



Arzénmentesítés koagulációval

Doktori (PhD) értekezés

Laky Dóra

Témavezető: Dr. Licskó István egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Építőmérnöki Kar
Víz- és környezetmérnöki alprogram
2009

TARTALOMJEGYZÉK

1	Bevezetés, problémafelvetés	5
2	Szakirodalmi összefoglaló	7
2.1	Az arzén egészségügyi hatásai	7
2.2	Az arzén megjelenése a vízbázisokban.....	7
2.3	Arzéneltávolításra szolgáló technológiák.....	10
2.3.1	Adszorpció és ioncsere	11
2.3.2	Membrántechnológiák	14
2.3.3	Csapadékképző és koagulációs eljárások.....	17
2.4	A koagulációs-flokkulációs technológia alkalmazása arzénmentesítésre.....	17
2.4.1	A koaguláció alapjai.....	17
2.4.2	Arzénmentesítés koagulációval – alapfolyamatok.....	19
2.4.3	A koagulációs arzénmentesítés hatékonyságát befolyásoló tényezők	23
2.4.4	A hagyományostól eltérő, koagulációs folyamatokon alapuló arzénmentesítési eljárások: <i>in-situ</i> arzénmentesítés és elektrokoaguláció.....	27
3	Az értekezés célkitűzései	29
4	Módszerek	32
4.1	A kísérletek módszertana	32
4.1.1	A szakaszos laboratóriumi kísérletek módszertana.....	32
4.1.2	A félüzemi kísérletek módszertana	33
4.2	Analitikai módszerek.....	35
4.3	Az alkalmazott módszerek összefoglalása	36
5	Eredmények és értékelés	38
5.1	Szakaszos laboratóriumi kísérletek	38
5.1.1	Előzetes szakaszos laboratóriumi kísérletek: koagulálószer típusok, oxidáltsági fok, oxidálószer szerepe	38

5.1.2	A pH hatása	42
5.1.3	Karbonát/hidrogénkarbonát hatása.....	44
5.1.4	Orto-foszfát anion hatása.....	48
5.1.5	Szilikát hatása	51
5.1.6	Szervesanyag tartalom hatása	59
5.1.7	A kísérleti eredmények statisztikai értékelése (pH, szilikát, foszfát, hidrogénkarbonát, vas koaguláns koncentrációjának együttes hatása a maradék arzénkoncentrációra)..	60
5.1.7.1	A regressziós összefüggés meghatározása.....	61
5.1.7.2	A regressziós összefüggés igazolása.....	65
5.1.7.3	A hiba nagysága, a megbízhatóság értékelése	66
5.1.8	Koprecipitáció és adszorpció szerepe az arzén oldott-szilárd fázisátmenetében.....	68
5.1.9	A szakaszos laboratóriumi kísérletek eredményeinek összefoglalása.....	70
5.2	Félüzemi kísérletek.....	72
5.2.1	Félüzemi kísérletek Hajdúbagason	72
5.2.1.1	Optimális vegyszerkoncentrációk meghatározása	74
5.2.1.1.1	Nátrium-hipoklorit – Alumínium-szulfát vegyszerkombináció	75
5.2.1.1.2	Nátrium-hipoklorit – Vas(III)-klorid vegyszerkombináció	77
5.2.1.1.3	Kálium-permanganát – alumínium-szulfát vegyszerkombináció	78
5.2.1.1.4	Kálium-permanganát – vas(III)-klorid vegyszerkombináció.....	80
5.2.1.2	A hajdúbagosi félüzemi kísérletek eredményeinek összefoglalása.....	81
5.2.2	Félüzemi kísérletek Pocsajon	82
5.2.2.1	Optimális vegyszerkoncentrációk meghatározása	83
5.2.2.1.1	Kálium-permanganát – vas(III)-klorid vegyszerkombináció.....	83
5.2.2.1.2	Nátrium-hipoklorit – Vas(III)-klorid vegyszerkombináció	86
5.2.2.2	A szűrés hatékonyságának értékelése.....	87
5.2.2.3	A keverési program változtatásának hatása	88

5.2.2.3.1	A keverési program változtatásának rövidtávú hatásai.....	88
5.2.2.3.2	A keverési program változtatásának hatása a teljes szűrési ciklus során.....	90
5.2.2.4	A szakaszos laboratóriumi és félüzemi kísérleti eredmények összehasonlíthatósága.....	92
5.2.2.5	A pocsjai félüzemi kísérletek eredményeinek összefoglalása	93
5.2.3	A regressziós összefüggés alkalmazása a félüzemi kísérletek eredményeire.....	94
6	Eredmények összefoglalása, következtetések.....	96
7	Tézisek	100
8	Irodalomjegyzék	104
	Laky Dóra publikációi 2002-2009.....	112
9	Melléklet.....	115
9.1	Félüzemi kísérletek Hajdúbagason.....	115
9.2	Félüzemi kísérletek Pocsajon.....	121
9.3	Koagulációs eljárást követően kialakuló pH meghatározása	124
9.3.1	Koagulációs eljárást követően kialakuló pH számításának módszertana hidrogénkarbonátos rendszerben.....	124
9.3.2	A pufferkapacitás jelentése szilikátot és orto-foszfátot is tartalmazó modell oldatok esetében	127
9.3.3	Laboratóriumi kísérletek.....	131

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani a következő személyeknek, akik segítségükkel hozzájárultak ahhoz, hogy az értekezés elkészüljön: Dr. Licskó István, Dr. Somlyódy László, Dr. Koncsos László, Dr. Czégény Ildikó, Dr. Fleit Ernő, Hajdu János, Juhász József, László Balázs, Dr. Reinhard Perfler, Musa Ildikó, Perényi Ágnes, Gálffy István, Tomka Péter, Németh Gyöngyi, Varga Erzsébet, Szekeres Adrienn, valamint a HAJDÚVÍZ Zrt. laboratóriumának munkatársai. Ezúton köszönöm a Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék valamennyi munkatársának a munkám ideje alatt nyújtott segítséget.

A kísérleti munka anyagi háttérét a GVOP 3.1.1.-2004-05-0186/3.0 sz. kutatási projekt biztosította.

Külön köszönet illeti férjemet, szüleimet és testvéreimet. Megértésük, segítségük és folyamatos biztatásuk nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

1 Bevezetés, problémafelvetés

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 (Somlyódy et al., 2000).

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) eltávolíthatóak a vízből. Az eljárás alkalmazása során a nyersvízben található arzénat 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 nyersvizek 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 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 az alkalmazott technológiával. Ezeken a telepeken, és az előző határértéket (50 µg/L-t) 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 koagulálószerhez társuló eltávolítási hatásfok megadása. Az ilyen jellegű megállapítások meglehetősen félrevezetőek lehetnek, hiszen a nyersvíz jellege alapvetően befolyásolja a koagulációs arzénmentesítés hatékonyságát.

Doktori értekezésem egyik célja ezért a magyarországi vizekre jellemző körülmények között az arzénmentesítés hatékonyságát befolyásoló környezeti tényezők vizsgálata (pl.: pH, hidrogénkarbonát tartalom, foszfátion, szilikát koncentráció).

Az értekezés célja továbbá a koagulációs technológia gyakorlatban történő alkalmazásának vizsgálata, fontos üzemeltetési paraméterek szerepének (pl.: szűrési sebesség, vegyszerbekeverés) tisztázása.

Az értekezés szakirodalmi összefoglaló fejezettel kezdődik, melyben a hazai és nemzetközi tanulmányok alapján összegzem és értékelem az arzénmentesítéssel kapcsolatos ismereteket, az eltávolítási technológiákat, és részleteiben a koagulációs arzénmentesítési technológiát.

Ezt követően a 3. fejezet a részletes célkitűzéseimet tartalmazza.

A módszertani rész tárgyalja a laboratóriumi, valamint félüzemi vizsgálatokban alkalmazott kísérleti és analitikai módszereket.

Az 5. fejezet tartalmazza az elért eredményeket. A fejezet a szakaszos laboratóriumi kísérletek során elért eredmények bemutatásával kezdődik, az egyes vízminőségi paraméterek arzénmentesítésre gyakorolt hatásának részletes bemutatásával. Ezt követően regresszió analízis alkalmazásával vizsgálom ezen vízminőségi paraméterek (pH, orto-foszfát, szilikát, karbonát) együttes hatását a koagulációt követően maradó arzénkoncentráció értékére. Az üzemeltetéssel kapcsolatos kérdések tárgyalása a félüzemi kísérletek eredményeit bemutató 5.2 fejezetben található.

A 6. fejezet az elért eredményeket foglalja össze, melyet a téziseket összefoglaló 7. fejezet követ.

2 Szakirodalmi összefoglaló

2.1 Az arzén egészségügyi hatásai

Az arzén bizonyítottan rákkeltő hatású anyag. Belélegezve tüdőrákot okoz, más úton a szervezetbe jutva, krónikus hatását kifejtve vese- hólyag- máj- illetve bőrrák előidézője. (Csanády, 1998; Edwards, 1994). Tajvan délnyugati részén magas arzénkoncentrációjú (10 – 1820 µg/L) víz tartós fogyasztása az ún. „feketeláb” betegség kialakulásához vezetett (Tseng, 1977).

Az arzén három úton juthat be az emberi szervezetbe: a levegőből, élelmiszer- illetve ivóvíz fogyasztása következtében. A levegőben található arzén koncentrációja csupán néhány ng As/m³, ez alól kivételt képeznek azok a területek, ahol valamilyen ipari tevékenység által az arzén magas koncentrációban a légtérbe jut (Frederick, 1994). A táplálék által naponta a szervezetbe jutó arzén mennyisége nagyrészt az étkezési szokások függvénye: az élelmiszerek közül elsősorban a tengeri eredetű élelmiszerek arzéntartalma magas. A 10 µg/L-es ivóvízhatárérték megállapítása 100 µg maximálisan megengedhető napi arzénfogyasztás alapulvételével történt (70 éven keresztül történő fogyasztás esetén), melyből az élelmiszerek útján az egy főre eső arzénbevitel: 80 µg. Így az ivóvíz által a szervezetbe jutó arzén mennyisége naponta maximum 20 µg lehet, ami 2 literes napi ivóvízfogyasztást feltételezve 10 µg /L maximálisan megengedhető arzénkoncentrációt eredményez. Magyarországon azonban az Országos Élelmezés és Táplálkozástudományi Intézet adatai szerint az egy főre jutó arzénbevitel élelmiszerek által csupán 20 µg-ra tehető. Ennek következtében hazánkban a 10 µg/L-nél magasabb ivóvíz határérték sem jelentene egészségügyi kockázatot (Csanády, 1998). Az Európai Unióhoz történt csatlakozásunk eredményeképpen azonban az uniós szabályozások hazánkra is kötelező érvényűekké váltak, ezért a 10 µg/L-s határértéknek megfelelő ivóvizet kell tudnunk biztosítani az egész ország területén.

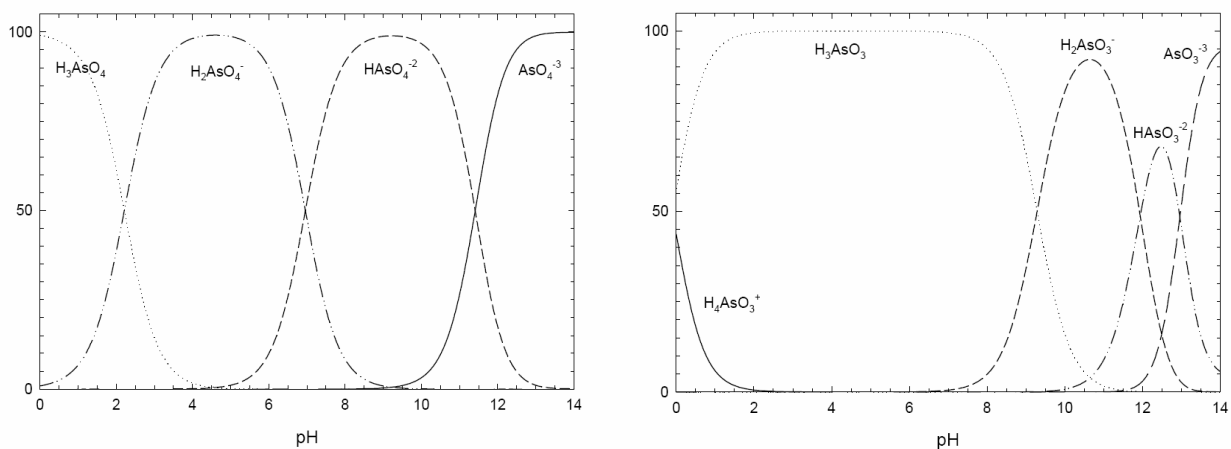
2.2 Az arzén megjelenése a vízbázisokban

Az arzén geokémiai adottságok következtében és emberi hatások eredményeképpen jelenik meg vizeinkben. Általánosságban elmondható, hogy a felszín alatti vizek arzéntartalmának világszerte – így Magyarországon is – fő előidézője a talajból, kőzetekből történő kimosódás, a természetes eredetű szennyezés (DeMarco et al., 2003; Dombay, 2002). Az emberi hatások közé tartozik az arzéntartalmú peszticidek használata, szulfid ércek kitermelése illetve feldolgozása, fosszilis tüzelőanyagok égetése, az elektronika, a fa- és gyógyszeripar melléktermékei (Dombay, 2002; Pierce és Moore, 1982). Ezen tevékenységek következtében a talaj arzénnel szennyeződhet, amely így bekerülhet a felszín alatti vagy a felszíni ivóvízbázisokba. Az arzént a hazai iparágak közül az üvegyártás használja jelentős mennyiségben, de egyes festékekben is előfordul (Csanády, 1998).

A vízben megtalálható szerves arzénformák közül a monometil-arzenátot, illetve dimetil-arzenátot kell megemlíteni, azonban az arzén jelentős része szervesetlen formában fordul elő, az oxidatív/reduktív környezettől függően arzenát [As(V)], illetve arzenit [As(III)] formájában. A szervesetlen arzénformák előfordulását a pH függvényében a 1. ábra mutatja be (Kim, 2005). Az arzenát anionos illetve disszociálatlan formában fordul elő: H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} . A vízkezelés során alkalmazott pH esetén az anionos forma jellemző, míg az alacsony pH ($\text{pH} < 4$) értékeken a disszociálatlan forma. Az arzenit lehetséges előfordulásai a pH függvényében: H_4AsO_3^+ , H_3AsO_3 , HAsO_2 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} . A redukált állapotú arzenit a vízkezelés során alkalmazott pH tartományon főként disszociálatlan formában található (DeMarco et al., 2003; Fields et al., 2000).

Magyarországon arzén a mélységi vizekben fordul elő, ahol a redukzív viszonyok miatt az arzenit a jellemző arzén-forma, gyakran határértéket meghaladó mennyiségben.

A 2. ábra mutatja a felszín alatti vizekben lejátszódó fontosabb arzén-reakciókat. Oxigéntartalmú vizekben a redukált állapotú arzenit (As(III)) több hét, esetleg hónap alatt arzenáttá (As(V)) oxidálódik. Az aerob környezetben így az arzén vagy oldott állapotú arzenátként van jelen, vagy vas, illetve mangán-oxid felületén megkötődik. Az orto-foszfát és arzenát között verseny alakul ki a fém-oxidok adszorpciósi helyeiért, így – amennyiben az orto-foszfát koncentráció magas – jelentős mennyiségű oldott arzén juthat a vízbe. Anaerob környezetben (a 2. ábra szerinti középső zónában), a fém-oxidok redukálódása következtében, a vas és a mangán oldott állapotban a víztérbe jut. Ezáltal a fém-oxidok felületén korábban megkötődött arzén is oldott állapotba kerül, és visszaalakul redukált állapotú arzenitté. Ebben a zónában a legstabilabb az arzén. Anaerob környezetben, szulfidok jelenlétében az As(III) immobilizálódik, csapadékká (As_2S_3 , As_2S_2 , FeAsS) alakul (Edwards, 1994; Öllös, 1998).



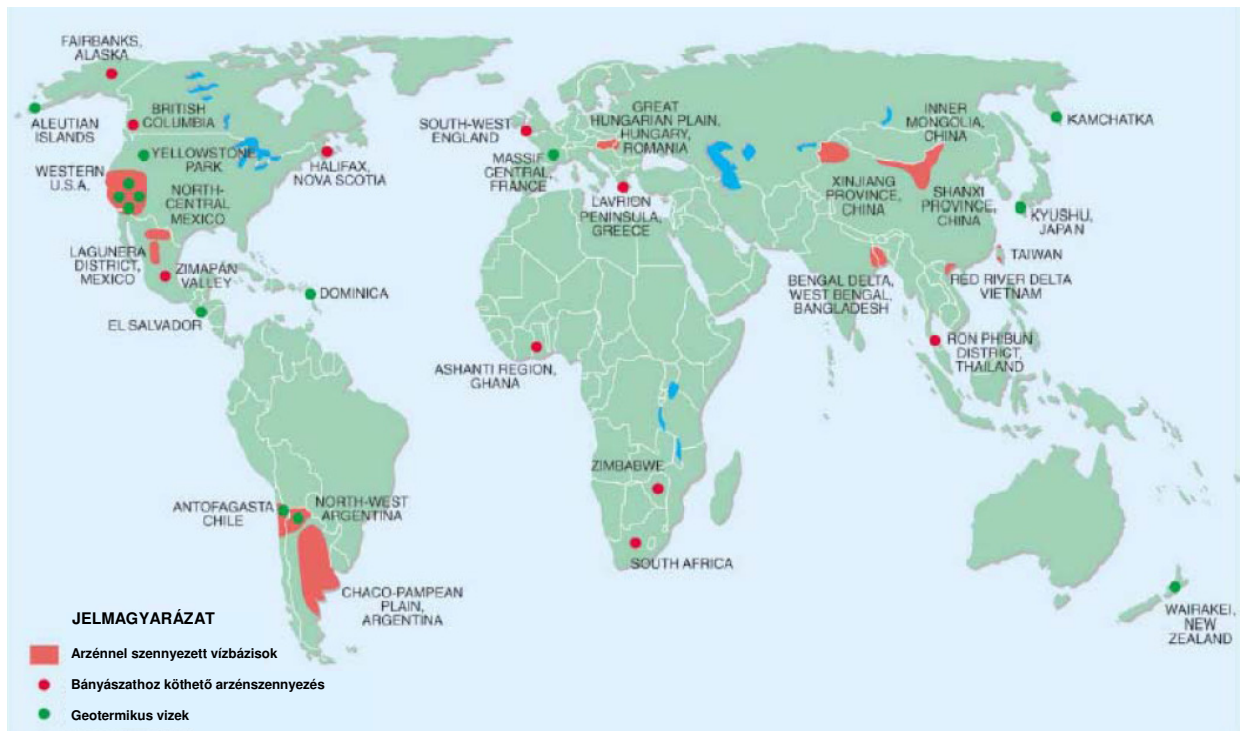
1. ábra – Arzenát (bal oldali ábra) és arzenit (jobb oldali ábra) formák százalékos aránya a pH függvényében (Kim, 2005)

Felszín alatti víz	Kulcsfontosságú reakciók
Aerob	As(III) oxidációja As(V)-á As szorpció, koprecipitáció oxidokkal Megkötődött As(V) és foszfát cseréje
	$Mn^{2+} \rightarrow MnO_2 \cdot H_2AsO_4$ $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3 \cdot H_2AsO_4$ $HAsO_2 \rightarrow HAsO_4^{2-}$
Anaerob nincs H ₂ S	$HAsO_4^{2-} \rightarrow HAsO_2$ $Fe(OH)_3 \cdot H_2AsO_4 \rightarrow Fe^{2+} + HAsO_2$ $MnO_2 \cdot H_2AsO_4 \rightarrow Mn^{2+} + HAsO_2$ As(V) redukciója As(III)-é Fe/Mn oxidok redukciója Oldott állapotú As víztérbe jutása
Anaerob H ₂ S	$HAsO_2 + HS^- \rightarrow As_2S_3$ or AsS $Fe^{2+} \rightarrow FeS \cdot HAsO_2$ Oldott As(III) kicsapódása arzénszulfidként vagy arzéntrisulfidként / koprecipitáció FeS-al

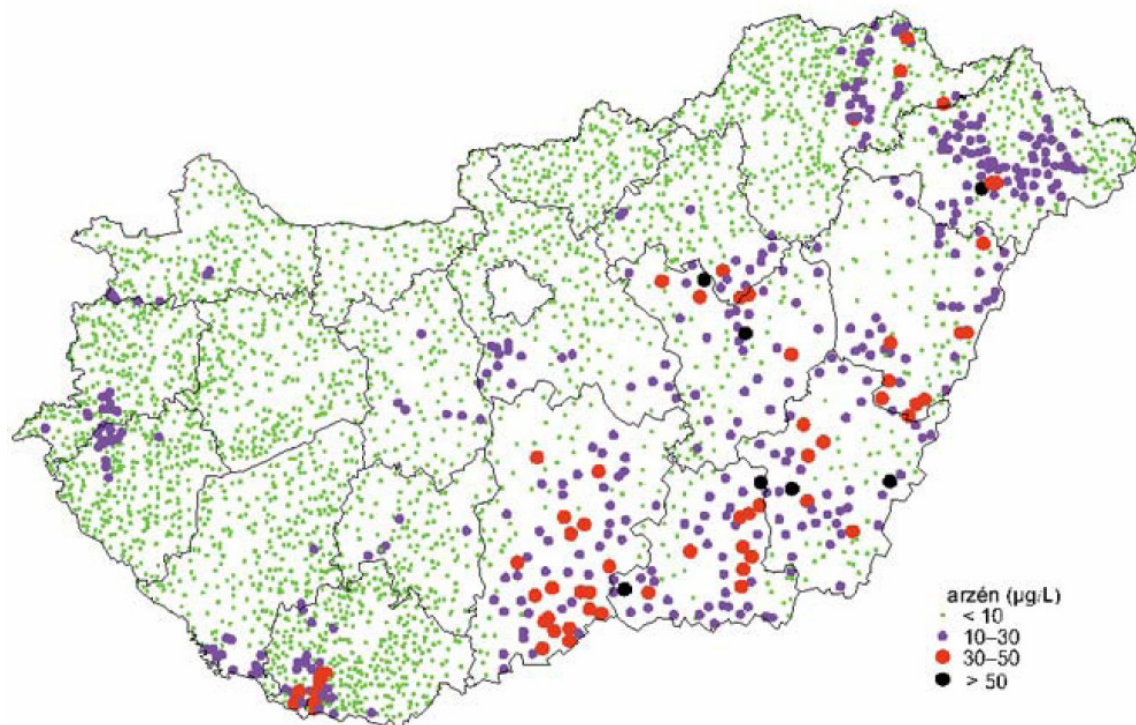
2. ábra – Az arzén reakciói a vízi környezetben (Edwards, 1994)

A vízben található arzén koncentrációja számos országban meghaladja az Egészségügyi Világszervezet által ajánlott maximális koncentrációértéket (10 µg/L). Legsúlyosabb a helyzet Indiában (Nyugat-Bengália) és Bangladesben. Ezeken a területeken az arzén a legjelentősebb egészségkárosító környezeti tényezővé lépett elő, hiszen mintegy 100 millió embert fenyeget az arzénfogyasztás következtében kialakuló daganatos megbetegedés veszélye (Bhattacharya et al., 2007). Jelentős mennyiségű arzént találtak még a Föld különböző pontjain a mélységi rétegvizekben: Tajvanon, Mexikóban, Chilében, Japánban, Nagy-Britanniában, az Amerikai Egyesült Államokban és hazánk területén is (Anawar et al., 2002).

A magyarországi helyzetet a 4. ábra mutatja be. Több település nem teljesíti a régi szabvány által előírt határértéket (50 µg/L) sem, számos területen pedig az arzénkoncentráció a régi szabvány szerint még megfelelt, azonban az új, szigorúbb határértéket már nem tudja teljesíteni. Az érintett területek főként az ország délkeleti részén helyezkednek el (Békés megyében 160-250 µg/L), de jelentős a szennyezés mértéke Baranya és Szabolcs-Szatmár-Bereg megye területén is. Országszerte 70 településünkön 30 µg/L, 400 településünkön 10 µg/L feletti az ivóvíz arzénkoncentrációja, ez körülbelül 1,4 millió embert érintő probléma (Galambos, 2006).



3. ábra – Arzénnel szennyezett felszín alatti vizek (Smedley és Kinniburgh, 2002)



4. ábra – Arzén előfordulása a vezetékes ivóvízben Magyarországon (ÁNTSZ, 2000 *in*: Galambos, 2006)

2.3 Arzéneltávolításra szolgáló technológiák

Az arzéneltávolításra szolgáló technológiák alapvetően három csoportba sorolhatóak (Galambos, 2006):

- Adszorpciós eljárások (aktivált alumíniumoxid; vasoxidos töltetek; ioncsere)
- Membránműveletek (membránszűrés; elektrodiálízis)
- Csapadékképző/koagulációs eljárások (Fe/Al-koaguláció; Fe-Mn oxidáció; meszes lágyítás)

2.3.1 Adszorpció és ioncsere

Az adszorpció fizikai folyamat, melynek lényege, hogy a folyadék vagy gáz fázisban található eltávolítandó komponensek szilárd felületen (adszorbensen) megkötődnek (adszorbeálódnak), akumulálódnak. Ez a megkötődés az adszorbeálódó molekula és az adszorbens közötti elektrosztatikus erőnek és a van der Waals erőnek köszönhető. Amennyiben nem csupán megkötődésről van szó, hanem az eltávolítandó komponens adszorbeálásával egyidejűleg az adszorbens felületéről ugyanolyan töltésű ion a vízbe jut (többnyire kloridion), a folyamatot ioncserének nevezik.

Bizonyos típusú adszorbensek és ioncserélők alkalmasak a vízben található arzén eltávolítására. Mohan és Pittman (2007) mintegy 600 tanulmány feldolgozásával átfogó értékelést készített az adszorpciós arzénmentesítésről. A kutatások során az alkalmazható adszorbensek rendkívül tág körét vizsgálták: aktív szén adszorbensek különböző fajtáit (a kereskedelmi forgalomban kapható adszorbenseket, valamilyen anyaggal – többnyire vassal – kezelt adszorbenseket, hamuból, kókuszdió héjából előállított aktív szenet, stb.); mezőgazdasági termelésből és ipari termelésből származó hulladék/melléktermék (rizshéj, barnaszén, tőzeg, tölgyfa kérge, vörösiszap, Fe(III)/Cr(III)-hidroxid hulladék, vízkezelési technológiából származó iszap, stb.) felhasználhatóságát; mangán zöldhomokot; agyagásványokat; zeolitokat; aktivált alumíniumot; titánium-dioxidot; vas-oxidokat, vas-oxihidroxidokat és vas-hidroxidokat; portland cementet; hidrotalcitokat; foszfátokat; ioncserélőket valamint biomassza alkalmazását arzénmentesítésre (Kumari et al., 2005).

Az egyes adszorbensek arzéneltávolítási hatékonyságát nagymértékben befolyásolja a nyersvíz jellege. A víz pH értéke, a nyersvíz arzénkoncentrációja és a vízben található egyéb anionok mennyisége a legfontosabb tényezők.

A vízben található egyes anionok és az arzenit/arzenát ionok között verseny alakul ki a szabad adszorpciós helyekért. Amennyiben a nyersvízben foszfát, bikarbonát, szilikát vagy szulfát található, számolni kell azzal, hogy az adszorbens arzénmegkötő kapacitása jelentősen csökken. Driehaus (1994) granulált vas-hidroxid (GEH) adszorbens arzénmegkötő képességét vizsgálta foszfát, fluorid, szulfát és klorid ion jelenlétében. A moláris arányokat figyelembe véve a vizsgált

anionokra a következő szelektivitási sorrendet írta fel: arzenát > foszfát > fluorid > szulfát > klorid. A sorrend alapján tehát a GEH arzenre szelektív adszorbensnek minősül, azonban míg az arzén a vizekben többnyire 10-100 µg/L koncentrációban fordul elő, addig a többi anion koncentrációja általában egy (esetleg több) nagyságrenddel nagyobb, így jelenlétük drasztikusan csökkentheti az adszorbens arzén-megkötő kapacitását. Driehaus (1994) részletesen vizsgálta a foszfát hatását a GEH kapacitására. Eredményei szerint kezdetben a foszfát/arzenát arány növekedésével a megkötött arzenát mennyiség rohamosan, később kisebb mértékben csökken. Foszfát/arzenát = 5 mólaránynál mintegy negyedannyi arzenát kötődik meg, mint foszfát jelenléte nélkül, ez a szám 10-es arány esetén 10%, 20-as arány esetén 7-8% (Kardos, 2006).

Driehaus (2002) tanulmányában 16 olyan németországi víztisztító telep adatait értékeli ki, ahol GEH-el történő arzéneltávolítást alkalmaznak. A vizsgált telepek többnyire vidéki területeken található, kis vízművek. A nyersvíz pH-ja 6 és 8 között változott, míg a kezdeti arzénkoncentráció 10 – 40 µg/L. A kiindulási arzénkoncentrációk és az egyéb – adszorpcióval történő arzénmentesítést befolyásoló – nyersvíz paramétereiből adódó különbségek ellenére az arzéneltávolítás és pH közötti összefüggés egyértelműnek mondható: a GEH töltet kimerüléséig alacsony, 6-os pH értéken mintegy 280 000 ágytérfogató kezelésére volt alkalmas, míg 8-as pH-n csupán 60 000 – 90 000 ágytérfogatónyi víz arzénmentesítésére.

Thirunavukkarasu et al. (2003) As(III) és As(V) granulált vas-hidroxidon történő eltávolítását vizsgálta különböző pH értékeken. A kísérletek azonos eltávolítási hatásfokot eredményeznek a redukált és oxidált állapotú arzénre, azonban megállapították azt is, hogy a granulált vas-hidroxidon átvezetett víz arzenit-tartalma arzenáttá alakult. A vizsgálatokat 5,0 és 8,5 közötti pH értékeken végezték, és optimális pH-nak a 7,6-s érték adódott. 500 µg/L kezdeti arzénkoncentrációról (ez az érték a magyarországi mélységi vizekre nem jellemző) indulva oszlopos kísérleteket hajtottak végre, melyben vizsgálták, hogy hány ágytérfogatónyi víz kezelésére alkalmas az adszorbens. A kimerülés időpontjának azt tekintették, amikor az adszorbensről elfolyó víz arzéntartalma eléri az 5 µg/L-t. Ezen körülmények között az adszorbens mintegy 1200 ágytérfogatónyi víz kezelésére alkalmas, amely tehát jóval alatta van a Driehaus (2002) által megállapított értéknek. Az eltérés oka az adszorbens különböző szerkezete mellett az is lehet, hogy míg az utóbbi kísérletsorozatot nagyon magas kezdeti arzénkoncentrációval végezték, addig az előbbi a valós körülmények (10 – 40 µg/L) között tapasztalt értékeket mutatta be.

Streat et al. (2008) 4-9 közötti pH értékeken végezte adszorpciós vizsgálatait. Leghatékonyabb arzéneltávolítás a 4-es pH értéken következett be, ami tehát ellent mond Thirunavukkarasu et al. (2003) eredményeinek.

Möller és Sylvester (2008) a vízben jelenlévő szilikát és pH együttes hatását vizsgálta vas-hidroxid adszorbensen. 7,5 feletti pH értékeken a víz Si tartalma elsősorban anionos formában jelenik meg (úgy mint $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ és $\text{Si}_2(\text{OH})_5^-$), amely negatív hatással van az adszorbens arzenát megkötő kapacitására. Így 7,5-s pH felett jelentős (~30 mg/L) Si tartalom esetén az adszorpciós kapacitás számottevő csökkenésével kell számolni. Alacsonyabb pH értéken a szilikát hatása kevésbé jelentős.

Egy másik, arzénmentesítésre gyakran alkalmazott, kereskedelmi forgalomban lévő adszorbens az aktivált alumínium. Lin és Wu (2001) az arzénmegkötő kapacitás változását vizsgálták az arzén oxidációs száma, kezdeti arzénkoncentráció és nyersvíz pH függvényében. Mérési eredményeik szerint 0,49 – 4,90 mg/L arzenit koncentráció esetén az aktivált alumínium kapacitása 0,1 – 1 mg As/g közötti érték. pH függvényében jelentős változást csak a legmagasabb (4,90 mg/L) arzenit koncentráció esetén tapasztaltak, a legkedvezőbb arzénmegkötő kapacitást 7,5-hez közeli pH értékeken kapták. Az adszorbens kapacitása arzenátra nagyságrenddel nagyobb: 2,85 – 11,52 mg/L arzenát koncentráció esetén a kapacitás értéke a savas pH tartományban 3 – 12 mg As/g volt. 7 feletti pH értékek esetén azonban a kapacitás értéke rohamosan csökken. Singh és Pant (2004) az oxidált állapotú arzenátra a legkedvezőbb pH tartománynak a 6 – 8 közötti értékeket találta, míg a redukált állapotú arzenit esetében jelentős eltérést tapasztalt a különböző pH értékeken mért eltávolítási hatásokban, a legkedvezőbbnek a 7,6-s pH bizonyult. Ez utóbbi érték összhangban van a Lin és Wu (2001) által tapasztalt értékkel, azonban ők arzeniteltávolításban jelentős pH függést csak a legmagasabb vizsgált arzenit koncentráció (4,90 mg/L) esetén tapasztaltak. Meg kell azonban jegyezni, hogy ilyen magas arzénkoncentrációk a mélységi vizekre nem jellemzőek. Az ilyen extrém arzénkoncentráció értékeken mért szorpciós kapacitások rendkívül félrevezetőek lehetnek, hiszen a megállapított nagy kapacitások következtében a vízműtelepre tervezett adszorbensek jelentősen alulméretezettek lesznek, és azok kimerülése a tervezett időtartam töredéke alatt megtörténik.

Az aktív szénhez hasonlóan az aktivált alumíniumra felvitt vas-hidroxid arzénmegkötő képességére is történtek mérések (Hlavay és Polyák, 2005; Hódi et al., 1995), melyek eredményeképpen magasabb arzeneltávolítási hatások adódtak a vas-hidroxiddal kezelt adszorbens esetén a kezeletlen adszorbensre kapott értékekkel összehasonlítva.

Khandaker et al. (2006) kétfajta adszorbenssel: vassal kezelt aktivált alumíniummal és granulált vas-hidroxiddal végzett arzénmentesítési kísérleteket, melyek során többféle anion (szilikát, fluorid, bikarbonát, klorid, nitrát, szulfát) arzenáteltávolításra gyakorolt hatását vizsgálta. A vassal bevont aktivált alumínium vizsgálata során a nyersvíz kezdeti arzénkoncentrációja csupán 13 µg/L volt. Az arzén mellett a szilikát, fluorid és bikarbonát is megkötődött az adszorbens

felületén, azonban a klorid, nitrát és szulfátkoncentráció nem csökkent az adszorbensen történt átvezetés hatására. Az adszorbens arzénmegkötő kapacitása 29,9 $\mu\text{g As(V) / g adszorbens}$. A granulált vas-hidroxid esetén a szabad adszorpciós helyekért a szilikát és bikarbonát versenyzett az arzenáttal (melynek kezdeti koncentrációja 19 $\mu\text{g/L}$ volt), a nyersvíz fluorid, klorid, nitrát és szulfát tartalmában azonban nem történt számottevő változás. Az adszorbens kapacitása 286 $\mu\text{g As(V) / g adszorbens}$, ami tehát majdnem tízszerese a vassal kezelt aktivált alumíniumnál tapasztalt értéknek. A két adszorbens kapacitása közötti jelentős eltérés részben az alkalmazott nyersvizek különböző minőségével magyarázható. Az aktivált alumíniummal végzett kísérletben a víz pH értéke 8,1 volt, míg a granulált vas-hidroxid vizsgálatánál 7,2, amely alacsonyabb érték az arzén adszorpciója szempontjából kedvezőbb. Továbbá a granulált vas-hidroxid vizsgálata esetén a kezdeti As(V) koncentráció némileg magasabb volt, amely bizonyos mértékig szintén hozzájárulhatott a magasabb kapacitásértékhez.

Az adszorbensekkel végzett kutatási eredményeket összefoglalva tehát elmondható, hogy az adszorbensek arzénmegkötő kapacitása között jelentős az eltérés, melynek oka a kísérletekben alkalmazott különböző nyersvízminőség. Általánosságban igaz az, hogy az alacsonyabb pH az arzén adszorpciójára kedvező hatással van (Holm, 2002; Lin és Wu, 2001; Driehaus, 2002; Streat et al., 2008), alacsonyabb pH értéken ugyanis az adszorbens pozitív felületi töltéssel rendelkezik, melyen a negatív töltésű ionok megkötődése hatékonyabb. A vízben található anionok (foszfát, szilikát, szulfát, karbonát, bikarbonát, fluorid, klorid, nitrát) és az arzén között verseny alakulhat ki a szabad adszorpciós helyekért, azonban ennek mértéke mindig az adott nyersvíz jellegétől függ (az egyes anionok koncentrációjától, pH-tól). A nyersvíz szervesanyag tartalma tovább csökkentheti az adszorbensek kapacitását (Redman et al., 2002). A vas-hidroxid alapú adszorbensek arzénmegkötő kapacitása általában nagyobb, mint az alumínium-oxid alapúaké (Lin és Wu, 2001). Míg a vas-hidroxid előoxidáció nélkül is képes az arzén megkötésére, – melynek oka feltehetően az arzenit oxidációja a vas(III)-hidroxid által (Thirunavukkarasu et al., 2003) – addig aktivált alumínium-oxid alkalmazása esetén általában előoxidáció szükséges (Lin és Wu, 2001).

2.3.2 Membrántechnológiák

A membrántechnológiával történő arzéneltávolítás során alapvetően kétfajta eljárás különböztethető meg:

- A technológiák egyik csoportjánál az arzén oldott/szilárd fázisátmenetét követően a membrán egységben a szilárd/folyadék fázisátváltás történik meg. Ebben az esetben az alkalmazott membrántechnológia általában a mikroszűrés, és ezt megelőzően a víz

előkezelésére (koagulációra) van szükség annak érdekében, hogy az oldott arzén szilárd állapotúvá alakuljon.

- A technológiák másik csoportjánál a membrán alkalmas az oldott állapotú arzén eltávolítására, előzetes kicsapásra nincsen szükség. Ebbe a csoportba tartozik a fordított ozmózissal, valamint nanoszűrőssel történő arzénmentesítés.

Floch és Hideg (2004) előkezelést követően ZW-1000 (Zenon) mikroszűrővel végzett arzénmentesítést vizsgálták. Mivel a nyersvíz eredetileg redukált állapotú arzént tartalmazott, ezért az előkezelés első lépéseként kálium-permanganátos oxidációt alkalmaztak, majd vas(III)-szulfátos koagulációt, lassú keverést, ülepítést, és ezt követően vezették a vizet a membránra. Az eredetileg 250-300 µg/L arzénkoncentrációjú kútvízből a kezelés eredményeképpen megbízhatóan határérték alatti arzénkoncentrációval rendelkező vizet tudtak előállítani.

Han et al. (2002) és Wickramasinghe et al. (2004) hasonlóan vas-sóval (vas(III)-kloriddal illetve vas(III)-szulfáttal) előkezelt víz mikroszűrését vizsgálták különböző pH értékek és vas dózisok esetén. A kétfajta vas-só hatékonysága között számottevő eltérést nem tapasztaltak. A pH érték csökkentésével (6,2-re) az arzéneltávolítás hatékonysága javult, melynek oka az alacsonyabb pH pehelyképződésre gyakorolt pozitív hatása. Kis mennyiségű (0,3 mg/L) kationos polimer (flokulálószer) hozzáadásával a kezelt víz arzénkoncentrációjában jelentős változást nem tapasztaltak, azonban a permeátum fluxus jelentősen növekedett.

Sato et al. (2002) a nanoszűrés alkalmazhatóságát vizsgálta arzénmentesítésre, majd az eljárást összehasonlította a hagyományos – koaguláción és gyorszűrésen alapuló – technológiával. A hagyományos technológia a következő lépésekből épült fel: koaguláció és ülepítés; közbenső klórozás; gyorszűrés. A nanoszűrés vizsgálata kiterjedt a redukált és oxidált állapotú arzénre, szintetikus és természetes oldatokra egyaránt, különböző üzemi nyomásértékekre. A membrántechnológia eltávolítási hatásfoka oxidált állapotú arzén esetén, előkezelés nélkül 85 % - 98 % között volt az alkalmazott nyomásértékektől és a membrán típusától függően. A redukált állapotú arzén eltávolítása lényegesen rosszabb hatásfokkal történt meg (7 % - 82 %). A természetes és szintetikus előállított oldatok arzéneltávolításában lényegi eltérés nem mutatkozott, ami arra utal, hogy a nanoszűrőssel történő arzénmentesítést nem befolyásolják a vízben található egyéb szennyezőanyagok. A tanulmány a következtetésekben megállapítja, hogy a nanoszűrés kedvezőbbnek bizonyult a hagyományos eljárásnál, hiszen alkalmazásával a redukált állapotú arzén eltávolítása is bekövetkezett, előoxidációra nem volt szükség. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagyni azt a tényt, hogy a hagyományos eljárásnál közbenső klórozás, és nem előoxidáció történt. Amennyiben a koagulálószer alkalmazása előtt történt volna meg az

oxidálószer adagolás, a technológia feltehetően ugyanolyan mértékben képes lett volna az arzén eltávolítására, mint ahogyan azt a nanoszűrés véghezvitte.

Urase et al. (2008), Kosutic et al. (2005) és Saitúa et al. (2005) nanoszűréssel, Brandhuber és Amy (2001) ultraszűréssel, Kang et al. (2000) fordított ozmózissal történő arzénmentesítéssel kapcsolatban végeztek kutatásokat, melynek során vizsgálták az arzén oxidációs száma, a vízben található egyéb szennyezők és a pH hatását az eltávolítás hatásfokára. pH tekintetében elmondható, hogy a kapott eredmények megegyeznek. Magasabb pH értékeken hatékonyabb arzéneltávolítást tapasztaltak, különösen a redukált állapotú arzenit esetében. A magasabb pH értékeken az arzenát többvegyértékű anionként fordul elő, és ebben a tartományban már az arzenit is anionként található a vízben. Ugyanakkor a membrán negatív felületi töltése a pH emelkedésével együtt szintén növekszik, ezáltal taszítja a membrán közelébe kerülő arzenit és arzenát ionokat, ami ily módon az eltávolítás hatásfokát javítja. Brandhuber és Amy (2005) a pH hatása mellett az egyéb ionok, illetve szervesanyag hatását is vizsgálta. A pH függvényében az oxidált arzenát egyvegyértékű, kétvegyértékű vagy többvegyértékű anionként fordul elő. Az eredmények alapján a többvegyértékű anionok eltávolítása lényegesen hatékonyabban történt meg, ami szintén a membrán felülete és az anionok közötti taszítóerőnek köszönhető. Pozitív ionok jelenlétében az arzéneltávolítás hatásfoka csökken. Ennek oka feltehetően az, hogy a vízben található pozitív töltésű ionok a membrán-mátrixban található töltéssel rendelkező komponensekkel reagálnak, ezáltal csökkentik a membrán töltését. Semleges felület esetén azonban az anionok taszítóerő hatására történő visszatartása elmarad. A kutatás egyik érdekes eredménye az, hogy szervesanyag jelenlétében hatékonyabb arzéneltávolítást figyeltek meg. Ennek magyarázataként azt adták a kutatók, hogy a szervesanyag és a vízben jelenlévő pozitív töltésű ionok komplexeket alkotnak, melynek eredményeképpen a kationok nem semlegesítik a membrán felületét, így az továbbra is hatékonyan tartja vissza a negatív töltéssel rendelkező arzenit, illetve arzenát ionokat.

A membrántechnológiával történő arzénmentesítésre vonatkozó kutatási eredményeket összefoglalva megállapítható, hogy a koagulációs előkezeléssel kombinált membrántechnológiák (elsősorban mikroszűrés) alkalmazása esetén az arzénmentesítés hatékonyságát lényegében a koagulációs lépés, az arzén oldott-szilárd fázisátmenetének eredményessége határozza meg. A koagulációt befolyásoló vízminőségi jellemzőket, azok arzénmentesítésre gyakorolt hatását a 2.4.3 fejezet foglalja össze. Nanoszűrés, illetve fordított ozmózis esetén az arzénmentesítés hatékonyságát a membrán felületi töltése alapvetően befolyásolja. Mivel a pH emelkedésével a negatív felületi töltés növekszik, ezért a membrán az anionos formában előforduló arzénvegyületeket kedvezőbb hatásfokkal tartja vissza. Egyes vízminőségi jellemzők (pl. szerves

molekulák) közvetett módon növelhetik az arzénmentesítés hatékonyságát azáltal, hogy reagálnak a vízben található kationokkal, melynek következtében azok nem lesznek képesek a membránok negatív felületi töltésének a semlegesítésére.

2.3.3 Csapadékképző és koagulációs eljárások

A csapadékképző/koagulációs eljárások közé tartozik a fémsó (többnyire vas vagy alumínium só) adagolásával végrehajtott arzénmentesítés, illetve a meszes vízlágyítás során történő arzéneltávolítás.

A meszes vízlágyítás alkalmazásakor keletkező CaCO_3 és Mg(OH)_2 csapadékon történő adszorpció és koprecipitáció eredményeképpen az eredetileg oldott arzén partikulált arzéné alakul, amely ezt követően ülepitéssel, illetve szűréssel eltávolítható a vízből. Ezen oldhatatlan csapadékok kialakulásához azonban 10-11 feletti pH értékek szükségesek, ezért meszes vízlágyítást kizárólag arzén eltávolítása céljából nem alkalmaznak, azonban arzéntartalmú, kemény víz lágyítása során az arzéntartalom is – mintegy járulékos hatásként – csökkeni fog (Öllös, 1998).

A 2.3.1 és 2.3.2 fejezetekben ismertetett adszorpció, illetve membrántechnológiával történő arzénmentesítés a hazai gyakorlatban egyelőre nem terjedt el. A magyarországi mélységi vizek jellege – elsősorban a magas foszfátartalom – következtében több, speciálisan arzénmentesítésre kifejlesztett adszorbens nem működik kellő hatékonysággal, kimerülésük jóval a tervezett időpont előtt megtörténik. A membrántechnológiák alkalmazásának pedig elsősorban a magas üzemeltetési költségek szabnak gátat. Ezért értekezésemben a harmadik technológiát, a koagulációs arzénmentesítést vizsgálom. Ehhez a témakörhöz tartozó részletes szakirodalmi feltárás ezért külön fejezetben (2.4 fejezet) található.

2.4 A koagulációs-flokkulációs technológia alkalmazása arzénmentesítésre

2.4.1 A koaguláció alapjai

A koagulációs-flokkulációs technológia az egyik leggyakrabban alkalmazott arzénmentesítési eljárás (Choong et al., 2007). A koaguláció lényege, hogy a kolloid mérettartományba eső szennyezőket destabilizáljuk oly módon, hogy a negatív felületi töltésüket csökkentjük olyan mértékben, hogy aggregálódásuk bekövetkezhesen. Ezt valamilyen fémsó (a vízkezelésben leggyakrabban alumínium vagy vas(III) só) adagolásával érhetjük el, melyet gyors keveréssel adagolunk a kezelendő vízhez.

A vízbe adagolt vas(III) illetve alumínium só fém-hidroxidokká alakul a következő egyenletek szerint:



Az alumínium-, illetve vas(III)-ionok teljes hidrolízisének az a feltétele, hogy a víz elegendő proton-akceptort, azaz olyan vegyületet tartalmazzon, amely a H_3O^+ ionokat meg tudja kötni, tekintettel arra, hogy az (1)-(3) reakciók egyensúlyra vezető, reverzibilis folyamatok (Stumm és Morgan, 1981; Sawyer et al., 2003). A magyarországi vizek pufferkapacitása jellemzően magas, tartalmaznak annyi hidrogén-karbonát (HCO_3^-) iont, hogy az (1)-(3) reakciók teljesen végbemenjenek.

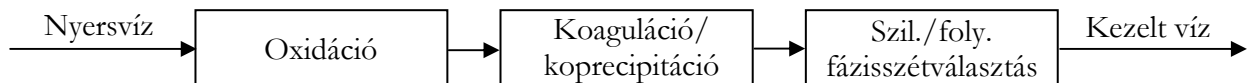
Az alumínium- illetve vas(III)-hidroxidok nagy része valójában nem $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, illetve $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formában alakul ki, a hidrolízis során többféle átmeneti vegyület képződik. A fém-hidroxid komplexekben a hidroxid-ionok és a fém-ionok aránya általában 3,0-nál kisebb (Stumm és Morgan, 1962; Hahn és Stumm, 1967). Egy mól alumínium- vagy vas(III)-ionhoz átlagosan 2,5 mól hidroxid-ion kapcsolódik, ezért a kialakuló hidrolízis termékek összességében pozitív elektromos töltéssel rendelkeznek (Brosset et al., 1954; Matijevic et al., 1961). A pozitív töltésű fém-hidroxidok a lebegőanyagok felületén adszorbeálódnak, azok negatív felületi töltéseit semlegesítik, majd elősegítik aggregálódásukat (koaguláció, koaggregáció). Másodrendű (elsősorban hidrogén-híd) kötések révén, vagy anionok közreműködésével a fém-hidroxidok egymással is kapcsolatba léphetnek, melynek következményeként nagy víztartalmú pelyhek képződnek. A pelyhek méretének fokozatos növekedése (flokkuláció) után a fém-hidroxidok és a „befogott” szennyezőanyagok szilárd-folyadék fázisszétválasztási technológiákkal (ülepítés, szűrés) eltávolíthatók.

A kolloid részecskék, illetve a fém-hidroxid mikropelyhek vízben történő elmozdulásakor egy vékony folyadékréteg a mikropelyhellyel együtt mozdul el. A fém-hidroxid pelyhez tapadva maradó és az attól elmozduló folyadékréteg határán mérhető potenciál az ún. Zéta-potenciál (ζ – potenciál). Ez az érték utal tehát a pelyh felületén kialakuló töltés nagyságára, ezáltal fém-hidroxidok között fellépő elektrosztatikus taszítóerő nagyságára is. Amennyiben a taszítóerő növekszik (pl. pH változás, szilikát jelenléte hatására), a fém-hidroxidok összekapcsolódása, aggregációja, vagyis a pelyhképződés gátolt lesz.

2.4.2 Arzénmentesítés koagulációval – alapfolyamatok

Ivóvíztisztításban a koaguláció főként a kolloid mérettartományba eső szennyezők (zavarosságot okozó, főként szervesanyagok) eltávolítására szolgál, azonban ezzel párhuzamosan egyéb komponensek (pl. arzén, foszfát) koncentrációja is csökken.

Az arzén a mélységi vizekben leginkább redukált As(III) formájában fordul elő, ami a vízbázisokra jellemző pH tartományon a disszociálatlan formát jelenti (2.2. fejezet). A koagulációs technológia hatékonyabban tudja a negatív töltéssel rendelkező, oxidált állapotú As(V)-t eltávolítani, ezért első lépésként általában előoxidációt kell alkalmazni (Jekel, 1994; Hering et al., 1996). Ezt követően, a koaguláció hatására történik meg az oldott arzenát (As(V)) átalakítása partikulált arzenáttá, amelyet azután a szilárd/folyadék fázisszétválasztást végző technológiai egység eltávolít a vízből. Ezt a leegyszerűsített technológiai sémát mutatja be az 5. ábra.



5. ábra – A koagulációs arzenámentesítés folyamatábrája

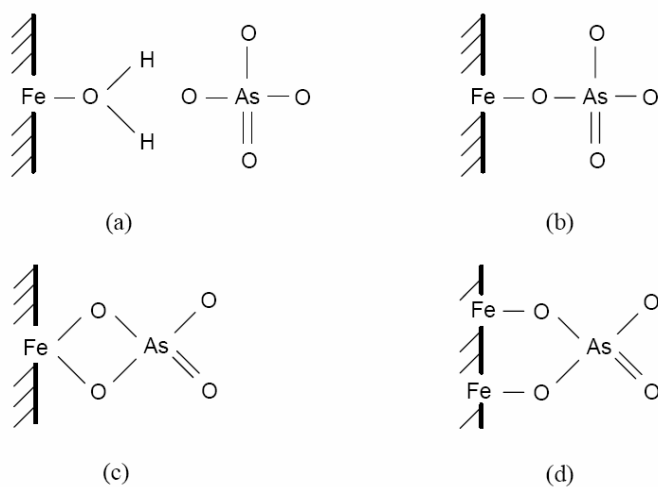
Edwards (1994) a koagulációs folyamatok elméleti hátterének, az eljárás során lejátszódó folyamatok pontosabb megismerésének céljából végzett kutatásokat. Vizsgálatai során – többek között – arra kereste a választ, hogy a vas- illetve alumínium sóval történő arzenámentesítés során a három alapfolyamat: közvetlen kicsapódás (FeAsO_4 illetve AlAsO_4 vegyületek képződése), koprecipitáció (az arzén beépülése a kialakuló fém-hidroxid pelyhekbe) és adszorpció (felületi megkötődés a kialakult fém-hidroxid pelyhek felületén) közül melyek játszódnak le, mely folyamat a leginkább meghatározó az arzén oldott/szilárd fázisátmenetében. Ennek megállapításához két különböző módon végezte el kísérleteit: az első esetben arzenáttartalmú vízhez adagolta a vas(III)-klorid és az alumínium-szulfát koagulálószereket. Ebben az esetben tehát elvileg mindhárom folyamat (közvetlen kicsapódás, koprecipitáció, adszorpció) végbemeneteléhez adottak a körülmények. Ugyanilyen koagulálószer dózissal más módon is elvégezte a kísérleteket: arzenáttartalmú vízhez adagolta a koagulálószereket, majd – miután a hidroxid pelyhek már kialakultak – megtörtént az arzenát adagolása. Ebben az esetben tehát kizárólag adszorpció hatására történhet meg az arzén szilárd/folyadék fázisátmenete.

Edwards a kísérlet eredményeiből azt a következtetést vonta le, hogy az arzén oldott/szilárd fázisátmenetében a legfontosabb szerepet a koprecipitáció játssza. Közvetlen kicsapódás (FeAsO_4 és AlAsO_4 vegyületek képződése) lényegében nem történik, és az adszorpció szerepe jóval kisebb,

mint a koprecipitációé, hiszen amikor az előre létrehozott pelyheken történt arzén eltávolítás, csupán ötöd annyi arzént sikerült eltávolítani, mint abban az esetben, amikor a koprecipitáció végbemeneteléhez is adottak voltak a körülmények.

Annak ellenére, hogy a koagulációs arzénmentesítés során nem a fém-hidroxid pelyhek felületén történő megkötődés játssza a fő szerepet az arzén oldott/szilárd fázisátmenetében, a folyamat leírásához többnyire mégis a Dzombak és Morel (1990) által kidolgozott adszorpciós modellt (D-M modell) alkalmazzák (Edwards, 1994; Holm, 2002; Boccelli et al., 2006; Hering et al., 1996; Montoya és Gurian, 2003), mely bizonyos komponensek már kialakult vas-hidroxid pelyheken történő megkötődését írja le. Holm (2002) arzéneltávolítási kísérleti eredményeit is jól közelítette a D-M modell ha az eredetileg alkalmazott vas dózist 3,8-al megszorozta. Ennek oka ugyanaz, mint amire Edwards (1994) kísérleti eredményei már rávilágítottak: amennyiben az arzéntartalmú vízben képződnek a vas-hidroxid pelyhek (ún. „*in situ*” pelyképződés) az arzéneltávolítás többszörösen felülmúlja az ugyanilyen vas koncentráció alkalmazásával, előre létrehozott pelyheken, csupán adszorpciós úton eltávolított arzén mennyiségét.

Az arzénmentesítés alkalmával felületi komplexek képződnek az arzén és a fém-hidroxidok közti fizikai, illetve kémiai kapcsolat hatására. Elektrosztatikus erők hatására alakulnak ki az ún. „külső rétegű” komplexek, míg a „belső rétegű” komplexek kémiai kötődés révén jönnek létre. A 6. ábra mutatja be a lehetséges arzén – fém-hidroxid kapcsolatokat (Kim, 2005). Röntgendiffrakciós vizsgálatok kimutatták, hogy arsenát adszorpciója/koprecipitációja alkalmával leginkább belső rétegű komplexek alakulnak ki a fém-hidroxidok felületén (Waychunas et al., 1993; Arai et al., 2001; Hsia et al., 1994).



6. ábra – Arzén adszorpciója fém-hidroxidok felületén felületi komplexek képződése révén (a: külső rétegű komplex képződése, b: belső rétegű egyfogú komplex képződése, c: belső rétegű kétfogú, egymagvú komplex képződése, d: belső rétegű kétfogú, kétmagvú komplex képződése) (Kim, 2005)

Tekintettel arra, hogy a koagulációs arzénmentesítés hatékonyságát számos vízminőségi paraméter befolyásolja (részleteiben ld. 2.4.3 fejezet), valamint figyelembe véve Edwards (1994) kutatási eredményeit, megállapítható, hogy az arzén oldott-szilárd fázisátmenete során nem közvetlen kicsapásról (precipitációról, AlAsO_4 , illetve FeAsO_4 csapadék keletkezéséről) van szó, hanem koprecipitációról, azaz több anyag együttes kicsapódásáról. A koprecipitáció során az arzén – orto-foszfáttal, szilikáttal és különféle szervesanyagokkal együtt – beépül a keletkező fém-hidroxid pelyhekbe.

Mivel a kialakuló csapadék pontos összetétele nem ismert – hiszen azt a nyersvíz jellege alapvetően befolyásolja – így a csapadékok oldhatósági szorzatáról sincs információ. Tájékoztatóképpen a tiszta FeAsO_4 , AlAsO_4 , valamint $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és $\text{Al}(\text{OH})_3$ csapadékok (melyek azonban ilyen formában nem alakulnak ki a koagulációval történő arzénmentesítés során) oldhatósági szorzatait az 1. Táblázat tartalmazza.

Csapadék	Oldhatósági szorzat értéke	Hőmérséklet	Forrás
FeAsO_4	$5,7 \cdot 10^{-21}$	25 °C	Wagemann, 1978; Huang és Fu, 1984; http://www.csudh.edu/oliver/chemdata/data-ksp.htm
AlAsO_4	$1,6 \cdot 10^{-16}$	nincs adat	Wagemann, 1978
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2,79 \cdot 10^{-39}$	25 °C	http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/kpt.html
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	10^{-38}	25 °C	Snoeyink és Jenkins, 1980; Huang és Fu, 1984
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$4 \cdot 10^{-38}$	25 °C	http://www.csudh.edu/oliver/chemdata/data-ksp.htm
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1.1 \cdot 10^{-36}$	18 °C	Dean, 1999
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3 \cdot 10^{-34}$	25 °C	http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/kpt.html
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$4,6 \cdot 10^{-33}$	25 °C	http://www.csudh.edu/oliver/chemdata/data-ksp.htm

1. Táblázat – AlAsO_4 , FeAsO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és $\text{Al}(\text{OH})_3$ csapadékok oldhatósági szorzata

Az (1) – (3) reakcióegyenletek értelmében az $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ komplexből (a későbbiekben Me^{3+} -ként jelölve) $\text{Me}(\text{OH})_3$ alakul ki. Valójában azonban az $\text{Me}(\text{OH})_3$ mellett egyéb komplex vegyületek is képződnek. Vas koaguláns alkalmazása esetén FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ és $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$; alumínium koaguláns alkalmazásakor pedig $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ és $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ komplexek.

Vas koaguláns adagolása esetén a következő reakciók játszódnak le (a 25 °C-on meghatározott egyensúlyi állandók feltüntetésével; Sincero és Sincero, 2003):



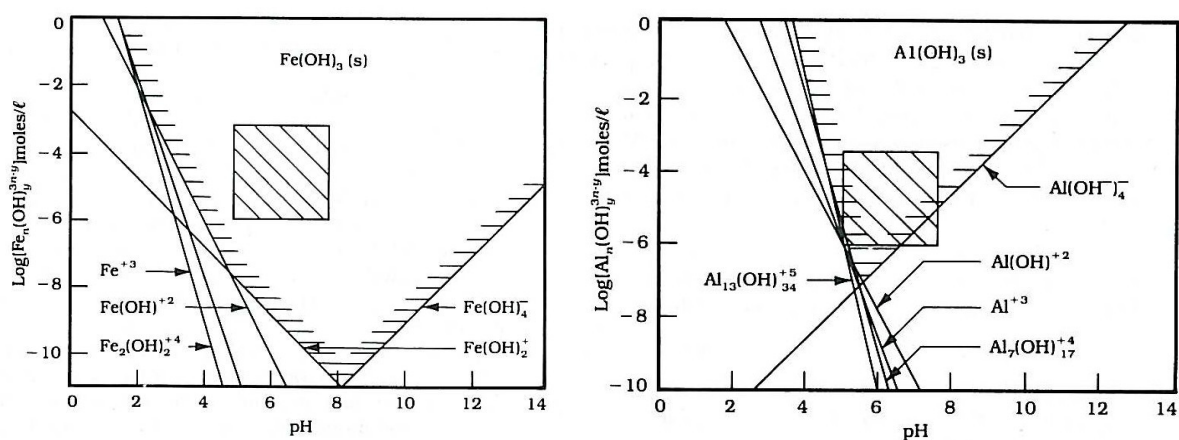
Alumínium koaguláns adagolása esetén a reakcióegyenletek és egyensúlyi állandók (a 25 °C-on meghatározott egyensúlyi állandók feltüntetésével; Sincero és Sincero, 2003):



A fenti reakcióegyenletekben a H^+ ionok, illetve OH^- ionok szerepelnek, ami arra utal, hogy a folyamatok, azaz az egyes vegyületek előfordulási aránya a pH függvénye. A reakcióegyenleteket megoldva a pH függvényében meghatározható tehát az egyes oldott fém-hidroxid komponensek koncentrációja (az 1 mól fémsó alkalmazása esetén elért koncentráció értékeket a 7. ábra mutatja be). Tiszta Fe(OH)_3 csapadék esetén a legrosszabb oldhatóság 8,0-s pH érték esetén várható, míg tiszta Al(OH)_3 csapadék esetén 6,0-s pH-n. Vas-hidroxid esetén tág pH tartományon (pH = 2,0 – 14,0) a vas jelentős része oldhatatlan Fe(OH)_3 formájában jelenik meg (az oldott komponensek össz-koncentrációja $< 10^{-2}$ mol/L), míg alumínium-hidroxid esetén lényegesen szűkebb pH tartományra jellemző az oldott alumínium-hidroxid komponensek 10^{-2} mol/L-nél kisebb össz-koncentrációja (pH = 4,0 – 10,5).

Kirk (1993) a tiszta vas-arzenát (FeAsO_4) keletkezését vizsgálta, és számításai alapján a csapadékképződés szempontjából optimális pH az 5,5-s érték. Vas koaguláns alkalmazása esetén azonban nem tiszta Fe(OH)_3 és FeAsO_4 csapadékok képződnek, hanem koprecipitáció révén vegyes összetételű csapadékok, azaz a keletkező csapadékba egyéb komponensek is beépülnek (pl. orto-foszfát, szilikát, szerves komponensek), melyek a csapadékképződés szempontjából leginkább kedvező pH értéket módosíthatják. A 2.4.3 fejezetben bemutatásra kerülnek azon – a

szakirodalomban fellelhető – kutatások és eredményeik, melyek során nem elméleti megfontolások alapján, hanem kísérleti úton történt az optimális pH meghatározása.



7. ábra – Vas-hidroxid és alumínium-hidroxid oldhatósága a pH függvényében (Reynolds és Richards, 1996)

2.4.3 A koagulációs arzénmentesítés hatékonyságát befolyásoló tényezők

Az arzénmentesítés első lépése az arzén oldott/szilárd fázisátmenete, melynek hatékonyságát számos tényező (pl. arzén oxidáltsági foka, koagulálószer típusa, koaguláns dózis, pH, szervesanyag jelenléte, anionok jelenléte) befolyásolja.

A szakirodalomban az arzén **oxidáltsági fokára** vonatkozó megállapítások egymást megerősítik: a kutatási eredmények alapján az oxidált állapotú arzenát hatékonyabban távolítható el a vízből a koagulációs technológiával, mint a redukált állapotú arzenit (Jekel, 1994; Lakshmanan et al., 2008; Meng et al., 2000; Hering et al., 1996; Khan et al., 2001; Montiel és Welté, 1996). Ennek oka az, hogy míg a redukált állapotú arzén a vízkezelés során alkalmazott pH tartományban disszociálatlan formában található a vízben, addig az oxidált állapotú arzén főként anionként fordul elő (ld. 2.2 fejezet), melynek eltávolítása a koagulációs technológiával nagyobb hatékonysággal valósítható meg. Az arzén oxidációja a vízben oldott oxigénnel meglehetősen lassú folyamat, több órát, esetleg napot vesz igénybe, ezért arzénmentesítés céljából erősebb oxidálószer (pl. klór, klór-dioxid, kálium-permanganát, ózon, Fenton reagens, stb.) alkalmazása javasolt (USEPA, 2001; Jekel, 1994) a koagulálószer adagolását megelőzően.

Az ivóvízkezelésben leggyakrabban alkalmazott **koagulálószer**ek többnyire vas(III) vagy alumínium sók (pl. vas(III)-klorid, vas(III)-szulfát, alumínium-szulfát). A szakirodalom ellentmondásos eredményeket közöl abban a tekintetben, hogy mely koagulálószer hatékonyabb arzéneltávolítás céljára. Edwards (1994) eredményei alapján, amennyiben a fém sók adagolt móljainak számát hasonlítjuk össze, a vas(III) és alumínium hatékonysága közel azonos, Montiel

és Welté (1996) áttekintése alapján azonban a vas(III)-sók kedvezőbbnek bizonyultak arzéneltávolítás céljára. Khan et al. (2001) és Cheng et al. (1994) eredményei szintén azt az állítást erősítik meg, hogy a vas(III)-sók hatékonyabban távolítják el az arzént.

A **pH érték** szintén jelentős hatást gyakorol a koagulációs arzénmentesítés folyamatára (Montiel és Welté, 1996; Edwards, 1994). A víz pH értéke egyrészt befolyásolja azt, hogy mely arzénforma az uralkodó a vízben (1. ábra), másrészt a kialakuló fém-hidroxid pelyhek oldhatóságára is hatással van. Montiel és Welté (1996) összefoglaló értékelése szerint vas(III)-só alkalmazása esetén 7,7-es pH értékig az eltávolítás hatékonysága nem romlik, azonban az eltávolítás mértéke jelentősen csökken 8,5 fölötti pH értékek esetén. 4,0 és 5,0 közötti pH értékek mellett az arzénmentesítés várható hatásfoka 99 % feletti. Alumínium-só alkalmazása esetén a pH érték szintén jelentős szerepet játszik: a hatékony eltávolítás érdekében 7,0-nél kisebb pH értékek alkalmazása célszerű.

Lakshmanan et al. (2008) vas(III)-só alkalmazásával 3 különböző pH értéken (6,5; 7,5; 8,5) végezte kísérleteit, és eredményei alapján az arzénát kicsapatása jelentősen pH függő folyamat, a legkedvezőbb eltávolítási hatásfokot a legalacsonyabb (6,5-ös) pH értéken tapasztalta.

Kelemen (1991) huminanyag tartalmú vizek arzénmentesítése során vas(III)-só alkalmazása esetén azt az eredményt kapta, hogy az arzéneltávolítás hatásfokának romlása 7,5-8,0 közötti pH értéknél következik be, ennél magasabb pH esetén előzetes pH beállításra lehet szükség.

Meng et al. (2000) és Holm (2002) szintén hasonló eredményeket kapott: vas(III)-sóval végzett kísérleteiben 7,0-es pH értékig az arzéneltávolítás mértéke közel azonos volt, azonban 7,0-nél nagyobb pH értékek esetén az eltávolítási hatásfok rohamosan csökkent.

A vízben található **huminsavaknak** egyrészt komplexképző, továbbá kolloidstabilizáló tulajdonságuk van. A komplexképződés során a vízbe adagolt fém ionok és huminsavak olyan vegyületeket képeznek, melyek vízoldhatósága jobb, mint az aggregálódott fém-hidroxid pelyheké (melyek a huminsavtól mentes vízben keletkeznek). A kolloidstabilizáló hatás következtében pedig a huminsav bevonja a fém-hidroxid pelyhek felületét, így megfelelő méretű pelyhek nem képesek kialakulni, a keletkező pelyhek – és ennek következtében a vízben található, és a pelyhekbe beépült arzén is – átjutnak a szilárd/folyadék fázisátváltási egységen. Ez utóbbi negatív hatás segéd-derítőszer adagolásával kompenzálható (Kelemen, 1991).

A szervesanyag jelenléte az arzenit oxidációjára is hatással van. Ugyanolyan kezdeti arzenit koncentráció, de magasabb szervesanyagtartalom esetén több oxidálószer adagolására van szükség, hiszen a szervesanyag az adagolt oxidálószerrel is kapcsolatba lép, ezáltal csökkenti a

szervesanyag mennyiségét (Kelemen, 1991), ugyanakkor az arzenit oxidációjára rendelkezésre álló vegyszer mennyisége csökken.

A szervesanyagtartalmat makroparaméterekkel (KOI_{PS} – kémiai oxigénigény és TOC – összes szerves szén) jellemezzük, azonban ezen értékek nem adnak információt a szervesanyag jellegére vonatkozóan. Ugyanolyan KOI_{PS} és TOC értékekkel jellemezhető szervesanyagok eltérő jellegük következtében különböző mértékben gátolhatják a koagulációs folyamatokat.

Kelemen (1991) huminanyag tartalmú vizek arzénmentesítését vizsgálta vas(III) só alkalmazásával. Eredményei szerint huminanyagmentes vagy kis huminanyag-tartalmú víz arzénmentesítéséhez képest a tisztított vízbeni azonos koncentráció eléréséhez akár 5-15-ször nagyobb vas(III) só mennyiségre is szükség lehet.

A szervesanyagok mellett a vízben található **anionok** (pl. foszfát, szilikát, hidrogénkarbonát) jelenléte szintén befolyásolja az adagolandó koagulálószer mennyiségét.

Meng et al. (2000) szilikát, szulfát és karbonát ionok arzénmentesítésre gyakorolt hatását vizsgálta vas-klorid koagulálószer alkalmazása esetén. A szulfát, illetve karbonátionok hatása elhanyagolható volt, azonban a szilikát jelenléte számottevő mértékben befolyásolta az arzénmentesítési folyamatokat. 1,0 mg/L alatti Si koncentráció csupán kismértékben befolyásolta az arzén eltávolítását, azonban 8,6-s pH érték és 5,0 mg/L Si koncentráció felett a szilikát jelenléte megakadályozta a vas(III)-hidroxid csapadék kialakulását, és ezáltal az arzén eltávolítását.

Holm (2002) szervesetlen szén (karbonát/hidrogén-karbonát), szilikát és foszfát hatását vizsgálta. Szervesetlen szén esetében 7,0-nél kisebb és 10,0-nél nagyobb pH értékek esetén nem tapasztalt számottevő változást az arzéneltávolításban a 0 mg/L, 12 mg/L (1 mmol/L) és 120 mg/L (10 mmol/L) C szervesetlen széntartalmú rendszerek között. Azonban a 7 és 10 közötti – vízkezelés körülményeire jellemző – pH tartományon a szervesetlen szén jelenlétével már számolni kell. Ezek az eredmények némileg ellent mondanak Meng et al. (2000) következtetéseinek, miszerint a karbonátionok arzéneltávolításra gyakorolt hatása elhanyagolható. Meg kell azonban jegyezni, hogy Meng et al. (2000) kísérleteiben csupán a levegőből vízbe oldódott, kb. 0,01 mmol/L szervesetlen széntartalmú rendszerrel dolgozott. A magyarországi vizek pufferkapacitása azonban meglehetősen magas, a HCO_3^- koncentráció akár a 10 mmol/L-s értéket is elérheti, amely tehát már befolyásolhatja az arzénmentesítési technológia hatékonyságát. Szilikát tekintetében Holm (2002) eredményei összhangban vannak Meng et al. (2000) eredményeivel, miszerint a szilikáttartalom (11 mg/L Si) rontja az arzéneltávolítás hatékonyságát. A szilikáthoz hasonlóan a foszfátionok jelenléte is számottevőnek bizonyult: 0,3 mg/L P koncentráció esetén már egyértelműen kimutatható volt az arzénmentesítésre gyakorolt negatív hatás.

A szilikát arzéneltávolításra gyakorolt hatását jól írják le az adszorpciós modellek (Meng et al., 2000; Swedlund és Webster, 1999), azonban szilikát esetében nem feltétlenül az adszorpciós helyekért folyó verseny az, amely az arzén megkötődésének gátat szab.

Liu et al. (2007) eredményei alapján a szilikát jelenlétében a vas(III)-hidroxid ζ - potenciálja csökken, ezáltal a vas(III)-hidroxid pelyhek közötti taszítóerő nő, amely gátat szab pelyhek összekapcsolódásának, növekedésének. Továbbá, a vas(III) és a szilikát reakciója következtében oldható polimerek és finoman diszpergált kolloidok képződnek (Swedlund és Webster, 1999; Robinson et al., 1992). A vas(III)-hidroxid pelyhek aggregálódásának hiányában a keletkező pelyhek mérete nem elegendő ahhoz, hogy szűréssel eltávolíthatóak legyenek a vízből, így a vas és arzén megjelenik a kezelt vízben. Liu et al. (2007) kísérleti eredményei rávilágítottak arra is, szilikát jelenlétében nem arról van szó, hogy az arzén a fém-hidroxidhoz kötődik, és ezt követően a vas pelyhek átjutásával együtt az arzén is átjut a szűrőn, hanem az arzén és az apró vas pelyhek között nem is alakul ki kapcsolat, az arzén feltehetően oldott formában marad a vízben. A szilikát ζ – potenciált csökkentő hatása magasabb pH értéken jelentősebb, ugyanakkor Ca^{2+} ion jelenléte ezt a hatást csökkenteni képes (Liu et al., 2007).

Foszfát tekintetében az arzénmentesítést befolyásoló hatás oka az arzenátion és orto-foszfát ion hasonlósága. Mindkét ion háromszorosan negatív töltésű anion, továbbá a móltömegük közötti különbség is csupán 40 % (AsO_4^{3-} : 138,92 g/mol; PO_4^{3-} : 94, 97 g/mol), melynek következtében a töltéssűrűségek is hasonlóan alakulnak (AsO_4^{3-} : $-3,46 \cdot 10^2$ Coulomb/g; PO_4^{3-} : $-5,06 \cdot 10^2$ Coulomb/g). Az arzenát ionsugara 46 Å, a foszfáté: 38 Å. A szerkezeti hasonlóságon túl a disszociációs állandók értékei is közel azonosak (ld. 2. Táblázat), melynek következtében a koaguláció során egyfajta verseny alakul ki közöttük a fém-hidroxid szabad adszorpciós helyeiért.

AsO_4^{3-}		PO_4^{3-}	
Reakcióegyenletek	Disszociációs állandó	Reakcióegyenletek	Disszociációs állandó
$\text{H}_3\text{AsO}_4 \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$k_{1,\text{As}} = 10^{-2,19}$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$k_{1,\text{P}} = 10^{-2,15}$
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	$k_{2,\text{As}} = 10^{-6,94}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$k_{2,\text{P}} = 10^{-7,2}$
$\text{HAsO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$k_{3,\text{As}} = 10^{-11,5}$	$\text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$k_{3,\text{P}} = 10^{-12,3}$

2. Táblázat – Arzenát és foszfát disszociációja

Az ismertett kutatási eredmények alapján tehát megállapítható, hogy a nyersvíz pH-ja, szervesanyag koncentrációja, orto-foszfát ion koncentrációja, valamint szilikát koncentrációja jelentősen befolyásolja a koagulációs arzénmentesítés hatékonyságát. Ezen vízminőségi paraméterek eltérő módon hatnak a koagulációs arzéneltávolítás hatékonyságára: a pH érték a

keletkező pelyhek oldhatóságára van jelentős hatással; a szervesanyag tartalom komplex-képző, valamint kolloid-stabilizáló hatással rendelkezik; az orto-foszfát ion előfordulása esetén egyfajta verseny lép fel az arzenát ionnal a pelyhekbe történő beépülés, illetve a pelyhek felületén lejátszódó adszorpció során; szilikát jelenlétében pedig a zéta-potenciál csökkenése következtében nem alakulnak ki megfelelő méretű pelyhek. Hidrogénkarbonát ion tekintetében a kutatási eredmények ellentmondásosak, azonban tekintettel arra, hogy a magyarországi vizek jellemzően magas lúgossággal rendelkeznek, hazai viszonyok között a hidrogénkarbonát arzénmentesítést befolyásoló hatásával feltehetően számolni kell.

2.4.4 A hagyományostól eltérő, koagulációs folyamatokon alapuló arzénmentesítési eljárások: *in-situ* arzénmentesítés és elektrokoaguláció

Jelen fejezetben két olyan arzénmentesítési eljárás kerül ismertetésre, melynek alapja az előzőekben már ismertetett koagulációs eljárás, azonban az alkalmazás eltér a hagyományos – előoxidációból, koagulálószer adagolásból, szilárd/folyadék fázissztáváltásból álló – módszertől.

Az ***in-situ* arzénmentesítés** alkalmával az arzén eltávolítása a felszín alatt történik, a víz kitermelését megelőzően. Az eljárás során oxigénben dús vizet juttatnak a vas- és arzéntartalmú vízadó rétegbe. Az oxigén hatására a vízben található vas(III)-vegyületekből vas(III)-hidroxid bevonat képződik a talajszemcsék felületén, amely azután katalizátorréteggé működve elősegíti az As(III) oxidációját As(V)-é. Az As(V) ezt követően a vas(III)-hidroxidokkal koprecipitáció révén szilárd formájúvá alakul, vagy adszorbeálódik a vas(III)-hidroxid rétegen. Ezután történik meg a víz kitermelése. Amennyiben a vízadó réteg nem tartalmaz elegendő mennyiségű, természetes eredetű vasat, az oxigéntartalmú vízzel egyidejűleg alacsony pH-jú vas-klorid vagy vas-szulfát oldatot is a felszín alá kell juttatni. *In-situ* arzénmentesítés esetében a vas szerepe tehát kettős: egyrészt a katalizátorréteg kialakulásával elősegíti az arzén oxidációját, másrészt koagulálószerként részt vesz az arzén oldott/szilárd fázisátmenetében (Sarkar és Rahman, 2001). *In-situ* arzénmentesítés előnyeként említhető, hogy amennyiben a nyersvíz elegendő mennyiségű vasat tartalmaz, nem szükséges további vegyszer adagolása, így „vegyszermentes technológia”-ként üzemeltethető (Sarkar és Rahman, 2001), továbbá nem keletkezik arzéntartalmú hulladék, melynek elhelyezéséről gondoskodni kell (Johnston és Heijnen, 2001). Hátránya azonban az, hogy széleskörű tapasztalatok még nem állnak rendelkezésre arra vonatkozóan, hogy az eljárással esetleg a felszín alatti vízadó réteg mikrobiálisan szennyeződik-e, illetve az oxidálószer vízadó rétegbe juttatásának milyen hosszú távú hatása van a vízi ökoszisztémára, valamint a felszín alatti rétegben lejátszódó vízkémiai folyamatokra. Amennyiben a víz természetes vas- illetve

mangántartalma magas, fennáll a talajszemcsék közötti pórusok eltömődésének veszélye is (Johnston és Heijnen, 2001).

Az **elektrokoaguláció** során vas vagy alumínium anyagú anódból az elektromos áram hatására pozitív töltésű Fe^{3+} és Al^{3+} ionok, a katód környezetében pedig H_2 gáz és hidroxidionok képződnek. A lejátszódó folyamatokat az alábbi reakcióegyenletek foglalják össze (Parga et al., 2005):

Anódnál:



Katódnál:



Ahol a sztöchiometriai együttható, n pedig az elektronok száma.

A keletkező fém kationok és a hidroxidionok együtt fém-hidroxidokat képeznek, melyek a vízben lévő szennyezőkkel kapcsolatba lépnek: a kolloid részecskék negatív felületi töltését semlegesítik, valamint a hidroxidok felületén lejátszódó adszorpció, illetve koprecipitációs folyamatok révén eltávolítják azokat. A keletkező gázok a szennyezőket a reaktor tetejére úsztatják, ahonnan azután eltávolításuk megtörténik (Parga et al., 2005).

Kumar et al. (2004) laboratóriumi kísérletekben vas, alumínium és titán elektródákkal arzenit és arzenát eltávolíthatóságát vizsgálták. Megállapították, hogy a vas elektróda volt a leghatékonyabb, használatával As(III) esetén az eltávolítás hatásfoka meghaladta a 99%-ot, így hatékonyabb, mint a hagyományos kémiai koaguláció (Galambos, 2006). As(V) esetében azonban a két eljárás (kémiai és elektrokémiai koaguláció) hatásfoka közel azonos volt. Az As(III) vegyületek feltehetően As(V)-é oxidálódtak az eljárás alkalmazása során, ezért adódtak a hagyományos kémiai úton történő koagulációnál kedvezőbb eltávolítási hatásfokok a redukált arzénformák vizsgálata esetén. Parga et al. (2005) levegő injektálásával elősegített elektrokoagulációt vizsgálta félüzemi kísérletekben. Kb. 40 $\mu\text{g}/\text{L}$ kezdeti arzénkoncentrációjú vízből az alkalmazott eljárással 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ elfolyó koncentrációt tudtak elérni, amely tehát már megfelel a szabványokban rögzített határértéknek.

3 Az értekezés célkitűzései

Az ivóvizekben megjelenő arzén, annak eltávolítása, illetve az emberi egészségre gyakorolt hatása rendkívül összetett, szerteágazó terület. A 8. ábra mutatja a témakör műszaki szempontból főbb vonatkozásait. Az ábrán kék szín jelöli azon témaköröket, melyekkel a dolgozat részletesen foglalkozik, világoskék pedig azon területeket, melyeket érint, azonban az adott kérdéskörrel nem foglalkozik részletekbe menően.

A magyarországi ivóvizekre gyakran nem alkalmazhatóak a külföldön kedvező tapasztalatokkal rendelkező adszorpciós arzénmentesítési technológiák, melynek oka a hazai mélységi vizek speciális minősége. Ezért értekezésemben a koagulációs arzénmentesítési technológia alkalmazhatóságát vizsgálom.

A szakirodalom részletesen foglalkozik az egyes vízminőségi paraméterek arzénmentesítésre gyakorolt hatásával, azonban az alapfolyamatok feltárását gyakran olyan modell oldatokkal végzik, melyek minősége a természetes arzéntartalmú nyersvizek minőségétől lényegesen eltér (pl. rendkívül magas – a nyersvizekben előforduló értékeket nagyságrendekkel meghaladó – kezdeti arzénkoncentráció, magas koaguláns dózisok, rendkívül alacsony pH érték, stb.). Értekezésem egyik célkitűzése ezért, 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. További célom, hogy a „zavaró ionok” (orto-foszfát, karbonát/hidrogénkarbonát, szilikát) arzénmentesítést befolyásoló hatásátát részleteiben feltárjam, számszerűsítsem.

Az egyes vízminőségi paraméterek elkülönített vizsgálatát követően célom annak meghatározása, hogy ezen jellemzők közül melyek a legfontosabb – az arzénmentesítés hatékonyságát befolyásoló – tényezők. Értekezésem célkitűzése továbbá egy olyan összefüggés meghatározása, mellyel adott nyersvízminőség esetén, koagulációs arzénmentesítési technológia tervezése során, az említett vízminőségi paraméterek függvényében a 10 µg/L-es határérték eléréséhez szükséges koaguláns dózis értéke becsülhető.

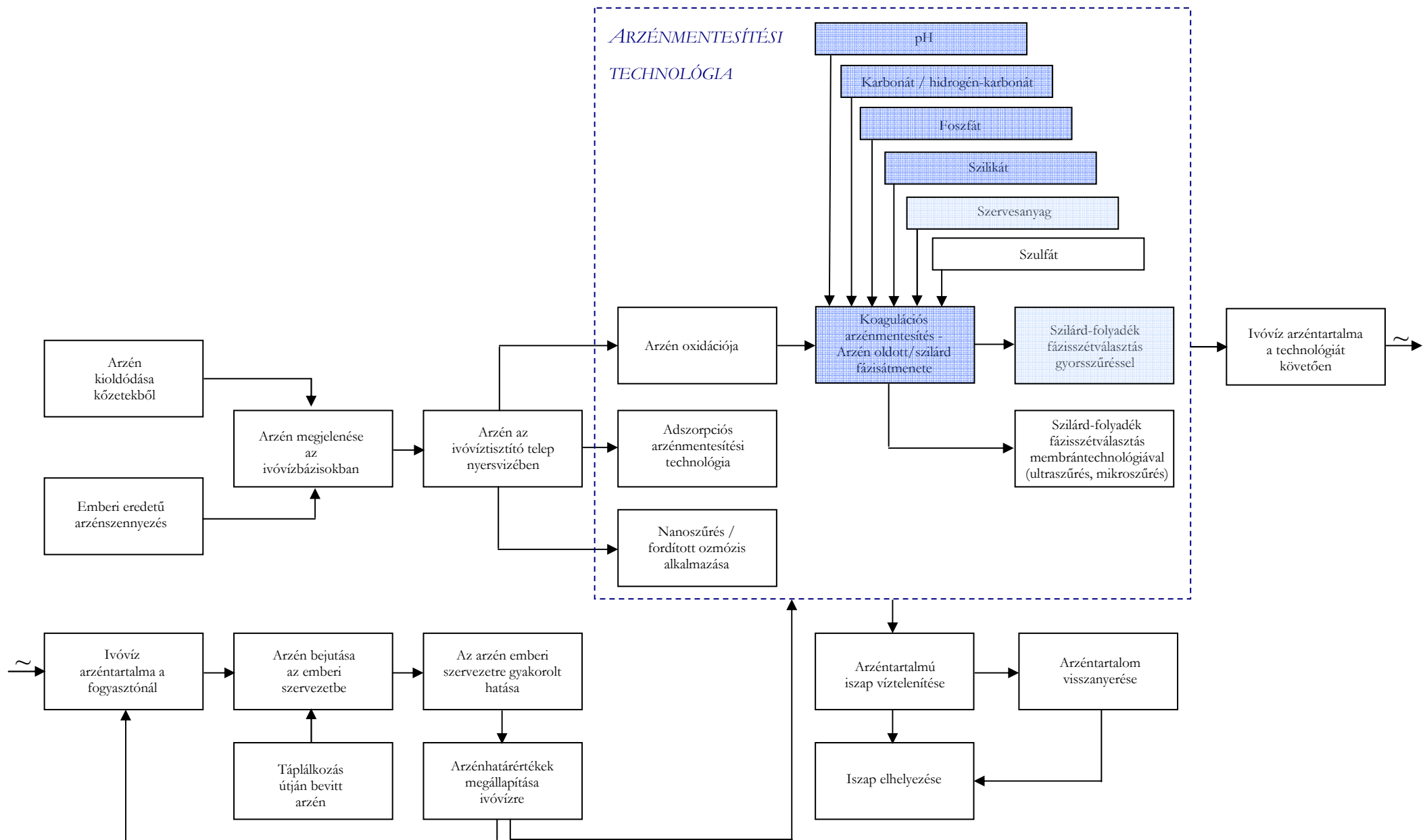
Az arzéntartalmú pelyhek eltávolítása történhet hagyományos gyorszűréssel (esetleg ezt megelőzően ülepítéssel) vagy membrántechnológiával. Magyarországon jelenleg a membrántechnológiák üzemeltetésének költsége meglehetősen magas a hagyományos technológiákhoz viszonyítva. Értekezésemben ezért a hagyományos gyorszűrés alkalmazhatóságát vizsgálom az arzéntartalmú pelyhek eltávolítására. Célom annak vizsgálata, hogy a hagyományos gyorszűréssel elérhető-e a szabványban rögzített 10 µg/L-es határérték,

valamint az, hogy a 0,45 µm pórusátmérőjű membránhoz képest milyen hatékonysággal távolítja el a keletkező pelyheket a homokszűrés.

Mivel a vegyszerbekeverés energiaigényes, és ezáltal költséges lépése a tisztítástechnológiának, ezért értekezésemben célokom annak meghatározása, hogy a keverési program változtatásának (keverők kiiktatásának) milyen hatása van az arzéneltávolítás hatásfokára. Arzénmentesítési technológiák tervezése során alapvető fontosságú adat az alkalmazandó szűrési sebesség, ezért dolgozatomban a szűrési sebesség változtatásának hatását is értékeltem az arzéneltávolítás hatékonyságára.

Laboratóriumi, illetve félüzemi léptékben végrehajtott kísérletek eredményeinek összehasonlítása alapján célokom annak meghatározása, hogy a poharas laboratóriumi kísérletek mennyire alkalmasak a félüzemi lépték modellezésére.

A fentieket összefoglalva célokom tehát a koagulációs arzénmentesítési technológia tervezéséhez és üzemeltetéséhez szükséges irányelvek megadása. Ez magában foglalja a technológia tervezése során figyelembe veendő vízminőségi paramétereket, valamint az adagolandó koagulálószer mennyiségére vonatkozó becslést. Ezen érték alapján azután a poharas laboratóriumi kísérletek megtervezhetőek és végrehajthatóak. Vizsgálom a laboratóriumi kísérletek eredményeinek adaptálhatóságát félüzemi/üzemi szintre. Ezt követően az üzemeltetéssel kapcsolatos kérdések tisztázására kerül sor, úgymint a homokszűrés alkalmazhatóságának vizsgálata az arzéntartalmú pelyhek eltávolítására, vegyszerbekeverés, valamint a szűrési sebesség változtatásának hatása az arzénmentesítés hatékonyságára. Értekezésemben a koagulációs eljárással kapcsolatos műszaki szempontokat értékelem; gazdaságossági számítások (beruházási, illetve üzemeltetési költségek meghatározása) nem képezik részét a dolgozatnak.



8. ábra – Arzén megjelenése az ivóvízben (az ábrán kék szín jelöli azon témaköröket, melyekkel az értekezés foglalkozik)

4 Módszerek

A koagulációs arzénmentesítési kísérleteket két léptékben: szakaszos laboratóriumi kísérletekben (ún. jar-tesztekben), 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 koagulálószer hatékonyságának vizsgálata, alapfolyamatok tisztázása, valamint az egyes, arzénmentesítést befolyásoló tényezők hatásának vizsgálata volt. A hajdúbagosi és pocsaji nyersvízzel végzett laboratóriumi kísérletek továbbá alapot szolgáltatottak a félüzemi kísérletek üzemeltetési paramétereinek (kezdeti vegyszeradózisok) meghatározásához.

A félüzemi kísérletek helyszíne Hajdúbagos és Pocsaj volt. Ezen kísérletek célja több, üzemeltetési szempontból fontos kérdés tisztázása volt, úgymint optimális vegyszeradagok meghatározása, keverési program változtatásának hatása a maradék arzénkoncentrációra, szűrési sebesség változtatásának hatása, gyorszűrők hatékonyságának értékelése.

4.1 A kísérletek módszertana

4.1.1 A szakaszos laboratóriumi kísérletek módszertana

A szakaszos laboratóriumi kísérletek során a KEMIRA AB cég által gyártott koagulációs berendezést használtam (Kemira Kemwater Flocculator 2000 típusú kísérleti berendezés). A berendezés 6 párhuzamos, szabályozható fordulatszámú és keverési idejű keverőegységből áll (egy keverőegység egy 1 L űrtartalmú üvegedényből, és egy keverőlapátból áll), ezért a kísérleteket 6 tagú kísérletsorozatokba szerveztem. Egy kísérletsorozaton belül rendszerint egyetlen kísérleti paraméter változott (pl. oxidálószer mennyisége, koagulálószer mennyisége, kezelendő víz foszfáttartalma stb.), így lehetőség nyílt ezen paraméter hatásának elemzésére.

A kísérlet során a vegyszeradagolással egy időben indul a gyors keverés (általában 350-400 rpm fordulatszámon), ami a vegyszer egyenletes elosztatását segíti elő. Az intenzív keverés után a keverő-berendezés automatikusan a beállított alacsonyabb fordulatszámra áll át (a keverés ideje, fordulatszáma a berendezéshez tartozó vezérlő egységen adott tartományon belül tetszés szerint beállítható). A lassú keverés a pelyhek növekedéséhez szükséges, ehhez a laboratóriumi kísérletek során általában 20 rpm fordulatszámot alkalmaztam 10 percen keresztül. A pelyhek kialakulása és megfelelő mértékű növekedése után az ülepités fázisa következik (20 perc), majd a leülepitett vízből mintavételre kerül sor. Az ülepitett mintákat ezt követően 0,45 µm pórusméretű

membránszűrőn átszűrtem, és ebből a szűrt mintából történt az analízis. Technológiai értelmezés szerint a 0,45 µm jelenti az oldott és partikulált forma közötti átmenetet, azonban valójában a 0,45 µm-nél kisebb méretű részecskék sem feltétlenül oldott állapotúak.

A koagulációs arzénmentesítés alapfolyamatainak feltárásához, illetve az egyes – arzéneltávolítást befolyásoló – tényezők hatásának vizsgálatához (csapvízből, illetve ioncserélt vízből készített) modell oldatokat alkalmaztam. Ezen oldatok előállításával, illetve a kísérletek végrehajtásával kapcsolatos további módszertani ismertetés – a könnyebb követhetőség kedvéért – az 5.1 fejezetben szerepel, mindig az adott kísérlet eredményeinek és azok értékelésének bemutatása előtt.

A kísérletek eredményeit a dolgozatban grafikus úton mutatom be; a kísérletsorozatban változó vízminőségi jellemző függvényében ábrázolom az arzéneltávolítás mértékét. A kísérletek eredményeit ábrázoló pontok elhelyezkedésétől függően vagy függvénykapcsolattal közelítettem az eredményeket, vagy kézzel történő illesztést alkalmaztam, vagy nem alkalmaztam kiegyenlítést. Több párhuzamos kísérletsorozat esetén az átlagértékek és a szórások is feltüntetésre kerültek.

4.1.2 A félüzemi kísérletek módszertana

A félüzemi berendezés két párhuzamos víztisztítási vonalból („A” illetve „B”) áll, teljesen azonos kialakítással. Az egyes sorok külön-külön üzemeltethetőek, szabályozhatóak. A berendezés maximális tisztítási kapacitása: 1-1 m³/h. A kísérleti berendezés zárt rendszerben (nyomás alatt történő üzemelésre) került kialakításra, ugyanakkor a reaktortartályok és a flokkulátor tartály elhelyezése olyan, ami szükség esetén lehetővé teszi a gravitációs vízátvezetést is.

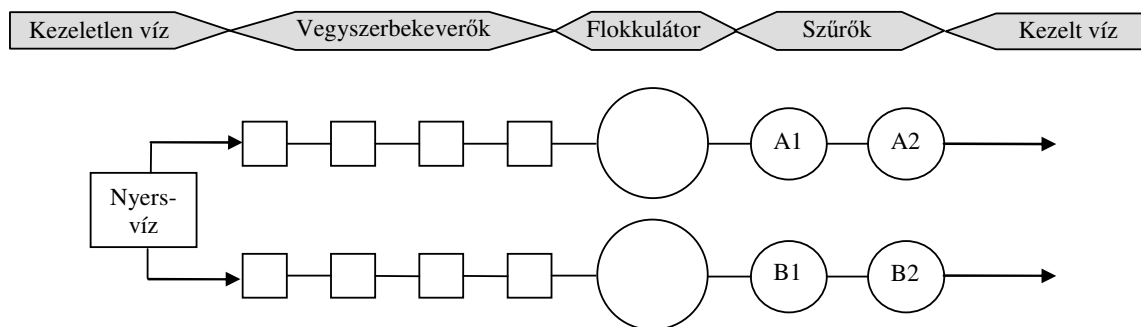
Az első félüzemi kísérletek helyszíne Hajdúbagos volt, ahol a berendezés az alábbi technológiai egységekből épült fel (9. ábra):

- Gyors vegyszerbekeverő tartályok, soronként 4-4 db, minden egyes tartályhoz tartozik egy vegyszertartály (60 liter) és egy vegyszeradagoló szivattyú. A vegyszerbekeverő tartályok kocka alakúak, térfogatuk 33 liter, a bekeverés egy háromlapátos propellerkeverővel történik, 137 fordulat/perc fordulatszámmal. A vegyszeradagoló szivattyúk dugattyús kialakításúak, állítható lökethosszal és állítható percenkénti löketszámmal. A vegyszeradagoló szivattyú vezérelhető jeladós vízóráról, vízhozamarányos adagolással.
- Flokkulátor tartály, soronként 1-1 darab. Kialakítása hengeres, térfogata 100 liter. A tartályban a vegyszer bekeverése 14 fordulat/perc fordulatszámmal keverővel történik.

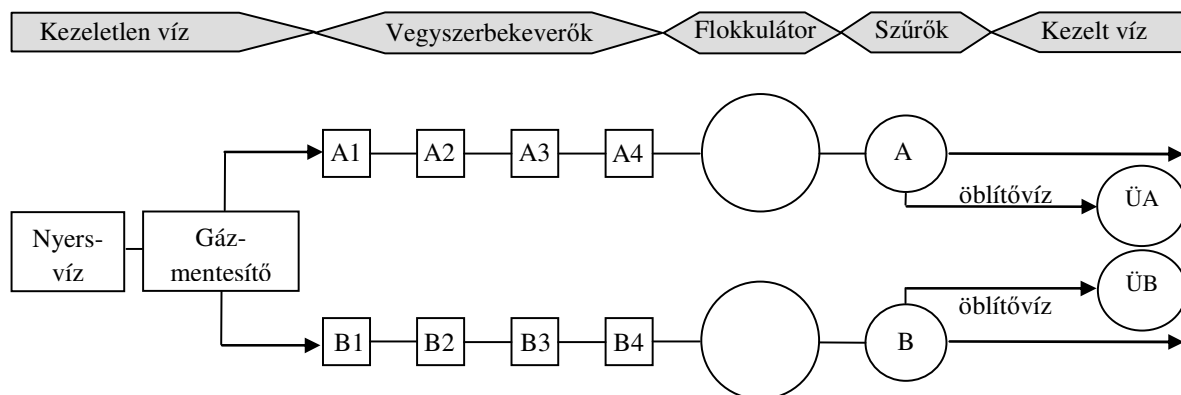
- Szűrőoszlop, soronként 2-2 darab. Töltetfogatja 60 liter, 260 mm belső átmérő, 110 cm töltetmagasság. A szűrőoszlopok idővezérelt, automatikus visszaöblítést biztosító szűrőfejjel felszereltek. A szűrő visszaöblítése nyersvízzel történik. Az „A” kísérleti soron finomabb (1-2 mm szemcseméretű), míg a „B” soron durvább (2-3 mm szemcseméretű) töltetanyag került alkalmazásra.

A bevezetett nyersvíz víznyomásának ellenőrzése mindkét soron nyomásmérővel, míg a nyomás szabályozása csappal történt. A tisztított víz mennyiségének mérésére a sorok végén elhelyezett jeladós vízóra szolgált, amely szükség esetén a vegyszeradagoló szivattyúk vezérlését is biztosította.

A berendezés építése során több átkötési/megkerülési lehetőség is kialakításra került, hogy teljesen azonos előkezelést követően különböző technológiai lépésekben történő változások hatásai megfigyelhetőek legyenek, valamint azért, hogy szükség esetén egyes műtárgyakat ki lehessen kapcsolni a technológiából.



9. ábra – A félüzemi berendezés kialakítása a hajdúbagosi kísérletek alkalmával



10. ábra – A félüzemi berendezés kialakítása a pocsaji kísérletek alkalmával

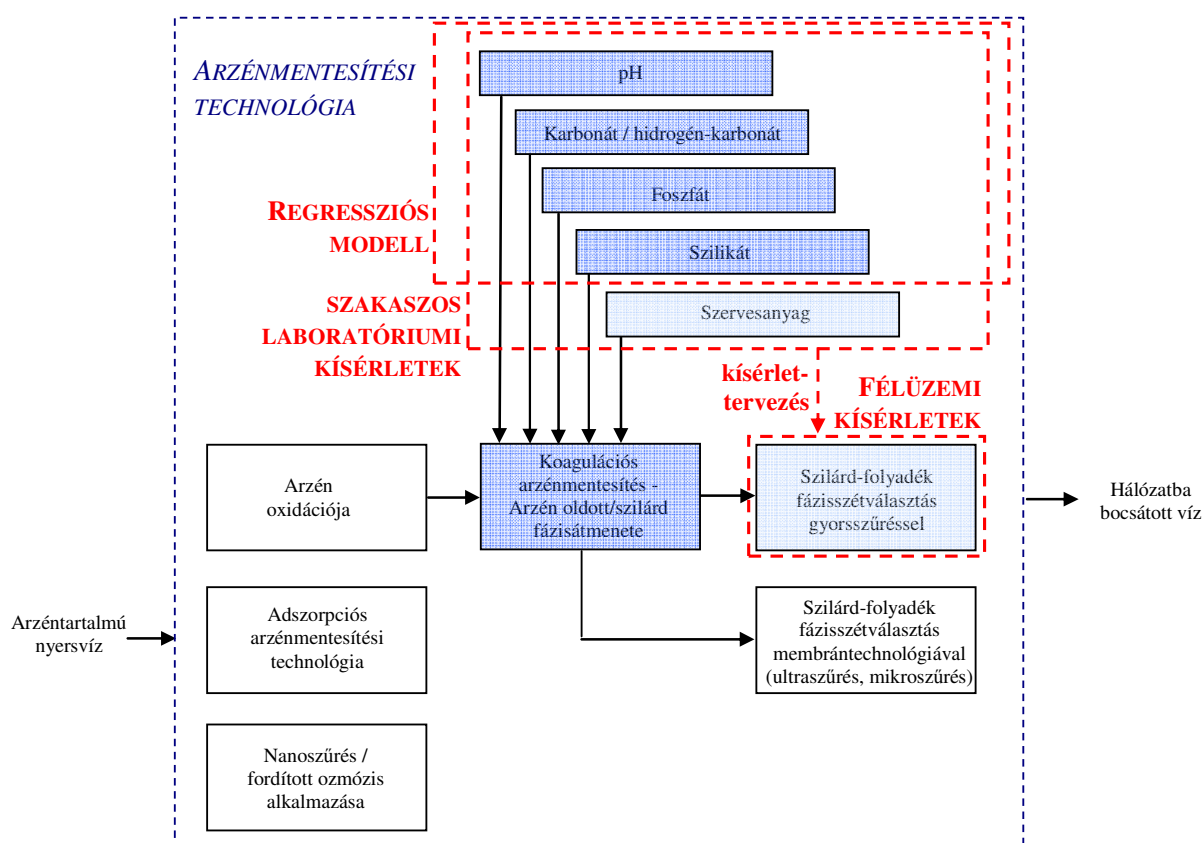
A pocsjai félüzemi kísérletek beindítása előtt a berendezés átalakítására került sor (10. ábra). Ennek oka egyrészt az volt, hogy a hajdúbagosi kísérleti eredmények alapján a 260 mm belső átmérőjű szűrő nem bizonyult elegendőnek ahhoz, hogy az alkalmazni kívánt vízhozam mellett a keletkező pelyheket kiszűrje. Célravezetőbbnek tűnt ezért a két, sorban kapcsolt, kisebb szűrő helyett, 1 db, nagyobb átmérőjű (350 mm) szűrőt beiktatni. A töltetanyag 1-2 mm átmérőjű homokszemcsékből állt. Az átalakítást az indokolta továbbá, hogy a pocsjai nyersvíz jelentős mennyiségű oldott metánt tartalmazott, ezért a technológiai sor elejére egy gázmentesítőt kellett illeszteni. A szűrők öblítése során keletkező zagyvíz felfogása céljából ülepitőtartályok (ÜA, ÜB) beépítésére is sor került.

4.2 Analitikai módszerek

- Az arzén mérése az MSZ 1484-3:1998, MSZ EN 26595:1999 szabványnak megfelelően Perkin-Elmer Analyst 800 típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel történt, elektrotermikus és hidridgenerációs technikát alkalmazva (HAJDÚVÍZ Zrt. laboratóriumában).
- A pH mérés WTW pH 330 típusú pH-mérővel, Sentix elektródával történt.
- A lúgosság mérése az MSZ EN ISO 9963-1:1998 alapján történt, a mintát pH=4,5-re titrálva, illetve a MSZ 448-11: 1986 szabvány szerinti metilnarancs indikátoros módszerrel a mintát pH=4,4-re titrálva.
- A vezetőképesség mérése WTW Cond 330i típusú készülékkel, Sentix elektródával történt.
- A redoxpotenciál mérése WTW pH/Cond 340 típusú készülékkel, Sentix elektródával történt.
- Az oldott oxigén mérése Hach LDO HQ10 típusú szondával történt.
- A KOI_{ps} mérése az MSZ 448-20: 1990 alapján történt.
- Az aktív klór meghatározása az MSZ 448-25: 1981 alapján DPD-s fotometriás, illetve DPD-s térfogatós módszerrel történt.
- A trihalometánok (THM) mérése az MSZ 448-50: 1985 szabvány szerint HP 5840A típusú gázkromatográfal történt (HAJDÚVÍZ Zrt. laboratóriumában).

- A vas meghatározása az MSZ 260-13:1980- as szabvány szerint történt Perkin Elmer 800 típusú készülékkel (HAJDÚVÍZ Zrt. laboratóriumában), illetve az MSZ 448-4: 1983-as szabvány szerinti fotometriás módszerrel (BME-VKKT laboratóriumában).
- A mangán meghatározása az MSZ 1484-3: 1998-as szabvány szerint történt Perkin Elmer 800 típusú készülékkel (HAJDÚVÍZ Zrt. laboratóriumában).
- A szilikát tartalom meghatározása a MSZ 448-26:1991 szabvány szerinti fotometriás módszerrel történt.
- Az ammónium koncentráció meghatározása az MSZ ISO 7150-1: 1992 szabvány szerinti fotometriás módszerrel történt.
- Az orto-foszfát koncentráció meghatározása az MSZ 448-18: 1977-es szabvány szerinti fotometriás módszerrel történt.

4.3 Az alkalmazott módszerek összefoglalása



11. ábra – Az értekezésben tárgyalt témakörök módszertana

A disszertációban tárgyalt témakörök módszertanát a 11. ábra foglalja össze. A pH, lúgosság, foszfát, szilikát, valamint a szervesanyag tartalom arzénmentesítésre gyakorolt hatását szakaszos laboratóriumi kísérletekben vizsgáltam. Ezen kísérletek eredményei alapján történt meg a

vízminőségi paraméterek hatásának számszerűsítése többváltozós lineáris regresszió analízis alkalmazásával.

A laboratóriumi kísérleti eredmények alapozták meg továbbá a félüzemi kísérleteket is. A félüzemi vizsgálatok tervezésénél a kiindulási vegyszerdózisok meghatározására a laboratóriumi kísérletek eredményei alapján került sor. A szilárd-folyadék fázisztétválasztással kapcsolatos kérdések (szemcseméret, vegyszerbekeverés, szűrési sebesség szerepének) vizsgálata a félüzemi kísérletekben történt meg.

5 Eredmények és értékelés

5.1 Szakaszos laboratóriumi kísérletek

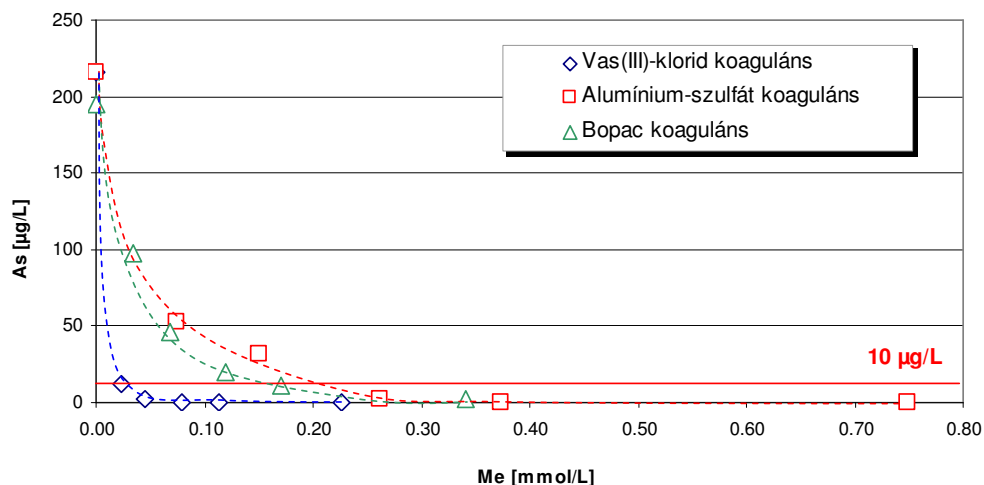
A szakaszos laboratóriumi kísérletek célja a pH, hidrogén-karbonát koncentráció, orto-foszfát koncentráció, valamint szilikát koncentráció arzénmentesítésre gyakorolt hatásának részletes vizsgálata volt (5.1.2 - 5.1.6 fejezetek), továbbá a koagulációs technológia során megvalósuló koprecipitáció szerepének feltárása (5.1.8. fejezet). A részletes laboratóriumi, valamint a félüzemi kísérletek végrehajtása előtt az egyes koagulálószer és oxidálószer típusok hatékonyságának összehasonlítása, valamint az arzén oxidáltsági fokának vizsgálata céljából előzetes laboratóriumi kísérletek végrehajtására került sor.

5.1.1 Előzetes szakaszos laboratóriumi kísérletek: koagulálószer típusok, oxidáltsági fok, oxidálószer szerepe

Az első laboratóriumi kísérletek célja annak meghatározása volt, hogy a későbbi vizsgálatok során milyen típusú koagulálószer alkalmazására kerüljön sor, szükséges-e előoxidáció a koagulációt megelőzően, valamint az oxidáció céljára milyen típusú vegyszer alkalmazása felel meg. Ezen kísérletek során három koagulálószer típust vizsgáltam különböző kezdeti As(V) koncentrációk alkalmazásával, budapesti csapvízből készített modell oldatokkal. A három vizsgált koaguláns: a vas(III)-klorid, az alumínium-szulfát és a Bopac (előpolimerizált alumínium-hidroxid) volt. A kísérletek során három különböző kezdeti As(V) koncentrációt alkalmaztam: $\sim 200 \mu\text{g/L}$; $\sim 50 \mu\text{g/L}$ és $\sim 15 \mu\text{g/L}$. Mindhárom koncentráció tartományban a leghatékonyabb koaguláns egyértelműen a vas(III)-klorid volt; az alumínium-szulfát és Bopac alkalmazása között számottevő különbség nem volt megfigyelhető. Az értekezésben csak a legmagasabb kezdeti As koncentrációhoz tartozó eredményeket mutatom be (12. ábra). Az ábrán látható, hogy amennyiben az adagolt fém móljainak száma alapján történik a vegyszerek összehasonlítása, a $10 \mu\text{g/L}$ -es arzén határérték eléréséhez kb. tizedannyi vas koagulánsra volt szükség, mint alumínium koagulánsra. Ez alátámasztja a szakirodalmi hivatkozások egy részét (Montiel és Welté, 1996), azonban ellent mond pl. Edwards (1994) megállapításainak, aki kísérleti eredményeiből arra következtetett, hogy az alumínium és vas tartalmú koaguláns hatékonysága között jelentős eltérés nem figyelhető meg.

Paraméter	Érték
pH	7,6 ± 0,1 *
redox potenciál	370 ± 60 mV *
arzén	~ 0 µg/L
vas	0,031 mg/L
mangán	0,003 mg/L
KOI _{PS}	0,6 ± 0,1 mg/L
foszfát	0,3 mg/L *
ammónium	0,01 mg/L
lúgosság	3,4 ± 0,1 meq/L *

3. Táblázat – A budapesti csapvíz összetétele (forrás: Fővárosi Vízművek Zrt.; a *-gal jelölt értékek a BME-VKKT laboratóriumában mért eredmények; ahol több mérési adat rendelkezésre állt, ott az átlag és szórás értékek is szerepelnek; kisszámú adat esetén csak a tartomány vagy egyetlen érték szerepel a táblázatban)



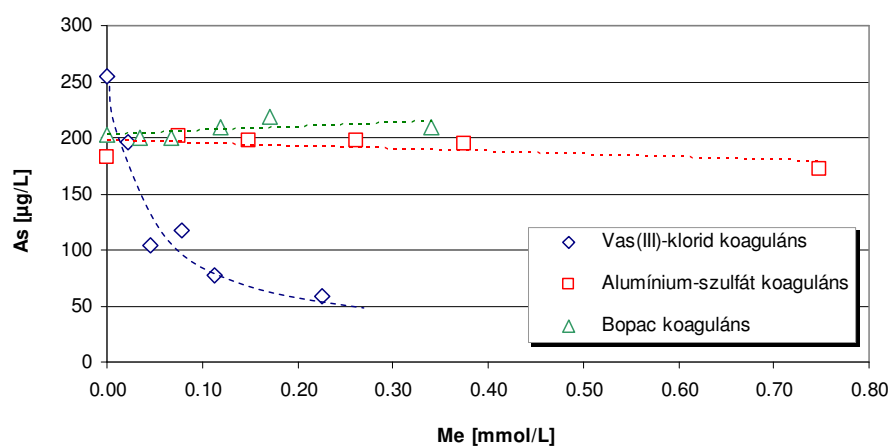
12. ábra – Vas-klorid, alumínium-szulfát és Bopac koagulálószeres hatékonyságának összehasonlítása (budapesti csapvízből készített modell oldat; ~ 200 µg/L kezdeti As(V) koncentráció)

Magyarországon az arzén többnyire mélységi vizekben fordul elő, így a nyersvízben a redukált állapotú As(III) forma dominál, de feltehetően As(V) is jelen van. A koagulációs technológia az oxidált állapotú arzénformát hatékonyabban távolítja el a vízből, mint a redukált arzenitet, így a koaguláns adagolása előtt előoxidációra van szükség (Montiel és Welté, 1996; Jekel, 1994). Az előzetes szakaszos laboratóriumi kísérletek részeként sor került az As(III) forma eltávolíthatóságának vizsgálatára is különböző összetételű oldatokból (csepeli nyersvízből, desztillált vízből előállított modell oldatokból, valamint hajdúbagosi nyersvízből). Az értekezésben a csepeli nyersvízből előállított modell oldattal végzett kísérletek eredményeit mutatom be (13. ábra). Az ábrán látható, hogy az alumínium tartalmú koagulálószeres (alumínium-szulfát és Bopac) nem alkalmasak az As(III) eltávolítására, azonban a vas(III)-klorid

bizonyos mértékig képes az arzénkoncentráció csökkentésére. A 12. és 13. ábrákon bemutatott eredményeket összehasonlítva azonban megállapítható, hogy a vas(III)-klorid hatékonysága lényegesen kedvezőbb As(V) esetében, így – az alumínium tartalmú koagulálószerrekhöz hasonlóan – alkalmazása előtt feltétlenül javasolt az előoxidáció.

Paraméter	Érték
pH	7,8 ± 0,3 *
redox potenciál	360 ± 30 mV *
arzén	~ 0 µg/L
vas	0,07 – 0,25 mg/L
mangán	0,16 – 0,38 mg/L
KOI _{PS}	0,6 ± 0,2 mg/L
foszfát	0,05 mg/L
ammónium	0,20 – 0,56 mg/L
lúgosság	3,6 ± 0,2 meq/L *

4. Táblázat – Csepeli nyersvíz összetétele (forrás: Fővárosi Vízművek Zrt.; a *-gal jelölt értékek a BME-VKKT laboratóriumában mért eredmények; ahol több mérési adat rendelkezésre állt, ott az átlag és szórás értékek is szerepelnek; kisszámú adat esetén csak a tartomány vagy egyetlen érték szerepel a táblázatban)



13. ábra – As(III) eltávolítása csepeli nyersvízből készített modell oldatból vas(III)-klorid, alumínium-szulfát és Bopac koagulálószer alkalmazásával

Az arzenit arzenáttá való átalakulásának vizsgálata a hazai vízkezelésben elterjedt oxidálószer alkalmazásával történt, úgymint nátrium-hipoklorit, kálium-permanganát, ózon, valamint levegővel történő oxidáció. Ahhoz, hogy az egyes vegyszerek hatékonyságát értékelni lehessen, az As(III) és As(V) formák elkülönített meghatározására van szükség, azonban jelenleg erre nem áll rendelkezésre rutinszerűen alkalmazható módszer. Ezért az As(III) és As(V) meghatározása közvetett úton történt. A kísérletek során növekvő mennyiségű oxidálószer adagolása mellett alumínium-szulfát koagulálószer adagoltam a szükségesnél nagyobb mennyiségben. A koaguláns túladagolásával biztosítható, hogy a vízben maradó arzén csupán As(III), ugyanis az As(V) formát

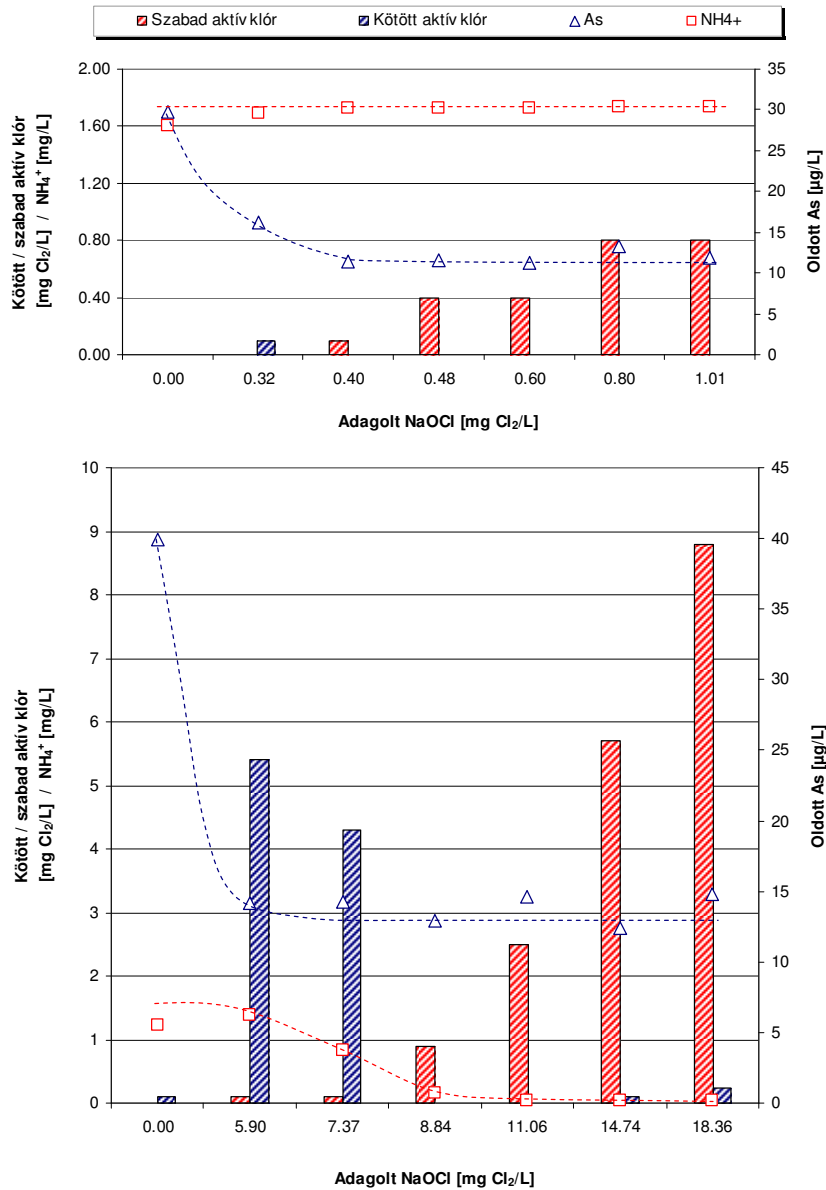
a koagulálószer teljes mértékben képes eltávolítani (ugyanakkor a fentiekben ismertetett eredmények következtében az alumínium tartalmú koaguláns az As(III) forma eltávolítására nem alkalmas). Ezzel a módszerrel tehát követhető, hogy adott mennyiségű oxidálószer alkalmazása következtében mennyi As(III) marad a vízben, vagyis milyen hatékonysággal működik az oxidáció.

A kísérletek során a vizsgált oxidálószeresek közül a nátrium-hipoklorit, kálium-permanganát és ózon hatékonyan bizonyult, azonban levegős oxidációval nem sikerült az As(III) formát As(V)-é oxidálni. 1,8 mg/L NH_4^+ tartalmú hajdúbagosi nyersvízzel végzett laboratóriumi kísérletek eredményei alapján elmondható, hogy nátrium-hipoklorit oxidálószer alkalmazása esetén az As(III) oxidálásához nem szükséges törésponti klór adag alkalmazása, annak töredékével végbemegy az arzenit oxidációja. A 14. ábrán láthatóak a hajdúbagosi nyersvíz nátrium-hipoklorittal végzett oxidációjának vizsgálati eredményei. Az arzén oxidációja már olyan nátrium-hipoklorit adagolás mellett végbement, amelynél az ammónium oxidációja még meg sem kezdődött (ld. felső ábra). Az arzén oxidációjának végbemenetelére az utal, hogy 0,40 mg Cl_2/L klór dózis felett már további csökkenés nem következett be az arzén koncentrációban az adagolt klór mennyiségének növelésével. A 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ -es határértéket ugyan nem sikerült elérni, de ennek oka egyértelműen az, hogy az adagolt koagulálószer mennyisége nem volt elegendő a keletkezett As(V) eltávolítására. Törésponti klór adag (11,06 mg Cl_2/L ; ld. alsó ábra) alkalmazásával nem sikerült kisebb oldott arzénkoncentrációkat elérni, mint a 0,40 mg Cl_2/L adagolásával. Nátrium-hipoklorittal, illetve kálium-permanganáttal végrehajtott további vizsgálatok a félüzemi kísérletek eredményeinek ismertetésénél kerülnek bemutatásra (5.2. fejezet).

Az alapozó laboratóriumi kísérleteket összegezve tehát megállapítható, hogy:

- A vas(III) koaguláns lényegesen kedvezőbb hatásfokkal távolítja el az arzenátot, mint az alumínium koagulánsok. Ez a megállapítás összhangban van a szakirodalomban közölt eredmények egy részével (Montiel és Welté, 1996), míg pl. Edwards (1994) kutatási eredményeinek ellentmond.
- Az arzénmentesítés hatásfoka lényegesen kedvezőbb abban az esetben, ha az arzént előzetesen oxidáljuk. Az alumínium koaguláns a redukált állapotú arzén eltávolítására gyakorlatilag nem alkalmas, ugyanakkor a vas-koaguláns bizonyos mértékű arzenit eltávolítására is képes (ugyan lényegesen rosszabb hatásfokkal távolítja el, mint az oxidált arzenátot).
- A vizsgált oxidálószeresek közül a nátrium-hipoklorit (már a törésponti klór adag töredéke alkalmazása esetén is), ózon és kálium-permanganát egyaránt alkalmasak az arzén

oxidálására. A levegő technológiai szempontból elfogadható időtartamon belül nem képes az arzenitet arzenáttá oxidálni.

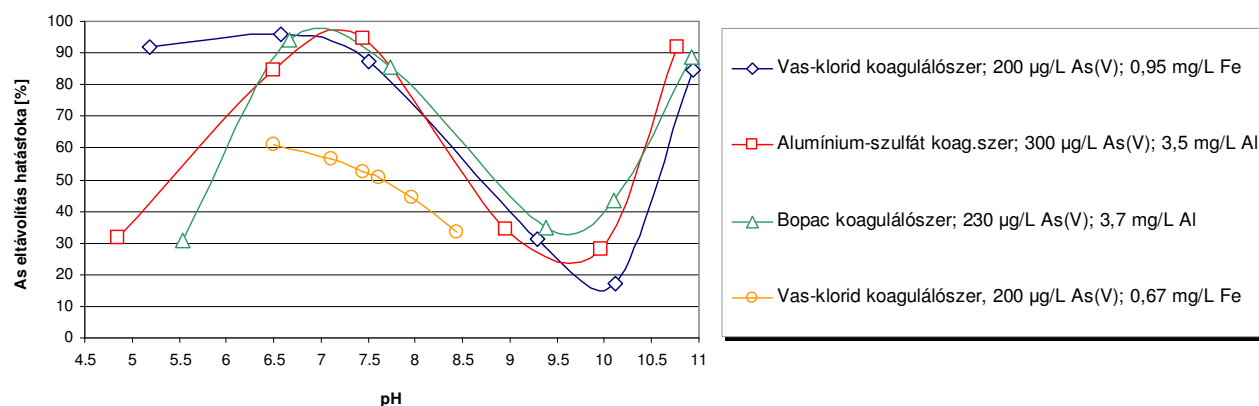


14. ábra – Arzén oxidációja nátrium-hipoklorittal ammónium tartalmú vízben (hajdúbagosi nyersvízzel végzett kísérletek; koaguláció alumínium-szulfáttal: 0,08 mmol Al/L)

5.1.2 A pH hatása

Tág pH tartományban (pH = 5,0 – 11,0) kísérleteket végeztem annak megállapítására, hogy a pH milyen mértékben befolyásolja az arzeneltávolítást a három koagulálószer (vas(III)-klorid, alumínium-szulfát, Bopac) alkalmazása esetén. Budapesti csapvízből készített modell oldatokkal végeztem a kísérleteket, 200 – 300 µg/L kezdeti As(V) koncentráció alkalmazásával. NaOH, illetve HCl oldat adagolásával állítottam be a víz pH-ját a kívánt értékre. Ezt követően történt meg a koagulálószer adagolása, majd a már vázolt módszertan szerint végeztem a kísérleteket. A

pH értéket csak a kísérlet elején állítottam be, ezt követően a kísérlet folyamán, illetve végén már nem történt utólagos pH beállítás.



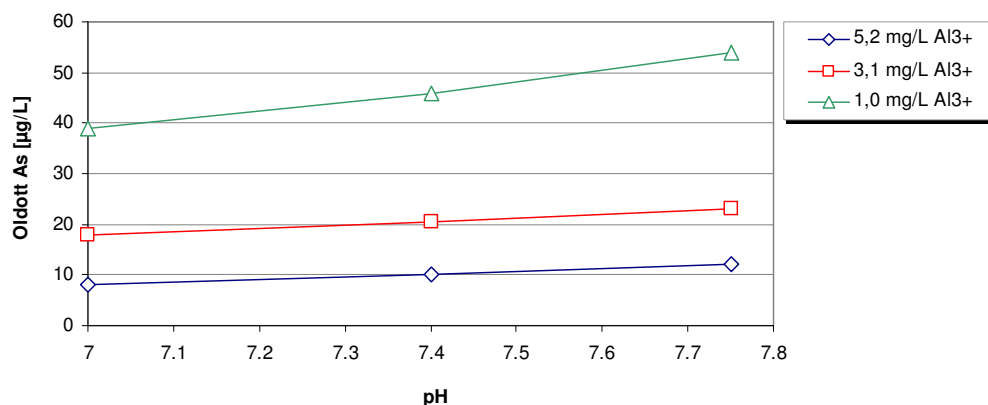
15. ábra – Arzéneltávolítás hatásfokának változása a pH függvényében (budapesti csapvízből készített modell oldatok; 200 – 300 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; alkalmazott koagulálószer dózisok: 0,95 mg/L Fe vas(III)-klorid formájában; 3,5 mg/L Al alumínium-szulfát formájában, 3,7 mg/L Al Bopac formájában)

A három vizsgált koagulálószer hasonlóan viselkedett a pH változtatás hatására. Az eltávolítás hatásfoka a pH függvényében a 15. ábrán látható. Mindhárom koagulálószer esetén a legnagyobb mértékű eltávolítás a 7,0 – 7,5 közötti pH értékeken figyelhető meg, ugyanis ez az a pH tartomány, amely az oldhatatlan, arzént tartalmazó vas(III)-hidroxid pelyhek kialakulásának leginkább kedvez, így az arzéneltávolítás ebben a tartományban a leghatékonyabb. Ennél alacsonyabb, illetve magasabb pH értékeken a hatékonyság csökken, majd 10-es pH felett ismét nő. Ennek a tartománynak csupán elméleti szempontból van jelentősége, hiszen a vízkezelés során ilyen magas pH értékeket már nem alkalmaznak. Az eltávolítási hatásfok növekedésének az oka a magas pH-n kiváló $Mg(OH)_2$ csapadék, mellyel a koprecipitációs/adszorpciós folyamatok eredményeképpen az arzén oldhatatlan formára hozható.

A tág pH tartomány, és magas (200-300 µg/L) kezdeti arzénkoncentrációjú modell oldattal végzett kísérleteket követően hajdúbagosi nyersvízzel további kísérletek végrehajtására került sor, melyek során a cél az arzéneltávolítás hatékonyságának vizsgálata volt a 7,0 – 7,8 közötti pH tartományban. A 16. ábrán a nátrium-hipokloritos előoxidációhoz és alumínium-szulfáttal végzett koagulációhoz tartozó eredmények láthatóak. A pH hatása egyértelmű, azonban a koagulálószer dózisok növelésével (ami természetesen maga után vonja a maradék arzénkoncentráció csökkenését) a pH-tól való függés hatása egyre kisebb. Ezt jól tükrözik a grafikonok meredekségei, amelyek a koagulálószer dózis növelésével fokozatosan csökkennek.

A magyarországi vizek pufferkapacitása a geológiai adottságok következtében jellemzően magas (> 3 meq/L), így a nyersvíz pH értékének megváltoztatásához általában jelentős mennyiségű sav adagolása szükséges. Ezért minden nyersvízminőség esetén egyedi vizsgálatok szükségesek annak

meghatározása céljából, hogy melyik megoldás a költséghatékonyabb: a nyersvíz pH értékének csökkentése vagy a koaguláns dózis növelése annak érdekében, hogy az arzénhatárérték teljesíthető legyen. Magyarországon – a jellemzően magas nyersvíz lúgosság értékek miatt – feltehetően az utóbbi megoldás kedvezőbb gazdaságossági szempontból.



16. ábra – Maradék oldott arzén koncentrációk a pH függvényében nátrium-hipoklorittal oxidált hajdúbagosi nyersvíz esetén (70 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; 1,0 – 5,2 mg/L Al koaguláns alumínium-szulfátként adagolva)

A pH hatásának vizsgálatára végrehajtott kísérletek eredményeit összegezve elmondható tehát, hogy a pH jelentős hatást gyakorol az arzéneltávolítás hatékonyságára, azonban olyan koaguláns dózisoknál, amelyeknél a maradék arzén koncentráció már határérték körüli, ez a hatás kevésbé jelentős. Magas (200 – 300 µg/L) kezdeti arzénkoncentrációk esetén számottevő mértékben csökkenhet az eltávolítási hatásfok a pH emelkedésével, azonban a jellemző vízkezelési körülmények között (~ 50 µg/L kezdeti As koncentráció, és határérték körüli maradék As koncentrációk esetén) ez a befolyásoló hatás már kevésbé jelentős.

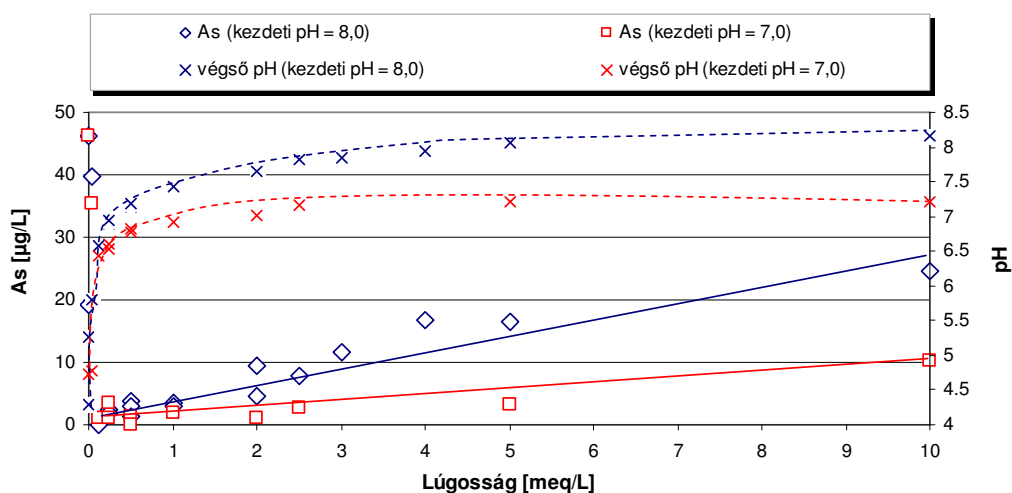
5.1.3 Karbonát/hidrogénkarbonát hatása

Hazánk geológiai adottságai következtében vizeink pufferkapacitása meglehetősen magas, amely kedvez a hidroxidok képződésének (részletesen ld. 2.4.1 fejezet). Másrésztől azonban kutatási eredmények igazolták, hogy a fém-hidroxid pelyhek felületén verseny alakul ki az arzenát és karbonát/hidrogénkarbonát ionok között a szabad adszorpciós helyekért, ezért a karbonát/hidrogénkarbonát ionok jelenléte csökkentheti az arzéneltávolítás hatásfokát (Holm, 2002).

A HCO₃⁻ ion hatását szakaszos laboratóriumi kísérletekben vizsgáltam két különböző kezdeti pH értéken (pH = 7,0 és pH = 8,0), ioncserélt vízből készített modell oldatokkal. A kísérletek során az oldatokhoz növekvő mennyiségben adagoltam NaHCO₃ oldatot, úgy, hogy a kialakuló lúgosság értékek 0,0 – 10,0 meq/L legyenek. Ezt követően a pH értéket beállítottam a kívánt

értékre (pH = 7,0, illetve pH =8,0). A kísérlet folyamán további pH szabályozást nem hajtottam végre, így a koagulálószer adagolása következtében a kezdeti pH értékek különböző mértékben változtak (a NaHCO₃ tartalom függvényében). Mivel a kísérleteket nyitott rendszerben végeztem, így a levegőből CO₂ beoldódására és távozására is sor került a kísérletek során.

A maradék arzénkoncentráció értékek, valamint a kísérlet végrehajtását követően kialakuló pH értékek a 17. ábrán láthatóak. 0, illetve 0,05 meq/L lúgosság esetén a koaguláns adagolását követően a pH drasztikusan csökkent, ami arra utal, hogy a víz pufferkapacitása nem volt elegendő ahhoz, hogy megfelelő mértékű hidroxid-képződés létrejöjjön, és a pH is elfogadható szinten maradjon. Ennek következtében arzenát eltávolítás nem, vagy csak nagyon gyenge hatásfokkal jött létre. 0,25 – 1,0 meq/L lúgosság tartományban a kezelt víz arzén koncentrációja jóval határérték alatti. Ebben a tartományban tehát a hidroxid képződés végbement, azonban az anionok között folyó verseny még nem olyan mértékű, ami negatívan befolyásolná az arzénmentesítés folyamatát. Arzénmentesítés szempontjából kedvező körülmény továbbá a 6,5 – 7,5 közötti pH értékek kialakulása a koagulációt követően, ugyanis ezen az alacsonynak tekinthető pH tartományon az arzénmentesítés hatásfoka kedvező (ld. 5.1.2. fejezet). 1,0 meq/L felett azonban a kezelt víz arzénkoncentrációjában növekedés figyelhető meg, különösen a 8,0-as kezdeti pH-val végzett kísérletek esetén. 10,0 meq/L lúgosság esetén, 8,0-as pH-n a maradék arzénkoncentráció már 25 µg/L, 7,0-es pH értéken pedig határérték közeli (10,2 µg/L). Bizonyos magyarországi vízbázisokban akár 10 meq/L is lehet a nyersvíz lúgossága, így arzenátmentesítési technológia alkalmazása esetén a lúgosságot – mint arzenátmentesítést befolyásoló tényezőt – már figyelembe kell venni.



17. ábra – Maradék arzénkoncentrációk a kezdeti lúgosság (NaHCO₃ tartalom) függvényében (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; 1 mg/L Fe koaguláns adagolása vas(III)-klorid formájában)

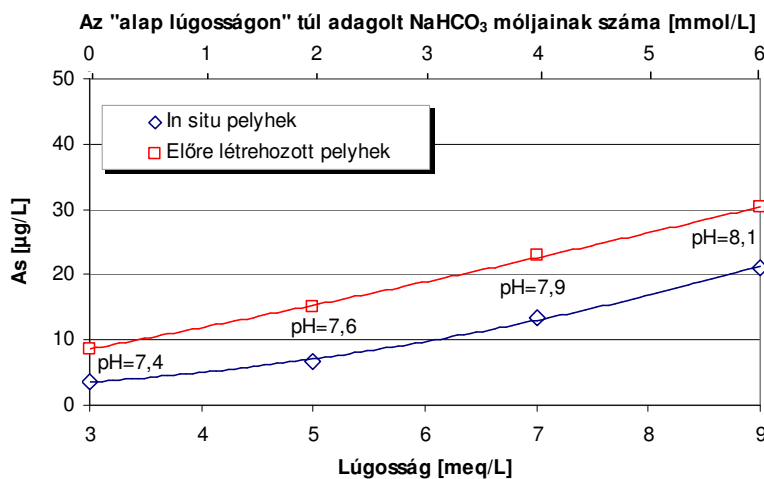
További laboratóriumi kísérletekben vizsgáltam, hogy karbonát/hidrogénkarbonát jelenlétében vajon egyfajta versenyről van szó, amely az anionok között folyik a vas-hidroxid adszorpció helyeiért, vagy a magasabb lúgosság következtében a hidroxidképződés felgyorsul, és ennek következtében az arzén nem képes beépülni a keletkező pelyhekbe. Ennek meghatározása céljából *in-situ* és előre létrehozott pelyhékkel folytattam a további vizsgálatokat. Az *in-situ* pelyhéképződés lényege, hogy a vas-hidroxid pelyhét az arzéntartalmú vízben alakul ki, így lehetőség van arra, hogy az arzén koprecipitációval vagy adszorpcióval (a pelyhék felületén történő megkötődéssel) lépjen kapcsolatba a vas(III)-hidroxiddal. A laboratóriumi kísérletek során minden esetben – amennyiben külön nem került feltüntetésre a módszertani leírásnál – *in-situ* pelyhéképződés jött létre. Az „előre létrehozott pelyhek” alkalmazása esetén a pelyhéképződés az arzénmentes vízben jön létre, majd ehhez adagoltam az arzenát oldatot. Ebben az esetben csupán adszorpció, azaz a pelyhék felületén történő megkötődés révén lép kapcsolatba az arzén a vas-hidroxiddal (Edwards, 1994).

Amennyiben az arzenát és karbonát/hidrogénkarbonát ionok között verseny alakul ki, úgy a NaHCO_3 koncentráció növekedésével mind az *in-situ*, mind az előre létrehozott pelyhek alkalmazása esetén növekvő maradék arzénkoncentrációk várhatóak. Amennyiben azonban arról van szó, hogy a felgyorsult hidroxidképződés megakadályozza az arzén beépülését a pelyhekbe, úgy az előre létrehozott pelyhek esetén nem várható növekvő maradék arzénkoncentráció a NaHCO_3 koncentráció növekedésével, hiszen mire az arzenát kapcsolatba lép a koagulánssal, a vas(III)-hidroxidok kialakulása már befejeződik, kémiai kötések kialakulására már nincs lehetőség. A kísérletek során tehát ugyanolyan vegyszer koncentrációkkal végeztem a kísérleteket, csak az egyik esetben – a hagyományostól eltérően – előre létrehozott pelyhékkel dolgoztam. A modell oldatot ioncserélt vízből állítottam elő 3,0 meq/L kezdeti lúgosság beállításával. Erre a kezdeti lúgosságra azért volt szükség, hogy az „előre létrehozott pelyhek vizsgálata esetén” is biztosítani lehessen a pelyhek kialakulását. Miután a pelyhek létrejöttek (a vas(III) koaguláns 350 rpm-n történő 1 perces gyors bekeverését, majd 20 rpm-n történő 10 perces lassú keverést követően) a modell oldathoz adagoltam a kívánt mennyiségű arzenát, illetve NaHCO_3 oldatot, melyet további 15 perc lassú keverés követett 20 rpm fordulatszámon. Ezt követően a mintát átszűrtem 0,45 μm pórusméretű membránon, és a szűrletből történt az arzén meghatározása.

Az *in-situ* pelyhéképződés során a kísérletet a korábbiakban már részletezett módszer szerint hajtottam végre: 3,0 meq/L lúgosságú, és 50 $\mu\text{g/L}$ As(V) koncentrációjú modell oldatot készítettem. Ezt követően az 1 L térfogatú oldatokhoz növekvő koncentrációban további NaHCO_3 oldatot adagoltam, melyet 1 percen át tartó gyors keveréssel (400 rpm fordulatszámon)

elkevertem, ezt követte a vas(III)-koaguláns adagolása (bekeverése 1 percig 400 rpm fordulatszámon, majd 10 percig 20 rpm fordulatszámon).

A kísérlet eredményét a 18. ábra mutatja. Az ábrán a 3,0 meq/L „alap-lúgosság” értéken túl adagolt NaHCO_3 mennyiségét is feltüntettem. Így a végleges lúgosság értékek a 3,0 – 9,0 meq/L tartományban mozogtak. A lúgosság növekedésével mind az *in-situ*, mind az előre létrehozott pelyhek esetén jelentős növekedés figyelhető meg a maradék arzén koncentrációban. A két görbe közel párhuzamosan fut, így feltételezhető, hogy NaHCO_3 jelenlétében valóban verseny alakul ki a szabad adszorpciós helyekért a HCO_3^- ion és az arzenát ion között. Az eredmények továbbá felhívják figyelmet a koprecipitáció jelentőségére is, hiszen egyértelműen alacsonyabb maradék arzénkoncentráció értékek adódtak abban az esetben, amikor *in-situ* pehelyképződés történt. Előre létrehozott pelyhek esetén csupán adszorpció révén történik az arzén szilárd formává alakulása, és ez mintegy 6-10 $\mu\text{g/L}$ -el eredményezett magasabb arzén koncentrációkat a szűrletben, mint az *in-situ* pehelyképződés alkalmazása során kapott értékek (ahol adszorpció és koprecipitáció egyaránt végbemegy). A kísérletek során csak a modell oldat pH értékét állítottam be, ezúttal nem történt pH beállítás a további NaHCO_3 oldat adagolását követően, így a kísérlet végén mért pH értékek a 7,4 – 8,1 tartományban változtak. A maradék arzén koncentráció növekedésének az oka tehát nem csupán a NaHCO_3 koncentráció növekedése, és ennek következtében a HCO_3^- és arzenát ionok között kialakuló verseny, hanem az ezzel együtt járó magasabb pH érték is a kezelést követően.



18. ábra – Maradék oldott arzén koncentráció értékek az adagolt NaHCO_3 függvényében (ioncserélt vízből készített modell oldat; 1 mg/L Fe koaguláns vas(III)-klorid formájában adagolva, 3 mmol/L kezdeti NaHCO_3 koncentráció, az ábrán az ezen túl adagolt NaHCO_3 eredményeképpen kialakuló lúgosság értékek is szerepelnek; 50 $\mu\text{g/L}$ kezdeti arzenát koncentráció; az ábrán a kísérletet követően mért pH értékek szerepelnek)

További elemzések (ld. 5.1.7. fejezet) kimutatták, hogy a hidrogénkarbonát tartalom éppen a kísérletet követően kialakuló pH érték révén játszik szerepet: ugyanis kis lúgosságú vizek esetében

a koagulálószer adagolását követően jelentősen csökken a víz pH értéke, ami – ahogyan azt a 5.1.2. fejezet részletezi – kedvezőbb arzéneltávolítási hatásfokot eredményez. Magasabb hidrogén-karbonát tartalom esetén azonban a kísérlet 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.

5.1.4 Orto-foszfát anion hatása

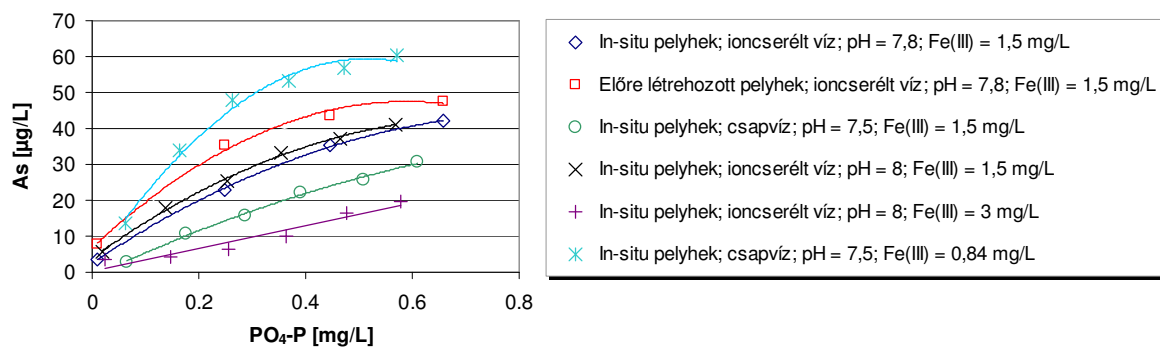
A foszfát jellemzően előforduló ion a hazai mélységi vizekben. Vizsgálatok kimutatták, hogy az adszorpciós arzénmentesítés hatékonyságát jelentős mértékben befolyásolja az orto-foszfát ionok jelenléte. Ennek oka az, hogy a foszfátion és az arzenátion szerkezete hasonló (2.4.3 fejezet), azonban a foszfát nagyságrenddel nagyobb koncentrációban található meg a nyersvízben, így az adszorpciós helyek nagy részét elfoglalja, ezáltal megakadályozva az arzén megkötődését.

Hasonlóan az adszorpciós technológiához, koagulációs arzénmentesítés hatékonyságát is befolyásolja a foszfát jelenléte a nyersvízben (Holm, 2002), ugyanis a foszfát az adagolt vas(III) koagulánssal oldhatatlan vas-csapadékot képez, ami csökkenti az arzén számára rendelkezésre álló koaguláns mennyiségét. Kutatások kimutatták továbbá, hogy a foszfát és arzenát között verseny alakul ki a szabad adszorpciós helyekért a vas(III)-hidroxid felületén (Holm, 2002; Manning és Goldberg, 1996).

Laboratóriumi kísérleteim célja annak vizsgálata volt, hogy a foszfátion koncentráció növekedésével milyen mértékben változik a maradék oldott arzénkoncentráció értéke, valamint annak meghatározása, hogy az arzén határérték eléréséhez milyen mennyiségű koaguláns adagolása szükséges különböző kezdeti foszfát koncentrációk esetén. A kísérleteket csapvízből, valamint ioncserélt vízből készített modell oldatokkal végeztem, különböző kezdeti pH értékek alkalmazásával. A növekvő foszfát koncentrációval, és fix vas(III)-koaguláns dózissal végzett kísérletek eredményeit a 19. ábra foglalja össze.

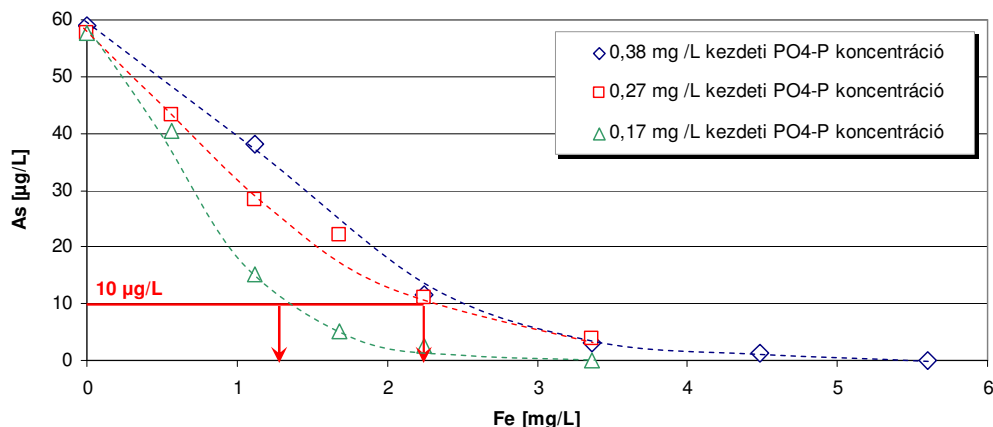
Minden vizsgált pH érték és koaguláns dózis esetén a foszfát arzénmentesítésre gyakorolt negatív hatása egyértelműen kimutatható volt. Alacsonyabb koaguláns dózisos (vö.: pl. csapvízből készített modell oldatok esetén: 0,84 mg Fe(III)/L, pH = 7,5 és 1,5 mg Fe(III)/L, pH = 7,5 értékeket), illetve magasabb pH értékek esetén a hatás erősebben jelentkezett (vö.: pl. csapvízből készített modell oldat: pH = 7,5, Fe(III) = 1,5 mg/L és ioncserélt vízből készített modell oldat: pH = 8,0, Fe(III) = 1,5 mg/L értékeket). Egy kísérletsorozatot végeztem előre létrehozott pelyhek alkalmazásával is. Ebben az esetben 3 mmol/L NaHCO₃ koncentrációjú oldathoz vas koagulánst

adagoltam, majd 1 perc gyors keverést (400 rpm fordulatszámon) és 10 perc lassú keverést (20 rpm fordulatszámon) alkalmaztam. Ezt követően adagoltam egyidejűleg az arzenát és foszfát oldatot, melyet 15 perc lassú keverés követett (20 rpm fordulatszámon). A megegyező összetételű modell oldattal, azonban *in-situ* pelyképződés alkalmazásával kapott eredményekkel összehasonlítva (ld.: *in-situ* pelyhek; ioncserélt víz; pH = 7,8; Fe(III) = 1,5 mg/L), mintegy 6-12 µg/L eltérés adódik a maradék oldott arzénkoncentráció értékekben. Ez az eltérés – a hidrogén-karbonátos rendszerben végzett kísérletekhez hasonlóan (ld. 5.1.3. fejezet) – ismét felhívja a figyelmet a koprecipitáció jelentőségére a koagulációs arzénmentesítés során. Az a tény, hogy az előre létrehozott pelyhek esetében is megfigyelhető az arzénmentesítésre gyakorolt negatív hatás, igazolja azt a megállapítást, miszerint a foszfát és arzenát ionok között verseny alakul ki a vas(III)-hidroxid szabad adszorpció helyeiért.



19. ábra – Maradék oldott arzénkoncentráció értékek a kezdeti foszfát koncentráció függvényében (ioncserélt vízből, illetve csapvízből készített modell oldatok; 50-60 µg/L kezdeti arzenát koncentráció; 1,5 mg/L Fe vas(III)-klorid formájában adagolva; 1,25 – 3,0 meq/L lúgosság)

Budapesti csapvízből készített modell oldatokkal, három különböző kezdeti foszfátkoncentráció esetén vizsgáltam, hogy milyen koaguláns dózissal érhető el a 10 µg/L-es arzén határérték (20. ábra). A 0,17 mg/L-es PO₄-P koncentráció 0,3-0,4 mg/L-re történő emelésével mintegy 80%-al több koagulálószerre volt szükség az arzén határérték biztosításához. Ez az eredmény felhívja a figyelmet arra, hogy a foszfát megjelenése az ivóvízben nem káros ugyan, a jelenlegi szabályozás nem állapít meg határértéket rá, mégis fontos paraméter koagulációs arzénmentesítési technológia alkalmazása során, hiszen a szükséges koaguláns mennyiségét jelentősen növelheti.



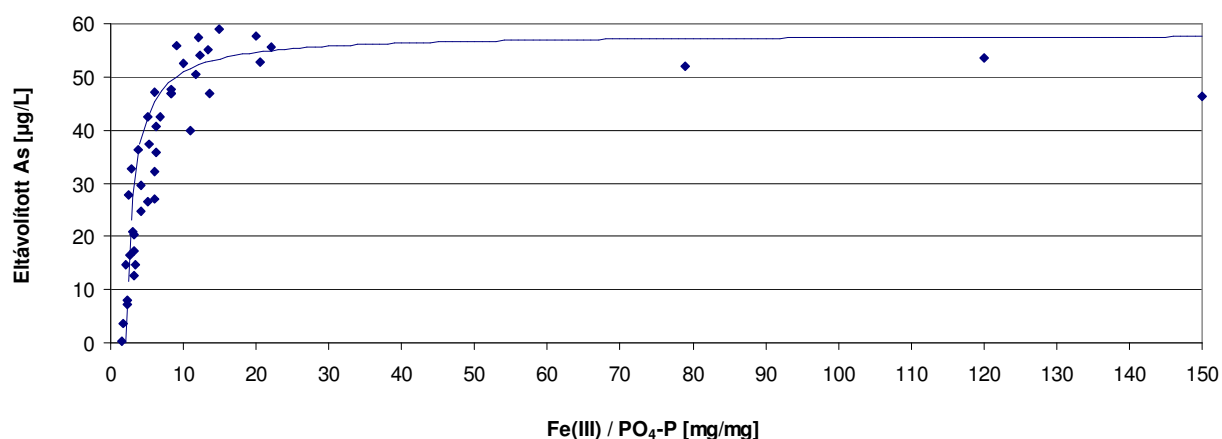
20. ábra –Maradék oldott arzénkoncentráció értékek a koaguláns dózis függvényében három különböző kezdeti foszfát koncentráció esetén (csapvízből készített modell oldatok; kezdeti pH = 7,6 – 7,7; Fe koaguláns alkalmazása vas(III)-klorid formájában adagolva)

A foszfátot tartalmazó modell oldatokkal végzett kísérletek során az arzén eltávolításának vizsgálata mellett számítottam a foszfát eltávolítás mértékét is. Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az adagolt koaguláns elegendő lenne számos esetben a foszfát eltávolításához, ez mégsem történik meg kellő hatásfokkal. Ugyanakkor jelentős mennyiségű arzén is marad a vízben oldott állapotban. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a keletkező, foszfátot és vas(III)-hidroxidot tartalmazó csapadékba az arzén nem tud kellő hatásfokkal beépülni.

Ennek vizsgálata céljából meghatároztam, hogy az orto-foszfátot is tartalmazó rendszerekben a koaguláció hatására a keletkező csapadékba mennyi vas(III), illetve foszfát épült be. A két komponens molaránya megadja, hogy a keletkezett csapadék milyen mértékben tér el az ideálisnak tekinthető vas(III)-foszfát (FePO_4) csapadéktól (Szabó, 2006). Amennyiben ez az arány 1 (Fe:P tömegarányban kifejezve: 1,8), az azt jelenti, hogy a csapadék csak vasat és foszfátot tartalmaz, hidroxid-képződés lényegében nem következett be, valamint egyéb anionok (pl. hidrogén-karbonát ion, szervesanyag) nem épültek be a keletkező csapadékba. Arzénmentesítés szempontjából a magasabb Fe(III) : $\text{PO}_4\text{-P}$ arány a kedvezőbb, hiszen ez az eset jellemző az alacsonyabb foszfáttartalmú oldatokra, illetve a magasabb koaguláns dózisokra. A keletkező csapadék Fe(III) : $\text{PO}_4\text{-P}$ aránya függvényében vizsgáltam az eltávolított arzén mennyiségét. Számításaimban tömegarányt vettem figyelembe, valamint azon kísérletek eredményeit használtam az elemzéshez, melyek során a kezdeti arsenát-As koncentráció 50 – 60 $\mu\text{g/L}$ között volt.

A 21. ábra. mutatja be a számítások eredményeit. Látható, hogy egy adott Fe(III) : $\text{PO}_4\text{-P}$ [mg/mg] arányt elérve az arzénmentesítés már kellő hatékonysággal végbement. Ez az arány a

vizsgált 7,5 – 8,0-as pH tartományon, csapvízből, illetve ioncserélt vízből előállított rendszerek esetén megközelítően 10 mg Fe(III) / mg PO₄-P volt. Az eredményekből tehát arra következtettem, hogy orto-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.



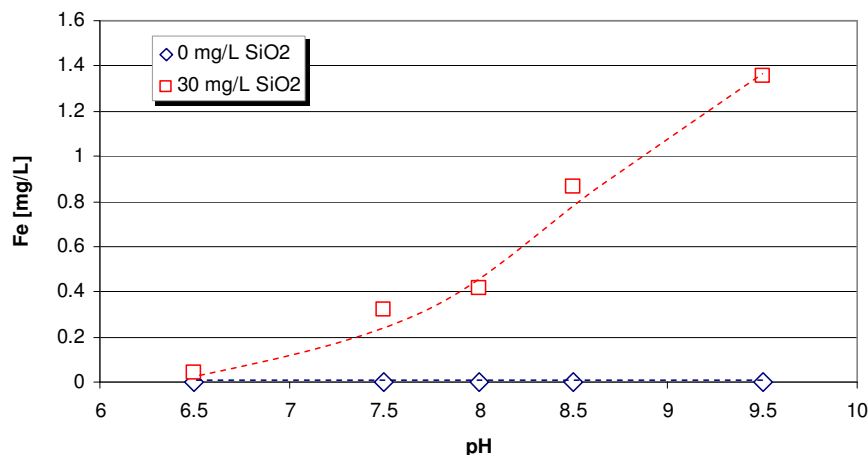
21. ábra – Foszfát-tartalmú vas csapadék összetétele és az eltávolított arzén mennyisége közötti összefüggés modell oldatokkal végzett arzénmentesítési kísérletek alkalmával (50 – 60 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; kezdeti pH = 7,5 – 8,0; lúgosság = 3,0 – 3,9 meq/L; in-situ pehelyképződés; kezdeti PO₄-P koncentráció: 0,01 – 0,66 mg/L; 0,56 – 5,60 mg/L Fe koaguláns vas(III)-klorid formájában adagolva)

5.1.5 Szilikát hatása

Liu et al. (2007) eredményei alapján a szilikát jelenlétében a vas(III)-hidroxid ζ - potenciálja csökken, ami gátat szab a vas(III)-hidroxid pelyhek összekapcsolódásának, növekedésének. Továbbá, a vas(III) és a szilikát reakciója következtében oldható polimerek képződnek (Swedlund és Webster, 1999). A vas(III)-hidroxid pelyhek aggregálódásának hiányában a keletkező pelyhek mérete nem elegendő ahhoz, hogy szűréssel eltávolíthatóak legyenek a vízből, így az oldott vas megjelenik a kezelt vízben. Az oldott vas mennyisége a pH emelésével növekszik. Szilikát hiányában az említett jelenség nem figyelhető meg.

A pH-függés vizsgálata céljából a kísérleteket először arzénmentes modell oldatokkal hajtottam végre. 3,0 mmol/L NaHCO₃ koncentrációjú oldatot készítettem ioncserélt vízből, melynek pH értékét NaOH illetve HCl adagolásával állítottam be a kívánt mértékűre. A kísérlet előtti pH értéket állítottam be sav/lúg adagolásával, a kísérlet közben, illetve utána már nem hajtottam végre pH szabályozást. 3,60 g/L SiO₂ koncentrációjú szilikát oldatot minden nap frissen készítettem vízüveg (Na₂SiO₃) felhasználásával. Ebből az oldatból adagoltam azután a kívánt mennyiséget a kísérlet előtt a 30 mg/L SiO₂ koncentráció-érték beállításához. A szilikátot

tartalmazó oldat esetén a pH beállítása a szilikát adagolása után történt meg, hiszen a szilikát adagolás hatására a pH jelentős mértékben növekedett volna a kezdeti értékhez viszonyítva.

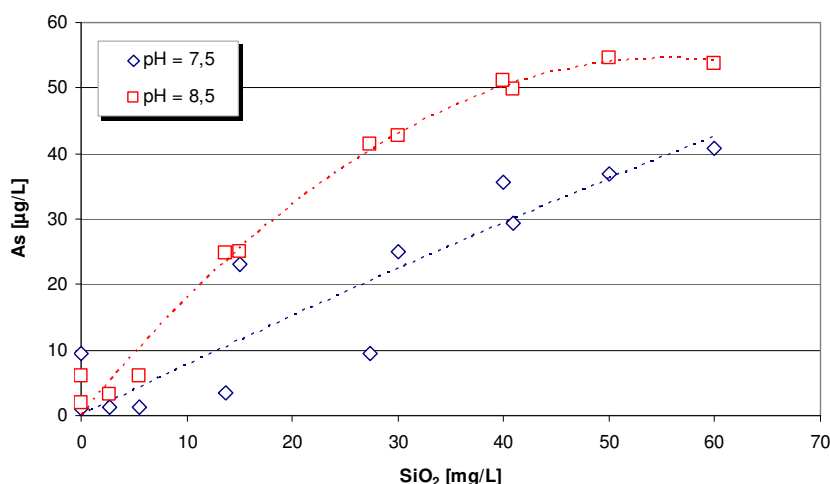


22. ábra – Maradék vaskoncentráció (0,45 μm pórusméretű membránon történő szűrést követően) a pH függvényében szilikát mentes és 30 mg/L SiO₂ tartalmú modell oldatokban (3 mmol/L NaHCO₃; ioncserélt vízből készített modell oldat; 1,5 mg Fe/L vas(III)-klorid koagulálószer adagolása)

A szilikát-mentes rendszerben, a vizsgált pH tartományban (6,5 – 9,5) a vas(III)-hidroxid képződés végbement, a keletkező pelyheket a 0,45 μm pórusméretű membránszűrő lényegében teljes mértékben eltávolította a vízből (22. ábra). 30 mg/L SiO₂ jelenlétében azonban már 7,5-s pH értéken jelentős mennyiségű oldott vas jelent meg a szűrletben (0,32 mg/L vas), 9,5-s pH értéken pedig már a beadagolt vas(III)-nak mintegy 90%-a oldatban maradt. A kapott eredmények összhangban vannak Liu et al. (2007) eredményeivel, azzal a különbséggel, hogy a szilikát-mentes rendszerben a vas(III) kicsapódása végbement a teljes vizsgált pH tartományban, míg Liu et al. (2007) kísérleteiben az alacsonyabb pH tartományban (3,5 – 7,0) jelentős mennyiségű oldott vas maradt a vízben. Ennek oka feltehetően az, hogy Liu et al. (2007) kísérletei során kisebb lúgosságú vizekkel dolgozott (1,0 mmol/L NaHCO₃), az alkalmazott vas(III)-dózis azonban lényegesen nagyobb volt (12 mg/L Fe).

Ezt követően a szilikát és pH hatását arsenát tartalmú rendszerekben is vizsgáltam, abból a célból, hogy a szilikát arzénmentesítésre gyakorolt hatását részleteiben feltárjam.

A kezdeti kísérleteket két különböző – vízkezelésre jellemző – pH értéken hajtottam végre (7,5 és 8,5). Az oldatot hasonló módon készítettem el, mint az előzőekben: 3,0 mmol/L NaHCO₃ koncentráció létrehozásával, ioncserélt vízből állítottam elő. Ezután a megfelelő mennyiségű SiO₂ oldat adagolását követően (0 – 60 mg/L SiO₂), elvégeztem a pH beállítást a kívánt 7,5-s, illetve a 8,5-s értékre.



23. ábra – Maradék arzénkoncentrációk (0,45 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően) a szilikát koncentráció függvényében (3 mmol/L NaHCO₃; ioncserélt vízből készített modell oldat; 60 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; 1,5 mg Fe/L vas(III)-klorid koagulálószer adagolása)

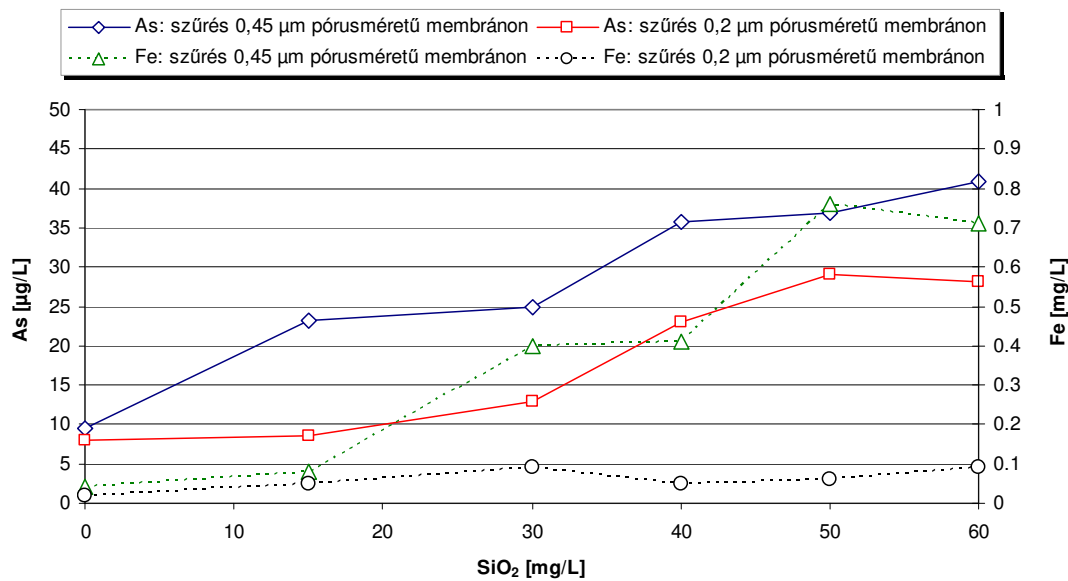
15 mg/L SiO₂ jelenléte már jelentősen befolyásolta a maradék oldott arzén mennyiségét mindkét vizsgált pH értéken. 8,5-s pH esetén a határérték kétszeresét meghaladó arzénkoncentráció alakult ki a membránszűrt vízben (23. ábra). 60 mg/L SiO₂ koncentráció értékeknél már 7,5-s pH értéken is a kezdeti arzén mintegy kétharmada a vízben maradt, míg 8,5-s pH esetén már 90% ez az arány.

A szilikát-tartalmú oldatokkal végzett kísérletek során a szűrt víz vas koncentráció értékei, és ennek következtében az arzénkoncentráció értékek is meglehetősen szórnak. A jelenség megértése céljából ugyanazon mintából (30 mg/L SiO₂ és 1,5 mg/L Fe(III) dózis) különböző mennyiségeket (100 mL, illetve 300 mL) szűrtem át 0,45 µm pórusméretű membránon. A maradék vaskoncentráció értékekben mintegy 100% eltérés adódott. A szakirodalom leírja ugyan a jelenséget, miszerint a szilikát jelenlétében olyan méretű pelyhek képződnek, amelyek a 0,45 µm pórusméretű membránon átjutnak, azonban nem tesz említést arról, hogy ennek következtében a minta szűrése során a membrán fokozatosan eltömődik, és ez az eltömődés egyfajta másodlagos szűrőhatást eredményez, ezáltal hígítja a már korábban átszűrt mintát. Ennek a hatásnak a kiküszöbölése céljából, illetve annak érdekében, hogy az eredmények összehasonlíthatóak legyenek, a későbbiekben mindig ugyanolyan mennyiségű (120 mL) mintát szűrtem át a 0,45 µm-s membránon. A továbbiakban a mintákat 0,2 µm-s membránon is átszűrtem, hogy a szakirodalomban leírt jelenségeket részleteiben vizsgálni tudjam (Liu et al., 2007; ld. 2.4.3. fejezet). A szilikát tartalmú vizekkel végzett kísérletek eredményeinek bemutatása során a korábbi módszertől eltérően a grafikonokon a mérési pontok mellett nem a kiegyenlítő görbét tüntetem fel, hanem az egyes mérési pontokat egyenesek kötik össze, és – ahol ugyanolyan koncentráció

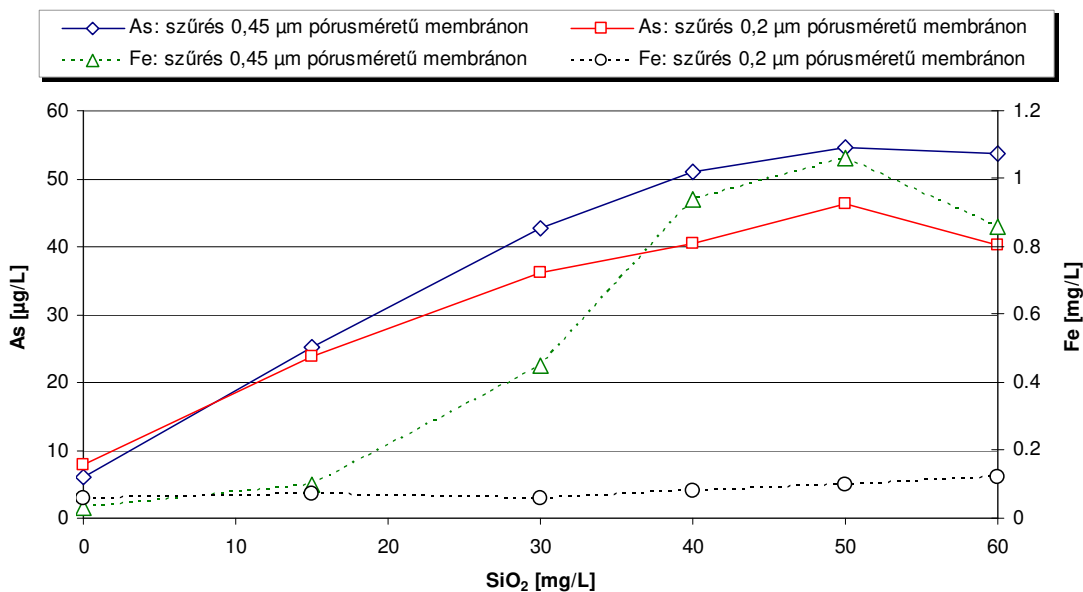
beállításokkal több kísérletet is végrehajtottam – a kísérleti eredmények átagértéke és a szórás mértéke is szerepelnek az ábrákon.

A 24. és 25. ábrák a 0 – 60 mg/L SiO₂ szilikát koncentráció, és 1,5 mg/L Fe(III) dózis alkalmazásával kapott eredményeket mutatják be 7,5-s és 8,5-s kezdeti pH értékeken. 15 mg/L SiO₂ jelenlétében már mindkét esetben jelentős mennyiségű arzén (20 – 25 µg/L) jelent meg a szűrt vízben 0,45 µm pórusméretű membránon történő átvezetést követően. 0,2 µm-s pórusátmérő alkalmazása esetén a szűrt víz arzénkoncentrációja csökkent, főként az alacsonyabb pH érték (7,5) alkalmazása esetén. 8,5-s pH-n a kisebb pórusméretű membránnak már nem volt annyira számottevő a hatása az arzénkoncentráció csökkentésében. Vas tekintetében azonban mindkét vizsgált pH értéken jelentős csökkenés tapasztalható a kisebb pórusátmérő alkalmazásával. A kapott eredmények megerősítik Liu et al. (2007) eredményeit, miszerint a szilikát jelenlétében olyan apró vas(III)-pelyhek alakulnak ki, melyek a 0,45 µm pórusméretű membránon átjutnak. A keletkező pelyhek mérete többnyire a 0,2 – 0,45 µm tartományba esik, így a fajlagos felületük nagyobb, mint a 0,45 µm-nél nagyobb pelyheknek. Az arzén koprecipitációja/adszorpciója ezért hatékonyabb kellene, hogy legyen a szilikát jelenlétében, azonban a kísérletek ennek pont az ellenkezőjét mutatják. Ennek oka Liu et al. (2007) mérési eredményei szerint az, hogy a szilikát hatására a kialakuló vas(III) pelyhek nem megközelíthetőek az arzenát számára. Ennek következtében a 0,45 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően alkalmazott további szűrés a 0,2 µm-es membránon a vas-koncentráció jelentős csökkentését eredményezte ugyan, azonban az arzenát koncentráció ilyen mértékben nem változott, továbbra is a határértéket jelentősen meghaladó mértékben maradt a vízben.

A növekvő szilikát koncentráció arzénmentesítésre gyakorolt hatásának vizsgálatát követően kísérleteket végeztem fix szilikát koncentráció és növekvő vas(III) dózis alkalmazásával, annak meghatározására, hogy létezik-e olyan vas(III) koncentráció, amellyel az oldott arzén koncentrációja (pontosabban a 0,45 µm pórusméretű membránon átjutó arzén koncentrációja) határérték alatti lesz. A kísérleteket két különböző kezdeti szilikát-koncentráció érték beállításával (30 mg/L SiO₂ és 50 mg/L SiO₂) hajtottam végre 8,0-as kezdeti pH érték alkalmazásával. A kísérletek eredményeit a 26. és 27. ábrák mutatják be. 30 mg/L kezdeti SiO₂ koncentráció esetén már 3,75 mg/L vas(III) dózis elegendőnek bizonyult a 10 µg/L arzénkoncentráció eléréséhez 0,45 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően. 50 mg/L kezdeti SiO₂ koncentráció esetén 4 mg/L vas(III) adagolására volt szükség. A magas koaguláns tartományban (> 5 mg/L Fe), a 0,45 µm-s membránon történő szűrést követően azonban határérték (0,2 mg/L) feletti vas(III) maradt a vízben. A kisebb pórusméretű membrán (0,2 µm) alkalmazásával vas(III) tekintetében is sikerült elérni a határérték alatti koncentráció értékeket a kezelt vízben.



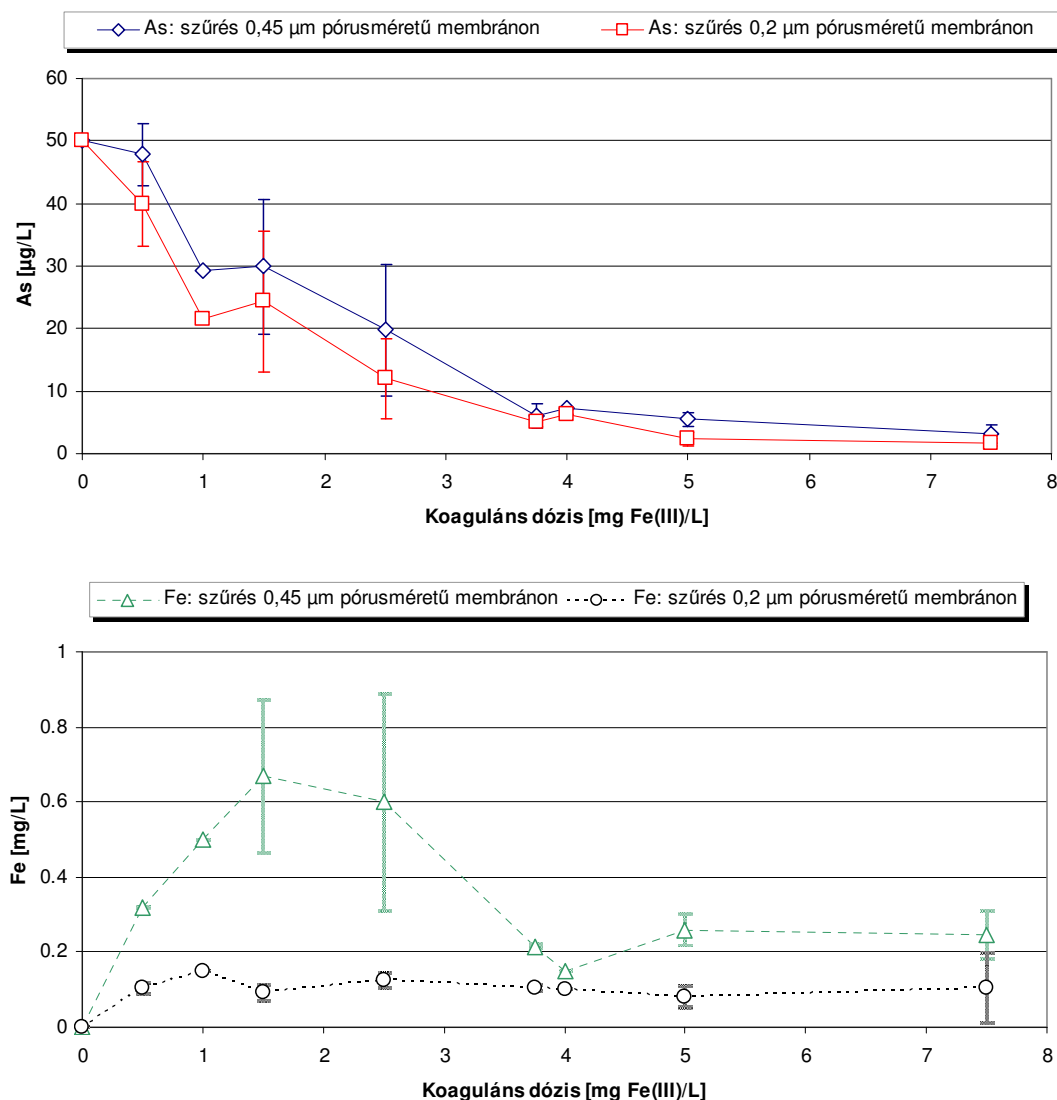
24. ábra – Maradék arzén és vas(III) koncentrációk a szilikát koncentráció függvényében 0,45 μm és 0,2 μm pórusméretű membránon történő szűrést követően (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 μg/L kezdeti As(V) koncentráció; 1,5 mg/L Fe dózis vas(III)-klorid adagolásával; kezdeti pH = 7,5)



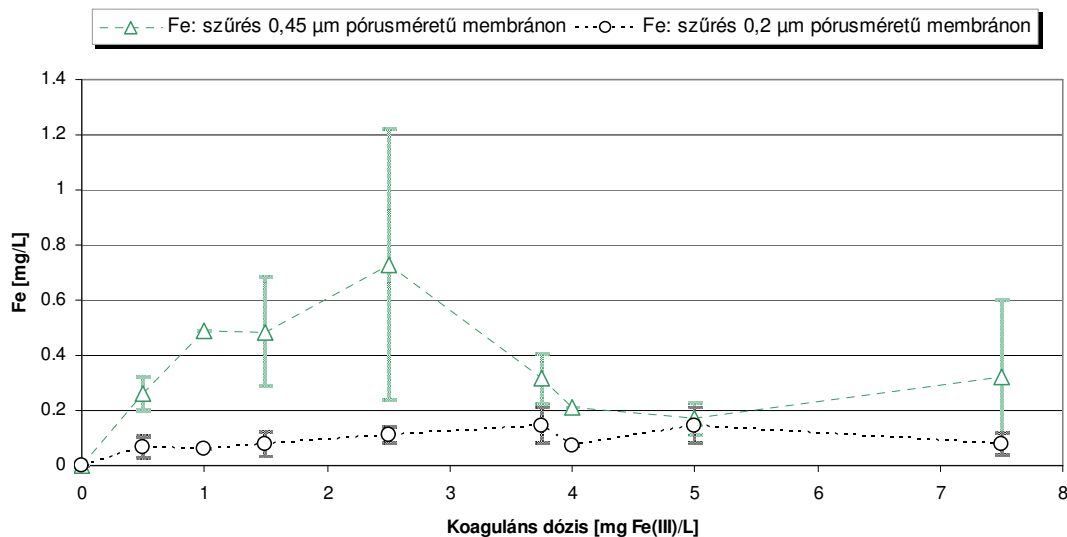
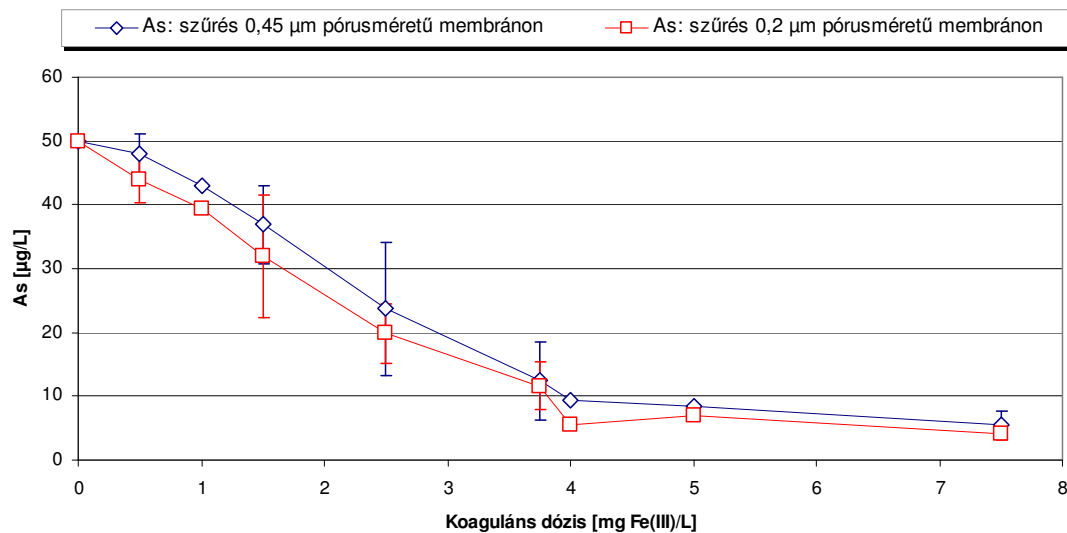
25. ábra – Maradék arzén és vas(III) koncentrációk a szilikát koncentráció függvényében 0,45 μm és 0,2 μm pórusméretű membránon történő szűrést követően (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 μg/L kezdeti As(V) koncentráció; 1,5 mg/L Fe dózis vas(III)-klorid adagolásával; kezdeti pH = 8,5)

Az arzén és a vas(III) koncentráció értékek különbözően alakultak az adagolt vas(III)-klorid mennyiségének növelésével. Az arzén koncentráció folyamatos csökkenést mutatott a koaguláns dózis emelésével mindkét vizsgált szilikát koncentráció esetén. A kisebb pórusméretű membrán alkalmazása ugyan eredményezett bizonyos mértékű csökkenést az arzén koncentrációban, azonban ennek mértéke maximum 5-10 μg/L volt. Ugyanakkor a vas koncentrációkban ismét jelentős csökkenést okozott a 0,2 μm pórusméretű membrán alkalmazása. Míg a 0,45 μm pórusméret esetén akár 1 mg/L maradék vas is megjelent a vízben, addig a 0,2 μm pórusméretű

membrán alkalmazásával biztonságosan 0,2 mg/L alatti koncentráció értékeket sikerült elérni. Az előzőekben ismertetett kísérletekhez hasonlóan, ez esetben is tehát jelentős vas koncentráció csökkenést eredményezett a kisebb pórusméret, míg arzén tekintetében a csökkenés ugyan egyértelmű volt, de megközelítően sem ilyen mértékű. A már korábban tapasztaltakhoz hasonlóan, ezekben a kísérletsorozatokban is jelentős szórás adódott a 0,45 µm pórusméretű szűréshez tartozó vaskoncentrációk esetén. Mindkét vizsgált szilikát koncentráció esetén a legnagyobb szórás a 2,5 mg/L-es vas(III) dózis esetén adódott, továbbá jelentős volt még az 1,5 mg/L és 6 mg/L adagolt vas(III) esetén is annak ellenére, hogy a kísérleti körülmények teljesen azonosak voltak (pl.: azonos összetételű modell oldat, azonos szűrt víz mennyiség).



26. ábra – Arzén és vas(III) koncentráció értékek 0,45 µm és 0,2 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően növekvő vas(III) koaguláns és fix szilikát dózis (30 mg/L SiO₂) alkalmazása esetén (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; kezdeti pH = 8,0)



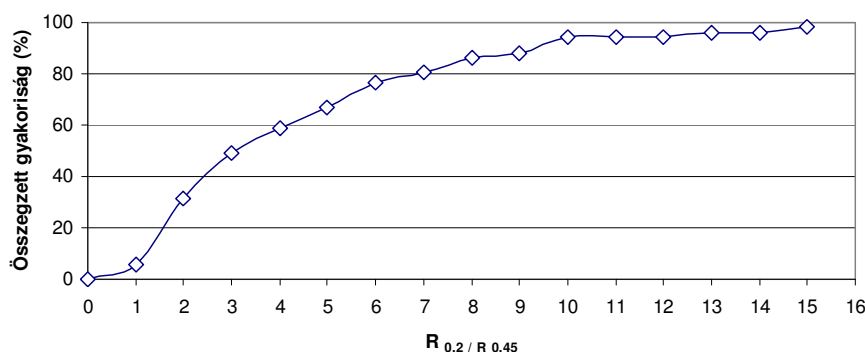
27. ábra – Arzén és vas koncentráció értékek 0,45 µm és 0,2 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően növekvő vas koaguláns és fix szilikát dózis (50 mg/L SiO₂) alkalmazása esetén (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; kezdeti pH = 8,0)

A fenti jelenségnek gyakorlati szempontból is nagy a jelentősége koagulációs technológiát alkalmazó, vagy egyszerű vas- mangántalanító víztisztító telepeken. Mivel a szilikát jelenlétében kialakuló apró vas(III)-hidroxid pelyhek már a 0,45 µm pórusméretű membránon is áthaladnak, ezért a gyakorlatban alkalmazott gyors homokszűrők biztosan nem alkalmasak az ilyen mérettartományba eső pelyhek eltávolítására. Így ezeken a víztisztító telepeken megfelelő hatásfokú arzénmentesítéshez lényegesen több koaguláns adagolása szükséges, mint a hasonló vízminőséggel rendelkező, de szilikátot nem tartalmazó vizek esetében.

Liu et al. (2007) elemzése szerint amennyiben szilikát jelenlétében az arzénmentesítés akadályozásának fő oka az lenne, hogy az arzén ugyan adszorbeálódik a vas felületén, azonban a kialakuló pelyhek mérete nem megfelelő, úgy kisebb pórusméretű membrán alkalmazásával a vas, és ezzel egyidejűleg az arzén is eltávolítható lenne. Így a szűrletben maradék arzén- és

vaskoncentráció aránya jelentős mértékben nem változna a pórusméret csökkentésével. A kutatások eredményei azonban azt mutatták, hogy az As:Fe arány ($R_{As/Fe}$) jelentősen növekedett a membrán pórusméretének csökkenésével (0,45 μm ; 0,2 μm ; 60 kDa). Az eredményekből Liu et al. (2007) arra következtetett, hogy az arzén és az apró vas pelyhek között nem alakult ki kapcsolat, hanem az arzén feltehetően továbbra is az oldatban maradt, így annak eltávolítása a membrán pórusméretének csökkentésével nem valósulhatott meg. (Liu et al., 2007)

Liu et al. (2007) módszereit követve kiszámítottam a szűrt vízben a maradék arzén és vas koncentrációjának arányát arra az 50 adatpárra, melyre rendelkezésre állt mérési eredmény a 0,45 μm és 0,2 μm pórusméretű membránon történő szűrést követően egyaránt. Erre az 50*2 adatra kiszámítottam a fentiekben bemutatott $R_{As/Fe}$ arányszámot. Amennyiben ez az arány a pórusméret csökkenésével egyidejűleg növekszik, arra lehet következtetni, hogy az arzén a vas(III)-hidroxidokkal nem tudott kapcsolatba lépni, hanem oldatban maradt. Ezért kiszámítottam a 0,2 μm pórusmérethez tartozó $R_{As/Fe}$ ($R_{0,2}$) és a 0,45 μm pórusmérethez tartozó $R_{As/Fe}$ ($R_{0,45}$) érték arányát ($R_{0,2} / R_{0,45}$). Az 1-nél nagyobb $R_{0,2} / R_{0,45}$ értékek alátámasztják Liu et al. (2007) állítását, mely szerint a szilikát jelenléte megakadályozza azt, hogy az arzén a kialakuló apró vas-hidroxidokkal kapcsolatba lépjen, így a kezelt vízben jelentős mennyiségű oldott arzén jelenik meg. Az 50 $R_{0,2/0,45}$ értékből mindössze 3 olyan adódott, amely 1-nél kisebb. Az adatok 94%-ában tehát 1 feletti, 68%-ában pedig 2 feletti értékek adódtak, ami tehát összhangban van Liu et al. (2007) eredményeivel. Az 28. ábra mutatja be az összegzett gyakoriság értékeket az összes adatra vonatkozóan.



28. ábra – $R_{0,2}/R_{0,45}$ arányszám kumulatív gyakorisága szilikát tartalmú modell oldatban (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 $\mu\text{g/L}$ kezdeti As(V) koncentráció; változó SiO_2 koncentráció: 15 – 60 $\text{mg SiO}_2/\text{L}$; változó kezdeti pH: pH = 7,5 – 8,5; $R_{0,2}$ a maradék As és Fe koncentrációk aránya a 0,2 μm pórusméretű membránon történő átszűrést követően; $R_{0,45}$ a maradék As és Fe koncentrációk aránya a 0,45 μm pórusméretű membránon történő átszűrést követően)

Ezek az eredmények tehát arra utalnak, hogy a kialakuló – leginkább a 0,2 – 0,45 μm mérettartományba eső – apró vas-hidroxid pelyhek és a vízben található arsenát között nem alakul ki megfelelő kapcsolat. Ez az oka annak, hogy a 0,2 μm pórusméretű membránszűrés

alkalmazásával az apró (0,45 µm-nél kisebb) vas(III)-hidroxid pelyhek eltávolíthatóak, ugyanakkor az arzén jelentős része továbbra is oldatban marad.

5.1.6 Szervesanyag tartalom hatása

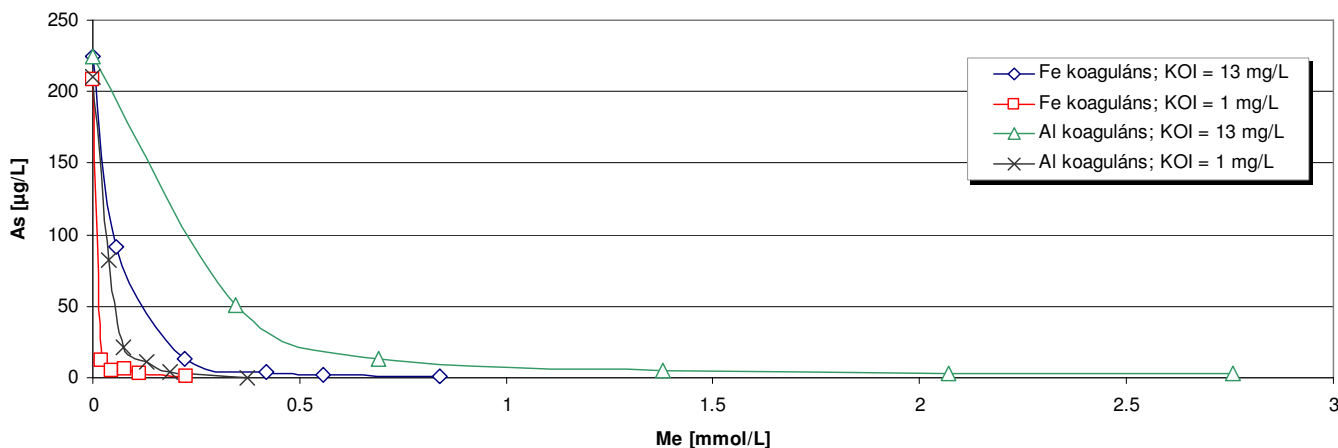
Magyarországon nem ritka, hogy a kezelendő víz szervesanyag tartalma meghaladja a 10 mg/L KOI_{PS} értéket. Kelemen (1991) kutatásai igazolták, hogy a szervesanyag tartalom döntően befolyásolja az arzénmentesítéshez szükséges koaguláns mennyiségét. Ennek oka az, hogy a szervesanyag – az előzőekben már részletesen vizsgált vízminőségi paraméterekhez hasonlóan – szintén kapcsolatba lép a koagulálószerrel, ezért az arzén számára rendelkezésre álló koaguláns mennyisége csökken.

Ennek vizsgálata céljából modell oldatokkal laboratóriumi kísérleteket hajtottam végre. A modell rendszer „alapját” magas szervesanyag tartalmú hortobágy-szásztelki víz alkotta, amely természetes eredetű arzént nem tartalmazott, ezért arzenát oldat adagolására került sor. Az így kialakuló kezdeti arzén koncentráció 200 – 220 µg/L volt. Ez az érték ugyan a magyarországi vízbázisokra jellemző arzén koncentráció értékeket meghaladja, de a kísérlet célja a két különböző szervesanyag tartalmú víz (hortobágy-szásztelki és csepeli nyersvízből készített modell oldatok) esetén az arzénhatárérték eléréséhez szükséges koagulálószer dózisos összehasonlítása volt.

A kísérletek eredményeit a 29. ábra, valamint az 5. Táblázat foglalja össze. Az alkalmazott vas(III)-klorid, illetve alumínium-szulfát koagulálószerrel – az adagolt fém móljainak számát összehasonlítva – a vas koaguláns bizonyult hatékonyabbnak. A 10 µg/L arzén határérték eléréséhez kb. 6,5-szer több alumíniumra mint vasra van szükség mind az alacsony, mind a magas szervesanyag tartalmú vizek esetében. Amennyiben a határérték eléréséhez szükséges fém:arzén mólarányt hasonlítjuk össze a két különböző vízminőség esetén, látható, hogy nagyságrendi különbség van az értékekben (5. Táblázat). Ez tehát azt jelenti, hogy magas szervesanyag tartalom esetén lényegesen (akár egy nagyságrenddel) több koagulálószer adagolása szükséges ugyanolyan kezdeti arzénkoncentrációk esetén. A határérték eléréséhez szükséges fém:arzén mólarányra tapasztalt nagy eltérés felhívja arra a figyelmet, hogy arzénmentesítési technológia tervezése nem alapulhat csupán a kezdeti arzénkoncentráción, ugyanis a szervesanyag tartalom, a már korábban vizsgált vízminőségi paraméterekhez (pH, foszfát koncentráció, szilikát koncentráció) hasonlóan alapvetően megváltoztatja az arzén határérték biztosításához szükséges koaguláns dózist.

Jelen értekezés nem foglalkozik részletesen a szervesanyag tartalom arzénmentesítésre gyakorolt hatásával. A vizekben előforduló természetes eredetű szervesanyagok koagulációval történő eltávolítása már önmagában is rendkívül tág terület, hiszen akár az ugyanolyan KOI_{PS} vagy TOC (Total Organic Carbon = Összes szerves szén) értékkel jellemezhető szervesanyagok is nagyon

különböző jellegűek lehetnek, és ezáltal a koaguláns dózis igényben is jelentős lehet az eltérés. Azonban a bemutatott kísérleti eredmények egyértelműen felhívják arra a figyelmet, hogy a szervesanyag tartalomnak nagyon jelentős befolyásoló hatása van az arzénmentesítési folyamatokra.



29. ábra – Arzenát eltávolítása vas(III)-klorid és alumínium-szulfát koagulálószerrel csepeli nyersvízből ($KOI_{PS} = \sim 1 \text{ mg/L}$) és hortobágy-szásztelki nyersvízből ($KOI_{PS} = \sim 13 \text{ mg/L}$) készített modell oldatokból (kezdeti arzén koncentráció 200 – 220 $\mu\text{g/L}$)

	Szükséges Me^{3+} mmol/L		Szükséges fém:arzén mólarány	
	KOI_{PS} $\sim 1 \text{ mg/L}$	KOI_{PS} $\sim 13 \text{ mg/L}$	KOI_{PS} $\sim 1 \text{ mg/L}$	KOI_{PS} $\sim 13 \text{ mg/L}$
Fe^{3+} (vas-klorid koaguláns)	0,02	0,25	6,8	85,1
Al^{3+} (alumínium-szulfát koaguláns)	0,13	0,8	44,3	272,5

5. Táblázat – 10 $\mu\text{g/L}$ arzén koncentráció eléréséhez szükséges koaguláns mennyisége alacsony ($\sim 1 \text{ mg/L } KOI_{PS}$) és magas ($\sim 13 \text{ mg/L } KOI_{PS}$) szervesanyag tartalmú vizek esetén, vas(III)-klorid, illetve alumínium-szulfát koagulálószer alkalmazásával

5.1.7 A kísérleti eredmények statisztikai értékelése (pH, szilikát, foszfát, hidrogén-karbonát, vas koaguláns koncentrációjának együttes hatása a maradék arzénkoncentrációra)

A 5.1.2 - 5.1.6. fejezetek részletesen bemutatták az egyes vízminőségi paraméterek hatását az arzénmentesítés hatékonyságára. Céлом volt ezen vízminőségi jellemzők együttes hatásának vizsgálata is, annak megállapítása, hogy melyek a legjelentősebb, arzénmentesítést befolyásoló tényezők. Cél volt továbbá egy olyan összefüggés meghatározása, melynek segítségével adott nyersvíz minőség esetén a 10 $\mu\text{g/L}$ -es határérték eléréséhez szükséges vas-koaguláns dózis értéke becsülhető.

Az elemzésnél azon kísérletek eredményeit használtam fel, melyeket ioncserélt vízből készített modell oldatokkal hajtottam végre, és vas koaguláns (vas(III)-klorid formájában) alkalmazására került sor *in-situ* pehelyképződés kísérletében. Az adatbázisba nem vontam be azokat a kísérleti eredményeket, amelyek alacsony lúgosságú vízzel történtek (NaHCO_3 koncentráció $< 0,125$ mmol/L), hiszen ebben az esetben vas-hidroxid pelyhek nem alakulnak ki. Az adatok szűrését követően így összesen 125 adatsor állt rendelkezésre az elemzés végrehajtásához. Ezen kísérletek során a kezdeti arzenát-As koncentráció minden esetben $50 - 60 \mu\text{g/L}$ volt. Az 5.1.6. fejezet eredményei alapján a szervesanyag jelenléte akár egy nagyságrenddel is növelheti a szükséges koaguláns dózis értékét. A szervesanyagok különböző jellege, azok arzénmentesítésre gyakorolt eltérő hatása következtében azonban ennek a hatásnak a számszerűsítése további részletes vizsgálatokat igényel, ezért a szervesanyag-tartalmat nem vontam be a változók körébe. Az elemzés során így a következő vízminőségi paramétereket vettem figyelembe, mint változókat: pH, szilikát, foszfát, hidrogén-karbonát és vas koaguláns dózis. Első lépésként egy olyan összefüggés meghatározása volt a feladat, amely ezen paraméterek együttes hatását figyelembe veszi, és közelítő becslést ad a maradék arzénkoncentrációra $50 - 60 \mu\text{g/L}$ kezdeti arzenát-As koncentráció esetén.

5.1.7.1 A regressziós összefüggés meghatározása

Az 5.1.2 - 5.1.5. fejezetekben bemutatott eredmények alapján az egyes vízminőségi jellemzők és a koagulációt követően vízben mért maradék arzénkoncentráció értékek közötti kapcsolat jellege lineáris, illetve ahhoz közeli. Így a vízminőségi paraméterek maradék arzénkoncentrációra gyakorolt hatásának meghatározásához többváltozós lineáris regresszió analízist hajtottam végre. A keresett összefüggés:

$$x_1 = a_1 + b_{12} \cdot x_2 + \dots + b_{1n} \cdot x_n, \quad (19)$$

ahol x_1 jelöli a koagulációt követően maradó oldott As koncentrációt, x_n ($n \neq 1$) pedig az egyes vízminőségi jellemzők ($\text{PO}_4\text{-P}$ koncentráció, HCO_3^- koncentráció, pH, szilikát tartalom, vas koaguláns) értékét. a_1 és b_{1n} jelöli a regressziós paramétereket, melyek meghatározása szükséges ahhoz, hogy adott nyersvízminőség esetén az összefüggés segítségével a maradék arzénkoncentráció becsülhető legyen.

A stepwise regresszió első elemzése kimutatták, hogy a nyersvíz hidrogén-karbonát ion tartalmához tartozó regressziós együttható értéke annyira alacsony, hogy lényegében nem befolyásolja a maradék arzénkoncentráció értékét. A kezdeti vizsgálatok bizonyították továbbá, hogy pH tekintetében a koagulációt követően kialakuló pH érték figyelembe vételével lényegesen megbízhatóbb becslést lehet végrehajtani az arzénkoncentrációra, mint a kezdeti pH érték

alkalmazásával. Ezek az eredmények igazolják az 5.1.3. fejezet feltevését, miszerint a lúgosságnak a koagulációt követően kialakuló pH érték befolyásolásában van szerepe, és ezáltal közvetett módon gyakorol hatást az arzénmentesítés hatásfokára.

A továbbiakban ezért a négy független és egy függő változó alkalmazásával létrehozott modell kerül ismertetésre. A keresett összefüggés:

$$x_1 = a_1 + b_{12} \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_3 + b_{14} \cdot x_4 + b_{15} \cdot x_5 \quad (20)$$

ahol x_n jelöli a változókat:

- x_1 a koagulációt követően maradó arzénkoncentráció [$\mu\text{g/L}$]
- x_2 $\text{PO}_4\text{-P}$ koncentráció [mg/L]; $\text{PO}_4\text{-P} = 0 - 0,66 \text{ mg/L}$
- x_3 a kísérletet követően kialakuló pH érték; $\text{pH} = 7,0 - 8,5$
- x_4 a kezelendő víz szilikát tartalma [$\text{mg SiO}_2\text{/L}$]; $\text{SiO}_2 = 0 - 60 \text{ mg/L}$
- x_5 az adagolt vas(III)-klorid koaguláns [mg Fe/L]; $\text{Fe} = 0,50 - 8,20 \text{ mg/L}$

$a_1, b_{12}, b_{13}, b_{14}$ és b_{15} pedig a regressziós együtthatók, melyek értékének meghatározása a cél.

A 125 adatsor egy 125 sorból (N) és 5 oszlopból (n) álló mátrixot alkot, melynek x_{nN} eleme az N . kísérletsorozatban az n . változó értékét jelöli. A regressziós együtthatók meghatározásakor azt a síkot keressük, amely a legkisebb négyzetek értelmében az n -dimenziós tér $i=1, 2, \dots, N$ pontjaira a legjobban illeszkedik, vagyis amelyre a

$$\sum_{i=1}^N (x_{1i} - a_1 - b_{12} \cdot x_{2i} - b_{13} \cdot x_{3i} - b_{14} \cdot x_{4i} - b_{15} \cdot x_{5i})^2 \text{ négyzetösszeg minimális (Prékopa, 1962).}$$

A regressziós együtthatók meghatározásához az első lépés a kovariancia mátrix számítása. A c_{ik} kovariancia torzítatlan becslése a következő:

$$c_{ik} = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (x_{ij} - \bar{x}_i) \cdot (x_{kj} - \bar{x}_k) \quad (21)$$

Az r_{ik} korrelációs együttható becslése a következő:

$$r_{ik} = \frac{\sum_{j=1}^N (x_{ij} - \bar{x}_i)(x_{kj} - \bar{x}_k)}{\sqrt{\sum_{j=1}^N (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \sum_{j=1}^N (x_{kj} - \bar{x}_j)^2}} \quad (22)$$

A fenti számítások elvégzése után az empirikus korrelációmátrix a következő:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0,077 & 0,525 & 0,451 & -0,291 \\ 0,077 & 1 & -0,040 & -0,112 & 0,242 \\ 0,525 & -0,040 & 1 & -0,001 & -0,257 \\ 0,451 & -0,112 & -0,001 & 1 & 0,446 \\ -0,291 & 0,242 & -0,257 & 0,446 & 1 \end{bmatrix}$$

A keresett regressziós együtthatók számításához az empirikus korrelációmátrix előjeles aldeteminánsainak mátrixára van szükség, valamint az öt változó szórására.

Az előjeles aldeteminánsok mátrixa:

$$\begin{bmatrix} 0,646 & -0,209 & -0,247 & -0,491 & 0,394 \\ -0,209 & 0,255 & 0,069 & 0,212 & -0,199 \\ -0,247 & 0,069 & 0,274 & 0,159 & -0,089 \\ -0,491 & 0,212 & 0,159 & 0,596 & -0,419 \\ 0,394 & -0,199 & -0,089 & -0,419 & 0,491 \end{bmatrix}$$

A változók szórásai:

$$\sigma_1 = 15,79; \quad \sigma_2 = 0,16; \quad \sigma_3 = 0,41; \quad \sigma_4 = 21,90; \quad \sigma_5 = 1,66$$

A regressziós együtthatók számítása a következőképpen történik:

$$b_{ik} = -\frac{\sigma_i}{\sigma_k} \cdot \frac{R_{ik}}{R_{ii}}, \quad (23)$$

ahol R_{ik} az előjeles aldetemináns mátrixának megfelelő eleme.

Az a_1 paraméter számítása:

$$a_1 = \bar{x}_1 - b_{12} \cdot \bar{x}_2 - b_{13} \cdot \bar{x}_3 - b_{14} \cdot \bar{x}_4 - b_{15} \cdot \bar{x}_5 \quad (24)$$

A számítások elvégzése után a regressziós együtthatók a következők:

$$b_{12} = 31,14; \quad b_{13} = 14,71; \quad b_{14} = 0,55; \quad b_{15} = -5,80; \quad a_1 = -94,44$$

A maradék oldott arzénkoncentráció becslésére szolgáló összefüggés tehát a következő:

$$\text{Oldott As } [\mu\text{g/L}] = -94,44 + 31,14 \cdot \text{PO}_4\text{-P } [\text{mg/L}] + 14,71 \cdot \text{pH} + 0,55 \cdot \text{SiO}_2 \text{ } [\text{mg/L}] - 5,80 \cdot \text{Fe} \text{ } [\text{mg/L}] \quad (25)$$

Ez az eredmény alátámasztja a korábbi megállapításokat az arzénmentesítést befolyásoló tényezők hatásával kapcsolatban:

- A maradék oldott arzénkoncentráció növekszik a nyersvíz foszfáttartalmának növekedésével. Ennek oka az, hogy az adagolt vas koaguláns kapcsolatba lép a vízben található foszfáttal, ezáltal csökken az arzén koprecipitációjára rendelkezésre álló

koaguláns mennyisége, továbbá gátolt az arzén beépülése a keletkező foszfát tartalmú csapadékba. (ld. 5.1.4. fejezet)

- Magasabb pH-n magasabb a maradék oldott arzénkoncentráció. Ennek oka az, hogy a kialakuló vas-hidroxidok oldhatósága magasabb pH értéken jobb, ami arzénmentesítés szempontjából hátrányos körülmény. (ld. 5.1.2. fejezet)
- A szilikát tartalom szintén magasabb maradék oldott arzénkoncentrációkat eredményez. A szilikát tartalom hatására létrejövő apró vas-hidroxid pelyhek jelentős része a 0,45 µm pórusméretű szűrőn képes átjutni, továbbá szilikát jelenlétében az arzén nem tud kellő hatékonysággal kapcsolatba lépni ezekkel az apró vas-hidroxid pelyhekkel. (ld. 5.1.5. fejezet)

A (25) egyenletben szereplő, a koagulációt követően kialakuló pH érték függ a víz kezdeti pH-jától, lúgosságától és az adagolt koaguláns mennyiségétől. Ezen paraméterek függvényében a végső pH meghatározásának módja a Melléklet 9.3 fejezetében található. Ebben az esetben az összefüggést két lépésben kell alkalmazni: először az adott vas koaguláns mennyiség esetén kialakuló végső pH értéket kell meghatározni, majd ezt az értéket behelyettesítve a (25) egyenletbe, meghatározható a maradék oldott arzénkoncentráció értéke.

Az egyenlet átrendezésével a 10 µg/L maradék arzénkoncentráció eléréséhez minimálisan szükséges koagulálószer dózis a következőképpen számítható:

$$\text{Fe [mg/L]} \geq -18,01 + 5,37 \cdot \text{PO}_4\text{-P [mg/L]} + 2,54 \cdot \text{pH} + 0,09 \cdot \text{SiO}_2 \text{ [mg/L]} \quad (26)$$

A (26) összefüggés alkalmazása esetén iterációval lehet meghatározni az adott maradék arzénkoncentráció eléréséhez szükséges vas koaguláns mennyiségét. Az első lépés a végső pH érték felvétele (amely a kezdeti pH-nál kisebb) és ez alapján a (26) összefüggés felhasználásával számítható a szükséges vas koaguláns mennyisége. Az így kapott vas dózishoz tartozó ténylegesen kialakuló végső pH értékét a mellékletben (9.3. fejezet) bemutatott összefüggések, grafikonok alapján lehet meghatározni, majd ezt az értéket vissza kell helyettesíteni a (26) 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.

A regressziós együtthatók számítását követően a független változók parciális korrelációját is számítottam a következő módon:

$$\rho_{ik} = -\frac{R_{ik}}{\sqrt{R_{ii} \cdot R_{kk}}}, \quad (27)$$

ahol ρ_{ik} jelöli az i.-k és k.-ik változó kapcsolatának mérésére szolgáló parciális korreláció értékét, R_{ik} pedig az empirikus korrelációmátrix előjeles aldeterminánsait tartalmazó mátrix megfelelő elemét. A regressziós kapcsolat szorosságának mérőszámát a ρ_i többszörös korrelációs együttható jelöli, melynek számítása:

$$\rho_i = \sqrt{1 - \frac{|R|}{R_{ii}}}, \quad (28)$$

Ahol $|R|$ jelöli az empirikus korrelációmátrix determinánsát, R_{ii} pedig az előjeles aldeterminánsok mátrixának megfelelő elemét.

A számításokat elvégezve az alábbi értékek adódnak:

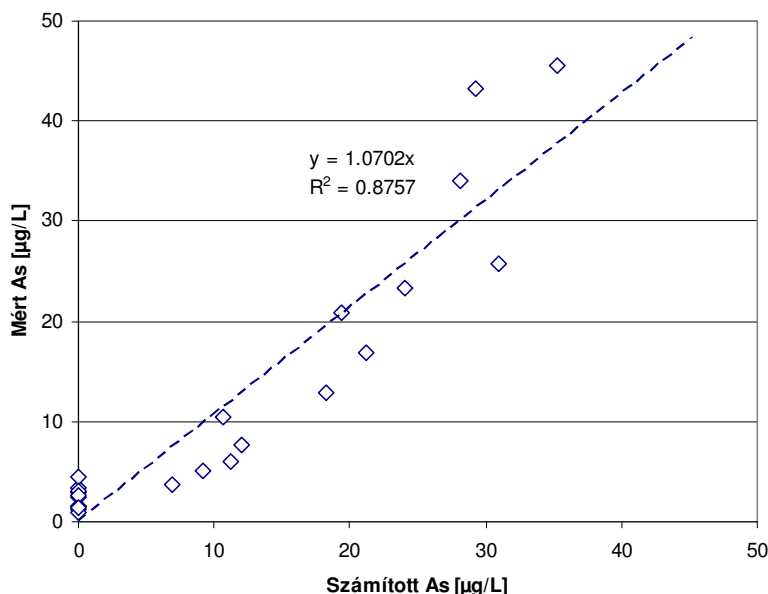
$$\rho_{12} = 0,52; \quad \rho_{13} = 0,59; \quad \rho_{14} = 0,79; \quad \rho_{15} = -0,70; \quad \rho_1 = 0,86$$

A parciális korreláció értékeket tekintve megállapítható, hogy a legjelentősebb befolyásoló paraméter a szilikát tartalom ($\rho_{14}=0,79$), majd ezt követően a vas dózis nagysága ($\rho_{15} = - 0,70$). A ρ_1 többszörös korrelációs együttható értéke 0,86, amely arra utal, hogy a független változók és a függő változó között a regressziós kapcsolat szoros.

A regressziós összefüggésben nem szerepel a szervesanyag tartalom mint változó, amely – mint ahogyan azt a 5.1.6. fejezet ismerteti – akár egy nagyságrenddel is megnövelheti az adagolandó koaguláns mennyiségét. Azon nyersvizek esetében tehát, amelyek jelentős mennyiségű ($KOI_{PS} > 2 \text{ mg/L}$) szervesanyagot tartalmaznak, a maradék arzénkoncentráció tekintetében feltehetően a valósnál alacsonyabb értékeket eredményez a modell. Az összefüggés azonban alkalmas arra, hogy meghatározzuk azt, hogy legalább mekkora koaguláns dózis szükséges ahhoz, hogy az 50-60 $\mu\text{g/L}$ kezdeti arzénkoncentráció a kezelést követően a határérték alá csökkenjen.

5.1.7.2 A regressziós összefüggés igazolása

A regressziós összefüggés meghatározását követően további 24 kísérletet hajtottam végre különböző minőségű modell oldatokkal az összefüggés igazolása céljából. A kísérleti körülmények teljes mértékben megegyeztek a korábban alkalmazottakkal: a modell oldatokat ioncserélt vízből állítottam elő, és az egyes vízminőségi paraméterek ugyanabban a koncentráció tartományban mozogtak, mint amelyet a regressziós összefüggés meghatározására végzett kísérletekben alkalmaztam.



30. ábra – Számított és mért arzénkoncentrációk közötti összefüggés: a regressziós egyenlet igazolása (24 db kísérleti eredmény alapján)

A számított és mért arzén koncentrációk közötti összefüggést a 30. ábra mutatja be. Az ábrán látható, hogy a mért és számított értékek jó egyezést mutatnak, a kapott regressziós összefüggés tehát alkalmas arra, hogy a vizsgált tartományban az adott mennyiségű koaguláns adagolásával elérhető maradék arzénkoncentráció értékét megbecsülje.

5.1.7.3 A hiba nagysága, a megbízhatóság értékelése

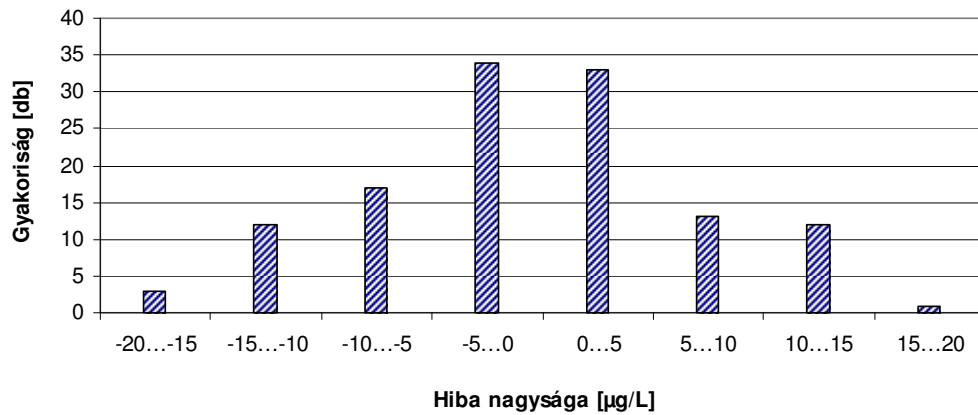
A regressziós egyenlet által számított és ténylegesen mért értékek különbségét a 31. ábra mutatja. Feltételezve, hogy a hiba normál eloszlást követ, számíthatóak az eloszlás jellemzői: a várható érték (a hiba átlaga), illetve a szórás (korrigált empirikus szórás). Amennyiben a 125 vizsgált kísérletsorozatra a hiba mértékét h_i ($i=1\dots 125$) jelöli, a hiba átlaga, illetve a korrigált empirikus szórás:

$$\bar{h} = -0,52 \tag{29}$$

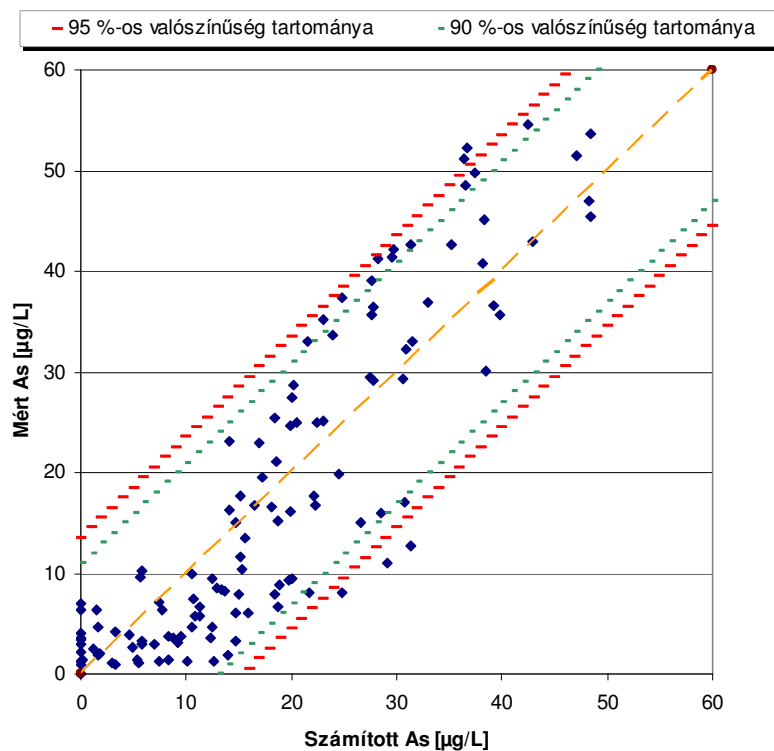
$$S_N^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h})^2}{N - 1}} = 7,41 \tag{30}$$

Ezen várható értékkel és szórással jellemezhető normál eloszlás esetén meghatározható az a tartomány, amelybe a hiba értéke 90%-os, illetve 95%-os valószínűséggel beleesik: a hiba 95%-os valószínűséggel a $[-15,5; 13,5]$ és 90%-os valószínűséggel a $[-13,5; 11]$ tartományba esik. Ezen értékek jelölik ki tehát azt a tartományt, amelybe adott valószínűséggel egy számított As koncentráció érték esetén a ténylegesen mért As koncentráció érték beleesik. A 90%-os, illetve

95%-os valószínűségi értékhez tartozó tartományokat (konfidencia intervallumokat) a 32. ábra mutatja.



31. ábra – A modell által számított és a ténylegesen mért értékek közötti különbség gyakorisága (125 adatsor)



32. ábra – Számított és mért maradék oldott arzénkoncentráció értékek (ioncserélt vízből készített modell oldatok; 50 – 60 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; kezdeti pH = 7,0 – 8,5; NaHCO₃ = 0,125 – 9,0 mmol/L; SiO₂ = 0 – 60 mg/L; PO₄-P = 0,0 – 0,66 mg/L)

Illeszkedés szempontjából az ideális eset az lenne, ha a számított és mért koncentráció-értékpárok az 1:1-es meredekségű egyenesen helyezkednének el (a 32. ábrán narancssárga szaggatott vonallal jelölve). Ahogy azonban az a 32. ábrán is látható, az adatok szórása következtében a 90%-os, illetve 95%-os valószínűség tartománya meglehetősen tág.

Az 5.1.5. fejezetben részletesen bemutatásra került a szilikát hatása az arzénmentesítési folyamatokra. A szilikát jelenléte következtében keletkező apró pelyhek a 0,45 µm pórusméretű membránt idővel eltömítik, ezáltal jelentős szórás adódik a kísérleti eredményekben. Ezért a lineáris regresszió analízist végrehajtottam egy szűkített adatbázisra is, melyben nem szerepeltek a szilikát-tartalmú modell oldatokkal végzett kísérletek eredményei. 61 adatsor maradt így az elemzés céljára, és ebben az esetben az értékek szórása (a hiba nagysága) lényegesen kisebb volt (a hiba átlaga = -0,28; a korrigált empirikus szórás = 4,00; a 95 %-os konfidencia intervallum: [-8,5; 7]; a 90 %-os konfidencia intervallum: [-7; 6]; a többszörös korrelációs együttható értéke = 0,92), azaz a szilikát tartalmú oldatokkal végzett kísérleti eredmények kiszűrése jelentősen csökkentette a mért és számított értékek közötti eltérést. A probléma azonban az, hogy – ahogyan azt az előző pontban ismertetett elemzések mutatták a parciális korrelációval kapcsolatban – az összes változó közül a szilikát az, amelyik a legnagyobb mértékben járul hozzá a maradék oldott arzénkoncentráció növekedéséhez. 20 mg/L SiO₂ koncentráció a regressziós összefüggés szerint már 0,55 · 20, azaz 11 µg/L növekedést eredményez a maradék arzénkoncentrációban. Ennek következtében tehát a szilikát koncentráció kiiktatása a modelltől jelentős hibát eredményezne a számított értékekben, ami nem engedhető meg. Szilikát tartalmú vizek esetén azonban figyelembe kell venni, hogy a regressziós összefüggés alkalmazásával csak kisebb pontossággal lehet megbecsülni a maradék oldott arzénkoncentráció értékét mint szilikát-mentes rendszerekben.

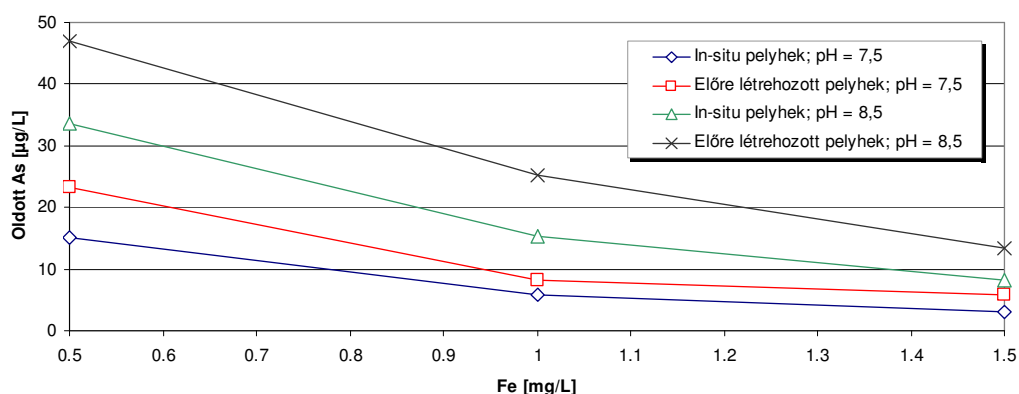
5.1.8 Koprecipitáció és adszorpció szerepe az arzén oldott-szilárd fázisátmenetében

A 5.1.7. fejezetben ismertetett többváltozós regressziós modell alkalmas arra, hogy adott nyersvízminőség esetén, 50-60 µg/L kezdeti As(V) koncentráció feltételezésével megbecsüljük, hogy adott koaguláns dózis esetén mennyi As marad a kezelt vízben, illetve azt, hogy mennyi koaguláns adagolására van szükség ahhoz, hogy a 10 µg/L-es arzénhatárértéket elérjük. A koagulációs arzénmentesítést a szakirodalomban azonban legtöbbször adszorpciós modellekkel írják le, ami általában megfelelően közelíti a kísérletek eredményeit (Edwards, 1994; Holm, 2002; Boccelli et al., 2006; Hering et al., 1996; Montoya és Gurian, 2003). Valójában azonban nem csupán adszorpció játszódik le a fém-hidroxid pelyhek felületén, hanem az arzén beépül a kialakuló hidroxid pelyhekbe, és kémiai kötés alakul ki a hidroxid és arsenát között. Ezt a folyamatot nevezik koprecipitációnak.

A koprecipitáció eredményeképpen tehát az arzén oldott-szilárd fázisátmenete hatékonyabb, mint ha csak csupán adszorpció játszódna le. Holm (2002) kísérleti eredményeire alkalmazta a Dzombak és Morel (1999) által kifejlesztett adszorpciós modellt (D-M modell). A modell által számított arzén koncentráció értékek jól közelítették a ténylegesen mért értékeket abban az

esetben, amennyiben az alkalmazott vas(III)-dózis értékét 3,8-al megszorozta. Ennek oka az, hogy míg a D-M modell csupán felületi adszorpciót vesz figyelembe, addig az *in-situ* pehelyképződés során koprecipitáció is végbemegy. Edwards (1994) kísérletei szintén rávilágítanak arra, hogy az előre létrehozott pelyhek, illetve az *in-situ* pelyhek arzénmentesítési hatásfoka jelentősen eltér.

Különböző nyersvízminőségek esetén laboratóriumi kísérleteket végeztem annak meghatározására, hogy az *in-situ* pelyhek, illetve előre létrehozott pelyhek arzénmentesítési hatásfokában milyen mértékű eltérés várható. A kísérletek alkalmával az *in-situ* pehelyképződést a már előzőekben ismertetett módon hajtottam végre: vas(III)-koagulánst adagoltam az arzéntartalmú vízhez, melyet 1 perc gyors keverés követett 400 rpm fordulatszámon, majd 10 perc lassú keverés 20 rpm fordulatszámon. Az előre létrehozott pelyhek esetén a koagulánst az arzénmentes vízhez adagoltam, majd 1 perces gyors (400 rpm) és 10 perces lassú (20 rpm) keveréssel létrehoztam a pelyheket. Ezt követően adagoltam arzenát oldatot a vas(III)-hidroxid pelyheket tartalmazó rendszerhez, melyet további 15 perc lassú keverés (20 rpm) követett.



33. ábra – Maradék oldott arzénkoncentrációk *in-situ* és előre létrehozott pelyhekkel végzett koaguláció alkalmával 7,5-s és 8,5-s pH értéken (ioncserélt vízből készített modell oldat; 0,5 – 1,5 mg/L vas koaguláns alkalmazása vas(III)-klorid formájában; kezdeti As(V) koncentráció = 50 µg/L; 3 mmol/L NaHCO₃)

Az előzőekben már ismertetésre kerültek a hidrogén-karbonát (5.1.3. fejezet), illetve foszfát (5.1.4. fejezet) tartalmú oldatokkal végzett kísérletek eredményei. 3,0 – 9,0 mmol/L NaHCO₃ koncentráció esetén, előre létrehozott pelyhek alkalmazásával a maradék oldott arzénkoncentráció 1,4 – 2,3-szerese volt az *in-situ* pehelyképződés során kapott értékeknek (18. ábra). A nagyobb értékek a magasabb hidrogén-karbonát ion koncentráció, és az ezzel együtt járó magasabb kezdeti pH értékekhez tartoztak. Foszfát tartalmú oldatokkal végzett kísérletek esetén 1,1 – 2,1-szer nagyobb maradék oldott arzénkoncentrációk adódtak az előre létrehozott pelyhekkel végzett kísérletek során mint ugyanolyan körülmények között *in-situ* pehelyképződés alkalmazásával (19. ábra).

További vizsgálatokat hajtottam végre két különböző pH értéken (7,5 és 8,5) 3 mmol/L NaHCO₃-t tartalmazó ioncserélt vízből készített modell oldatokkal növekvő vas(III)-koaguláns alkalmazásával (0,5 – 1,5 mg/L Fe). Az előre létrehozott, illetve az *in-situ* pelyhek alkalmazásával elért maradék arzénkoncentrációk aránya 1,4 – 1,9 között alakult (33. ábra). A koncentráció értékek között nagyobb különbséget (10 – 13 µg/L) a magasabb pH értéken, alacsonyabb koaguláns dózis mellett tapasztaltam. Ez a különbség a koaguláns mennyiségének növelésével, illetve a pH csökkentésével lecsökkent 2 – 3 µg/L-re.

A kísérleti eredményeket összefoglalva elmondható tehát, hogy előre létrehozott pelyhek alkalmazásával kevesebb arzén tud kapcsolatba lépni a vas-hidroxid pelyhekkel, ezáltal az arzénmentesítés hatásfoka csökken. A vizsgált körülmények esetén (ioncserélt vízből készített modell oldatok, 50 µg/L kezdeti As(V) koncentráció) az előre létrehozott és *in-situ* pelyhek alkalmazásával elért maradék arzénkoncentrációk hányadosa 1,1 – 2,3 között alakult. Ez az érték valamennyivel kisebb, mint a szakirodalomban található értékek (Holm, 2002; Edwards, 1994). Ennek oka feltehetően az, hogy míg Holm (2002) és Edwards (1994) adszorpciós kísérleteket hajtott végre fix koaguláns dózis (4,5 mg/L; 1,4 mg/L Fe), és növekvő arzénkoncentráció alkalmazásával (0,03 – 30 mg/L As(V)), addig az általam vizsgált modell oldatok 50 µg/L körüli kezdeti As(V)-t tartalmaztak, és az adagolt koaguláns mennyisége változott (0,5 – 1,5 mg/L Fe(III)). Ezen – a víztisztítás során alkalmazott körülményeket jobban megközelítő – feltételek között az *in-situ* és előre létrehozott pelyhek hatékonysága közötti különbség egyértelmű volt, azonban nem olyan mértékű, mint ahogy a szakirodalmi megállapítások alapján várható volt.

A kísérleti eredmények tehát felhívják a figyelmet arra, hogy a koprecipitáció figyelembe vételéhez nem elegendő csupán egy arányszám megadása (amely arra utal, hogy a koprecipitáció és adszorpció együttesen több arzén eltávolítására alkalmas, mint az adszorpció önmagában), hiszen a kísérleti körülmények (koaguláns dózis, pH) alapvetően befolyásolják ennek az arányszámnak az értékét. Amennyiben tehát a koagulációs arzénmentesítési folyamatokat a D-M modell alkalmazásával írjuk le, a vas(III)-hidroxid pelyhek adszorpciós kapacitásának meghatározásához ezen szempontokat is figyelembe kell venni.

5.1.9 A szakaszos laboratóriumi kísérletek eredményeinek összefoglalása

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 formát. Az alumínium tartalmú koagulánsok nem alkalmasak az As(III) koncentráció csökkentésére.

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

A nyersvíz pH értékének jelentős hatása van arzén oldott-szilárd fázisátmenetére. Magas (200 – 300 µg/L) kezdeti arzenát koncentrációk esetén, tág pH tartományt (5,0 – 11,0) vizsgálva, az arzéneltávolítás hatékonysága 17 % és 96 % között változott. A legkedvezőbb eltávolítási hatásfok (mind a vas(III), mind az alumínium tartalmú koaguláns esetén) a 7 – 7,5 közötti pH értékeken 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 hatásfok), azonban ez a befolyásoló hatás már kevésbé jelentős.

A vízben található foszfát, hidrogén-karbonát, szervesanyag valamint szilikát ionok jelentősen befolyásolják az arzénmentesítés hatékonyságát. Az orto-foszfát és arzenát ionok között verseny alakul ki a fém-hidroxid pelyhekbe történő beépülés (koprecipitáció) során, valamint a kialakuló pelyhek szabad adszorpció helyeiért. Ennek következtében már 0,15 mg/L foszfátkoncentráció is jelentős növekedést eredményez a maradék oldott arzenát koncentrációban. A foszfát ionok arzénmentesítésre gyakorolt negatív hatása alacsonyabb koagulálószer dózisok alkalmazása esetén, illetve magasabb pH értékeken jelentősebb.

A nyersvíz lúgossága bizonyos mértékig elősegíti az arzénmentesítési folyamatokat, hiszen a megfelelő mértékű pufferkapacitás következtében a fém-hidroxidok kialakulásának nincsen akadálya. Azonban a minimálisan szükséges mennyiségen túl jelen lévő NaHCO_3 már csökkenti az arzénmentesítés hatékonyságát különösen a magasabb pH értéken. 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 nyersvízben található szilikát szintén negatívan befolyásolja a koagulációs folyamatokat. Már 15 mg/L SiO_2 tartalom esetén is jelentős mennyiségű oldott arzén jelenhet meg a kezelt vízben. Ez a hatás magasabb pH értékeken még erősebben jelentkezik. Szilikát jelenlétében ugyanis a ζ

potenciál csökkenés következtében olyan apró fém-hidroxid pelyhek alakulnak ki, melyek jelentős része átjut a 0,45 µm pórusméretű membránszűrőn, az arzenát pedig a ζ potenciál csökkenés következtében nem tud kapcsolatba lépni ezekkel az apró hidroxid pelyhekkel.

Magas (~ 13 mg/L KOI_{PS}), illetve alacsony (~ 1 mg/L KOI_{PS}) szervesanyag tartalmú vízzel végzett kísérletek eredményeit összehasonlítva megállapítható, hogy jelentős szervesanyag tartalom esetén lényegesen (akár egy nagyságrenddel) több koagulálószer adagolása szükséges az arzén határérték teljesítéséhez ugyanolyan kezdeti arzénkoncentrációk esetén. A határérték eléréséhez szükséges fém:arzén mólarányra tapasztalt nagy eltérés felhívja arra a figyelmet, 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 az arzén határérték teljesítéséhez szükséges koaguláns dózis mértékét.

Lineáris regresszió analízist hajtottam végre annak meghatározására, hogy az egyenként vizsgált vízminőségi paraméterek (pH, lúgosság, szilikát, foszfát) együttes jelenléte esetén hogyan határozható meg a vízben maradék oldott As koncentráció, 50-60 µg/L kezdeti As(V) és vas-klorid koagulálószer alkalmazása esetén. A maradék As(V) értékét befolyásoló legjelentősebb tényezőnek a víz szilikát tartalma, valamint az alkalmazott koaguláns mennyisége bizonyult. Ezt követően további laboratóriumi kísérleteket hajtottam végre az összefüggés igazolása céljából. A számított és mért értékek jó egyezést mutattak ($R^2=0,88$).

További laboratóriumi kísérletekben vizsgáltam a koprecipitáció jelentőségét a koagulációs arzénmentesítés során. Az előre létrehozott pelyhek alkalmazásával kevesebb arzén tud kapcsolatba lépni a vas-hidroxid pelyhekkel: az előre létrehozott és *in-situ* pelyhek alkalmazásával elért maradék arzénkoncentrációk hányadosa 1,1 – 2,3 között alakult. Ez az érték tehát felhívja a figyelmet a koprecipitáció jelentőségére, azonban a szakirodalomban korábban közölt értékeknél alacsonyabb (Holm, 2002; Edwards, 1994).

5.2 Félüzemi kísérletek

5.2.1 Félüzemi kísérletek Hajdúbagason

A félüzemi vizsgálatok célja a laboratóriumi kísérletek eredményeinek igazolása volt üzemi körülmények között, természetes arzéntartalmú mélységi vizekkel, különös tekintettel a fázisszétválasztási folyamatra. A laboratóriumi kísérletekben a szilárd állapotú, arzéntartalmú pelyhek kiszűrésére 0,45 µm pórusméretű membránt alkalmaztam, azonban a félüzemi kísérletekben hagyományos gyorsszűréssel történt meg a fázisszétválasztás. Így a félüzemi

vizsgálatok célja volt annak vizsgálata, hogy a gyorszűrés kellő hatékonysággal képes-e eltávolítani a koaguláció során keletkező arzéntartalmú pelyheket. További célkitűzés volt annak meghatározása, hogy a keverési program és a szűrés sebesség változtatásának milyen hatása van az arzéneltávolítás hatásfokára.

Az első félüzemi vizsgálatok helyszíne Hajdúbagosi volt, ahol a 2. sz. (üzemen kívüli) kút vize áll rendelkezésre a kísérletek végrehajtásához. A mélységi eredetű nyersvíz minőségi jellemzőit a

6. Táblázat tartalmazza. A hajdúbagosi kísérletek egyik célja az adott vízminőségre optimális vegyszerkoncentrációk meghatározása volt, ami azt jelenti, hogy elegendő mennyiségű oxidáló és koagulálószer áll rendelkezésre ahhoz, hogy a 10 µg/L-es arzén határérték biztonságosan teljesíthető legyen, ugyanakkor nem adagoljuk feleslegben a reagenseket. A hajdúbagosi vizsgálatok célja volt továbbá annak meghatározása, hogy milyen szemcseméretre, illetve szűrés sebességre van szükség ahhoz, hogy a hagyományos homokszűrés során az arzéntartalmú pelyhek eltávolítása kellő hatékonysággal végbemenjen.

Az alkalmazott vízhozam a kísérletek első felében 1,0 m³/h volt technológiai soronként, ami tehát a maximális hidraulikai tisztítási kapacitásnak felel meg. 260 mm-es átmérőjű szűrők esetén ez a vízhozam 18,8 m/h szűrés sebességet eredményezett. Később a vízhozam csökkentésére került sor, melynek következtében 6,8 m/h lett a szűrés sebesség (ld. 5.2.1.1.4. fejezet). A félüzemi berendezés felépítése, részletes ismertetése a 4.1.2. fejezetben található.

Paraméter	Érték
pH	7,7 ± 0,04
redox potenciál	-92 ± 15 mV
arzén	52 ± 11 µg/L
vas	0,6 ± 0,1 mg/L
mangán	0,21 ± 0,03 mg/L
KOI _{PS}	1,7 ± 0,3 mg/L
foszfát	0,6 ± 0,1 mg/L
ammónium	1,4 ± 0,2 mg/L
lúgosság	8,5 ± 0,2 meq/L
szilikát	~ 15 mg SiO ₂ /L

6. Táblázat – A hajdúbagosi nyersvíz minőségi jellemzői (2. sz. kút, üzemen kívül; ahol több mérési adat rendelkezésre állt, ott az átlag és szórás értékek is szerepelnek; kisszámú adat esetén csak egyetlen érték szerepel a táblázatban)

A félüzemi kísérletek során, egy adott vegyszerdózis beállításával a berendezés általában két-három napon keresztül – az éjszakai órák kivételével – folyamatosan üzemelt. Az első

mintavételre legalább két órán át tartó folyamatos üzemelést követően került sor, majd naponta átlagosan még egy mintavétel történt. Két-három napi üzemelést követően történt meg az oxidáló- vagy koagulálószer típusának / koncentrációjának változtatása. A félüzemi kísérletek eredményeit bemutató grafikonokon az egy-egy mintavételhez tartozó eredmények külön-külön szerepelnek (ld. x tengelyen „mintavétel sorszám”).

5.2.1.1 Optimális vegyszerkoncentrációk meghatározása

A hajdúbagosi félüzemi kísérletek során kétféle oxidálószer (nátrium-hipoklorit és kálium-permanganát), valamint kétféle koagulálószer (vas(III)-klorid és alumínium-szulfát) alkalmazhatóságának vizsgálatára került sor. Az optimális vegyszerkoncentrációk meghatározásához első lépésben a szükséges oxidálószer mennyiségét kell megállapítani. Ez az 5.1.1. fejezetben ismertetett módszerrel történt a félüzemi kísérletek során is: a nyersvízhez nagy mennyiségű alumínium-szulfátot adagolva (oxidálószer nélkül) elvileg eltávolítható a vízben oxidált formában található arzén, tehát a vízben maradó összes arzén lényegében megegyezik a nyersvízben található redukált állapotú arzén mennyiségével. Ezt követően az oxidálószer mennyiségét fokozatosan növelve megtalálható az a dózis, ahol a maradék arzén koncentrációja határérték alatti lesz, tehát az oxidáció kellő mértékben lejátsszódik. Ez egyben az optimális oxidálószer adag. A koaguláns azonban ezen a ponton feleslegben van jelen, tehát a már meghatározott oxidálószer mennyiség adagolása mellett folyamatosan csökkenteni kell a koagulálószer mennyiségét, úgy, hogy a maradék arzénkoncentráció még éppen megfelelő legyen (~6-8 µg/L). Az így megtalált vegyszerkombináció tekinthető optimálisnak.

A kísérletek során többféle vegyszer alkalmazására került sor. Új koagulálószer alkalmazásakor, az előzőleg már megfelelőnek ítélt oxidálószer adaggal folyt a kísérlet, míg új oxidálószer esetén a korábban meghatározott optimális koagulálószer mennyiség adagolása történt meg.

A kísérleti eredményeket bemutató grafikonok felépítése egységesen a következő: a vízszintes tengelyek a mintavételek számát tartalmazzák; a bal oldali függőleges tengely az eltávolítandó anyag (arzén, vas, mangán) koncentrációját mutatja µg/L, illetve mg/L mértékegységben, pontdiagram formájában. Minden grafikonon sötétkék négyzet jelöli az adott komponens nyersvízben mért értékét, világoskék csúcsára állított négyzet pedig a 0,45 µm pórusátmérőjű membránszűrőn leszűrt kútvíz értéket (pl. „Kút As szűrt”). Sötétzöld négyzet mutatja a homokszűrőről lejöő vízben mért értéket, világoszöld csúcsára állított négyzet pedig ugyanezen minta 0,45 µm pórusátmérőjű membránszűrőn szűrt (vagyis technológiai értelmezés szerinti oldott) értékét mutatja. A jelmagyarázatban szereplő A1, A2, B1, B2 megnevezések az „A” illetve „B” technológiai sorra utalnak, a szám pedig az adott sor homokszűrőjére vonatkozik (pl. A1 az

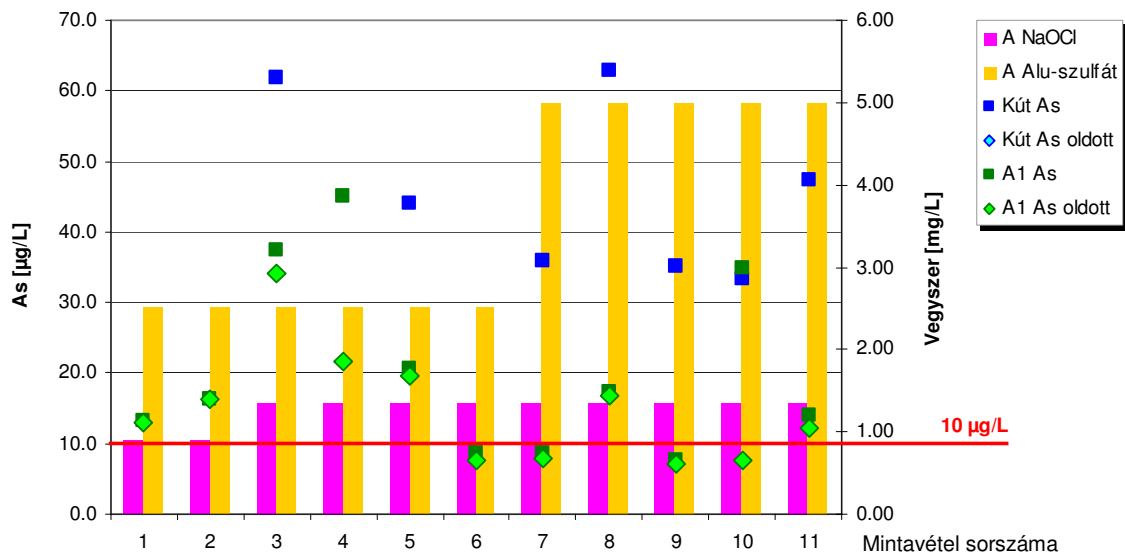
„A” sor első szűrője után vett mintát jelenti a 34. ábra jelölései alapján). A bal oldali tengelyhez tartozó oszlopdiagramok mutatják az adagolt vegyszermennyiségeket, a rózsaszín az oxidálószer, a narancssárga a koagulálószer $\text{mg Me}^{3+}/\text{L}$ dimenzióban. Nátrium-hipoklorit esetében a szabad aktív klór tartalomra vonatkozik a koncentrációérték $\text{mg Cl}_2/\text{L}$ mértékegységben.

5.2.1.1.1 Nátrium-hipoklorit – Alumínium-szulfát vegyszerkombináció

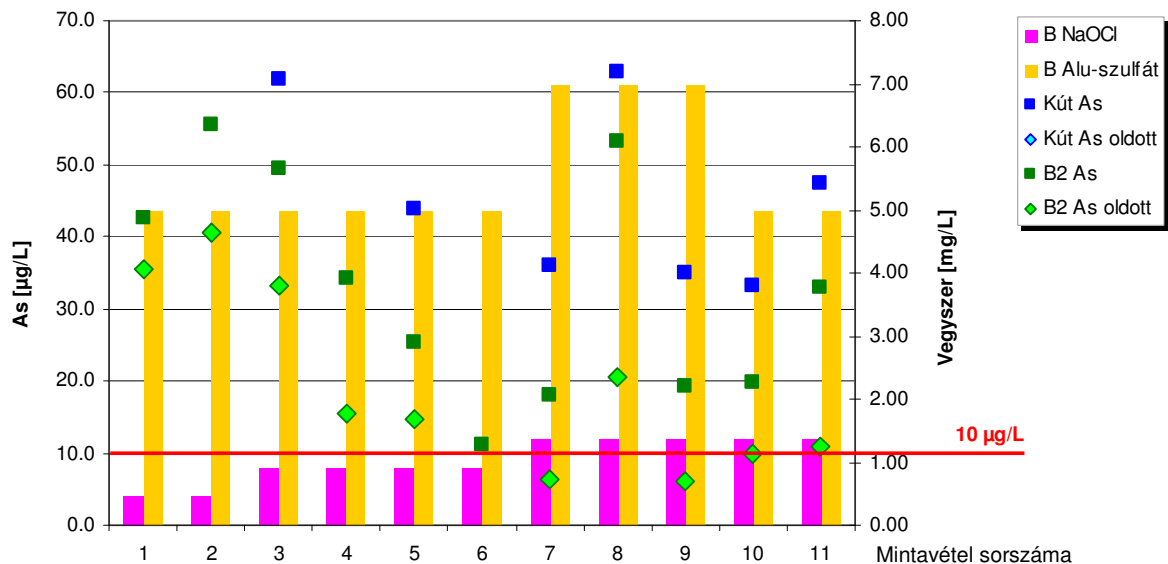
A hajdúbagosi első vizsgálatok nátrium-hipoklorit – alumínium-szulfát vegyszerkombináció alkalmazásával történtek. Ezen kísérletsorozat legfőbb célja a szükséges oxidálószer mennyiségének megállapítása volt. A 34. és 35. ábra mutatja a nátrium-hipoklorit adag emelésének, valamint az alumínium-szulfát dózis változtatásának hatását a kezelt víz arzén koncentrációjára az „A” és „B” kísérleti soron. Az első alkalmazott vegyszerdózis kombináció ($0,9 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ és $2,5 \text{ mg/L Al}$) nem volt elegendő a $10 \mu\text{g/L}$ alatti arzénkoncentráció eléréséhez, ezért a klór dózis emelésére ($1,35 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$) került sor. Mivel az adagolt nátrium-hipoklorit mennyiségének növelése nem eredményezett csökkenést a szűrt víz arzénkoncentrációjában, így egyértelművé vált, hogy az alkalmazott koaguláns mennyiség nem elegendő, annak növelésére van szükség. Végül a különböző beállítások alapján az $1,35 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ nátrium-hipoklorit adag elegendőnek bizonyult az arzén oxidációjához, $5,0 \text{ mg/L}$ alumínium-ion pedig az arzén koncentrációjának határérték alá történő csökkentéséhez. Az arzénmentesítés szempontjából megfelelőnek talált klórmennyiség ($1,35 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$) nem alkalmas azonban a vízben $1,3 \text{ mg/L}$ koncentrációban jelen lévő ammónium oxidálására. A félüzemi kísérletek tehát alátámasztják az alapozó laboratóriumi kísérletek korábbi eredményeit, miszerint a törésponti klóradag töredéke elegendő az arzén oxidációjához (5.1.1. fejezet).

A grafikonokon jól látható az eltérő töltetanyagú szűrők hatékonysága közötti különbség is. Az A1-jelű szűrő meglehetősen jó hatásfokkal működött, az összes és a membránszűrt (oldott) arzén értékek között igen csekély különbség volt mérhető (34. ábra). Az A2 jelű szűrőt elhagyó víz minősége lényegében megegyezett az A1 szűrőről lejövvő víz minőségével.

A B sor szűrői lényegesen rosszabb hatásfokkal működtek, még a B2-es szűrő után is jelentős mennyiségű összes arzén maradt a vízben, míg a membránszűrt értékek alapvetően kedvezően alakultak (35. ábra). Ez egyértelműen azt jelenti, hogy maga a vegyszeres kezelés kellően hatékony volt, a folyadék-szilárd fázisátmenet megfelelő mértékben lezajlott, de a szűrő nem volt alkalmas a kialakult pelyhek kellő mértékű eltávolítására.



34. ábra – Arzén eltávolítás nátrium-hipoklorit oxidálószerrel és alumínium-szulfát koagulálószerrel, az „A” vonalon (A1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



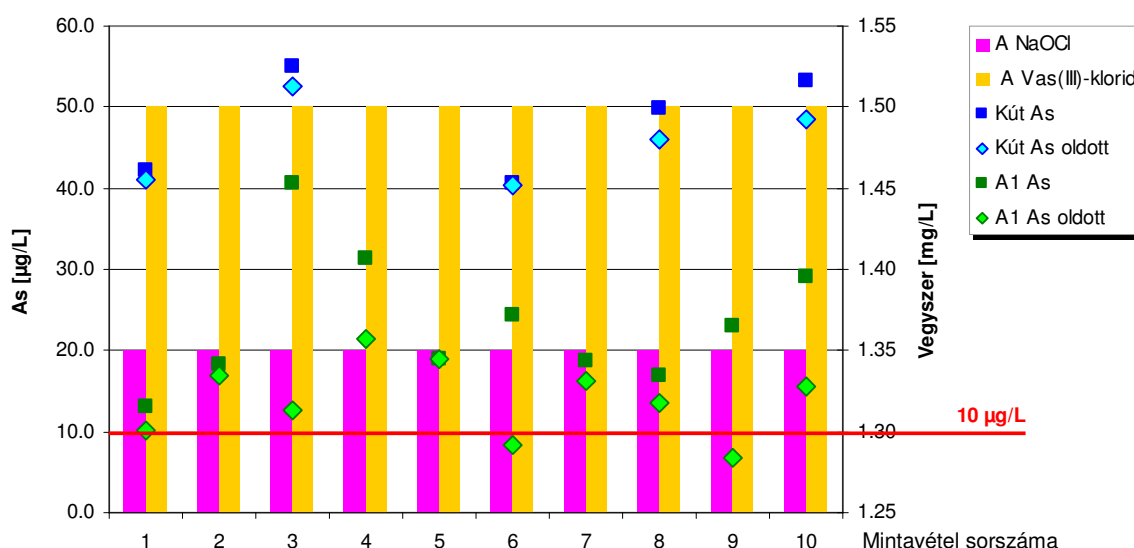
35. ábra – Arzén eltávolítás nátrium-hipoklorit oxidálószerrel és alumínium-szulfát koagulálószerrel, a „B” vonalon (B2 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)

A nátrium-hipoklorit – alumínium-szulfát vegyszerkombinációval elért vas- és mangáneltávolítás eredményeit a Melléklet 52.-55. ábrái mutatják be. Az „A” kísérleti soron a vas eltávolítás tökéletesen végbement, a maradék vas koncentrációja jóval a 0,2 mg/L-es határérték alatti volt, még abban az esetben is, amikor kevesebb oxidálószer adagolására került sor, mint ami az arzén oxidálásához szükségesnek bizonyult (két esetben a maradék vas koncentrációja nagyon magas volt, ez egyértelműen szűrési vagy mintavételi hibának tudható be). A „B” soron határérték feletti vas koncentrációk alakultak ki, azonban az oldott vas mennyisége határérték alatti volt. Ez szintén arra utal, hogy az oxidáció és a folyadék-szilárd átmenet lezajlott ugyan, azonban a durvább szűrőanyag nem volt képes a kialakult pelyheket eltávolítani a vízből.

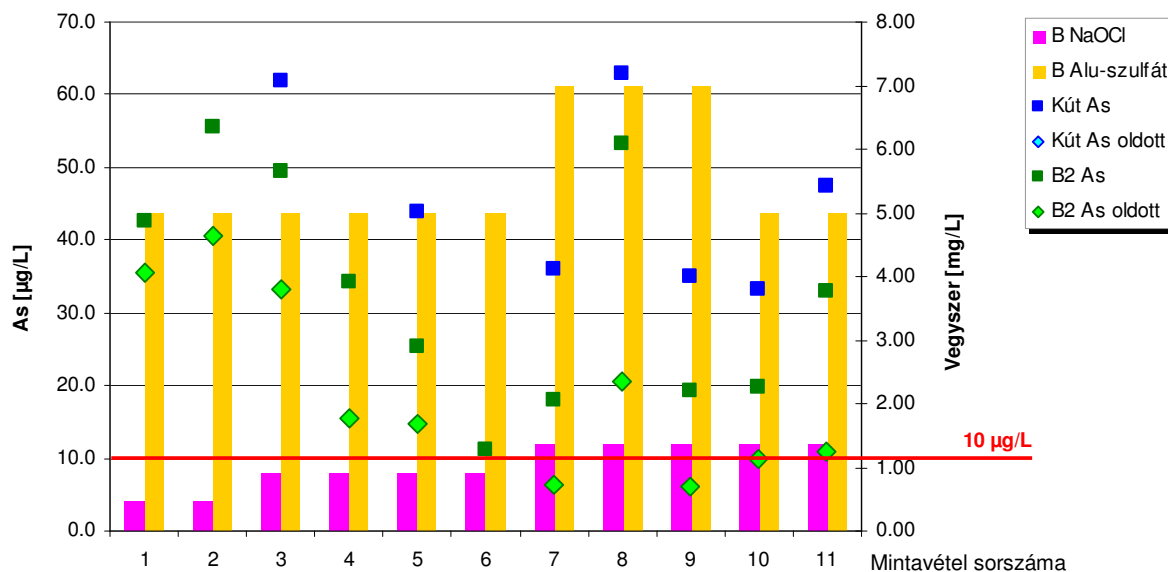
Mangán tekintetében a kísérlet sikertelennek bizonyult, gyakorlatilag elhanyagolható mértékű mangáneltávolítás következett csak be. Ennek oka az, hogy a nátrium-hipoklorit nem volt képes kellő mértékben oxidálni, ezáltal vízdoldhatatlan formába hozni a mangánvegyületeket, tehát a mangán eltávolítás sikertelensége az oxidációs lépés, és nem a szűrés hibájának tudható be (hiszen a homokszűrőről lejövő víz oldott mangánkoncentrációja is jóval határérték feletti volt).

5.2.1.1.2 Nátrium-hipoklorit – Vas(III)-klorid vegyszerkombináció

A nátrium-hipoklorit – vas(III)-kloriddal végzett kísérletek során az adagolt klór mennyisége megegyezett az alumínium-szulfátos kísérletek során megfelelőnek talált dózissal (1,35 mg Cl₂/L). A szükséges vasdózis meghatározása két lépésben történt. A 36. ábra mutatja az 1,5 mg Fe³⁺/L vas-dózis hatását. Látható, hogy egyes időszakokban a maradék arzén értéke megközelíti a határértéket, de az eredmények erősen szórnak. A „B” soron nagyobb, 2,5 mg Fe³⁺/L vegyszeradag alkalmazására került sor (ld. 37. ábra). Az ábráról leolvasható, hogy a tisztított vízben az összes arzén koncentrációja jelentősen csökkent, 15-20 µg/L közötti értékre, de határértéknél kisebb koncentrációkat nem sikerült elérni. Ugyanakkor a membránszűrt minták arzéntartalma kivétel nélkül határérték alatti (6-8 µg/L), tehát az arzén oxidációja és kicsapása ebben a kísérletsorozatban sikeres volt, azonban a szűrés hatásfoka ismét nem volt megfelelő. Tekintettel arra, hogy a „B”-soron a szűrőanyag lényegesen durvább, mint az „A” soron, feltételezhető (illetve a későbbi kísérleti eredmények alapján bizonyítható), hogy finomabb szűrőanyag alkalmazása esetén ez a koaguláns dózis arzén tekintetében megfelelő.



36. ábra – Arzén eltávolítás nátrium-hipoklorit oxidálószerrel és vas(III)-klorid koagulálószerrel, az „A” vonalon (A1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



37. ábra – Arzén eltávolítás nátrium-hipoklorit oxidálószerrel és vas(III)-klorid koagulálószerrel, a „B” vonalon (B1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)

A vas eltávolítás eredményeit a Melléklet 56.-57. ábrái mutatják be. A vízben maradó összes vas mennyisége mindkét kísérleti soron rendre meghaladja a nyersvíz vas(II) koncentrációját, az oldott vas koncentrációja viszont igen alacsony (<0,1 mg/L), jóval határérték alatti. Ez a körülmény azt a megállapítást támasztja alá, hogy az oxidáció és pelyhesedés kellő mértékben lezajlik, a vegyszeradag megfelelő, azonban a kialakult pelyhek átjutnak a szűrőn, a szűrés hatásfoka nem kielégítő. Az eredmények alapján feltételezhető, hogy finomabb szűrőanyag alkalmazása esetén a nátrium-hipoklorit – vas(III)-kloridos kezelés is alkalmas a víz vastalanítására, illetve arzénmentesítésére.

Mangán esetében ugyanaz a probléma jelentkezett, mint a nátrium-hipoklorit – alumínium-szulfátos kezelés során, azaz mangántalanítás lényegében nem játszódtott le. Az összes és az oldott mangán mennyisége gyakorlatilag azonos, tehát a mangán teljes egészében oldott (redukált) formában jelenik meg a tisztított vízben (ld. Melléklet 58.-59. ábra). Mangán esetében így tehát nem szűrési, hanem oxidációs probléma lépett fel, azaz jelen körülmények között a nátrium-hipoklorit nem volt alkalmas a mangán oxidálására.

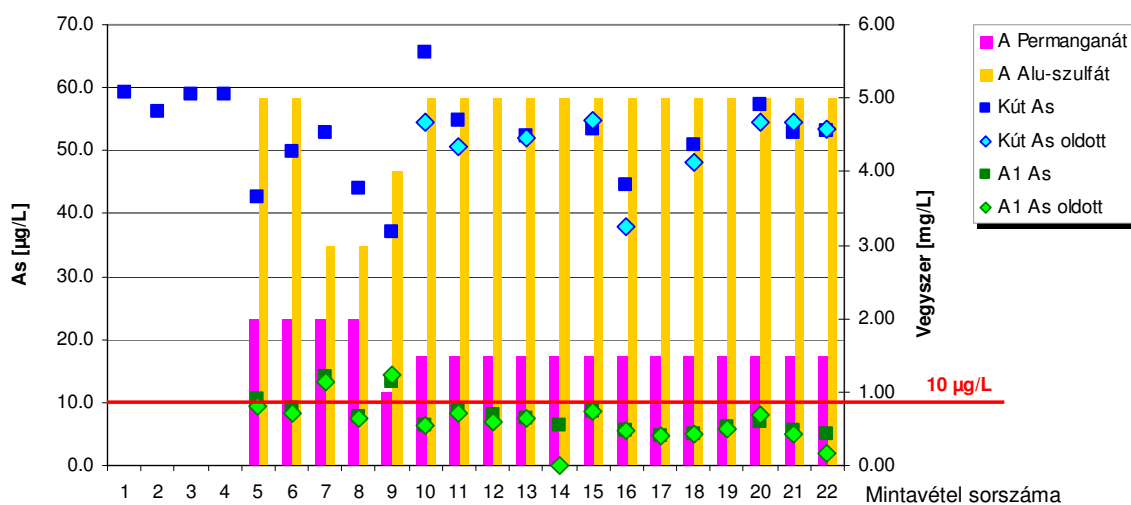
5.2.1.1.3 Kálium-permanganát – alumínium-szulfát vegyszerkombináció

A kálium-permanganát – alumínium-szulfát adagolás során a nátrium-hipoklorit – alumínium-szulfát vegyszerkombinációval végzett kísérletek alkalmával már meghatározott minimálisan szükséges alumínium dózis alkalmazására került sor (5 mg Al³⁺/L), a szükséges kálium-permanganát dózis meghatározása pedig több lépésben történt, az optimális koagulálószer mennyiség az eredmények alapján: 1,5 mg/L. A 38.-39. ábrák mutatják, hogy ezzel a

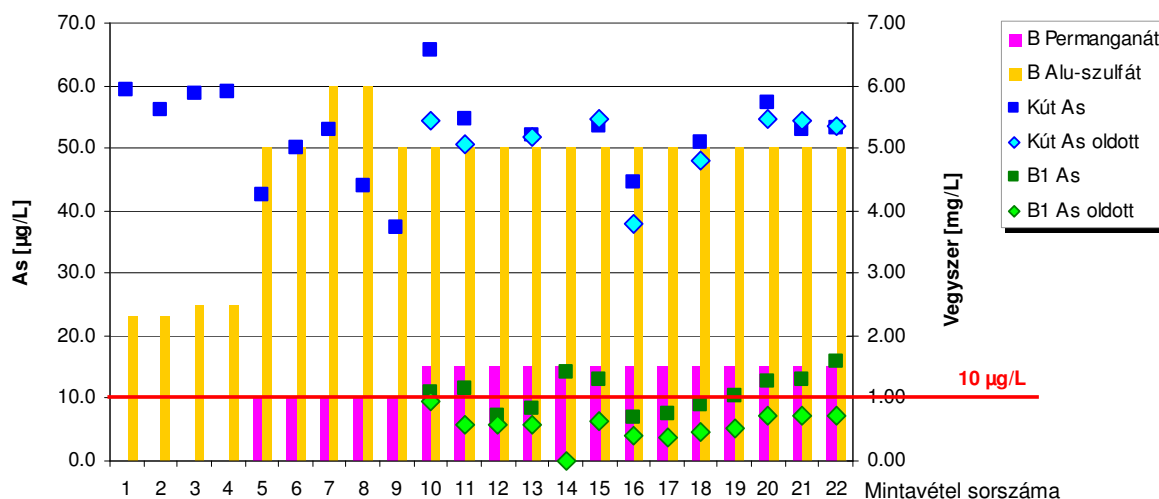
vegyszerkombinációval teljes biztonsággal határérték alá csökkenthető az arzén koncentrációja. A finomabb szűrővel rendelkező „A” soron az összes arzén értéke megbízhatóan 10 µg/L alatti értéket vett fel és a maradék arzén gyakorlatilag teljes egészében oldott formában maradt a vízben, azaz a keletkező pelyhek jó hatásfokkal kiszűrhetőek voltak a vízből. A „B” soron az arzén szilárd formává alakítása ugyan jó hatásfokkal megtörtént, azonban a fázisszétválasztás kevésbé volt sikeres, az oldott arzénen kívül szilárd is átjutott a szűrőn.

A vas eltávolítása ezen vegyszerkombináció esetén kifogástalanul megtörtént, a maradék vas koncentrációja a méréshatár közelében alakult mind az „A”, mind a „B” kísérleti soron. Az „A” soron az oldott és összes vas koncentrációk lényegében megegyeztek (ld. Melléklet, 60. ábra), míg a „B” soron a szilárd állapotú vas egy része átjutott a szűrőn, azonban az összes vas mennyisége így sem lépte túl a határértéket (ld. Melléklet, 61. ábra).

A mangántalanítás az „A” kísérleti soron szintén kellő hatékonysággal végbement (Melléklet, 62. ábra). A mangán koncentráció ugyan néhány esetben meghaladta a határértéket, de ez a határérték túllépés csak kismértékű volt, és ezen eseteknek is rendszerint valami jól meghatározható oka volt, pl. a nyersvízben előforduló szokatlanul magas mangán koncentráció (ld. Melléklet, 62. ábra: 16, 20, 21 és 22. mérési pontjait), amely nagyobb oxidálószer adagot igényelt volna. Ez tehát azt jelenti, hogy 1,5 mg/L KMnO₄ alkalmazása éppen elegendő a nyersvíz mangántartalmának oxidálásához, azonban a kitermelt mélységi vízben váratlanul megjelenő magasabb mangán koncentrációk esetén már nem képes ez a vegyszerdózis a mangán határértéket teljesíteni. A „B” soron az oldott és összes mangánkoncentrációk közötti jelentős különbség ismét arra utal, hogy a durvább töltetanyag a keletkező pelyheket nem tudja kellő hatékonysággal kiszűrni (ld. Melléklet 63. ábra).



38. ábra – Arzén eltávolítás kálium-permanganát oxidálószerrel és alumínium-szulfát koagulálószerrel, az „A” vonalon (A1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



39. ábra – Arzén eltávolítás kálium-permanganát oxidálószerrel és alumínium-szulfát koagulációszerrel, a „B” vonalon (B1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)

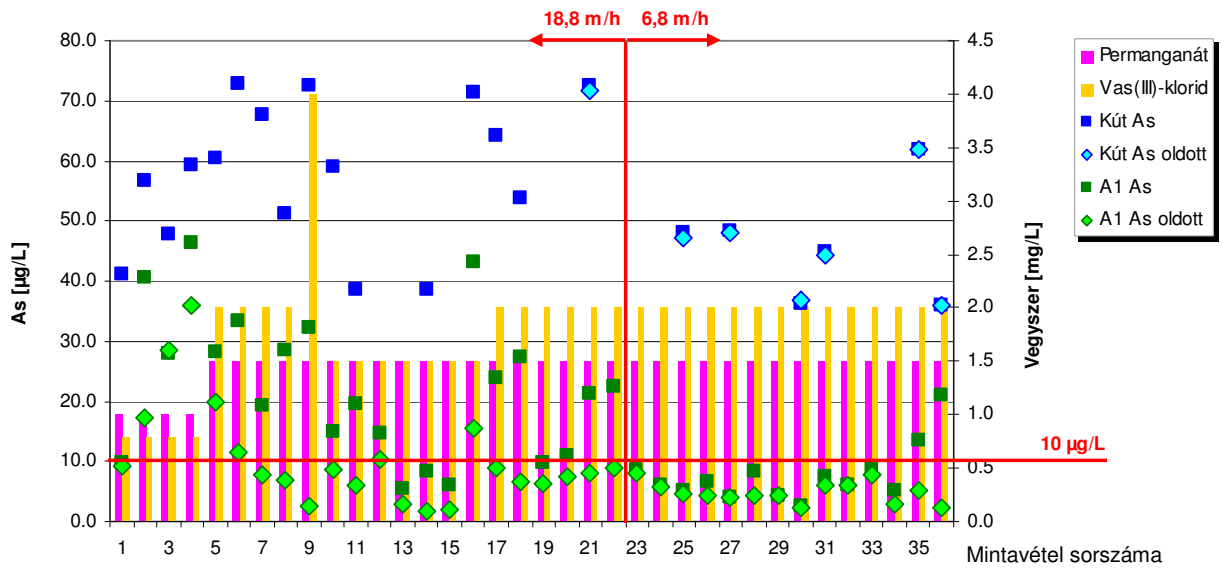
5.2.1.1.4 Kálium-permanganát – vas(III)-klorid vegyszerkombináció

A kálium-permanganát – vas(III)-klorid vegyszerkombinációt alkalmazó kísérletek során a kálium-permanganát adagolása az előző kísérletekben már optimálisnak talált 1,5 mg/L dózisban történt. A vas(III) dózis meghatározása több lépésben történt, végül megfelelőnek a 2,0 mg Fe^{3+}/L érték bizonyult (ld. 40. ábra). Ez a vegyszeradag megbízhatóan határérték alatti arzén koncentrációt biztosított, bár ezeknél a kísérleteknél is megfigyelhető a két sor eltérő szűrőtöltetének hatékonyságbeli különbsége (41. ábra).

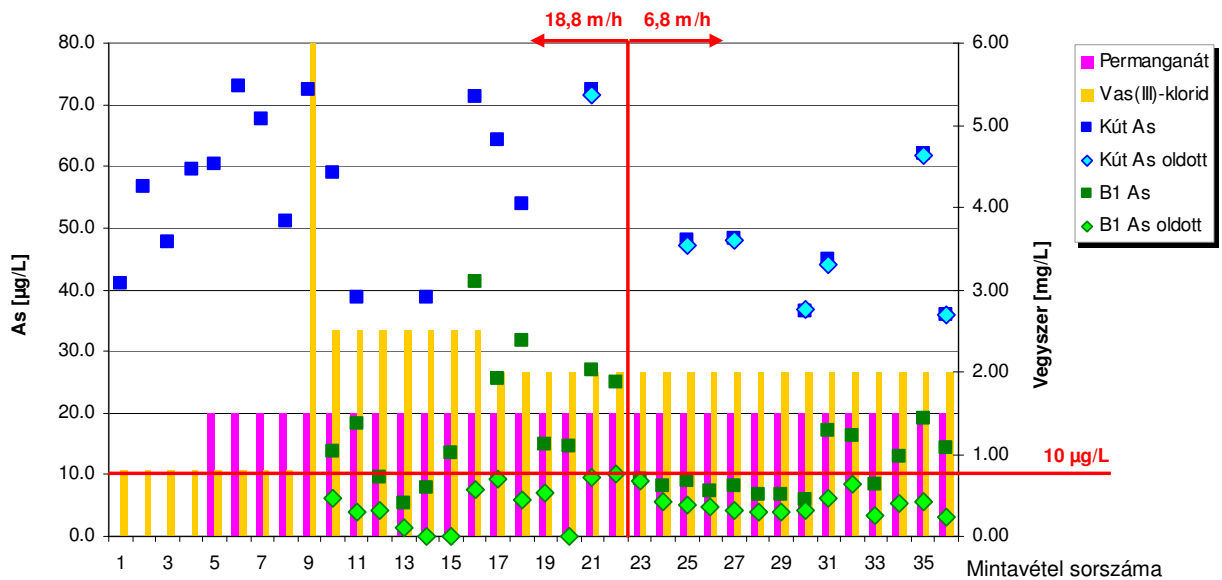
A vas eltávolítás kifogástalanul végbement, akárcsak a kálium-permanganát - alumínium-szulfát vegyszerkombináció esetében (ld. Melléklet, 64. ábra).

A mangán eltávolítás szintén jó hatásfokkal megtörtént (ld. Melléklet, 66. ábra), a tisztított vízben az oldott mangán koncentrációja rendre határérték alatti volt, csupán a szűrés hatékonysága nem volt minden esetben kielégítő.

Ennek a vegyszerkombinációnak a vizsgálata során változott a szűrési sebesség, hiszen a korábbi 18,8 m/h túl nagy bizonyult, a szűrési ciklusok elfogadhatatlanul rövidnek (6-8 óra) adódtak. Ezért kisebb vízhozam (360 L/h) alkalmazására került sor, melynek eredményeképpen a szűrők felületi terhelése 6,8 m/h-ra csökkent. A 40. és 41. ábra jelölése szerint a 23. mintavételi pontnál történt ez a változtatás, ezt követően jól látható a szűrt víz minőségében tapasztalt egyértelmű javulás. Mindhárom komponens (vas, mangán, arzén) esetében a szűrt vízben mért összes és oldott értékek lényegében megegyeztek, mely arra utal, hogy a csökkentett szűrési sebesség mellett a homokszűrők kellő hatékonysággal eltávolították a kialakult pelyheket a vízből.



40. ábra – Arzén eltávolítás kálium-permanganát oxidálószerrel és vas(III)-klorid koagulálószerrel, az „A” vonalon (A1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



41. ábra – Arzén eltávolítás kálium-permanganát oxidálószerrel és vas(III)-klorid koagulálószerrel, a „B” vonalon (B1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)

5.2.1.2 A hajdúbagosi félüzemi kísérletek eredményeinek összefoglalása

A hajdúbagosi kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy mindkét vizsgált oxidálószer (nátrium-hipoklorit, illetve kálium-permanganát) alkalmas az arzén oxidálására. Kiemelendő, hogy a nátrium-hipoklorit már egészen kis mennyiségben (jóval a törésponti klórozás klórigénye alatti mennyiségben) is megfelelő volt, a kísérleti eredmények alapján mégis a kálium-permanganát alkalmazása ajánlható, mivel alkalmazásával a vízben jelenlevő vas- és mangán is tökéletesen oxidálható (eltávolítható) volt, míg nátrium-hipoklorit adagolása esetén az oxidáció hiányosságai miatt a mangántalanítás nem volt megfelelő.

Az oxidáció biztosítása után mindkét vizsgált koagulálószerrel (vas(III)-klorid, illetve alumínium-szulfát) megbízhatóan tartható volt a határérték (10 µg/L) alatti arzénkoncentráció, azonban a vas(III)-klorid egyértelműen jobbnak bizonyult, mivel lényegesen kisebb (2,0 mg/L Fe³⁺) dózis adagolása is elegendő volt.

1-2 mm szemcseméretű homok, valamint 6,0 – 7,0 m/h szűrési sebesség alkalmazásával a keletkező arzéntartalmú pelyhek megfelelő hatékonysággal távolíthatóak el a vízből. A 2-3 mm szemcseméretű töltetanyag azonban nem tudta kellő mértékben eltávolítani a kialakuló pelyheket, így a kezelt vízben rendszeresen határérték feletti arzén, vas, illetve mangán jelent meg abban az esetben is, amennyiben a komponensek oldott koncentráció értékei jóval a határérték alatt voltak. A túl nagy szűrési sebesség (18,8 m/h) szintén azt eredményezte, hogy annak ellenére, hogy a komponensek oldott-szilárd fázisátmenete kellő hatékonysággal megtörtént, a szűrő nem tudta (még 1-2 mm szemcseméret alkalmazása esetén sem) a kialakult pelyheket megfelelően eltávolítani, ugyanis a szűrési ciklus hossza mintegy 6-8 órára csökkent.

5.2.2 Félüzemi kísérletek Pocsajon

A második félüzemi kísérletsorozat helyszíne Pocsaj volt. Ez a vízminőség alapvetően különbözött a hajdúbagosi nyersvíz jellemzőitől, leginkább a magasabb szervesanyag tartalom és pH érték emelhető ki (

7. Táblázat). A pocsaji félüzemi vizsgálatok egyik célja – a hajdúbagosi kísérletsorozathoz hasonlóan – az optimális vegyszerkoncentrációk meghatározása volt. Mivel a laboratóriumi és a megelőző félüzemi kísérletek egyértelműen azt az eredményt adták, hogy a vas(III)-koaguláns kedvezőbb hatásfokkal távolítja el az arzént mint az alumínium-só, ezért a kísérletek főként vas(III)-klorid alkalmazásával történtek. Az optimális vegyszerdózisok meghatározása után a következő – üzemeltetési szempontból fontos – kérdések vizsgálatára került sor:

- a homokszűrők hatékonyságának értékelése,
- a szűrési ciklus részletes vizsgálata, valamint
- a mechanikus reagens bekeverés hatásának értékelése.

A hajdúbagosi kísérletsorozat tapasztalatai alapján, a pocsaji kísérletek elindítása előtt a félüzemi berendezés átalakítására került sor. A két, sorban kapcsolt szűrő helyett egy darab, nagyobb átmérőjű szűrő került beépítésre (350 mm belső átmérővel; 1-2 mm szemcseméretű homok töltetanyaggal). A nyersvíz metántartalma miatt a vegyszeradagolók elé egy gázmentesítő egység került, továbbá – a homokszűrők öblítése során keletkező zagyvíz felfogása érdekében – mindkét

kísérleti soron egy-egy ülepítő kialakítása történt meg. Az átalakított berendezés technológiai vázlatrajzát a 10. ábra mutatja.

Az alkalmazott vízhozam a kísérletek első felében $1 \text{ m}^3/\text{h}$ volt soronként, ami tehát a maximális tisztítási kapacitásnak felel meg. 350 mm-es átmérőjű szűrők esetén ez a vízhozam $10,4 \text{ m/h}$ -s szűrési sebességet eredményezett. Az első kísérleti eredmények kiértékelése során azonban ez a sebesség túl nagyra bizonyult, a keletkező pelyhek eltávolításának hatásfoka nem volt megfelelő, illetve a szűrési ciklusok túl rövidek lettek, ezért a vízhozam csökkentésére került sor. A berendezés ezután $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ vízhozammal és $5,2 \text{ m/h}$ szűrési sebességgel üzemelt.

Paraméter	Érték
pH	$8,2 \pm 0,1$
redox potenciál	$-108 \pm 49 \text{ mV}$
arzén	$43 \pm 9 \mu\text{g/L}$
vas	$0,16 \pm 0,06 \text{ mg/L}$
mangán	$0,03 \pm 0,03 \text{ mg/L}$
KOIPs	$4,00 \pm 0,50 \text{ mg/L}$
foszfát	$0,20 \pm 0,02 \text{ mg/L}$
ammónium	$1,03 \pm 0,04 \text{ mg/L}$
lúgosság	$9,0 \pm 0,2 \text{ meq/L}$
szilikát	$\sim 18 \text{ mg SiO}_2/\text{L}$
metán	$\sim 40 \text{ NL/m}^3$

7. Táblázat – A pocsjai nyersvíz minőségi jellemzői (ahol több mérési adat rendelkezésre állt, ott az átlag és szórás értékek is szerepelnek; kisszámú adat esetén csak egyetlen érték szerepel a táblázatban)

5.2.2.1 Optimális vegyszerkoncentrációk meghatározása

A pocsjai félüzemi kísérletek alkalmával az „A” és „B” kísérleti sor kialakítása teljesen azonos volt, így lehetőség nyílt bizonyos beavatkozások (pl. keverési program változtatása) hatásainak értékelésére. Ehhez azonban első lépésként az optimális vegyszerkoncentrációkat kellett meghatározni, melyek alkalmazásával biztonságosan tartható a $10 \mu\text{g/L}$ -es arzén határérték.

5.2.2.1.1 Kálium-permanganát – vas(III)-klorid vegyszerkombináció

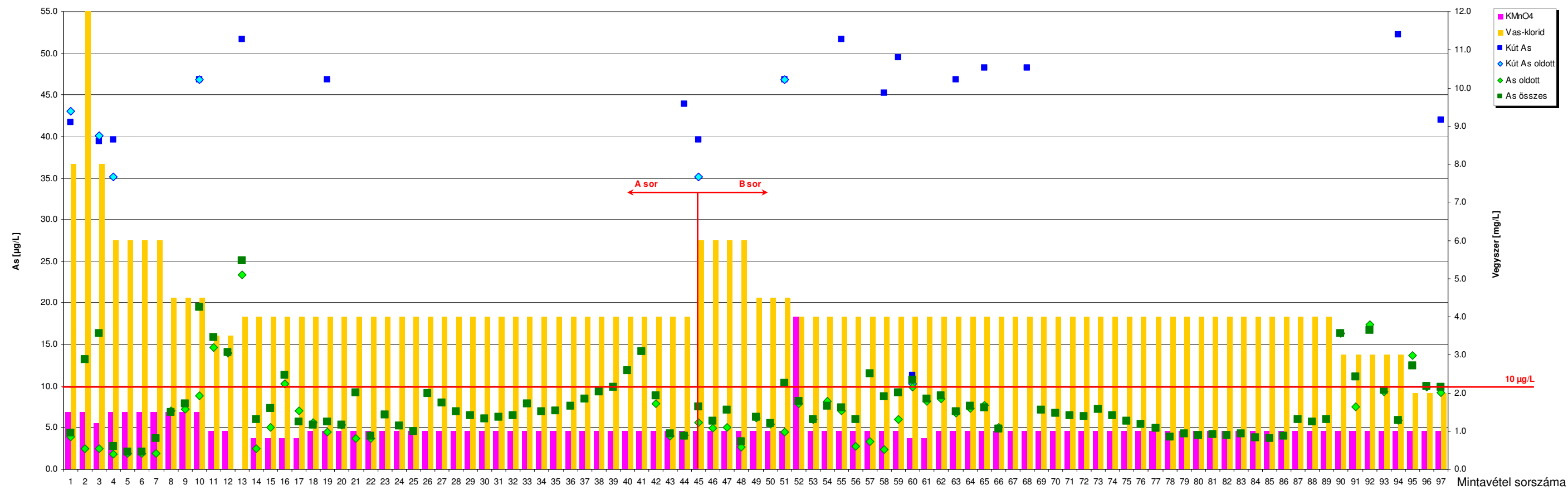
A pocsjai félüzemi kísérletek során először a kálium-permanganát és vas(III)-klorid vegyszerek alkalmazására került sor, hiszen a hajdúbagosi kísérletek eredményei alapján ez a leghatékonyabb vegyszerkombináció arzénmentesítés szempontjából. A kezdeti vegyszeradagok meghatározása a félüzemi kísérletet megelőző, pocsjai nyersvízzel végzett poharas előkísérletek eredményei alapján történt.

A kísérlet kezdeti szakaszában előfordult, hogy a szűrőkről lejöő kezelt víz összes és oldott arzénkoncentrációja között jelentős volt az eltérés (ld. „A” sor kezdeti eredményei, 42. ábra). Ennek oka egyértelműen a túl nagy szűrési sebesség volt, hiszen annak csökkentésével az összes és oldott arzénkoncentrációk közötti eltérés minimálisra csökkent, ami tehát azt jelenti, hogy a szilárd/folyadék fázisszétválasztás kellő hatékonysággal végbement.

A szükséges vegyszeradag meghatározása több lépésben történt. Tartósan 10 µg/L alatti arzénkoncentrációt sikerült elérni 1,0 mg/L KMnO_4 és 4,0 mg Fe/L FeCl_3 adagolásával. Ennél kisebb vasdózis és ugyanilyen KMnO_4 koncentráció alkalmazásával már nem lehetett a határértéket elérni (ld. 11-12. mintavételi eredmények; 42. ábra). Hasonlóan, 4,0 mg Fe(III)/L, azonban kisebb KMnO_4 adag esetén sem sikerült a kezelt víz arzénkoncentrációját megbízhatóan 10 µg/L alatt tartani (ld. 16., 60. mintavételi eredmények; 42. ábra).

A vas eltávolítás eredményeit a Melléklet 69. ábrája mutatja. A nyersvíz vas koncentrációja a határérték (0,2 mg/L) körüli volt. A kezelt vízben a vas koncentrációja lényegében a kimutatási határ környékén volt, ami tehát azt jelenti, hogy a nyersvízben jelenlévő vas és az adagolt vas(III)-klorid szilárd formává alakulása, majd az ezt követő szilárd/folyadék fázisszétválasztás kellő hatékonysággal végbement.

A nyersvízben a mangán határérték alatti koncentrációban található (~0,02 mg/L). A kezelt vízben azonban határérték feletti: 0,1 – 0,2 mg/L körüli mangánkoncentrációk jelentek meg (70. ábra). Mivel a beadagolt KMnO_4 mennyisége, és a szűrőkről lejöő kezelt víz Mn koncentrációja között összefüggés nem tapasztalható, így feltételezhető, hogy a szűrőszemcsék pórusaiba korábban bejutott KMnO_4 folyamatos kimosódása okozza ezeket a magas elfolyó koncentrációértékeket. Ezt a feltételezést megerősítették azok a mérési eredmények, melyek a szűrés előtt, és a szűrés után vett minták mangánkoncentrációit hasonlították össze. Ezek alapján egyértelművé vált, hogy a kálium-permanganát a szűrőanyagba jutott, majd onnan folyamatosan kimosódva magas elfolyó Mn koncentrációkat eredményezett a kezelt vízben. Ennek kiküszöbölése érdekében az egyik félüzemi kísérletsorozat előtt a szűrőn 24 órán keresztül folyamatosan nyersvíz átvezetés történt, majd ezt követően indult újra a félüzemi a kísérletet 1 mg/L KMnO_4 adagolásával. Az eredményekből (73.-83. mintavétel eredményei; 70. ábra) látható, hogy ezúttal a kezelt víz mangánkoncentrációja határérték alatti volt, azonban pár óra elteltével ismét határérték feletti mangánkoncentráció jelent meg a vízben. Az adott nyersvízminőségre, és az alkalmazott szűrőanyagra tehát a kálium-permanganát nem bizonyult megfelelő oxidálószernek.



42. ábra – Arzén eltávolítás kálium-permanganát oxidálószerrel és vas(III)-klorid koagulálószerrel (pocsaji félüzemi kísérletek)

5.2.2.1.2 Nátrium-hipoklorit – Vas(III)-klorid vegyszerkombináció

A nátrium-hipoklorit – vas(III)-klorid vegyszerkombinációval végzett kísérletek során a vas(III)-klorid koncentrációja az előző kísérletek (KMnO_4 - vas-klorid vegyszerkombináció) alapján megfelelőnek bizonyult 4,0 mg Fe(III)/L volt, a nátrium-hipokloritos oxidációhoz pedig három vegyszerdózis érték vizsgálatára került sor. A korábbi (szakaszos laboratóriumi, illetve hajdúbagosi félüzemi) kísérletek már bebizonyították, hogy amennyiben a vízben arzén és ammóniumion is jelen van, az arzén oxidálásához jóval a töréspont alatti klórmennyiség is elegendő. Így először töréspont alatti, 1,7 mg Cl_2 /L nátrium-hipoklorit adagolásával folytak a félüzemi kísérletek. Ez a dózis – a korábbi kísérleti eredményeket alátámasztva – az arzén oxidálásához elegendőnek bizonyult (43. ábra), azonban az ammóniumkoncentrációban nem okozott lényegi változást. A nátrium-hipoklorit koncentrációját 8,5 mg Cl_2 /L-re emelve a kezelt víz ammóniumion koncentrációja határérték (0,5 mg/L) közeli volt; 10,4 mg Cl_2 /L nátrium-hipoklorit alkalmazásával pedig 0,1 mg/L körüli ammóniumion koncentrációkat sikerült elérni.

Mivel a pocsaji nyersvíz megközelítően 4,0 mg/L KOI_{ps} szervesanyag tartalommal rendelkezik, ezért a klór alkalmazása következtében keletkező káros klórozási melléktermékek koncentrációját is vizsgálni kell. Az összes trihalo-metán (THM) értékek a klórdózis függvényében a következőképpen alakultak:

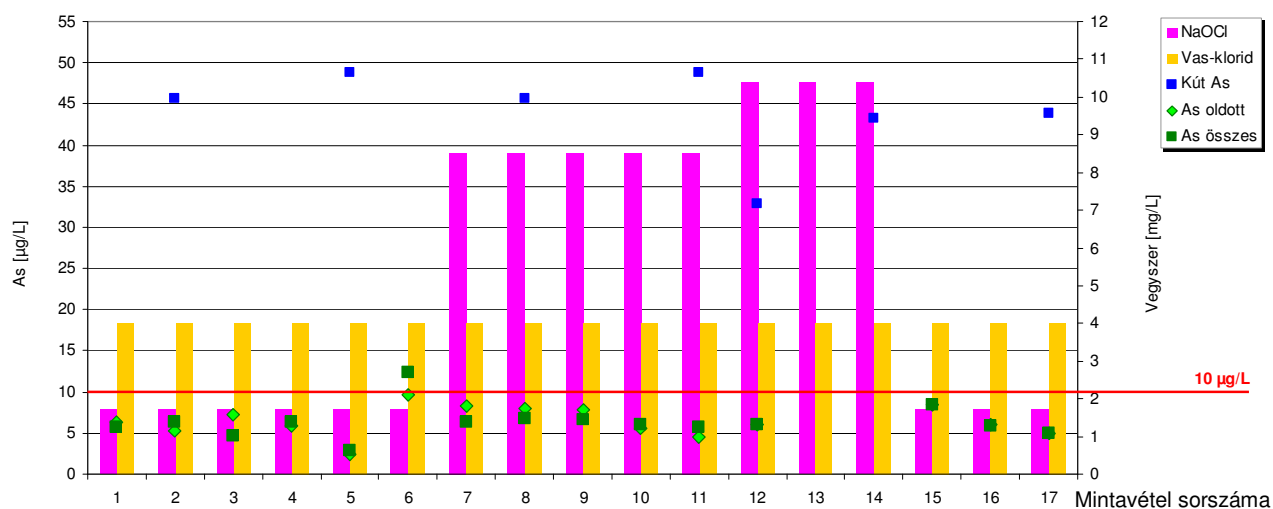
- 1,7 mg Cl_2 /L nátrium-hipoklorit adagolás esetén: 0,4 – 0,8 $\mu\text{g/L}$ összes THM
- 8,5 mg Cl_2 /L nátrium-hipoklorit adagolás esetén: 15 – 18 $\mu\text{g/L}$ összes THM
- 10,4 mg Cl_2 /L nátrium-hipoklorit adagolás esetén: 21 $\mu\text{g/L}$ összes THM

A keletkező káros melléktermékek koncentrációja tehát egyik esetben sem haladta meg a szabványban rögzített 50 $\mu\text{g/L}$ -es határértéket, azonban a töréspont körüli klóradagoknál már jelentős mennyiségben (15 – 20 $\mu\text{g/L}$) képződtek THM vegyületek.

A vas eltávolítás eredményeit a Melléklet 71. ábrája mutatja. A nyersvíz vas koncentrációja a határérték (0,2 mg/L) körüli volt. A kezelt vízben a vas koncentrációja lényegében a kimutatási határ környékén volt, ami tehát azt jelenti, hogy a nyersvízben jelenlévő vas és az adagolt vas(III)-klorid szilárd formává alakulása, majd az ezt követő szilárd/folyadék fázissztétválasztás megfelelő hatékonysággal végbement.

A nyersvízben a mangán határérték alatti koncentrációban volt jelen ($\sim 0,02$ mg/L). A 5.2.2.1.1. fejezetben ismertetett problémák miatt (a megelőző kísérletsorozatokban adagolt KMnO_4

bejutott a szűrőanyagba, majd onnan folyamatosan kioldódott) azonban a kezelt vízben mégis megjelent a mangán, többször határérték feletti koncentrációban (Melléklet; 72. ábra).



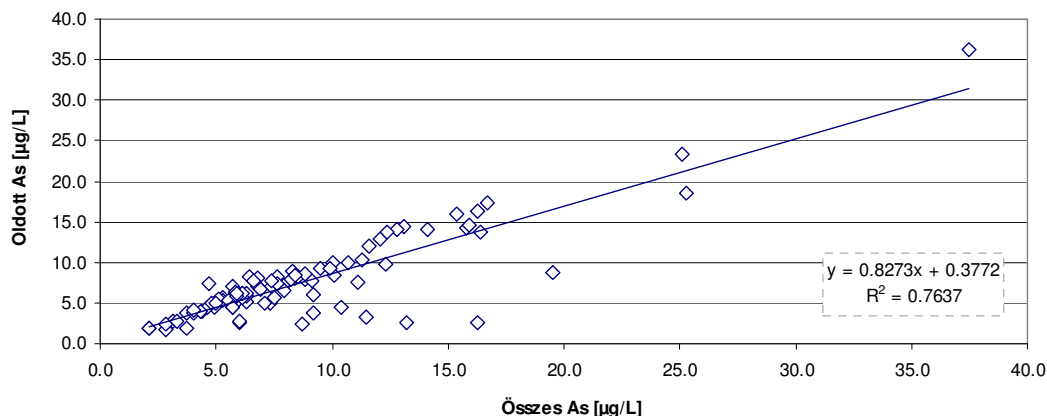
43. ábra – Arzén eltávolítás nátrium-hipoklorit oxidálószerrel és vas(III)-klorid koagulálószerrel (pocsaji félüzemi kísérletek)

5.2.2.2 A szűrés hatékonyságának értékelése

A koagulációs/flokkulációs technológiával történő arzénmentesítés során a két fő lépés: az arzén szilárd, oldhatatlan formává alakítása, majd ezt követően a szilárd állapotú részecske eltávolítása a vízből.

Amennyiben az első lépés nem megy végbe teljesen, azaz az oldott állapotú arzén nem alakul át teljes mértékben szilárd állapotúvá, a kezelt vízben megjelenik az oldott arzén. Ha az első lépés lezajszódik, azonban a második lépés (a szilárd/folyadék fázisszétválasztás) nem eléggé hatékony, a kezelt vízben jelentős mennyiségben megjelenhet az arzén, ami azonban nem oldott, hanem szilárd állapotú. Ezért tehát a szilárd-folyadék fázisszétválasztás hatékonysága jól jellemezhető a szűrőről lejöő víz oldott és összes arzénkoncentrációjának összehasonlításával. Amennyiben ez a két érték megegyezik, az azt jelenti, hogy a szűrőn csak az oldott állapotú arzén jutott át, a szilárd állapotút a szűrő megfelelő hatékonysággal eltávolította. A pocsaji félüzemi kísérletek során számos minta esetén az oldott és összes arzénkoncentráció értékek egyaránt rendelkezésre álltak; ezeket az eredményeket mutatja a 44. ábra. Az ideális eset az lenne, ha az oldott és összes értékek megegyeznének, azaz az egyenes meredeksége 1:1 lenne. Azonban a hagyományos homokszűrőktől nem várható el, hogy az oldhatatlan állapotú részecskéket 100%-os hatásfokkal távolítsák el. A félüzemi kísérletek során a homokszűrőkön átjutó vízben az összes arzénkoncentráció kb. 20%-al meghaladta az oldott frakció értékét. Ez azt jelenti, hogy 10 µg/L-es maradék oldott arzénkoncentrációk esetén a szűrés hatásfoka kb. 94 % volt, míg 5 µg/L-es

maradék arzénkoncentráció értékeknél kb. 97%. Összefoglalva tehát megállapítható, hogy megfelelő szűrési sebesség (a félüzemi kísérletekben ~ 5 m/h) és 1-2 mm-es szemcseméret alkalmazása mellett a homokszűrő megbízhatóan eltávolította az oldhatatlan állapotú arzént.



44. ábra – A szűrt víz oldott és összes arzénkoncentrációja közötti összefüggés (pocsaji félüzemi kísérletek)

5.2.2.3 A keverési program változtatásának hatása

5.2.2.3.1 A keverési program változtatásának rövidtávú hatásai

A koagulációs technológia alkalmazása során gyors és lassú keverésre egyaránt szükség van ahhoz, hogy olyan méretű pelyhek alakuljanak ki, amelyek gyors homokszűréssel eltávolíthatóak a vízből. A keverés azonban jelentős energiafelhasználást is jelent, amely az üzemeltetést megdrágítja. Ezért a pocsaji félüzemi kísérletek alkalmával sor került annak vizsgálatára, hogy bizonyos keverők kiiktatása, illetve a keverés teljes mellőzése (a víz megkerülő ágon történő elvezetésével) milyen hatással van a homokszűrt víz maradék arzénkoncentrációjára. A kísérletek célja annak meghatározása volt, hogy a keverés bizonyos fázisainak elhagyásával növekszik-e a homokszűrt víz arzénkoncentrációja, és amennyiben igen, ez a növekedés milyen mértékű.

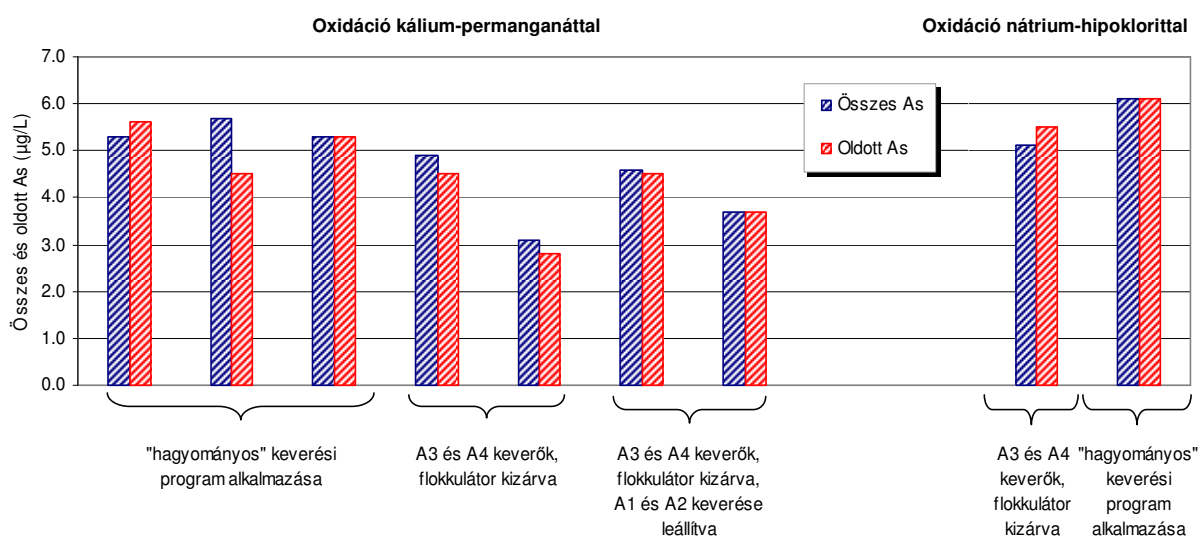
A keverés hatásának vizsgálata érdekében a két kísérleti sor azonos vegyszerbeállításokkal egy napig folyamatosan üzemelt, több alkalommal ellenőrizve, hogy lényeges eltérés nem található a két sor tisztítási hatásfokában. Miután a két sor összehangolása így megtörtént, a „B” sor továbbra is a hagyományos módon üzemelt (gyors, illetve lassú keverés alkalmazása), az „A” soron azonban a hagyományostól eltérő keverési program alkalmazására került sor:

- „B” kísérleti sor: „hagyományos” keverési program, azaz a B1, B2, B3, B4 keverők és a flokkulátortartály keverője üzemel

- „A” kísérleti sor: A1 és A2 keverő üzemel, azonban az A3, A4 keverő és a flokkulátor az üzemeltetésből kizárva (a víz vezetése megkerülő ágon, ezáltal a kontaktidő is jelentősen csökken), illetve
- „A” kísérleti sor: Az A1 és A2 keverőkben a keverőlapátok leállítása, az A3, A4 keverő és a flokkulátor az üzemeltetésből kizárva (a víz vezetése megkerülő ágon, ezáltal a kontaktidő is jelentősen csökken; mechanikai bekeverés egyáltalán nem történik)

A kísérletek során a keverési program megváltoztatása után mintegy fél óra – egy óra elteltével történt meg a homokszűrőt elhagyó víz mintázása. Ennyi idő elegendő ahhoz, hogy a keverési program változtatásának hatása elérje a homokszűrőt, és a megelőző kísérletsorozat vízminősége ne befolyásolja az eredményeket. A vizsgálatok során egyszeri mintavétel történt; ezt követően pedig a keverési program újbóli megváltoztatására került sor. Az eredmények így a keverési program változtatásának rövidtávú hatását tükrözik, arról, hogy a teljes szűrési ciklusra milyen hatása van, nem adnak információt.

A kísérletek eredményeit a 45. ábra mutatja. Kálium-permanganát és vas(III)-klorid adagolásával végzett kísérletekben sor került az A3, A4 keverő és flokkulátor kiiktatására, valamint egy másik kísérletben az A3, A4 keverő és flokkulátortartály kiiktatásán túl, az A1 és A2 keverők működésének leállítására is. Az eredményekből látható, hogy az arzéneltávolítás hatékonysága nem csökkent a keverők kiiktatásának/leállításának hatására. Nátrium-hipokloritos oxidáció esetén is sor került az A3, A4 keverőtartály és flokkulátor kiiktatásának vizsgálatára, azonban az arzéneltávolítás hatékonyságában itt sem tapasztalható csökkenés.

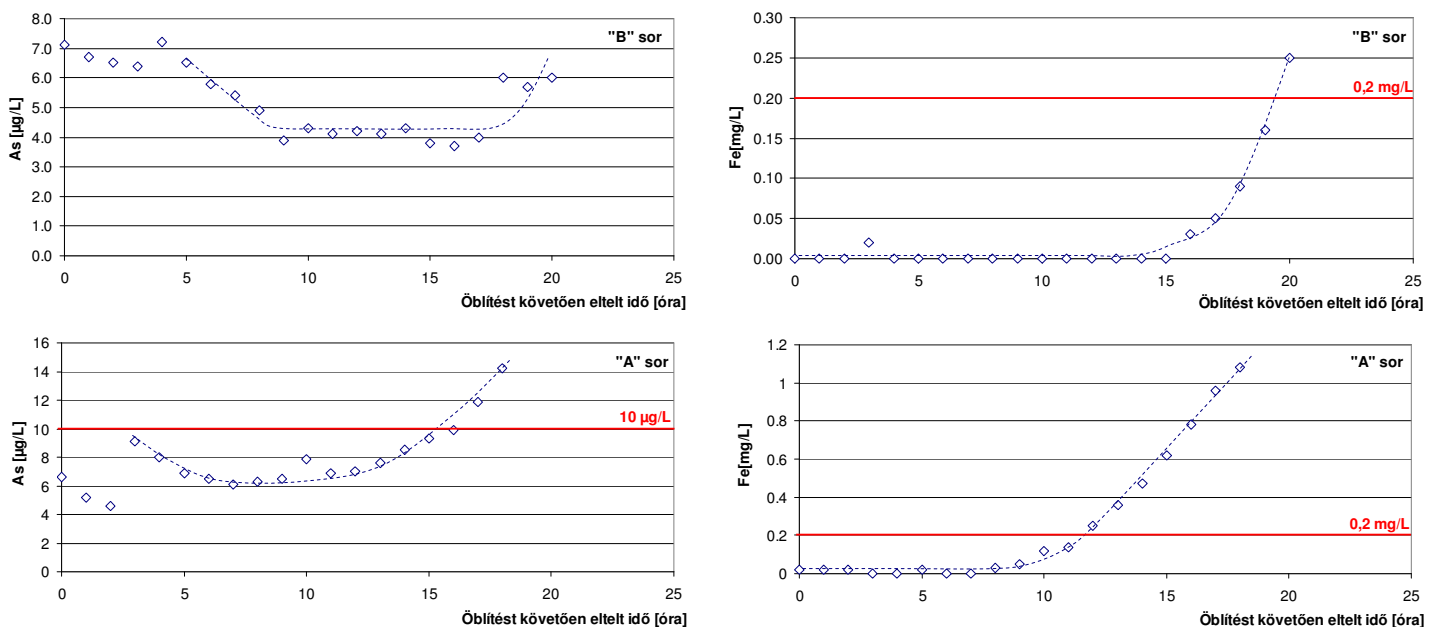


45. ábra – A keverési program változtatásának hatása az arzéneltávolításra (pocsaji félüzemi kísérletek)

Összefoglalva megállapítható tehát, hogy a félüzemi kísérleteknél alkalmazott vízhozam és szűrési ciklus esetében ($\sim 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$; $5,2 \text{ m/h}$) a mechanikus keverés elhagyása rövidtávon (fél óras – egy óras időtartamban) nem eredményezett magasabb arzénkoncentrációkat a kezelt vízben.

5.2.2.3.2 A keverési program változtatásának hatása a teljes szűrési ciklus során

A keverési program változtatásának rövidtávú hatásainak elemzése után sor került a teljes szűrési ciklus (két öblítés között eltelt idő) vizsgálatára is. Szűrőöblítést követően, mindkét kísérleti soron a korábban optimálisnak talált vegyszeradaggal ($1,0 \text{ mg/L KMnO}_4$ és $4,0 \text{ mg Fe(III)/L FeCl}_3$) indultak a kísérletek, és óránként történt mintavételezés. A „B” kísérleti sor továbbra is a hagyományos keverési program szerint üzemelt, míg az „A” soron az A1-es és A2-es keverőtartályból kilépve a víz megkerülő ágon közvetlenül a szűrőkre ment. A két kísérleti sorra vonatkozó eredményeket a vas és arzénkoncentrációk tekintetében a 46. ábra mutatja.



46. ábra – Az „A” és „B” soron mért összes arzén és vas koncentráció értékek a szűrőöblítést követően (pocsaji félüzemi kísérletek)

Az arzén koncentráció a szűrési ciklus elején (kb. 10 óra elteltéig) mindkét soron valamelyest csökkent, majd innentől kezdve növekedés figyelhető meg. A csökkenés oka feltehetően a szűrőn fokozatosan felhalmozódó vas(III)-hidroxid pelyheken történő adszorpció, amely többlet arzén-eltávolítást eredményez. A szűrőről lejövő víz arzén-koncentrációja az „A” kísérleti soron 16 óra elteltével éri el a határérték feletti értéket, ezután szűrőöblítést kell végrehajtani. A „B” kísérleti soron a vizsgált időszakban az arzén nem érte el a 10 µg/L -es értéket. A vas-koncentráció értékek mindkét szűrőn hasonló módon alakultak: a szűrés kezdeti időszakában (az „A” soron 8 órán, míg a „B” soron 15 órán keresztül) a kezelt víz vas-koncentrációja lényegében 0 mg/L , azonban

az „A” soron 12 óra, a „B” soron 20 óra elteltével már határérték feletti vas-koncentrációjú víz jött le a szűrőkről.

A vas- és arzén-koncentrációk alapján megállapítható tehát, hogy a szűrő áttörése vas tekintetében hamarabb következik be: amikor a vas-koncentrációk már meghaladják a 0,2 mg/L-es határértéket, az arzén-koncentrációk még mindig a határérték (10 µg/L) alatt vannak. A szűrési ciklus monitorozása tehát a vas-koncentrációk alapján kell, hogy történjen.

Mind a vas, mind az arzén tekintetében az „A” soron a szűrő hamarabb áttört, aminek az oka feltehetően az, hogy a pelyhek kialakulására itt kevesebb idő jutott, hiszen az A1-es és A2-es keverőtartályt követően a víz azonnal a szűrőkre jutott. A gyors szűrés tehát egy ideig kellő hatékonysággal kiszűrte ezeket a pelyheket, azonban a vas-koncentrációk alapján megállapítható, hogy a szűrési ciklus mintegy felére csökkent.

Az MI-10 135-4: 1981 Műszaki Irányelvek szerint a homokszűrők terhelhetősége 600 g/m², és ezen érték alapján számítható az öblítés gyakorisága a következő módon:

- A szűrési sebesség: $0,5 \text{ m}^3/\text{h} / (0,352 \text{ m}^2 \cdot \pi / 4) = 5,2 \text{ m/h}$
- Az adagolt 4,0 mg Fe(III)/L FeCl₃-ből kb. 8,0 mg/L vas-hidroxid pelyh képződik
- 600 g/m²-t véve alapul a szűrő terhelhetőségére, a szükséges öblítési gyakoriság:

$$600 \text{ g/m}^2 / (5,2 \text{ m/h} \cdot 8 \text{ g/m}^3) = 14,42 \text{ h,}$$

ami tehát összhangban van a „B” sorra kapott eredményekkel, hiszen a 46. ábra (jobb oldali, felső grafikon) alapján is megállapítható, hogy ezt az értéket (14 h) átlépve kezd a szűrt víz vaskoncentrációja emelkedni. Tehát a félüzemi kísérletben alkalmazott szűrő terhelhetőségére a 600 g/m²-s érték megfelelő közelítés, amennyiben a berendezés a „hagyományos” keverési programmal (gyors keverés, majd ezt követően lassú keverés) üzemel.

Az 5.2.2.3.1. fejezetben ismertetett eredmények alapján megállapítható, hogy a mechanikus keverés elhagyása rövidtávon nem eredményezett magasabb arzénkoncentrációkat a kezelt vízben. Azonban a szűrési ciklus részletes vizsgálata során kiderült, hogy a szűrők áttörése hamarabb következik be (feleannyi idő alatt áttörik a szűrő a nem megfelelő méretű pelyhek miatt), ezáltal pedig gyakoribb szűrőöblítést tesz szükségessé. Hosszú távon tehát jelentkezett a keverés elhagyásának negatív hatása. A gyakoribb öblítés energia- és vízigénye az üzemeltetési költségek növekedését vonja maga után, ezért gazdaságossági szempontból mérlegelni szükséges, hogy melyik a kedvezőbb megoldás: a vegyszerbekeverés elhagyása gyakoribb szűrőöblítés

alkalmazásával vagy vegyszerbekeverés, és ehhez kapcsolódóan ritkább szűrőöblítések alkalmazása.

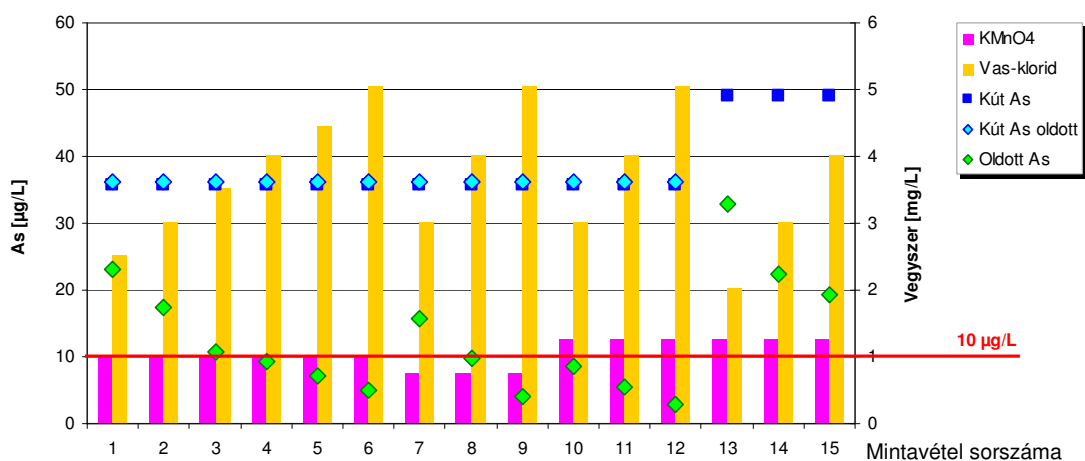
5.2.2.4 A szakaszos laboratóriumi és félüzemi kísérleti eredmények összehasonlíthatósága

A pocsjai félüzemi kísérletekkel egyidejűleg ugyanazon vegyszerek felhasználásával, azonos dózisok alkalmazásával szakaszos laboratóriumi kísérletek végrehajtására is sor került. Ezen vizsgálatok célja annak meghatározása volt, hogy a laboratóriumi poharas és félüzemi szintű kísérletek eredményei milyen mértékben egyeznek, ebből következően pedig annak megállapítása, hogy a batch kísérletek eredményei megbízható alapot szolgáltatnak-e az üzemi/félüzemi szintű tervezéshez. Mivel a pocsjai nyersvíz minősége ingadozott, ezért fontos szempont volt, hogy a két kísérlet (laboratóriumi és félüzemi) végrehajtása ugyanabban az időben, pontosan ugyanazon nyersvízminőség alkalmazásával történjen. A batch kísérletek során a félüzemi kísérletek alapján optimálisnak ítélt vegyszerdózisok, valamint ennél kisebb és nagyobb koncentrációk vizsgálatára került sor annak érdekében, hogy megállapítható legyen: a batch kísérletek vajon alá- vagy fölébecsülik a félüzemi szintű üzemeltetés eredményeit.

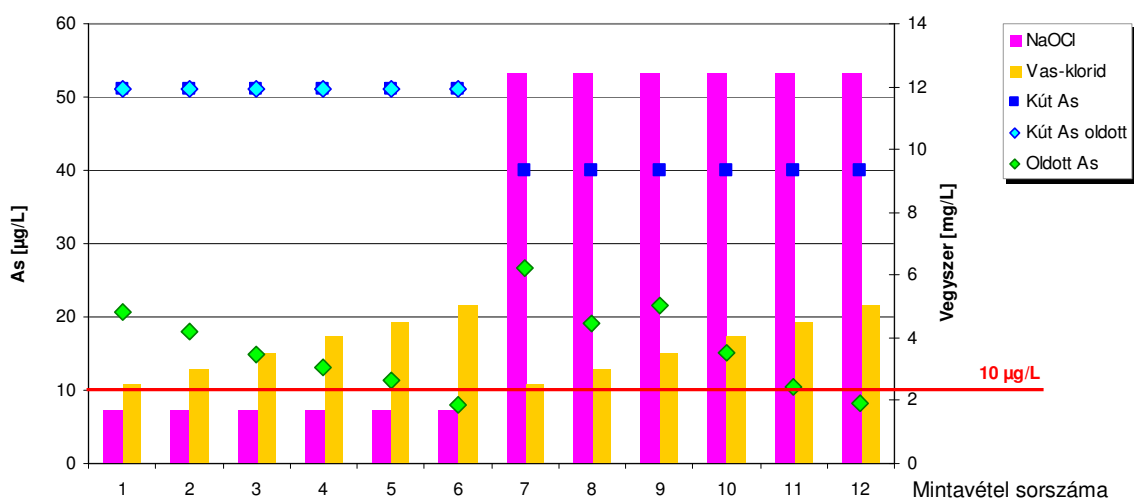
A kálium-permanganáttal és vas(III)-kloriddal végzett batch kísérletek eredményeit a 47. ábra mutatja. Az első 12 eredmény alapján a minimálisan szükséges vegyszerdózis a következő: 1,0 mg/L KMnO_4 és 4,5 mg Fe/L FeCl_3 (vö: a félüzemi kísérleti eredmény szerint az optimális vegyszerkoncentráció: 1,0 mg/L KMnO_4 és 4,0 mg Fe/L FeCl_3 ; ld. 5.2.2.1.1. fejezet). Az utolsó három kísérleti eredmény (13., 14., 15. minták) szerint a 4,0 mg Fe/L vas(III) dózissal 20 $\mu\text{g/L}$ körüli maradék arzénkoncentrációk adódtak, ami ellentmondásban van a korábbi kísérleti eredményekkel. A magas maradék arzénkoncentráció oka feltehetően a nyersvíz magasabb arzénkoncentrációja ($\sim 50 \mu\text{g/L}$).

A nátrium-hipoklorittal és vas(III)-kloriddal végzett batch kísérletek eredményeit a 48. ábra mutatja. 1,7 mg Cl_2/L nátrium-hipoklorit és 5,0 mg Fe/L FeCl_3 adagolása már elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy a kezelt víz arzénkoncentrációja biztonsággal 10 $\mu\text{g/L}$ alatt legyen (vö: a félüzemi kísérleti eredmény szerint az arzén szempontjából optimális vegyszerkoncentráció: 1,7 mg Cl_2/L nátrium-hipoklorit és 4,0 mg Fe/L FeCl_3 ; ld. 5.2.1.1.2. fejezet). A batch kísérletek igazolták az eddigi eredményeket, miszerint a törésponti klóradag töredéke már alkalmas az arzén oxidálására. Amennyiben azonban ammóniumion eltávolítását is végre szeretnénk hajtani a klóros oxidáció által, törésponti klóradag alkalmazása szükséges. A batch kísérletek során alkalmazott 12,5 mg Cl_2/L nátrium-hipoklorit adagolásával kimutatási határ alatti $\text{NH}_4\text{-N}$ koncentrációt sikerült elérni a kezelt vízben, tehát az arzén mellett az ammónium eltávolítása is megtörtént.

Az eredmények alapján megállapítható tehát, hogy a batch kísérletek optimális vegyszerkoncentrációi jól közelítik a félüzemi kísérlet során kapott értékeket. A batch kísérletek eredményei így a félüzemi/üzemi léptékű tervezéshez jó alapot szolgáltatnak; a poharas előkísérletek alapján a félüzemi szinten adagolandó vegyszerek koncentrációi megfelelő mértékben becsülhetőek.



47. ábra – Arzén eltávolítás kálium-permanganát oxidálószerrel és vas(III)-klorid koagulálószerrel (batch kísérletek pocsaji nyersvízzel)



48. ábra – Arzén eltávolítás nátrium-hipoklorit oxidálószerrel és vas(III)-klorid koagulálószerrel (batch kísérletek pocsaji nyersvízzel)

5.2.2.5 A pocsaji félüzemi kísérletek eredményeinek összefoglalása

A pocsaji nyersvíz arzéntartalmának oxidálására mind a nátrium-hipoklorit, mind a kálium-permanganát megfelelőnek bizonyult, azonban az alkalmazott szűrőanyag esetében a kálium-permanganát alkalmazása nem javasolható, mivel adagolása következtében a kezelt vízben határérték feletti mangán koncentrációk jelentek meg. Nátrium-hipoklorit tekintetében az

eredmények alátámasztották a korábbi kísérleteket: a törésponti klóradag töredéke elegendő volt az arzén megfelelő mértékű oxidálására.

1-2 mm szemcseméretű homok, valamint az alkalmazott 5,2 m/h szűrési sebesség alkalmazásával a keletkező arzéntartalmú pelyhek eltávolíthatóak a vízből.

A flokkulátortartály kiiktatásának, illetve a keverés mellőzésének a hatása rövidtávon nem eredményezett arzénkoncentráció növekedést a kezelt vízben, azonban két öblítés között eltelt időszak óránkénti mintázása során már jelentkezett a keverés elhagyásának negatív hatása: mintegy feleannyi idő alatt áttört a szűrő abban az esetben, amikor a flokkulátortartály nem üzemelt.

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 szolgáltathatnak a félüzemi/üzemi szintű tervezéshez.

5.2.3 A regressziós összefüggés alkalmazása a félüzemi kísérletek eredményeire

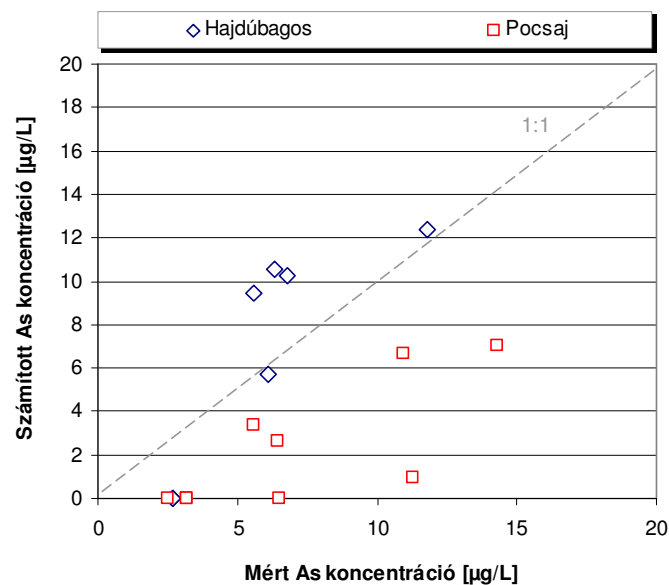
A 5.1.7. fejezetben bemutatott regressziós összefüggés alkalmas adott vízminőség esetén, a koagulálószer dózis függvényében a maradék arzénkoncentráció értékének becslésére, 50 – 60 µg/L kezdeti As(V) koncentráció esetén. Mivel mind a hajdúbagosi, mind a pocsjai nyersvíz arzéntartalma megközelítően ebben a tartományban található, ezért a félüzemi kísérletek eredményeire alkalmaztam a kapott regressziós összefüggést.

Mivel az ismertett összefüggés az oxidált formájú arzén esetén alkalmazható, ezért a félüzemi kísérleti eredmények közül csak azon értékeket vettem figyelembe az elemzéshez, ahol az előoxidáció a redukált állapotú arzén teljes mennyiségét már arzenáttá alakította.

Mivel a félüzemi kísérletek során (főként a hajdúbagosi, üzemen kívüli kút használata esetén) a nyersvíz minősége erősen ingadozott, ezért az azonos vegyszerbeállításokhoz tartozó nyersvíz és kezelt víz minőségeket átlagoltam, és az így kapott értékekre alkalmaztam a regressziós összefüggést. Az eredmények a 47. ábrán láthatóak. Amennyiben a regressziós összefüggés teljes pontossággal becsülné a félüzemi kísérleti eredményeket, a pontok az 1:1 meredekségű egyenesen helyezkednének el. A hajdúbagosi nyersvíz alacsony szervesanyag tartalommal jellemezhető (~1,4 – 2,2 mg/L KOI_{PS}), és látható, hogy a regressziós összefüggés ebben az esetben megfelelő pontossággal tudta becsülni a kísérleti eredményeket. A pocsjai nyersvíz szervesanyag tartalma azonban lényegesen magasabb (~ 4 mg/L KOI_{PS}). Mivel a regressziós összefüggésben a szervesanyag nem szerepel, ezért a pocsjai nyersvíz esetén a maradék arzénkoncentráció értékek

várhatóan magasabbak lesznek, mint a modell által becsült érték. A számításokat végrehajtva ez az eredmény adódott: a 47. ábrán látható, hogy a pocsjai nyersvíz esetén a pontok mind az 1:1 meredekségű egyenes alatt helyezkednek el, vagyis a ténylegesen mért értékek meghaladják a számított értékeket az előzetes várakozásoknak megfelelően.

Az eredmények alapján megállapítható tehát, hogy alacsony szervesanyag tartalom esetén a regressziós összefüggés kellő pontossággal alkalmas volt a természetes mélységi vízzel végzett félüzemi kísérletek maradék arzénkoncentráció értékeinek becslésére. Magasabb szervesanyag tartalom esetén az összefüggés alulbecsülte a ténylegesen mért értékeket. Ez az eredmény azonban az előzetes várakozásoknak megfelelt, hiszen a szervesanyag mennyisége alapvetően befolyásolja az adagolandó koagulálószer mennyiségét (ld. 5.1.6. fejezet), azonban a szervesanyag tartalom nem szerepel változóként a regressziós összefüggésben.



49. ábra – Mért és számított arzénkoncentráció értékek a félüzemi kísérletek esetén

6 Eredmények összefoglalása, következtetések

Dolgozatomban a koagulációs arzénmentesítéssel kapcsolatos laboratóriumi poharas kísérletek, valamint félüzemi vizsgálatok eredményeit ismertettem. A szakaszos laboratóriumi kísérletek célja egyrészt a technológiát befolyásoló tényezők körének feltárása volt, továbbá annak vizsgálata, hogy a koaguláció során melyek a lejátszódó alapfolyamatok. A félüzemi kísérletek keretén belül kidolgozásra került egy olyan módszertan, melynek segítségével az adott vízre optimális vegyszerkombinációk meghatározhatóak. Ezen túl a kialakuló pelyhek szűrhetőségével kapcsolatos, üzemeltetési szempontból is fontos kérdések tisztázására került sor, úgymint a szemcseméret, szűrési sebesség, a mechanikus reagens bekeverés, és azon belül a lassú keverés szerepe az arzéntartalmú pelyhek szilárd/folyadék fáziszétválasztásában.

Szakaszos laboratóriumi kísérletekben vizsgáltam a pH, foszfátion, hidrogénkarbonát ion, szilikát, valamint szervesanyag hatását az arzéneltávolítás hatékonyságára.

A nyersvíz pH értékének jelentős hatása van arzén oldott-szilárd fázisátmenetére. Magas (200 – 300 µg/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 tapasztalható. Vízkezelésre jellemzőbb pH tartományt (7,0 – 8,0), valamint kezdeti arzenát koncentrációt (~ 70 µg/L) vizsgálva a pH hatása továbbra is egyértelmű volt (alacsonyabb pH értékeken kedvezőbb eltávolítási hatások), azonban a befolyásoló hatás már kevésbé jelentős. Figyelembe véve azt a tényt, hogy a magyarországi vizek pufferkapacitása meglehetősen nagy (elérheti a 10 meq/L-t), így a pH csökkentéséhez jelentős mennyiségű sav adagolása szükséges, a nyersvíz pH értékének változtatása nem gazdaságos megoldás az arzénmentesítés határfokának javításához. A magasabb pH érték okozta kedvezőtlen hatások a koaguláns dózis növelésével kompenzálhatók.

Az orto-foszfát ion és arzenátion szerkezeti hasonlósága (pl. móltömeg, ionsugár, disszociációs állandók) következtében a vas(III)-hidroxidokba történő beépülésükkor versenytársai egymásnak. Tekintettel arra, hogy az orto-foszfát koncentrációja közel egy nagyságrenddel nagyobb mélységi vizeinkben, mint az arzenát, így az orto-foszfát ionok vas(III)-hidroxidokhoz történő kapcsolódásának közel tízszer nagyobb a valószínűsége, mint az arzenát ionoknak. A laboratóriumi kísérletek igazolták, hogy már 0,15 mg/L orto-foszfát jelenléte is jelentős növekedést eredményez a maradék oldott arzenát koncentrációban. A foszfátionok arzénmentesítésre gyakorolt negatív hatása alacsonyabb koagulálószer dózisok alkalmazása esetén, illetve magasabb pH értékeken még jelentősebb. Az ivóvízszabvány nem tartalmaz határértéket a

kezelt víz foszfát koncentrációjára, és ezért a hazai üzemeltetési gyakorlatban nem is történik meg rendszeres mérése. A kísérletek azonban egyértelműen igazolták, hogy koagulációs arzénmentesítési technológia esetén a foszfát jelenlétével feltétlenül számolni kell.

A nyersvíz lúgossága bizonyos mértékig elősegíti az arzénmentesítési folyamatokat, hiszen a megfelelő mértékű pufferkapacitás következtében a fém-hidroxidok kialakulásának nincsen akadálya. Azonban a minimálisan szükséges mennyiségen túl jelen lévő NaHCO_3 már csökkenti az arzénmentesítés hatékonyságát különösen a magasabb pH értéken. 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 szilikát – a foszfáthoz hasonlóan – szintén olyan komponens, amelyet a hazai üzemeltetési gyakorlat nem mér rendszeresen. Azonban a laboratóriumi kísérletek bizonyították, hogy a nyersvízben található szilikát szintén negatívan befolyásolja a koagulációs folyamatokat. Már 15 mg/L SiO_2 tartalom esetén is jelentős mennyiségű oldott arzén jelenhet meg a kezelt vízben. Ez a hatás magasabb pH értékeken még erősebben jelentkezik. Az oldott arzénnel egyidejűleg jelentős mennyiségű oldott vas is megjelent a 0,45 μm pórusméretű membránon átszűrt vízben. A koaguláns (vas(III)-klorid) dózist növelve végül a 10 $\mu\text{g/L}$ -es arzénhatárérték elérhető (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), azonban a vízben megjelenő oldott vas továbbra is problémát jelent. 0,2 μm pórusméretű membránon történő szűrés a vaskoncentrációt megfelelő mértékben csökkenti, ugyanakkor a maradék arzénkoncentrációkban jelentős változást nem eredményez. Ezen eredmények alapján megállapítható tehát, hogy szilikát jelenlétében egyrészt nem alakulnak ki megfelelő méretű vas(III)-hidroxid pelyhek, továbbá az arzén ezekkel az apró pelyhekkal nem tud kellő mértékben kapcsolatba lépni.

Magas (~ 13 mg/L KOI_{PS}), illetve alacsony (~ 1 mg/L KOI_{PS}) szervesanyag tartalmú vízzel végzett kísérletek eredményeit összehasonlítva megállapítható, hogy jelentős szervesanyag tartalom esetén lényegesen (akár egy nagyságrenddel) több koagulálószer adagolása szükséges az arzén határérték teljesítéséhez ugyanolyan kezdeti arzénkoncentrációk esetén. További kísérletek szükségesek azonban annak meghatározására, hogy a különböző típusú szervesanyagok jelenléte esetén hogyan változik a koagulálószer igény.

A laboratóriumi kísérletek eredményei tehát felhívják arra a figyelmet, 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 az arzén határérték teljesítéséhez szükséges koaguláns dózis mértékét.

Lineáris regresszió analízist hajtottam végre annak meghatározására, hogy az egyenként vizsgált vízminőségi paraméterek (pH, lúgosság, szilikát, foszfát) együttes jelenléte esetén hogyan határozható meg a vízben maradó oldott As koncentráció, 50-60 µg/L kezdeti As(V) és vas-klorid koagulálószer alkalmazása esetén. A maradék As(V) értékét befolyásoló legjelentősebb tényezőnek a víz szilikát tartalma, valamint az alkalmazott koaguláns mennyisége bizonyult. Ezt követően további laboratóriumi kísérleteket hajtottam végre az összefüggés igazolása céljából. A számított és mért értékek jó egyezést mutattak ($R^2=0,88$). További kutatási igényként jelentkezik a szervesanyag koncentráció, valamint a Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok szerepének feltárása (melyek a szilikát okozta negatív hatást képesek csökkenteni) az arzénmentesítési folyamatokban, továbbá az így nyert információk beépítése a regressziós modellbe.

További laboratóriumi kísérletekben vizsgáltam a koprecipitáció jelentőségét a koagulációs arzénmentesítés során. Az előre létrehozott pelyhek alkalmazásával kevesebb arzén tud kapcsolatba lépni a vas-hidroxid pelyhekkel (hiszen koprecipitáció nem, csupán adszorpció játszódik le), az előre létrehozott és *in-situ* pelyhek alkalmazásával elért maradék arzén koncentrációk hányadosa 1,1 – 2,3 között alakult. Ez az érték tehát felhívja a figyelmet a koprecipitáció jelentőségére, azonban a szakirodalomban korábban közölt értékeknél valamivel alacsonyabb (Holm, 2002; Edwards, 1994).

A félüzemi 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 µg/L-s határérték biztonsággal tartható. A két különböző helyszínen, eltérő vízminőséggel végzett félüzemi 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 (ugyanis az adott szűrőanyag alkalmazása mellett, kálium-permanganát adagolása esetén jelentős mennyiségű oldott mangán jelent meg a kezelt vízben), és mintegy kétszeres koaguláns dózusra volt szükség az

arzenhatárérték 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 homokszűrt víz vaskoncentrációja növekedésnek indult.

A keverési program változtatása (gyors keverés leállítása, flokkulátortartály kiiktatása) rövidtávon 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.

7 Tézisek

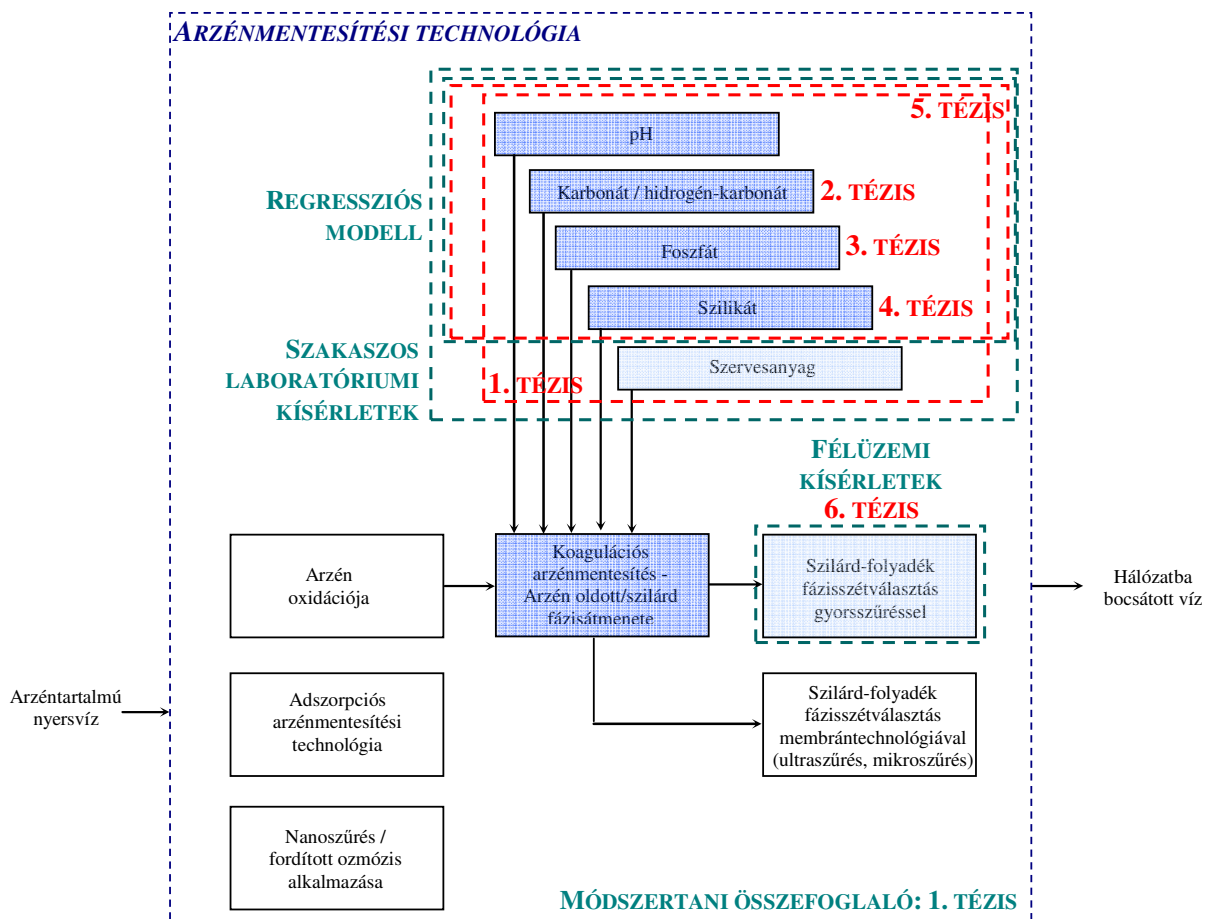
Az arzénmentesítési technológiák két fő csoportját az adszorpció és a koagulációs technológiák alkotják. A magyarországi mélységi vizek jellege – elsősorban a magas foszfáttartalom – következtében több, speciálisan arzénmentesítésre kifejlesztett, és külföldön kedvező tapasztalatokkal rendelkező adszorbens 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 50. ábra mutatja be.

1. tétel: 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. tétel ismerteti, a szakaszos laboratóriumi kísérletek és félüzemi kísérletek kapcsolatát pedig a 6. tétel 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.



50. 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)

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 hatásfokában. 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

arzenkoncentrációja akár húszszorosa is lehet a $0,125 - 0,5 \text{ mmol/L HCO}_3^-$ jelenlétében tapasztalt értéknek. [18, 19, 23]

A magyarországi mélységi vizek egyik jellegzetessége a magas (akár $0,8 \text{ mg PO}_4 / \text{L}$ koncentrációt elérő) orto-foszfát ion koncentráció. Az adszorpciós technológiák során egyfajta verseny alakul ki a foszfát és arzenát között a szabad adszorpciós helyekért, melynek eredményeképpen az adszorpciós technológiák sokszor nem képesek kellő hatásokkal eltávolítani az arzént. Laboratóriumi körülmények között vizsgálatokat végeztem annak meghatározására, hogy a koagulációs arzenmentesítési technológiát milyen mértékben befolyásolja a foszfát jelenléte.

3. tézis: Szakaszos laboratóriumi kísérletek alapján megállapítottam, hogy koagulációs arzenmentesítési technológia alkalmazása esetén már $0,15 \text{ mg/L PO}_4\text{-P}$ jelenléte is jelentősen befolyásolja az arzeneltávolítás 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 FePO_4 formájában kicsapódik). Foszfát jelenlétében olyan vas(III)-hidroxid csapadék képződik, amellyel az arzen nem tud kapcsolatba lépni, így a koagulációs szer dózis emelésére van szükség abból a célból, hogy egy adott $\text{Fe(III)} : \text{PO}_4\text{-P}$ [mg/mg] arányt elérve az arzenmentesítés kellő hatékonysággal végbemenjen. Ez az arány a $7,5 - 8,0$ -as pH tartományban csapvízből, illetve ioncserélt vízből előállított rendszerek esetén megközelítően $10 \text{ mg Fe(III)/mg PO}_4\text{-P}$. [18, 19, 23]

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

4. tézis: A szilikát-tartalmú modell oldatokkal végrehajtott koagulációs kísérletek során a kialakuló vas(III)-hidroxid pelyhek jelentős része a $0,2 \mu\text{m} - 0,45 \mu\text{m}$ mérettartományba esik. Megállapítottam, hogy ioncserélt vízből előállított modell oldatokban a koagulációs (vas(III)-klorid) dózist növelve a $10 \mu\text{g/L}$ -es arzenhatárérték elérhető, de $30 - 50 \text{ mg/L SiO}_2$ jelenlétében mintegy $2,5 - 3,5$ -szer nagyobb koagulációs 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 koagulációs 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 arzén 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]

8 Irodalomjegyzék

- Anawar H. M., Akai J., Mostofa K.M.G., Safiullah S. és Tareq S.M. (2002). Arsenic poisoning in groundwater. Health risk and geochemical sources in Bangladesh. *Environment International*, **27**(7), 597-604
- Arai Y., Elzinga E.J. és Sparks D.L. (2001). X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminum Oxide-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **235**(1), 80-88
- Bhattacharya P., Welch A.H., Stollenwerk K.G., McLaughlin M.J., Bundschuh J. és Panaullah G. (2007). Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of the Total Environment* **379**(2-3), 109–120
- Boccelli D.L., Small M.J. és Dzombak D.A. (2006). Effects of Water Quality and Model Structure on Arsenic Removal Simulation: An Optimization Study. *Environmental Engineering Science* **23**(5), 835-850
- Brandhuber P. és Amy G. (2001). Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane – influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection. *Desalination* **140**(1), 1-14
- Brosset C., Biedermann, G. and Sillén, G. (1954). Studies on the hydrolysis of metal ions: XI. The aluminium ion Al^{3+} , *Acta Chemica Scandinavica*, **8**, 1917-1926. (doi: 10.3891/acta.chem.scand.08-1917)
- Cheng R.C., Liang S., Wang H.C. és Beuhler M.D. (1994). Enhanced coagulation for arsenic removal. *Journal of the American Water Works Association* **86**(9), 79-90
- Choong T.S.Y., Chuah T.G., Robiah Y., Gregory Koay F.L. és Azni I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination* **217**(1-3), 139-166
- Csanády, M. (1998). Mennyi arzén lehet a hazai ivóvizekben? pp 3-59, *Környezetügyi Műszaki Gazdasági Tájékoztató* Környezetgazdálkodási Intézet

- Dean J. (1999). Lange's Handbook of Chemistry (15. ed.) *McGraw-Hill*
- DeMarco M.J., SenGupta A.K., Greenleaf J.E. (2003). Arsenic Removal Using Polymeric/Inorganic Hybrid Sorbent. *Water Research* **37**(1), 164-176
- Dombay G. (2002). Az arzéneltávolítás korszerű technológiai lehetőségei. *Vízmű Panoráma* **10**(4), 38-39
- Dzombak D.A. és Morel F.M.M. (1990). Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. *John Wiley & Sons*, New York
- Driehaus, W. (1994). Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung, VDI Fortschrittsberichte Reihe 15 Nr. 133, Dissertation, Technische Universität Berlin
- Driehaus W. (2002). Arsenic removal – experience with the GEH process in Germany. *Water Science and Technology: Water Supply* **2**(2), 275-280
- Edwards M. (1994). Chemistry of Arsenic Removal During Coagulation and Fe-Mn Oxidation. *Journal of the American Water Works Association* **86**(9), 64-78
- Fields K.A., Chen A., Wang L. (2000). Arsenic Removal from Drinking Water by Coagulation/Filtration and Lime Softening Plants. EPA 600/R-00/063, *Diane Publishing Company*, Collingdale, Pennsylvania, U.S.A.
- Floch J. és Hideg M. (2004). Application of ZW-1000 membranes for arsenic removal from water sources. *Desalination* **162**, 75-83
- Frederick W., Pontius K., Brown G. és Chien-Jen Chen (1994). Health Implications of Arsenic in Drinking Water. *Journal of the American Water Works Association* **86**(9), 52-63
- Galambos I. (2006). Kútvizek huminsav- és arzénmentesítése. Doktori (PhD) értekezés, Budapesti Corvinus Egyetem, Élelmiszertudományi Kar

- Hahn, H.H. and Stumm, W. (1968). Kinetics of coagulation with hydrolyzed Al(III), The rate determining step, *Journal of Colloids and Interface Science*, **28**(1), 134-144
- Han B., Runnells T., Zimborn J. és Wickramasinghe R. (2002). Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination* **145**(1-3), 293-298
- Hering J.G., Chen P.Y., Wilkie J.A., Elimelech M. és Liang S. (1996). Arsenic removal by ferric chloride. *Journal of the American Water Works Association* **88**(4), 155-167
- Hlavay J., Polyak K. (2005). Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. *Journal of Colloids and Interface Science* **284**(1), 71-77
- 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
- Hódi M., Polyák K. és Hlavay J. (1995). Removal of pollutants from drinking water by combined ion exchange and adsorption methods. *Environment International* **21**(3), 325-331
- Hsia T.H., Lo S.L., Lin C.F. és Lee D.Y. (1994). Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. *Colloids and Surfaces* **85**(1), 1-7
- Huang C.P. és Fu P.L.K. (1984). Treatment of As(V)-containing water by the activated carbon process, *Journal of Water Pollution Control Federation*. **56** (1984), 233-242
- Jekel M.R. (1994). Removal of Arsenic in Drinking Water Treatment. J.O. Nriagu [Ed.] Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization pp 119-132, *John Wiley & Sons*, New York.
- Johnston R. és Heijnen H. (2001). Safe water technology for arsenic removal. In: BUET-UNU *International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water*. Dhaka, Bangladesh, 2001.

- Kang M., Kawasaki M., Tamada S., Kamei T. és Magara Y. (2000). Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination* **131**(1-3), 293-298
- Kardos M. (2006). Arzén eltávolítása ivóvízből granulált vas-hidroxid alkalmazásával. Tudományos Diákköri Konferencia – 2006, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék
- Kelemen B. (1991). Humanyag-tartalmú ivóvizek arzénmentesítése vas(III)-sóval. Egyetemi doktori értekezés. Budapest, 1991
- Khan T. M.M., Yamamoto K. és Ahmed M.F. (2001). A Low Cost Technique of Arsenic Removal from Drinking Water by Coagulation Using Ferric Chloride Salt and Alum. *IWA konferencia* (2nd World Water Congress)– Berlin, 2001, október 15-19.
- Khandaker N. R., Krumhansl J., Neidel L. és Siegel M. (2006). Performance Evaluation of ALCANAASF50 - Ferric Coated Activated Alumina and Granular Ferric Hydroxide (GFH) for Arsenic Removal in the Presence of Competitive Ions in an Active Well: Kirtland Field Trial–Initial Studies. *Sandia Report*
- Kim Jin-Wook (2005). The modeling of arsenic removal from contaminated water using coagulation and sorption. Doktori (PhD) értekezés, Texas A&M University
- Kirk T. L. (1993). Arsenic Removal from Water Using Ferric Hydroxide Precipitation in acidic Conditions. *Master's thesis*, New Mexico State University, Las Cruces, New Mexico
- Kosutic K., Furac L., Sipos L. és Kunst B. (2005). Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* **42**(2) 137-144
- Kumar P.R., Chaudhari S., Khilar K.C. és Mahajan S.P. (2004). Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* **55**(9), 1245-1252

- Kumari P., Sharma P., Srivastava S. és Srivastava M.M. (2005). Arsenic removal from the aqueous system using plant biomass: a bioremedial approach. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* **32**(11-12), 521-526
- Lakshmanan D., Clifford D. és Samanta G. (2008). Arsenic removal by coagulation with aluminum, iron, titanium, and zirconium. *Journal of the American Water Works Association* **100**(2), 76-88
- Lin T.S. és Wu J.K. (2001). Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. *Water Research* **35**(8), 2049-2057
- 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
- Matijevic, E., Mathai, K.G., Ottewill, R.H. and Kerker, M. (1961). Detection of metal ion hydrolysis by coagulation (III. Aluminium), *Journal of Physical Chemistry*, **65**(5), 826-830
- 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
- Mohan D. és Pittman C.U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials* **142**(1-2), 1-53
- Montiel A. és Welté B. (1996). Removal of Arsenic from Drinking Water. IWSA-AIDE International Workshop: Natural Origin Inorganic Micropollutants: Arsenic and Other Constituents – Bécs, 1996
- Möller T. és Sylvester P. (2008). Effect of silica and pH on arsenic uptake by resin/iron oxide hybrid media. *Water Research* **42**(6-7), 1760-1766
- Montoya T. és Gurian P. (2003). Numerical Solution of a Chemical Equilibrium Model of Arsenic Sorption to Ferric Hydroxide. *Proceedings of the Modeling and Simulation Workshop of the International Test and Evaluation Association*

Öllős G. (1998). Vízisztítás-üzemeltetés. pp 7-965, Eger: *Egri Nyomda Kft.*

Parga J.R., Cocke D.L., Valenzuela J.L., Gomes J.A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H. és Weir M. (2005). Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials* **124**(1-3), 247-254

Pierce M.L., Moore C.B. (1982). Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide. *Water Research* **16**(7), 1247-1253

Prékopa A. (1962). Valószínűségelmélet, Műszaki Könyvkiadó, Budapest

Redman A. D., Macalady D. L. és Ahmann D. (2002). Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology* **36**(13), 2889-2896

Reynolds T.D. és Richards P.A. (1996). Unit operations and processes in environmental engineering. *PWS Publishing Company*, 2 ed.

Robinson R.B., Reed G.D. és Fraizer B. (1992). Iron and manganese sequestration facilities using sodium silicate. *Journal of the American Water Works Association* **84**(2), 77-82

Saitúa H., Campderrós M., Cerutti S. és Padilla A.P. (2005). Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane. *Desalination* **172**(2), 173-180

Sarkar A.S. és Rahman O.T. (2001). In-situ Removal of Arsenic – Experiences of DPHE-Danida Pilot Project. *BUET-UNI International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water*, 2001. május 5-7., Dhaka, Bangladesh

Sato Y., Kang M., Kamei T. és Magara Y. (2002). Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Research* **36**(13), 3371-3377

- Sawyer, C., McCarty, P.L and Parkin, G.F. (2003). Chemistry for environmental engineering and science, *McGraw-Hill*, International edition, pp. 752.
- Sincero A. P., Sincero G. A. (2003). Physical-chemical treatment of water and wastewater. pp 554-562 *IWA Publishing*
- Singh T.S. és Pant K.K. (2004). Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology* **36**(2), 139-147
- Smedley P.L. és Kinniburgh D.G. (2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**(5), 517-568
- Snoeyink V.L. and Jenkins D. (1980). Water Chemistry. *John Wiley & Sons*, New York
- Somlyódy L., Buzás K., Clement A. és Licskó I. (2000). A települési vízgazdálkodás stratégiai kérdései. *Vízügyi Közlemények*, **82**(3-4), 625-666
- Streat M., Hellgardt K. és Newton N.L.R. (2008). Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment Part 2. Adsorption studies. *Process Safety and Environmental Protection* **86**(1), 11-20
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1962). Chemical aspects of coagulation, *Journal of the American Water Works Association*, **54**(8), 971-991
- Swedlund P.J. és Webster J.G. (1999). Adsorption and polymerization of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Research* **33**(16) 3413-3422
- Szabó A. (2006). Foszfor eltávolítás és a biológiai szennyvíztisztítás intenzifikálása kémiai előkezeléssel, Doktori (PhD) értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék
- Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T. és Subramanian K. S. (2003). Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. *Water SA* **29**(2), 161-170

- Tseng W.P. (1977). Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic. *Environmental Health Perspectives* **1977**(19), 109–119
- Urase T., Oh J. és Yamamoto K. (1998). Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration. *Desalination* **117**(1-3), 11-18
- USEPA (2001). Laboratory study on the oxidation of arsenic III to arsenic V, EPA/600/R-01/021, 2001. március
- Wagemann R. (1978). Some theoretical aspects of stability and solubility of inorganic arsenic in the freshwater environment. *Water Research* **12**(3), 139-145
- Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C. és Davis J.A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: part I. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**(10), 2251-2269
- Wickramasinghe S.R., Han B., Zimbron J., Shen Z. és Karim M.N. (2004). Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination* **169**(3), 231-244

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 Közmű 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 Közmű 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 Közmű Konferencia*, Sopron, 2007. június 12-14.
- [11] **Laky D.**, Licskó I. (2007) Víz tisztítás – 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) Magyarországi benchmarking pilot projekt. *ÖKO-AQUA XII. 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.

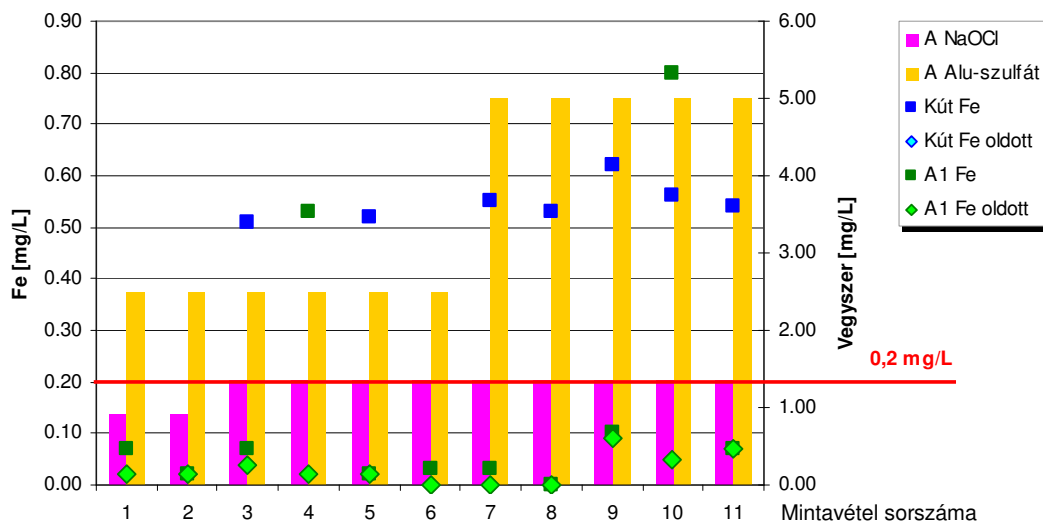
- [22] Licskó I., **Laky D.** és László B. (2009) Vízisztítási technológiák biztonságos működése. *ÖKO-AQUA XIII. Vízi Közmű Konferencia*, Sopron, 2009. június 10-12.
- [23] Laky D., Licskó I. (2009) Vas-klorid alkalmazása ivóvizek arzénmentesítésére - ortofoszfát, lúgosság és szilikát hatása, *Magyar Hidrológiai Társaság – XXVII. Országos Vándorgyűlés*, Baja, 2009. július 1-3.

9 Melléklet

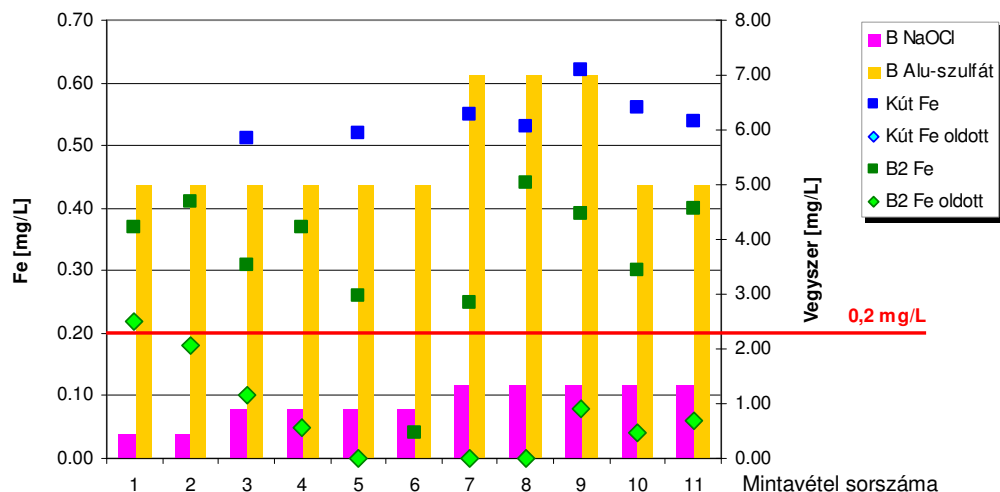
9.1 Félüzemi kísérletek Hajdúbagason



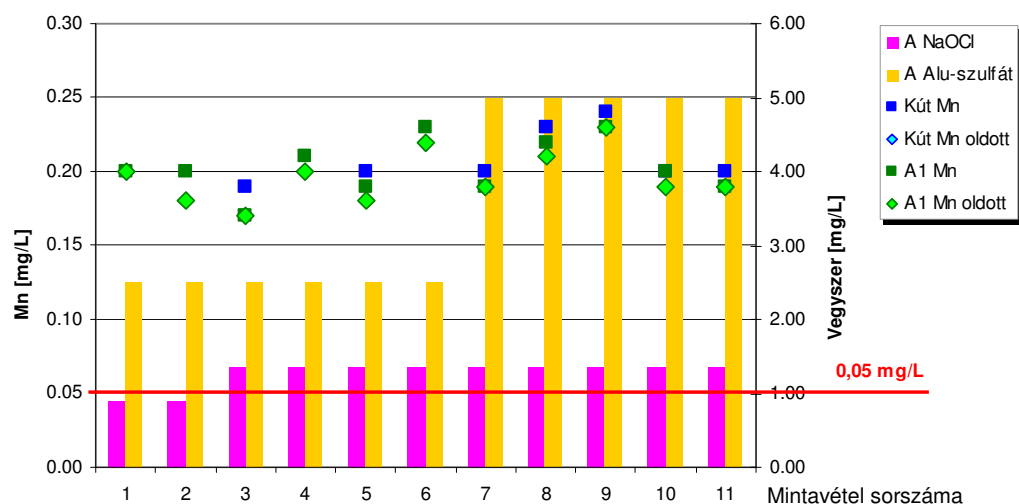
51. ábra – A félüzemi kísérleti berendezés beüzemelése Hajdúbagason (2006. augusztus)



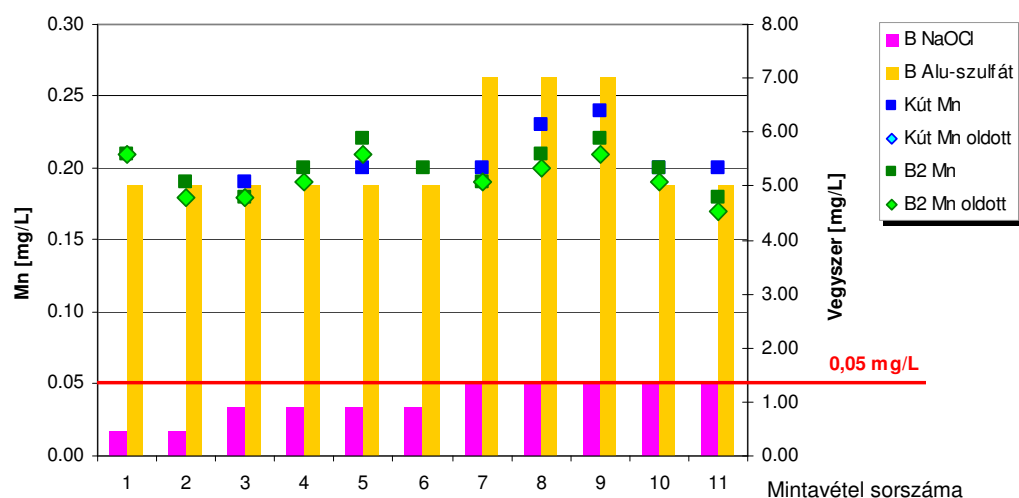
52. ábra – Vas koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és alumínium-szulfát koagulálószer alkalmazása esetén az „A” vonalon (A1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



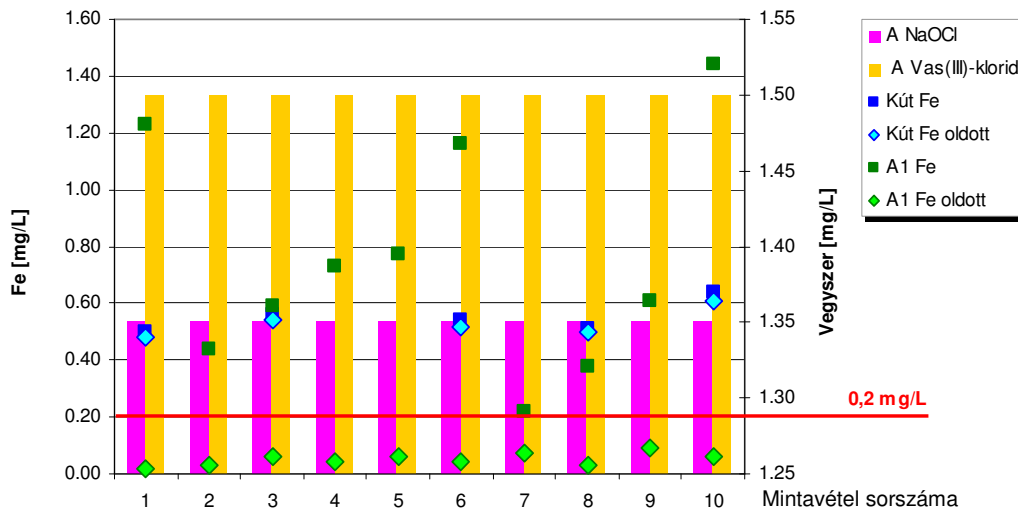
53. ábra – Vas koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és alumínium-szulfát koagulálószer alkalmazása esetén a „B” vonalon (B2 szűrőről lejevő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



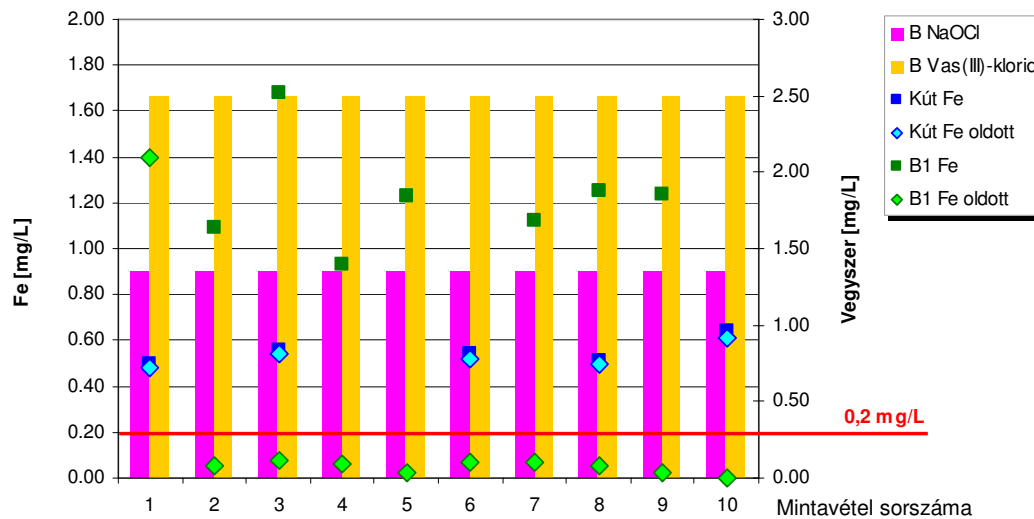
54. ábra – Mangán koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és alumínium-szulfát koagulálószer alkalmazása esetén az „A” vonalon (A1 szűrőről lejevő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



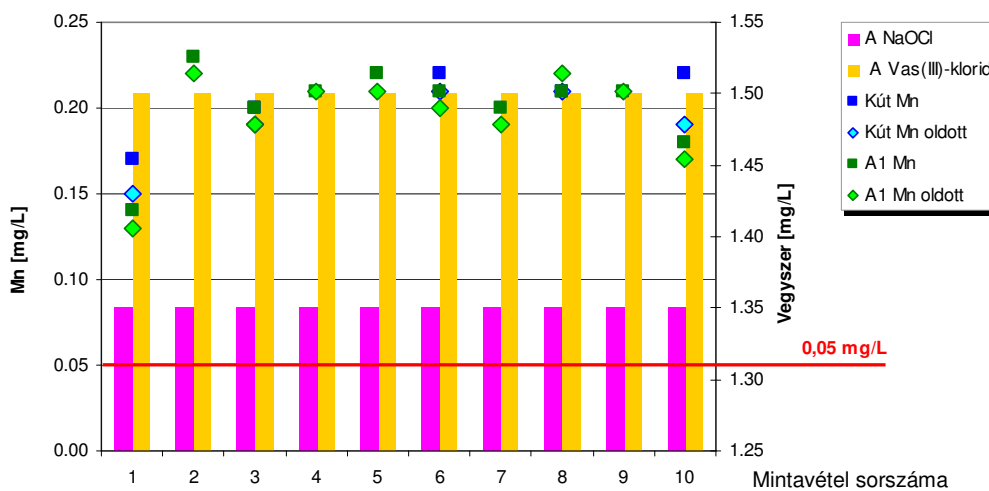
55. ábra – Mangán koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és alumínium-szulfát koagulálószer alkalmazása esetén a „B” vonalon (B2 szűrőről lejevő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



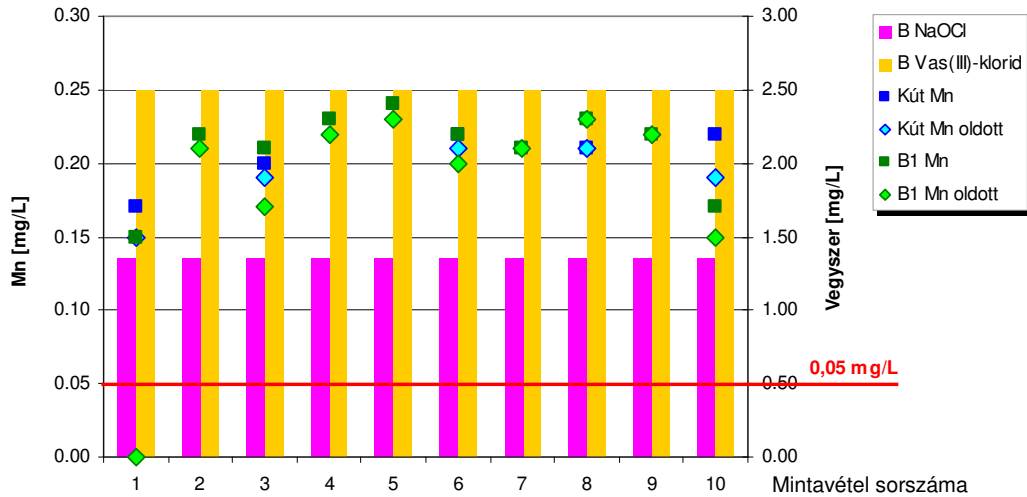
56. ábra – Vas koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén az „A” vonalon (A1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



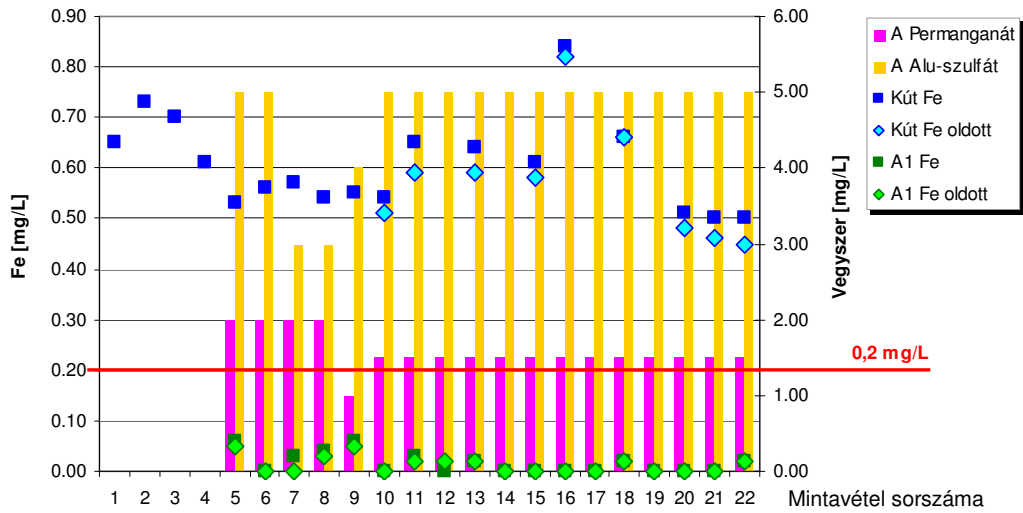
57. ábra – Vas koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén a „B” vonalon (B1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



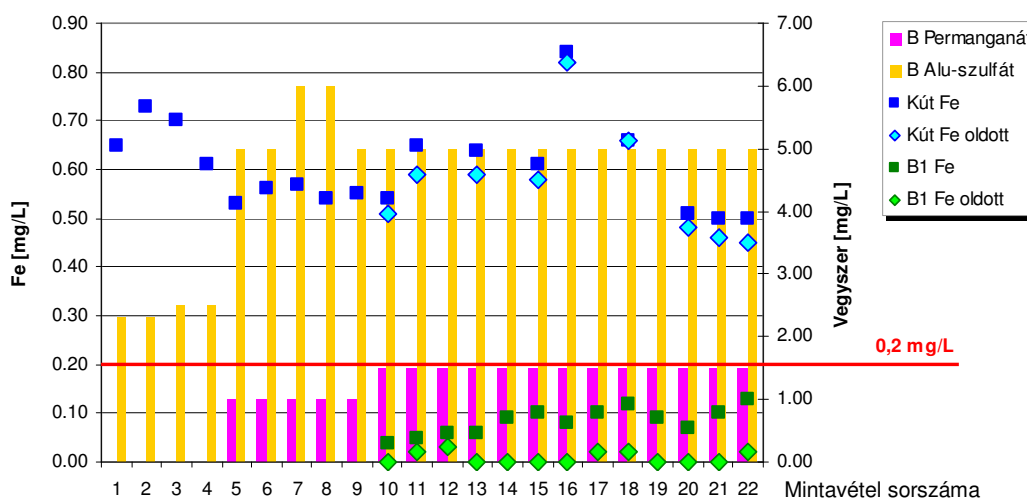
58. ábra – Mangán koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén az „A” vonalon (A1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



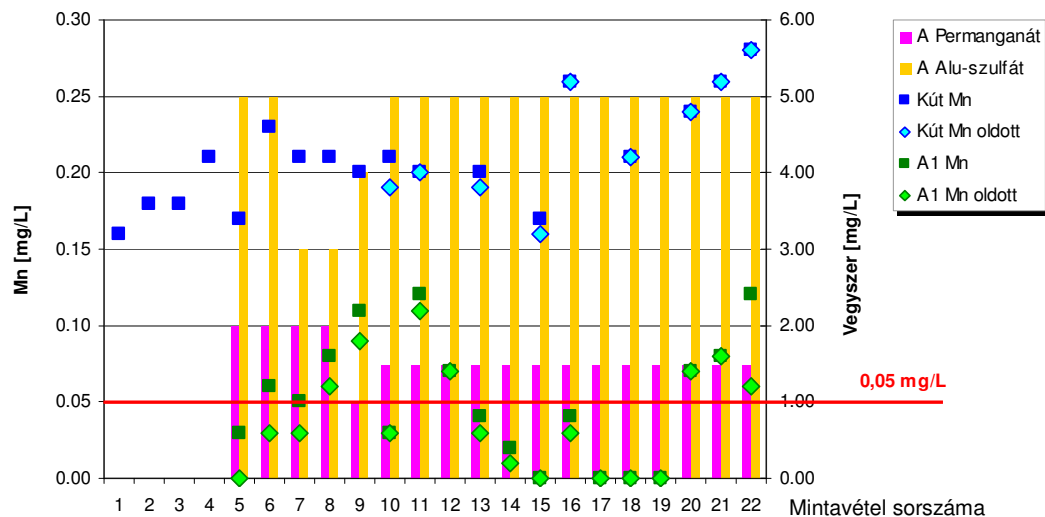
59. ábra – Mangán koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén a „B” vonalon (B1 szűrőről lejevő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



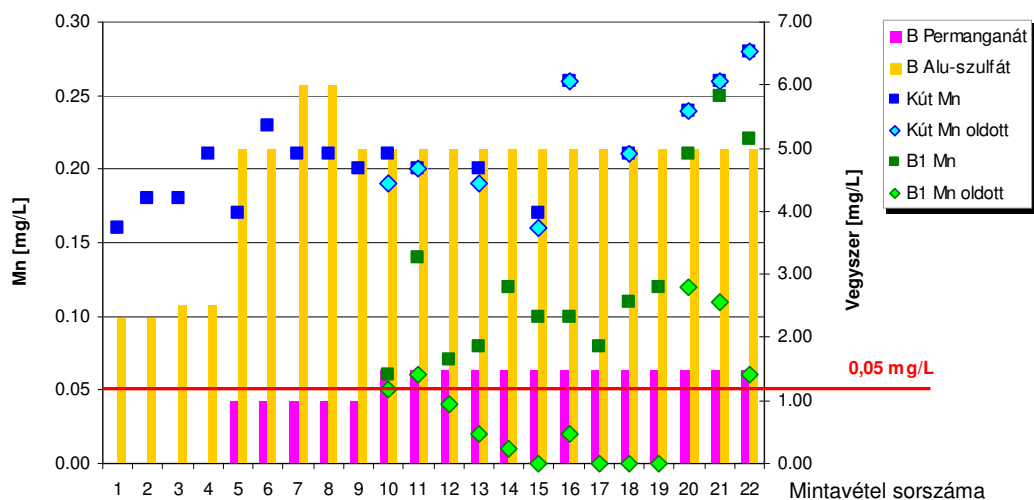
60. ábra – Vas koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és alumínium-szulfát koagulálószer alkalmazása esetén az „A” vonalon (A1 szűrőről lejevő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



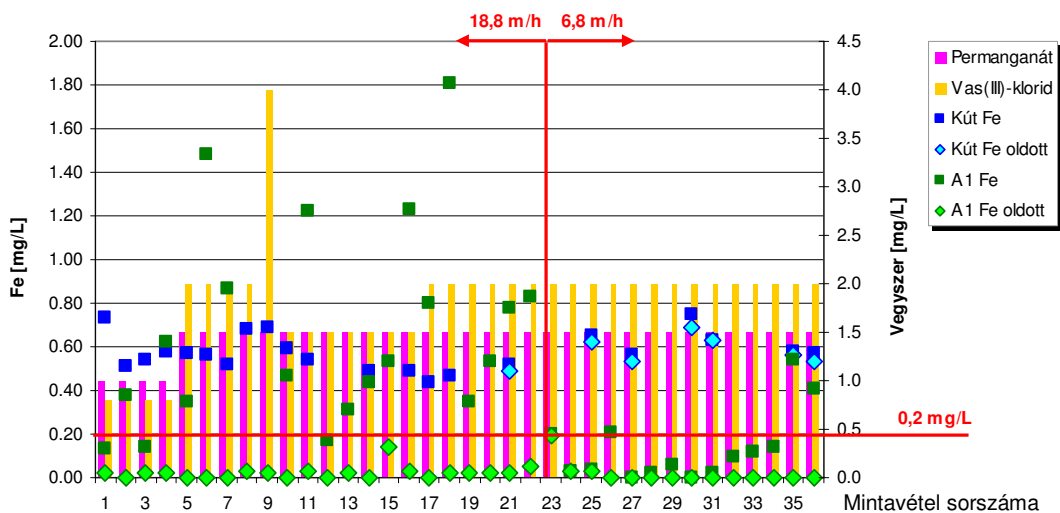
61. ábra – Vas koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és alumínium-szulfát koagulálószer alkalmazása esetén a „B” vonalon (B1 szűrőről lejevő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



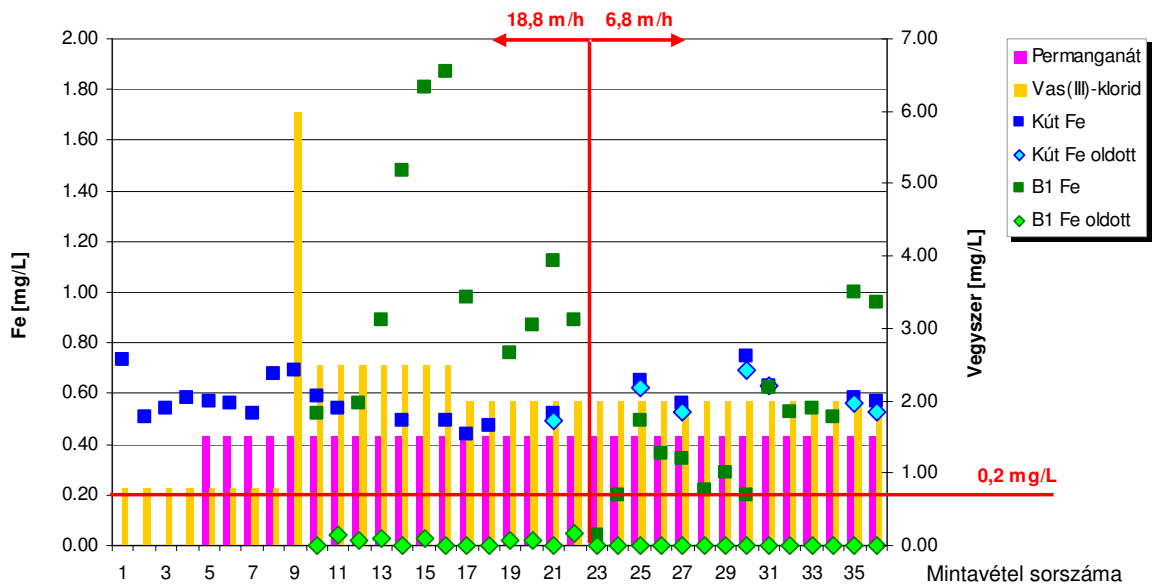
62. ábra – Mangán koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és alumínium-szulfát koagulálószer alkalmazása esetén az „A” vonalon (A1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



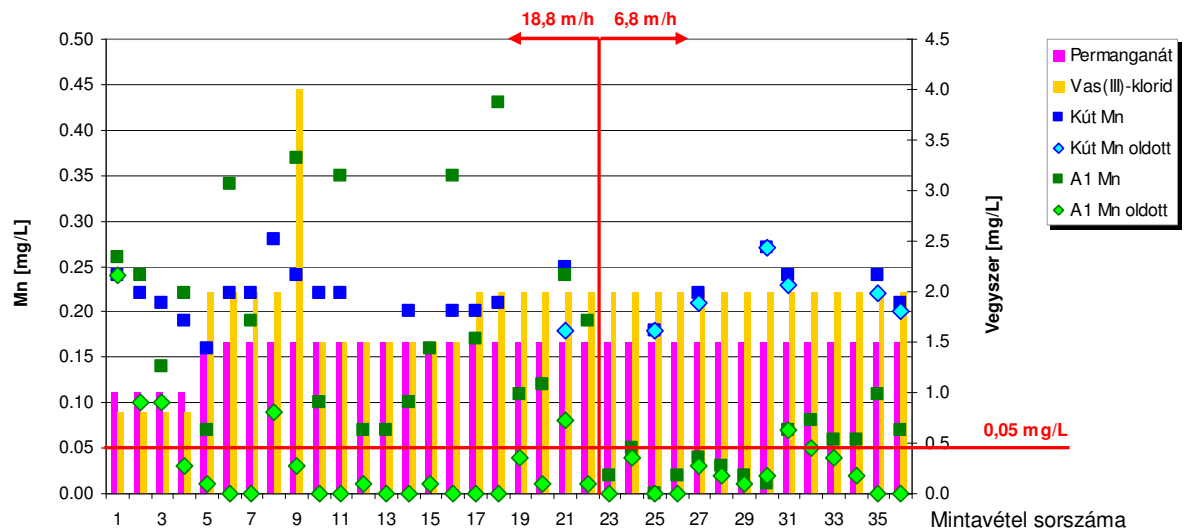
63. ábra – Mangán koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és alumínium-szulfát koagulálószer alkalmazása esetén a „B” vonalon (B1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



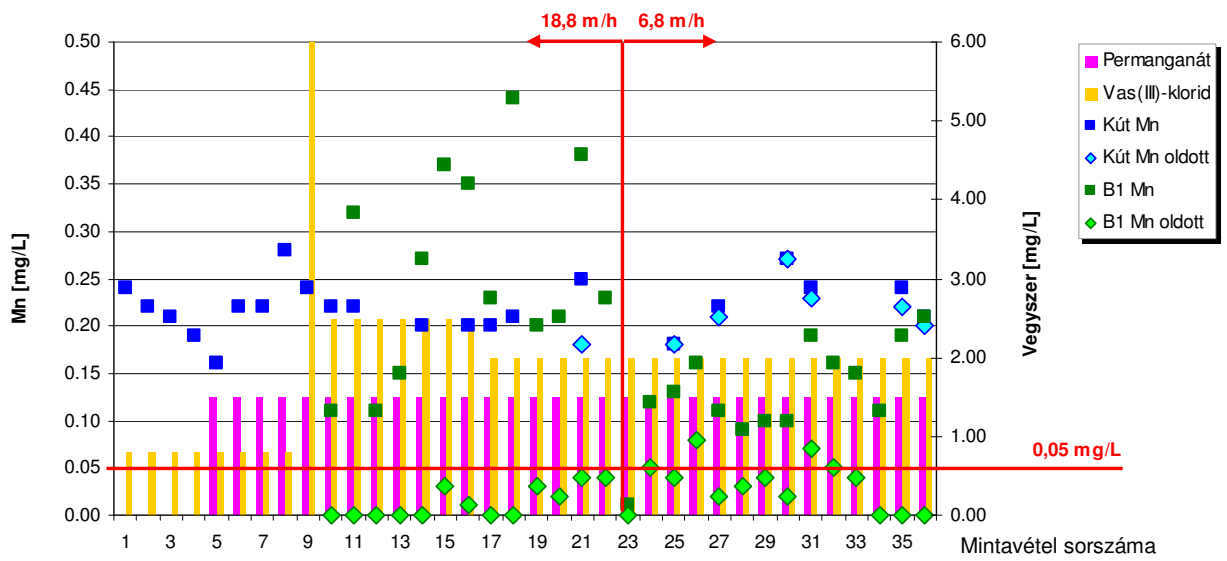
64. ábra – Vas koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén az „A” vonalon (A1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



65. ábra – Vas koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén a „B” vonalon (B1 szűrőről lejtő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)



66. ábra – Mangán koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén az „A” vonalon (A1 szűrőről lejtő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)

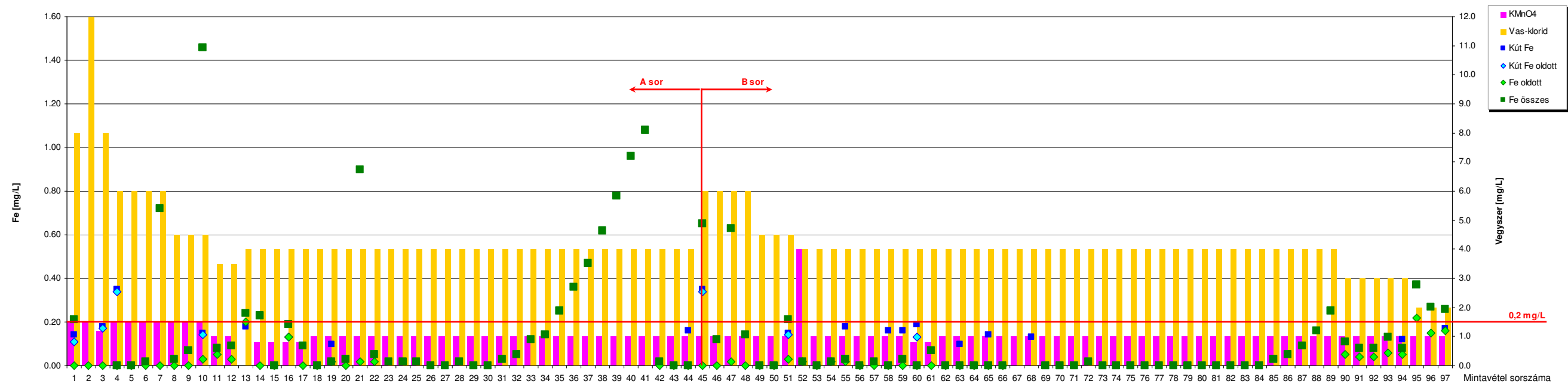


67. ábra – Mangán koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén a „B” vonalon (B1 szűrőről lejövő víz; hajdúbagosi félüzemi kísérletek)

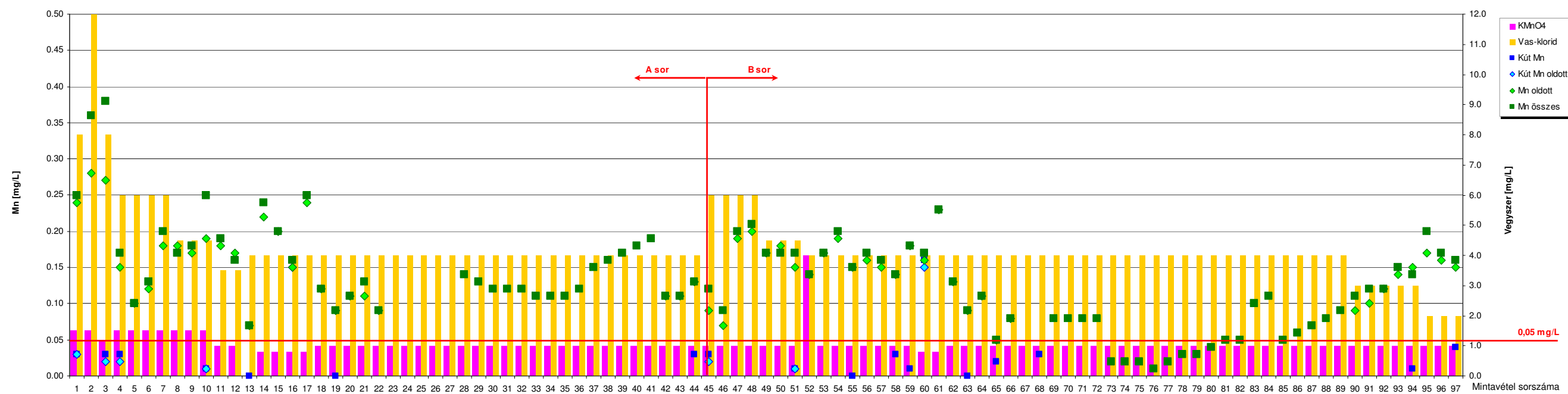
9.2 Félüzemi kísérletek Pocsajon



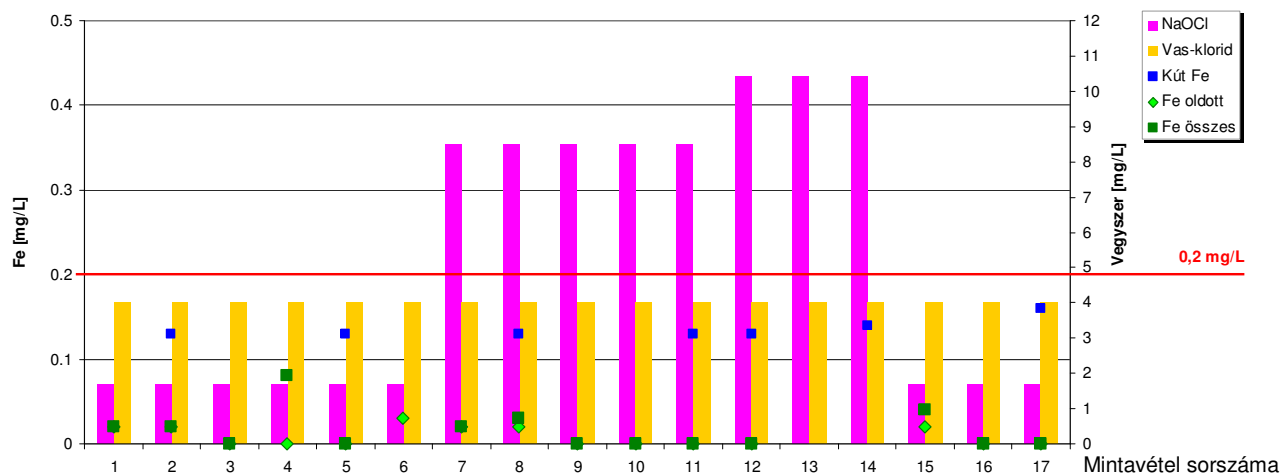
68. ábra – A félüzemi kísérleti berendezés üzemelés közben Pocsajon (2007. október)



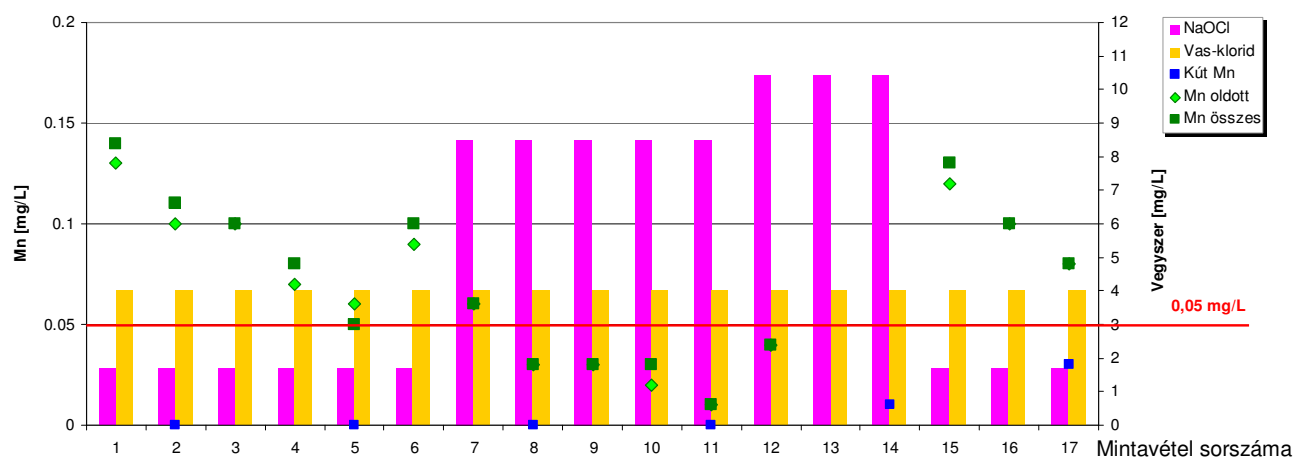
69. ábra – Vas koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén (pocsaji félüzemi kísérletek)



70. ábra – Mangán koncentrációk kálium-permanganát oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén (pocsaji félüzemi kísérletek)



71. ábra – Vas koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén (pocsaji félüzemi kísérletek)

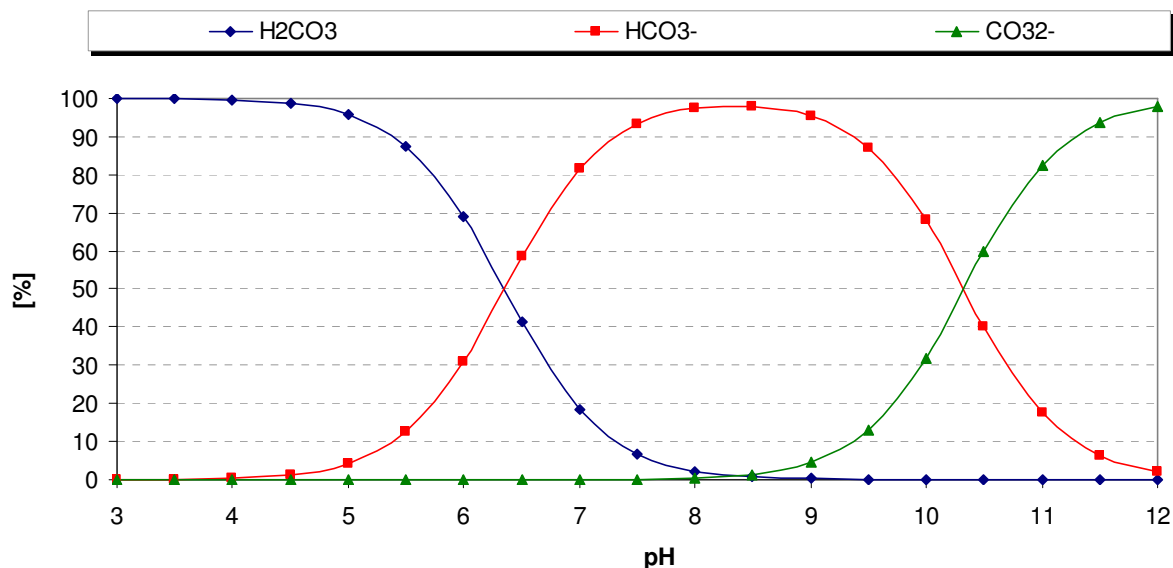


72. ábra – Mangán koncentrációk nátrium-hipoklorit oxidálószer és vas(III)-klorid koagulálószer alkalmazása esetén (pocsaji félüzemi kísérletek)

9.3 Koagulációs eljárást követően kialakuló pH meghatározása

A koagulációs arzénmentesítés hatékonyságát a víz pH értéke befolyásolja. A 5.1.7 fejezetben ismertetett regressziós modellben a kísérletet követően kialakuló pH érték szerepel mint változó, és az elemzések bebizonyították, hogy a nyersvíz lúgossága közvetett úton (a végső pH befolyásolásán keresztül) hat az arzénmentesítés hatásfokára. Ahhoz azonban, hogy a regressziós modell alapján az adott mennyiségű koaguláns adagolását követően várható maradék arzénkoncentráció értéke meghatározható legyen, ismerni kell, hogy a kezdeti pH, lúgosság, valamint az adagolt koaguláns mennyisége függvényében milyen lesz a kísérletet követően kialakuló pH érték. A következőkben ennek módszertanát mutatom be.

9.3.1 Koagulációs eljárást követően kialakuló pH számításának módszertana hidrogénkarbonátos rendszerben



73. ábra – Szervetlen szénformák százalékos aránya a pH függvényében

A 2.4.1 fejezetben ismertetett (1) – (3) reakcióegyenletek értelmében a beadagolt koaguláns vas(III)-ionjai teljes hidrolízisének az a feltétele, hogy a víz elegendő proton-akceptort, azaz olyan vegyületet tartalmazzon, amely a H_3O^+ ionokat meg tudja kötni. A magyarországi vizek pufferkapacitása jellemzően magas (2,0 – 10,0 meq/L), tartalmazznak annyi hidrogén-karbonát (HCO_3^-) iont, hogy az (1) – (3) reakciók teljesen végbemenjenek. A vízben található szénsav (H_2CO_3), hidrogén-karbonát (HCO_3^-) ion, valamint karbonát (CO_3^{2-}) ion koncentrációja között egyensúly alakul ki a következő reakcióegyenletek és egyensúlyi állandók szerint:





A reakcióegyenletekből és egyensúlyi állandókból számítható a pH üggyvényében a szénsav, hidrogén-karbonát ion és karbonát ion aránya (73. ábra).

Jelölje a nyersvíz kezdeti pH-ját, szénsav, hidrogén-karbonát ion, valamint karbonát ion koncentrációját rendre pH_1 , $[\text{H}_2\text{CO}_3]_1$, $[\text{HCO}_3^-]_1$ és $[\text{CO}_3^{2-}]_1$, a koagulációt követően kialakuló értékeket pedig: pH_2 , $[\text{H}_2\text{CO}_3]_2$, $[\text{HCO}_3^-]_2$ és $[\text{CO}_3^{2-}]_2$. A számítás célja a pH_2 értékének meghatározása.

A koaguláció során a vízbe adagolt vas(III) vas(III)-hidroxiddá alakul, miközben H^+ ion jut a vízbe (ld. (1) – (3) reakcióegyenletek, 2.4.1 fejezet). Amennyiben az átalakulás teljes, 1 mól beadagolt vas 3 mólnyi H^+ iont bocsát a vízbe. A vízbe kerülő H^+ ionok megváltoztatják a pH-t, a szénsav, hidrogén-karbonát ion, valamint a karbonát ion koncentrációt. A vízbe adagolt vas hidrolízise során felszabaduló hidrogénionok hatására a karbonát ion koncentrációja csökken, míg a szénsav és a hidrogén ion koncentráció nő. A változás mértékét jelölje $\Delta[\text{CO}_3^{2-}]$, $\Delta[\text{H}_2\text{CO}_3]$ és $\Delta[\text{H}^+]$.

$$\Delta[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}]_1 - [\text{CO}_3^{2-}]_2 \quad (33)$$

$$\Delta[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3]_2 - [\text{H}_2\text{CO}_3]_1 \quad (34)$$

$$\Delta[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_2 - [\text{H}^+]_1 \quad (35)$$

Amennyiben a vas hidrolízise során felszabaduló hidrogén ion koncentrációt $[\text{Fe} - \text{H}^+]$ jelöli (amely teljes hidrolízis esetén a beadagolt vas móljainak háromszorosát jelenti), így ennek „koncentráció változtató” hatását a következő egyenlet írja le:

$$[\text{Fe} - \text{H}^+] = \Delta[\text{H}^+] + \Delta[\text{H}_2\text{CO}_3] + \Delta[\text{CO}_3^{2-}] \quad (36)$$

A koncentráció változásokat leíró (33) – (35) egyenleteket behelyettesítve az alábbi forma adódik:

$$[\text{Fe} - \text{H}^+] = [\text{H}^+]_2 - [\text{H}^+]_1 + [\text{H}_2\text{CO}_3]_2 - [\text{H}_2\text{CO}_3]_1 + [\text{CO}_3^{2-}]_1 - [\text{CO}_3^{2-}]_2 \quad (37)$$

Az egyensúlyi állandókkal a karbonát ion koncentrációja kifejezhető a szénsav koncentráció függvényében:

$$[\text{CO}_3^{2-}]_2 = \frac{k_2 \cdot [\text{HCO}_3^-]_2}{[\text{H}^+]_2} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]_2}{[\text{H}^+]_2^2} \quad (38)$$

Ezt a kifejezést behelyettesítve a (37) egyenletbe:

$$[\text{Fe} - \text{H}^+] = [\text{H}^+]_2 - [\text{H}^+]_1 - [\text{H}_2\text{CO}_3]_1 + [\text{H}_2\text{CO}_3]_2 + [\text{CO}_3^{2-}]_1 - \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]_2}{[\text{H}^+]_2^2} \quad (39)$$

A kísérletek során a rendszerbe adagolt NaHCO_3 mennyisége ismert. Az összes beadagolt NaHCO_3 mennyisége a szénsav, hidrogén-karbonát ion és karbonát ion koncentráció összegével egyenlő:

$$[\text{NaHCO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3]_2 + [\text{HCO}_3^-]_2 + [\text{CO}_3^{2-}]_2 \quad (40)$$

Behelyettesítve az egyensúlyi állandókkal kifejezett hidrogén-karbonát és karbonát ion koncentrációkat a szénsav koncentrációjának függvényében, majd ezek segítségével kifejezve a szénsav koncentrációját, a következő egyenleteket kapjuk:

$$[\text{NaHCO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3]_2 + \frac{k_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]_2}{[\text{H}^+]_2} + \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]_2}{[\text{H}^+]_2^2} \quad (41)$$

$$[\text{NaHCO}_3] = [\text{H}_2\text{CO}_3]_2 \cdot \left\{ 1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]_2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{[\text{H}^+]_2^2} \right\} \quad (42)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_2 = \frac{[\text{NaHCO}_3]}{1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]_2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{[\text{H}^+]_2^2}} \quad (43)$$

A szénsav koncentrációjára így kapott kifejezést behelyettesítve a rendszerbe juttatott hidrogénionok mennyiségét kifejező (39) egyenletbe:

$$[\text{Fe} - \text{H}^+] = [\text{H}^+]_2 - [\text{H}^+]_1 - [\text{H}_2\text{CO}_3]_1 + \frac{[\text{NaHCO}_3]}{1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]_2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{[\text{H}^+]_2^2}} + [\text{CO}_3^{2-}]_1 - \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[\text{NaHCO}_3]}{1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]_2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{[\text{H}^+]_2^2}}{[\text{H}^+]_2^2} \quad (44)$$

Az egyenletet nullára rendezve:

$$0 = [\text{Fe} - \text{H}^+] - [\text{H}^+]_2 + [\text{H}^+]_1 + [\text{H}_2\text{CO}_3]_1 - \frac{[\text{NaHCO}_3]}{1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]_2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{[\text{H}^+]_2^2}} - [\text{CO}_3^{2-}]_1 + \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[\text{NaHCO}_3]}{1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]_2} + \frac{k_1 \cdot k_2}{[\text{H}^+]_2^2}}{[\text{H}^+]_2^2} \quad (45)$$

Az egyenlet $[\text{H}^+]_2$ ismeretlenjének meghatározására alkalmazható pl. az Excel program „Célérték keresése” funkciója. A „Célcella”: a fenti egyenlet jobb oldala; a „Célérték”: 0; „Módosuló cella”: $[\text{H}^+]_2$. A program iterációval kiszámítja a $[\text{H}^+]_2$ értékét, melyből a pH_2 számítható ($\text{pH}_2 = -\log[\text{H}^+]_2$).

A kezdeti pH, lúgosság, vas(III) koaguláns mennyisége függvényében a fentiekben ismertetett módon meghatározható a koagulációt követően kialakuló pH érték. 0,5 – 10,0 meq/L közötti lúgosság értékekre, valamint 7,00 – 9,00 közötti kezdeti pH értékekre kiszámítottam, hogy az

adagolt koaguláns mennyiségének növekedésével (0,0 – 9,0 mg Fe(III)/L közötti tartományban) hogyan csökken a kísérletet követően mért pH érték. Az eredményeket a 74. ábra foglalja össze.

9.3.2 A pufferkapacitás jelentése szilikátot és orto-foszfátot is tartalmazó modell oldatok esetében

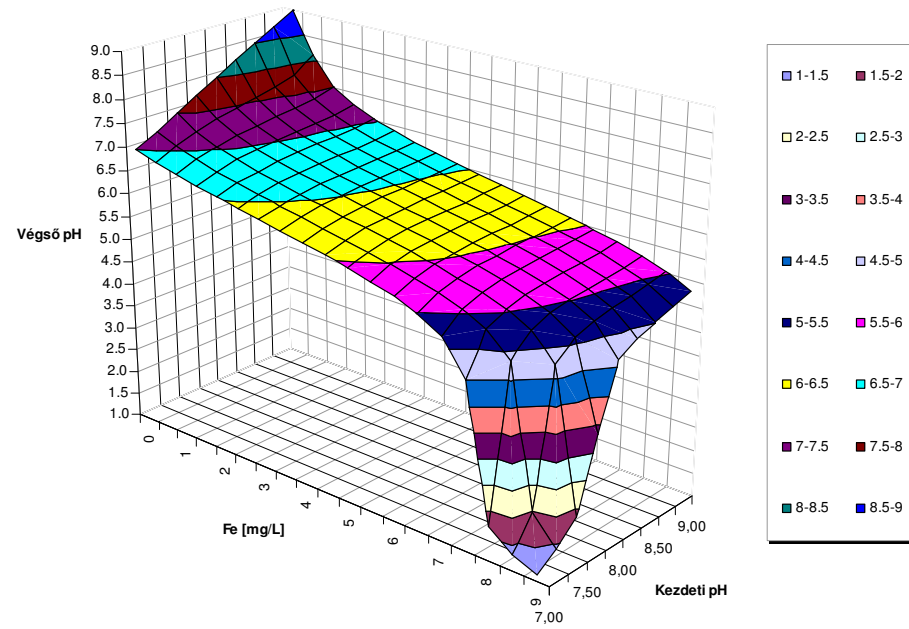
A laboratóriumi kísérletek során az ioncserélt vízből előállított modell oldat a hidrogén-karbonát ion mellett tartalmazott szilikátot, valamint orto-foszfát ionokat is. A szilikát és foszfát a pH függvényében – a hidrogén-karbonáthoz hasonlóan – különböző formákban található. A disszociáció a következő egyenletekkel és egyensúlyi állandókkal jellemezhető:



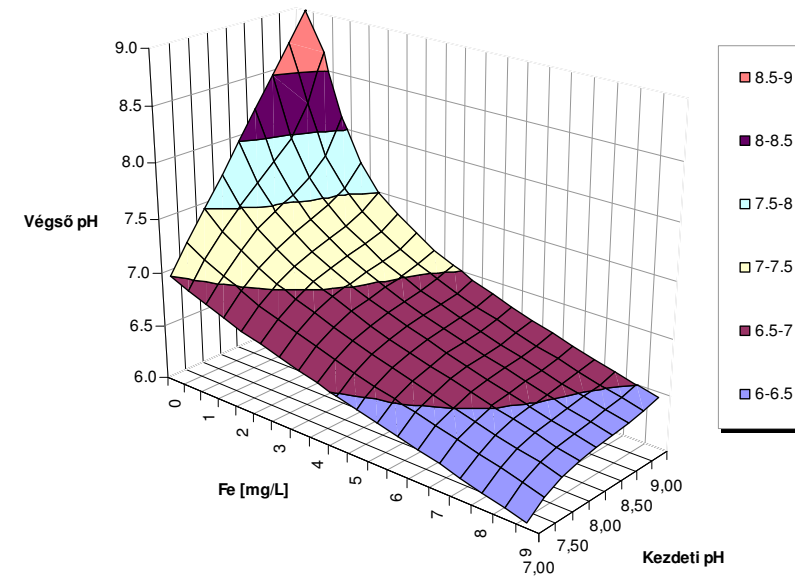
A reakcióegyenletekből és egyensúlyi állandókból számítható a pH üggyvényében az egyes orto-foszfát és szilikát-formák aránya (75. ábra, 76. ábra). A vízkezelés során alkalmazott pH tartományban (7,5 – 8,5) a foszfát-formák ($H_2PO_4^-$ és HPO_4^{2-}) százalékos előfordulási aránya jelentősen változik, ami azt jelenti, hogy ebben a pH tartományban a foszforsav a szerveszénhez hasonlóan jelentős pufferoló hatással rendelkezik. Figyelembe kell azonban venni, hogy a magyarországi vizekben az orto-foszfát ion móljainak száma hogyan arányul a hidrogén-karbonát móljainak számához, vagyis a szerveszén formák által biztosított lúgosság mértékét jelentősen növeli-e a foszforsav disszociációja ($H_2PO_4^-$ és HPO_4^{2-} formák átalakulása) következtében fellépő pufferkapacitás.

A laboratóriumi kísérletek során a vizsgált maximális orto-foszfát ion koncentráció 0,66 mg/L PO_4 -P volt (ami a hazai viszonylatban ugyan nem ritka, de magas érték), ami mólok tekintetében 0,02 mmol/L koncentrációt jelent. Ezt az értéket a hazai vizekre jellemzően magas hidrogén-karbonát ion koncentrációkkal (> 2 mmol/L) összehasonlítva megállapítható, hogy az orto-foszfát ionok jelenlétének köszönhető pufferkapacitás mértéke elhanyagolható a hidrogén-karbonát által okozott lúgossághoz képest.

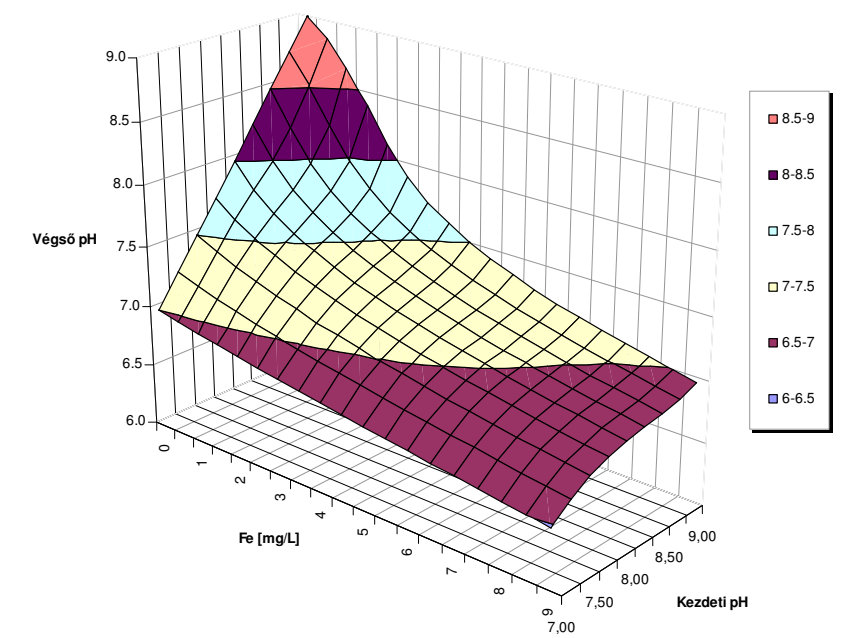
a., Lúgosság = 0,5 meq/L



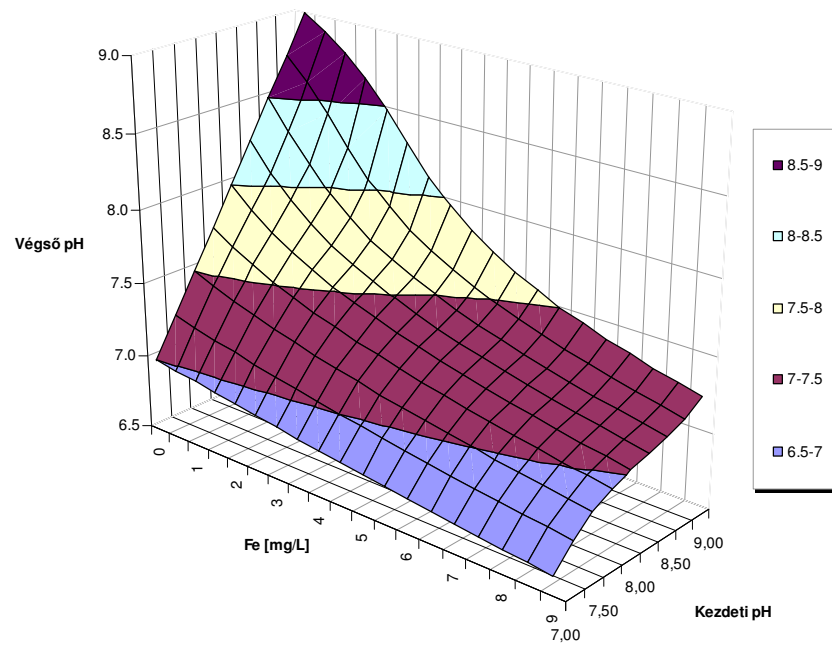
b., Lúgosság = 1,0 meq/L



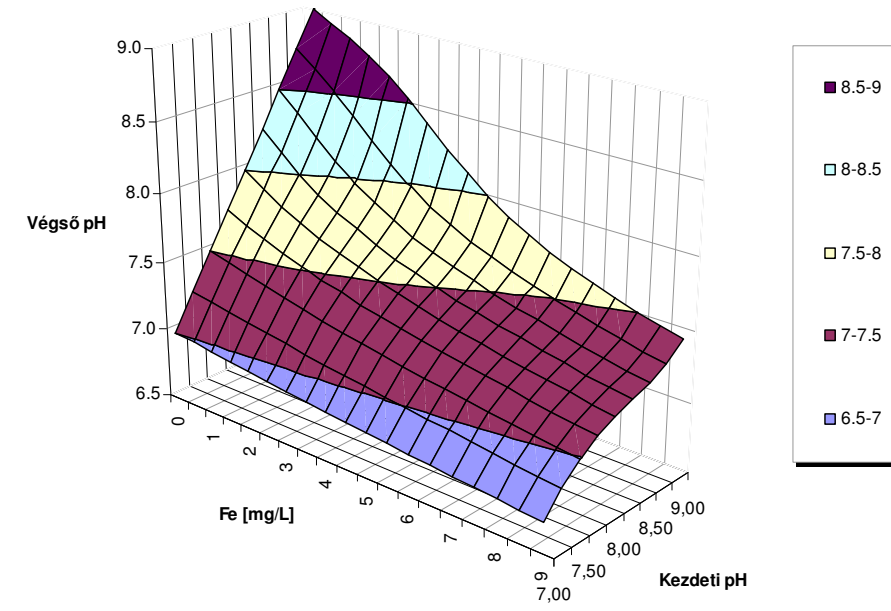
c., Lúgosság = 2,0 meq/L



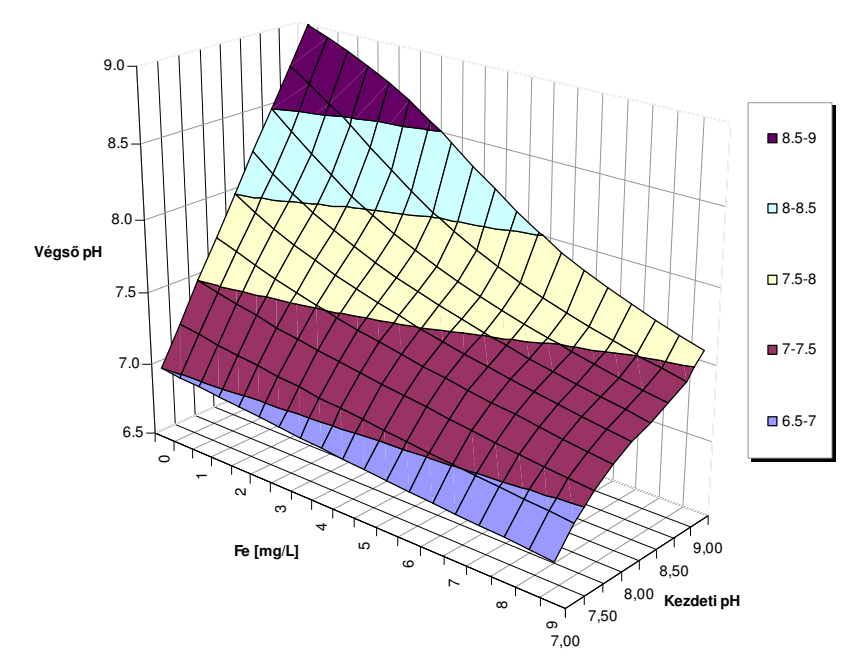
d., Lúgosság = 3,0 meq/L

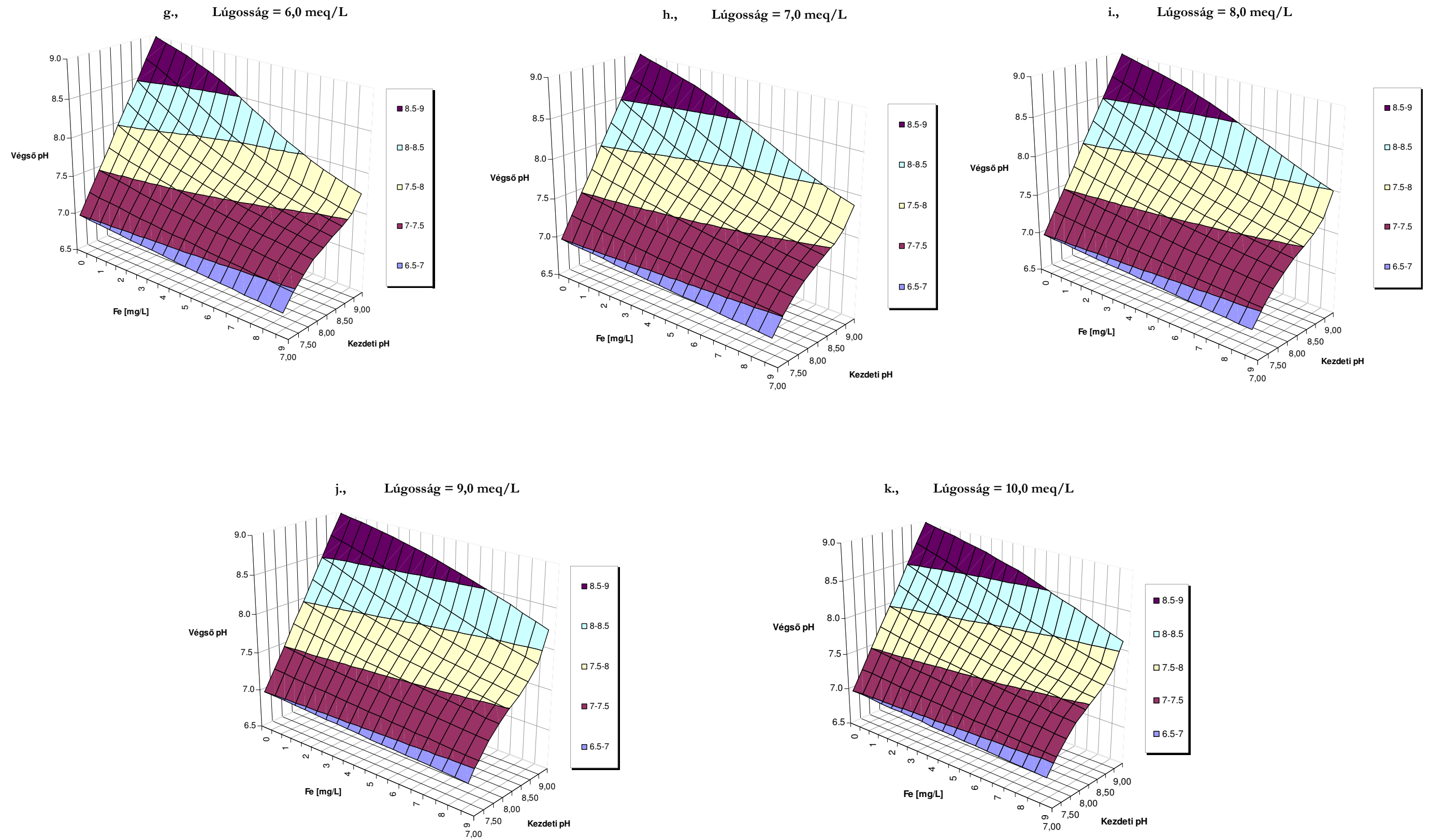


e., Lúgosság = 4,0 meq/L

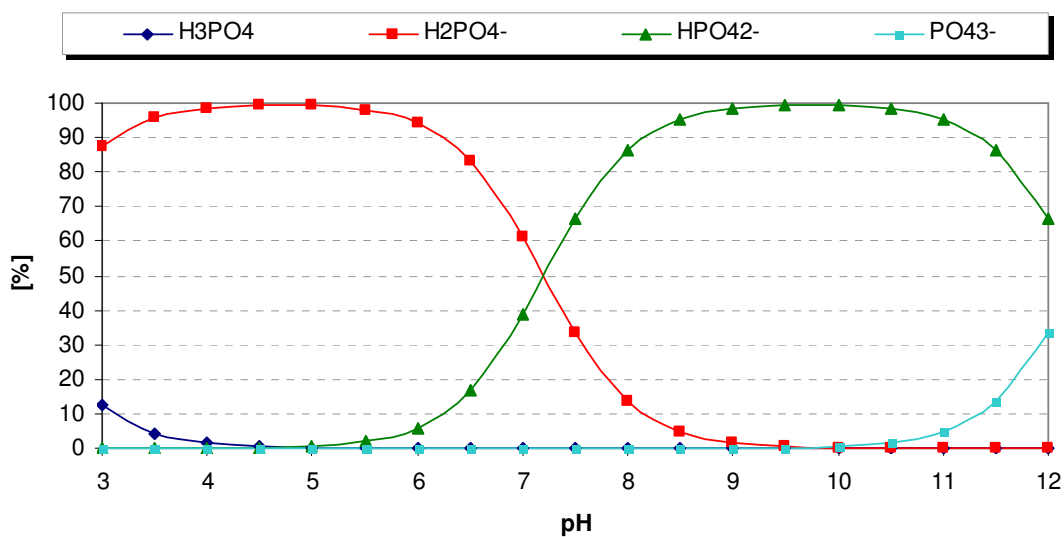


f., Lúgosság = 5,0 meq/L

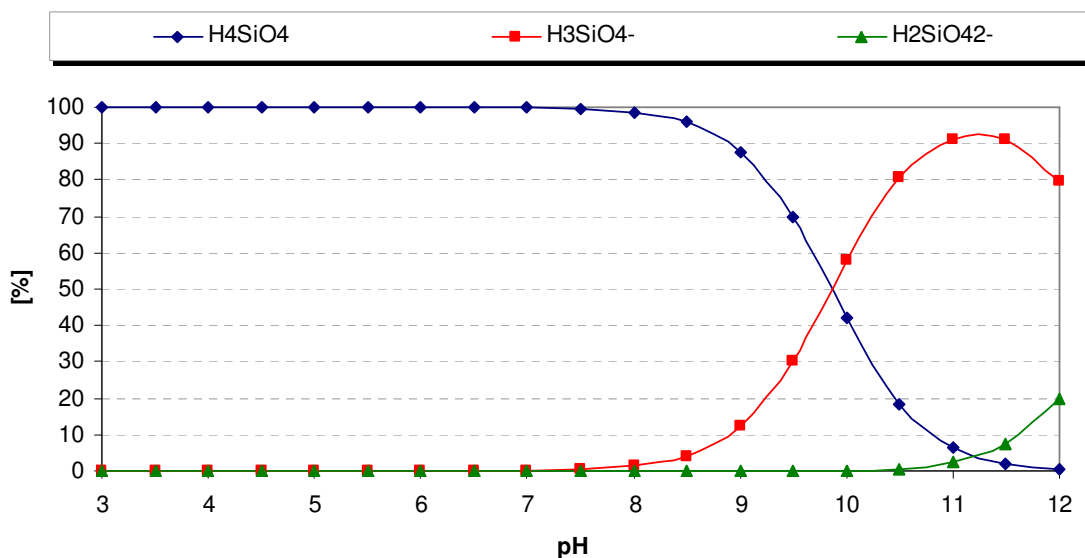




74. ábra – Koagulációt követően kialakuló pH érték a kezdeti pH (7,00 – 9,00), Lúgosság (0,5 – 10,0 meq/L), valamint az adagolt koaguláns mennyiségének (0,0 – 9,0 mg Fe(III)/L) függvényében



75. ábra – Foszforsav disszociációja; az egyes orto-foszfát formák előfordulási aránya a pH függvényében



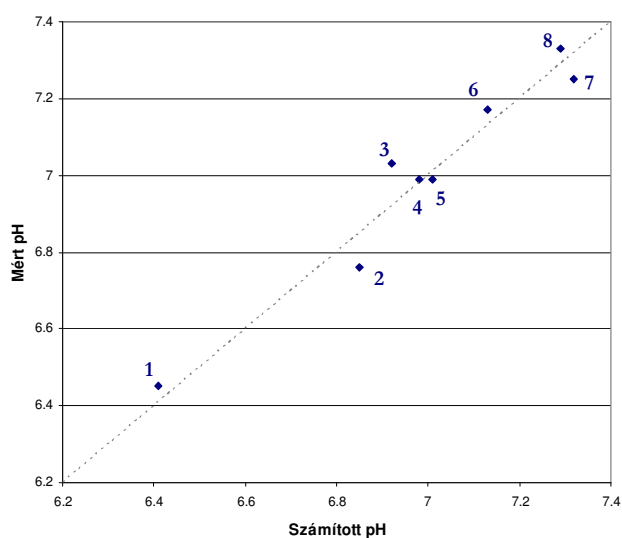
76. ábra – Ortokovavasav disszociációja; az egyes szilikát-formák előfordulási aránya a pH függvényében

Szilikát tekintetében a helyzet más. A laboratóriumi kísérletek során maximális szilikát koncentráció (60 mg/L SiO₂) kb. 1 mmol/L Si-nak felel meg, ami tehát ugyan kisebb, mint a jellemző hidrogén-karbonát koncentráció, azonban nagyságrendi eltérés nem tapasztalható. Ugyanakkor a 76. ábra grafikonja alapján megállapítható, hogy a vízkezelésre jellemző pH tartományban (7,5 – 8,5) a disszociálatlan ortokovavasav jelenléte szinte egyedülálló. 7,5-es pH érték felett ugyan kismértékű disszociáció már előfordul, ez azonban nem jelentős (8,5-es pH-n 5 % körüli), így a szilikát jelenléte lényegében nem növeli víz lúgosságát.

9.3.3 Laboratóriumi kísérletek

A lúgosságra vonatkozó elméleti megfontolásokat laboratóriumi kísérletekkel támasztottam alá. A kísérletek egy részét hidrogén-karbonátot tartalmazó (ioncserélt vízből készített) modell oldatokkal hajtottam végre (1., 4., 6., 7. és 8. kísérletsorozatok; 77. ábra jelölése alapján), míg a többi kísérletben (2., 3. és 5. kísérletsorozatok) az oldat tartalmazott orto-foszfátot és szilikátot is. A kísérlet körülményeit és az eredményeket a 77. ábra és a vonatkozó táblázat foglalja össze. A számított és mért pH értékek jó egyezést mutatnak, ami azt jelenti, hogy a 9.3.1. fejezetben bemutatott módszertan alkalmas arra, hogy a kezdeti pH, lúgosság, valamint az adagolt vas-só mennyisége függvényében a koagulációt követően kialakuló pH értéket meghatározzuk hidrogén-karbonátot, orto-foszfátot, valamint szilikátot tartalmazó rendszerekben.

Kísérlet sor-száma	Kezdeti pH	NaHCO ₃ [mmol/L]	PO ₄ -P [mg/L]	SiO ₂ [mg/L]	Fe [mg/L]
1	8,07	1	0	0	8,35
2	8,10	2	0,7	60	8,50
3	8,38	1	0,7	60	4,00
4	8,11	1	0	0	3,35
5	7,30	2	0,7	60	3,00
6	7,59	2	0	0	3,35
7	8,21	3	0	0	5,00
8	7,33	8	0	0	1,12



77. ábra – Számított és mért végső pH értékek (ioncserélt vízből készített modell oldatokkal végzett koagulációs kísérletet követően)