

ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД АРСЕНОВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ: ПРИЧИНИ ТА ПЕРСПЕКТИВНІ СПОСОБИ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ

М.І. Літинська, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ

e-mail: m.litynska-2017@kpi.ua

Обґрунтовано необхідність видалення сполук арсену в процесі підготовки питної води. Розглянуто можливі способи потрапляння сполук арсену у природні води та наведено приклади арсеновмісних речовин, характерних для тих чи інших геохімічних та гідробіологічних умов. Розглянуто можливі способи видалення сполук арсену з природних вод, серед яких - осаджувальні методи (коагуляція/фільтрація, вапняне пом'якшення та ін.), адсорбція, іонний обмін, мембранні процеси (мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація, зворотний осмос) тощо. Показано необхідність перетворення наявних у воді сполук $As(III)$ в $As(V)$ та наведено огляд можливих окисників. Оскільки стандартними методами As видаляється не ефективно, то розробка нових способів очищення природних вод від сполук арсену є вкрай актуальною. Використання сполук $Fe(III)$ в майбутньому може стати важливою частиною комбінованих методів видалення арсеновмісних речовин з природних вод завдяки окисним та сорбційним властивостям цих сполук. Перспективними в контексті видалення сполук арсену з природних вод виглядають такі поєднання традиційних методів як сорбція/мембранна фільтрація, дозування окисників/мембранна фільтрація, але інформація про проведення систематичних досліджень за даною тематикою в Україні на сьогоднішній день відсутня.

Ключові слова: арсен, арсеновмісні мінерали, деарсенізація, водопідготовка.

Вступ

Вода є одним з найголовніших ресурсів нашої планети, оскільки все живе для свого існування потребує воду, яка не містить шкідливих домішок. Але часто різні фактори роблять воду поверхневих та підземних джерел непридатною для пиття, що робить необхідним її очищення [1-5]. Одним з елементів, що часто зустрічаються в природних водах і роблять її непридатною для споживання без спеціальної обробки, є арсен.

Арсен наявний у водних джерелах багатьох країн (Аргентина, Бангладеш, Індія, Мексика, Монголія, Тайланд, Тайвань тощо), де концентрація As у воді варіюється від 100 до більше ніж 2000 мкг/дм^3 , тоді як допустимим є вміст арсену не більше ніж 10 мкг/дм^3 . За даними [1, 2, 6, 7], в 2002 році 137 мільйонів людей в 70 країнах світу піддавались негативному впливу сполук арсену через питну воду.

Несприятливою є ситуація з вмістом As і у природних водах України. Незважаючи на пильну увагу світової спільноти, інформація про проведення систематичних досліджень за даною тематикою в Україні на сьогоднішній день відсутня [6].

Сполуки арсену згубно діють на людський організм внаслідок своєї токсичності. Середня напівлетальна доза (LD_{50}) арсеновмісних речовин становить від 0,014 до 0,185 г/кг . Але хронічний арсенікоз починає розвиватись за доз в 1000 разів нижчих за напівлетальну, діючих на організм протягом тривалого періоду часу [6, 8]. Найбільшу загрозу здоров'ю людей становлять неорганічні сполуки арсену, що надходять в людський організм з питною водою [6, 9].

Довготривале надходження сполук арсену з питною водою може призвести до раку крові, легень, шкіри, носових пазух, печінки тощо. До неканцерогенних ефектів можна віднести імунологічні, неврологічні та ендокринні розлади, а також генотоксичну дію [10].

Ось чому видалення сполук арсену є необхідним у процесі підготовки питної води.

Оскільки деякі наслідки впливу арсену на організм незворотні, то основною медико-санітарною мірою охорони здоров'я є запобігання появи його домішок у питній воді [6, 11]. З цієї метою ВОЗ, а слідом за нею і регулюючі органи більшості країн знизили гранично допустиму концентрацію арсену в питній воді з 50 до 10 мкг/дм³. Межа 10 мкг/дм³ встановлена і діючими в Україні вимогами до якості питної води [6, 12].

Таким чином, існує необхідність в розробці ефективних і безпечних технологій глибокого очищення води від домішок арсену.

Характеристика та географічне поширення сполук арсену, присутніх у природних водах

Арсен – широко поширений в земній корі елемент. Його концентрація в середньому становить 2 мг/кг земної кори. У воді, гірських породах та ґрунтах він зустрічається в ступенях окиснення -3, 0, +3 і +5. Найбільш стійкими формами арсену в природних водах є As(III) в відновлювальних умовах та As(V) в окиснювальних [6, 13].

В водойми арсен може надходити як внаслідок людської діяльності, так і в результаті природних процесів. Схема кругообігу арсену в природі наведена на рисунку 1.

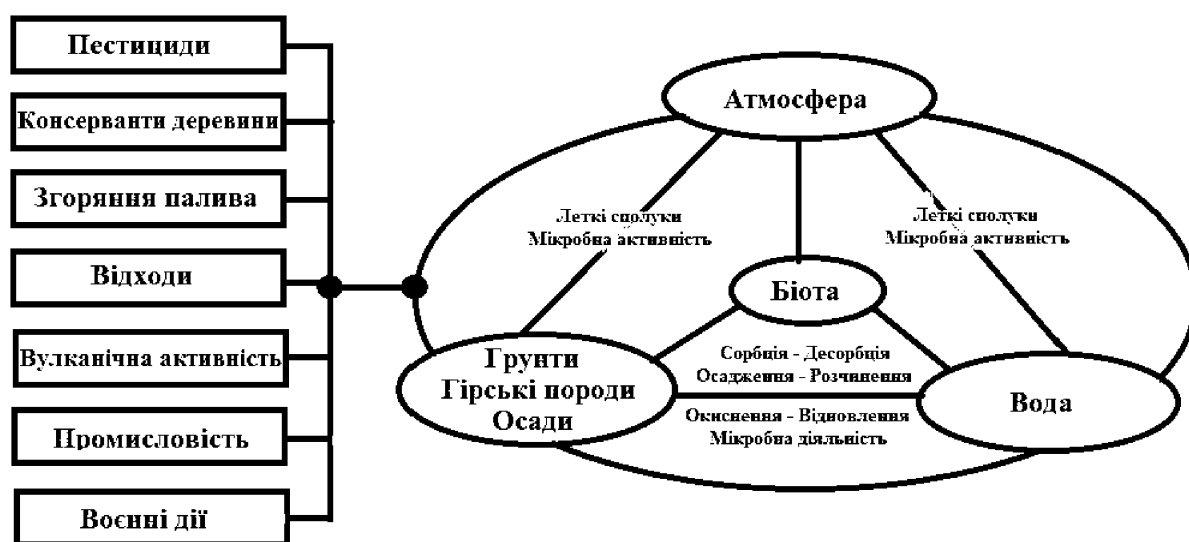


Рис. 1. Схема кругообігу арсену в природі [14].

До антропогенних способів надходження арсену в ґрунтові води та атмосферу можна віднести використання арсеновмісних пестицидів і абсорбентів, переробку сульфідних руд, виробництво арсеновмісних барвників та пігментів, виробництво арсеновмісних напівпровідників тощо [15]. До природних способів надходження арсену відносяться вулканічна активність, лісові пожежі та вимивання з арсеновмісних гірських порід [6, 14, 15].

В артезіанські і ґрунтові води домішки арсену, в основному, потрапляють внаслідок розчинення арсеновмісних мінералів, до яких відносять реальгар (AsS), аурипігмент (As₂S₃), арсенопірит (FeAsS), клаудетит (As₂O₃), арсеноліт (As₄O₆), скородит (FeAsO₄·H₂O), альгодоніт (Cu₆As), домейкіт (Cu₃As), льолінгіт (FeAs₂), нікелін (NiAs), рамельсбергіт (NiAs₂), сафлорит ((Co,Fe)As₂), скутерудит ((Co,Ni)As₃), спериліт (PtAs₂), еритрин (Co₃(AsO₄)₂·8H₂O), олівеніт (Cu₂AsO₄(OH)), міметезит (Pb₅(AsO₄)₃Cl), армангіт (Mn₃(AsO₃)₂), аннабергіт (Ni₃(AsO₄)₂·8H₂O), метацейнерит (Cu(UO₂)₂(AsO₄)₂·8H₂O), дюфтіт (CuPb(AsO₄)(OH)), аустиніт (ZnCa(AsO₄)(OH)), тілазіт (MgCa(AsO₄)(F,OH)), адамін (Zn₂(AsO₄)(OH)), бедантіт (PbFe₃(AsO₄)(SO₄)(OH)₆) тощо [4, 5, 16]. Найпоширенішим арсеновмісним мінералом є арсенопірит (FeAsS).

В Україні в багатьох місцях теж знайдено арсеновмісні мінерали. Арсенопірит зустрічається у Нагольному кряжі на Донбасі, в Криворіжжі, Чивчинських горах, в Закарпатті. Арсенопірит, реальгар та аурипігмент зазвичай зустрічаються в сульфідних рудах таких металів як залізо, мідь, цинк, свинець, срібло, золото та інші.

В українських Карпатах знайдено арсеніди (нікелін, льолінгіт тощо), реальгар та аурипігмент, арсенати (скородит, бедантит тощо). Арсеновмісні мінерали часто присутні у золорудних родовищах, наприклад, в Бобриківському (Луганська область). В цьому родовищі знайдено скородит та бедантит, в результаті чого вміст арсену в руді може бути від 0,1 до більше ніж 0,5%. В Юріївському золоторудному родовищі (Середнє Подніпров'я) арсен знайдено у вигляді арсенопіриту, а у Клинівському золоторудному родовищі (Кіровоградщина) - арсенопіриту та льолінгіту.

Деякі сполуки арсену потрапляють у воду шляхом розчинення мінералів, а інші – в результаті взаємодії з наявними у воді речовинами-реактантами.

Природна концентрація арсену в ґрунті зазвичай становить від 0,1 до 40 мг/кг з середньою концентрацією 5-6 мг/кг [10].

Гідротермальні води мають дуже високий вміст арсену (від 900 до 3560 мкг/дм³) і в результаті потрапляння в водойми значно підвищують концентрацію арсену в природних водах [10].

Головними формами арсену в ґрунтових і поверхневих водах є неорганічні сполуки As(V) та As(III). До неорганічних сполук арсену, що є стійкими в кисеньвмісних водах, відносять арсенатну (As(V)) кислоту та аніони, що з'являються в результаті її дисоціації (H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ та AsO₄³⁻). Арсенатна (As(III)) кислота та аніони, що одержуються в результаті її дисоціації (H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻ та AsO₃³⁻), загалом існують тільки за анаеробних умов [10].

Загалом сполуки As(V) більш характерні для поверхневих вод, тоді як сполуки As(III) частіше зустрічаються в підземних безкисневих водах. Таким чином, окисно-відновний потенціал (Eh) та pH впливають на форму сполук арсену.

Часто арсен в природних водах присутній у вигляді нерозчинних сполук, в результаті чого в придонних шарах води вміст арсену є вищим.

Токсичність та рухливість сполук арсену залежать від його ступеня окиснення (сполуки As(III) є токсичнішими за сполуки As(V)), але поведінка сполук арсену значно залежить від біологічного стану природних вод.

Крім геохімічних факторів на стан сполук арсену у природних водах впливають також мікроорганізми. Вони можуть здійснювати метилювання неорганічних сполук арсену, окиснювати As(III) до As(V), відновлювати As(V). Бактерії та гриби можуть відновити неорганічні сполуки As(V) до летких метиларсинів. Морські водорості перетворюють арсенати в нелеткі метилювані арсеновмісні сполуки, такі як метиларсенова кислота (CH₃AsO(OH)₂) та диметиларсенова кислота ((CH₃)₂AsO(OH)) в морській воді. Водяні рослини синтезують комплексні жиророзчинні арсеновмісні сполуки [10, 17].

Внаслідок різного мінерального складу гірських порід, геохімічних та біологічних умов, густоти та чисельності населення число постраждалих від токсичної дії сполук арсену значно відрізняється в залежності від країни, але за даними [6-7], в 2002 році 137 мільйонів людей в 70 країнах світу піддавались негативному впливу сполук арсену через питну воду.

Проблема наявності сполук арсену в природних водах є проблемою не тільки малорозвинених країн, де водопідготовка здійснюється застарілими методами, а і багатьох розвинених, які потребують більш економічно та екологічно ефективних способів очищення води від сполук арсену. Так, з шести досліджених джерел водопостачання в Римі тільки в чотирьох вміст арсену відповідає нормативу (5-8 мкг/дм³), тоді як в інших двох існує перевищення (26 та 31 мкг/дм³, відповідно).

Як показують результати дослідження [6] на наявність сполук арсену в зразках з різних джерел питного водопостачання, дана проблема є актуальною і в Україні, а саме, в 70% проаналізованих проб природних вод було зафіксовано вміст арсену вищий за 10 мкг/дм³. В 17 пробах підземних вод концентрація арсену знаходиться в межах 20-83 мкг/дм³, в 19 пробах ґрунтових вод – 20-100 мкг/дм³ і в 5 пробах поверхневих вод – 10-85 мкг/дм³.

Методи видалення сполук арсену з природних вод

Вилучення As можна здійснювати різними методами, до яких належать осаджувальні (коагуляція/фільтрація, вапняне пом'якшення та ін.), адсорбція, іонний обмін, мембранні процеси (мікрофільтрація, ультрафільтрація, нанофільтрація, зворотній осмос) тощо.

Коагуляція. Цей метод є одним з найрозповсюдженіших для видалення сполук арсену з природних вод. Він полягає в сорбції сполук арсену на пластівцях, що утворюються в результаті коагуляції. Причому, використання алюмінієвих коагулянтів дає значний ефект тільки у випадку одночасного дозування окисника (наприклад, хлору), який перетворює наявні у воді сполуки As(III) в As(V) за рН 7 та нижче [18-20]. Тоді як у випадку використання солей Fe(III) як коагулянтів, дозування додаткового окисника не є необхідним, оскільки Fe(III) виступає окисником для As(III). За даними [17], використання як коагулянтів хлориду заліза (III) та вапняно-полізалізо-сульфату дозволяє практично повністю видалити сполуки арсену з води. Використання сульфату заліза (III) теж дає високі результати [19]. Найкраще видалення арсену залізними коагулянтами спостерігається за рН < 8,5. Основними недоліками коагуляційного очищення є: необхідність постійного дозування хімічних реагентів (коагулянтів, окисників, підлугувувачів тощо), матеріаломісткість обладнання, проблема утилізації утвореного шламу.

Вапняне пом'якшення. Як відомо, вапняне пом'якшення видаляє з води сполуки, що спричиняють твердість води, переводячи їх у осад. Сполуки арсену теж можуть бути видалені цим методом, хоч для ефективнішого видалення арсену необхідне дозування окисника [18-20]. За даними [20], за рН 10,8 і вище вапнуванням може бути видалено 95% арсену з води, тоді як за рН 8,5 видаляється лише 30% арсену. Метод доцільно використовувати тільки у випадку необхідності пом'якшення води. Основні недоліки ті ж, що і для коагуляційного очищення.

Адсорбція. Для адсорбції сполук арсену можна використовувати різноманітні сорбенти. Ефективність сорбції залежить від типу сорбенту, температури, рН води тощо. Активоване вугілля є одним з найчастіше використовуваних сорбентів для видалення сполук арсену з води [19, 21, 22]. За даними [22], активоване вугілля, до структури якого введено оксид заліза, демонструє значно кращі результати, ніж не доповане вугілля.

За даними [21], пудра активованого вугілля, модифікована хлоридом цетилпіридину, дозволяє успішно сорбувати арсенат-йони. Максимальна адсорбована кількість арсенату цим сорбентом становить 0,087 ммоль/г.

Оксиди та гідроксиди заліза є також поширеними сорбентами для видалення сполук арсену з природних вод. Вони показують високі результати і не потребують дозування додаткових окисників [22].

За даними [19], високу ефективність як сорбенту для вилучення сполук As(V) з водних речинів демонструють наночастинки маггеміту (γ -Fe₂O₃), максимальна адсорбція на яких становить 50 мг/г.

До перспективних сорбентів можна віднести аніоніт Dowex SBR-P, в матрицю якого введені оксиди стануму (IV) та заліза (III) [6]. Цей сорбент демонструє краще поглинання сполук арсену, ніж промислові сорбенти для видалення арсену. Внаслідок дозування вказаними оксидами, сорбент одночасно працює як аніоніт, сорбент та окиснювальний агент.

Необхідно згадати й такі нові сорбенти для видалення сполук арсену в процесах водоочищення як оксид заліза, допований Ce(IV), каоліново-гуміновий комплекс, активований

«червоний шлам», залізо-мангановий оксид, пористу гуму з оксидом цирконію тощо, але ці сорбенти ще не достатньо досліджені [19, 21].

Для сорбції сполук арсену з природних вод можна також використовувати активний оксид алюмінію, цеоліти, різноманітні матеріали рослинного походження тощо, але всі ці методи потребують додаткового дозування окисників для перетворення As(III) в As(V) [21].

До основних недоліків адсорбційних методів можна віднести необхідність регенерації сорбентів та проблему утилізації промивочних вод та регенераційних відходів.

Йонний обмін. В природних водах As(V) часто наявний у вигляді аніонів, що робить можливим його вилучення з води за допомогою аніонітів, але вилучення As(III) іонним обміном зазвичай є проблемним [20]: форми існування сполук арсену у забруднених водах сильно залежать від рН, отже, й ефективність іонного обміну в даному випадку може бути неоднозначною функцією рН.

До основних недоліків методу, як і в попередньому випадку, слід віднести необхідність регенерації іонітів та проблему утилізації промивочних вод та регенераційних розчинів.

Мембранні процеси. Використання мембранних процесів для видалення сполук арсену з природних вод є економічно вигіднішим, ніж реагентні методи очищення, проте при високому вмісті сполук As(III) у воді ефективність мембранних методів значно зменшується [14, 22]. За відсутності же сполук As(III) зворотній осмос дозволяє досягнути високих ступенів вилучення As(V).

За даними [23], використання нанофільтраційної установки, що працює під тиском 7 бар, дозволяє видалити 95% As(V), а, згідно з [22], в залежності від типу мембрани та робочого тиску можливим є видалення від 70 до 99% As(V) з природних вод, тоді як ступені вилучення As(III) є значно меншими.

Одним з маловідомих мембранних способів вилучення арсену з водних середовищ за присутності в них гумінових забруднювачів є електроультрафільтрація. Згідно з даними [24], пропускання струму крізь мембрану значно покращує ефективність очищення, проте при цьому слід коригувати рН, оскільки As(V) та гумінові речовини видаляються за рН 6, а As(III) - за рН 10, отже, виникає необхідність у додаванні підлугуючих реагентів.

До інших недоліків зворотньоосмотичного очищення відносять корозійність та низьку буферну ємність води після очищення, що є результатом високої чистоти очищеної води. Іншим недоліком зворотнього осмосу є високий вихід концентрату.

Комбіновані методи. На сьогодні все більшої популярності набувають комбіновані методи очищення, або, як їх ще називають, - «гібридні». Ці методи дозволяють поєднати переваги різних способів очищення води з нівелюванням їх недоліків.

До комбінованих методів очищення природних вод від сполук арсену можна віднести поєднання коагуляції та мікрофільтрації, яке, за даними [19], за умови використання дози коагулянта FeCl₃ 10 мг/дм³ зменшує загальну концентрацію арсену у воді з 30-40 мкг/дм³ до менше ніж 0,5 мкг/дм³. Оскільки мікрофільтраційні мембрани працюють під меншим тиском, ніж зворотньоосмотичні, то їх робота є економічно вигіднішою. В той же час, метод є значно менш матеріаломістким, ніж звичайна коагуляція. Необхідно також згадати, що шлам, утворений в результаті використання поєднання коагуляції з мікрофільтрацією, має більшу густину, ніж шлам після коагуляції, а його кількість відповідно є меншою. Це частково вирішує проблему утилізації шламів, одержаних в результаті очищення природних вод. Але, не зважаючи на всі переваги, метод досі не є широко розповсюдженим і потребує додаткових досліджень.

Перспективними в контексті видалення сполук арсену з природних вод виглядають і такі поєднання як сорбція/мембранна фільтрація, дозування окисників/мембранна фільтрація, але інформація про проведення систематичних досліджень за даною тематикою в Україні на сьогоднішній день відсутня.

Інші методи. Для видалення сполук арсену, крім хімічних та фізико-хімічних методів, можна використовувати і біологічне очищення. За даними [18], такі рослини як *Pteris vittata* та *Pteris cretica* можуть зменшувати концентрацію арсену у воді з 200 до 2,8 мкг/дм³ та з 20 до 0,4 мкг/дм³ за 24 години. Водяний гіацинт та деякі водорості теж демонструють високі показники сорбування арсену [18], але теплолюбність описаних видів (в природі існують в тропічних та екваторіальному поясах) робить неможливим їх використання в умовах України.

Доцільними представляються й фотохімічні методи очищення природних вод від сполук арсену, наприклад, за реакціями Фентона [18]. За рахунок дозування сполук Fe(III) арсен змінює свій ступінь окиснення з +3 до +5, а також сорбується на утворених пластівцях гідроксиду заліза.

Цікавим виглядає й фотокаталітичний спосіб перетворення As(III) та As(V) в елементний As з використанням такого гетерогенного каталізатора як TiO₂ [18].

Основними недоліками всіх фотохімічних методів вилучення арсену з природних вод є суворі вимоги до каламутності води (високий вміст завислих частинок перешкоджає проходженню світлових променів) та заважаючий вплив іонів металів зі змінною валентністю у воді (вони можуть замість арсену вступати в окисно-відновні реакції).

Ще одним можливим методом видалення сполук арсену з водного середовища є електрокоагуляція. За даними [24], електрокоагуляційна установка з залізними електродами за рН 8,30 видаляє більше ніж 99% загального арсену, проте за нижчих рН процес перебігає гірше і за рН 2,86 зовсім не відбувається. За рахунок перебігу окисно-відновних реакцій видаляється як As(V), так і As(III). До основних недоліків можна віднести чутливість процесу видалення сполук арсену до рН, можливість вторинного забруднення води сполуками заліза, енергоємність.

Способи перетворення наявного в природних водах As(III) в As(V)

Зазвичай в природних водах арсен зустрічається у вигляді сполук As(III) та As(V), причому сполуки As(III) є токсичнішими, ніж As(V) та гірше видаляються багатьма методами очищення. Це робить необхідним перетворення As(III) в As(V) в процесі деарсенізації.

Для цього рекомендується використовувати різноманітні окисники, такі як оксид хлору (IV), хлор, гіпохлорити, перманганат калію, монохлорамін, сполуки Fe(III), озон тощо.

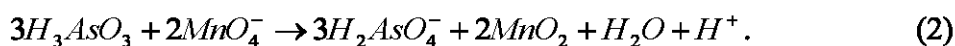
За даними [25], ефективність окиснення сполук As(III) значною мірою залежить від рН, вихідної концентрації As(III), виду та кількості окисника та тривалості процесу. Перевірка ефективності діоксиду хлору, гіпохлориту натрію, перманганату калію та монохлораміну як окисників As(III) здійснювалась з використанням модельних розчинів (демінералізована вода, NaAsO₂) з різною концентрацією As(III) (50 і 300 мкг/дм³), різними рН (5,7; 6; 7; 8) та за різною кількістю окисників (стехіометричною та за трикратним надлишком).

Необхідна стехіометрична кількість окисника визначалась за наступними реакціями [25]:
для гіпохлориту натрію:



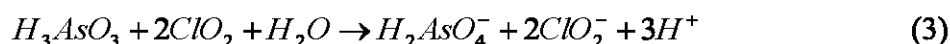
Стехіометричне співвідношення - 0,95 мг Cl₂/мг As(III).

Для перманганату калію:

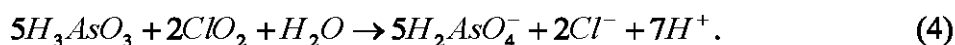


Стехіометричне співвідношення - 1,06 мг MnO₄/мг As(III).

Для оксиду хлору (IV):

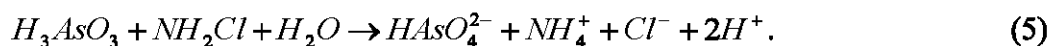


або



Стехіометричне співвідношення - відповідно 1,80 і 0,36 мг ClO₂/мг As(III).

Для монохлораміну:



Стехіометричне співвідношення - 0,69 мг NH_2Cl /мг $As(III)$.

За даними [25], найкращі результати продемонстрували гіпохлорит натрію та перманганат калію, тоді як оксид хлору (IV) та монохлорамін для досягнення високих ступенів перетворення арсену потребують кілька годин.

Згідно [25], для окиснення $As(III)$ доцільно використовувати надлишкову кількість окисника за рН 5,7-8 для гіпохлориту натрію, а для перманганату калію - за рН 5,7-8 достатньо стехіометричної кількості. Проте, згідно чинного законодавства України, перманганат калію причислено до прекурсорів і заборонено вільно розповсюджувати, що робить використання гіпохлориту натрію перспективнішим в питанні окиснення $As(III)$ в процесах водопідготовки.

Згідно [17], і хлор, і озон ефективно окиснюють $As(III)$ до $As(V)$, проте використання цих окисників має суттєві недоліки. Системи дозування є більшими та складнішими, ніж у випадку дозування розчинів окисників.

При використанні озонування перед стадією нанофільтрації за наявності у поверхневих водах гумінових та фульвокислот відбувається утворення органічних сполук з малою молекулярною масою, які проникають крізь мембрану. При хлоруванні в результаті реакцій з органічними домішками можливе утворення шкідливих побічних продуктів.

При дозуванні сполук $Fe(III)$ вони одночасно працюють і як окисники, і як сорбенти, проте є можливим підвищення вмісту заліза в очищеній воді.

Відомо й використання сполук мангану у якості окисників, наприклад, піролюзиту (MnO_2 , $MnSO_4$). Після фільтрування води крізь шар піролюзиту рекомендується здійснювати осадження вапняним молоком в присутності фосфат-іонів. Крім окисних властивостей, піролюзит має ще й сорбційні, але його сорбційна ємність незначна. Крім того, в результаті окисно-відновних реакцій у воду надходять іони мангану, що є вкрай небажаним.

Отже, для окиснення $As(III)$ до $As(V)$ в процесах водопідготовки найбільш доцільним є використання гіпохлориту натрію та сполук $Fe(III)$.

Використання цих сполук в майбутньому може стати важливою частиною комбінованих методів видалення сполук арсену з природних вод, але, на жаль, на даний час систематичні дослідження в цьому напрямку майже відсутні.

Висновки

Оскільки стандартними методами As видаляється неефективно, то розробка нових способів очищення природних вод від сполук арсену є вкрай актуальною.

В сучасній світовій науковій літературі найбільш широко представлені результати досліджень процесу видалення арсену з природних вод за допомогою сорбентів (адсорбція на активованому вугіллі, оксидах та гідроксидах заліза, активному оксиді алюмінію, цеолітах, активованому «червоному шлам», допованих іонообмінних смолах, різноманітних природних матеріалах тощо), але майже зовсім не досліджений такий напрямок як комбіновані методи видалення арсену з водних середовищ.

Існують дані щодо досліджень ефективності мембранних методів в контексті видалення сполук арсену з природних вод та використання різних окисників для перетворення $As(III)$ в $As(V)$, але відсутня інформація щодо поєднання мембранних методів з дозуванням окисників для видалення сполук арсену.

Отже, видалення як $As(V)$, так і $As(III)$ з природних вод за допомогою мембранних або комбінованих методів потребує більш поглибленого вивчення для створення наукових засад ефективної системи деарсенізації води.

Використання сполук Fe(III) в майбутньому може стати важливою частиною комбінованих методів видалення арсеновмісних речовин з природних вод завдяки окисним та сорбційним властивостям цих сполук.

Перспективними в контексті видалення сполук арсену з природних вод виглядають такі поєднання традиційних методів як сорбція/мембранна фільтрація, дозування окисників/мембранна фільтрація, але інформація щодо проведення систематичних досліджень за даною тематикою в Україні на сьогоднішній день відсутня.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД МЫШЬЯКОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ: ПРИЧИНЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ

М.И. Литинская, И.М. Астрелин, Н.М. Толстопалова

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
г. Киев

e-mail: m.litynska-2017@kpi.ua

Обоснована необхідність удалення соединений мышьяка в процессе подготовки питьевой воды. Рассмотрены возможные способы попадания соединений мышьяка в природные воды и приведены примеры мышьякосодержащих веществ, характерных для тех или иных геохимических и гидробиологических условий. Рассмотрены возможные способы удаления соединений мышьяка из природных вод, среди которых: осадительные методы (коагуляция/фильтрация, известковое умягчение и др.), адсорбция, ионный обмен, мембранные процессы (микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос) и другие. Показана необходимость перевода имеющихся в воде соединений As(III) в As(V) и приведен обзор возможных окислителей. Поскольку стандартными методами As удаляется плохо, то разработка новых способов очистки природных вод от соединений мышьяка является крайне актуальной. Использование соединений Fe(III) в будущем может стать важной частью комбинированных методов удаления мышьякосодержащих веществ из природных вод благодаря окислительным и сорбционным свойствам этих соединений. Перспективными в контексте удаления соединений мышьяка из природных вод выглядят такие сочетания традиционных методов как сорбция/мембранная фильтрация, дозировка окислителей/мембранная фильтрация, но информация о проведении систематических исследований по данной тематике в Украине на сегодняшний день отсутствует.

Ключевые слова: мышьяк, мышьякосодержащие минералы, деарсенизация, водоподготовка.

POLLUTION OF NATURAL WATERS BY ARSENIC COMPOUNDS: CAUSES AND PERSPECTIVE SOLUTIONS OF THE PROBLEM

M. Litynska, I. Astrelin, N. Tolstopalova

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv

e-mail: m.litynska-2017@kpi.ua

The article substantiates the need for the removal of arsenic in drinking water treatment. Possible ways of arsenic compounds getting into natural waters and examples of characteristic arsenic substances for different geochemical and hydro-biological conditions are presented. Possible methods for removing arsenic from natural waters, including settling techniques (coagulation / filtration, lime softening and etc.), adsorption, ion exchange, membrane processes (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis) and others. The article shows the need to transform existing in water As(III) to As(V)

and provides an overview of the possible oxidizers. Because conventional methods of arsenic removing is not effective, the development of new methods of water purification from arsenic compounds is very important. The use of compounds Fe (III) in the future may become an important part of the combined methods of arsenic compounds removing from natural waters because these compounds have oxidation and sorption properties. Perspective in the context of arsenic removing from natural waters are combinations of traditional techniques such as the adsorption / membrane filtration, the dosage of oxidants / membrane filtration, but information about present systematic research of this subject in Ukraine today is missing.

Keywords: arsenic, arsenic minerals, dearsenication, water purification.

Список літератури

1. Літинська М.І. Проблема очищення природних вод від сполук арсену / Літинська М.І. // Всеукраїнська студентська наукова конференція з міжнародною участю «Наукова Україна», 25 травня 2015 р., Дніпропетровськ: Збірник матеріалів. – 2015. – С. 720-722.
2. Літинська М.І. Проблема видалення сполук арсену з природних вод / Літинська М.І. // XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство», 27-29 травня 2015 р., Київ: Збірка тез доповідей. – 2015.- С. 110.
3. Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. Сорбенти для видалення сполук арсену з природних вод / Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження», 30 вересня – 2 жовтня 2015 р., Дніпропетровськ: Збірник матеріалів. – 2015.- С. 148.
4. Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. Арсеновмісні мінерали як джерело сполук арсену в природних водах / Літинська М.І., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М. // Друга Всеукраїнська науково-практична конференція за міжнародною участю «Екологічні проблеми природокористування та охорона навколишнього середовища», 21-23 жовтня 2015 р., Рівне: Збірка матеріалів. – 2015. - С. 113-114.
5. M. Litynska, I. Astrelin, N. Tolstopalova Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters / M. Litynska, I. Astrelin, N. Tolstopalova // III Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 28-30 жовтня 2015 р., Київ: Збірка матеріалів. – 2015. – С. 27-29.
6. Сравнительная оценка сорбционных свойств промышленных и экспериментальных гибридных материалов по отношению к примесям As(III) и As(V) в воде / [З. Малецкий, Т. Митченко, Н. Макарова та ін.]. // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2012. – С. 21–30.
7. Smedley P.L. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters / P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh // Applied Geochemistry – 2002. - № 17. - pp. 517-568.
8. Oregon Department of Human Services. Health effects information. Arsenic. Oregon / Office of Environmental Public Health, 2002. – 5 p.
9. Maletskyi Z. Arsenic monitoring in natural waters / Z. Maletskyi, Y. Kolomiets, I. Golub // The International Conference of young scientists on Chemistry and Chemical Technology, Dnepropetrovsk, DNCTU. – 2011 – P. 69-75.
10. Ning R. Y. Arsenic removal by reverse osmosis / Robert Ning. // Desalination. – 2002. – №143. – pp. 237–241.
11. WHO. Arsenic in Drinking-water / World Health Organization / Geneva, 2003. – 24 p.
12. DSanPiN 2.2.4-171-10. Public health standards and regulations "Hygienic requirements for drinking water intended for human use" / MOZ Ukraine, 2010 . (in Ukrainian) – 56 p.
13. WHO. Arsenic and arsenic compounds / World Health Organization / Vammala, Finland, 2001. – 118 p.

14. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques / M. Voklavikova, G. P. Gallios, S. Hredzak, S. Jakabsky. // *Clean Technol. Policy.* – 2008. – №10. – P. 89–95.
15. Berg M. Arsenic contamination of groundwater and drinking water in the Red river delta, Vietnam: Geochemical investigations and mitigation measures : dis. dok. natur. / Berg Michael – Zurich, Schweiz, 2007. – 150 p.
16. Бетехтин А. Г. Курс минералогии / Анатолий Георгиевич Бетехтин. – Москва: Государственное Издательство геологической литературы, 1951. – 542 с.
17. Matschullat J. Arsenic in the geosphere - a review / J. Matschullat // *Sci. Total Environ.* - 249(1-3). - 2000. – P. 297-312.
18. Litter M. I. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption / M. I. Litter, M. E. Morgada, J. Bundschuh. // *Environmental Pollution.* – 2010. – №158. – P. 1105–1118.
19. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview / [T. S. Choong, T. G. Chuah, Y. Robiah та ін.]. // *Desalination.* – 2007. – №217. – P. 139–166.
20. Ng K. Arsenic removal technologies for drinking water treatment / K. Ng, Z. Ujang, P. Le-Clech. // *Reviews in Environmental Science and Bio Technology.* – 2004. – №3. – P. 43–53.
21. Practical performance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe-Mn binary oxide / [F. Chang, J. Qu, R. Liu та ін.]. // *Journal of Environmental Sciences.* – 2010. – №22. – P. 1–6.
22. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries / [A. H. Malik, Z. M. Khan, Q. Mahmood та ін.]. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – №168. – P. 1–12.
23. Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation / A. K. Manna, M. Sen, A. R. Martin, P. Pal. // *Environmental Pollution.* – 2009. – №30. – pp. 1–7.
24. Removal of arsenic and humic substances (HSs) by electro-ultrafiltration (EUF) / [Y. Weng, L. H. Chaung-Hsieh, H. Lee та ін.]. // *Journal of Hazardous Materials.* – 2005. – №122. – P. 171–176.
25. Sorlini S. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine / S. Sorlini, F. Gialdini. // *Water Research.* – 2010. – №30. – P. 1–7.