

Rafał Tytus Bray, Karolina Fitobór

Wykorzystanie PIX 112 do usuwania jonów arsenu z wody podziemnej w procesie koagulacji powierzchniowej w złożu filtru piaskowo-piroluzytowego

Zawartość związków arsenu w wodzie w ilości powyżej 50 mgAs/m^3 może powodować różne schorzenia, przy czym jego toksyczność zależy od postaci, w jakiej ten pierwiastek występuje. Arsen(III) jest zazwyczaj bardziej szkodliwy od arsenu(V), a jego formy nieorganiczne są bardziej szkodliwe od organicznych. Z tego względu dopuszczalna zawartość jonów arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi 10 mgAs/m^3 [1].

W wodach podziemnych arsen występuje najczęściej w formie anionowej (przy $\text{pH} > 7,2$ głównie HAsO_4^{2-} , a przy $\text{pH} < 7,2$ głównie H_2AsO_4^-) oraz w postaci cząsteczek obojętnych (H_2AsO_3) [2]. Oznaczona zawartość związków arsenu w wodach podziemnych na terenie Polski wynosiła od $< 10 \text{ mgAs/m}^3$ do 17 mgAs/m^3 . Przekroczenia dopuszczalnej zawartości arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia w 2009 r. stwierdzono w 7% przypadków, a jego maksymalna zmierzona ilość wynosiła 23 mgAs/m^3 . Jednak lokalnie notowane są większe ilości arsenu sięgające $20\text{--}30 \text{ mgAs/m}^3$, a nawet – jak w wodzie będącej przedmiotem niniejszej pracy – do 50 mgAs/m^3 [3–5].

Związki arsenu mogą być usuwane z wody poprzez strącanie, koagulację, wymianę jonową, a także w procesach membranowych oraz adsorpcji na granulowanym wodorotlenku żelaza(III), aktywnym tlenku glinu lub dwutlenku manganu [6–15]. Najczęściej stosowaną metodą usuwania jonów arsenu zarówno z wody podziemnej, jak i powierzchniowej jest jego współstrącanie z jonami żelaza, z wykorzystaniem do tego celu głównie FeCl_2 oraz $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [3, 4, 7, 9, 10]. Metoda polega na dawkowaniu do wody koagulantu żelazowego, mieszaniu, a następnie filtracji przez tradycyjne złoża filtracyjne, przy czym konwencjonalne filtry zastępowane są coraz częściej mikrofiltracją lub ultrafiltracją [5, 10, 16–19]. Zaletą stosowania membran w miejsce filtracji konwencjonalnej jest możliwość usunięcia kłaczków o mniejszych rozmiarach (uzyskiwane przy mniejszych dawkach koagulantów oraz krótkim czasie mieszania), wzrost całkowitej wydajności instalacji oraz eliminacja przeciążenia złoża. Skuteczność usuwania arsenu przy danej dawce żelaza rośnie wraz z obniżeniem pH wody, a najlepsze efekty uzyskuje się przy $\text{pH} = 4\text{--}6$, przy którym wodorotlenek żelaza(III) tworzy naładowane dodatnio koloidy, co sprzyja adsorpcji anionów arsenu na powierzchni kłaczków [14, 15, 19]. Jeżeli natomiast w wodzie występuje As(III), korzystne jest jego utlenienie, np. nadmanganianem potasu, do mniej rozpuszczalnego anionowego As(V), co zwiększa skuteczność procesu

współstrącania [10, 16, 18, 19]. Badania przeprowadzone w skali ułamkowo-technicznej z wykorzystaniem wody podziemnej (tej samej, która była wykorzystana w niniejszej pracy) wykazały, że zastosowanie koagulacji związkami żelaza zintegrowanej z mikrofiltracją pozwoliło skutecznie usunąć zawarty w wodzie arsen z około 36 mgAs/m^3 do wartości poniżej 10 mgAs/m^3 , już przy stosunkowo niewielkiej dawce koagulantu wynoszącej $2,1 \text{ gFe/m}^3$ [5].

W niniejszej pracy opisano wyniki badań pilotażowych przeprowadzonych w skali ułamkowo-technicznej oraz wyniki uzyskane w pełnej skali technicznej, po ponad 2,5-letniej eksploatacji niewielkiej stacji oczyszczania wody podziemnej zawierającej ponadnormatywne ilości związków arsenu, żelaza oraz manganu.

Materiały i metody

W badaniach wykorzystano wodę podziemną ujmowaną na terenie Pojezierza Kaszubskiego (województwo pomorskie), pochodzącą ze studni zaopatrującej 40-osobowy ośrodek, do którego należy 37-hektarowe gospodarstwo rolno-hodowlane. Zapotrzebowanie ośrodka na wodę nie przekracza $10 \text{ m}^3/\text{d}$ ($1,5 \text{ m}^3/\text{h}$). Studnia o głębokości 123 m została odwiercona w 2010 r. i ujmuje wodę z utworów czwartorzędowych. Warstwa wodonośna przykryta jest pokładem glin zwałowych o miąższości 110 m. Zasoby eksploatacyjne ujęcia określono na $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$. Charakterystyczną cechą ujmowanej wody jest znaczna zawartość związków arsenu wynosząca $33\text{--}50 \text{ mgAs/m}^3$. Ponadto woda ta zawiera nadmiar związków manganu ($0,07\text{--}0,09 \text{ gMn/m}^3$) i żelaza ($0,15\text{--}0,30 \text{ gFe/m}^3$). Pozostałe wskaźniki jakości wody spełniają wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi (twardość ogólna wody wynosi $200 \text{ gCaCO}_3/\text{m}^3$, a jej $\text{pH} = 7,74$). Ponieważ studnia jest zlokalizowana na terenie wiejskim, w znacznej odległości od antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń, zatem można przyjąć założenie o naturalnym pochodzeniu wszystkich składników wody, w tym związków arsenu. Jednakże obecność tak znacznej ich ilości w wodzie podziemnej należy traktować jako lokalną anomalię, ponieważ w innych ujęciach wody w województwie pomorskim nie stwierdzono przekroczeń zawartości tego pierwiastka [20].

Ze względu na obecność w ujmowanej wodzie – oprócz związków arsenu – również ponadnormatywnych ilości związków żelaza i manganu przyjęto, że odpowiednią metodą usuwania jonów arsenu będzie koagulacja związkami żelaza oraz filtracja. Założono, że ciąg technologiczny oczyszczania wody będzie obejmował napowietrzanie i filtrację pospieszną przez złożo kwarcowo-piroluzytowe,

uzupełniony o dawkowanie koagulantu żelazowego. Badania pilotażowe przeprowadzono w układzie badawczym o wydajności $310 \text{ dm}^3/\text{h}$. Polegały one na dawkowaniu do wody koagulantu żelazowego, a następnie jej napowietrzeniu oraz filtracji w układzie ciśnieniowym. Koagulant dawkowano pompką membranową sterowaną wodomierzem z nadajnikiem impulsów. Następnie wodę napowietrzano w aeratorze o wysokości $2,0 \text{ m}$, wykonanym z przezroczystego PVC. Aerator stanowił jednocześnie komorę mieszania i reakcji o czasie przetrzymania około 60 s . Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie po napowietrzeniu wynosiła $>8,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Filtr miał średnicę wewnętrzną 240 mm i wysokość $1,7 \text{ m}$ i także był wykonany z przezroczystego PVC. Zastosowano w nim dwuwarstwowe – kwarcowo-piroluzytowe – złożo filtracyjne o wysokości $1,20 \text{ m}$ (piasek kwarcowy $0,8\div 1,4 \text{ mm}$, wysokość warstwy $0,80 \text{ m}$; piroluzyt (masa katalityczna G-1 składająca się głównie z dwutlenku manganu) $0,8\div 3,5 \text{ mm}$, wysokość warstwy $0,40 \text{ m}$). Prędkość filtracji wynosiła $6,8 \text{ m/h}$. Zastosowanie warstwy piroluzytu było podyktowane koniecznością usunięcia z wody ponadnormatywnej ilości manganu [21–23].

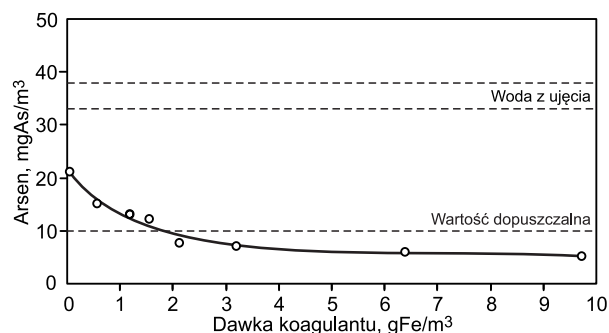
W badaniach zastosowano koagulant żelazowy PIX 112 (Kemipol, Police), będący wodnym roztworem siarczynu żelaza(III). Dawki koagulantu mieściły się w zakresie $0,5\div 9,7 \text{ gFe/m}^3$, przy czym w każdej serii badawczej stosowano kilka dawek koagulantu. Po ustaleniu dawki wodę filtrowano przez około 75 min (co zapewniało minimum pięciokrotną wymianę wody w układzie badawczym) i pobierano próbkę filtratu. Pojedyncza seria badawcza trwała $4\div 6 \text{ h}$, podczas której pobierano próbki przy $4\div 5$ dawkach koagulantu. Przed zmianą dawki złożo filtru nie było płukane, co oznaczało, że podczas stosowania kolejnych dawek koagulantu związki żelaza zatrzymane wcześniej w złożu filtracyjnym mogły mieć wpływ na skuteczność usuwania jonów arsenu.

Na podstawie wyników badań pilotażowych przeprowadzonych w 2013 r. wybudowano stację oczyszczania wody o maksymalnej wydajności $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Zgodnie ze wstępnym założeniem zastosowano typowe urządzenia i ciąg technologiczny stosowany do odżelaziania i odmanganiania wody podziemnej (napowietrzenie i filtracja przez złożo antracytowo-kwarcowo-piroluzytowe), uzupełniony o dawkowanie koagulantu żelazowego do ujmowanej wody. Cały ciąg składał się z pompy głębinowej (uruchamianej w zależności od ciśnienia w zbiorniku hydroforowym), zaworu regulacyjnego, wodomierza z nadajnikiem impulsów, punktu dawkowania koagulantu, aeratora (komory mieszania), filtru z głowicą sterującą oraz dwóch zbiorników hydroforowych o łącznej pojemności całkowitej $1,0 \text{ m}^3$. Koagulant dawkowano pompką membranową sterowaną wodomierzem z nadajnikiem impulsów. Aerator (wykonany z odcinka rury PVC o średnicy wewnętrznej 100 mm i wysokości $2,0 \text{ m}$) stanowił jednocześnie komorę mieszania i reakcji o czasie przetrzymania około 60 s . Filtr wykonano z tworzywa kompozytowego o średnicy 500 mm i wysokości $1,7 \text{ m}$, z głowicą sterującą firmy Clack zintegrowaną z elektronicznym sterownikiem. Zastosowano trójwarstwowe złożo filtracyjne – antracytowo-kwarcowo-piroluzytowe – o wysokości $1,20 \text{ m}$, przy czym górna warstwa antracytu miała wysokość $0,20 \text{ m}$, środkowa warstwa piasku kwarcowego o uziarnieniu $0,8\div 1,4 \text{ mm}$ miała wysokość $0,70 \text{ m}$, a dolna warstwa piroluzytu (masa katalityczna G-1) o uziarnieniu $0,8\div 3,5 \text{ mm}$ miała wysokość $0,40 \text{ m}$. Prędkość filtracji nie przekraczała $7,5 \text{ m/h}$. Złożo filtracyjne było płukane jednokrotnie w ciągu doby (w godzinach

nocnych) wodą czystą ze zbiorników hydroforowych. Ze względu na niewielką objętość hydroforów ($0,4\div 0,6 \text{ m}^3$) czas płukania wynosił jedynie 2 min , a intensywność płukania około $70 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$. Wody popłuczne odprowadzono do kanalizacji sanitarnej i następnie do biologicznej oczyszczalni ścieków należącej do ośrodka.

Dyskusja wyników badań

Wyniki badań pilotażowych nad usuwaniem związków arsenu z wody w procesach koagulacji i filtracji z zastosowaniem PIX 112 przedstawiono na rysunku 1.



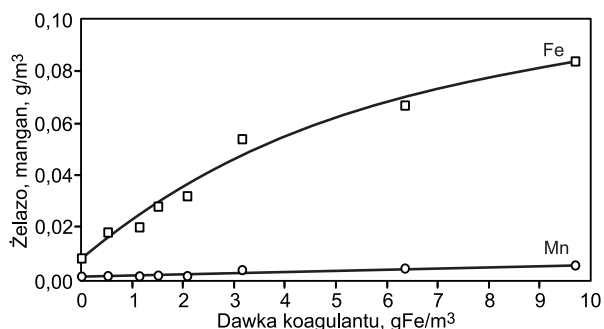
Rys. 1. Zawartość jonów arsenu w filtracie podczas oczyszczania wody podziemnej w procesie koagulacji powierzchniowej z zastosowaniem PIX 112

Fig. 1. Arsenic content in the filtrate during groundwater treatment by surface coagulation with PIX 112

Stosując już samo napowietrzenie i filtrację, bez wspomaganie koagulacją, uzyskano zmniejszenie ilości związków arsenu o około 39% z $33\div 36 \text{ mgAs/m}^3$ w ujmowanej wodzie do 21 mgAs/m^3 w filtracie. Ponadto, zgodnie z oczekiwaniami, niemal całkowicie usuwane były jony żelaza i manganu, których zawartość po filtracji zmniejszyła się do wartości śladowych. Należy jednak zaznaczyć, że filtrację uruchomiono ponad miesiąc przed rozpoczęciem badań, zatem zastosowane złożo filtracyjne było już w pewnym stopniu pokryte związkami żelaza i usuwanie arsenu mogło być skutkiem jego adsorpcji na wcześniej zdeponowanych związkach żelaza. Częściowe usunięcie związków arsenu mogło być również wynikiem adsorpcji jonów arsenianowych przez warstwę piroluzytu, którego głównym składnikiem jest dwutlenek manganu mający właściwości adsorpcyjne w stosunku do arsenianów [8]. Również usuwanie jonów manganu z filtrowanej wody należy przypisać obecnej w złożu filtracyjnym warstwie piroluzytu, który usuwa mangan w procesach katalityczno-soprecyjnych [21–23]. Częściowo efekt usuwania jonów arsenu można przypisać również współstrącaniu z żelazem naturalnie występującym w ujmowanej wodzie, jednak z uwagi na niewielką ilość związków żelaza (ok. $0,3 \text{ gFe/m}^3$) nie był to główny mechanizm prowadzący do tak znacznego zmniejszenia zawartości jonów arsenu w wodzie.

Dawkowanie do ujmowanej wody koagulantu żelazowego PIX 112, poprzedzające napowietrzenie i filtrację, zdecydowanie poprawiło skuteczność usuwania jonów arsenu i pozwoliło ograniczyć jego ilość do wartości mniejszej niż dopuszczalna w wodzie przeznaczonej do spożycia. Już przy dawce nieznacznie przekraczającej $2,0 \text{ gFe/m}^3$, zawartość arsenu zmalała do $<10 \text{ mgAs/m}^3$ ($7,6 \text{ mgAs/m}^3$, skuteczność procesu 78%), a przy dawce $3,1 \text{ gFe/m}^3$ do $7,0 \text{ mgAs/m}^3$ (skuteczność 80%) (rys. 1). Dalsze zwiększanie dawki koagulantu (do $9,7 \text{ gFe/m}^3$) skutkowało już tylko niewielką poprawą skuteczności usuwania jonów arsenu

(do $5,1 \text{ mgAs/m}^3$) przy największej zastosowanej dawce koagulantu. Zawartość związków żelaza w filtracji zwiększała się w miarę wzrostu dawki koagulantu, jednak w całym zakresie stosowanych dawek utrzymywała się poniżej wartości dopuszczalnej, co oznacza, że w procesie filtracji z wody usuwana była większość związków żelaza zarówno dawkowanego, jak i naturalnie występującego w ujmowanej wodzie. Jeszcze lepsze efekty uzyskano w usuwaniu jonów manganu, którego zawartość po filtracji wprawdzie zwiększała się proporcjonalnie do dawki koagulantu, jednak stale utrzymywała się na bardzo niskim poziomie, znacznie poniżej wartości dopuszczalnej (rys. 2). Dawkowanie koagulantu żelazowego powodowało zmniejszenie wartości pH wody proporcjonalnie do jego dawki – w przypadku największej dawki (ok. $9,7 \text{ gFe/m}^3$) wartość pH wody zmniejszyła się z 7,74 (ujęcie) do 7,30 (filtrat).



Rys. 2. Zawartość związków żelaza i manganu w filtracie podczas oczyszczania wody podziemnej w procesie koagulacji powierzchniowej z zastosowaniem PIX 112

Fig. 2. Iron and manganese content in the filtrate during groundwater treatment by surface coagulation with PIX 112

Skuteczność usuwania jonów arsenu z wody w procesie koagulacji powierzchniowej była zbliżona do uzyskanej w układzie zintegrowanym koagulacja/mikrofiltracja [5]. Przy bezpośredniej filtracji oraz najmniejszych dawkach koagulantu skuteczność oczyszczania wody była lepsza z zastosowaniem mikrofiltracji niż filtracji tradycyjnej. Jednak przy większych dawkach koagulantu skuteczność usuwania arsenu była lepsza podczas koagulacji powierzchniowej. W obydwu procesach zmniejszenie ilości jonów arsenu do wartości poniżej dopuszczalnej w wodzie przeznaczonej do spożycia uzyskano przy tej samej dawce koagulantu ($2,1 \text{ gFe/m}^3$), jednak ich zawartość była mniejsza po koagulacji i filtracji przez złożo kwarcowo-piroluzytowe ($7,6 \text{ mgAs/m}^3$) niż w procesie zintegrowanym ($9,0 \text{ mgAs/m}^3$). Należy zaznaczyć, że obydwa testy prowadzono równolegle (woda po dodaniu koagulantu i napowietrzeniu była rozdzielana i kierowana do modułu membranowego oraz na złożo filtracyjne). Lepszą skuteczność usuwania związków arsenu przy większych dawkach koagulantu można przypisać dodatkowemu oddziaływaniu związków żelaza zatrzymanych wcześniej w złożu filtracyjnym i uaktywnieniu się procesu koagulacji powierzchniowej, przebiegającej bezpośrednio w złożu. Ponadto na korzyść koagulacji powierzchniowej przemawia możliwość usunięcia manganu dzięki zastosowaniu w złożu filtracyjnym warstwy piroluzytu.

Wysoką skuteczność usuwania jonów arsenu uzyskano bez dodatkowej chemicznej modyfikacji składu wody przed procesem koagulacji, w szczególności przy naturalnym, lekko zasadowym pH wody oraz bez chemicznego utleniania. Dane literaturowe wskazują, że usuwanie arsenu przy danej dawce żelaza rośnie wraz z obniżaniem pH

wody, a najlepszą skuteczność uzyskuje się przy pH w zakresie 4–6 [14, 15, 19]. Brak konieczności obniżenia pH wody jest szczególnie korzystny, gdyż po usunięciu arsenu, konieczna byłaby ponowna korekta pH do wymaganej wartości. Ponadto obniżenie pH wody do wartości poniżej 6 mogłoby utrudnić lub nawet uniemożliwić usuwanie związków manganu.

Stację oczyszczania wody w pełnej skali technicznej uruchomiono w lipcu 2013 r., a pierwsze oznaczenia zawartości arsenu w wodzie oczyszczonej wykonano po czterech miesiącach eksploatacji. Doświadczenia uzyskane w pełnej skali technicznej nie tylko potwierdziły wyniki uzyskane w badaniach pilotażowych, ale były jeszcze lepsze. Już w pierwszych próbkach wody oczyszczonej ilość jonów arsenu zmalała z $41\text{--}50 \text{ mgAs/m}^3$ do poniżej $6,0 \text{ mgAs/m}^3$, a skuteczność jego usuwania wynosiła blisko 90%. Przez kolejne 15 miesięcy eksploatacji, stosując dawki koagulantu w zakresie $2,2\text{--}2,5 \text{ gFe/m}^3$, zawartość arsenu w wodzie oczyszczonej wynosiła $2,1\text{--}6,4 \text{ mgAs/m}^3$, a skuteczność jego usuwania najczęściej przekraczała 90%. Uzyskano również wysoką skuteczność usuwania związków żelaza i manganu, których ilości w wodzie oczyszczonej utrzymywały się znacznie poniżej wartości dopuszczalnych. Jedynie w pierwszej próbce zawartość jonów żelaza było wyższa i wynosiła około 350 mgFe/m^3 . Przyczyną zwiększonej ilości związków żelaza w początkowym czasie eksploatacji filtru było najprawdopodobniej niewystarczające płukanie złoża, spowodowane zbyt małą ilością czystej wody w zbiornikach hydroforowych (ok. $0,4\text{--}0,5 \text{ m}^3$), której wystarczało jedynie na około 2 min płukania. Problem ten został rozwiązany przez skrócenie cyklu filtracyjnego do 1 d.

Bardzo dobra skuteczność usuwania związków arsenu spowodowała, że po ponad półrocznej eksploatacji stacji zdecydowano się na zmniejszenie dawki koagulantu (do $1,6\text{--}2,0 \text{ gFe/m}^3$). Zmniejszenie dawki koagulantu spowodowało wprawdzie wzrost ilości arsenu w wodzie oczyszczonej z $2,1 \text{ mgAs/m}^3$ (przy dawce $2,5 \text{ gFe/m}^3$) do $4,8\text{--}6,0 \text{ mgAs/m}^3$, jednak nadal jego zawartość była znacznie mniejsza od wartości dopuszczalnej w wodzie przeznaczonej do spożycia.

Podsumowanie

Badania przeprowadzone w skali ułamkowo-technicznej oraz doświadczenia z niemal trzyletniej eksploatacji niewielkiej stacji oczyszczania wody podziemnej wykazały, że zastosowanie koagulacji powierzchniowej związkami żelaza (dawkowanie koagulantu, napowietrzanie/mieszanie, filtracja przez złożo kwarcowo-piroluzytowe), pozwala skutecznie usunąć zawarte w ujmowanej wodzie jony arsenu do ilości zgodnej z wymaganiami dotyczącymi wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Bardzo dobrą skuteczność usuwania związków arsenu i obniżenie jego ilości z $36\text{--}50 \text{ mgAs/m}^3$ w ujmowanej wodzie do wartości poniżej $5,0 \text{ mgAs/m}^3$ uzyskano już przy stosunkowo niewielkiej dawce siarczanu żelaza(III) wynoszącej początkowo $2,5 \text{ gFe/m}^3$, a po prawie trzyletniej eksploatacji zmniejszonej do $<2,0 \text{ gFe/m}^3$. Efekty te uzyskano przy naturalnym, lekko zasadowym, pH wody wynoszącym 7,74 oraz bez chemicznego utleniania. Razem z jonami arsenu usuwane były również jony manganu i żelaza (zarówno naturalnie występujące w ujmowanej wodzie, jak i w postaci koagulantu), których ilości w wodzie oczyszczonej utrzymywały się znacznie poniżej wartości dopuszczalnych.

Zastosowany układ technologiczny oczyszczania wody był typowy jak w przypadku odżelaziania i odmanganiania wody podziemnej (napowietrzanie i filtracja z prędkością nieprzekraczającą 7,0 m/h przez złożo antracytowo-kwarcowo-piroluzytowe), uzupełniony jedynie o dawkowanie koagulantu żelazowego do ujmowanej wody.

LITERATURA

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dziennik Ustaw z 27 listopada 2015 r., poz. 1989.
2. A. MACIOSZCZYK: Hydrogeochemia. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1987.
3. M. KOMOROWSKA-KAUFMAN, A. PRUSS, J. JEŻ-WALKOWIAK, A. POSTAWA, K. WĄTOR: Usuwanie żelaza, manganu i arsenu z wód podziemnych okolic Lublina. W: Z. DYMACZEWSKI, J. JEŻ-WALKOWIAK [red.]: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2012, t. II, ss. 371–381.
4. A. POSTAWA, J. JEŻ-WALKOWIAK, A. PRUSS, K. WĄTOR: Arsen w wodach podziemnych okolic Lublina. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 2011, nr 445, ss. 495–503.
5. R. T. BRAY: Usuwanie arsenu z wody podziemnej w zintegrowanym procesie koagulacja/mikrofiltracja (Groundwater arsenic removal in integrated coagulation/microfiltration process). *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 4, ss. 33–37.
6. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
7. E. KOCIOŁEK-BALAWIEDER, D. OCIŃSKI: Przegląd metod usuwania arsenu z wód. *Przemysł Chemiczny* 2006, t. 85, nr 1, ss. 19–26.
8. S. OUVREARD, M. SIMONNOT, M. SARDIN: Removal of arsenate from drinking water with a natural manganese oxide in the presence of competing anions. Conf. proc. 'Water Supply and Water Quality', PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2000, pp. 903–913.
9. J. SOBESTO, T. STOVER: Usuwanie arsenu z wody pitnej na drodze koagulacji powierzchniowej. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 1998, t. 3, ss. 195–198.
10. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
11. L. S. McNEILL, M. A. EDWARDS: Soluble arsenic removal at water treatment plants. *Journal American Water Works Association* 1995, Vol. 87, No. 4, pp. 105–113.
12. H. W. CHEN, M. M. FREY, D. CLIFFORD, L. S. McNEILL, M. EDWARDS: Arsenic treatment considerations. *Journal American Water Works Association* 1999, Vol. 91, No. 3, pp. 74–85.
13. I. PASIECZNIK, W. SZCZEPANIAK: Usuwanie jonów arsenianowych z roztworów wodnych na warstwowych podwójnych wodorotlenkach magnezowo-glinowych (Arsenic ion removal from water solutions using magnesium-aluminium layered double hydroxides). *Ochrona Środowiska* 2014, vol. 36, nr 1, ss. 33–37.
14. S. R. WICKRAMASINGHE, B. HAN, J. ZIMBRON, Z. SHEN, M. N. KARIM: Arsenic removal by coagulation and filtration: Comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination* 2004, Vol. 169, pp. 231–244.
15. A. JAIN, K. P. RAVEN, R. H. LOEPPERT: Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environmental Science & Technology* 1999, Vol. 33, No. 8, pp. 1179–1184.
16. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia. Część I. Usuwanie związków nieorganicznych. *Technologia Wody* 2010, nr 1, ss. 9–21.
17. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Technologie membranowe w uzdatnianiu wody do picia. W: M. M. SOZAŃSKI [red.]: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód – zagadnienia współczesne. PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2010, t. I, ss. 315–338.
18. P. BRAUNDHUBER, G. AMY: Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination* 1998, Vol. 117, pp. 1–10.
19. S. CANIYILMAZ: Arsenic removal from groundwater by Fe-Mn oxidation and microfiltration. Diploma for degree of MSc, University of Pittsburgh, Pittsburgh 2005.
20. M. PRUSZKOWSKA, G. MALINA: Hydrogeochemistry and vulnerability of groundwater in the moraine upland aquifers of the Gdańsk region (Northern Poland). *Geological Quarterly* 2008, Vol. 52, No. 3, pp. 291–300.
21. J. JEŻ-WALKOWIAK: Odmanganianie wód podziemnych w filtrach pospiesznych ze złożami oksydacyjnymi. *Przemysł Chemiczny* 2008, t. 87, nr 5, ss. 470–472.
22. J. JEŻ-WALKOWIAK, Z. DYMACZEWSKI: Effectiveness of oxidative filter materials for manganese removal from groundwater. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 2012, Vol. 61, No. 6, pp. 364–371.
23. K. OLANCZUK-NEYMAN, R. BRAY: The role of physico-chemical and biological processes in manganese and ammonia nitrogen removal from groundwater. *Polish Journal of Environmental Studies* 2000, Vol. 9, No. 2, pp. 91–96.

Bray, R.T., Fitobór, K. Application of PIX 112 to Arsenic Removal from Groundwater by Surface Coagulation in the Quartz Sand-Pyrolusite Filter Media. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 2, pp. 45–48.

Abstract: Results of technological studies on arsenic removal from natural groundwater using iron co-precipitation in a rapid filtration system were presented. The groundwater used in the research contained approximately 40 mgAs/m³, 0.3 gFe/m³ and 0.09 gMn/m³. Purification system relied on the iron coagulant dosing, water aeration/mixing and filtration through the quartz sand and pyrolusite bed. Solution of iron(III) sulfate, *i.e.* PIX 112 was applied as a coagulation agent. Pilot scale research demonstrated that surface coagulation with iron(III) ions enabled effective arsenic removal to

the level complying with the quality standards for water intended for human consumption (<10 mgAs/m³) even with relatively small coagulant doses of approximately 2.0 gFe/m³. Alongside arsenic, iron compounds were removed, both those naturally occurring in the treated water and those dosed as a coagulant. Moreover, the pyrolusite layer in the filter bed enabled effective manganese removal from water. Full technical scale experiments clearly confirmed the results obtained during the pilot phase. In particular, even higher effectiveness of arsenic removal of up to less than 6.0 mgAs/m³ was obtained with lower coagulant doses than those applied in the pilot studies.

Keywords: Water treatment, groundwater, arsenic, coagulation, filtration.