH 2, np. w trakcie obróbki żużli sodowych z rafinacji ogniowej ołowiu;
  - strącanie jako  $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ ; z roztworów amoniakalnych przy pH w zakresie 9,5–10,5
- Dla arsenu na III-cim stopniu utlenienia
  - strącenie w formie  $As_2S_3$  przy pH poniżej 4, np. oczyszczanie od Cu(II) i As(III) elektrolitu niklowego (Thompson Refinery), czy oczyszczanie kwaśnych roztworów siarczanu(VI) cynku po obróbce pozostałości z ługowania cynku.

Arseniany(V) sodu i potasu są dobrze rozpuszczalne w wodzie, z kolei arseniany pozostałych metali rozpuszczają się w wodzie bardzo słabo. W poniższej tabeli 2 zestawiono iloczyny rozpuszczalności arsenianów niektórych metali [7,49].

Po przeliczeniu tych danych na rozpuszczalność arsenianów w czystej wodzie, łatwo stwierdzić, że najtrudniej rozpuszczalne są arseniany(V) rtęci(II) i baru, następnie żelaza(III) i chromu(III). Dla arsenianu(V) żelaza(III) jest to poziom 5,65 mg/dm<sup>3</sup> As. Rozpuszczalność arsenianów metali dwuwartościowych jest wyższa, w przypadku arsenianu wapniowego stężenie As(V) sięga 6,8 mg/dm<sup>3</sup> [7,49]. Spośród tych teoretycznych możliwości w praktyce stosowano lub stosuje się metodę wapniową (prosta i tania), żelazową /żelazo(III)/ (najlepsza i szeroko stosowana na różne sposoby - poniżej zostanie omówiona dokładniej) oraz z udziałem soli miedzi(II), ołowiu(II) i baru, a także magnezu (lecz do innych celów).

Warunek najmniejszej rozpuszczalności i jednocześnie dużej trwałości najlepiej spełniają różne postaci arsenianu(V) żelaza(III), o różnym składzie i strukturze, zależnej zarówno od warunków fizycznych strącania, jak i od stężenia i/lub pierwotnej formy obrabianych materiałów arsenonośnych.

Dla wytrącania arsenu z roztworów rozcieńczonych, np. wód kopalnianych, zaleca się wytrącanie trudno rozpuszczalnych zasadowych arsenianów(V) żelaza(III). Związki o składzie FeAsO<sub>4</sub>·xFe(OH)<sub>3</sub>, w którym stosunek molowy Fe/As jest większy od 3, są stabilne w szerokim zakresie pH i mogą w zasadzie być składowane na składowiskach.

W warunkach hydrotermalnych, w środowisku wodnym Fe(III) – AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (w roztworach siarczanowych, bogatych w żelazo), w wysokich temperaturach od powyżej 175 do 225°C przy pH < 1 można wytwarzać związki grubokrystaliczne, o niskiej rozpuszczalności, bezwodne o składzie Fe(AsO<sub>4</sub>)X(SO<sub>4</sub>)Y(OH)Z, gdzie X= 0,8; Y= 0,04-0,06 i Z =0,3-1,3. Jeżeli ilość siarczanów w stosunku do arsenu jest wyższa powstają także zasadowe siarczany żelaza(III). Są one grubokrystaliczne, ale zarówno nie wbudowują, ani też nie absorbują arsenu. W niższych temperaturach (< 175°C) łatwiej tworzy się skorodyt FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Zbyt duże ilości żelaza obecnego w roztworze, powodują powstawanie w pierwszej kolejności hematytu. Przy małych zawartościach siarczanów, powstają ferrihydryty Fe<sub>3</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, jako galaretowate formy, o wysokiej powierzchni właściwej, silnie i łatwo adsorbujące arsen(V) [50].

Z roztworów o dużym stężeniu As(V), ale także z innych form arsenu, bogatych w ten pierwiastek, np. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nawet bardzo trudno rozpuszczalnych ( np. As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> czy arsenianu(V) wapnia), jest możliwe, w warunkach hydrotermalnych (temp. 170-200oC, ciśnienie parcjale tlenu 2,5 kPa,

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < 60 g/dm<sup>3</sup>, czas 2,0 godz.), uzyskać najtrwalszą formę arsenianu żelaza – skorodyt FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Jest on jedną z najbardziej skondensowanych związków arsenu, zawiera 32,5% As, równocześnie formą bardzo trwałą nawet w dłuższych okresach czasu, doskonale nadającą się do bezpiecznego składowania As [51, 52]. W ostatnim czasie dokonał się znaczny postęp w dziedzinie chemii arsenu, dotyczącej opanowania metod syntezy tego ważnego związku.

W McGill University, Montreal, Kanada [14] opracowano oryginalny proces bezcisnieniowego strącania trwałego krystalicznego minerału arsenu - skorodytu (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). Jest to związek trwały termodynamicznie, znany z wystąpień naturalnych w przyrodzie (np. w Złotym Stoku w Polsce [6 ]), bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie. W temperaturze otoczenia proces jego naturalnej krystalizacji z bezpostaciowych form arsenianów żelaza, trwa wiele miesięcy, a nawet lat. Zarówno sama postać tego minerału arsenu, jak i opracowana metoda jego wytwarzania, doskonale nadają się do wykorzystania do unieszkodliwienia arsenu, obecnego w odpadach przemysłu metali nieżelaznych – pyłach, ściekach, zanieczyszczonych roztworach po i procesowych W postaci skorodytu arsen może być bezpiecznie składowany przez długie okresy na otwartych składowiskach. Wcześniej znano jedynie wysokotemperaturową ciśnieniową (hydrotermalną) metodę otrzymywania tego minerału.

W syntezie wykorzystuje się arsen i żelazo zawarte w odpadach i/lub dostarcza dodatkowych ilości żelaza z zewnątrz tak, by osiągnąć stechiometryczną proporcję Fe(II)/As(V) = 1. Syntezę prowadzi się kilkietapowo (w tym zwykle stosując 3 stopnie strącania arsenu) w środowisku kwaśnym w temperaturze 90–95°C, w kolejnych stopniach podwyższając pH (w zakresie 0,5–4,0), by uniknąć wytrącania się bezpostaciowych form arsenianów(V) żelaza. W zakresie wyższych wartości pH, możliwe jest głębsze wytrącenia arsenu nawet do poziomu <0,1 mg/dm<sup>3</sup>. Osiągnięcie tak niskiego stężenia As(V) w trzecim etapie strącania, jest możliwe dzięki zastosowaniu większego nadmiaru żelaza Fe(III)/As(V) = 3–5. Nie są to jednak duże ilości żelaza, gdyż już w etapie II strącania, osiąga się poziom < 50 mg As/dm<sup>3</sup>. Każdy z etapów strącania skorodytu trwa ok. 1,5÷3-godzin. Osad otrzymany w etapie trzecim jest bezpostaciowy. Kieruje się go w całości do etapu rozpuszczania (przygotowania roztworu), tzn. jest zwracany do ługowania surowca.

Utlenianie prowadzi się specyficzną mieszanką gazów O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>. Istotne jest utlenienie oraz rozpuszczenie reagujących elementów w środowisku kwaśnym, by nie dopuścić do przedwczesnego strącania się bezpostaciowych arsenianów żelaza. Przy zastosowaniu w/w mieszanki gazowej zakwaszenie roztworu następuje samorzutnie [14]. Proces składa się z następujących etapów:

- roztwarzanie i utlenianie arsenu - As(III) → As(V) (np. pyłów zawierających arsenik) i żelaza (np. drobnego złomu) - Fe → Fe(II) → Fe(III), z równoczesnym zakwaszeniem roztworu - SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, przy pomocy mieszanki gazowej czysty tlen/SO<sub>2</sub> (mieszanka – powietrze/SO<sub>2</sub> nie jest aktywna); separacja faz np. filtracja (opcjonalnie),

- strącanie skorodytu (dwa etapy – wstępna regulacja pH przy pomocy tlenku lub węglanu wapnia); oddzielenie (filtracja) fazy stałej – skorodytu; kluczowa na tym etapie jest obecność znacznej ilości dodatku zarodków krystalizacji w postaci skorodytu lub przynajmniej gipsu,

- odzysk metali z roztworu (np. ekstrakcja Zn, Cu(II), cementacja miedzi(II), itp.) (opcjonalnie),

- wytrącanie resztek arsenu(V) w postaci bezpostaciowego arsenianu(V) żelaza; filtracja

i zawrót osadu do ługowania. Oczyszczony roztwór zawiera nie więcej niż 0,1 mg/dm<sup>3</sup> As i może zostać odprowadzony do ścieków.

Inne parametry krystalizacji skorodytu to temperatura: 90–95°C, czas krystalizacji (3 etapy):

3 x 1,5÷3,0-godzin. Uzyskiwany osad skorodytu jest silnie zanieczyszczony gipsem [14, 53, 54].

W IMN Gliwice opracowano metodę syntezy i wtarcia krystalicznego skorodytu metodą bezciśnieniową [55]. Badania syntezy krystalicznego skorodytu metodą bezciśnieniową, realizowano w skali laboratoryjnej stosując roztwór uzyskany w wyniku ługowania w środowisku kwaśnym materiału zawierającego arsen, pochodzącego z huty miedzi. Przeprowadzono badania wpływu wybranych parametrów (stosunek stężeń molowych Fe(III) do As(V), temperatura, czas reakcji, ilość dodatku zarodków krystalizacji, początkowe stężenie arsenu(V) i początkowe stężenie miedzi(II)) na kinetykę i wydajność syntezy skorodytu metodą bezciśnieniową.

Synteza skorodytu prowadzona następnie w skali ćwierć-technicznej pokazała, że możliwe jest przeniesienie wyników otrzymanych w skali laboratoryjnej na skalę powiększoną. Uzyskano stopień usunięcia arsenu z roztworu na poziomie 99%. Otrzymany skorodyt składał się w całości z fazy krystalicznej (100%) i charakteryzował się wymywalnością A poniżej 1,0 mg/kg. Ustalono, że proces syntezy skorodytu powinien być prowadzony w następujących, optymalnych warunkach: temperatura – 95°C, czas reakcji – powyżej 6 godzin, stosunek stężeń molowych Fe(III) do As(V) – 1,3, ilość zarodków krystalizacji – powyżej 40 g/dm<sup>3</sup>, początkowe stężenie As(V) – powyżej 5 g/dm<sup>3</sup>. Optymalne parametry procesu, pozwalają uzyskać dobrze wykrywalny skorodyt o niskiej wymywalności arsenu, która świadczy o tym, że wytrącony osad jest stabilny.

## Metoda solidyfikacji

Ponadto wciąż stosuje się metody o charakterze mechanicznym, polegające na fizycznym odcięciu materiałów zawierających arsen od dostępu wody i powietrza atmosferycznego. Chodzi o względnie trwałe zamykanie materiałów arsenonośnych (pyły, szlamy) w dużych bryłach lub granulach betonu lub w masie zeszkliwionego żużla metalurgicznego (zawartość do 10% w postaci arsenianu wapniowego).

W ostatnich latach metoda została zdecydowanie zakwestionowana. Stabilność arsenianów wapnia po dłuższym czasie składowania (ulegają one wpływom atmosfery CO<sub>2</sub>). Niekryształiczne arseniany(V) żelaza są stabilne dopóki są wilgotne - wielokrotne cykle ich podsuszania i ponownego nawilżania wykazują jednak, że z czasem rozpuszczalność arsenu w nich zawartego wyraźnie rośnie.

Sposoby polegające na mieszaniu pyłów czy szlamów o dużej zawartości arsenu z cementem (do 70% masy; powyżej zmniejsza się wytrzymałość betonu) lub ciekłym żużlem hutniczym i ich utrwalaaniu, odpowiedni w postaci betonowych brył lub zeszkliwionych kęsów żużla czy jego granulatu, wydają się być znacznie lepsze ze względu na zdecydowane ograniczenie powierzchni kontaktu z atmosferą czy wodą, ale i one mają swoje limity czasowe. Po upływie lat, beton ulega wietrzeniu a żużle ulegają krystalizacji (dewitryfikacji). W obu przypadkach oddziela się arsenian wapnia, którego właściwości, jako środka dla trwałej "konservacji" arsenu, silnie się kwestionuje [50].

## Podsumowanie

Istnieje na świecie wiele metod usuwania arsenu. W artykule skupiono się na kilku z nich, tj. adsorpcji, wymianie jonowej, koagulacji, redukcji ciśnieniowej wodorem, metodach strąceniowych, ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz krystalizacji. Niezbędne jest rozróżnienie pomiędzy celem stosowania danej metody a wymaganiami, jakie musi ona spełnić.

Krystalizacja, ekstrakcja rozpuszczalnikowa i wymiana jonowa to metody, które mają na celu wydzielenie arsenu z roztworu lub oddzielenie go od pozostałych metali rozpuszczonych w roztworze. Metody te mają zdolność selektywnego usuwania arsenu. Dodatkowo, niezaprzeczną zaletą metody wymiany jonowej jest możliwość długotrwałej ciągłej pracy bez istotnej utraty właściwości jonowymiennych.

Adsorpcja oraz koagulacja to metody, które mają na celu oczyszczanie roztworu od zawartego w nim arsenu. Obydwie metody charakteryzują się skutecznym usunięciem arsenu do niskiego poziomu. Jednakże efektywność tych metod uzależniona jest od pH roztworu oraz od obecności innych jonów w roztworze. Na sprawność koagulacji wpływa również początkowe stężenie arsenu oraz ilość dodawanego koagulantu.

Redukcja ciśnieniowa wodorem i metody strąceniowe to metody, które mają na celu trwałe składowanie otrzymanych produktów. Metody te mają wysoką skuteczność usuwania arsenu. Wadą metody redukcji wodorem są drastyczne warunki redukcji w warunkach hydrotermalnych oraz kosztowna aparatura. Natomiast w przypadku metod strąceniowych, ich wadą jest wieloetapowość procesu i konieczność stosowania wysokiej temperatury oraz kontroli pH.

Niestety nie ma jednego kryterium oceny efektywności danej metody przy usuwaniu arsenu, dlatego przy

jej wyborze, pod uwagę należy wziąć takie czynniki jak: bezpieczeństwo metody i uzyskanego produktu, trwałość otrzymanego produktu, prostota wykonania oraz zastosowania oraz również jej skuteczność. Wydaje się, że najlepiej spełniają ten postulat metody strąceniowe, w szczególności solami żelaza(III), w różnych postaciach a zwłaszcza w postaci skorodytu. Pomimo tego, że metoda jest złożona i wymaga stosowania podwyższonej temperatury, jednak perspektywa możliwości bezpiecznego, długoterminowego składowania arsenu powinna rekompensować powyższe trudności.

## Literatura – References

1. Gawęda E., „Arsen i jego związki w środowisku pracy- zagrożenia, ocena narażenia”, *Bezpieczeństwo Pracy* 3/2005. <http://archiwum.ciop.pl/15029>
2. Szymańska-Chabowska A., Antonowicz-Juchniewicz J., Andrzejak R., 2004, „Analiza stężeń wybranych markerów neoplazmatycznych u osób zawodowo narażonych na arsen i metale ciężkie”, *Medycyna Pracy* 2004; 55(4), 313-320h. [http://test.imp.lodz.pl/upload/oficyna/artykuly/pdf/full/Szy3\\_04\\_04.pdf](http://test.imp.lodz.pl/upload/oficyna/artykuly/pdf/full/Szy3_04_04.pdf)
3. Szymańska-Chabowska A., Antonowicz-Juchniewicz J., Andrzejak R., „Analiza stężeń wybranych markerów neoplazmatycznych u osób zawodowo narażonych na arsen i metale ciężkie”, *Medycyna Pracy*, 2004; 55(4), 313-320h.
4. Bratek Ł., Czaplicka M., Kurowski R., „Metody usuwania arsenu i jego związków z wód. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych”, Nr 53, 2012r,s. 73-88.
5. Koperwas L, „Właściwości toksyczne i kancerogenne arsenu”, <http://laboratoria.net/artukul/23216.html&pn=4>
6. Likwidacja kopalni i huty arseniku w Złotym Stoku, [http://zlotystok.salwach.pl/likwidacja\\_kopalni](http://zlotystok.salwach.pl/likwidacja_kopalni)
7. Copper-lead-zinc-metallurgical-study: <https://www.911metallurgist.com/>
8. Szolomicki Z., Chmielarz A., Piwonońska J., „Usuwanie arsenu w postaci skorodytu z wybranego materiału arsenonośnego metodą beztępieniową – skala ćwierć-techniczna”, *Rudy i Metale Nieżelazne, Recykling*, R 61, 2016, str. 467-475
9. Czernecki J., Byszyński L., Miczkowski Z., Krawiec G., Guzicki S., „Sposób wyprowadzania ołowiu i arsenu z cyklu produkcji miedzi w zmodernizowanej technologii KGHM Polska Miedź S.A.”, *Rudy i Metale Nieżelazne*, R 60, 2015, str. 488-496,
10. Zakrzewski J., Chmielarz A., Benke G., Romanowicz P., Gogler A., „Opracowanie technologii odzysku arsenu z półproduktów hutnictwa miedzi, Etap II Opracowanie kompleksowej metody produkcji arsenu”, *Sprawozdanie IMN nr 2852/II/82*,
11. Zakrzewski J., Chmielarz A., Głuszczyszyn A., Benke G., Anyszkiewicz K., Romanowicz P., Warmuz M., Orzęcki S., Biszyga J., Olewiński L., Cis W., Pluciński S., Lubieniecki B., Gałązka S., „Rozruch instalacji pilotowo-przemysłowej, próby przemysłowe wytwarzania arsenianu sodowego”, *Sprawozdanie IMN nr 3849/86*,
12. Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Lubin 2007,
13. Ferron C. J., Wang Q., “Copper arsenide minerals as a sustainable feedstock for copper recovery:”, *COPPER 2003 – COBRE 2003, Vol. VI – Hydrometallurgy of Copper (Book 2)*, Nov. 30-Dec. 3, 2003, Santiago (Chile), str. 597-616,
14. Demopoulos G. P., Lagno F., Wang Q., Singhanian S., „The atmospheric scorodite process”, *COPPER 2003 – COBRE 2003, Vol. VI, Hydrometallurgy of copper (Book 2)*, Santiago, Chile, Nov. 30, Dec. 3, 2003, str. 597-616,
15. Apostoluk W., Duda L. L., „Kontrola zanieczyszczeń i gospodarka odpadami w technologiach hydrometalurgicznych”, *Proc. VII Seminarium: Problemy współczesnej hydrometalurgii*, Polit. Wr. Inst. Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, CB-P Miedzi „Cuprum”, str 41 – 56,
16. Daus B., Wennrich R., Weiss H., „Sorption materials for arsenic removal from water a comparative study”, *Water Research*, 2004, 30: str. 2948 – 2954,
17. Huang C. P., Fu P. L. K., „Treatment of arsenic(V) containing water by the activated carbon process” *Journal Water Pollution*, 1984, *Control Fed.* 56, str 233 – 242,

18. Rajakovic L. V., „The sorption of arsenic onto activated carbon impregnated with metallic silver and copper”, *Sep. Sci. Techno.*, 1992, 27: str. 1423 – 1433,
19. Kociołek-Balawejder E., Ociński D., „Przegląd metod usuwania arsenu z wód”, *Przemysł Chemiczny*, 85/1, 2006, str. 19 – 26,
20. Kartinen Ch., Martin J., „An overview of arsenic removal processes”, *Desalination*, 1995, 103: str. 79 - 83,
21. Thirunavukkarasu O. S., Virarghavan T., Subramanian K. S., „Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand”, *Water, Air, Soil Pollution*, 2003, 142: str. 135-
22. Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. 2000, U.S. Environmental Protection Agency (US EPA), EPA-815-R-00-028,
23. Su Ch., Puls R., „In situ remediation of arsenic in simulated groundwater using zerovalent iron: laboratory column tests on combined effects of phosphate and silicate”, *Environ. Sci. Techno.*, 2002, 37 (11): str. 2582-2587,
24. Farrell J., Wang J., O'Day P., Conklin M., „Electrochemical and spectroscopic study of arsenate removal from water using zero valent media”, *Environ. Sci. Techno.*, 2001, 35: str. 2026,
25. Melitas N., Wang J., Conclin M., O'Day P., Farrell J., „Understanding soluble arsenate removal kinetics by zerovalent iron media”, *Environ. Sci. Techno.*, 1995, 35: str. 2074,
26. Ramaswami A., Tawachsupha S., Isleyen M., „Batch-mixed iron treatment of high arsenic waters”, *Water Research*, 2001, 35: str. 4474,
27. Balarama Kriszna M. V., Chadrsekaran K., Karunasagar D., Arunachalam J., „A combined treatment approach using Fenton's reagent and zero valent iron for the removal of arsenic from drinking water”, *Journal Hazard. Mater.*, B 84, 2001, str. 229,
28. Suzuki T. M., Bomani J. O., Matsunaga H., Yokoyama T., „Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic”, *React. Funct. Polym.*, 43 (1-2), 2000, str. 165-172,
29. Yoshozuka K., Park J., Shibata K., Nishihama S., „Arsenic removal from groundwater by several adsorbents”, *Proceedings of the 2nd International Conference on Methods and Materials for Separation Processes*, 9-13 June, 2013 Świeradów Zdrój, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej,
30. Domagała A., Krynicki J., Baranek W., „Oczyszczanie elektrolitu obiegowego od arsenu i innych zanieczyszczeń. Próby laboratoryjne”, *Sprawozdanie IMN nr 3968/87*,
31. Baradel A., Guerriero R., Meregalli L., Vittadini I., „Extraction of As from Copper Refining Electrolyte”, *Journal of Metals*, t. 38, Nr 2, 1986, str. 32-37,
32. Cohen J.M., „Extraction of Antimony and Arsenic from Copper Refining Electrolyte,” in *ISEC '83 Int. Solvent Extraction*.
33. Flett D. S., *Hydrometallurgy*, 1992, nr. 30, str. 327
34. Saradel A., *ISEC*, Munchen, 1986, t. 2, str. 401
35. Yang J., *Solvent Extraction*, 1990, Ed. T. Sine, Elsevier, 1992, str. 1205,
36. Szymanowski J., „Removal of toxic elements from copper electrolyte by solvent extraction”, *Min. Pro. Extr. Rev.*, Vol. 18, str. 389-418,
37. Szymanowski J., Błaszczak J., „Wydzielanie toksycznych składników arsenu, antymonu i bizmutu z elektrolitów miedziowych”, *Rudy i Metale Nieżelazne*, R41, 1996, nr 2,
38. Ociński D., Kociołek-Balawejder E., „Zastosowanie wymiennicy jonowych do usuwania związków arsenu z wód”, *Przemysł Chemiczny*, 90/4, str. 521-525, 2011,

39. Korngold E. Belayev E., Aronom L., „Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers”, *Desalination*, 2001, 141: str 81,
40. Clifford D.A., Ghurye G., Tripp A. R., „Arsenic removal from drinking water using ion-exchange with spent brine recycling”, *Journal American Water Associations*, 2003, V. 35, No. 6, str. 119-130,
41. Apostoluk W., Walkowiak W., „Rola procesów rozdzielczych we współczesnej hydrometalurgii”, *Proc. VII Seminarium: Problemy współczesnej Hydrometalurgii, Polit. Wr., Inst. Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, CB-P Miedzi „Cuprum”*,
42. Apostoluk W., Chmielewski T., Wódka T., „Technologie wydzielania, koncentrowania i izolowania arsenu”, *Referat V Seminarium – Hydrometalurgia niklu, arsenu, Lublin 2000*,
43. Bratek Ł., Czaplicka M., Kurowski R., „Metody usuwania arsenu i jego związków z wód”, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, nr 53, 2012, str. 73 – 88,
44. Shen Y. S., „Study of arsenic removal from drinking water”, *Journal American Water Works Association*, 1973, 65: str. 543,
45. Hering J. G., Chen P., Wilkie J. A., Elimelech M., Liang S., „Arsenic removal from drinking water during coagulation”, *Journal American Water Works Association*, 2004, 96: str. 106,
46. Edwards M., „Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation”, *Journal American Water Works Association*, 1994, str. 64-78
47. Chmielarz A., „Problemy hydrometalurgii miedzi w Polsce”, *Rudy i Metale Nieżelazne*, nr 57, 2012, str. 27 – 33,
48. Robins G. R., „The solubility of barium arsenate: Sherith’s barium arsenate process”, *Metal. Trans.*, 16B, 1985, str. 404-406,
49. Apostoluk W., Wódka J., Adamski Z., „Metody wydzielania związków arsenu z roztworów wodnych”, *Rudy i Metale Nieżelazne*, nr 40, 1995, str. 127-130,
50. Swash M. P., Monhemius A. J., „The disposal of arsenical wastes: Technologies and environmental considerations”, *International Minerals and Metals Technology*, 1995, str. 121-125,
51. Lawrence W. R., Higgs W. T., „Removing and stabilizing As in aide mine water”, *Journal Metals*, 51, nr 9, 1999, str. 27-29,
52. Dutrizac J. E., Jambor J. L., „The synthesis of crystalline scorodite  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, *Hydrometallurgy*, 18: str. 337-384, 1988,
53. Filippou D., Demopoulos G. P., „Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation”, *JOM*, December 1997,
54. Fujita T., Taguchi R., Abumiga M., Matsumoto M., Shibata E., Nahamura T., „Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I”, *Hydrometallurgy*, 90 (2-4), 2008a, str. 92-102,
55. Piwoñońska J., „Synteza krystalicznego skorodytu metodą bezciśnieniową”, *Praca*
56. Doktorska w przygotowaniu , *Wydział Metali Nieżelaznych, AGH Kraków, obrona w 2018*

## Diósgyőr

The medieval, four-tower Diósgyőr Castle was the dowry of Hungarian queens. The exhibition in the round tower and the annual Historical Castle Show in August recall those times.



## Lillafüred

Lillafüred is a town in Borsod-Abaúj-Zemplén County, Hungary. Officially it is a part of Miskolc, actually it is almost 12 kilometres away from the city, in the Bükk Mountains. The narrow gauge forest train runs 14 km long from North Kilián district via Lillafüred until Garadna.



## Accommodation

### Kikelet Club Hotel\*\*\* Miskolctapolca

Address: 3519 Miskolctapolca, Fenyő st. 7.

Telephone: +36-46-560-160 | Mobile: +36-30-420-4922

E-mail: [kikelet.hotel@t-online.hu](mailto:kikelet.hotel@t-online.hu) | Web: [www.kikeletclubhotel.hu](http://www.kikeletclubhotel.hu)

### Park Hotel Miskolc\*\*\*

Address: 3519 Miskolctapolca Csabai st.

Telephone: +36-46-796-885 | Mobile: +36-70-450-4036

E-mail: [info@parkhotelmiskolctapolca.hu](mailto:info@parkhotelmiskolctapolca.hu) | Web: [www.parkhotelmiskolctapolca.hu](http://www.parkhotelmiskolctapolca.hu)

### Bástya Hotel Conference & Wellness\*\*\*\*

Address: 3519 Miskolc, Miskolctapolcai st. 1.

Telephone: +36-46-422-100 | +36-46-561-590 | +36-46-561-591

E-mail: [bastyahotel@t-online.hu](mailto:bastyahotel@t-online.hu) | Web: [www.bastyawellnesshotel.hu](http://www.bastyawellnesshotel.hu)