



Laky Dóra

Arzénmentesítés koagulációval

c. doktori (PhD) értekezés tézisei

Témavezető:
Dr. Licskó István
egyetemi docens

Budapest

2009

1. Bevezetés, célkitűzések

Az Országos Közegészségügyi Intézet az 1990-es évek második felében a NEKAP (Nemzeti Környezet-egészségügyi Akcióprogram) keretében felmérést végzett a hazai településeken szolgáltatott ivóvíz minőségével kapcsolatban. A vizsgálat eredménye szerint Magyarországon közel 1,4 millió ember él olyan településeken (számuk közel 400), melyeken a szolgáltatott ivóvíz arzén koncentrációja meghaladja a 98/83. sz. EU Direktíva szerinti 10 µg/L-es határértéket.

Jelenleg Magyarországon a koagulációs-flokkulációs technológia tekinthető a leggyakrabban alkalmazott arzénmentesítési eljárásnak. A 80-as évek végén, 90-es évek elején kormányprogram keretén belül arzénmentesítési technológiákat építettek ki azokon a telepeken, ahol az (akkor érvényben lévő) 50 µg/L-es arzénhatárérték nem teljesült. Ezek a technológiák a koagulációs arzénmentesítésen alapultak.

A koagulációs-flokkulációs technológia az ivóvízkezelésben régóta alkalmazott, széleskörűen elterjedt megoldás. Az eljárás lényege, hogy többértékű fémsó adagolása következtében az ivóvízben található kolloid mérettartományba eső szennyezőanyagok felületi töltését semlegesítjük, így azok aggregálódására sor kerül, majd a kialakuló pelyhek ezt követően szilárd-folyadék fázisszétválasztási technológiával (ülepítés, szűrés) eltávolíthatók a vízből. Az eljárás alkalmazása során a nyersvízben található arzénát is beépül a kialakuló pelyhekbe, így azok eltávolításával a víz arzéntartalma is csökken.

Az arzénmentesítési technológiák másik csoportját a különféle adszorpciós megoldások alkotják. A magyarországi mélységi vizek jellege – elsősorban a magas foszfáttartalom – következtében azonban több, speciálisan arzénmentesítésre kifejlesztett adszorbens nem működik kellő hatékonysággal, kimerülésük jóval a tervezett időpont előtt megtörténik.

Magyarországon számos vízműtelepen jelenleg csak vas- és mangántalanításra kerül sor. Amennyiben a nyersvíz arzént is tartalmaz, az *in-situ* koaguláns (vas(III)-hidroxid) jelenléte miatt természetesen valamilyen szintű arzéneltávolítás is létrejön, azonban a 10 µg/L-s határérték sok esetben nem teljesíthető a jelenlegi technológiával. Ezeken a telepeken, és az előző határértéket (50 µg/L) teljesíteni tudó, de a jelenleginek nem megfelelő vízműveknél mindenképpen valamilyen átalakítás szükséges annak érdekében, hogy a 10 µg/L-es határérték tartható legyen.

A szakirodalom részletesen foglalkozik a koagulációs arzénmentesítési technológiával, azonban az alkalmazott kísérleti körülmények között elért eredmények alapján gyakran általánosítanak a technológia alkalmazhatóságára, hatékonyságára vonatkozóan. Gyakori általánosítás pl. az arzénhatárérték (10 µg/L) eléréséhez szükséges fém:arzén tömegarány megállapítása, vagy egy adott

típusú koagulációszerhez társuló eltávolítási hatások megadása. Az ilyen jellegű megállapítások meglehetősen félrevezetőek lehetnek, hiszen a nyersvíz jellege alapvetően befolyásolja a koagulációs arzénmentesítés hatékonyságát.

Korábbi kutatások részletesen foglalkoznak az egyes vízminőségi paraméterek arzénmentesítésre gyakorolt hatásával (Holm, 2002; Kelemen, 1991; Liu et al., 2007; Meng et al., 2000). A szakirodalomban az alapfolyamatok feltárása érdekében azonban gyakran a vízkezelésre nem jellemző körülményeket alkalmaznak (pl. rendkívül magas kezdeti arzénkoncentráció, magas koaguláns dózisok, stb.). Értekezésem egyik célkitűzése ezért az volt, hogy a víz pH értékének, orto-foszfát ion, karbonát/hidrogénkarbonát ion, szilikát, szervesanyag tartalmának függvényében vizsgáljam az arzéneltávolítás hatékonyságát a magyarországi vizekre jellemző körülmények között.

Az arzéntartalmú pelyhek eltávolítása történhet hagyományos gyorsszűréssel (esetleg ezt megelőzően ülepitéssel) vagy membrántechnológiával. Magyarországon jelenleg a membrántechnológiák üzemeltetésének költsége magas a hagyományos eljárásokhoz viszonyítva. Értekezésemben ezért a hagyományos gyorsszűrés alkalmazhatóságát vizsgáltam az arzéntartalmú pelyhek eltávolítására. Céлом volt annak meghatározása, hogy a hagyományos gyorsszűrés a szilárd állapotúvá alakított arzént milyen hatásokkal képes eltávolítani, alkalmazásával elérhető-e a 10 µg/L-es határérték.

2. Módszerek

A koagulációs arzénmentesítési kísérleteket két léptékben: szakaszos laboratóriumi kísérletekben (ún. jar-tesztokban) valamint félüzemi léptékben vizsgáltam. A szakaszos laboratóriumi kísérleteket különböző modell oldatokkal (ioncserélt vízből készített modell oldat, budapesti csapvízből készített modell oldat, budapesti kezeletlen nyersvízből készített modell oldat, hortobágy-szásztelki nyersvízből készített modell oldat), valamint természetes arzéntartalmú vizekkel (hajdúbagosi, pocsaji nyersvíz) hajtottam végre. A szakaszos laboratóriumi kísérletek célja különböző oxidáló- valamint koagulációszerkezetek hatékonyságának vizsgálata, alapfolyamatok tisztázása, valamint az arzénmentesítést befolyásoló tényezők hatásának vizsgálata volt. A hajdúbagosi és pocsaji nyersvízzel végzett laboratóriumi kísérletek továbbá alapot szolgáltatottak a félüzemi kísérletek üzemeltetési paramétereinek (kezdeti vegyszerdózisok) meghatározásához.

A szakaszos laboratóriumi kísérletek alkalmával a vegyszer beadagolását egy percig tartó gyors keverés (400/perc fordulatszámon), majd 10 perces lassú keverés (20/perc fordulatszámon) követte. Ezután 20 perces ülepedési fázis következett, majd az arzéntartalom meghatározása a 0,45 µm pórusmértű membránon átszűrt mintából.

Az ioncserélt vízből készített modell oldatokkal végrehajtott laboratóriumi kísérletek eredményei alapján történt meg az egyes vízminőségi paraméterek arzénmentesítésre gyakorolt hatásának számszerűsítése, többváltozós lineáris regresszió analízis alkalmazásával.

A félüzemi kísérletek helyszíne Hajdúbágyos és Pocsaj volt. A félüzemi kísérleti berendezés két párhuzamos víz tisztítási vonalból állt, melyek maximális tisztítási kapacitása külön-külön $1 - 1 \text{ m}^3/\text{h}$. A félüzemi kísérletek technológiai sora az alábbi egységekből állt: gyors vegyszerbekeverés (137/perc fordulatszámon), lassú keverés (14/perc fordulatszámon), gyorsszűrés. A kezelendő víz hozamának módosításával történt a szűrési sebesség változtatása. Az egyes technológiai egységeket megkerülő ágak beépítése révén lehetőség nyílt a keverők arzénmentesítésben betöltött szerepének értékelésére.

A félüzemi kísérletek során az arzéntartalom meghatározása a gyorsszűrőkről lejövő vízből történt meg. Több esetben ezután ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$ pórusmretű membránon történő szűrést követően) az oldott arzéntartalom meghatározására is sor került. Az oldott és összes arzéntartalom különbsége alapján történt meg azután a homokszűrés hatékonyságának értékelése.

3. Eredmények

3.1 Az arzénmentesítést befolyásoló vízminőségi jellemzők (a szakaszos laboratóriumi kísérletek eredményei)

Az első szakaszos laboratóriumi kísérletek célja különféle oxidáló- és koagulálószeres hatékonyságának összehasonlítása volt. A három vizsgált koagulálószer (vas(III)-klorid, alumínium-szulfát és Bopac) közül egyértelműen a vas(III)-klorid tekinthető leghatékonyabbnak minden vizsgált kezdeti arzénkoncentráció esetén. A vas(III)-klorid bizonyos mértékű arzenit eltávolításra is alkalmas, azonban lényegesen hatékonyabban távolítja el az oxidált arzén-formát. Az alumínium tartalmú koagulánsok (alacsony szervesanyag tartalom; kb. $1 \text{ mg/L KOI}_{\text{PS}}$ esetén) nem alkalmasak az As(III) koncentráció csökkentésére.

A vizsgált oxidálószeres (ózon, levegő, nátrium-hipoklorit és kálium-permanganát) a levegő kivételével alkalmasnak bizonyultak az As(III) As(V)-é történő hatékony oxidálására. Nátrium-hipoklorit alkalmazása esetén – amennyiben a nyersvíz ammónium iont is tartalmaz – a törésponti klór radag töredéke elegendő az arzén(III) vegyületek hatékony oxidálásához.

A nyersvíz pH értékének – a kialakuló fém-hidroxid pelyhek oldhatósági viszonyainak befolyásolásán keresztül – jelentős hatása van az arzén oldott-szilárd fázisátmenetére. Magas ($200 - 300 \text{ }\mu\text{g/L}$) kezdeti arzenát koncentrációk esetén, tág pH tartományt ($5,0 - 11,0$) vizsgálva, az arzéneltávolítás

hatékonysága 17 % és 96 % között változott. A legkedvezőbb eltávolítási hatások (mind a vas(III), mind az alumínium tartalmú koaguláns esetén) a 7,0 – 7,5 közötti pH értékeken volt tapasztalható. Szűkebb, vízkezelésre jellemző pH tartományt (7,0 – 7,8), valamint alacsonyabb kezdeti arzén koncentrációkat (70 µg/L) vizsgálva a pH hatása továbbra is egyértelmű volt (alacsonyabb pH értékeken kedvezőbb eltávolítási hatások), azonban ez a befolyásoló hatás már kevésbé jelentős. A magyarországi vizek pufferkapacitása meglehetősen magas (a 10 meq/L-es lúgosság érték nem ritka), így a pH csökkentése érdekében általában nagy mennyiségű sav adagolására van szükség. Ennek következtében a nyersvíz pH értékének megváltoztatása általában nem gazdaságos megoldás, a magasabb pH érték okozta kedvezőtlen hatások a koaguláns dózis növelésével kompenzálhatók.

Az orto-foszfát jellemzően előforduló ion a hazai mélységi vizekben. Vizsgálatok kimutatták, hogy az arzénmentesítés hatékonyságát jelentős mértékben befolyásolja az orto-foszfát ionok jelenléte (Holm, 2002). Ennek oka az, hogy az orto-foszfát anion nagyságrenddel nagyobb koncentrációban található meg a nyersvízben mint az arzenát, így a kapcsolódási helyek nagy részét elfoglalja, ezáltal megakadályozva az arzén megkötődését. Modell oldatokkal végzett kísérleteim bizonyították, hogy már 0,15 mg/L PO₄-P koncentráció is jelentős növekedést eredményez a maradó oldott arzénkoncentrációban. A foszfát ionok arzénmentesítésre gyakorolt negatív hatása fokozottan megfigyelhető alacsonyabb koagulálószerdózisok alkalmazása esetén, illetve a pH növekedésével. Foszfát-tartalmú vizek esetében azonban nem csupán arról van szó, hogy az orto-foszfát mólszámának megfelelő többlet vas(III) koagulánsot kell adagolni (azzal a feltételezéssel, hogy így a foszfát FePO₄ formájában kicsapódik). Foszfát jelenlétében olyan vas(III)-hidroxid csapadék képződik, amellyel az arzén nem tud kapcsolatba lépni, így a koagulálószer dózis emelésére van szükség abból a célból, hogy egy adott Fe(III) : PO₄-P [mg/mg] arányt elérve az arzénmentesítés már kellő hatékonysággal végbemenjen. Ez az arány 7,5 – 8,0-as pH tartományon csapvízből, illetve ioncserélt vízből előállított rendszerek esetén megközelítően 10 mg Fe(III) / mg PO₄-P.

A nyersvíz lúgossága bizonyos mértékig elősegíti az arzénmentesítési folyamatokat, hiszen a megfelelő mértékű pufferkapacitás következtében a fém-hidroxidok kialakulásának nincsen akadálya. A fém-hidroxidok létrejöttének feltétele az, hogy a vízben legalább háromszor annyi hidrogén-karbonát ion legyen jelen, mint ahány mól fém-só adagolása történik a koagulációs technológia során. Azonban 7,0-s és 8,0-s kezdeti pH értéken végrehajtott kísérleti eredményeim alapján (0,018 mmol/L Fe³⁺ adagolása esetén) 1 mmol/L HCO₃⁻ koncentráció felett a vízben található HCO₃⁻ már negatív hatással van az arzénmentesítési folyamatokra, így a kezelt víz arzénkoncentrációjában növekedés figyelhető meg a HCO₃⁻ koncentráció emelkedésével egyidejűleg. Ez a hatás magasabb pH értékeken (> 8,0), nagy mennyiségű HCO₃⁻ (5 – 10

mmol/L) jelenléte esetén már olyan mértékű, hogy a koagulációs technológiát követően a víz arzénkoncentrációja mintegy húszszorosa a 0,125 – 0,5 mmol/L HCO_3^- jelenlétében tapasztalt értéknek. Ennek oka az, hogy magasabb hidrogén-karbonát tartalom esetén a koaguláció végrehajtását követően magasabb pH értékek alakulnak ki, ami viszont csökkenést jelent az arzénmentesítés hatékonyságában. Ily módon tehát a lúgosságnak leginkább a koagulációt követően kialakuló pH érték befolyásolásában van szerepe, és ezáltal közvetett módon gyakorol hatást az arzénmentesítés hatásfokára. A 3.2 fejezetben ismertetésre kerülő elemzés igazolta, hogy a vízben jelenlévő hidrogén-karbonát ezen a közvetett hatáson keresztül befolyásolja a vízben maradó arzénkoncentráció értékét.

Liu et al. (2007) eredményei szerint szilikát jelenlétében a ζ potenciál csökkenés következtében olyan apró fém-hidroxid pelyhek alakulnak ki, melyek jelentős része átjut a 0,45 μm pórusméretű membránszűrőn, az arzénat pedig a ζ potenciál csökkenés következtében nem tud kapcsolatba lépni ezekkel az apró hidroxid pelyhekkel. Ioncserélt vízből készített modell oldatokkal végzett kísérleti eredményeim alátámasztják Liu et al. (2007) megállapításait, miszerint a nyersvízben található szilikát negatívan befolyásolja a koagulációs folyamatokat. A kialakuló vas(III)-hidroxid pelyhek jelentős része a 0,2 μm – 0,45 μm mérettartományba esett, aminek következtében már 15 mg/L SiO_2 tartalom esetén is jelentős mennyiségű oldott (a 0,45 μm pórusméretű membránon átjutó) arzén jelent meg a kezelt vízben. Ez a hatás magasabb pH értékeken még erősebben jelentkezett. A koaguláns (vas(III)-klorid) dózist növelve a 10 $\mu\text{g/L}$ -es arzénhatárérték elérhető volt, de 30 – 50 mg/L SiO_2 jelenlétében mintegy 2,5 – 3,5-szer nagyobb koaguláns dózisokra volt szükség a határérték eléréséhez, mint szilikát-mentes rendszerekben.

Kelemen (1991) eredményei szerint a szervesanyag jelenléte jelentős hatással van az adagolandó koagulálószer mennyiségére. A vízben jelen lévő szervesanyagok az adagolt fém-sóval kapcsolatba lépnek, így az arzénmentesítés céljára felhasználható koaguláns mennyisége csökken. Magas (~ 13 mg/L KOI_{PS}), illetve alacsony (~ 1 mg/L KOI_{PS}) szervesanyag tartalmú vízzel végzett kísérleti eredményeimet összehasonlítva megállapítható, hogy jelentős szervesanyag tartalom esetén lényegesen (akár egy nagyságrenddel) több koagulálószer adagolása szükséges az arzénhatárérték teljesítéséhez ugyanolyan kezdeti arzénkoncentrációk esetén. A határérték eléréséhez szükséges fém:arzén mólarányra tapasztalt nagy eltérés felhívja a figyelmet arra, hogy arzénmentesítési technológia tervezése nem alapulhat csupán a kezdeti arzénkoncentráción, mivel az egyéb vízminőségi paraméterek – leginkább a szervesanyag tartalom, valamint a foszfát és szilikát koncentráció – alapvetően megváltoztatják a szükséges koaguláns dózis mértékét.

3.2 A várható maradó arzénkoncentráció becslése

Értekezésem célja volt az egyes vízminőségi jellemzők (pH, foszfát koncentráció, szilikát koncentráció lúgosság, adagolt koaguláns mennyisége) együttes hatásának vizsgálata is: annak meghatározása, hogy ezek közül melyek a legjelentősebb, arzénmentesítést befolyásoló tényezők. Cél volt továbbá egy olyan összefüggés kidolgozása, melynek segítségével adott nyersvíz minőség esetén a 10 µg/L-es határérték eléréséhez szükséges vas(III)-koaguláns dózis értéke becsülhető.

Az elemzés során azon kísérleti eredményeket használtam fel, melyeket ioncserélt vízből készített modell oldatokkal hajtottam végre, és 50-60 µg/L kezdeti arzénát-As koncentráció, valamint vas koaguláns (vas(III)-klorid formájában) alkalmazására került sor *in-situ* pehelyképződés kísérletében. A korábbi eredmények alapján igazolódott, hogy a szervesanyag jelenléte akár egy nagyságrenddel is növelheti a szükséges koaguláns dózis értékét, azonban a szervesanyagok különböző jellege, azok arzénmentesítésre gyakorolt eltérő hatása következtében a szervesanyag-tartalmat nem vontam be a változók körébe. Az elemzés során így a következő vízminőségi paramétereket vettem figyelembe mint változókat: a kísérletet követően kialakuló pH érték, szilikát, foszfát, hidrogén-karbonát koncentráció, és vas(III) koaguláns dózis. Első lépésként egy olyan összefüggés meghatározása volt a cél, amely ezen paraméterek együttes hatását figyelembe veszi, és közelítő becslést tesz lehetővé a maradó arzén koncentrációra (50 – 60 µg/L kezdeti arzénát-As koncentráció esetén). Az első elemzések során a hidrogén-karbonát koncentráció nem bizonyult jelentős, befolyásoló tényezőnek, így az alábbi összefüggést kaptam a kezelést követően a vízben maradó, oldott arzénkoncentrációra:

$$\text{Oldott As } [\mu\text{g/L}] = -94,44 + 31,14 \cdot \text{PO}_4\text{-P } [\text{mg/L}] + 14,71 \cdot \text{pH} + 0,55 \cdot \text{SiO}_2 [\text{mg/L}] - 5,80 \cdot \text{Fe } [\text{mg/L}] \quad (1)$$

Az összefüggésben a kísérletet követően kialakuló pH érték szerepel mint változó. Ez az érték függ a kezdeti pH-tól, a lúgosságtól (hidrogén-karbonát koncentrációtól), valamint az adagolt koaguláns mennyiségétől. Módszert dolgoztam ki annak meghatározására, hogy adott kezdeti pH értéken, adott lúgosság mellett az adagolt vas-koaguláns mennyiségének növekedésével hogyan csökken a koagulációt követően kialakuló pH érték.

A parciális korreláció értékeket tekintve megállapítottam, hogy a legjelentősebb befolyásoló paraméter a szilikát tartalom, majd ezt követően a vas(III) koaguláns dózis nagysága. A többszörös korrelációs együttható értéke 0,86 ($R^2 = 0,74$), amely arra utal, hogy a független változók (pH, $\text{PO}_4\text{-P}$, SiO_2 , Fe) és a függő változó (maradó oldott As koncentráció) között a regressziós kapcsolat szoros.

A regressziós összefüggés meghatározását követően további 24 kísérletet hajtottam végre különböző minőségű modell oldatokkal az összefüggés igazolása céljából. A mért és számított értékek jó egyezést mutattak ($R^2=0,88$), tehát a kapott regressziós összefüggés alkalmas arra, hogy a vizsgált tartományban az adott mennyiségű koaguláns adagolásával elérhető maradó arzén koncentráció értékét megbecsülje.

Az (1) egyenlet átrendezésével a $10 \mu\text{g/L}$ maradó arzénkoncentráció eléréséhez minimálisan szükséges koagulálószer dózis a következőképpen számítható:

$$Fe [mg/L] \geq -18,01 + 5,37 \cdot PO_4\text{-P} [mg/L] + 2,54 \cdot pH + 0,09 \cdot SiO_2 [mg/L] \quad (2)$$

A (2) összefüggés alkalmazása esetén iterációval kell meghatározni az adott maradék arzénkoncentráció eléréséhez szükséges vas koaguláns mennyiségét. Első lépésben fel kell venni egy végső pH értéket (amely a kezdeti pH-nál kisebb) és ez alapján a (2) összefüggés felhasználásával számítható a szükséges vas koaguláns mennyisége. Az így kapott vas dózishoz tartozó ténylegesen kialakuló végső pH értéket az értekezésben bemutatott összefüggések, grafikonok alapján kell meghatározni, majd ezt az értéket vissza kell helyettesíteni a (2) összefüggésbe. Az eljárást addig kell folytatni, amíg a felvett végső pH érték és a számított (vagy a grafikonok alapján meghatározott) végső pH érték között az eltérés már elhanyagolható.

Mivel az összefüggés nem tartalmazza a szervesanyag tartalmat, így a minimálisan szükséges vas koaguláns mennyiségének becslésére alkalmas. Jelentős szervesanyag tartalom ($KOI_{PS} > 2 \text{ mg/L}$) esetén a számított értéket meghaladó mennyiségben kell a koagulálószer adagolni.

3.3 A felüzemi kísérletek eredményei

A felüzemi kísérletek egyik célkitűzése annak vizsgálata volt, hogy a koagulációs arzénmentesítési technológia alkalmazása során a hagyományos homokszűrés kellő hatásfokkal végrehajtja-e a szilárd/folyadék fázisszétválasztást. Ehhez első lépésben az optimális vegyszertípusokat, és vegyszeradagokat kellett meghatározni, melyekkel a $10 \mu\text{g/L}$ -s határérték biztonsággal tartható. A két különböző helyszínen, eltérő vízminőséggel végzett felüzemi kísérletek mind az alkalmazandó vegyszerek típusában, mind a szükséges dózis tekintetében eltérő eredményt adtak. Az első kísérletsorozat helyszíne Hajdúbagos volt, ahol a kálium-permanganát és vas(III)-klorid bizonyult a leghatékonyabb vegyszerkombinációnak. Pocsajon, mintegy kétszer nagyobb KOI_{PS} értékkel jellemezhető szervesanyag tartalom mellett, magasabb pH-val rendelkező nyersvíz esetén a nátrium-hipoklorit és vas(III)-klorid kombináció volt a megfelelő, és megközelítően kétszeres koaguláns dózissra volt szükség az arzénhatárérték eléréséhez. Ez az eredmény felhívja tehát a figyelmet arra, hogy minden nyersvíz egyedi vizsgálatokat igényel a vegyszerek típusának és dózisének meghatározása céljából.

A pocsjai kísérletek során alkalmazott 1-2 mm szemcseméretű hagyományos homokszűrő alkalmasnak bizonyult a keletkező arzéntartalmú pelyhek eltávolítására. 600 g/m² szűrő terhelhetőséget figyelembe véve a számított és kísérletek során tapasztalt szűrési ciklus hossza jó egyezést mutatott: 5,2 m/h szűrési sebesség alkalmazása 14 órás szűrési ciklust eredményezett a félüzemi kísérletekben. 14 óra elteltével a homokszűrő víz vaskoncentrációja növekedésnek indult.

A keverési program változtatása (gyors keverés leállítása, flokkulátortartály kiiktatása) rövid távon nem eredményezett változást a kezelt víz arzénkoncentrációjában, azonban már csupán a flokkulátortartály kiiktatásával is hosszú távon (két öblítés között eltelt időszak részletes mintázása során) egyértelművé vált a lassú keverés szerepe. A flokkulátortartály kizárásával ugyanis a homokszűrők öblítési gyakorisága megkétszereződött, a két öblítés közötti üzemidő a felére csökkent.

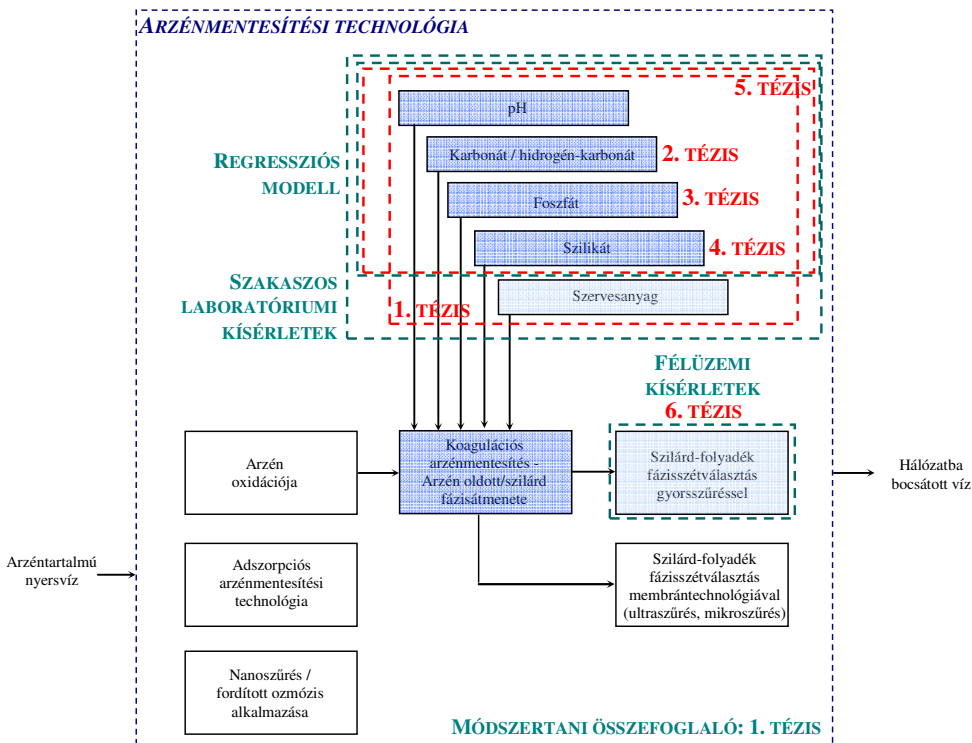
A szűréssel kapcsolatos vizsgálati eredményeket összefoglalva elmondható tehát, hogy megfelelő szemcseméret (1-2 mm), szűrési sebesség (5,2 m/h) és keverési program alkalmazásával a hagyományos homokszűrés alkalmas a keletkező arzéntartalmú pelyhek eltávolítására.

A pocsjai félüzemi kísérletekkel párhuzamosan végzett batch kísérletek alapján megállapítható, hogy a szakaszos laboratóriumi kísérletek eredményei jól közelítik a félüzemi szintű vizsgálatok eredményeit, így a poharas előkísérletek megfelelő alapot szolgáltatnak a félüzemi/üzemi szintű tervezéshez.

4. Tézisek

Az arzénmentesítési technológiák két fő csoportját az adszorpció és a koagulációs technológiák alkotják. A magyarországi mélységi vizek jellege – elsősorban a magas foszfáttartalom – következtében több, speciálisan arzénmentesítésre kifejlesztett, és külföldön kedvező tapasztalatokkal rendelkező adszorbens a hazai körülmények között nem működik kellő hatékonysággal. Kutatómunkám során ezért a koagulációs technológia alkalmasságát vizsgáltam az új, 10 µg/L-es arzénhatárérték biztosításához.

A tézispontokhoz tartozó témaköröket, és a tézisek kidolgozásának módszertanát az 1. ábra mutatja be.



1. ábra – A tézisekhez kapcsolódó témakörök és az alkalmazott módszerek bemutatása (kék szín jelöli azon témaköröket, melyekkel a dolgozat részletesen foglalkozik, világoskék pedig azon területeket, melyeket érint, azonban az adott kérdéskörrel nem foglalkozik részletekbe menően)

1. tézis: Szakaszos laboratóriumi és félüzemi kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy csupán a nyersvíz kezdeti arzénkoncentrációjának figyelembe vétele nem elegendő a koagulációs arzénmentesítési technológia tervezéséhez. Mivel a vízben jelen lévő egyéb szennyezőanyagok – leginkább szervesanyagok, orto-foszfát, valamint szilikát ionok, melyek szintén reakcióba lépnek az adagolt koagulánsal – nagyságrenddel magasabb koncentrációban vannak jelen mint az arzén, ezért a szükséges koaguláns dózist elsősorban ezen komponensek koncentrációi, és nem a nyersvíz arzéntartalma határozzák meg. A technológia tervezése, a koaguláns dózis meghatározása során alapvetően három szint különböztethető meg, melyek alkalmazása a következő sorrendben történik:

- **Modellezés:** a nyersvíz minőségi adatainak ismeretében az optimális koaguláns dózis meghatározása
- **Szakaszos laboratóriumi kísérletek:** az optimális vegyszerdózisok pontosítása céljából (a modellezés eredményeiből kiindulva)
- **Félüzemi kísérletek az optimális vegyszerdózisok pontosítása (a szakaszos laboratóriumi kísérletek eredményeiből kiindulva), valamint az üzemeltetési paraméterek meghatározása céljából.** [10, 13, 20]

Az értekezés tézisei ezen három technológia-tervezési lépést fejtik ki: a modellezéssel kapcsolatos eredményeket az 5. tézis ismerteti, a szakaszos laboratóriumi kísérletek és félüzemi kísérletek kapcsolatát pedig a 6. tézis mutatja be. A 2., 3. és 4. tézisek szakaszos laboratóriumi kísérletek eredményei alapján az egyes vízminőségi paraméterek (lúgosság, orto-foszfát koncentráció, valamint szilikát koncentráció) arzénmentesítésre gyakorolt hatásának részleteit tárgyalják.

Hazánk geológiai adottságai következtében vizeink pufferkapacitása meglehetősen magas, gyakran eléri 10 meq/L értéket. Kísérleteimben ezért vizsgáltam a lúgosság arzénmentesítésre gyakorolt hatását.

2. tézis: Szakaszos laboratóriumi vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy fix koaguláns dózis alkalmazása esetén a lúgosság növekedésével a vízben maradó arzénkoncentráció értéke nő. 0,018 mmol/L (1 mg/L) Fe(III) koaguláns dózissal, ioncserélt vízből előállított modell oldatok esetén 0,125 mmol/L HCO_3^- koncentrációra volt szükség ahhoz, hogy a vas(III)-hidroxid pelyhek kialakuljanak, azonban 1 mmol/L koncentráció érték felett a HCO_3^- jelenléte már növeli a maradó As mennyiségét. Eredményeim alapján a lúgosság leginkább a koagulációt követően kialakuló pH érték befolyásolásán keresztül, közvetett úton fejt ki hatását az arzénmentesítés hatékonyságára, ugyanis nagyobb lúgosság esetén a kísérletet követően kialakuló pH érték is magasabb, ami csökkenést jelent az arzénmentesítés határfokában. Ez a hatás magasabb pH értékeken (> 8,0), nagy mennyiségű HCO_3^- (5 – 10 mmol/L) jelenléte esetén már olyan mértékű, hogy a koagulációs technológiát követően a víz arzénkoncentrációja akár húszszorosa is lehet a 0,125 – 0,5 mmol/L HCO_3^- jelenlétében tapasztalt értéknek. [18, 19, 23]

A magyarországi mélységi vizek egyik jellegzetessége a magas (akár 0,8 mg PO_4 /L koncentrációt elérő) orto-foszfát ion koncentráció. Az adszorpciós technológiák során egyfajta verseny alakul ki a foszfát és arzénat között a szabad adszorpciós helyekért, melynek eredményeképpen az adszorpciós technológiák sokszor nem képesek kellő határfokkal eltávolítani az arzént. Laboratóriumi

körülmények között vizsgálatokat végeztem annak meghatározására, hogy a koagulációs arzénmentesítési technológiát milyen mértékben befolyásolja a foszfát jelenléte.

3. tézis: Szakaszos laboratóriumi kísérletek alapján megállapítottam, hogy koagulációs arzénmentesítési technológia alkalmazása esetén már 0,15 mg/L PO₄-P jelenléte is jelentősen befolyásolja az arzéneltávolítás hatékonyságát. Foszfát tartalmú vizek esetében nem csupán arról van szó, hogy az orto-foszfát ion mólszámának megfelelő többlet vas-koagulánst kell adagolni (azzal a feltételezéssel, hogy így az orto-foszfát FePO₄ formájában kicsapódik). Foszfát jelenlétében olyan vas(III)-hidroxid csapadék képződik, amellyel az arzén nem tud kapcsolatba lépni, így a koagulálószer dózis emelésére van szükség abból a célból, hogy egy adott Fe(III) : PO₄-P [mg/mg] arányt elérve az arzénmentesítés kellő hatékonysággal végbemenjen. Ez az arány a 7,5 – 8,0-as pH tartományban csapvízből, illetve ioncserélt vízből előállított rendszerek esetén megközelítően 10 mg Fe(III)/mg PO₄-P. [18, 19, 23]

Korábbi kutatások kimutatták, hogy a koagulációs arzénmentesítési technológia alkalmazása esetén a vízben jelen lévő szilikát megakadályozza a megfelelő méretű vas(III)-hidroxid pelyhek kialakulását, valamint azt, hogy az arzén a keletkező pelyhekkel kapcsolatba lépjen. Szakaszos laboratóriumi kísérletekben vizsgáltam, hogy a szilikát kedvezőtlen hatása a koaguláns dózis növelésével kompenzálható-e.

4. tézis: A szilikát-tartalmú modell oldatokkal végrehajtott koagulációs kísérletek során a kialakuló vas(III)-hidroxid pelyhek jelentős része a 0,2 µm – 0,45 µm mérettartományba esik. Megállapítottam, hogy ioncserélt vízből előállított modell oldatokban a koaguláns (vas(III)-klorid) dózist növelve a 10 µg/L-es arzénhatárérték elérhető, de 30 – 50 mg/L SiO₂ jelenlétében mintegy 2,5 – 3,5-szer nagyobb koaguláns dózisokra volt szükség a határérték eléréséhez, mint szilikát-mentes rendszerekben. [19, 23]

5. tézis: A vízminőségi paraméterek (pH, lúgosság, orto-foszfát ion koncentráció, szilikát koncentráció és koaguláns dózis) egyenkénti vizsgálatát követően többváltozós regresszió analízis végrehajtásával meghatároztam, hogy közülük melyek a legfontosabb, az arzénmentesítés hatékonyságát leginkább befolyásoló paraméterek. A nyersvíz szilikát koncentrációja és az adagolt vas(III) koaguláns mennyisége bizonyultak a legfontosabb tényezőknek. Ezt követően összefüggést határoztam meg és igazoltam, mely 50 – 60 µg/L kezdeti arzénat koncentráció esetén a nyersvíz kezdeti orto-foszfát ion és szilikát koncentrációja, a koagulációt követően kialakuló pH érték, valamint az adagolt vas koaguláns függvényében megadja a maradék

arzénkoncentráció értékét. Az igazolás során a modell által számított és a mért arzénkoncentráció értékek jó egyezést mutattak, ami azt jelenti, hogy az összefüggés alkalmas arra, hogy előzetes becslést adjon adott vízminőség mellett a koagulációs arzénmentesítés hatékonyságára vonatkozóan. [19, 20, 23]

Az egyes tényezők laboratóriumi vizsgálatát követően félüzemi kísérletek végrehajtására került sor természetes arzéntartalmú, mélységi vizekkel. A félüzemi vizsgálatok célja üzemeltetési szempontból jelentős kérdések tisztázása volt (szűrési sebesség, keverési program), valamint annak meghatározása, hogy a szakaszos laboratóriumi kísérletek eredményei milyen mértékben egyeznek a félüzemi szintű vizsgálatok eredményeivel.

6. tézis: Félüzemi kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a hagyományos gyorsszűrés (1-2 mm-s szűrő szemcseméret, 5 m/h szűrési sebesség alkalmazásával) alkalmas a szilárd állapotú arzénformák megfelelő mértékű eltávolítására. Ennek feltétele azonban a megfelelő vegyszerbekeverés (gyors keverés, majd ezt követően lassú keverés) alkalmazása. Flokkulátortartály hiányában a két szűrőöblítés közötti üzemidő jelentősen (mintegy felére) csökken. Ugyanazon nyersvízzel egyidejűleg végzett félüzemi és szakaszos laboratóriumi kísérletek eredményei alapján megállapítottam továbbá, hogy a szakaszos laboratóriumi kísérletek eredményei jól közelítik a félüzemi szintű vizsgálatok eredményeit, így a poharas előkísérletek megfelelő alapot szolgáltathatnak a félüzemi/üzemi szintű tervezéshez. [16]

5. Irodalomjegyzék

Holm T.R. (2002). Effects of carbonate/bicarbonate, silica, and phosphate on arsenic sorption to hydrous ferric oxide. *Journal of the American Water Works Association* **94**(4), 174-181

Kelemen B. (1991) Humanyag-tartalmú ivóvizek arzénmentesítése vas(III)-sóval. Egyetemi doktori értekezés. Budapest, 1991

Liu R., Qu J., Xia S., Zhang G. és Li G. (2007) Silicate Hindering In Situ Formed Ferric Hydroxide Precipitation: Inhibiting Arsenic Removal from Water. *Environmental Engineering Science* **24**(5), 707-715

Meng X., Bang S. és Korfiatis G.P. (2000). Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research* **34**(4) 1255-1261

6. Laky Dóra publikációi 2002-2009

- [1] **Laky D.** (2003) Korszerű fertőtlenítési eljárások az ivóvízkezelésben. *Vízmű Panoráma* XI. évf. 1. szám
- [2] **Laky D.** (2003) Hatékony arzéneltávolítás koagulációval. *Magyar Hidrológiai Társaság - XXI. Országos Vándorgyűlés*, Szolnok 2003. július 2-3.
- [3] **Laky D.** (2003) Removal of arsenic by coagulation and solid/liquid phase separation. *PhD Hallgatók IV. Nemzetközi Konferenciája*, Miskolc, 2003. augusztus 11-17.
- [4] Licskó I., **Laky D.** (2003) Vízkémia – felkészülési segédanyag építőmérnök hallgatók számára (elektronikus jegyzet)
- [5] **Laky D.** (2003) Water network reconstruction planning to reduce the number of pipe bursts. *17th European Junior Scientist Workshop*, Drezda 2003. szeptember 3-7.
- [6] **Laky D.** (2003) A rekonstrukció ütemezése a csőtörések számának csökkentése érdekében. *VII. Országos Vízi Közű Konferencia*, Sopron 2003. június 12-13.
- [7] Darabos P., **Laky D.**, Honti M., Somlyódy L. (2004) A Fővárosi Vízművek részére kifejlesztett kockázatelemző modell bemutatása. *ÖKO-AQUA VIII. Vízi Közű Konferencia és I. Nemzetközi Kiállítás*, Debrecen, 2004. június 9-11.
- [8] **Laky D.**, László B. (2006) Arzén eltávolítása ivóvízből a koagulációs/flokkulációs technológia alkalmazásával – alapozó laboratóriumi kísérletek. *Magyar Hidrológiai Társaság - XXIV. Országos Vándorgyűlés*, Pécs, 2006. július 5-6.
- [9] László B., **Laky D.** (2006) Ammónium eltávolítás ivóvízből természetes eredetű zeolitok felhasználásával – alapozó laboratóriumi kísérletek. *Magyar Hidrológiai Társaság - XXIV. Országos Vándorgyűlés*, Pécs, 2006. július 5-6.
- [10] **Laky D.**, László B., Czégény I., Hajdu J., Juhász J., Licskó I. (2007) Arzén eltávolítása ivóvízből a koagulációs/flokkulációs technológia alkalmazásával – laboratóriumi és félüzemi kísérletek *ÖKO-AQUA XI. Vízi Közű Konferencia*, Sopron, 2007. június 12-14.
- [11] **Laky D.**, Licskó I. (2007) Vízisztítás – elektronikus jegyzet

[12] **Laky D.**, László B. (2007) Arsenic removal from drinking water by coagulation/flocculation and solid/liquid phase separation – factors affecting the arsenic removal efficiency. *FILTECH Conference 2007*, Wiesbaden, Németország, 2007. február 27. - március 1.

[13] **Laky D.**, László B. (2007) Arsenic removal from drinking water by coagulation – laboratory and pilot-scale experiments. *IWA – UK's Young Water Professionals Conference*, Guildford, Egyesült Királyság, 2007. április 18-20.

[14] **Laky D.**, Neunteufel R., Perfler R., Darabos P. (2008) The Hungarian Inception Project on Benchmarking. In: *Cabrera, E. & Pardo, M. (eds), Performance Assessment of Urban Infrastructure Services. (PI08 Conference – Valencia, Spanyolország, 2008. március 12-14.)* pp. 265-272 IWA Publishing. London

[15] **Laky D.**, Neunteufel R., Perfler R., Darabos P. (2008) Magyarország benchmarking pilot projekt. *ÖKO-AQUA 2008. Nemzetközi Vízi Közmű Konferencia és Szakkiállítás*, Debrecen, 2008. június 11-13.

[16] **Laky D.**, László B., Licskó I., Czégény I., Hajdu J., Juhász J. (2008) Arzénmentesítési félüzemi kísérletek. *ÖKO-AQUA XII. Nemzetközi Vízi Közmű Konferencia és Szakkiállítás*, Debrecen, 2008. június 11-13.

[17] Kretschmer F., Perfler R., Ertl T., Buzas K., Darabos P., Knolmar M., Fülöp R. and **Laky D.** (2008) Asset Management for Water Supply and Wastewater Infrastructure – A Bilateral Austrian-Hungarian Co-operation Project, poszter előadás; *IWA World Water Congress and Exhibition*, Bécs, Ausztria, 2008. szeptember 7-12.

[18] **Laky D.**, László B., Licskó I. (2008) Effects of several water quality parameters on arsenic removal by coagulation – laboratory experiments and a pilot-scale study. *Water Practice and Technology*, **3**(3)

[19] **Laky D.**, Licskó I. (2009) Arsenic Removal by Ferric-chloride Coagulation - Effect of Phosphate, Bicarbonate and Silicate. *ASPIRE 2009 Conference*, Taipei, Tajvan, 2009. október 18-22. (szóbeli előadásra elfogadva)

[20] **Laky D.** (2009) Predictive model for drinking water treatment technology design – the efficiency of arsenic removal by in-situ formed ferric-hydroxide (a *Periodica Polytechnica* c. folyóiratban közlésre elfogadott publikáció)

[21] Licskó I., Czégény I., **Laky D.** és László B. (2009) Nitrifikáció az ivóvízellátásban. *ÖKO-AQUA XIII. Vízi Közmű Konferencia*, Sopron, 2009. június 10-12.

[22] Licskó I., **Laky D.** és László B. (2009) Víz tisztítási technológiák biztonságos működése. *ÖKO-AQUA XIII. Vízi Közmű Konferencia*, Sopron, 2009. június 10-12.

[23] **Laky D.**, Licskó I. (2009) Vas-klorid alkalmazása ivóvizek arzénmentesítésére - orto-foszfát, lúgosság és szilikát hatása, *Magyar Hidrológiai Társaság - XXVII. Országos Vándorgyűlés*, Baja, 2009. július 1-3.

* * * * *

Laky Dóra

BME Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék

1111 Budapest, Műgyetem rkp. 3

Tel: 1-463-4260, Fax: 1-463-3753, E-mail: laky@vkkt.bme.hu