

KÚTVIZEK HUMINSAV- ÉS ARZÉNMENTESÍTÉSE

Doktori (PhD) értekezés

Készítette: Galambos Ildikó

Témavezető: Békássyné Dr. Molnár Erika

Budapest

2006

A doktori iskola

megnevezése:	Élelmiszertudományi Doktori Iskola
tudományága:	Élelmiszertudományok
vezetője:	Dr. Fekete András egyetemi tanár, DSc BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, Élelmiszertudományi Kar, Fizika-Automatika Tanszék
Témavezető:	Békássyné Dr. Molnár Erika egyetemi tanár, DSc BUDAPESTI CORVINUS EGYETEM, Élelmiszertudományi Kar, Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, az értekezés műhelyvitájában elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, azért az értekezés nyilvános vitára bocsátható.

.....
Az iskolavezető jóváhagyása

.....
A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanács 2006. június 13-i határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke

Fekete András, DSc

Tagjai

Biacs Péter, DSc

Baranyai László, PhD

Miháltz Pál, CSc

Rezessyné Szabó Judit, PhD

Opponensek

Varga Károly, DSc

Bélafiné Bakó Katalin, PhD

Titkár

Baranyai László, PhD

Tartalomjegyzék

Jelmagyarázat

1.	Bevezetés	1
2.	Irodalmi áttekintés	3
2.1.	Víz	3
2.1.1.	A víz szerepe az emberi szervezetben	3
2.1.2.	A víz szennyezése	4
2.1.3.	Vízminőségi követelmények és jogi szabályozás	4
2.2.	Humuszanyagok	6
2.2.1.	A vízben található szerves anyagok	6
2.2.2.	A természetes szerves anyagok, köztük a humuszanyagok csoportosítása	6
2.2.3.	A humuszanyagok előfordulása, keletkezése, szerkezete	8
2.2.4.	Humuszanyagok analízise	11
2.2.5.	Huminsavak kedvező és kedvezőtlen élettani hatásai	13
2.2.6.	Huminsavtartalom határértéke ivóvízben	14
2.2.7.	Huminsav eltávolítása ivóvízből	14
2.2.8.	Humuszanyagok nevezéktana	18
2.3.	Arzén	18
2.3.1.	Az arzén előfordulása	18
2.3.2.	Arzén kémiája és élettani hatása	21
2.3.3.	Az arzén analízise	23
2.3.4.	A víz arzénmentesítése	24
2.4.	Membránműveletek	27
2.4.1.	A membrános eljárások elve, csoportosítása	27
2.4.2.	Membránok jellemzése	28
2.4.3.	Membránszűrés	29
2.4.4.	A membránszűrés alkalmazása és előnyei a víztisztításban	32
2.4.5.	A membránszűrés során fellépő problémák (koncentráció-polarizáció, eltömődés)	34
2.4.6.	A membránszűrés modellezése	36
3.	Célkitűzések	41

4.	Anyagok és módszerek	43
4.1.	Huminsav eltávolítás	43
4.1.1.	Huminsav eltávolítási kísérletekben felhasznált anyagok	43
4.1.2.	Huminsav eltávolítási kísérletekben alkalmazott membránok és berendezések	43
4.1.3.	Huminsav analízis	48
4.2.	Arzéneltávolítás	49
4.2.1.	Arzéneltávolítási kísérletekben felhasznált anyagok	49
4.2.2.	Arzéneltávolítási kísérletekben alkalmazott membránok és berendezések	50
4.2.3.	Arzén analízis	52
4.3.	Arzénes szennyvíz kezelése	52
4.3.1.	Szennyvízkezelésnél felhasznált anyagok	52
4.3.2.	Szennyvízkezelésnél alkalmazott berendezések	53
5.	Eredmények	57
5.1.	Huminsav eltávolítási kísérletek	57
5.1.1.	Membrán kiválasztása huminsav eltávolítására laborméretben	57
5.1.2.	Huminsav ultraszűrése félüzemi méretben	69
5.2.	Arzéneltávolítási kísérletek	72
5.2.1.	Laboratóriumi nanoszűrési és fordított ozmózis kísérletek arzén eltávolítására	72
5.2.2.	Félüzemi nanoszűrési és fordított ozmózis kísérletek arzénes kútvíz tisztítására, oxidálószeres hatásának vizsgálata	73
5.3.	Arzénes szennyvíz kezelésének lehetőségei	79
5.3.1.	Szennyvíz besűrítése membránszűréssel	79
5.3.2.	Mészlagytítás és mikroszűrés kombinálása	82
5.3.3.	Arzénkicsapítás H₂S adagolással	88
5.4.	Matematikai modellezés	90
5.4.1.	Anyagátadási-modell alkalmazása huminsav eltávolítása esetén	90
5.4.2.	Ellenállásmodell alkalmazása mészlágyítós technológia során keletkezett csapadék mikroszűrése esetén	103
5.5.	Költségbecslés	105
5.5.1.	Ultra- és nanoszűrés költségbecslése	105
5.5.2.	Arzénes szennyvíz besűrítésének költségbecslése	108
5.5.3.	Meszes lágyítással kombinált mikroszűrés méretezése és költségbecslése	109
5.6.	Új tudományos eredmények	115

6. Következtetések és javaslatok	119
6.1. Következtetések	119
6.2. Javaslatok	119
7. Összefoglalás	121
Conclusions	122
Publikációs jegyzék	
Mellékletek	
Köszönetnyilvánítás	

Jelmagyarázat

A	A membrán aktív felülete	[m ²]
A _{ker}	Áramlási keresztmetszet	[m ²]
BK	Beruházási költség	[Ft/év, Ft/m ³]
c	Koncentráció	-
c _B	A főtömeg koncentrációja	-
c _G	A gélréteg koncentrációja	-
c _M	A membrán felületén az oldott anyag koncentrációja	-
c _P	A permeátum koncentrációja	-
d	A membrán-cső belső átmérője	[m]
D	Diffúziós tényező	[m ² /s]
d _e	Kapillárcsöves modul egyenérték átmérője	[m]
d _K	Keverőelem átmérője	[m]
Dp' _{TM}	Transzmembrán nyomáskülönbség	[Pa]
Dp _{TM}	Transzmembrán nyomáskülönbség	[bar]
Eu	Euler-szám	-
f	Sűrítési arány	[m ³ /m ³]
J	Fluxus, a membrán áteresztőképessége	[L/(m ² h)]
J*	A kritikus fluxus	[L/(m ² h)]
J'	Fluxus	[m ³ /(m ² s)]
J' _{víz}	Az ionmentes víz fluxusa	[m ³ /(m ² s)]
J _{Perm}	Fluxus	[m ³ /(m ² nap)]
J _{víz}	A vízmű kapacitása	[m ³ /nap]
k	Az anyagátadási tényező	[m/s]
Kh	Kihozatal	-
K _M	A membrán permeabilitása	[m/(kPas)]
K _{membrán}	A membrán beépítési költsége	[Ft/m ²]
M	Moltömeg	[kg/kmol]
n	A keverő fordulatszáma	[1/s]
ÖK	Összköltség	[Ft/év, Ft/m ³]
P	Teljesítményszükséglet	[W]
Q _R	Recirkulációs térfogatáram	[L/h, m ³ /s]
R	Visszatartás	[%]

R'_F	Az eltömődésből eredő ellenállás	[1/m]
R'_G	A gélréteg ellenállása	[1/m]
R'_H	A határréteg ellenállása	[1/m]
R'_M	A membrán ellenállása	[1/m]
R'_P	A polarizációs réteg ellenállása	[1/m]
R_F	Az eltömődésből eredő ellenállás	[Pas/m]
R_G	A gélréteg ellenállása	[Pas/m]
R_H	A határréteg ellenállása	[Pas/m]
R_M	A membrán ellenállása	[Pas/m]
R_P	A polarizációs réteg ellenállása	[Pas/m]
Re	Áramlási Reynolds-szám	-
Re_K	Keverési Reynolds-szám	-
Sc	Schmidt-szám	-
Sh	Sherwood-szám	-
t	Idő	[h]
T	Hőmérséklet	[°C, K]
$t_{amortizáció}$	Amortizációs idő	[év]
$\ddot{U}K$	Üzemeltetési költség	[Ft/év, Ft/m ³]
v	Áramlási sebesség	[m/s]
V	Térfogat	[L, m ³]
V_0	A diffundáló anyag moláris térfogata	[m ³ /kmol]
V_F	A betáplált elegy térfogata	[L]
V_R	A retentátum térfogata	[L]
x	Diffúziós úthossz	[m]
x_o	Az oldószer asszociációs állandója	-
β	A koncentráció-polarizáció mértéke	-
δ	A hidrodinamikai határréteg vastagsága	[m]
ρ	Sűrűség	[kg/m ³]
η	Dinamikai viszkozitás	[Pas]
$\Delta\pi$	Az ozmózisnyomás-különbség	[kPa]

1. Bevezetés

A víz az élet bölcsője, ma is az élet egyik alapvető feltétele. A 20. század a technika és a tudományok eddig sosem látott mértékű fejlődését hozta, de e fejlődés mellett a környezetszennyezés, ezen belül a vízszennyezés problémája is hatalmas méreteket öltött az egész világon. Így egyre nagyobb igény van azokra az eljárásokra, amelyek képesek a víz környezetbarát tisztítására. Napjainkban már szakértők ezrei fáradoznak azon, hogy a nem kívánt folyamatok ütemét csökkentsék és a következményeket enyhítsék. A hagyományos vízkezelési módok költségesek és többnyire vegyszerek alkalmazásával járnak együtt, így miközben tisztítanak, bizonyos mértékben szennyeznek is. Ezen problémák kiküszöbölését segíti elő a membrántechnológia, amelyet egyre szélesebb körben alkalmaznak az egész világon.

Hazánkban is fontos feladat a megfelelő minőségű víz előállítása. A membránszűrés alkalmazásával eltávolítható lenne az alföldi ivóvizekben előforduló nagy huminsav-tartalom. A huminsavak – amellet, hogy a víz érzékszervi tulajdonságait rontják – a fertőtlenítő klórvegyületekkel reakcióba lépnek, s ezen reakciók során rákkeltő vegyületek keletkeznek. Így a vízkezelésben különösen szükséges lenne eltávolításuk. Kutatásaim egyik célja, hogy megtaláljam a huminsavak eltávolítására alkalmas membránszűrési technikát, majd a megfelelő membránt félüzemi körülmények között is teszteljem. Továbbá, fontos feladat a huminsavak membránszűrésének modellezése, mely segítségével meghatározható a huminsavak anyagátadási és diffúziós tényezője, ill. átmeneti áramlási tartományban az irodalomban nem fellelhető kritériális egyenlet felírása.

Magyarország nagy részén gondot okoz a természetes kútvizekben túlzott mértékben jelenlevő arzén, amelynek karcinogén és toxikus hatása közismert. A 201/2001. (X. 25.) Kormányrendelet – az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről – szigorította az ivóvízben megengedett arzén mennyiségét, az új határértékek betartása pedig a hagyományos technológiákkal nem, vagy csak nehezen biztosítható. Ezért egyre nagyobb szükség van olyan eljárások felkutatására, amelyekkel ezen problémák megoldhatók. Egy ígéretes lehetőség a membránszűrés alkalmazása, amellyel a bonyolult, többlépcsős, és nagy mennyiségű szennyvizet eredményező eljárásokat helyettesíteni lehetne, csökkentve a víztisztításban használt vegyszerek mennyiségét. Kísérleteim célja elsősorban a laborméretben sikeres arzéneltávolítás félüzemi méretben történő megvalósítása, esetleges segédanyagok (oxidálószer) hatásának vizsgálata.

A kútvek membránszűrése során keletkező retentátum arzénben rendkívül gazdag, így veszélyes hulladékként történő kezelést igényel. Elhelyezése hosszú távon nem jelenthet megoldást, így munkám során az arzénos szennyvizek kezelésének lehetőségeit vizsgálom.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Víz

Földünk vízkészletének több mint 97 %-a óceánok és tengerek formájában, 2,2 %-a jégtakaróként van jelen. Ez azt jelenti, hogy az összes vízmennyiségnek ($1,36 \cdot 10^6 \text{ km}^3$) csupán 0,6 %-a felszíni (édesvízi és sós tavak, folyók) és felszín alatti (talajvíz, rétegvíz) víz, melynek igen kis hányada áll rendelkezésünkre. Sajnos egyelőre ebből a kis hányadból sem tudunk hatékonyan gazdálkodni. Míg a nyugati országokban sok helyen megoldott az ivóvíz és ipari víz külön-külön történő bevezetése a háztartásokba, amely gazdasági szempontból megtérülő megoldás, Magyarországon a napi háztartási vízhasználat kb. 150 liter/fő ivóvíz, melyet akár 30 %-kal is lehetne csökkenteni.

Az ipar vízfelhasználása jelentős, Magyarországon az összes vízhasználat 80 %-át teszi ki. A felhasznált víz nagyobb hányada az általában hűtés céljára alkalmazott víz, ez az élelmiszeriparban a teljes vízfelhasználás kb. 50 %-a. Számos élelmiszer előállítására jellemző a nagy vízszükséglet, pl. 1 liter tej előállításához 5, 1 liter sör előállításához 10-30 liter víz szükséges.

2.1.1. A víz szerepe az emberi szervezetben

Az emberi szervezetnek átlagosan 60-70 %-a víz, sőt bizonyos szervek ennél is több vizet tartalmaznak. A szervezet kielégítő működéséhez fontos a megfelelő vízellátás, ezt az ember ideális esetben napi 2,5 – 3 L folyadékkal biztosítja. A szükséges folyadék nagyobb része ivóvíz vagy egyéb ital, kisebb része pedig élelmiszerekkel kerül a szervezetbe, illetőleg kis hányada a tápanyagok biológiai oxidációjából származik.

Ha a szervezet vízigényét nem pótoljuk megfelelő mértékben, az gyors legyengüléshez, esetlegesen halálhoz vezethet. Közismert, hogy az ember a teljes éhezést több hétig elviseli, míg 15 %-nyi vízvesztés már halált okoz.

A víz fontos biológiai funkciója azzal magyarázható, hogy ez a folyadék kitűnő oldószer, sok szerves és szervetlen anyag oldódik benne, és a testben lejátszódó biokémiai folyamatok elengedhetetlen közege. De nem csak kémiai, hanem fizikai tulajdonságai miatt is fontos szerepet tölt be életműködésünkben. Nagy párolgáshője révén biztosítja, hogy az ember akkor is megőrizze állandó testhőmérsékletét, ha szervezete erős munkavégzés következtében több hőt termel, vagy a külső környezet hőmérséklete megnövekszik (GASZTONYI, LÁSZTITY 1992).

Jelenleg a népesség 4-6 %-a küszködik a fizikailag elégtelen mennyiségű vízből adódó gondokkal, ám gazdasági okok miatt mintegy 20 %-a nem jut biztonságos ivóvízhez. Manapság közel 1 milliárd ember él biztonságos ivóvízellátás nélkül, 2-3 milliárd pedig megfelelő szennyvízelvezetés nélkül.

2.1.2. A víz szennyezése

MOSER és PÁLMAI (1999) szerint vízszennyezés minden olyan hatás, ami felszíni és felszín alatti vizeink minőségét úgy változtatja meg, hogy a víz alkalmassága a benne zajló természetes életfolyamatok fenntartására és az emberi használatra csökken vagy megszűnik.

A környezetszennyezés mértéke a vonatkozó uniós előírások alkalmazásának köszönhetően várhatóan csökkenni fog. Magyarország felszín alatti vizeinek minősége még lehetővé teszi az ország ivóvíz igényének mintegy 90 %-os mértékű kielégítését jelentősebb tisztítás nélkül, ugyanakkor a talajvíznek igen nagy mennyisége szennyezett, ill. a rétegvizek 5-6 %-a mondható szennyezettnek. A felszín alatti vizek esetében természetes, illetve mesterséges (antropogén) forrásokból származhat a szennyező anyag. Utóbbi források lehetnek pl. a szilárd hulladék lerakók, szennyvíztárolók, olajszivárgás, a mezőgazdaság. A víz szennyező anyagait a következő csoportba sorolhatjuk (THYLL 1998):

- betegséget okozó ágensek (baktériumok, vírusok, paraziták)
- oxigénigényes hulladékok (házi szennyvíz, állati trágya és egyéb anyagok, melyek csökkentik a víz oldott oxigéntartalmát)
- vízdoldható szerves anyagok (savak, sók, toxikus nehézfémek és vegyületeik)
- szerves anyagok (nitrát, foszfát)
- szerves vegyületek (olaj, kőolaj-származékok, peszticidek, detergensok stb.)
- hordalékanyagok vagy szuszpendált anyagok (nem oldódó talajrészecskék és egyéb szerves anyagok, melyek a vízben szuszpendált formában maradnak)
- radioaktív anyagok (geotermikus kutakból, atomerőművekből, egészségügyi intézményekből)
- hő (hőszennyezés)

A különböző célra használt és elvezetésre kerülő vizeket szennyvizeknek nevezzük, származásuk alapján megkülönböztetünk települési (kommunális), ipari ill. mezőgazdasági szennyvizeket.

2.1.3. Vízhatalmi követelmények és jogi szabályozás

2.1.3.1. Az ivóvíz minőségi követelményei és jogi szabályozása

A 201/2001. (X. 25.) Kormányrendelet szerint ivóvíznek nevezhető az a víz, amely nem tartalmaz olyan mennyiségben vagy koncentrációban mikroorganizmust, parazitát, kémiai vagy fizikai anyagot, amely az emberi egészségre veszélyt jelenthet, és megfelel a rendelet mellékleteiben meghatározott határértékeknek. Ezen határértékeket a következők szerint csoportosították:

- a) Mikrobiológiai vízminőségi jellemzők: itt többek között a mikrobiológiai szempontból két legfontosabb mikroba, az *Escherichia coli* és az *Enterococcus*ok maximális számát határozza meg.
- b) Kémiai vízminőségi jellemzők: ide tartozik a megengedett maximális arzéntartalom és az összes trihalometán tartalom.
- c) Indikátor vízminőségi jellemzők: az érzékszervi jellemzők mellett többek között itt található az összes szerves széntartalomra (TOC) vonatkozó meghatározás, miszerint elfogadható az érték, ha nincs szokatlan változás.
- d) Szennyezésjelző vízminőségi jellemzők és határértékek karszt-, talaj- és partiszűrészű vízbázisok esetében: az ammónium-, nitrit-, klorid- és a permanganát-index KOI_{PS} megengedett maximális értékeit tartalmazzák.
- e) Biológiai vízminőségi jellemzők és határértékek: ide tartozik a baktériumok, férgek, gombák és algák megengedett határértéke.
- f) Ideiglenes határértékek: a rendeletben foglaltak szerint adott helyeken bizonyos időhatáron belül az itt felsorolt határértékeket lehet figyelembe venni.

Ez a rendelet összhangban van az Európa Tanácsnak az emberi fogyasztásra szolgáló víz minőségéről szóló 98/83/EK irányelve rendelkezéseivel.

2.1.3.2. A szennyvizek kibocsátásának jogi szabályozása

A természetes vizeink minőségének védelmére születtek a szennyvizek elhelyezését szabályozó jogszabályok. Ezek a szennyvízbírságok kiszabásának eszközével szorítják rá az üzemeket a károsítás felszámolására.

Az idevonatkozó fontosabb szabályozások a következők:

- 3/1984.(II.7.) OVH rendelet a szennyvízbírságról
- 1995. évi LVII. Törvény a vízgazdálkodásról
- 38/1995.(IV.5.) Korm. Rendelet a közműves vízellátásról és közműves szennyvízelvezetésről
- 22/2001. (X. 10.) KöM. Rendelet a hulladéklerakás, valamint a hulladéklerakók lezárásának és utógondozásának szabályairól és egyes feltételeiről
- 50/2001. (IV.19) Korm. Rendelet a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól
- 204/2001. (X.26.) Korm. Rendelet a csatornabírságról
- 7/2002. (III.1.) KöM. Rendelet a használt és szennyvizek kibocsátásának méréséről, ellenőrzéséről, adatszolgáltatásáról, valamint a vízszennyezési bírság sajátos szabályairól

- 28/2004. (XII.25) KvM. Rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól.

2.2. Humuszanyagok

2.2.1. A vízben található szerves anyagok

A szerves anyagok mennyisége és eredete az egyik legfontosabb tényező a vizes ökoszisztéma biológiai működésének meghatározásánál, mivel a természetes szerves anyagok (NOM) oldott frakciója (DOM) kulcsszerepet játszik az energia forgalomban. A vizes környezetben levő oldott szerves szén (DOC), ami az összes oldott szerves anyag (DOM) tömegének kb. 45-50 %-a, az egyik legnagyobb aktív szerves szén „raktár” a bioszférában. Az óceánokban található DOC mennyisége összehasonlítható az atmoszférában található CO₂ szén mennyiségével. Ez egy alapvető szénforrás, mely fontos szerepet tölt be pl. a zavarosság, pH, fém-kelátképződés mechanizmusában vagy a szennyezőanyagok transzportjában.

A DOC a meghatározás szerint a szerves anyagok azon frakciója, ami átmegy a 0,45 µm pórusméretű szűrőn. Míg ez a meghatározás elfogadott és széles körben alkalmazott, az 1980-as és a korai 90-es években még más szűrőméreteket alkalmaztak, így a korábbi tanulmányokkal a mennyiségi összehasonlítás nehéz (MCDONALD et al. 2004).

2.2.2. A természetes szerves anyagok, köztük a humuszanyagok csoportosítása

A vizes környezetben levő szerves anyagok részecskeméret alapján történő meghatározása során megkülönböztetjük a durva részecskéjű szerves anyagot (CPOM, >1mm átmérő) és a finom részecskéjű szerves anyagot (FPOM, <1mm átmérő). Összetételi szempontból vizsgálva a DOC két részt tartalmaz: a nem-humusz frakciót (non-humic), ami ismert biomolekuláris összetevőkből áll, pl. lipidek, szénhidrátok, poliszaharidok, aminosavak, fehérjék, zsírok és maradékok; és a humusz (humic) frakciót, mely a természetes környezetben előforduló, heterogén szerves anyagokat jelenti, melyek általában sárgástól fekete színűek, polielektrolit szerves savakból állnak, és széles molekulatömeg tartománnyal jellemezhető makromolekulák. Anionos polielektrolitok, felületaktívak, negatív felületi töltéssel rendelkeznek, rövid idő alatt széttöredezhetnek vagy évszázadokon át maradandóak (MCDONALD et al. 2004, ÖLLŐS 1998).

A humuszanyagok között megkülönböztethetjük a valódi és a nem valódi humuszanyagokat:

- **Nem valódi humuszanyagok** közé tartoznak a fehérjék, peptidek, aminosavak, szénhidrátok, szerves savak (pl. hangyasav, ecetsav, csersavak), lignin, zsírok, viaszok, gyanták.
- A **valódi humuszanyagok** oldhatóságuk szerint frakcionálhatók, a frakciók a huminsavak (humic acids), fulvósavak (fulvic acids) és humin (humin) (STEFANOVITS et al. 1999).

a.) Huminsavak

A huminsavak azt a frakciót jelenti, melyek savas közegben, pH = 2 alatt vízben nem oldódnak, de magasabb pH-nál oldhatóvá válnak. Gyakran a nagy molekulatömegű frakciónak nevezik 1500-5000 Da molekulatömeggel a vizekben (MCDONALD et al. 2004), de más szerzők beszámolnak akár 20000 Da molekulatömegű huminsavakról is (PERMINOVA et al. 1998, STEFANOVITS et al. 1999). A huminsavak sötétebb színűek, komplexképzésre hajlamosak, ez a frakciója alkotja a talajból kivonható humuszanyagok nagy részét, a kioldás alkalikus oldószerekkel történik. Savanyú közegben amorf csapadékot adnak, a különböző fémekkel (Na-, K-, Ca-, Mg-, Fe-, Al-mal) alkotott sók (humátok) vízben való oldhatósága különböző. Mennyiségük színparaméterrel jellemezhető. A víz sárga és barna színét a huminsavak okozzák. A huminsavakból alkoholos extrakcióval elkülöníthető a **himatomelánsav**, visszamarad az alkoholban nem oldódó rész, ahol elválaszthatóak a **barna huminsavak**, ezek sötétbarna színűek, minden talajban előfordulnak, de nagyobb mennyiségben csak az időszakosan túlnedvesedő kationszegény talajokban keletkeznek, és a **szürke huminsavak**, melyek lúgos oldata szürkésfekete. A huminsavak legnagyobb kondenzációs és polimerizációs csoportját alkotják, kevésbé oxidálhatók, mint a barna huminsavfrakció, így azoknál kémiaiilag stabilabb vegyületek. A nagy molekulatömeg miatt könnyen kimoszható elektrolitérzékeny anyagok.

b.) Fulvósavak

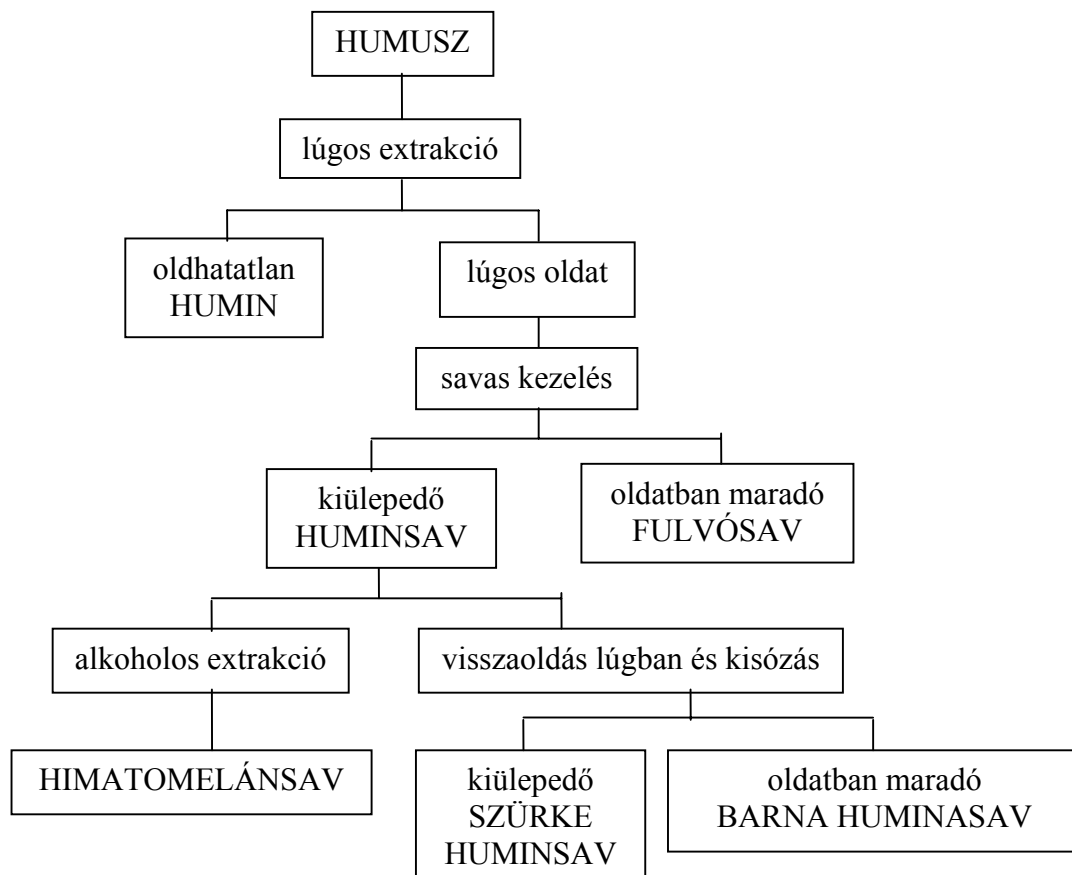
A fulvósavak a humuszanyagok azon frakcióját jelentik, melyek vízben minden pH-nál oldódnak (általában hidrofilek) és a molekulatömegük kicsi (~2000 Da). Ezek savas jellegű, világos sárga színű vegyületek. A sóik (a fulvátok) és fémkomplexeik savakban, lúgokban és vízben jól oldódnak, nagyon kis százalékarányban képeznek kolloid oldatot. Savi karakterük a legerősebb. Redukáló hatású, könnyen oxidálódó anyagok.

c.) Huminok

A harmadik frakciót a huminok alkotják, melyek nem oldódnak vízben semmilyen pH-nál és nagyfokú stabilitás jellemzi őket. Fekete színűek, igen erősen kötődnek a talaj ásványi részeihez.

Metil-izobutil-keton által frakcionálhatók. Megállapították, hogy a huminok bitumenből, kötött zsírsavakból és kötött huminsavakból állnak (MEZŐGAZDASÁGI LEXIKON 1982).

Az 1. ábra a humuszanyagok felosztásának vázlatát mutatja.



1. ábra A humuszanyagok felosztása (TOMPA 2000 nyomán)

2.2.3. A humuszanyagok előfordulása, keletkezése, szerkezete

A humuszanyagok vízben, talajban és üledékekben mindenhol előfordulnak, mivel ez az egyik legjobban elterjedt természetes anyag a földön. A földön levő összes szerves széntartalomnak (TOC) kb. 25%-át teszik ki, és a vizekben levő DOC kb. 50-75 %-át magukban foglalva fontos szerepet játszanak a vizes ökoszisztémában.

Az intenzív kutatások ellenére a humuszanyagok keletkezésére vonatkozó reakciók nagyrészt homályban maradtak. A humuszanyagok az elméletek szerint a növényi (pl. szénhidrátok, fehérjék, viaszok) és állati (zsírok, olajok, fehérjék, stb.) eredetű anyagok szerves lebontása ill. elpusztult organizmusok fizikai, kémiai, enzimatis és mikrobiológiai bomlása során keletkező egyszerűbb, kis molekulatömegű anyagok kondenzációjával jönnek létre a talajban, a természetes

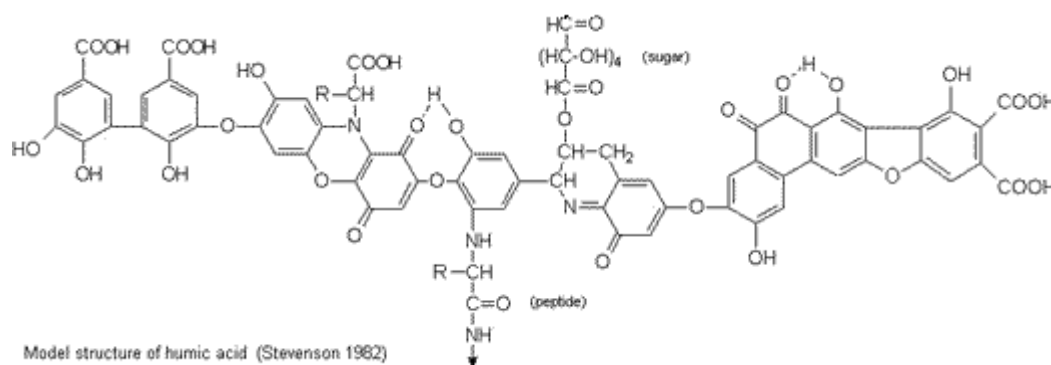
vizekben és fenéküledékekben. A degradációs és kondenzációs folyamatok szimultán, tehát egymással párhuzamosan és véletlenszerűen következnek be. A lebontási (degradációs) és mineralizációs folyamatot humifikációnak nevezzük.

A növények szerkezeti anyaga, a cellulóz és a lignin alkotja a földfelszínen található növényi biomassa legnagyobb részét és így valószínűsíthető, hogy a humusz-képződés prekursora (BIOLÓGIAI LEXIKON 1975, MCDONALD et al. 2004, STEFANOVITS et al. 1999).

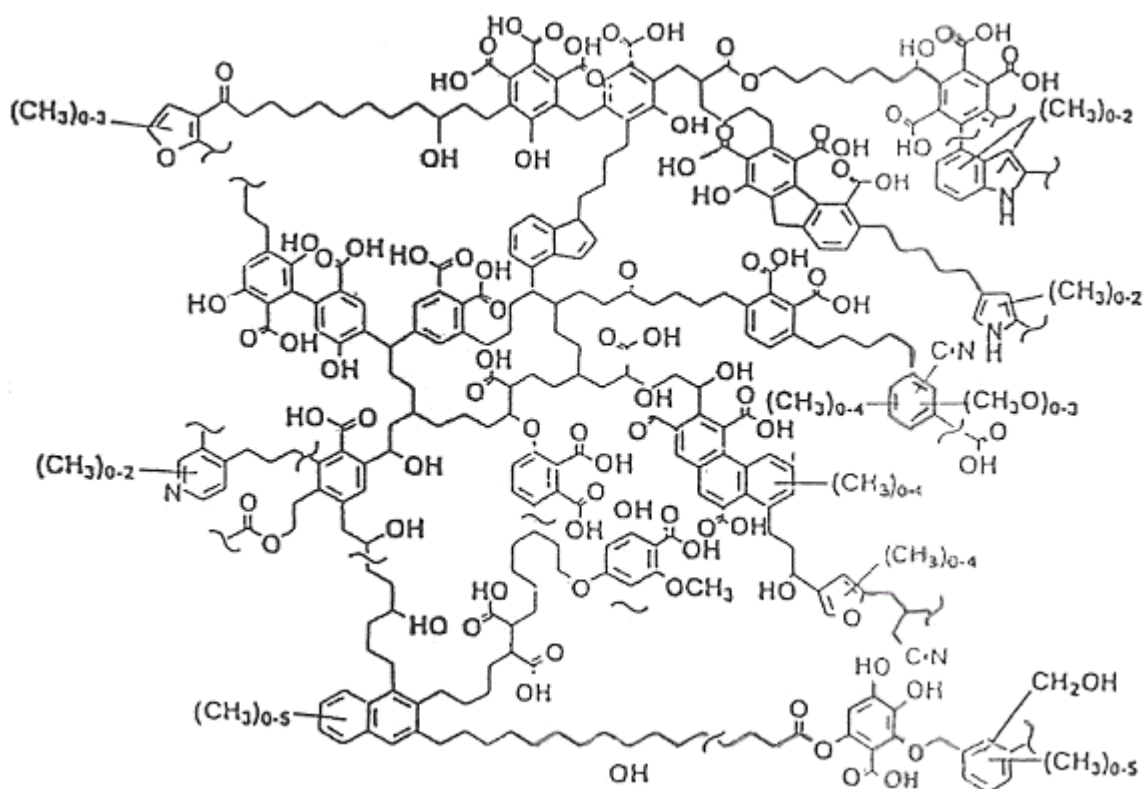
A huminsavak szerkezete nagyon változatos lehet, pontos szerkezeti képletüket még nem írták le. STEVENSON (1982) ill. SCHULTEN és SCHNITZER (1993) által javasolt lehetséges szerkezeti képlet a 2. és 3. ábrán látható. Tudjuk, hogy a „huminsav-molekula” vázát egymáshoz kapcsolódott aromás gyűrűk alkotják, melyek izociklikusak vagy heterociklikusak, részint közvetlenül kapcsolódnak vagy hídkötéssel. Fontos a polifenol és a kinon típusú alkotórészek szerepe. A vázhoz kötődő oldalláncok főként szénhidrátszerűek, peptid vagy aminosavjellegűek. Ezek közül:

- a COOH (karboxil), a fenolos-OH, az alkoholos-OH és a $>C=O$ (karbonil) csoportok savas jellegűek
- az $>NH$ (imino) és az $-NH_2$ (amino) csoportok bázikusak.

A huminsav frakcióban a fontosabb alkotórészek: C, H, O, N. Ezek aránya eredettől függően változhat. STEFANOVITS et al. (1999) szerint a szén mennyisége 56-58%, a N pedig mintegy 4-6%-ot tesz ki.

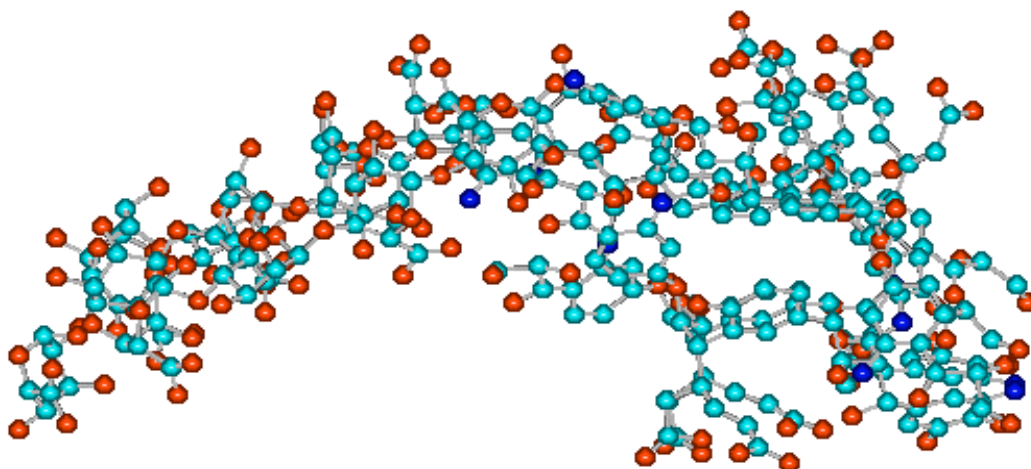


2. ábra Huminsavak általános „szerkezeti képlete” Stevenson szerint (www.ar.wroc.pl)



3. ábra Huminsavak lehetséges „szerkezeti képlete” SCHULTEN és SCHNITZER szerint (1993)

A huminsavak tulajdonságait a reaktív csoportok jelentősen befolyásolják. A 4. ábrán látható térbeli kép egy lehetséges konformációs állapotot mutat. A funkciós csoportok gazdagsága miatt jó komplexképző és kationmegkötő, a szerkezetben kialakuló üregekben pedig szerves vagy szervetlen vegyületeket képes visszatartani, „bezárni”, mígnem a környezeti változás (pH, ionerősség) hatására ezek a vegyületek újra ki nem szabadulnak.



4. ábra „Huminsav-molekula” szerkeze, térbeli elrendeződés SEIN (1999) szerint (ciánkék: C atomok, piros: O atomok, sötétkék: N atomok, a hidrogén nincs jelölve)

Számos tanulmány foglalkozik a huminsavak komplexképző és kationmegkötő tulajdonságával. LIN és munkatársai (2004) vizsgálták a huminsav-arzén komplex kialakulásának lehetőségét komposztból kivont vízben, mivel a környezetben a huminsavnak hatása lehet az arzén toxicitására és mobilitására a talajban. Megállapították, hogy a komposztból kivont vízben található szerves anyagok közül a huminsav képzett komplexet proton megkötéssel. Ez valószínűsíti, hogy a kationok, mint pl. Ca- és Mg-, különösen pedig a Fe-, Al- és Mn-kation hidat képez az arzén és a huminsav között. Így ezeknek a kationoknak fontos szerepük lehet a huminsavak komplexképzésében. SAASA és munkatársai (2003) tanulmányukban szintén az arzén adszorpcióját vizsgálták tisztán agyagásványokon huminsavak jelenlétében is. Kísérleti eredményeik alapján megállapították, hogy a huminsavak jelenléte szignifikánsan növelte az arzén adszorpcióját, és valószínűleg a huminsavak amino-csoportjaival jött létre amino-arzén komplex.

2.2.4. Humuszanyagok analízise

Mikor a humuszanyagokról beszélünk, gyakran alkalmazzuk a molekulatömeg kifejezést, annak ellenére, hogy a humuszanyag ill. a huminsavak megnevezés egy komplex keveréket takar, melyek kémiai szerkezete még nincs pontosan leírva, így csak az átlagos molekulatömeg határozható meg. HESSEN és TRANVIK javasolja a kutatóknak, hogy humuszanyagok esetében tekintsenek el a pusztán kémiai paradigmáktól, és inkább anyagban, mint egy specifikus molekulatömeggel rendelkező molekulában gondolkozzanak.

A huminsavak pontos szerkezetének és mennyiségének meghatározása vízben vagy talajban azért is nehéz feladat, mivel különböző szerkezetű molekulákból, összetett anyagcsoportokból állhatnak, és nem állnak rendelkezésre az analitikában használt standard anyagok. A meghatározásnál problémát jelent, hogy a humuszanyagok mérete függ a humifikáció helyétől, a külső behatásokra érzékenyek, így frakcionálásuk nehéz, mert a frakciók különválasztására alkalmazott eljárások kisebb-nagyobb szerkezetváltozást okoznak. A kémiai körülmények erősen befolyásolják a molekulák alakját, szerkezetét; nagy ionerősség, ill. alacsony pH esetén, kétértékű kationok jelenlétében vagy a koncentráció növekedésével térbeli szerkezetük változik, a nyúlott (lazább) forma átalakul tömörebb, kompakt alakzattá. A pH növekedés, ionerősség csökkenés stb. hatására ellenkező térbeli változás történik, lineáris konfigurációjúvá válnak a humuszanyagok (HILAL 2004, ZSOLNAY 2002).

Nagyon sokféle módszert alkalmaztak a humuszanyagok elválasztására és jellemzésére, ezeket MCDONALD és munkatársai (2004) gyűjtötték össze cikkükben. A humuszanyagok analízisének lehetőségeit így az ő munkájukat kiegészítve részletezem.

Mivel a humuszanyagok heterogenitása rendkívül nagy, így a modern analitikai módszereket folyamatosan finomítják és fejlesztik, hogy analizálni tudják őket, és ezzel párhuzamosan a kutatók számos technikát próbálnak alkalmazni, hogy jobban megértsék a humuszanyagok szerkezetét. Továbbá, mivel a természetes vízmintákban a humin- és fulvósavak koncentrációja alacsony, hatékony, nagy érzékenységű módszerek szükségesek. Majdnem minden rendelkezésre álló analitikai módszert kipróbáltak már humuszanyagok komplex szerkezetének és viselkedésének megértésére, analízisére, de eddig egy módszer, vagy módszerek kombinációjának alkalmazásával sem sikerült pontos adatokat szerezni a humuszanyagok szerkezetének abszolút karakterizációjához. A minőségi jellemzésükre alkalmazott módszerek között léteznek roncsolásos (pl. oxidációs, redukciós, biológiai degradációs) és nem roncsolásos eljárások, utóbbihoz tartoznak pl. az NMR spektroszkópia, az elektronmikroszkópia (TEM, SEM), a kromatográfia (GC-MS, HPLC) és a molekulatömeg-meghatározási módszerek (GC-MS, SEC). A huminsavakat jellemző módszerek közül az irodalomban leggyakrabban a méretkizárásos kromatográfia alkalmazásával (SEC) találkozhatunk, de ennek megbízhatósága is kérdéses (CHRISTENSEN et al. 1998, CHO et al. 1999, GIBBONS and LAHA 1999, KANG et al. 2002, PERMINOVA et al. 1997, RICHARDSON et al. 1999, ALBORZIFAR et al. 1998, LIN et al. 1999, THOMSEN et al. 2002). Nyilvánvaló egyrészt, hogy a méréseknél figyelembe kell venni a másodlagos (ionos, hidrofób) kölcsönhatásokat is a SEC alkalmazásánál, másrészt az is kiderült, hogy a különböző detektorok alkalmazásával különböző molekulatömeg-eloszlást kaptak (VARGA et al. 2000, TOMBÁ CZ 2002, ZSOLNAY 2002).

A humuszanyagok direkt mérésének, ill. mennyiségi meghatározásának nehézsége vezette a kutatókat olyan vizsgálatokhoz, hogy hogyan lehet kiaknázni a szín – humuszanyag tartalom kapcsolatot. A színmérések a legegyszerűbb mérések. Egy egyszerű indexet adható meg a humuszanyag koncentráció megállapítására. A természetes vizek színét hagyományosan vizuális módon határozták meg, összehasonlítva a vízmintát különböző standard színoldatokkal. Bár a vizuális módszert még mindig használják, a spektrofotometriás meghatározás most már elterjedtebb. A spektrofotometriás módszer során a színt az abszorbancia mérésével határozzák meg a látható vagy UV tartományban egy vagy több, leggyakrabban 254 nm (CHO et al. 1998, GORENFLOW et al. 2002, SEIDEL et al. 2002) és 440 nm hullámhosszon.

Az UV-látható fény abszorpciós arányt a DOC humifikációs állapotának és humuszanyag tartalmának jellemzésére mérik. Pl. a 254 nm-en mért UV abszorbancia és a DOC tartalom aránya segítségével becsülhető az UV elnyelő anyagok mennyisége, és használható a különböző humuszanyagok aromás jellegének összehasonlítására, de ez az arány nem mutat szignifikáns különbségeket a különböző vizes élőhelyekről származó RO izolátumokban. Elterjedt az egyszerű fizikai-kémiai módszerek közül az E4/E6 arány (465 nm-en és 665 nm-en mért abszorbancia) és az

E2/E3 arány (250 és 365 nm-en mért abszorbancia) mérése az előrehaladó humifikáció és a növekvő kondenzáció (ill. molekulatömeg) közti fordított arányosság leírására. Az E2/E3 és E4/E6 arányok ill. a kondenzált aromás széntartalom közötti összefüggés gyenge, sőt számos esetben azt észlelték, hogy ez a kapcsolat nem létezik, ugyanakkor más kutatók ezen összefüggések meglétére következtettek.

Összefoglalva látható, hogy újszerű technológiákat fejlesztettek ki az oldott szerves szén és a humuszanyagok szerkezetének megértésére, de további kutatások szükségesek a humuszanyagok karakterének meghatározására. Máig nem sikerült a humuszanyagok végleges szerkezetét leírni (MCDONALD et al. 2004).

2.2.5. Huminsavak kedvező és kedvezőtlen élettani hatásai

A huminsavakat széles körben alkalmazzák, mivel eredeti állapotukban nagyon kedvező hatásokkal rendelkeznek. A mezőgazdaságban felhasználják talajjavítóként, növényi erősítőként, derítőiszapban a nehézfémek abszorpciójára, ill. többek között a növényvédőszeres lebontásának gyorsítására. Továbbá az állatoknál, azon belül a malacoknál kimutatták a bélbetegségek elleni hatását is. A növényekben katalizátorként is hatnak, mivel felgyorsítják a sejtlégzési folyamatokat, ezzel gyorsítják a növények növekedését is (www.huminite.hu). Mivel a humusz anyagok a nehézfémekkel kötést képeznek, ezért embereknél vizsgálják az allergiás reakciók csökkentésének lehetőségét (pl. nikkel esetében) (www.home.arcor.de). A huminsavakat felhasználják már a szépségápolásban is, készülnek nagy huminsav- és ásványianyag-tartalmú arckrémek, testápolók is (thebodyperfect.com).

Mivel polielektrolitként működnek, szinte mindenféle kationt és aniont képesek megkötni, és ezzel a növények számára felvehetővé válnak az eszenciális ionok. De a polielektrolit jelleg miatt a növényvédőszeres és kemikáliák, ill. a nehézfémek, radioaktív izotópok is a huminsavakba ágyazódhatnak, így a talajban szállíthatóvá válnak, és ezáltal bekerülnek a talajvízbe.

További kedvezőtlen hatás, hogy az ivóvízben levő huminsavak megkötik a jódot és jodidokat a bélcsatornából, így azok sokkal kevésbé tudnak felszívódni. E jelenség vizsgálatára patkányokkal végeztek kísérleteket, és a strumma korai formájának kialakulását tapasztalták.

A humin anyagokat tartalmazó víz fertőtlenítésénél trihalometán vegyületek (pl. kloroform, bromoform, dibrom-klórmétán, bróm-diklórmétán) keletkeznek, melyek erősen toxikusak és karcinogének. A trihalometán vegyületek szervezetbe kerülésével károsodhat a máj, a vese, az izomzat és az idegrendszer, de tudatvesztés is bekövetkezhet. Emellett végbélrákot is okozhatnak.

2.2.6. Huminsavtartalom határértéke ivóvízben

A jelenleg érvényben lévő 201/2001. (X.25.) Kormányrendelet (az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről), továbbiakban Kormányrendelet, nem tartalmaz huminsav határértékére vonatkozó jogszabályokat. Ezzel kapcsolatban a TOC (az összes szerves széntartalom) van feltüntetve, melynek határértéke helyett a „nincs szokatlan változás” szerepel ill. 10.000 m³/nap-nál kisebb kapacitású vízműveknél ezt a minőségi jellemzőt nem kötelező mérni.

Az ivóvizekben maximálisan megengedett trihalometán (THM) tartalomnak (mely elvileg huminsavakból is keletkezhet a klórozás során) a Kormányrendeletben meghatározott új határértéke 50 µg/L. SANCHEZ JIMENEZ és munkatársai (1992) kísérletek alapján meghatározták a huminsavak és a trihalometán-tartalom közti összefüggést:

$$y = 0,0014x - 0,0011 \quad (1)$$

Az egyenletben az y a 254 nanométeren mért abszorbancia a széntartalomra vonatkoztatva (UV abszorbancia/mgC), az x a THM koncentráció szintén széntartalomra vonatkoztatva (µg/mgC). A modell-oldatok kereskedelmi huminsavból készültek, ennek a huminsavnak adott a %-os összetétele, ezen belül a széntartalma. Az UV abszorbancia mérhető, így megkapjuk az y értéket. Az (1) egyenletből aztán számítható az x érték, ebből pedig a trihalometán koncentráció.

Ez alapján a huminsavakra számított határérték ivóvíz esetén 3, 5 mg/L.

2.2.7. Huminsav eltávolítása ivóvízből

- Eltávolítás koaguláció és flokkuláció segítségével

Általában előkezelésként alkalmazzák adszorpciós és membrán szeparációs eljárások előtt. A hagyományos víztisztító rendszerekben a szemcsés és az oldott anyagok eltávolítása a koaguláció hatékonyságától függ. A koaguláció és a flokkuláció az a folyamat, amiben a fizikai folyamatok révén a kolloid-diszperz állapotban levő részecskék destabilizációja és pelyhekbe tömörülése, a természetes szerves anyagok kicsapata vagy adszorpciója biztosítható koaguláló- és flokkulálószer hozzáadásával. Ennek hatására a szennyezőanyagok ülepidéssel és szűréssel elválaszthatóak. Ezzel az eljárással az oldott szerves anyagok 40-80 % -a távolítható el (ÖLLŐS 1998), huminsavak esetében 80-90% eltávolítás is elérhető. A huminsavak eredetétől függ a koaguláns anyagok megválasztása és a folyamathoz szükséges felhasznált mennyisége. A nagyobb molekulásúlyú és erősen hidrofób frakciók jobban koagulálhatók. A leginkább alkalmazott koagulálószer a vas (vas-klorid, vas-szulfát, polimerizált vas-klorid) és az alumínium sói (alumínium-szulfát, nátrium-aluminát, alumínium-klorid).

A koagulációt a pH, a részecskék zéta-potenciálja, és a koaguláns dózis befolyásolja. TUMBAS (1998) szerint a koaguláció sikeresebbé tehető, ha előtte a vizet ózonnal kezelik. Ennek hatására a folyamat felgyorsítható.

- Eltávolítás aktív szén felhasználásával

A vízben lévő szennyezőanyagok (oldott szerves anyagok, íz és szag anyagok, szintetikus szerves anyagok, trihalometánok) eltávolításának egyik legelterjedtebb módja az aktív szenes eljárás. Szemcsés (GAC, granulált aktív szén) és por alakú (PAC, por alakú aktív szén) változata ismert és használatos az iparban. Pórusméret alapján megkülönböztethető: mikro ($< 0,2$ nm), mezo ($0,2-2$ nm), és makro (> 2 nm) pórusú aktív szén.

A gyakorlatban a granulált formát alkalmazzák inkább. Itt a szemcseméret $0,5-5$ mm között mozog, az átlagos aktív felület $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Hatásosan eltávolítja a humuszanyagokat a vízből. A kisebb molekulású fulvósavak adszorbeálása jobb, mint a nagyobb átlagos molekulával rendelkező huminsavaké. Hátránya, hogy az aktív szén felülete egy bizonyos idő után telítődik, és regenerálásra van szükség, amivel az adszorbeált anyagok eltávolítása valósítható meg (TUMBAS 1998).

TOMASZEWSKA (2004) egy komplex eljárás: a koaguláció és az aktív szenes adszorpció alkalmazhatóságát vizsgálta huminsav eltávolítás céljából. Koagulánsként poli-alumínium-kloridot alkalmazott, ezt poralakú aktív szenes adszorpció követte. Ez a kombinált mód hatékonyabb volt, mint a két eljárás külön-külön. A legjobb eredményt semleges pH értéknél érte el.

Hasonló eredményeket kaptak DUAN és munkatársai (2002), mikor sós vizes közegben adszorbeáltattak poralakú aktív szénre huminsavakat fémsók (alumínium-szulfát vagy vas-klorid) jelenléte mellett. Az eltávolítás határfoka akkor volt a legjobb, mikor kevéssel a koaguláltatás előtt adagoltak PAC-t a rendszerhez. A huminsav eltávolítás mértéke nagymértékben függött a koaguláns anyagától és mennyiségétől, az oldat pH-jától és a PAC adagolás gyakoriságától.

- Eltávolítás ioncserélő gyanta alkalmazásával

Viszonylag olcsó eljárás, kis kapacitású víztisztító berendezéseknél alkalmazzák. Az eltávolítás mértéke legtöbbször felülmúlja az előbbi módszerek hatékonyságát. Általában anion típusú gyantákat használnak. Ioncseréléskor két folyamat játszódik le egyidőben, egyrészt a szerves anyagok karboxil csoportjainak cseréje az ioncserélő gyanta ion csoportjaival, másrészt a makromolekulák nem disszociált részeinek felületi adszorpciója a gyanta belső felületén (ÖLLŐS 1998).

Beszélhetünk makropórusos, mezopórusos, és mikropórusos gyantákról. Mivel a makromolekulák ioncserélő gyanták általi megkötése reverzibilis folyamat, ezért élettartama

regenerációs módszerek alkalmazásával meghosszabbítható. Regeneráláshoz NaOH vagy NaCl oldatot használnak, külön-külön vagy együttesen. Normális feltételek biztosításakor (ha a gyanta nem károsodik, nincs nagyon magas, illetve extrém alacsony hőmérséklet, megfelelő számú és kellő időben elvégzett a regeneráció) egy-egy töltet ioncserélő gyanta több évig is használható.

FEARING munkatársaival (2004) egy új típusú (MIEX[®]) ioncserélő gyanta alkalmazhatóságát vizsgálta huminsavakban gazdag vízben. Megállapította, hogy a szerves anyagok, ezen belül a huminsavak is 80-85 % hatásfokkal eltávolíthatók. Kis mennyiségű koaguláns adagolásával az eltávolítás hatásfoka növekedett, a trihalometán képződési potenciál pedig jelentősen csökkent. Ezzel az eljárással tehát kezelhetővé válnak az esős időszakban megnövekedett huminsav tartalmú vizek is.

BOLTO és munkatársai (2004) megállapították, hogy az alifás és karboxilsavas szerkezet miatt a szerves anyagok poláris komponensei (a semleges és töltött részek egyaránt) nagy mennyiségű fertőtlenítési mellékterméket eredményeznek a klórozás során. A töltéssel rendelkező szerves részek eltávolítására az ioncserés eljárás hatékonyabban alkalmazható, mint a szervesetlen sókkal (pl. alumíniumsókkal) történő koaguláltatás. Az ioncserélő gyanta hatékonyan köti meg az összes töltéssel rendelkező részt, míg az alumínium elsősorban a nagyobb molekulákat távolítja el ebből a frakcióból. A tanulmányban a gyanta strukturális változtatásának hatását vizsgálták az eltávolítás hatékonyságára. Megállapították, hogy a keresztkötéseket tartalmazó kvaterner ammónium gyanta hatékony a szerves anyag, ezen belül a huminsavak eltávolításában.

- Eltávolítás membránszeparációval

RUOHOMAKI és NYSTRÖM (2000) a huminsavak miatti, vákuumszűrésénél tapasztalható eltömődést tanulmányozta alumínium-szilikát alapú mikroszűrő membránon (0,7 µm). Megállapította, hogy a kísérletek egy részében irreverzibilis volt az eltömődés, más szűréseknél viszont inkább egy gél-réteg kialakulása volt a jellemző fluxuscsökkentő hatás. Az eltömődés nagymértékben függött az oldatok pH-jától, mivel különböző pH-n különböző a huminsavak szerkezete. A pH=4-8,5 tartományban a fluxus közel nullára csökkent, míg pH=11 esetén a fluxuscsökkenés csak 50 % volt, azonos idő alatt. Továbbá megfigyelte, hogy vas-ionok jelenlétében gyorsabban csökkent a fluxus, mint hiányuk esetén. Kimutatta, hogy a huminsavak okozta eltömődésnél a „molekulák” a szűrőfelszínen és a pórusok falán egyaránt adszorbeálódnak.

LIN és munkatársai (1999) a humuszanyagokat ultraszűrés segítségével távolították el vízből. Vizsgálták a humuszanyag frakciók (molekulatömeg: 160-22600 Da) ultraszűrését. Megállapították, hogy a legnagyobb átlagos molekulatömegű frakció esetében volt a fluxuscsökkenés a legerősebb, ugyanakkor itt volt tapasztalható a legjobb permeátum minőség. Előkezelésként vizsgálták a poralakú aktív szén (PAC) hatását, mely a kis és nagy molekulatömegű

frakciók esetében is hatástalan volt, a fluxuscsökkenés sem javult alkalmazásával. Bebizonyosodott, hogy a PAC –UF kombinált rendszer alkalmazásával nem javult a humuszanyagok eltávolításának hatékonysága, ugyanakkor a fluxuscsökkenés szignifikánsan erősödött.

AOUSTIN és munkatársai (2001) szintén ultraszűrést (10 és 100 kDa) alkalmaztak a természetes szerves anyagok, köztük a humuszanyagok eltávolítására. Kísérleteik alapján megállapították, hogy a természetes szerves anyagok közül a huminsavak UV abszorbeáló frakciója okozta az irreverzibilis pórus eltömődést, míg a fulvósav frakciók esetén kisebb mértékű és reverzibilis eltömődés volt megfigyelhető. Továbbá megfigyelték, hogy a modell-oldatok Ca-ion koncentrációjának kezdeti növekedésével (2,5 mM CaCl_2 koncentrációig) a huminsav visszatartás kismértékben csökkent, ezt a látszólagos molekulatömeg (AMW) csökkenésével, azaz a tömörebb forma kialakulásával magyarázták. 2,5 mM CaCl_2 koncentráció felett huminsav-aggregátumok képződnek, így növekvő huminsav-visszatartást tapasztaltak.

LEE és munkatársai (2004) a természetes szerves anyagok (NOM) által okozott eltömődési folyamatokat vizsgálták alacsony nyomású membránszűrési módoknál (MF, UF). Megállapították, hogy a betáplált víz összetétele erősen befolyásolja az eltömődés mértékét. A természetes szerves anyagok (NOM) hidrofób részében a makromolekulák és/vagy a kolloid szerves anyagok lehetnek felelősek az eltömődésért az alacsony nyomású membránoknál. A mikroszűrésnél (MF) erősebb fluxuscsökkenést tapasztaltak, mint az ultraszűrésnél (UF).

Ultra- és nanoszűrés alkalmazását vizsgálták MIJATOVIĆ és munkatársai (2004). Felszíni vízből (Lake Butoniga, Horvátország) előkezelésként ózonizációt és flokkulációt alkalmazva távolították el a természetes szerves anyagokat ultra- és nanoszűréssel, félüzemi méretben. Kísérleteik alapján a nanoszűrést találták alkalmasnak a feladatra, az eltömődést sikeresen csökkentették flokkuláció segítségével.

A huminsavak eltávolíthatók membránesztilláció segítségével. SRISURICHAN és munkatársai (2005) különböző pH-val rendelkező huminsav oldatok szétválasztását vizsgálta 0,22 μm PVDF membránon. Tapasztalataik alapján a fluxuscsökkenés elhanyagolható volt a vizsgált huminsav-koncentráció, ionerősség és pH tartományban. A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek alapján csak vékony lerakódás keletkezett a membrán felületén. Ca^{2+} -ionok hatására erősen csökkent a fluxus, mivel a kalcium a huminsavval komplexet képezett, és az koagulálódott a membrán felületén. Ez a koagulációs réteg tiszta vízzel és NaOH oldattal könnyen eltávolítható volt.

2.2.8. Humuszanyagok nevezéktana

A Nemzetközi Humuszanyag Társaság (IHSS, International Humic Substances Society [www.ihss.gatech.edu]) megalapítása (1981) óta a humuszanyagok angol nyelvű nomenklatúrája egységes. Ugyanez a kis számú magyar nyelvű irodalomról (STEFANOVITS et al. 1999, FILEP 1988, BIOLÓGIAI LEXIKON 1975, RÖMPP VEGYÉSZETI LEXIKON 1982, MEZŐGAZDASÁGI LEXIKON 1982) nem mondható el, a problémák az angol szakkifejezések eltérő fordításából erednek. Az angol humic szó magyarul humin és humusz fordításban szerepel, használatuk teljesen véletlenszerű. A humic substances, mint az anyagcsoport neve, a magyar szakirodalomban humuszanyagok vagy huminanyagok formájában fordul elő, a humic acid viszont egységesen huminsavként. Nem okozna gondot a humic humin fordítása, ha a humuszanyagok egyik frakcióját, éppen nem így (humin) nevezné az angol szaknyelv. Célszerű lenne ezen a szakterületen egységesen elfogadott és használt nevezéktan (humic substances - humuszanyagok, humic acid - huminsav, fulvic acid - fulvósav, humin - humin) általánosítása, hogy ne forduljon elő, hogy egy lexikonban vagy szakkönyvben két címszó alatt ugyanaz az anyag más néven szerepel (Tombácz 2002).

2.3. Arzén

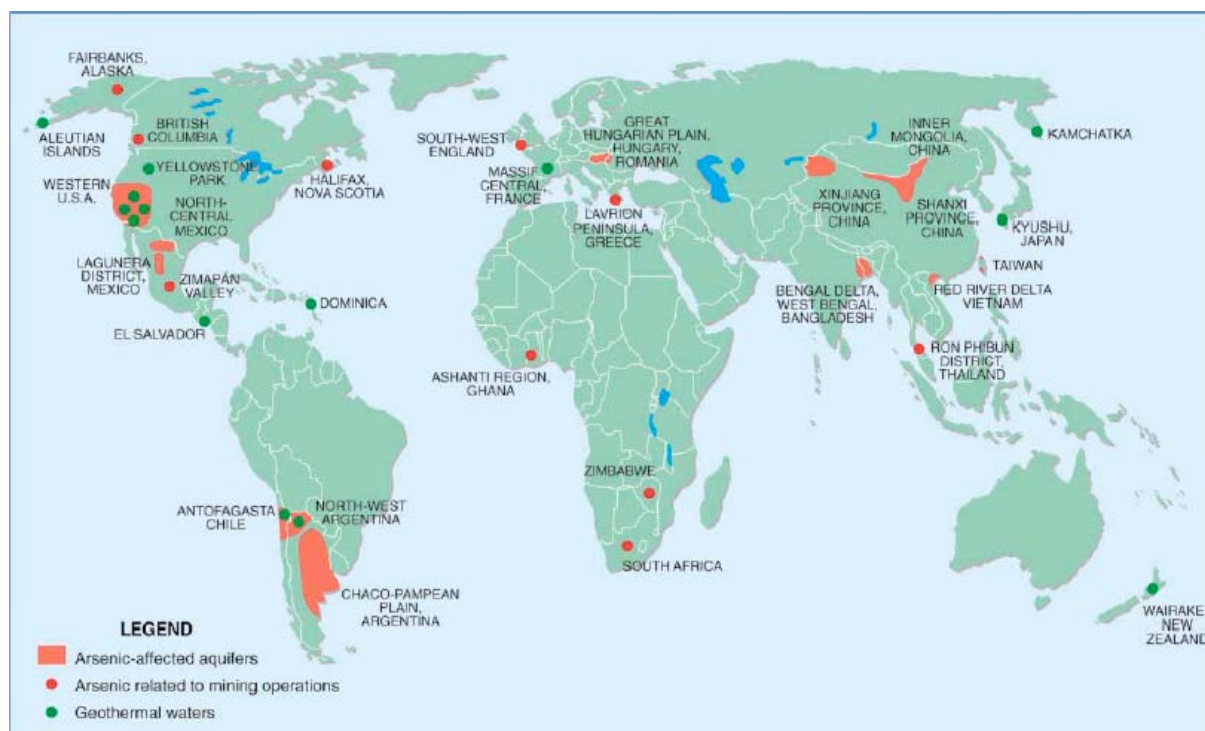
2.3.1. Az arzén előfordulása

Az arzén a legrégebben elkülönített elemek közé tartozik. Már jóval a nitrogén felfedezése (1772) vagy a foszfor elemi formában történő előállítása (1669) előtt ismert volt, úgy tartják, Albertus Magnus fedezte fel 1250-ben. Félfém típusú kémiai elem, melynek rendszáma 33, molekulatömege 74,92 g/mol. Fémes (szürkearzén) és nemfémes (sárgaarzén) módosulata is van, az előbbi gyakoribb és stabilis, az utóbbi nem.

Viszonylag ritka mikroelem, gyakorisága a földkéregben 1,5 mg/kg, a tengervízben pedig átlagosan 1,4 µg/L koncentrációban található meg. Arzéntartalmú ásványok bomlásakor kerül oldatba, a vízi élőlények, algák felhalmozzák testükben. Kőszéntelepeken nagyon feldúsulhat, a levegőbe a szén elégetésekor kerül, ipartelepek környezetében a talajba beszivárgó vizet szennyezi. Mivel az arzén szervesetlen vegyületei általában elég mérgezőek, az arzén, valamint a higany esetében indult meg a speciálanalízis módszerek kifejlesztése.

Az arzén a növények számára nem tekinthető létfontosságúnak. A növények nagy része számára az oldható, és ezért felvehető arzénvegyületek komoly mérgező hatást is kifejthetnek, vannak azonban az arzénnel szemben ellenálló, sőt gyűjtő növényfajok is. A foszfátok az arzenátok antagonistái, így a felvétel nagyobb foszfátkoncentrációval gátolható (GASZTONYI és LÁSZTITY 1993).

A Föld különböző pontjain a mélységi rétegvizek geokémiai okokból elég sok arzént tartalmazhatnak, így Indiában, Taiwanon, Mexikóban, Chileben, Japánban, Nagy-Britanniában, az Amerika Egyesült Államokban (USA) és hazánk területén is viszonylag nagy az arzéntartalom (ANAWAR et al. 2002). Ismert felszínközeli rétegből eredő, továbbá ipari hulladékból származó előfordulás is, a hazai mélységi vizek arzéntartalma azonban nem ember okozta szennyezés (CSANÁDY 1998).



5. ábra Geokémiai és bányászati eredetű arzénal szennyezett felszínalatti vizek a Földön (SMEDLEY és KINNIBURGH 2001 nyomán)

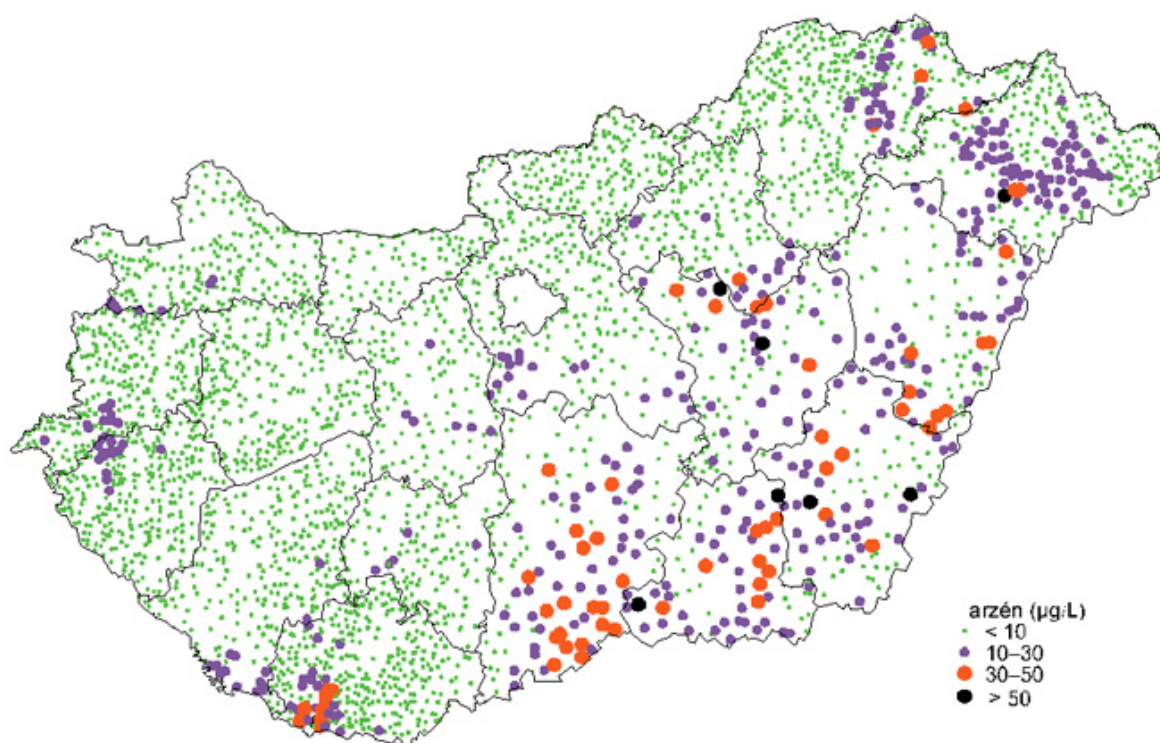
Magyarországon a 201/2001. (X. 25.) Kormány rendelet szerint az ivóvíz megengedett arzénkoncentrációja $10 \mu\text{g/L}$ (a határérték betartását $30 \mu\text{g/L}$ arzénkoncentráció feletti esetekben 2006. végéig, valamint $10\text{--}30 \mu\text{g/L}$ közötti arzénkoncentráció esetében 2009. végéig kell biztonságosan megvalósítani). Ez megegyezik az EU 95/C 131/03 számú, 1995-ben kiadott direktíva tervezetben, ill. az Egészségügyi Világszervezet (WHO) 1993 évi ajánlásában meghatározott határértékkel. 2001-ig a hazánkban érvényes határérték $50 \mu\text{g/L}$ volt, megfelelve a WHO korábbi, 1971. évi ajánlásában foglaltaknak.

Az 1980-as évek elején bizonyosodott be, hogy hazánkban az ivóvizekben több helyen előfordul az akkor érvényes szabvány határértékét (akkor még $50 \mu\text{g/L}$ -t) meghaladó arzéntartalom.

A 6. és 7. ábra szemlélteti a magyarországi kutakban és vezetékes ivóvizekben az arzén előfordulását.



6. ábra Arzénnal szennyezett kutak előfordulása Magyarországon (MAJOR 1998 nyomán)



7. ábra Arzén előfordulása Magyarország vezetékes ivóvizeiben (ÁNTSZ 2000 nyomán)

Az ábrákon látható, hogy a nagy ivóvízbeli arzéntartalom – mely Magyarországon leginkább geológiai okoknak köszönhető – főként az ország délkeleti területeit érinti (Békés megyében 160-250 µg/L), de jelentős a szennyezés mértéke Baranya és Szabolcs-Szatmár-Bereg megye területén is. Országsszerte 70 településünkön 30 µg/L, 400 településünkön 10 µg/L feletti az ivóvíz arzénkoncentrációja, ez körülbelül 1,4 millió embert érintő probléma.

2.3.2. Arzén kémiaja és élettani hatása

Az arzén +5, +3, 0, -3 oxidációs állapotú lehet, azonban a természetes vízi rendszerekre jellemző redox potenciál és pH feltételek esetében csak a +3 (arzenit) és a +5 (arzenát) állapotok stabilak. Ez azt jelenti, hogy az ivóvízben trivalens (III) és pentavalens (V) formában található meg. Közel semleges pH-nál a jellemző formák a H_3AsO_3 (III), a H_2AsO_4^- (V) és a HAsO_4^{2-} (V). Az arzenát inkább a felszíni vizekben és oxidáló környezetben található meg, az arzenit ezzel szemben az anaerob felszín alatti vizekre jellemző. A szerves arzénvegyületek természetes vizekbeli előfordulási koncentrációja ritkán nagyobb 1 µg/L-nél, így jelentőségük az ivóvízellátásban a szervesetlen arzénekéhez képest elhanyagolható.

Oxigéntartalmú vizekben az $\text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)}$ átalakulás megy végbe a kedvező termodinamikai feltételek miatt, bár ez heteket, hónapokat igényelhet. Az As(V) redukciója As(III) formává viszont bakteriális közreműködést igényel az oldott oxigén hiánya mellett. Anaerob környezetben, szulfidok jelenlétében az As(III) csapadékká (As_2S_3 , As_2S_2 , FeAsS) alakul (ÖLLŐS 1998).

Az arzén(V) vegyületek az arzén-pentoxidból, As_2O_5 származtathatók. Ez az arzénsav, H_3AsO_4 savanhidridje, mely fémekkel sókat képez. Az arzén(V) vizes közegben arzenát (AsO_4^{3-}) ionként van jelen, melynek különböző protonált formái a pH-tól függően egymással egyensúlyban vannak. Az arzenátból kénhidrogén hatására sósav jelenlétében arzén-pentaszulfid csapódik ki, a folyamat leírása a 2. sz. Mellékletben található.

Az arzénvegyületek mérgező hatása már a római korban ismeretes volt, az azonban toxicitás szempontjából fontos, hogy a táplálékláncban melyik vegyülettel találkozunk. Az arzénvegyületek mérgező dózisait a 2. táblázat tartalmazza. Az LD_{50} (mg/kg) érték azt a dózist jelenti, amely a kísérleti állatok 50 %-ának pusztulását eredményezi.

2. táblázat Néhány arzénvegyület LD₅₀ értéke (PAIS 1999 nyomán)

Vegyületforma	Kémiai összetétel	LD ₅₀ (mg/kg)
Arzén-hidrogén	AsH ₃	3
Kálium-arzenit	K ₃ AsO ₃	14
Arzén-trioxid	As ₂ O ₃	20
Fenil-arzénsav	C ₆ H ₅ -H ₂ AsO ₄	50
Dimetil-arzénsav	(CH ₃) ₂ -HAsO ₄	700-2000
Arzeno-kolin	(CH ₃) ₃ -As-CH ₂ -CH ₂ OH	10000
Arzeno-betain	(CH ₃) ₃ -As-CH ₂ -COOH	10000

A táblázatból világosan látható, hogy a legerősebben mérgező vegyület az arzén-hidrogén. Az arzenit, a háromvegyértékű szervesetlen fajta a biológiai rendszerekben jóval toxikusabb, mint az arzenát. A szerves arzénvegyületek toxicitása a szervesetlen arzénvegyületeknél kisebb mértékű, míg a metilezett származékok gyakorlatilag nem is mérgezőek. Ezért szükséges a speciáció-analízis, mert az arzén meghatározása egészségügyi szempontból esetleg félrevezető információt szolgáltathat (MESTER és FODOR 1996, PAIS 1999, SCHAEFFER et al. 2005).

Az arzén mérgező hatása elsősorban az arzénoxid és az arzenit szulfhidrilenzim-gátló hatásának tulajdonítható, amely valószínűleg a sejt károsodásában az első lépés. Az oxidatív folyamatokat gátolva hízást okoz. A szervesetlen arzén kis adagjai értágulatot, zsigeri értágulatot, a bőr elszíneződését, fejfájást és étvágytalanságot okoznak. Ezen kívül idült hatásként gyakran okoz erőteljes nyáladzással és verejtékezéssel járó „fokhagyma-leheletet”, szájgyulladást, körülírt testrészen vizenyőt, a bőr szarurétegének túlbujánzását, korpásodást és hámlást, májnagyobbodást, sárgaságot, vesekárosodást. Az idült hatás a lábon zsibbadást, majd üszkösödést vált ki, ez a „feketeláb-betegség”, amelynek pl. Tajvan délnyugati részén sok halálos áldozata volt (CHOWDHURY et al. 2000).

Ha az arzén nagy mennyiségben kerül a szervezetbe, bizonyított a rákkeltő hatása. A Nemzetközi Rákkutató Szövetség (IARC, www.iarc.fr) a legveszélyesebb anyagok csoportjába sorolta, mint egyértelműen bizonyított humán rákkeltő anyagot. Belélegezve tüdőrákot okoz, más úton a szervezetbe jutva a legkülönbözőbb szervekben (bőr, máj, hólyag, stb.) okozhat rákot. ANAWAR és munkatársai (2002) Bangladesben 8500 betegen haj-, köröm- és vizeletmintából mutatták ki az arzén egészségkárosító és rákkeltő hatását. Az arzén nem genotoxikus, a szervezet detoxikál, fehérjedús étrendnél a szervezetből jól ürül. Lassan növekvő adagokban fogyasztva felszívódási immunitás alakul ki a szervezetben (VASVÁRI 1997).

A káros hatások mellett esszenciális nyomelemnek tartják, és igen kis mennyiségben a szervezetnek szüksége van rá. Naponta minimum 3 µg-t, maximum 150 µg-t vehetünk fel, az ajánlott átlagos

arzénbevitel értéke 15-50 µg/nap. A vas hatását erősíti (szinergikus), ami a vérszegénység gyógyításában javallt, ill. arról is található megbízható adatok, hogy a magashegységekben élők roborálószerként fogyasztják (GASZTONYI és LÁSZTITY 1993).

Az arzént és vegyületeit több iparág is felhasználja különböző termékek gyártásához. A fémes arzént ólomsörét készítésénél (rezet keményítenek arzénnel), ezenkívül kártevők elleni szerek, gyógyszerek előállításához alkalmazzák. A réz- és ólom-arzenát különböző peszticidekben fordul elő, a gallium-arzenidet pedig optoelektronikai területeken, illetve félvezetőként chipek előállításában használják.

2.3.3. Az arzén analízise

Az arzén különböző vegyületekben fordul elő a környezetben. A meghatározás módjának kiválasztásakor elsősorban figyelembe kell venni, hogy összes arzéntartalmat szeretnénk meghatározni, vagy valamelyik vegyületforma meghatározására (speciáció-analízis) van szükség.

Amennyiben összes arzéntartalom meghatározása szükséges, akkor leggyakrabban a lángspektroszkópia csoportjába tartozó atomabszorpciós spektrometriát alkalmazzák. A lángspektroszkópiához azok az analitikai módszerek tartoznak, melyek a lángban (plazmában) keletkező szabad atomok által kibocsátott vagy elnyelt sugárzó energia mérésén alapszanak. Ezen eljárások két csoportra oszthatók: emissziós (emissziós lángspektrometria, FES és atomfluoreszcencia spektrometria, AFS) és abszorpciós eljárásokra (atomabszorpciós spektrometria, AAS) (KÉKEDY 1995, LÁSZTITY és TÖRLEY 1987).

Magyarországon ivóvíz mintából az MSZ 1484-3:1998 szabvány szerint grafitkemencés technikával (ETA-AAS) határozzák meg az összes arzéntartalmat (méréshatár 2 µg/L), így vízmintáim arzéntartalmának meghatározása ezzel a módszerrel történt (www.antsz.hu).

Speciáció-analízis esetén a mintabevitel, az atomizálás, a detektálás stb. módjától függően nagyon sokféle kombinált eljárás létezik. Az arzén különböző vegyületformáinak szétválasztására alkalmazzák pl. a nagyteljesítményű folyadék kromatográfiát (HPLC) vagy a kapilláris elektroforézist (CE), szerves arzénvegyületek elválasztásánál pedig a gázkromatográfiát (GC). Detektorként alkalmazható többek között UV-detektor, vagy induktív csatolású plazma-tömeg spektrométer (ICP-MS). ICP-MS esetén a kimutathatósági határérték 1 µg/L, amennyiben azonban ezt a technikát pl. hidridképzéssel kombináljuk, úgy már 0,2 ng/L arzéntartalmat is ki lehet mutatni vizekben (LEERMAKERS et al. 2006). LI et al. (2006) az elektrokémia hidridképzés-atomabszorpciós spektrometriát (EcHG-AAS) alkalmazták sikeresen As(III) és As(V) meghatározására kínai gyógyszerekben, a kimutathatósági határ (DL) 0,2 és 0,5 µg/L As(III) és As(V) esetében. JIN et al. (2005) állatkísérletekben vizsgálták, hogy egerek esetében az anyaegér

szervezetéből milyen mértékben kerül át arzén az újszülött egerek szervezetébe. A szervetlen [As(III), As(V)], ill. szerves (MMA, DMA, TMA) arzén-tartalmat hidridképzés-atomabszorpciós spektrometria (HG-AAS) segítségével határozták meg.

IPOLYI és FODOR (2000) különböző arzénvegyületek kimutathatóságát vizsgálta természetes vízmintákban. Kísérleteik alapján a multieleemes HPLC-HG-AFS rendszerrel történő As(III), DMA, MMA és As(V) meghatározás esetén a kimutathatósági határ 100 µg minta esetén 0,3-1 ng között változott.

2.3.4. A víz arzénmentesítése

Világszerte több országban okoz problémát a nagy ivóvízbeli arzénkoncentráció. Banglades veszélyeztetettsége talán a legnagyobb: az ország területének harmadán az ivóvíz arzéntartalma nagymértékben meghaladja az 50 µg/L-t. Évente 3000 ember hal meg arzénmérgezésben, több tízezren betegednek meg, több 10 millióan pedig ki vannak téve a mérgezés kockázatának. Nem kérdés tehát, milyen jelentőséggel bír a különböző arzéneltávolítási technikák ismerete, a létező technológiák továbbfejlesztése, tökéletesítése, új eljárások vizsgálata és kidolgozása.

Számos módszert kidolgoztak vizek arzéntartalmának csökkentésére, ezek közül a legjelentősebbek kerülnek itt részletezésre. Alapvetően 3 csoportba sorolhatjuk az eljárásokat:

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

Általában elmondható, hogy az arzenát jóval hatékonyabban távolítható el, mint az arzenit, minthogy az arzenát a természetes vizekben az arzénsav (H_3AsO_4) egy- vagy kétvegyértékű anionjaként, míg az arzenit leginkább semleges vegyületként, háromvegyértékű arzénessavként (H_3AsO_3) van jelen (USEPA 2001, GERGELY et al. 1998). Ugyanakkor jól ismert, hogy az együttes csapadékképzés, a szorpció, az ioncsere, a membránszűrés jóval hatékonyabban távolítja el az ionokat, mint a semleges vegyületeket. Ez egyben azt is jelenti, hogy az As(III) oxidálása az eltávolítás hatékonyságát növeli. Az oxidálás történhet pl. klórral, hidrogén-peroxiddal, kálium-permanganáttal vagy ózonizálással.

Koaguláció: Általában kétféle, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Al^{3+}) vagy $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Fe^{3+}) sóval történik, esetleg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vagy FeCl_3 sóval. Az eljárás lényege, hogy a fenti vegyületek az oldható arzént képesek oldhatatlan reakciótermékké alakítani, amely azután ülepítéssel és szűréssel eltávolítható. Ezek a termékek csapadékképződés, együttes csapadékképződés vagy adszorpciós mechanizmus révén keletkezhetnek. A csapadékképződés a szennyezőanyagok oldhatatlanná válására vagy szilárd

anyag keletkezésére utal $[\text{Fe}(\text{AsO}_4), \text{Al}(\text{AsO}_4)]$. Az együttes csapadékképződés során az oldható arzénvegyületek a hidroxid fázisba épülnek be adszorpció révén. Az adszorpciós mechanizmus pedig felületi komplexeket eredményez ($\text{Fe-H}_2\text{AsO}_4$, $\text{Fe-H}_2\text{AsO}_3$). A koaguláció hatásfoka vas sók esetében jelentősen felülmúlja az alumínium sók hatását. Az arzéneltávolítást jelentősen befolyásolja a kezdeti arzénkoncentráció, a koaguláns típusa és dózisa, valamint a pH. Túl magas vagy alacsony pH-tartományban az eltávolítási hatásfok szignifikánsan csökken (HAN et al. 2002, FIELDS et al. 2000, JOHNSTON és HEIJEN 2001, ÖLLÖS 1998).

Elektrokoaguláció: Kevés adat található az irodalomban az arzén elektrokoagulációval történő eltávolíthatóságára. 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. Az As(III) esetén az elektrokoagulációnál először egy oxidációs folyamat ment végbe (As(III) oxidálódott és As(V) keletkezett), majd a vashidroxiddal komplex képződött. As(V) esetén az eltávolítás hatásfokában nem tapasztaltak különbséget a kémiai koagulációhoz képest.

Fe-Mn oxidáció: Az eltávolítás mechanizmusa szerint az Fe(II) és Mn(II) oxidáltatása hidroxidok képződéséhez vezet, ami az oldható arzént együttes csapadékképződés vagy adszorpciós reakciók révén távolítja el. A természetes vizekben általában előforduló arzénkoncentráció esetében az arzenit eltávolítás valószínűsíthetően $\text{pH} = 7$, az arzenát eltávolítás $\text{pH} = 4$ értéken optimális. A módszer azért figyelemre méltó, mert a természetes vizekben a nagy arzén koncentrációk gyakran nagy Fe(II) és Mn(II) koncentrációkkal társulnak (ÖLLÖS 1998, USEPA 2000).

Magyarországon is sok helyen találkozhatunk a nagy arzénkoncentráció mellett nagy vas- és mangánion koncentrációval. Utóbbiak eltávolítására évtizedekig a hagyományos Fe-Mn oxidációs eljárást alkalmazták. Ennek főbb lépései: a vas és mangán oxidálása levegő és kálium-permanganát felhasználásával, kvarchomokszűrés, fertőtlenítő klórozás. Az üzemeltetők megállapították, hogy a vas-mangántalanítás során a vizek arzéntartalma is csökken. Ebből kiindulva kidolgozták az ún. Fermasicc-eljárást. Eszerint a vas- és mangántalanítás a tradicionális módon történik, az arzéntartalom csökkentéshez pedig FeCl_3 -ot és KMnO_4 -ot adagolnak a vízhez. A kvarchomokszűrés után a víz egy aktív szénszűrőn is áthalad (BÉKÁSSY-MOLNÁR et al. 2000). Ily módon $50 \mu\text{g/L}$ alá csökkenthető az arzéntartalom, amely az ivóvízre vonatkozó határértékének 2001-es szigorításáig megfelelő volt. A jelenlegi, $10 \mu\text{g/L}$ -es határérték alatti koncentráció azonban a fenti eljárással nem biztosítható, így hatékonyabb arzéneltávolítási technikák bevezetése válik szükségessé.

Meszes lágyítás: A víz keménységét elsősorban a kétvegyértékű Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionok okozzák, melyek képesek reakcióba lépni egyes vízbeli anionokkal (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SiO_3^{2-}). A

keletkező sók közül a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ és a $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ az ún. karbonát (változó) keménység, a CaCl_2 , MgSO_4 stb. a nem-karbonát (állandó) keménység okozói (ÖLLŐS 1998).

A mészlágyítás a vízlágyításon kívül a radioaktivitás, szervesanyagok, vírusok és nehézfémek eltávolításra is alkalmas. Az eljárással a szervesanyagok közül több is hatékonyan eltávolítható, mint az arzén, kadmium, króm(III), réz, ólom, nikkel, ezüst és cink ionjai, ill. vegyületei. Az As(V) hatékonyabban távolítható el a kemény vízből, mint az As(III), tehát oxidálószer használata mellett az eljárás hatékonysága nő. A pH emelésével mindkét arzénforma eltávolíthatóságának mértéke nő. 11-es pH felett 90-99 %-os, 10,5 pH értéknél 60-95 %-os az arzéneltávolítás, amiből az következik, hogy a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hatékonyabb a CaCO_3 -nál arzéneltávolítás tekintetében, hiszen előbbi képződéséhez min. 11-es pH, utóbbiéhoz min. 10-es pH szükséges. Egy elmélet szerint a meszes lágyítás során az As(V) elsődleges mechanizmusként a vízben jelenlevő vas-ionokkal együttes csapadékképzésben vesz részt. Ezt vizsgálva azt találták, hogy vasoxidok alkalmazása a mészlágyítás során növelheti az arzéneltávolítást, bár ezt erősen befolyásolja az arzenát és karbonátok versengése a szorpciós helyekért (DUTTA és CHAUDHURI 1991, FIELDS et al. 2000, KARTINEN és MARTIN 1995, ÖLLŐS 1998, USEPA 2000).

Adszorpció aktivált alumíniumoxidon és vasoxidos tölteten: A porózus szerkezetű alumíniumoxid (Al_2O_3 , timföld, alumina) az As(V), szelénit, foszfát, fluorid eliminálására alkalmas. Az „aktivitás” az alumina azon kapacitására utal, amellyel az adszorpciós és/vagy katalitikus reakciók lejátszódását lehetővé teszi. Az aktivitást elsősorban a kristályos szerkezet, a pórusméret-eloszlás és a felület kémiai természete befolyásolja. Az arzén adszorpciójának optimális pH-ja 5,5-6, az adszorbeált oldatbeli ionok versengenek az adszorpciós helyekért. Az As(V) eltávolítás mértékét tehát a pH, vízhőmérséklet és egyéb ionok (háttérszennyeződés) jelenléte is befolyásolja. Bizonyos esetekben az As(V) olyan erősen is megkötődhet, hogy problémát okozhat az alumina regenerálásában (ÖLLŐS 1998, USEPA 2001, WANG et al. 2000).

A vasoxidos töltetek is adszorpció útján kötik meg az arzént. Ilyen töltet pl. a Bayoxide 33, melyet kristályos granulált vas-oxid alkot, mely nagy arzénkapacitással bír. Ezt a töltetet fejlesztették ki az USEPA nemzeti arzénkezelési bemutató projekt (National Arsenic Treatment Demonstration Project) keretében, és tesztelik a projekt 2. szakaszában 2003-2006-ig, 12 helyen az USA-ban [Filtration Industry Analyst, News, 2003].

Ioncsere: Az ioncserélők közül az erős bázisú, akril-amin alapú anioncserélő, az Amberlite-IRA tekinthető leginkább arzenát szelektív gyantának. Az As(III) azon a pH-értékeken, melyeken az ioncserélő üzemel, nem ionizált formában van jelen, így nem távolítható el hatékonyan. Az ioncserélő gyanta szelektivitási sorrendjében a szulfátnak előnye van az arzenáttal szemben, s szulfátok jelenlétében ez komoly hátrány. Több oszlop beépítése mind az eltávolítási, mind a

regenerálási hatásfokot javíthatja. A szuszpendált részecskék eltömíthetik az oszlopot, így gyakran előkezelés szükséges (KARTINEN és MARTIN 1995, ÖLLŐS 1998, WANG et al. 2000).

Nanoszűrés és fordított ozmózis: Számos membránszeparációs kísérletet végeztek arzéneltávolítás vizsgálatára (BÉKÁSSY-MOLNÁR és VATAI 1999, BÉKÁSSY-MOLNÁR et al. 2000, BRANDHUBER és AMY 1998, FLOCH és HIDEG 2004, GERGELY et al. 1998, SATO et al. 2002). Az ultraszűrők rossz hatásfokkal tartják vissza mind az As(III)-t, mind az As(V)-t. A nanoszűrő membránok visszatartása As(V) esetében jó, de az As(III) esetében nem, ami ugyancsak nemionos formájának köszönhető, ugyanis így könnyebben behatol a membránba. Fordított ozmózis esetében a membrán mindkét arzénformát hatékonyan tartja vissza, de az As(V) visszatartása az As(III) visszatartásánál – szintén az előzőleg említett oknál fogva – sokkal jobb, 97-99 %. Az arzéneltávolítás mértékét a pH-n és a hőmérsékleten kívül a membrán anyaga is befolyásolja, a leghatékonyabbnak a poliamid membrán bizonyult (99 % visszatartás). A fordított ozmózissal történő arzéneltávolítás hátránya, hogy az arzén mellett a kétvegyértékű sókat is visszatartja, ezáltal a vizek összkeménysége túlzott mértékben lecsökken, visszasózás válik szükségessé.

Elektrodialízis: Meglehetősen kevés adat áll rendelkezésünkre az arzén elektrodialízissel történő eltávolításának vizsgálatáról, eredményeiről. Az eltávolítás hatásfoka körülbelül 75-80 %. A nem túl nagy visszatartás annak köszönhető, hogy a molekuláris As(III) a betáplált vízből az elektromos árammal nem transzponálható. A módszer valószínűleg csak kisebb tápkoncentrációk esetében alkalmazható (KARTINEN és MARTIN 1995, ÖLLŐS 1998, USEPA 2000).

2.4. Membránműveletek

2.4.1. A membrános eljárások elve, csoportosítása

Membránműveletnek tekinthető minden olyan művelet, amelyben valamilyen hajtóerő hatására szelektív transzport megy végbe a membránon keresztül. A membrán egy féligáteresztő hártya, amely két vagy több komponensből álló elegy egyes komponenseit átereszti, más komponenseit részben vagy teljesen visszatartja (FONYÓ és FÁBRY 1998, BÉLAFINÉ 2002).

A membránműveletek két csoportra oszthatók:

- Membránszűrési eljárások: ide tartozik a mikroszűrés, az ultraszűrés, a nanoszűrés és a reverz ozmózis. Ezek sebesség által irányított eljárások, a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség hatására következik be a szelektív transzport.

- Anyagátadási membránműveletek: ezek a membránesztilláció, ozmotikus desztilláció, membránabszorpció és –deszorpció, a membránextrakció és a pervaporáció. Itt egyensúlyon alapuló műveletekről beszélhetünk, az anyagátadás hajtóereje a gőznyomáskülönbség, koncentráció-különbség vagy hőmérsékletkülönbség.

A membránműveletek csoportosítását a 3. táblázat szemlélteti.

3. táblázat Membránműveletek csoportosítása

Művelet	Hajtóerő	Anyagátadási mechanizmus	Membránon áthaladó komponens
Mikroszűrés (MF)	nyomáskülönbség	konvekciós szitahatás	oldószer
Ultraszűrés (UF)	nyomáskülönbség	konvekciós szitahatás	oldószer
Nanoszűrés (NF)	nyomáskülönbség	konvekciós szitahatás	oldószer
Fordított ozmózis (RO)	nyomáskülönbség	diffúzió	oldószer
Pervaporáció	gőznyomás-különbség	diffúzió	oldószer
Membrán-desztilláció	hőmérséklet-különbség	diffúzió	oldószer
Ozmotikus desztilláció	ozmózisnyomás-különbség	diffúzió	oldószer
Membrán-abszorpció	koncentráció-különbség	diffúzió	oldott komponens
Membrán-extrakció	koncentráció-különbség	diffúzió	oldott komponens

2.4.2. Membránok jellemzése

Eredetüket tekintve a membránok lehetnek biológiai (természetes) vagy szintetikus membránok. Utóbbiak között a szerves anyagokból készült membránok (pl. kerámia, fém, üveg, zeolit) kémiai- és hőstabilitásukat tekintve sokkal előnyösebb tulajdonságokkal bírnak, mint a polimer alapúak. A szilárd membránfajták között pórusos és pórusmentes típusokat különböztetünk meg. Pórusos membrán esetében az elválasztás alapja a részecskeméret-különbség (pl. MF, UF). A

pórusmentes membránokat elsősorban gáz- és gőzszeperációhoz, pervaporációhoz, dialízishez ill. fordított ozmózishoz használják. A membránokat osztályozhatjuk azok konfigurációja szerint is, így megkülönböztetünk lap-, spiráltekercs-, cső-, üregesszal- és kapilláris membránmodulokat (FONYÓ és FÁBRI 1998, BÉLAFINÉ 2002).

A membrán teljesítményét jellemezhetjük az áteresztőképességgel vagy fluxussal (J) [$L/(m^2h)$]:

$$J = \frac{V_P}{A \cdot t} \quad (2)$$

ahol V_P a permeátum-térfogat [L], A a membrán-felület [m^2] és t az idő [h].

A teljesítmény másik jellemzője lehet a visszatartás (R) [%]:

$$R = \frac{c_B - c_P}{c_B} \cdot 100 \quad (3)$$

ahol c_B a betáplálási áramra vonatkozó, c_P a permeátumra vonatkozó oldott anyag koncentráció. $R=0$ esetében az oldószer és az oldott anyag szabadon áramlik át a membránon, míg $R=1$ értéknél 100 % az oldott anyag visszatartása.

Szakaszos szűrés esetén számolható a sűrítési arány (f):

$$f = \frac{V_F}{V_R} \quad (4)$$

ahol V_F a betáplált elegy térfogata [L] és V_R a retentátum térfogata [L].

A kihozatal (K_h) [%] a permeátum és a betáplált elegy térfogatának viszonyát jelöli:

$$K_h = \frac{V_P}{V_F} \cdot 100 \quad (5)$$

Jellemzi továbbá a membránokat a vágási érték (MWCO, molecular weight cut off), mely azt a molekulatömeget jelenti, amelyet a membrán 90 %-ban visszatart.

2.4.3. Membránszűrés

A membránszűrés megvalósítása kétféle módon történhet:

- Statikus vagy dead-end szűrés

Akkor alkalmazzák, ha a kiszűrendő komponensek koncentrációja 0,1 %, vagy annál kisebb. A szűrés során a szűrendő folyadékáramot merőlegesen, megfelelő nyomással vezetik a membránra, így a pórusoknál kisebb részecskék és az oldószer áthalad a membránon, az

ennél nagyobb molekulákat, ionokat visszatartja. A kiszűrt részecskék a membrán felületén szűrőleplenyt képeznek. Ez a szűrési mód nagymértékben hasonlít a hagyományos szűrési eljárásokhoz, modellezése is hasonlóképpen történik.

- Keresztáramú vagy cross-flow szűrés

A membrántechnikában ez az elterjedtebb megoldás. Itt a folyadékelegy a membrán felületével párhuzamosan, nagy sebességgel áramlik. A nyomáskülönbség hatására a folyadék egy része áthatol a membránon (szűrlet vagy permeátum), az elegy főárama tovább cirkulál, magával hordozva a visszatartott részecskéket, így a cirkuláltatott elegy (koncentrátum vagy retentátum) koncentrációja a szakaszos szűrés előrehaladtával nő. Folytonossá tehető a folyamat, amennyiben folyamatosan történik a rátáplálás, ill. a permeátum egy részét folyamatosan elvezetjük. Az eljárás során nem képződik szűrőlepleny, csak egy vékony gélréteg, ami elvileg nem okoz lényeges szűrőteljesítmény-csökkenést a szűrési idő növelésével.

Méréseim során a membránszűrés köréhez tartozó műveleteket alkalmaztam (mikro-, ultra-, nanoszűrés és fordított ozmózis), ezek a szétválasztási mérettartomány (pórusméret, vágási érték) és az üzemi nyomás alapján a 4. táblázatban látható módon osztályozhatók.

4. táblázat Membránszűrési eljárások csoportosítása (PM: pórusméret, MWCO: vágási érték)

Művelet	Mérettartomány	Nyomáskülönbség (bar)	Kiszűrhető molekulák
Mikroszűrés	PM: 0,1 - 1 μm	1-3	baktériumok kolloidok diszpergált festék
Ultraszűrés	PM: 0,01 - 0,1 μm , MWCO: 1-1000 kDa	3-8	makromolekulák vírusok
Nanoszűrés	MWCO: 100-1000 Da, 30-70 % NaCl visszatartás	10-20 (40)	nagyobb molekulák cukrok kétértékű sók
Fordított ozmózis	80-99,9 % NaCl visszatartás	10-60 (100)	konyhasó egyértékű ionok

Ahogy a pórusméret csökken, az alkalmazandó üzemi nyomás általában nő. A mikroszűrő membránok pórusmérete a legnagyobb, a nanoszűrő membránoké pedig a legkisebb. Fordított ozmózis membránok esetén már nem pórusos membránokról beszélhetünk.

Mikroszűrés (MF): a mikroszűrő membránnal a lebegő szennyeződések ill. a mikroorganizmusok közül a baktériumokat és gombákat lehet eltávolítani. A kiszűrendő komponensek nem oldott állapotban vannak jelen, hanem lebegő részecskék, szuszpenzió vagy emulzió formájában. A pórusméret itt a legnagyobb (0,1-1 μm), a membrán ellenállása a legkisebb, így az alkalmazandó nyomás is a legkisebb (1-3 bar). A dead-end és a cross-flow szűrési mód is elterjedt, egyaránt alkalmazható szakaszos és folyamatos üzemmódban is. A mikroszűrésnek előtisztító szerepe van ultraszűrést, nanoszűrést és fordított ozmózist alkalmazó eljárások előtt.

Ultraszűrés (UF): Az ultraszűrő membrán a szubmikron méretű kolloid részecskéket, mikroorganizmusokat, iszapot és a nagy molekulatömegű vegyületeket, pl. vírusokat és fehérjéket is képes visszatartani. A cross-flow szűrési mód elterjedt, az ehhez szükséges nyomáskülönbség 3-8 bar. Mind szakaszos, mind folyamatos módban alkalmazzák. Az ultraszűrő membránok pórusmérete 0,01 - 0,1 μm , de a membránok jobban jellemezhetők a vágási értékkel. Az ultraszűrő membránok vágási értéke (MWCO, molecular weight cut off) 1-1000 kDa. Költségmegtakarítási célból sikeresen kombinálható hagyományos tisztítási folyamatokkal.

Nanoszűrés (NF): a nanoszűrő membrán képes a kisebb molekulákat, mint pl. a cukrokat és a kétvegyértékű ionokat is kiszűrni a vízből. Pórusmérete 1-10 nm lehet, vágási értéke 100-1000 Da. Pórusméretét jellemzi ezenkívül a konyhasó-visszatartása is, amelynek jellemző értéke 30-70 %. A szűrésnél szükséges nyomáskülönbség 10-40 bar között változhat. A membránszűrési technológiák közül ez a legjobban elterjedt, és a legszélesebb körben alkalmazott.

Fordított ozmózis (RO): Az említett technológiák közül a legfinomabb szűrést ezzel érhetjük el. Az RO membránok gyakorlatilag csak az oldószer molekulákat engedik át. Konyhasó-visszatartásuk elérheti a 99-99,9 %. Míg az előbb részletezett háromféle szűrésnél a szitaeffektus hatására vált szét az oldószer és az oldott anyag, ebben az esetben a szétválasztás mechanizmusa nem teljesen tisztázott, csak feltételezések vannak (pl. szitaeffektus, nedvesített felület, szorpciós-kapilláris hatás, oldódás-diffúziós modell) (ALBRECHT 1989, BÉLAFI-BAKÓ et al. 2000, BRANDHUBER 1999, PORTER 1990, RAUTENBACH 1997).

2.4.4. A membránszűrés alkalmazása és előnyei a víztisztításban

Az ivóvíz előállítása világszerte költséges művelet, ugyanakkor a szakemberek célja, hogy egyre hatásosabb eljárással és nagy tisztasággal állítsanak elő ivóvizet. Így várható, hogy a jövőben általánossá válik a membrántechnológia alkalmazása ezen a területen is.

A membránszűrést a víztisztításban a következő területeken alkalmazzák:

- A mikroszűrő membránokat az iparban elsősorban a nyersvizek minőségének nagymértékű ingadozásakor a lebegő anyagok kiszűrésére és a zavarosság megszüntetésére előtisztításra használják, ill. gyakran kombinálják más eltávolítási módokkal, pl. oxidáció, koaguláció, aktív szén szűrés. LEIKNES et al. (2005) a Norvégiában jellemző nagy szervesanyag koncentrációjú, ugyanakkor alacsony pH-val és keménységgel jellemezhető vizek esetén vizsgálták bemerülő mikroszűrő fémmembránok alkalmazását. A membránok előtt előkezelésként koagulációt és flotációt alkalmaztak, így a színtartalom több mint 95 %-át, ill. az oldott szerves szén 65-75 %-át sikerült eltávolítaniuk. Tapasztalatuk szerint a fémmembránok előnye, hogy könnyen visszamoshatók eltömődés esetén és vissza lehet állítani az eredeti fluxust.
- Az ultraszűrést úgyszintén alkalmazzák az iparban a zavarosság eltávolítására, valamint az oldatbeli makromolekulák leválasztására. A környezetvédelemben fontos alkalmazása az olaj-víz emulziók szétválasztása (HU et al. 2004). Az ultraszűrés és a por alakú aktív szén (PAC) együttes alkalmazása az íz- és szagvegyületeket, ill. szuszpendált anyagokat tartalmazó vizek kezelésére alkalmas. A PAC-levegőztetés-UF kombinációval sikeresen távolíthatók el a szerves anyagok, peszticidek, íz-, szagvegyületek a felszíni vizekből (ÖLLŐS 1998). XIA et al. (2004) a hagyományos vízkezelési rendszer kiváltására végeztek kísérleteket ultraszűrő membránokkal Kínában. Kombinált eljárás alkalmazásával (koaguláció+UF) nagyon jó eredményeket értek el: sikeresen távolították el a vas, mangán, alumínium-ionokat, meglehetősen jó volt a zavarosság és TOC eltávolítása ill. permeátum mentes volt a kóliform baktériumoktól is. Így sikerült a kínai ivóvíz-minőségi követelményeknek megfelelő ivóvizet előállítani.
- A nanoszűrés a gyógyszeriparban és a szennyvíztisztításban is ismert és használt technika. Képes a mikroszennyező anyagok, mikroorganizmusok és kétvegyértékű kationok eltávolítására. Alkalmazzák vízlágyításra, nehézfémek sóinak kiszűrésére, stabil olaj-víz mikroemulziók szétválasztására (MALLEVIALLE et al. 1996). HILAL et al. (2004) a nanoszűrést vizsgálták, ezen belül az NF alkalmazását víz és szennyvíz tisztítására, kezelésére, a nanoszűrő membránok eltömődését, a szétválasztás mechanizmusát, az NF

modellezést. Megállapították, hogy az NF alkalmas vízkezelésre, ezen belül szennyező- és szerves anyagok eltávolítására, mint pl. természetes szerves anyagok, fertőtlenítési melléktermékek, peszticidek, oldott urán-vegyületek, arzenit, kromát és más fémek eltávolítására. Emellett előkezelésként alkalmazható a sótlanítási eljárásoknál a membrán eltömődés és csapadékképződés megelőzésére, ill. a szükséges nyomás csökkentésére. Az eltömődési problémák magasabb üzemeltetési költségeket okoznak, mivel nő az energiaigény, a tisztítási költségek és csökken a membrán élettartama. A nanoszűrés elsősorban a töltési és méretbeli különbségek alapján működik.

- A fordított ozmózis membránok gyakorlatilag csak az oldószer molekuláit engedik át. Ezen tulajdonságot kihasználva a leggyakoribb alkalmazása a tengervíz sótlanítása, elsősorban olyan helyeken, ahol az ivóvízellátást más forrásból nem lehet megoldani (pl. arab országok) (MALLEVIALLE et al. 1996). Emellett alkalmazzák még ipari víz előkészítésére, egyes szennyvizek kezelésénél ill. erőművekben használatos vizek előkészítésénél.

Általánosságban elmondható, hogy a membránszűrés az egyik legdinamikusabban fejlődő szeparációs művelet, pl. tengervíz sótlanítására már sok helyen alkalmazzák. Élelmiszeripari alkalmazása elsősorban azért terjedt el, mert anyagkímélő „hideg” művelet, emellett lényegesen gazdaságosabb a hagyományos, nagy energiaigényű szétválasztó eljárásoknál (pl. bepárlás, rektifikálás).

A víztisztításban a hagyományos technológiákkal szemben a membránszűrés előnye, hogy nagymértékben egyszerűsödik az eljárás, csökken a hozzáadott segédanyagok mennyisége, állandó minőséget lehet biztosítani. A technológia megvalósítása aránylag egyszerű, kisebb konstrukciót igényel, a termelési kapacitás rugalmasan változtatható. A berendezések beépíthetők már meglévő, de elavult vízművekbe is, ahol nincs mód a területnövelésre. Gazdaságilag is megtérül a beruházás, mert az üzemeltetési költsége kisebb, mint a hagyományos berendezéseké azáltal, hogy lényegesen kisebb az üzemeltetéshez szükséges energiafogyasztás és vegyszermennyiség. Ez környezetvédelmi szempontból is fontos, hiszen így sokkal kevésbé terhelik a környezetet. Az egészségre is kedvezőbb hatással van, mivel a szűrés során nem képződnek klórozási melléktermékek.

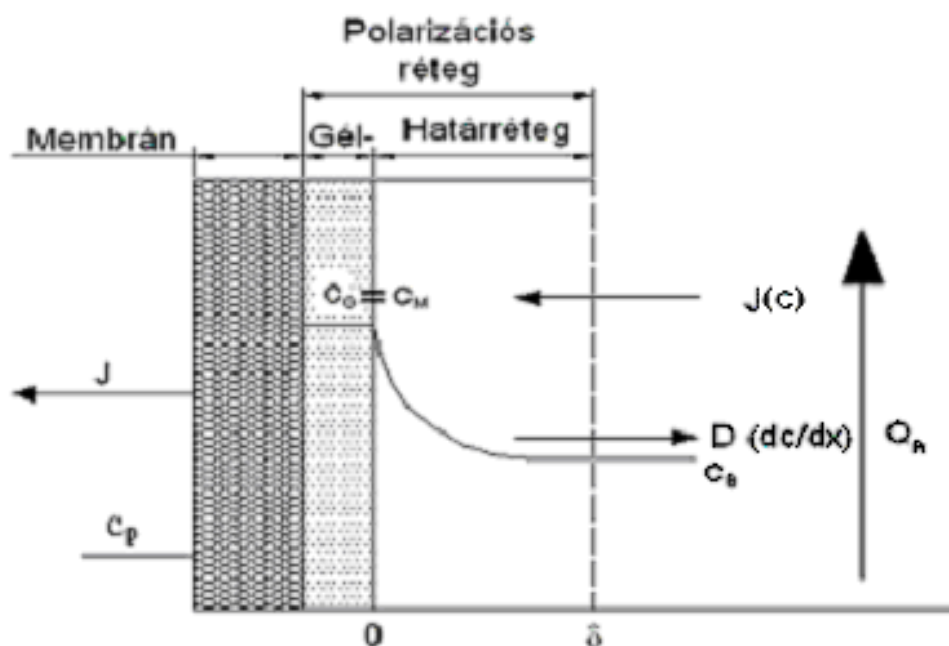
Működtetésük teljesen automatizálható, a számítógépes vezérlésnek köszönhetően a rendszer folyamatosan képes követni a nyersvíz és a tisztított víz állapotát. Míg a hagyományos berendezéseknél a vegyszerek adagolását csak alkalmankénti ellenőrzések után korrigálják – így túladagolás éppúgy előfordulhat, mint elégtelen vízkezelés –, addig a programozott kontrollrendszer azonnal reagál a változásokra.

2.4.5. A membránszűrés során fellépő problémák (koncentráció-polarizáció, eltömődés)

A membránszűrés alkalmazása során ionmentes víz szűrése esetén a fluxus egyenesen arányos a hajtóerővel (nyomáskülönbség), és fordítottan arányos a membrán ellenállásával (ld. a membránszűrés modellezése, 2.4.6.2. Ellenállás-modell fejezet). Amennyiben nem ionmentes vízzel dolgozunk, akkor a szűrés során a membrán felületén feldúsulnak a kiszűrendő komponensek, és koncentráció-polarizációs réteg (azaz gélréteg + határréteg) alakul ki a membrán felszíne mellett. További ellenállásként megjelenhet az eltömődés (fouling), azaz a membrán pórusaiban az anyag adszorpciója, a pórusok eltömődése, esetleg a membrán felületén kialakuló csapadékképződés (scaling). Ezek az ellenállások mind csökkenthetik a fluxus értékét, akár nullára is.

- **Koncentráció-polarizáció**

A membránszűrés során a szétválasztás lényege, hogy az oldószer átjut a membránon, az oldott anyagokat ill. a szuszpendált részeket pedig a membrán visszatartja valamilyen mértékben, a membrántól, az anyagtól és a műveleti paraméterektől függően. Ennek következtében a szűrés kezdetekor tiszta membrán felületén először kisebb, majd egyre nagyobb mértékben feldúsul a szűrt anyag, és kialakul a membrán felületével párhuzamos gélréteg (ellenállása: R_G), melynek állandó c_G koncentrációja nagyobb, mint a főtömeg c_B koncentrációja, és mellette a határréteg, mely R_H ellenállással jellemezhető (8. ábra). A gélréteget és a határréteget együttesen koncentráció-polarizációs rétegnek nevezzük (ellenállása: R_P). A c_B főtömeg koncentráció a határrétegben emelkedik, míg eléri a c_G gélréteg koncentrációt. A szűrés megtörténte után eredményként a c_p koncentrációjú permeátumot kapjuk. A folyamat hajtóereje a Δp_{TM} transzmembránnyomáskülönbség, ennek hatására létrejön a J fajlagos szűrletáram vagy fluxus.



8. ábra A keresztáramú szűrés ábrázolása

A kialakuló gélrétegnek kettős hatása van. A kis molekulatömegű oldott anyagok szűrésénél a gélréteg nagyobb koncentrációja miatt a permeátum koncentrációja is nagyobb lesz, így csökken a visszatartás. Amennyiben nagy molekulatömegű oldott anyagot szűrünk, akkor a gélréteg egy másodlagos szűrőréteget képezhet, ennek következtében a kis molekulatömegű anyagok visszatartása javul. Mindkét esetben a gélréteg kialakulásával csökken a fluxus (BÉLAFINÉ 2002). Természetesen a kialakuló gélréteg szerkezete nagymértékben függ az azt alkotó anyagoktól és a környezetétől, pl. humuszanyagok szűrése esetén nagy ionerősség, alacsony pH, kétértékű kationok jelenlétében vagy a koncentráció növekedésével a membrán felületén kialakuló gélréteg is vastagabb, így erős fluxuscsökkenés alakul ki. A pH növekedés, ionerősség csökkenés stb. hatására a gélréteg laza, vékony, ill. kismértékű az eltömődés, így a fluxuscsökkenés is (HILAL 2004, ZSOLNAY 2002).

- Eltömődés

A fluxuscsökkenés másik oka a koncentráció-polarizáció mellett a membránok eltömődése. Az eltömődés különböző módokon mehet végbe. Nagy koncentrációjú szűrendő oldat esetén lehetséges a felületi lerakódás, „lepény” képződik a membránon. Lehetséges a részecskék felületi adszorpciója, ill. létrejöhet a membrán felületén a csapadékképződés (scaling). Eltömődhetnek a membrán pórusai is, ekkor a részecskék a pórusok belső felületén adszorbeálódnak, vagy „beszorulhatnak”, megrekedhetnek a pórusban, illetve hidat képezhetnek a pórusok bemeneténél is.

Az eltömődés során a fluxus annyira csökken, hogy már nem lehet gazdaságosan működtetni a membrán-berendezést. Ilyenkor le kell állítani a szűrést, és sor kerül a membrán visszamosására, tisztítására. Reverzibilis eltömődés esetén visszaállítható az eredeti, vagy közel eredeti fluxus. Amennyiben az eltömődés irreverzibilis, az azt jelenti, hogy a visszamosás nem eredményes, ekkor szükséges a membrán cseréje (BÉLAFINÉ 2002, ÖLLŐS 1998).

2.4.6. A membránszűrés modellezése

Többféle modell született a membránszűrés folyamatának leírására, ezek közül az anyagátadási, az ellenállás- és az ozmózisnyomás-modell a legfontosabbak.

2.4.6.1. Anyagátadási modell

A keresztáramú ultraszűrés során az oldószer és az oldott anyag, ill. a szuszpendált részecskék a membrán felületével párhuzamosan áramlanak. Ekkor a transzmembrán-nyomáskülönbség (Δp_{TM}) hatására a pórusméretnél kisebb molekulák átjutnak a membránon, az annál nagyobbakat pedig a membrán visszatartja. Ezek a molekulák koncentrálnak. A koncentráció polarizáció folytán növekszik a membránellenállás, ezáltal csökken a permeátum áthaladási sebessége (fluxusa). Viszont ezzel párhuzamosan, tekintve, hogy a membrán felületén képződött molekularétegben a koncentráció lényegesen nagyobb, mint a szűrendő folyadék elegy főáramában, a koncentráció kiegyenlítődés érdekében az oldószer konvektív áramával szemben ellentétes irányú molekuláris diffúzió indul meg (RAUTENBACH 1997). A szűrés során kialakulhat a gélréteg – ennek koncentrációja állandó – ill. a határréteg, melynek c_M koncentrációja tart a gélréteg koncentrációjához (8. ábra).

Állandósult áramlási-, hőmérsékleti- és nyomásviszonyok esetén a két áramlás kiegyenlíti egymást.

$$J \cdot (c - c_p) = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

A differenciálegyenlet szétválasztható, az integrálási határokat a megtett diffúziós úthossz (x) esetén 0-tól δ -ig tartó határréteg vastagságra, míg a koncentrációt (c) a főtömeg (c_B) és a membrán felületi koncentrációjára (c_M) vonatkoztathatjuk (c_p a permeátum koncentrációja).

$$J \int_0^\delta dx = D \cdot \int_{c_M}^{c_B} \frac{1}{c - c_p} \cdot dc \quad (7)$$

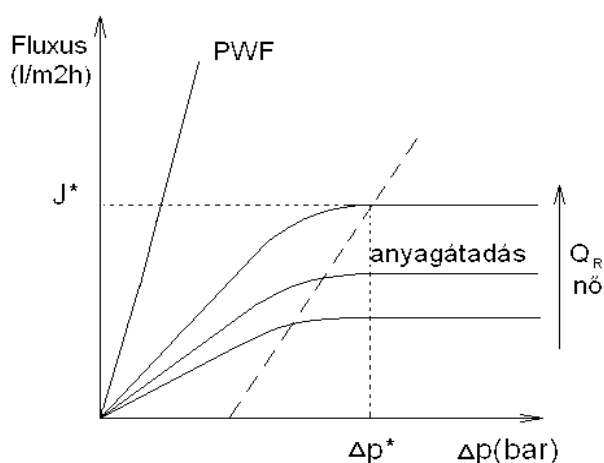
Integrálás és egyenletrendezés után a permeátum fluxusára a következő kifejezést kapjuk.

$$J' = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \frac{c_M - c_P}{c_B - c_P} = k \cdot \ln \frac{c_M - c_P}{c_B - c_P} \quad (8)$$

ahol δ a hidrodinamikai határréteg vastagságát [m] jelöli, a $D/\delta=k$ érték pedig az anyagátadási együttható [m/s].

A recirkulációs áram növelésével az átáramló szűrlet sebessége növekszik, ezáltal a gélréteg ellenállása csökken egészen addig, míg a felületi koncentráció értéke el nem éri azt a határértéket, ahol az oldott anyag a membránon kirakódik. Az ekkor kialakuló gélréteg-koncentráció (c_G) a kiülepedett makromolekulákra jellemző konstans, így a hajtóerőtől függetlenné és a folyamatban állandóvá válik.

A transzmembrán-nyomás növelésével a fluxus egyenes arányban növekszik tiszta víz (PWF) esetén, míg oldatoknál a fluxus csak egy bizonyos értékig növelhető, mivel a gélréteg és az oldat főtömegének koncentrációkülönbsége folytán a kialakult ellenáramú diffúzió kontrollálja azt (9. ábra).



9. ábra. A fluxus változása a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében tiszta víz (PWF, pure water flux) és oldatok esetében

A gélkoncentráció tekintetében erre az állandósult állapotra a következőképpen írható fel az anyagátadási modell feltételezve, hogy $c_G \gg c_P$ $c_P \sim 0$

$$J' \cdot c = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (9)$$

A differenciál-egyenlet szeparálását követően a koncentráció esetében az integrálás felső hataraként a már kialakult gélkonzentrációt választhatjuk meg. Egyenletrendezés után a szűrletteljesítményre kapjuk az összefüggés végső megoldását, ahol, mint előbb, $k=D/\delta$.

$$J' \cdot \int_0^{\delta} dx = D \cdot \int_{c_B}^{c_G} \frac{1}{c} \cdot dc \quad (10)$$

$$J' = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_G}{c_B} = k \cdot \ln \frac{c_G}{c_B} \quad (11)$$

Ha a betáplált elegy árama állandó koncentrációjú ($c_B=\text{áll.}$), akkor az egyenletben a koncentrációhányados is állandó, így a szűrletteljesítményt elsősorban az áramlási viszonyoktól függő anyagátadási tényező befolyásolja. Az anyagátadási tényező a szűrendő elegy fizikai tulajdonságainak is függvénye, de mivel ezek az értékek állandó hőmérsékleten közel állandónak tekinthetők, így elsősorban a membránmodul geometriai jellemzői a meghatározók.

Ha a (8) egyenlet mindkét oldalát a természetes alapú logaritmus, e alapjára emeljük, kapjuk a β mértékegység nélküli arányszámot. A β definiálható koncentráció-polarizációként:

$$\beta = e^{\frac{J'}{k}} = \frac{c_M - c_P}{c_B - c_P} \quad (12)$$

A k anyagátadási tényezőt a Sherwood-számból számíthatjuk, mely függ a modul geometriai tulajdonságaitól, valamint a betáplált elegy anyagi jellemzőitől. Az áramlási viszonyok ismeretében határozhatjuk meg Sherwood-számot a (13) összefüggés segítségével lamináris és turbulens esetben. Átmeneti tartományra nem található az irodalomban képlet, ezért a lamináris és turbulens tartományra érvényes képlet konstansait határozzuk meg mérési adatok alapján modellezéssel, vagy a hőtani analógia alkalmazásával állíthatunk fel új összefüggést (MULDER 1997, CHERYAN 1998, FALTIN 1970):

Lamináris és turbulens:
$$Sh = \frac{k \cdot d_e}{D} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \cdot (d/L)^c \quad (13)$$

2.4.6.2. Ellenállás-modell

Az ellenállás-modell MF, UF és részben NF esetére is alkalmazható. RO membránoknál a molekulák között egyéb kölcsönhatás is van és gyakran jelentős ozmózisnyomással is számolni kell (RAUTENBACH 1997).

Az ellenállás-modell az Ohm törvény mintájára (CHERYAN 1998):

$$J' = \frac{\Delta p'_{TM}}{R_M + R_P + R_F} \quad (14)$$

ahol $R_P = R_G + R_H$:a polarizációs réteg ellenállása [Pas/m], mely a gélréteg és a határréteg ellenállásának összege, R_M : a membrán ellenállása, valamint R_F : az eltömődésből eredő ellenállás.

Ionmentes vízzel végezve a membránszűrést nem keletkezik gélréteg ($R_G=0$) és elhanyagolható a határréteg ellenállása ($R_H \cong 0$), ezért

$$J'_{v\acute{z}} = \frac{\Delta p'_{TM}}{R_M} \quad (15)$$

Ha oldatot szűrünk, úgy kialakul R_P+R_F ellenállás, amely több változó függvénye (Q_R : recirkulációs térfogatáram, c_B : főtömeg koncentráció, T : hőmérséklet, η : dinamikai viszkozitás).

$$R_P + R_F = f(\Delta p_{TM}, Q_R, c_B, T, \eta) \quad (16)$$

Amennyiben Q_R = áll, c_B =áll, T =áll, és a szűrlet viszkozitásával számolunk, akkor a membránellenállás és a polarizációs ellenállás és az eltömődésből adódó ellenállás összege gyakorlatilag független lesz a hőmérséklettől:

$$J' = \frac{\Delta p'_{TM}}{\eta(R'_M + R'_P + R'_F)} \quad (17)$$

ahol η a szűrlet viszkozitása [Pas], és R'_M , R'_P ill. R'_F mértékegysége [1/m].

2.4.6.3. Ozmózisnyomás-modell

Az ellenállásmodellben eredetileg szerepelt a $\Delta\pi$ ozmózisnyomás, de feltételezve, hogy a transzmembrán nyomáskülönbséghez képest az értéke elhanyagolható, így az ellenállásmodell egyszerűsödött. A további kutatások során azonban bebizonyosodott, hogy sok esetben, pl. must koncentrálsánál (REKTOR et al. 2004, REKTOR és KOZÁK 2004) az ozmózisnyomás meghatározó jelentőségű lehet a membránszűrés során (CHERYAN 1998).

Így az ozmózisnyomás-modell a szűrlet teljesítményt a transzmembrán-nyomáskülönbség és a membrán két oldala közötti ozmózisnyomás-különbség különbségeként értelmezi (Cheryan 1998):

$$J' = K_M \cdot (\Delta p'_{TM} - \beta \cdot \Delta\pi) \quad (18)$$

ahol K_M a membrán permeabilitása [m/(kPas)], továbbá $K_M = 1/R_M$; $\Delta\pi$ az ozmózisnyomás különbség [kPa], β a koncentráció-polarizáció és J' a szűrletteljesítmény [m/s].

Az ozmózisnyomás különbség a van't Hoff törvény alapján írható fel (MULDER 1997):

$$\Delta\pi = (c_R - c_P) \cdot R \cdot T \quad (19)$$

ahol c_R a retentátum koncentrációja [kmol/m³], c_P a permeátum koncentrációja [kmol/m³], R az egyetemes gázállandó = 8,314 kJ/(kmol K) és T a szűrés hőmérséklete [K].

Behelyettesítve a következő kifejezéshez jutunk:

$$J = \frac{\Delta p'_{TM}}{R_M} - \beta \cdot \frac{(c_R - c_P) \cdot R \cdot T}{R_M} \quad (20)$$

ahol a $\Delta p'_{TM}/R_M$ kifejezés a membránszűrés ellenállás modellje alapján a tiszta víz fluxusa azonos körülmények között mérve.

3. Célkitűzések

Méréseimet három fő témakörben végeztem. Célom egyrészt Magyarországon, elsősorban az alföldi vizek minőségét rontó huminsavak eltávolíthatóságának vizsgálata ultra- és nanoszűréssel, mivel azok a hagyományos víztisztítási eljárások során alkalmazott fertőtlenítőszerrel reakcióba lépnek, és ezen reakciók során rákkeltő anyagok keletkeznek. További feladatot jelent a magyarországi ivóvizekben túlzott mértékben jelenlevő arzén eltávolítása nanoszűrés és fordított ozmózis segítségével. Mivel gondot okoz a membránszűrés során keletkező, nagy arzén- és huminsav-tartalmú, veszélyes hulladéknak minősülő szennyvizek elhelyezése, ezért ezek kezelésének, besűrítésének lehetőségeit is kutatom.

Modellezés során az ivóvizek arzénmentesítésével nem foglalkoztam, mivel GERGELY (2001) munkájában azt részletesen kutatja. Az irodalomban kevés adat szerepel huminsavas vizek membránszűrésének modellezéséről, így vizsgálom az irodalomban lamináris áramlási tartományra fellelhető, az anyagátadási modell alkalmazásához szükséges kritériális egyenlet érvényességét huminsavas vizek esetére, továbbá új kritériális egyenletet szeretnék felállítani átmeneti áramlási tartományra. Fontos célomnak tekintem a membránszűrés és szennyvízkezelés gazdaságosságának vizsgálatát.

Kísérleteimben a következő részcélokat igyekszem megvalósítani:

a) Huminsav-eltávolítási kísérletek:

- a megfelelő membrán kiválasztása (membrán screening) nagy huminsav-tartalmú modell-oldatból és természetes kútvizekből történő huminsav eltávolításra, hatféle ultraszűrő és kétféle nanoszűrő membránon, a műveleti paraméterek változtatásával (transzmembrán nyomáskülönbség, recirkulációs térfogatáram), állandó hőmérsékleten
- félüzemi kísérletek elvégzése a kiválasztott ultraszűrő membránon

b) Arzén-eltávolítási kísérletek

- laboratóriumi kísérletek arzéneltávolításra, vizsgálva az oxidálószer (KMnO_4) ill. huminsav adagolás hatását az arzénvisszatartásra
- félüzemi kísérletek arzéneltávolításra nanoszűrő és fordított ozmózis membránokkal, különféle oxidálószerrel (ózon, H_2O_2 , NaOCl , levegő, KMnO_4) hatásának vizsgálata

c) Kísérletek arzénes szennyvíz kezelésére

- besűrítési kísérletek nanoszűrő és fordított ozmózis membránokon, vizsgálva a gazdaságos sűrítési arány elérését
- laboratóriumi kísérletek arzéneltávolítás mészlágyítással történő megvalósítására, kombinálva oxidálással (KMnO_4), NaOH adagolással, ill. mikroszűréssel
- laboratóriumi kísérletek arzén H_2S adagolással történő kicsapására

d) Modellezés

- laboratóriumi és félüzemi szűrési és besűrítési kísérletek alapján az anyagátadási tényezők meghatározása huminsavat tartalmazó kútvizek esetén
- az anyagátadási modellhez szükséges kritériális egyenletek érvényességének vizsgálata huminsavas kútvizek esetén lamináris áramlásra, ill. új kritériális egyenlet felállítása átmeneti áramlási tartományra
- a mészlágyítást és mikroszűrést alkalmazó szennyvízkezelési kísérletekben mikroszűrés modellezése az ellenállásmodell segítségével

e) Gazdaságossági elemzés

- az arzén ill. huminsav membránszűrésének gazdaságossági vizsgálata
- az arzénes szennyvíz kezelésének gazdasági vizsgálata
- komplex víztisztítási-szennyvízkezelési eljárás gazdaságossági elemzése

4. Anyagok és módszerek

4.1. Huminsav eltávolítás

4.1.1. Huminsav eltávolítási kísérletekben felhasznált anyagok

4.1.1.1. Laboratóriumi mérések

A huminsavak eltávolítását célzó kísérletekben a következő anyagokkal dolgoztam:

- ionmentes víz: ennek segítségével jellemeztem a membránokat, ill. a tisztításra használtam,
- huminsav-modell-oldat: kereskedelmi huminsav készítmény (Sigma-Aldrich GmbH., Németország) ionmentes vízben oldva. Koncentrációja kb. 10 mg/L, ezzel modelleztem a természetes kútvizeket,
- természetes kútvizek: származási helyük Zenta (Szerbia), Békéscsaba, Orosháza; 254 nm-en mért abszorbanciájuk rendre: 0,402; 0,393; 0,261. A kútvizek mindegyike sárgás színű, kismértékben opálos, nagy szervesanyag és huminsav tartalmú kútvíz, huminsav koncentrációjuk kb. 10-21 mg/L közé esik.

4.1.1.2. Félüzemi mérések

Félüzemi huminsav eltávolítási kísérleteimet Békéscsabán végeztem, az ottani nagy huminsav koncentrációjú kútvízzel. A víz teljes kémiai elemzését az 5. sz. Melléklet tartalmazza.

4.1.2. Huminsav eltávolítási kísérletekben alkalmazott membránok és berendezések

4.1.2.1. Laboratóriumi mérések

Kísérleteim első részében négy különböző ultraszűrő lapmembránt vizsgáltam, melyeknek a vágási értéke (MWCO) rendre 100 kDa, 15 kDa, 6 kDa és 5kDa volt (jelük: M1-M4). Mivel az ultraszűrés eredménye nem volt megfelelő, ezért később két további nanoszűrő lapmembrán (0,4 és 0,3 kDa vágási érték; M7 és M8), majd a továbbiakban a köztes mérettartományban két üregesszál ultraszűrő membrán (2 és 1 kDa; M5 és M6 jelű membránok) alkalmazhatóságát teszteltem. A felhasznált lapmembránok felülete 0,047 m² volt, az üregesszál modulok szűrőfelülete 0,012 m², a membránok jellemző adatait az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat A huminsav-eltávolítási kísérletekben alkalmazott membránok

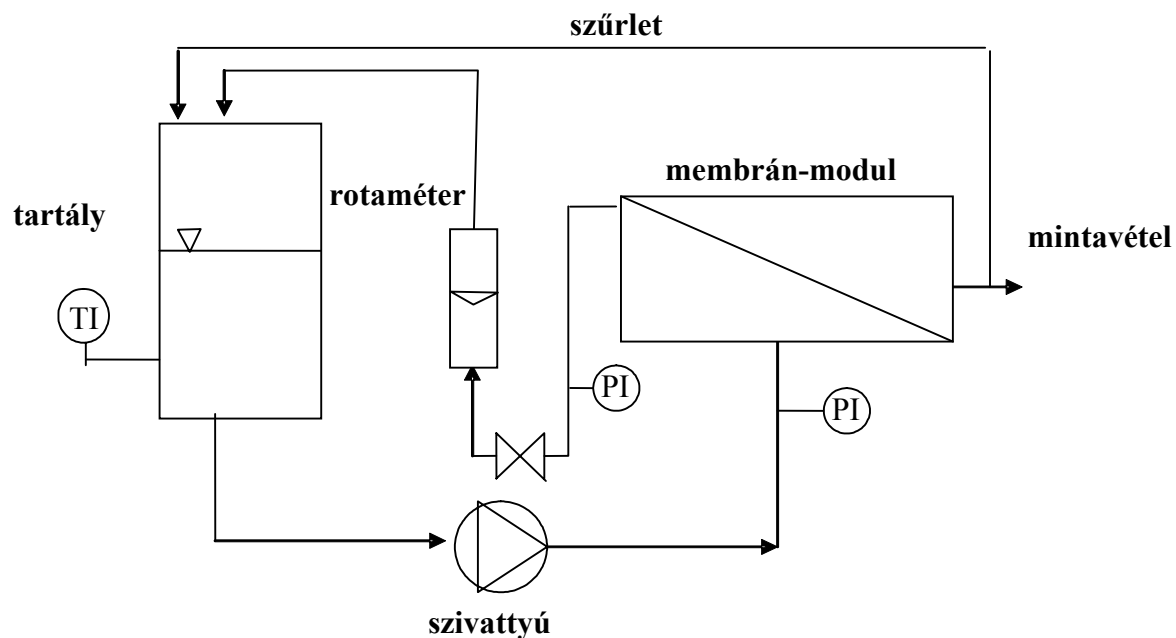
Folyamat	Membrán		Gyártó	Anyag	Kialakítása	MWCO (kDa)	Tiszta víz fluxus (L/m ² h) t=25 °C
	kód	típus					
UF	M1	BFM-70100	Berghof	Poliéter-szulfon (PES)	lap	100	222,2*
UF	M2	SP 015 A	Zoltec	Poliéter-szulfon (PES)	lap	15	213,6*
UF	M3	SP 006 A	Zoltec	Poliéter-szulfon (PES)	lap	6	191,5*
UF	M4	BFM-3705	Berghof	Poli-aril-éter-keton (PAES)	lap	5	76,1*
UF	M5	PM2	Koch	Poliszulfon(PS)	üregesszal	2	50,2**
UF	M6	PM1	Koch	Poliszulfon (PS)	üregesszal	1	41,0**
NF	M7	NF 200	Dow/Filmtec	Poliamid	lap	0,4	84***
NF	M8	NF 45	Dow/Filmtec	Poliamid	lap	0,3	55***

* 4 bar-on mérve

** 1 bar-on mérve

*** 10 bar-on mérve

Az M1-M4 ill. M7-M8 membránok lapmembránok voltak, az ezeket tartalmazó DDS-Minilab típusú laboratóriumi berendezés felépítését a 10. ábra szemlélteti, fényképe a 11. ábrán látható.



10. ábra A huminsavas kísérleteknél a DDS-Minilab berendezés folyamatvázlata



11. ábra A DDS-Minilab berendezés fényképe

A mérések kezdetekor a szűrendő folyadékot a táptartályba töltöttem. Innen egy dugattyús szivattyú juttatta a folyadékot a membrán felületére, ahol keresztáramú (cross-flow) szűrés történt. A permeátum egy részét mintavétel céljából elvettem, a többi részét visszavezettem a táptartályba. A koncentrátum recirkulációs térfogatáramát fordulatszám-szabályozó segítségével állítottam be, értékét rotaméterrel mértem. A nyomást membrán-szeleppel szabályoztam. A szűrendő folyadék állandó hőmérsékletét (25 °C) termosztáttal biztosítottam.

Az üregesszál membrán modulokat 15 db, egyenként 11 cm hosszú, 1 mm belső átmérőjű membránszálból készítettem, a félkész modul fényképe a 12. ábrán látható. Az M5 és M6 modulokat tartalmazó berendezés folyamatábrája hasonló a 10. ábrán láthatóhoz.

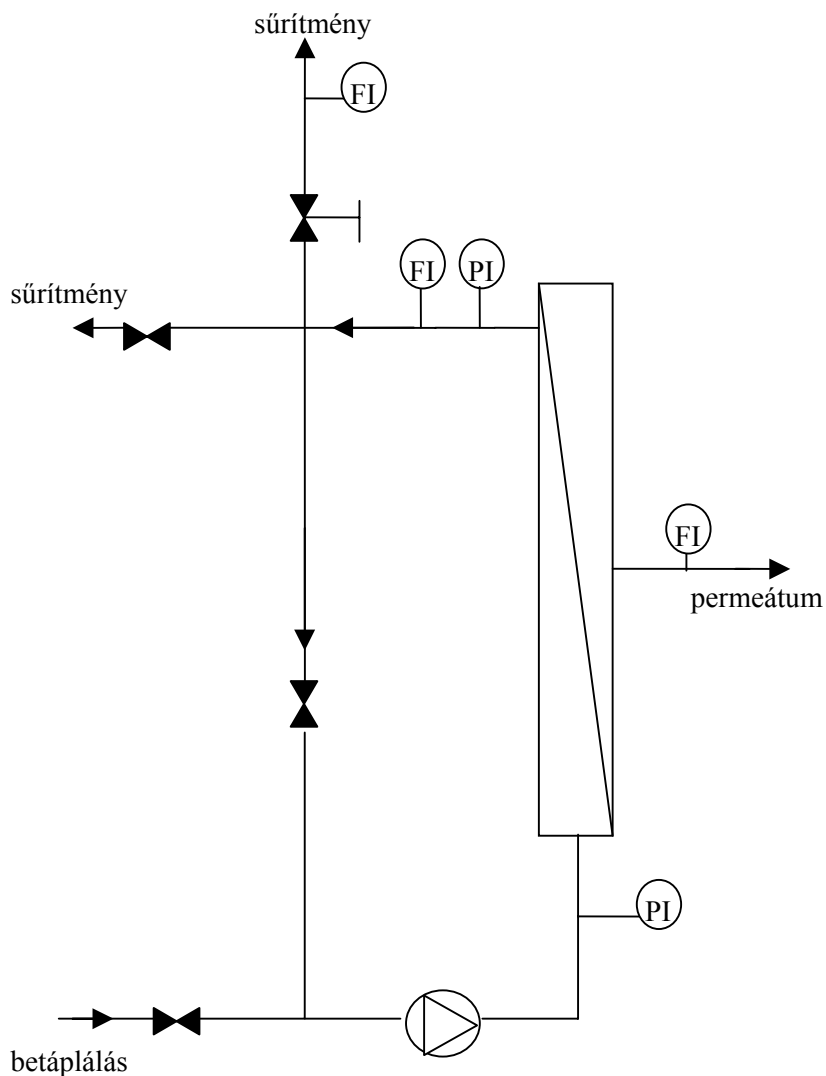


12. ábra Az M5 vagy M6 membrán modul fényképe félkész állapotban

4.1.2.2. Félüzemi mérések

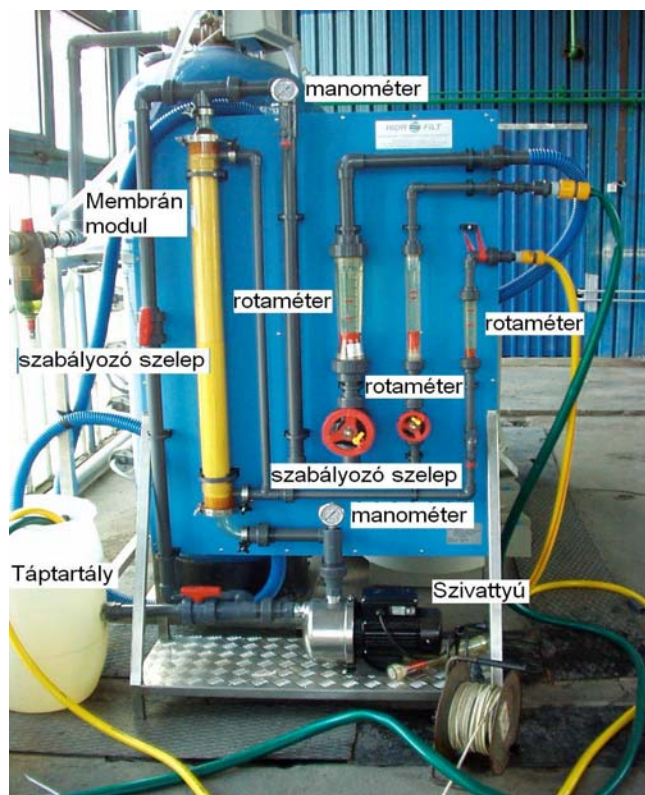
A félüzemi berendezéshez szükséges membrán kiválasztása a laboratóriumi kísérletek alapján történt. A laboratóriumi kísérletek alapján az M5 és M6 kóddal ellátott membránok voltak megfelelőek, azaz a 2 és 1 kDa vágási értékűek. Mivel a 2 kDa vágási értékű membrán profiltisztítás áldozata lett, a cég már nem gyártja, így az 1 kDa vágási értékű membránnal végeztem a további, félüzemi kísérleteket. A

kiválasztott 2,3 m² szűrőfelületű, 1000 Da vágási értékű poliszulfon üregesszál ultraszűrő modullal (Koch gyártmány) szerelt berendezés folyamatvázlata a 13. ábrán, fényképe a 14. ábrán látható.



13. ábra A félüzemi ultraszűrő berendezés (huminsav eltávolításra) folyamat-vázlata

A berendezés elindítása után a szürendő víz a táptartályon keresztül, egy szivattyú segítségével jut el a membrán felületére. A recirkulációt szabályozó szelep segítségével a megfelelő recirkulációs térfogatáram beállítható, mely értékét a rotaméter jelzi. A permeátum mennyisége szintén rotaméterrel mérhető.



14. ábra A membránszűrő berendezés felépítése

4.1.3. Huminsav analízis

A vízben lévő oldott szerves anyagok (humín anyagok) mennyiségének meghatározására különböző módszereket használnak, melyeket már a 2.2.4. fejezetben ismertettem. Kísérleteim során, más kutatókhoz hasonlóan (AOUSTIN et al. 2001, CHO et al. 1999, GORENFLO et al. 2002, LIN et al. 1998, SEIDEL és ELIMELECH 2002), 254 nm hullámhosszon az abszorbancia mérésével határoztam meg a humín anyagok mennyiségének változását, kalibrációs egyenes felvétele után. Az abszorbanciát a Spectronic Genesys 5 típusú spektrofotométeren mértem. Továbbá a Bajai Vízmű Rt.-nél határozták meg a minták összes szerves széntartalmát (TOC [mg/L]) és oldott szerves széntartalmát (DOC [mg/L]) Elementar High TOC analizátorral (Elementar GmbH., Hannau).

4.2. Arzéneltávolítás

4.2.1. Arzéneltávolítási kísérletekben felhasznált anyagok

4.2.1.1. Laboratóriumi mérések

A laboratóriumi arzéneltávolítási kísérletekben a következő anyagokkal dolgoztam:

- ionmentes víz a membránok jellemzésére és mosására
- arzén modell-oldat: kb. 200 µg/L arzént tartalmaz As(III) formában, ionmentes vízben oldva. Minden modell-oldat ioncserélt víz és As₂O₃ felhasználásával készült. Az arzén-trioxid nehezen oldódik hideg vízben, viszont félórás forralás után 100 %-os az oldódása, ilyenkor As³⁺ keletkezik (H₃AsO₃ formában).
- arzén modell-oldat, oxidált állapot: As-koncentrációja kb. 200 µg/L, a teljes arzéntartalmat KMnO₄ adagolással oxidáltam As(V)-té
- arzén- és huminsav-tartalmú modell-oldat: kb. 10 mg/L huminsavat és kb. 200 µg/L arzént (As(III)) oldottam ionmentes vízben
- arzén- és huminsavtartalmú modell-oldat, oxidált állapot: kb. 10 mg/L huminsavat és kb. 200 µg/L oxidált arzént (As(V)) tartalmaz ionmentes vízben (az arzén oxidációt KMnO₄-oldattal végeztem)

4.2.1.2. Félüzemi mérések

Félüzemi kísérleteket végeztem Baranya-megyében, Gyöngyfán, majd Békés-megyében, Békéscsabán. Mindkét helyen nagy arzéntartalmú kútvízzel dolgoztam, a kútvizek arzéntartalma 160-214 µg/L között (Gyöngyfa) és 110-130 µg/L között (Békéscsaba) volt. A vizek általános analízisének eredményeit a 4. és 5. Melléklet tartalmazza.

Félüzemi kísérleteimben vizsgáltam az oxidálószeres hatásait is. Az alkalmazott oxidálási módok a következők voltak: Gyöngyfán ózonizálást alkalmaztam (0,5 g/h és 1,1 g/h), Békéscsabán levegőztetést (0-20 perc), NaOCl-ot (0-3 mg/L), H₂O₂-ot (0-50 mg/L) ill. 10 mg/L H₂O₂-ot (hatóidő: 0-30 perc) és KMnO₄-ot (0-0,7 mg/L).

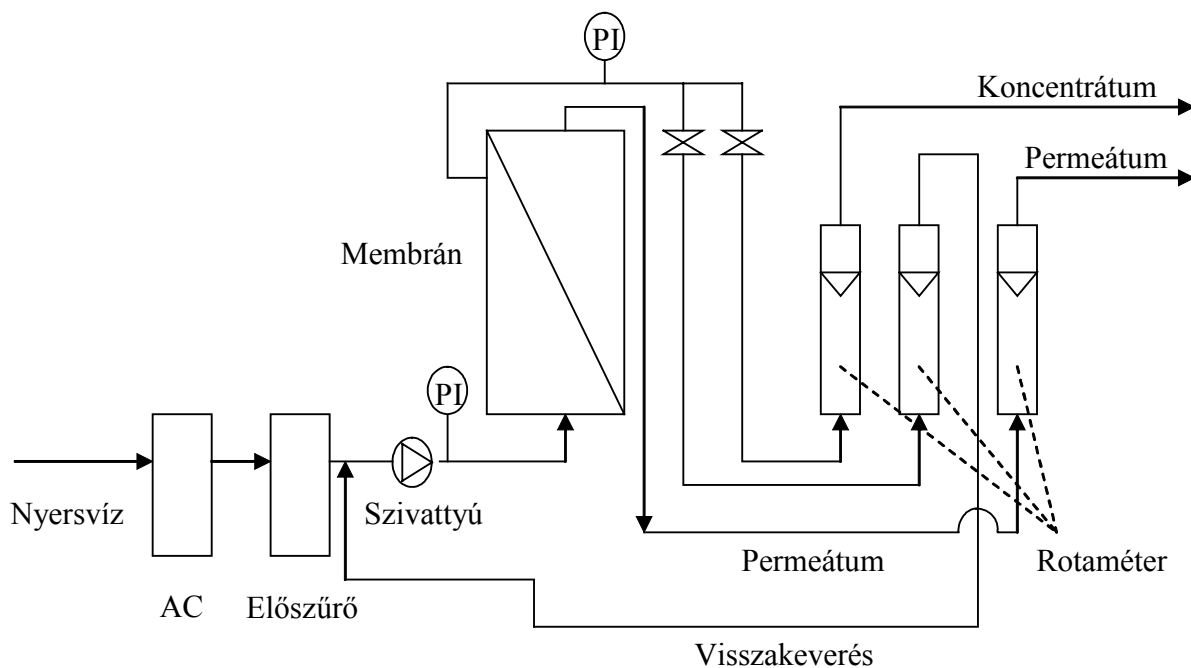
4.2.2. Arzéneltávolítási kísérletekben alkalmazott membránok és berendezések

4.2.2.1. Laboratóriumi mérések

A laboratóriumi arzéneltávolítási kísérletek során a 10. és 11. ábrán bemutatott DDS-Minilab laboratóriumi berendezést alkalmaztam. A vizsgált nanoszűrő membrán: NF200 (DOW-FILMTEC, NaCl visszatartás: 55-60 %). Az oxidálást KMnO_4 -tal végeztem.

4.2.2.2. Félüzemi mérések

Félüzemi kísérleteimet a Hidrofilt Kft. tulajdonát képező mobil membránszűrő berendezésen végeztem. A készülék felépítését a 15. ábra szemlélteti, fényképe a 16. ábrán látható. A berendezést félüzemi nanoszűrő és fordított ozmózis spiráltekercs modulokkal működtettem.



15.
ábra
A
félüze
mi
arzéns
zűrő
beren
dezés
vázlat
a

A kezelendő nyersvizet először egy aktívszén-szűrőn, majd $5\text{ }\mu\text{m}$ -es előszűrőn szűrtem. Az előtisztított vizet ezután szivattyú szállította a $6,4\text{ m}^2$ szűrőfelületű nanoszűrő vagy fordított ozmózis spiráltekercs modulra, ahonnan keresztáramú (cross-flow) szűrés után elvezettem a permeátumot és a koncentrátumot. A permeátum és az elvezetett koncentrátum árama ill. a visszakeverés is szabályozható volt, térfogatáramukat $50 - 500\text{ L/h}$ -s rotaméterrel mértem. A membránmodul előtti és utáni nyomásértékek a nyomásmérőkről leolvashatóak.



16. ábra A félüzemi arzénszűrő berendezés

Négyféle poliamid anyagú kompozit spiráltekercs membránt alkalmaztam, jellemzőiket a 6. táblázat foglalja össze.

6. táblázat Az arzén-eltávolításra alkalmazott membránok jellemzői

Típus	Gyártó	Membránművelet	NaCl visszatartás %	Permeátum áram (m ³ /nap)
NF 200	DOW-FILMTEC	nanoszűrés	55-60	27,7
TFC-ULP	KOCH	fordított ozmózis	99	8,7
ACM4	TRISEP	fordított ozmózis	99	12,1
ACM2	TRISEP	fordított ozmózis	99,5	8,7

4.2.3. Arzén analízis

A Gyöngyfán vett arzéntartalmú minták analízisét Szigetváron, a Baranya Megyei Víz- és Csatornamű Vállalat laboratóriumában vizsgálták, a további mintáim arzéntartalmát pedig Békéscsabán, akkreditált ÁNTSZ-laborban határozták meg. Mindkét helyen az MSZ 1484-3:1998 szabvány szerint grafitkemencés technikát (ETA-AAS) alkalmaztak.

Mivel az arzén tartalom összetétele változik a minták tárolása során, ezért abban az esetben, ha a minták analízise nem történik meg 24 órán belül, a minták tartósítása szükséges. Az egyik konzerválási lehetőség az ionmentes víz aszkorbinsavas oldatának adagolása, a gyakorlatban azonban az olcsóbb sósavas tartósítást alkalmazzák, amivel a minta pH-ját 2 alá csökkentik. Így az általános adagolási arány kb. $0,5 \text{ cm}^3$ tömény sósav 1 dl arzéntartalmú mintához.

4.3. Arzénes szennyvíz kezelése

A vizsgált kútvizek (esetünkben Békéscsabán $120\text{--}130 \text{ }\mu\text{g/L}$ arzéntartalom) nanoszűrése során nagy koncentrációjú ($500\text{--}700 \text{ }\mu\text{g/L}$ arzéntartalom) kútvízsűrítmény, továbbiakban szennyvíz keletkezik, melynek kezelése vagy elhelyezése máig nem problémamentes. Ezért vizsgáltam ezen arzénes szennyvizek kezelésének lehetőségeit. A kísérletek során a következő kezelési módokat tanulmányoztam:

- a) Besűrítés: a szennyvíz mennyiségének csökkentésére besűrítési kísérleteket végeztem nanoszűrő és fordított ozmózis membránokon.
- b) Mészlagytítás + mikroszűrés (MF) vagy üleptítés: az arzén kicsapódását analitikai tisztaságú Ca(OH)_2 adagolással végeztem, a szennyvíz pH-jának emelésére NaOH-t adagoltam, KMnO_4 adagolással vizsgáltam oxidálószer hatását. A csapadék eltávolítására mikroszűrést (MF membrán, gyártó: PALL, pórusméret: $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, csöves kerámia membrán) ill. üleptítést alkalmaztam.
- c) Kén-hidrogénes kicsapódás: vizsgáltam a H_2S gáz hatására bekövetkező arzén-kicsapódást.

4.3.1. Szennyvízkezelésnél felhasznált anyagok

- ionmentes víz: membránjellemzés és mosás céljából
- modell-oldat: a meszes lágyítás+mikroszűrés kombinált eljárás során alkalmaztam arzénes modell-oldatokat. A modell-oldatok As(III)-t tartalmaztak ionmentes vízben oldva, koncentrációjuk a természetes kútvízsűrítményekét követi (620 és $1300 \text{ }\mu\text{g/L}$).

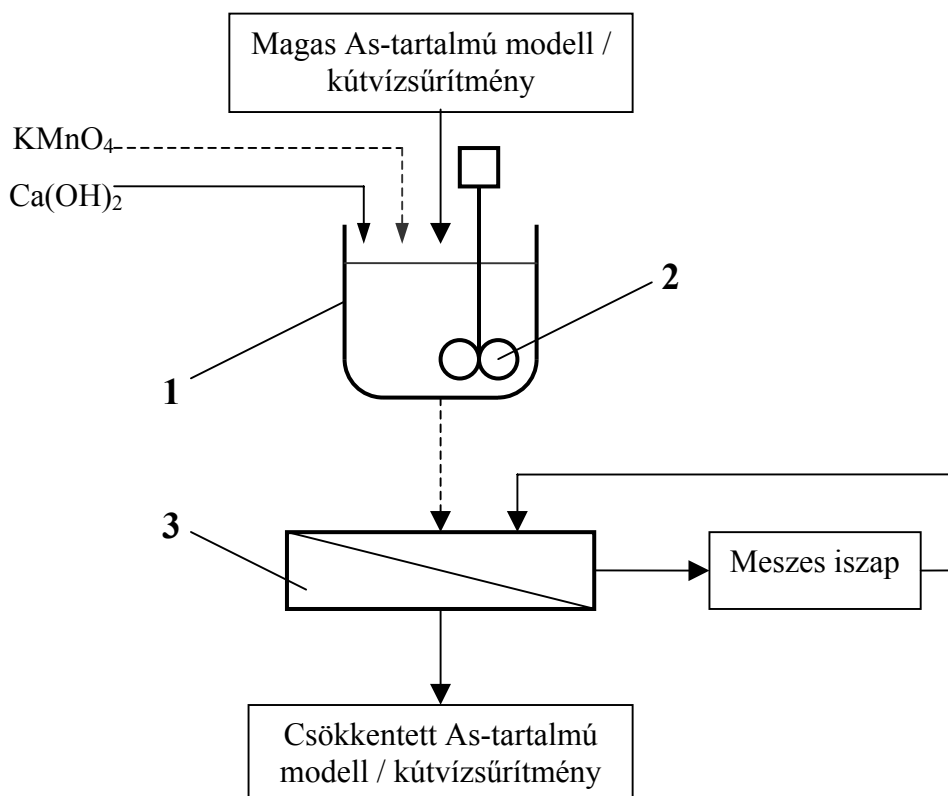
- szennyvizek: Az arzénos szennyvíz kezelése során kis koncentrációjú nyersvízként a nagy arzéntartalmú kútvíz nanoszűrése során keletkezett retentátumot alkalmaztam (As: 500-700 µg/L), nagy koncentrációjú szennyvíz ennek nanoszűrése során keletkező retentátum volt (As: ~1300 µg/L). A szennyvizekben az arzenát (As(V)) dominált, mivel egyrészt a sűrítmények készítése során a nanoszűrő membrán az As(V)-ot nagyobb hatásfokkal tartja vissza, másfelől a szennyvizek az állás során (1-3 hónap) a levegő (mint oxidálószer) hatására kis reakciósebességű $\text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)}$ átalakulás ment végbe. A szennyvizek erősen sárgás-barnás színezetűek a bennük található nagy mennyiségű huminsavak miatt.
- Alkalmazott vegyszerek: A besűrítési kísérletekben nem adagoltam semmilyen vegyszert a nyersvizekhez. A meszes lágyítás során a kezdeti kísérletekben nagytisztaságú Ca(OH)_2 -ot használtam, és a mérések 50 %-ában KMnO_4 adagolásával befolyásoltam az oxidációs körülményeket vizsgálva az oxidálószer hatását az arzén eltávolításának tekintetében. A mikroszűrő membrán tisztítására sósavas (~ 1 m/m %) mosást alkalmaztam.
- További mészlágyítási kísérletekben a pH növelésére NaOH-ot adagoltam, ill. a kereskedelemben kapható oltott mésszel történő lágyítás hatását vizsgáltam, és mikroszűrés helyett ülepitéssel távolítottam el az iszapot.
- A szennyvíztisztítási kísérletek utolsó szakaszában H_2S adagolással csapattam ki az arzént, ehhez vas(II)-szulfidra sósavat csepegtettem, és a keletkező kénhidrogén-gázt buborékolttam a szennyvízbe. A másik eljárás során a szennyvízhez ismert mennyiségű vas(II)-szulfidot adtam, majd tömény sósavval savanyítottam a közeget.

4.3.2. Szennyvízkezelésnél alkalmazott berendezések

a) A szennyvíz besűrítési kísérleteket nanoszűréssel és fordított ozmózissal végeztem. A vizsgált membránok között az arzéneltávolítási kísérletekben is alkalmazott NF200 (gyártó: DOW-FILMTEC, NaCl visszatartás: 55-60 %, anyaga: poliszulfon) nanoszűrő membránt, ill. kétféle fordított ozmózis membránt (HR30, gyártó: DOW-FILMTEC, NaCl visszatartás: 99,4 % és ACM2, gyártó: TRISEP, NaCl visszatartás: 99,5 %) használtam.

A felsorolt membránokat a DDS-MINILAB berendezésen üzemeltettem, a berendezés folyamatvázlata a 10. ábrán látható (4.1.2.1. fejezet).

b) Mészlágyítás + mikroszűrés kombinálása esetén az alkalmazott berendezés folyamatvázlata a 17. ábrán látható. A nagy arzénkoncentrációjú modell-oldatot vagy szennyvizet a táptartályba (1) öntöttem, majd a minták egy részét KMnO_4 -tal oxidáltam. Ezáltal a mészlágyítás hatásfokát mindkét arzénforma eltávolításának mértékében vizsgálhattam.

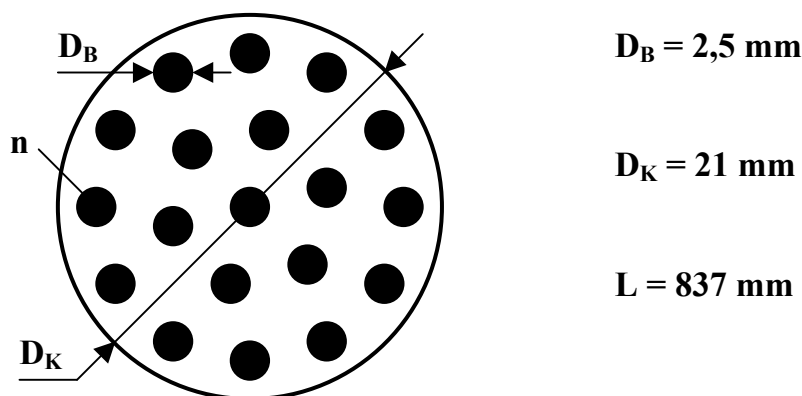


17. ábra: Arzéneltávolítás folyamatvázlata meszes lágyítás és mikroszűrés esetén (1. táptartály, 2. keverő, 3. mikroszűrő membránmodul)

Az oltott meszet (Ca(OH)_2) különböző mennyiségekben adtam a mintákhoz, modell-oldatok esetében ez 600-1400 mg/L, szennyvizeknél 1000-5000 mg/L volt. Miután a különböző dózisok különböző pH-kat eredményeztek, vizsgáltam a mészdózis-pH összefüggést is.

A KMnO_4 és a Ca(OH)_2 mintákban való elosztatását egy 90 mm átmérőjű lapkeverővel (2) végeztem. A keverő fordulatszáma körülbelül 330/perc volt. A keverési idő KMnO_4 adagolásnál 1 perc, mész adagolásnál 3,5 perc volt modell-oldatok esetében, a szennyvizeknél ugyanezen idők 2, ill. 8 perc voltak.

A keverés után a lágyított mintákat egy mikroszűrő membránon (3) szűrtem meg. A modulban egy Pall-gyártmányú, $0,45\ \mu\text{m}$ pórusméretű, $0,125\ \text{m}^2$ összes szűrőfelületű mikroszűrő csőmembrán található, anyaga kerámia, és keresztáramú szűrést valósít meg. Keresztmetszetét és jellemzőbb méreteit a 18. ábrán látható. A kerámiamembránt a mérésekre jellemző magasabb pH-tartomány ($\text{pH} > 10,5$) miatt választottam.



18. ábra: A kerámia mikroszűrő membránmodul (keresztmetszet) és jellemzőbb méretei

A membrán sósavas (1 % HCl oldat) tisztítását $25\ ^\circ\text{C}$ -on, 3 bar nyomáson, fél órán keresztül végeztem a különböző modell-oldatok és szennyvizek szűrése között. A mérésor legvégén $30\text{--}35\ ^\circ\text{C}$ -os, 1 órás mosást alkalmaztam, vizsgáltam a membrán visszamoshatóságát, ill. a koncentráció-polarizáció és eltömődés okozta ellenállásokat az ellenállás-modell felhasználásával.

c) Mészlágyítást ülepítéssel kombináló kísérletek során laboratóriumi méretekben, szakaszos kísérletekben valósítottam meg az arzéneltávolítást. 1 literes lombikokban végeztem a szennyvizekhez történő NaOH és $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolást, majd a csapadék kiválása és ülepedése után a tükros oldatból vettem az arzén- és Ca-tartalom meghatározásához szükséges mintákat.

d) A kénhidrogén adagolással történő arzéneltávolítás esetén a kénhidrogén-fejlesztés kétféle módon valósítható meg. A laboratóriumban megvalósítható módszer szerint a vas(II)-szulfidot vizes közegbe, azaz a szennyvízbe helyezem, majd hozzá sósavat csepegtetek, az oldódás során kén-hidrogén keletkezik, melynek hatására a szennyvízben megtörténik a kicsapódás. A keletkező csapadék egyszerű szűréssel eltávolítható.

A kénhidrogén adagolás másik módja (mellyel az eljárás folyamatossá tehető): vas(II)-szulfidot zárható edénybe helyezek, rá sósavat csepegtetek, és a keletkező gáznemű kénhidrogént a szennyvízbe buborékoltatom. A keletkező gáz recirkuláltatható.

Mindkét módszernél a melegítés gyorsítja a folyamatot, a csapadék megjelenéséhez kb. 1 óra szükséges.

5. Eredmények

5.1. Huminsav eltávolítási kísérletek

A huminsav eltávolítási kísérletek során először laboratóriumi körülmények között széles vágási érték tartományban (100 kDa – 0,3 kDa) különböző membránok vizsgálatával, modell-oldat és kútvizek szűrésével kiválasztottam a huminsavak eltávolítására alkalmas membránt, majd a kiválasztott membránt félüzemi méretben, Békéscsabán teszteltem. Az eredmények alapján az anyagátadási modellt alkalmaztam huminsavak eltávolítására és lamináris tartományban ellenőriztem az anyagátadási tényező számításához szükséges, irodalomban található kritériális egyenlet érvényességét. Mivel átmeneti áramlási tartományra az irodalomban nem található kritériális egyenlet, így huminsavak ultraszűrésére (átmeneti áramlási tartományra) új kritériális egyenletet állítottam fel.

5.1.1. Membrán kiválasztása huminsav eltávolítására laborméretben

5.1.1.1. Kalibrációs egyenes felvétele

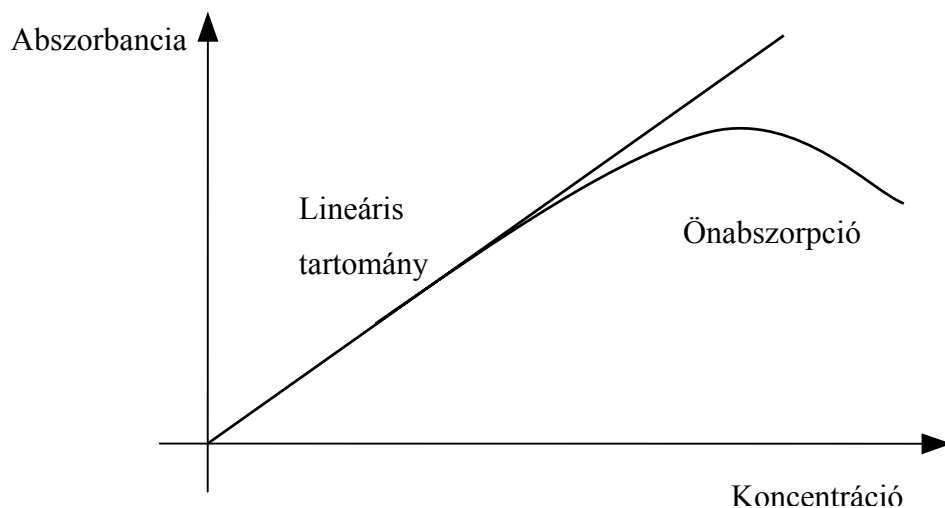
A humuszanyagok, azon belül a huminsavak minőségi és mennyiségi meghatározása nehéz feladat az analitikusok számára. Bár számos módszert dolgoztak ki erre a feladatra, a huminsavak nagyon változó szerkezete és a standardok hiánya miatt soknak az alkalmazását nem javasolják (lásd 2.2.4. fejezet, Huminsavak analitikája).

A huminsavak membránszűrésével foglalkozó irodalomban, ahogy az a 2.2.4. fejezetben is olvasható, leggyakrabban a huminsavtartalom és az azt tartalmazó vizek színe közti összefüggést kihasználó UV-abszorbancia-meghatározást alkalmazzák, 254 nm hullámhosszon mérve (AOUSTIN et al. 2001, CHO et al. 1999, GORENFLO et al. 2002, LIN et al. 1998, SEIDEL és ELIMELECH 2002). Méréseim során én is ezzel a módszerrel határoztam meg a huminsav-tartalmat.

A mérések megkezdése előtt kalibrációs egyenes felvétele volt szükséges. Modell-oldatot készítettem a kereskedelembe kapható huminsav készítményből (huminsav nátrium sója, Sigma-Aldrich Kft.). A kezdeti 200 mg/L koncentrációjú törzsoldatból mérőlombik segítségével készítettem különböző koncentrációjú hígításokat, majd minden koncentrációnál 3 párhuzamos mérést végezve mértem ezek abszorbanciáját 0-30 mg/L koncentrációig 1 mg/L-ként, ill. az 50 mg/L pontban.

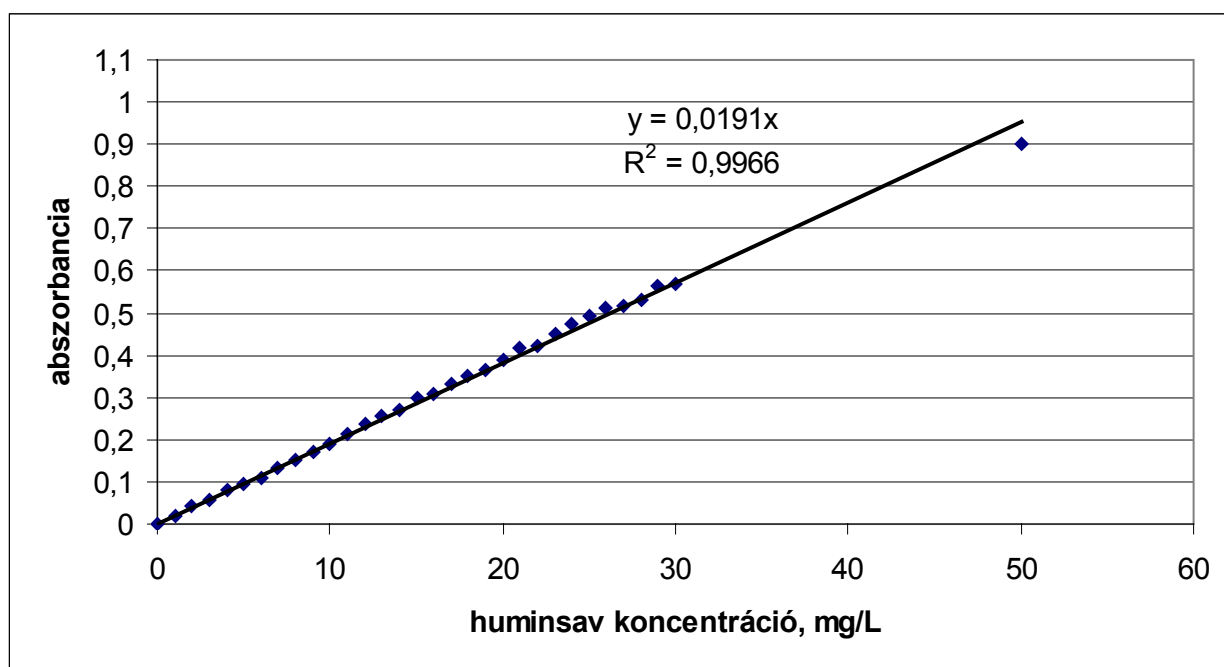
Abszorbancia-mérés esetén bizonyos koncentrációig a huminsav tartalom növelésével lineárisan emelkedik az abszorbancia értéke is. Egy bizonyos koncentráció után viszont az önabszorpció miatt

görbül a függvény (KÉKEDY 1995) (19. ábra), így a kalibrációs egyenes csak ezen kritikus huminsav-koncentráció eléréséig használható. Célom volt tehát meghatározni a kalibrációs egyenest, ill. ennek érvényességi tartományát.



19. ábra Abszorbancia és koncentráció általános összefüggése, az önabszorpció

A kalibrációs egyenes felvétele után az R^2 értéket vizsgálva megállapítható, hogy a teljes koncentrációtartományban a felvett kalibrációs egyenes jól illeszkedik a mért pontokra.



20. ábra Kalibrációs egyenes az abszorbancia mérésével történő huminsav koncentráció meghatározáshoz a 254nm-en történő abszorbancia meghatározásával

Bár a determinációs együttható (R^2) értéke jól közelíti az 1 értéket, mégis szemmel látható, hogy 50 mg/L koncentráció esetén már önabszorpció lép fel, ezért az illeszkedés jóságát a Durbin-Watson próba alkalmazásával vizsgáltam (KEMÉNY és DEÁK 2000). Elsőként a teljes tartományra (0-50 mg/L huminsav) meghatároztam a DW (Durbin-Watson) mutató értékét: $d = 0,875$. Akkor mondbató jónak az illeszkedés, ha a d érték közelít a 2-höz. 5 % szignifikanciaszint ($\alpha=0,05$) esetén $n = 32$ db mintaelemszám mellett $1,394 < d < 2,606$, így 50 mg/L-ig vizsgálva a kalibrációs egyenest nem nevezhető jónak az illeszkedés.

Amennyiben 30 mg/L-ig vizsgáljuk a kalibrációs egyeneseket, az SPSS programmal kapott eredményeket a 7. és 8. táblázat tartalmazza. A 7. táblázatból látható, hogy ebben az esetben a Durbin-Watson mutató értéke 1,506, ez $n=31$ db mintaelemszám melletti $1,387 < d < 2,613$ tartományon belül van ($\alpha=0,05$), tehát 30 mg/L huminsavtartalomig az illeszkedés jónak mondható, a kalibrációs egyenes alkalmazható.

7. táblázat A Durbin-Watson próba eredménye (30 mg/L huminsav tartalomig)

Model Summary^{c,d}

Model	R	R Square ^a	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Durbin-Watson
1	1,000 ^b	1,000	1,000	,27311	1,506

a. For regression through the origin (the no-intercept model), R Square measures the proportion of the variability in the dependent variable about the origin explained by regression. This CANNOT be compared to R Square for models which include an intercept.

b. Predictors: ABS_LOMB

c. Dependent Variable: HSKONC

d. Linear Regression through the Origin

A kalibrációs egyenes konstansainak értékei a 8. táblázatból olvashatóak le.

8. táblázat Az illesztett egyenes állandói (30 mg/L huminsav tartalomig)

Coefficients^{a,b}

		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
		B	Std. Error	Beta		
1	ABS LOMB	51.571	.145	1.000	355.989	.000

a. Dependent Variable: HSKONC

b. Linear Regression through the Origin

Tehát a meghatározott kalibrációs egyenes a következő:

$$\text{HSKONC} = 51,571 \cdot \text{ABS_LOMB}$$

ahol HSKONC a huminsavkoncentráció mg/L-ben kifejezve, ABS_LOMB = mérőlombikkal mért abszorbancia 254 nm-en.

A hibaterjedési törvény alkalmazásával megállapítható, hogy mekkora a huminsav koncentráció mérés hibája.

A kalibrációs egyenes általános alakja:

$$y = m \cdot x$$

ahol y a huminsav koncentráció, m az egyenes meredeksége és x a mért abszorbancia.

A hibák a következők (8. táblázatból):

$$\text{m hibája} = 0,145, \text{ így } \alpha = 0,05 \text{ esetén } \sigma_m^2 = 5,184 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{abszorbancia mérés hibája} = 0,0001, \text{ így } \alpha = 0,05 \text{ esetén } \sigma_x^2 = 6,25 \cdot 10^{-10}$$

A hibaterjedési törvény felírva:

$$\sigma_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial m} \right)^2 \cdot \sigma_m^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 \cdot \sigma_x^2$$

Ebből a deriválást elvégezve megkapjuk a következő egyenletet:

$$\sigma_{\text{HSKONC}}^2 = \text{ABS_LOMB}_{\text{átl}}^2 \cdot \sigma_m^2 + m^2 \cdot \sigma_{\text{ABS_LOMB}}^2$$

A fenti adatokat az egyenletbe behelyettesítve a huminsav-koncentráció mérés hibája $\pm 0,06$ mg/L.

A $\text{HSKONC} = 51,571 \cdot \text{ABS_LOMB}$ kalibrációs egyenes tehát 30 mg/L huminsav koncentrációig használható.

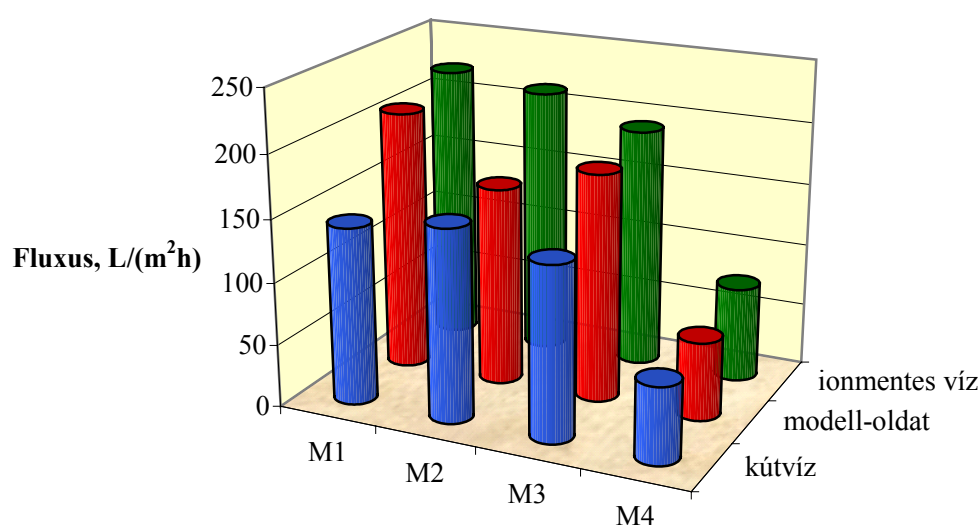
5.1.1.2. Membrán tesztelés huminsavak eltávolítására

- Eredmények M1-M4 membránokon

Kísérleteim első fázisában a négy ultraszűrő membrán (M1, M2, M3, M4 membrán, rendre 100, 15, 6 és 5 kDa vágási értékkel) fluxusát határoztam meg. A készülék indítása után 4, 8, 12 és 16 bar nyomáskülönbség és 260 ill. 400 L/h recirkulációs térfogatáram alkalmazása mellett mértem a szűrletfluxust. Ezeket a méréseket elvégeztem ionmentes víz, huminsav-tartalmú modell-oldat és

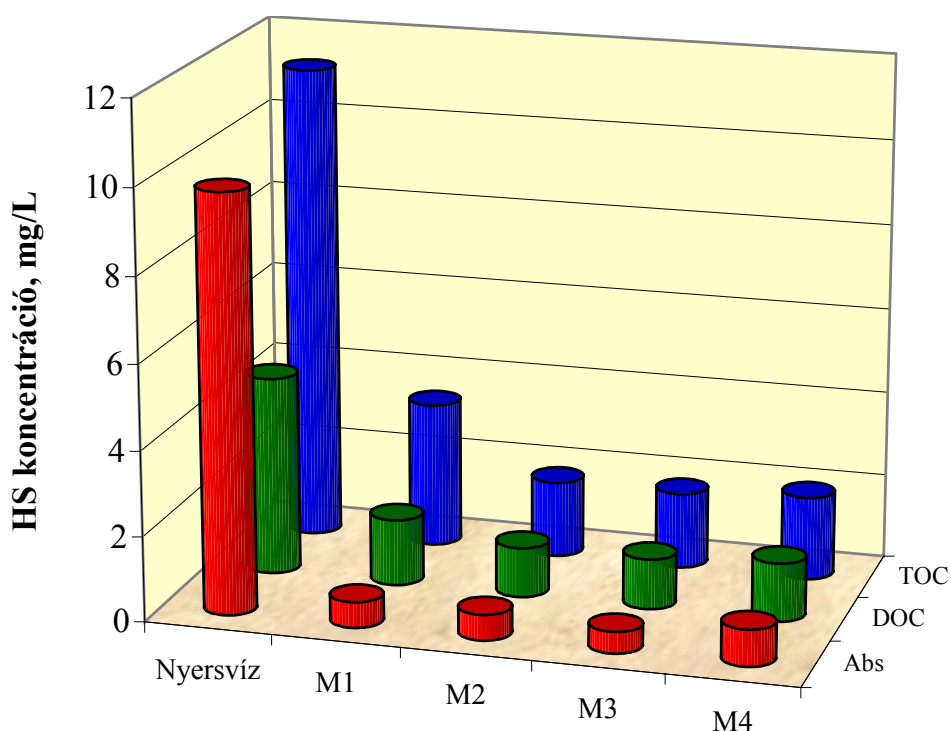
természetes kútvíz (Zenta) esetében is, mindenhol tartva az állandó (25 °C) hőmérsékletet. Az egyes mérések között mostam a membránokat a következő módon: ionmentes vízzel, 1% HCl oldattal, ionmentes vízzel, 1% NaOH oldattal, majd újra ionmentes vízzel háromszori öblítéssel.

A 21. ábra a négy ultraszűrő membrán ionmentes víz, modell-oldat és zentai kútvíz fluxusát mutatja, $Q_R = 260$ L/h recirkulációs térfogatáram és 4 bar nyomáskülönbség mellett. Látható, hogy a legkisebb vágási értékű (MWCO) membránon (M4) jött létre a legkisebb fluxus mindhárom betáplált oldat esetében. Az ionmentes víz fluxusa volt a legnagyobb az egyes beállításoknál, a modell-oldaté ennél kisebb és a kútvizé (Zenta) a legkisebb.



21. ábra A különböző betáplált huminsav-oldatok fluxusának összehasonlítása ($\Delta p_{TM} = 4$ bar, $Q_R = 260$ L/h)

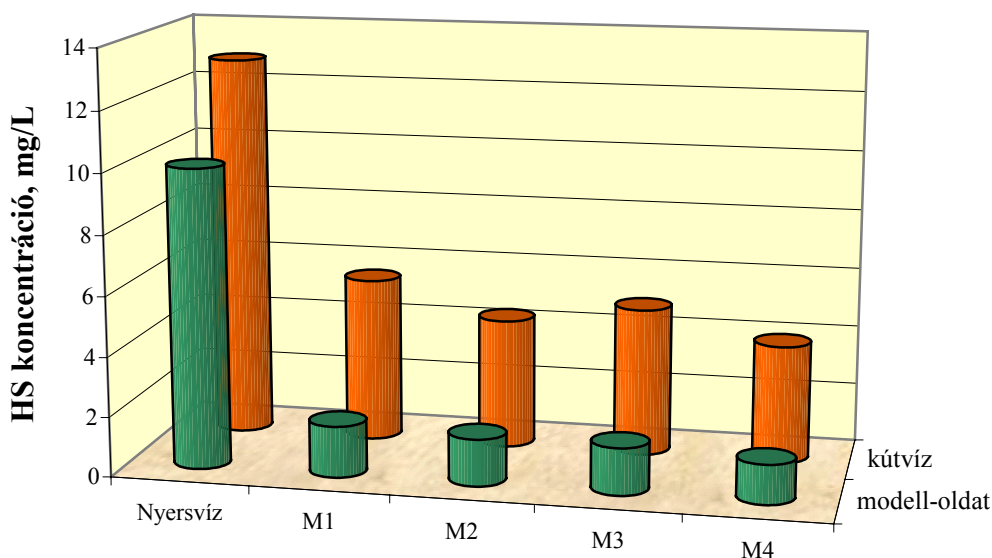
Az oldott huminsav-tartalmat 254 nm-en az abszorbancia mérésével határoztam meg a betáplált modell-oldatban, a permeátumokban és a koncentrátumokban [az (1) egyenlet alapján számolva az ivóvizekben a maximálisan megengedhető huminsav-tartalom: 3,5 mg/L]. Emellett meghatároztam az összes (TOC), ill. az oldott (DOC) szerves anyag tartalmát. A különböző módszerekkel mért szervesanyag-tartalmakat ábrázolja a 22. ábra.



22. ábra Az UV abszorbancia, DOC és TOC méréssel meghatározott koncentrációk modell-oldat esetében ($\Delta p_{TM} = 4$ bar, $Q_R = 400$ L/h)

A 22. diagramon a permeátumokban a humin-anyag koncentráció mind a négy membrán esetében közel egy nagyságrenddel kisebb, mint a betáplált oldatokban, tehát a membránok huminsav- ill. szerves szén-visszatartása magas. Kiszámolható, hogy a DOC, ill. a TOC visszatartás kissé alacsonyabb (~70%), mint a kb. 90 % körüli, abszorbancia alapján számolt humin-anyag visszatartás. A 254 nm-en mért abszorbanciát felhasználva az (1) egyenlet alapján a modell-oldat trihalometán-tartalma megfelel a 201/2001. Kormányrendeletnek ($THM < 50 \mu\text{g/L}$).

Kísérleteim következő részében a zentai kútvíz és a modell-oldat nyersvizének, ill. permeátumainak huminsav koncentrációját hasonlítottam össze 4 bar nyomáskülönbség és 260 L/h recirkulációs térfogatáram esetén. A huminsav koncentrációját $UV_{254\text{nm}}$ abszorbancia mérésével határoztam meg.



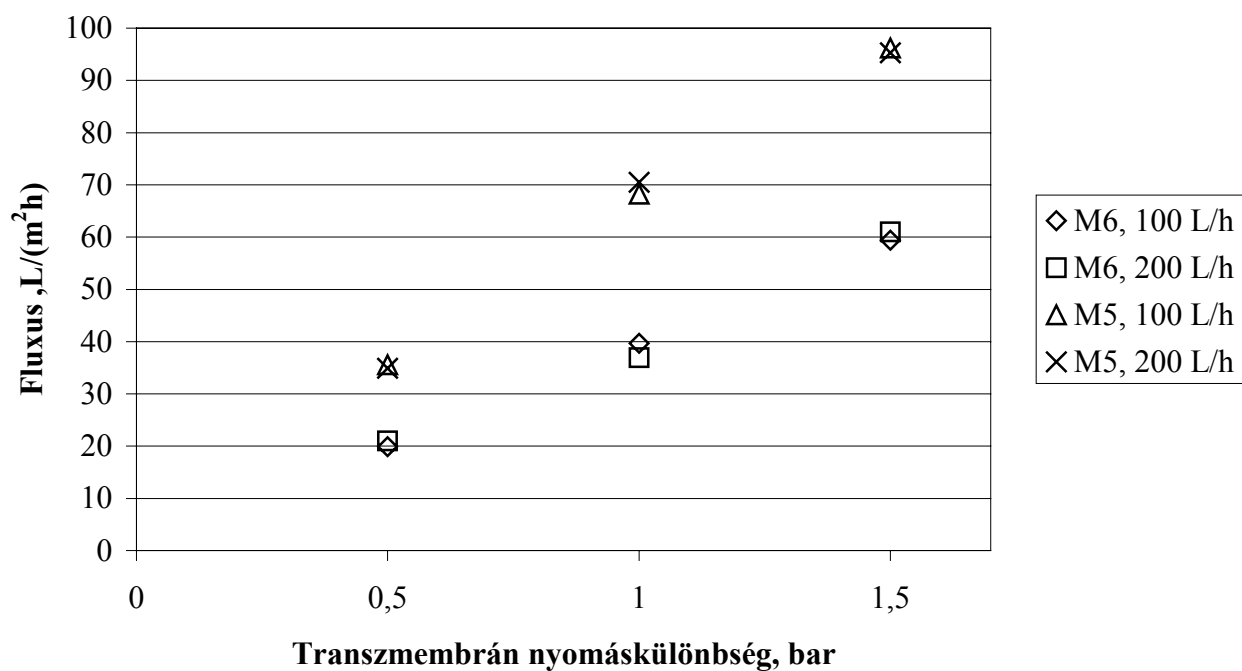
23. ábra Kútvíz huminsav koncentrációja modell-oldathoz viszonyítva

A 23. ábrából látható, hogy míg modell-oldat esetén a visszatartás 82,9 – 86,9 % között változott, kútvíz esetén a visszatartás csak 57,4 – 69,5 % között volt, ez megfelel SCHÄFER és munkatársai (2000) eredményeinek. Mivel a zentai kútvíz huminsav koncentrációját csak 4 mg/L-re sikerült csökkenteni, így természetes kútvíz esetén az M1-M4 membránok nem alkalmasak a víz huminsav-mentesítésére.

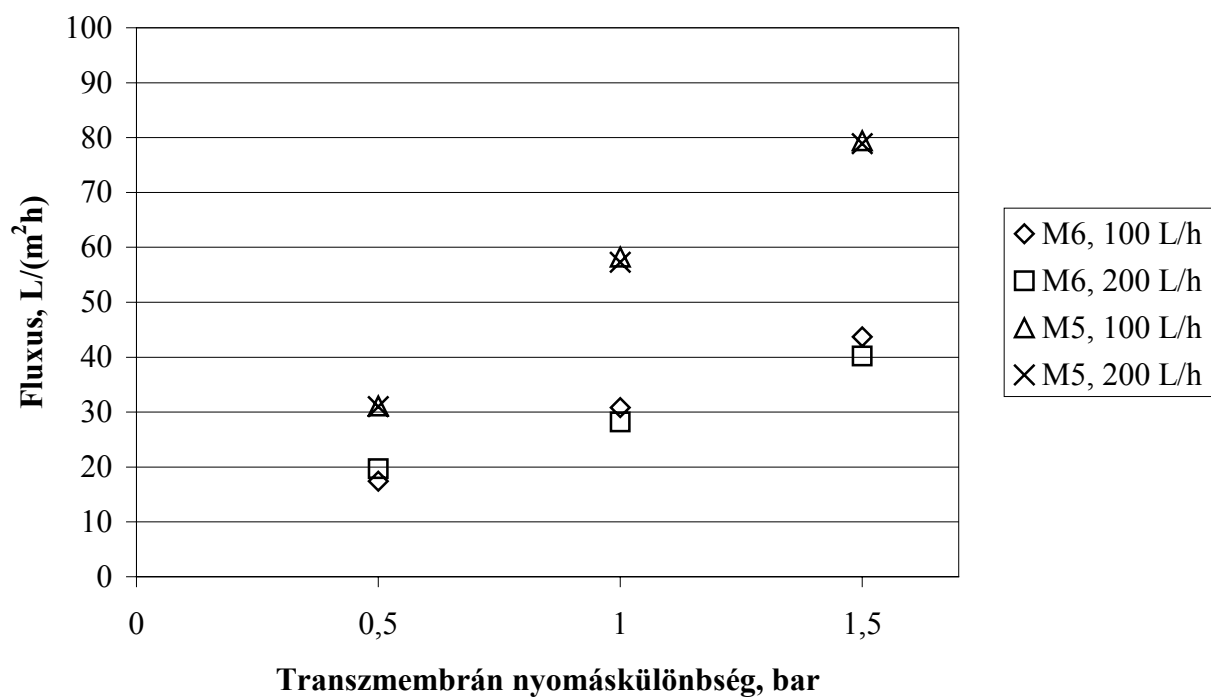
- Eredmények M5-M6 membránokon

További kísérleteimet a 2 és 1 kDa vágási értékkel jellemezhető M5 és M6 jelű membránon végeztem, 100 és 200 L/h recirkulációs térfogatáramnál, 25 °C-on. Látható, hogy a recirkulációs térfogatáramtól függetlenül a fluxusok azonosak voltak adott transzmembrán nyomáskülönbség esetén. Elvileg a nagyobb térfogatáram a gélréteg kialakulását gátolja a membrán felületén, így kisebb térfogatáramnál jellemzően kisebb fluxus lenne mérhető. Esetemben 100 L/h térfogatáram lamináris áramlást ($Re \sim 2300$), míg 200 L/h térfogatáram átmeneti áramlási tartományt jelent ($Re \sim 4700$), valószínűleg a turbulens tartományban ez a hatás erősebben jelentkezett volna, de ilyen térfogatáram alkalmazását a berendezés nem tette lehetővé. Mindkét beállított térfogatáram értéknél gyakori visszamosást alkalmaztam.

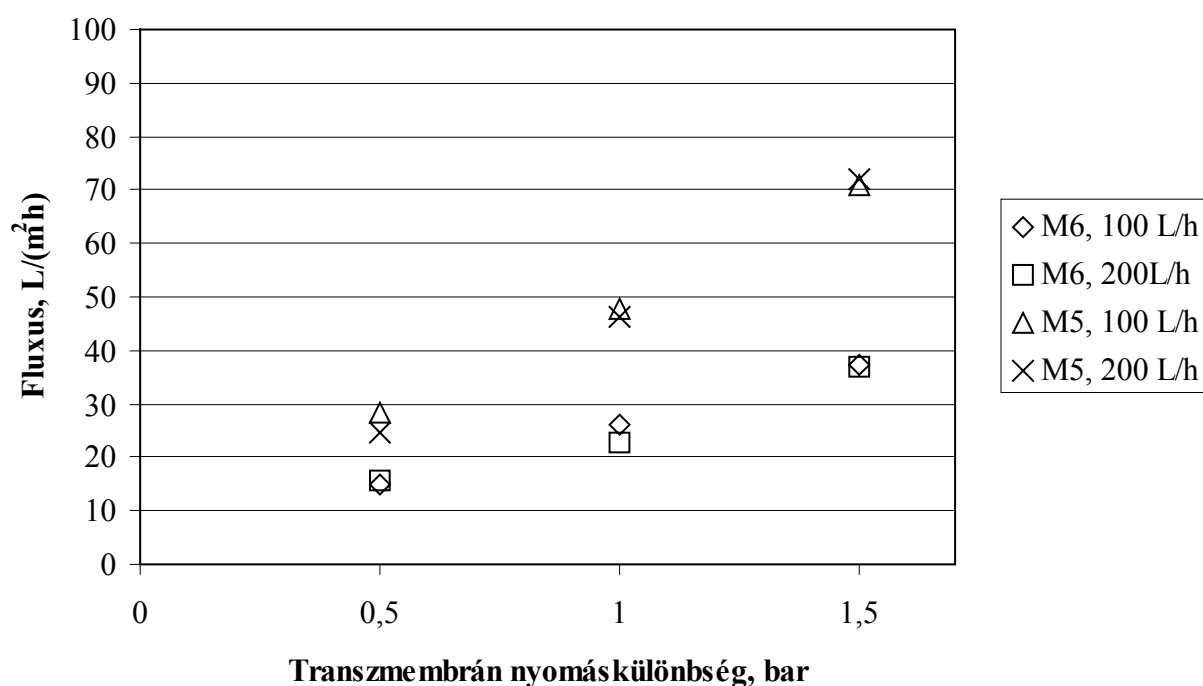
A 24-26. ábrák mutatják a mért fluxusértékeket a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében.



24. ábra. Ionmentes víz fluxusai (M6 és M5 membrán, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $Q_R = 100 \text{ L/h}$ és 200 L/h)

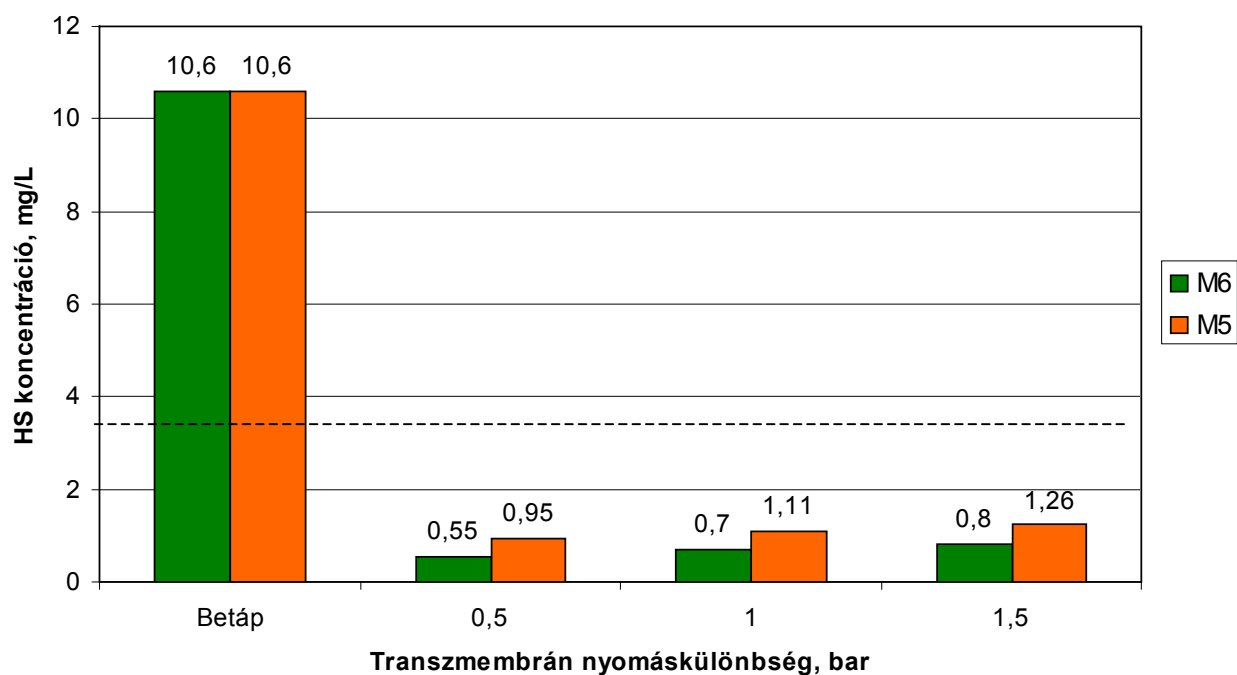


25. ábra Modell-oldat fluxusai (M6 és M5 membrán, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $Q_R = 100 \text{ L/h}$ és 200 L/h)

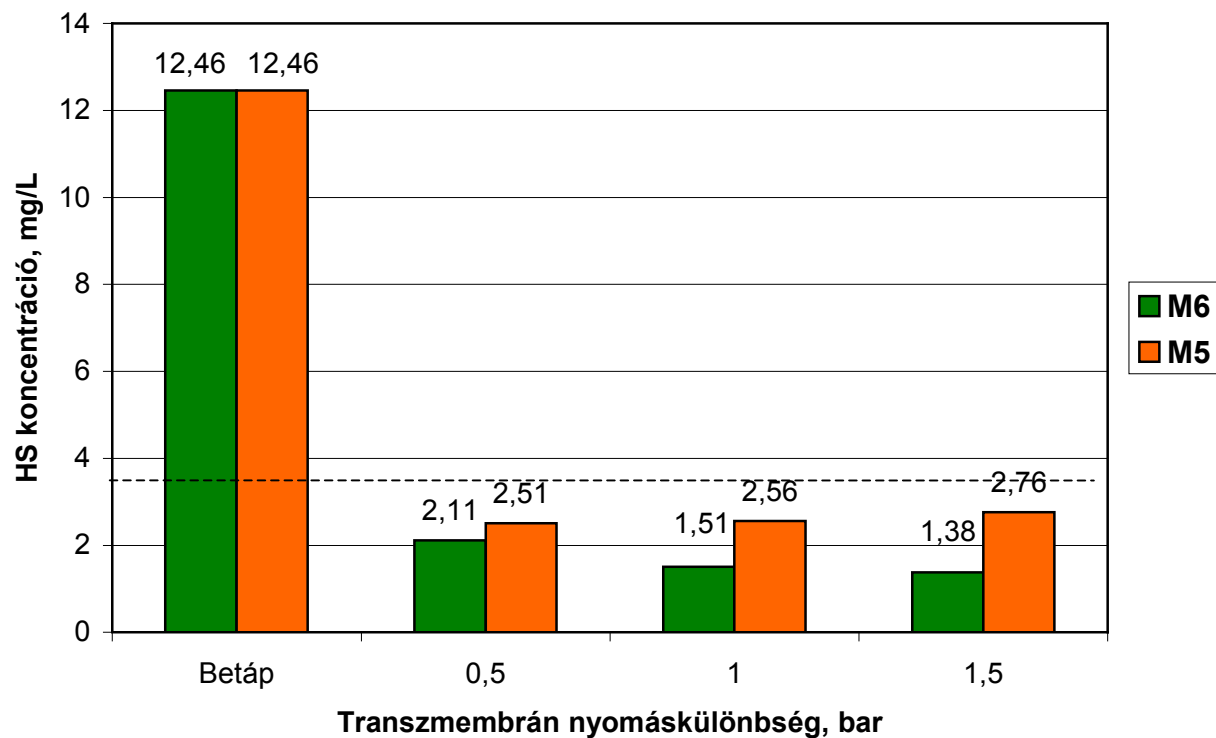


26. ábra. Zentai kútvíz fluxusai (M6 és M5 membrán, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $QR = 100 \text{ L/h}$ és 200 L/h)

A 27 és 28. ábrán az M5 és M6 membránon keletkező permeátumok huminsavtartalma látható. A maximálisan megengedett, $50 \mu\text{g/L}$ trihalometán-tartalomból számolt maximálisan megengedhető huminsav koncentráció $3,5 \text{ mg/L}$. Modell oldat esetén az $UV_{254\text{nm}}$ abszorbancia alapján mért huminsav koncentráció jóval $3,5 \text{ mg/L}$ koncentráció alatt maradt, és a zentai kútvíz esetén sem érte el a huminsavtartalom a határértéket.



27. ábra Az UV_{254nm} abszorbancia alapján mért huminsav koncentráció modell-oldat esetén (betáp és permeátumok) ($T = 25^{\circ}C$, $Q_R = 100 \text{ L/h}$, M5 és M6)



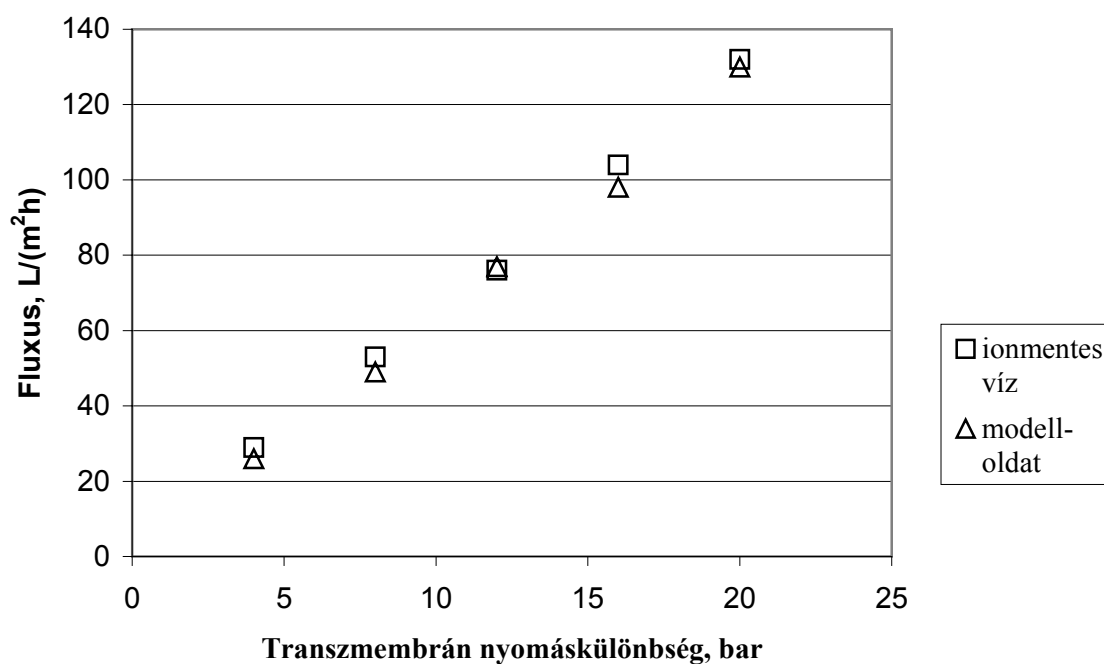
28. ábra Az UV_{254nm} abszorbancia alapján mért huminsav koncentráció zentai kút víz esetén (betáp és permeátumok) ($T = 25^{\circ}C$, $Q_R = 100 \text{ L/h}$, M5 és M6)

A kapott eredmények alapján az M5 és M6 jelű (2 és 1 kDa vágási értékű) membrán megfelelő huminsav eltávolításra, így a modellezést is ezen membránok eredményei alapján végeztem el.

- Eredmények M7-M8 membránokon

Két további membrán került tesztelésre a kísérletek során, 0,4 és 0,3 kDa vágási értékkel. A nanoszűrő membránokkal 200 és 500 L/h recirkulációs térfogatáram mellett, 4-20 bar között változó transzmembrán nyomáskülönbségnél és állandó hőmérsékleten ($T = 25\text{ °C}$) mért fluxusokat a 29. ábra mutatja. Az ultraszűrő membránokhoz hasonlóan a recirkulációs térfogatáramnak nem volt szignifikáns hatása a fluxusra vagy a visszatartásra, példaképpen a 200 L/h recirkulációs térfogatáram mellett mért értékeket ábrázoltam. Az M7 és M8 (NF200 és NF45) membránok azonos visszatartást mutattak, így csak az M8 membrán eredményeit ábrázoltam (29. ábra).

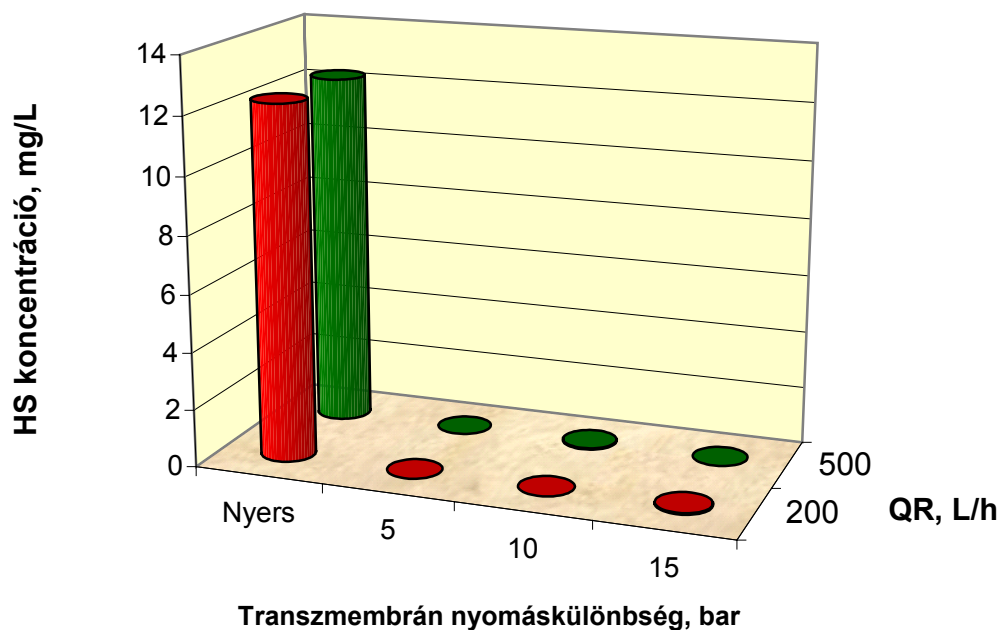
Látható, hogy lineáris összefüggés van a transzmembrán nyomáskülönbség és a fluxus között, továbbá a modell-oldat fluxusai minimális mértékben kisebbek az ionmentes víz fluxusainál.



29. ábra Ionmentes víz és modell-oldat fluxusai az M8 membránon (NF45) ($T = 25\text{ °C}$, $Q_R = 200\text{ L/h}$)

A huminsav-visszatartást modell-oldat és zentai kútvíz segítségével mértem a nanoszűrő membránokon. A betáplált oldatokban a huminsav tartalom mindenhol 10 mg/L felett volt, a permeátumokban viszont bármely transzmembrán nyomáskülönbségnél, ill. recirkulációs

térfogatáramnál a huminsav-tartalom a mérési hibahatáron belül maradt, így a visszatartás nanoszűrő membránok esetén közel 100 %.



30. ábra Az UV_{254nm} abszorbancia alapján meghatározott huminsav-tartalom modell-oldat és zentai kútvíz esetén a nyersvízben és a permeátumokban (M7 membrán, NF45) ($T = 25^{\circ}C$, $Q_R = 260$ L/h)

- A huminsav-eltávolításra alkalmazot membránok tesztelésének eredményei

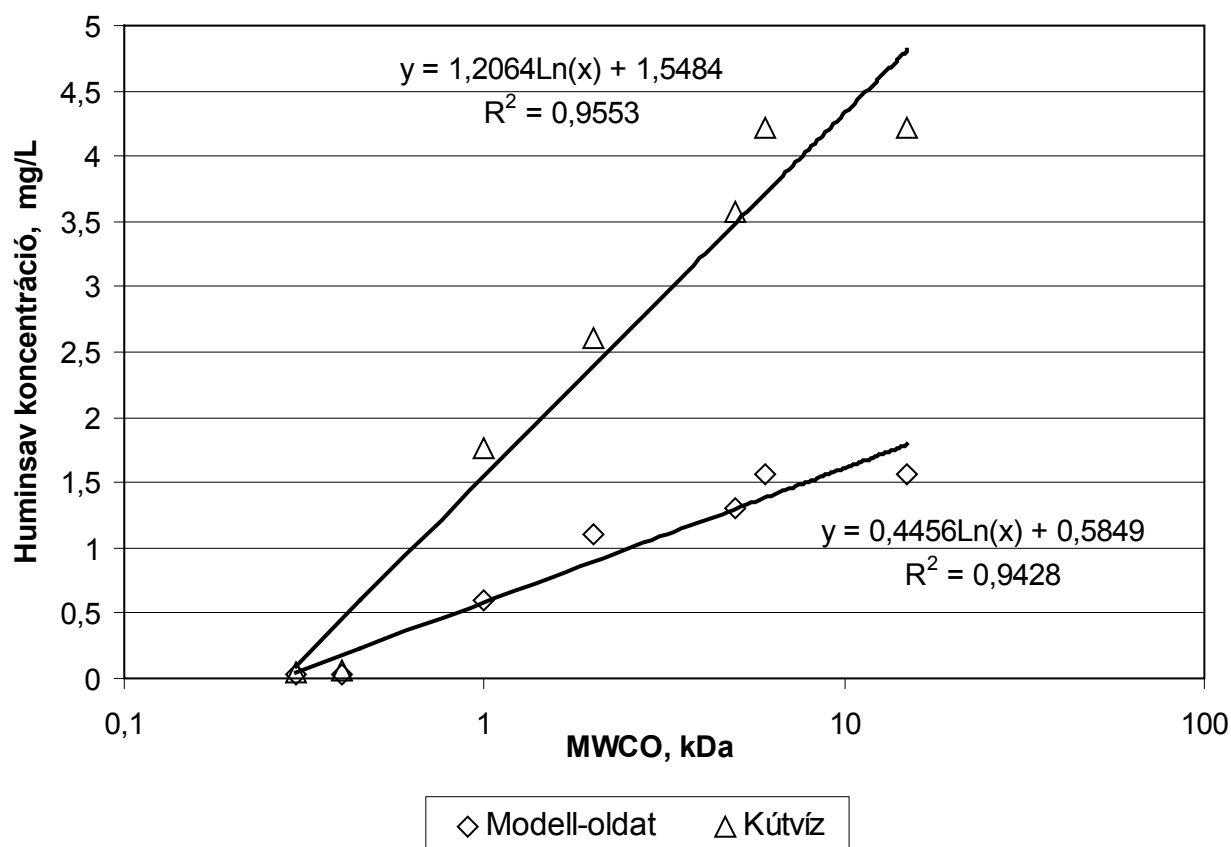
A 31. diagram összefoglalja a membrán tesztelés eredményeit, bemutatva a huminsav koncentráció változását a vágási értékek függvényében, modell-oldat és zentai kútvíz esetén. A kísérletek alapján mind modell-oldat, mind természetes kútvíz esetén logaritmusos modellel jól közelíthető a permeátumok huminsav koncentrációjának változása a különböző membránok vágási értékének függvényében.

A membrán-tesztelés eredményeképpen felírt matematikai modellek a következők:

$$\text{Modell-oldatra:} \quad HS \text{ (mg/L)} = 0,45 \ln MWCO + 0,58 \quad (R^2=0,94) \quad (21)$$

$$\text{Kútvízre:} \quad HS \text{ (mg/L)} = 1,21 \ln MWCO + 1,55 \quad (R^2=0,96) \quad (22)$$

ahol HS (mg/L) a huminsav-koncentráció és MWCO (kDa) a membrán vágási értéke.



31. ábra Az UV_{254nm} abszorbancia alapján számolt huminsav koncentráció a vágási érték függvényében modell-oldat és zentai kútvíz esetén

5.1.2. Huminsav ultraszűrése félüzemi méretben

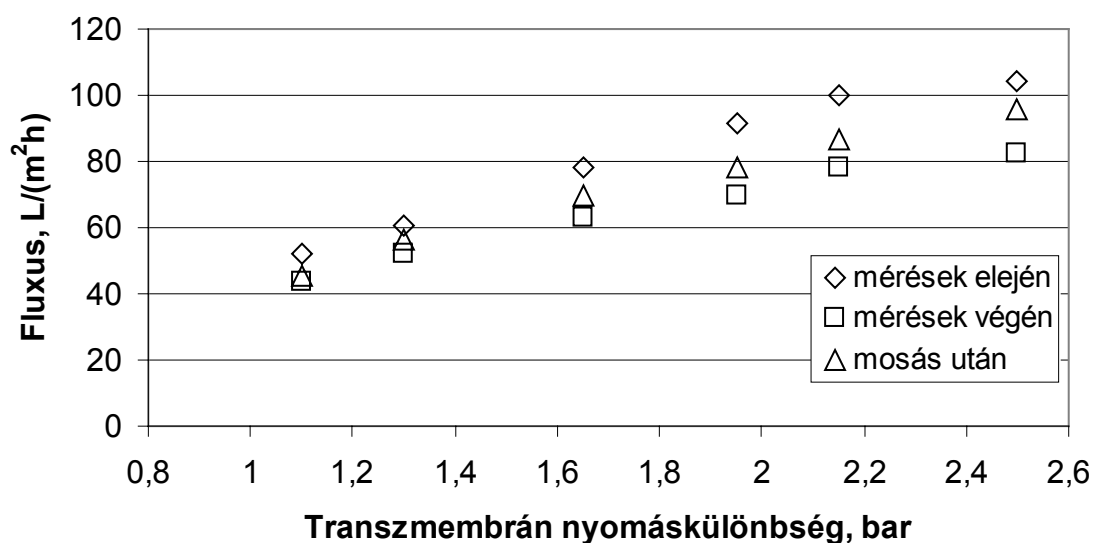
Félüzemi huminsav-eltávolítási kísérleteimet a laboratóriumi membrán tesztelés alapján kiválasztott, 1 kDa vágási értékű, PM1 ultraszűrő membránon végeztem (M6 jelű membrán, KOCH gyártmány).

Kísérleteimet Békéscsabán, nagy huminsav-tartalmú kútvízzel végeztem, különböző transzmembrán nyomáskülönbség mellett (1,1 – 2,5 bar), különböző recirkulációs térfogatáramnál: pl. 600, 700, 1000, 2000 és 5000 L/h (33. ábra), ez a tartomány a Re-szám alapján a lamináris és átmeneti áramlási tartományt öleli fel. Turbulens áramlási tartományban történő mérésre a membránok kialakítása miatt nem volt lehetőség, mivel a nagy térfogatáram hatására a transzmembrán nyomáskülönbség olyan értékre emelkedett volna, melyet az üreghosszal membránok nem bírtak volna (nyomástűrésük max. 2,5 bar).

A kezdeti fluxusmérések során kiderült, hogy a félüzemi membránmodul esetén jobb fluxus-értékeket mérhettem, mint a labormérések során, néhány eredmény a 32. ábrán látható. Itt a „mérések elején”

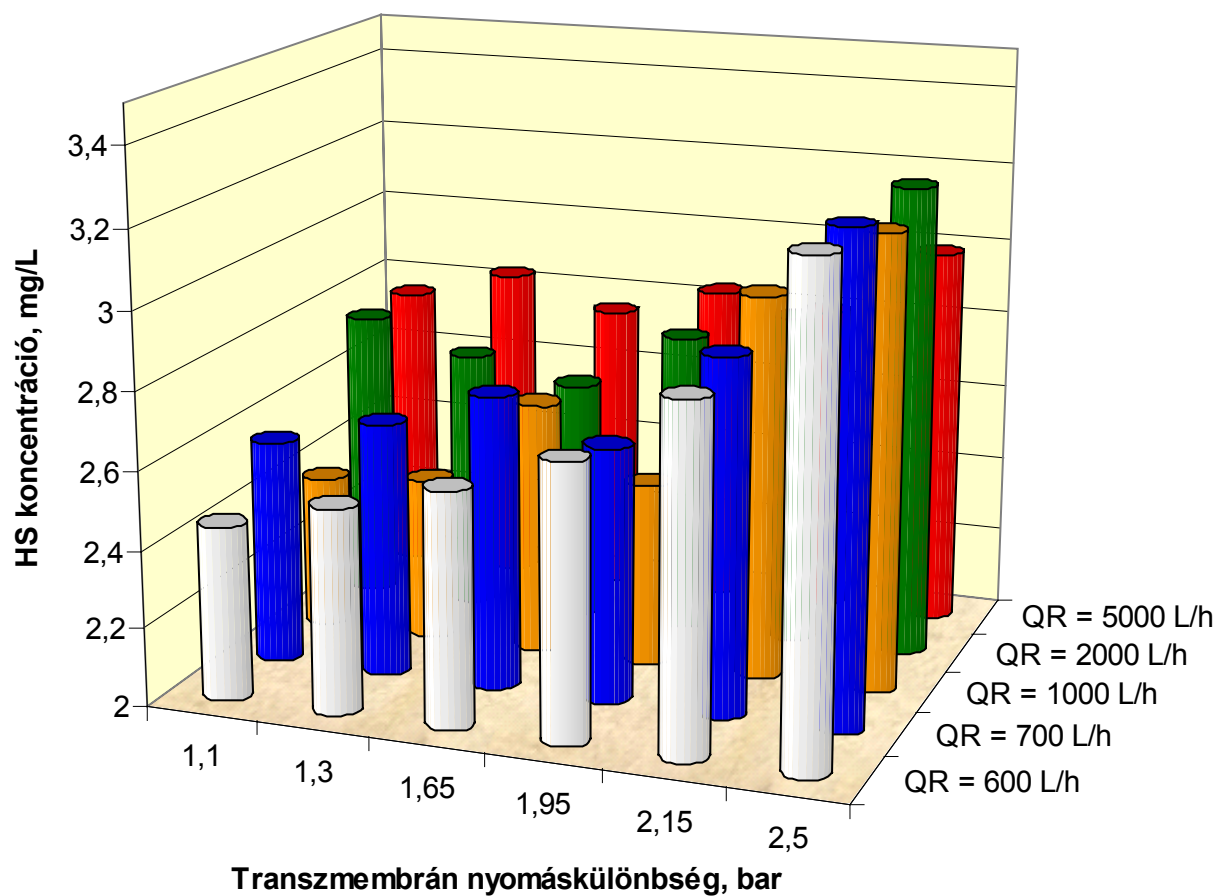
mért érték a berendezés beüzemelése után közvetlenül mért értéket jelenti, míg a „mérések után” mért érték pedig kb. 3×10 óra használat után mért fluxusértéket jelöli.

Látható, hogy a mérések során kismértékű fluxuscsökkenés volt tapasztalható (pl. 5000 L/h térfogatáramnál kb. 3×10 óra használat után a fluxus $104 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ -ról $86 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ -ra csökkent), de mosással (0,1 % HCl oldat 30 percig, majd permeátummal történő öblítés 3-szor cserélve, egyenként 15 percig) visszaállítható volt a közel eredeti fluxus ($95 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$).



32. ábra Az 1 kDa vágási értékű félüzemi membránon mért fluxusok, 5000 L/h recirkulációs térfogatáram mellett

A 33. ábrán a huminsav-szűrések eredményeinek egy részét mutatom be példaként. A kísérletek alapján megállapíthattam, hogy ez a membrán minden beállított transzmembrán nyomáskülönbség esetén és a kihozatal 75 – 90 % között változtatva (ezen eredményeket nem ábrázoltam) alkalmas kútvizekből huminsav eltávolításra, mivel a kezdeti $\sim 20 \text{ mg/L}$ huminsav-koncentrációról mindig sikerült a permeátumok koncentrációját a $3,5 \text{ mg/L}$ határérték alá csökkenteni. A permeátum koncentrációk a recirkulációs térfogatáram változtatásával lényegesen nem változtak, a transzmembrán nyomáskülönbség növelésével növekedtek, de a határértéket nem érték el.



33. ábra A félüzemi, 1 kDa vágási értékű membrán szűrési eredményei, változó transzmembrán nyomáskülönbség és recirkulációs térfogatáram mellett

További félüzemi méréseket végeztem más paraméterek változtatásával, pl. különböző kútvízkoncentrátumokat alkalmaztam nyersvízként, ezeket szűrtem, ill. besűrítési kísérleteket végeztem. Ezek eredményei alapján lehetségessé vált az anyagátadási modell alkalmazása félüzemi méretben is, ill. új kritériális egyenletet állítottam fel átmeneti áramlási tartományra (ld. 5.4.1. fejezet).

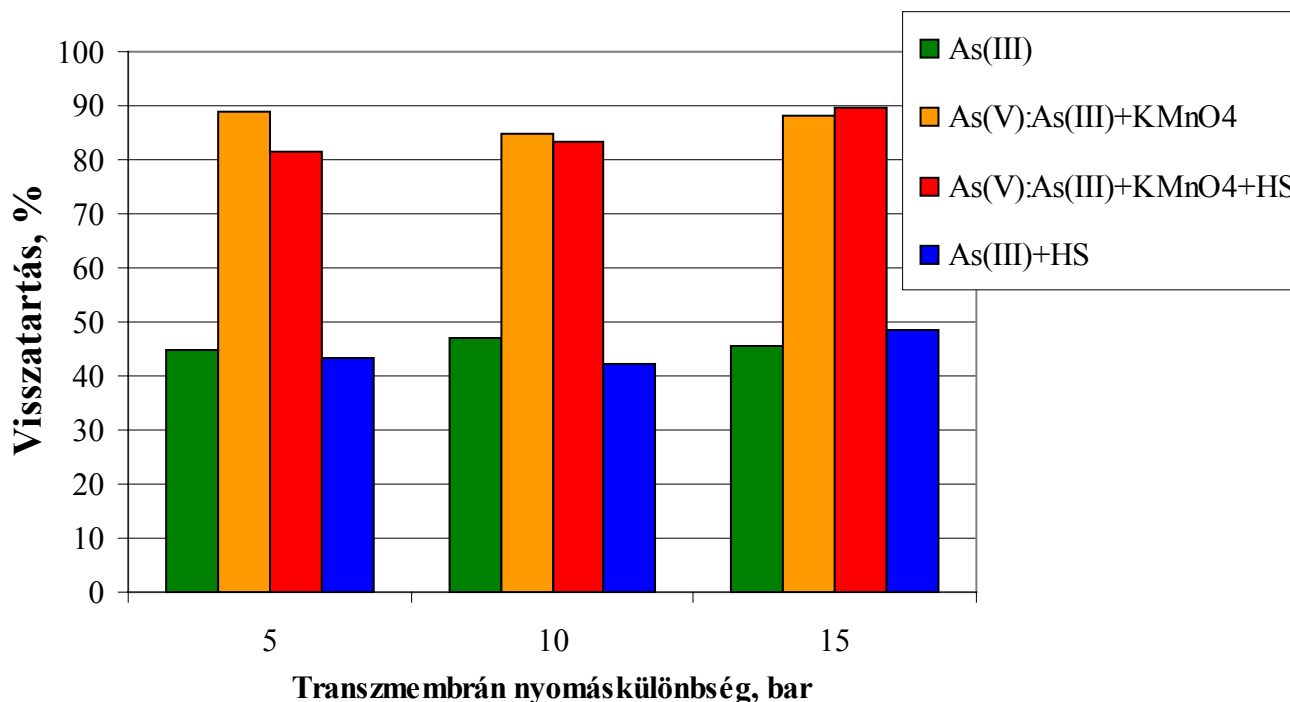
5.2. Arzéneltávolítási kísérletek

5.2.1. Laboratóriumi nanoszűrési és fordított ozmózis kísérletek arzén eltávolítására

GERGELY (2001) munkájában ivóvíz arzénmentesítését vizsgálta laboratóriumi körülmények között modell-oldatokkal és természetes kútvízzel, mellette egyéb ionok (bór, nátrium, kálium, kalcium, bárium, cink, magnézium, vas, mangán) visszatartását is mérte. Eredményei közt megállapította, hogy a nanoszűrés alkalmas eljárás arzén eltávolítására, ha az arzén oxidált As(V) formában van a vízben. Így kezdeti kísérleteimben én is egy szűkebb pórusú nanoszűrő membrán alkalmazását vizsgáltam laboratóriumi körülmények között, illetve tanulmányoztam a huminsavak esetleges hatását az arzén visszatartásra.

A csak arzént tartalmazó modell-oldat esetében az NF 200 nanoszűrő membrán arzénvisszatartása kb. 73-78 % volt, a permeátumok koncentrációját 60-76 µg/L-re sikerült csökkenteni (34. ábra). Mivel ebben a modell-oldatban az arzén nagyrészt As(III) formában van jelen, ezért KMnO₄ adagolással az As(III)-t As(V)-té oxidáltam. Így jobban kiszűrhetővé vált az arzén, a membrán visszatartása kb. 85-90% volt, a permeátumok koncentrációját sikerült kb. 25 µg/L-re lecsökkenteni, de ez az érték sem felel meg az új határértéknek (10 µg/L).

Az As(V)-t tartalmazó oldathoz ezután huminsavat adtam, és azonos kísérleti körülmények között végeztem a szűrést. Sem az arzént, káliumpermanganátot és huminsavat, sem a csak arzént és huminsavat tartalmazó oldat szűrésénél nem sikerült jobb visszatartást elérni, mint a huminsavat nem tartalmazó oldatok esetében. Ez ellentmond BRANDHUBER és AMY (1998) eredményeinek, akik kísérleteikben a nagy szervesanyag-tartalmú vizeknél mért jobb arzénvisszatartás egyik lehetséges okaként a huminsav-arzén komplex kialakulását jelölték meg. A kutatók egy másik cikkében (BRANDHUBER és AMY 2000) ezt az eredményt azzal magyarázzák, hogy a szerves anyagok nagy részét alkotó humin- és fulvósavak nem az arzénnel, hanem a vízben jelenlevő más kétvegyértékű fémionokkal (Ca²⁺, Mg²⁺) képeznek komplexet, és ez segíti a természetes vizekben levő arzén membránszűrését. Inkább ez utóbbi véleményt támasztják alá kísérleteim, hiszen az általam használt modell-oldatok fémionokat nem tartalmaztak.



34. ábra A modell-oldatok és a permeátumok arzénkoncentrációja ($Q_R = 200 \text{ L/h}$)

5.2.2. Félüzemi nanoszűrési és fordított ozmózis kísérletek arzénes kútvíz tisztítására, oxidálószer hatásának vizsgálata

Laboratóriumi kísérleteimben és korábbi irodalmi adatok alapján bebizonyosodott, hogy arzéneltávolításra a membránszűrés körében a fordított ozmózis alkalmazható, a nanoszűrés pedig csak feltételesen alkalmazható. Félüzemi kísérleteimben ellenőriztem a fordított ozmózis hatékonyságát, továbbá a nanoszűrés, mint egy gazdaságosabb eljárás alkalmazhatóságának lehetőségét vizsgáltam, különböző oxidálószer (ózon, H_2O_2 , NaOCl , levegő, KMnO_4) adagolása mellett. BRANDHUBER és AMY (1998) is vizsgálta az arzéneltávolítást kútvízből, eredményeik alapján As(III) esetén a fordított ozmózis, míg As(V) esetén a nanoszűrő membrán alkalmazása is megfelelő.

Félüzemi kísérleteim egy részét Gyöngyfán (Baranya-megye), másik részét Békéscsabán (Békés-megye) végeztem.

5.2.2.1. Arzeneltávolítási kísérletek Gyöngyfán

A gyöngyfai kísérleteket a 9. táblázat foglalja össze, ez alapján a nanoszűrés nyersvize először a kb. 80 m mély kútból nyert víz, majd a vas- és mangántalanító kavicsszűrő berendezésről lejövő, tisztított, de nem klórozott víz volt, majd a következő mérési sornál a kútból nyert vizet kétféle teljesítményű ózonizálóval kezeltem (a gyöngyfai hagyományos vízkezelő berendezés és az ózonizáló folyamatábrája a 6. Mellékletben látható).

9. táblázat A gyöngyfai kísérletek nyersvizei és a keletkezett permeátumok arzéntartalma

Nyersvíz	Nyersvíz arzéntartalma (µg/L)	Permeátum arzéntartalma (µg/L)
1. kútvíz	160 – 180	93 – 125
2. kútvíz + kis teljesítményű ózonizáló	160 – 180	52 – 61
3. kútvíz + nagy teljesítményű ózonizáló	160 – 180	49 – 64
4. kútvíz vas- és mangántalanító szűrőn kezelve	53 – 63	14 – 17

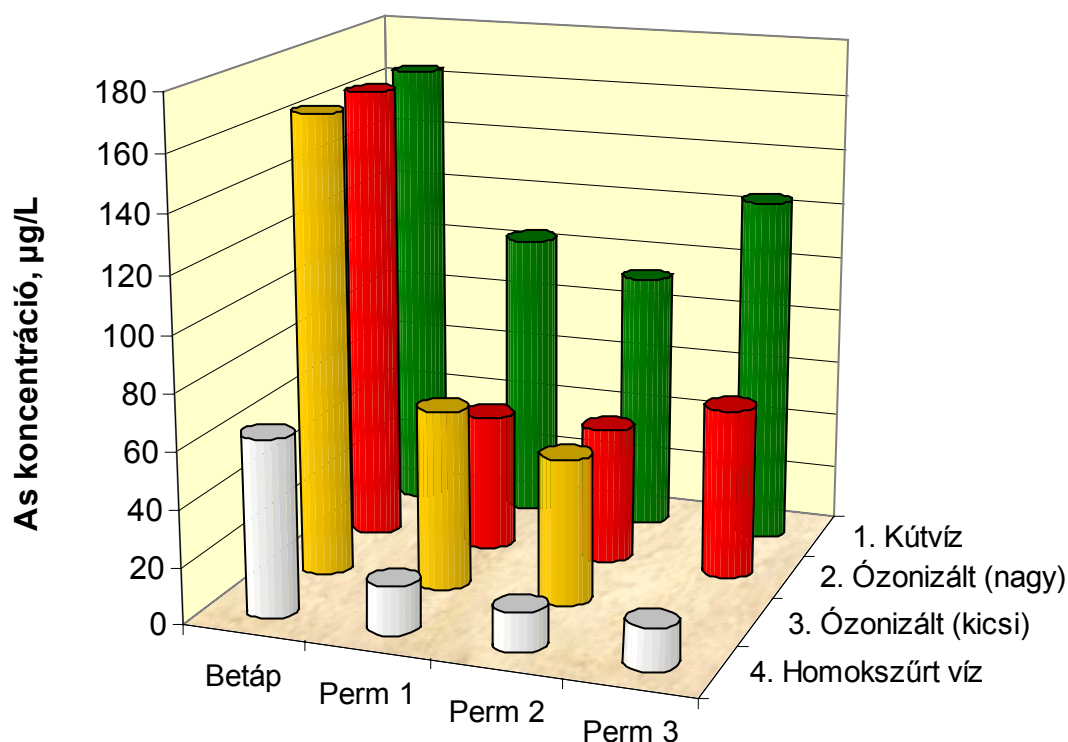
Az **első nanoszűrés sorozatban** a kútból érkező kezeletlen nyersvízzel dolgoztam, melynek arzéntartalma 160-180 µg/L között volt. A 35. ábrán látható, hogy kezeletlen kútvíz szűrése esetén a permeátumokban az arzéntartalom sokkal nagyobb volt, mint a 10 µg/L határérték (arzeneltávolítás hatásfoka: 25-43 %), így a nanoszűrés önmagában nem alkalmazható arzeneltávolításra. Az analízis során mérték a minták vastartalmát és az összkeménységet. A vastartalom minden permeátumban megfelelően csökkent (a kezdeti 0,5-0,7 mg/L-ről 0,05-0,15 mg/L-re, határérték: 0,2 mg/L Fe), az összkeménység viszont a membrán vízlágyító tulajdonságának hatására túl alacsony lett, nem érte el a minimális értéket (megfelelő: 50-350 mg CaO/L).

A **2. mérési sornál** a kútból jövő nyersvizet egy kisebb teljesítményű (maximum 150 L/h, kb. 0,5 g/h ózonadagolás), majd a **3. mérési sorozatnál** nagyobb teljesítményű (maximum 280 L/h, kb. 1,1 g/h ózonadagolás) ózonizálóval kezeltem. Az ózonizáló teljesítményétől függetlenül nagy permeátumkoncentrációkat kaptam (As: 48-64 µg/L), az arzeneltávolítás hatásfoka 60-73 %.

BORHO szerint (1996) az ózon hatására az As(III) másodpercek alatt alakul át As(V)-té, és az As(V) oxidációs formát a nanoszűrő jó hatásfokkal visszatartja (GERGELY 2001), mégsem volt sikeres egyik ózonizálóval történő oxidálás utáni arzeneltávolítás sem, mindenhol határérték feletti arzéntartalmat kaptam.

Feltehetőleg még a nagyobb teljesítményű ózonizáló által előállított ózon mennyisége sem volt elegendő vagy az oxidálás ideje volt rövid, esetleg nem jól működött az ózonizáló berendezés.

Az **utolsó mérési folyamat** során a gyöngyfai vízkezelő berendezés által szolgáltatott tisztított víz kb. 53-63 µg/L körüli arzéntartalmát csökkentettem a félüzemi nanoszűrő alkalmazásával. Bár az arzén nagyrészt a membrán eltávolította, a permeátum arzéntartalma mégis 14-17 µg/L között volt, mely szintén határérték feletti koncentráció (eltávolítás hatásfoka: 68-78%).



35. ábra A gyöngyfai arzéneltávolítási kísérletek eredménye nanoszűrő membránon (NF200) (Perm 1: 33%kihozatal, Perm 2: 66,6 % kihozatal, Perm 3: 82-86 % kihozatal)

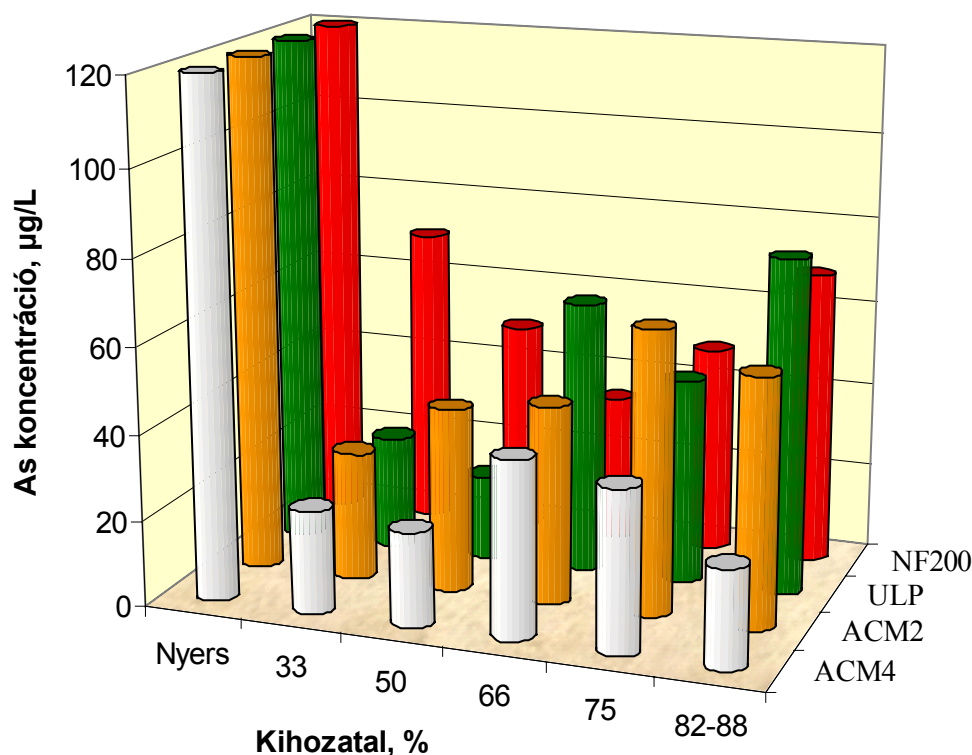
5.2.2.2. Arzéneltávolítási kísérletek Békéscsabán

Félüzemi kísérleteimet Békéscsabán folytattam, nagy arzén- és huminsavtartalmú kútvízzel. A már Gyöngyfán tesztelt nanoszűrő membrán mellett három fordított ozmózis membrán alkalmazhatóságát is vizsgáltam elsőként oxidálószer adagolása nélkül. További kísérleteimben vizsgáltam az oxidálószer hatását az arzéneltávolításra fordított ozmózis, majd nanoszűrő membránon (különböző oxidálószer koncentrációk és különböző hatóidők mellett). A 10. táblázat foglalja össze a Békéscsabán végzett kísérleteimet.

10. táblázat A békéscsabai kísérletek vázlata és a változtatott paraméterek

Mérési sor	Membrán	Oxidálószer	Oxidálásnál változtatott paraméter
1.	NF (NF200) és 3 RO (ULP, ACM2, ACM4)	---	
2.	RO (ACM2)	H ₂ O ₂	Adagolt mennyiség (0 – 30 mg/L)
			Hatóidő (0 – 30 perc)
3.	NF (NF200)	H ₂ O ₂	Adagolt mennyiség (0 – 50 mg/L)
			Hatóidő (0 – 30 perc)
		Levegőztetés	Hatóidő (0 – 20 perc)
		NaOCl	Adagolt mennyiség (0 – 3 mg/L)
		KMnO ₄	Adagolt mennyiség (0 – 0,68 mg/L)

Az első mérési sor eredményeit a 36. ábrán mutatom be, a különböző membránok (nanoszűrő: NF200, fordított ozmózis: ULP, ACM2, ACM4) által előállított permeátumokban mért arzéntartalmat ábrázoltam a kihozatal függvényében. Látható, hogy egyik membrán arzénvisszatartása sem volt elegendő, a permeátum koncentrációk meg sem közelítették a határértéket. Igaz ez az ULP membránra is, melyet a gyártó arzén eltávolításra fejlesztett ki.



36. ábra A különböző membránok permeátumainak arzén koncentrációja a kihozatal függvényében (NF:NF200, RO: ULP, ACM2, ACM4)

Ellenőrzésképpen a további kísérletekben (2. mérési sor) egy fordított ozmózis membrán (ACM2) arzénvisszatartását vizsgáltam egy kiválasztott oxidálószer: H_2O_2 jelenléte mellett 50-81 % kihozatalnál, vizsgálva az oxidálószer mennyiségének (0, 6, 10, 15, 30 mg/L) és reakcióidejének (0, 7, 14, 30 perc) hatását. Megállapítottam, hogy az irodalmi adatokkal egyezően már a legkisebb, azaz 6 mg/L H_2O_2 alkalmazása mellett, azt közvetlenül a csőbe adagolva is minden esetben 10 µg/L határérték alatt maradt az arzénkoncentráció a kiválasztott fordított ozmózis membrán esetén.

Mivel a nanoszűrő membránok alkalmazása gazdaságosabban valósítható meg a kisebb nyomásigény mellett elérhető nagyobb fluxus miatt, így vizsgáltam a lehetőségét, hogy milyen körülmények mellett lehetne nanoszűrőssel eltávolítani az arzént a kívánt mértékben. Ennek érdekében különböző oxidálószerekkel oxidáltam az As(III)-t As(V)-té, változtatva az oxidálószerek adagolt mennyiségét és hatóidejét. Az eredmények összesítve a 37. ábrán láthatók.

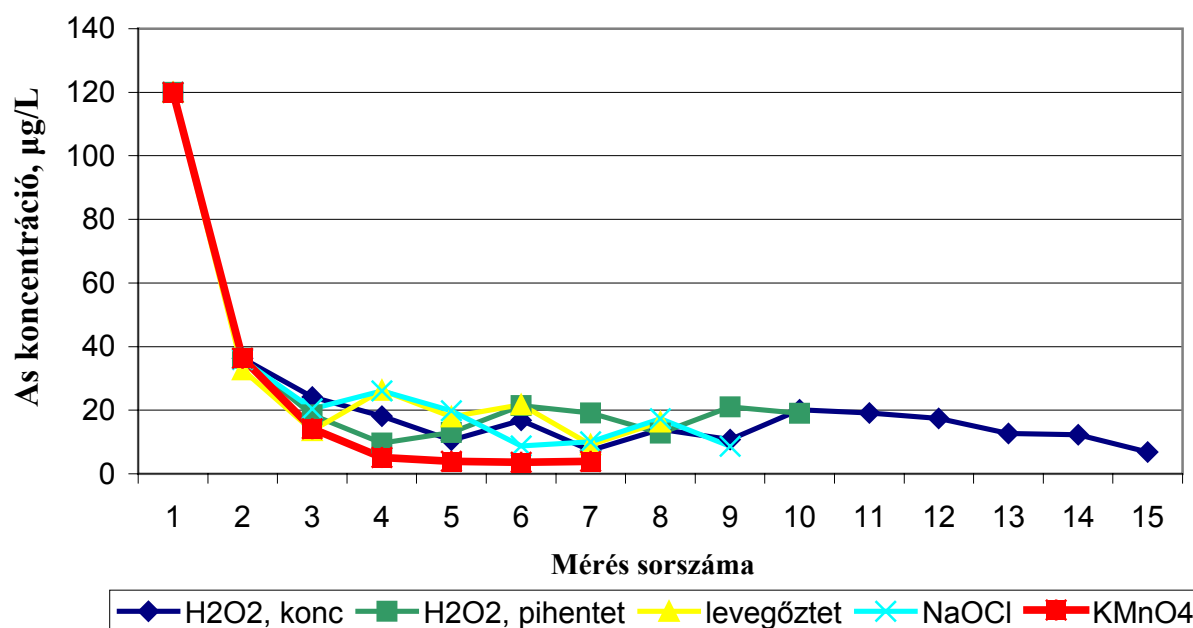
Elsőként H_2O_2 adagolt mennyiségét változtattam 0-50 mg/L között (0; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 10; 15; 20; 30; 40; 50 mg/L) (sötétkék vonal). A permeátumok arzéntartalma mellett ellenőrzésként mértem a

kémiai oxigén igényt (KOI) is. A kísérletek során már kb. 1,5 mg/L H_2O_2 adagolása elegendő volt, hogy a mérési sorban a permeátumokban a minimumértéket elérjük, de a továbbiakban is ingadozott a permeátumok arzéntartalma 7-25 $\mu\text{g/L}$ között. A KOI értéke kb. 15 mg/L H_2O_2 adagolás után kezdett emelkedni, tehát biztos, hogy az oxidálószer erősen túladagoltam. A következő kísérleti sorban állandó (10 mg/L) adagolt H_2O_2 mellett vizsgáltam a reakcióidő [0 (az oxidálószer közvetlenül a csőbe adagolva), 1, 3, 5, 10, 15 és 20 perc] lehetséges hatását (zöld vonal). Hasonló eredményt kaptam ebben a kísérleti sorban is: bár csökkent a permeátumok arzéntartalma, de nem sikerült 10 $\mu\text{g/L}$ alá csökkenteni az értékét.

Nem volt sikeres a **levegőztetéssel** adagolt oldott oxigén alkalmazása sem oxidálószerként. A levegőztetés során a reakcióidő 0 (közvetlenül a csőbe történő adagolás), 1, 3, 5, 10, 15 és 20 perc volt (sárga vonal), de az előbbiekhöz hasonlóan itt is 9,1 – 21,6 között változott a permeátum arzéntartalma. Ezek szerint az oldott oxigén csak részben oxidálta az As(III)-t, irodalmi adatok alapján a levegőztetéssel történő teljes As(III) oxidációhoz szükséges idő néhány naptól akár néhány hétig is változhat (BORHO 1996).

A következő vizsgált oxidálószer a **NaOCl**-t, melyet 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 2,5 és 3 mg/L koncentrációban (világoskék vonal) adagoltam. LENOBLE (2003) eredményei alapján a teljes oxidáláshoz 2,65 mg ClO-/mg As(III) szükséges, így esetemben 0,4 mg NaOCl-t kell adagolni, de a jelentős túladagolás hatására sem volt megfelelő az arzénvisszatartás, 8,8 – 26,1 $\mu\text{g/L}$ között ingadozott a permeátum arzéntartalma, így ez az oxidálószer sem mutatkozott megfelelőnek.

KMnO₄ volt a következő oxidálószer, mely adagolását FLOCH és HIDEG (2004) munkája alapján végeztem (piros vonal). Méréseik szerint az As(III) oxidációjához a nyersvíz KOI (mg/L) értéke alapján számolt KMnO₄ 5 %-a elegendő, ez esetemben 0,15 mg/L KMnO₄ volt. Így az adagolt oxidálószer mennyiségét 0,07 – 0,61 mg/L között változtattam (0,07; 0,15; 0,23; 0,3; 0,61). Megállapítottam, hogy bár bármely oxidálószer alkalmazása mellett csökkent a permeátumok arzéntartalma (8-26 $\mu\text{g/L}$ közé), a vizsgált oxidálószer közül egyedül a KMnO₄ segítségével sikerült az As(III)-t olyan mértékben oxidálni, hogy így a permeátumok arzéntartalma a határértéknek (10 $\mu\text{g/L}$) megfeleljen.



37. ábra A nanoszűrő (NF200) membrán permeátumának arzénkoncentrációi oxidálószeres adagolása mellett (nyers: 120 µg/L arzéntartalom) (H₂O₂ konc: 0-50 mg/L; H₂O₂ pihentet: 10 mg/L H₂O₂ adagolása 0-30 perc hatóidővel; levegőztet: 0-20 perc; NaOCl: 0-3 mg/L; KMnO₄: 0-0,61 mg/L)

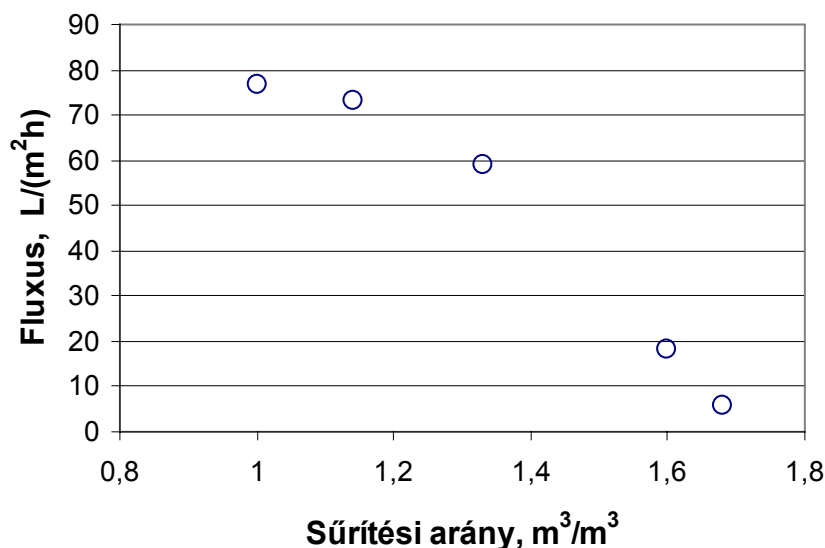
5.3. Arzénes szennyvíz kezelésének lehetőségei

Az ivóvizek kezelése során, mind a hagyományos eljárások, mind a membránszűrés esetén nagy mennyiségű, nagy arzéntartalmú szennyvíz keletkezik, melynek kezelésével foglalkozni kell. Mivel az arzénes szennyvíz, mint veszélyes hulladék elhelyezése drága, így lehetőség szerint csökkenteni kell a mennyiségét, ennek vizsgálatára nanoszűrő és fordított ozmózis membránokkal végeztem besűrítést, majd a keletkező szennyvízsűrítmenyből kicsapattam az arzént, ill. az irodalomban számos helyen szereplő mészlágyítást kombináltam mikroszűréssel (MCNEILL és EDWARDS 1997. In: EPA/600/R-00/063 2000, ÖLLŐS 1998).

5.3.1. Szennyvíz besűrítése membránszűréssel

Az arzénes szennyvíz mennyiségének csökkentését célzó kísérletekben először nanoszűrővel (NF) majd fordított ozmózis (RO) membránon próbáltam besűríteni az arzénes szennyvizet.

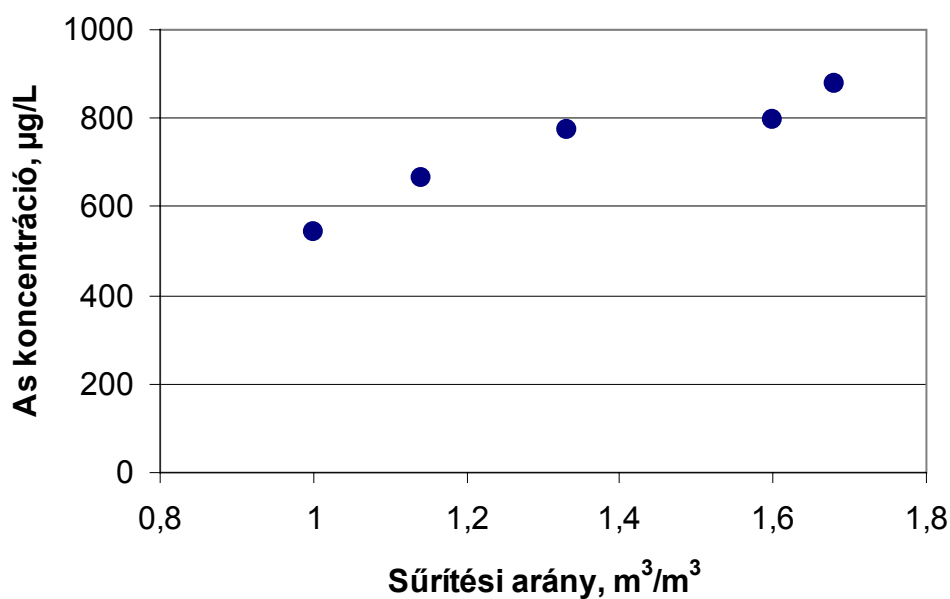
A következő ábrákon (38-39.) a nanoszűrés (NF200 membrán) útján történő besűrítés eredményei láthatók. A besűrítést állandó paraméterek mellett végeztem. ($Q_R = 500\text{L/h}$, $\Delta p_{TM} = 20\text{bar}$, $T = 28^\circ\text{C}$). A membrán szűrőfelülete $0,036\text{ m}^2$. A kiindulási mennyiség 16 L volt, melynek kezdeti arzén tartalma $540\mu\text{g/L}$, pH-ja $7,12$, vezetőképessége $2,11\text{ mS/cm}$.



38. ábra Arzénes szennyvíz (As: $540\mu\text{g/L}$) fluxusának változása NF200 membránon történő besűrítés során, a sűrítési arány függvényében ($Q_R = 500\text{L/h}$, $\Delta p_{TM} = 20\text{bar}$, $T = 28^\circ\text{C}$)

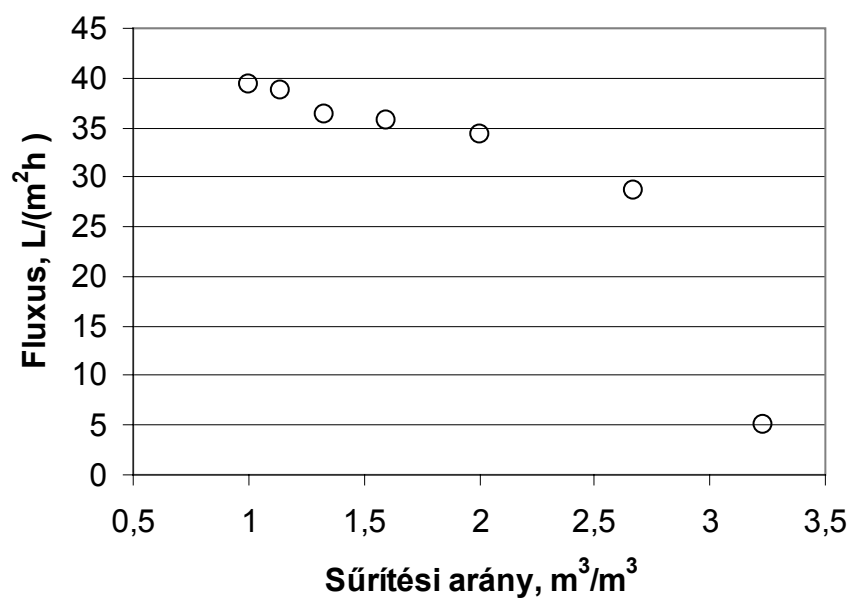
A 38. ábrán látható, hogy a nanoszűrő membránon (NF200) történő besűrítés során a fluxus erősen csökkent, a besűrítést legfeljebb $1,33$ sűrítési arányig érdemes elvégezni a nagymértékű fluxuscsökkenés miatt.

A besűrítés során a permeátumok arzéntartalma $26,6 - 36,3\text{ }\mu\text{g/L}$ között változott, így az csatornába engedhető vagy visszaforgatható a rendszerbe, de a koncentrátum arzéntartalma (39. ábra) $540\text{ }\mu\text{g/L}$ -ről az $1,33$ sűrítési arányig csak $776\text{ }\mu\text{g/L}$ -re növekedett, így a nanoszűrés nem javasolt eljárás az arzénes szennyvizek besűrítésére.

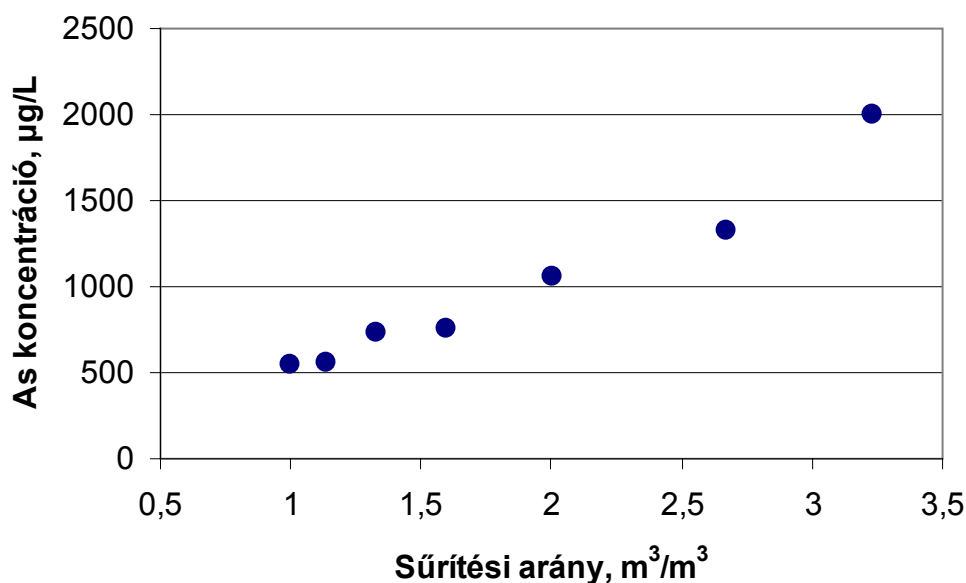


39. ábra A szennyvíz arzén koncentrációja a sűrítési arány függvényében szennyvíz besűrítésénél (NF membrán)
($Q_R = 500\text{L/h}$, $\Delta p_{TM} = 20\text{bar}$, $T = 28^\circ\text{C}$)

A nanoszűrést követően fordított ozmózis membránon végeztem besűrítést ($\Delta p_{TM} = 20\text{bar}$, $Q_R = 500\text{L/h}$, $T = 22^\circ\text{C}$) $0,3\text{ m}^2$ szűrőfelületű membránon (40-41. ábra). A kiindulási szennyvízmennyiség 4 L volt.



40. ábra: Sűrítési arány és a fluxus kapcsolata RO membrán esetén, szennyvíz besűrítésénél
($Q_R = 500\text{L/h}$, $\Delta p_{TM} = 20\text{bar}$, $T = 22^\circ\text{C}$)



41. ábra: A szennyvíz arzén koncentrációja és a sűrítési arány kapcsolata RO membrán esetén
($Q_R = 500\text{L/h}$, $\Delta p_{TM} = 20\text{bar}$, $T = 22^\circ\text{C}$)

A 41. ábrából kitűnik, hogy a sűrítési arány növelésével a retentátum arzén koncentrációja 2000 µg/L-ig emelkedett, de 2,7-szeres sűrítési arányig célszerű végezni a besűrítést (As koncentráció: 1380 µg/L), mivel ezután a fluxus meredeken csökkent. A besűrítés során a permeátumok arzéntartalma mindenhol 10 µg/L alatt maradt (2,1 – 5,6 µg/L között változott), ez megfelel az ivóvizek arzéntartalmára vonatkozó követelményeknek is, így ez az eljárás ajánlható besűrítésre.

5.3.2. Mészlágyítás és mikroszűrés kombinálása

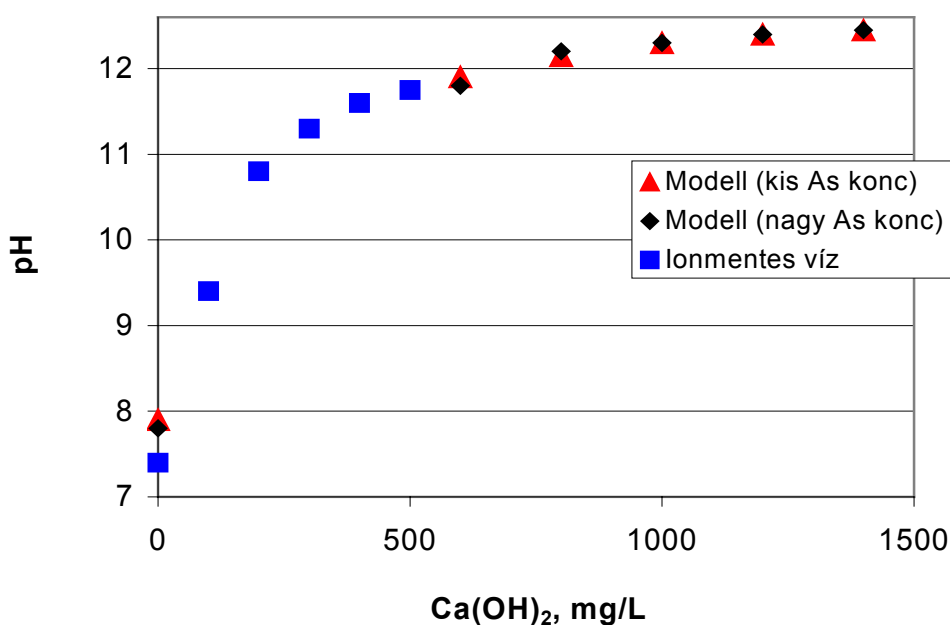
A szennyvízkezelési kísérletek második felében meszes lágyítást alkalmaztam, azaz méshidrátot adagoltam modell-oldatokhoz és szennyvizekhez („kis” és „nagy” koncentrációjú szennyvizekkel dolgoztam, arzéntartalmuk kb. 600 és 1300 µg/L volt). A meszes lágyítás során csapadék keletkezik, mely főként CaCO_3 -ból áll. Kimutatták, hogy számos szerves szennyezőanyag, pl. az arzén távolítható el hatékonyan a meszes csapadékkal együtt. Mint az arzéneltávolítási módoknál megállapították, az As(V) itt is hatékonyabban távolítható el, mint az As(III), de a folyamatot oxidációval kombinálva nő a hatékonyság. A felszínalatti vizek arzéntartalma nagyrészt As(III) formában van jelen, de az általam alkalmazott kútvízsűrítvényekben a hosszabb állás miatt a levegő

oxigéntartalma hatására valószínűleg arzenáttá alakult a szervesetlen arzénmennyiség (DRIEHAUS et al. 1995. In: GERGELY 2001).

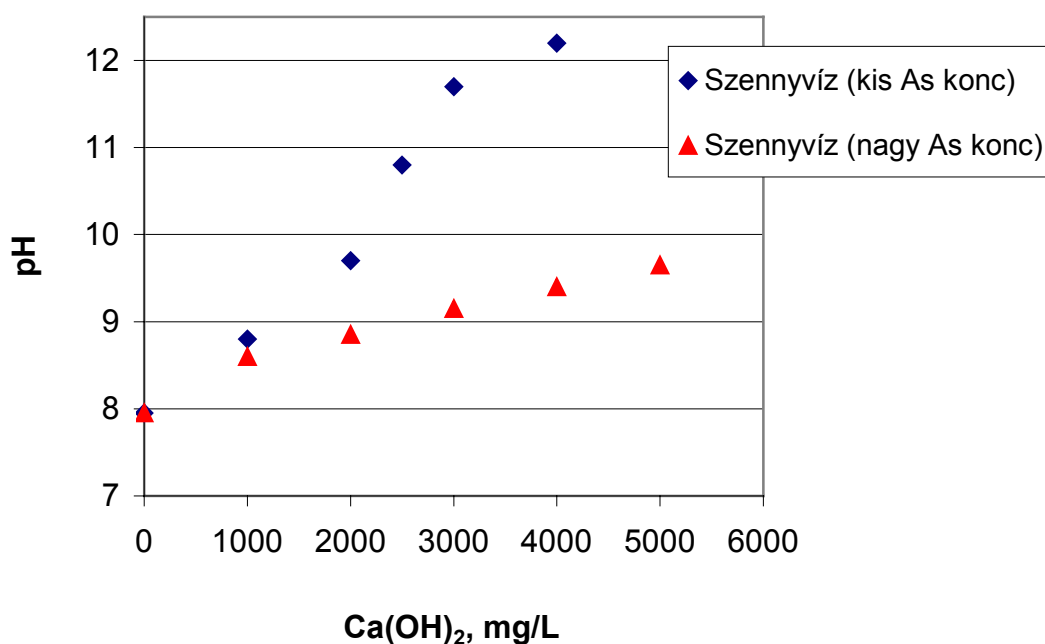
Az adagolt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ill. NaOH mennyiség és a pH kapcsolata:

Az arzéneltávolítás hatásfoka nagymértékben javul a pH emelésével, a szükséges 10,5 pH-t a kísérletek első részében csak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolásával biztosítottam. Az adagolt mész mennyiségének meghatározásakor irodalmi adatokra támaszkodtam. Ezek szerint talajvízből vagy kútvízből történő arzéneltávolítás esetében 0-1500 mg/L mészmennyiség volt szükséges, és 1000 mg/L vagy nagyobb mészdózisok használatakor az arzéneltávolítás hatásfoka 90 % feletti volt (ÖLLÖS 1998, USEPA 2000).

Elsőként modell-oldatok pH-jának növekedését vizsgáltam az adagolt mészdózis függvényében. Megállapítottam, hogy a kisebb (600 $\mu\text{g/L}$) és a nagyobb (1300 $\mu\text{g/L}$) arzéntartalmú modell-oldatoknál egyaránt 600 mg/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolásával emelkedett a pH a 10,5 érték fölé, ez a pH érték alkalmas az arzén eltávolítására. Kis koncentrációjú szennyvizek esetén a szükséges pH kb. 2500 mg/L mésszel biztosítható, míg nagy arzénkoncentrációnál még 5000 mg/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolással sem sikerült a pH-t 10,0 fölé emelni. Ennek oka valószínűleg a nagy mennyiségű szervesetlen anyagok, köztük a karbonátok jelenléte, melyek jelentős pufferhatással bírnak. Az eredményeket a 42. és 43. ábra mutatja be.



42. ábra: Mészdózis és pH kapcsolata modell-oldatok (kb. 650 és 1280 $\mu\text{g/L}$ As) esetén



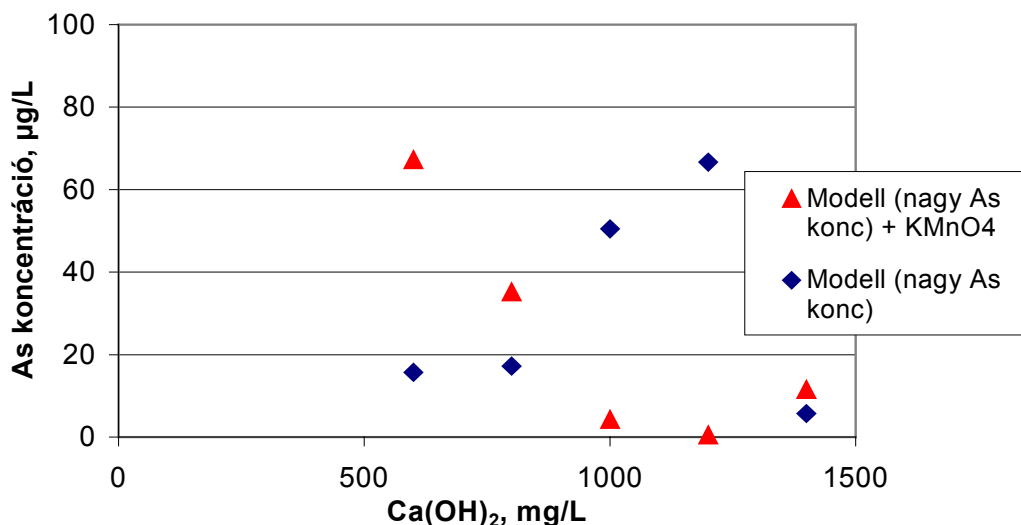
43. ábra: Mész dózis és pH kapcsolata szennyvizeknél (kb. 600 és 1300 µg/L As) esetében

A pH kellő értékre ($\text{pH} > 10,5$) történő emeléséhez, ill. az alkalmazott Ca(OH)_2 mennyiségének csökkentésére a következő mérési sorban először NaOH-ot adagoltam, ezután adtam a szennyvizekhez Ca(OH)_2 -t (az eredményeket nem ábrázoltam). Eredményként megállapítottam, hogy a kb. 7,5 g/L NaOH adagolás hatására ugyan még elérte a pH a kívánt értéket ($\text{pH} > 10,5$), ennek ellenére az arzéntartalom csökkentéséhez ugyanannyi Ca(OH)_2 volt szükséges, mint NaOH adagolás nélkül.

Arzéneltávolítás modell-oldatokból

A modell-oldatokkal végzett kísérletek során a minták egy részénél oxidálószerként KMnO_4 -ot adagoltam. A kis koncentrációjú (~650 µg/L) modell-oldatoknál nem volt megfigyelhető az oxidálószer arzén-visszatartást növelő hatása, a permeátumok arzéntartalma közel ugyanolyan volt oxidálószer jelenléte és hiánya mellett is, a visszatartások egy minta kivételével 99% felett voltak (As: 28-2 µg/L között változott, az eredményeket nem ábrázoltam). A nagy koncentrációjú modell-oldatok esetében az eltávolítás hatásfoka 600-1200 mg/L adagolt mész dózis-mennyiség mellett 94,6-99,9 % között mozgott. A tisztított víz arzéntartalma mindenhol 80 µg/L alá csökkent a kezdeti kb. 1280 µg/L-ről (44. ábra).

A mikroszűrés során keletkezett permeátumok arzénkoncentrációit a következő diagram szemlélteti.



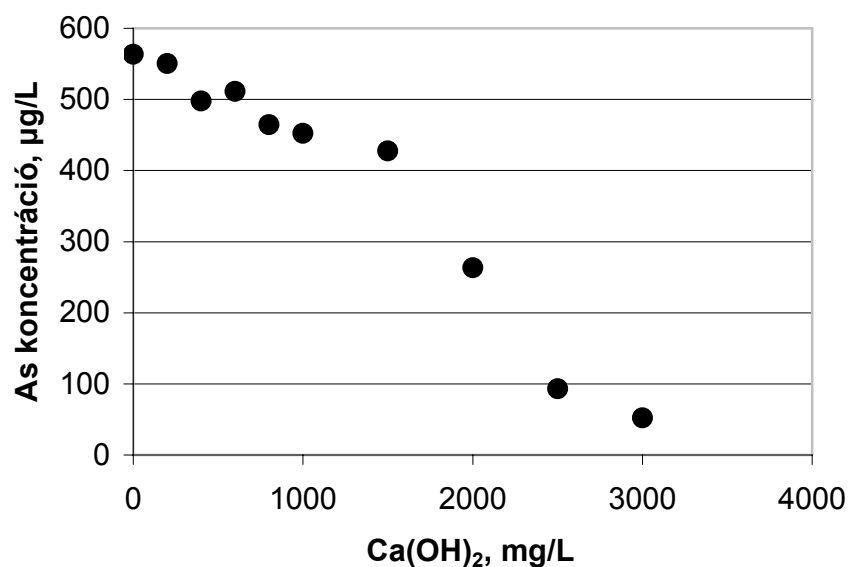
44. ábra: Permeátumok arzénkoncentrációi a mészdózisok függvényében, kb. 1300 µg/L arzéntartalmú modell-oldatok esetében

Arzéneltávolítás szennyvizekből

Szennyvizek esetén az előzetes kísérletek során megállapítottam, hogy nagy mennyiségű Ca(OH)_2 adagolása mellett is nehéz volt, ill. nem lehetett elérni a hatékonysághoz szükséges 10,5 pH értéket. Így várható volt, hogy az arzéneltávolítás hatékonysága sem lesz olyan, mint a modell-oldatok esetén. A kisebb arzénkoncentrációjú (600 µg/L) szennyvizeknél az adagolt nagy mennyiségű (2400 mg/L) Ca(OH)_2 hatására kb. 85 % lett az eltávolítás hatásfoka, oxidálószer jelenlététől függetlenül. Ez az érték önmagában nem jelent sikertelen kísérletet, azonban a modell-oldatokhoz képest gyenge eredmény.

A nagy koncentrációjú (1300 µg/L) szennyvizeknél sokkal rosszabb eredményt kaptam. Az arzéntartalom még 5000 mg/L Ca(OH)_2 hatására sem csökkent határérték alá, a tisztított vízben értéke meghaladta a 600 µg/L-t.

Az előkezelésként adagolt NaOH sem javította az arzéneltávolítás hatásfokát, a pH 10,5 érték fölé történő emelése ellenére sem javult az eltávolítás hatásfoka. A Ca(OH)_2 adagolást követően a kezdeti kb. 540 µg/L-ről az arzéntartalom csak 2500 mg/L Ca(OH)_2 adagolás hatására csökkent 100 µg/L alá (45. ábra), míg nagy koncentrációjú szennyvíz esetén a kezdeti 2000 µg/L-ről az arzéntartalom csak 1180 µg/L-re csökkent 2500 mg/L Ca(OH)_2 adagolás hatására.

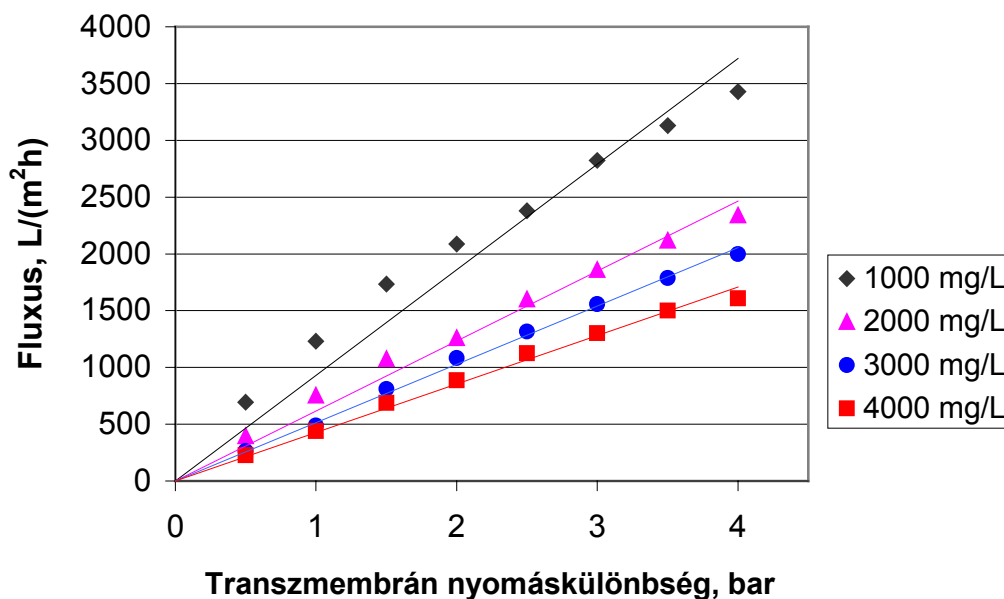


45. ábra: Mészdózis és arzén tartalom kapcsolata szennyvizek (As: 540 µg/L) esetében (NaOH segítségével történő pH=10,5 beállítás után)

Az eredményekből megállapítható, hogy a NaOH adagolás hatására bekövetkezett pH növekedés nem befolyásolta a tisztított víz arzéntartalmát, így adagolása felesleges. Kis koncentrációjú arzénos szennyvizek (As: 500-600 µg/L) esetén az arzéntartalom sikeresen csökkenthető kb. 2400 mg/L Ca(OH)_2 adagolással, de nagyobb koncentráció esetén a technológia nem javasolt.

A kivált csapadék eltávolítására kezdetben **mikroszűrést (MF)** alkalmaztam. A kísérletek során a membrán tesztelésére a szűrési kísérletek megkezdése előtt ill. az eltömődés vizsgálatára a szűrések között ionmentes vízzel mértem a fluxusokat különböző nyomások (0,5-3 bar) mellett, és a modell-oldatok, szennyvizek fluxusait különböző mészdózisok adagolása mellett.

A kezdeti ionmentes víz fluxus elérte a 10000 L/(m²h)-t. Modell-oldatok esetében a fluxusok már kisebbek, és erősen függ a fluxus értéke az alkalmazott Ca(OH)_2 mennyiségétől és az oldatok arzén-koncentrációjától. A 46. ábrán a kis arzéntartalmú szennyvíz fluxusát mutatom be a transzmembrán nyomáskülönbség és az adagolt mészmennyiség függvényében.

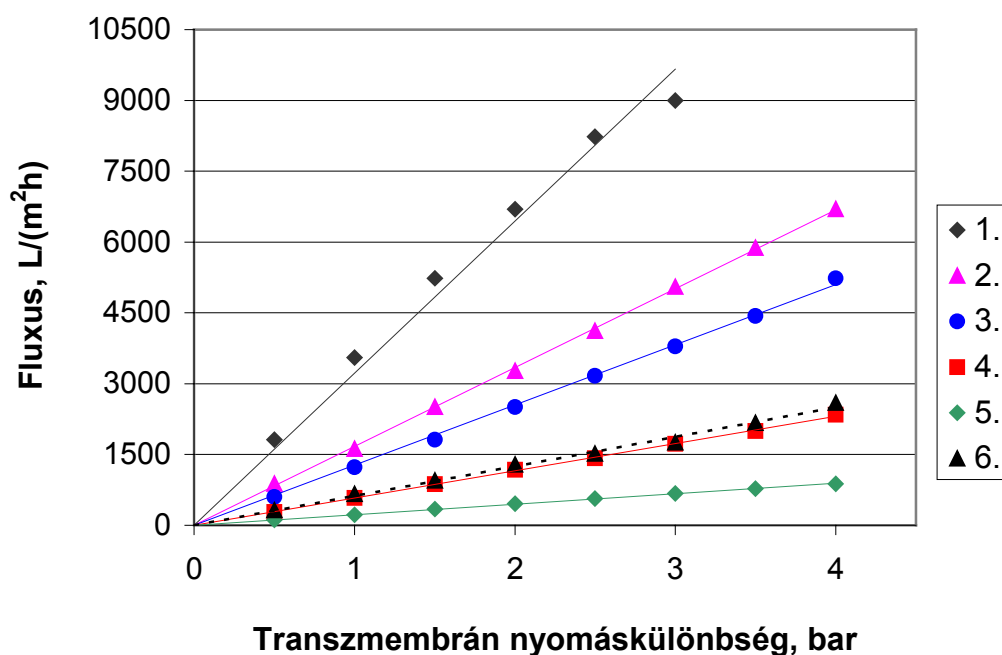


46. ábra A kis arzéntartalmú szennyvíz (540 $\mu\text{g/L}$) fluxusai ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) különböző adagolt Ca(OH)_2 mennyiség mellett

Az egyes kísérletsorok között a membránt tisztítottam (membrán mosása: 1 %-os HCl oldattal, $\frac{1}{2}$ órán keresztül, 3 bar nyomáson, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on). A 47. ábrán összegezve láthatóak az ionmentes víz fluxusai, melyből következtetni lehet a membrán eltömődésére.

A különböző sorszámok a mérések időrendi sorrendjére utalnak: (1) a még tiszta membránon mért vízfluxusokra, (2) és (3) a kis, ill. nagy arzéntartalmú modell-oldatok szűrése utáni vízfluxusokra, (4) és (5) a kis, ill. nagy arzéntartalmú szennyvíz szűrése utáni vízfluxusokra vonatkozik. (5) után egy sokkal intenzívebb, három órás sósavas mosást alkalmaztam, melynek során a fluxus a szaggatott vonallal jelzett értékeknek (6) megfelelően alakult. Végeztem lúgos ($\sim 0,5\text{ }\%$ -os NaOH-oldat) mosást is, de ennek kedvező hatása nem jelentkezett.

A következő (47.) diagram alapján elmondható, hogy a membrán jelentősen eltömődött a nagy Ca(OH)_2 -mennyiségek használata következtében, különösen a szennyvizek szűrése során, melyeket 1000-5000 mg/L mésszel kezeltem. A membránt nem tudtam kellő mértékben visszamosni.



47. ábra Ionmentes vízfluxusok a nyomás függvényében az egyes mérési szakaszok után ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) (1. eredeti, tiszta membránon, 2. kis As-tartalmú modell-oldat után, 3. nagy As-tartalmú modell-oldat után, 4. kis As-tartalmú szennyvíz után, 5. nagy As-tartalmú szennyvíz után, 6. intenzív visszamosás után)

5.3.3. Arzénkicsapítás H_2S adagolással

A kénhidrogénes kicsapítás elvén működő eljárás lényege, hogy kénhidrogént fejlesztünk, melyből megfelelő mennyiséget az oldatunkba jutattunk (erre többféle megoldás létezik), melynek hatására az arzén kicsapódik (ld. 2.3.2. fejezet), a keletkezett csapadék jellegzetes grafit-szürke-fekete színű.

Laboratóriumban az eljárást kétféle módon lehet megvalósítani:

- Nagy arzéntartalmú szennyvízbe ismert mennyiségű vas(II)-szulfidot és a savas közeg biztosítására sósavat adunk. A vas-szulfid (FeS) savakban kén-hidrogén fejlődése mellett oldódik fel, megtörténik az arzén-pentaszulfid (As_2S_5) kicsapódás. A csapadék kiválásához kb. 1 óra szükséges. A kiválás gyorsítására melegítés alkalmazható. A folyamat lejátszódása után a csapadék szűréssel eltávolítható.
- A vas(II)-szulfidra zárt rendszerben sósavat csepegtetve kénhidrogén gáz fejlődik, ezt a szennyvízbe vezetve, kb. 1 óra elteltével megjelenik a csapadék.

Laboratóriumi kísérletekben az előzetesen fordított ozmózissal besűrített szennyvízsűrítményhez elsőként az a) pontban leírt módszer szerint vas(II)-szulfidot (1, 5, 10 g/L) és tömény sósavat (10 cm^3/L) adagoltam, melegítést nem alkalmaztam. A csapadékkiválást követően a csapadékot kiszűrtem,

a tisztított víz színe az eredeti sárgás-barnásról víztisztára változott, az arzéntartalom az eredeti 1020 µg/L-ről minden esetben jóval a 100 µg/L határérték alá csökkent, a folyamat hatásfoka minden esetben eléri a 99,9 %-ot.

További laboratóriumi kísérletben a b) módszert is alkalmaztam, a vas(II)-szulfidra kis mennyiségű sósavat csepegtetve. Az eltávolítás hatásfoka szintén nagyon jó volt. Az eredményeket a 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat A szennyvízből kénhidrogénes kicsapattal nyert tisztított vizek arzéntartalma (eredeti arzéntartalom: 1020 µg/L)

	FeS (g/L)	As (µg/L)
a) módszer, 1.	1	39
a) módszer, 2.	5	10,3
a) módszer, 3.	10	8,3
b) módszer	H ₂ S buborékolatás	7,8

A módszer hatékonyságának feltétele a nagy arzéntartalmú kútvízűsűrítő. Amennyiben a kénhidrogénes kicsapattal kombináljuk egy előzetes fordított ozmózist alkalmazó besűrítéssel, úgy hatékony technológiát kaphatunk. A keletkező tisztított víz csatornába engedhető vagy a folyamatban visszavezethető, és csak kis mennyiségű csapadék, azaz szilárd fázisú veszélyes hulladék elhelyezéséről kell gondoskodni.

5.4. Matematikai modellezés

Az előző fejezetek már bizonyították, hogy kutatásaimat három nagy témakörben végeztem: a huminsavak, ill. az arzén eltávolítása kútvízből, továbbá a keletkező szennyvizek arzénmentesítése. Matematikai modellezésre azonban csak két témakörben vállalkoztam, mivel az kútvizek arzénmentesítésének modellezését GERGELY (2001) korábbi munkájában már részletesen tárgyalta. Modellezést végeztem huminsavak ultraszűrés segítségével történő eltávolítására az anyagátadási-modell alkalmazásával. Továbbá modelleztem az arzénes szennyvizek kezelésére alkalmazható mészlágyítós technológia során keletkező csapadék eltávolítására alkalmazott mikroszűrést az ellenállás-modell segítségével.

5.4.1. Anyagátadási-modell alkalmazása huminsav eltávolítása esetén

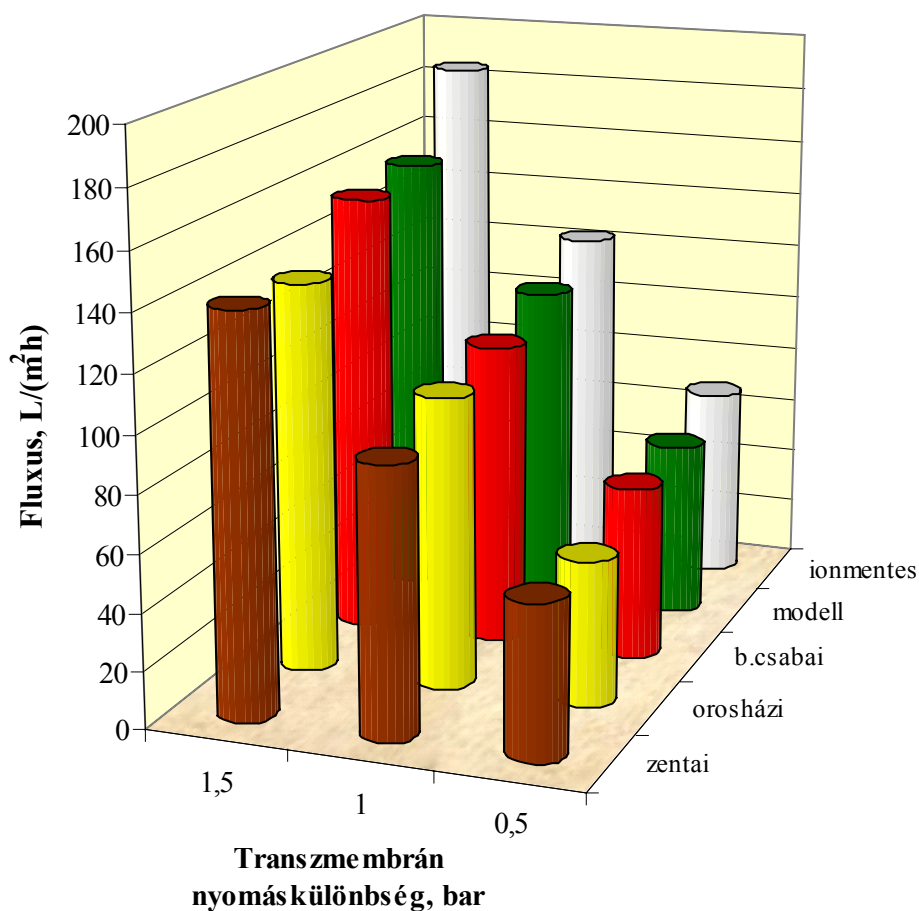
5.4.1.1. *Anyagátadási tényezők számítása laboratóriumi kísérletek alapján*

A laboratóriumi membrán tesztelés során megállapítottam, hogy a PM1 (M6 jelű) és PM2 (M5 jelű) (vágási érték: 1 és 2 kDa) membránnal távolíthatók el a huminsavak a vízből a lehető legnagyobb fluxusértékek mellett úgy, hogy a permeátum huminsav-tartalma 3,5 mg/L határérték alatt maradjon. Ezért ezeknél a membránoknál alkalmaztam a szűrés modellezésére az anyagátadási modellt és határoztam meg az anyagátadási tényezőket modell-oldat és természetes kútvizek (Zenta, Békéscsaba, Orosháza) esetén. Az anyagátadási tényezőnek fontos szerepe van az ivóvíztisztítás tervezéséhez szükséges összefüggések meghatározásánál és az ipari berendezések tervezésénél, méretnövelésénél. A k anyagátadási tényező két úton határozható meg: laboratóriumi mérések alapján, ill. a kritériális egyenletek alkalmazásával.

a) Anyagátadási tényezők meghatározása mérésekből

Az ultraszűrést zentai, orosházi, békéscsabai természetes kútvizekkel, modell-oldattal és ionmentes vízzel végeztem a PM1 és PM2 membránokon (1 és 2 kDa vágási érték), 100 és 200 L/h recirkulációs térfogatáramnál, 25 °C hőmérsékleten. A különböző kútvizek fluxusait a 48. ábra szemlélteti. Elsőként ionmentes vizet vizsgáltam, itt legnagyobb a fluxus, mivel ionmentes víz esetén nem kell számolni a polarizációs réteg ellenállásával és a membrán nem tömődik el. A következő szűrendő anyag modell-oldat volt, majd a különböző kútvizek következtek. Kútvizek esetében a fluxusértékek az ionmentes víznél kisebb értéket mutatnak és a modell-oldat is nagyobb fluxussal rendelkezik, mint a természetes

vizek. Ez abból adódhat, hogy a természetes vizekben a huminsav mellett más anyagok is jelen vannak, melyek csökkenthetik a fluxust, bár a fluxuskülönbség minimális.



48. ábra. Huminsavas vizek fluxusai a nyomás függvényében (PM2 membrán, $Q_R=200\text{L/h}$)

A 2.4.6.1. fejezetben részletesen ismertettem az anyagátadási modell lényegét, ahol a 9. ábra alapján az állandósult állapotra felírható az anyagátadási tényezőt tartalmazó (11) egyenlet:

$$J = k \cdot \ln \frac{c_G}{c_B} \quad (11)$$

Ahol:

$J=J^*$ – az állandósult fluxusérték ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$)

k – az anyagátadási tényező (m/s)

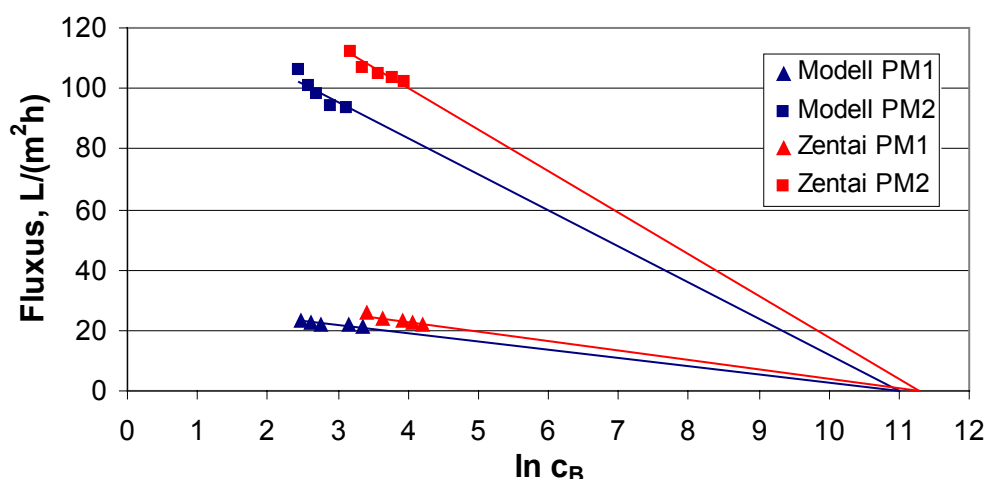
c_G – gélrétegkoncentráció (mg/L)

c_B – főtömegkoncentráció (mg/L)

Az anyagra jellemző maximális koncentráció, a c_G gélrétegkoncentráció besűrítési kísérlet segítségével határozható meg. A főtömegkoncentráció (c_B) értékek mért adatok. Így az állandósult fluxus értékek (J^*) meghatározása után (modell-oldat és kútvizek esetén) az egyenletből számítható az anyagátadási tényező (k).

Gélréteg koncentráció (c_G) meghatározása:

A (11.) egyenlet alapján belátható, hogy amennyiben a besűrítési kísérlet során a fluxus zérusra csökkenne [$J = 0 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$], akkor $c_G = c_B$ -vel, azaz a főtömegkoncentráció megegyezik a gélréteg koncentrációval. Így a csökkenő fluxusokat logaritmikus skálán ábrázolva a főtömeg koncentráció (c_B) függvényében, az egyenesek a vízszintes tengelyen kimetszik az $\ln c_G$ értéket, erre egy példa látható a 49. ábrán.



49. ábra A c_G gélréteg koncentráció meghatározása modell-oldatok és zentai kútvizek esetén (PM1 és PM2 membrán, $Q_R = 100 \text{ L}/\text{h}$, $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$)

A különböző kútvizek besűrítésével meghatározott gélréteg koncentrációkat a 11. táblázat tartalmazza. A besűrítési kísérleteket lamináris ($Re = 2300$) és átmeneti ($Re = 4700$) tartományban végeztem, PM1 és PM2 membránon. Megállapítható, hogy a gélréteg koncentráció függ a szűrendő anyagtól, de független az alkalmazott membrántól. Míg a PM1 membrán esetén a mérési pontokra illesztett egyenes nagyon jól illeszkedett ($R^2=0,998$), a PM2 membrán esetén az illeszkedés rosszabb volt ($R^2=0,817$) az azonos mérési körülmények ellenére, ennek magyarázata további vizsgálatokat igényelne, tény azonban, hogy ezen membrán gyártását a kísérletek óta megszüntették.

Irodalmi adatok alapján a gélréteg koncentráció függ az áramlási viszonyoktól is, de méréseim alapján a két érték nagyon közel esett egymáshoz minden esetben, gyakorlatilag megegyeztek. Így a 11.

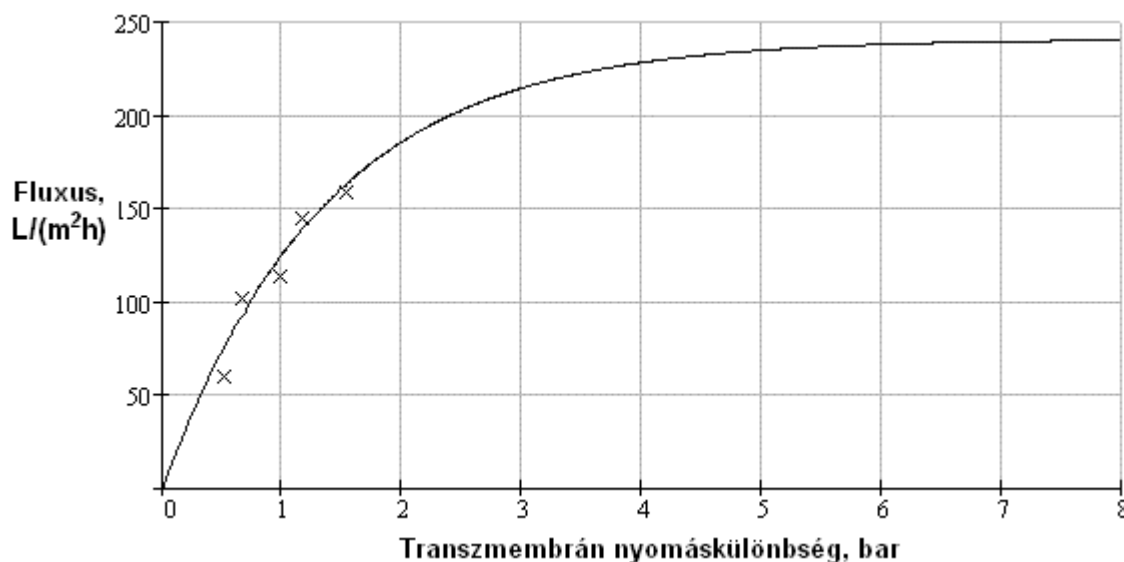
táblázatban lamináris és átmeneti tartományban ugyanazzal a c_G értékkel számoltam (CHERYAN 1998).

Állandósult fluxus értékeinek meghatározása (J^*):

A membránszűrés során a hajtóerő (transzmembrán-nyomáskülönbség) növelésével a fluxus csak egy bizonyos értékig növelhető, mivel a gélréteg és az oldat főtömegének koncentrációkülönbsége folytán ellenáramú diffúzió alakul ki. A fluxus változása ilyen függvénnyel jellemezhető, mely a független változó növekedésével felső határértékhez tart (továbbiakban: telítési görbe).

A mért adatokra illesztett telítési görbe általános alakja: $y = a - b \cdot e^{-c \cdot x}$

A meghatározott kritikus fluxus értékeket (J^*) a 11. táblázat tartalmazza, egy példa az illesztésre (PM2 membrán, modell-oldat) az 50. ábrán látható.



50. ábra Kritikus fluxus értékek meghatározása modell-oldat esetén, PM2 membránon ($Q_R = 100$ L/h)

A mért c_B főtömeg koncentrációkat és a (11) egyenlet segítségével számolt anyagátadási tényezőket szintén a 11. táblázat foglalja össze.

Az anyagátadási tényezők értéke az összes (zentai, békéscsabai, orosházi) kútvíz és a modell-oldat esetében összegezve lamináris és átmeneti tartományra PM1 membrán esetén $3,60 \cdot 10^{-6}$ és $1,56 \cdot 10^{-5}$ m/s, míg PM2 membrán esetén $6,20 \cdot 10^{-6}$ és $2,85 \cdot 10^{-5}$ m/s között változott.

11. táblázat A mért kritikus fluxusok, gélréteg koncentrációk, főtömeg koncentrációk és a számított anyagátadási tényezők modell-oldat és kútvizek esetén PM1 membránon

PM1	J* L/(m ² h) lamináris	J* L/(m ² h) átmeneti	C _B mg/L	C _G (lam. és atm.) mg/L	k m/s lamináris	k m/s átmeneti
modell-oldat	144	450	11,75	60000	4,68·10⁻⁶	1,47·10⁻⁵
Zenta	112	341	21,24	81000	3,78·10⁻⁶	1,15·10⁻⁵
Békéscsaba	187	513	17,58	160000	5,69·10⁻⁶	1,56·10⁻⁵
Orosháza	113	343	22,84	146000	3,60·10⁻⁶	1,09·10⁻⁵

b) Anyagátadási tényezők meghatározása az áramlási viszonyok függvényében, elméleti úton

Diffúziós tényező meghatározása: Az anyagátadási tényezők számításához szükséges diffúziós tényező meghatározásához az irodalomban használt Wilke-Chang-egyenletet alkalmaztam (KAFAROV 1975, PERRY 1968, TOLIC 1988, TREYBAL 1961):

$$D = 2,66 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(x_o \cdot M)^{0,5}}{V_o^{0,6}} \cdot \frac{T}{\eta} \quad (23)$$

ahol D: diffúziós tényező (m²/s)

x_o: az oldószer asszociációs állandója (víz esetén x = 2,6)

M: az oldószer (víz) mólómege (kg/kmol)

V_o: a diffundáló anyag moláris térfogata normál forrásponton (m³/kmol)

T: az oldat hőmérséklete (K)

η: az oldószer dinamikai viszkozitása (Pas)

Molekulatömeg meghatározás: Mivel a huminsavak molekulatömege széles határok között mozog (közelítő mérési módszerei pl. a méretkiszorításos kromatográfia vagy a gélkromatográfia), ezért

irodalmi adatokat összevetve határoztam meg a huminsavak közelítő mérettartományát: kb. 1600-20000 g/mol. WANG et al. (2001) tanulmányukban a Suwannee folyó huminsavtartalmának molekulatömegét keresték, BECKETT et al. 1600 Da, THURMAN et al. pedig 5000-10000 Da közötti molekulatömeg értékeket mértek ugyanarra a vízre (BECKETT et al. 1987 In: WANG et al. 2001, THURMAN et al. 1982 In: WANG et al. 2001). A 12. táblázat molekulatömegre vonatkozó értékeit ebben a tartományban választottam (ÖLLÖS 1998, PERMINOVA et al. 1997, STEFANOVITS 1996, <http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm>).

A szükséges dimenziómentes számok (Sc, Re, Sh) számítása: A diffúziós tényező a Schmidt-szám számításához nélkülözhetetlen:

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad (24)$$

ahol a

D: diffúziós tényező (m²/s)

η : az oldószer dinamikai viszkozitása (Pas)

ρ : az oldószer sűrűsége (kg/m³)

Az áramlástani Reynolds-szám a geometriai adatokból számolható:

$$Re = \frac{d \cdot v \cdot \rho}{\eta} \quad (25)$$

ahol d: üregesszál membrán belső átmérője (m)

v: az áramló oldat sebessége (m/s), $v = Q_R / A_{ker}$

ρ : az oldószer (víz) sűrűsége (kg/m³)

η : az oldószer (víz) dinamikai viszkozitása (Pas)

Q_R : recirkulációs térfogatáram (L/h)

A_{ker} : áramlási keresztmetszet, azaz az üregesszál membránok összkétszámát (m²)

- **Kritériális egyenletek a Sherwood-szám meghatározására különböző áramlási tartományokban**

Az anyagátadási tényező számításához a Sherwood-szám ismerete szükséges, melynek értelmezése:

$$Sh = \frac{k \cdot d}{D} \quad (26)$$

ahol k : az anyagátadási tényező (m/s)

D : diffúziós tényező (m²/s)

d : üregesszál membrán belső átmérője (m)

A Schmidt- és a Reynolds-szám ismeretében, a kritériális egyenletek alapján lamináris, turbulens tartományokra felírhatóak a Sherwood-számra érvényes összefüggések (MULDER 1997):

$$\text{Lamináris:} \quad Sh = 1,62 \cdot (Re \cdot Sc \cdot d / L)^{0,33} \quad (27)$$

$$\text{Turbulens:} \quad Sh = 0,04 \cdot Re^{0,75} \cdot Sc^{0,33} = \frac{k \cdot d}{D} \quad (28)$$

Mivel átmeneti tartományra az irodalomban nem található képlet, ezért laboratóriumi kísérleteim során a Sherwood-szám meghatározásához a hőtani analógia segítségével felállított összefüggést használtam, annak konstansait megtartva (FALTIN 1970). Ez a képlet figyelembe veszi a modul geometriai méreteit (ez a lamináris tartományra jellemző), ugyanakkor a turbulens áramlási tartományra jellemző nagyobb Reynolds-szám kitevővel dolgozik.

$$\text{Átmeneti:} \quad Sh = 0,116 \cdot \left(Re^{\frac{2}{3}} - 125 \right) \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot \left[1 + (d / L)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (29)$$

- **Az anyagátadási tényező a Sherwood-szám ismeretében**

Az anyagátadási tényező a Sherwood-szám ismeretében számítható:

$$k = \frac{Sh \cdot D}{d} \quad (30)$$

A számolt értékeket a 12. és 13. a és b táblázat tartalmazza. Ezekből a táblázatokból látható, hogy ha a recirkulációs térfogatáramot növeljük, azaz a Reynolds-szám is növekszik a gyorsabb áramlás miatt, akkor a kialakuló polarizációs réteg vastagsága (δ) kisebb, ezáltal a (32) egyenlet ($k=D/\delta$) alapján számolt anyagátadási tényező (k) növekszik. Emellett a turbulens tartományban megváltozik az anyagátadás jellege: a lamináris tartományra jellemző diffúzió helyett hatékonyabb transzport-folyamatok lépnek előtérbe, így turbulens tartományban csökken a valódi: molekuláris diffúzió szerepe.

12. táblázat A molekulatömeg, a diffundáló anyag moláris térfogata, a diffúziós állandó és a Reynolds-szám számított értékei

M (g/mol)	V₀ (m ³ /kmol)	D (m ² /s)	Re		
			<i>Q_R=100L/h</i> <i>lamináris</i>	<i>Q_R=200L/h</i> <i>átmeneti</i>	<i>Q_R=500L/h</i> <i>turbulens</i>
1600	1764,4	$1,66 \cdot 10^{-10}$	2353,6	4707,2	11768
5000	5502,1	$8,41 \cdot 10^{-11}$	2353,6	4707,2	11768
10000	11000,4	$5,54 \cdot 10^{-11}$	2353,6	4707,2	11768
15000	16506	$4,34 \cdot 10^{-11}$	2353,6	4707,2	11768
20000	22008	$3,65 \cdot 10^{-11}$	2353,6	4707,2	11768

13. a és b táblázat Schmidt-, Sherwood- szám és az anyagátadási tényező (k) számított értékei különböző molekulatömeg (M) esetén

13. a táblázat

M (g/mol)	Sc	Sh		
		<i>Q_R=100L/h</i> <i>lamináris</i>	<i>Q_R=200L/h</i> <i>átmeneti</i>	<i>Q_R=500L/h</i> <i>turbulens</i>
1600	6024,10	37,98	290,91	798,82
5000	11918,95	47,57	364,38	1000,57
10000	18050,54	54,55	417,87	1147,43
15000	23041,47	59,13	452,92	1243,70
20000	27397,26	62,61	479,56	1316,83

13. b táblázat

M (g/mol)	k (m/s)		
	<i>Q_R=100L/h</i> <i>lamináris</i>	<i>Q_R=200L/h</i> <i>átmeneti</i>	<i>Q_R=500L/h</i> <i>turbulens</i>
1600	$5,73 \cdot 10^{-6}$	$4,39 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$
5000	$3,64 \cdot 10^{-6}$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$7,65 \cdot 10^{-5}$

10000	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$5,78 \cdot 10^{-5}$
15000	$2,33 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$4,91 \cdot 10^{-5}$
20000	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	$4,37 \cdot 10^{-5}$

A laboratóriumi mérések alapján számolt k értékek PM2 membrán esetében $6,20 \cdot 10^{-6}$ és $2,85 \cdot 10^{-5}$ m/s, míg PM1 esetén $3,60 \cdot 10^{-6}$ és $1,56 \cdot 10^{-5}$ m/s között változtak. Megállapítható, hogy a labormérések és a kritériális egyenletek alapján kiszámolt anyagátadási tényezők azonos tartományban mozognak. Így a laboratóriumi mérések által meghatározott fluxus értékek, ill. koncentrációk és az áramlási viszonyok ismeretében következtetni tudunk az adott vízben található huminsav molekulatömegére, ill. megválaszthatjuk az ipari alkalmazásnál szükséges vágási értékű/pórusméretű membránt.

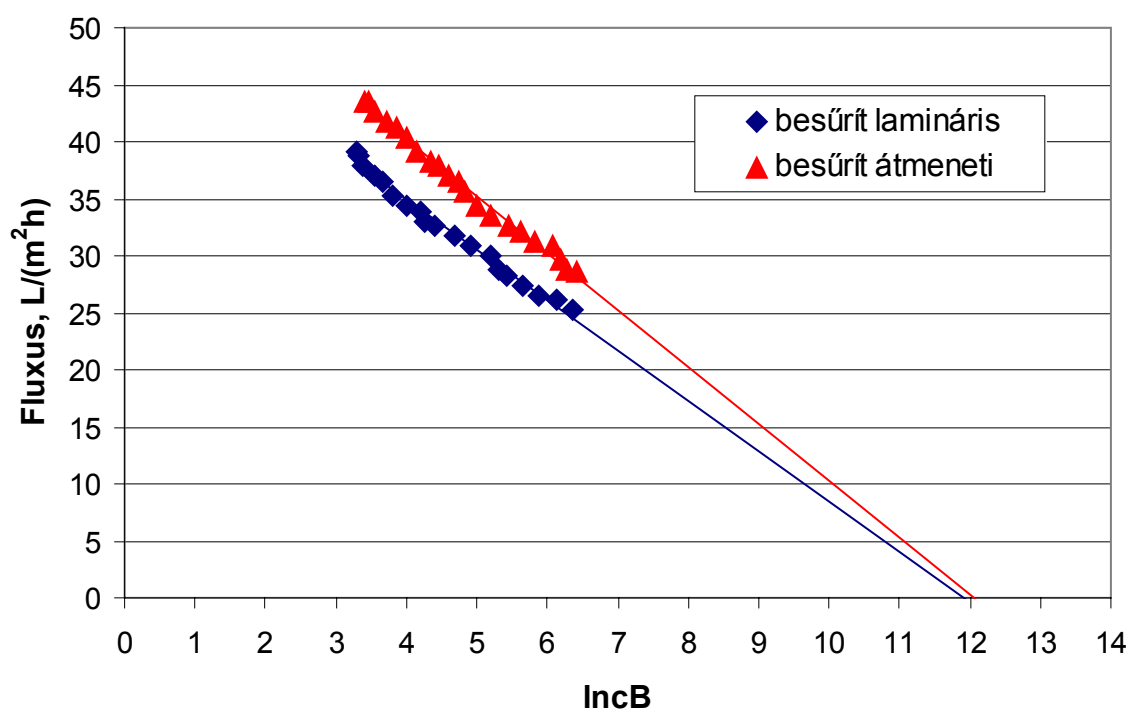
5.4.1.2. Anyagátadási tényezők meghatározása félüzemi kísérletekből

Korábbi kísérletekben az anyagátadási együtthatókat laboratóriumi mérések alapján, illetve a kritériális egyenletek segítségével párhuzamosan határoztam meg. A kétféle módon meghatározott k értékek jó közelítést mutattak lamináris tartományban. Átmeneti tartományban nincs kritériális egyenlet, így a hőtani analógiát alkalmazva, a hőtanban alkalmazott konstansokat megtartva kapott egyenletet használtam, mellyel számolt anyagátadási együtthatók nagyságrendileg megfeleltek az átmeneti tartományban kísérletek útján meghatározott anyagátadási együttható tartománynak (turbulens tartományban nem végeztem méréseket). Félüzemi méretben végzett kísérleteim segítségével céltom egyrészt a lamináris tartományban alkalmazott kritériális egyenlet érvényességének bizonyítása, másrészt az átmeneti tartományra egy új kritériális egyenlet felállítása a hőtani analógia ill. a lamináris vagy a turbulens tartományra érvényes egyenlet konstansainak meghatározásával.

Vizsgálataim következő szakaszában tehát félüzemi ultraszűrő berendezésen végeztem méréseket, ahol a laboratóriumi kísérleteknél leírtak szerint, a (11) összefüggést alapul véve meghatároztam az anyagátadási tényezők számításához szükséges állandósult fluxus értékét, a gélréteg- és a főtömeg-koncentrációkat.

Az 51. ábrán a félüzemi méretben, 1 kDa vágási értékű (PM1) membránon elvégzett besűrítési kísérletek eredményét ábrázoltam. A besűrítést lamináris ($Q_R = 1000$ L/h) és átmeneti ($Q_R = 5000$ L/h) áramlási tartományban végeztem el. Látható, hogy az egyenesek közel azonos pontban metszik a vízszintes tengelyt, tehát a gélréteg-koncentráció ($J = 0$ L/(m²h) esetén $\ln c_B = \ln c_G$) közel azonos, ami lamináris áramlás esetén 157000 mg/L, míg átmeneti tartományban 163000 mg/L huminsav koncentrációnak adódott. A főtömeg-koncentráció (c_B) értékekből látható, hogy a huminsav-

koncentráció ingadozik, annak ellenére, hogy a mintákat ugyanabból a kútból vettem. A mérési adatokból meghatározott kritikus fluxus értékeknél látható, hogy míg lamináris tartományban 93-171 L/(m²h) között mozgott, addig átmeneti tartományban ez az érték 640-796 L/(m²h) között változott. Így a méréseim alapján ismét bebizonyosodott, hogy a lamináris és átmeneti áramlási tartomány teljesen elkülönül, ezért szükséges átmeneti tartományra új kritériális egyenlet felállítása.



51. ábra A c_G gélréteg koncentráció meghatározása félüzemi méretben, PM1 membránon (békéscsabai kútvíz)

A 14. táblázat tartalmazza a félüzemi berendezésen, PM1 membránon meghatározott kritikus fluxus értékeket, a főtömeg koncentrációkat és a gélréteg koncentrációkat.

Félüzemi mérések alapján számolt anyagátadási tényezők (k [m/s])

Az anyagátadási tényezőket a (11) egyenlet segítségével tudjuk meghatározni, a számolt anyagátadási tényező értékeket a 14. és 15. táblázat tartalmazza. A mérések különböző recirkulációs térfogatáram mellett történtek. A számolt anyagátadási tényezők értéke a békéscsabai kútvíz esetében $2,97 \cdot 10^{-6}$ m/s és $2,79 \cdot 10^{-5}$ m/s közé estek.

14. táblázat A félüzemi mérések alapján meghatározott anyagátadási tényezők, békéscsabai kútvíz esetén, lamináris tartományban ($Q_R=600-4000$ L/h)

v (m/s)	Re	J* (L/m²h)	c_G (mg/L)	c_B (mg/L)	k (m/s)
0,26	288	93	157000	25,29	$2,97 \cdot 10^{-6}$
0,28	312	95	157000	24,65	$3,01 \cdot 10^{-6}$
0,31	336	100	157000	19,45	$3,09 \cdot 10^{-6}$
0,36	398	99	157000	23,22	$3,12 \cdot 10^{-6}$
0,44	480	104	157000	23,46	$3,27 \cdot 10^{-6}$
0,65	720	122	157000	25,15	$3,89 \cdot 10^{-6}$
0,87	960	141	157000	23,65	$4,45 \cdot 10^{-6}$
1,31	1440	162	157000	22,49	$5,08 \cdot 10^{-6}$
1,75	1920	171	157000	23,12	$5,39 \cdot 10^{-6}$

15. táblázat A félüzemi mérések alapján meghatározott anyagátadási tényezők, békéscsabai kútvíz esetén, átmeneti tartományban ($Q_R=5000-10800$ L/h)

v (m/s)	Re	J* (L/m²h)	c_G (mg/L)	c_B (mg/L)	k (m/s)
2,18	2401	640	163000	24,30	$2,02 \cdot 10^{-5}$
2,61	2881	647	163000	22,65	$2,03 \cdot 10^{-5}$
2,61	2881	626	163000	21,40	$1,95 \cdot 10^{-5}$
4,72	5192	796	163000	21,89	$2,52 \cdot 10^{-5}$
4,72	5192	898	163000	25,12	$2,79 \cdot 10^{-5}$

Diffúziós tényező meghatározása

A korábbi, laboratóriumi méréseknél a diffúziós tényezőt a Wilke-Chang-egyenlet (23) segítségével határoztam meg, de egyik fő probléma az összefüggéshez szükséges huminsav molekulatömegének meghatározása. Így félüzemi mérési adataim alapján célom a diffúziós tényező meghatározása, továbbá az irodalomban lamináris tartományra alkalmazott Mulder-féle összefüggés (27) érvényességének ellenőrzése huminsavat tartalmazó kútvizek ultraszűrésére.

A diffúziós tényező meghatározásához szükséges mérések lamináris és átmeneti tartományban történtek. Lamináris tartományban a Mulder-féle összefüggés (MULDER 1997) általános alakja:

$$Sh = a \cdot (Re \cdot Sc \cdot d / L)^b \quad (31)$$

ahol a konstansok értéke:

$$a = 1,62$$

$$b = 0,33$$

A félüzemi berendezésen végzett kísérletek alapján ellenőriztem, hogy a mérési eredmények valóban beleillenek-e a Mulder által meghatározott, lamináris tartományt leíró összefüggésbe. A (31) egyenletet felbontva és átrendezve a (32) összefüggést kaptam.

$$k = \underbrace{\left(1,62^3 \cdot \frac{d^2}{L} \right)^{0,33} \cdot \frac{D^{0,67}}{d}}_c \cdot v^{0,33} \quad (32)$$

ahol k: az anyagátadási tényező (m/s)

d: üregesszál membrán belső átmérője (m)

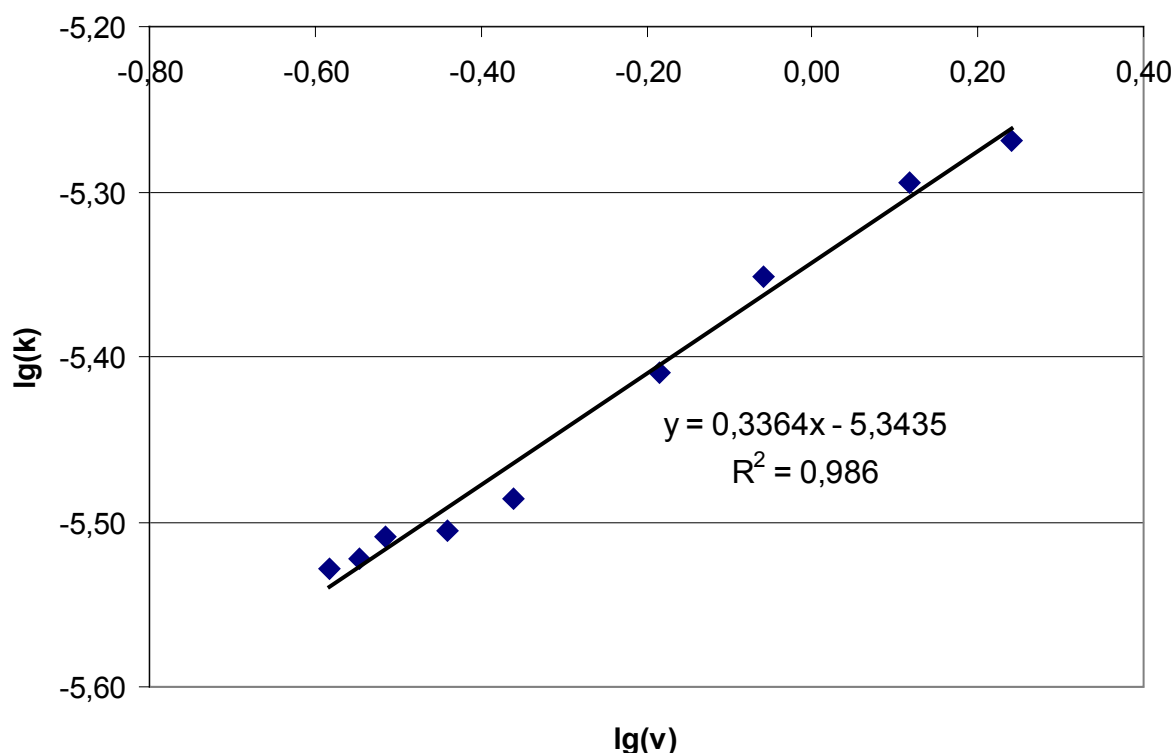
L: membrán modul hossza (m)

D: diffúziós állandó (m²/s)

v: az áramló oldat sebessége (m/s)

Az anyagátadási tényező (k) logaritmusát az áramlási sebesség (v) logaritmusának függvényében ábrázolva megállapítható a (32) egyenlet c együtthatója. Tehát a fenti (32) összefüggésből felírható egyenlet szerint ábrázoljuk a mérési adatokat:

$$\lg k = \lg c + 0,33 \cdot \lg v \quad (33)$$



52. ábra A lamináris tartományban használt egyenlet kitevőjének meghatározása

Bebizonyosodott, hogy a Mulder-összefüggés (31) a lamináris tartományt jól leírja huminsav ultraszűrése esetén, mivel az anyagátadási tényezők logaritmusát a hozzájuk tartozó áramlási sebesség logaritmusának függvényében ábrázolva (52. ábra) szinte majdnem azonos meredekséget kaptam, mint amely a lamináris tartományt leíró összefüggésben (31) szerepel. Így a meredekséghez tartozó tengelymetszet ($\lg c$) ismeretében az egyenlet átalakítható, és a diffúziós tényező (D) számítható (34):

$$D = \sqrt[0,67]{\frac{c \cdot d}{\left(1,62^3 \cdot \frac{d^2}{L}\right)^{0,33}}} \quad (34)$$

A diffúziós tényező a békéscsabai kútvíz ultraszűrése esetén tehát $1,70 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ -nak adódott, mely megfelel a WANG et al. (2001) által meghatározott tartománynak. A számolt diffúziós tényező alapján a vizsgált kútvízben található huminsav molekulatömege kb. 1500 Da körüli értékre becsülhető.

A mérési eredmények alapján a Mulder-féle összefüggés (31) lamináris tartományra jól alkalmazható. Az átmeneti tartományra – felhasználva a számolt diffúziós tényezőt – a lamináris (27) ill. a turbulens (28) tartományt leíró összefüggés konstansait meghatározva, továbbá a hőtani analógiát (29) alkalmazva új kritériális egyenleket írtam fel:

$$\text{Lamináris alapján: } Sh = 2,45 \cdot (Re \cdot Sc \cdot d / L)^{0,41} \quad R^2=0,813 \quad (35)$$

$$\text{Hőtani analógia felhasználásával: } Sh = 0,116 \cdot (Re^{0,62} - 125) \cdot Sc^{1/3} \cdot \left[1 + (d / L)^{2/3}\right] \quad R^2=0,886 \quad (36)$$

$$\text{Turbulens alapján: } Sh = 0,276 \cdot Re^{0,41} \cdot Sc^{0,33} \quad R^2=0,503 \quad (37)$$

Az egyenletek közül a turbulens tartomány alapján felírt összefüggés (38) írja le legjobban az átmeneti áramlási tartományt, az egyenes illeszkedésére jellemző determinációs együttható $R^2=0,886$.

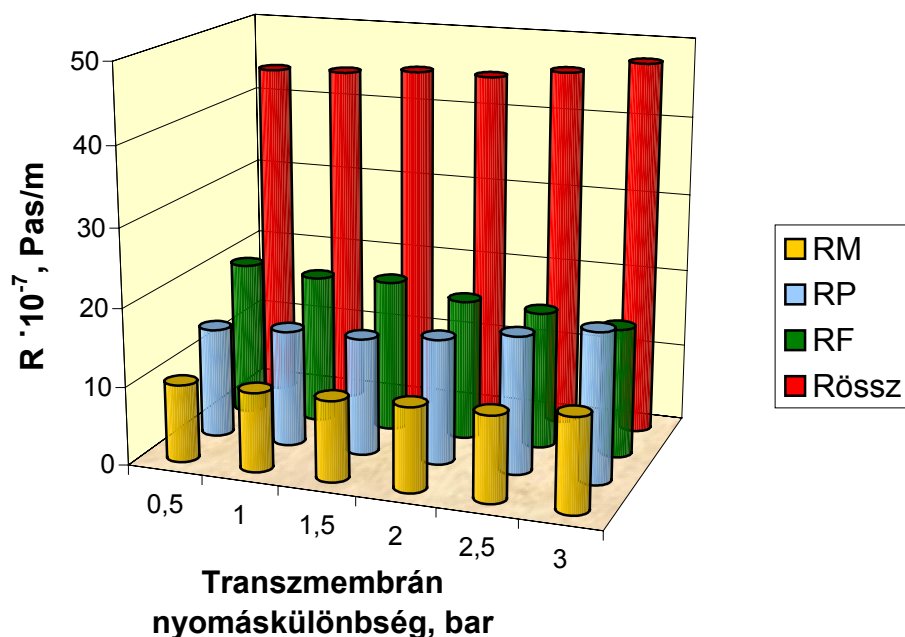
5.4.2. Ellenállásmodell alkalmazása mészlágyításos technológia során keletkezett csapadék mikroszűrése esetén

Az ellenállásmodell alkalmazásával megállapítható, hogy a membránszűrés során mely anyagátadási lépés határozza meg a fluxus nagyságát. Először az R_M membránellenállásokat határoztam meg az ellenállásmodell segítségével (14):

$$J' = \frac{\Delta p'_{TM}}{R_M + R_P + R_F} \quad (14)$$

majd ebből számolható az R'_M membránellenállás, mely tartalmazza a minták dinamikai viszkozitását (η , [Pas]) is:

$$R'_M = \frac{R_M}{\eta} \quad (38)$$



53. ábra: Ellenállások arzénos modell-oldatok mikroszűrése esetén ($T=25^{\circ}\text{C}$)

Az 53. ábrán látható, hogy az összellenállás legkisebb részét a membránellenállás képezi. Ez a viszonylag nagy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -koncentrációval magyarázható, amely elsősorban az eltömődést és a koncentráció-polarizációt befolyásolta. Utóbbi hatása a nyomás növekedésével erősödött. A diagram szerint az ellenállások közül a leginkább befolyásoló tényező az eltömődés volt, amely a nyomás növekedésével kismértékben csökkent. Ennek az lehetett az oka, hogy a nyomások növekedésének hatására a modell-áram – az akkor még visszamoshatóbb lerakódásnak köszönhetően – magával ragadta az eltömődést okozó mészlerekódás egy részét. Az összellenállás enyhén növekedett a nyomás függvényében, ez gyakorlatilag a koncentráció-polarizáció növekedésének volt köszönhető.

Mivel a mikroszűrő membránok fluxusa erősen csökkent az adagolt mészmennyiség hatására, továbbá a membránt nem sikerült visszamosni, tehát irreverzibilis volt az eltömődés, a csapadék leválasztására a nagyobb helyigényű, de folyamatos üzem mellett, hosszú távon is működőképes ülepítés lehet a megoldás.

5.5. Költségbecslés

5.5.1. Ultra- és nanoszűrés költségbecslése

A laboratóriumi és félüzemi kísérletek alapján nagy huminsav-tartalmú kútvezek tisztítására az ultraszűrés bizonyult megfelelőnek, amennyiben azonban a kútvezek arzéntartalma is nagy, úgy a nanoszűrés ajánlott. Az ultra- és nanoszűrő technológia ivóvíztisztításban való alkalmazhatóságának érzékeltetésére költségbecslést készítettem egy olyan, hozzávetőlegesen 40000 fő lakosú város ivóvízellátásának példáján, amelynek ivóvize jellemzően nagy huminsav- és arzéntartalmú. Naponta 250 L/fő vízigénnyel számolva a vízmű kapacitása kb. 10000 m³ ivóvíz/nap, ha a havi 3 napos karbantartás kivételével folyamatosan működik.

A számítási módot ultraszűrés esetére mutatom be.

5.5.1.1. Szükséges membránfelület számítása

A membránfelület számítására általánosan az alábbi egyenlet használható:

$$A = \frac{J_{\text{víz}}}{J_{\text{perm}} \cdot K_h} \quad (39)$$

ahol: $J_{\text{víz}}$	– a vízmű kapacitása [m ³ /nap]
K_h	– a kihozatal
J_{perm}	– a permeátum fluxusa [m ³ /m ² /nap]
A	– a szükséges membránfelület [m ²]

Ultraszűrés (PM1 membrán) esetén a képletbe helyettesítve, 80 % kihozattal és (2 bar transzmembrán nyomáskülönbség mellett) 1,9 m³/m²/nap szűrletfluxust feltételezve ~6510 m² a szükséges membránfelület. Az iparban használt 10" átmérőjű, 49,5 m² szűrőfelületű ultraszűrő modulokból így 6510 m²/49,5 m² = 132 db szükséges.

5.5.1.2. Összköltség (ÖK) számítása

Az összköltség két fő egységből tevődik össze: a beruházási költségből (BK) és az üzemeltetési költségből (ÜK). A beruházási költség általában egyszeri kiadás, de a vásárolt berendezések

amortizációjával számolva Ft/év dimenzióra válthatjuk. Az összes költség éves szinten a következő egyenlettel írható le:

$$\ddot{O}K = BK + \ddot{U}K \text{ (Ft/év)} \quad (40)$$

Beruházási költség (BK)

Ipari adatok alapján (Hidrofilt Kft., Nagykanizsa) a membrán beépítési ára átlagosan kb. 22.000 Ft/m². Ez magában foglalja a membránt tartalmazó modulházat és a szivattyút is. Feltételezem továbbá, hogy a beruházás 70 % -át 10 éves amortizációjú berendezések (modulház, szivattyú, vezetékek, stb.), 30 %-át pedig 5 éves amortizációjú berendezések (membrán modul) képezik.

Ily módon tehát a beruházási költség két részből tevődik össze: $BK = BK_{10\text{év}} + BK_{5\text{év}}$ (Ft/év)

$$BK_{10\text{év}} = \frac{A \cdot K_{\text{membrán}}}{t_{\text{amortizáció}}} \cdot 0,7 \quad (41)$$

$$BK_{5\text{év}} = \frac{A \cdot K_{\text{membrán}}}{t_{\text{amortizáció}}} \cdot 0,3 \quad (42)$$

ahol: A	– a beépített membránfelület (m ²)
K _{membrán}	– a membrán beépítési költsége (Ft/m ²)
t _{amortizáció}	– az amortizációs idő (év)
BK _{10év}	– a 10 év amortizációjú berendezések beruházási költsége (Ft/év)
BK _{5év}	– az 5 év amortizációjú berendezések beruházási költsége (Ft/év)

Behelyettesítve a képletekbe az eredmények a következők:

$$BK_{10\text{év}} = 10,0 \text{ millió Ft/év}$$

$$BK_{5\text{év}} = 8,6 \text{ millió Ft/év}$$

$$BK_{\text{össz}} = 18,6 \text{ millió Ft/év}$$

Az ultraszűrt víz köbméterenkénti beruházási költsége:

$$BK \left(\frac{\text{Ft}}{\text{m}^3} \right) = \frac{BK \left(\frac{\text{Ft}}{\text{év}} \right)}{J_{\text{víz}} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{év}} \right)} \quad (43)$$

A beruházási költség tehát: **BK_{UF} = 5,1 Ft/m³**

Üzemeltetési költség (ÜK)

Az üzemeltetési költség számításánál is külön kell választani az ultra- és a nanoszűrést. Az ultraszűrés energiaköltsége kisebb, mivel kisebb transzmembrán nyomáskülönbséggel nagyobb fluxus, azaz nagyobb teljesítmény érhető el.

Az üzemeltetési költség nagy részét a szivattyú energiaigénye teszi ki. A szivattyú nettó teljesítményszükséglete a következő közelítő egyenlettel számolható:

$$E = Q_R \cdot \Delta p'_{TM} \quad (44)$$

ahol: E az energiaigény (W)

Q_R a recirkulációs térfogatáram (m^3/s)

$\Delta p'_{TM}$ a transzmembrán nyomáskülönbség (Pa)

Ez a költség növekszik az indítási teljesítményszükséglettel (kb. háromszoros), a szivattyú hatásfokával (kb. 60 %), és hozzáadódnak egyéb energiaköltségek.

1 m^3 ivóvíz ultraszűréséhez ipari adatok alapján kb. 0,3 kWh energia szükséges. Ez megközelíti a (44) egyenlettel számolt értéket, ha az átlagos recirkulációs térfogatáram 1000L/h és a transzmembrán nyomáskülönbség 2 bar.

25 Ft/kWh energiaköltséggel számolva: $0,3 \text{ kWh}/m^3 \cdot 25 \text{ Ft/kWh} = 7,5 \text{ Ft}/m^3$,

a szervíz és csereanyagok költsége: $1,9 \text{ Ft}/m^3$,

karbantartási költség (tisztítás, vegyszerek): $1,5 \text{ Ft}/m^3$,

a szűrt víz csíráatlanítása (utóklórozás): $0,8 \text{ Ft}/m^3$.

Az üzemeltetési költség tehát: $\ddot{U}K_{UF} = 11,7 \text{ Ft}/m^3$ ivóvíz.

Összköltség (ÖK)

Az ultraszűrt víz köbméterenkénti tisztítási költsége:

$$\ddot{O}K_{UF} (\text{Ft}/m^3) = BK (\text{Ft}/m^3) + \ddot{U}K (\text{Ft}/m^3)$$

$$\ddot{O}K_{UF} = 16,8 \text{ Ft}/m^3 \text{ ivóvíz}$$

Költségbecslés nanoszűrésre:

Nanoszűrés esetén (NF200 membrán) 80 % kihozattal és $0,75 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{nap}$ fluxussal számolva a membránfelület $\sim 16700 \text{ m}^2$ -nek adódott, az ipari 8"-os, 37 m^2 szűrőfelületű nanoszűrő modulokból 450 db-ra van tehát szükség.

Ekkor $BK_{10\text{év}} = 25,7$ millió Ft/év

$BK_{5\text{év}} = 22,1$ millió Ft/év

$BK_{\text{össz}} = 47,8$ millió Ft/év

Átszámítva: $BK_{\text{NF}} = 13,1 \text{ Ft}/\text{m}^3$ ivóvíz

Üzemeltetési költség (transzmembrán nyomáskülönbség 10 bar, a recirkulációs térfogatáram 300 L/h):

$\ddot{U}K_{\text{NF}} = 14,7 \text{ Ft}/\text{m}^3$ ivóvíz

Nanoszűrt víz tisztítási összköltsége:

$\ddot{O}K_{\text{NF}} = 27,8 \text{ Ft}/\text{m}^3$ ivóvíz

A költségbecslés során megállapítható, hogy mind az ultraszűrés ($16,8 \text{ Ft}/\text{m}^3$), mind a nanoszűrés ($27,8 \text{ Ft}/\text{m}^3$) gazdaságos eljárás az ivóvíz-tisztításban, figyelembe véve, hogy több komponens (a huminsav mellett egyéb nemkívánatos összetevők) egyszerre távolítható el vele. További nagy előnye ennek az eljárásnak, hogy segédanyagok felhasználása nem, vagy csak nagyon kis mennyiségben szükséges, és a keletkező hulladék mennyisége is sokkal kisebb, mint a hagyományos eljárásoknál.

5.5.2. Arzénes szennyvíz besűrítésének költségbecslése**Feldolgozandó szennyvíz mennyiségének meghatározása**

40.000 lélekszámú városra számolva, valamint – az ipari és háztartási vízhasználatot is figyelembe véve – az egy főre jutó vízfogyasztást $250 \text{ L}/\text{nap}$ mennyiségnek feltételezve, a szükséges ivóvízmennyiség $10000 \text{ m}^3/\text{nap}$. Ezt a mennyiséget kell biztosítani a nanoszűrő berendezésnek. Ha a nanoszűrés kihozatala 80 %, akkor 20 % a feldolgozandó szennyvíz, ami $2500 \text{ m}^3/\text{nap}$ mennyiségnek felel meg.

Költségbecslés

Az arzénes szennyvizek besűrítését az 5.3.1. fejezetben leírt eredmények alapján fordított ozmózis membránon célszerű elvégezni, kb. 2,7 sűrítési arány eléréséig (ez 63 % kihozatalnak felel meg). Folytonos folyamat esetén átlagosan $35 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ fluxusértékkel számolva ($\Delta p_{\text{TM}} = 20 \text{ bar}$, $Q_R = 500 \text{ L/h}$), a berendezést 63 % kihozattal működtetve $2500 \text{ m}^3/\text{nap}$ szennyvíz besűrítéséhez 4724 m^2 membránfelület szükséges. Az ipari 8"-os, 37 m^2 szűrőfelületű RO modulokból tehát 128 db szükséges.

Beruházási költség (BK): A korábbiakban leírtak alapján 5 és 10 év amortizációval, ill. 22000 Ft/m² átlagos membrán beépítési árral számolva a beruházási költség 14,7 Ft/év, azaz 16,2 Ft/m³ tisztítandó szennyvíz.

Üzemeltetési költség (ÜK): Az üzemeltetési költség lényeges részét a szivattyúk energiaköltsége teszi ki, a (44) egyenletet alkalmazva így az energiaköltség 1,4 kWh köbméterenként. 25 Ft/kWh energiaköltséggel számolva: $1,4 \text{ kWh/m}^3 \cdot 25 \text{ Ft/kWh} = 35 \text{ Ft/m}^3$. Ehhez adódik még a szervíz és csereanyagok költsége: 1,9 Ft/m³, karbantartási költségek (tisztítás, vegyszerek): 1,5 Ft/m³.

Az üzemeltetési költség RO esetén tehát: 38,4 Ft/m³ tisztítandó szennyvíz.

A fordított ozmózis besűrités összköltsége tehát:

$\text{ÖK}_{\text{RObesűrités}} = 54,6 \text{ Ft/m}^3$ tisztítandó szennyvíz.

Ha a nanoszűréssel történő ivóvízelőállítást RO-val történő besűritéssel kombináljuk, akkor 1 m³ ivóvíz előállításának költsége:

$\text{ÖK}_{\text{NF} + \text{RO}} = 41,45 \text{ Ft/m}^3$ ivóvíz.

A szennyvízsűrítmények további kezelése H₂S adagolással lehetséges, ahol közelítőleg vegyszerköltséggént vas(II)-szulfid (FeS) (ára: ~8500 Ft/kg) és HCl (ára: ~940 Ft/L) jelentkezik, hozzáadódik a tartályok és adagolóberendezések ill. a keletkező csapadék leválasztásának, ülepítésének költsége.

A keletkező szilárd veszélyes hulladék (csapadék) mennyisége (1g FeS/L szennyvízsűrítménnyel számolva) 100 L ivóvíz előállításánál kb. 20 g, tehát a 40000 fő lakosú, 10000 m³/nap ivóvízigényű város esetén az elhelyezendő csapadékmennyiség kb. 2 kg/nap.

5.5.3. Meszes lágyítással kombinált mikroszűrés méretezése és költségbecslése

A feldolgozandó szennyvíz mennyisége az 5.5.2. pontban leírtakhoz hasonlóan 2500 m³/nap.

5.5.3.1. Méretezés

Tartályok méretezése: A tartályok (puffertartály, keverőtartály, ülepítőtartály) tervezésekor más és más szempontokat kellett figyelembe vennem. A puffertartály méretezésénél elsődleges szempont volt, hogy a nanoszűrés folyamatosan működhessen a szennyvíz-feldolgozás szüneteltetése (készülékek tisztítása, mosása) mellett is. Ennek alapján a puffertartály méretei:

$$\begin{aligned} D_{\text{PUFFERT.}} &= 3,5 \text{ m} \\ H_{\text{PUFFERT.}} &= 9,0 \text{ m} \\ V_{\text{PUFFERT.}} &= 86,5 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

A keverőtartály méreteinek megadásánál azt vettem figyelembe, hogy a szennyvíz tartózkodási ideje kb. 10 perc, ami az adott szennyvízáram mellett $\sim 14,0 \text{ m}^3$ -nek felel meg:

$$\begin{aligned} D_{\text{KEVERŐT.}} &= 2,2 \text{ m} \\ H_{\text{KEVERŐT.}} &= 5,0 \text{ m} \\ V_{\text{KEVERŐT.}} &= 19,0 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Az ülepítőtartály méretei:

$$\begin{aligned} D_{\text{ÜLEPÍTŐT.}} &= 3,0 \text{ m} \\ H_{\text{ÜLEPÍTŐT.}} &= 5,5 \text{ m} \\ V_{\text{ÜLEPÍTŐT.}} &= 38,9 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Keverő méretezése: Az ipari keverő teljesítményszükségletének meghatározásához szükség volt a laboratóriumi keverés néhány jellemzőjének számítására. A keverési Reynolds-számot (Re_K) a keverőfej átmérőjének (d_K , m), a keverő fordulatszámának (n , 1/s), valamint a szennyvíz sűrűségének (ρ , kg/m^3) és dinamikai viszkozitásának (η , Pa·s) ismeretében a

$$Re_K = \frac{d_K^2 \cdot n \cdot \rho}{\eta} \quad (45)$$

egyenlet segítségével határozhatjuk meg. Ez a szám 90 mm keverőátmáró, 330 1/perc fordulatszám, közelítőleg 1000 kg/m^3 sűrűségű és $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ viszkozitású szennyvíz mellett 44550 értékűnek adódott. A keverő elméleti teljesítményszükségletét (P_{LAB} , [W]) a

$$P_{LAB} = Eu \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5 \quad (46)$$

képlettel számolhatjuk, ahol Eu az Euler-szám, amit egy Re - Eu diagram segítségével határoztam meg, értéke 0,33-nak adódott. Ezen adatok alapján a keverő elméleti teljesítményszükséglete 0,32 W volt.

Az ipari keverő elméleti teljesítményszükségletét (P_{IP}) a

$$\frac{P_{IP}}{V_{IP}} = \frac{P_{LAB}}{V_{LAB}} \quad (47)$$

egyenletből határozhatjuk meg, ahol V_{LAB} (m^3) a laboratóriumi keverővel kevert szennyvízmennyiség (ez minden esetben 4 L volt), V_{IP} (m^3) pedig az ipari keverő által kevert mennyiség (ez 10 perc tartózkodási idő és 83,4 m^3/h térfogatáram esetén 14,0 m^3). A tényleges teljesítményszükséglet ($P_{IP,T}$) az elméletinek kb. 2,5-szöröse (ez a veszteségekből, ill. az elméletinél nagyobb indítóteljesítményszükségletből adódik), azaz:

$$P_{IP,T} = 2,8 \text{ kW}$$

Az ipari keverő méreteit csak hozzávetőlegesen adhattam meg, ugyanis az ipari keverő esetében a laboratóriumi keverő fordulatszáma, ill. a keverés geometriai arányai nem tarthatóak.

$$\begin{aligned} D_{IP} &= 0,8 \text{ m} \\ n_{IP} &= 60 \text{ 1/perc} \end{aligned}$$

Mikroszűrő méretezése

A szükséges membránfelületet ($A_{membrán}$, m^2) az

$$A_{membrán} = \frac{J_S}{J_{perm} \cdot K_h} \quad (48)$$

egyenletből számolhatjuk, ahol J_S (m^3/nap) a feldolgozandó szennyvíz mennyisége: 2500 m^3/nap , J_P a mikroszűrőről lejövvő permeátumáram, ez 3 bar transzmembrán nyomáskülönbség mellett 36 $m^3/(m^2 \cdot nap)$, K_h pedig a mikroszűrő kihozatala (80 %). Ezek alapján a szükséges membránfelület:

$$A = 87 \text{ m}^2.$$

Az iparban a mikroszűrő kerámiamembránokat kb. 10 m^2 -es kiszerezésben gyártják, vagyis 9 db ilyen modulra van szükség a szennyvíz szűréséhez.

5.5.3.2. A kombinált mészlágyító + mikroszűrő berendezés költségbecslése

Beruházási költségek (BK):

A beruházási költségeket a különböző berendezések vételi árai alkotják, így ide soroljuk a különböző tartályok árait, az előszűrő árát, a membránszűrő berendezésnek és tartozékainak (csővezetékek, csőszerelvények, mérőeszközök stb.) vételi és beépítési árait, a szivattyúk árait, valamint a keverő (és motorja) árát. A mikroszűrő membránokon kívül mindegyik berendezésnél 10 éves amortizációval számoltam, a membránok esetében 5 év az amortizáció.

Puffertartály:	3,5 millió Ft (350 ezer Ft/év)
Keverőtartály:	0,45 millió Ft (45 ezer Ft/év)
Ülepítőtartály:	0,45 millió Ft (45 ezer Ft/év)
Mikroszűrő membránok:	5 millió Ft (1.000 ezer Ft/év)
Mikroszűrő berendezés (modulokon kívül):	10 millió Ft (1.000 ezer Ft/év)
Szivattyúk:	0,8 millió Ft (80 ezer Ft/év)
Keverő:	0,6 millió Ft (60 ezer Ft/év)

Összesen:	2,58 millió Ft/év
-----------	-------------------

Az összes beruházási költséget (BK) 1 m³ tisztítandó szennyvízre vonatkoztatva is megadhatjuk. 810.000 m³/év feldolgozott szennyvíz esetén ennek értéke:

$$BK_{\text{mészlagytás+MF}} = 3,2 \text{ Ft/m}^3 \text{ tisztítandó szennyvíz}$$

Üzemeltetési költségek (ÜK):

Az üzemeltetési költségeket a különböző vegyszerek árai, a berendezések mosásához szükséges víz és tisztítószeres költségei, az elektromos energia felhasználásának költségei, illetve a karbantartási költségek képezik.

Ca(OH)₂: A költség számítást „zsákos mész” esetére végeztem, mivel az analitikai tisztaságú mészhez hasonlóan eltávolítható vele az arzén. 2400 mg/L mészdózis esetén az 1 m³ szennyvízre jutó költség 38,4 Ft (800 Ft/50kg-os mész ár esetén).

Energiaköltségek: A szivattyúk fogyasztása körülbelül 0,2 kWh m³-enként, a keverőé kb. ugyanennyi. 25 Ft/kWh energiaköltséget feltételezve az összes energiaköltség 10 Ft/m³.

Karbantartási költségek: kb. 6 Ft/m³.

Víz és tisztítószeres költségei: kb. 4 Ft/m³.

Az összes üzemeltetési költség (ÜK) tehát:

$$ÜK_{\text{mészlagytás+MF}} = 58,4 \text{ Ft/m}^3 \text{ tisztítandó szennyvíz.}$$

Összköltség (ÖK):

Az összes költséget a beruházási és üzemeltetési költségek összege adja:

$\ddot{O}K_{\text{mészlágýítás+MF}} = BK + \ddot{U}K = 61,6 \text{ Ft/m}^3$ tisztítandó szennyvíz.

A meszes lágýítással és mikroszűréssel történő arzéneltávolítás tehát költségeit tekintve az eljárás drágának mondható. Azonban ha figyelembe vesszük, hogy a nagy arzéntartalmú kútvizek nanoszűrésének költsége kb. $27,8 \text{ Ft/m}^3$ tisztított víz, akkor az összes költség – kútvizek és szennyvizek együttes feldolgozására vonatkozóan – $10000 \text{ m}^3/\text{nap}$ ivóvíz-igénnyel számolva:

$\ddot{O}K_{\text{NF+mészlágýítás+MF}} = 43,2 \text{ Ft/m}^3$ tisztított vízre redukálódik, ami már gazdaságosnak mondható. Figyelembe véve továbbá, hogy az arzén csatornába történő kibocsátásának határértéke 100 mg/m^3 ($650 \text{ } \mu\text{g/L}$ szennyvíz csatornázása esetén ez 550 mg/m^3 határértéktúllépést jelentene) és a határérték feletti kibocsátás büntetési díja 10000 Ft/kg arzén (2004-es adat, folyamatos határértéktúllépés mellett a büntetési díj mértéke növekszik), az arzéneltávolítási technika szintén gazdaságosnak tekinthető.

A költségek döntő részét (68 %) a felhasznált vegyszerek költségei teszik ki. Nem számoltam a keletkező meszes iszap ($\sim 6000 \text{ kg/nap}$) víztelenítésével és elhelyezésével járó költségekkel.

5.5.3.3. Meszes lágýítás ülepítéssel kombinálva - költségbecslés

Az előző fejezetben (5.5.3.2.) leírtakhoz hasonlóan számolhatunk az alkalmazott berendezések költségével. Mivel a mikroszűrés szükségtelen volt, a csapadék jól ülephető, viszont az ülepítés miatt nagyobb ülepítőtartály szükséges, így a beruházási költségek $\sim 625 \text{ eFt/év-re}$ csökkennek ($0,9 \text{ Ft/m}^3$ tisztítandó szennyvíz).

Az üzemeltetési költségek esetén a mikroszűrés költségével szintén nem kell számolnunk, így az üzemeltetési költség: kb. $53,4 \text{ Ft/m}^3$ tisztítandó szennyvíz.

Így az ülepítéssel kombinált meszes lágýítás költsége: $54,3 \text{ Ft/m}^3$ tisztítandó szennyvíz. Amennyiben a nanoszűrést kombináljuk a meszes lágýítással (mikroszűrés nélkül):

$\ddot{O}K_{\text{NF+mészlágýítás+ülepítés}} = 41,4 \text{ Ft/m}^3$ tisztított víz előállítás költsége.

5.6. Új tudományos eredmények

I. Kútvizek huminsav-tartalmának határérték ($<3,5$ mg/L) alá csökkentése céljából végzett kísérletek alapján laborméretben tesztelve 8 különböző vágási értékű (MWCO = 0,3 – 100 kDa) membránt kútvizekkel és huminsav-víz modell-oldattal, ill. félüzemi kísérletek eredményei alapján megállapítottam,

- A nanoszűrő membránok (0,3-0,4 kDa) gyakorlatilag tökéletesen eltávolították a huminsavat, a visszatartás $\sim 100\%$ volt, azaz az ivóvízben nem volt huminsav. A nanoszűrés hátránya, hogy a huminsavak mellett az ivóvízminőség szempontjából fontos kétvegyétékű ionokat is túlzott mértékben eltávolítja.
- Az 5 kDa, vagy annál nagyobb vágási értékkel jellemezhető ultraszűrő membránok a természetes kútvizek huminsav-tartalmát nem tudják határérték alá csökkenteni.
- Az 1-2 kDa közötti vágási értékű ultraszűrő membránok megfelelően mutatkoztak (visszatartás: 81-85%, transzmembrán nyomáskülönbség: 1,1 - 2,5 bar, kihozatal: 33 – 92 %, lamináris és átmeneti áramlási tartomány: $Re = 288-5192$).

Mindezek alapján megállapítható, hogy a huminsavak eltávolítására az 1-2 kDa vágási értékű membránok alkalmazása javasolható.

II. Kútvizek arzéntartalmának határérték (<10 $\mu\text{g/L}$) alá csökkentését célzó kísérleteim eredményei:

- A vizek huminsav-tartalma nem befolyásolta az arzén-eltávolítás mértékét a laborméretben vizsgált kútvíz és modell-oldat esetében (kútvíz: 110-220 $\mu\text{g As/L}$, modell-oldat: 200 $\mu\text{g As/L}$).
- Fordított ozmózis (RO) alkalmazása esetén kis mennyiségű oxidálószer (pl. H_2O_2) adagolásával az arzén eltávolítható (<10 $\mu\text{g/L}$).
- Nanoszűrés (NF) esetén a vizsgált oxidálószeresek közül csak a KMnO_4 adagolás (0,15 mg/L) csökkentette megbízhatóan 10 $\mu\text{g/L}$ alá az arzéntartalmat (a vizsgált oxidálószeresek: ózon, H_2O_2 , KMnO_4 , NaOCl , levegő; a KMnO_4 adagolása mellett elért As-visszatartás: 94-97 %).

(Megjegyzem, hogy oxidálás nélkül sem a nanoszűrő, sem a fordított ozmózis membránokkal nem lehetett a kútvizek arzéntartalmát 10 $\mu\text{g/L}$ alá csökkenteni.)

III. Szennyvizek (azaz az arzénes kútvizek nanoszűrése során keletkező, 500-700 $\mu\text{g/L}$ arzéntartalmú koncentrátum) kezelésére végzett vizsgálatok alapján megállapítottam:

- A szennyvizek térfogatának csökkentését, azaz besűrítését nanoszűrőssel végezve a szennyvíz mennyisége 35 %-kal csökkenthető, a szennyvíz permeátuma csatornába engedhető ($<100 \mu\text{g/L}$ arzéntartalom), míg fordított ozmózist alkalmazva, a fluxuscsökkenést figyelembe véve, 2,7-szeres sűrítési arányig érdemes koncentrálni (kihozatal: 63 %), a permeátum arzéntartalma végig az ivóvízminőségnek is megfelelő határérték ($10 \mu\text{g/L}$) alatt marad.
- A szennyvízkezelésre meszes lágyítást alkalmazva modell-oldatok esetében (600 mg/L Ca(OH)_2 hatására) az arzéneltávolítás hatásfoka 94-99 %. Kis koncentrációjú (As: $600 \mu\text{g/L}$) szennyvizeknél az adagolt 2400 mg/L Ca(OH)_2 hatására kb. 75 % lett az eltávolítás hatásfoka. Nagy koncentrációjú szennyvizeknél (As: $1280 \mu\text{g/L}$) a Ca(OH)_2 adagolás nem volt sikeres.
- Nagy koncentrációjú szennyvizekből történő arzénkicsapításra a H_2S adagolás alkalmasnak mutatkozott. Az arzéntartalom az eredeti $1020 \mu\text{g/L}$ -ről $10,3 \mu\text{g/L}$ -re csökkent, ez 99 % arzéneltávolítási hatásfoknak felel meg.

IV. Laboratóriumi és félüzemi kísérletek alapján matematikai modelleket állítottam fel az anyagátadási folyamatok leírására:

- A huminsavak ultraszűrését modellezve megállapítottam, hogy lamináris tartományra a Sherwood-féle kritériális egyenlettel jól leírható a csőben áramoltatott, huminsavas kútvíz anyagátadási tényezője. Az átmeneti áramlási tartományra az irodalomban nem található összefüggés, ezért új kísérletalapú matematikai modellt dolgoztam ki a turbulens áramlási tartományra érvényes képlet új állandóinak meghatározásával:

$$Sh = 0,276 \cdot Re^{0,41} \cdot Sc^{0,33} \quad (R^2 = 0,886)$$

az összefüggés érvényességi tartománya: $Re = 2401 - 5192$.

- A membrán-tesztelés eredményeképpen az ultraszűrő membránok vágási értéke és az elérhető huminsav koncentráció kapcsolatát leíró új összefüggést állítottam fel.

Modell-oldatra: $HS (\text{mg/L}) = 0,45 \ln MWCO + 0,58 \quad (R^2=0,943)$

Kútvízre (Zenta): $HS (\text{mg/L}) = 1,21 \ln MWCO + 1,55 \quad (R^2=0,955)$

ahol HS a permeátum huminsav-koncentrációja és MWCO a membránok vágási értéke ($0,3 - 15 \text{ kDa}$).

- Megállapítottam, hogy a laboratóriumi és félüzemi kísérletek alapján számolt anyagátadási tényezők huminsavas kútvizek esetén (származási hely: Zenta, Békéscsaba, Orosháza) 1 kDa

vágási értékű membránon $3,60 \cdot 10^{-6}$ és $1,56 \cdot 10^{-5}$ m/s, míg 2 kDa vágási értékű membránon $6,20 \cdot 10^{-6}$ és $2,85 \cdot 10^{-5}$ m/s között változnak.

Ezen anyagátadási tényező értékek nagyságrendileg megegyeznek a molekulatömeg alapján, a lamináris és turbulens áramlási tartományra az irodalomban fellelhető kritériális egyenletek alkalmazásával számolható anyagátadási tényező tartománynak ($2,08 \cdot 10^{-6} - 4,39 \cdot 10^{-5}$ m/s).

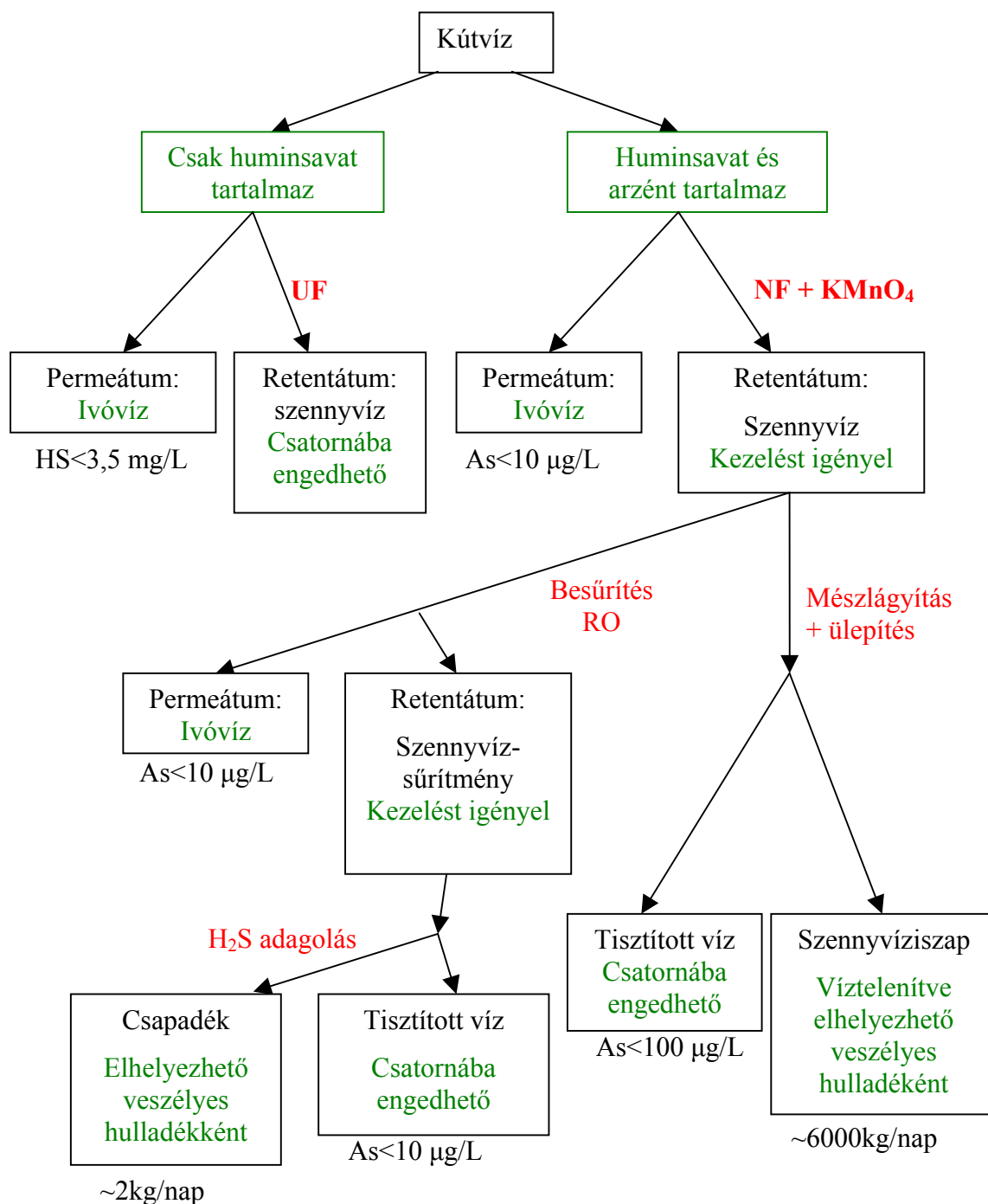
- Az arzénos szennyvíz meszes lágyítása során keletkező csapadék mikroszűrését az ellenállás-modell segítségével írtam le és megállapítottam, hogy a membrán-, a polarizációs réteg és az eltömődés ellenállása azonos nagyságrendbe tartozik ($9,94 \cdot 10^{-7} - 19,87 \cdot 10^{-7}$ Pas/m).

V. Komplex eljárást dolgoztam ki nagy huminsav- és arzéntartalmú vizek és azok kezelése során keletkező szennyvizek feldolgozására (ld. 54. ábra).

- Az eljárás lényege a következő: a kútvíz oxidálása (KMnO_4 : 0,15 mg/L) és nanoszűrése során keletkező permeátum arzéntartalma határérték alatti ($<10 \mu\text{g/L}$). A keletkező retentátum (szennyvíz) fordított ozmózissal besűríthető, majd a szennyvíz-sűrítmenyből az arzéntartalom kénhidrogénes kicsapással eltávolítható, a tisztított víz csatornába engedhető.
- A komplex eljárások költségei:
 - A nanoszűrési (NF) víztisztítás + fordított ozmózissal (RO) történő besűrítés + H_2S kicsapítás (NF+RO+ H_2S) összköltsége tiszta ivóvízre vetítve 41,45 Ft/m³ ivóvíz, a komplex eljárás ivóvíz-kihozatala 93 %, kb. 2 kg/nap veszélyes hulladék keletkezik.
 - A nanoszűrési víztisztítást meszes lágyítással (NF+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$) kombináló szennyvízkezelés összköltsége 41,40 Ft/m³ ivóvíz, az eljárás ivóvíz-kihozatala 80 %, kb. 6000 kg/nap veszélyes iszap keletkezik.
 - A kihozatalbeli különbségek és a keletkező veszélyes hulladék mennyisége miatt a NF+RO+ H_2S komplex eljárás gazdaságosabb és környezetkímélőbb.

A költségbecslést 40.000 fő lakosú, kb. 10000 m³/nap ivóvízigényű, nagy huminsav- és arzéntartalmú kútvízzel rendelkező település vízkezelésére és a vízkezelés során keletkező szennyvíz tisztítására végeztem el, 2006-os gazdasági adatok felhasználásával.

A következő ábrán a komplex víz- és szennyvízkezelő eljárások vázlata látható.



54. ábra A komplex vízkezelő eljárások vázlata

6. Következtetések és javaslatok

6.1. Következtetések

Kutatásaim során komplex eljárást dolgoztam ki nagy huminsav- ill. arzéntartalmú vizek, és azok kezelése során keletkező szennyvizek feldolgozására.

1. Nagy huminsavtartalmú kútvezek huminsavtartalmának csökkentésére az 1-2 kDa vágási értékkel jellemezhető membránok megfelelőek. Félüzemi kísérleteim (Békéscsaba) alapján megállapítottam, hogy az alkalmazott, 1 kDa vágási értékű poliszulfon üregesszál membrán 90 % kihozatal mellett is működtethető.

2. Nagy arzéntartalmú (As: 110-130 µg/L) kútvezek esetén az arzéntartalom csökkentésére a nanoszűrés csak megfelelő oxidálószer: KMnO_4 adagolás mellett alkalmas az arzéntartalom határérték alá történő csökkentésére (10 µg/L), az eljárás kihozatala 80-90 %.

3. A nagy arzéntartalmú kútvezek nanoszűrésénél keletkező retentátum, azaz szennyvíz (As: 500-700 µg/L) mennyiségének csökkentésére a fordított ozmózissal történő besűrítés alkalmazható (kihozatal: 63 %), a szennyvízsűrítmenyből az arzéntartalom H_2S adagolással történő kicsapátása ígéretes eredményeket adott.

4. A komplex ivóvíz- és szennyvízkezelési rendszer ivóvíz-kihozatala eléri a 93 %-ot, költsége 41,5 Ft/m³ ivóvíz. Ezen eljárás alkalmazása esetén kis mennyiségű veszélyes hulladék (arzéntartalmú csapadék) elhelyezéséről kell gondoskodni.

6.2. Javaslatok

1. Az arzénos szennyvízből történő kénhidrogén arzén-kicsapítás során további kísérletek szükségesek az adagolt vas(II)-szulfid és sósav mennyiségének optimalására.

2. Nagy huminsav-tartalmú kútvíz ultraszűrése során keletkező retentátumból érdemes lenne vizsgálni a huminsav-tartalom kinyerhetőségét, ezzel esetlegesen növényi tápszerként hasznosítva a nagy huminsav-tartalmat.

7. Összefoglalás

A megfelelő minőségű ivóvíz biztosítása fontos feladat világszerte, ennek megvalósítására jó megoldást jelenthet a membránszűrés alkalmazása. Munkám során a magyarországi ivóvizekben is gondot jelentő nagy huminsav- és arzéntartalom határérték alá történő csökkentését, ill. a retentátumként keletkező szennyvíz kezelését tűztem ki célul.

A huminsavak az ivóvíztisztítás során alkalmazott fertőtlenítőszerrel reakcióba lépnek, ekkor trihalometán vegyületek keletkeznek. Ennek megelőzésére szükséges a huminsavak előzetes eltávolítása. Az eltávolításra széles vágási érték tartományban (0,3 – 100 kDa) vizsgáltam lapmembránok ill. üregesszál membránok alkalmazhatóságát modell-oldat és kútvizek esetében laboratóriumi méretben, majd a kiválasztott membránnal félüzemi kísérleteket végezve. Megállapítottam, hogy az 1-2 kDa vágási értékű membránok alkalmasak a huminsavak eltávolítására.

Az arzén koncentrációja Magyarország több területén igen nagy (pl. Békéscsabán: 120-140 µg As/L), az ilyen vízbázisokból nyert, tisztított ivóvíz minősége, arzéntartalma gyakran nem felel meg az érvényes szabályozásnak (< 10 µg As/L). Az arzénes vizek membránszűrésével a kutatók széles körben foglalkoznak. Bizonyították, hogy az As(V) oxidációs forma eltávolítása nagyobb hatásfokú, mint az As(III) eltávolítása. Kísérleteimben a következő oxidálószerrel: ózon, levegő, NaOCl, H₂O₂, KMnO₄ alkalmazhatóságát vizsgáltam laboratóriumi és félüzemi méretben. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a felsorolt oxidálószerrel közül csak a KMnO₄ adagolásával kombinált nanoszűrés volt eredményes.

Az arzénes kútvizek nanoszűrése során nagy (kb. 20 %-nyi) mennyiségű szennyvíz keletkezik, ennek kezelését besűrítéssel, meszes lágyítással ill. kén-hidrogénes kicsapattal valósítottam meg.

A kísérleti eredmények alapján modelleztem a huminsavas kútvizek ultraszűrését, továbbá az arzénes szennyvizek meszes lágyítása során keletkező csapadék mikroszűrését.

Komplex eljárásokat dolgoztam ki a nagy huminsav- és arzéntartalmú vizek tisztítására, ill. a keletkező szennyvíz kezelésére, majd elemeztem a komplex eljárásokat műveleti és gazdaságossági szempontból.

A kétféle kombinált víztisztítási – szennyvízkezelési eljárásnak (NF víztisztítás + RO besűrítés + H₂S kicsapattal, ill. NF víztisztítás + mészlágyítás) a tisztított ivóvízre vetített összköltsége közel azonos, ám a kihozatalbeli eltérések (93 ill. 80 %) és a keletkező veszélyes hulladék mennyiségéből adódó különbségek (2 ill. 6000 kg/nap csapadék) miatt az NF víztisztítás + RO besűrítés + H₂S kicsapattal eljárás ajánlható.

Conclusions

The production of good quality drinking water is an important task all over the world, the solution can be the membrane filtration. The aim of this study was the reduction of high humic acid and arsenic content of Hungarian well-waters, and the treatment of the retentate wastewater.

Humic acids cause some types of cancer, when they react with disinfection materials causing disinfection by-products, e. g. trihalomethanes. To remove humic acids different flat sheet and hollow fiber membranes with a wide range of molecular weight cut off (MWCO: 0,3 – 100 kDa) were tested in case of model-solutions and natural well-waters on laboratory and pilot equipments. Based on the experiments it can be established, that the ultrafiltration (UF) membranes with MWCO: 1 - 2 kDa are suitable for the removal of humic acids.

The arsenic content of well-waters in some part of Hungary is high, in these areas the drinking water quality does not meet the requirements ($< 10 \mu\text{g As/L}$). The membrane filtration of arsenic content waters are worldwide researched, it is proved that the removal of As(V) is more efficient than the removal of As(III). In this study different oxidizing agents (ozone, air, NaOCl, H_2O_2 , KMnO_4) were tested in laboratory and pilot scale. It could be established that nanofiltration (NF) combined with KMnO_4 dosage is an efficient method to meet the drinking water standards.

During the nanofiltration high arsenic content retentate (volume: $\sim 20\%$) is arisen which have to be treated. The examined methods were as following: concentration on nanofiltration and reverse osmosis (RO) membranes, lime softening and H_2S precipitation.

Based on the experimental results mass-transfer model was applied for the ultrafiltration of humic acid content well-water, furthermore resistance model was applied for the microfiltration of precipitation of lime softening.

Complex well- and wastewater treatment method was worked out, analyzing the operation parameters and the economic conditions. The overall production costs of the two complex methods (NF well-water treatment + concentration of retentate + H_2S precipitation; and NF well-water treatment + lime softening) are equal, but considering the yield (93 and 80 % respectively) and the arisen quantity of hazardous waste matter (2 and 6000 kg respectively) NF filtration + RO concentration + H_2S precipitation can be recommended.

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

Impakt faktoros cikkek

I. Galambos, Gy. Vatai, E. Békássy-Molnár: Membrane screening for humic substances removal, Desalination, 162 (2004) 111-116. p.

I. Galambos, J. Mora Molina, P. Járay, Gy. Vatai, E. Békássy-Molnár: High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration, Desalination 162 (2004) 117-120. p.

Z. Domány, **I. Galambos**, Gy. Vatai, E. Békássy-Molnár: Humic substances removal from drinking water by membrane filtration, Desalination 145 (2002) 333-337. p.

Lektorált cikkek

I. Galambos, E. Csiszár, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai: Mass transfer model for humic acid removal by ultrafiltration, Environment Protection Engineering 31 (3-4) (2005) 145-152. p.

Csiszár E., **Galambos I.**: Kútvezek huminsav-mentesítése ultraszűréssel félüzemi méretben: anyagátadási modell alkalmazása. Membrántechnika IX/4 (2005) 62-72. p.

Galambos I.: A membránműveletek alapjai és italipari alkalmazási lehetőségei, Ásványvíz, Üdítőital, Gyümölcslé, 2003/2. szám 36-41. p.

Konferencia kiadványokban megjelent teljes terjedelmű közlemények

I. Galambos, G. Mezőhegyi, Gy. Vatai: Arsenic removal from high arsenic content wastewater: combination of lime softening and microfiltration, poster, Sustainability for humanity and environment in the extended connection field science – economy – policy, Timisoara, Romania, Proceedings 169-172. p., 2005.

I. Galambos, F. Borsos: Pilot-experiments for arsenic removal by nanofiltration and reverse osmosis, IWA Specialized Conference on Water Environment-Membrane Technology 2004 June 7-10, 2004, Seoul, Korea, Proceedings 1369-1376. p.

I. Galambos: Difficulties in oxidation of high arsenic content well-water before nanofiltration, VI. Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia, Szeged, 2004. máj. 20-21., Konferencia kiadvány 243-244. p., CD-n teljes anyag

Hatvani N., **Galambos I.**: Magas arzén-tartalmú szennyvíz kezelésének lehetőségei: besűrítés és kicsapatasos eljárás, Műszaki Kémiai Napok '06, Veszprém, 2006, Konferencia kiadvány 30-33. p.

Konferencia előadások összefoglalóval

Galambos I., Békássy Molnár E., Vatai Gy.: Membránszűrés az ivóvíztisztításban, különös tekintettel a huminsav és arzén eltávolítására, előadás, Lippay-Ormos-Vas” Tudományos Ülésszak, Budapest, 2005., Konferencia kiadvány 256-257. p.

Csiszár E., **Galambos I.**, Békássyné Molnár E., Vatai Gy.: Huminsavas kútvizek ultraszűrése laboratóriumi és félüzemi berendezésen: anyagátadási modell alkalmazása, poszter, Lippay-Ormos-Vas” Tudományos Ülésszak, Budapest, 2005., Konferencia kiadvány 248-249. p.

Csiszár E., **Galambos I.**, Békássy-Molnár E.: Az anyagátadási modell alkalmazása huminsavat tartalmazó kútvíz ultraszűrése esetén, előadás, Műszaki Kémiai Napok '05, Veszprém, 2005., Konferencia kiadvány 112. p.

Galambos I.: Szakmai beszámoló a Water Environment-Membrane Technology konferenciáról, Membrántechnika IX/1.sz., Budapest, 2005, 12-14. p.

Mezőhegyi G., **Galambos I.**, Békássyné Molnár E., Vatai Gy.: Magas arzéntartalmú szennyvíz kezelése vegyi tisztítással kombinált membránszűréssel, poszter, Műszaki Kémiai Napok '04, Veszprém, 2004., Konferencia kiadvány 193. p.

Galambos I., Békássyné Molnár E.: Ivóvízkezelés dél-alföldi kutaknál, poszter, XII. Membrántechnikai Konferencia, 2004. szeptember 2., Budapest, Konferencia kiadvány 32. p.

Galambos I., Vatai Gy., Békássyné Molnár E.: Membrane separation for humic acid removal, előadás, „Lippay-Ormos-Vas” Tudományos Ülésszak, Budapest, 2003., Konferencia kiadvány 222-223. p.

Galambos I., J. Mora Molina, Vatai Gy., Békássyné Molnár E.: Wastewater treatment applying membrane filtration, poszter, „Lippay-Ormos-Vas” Tudományos Ülésszak, Budapest, 2003., Konferencia kiadvány 224-225. p.

Galambos I., Vatai Gy., Békássyné Molnár E.: Ipari membrán-modullal nyert szűrési tapasztalatok dél-magyarországi kútvizek tisztításánál, előadás, Műszaki Kémiai Napok '03, Veszprém, 2003., Konferencia kiadvány 80. p.

Galambos I., Nemestóthy N.: XIX. EMS Nyári Egyetem, Membrane Product and Membrane Process Development, Enschede, Hollandia, konferencia beszámoló, Membrántechnika VI/4. sz., Budapest, 2002, 74-76. p.

Galambos I., Vatai Gy., Békássyné Molnár E.: Huminsav eltávolítása vízből membránszeparációval, előadás, Műszaki Kémiai Napok '02, Veszprém, 2002., Konferencia kiadvány 157-158. p.

Galambos I., Domány Z., Vatai Gy., Békássyné Molnár E.: Humin anyagok eltávolítása felszínalatti vizekből, poszter, XI. Membrántechnikai Konferencia, Tata, 2001., Konferencia kiadvány 57-58. p.

1. sz. Melléklet

Irodalomjegyzék

ALBORZ FAR M., JONSSON G., GRØN C. (1998): Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration. *Water Research*, 32, 2983-2994. p.

ANAWAR H. M., AKAI J., MOSTOFA K.M.G., SAFIULLAH S., TAREQ S.M. (2002): Arsenic poisoning in groundwater. Health risk and geochemical sources in Bangladesh. *Environment. International*, 27, 597-604. p.

AOUSTIN E., SCHÄFER A.I., FANE A.G., WAITE T.D. (2001): Ultrafiltration of natural organic matter. *Separation and Purification Technology*, 22-23, 63-78. p.

ARORA M., MAHESHWARI R.C., JAIN S., GUPTA K. (2004): Use of membrane technology for potable water production. *Desalination*. 170, 105-112. p.

BARNA J., LENCSEPETI J., SÁRKÖZY P., ZSOMBOKOS Gy. (Szerk.) (1982): Mezőgazdasági Lexikon, 2. átdolgozott kiadás. Budapest: Mezőgazdasági Kiadó.

BECKETT R., ZHANG J., GIDDINGS J.C. (1987): Determination of molecular weight distribution of fulvic and humic acids using flow field-flow fractionation. *Environ. Sci. Technol.* 21 (3) 289-295. p. In: WANG Y., COMBE C., CLARK M. (2001): The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid. *Journal of Membrane Science*, 183, 49-60. p.

BÉKÁSSY-MOLNÁR E., VATAI Gy. (1999): Metal ion removal from Hungarian drinking water sources. In: Proceedings. 79. Int. Congr. of AGHTM (French Association on Water Hygiene and Treatment). Budapest, May 25-28. 1999., 307-321. p.

BÉKÁSSY-MOLNÁR E., VATAI Gy., DUGUET J-P. (1999): Membrane filtration application in drinking water treatment: arsenic removal. 3. In: Proceedings. Congrès International l'Eau et sa Reutilisation. Toulouse, France, November 9-10. 1999., 461-466. p.

BÉKÁSSY-MOLNÁR E., VATAI Gy., BIACS P., GODEK F. (2000): Nanofiltration of drinking water: arsenic and bivalent cation removal. In: Proceedings (1). 8. World Filtration Congress, UK, April 3-7. 2000., 643-646. p.

BÉLAFINÉ BAKÓ K. (2002): Membrános műveletek. Veszprém :Veszprémi Egyetemi Kiadó.

BÉLAFI-BAKÓ K., GUBICZA L. MULDER M. (2000): Integration of membrane processes into bioconversions. New York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers.

BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R. (2004): Ion exchange for the removal of natural organic matter. *Reactive & Functional Polymers*, 60, 171-182. p.

BORHO M. (1996): Arsenentfernung in Grundwasserwerken durch optimierte Kopplung von Oxidations- und Fällungs-/Flockungsverfahren – chemische Grundlagen und verfahrenstechnische Realisierung, Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft. München: Technische Universität.

BRANDHUBER P., AMY G. (2000): Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane – influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection. *Desalination*, 140, 1-14. p.

BRANDHUBER J. P. (1999): The application of pressure driven membrane filtration as a means of arsenic removal for public drinking water supply systems. Doctor of Philosophy degree. USA: Colorado University. Department of Civil, Architectural and Environmental Engineering.

BRANDHUBER, J. P., AMY, G. (1998): Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination*, 117, 1-10. p.

CHEN S. L. (1994): Arsenic species in groundwaters of the black-foot disease area, Taiwan. *Environment Science Technology*, 28, 877-881. p.

CHERYAN M. (1998): Ultrafiltration and Microfiltration. Handbook. USA: Technomic Publishing Company.

CHO J., AMY G., PELLEGRINO J. (1999): Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Water Research*, 33 (11) 2517-2526 p.

CHOWDHURY U.K., BISWAS B.K., CHOWDHURY T.R., SAMANTA G., MANDAL B.K., BASU G.C., CHANDA C.R., LODH D., SAHA K.C., MUKHERJEE S.K., ROY S., KABIR S., QUAMRUZZAMAN Q., CHAKRABORTI D. (2000): Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and West Bengal, India. *Environmental Health Perspectives*, 108 (5). In: www.aquaticpath.umd.edu

CHRISTENSEN J. B., JENSEN L.D., GRON C, FILIP Z., CHRISTENSEN H. T. (1998): Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Research*, 32 (1) 125-138. p.

CSANÁDY M. (1998): Mennyi arzén lehet a hazai ivóvizekben? Budapest: Környezetgazdálkodási Intézet. Környezetvédelmi Tájékoztató Szolgálat.

DUAN J., WILSON F., GRAHAM N., TAY J.H. (2002): Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions. *Desalination*, 151, 53-66. p.

DRIEHAUS W., SEITH R., JEKEL M. (1995): Oxidation of arsenate with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, 29 (1) 297-305. p.

DUTTA A., CHAUDHURI M. (1991): Removal of arsenic from groundwater by lime softening with powdered coal additive, *J. Water SRT-Aqua*, 40 (1). In Öllös G. (1998): Vízisztítás-üzemeltetés. Eger: Egri Nyomda Kft.

FALTIN, H. (1970): Műszaki hőtan, Budapest: Műszaki Könyvkiadó.

FEARING D.A., BANKS J., GUYETAND S., EROLES C.M., JEFFERSON B., WILSON D., HILLIS P., CAMPBELL A.T., PARSONS S.A. (2004): Combination of ferric and MIEX[®] for the treatment of a humic rich water. *Water Research*, 38, 2551-2558 p.

FELFÖLDY L. (1981): A vizek környezettana. Budapest: Mezőgazdasági Kiadó.

FIELDS, K. A., CHEN, A., WANG, L. (2000): Arsenic removal from drinking water by coagulation/filtration and lime softening plants. Diane Publishing Company, Collingdale, Pennsylvania, U.S.A.

FILEP Gy. (1988): Talajkémia, Budapest: Akadémiai Kiadó.

Filtration Industry Analyst, NEWS (2003) 7, 12-13 p.

FLOCH J., HIDEG M. (2004): Application of ZW-1000 membranes for arsenic removal from water sources. *Desalination*, 162, 75-83. p.

- GALAMBOS I. (2002): Ivóvíz huminsav- és arzénmentesítése membránszűréssel. Diplomamunka, Szent István Egyetem, Budapest.
- GASZTONYI K., LÁSZTITY R. (Szerk.) (1992): Élelmiszerkémia 1., Budapest: Mezőgazda Kiadó.
- GASZTONYI K., LÁSZTITY R. (Szerk.) (1993): Élelmiszerkémia 2., Budapest: Mezőgazda Kiadó.
- GERGELY S. BÉKÁSSYÉ MOLNÁR E., VATAI Gy., BIACS P. (1998): Membrane filtration as a promising technology for arsenic and heavy metal ion-removal from drinking water sources. In: Proceedings. International Symposium Energy and Food Industry, Budapest, September 15-16. 1998, 220-225. p.
- GERGELY S. (2001): Ivóvíz arzénmentesítése nanoszűréssel. Doktori (PhD) értekezés. Budapest: Szent István Egyetem.
- GIBBONS J., LAHA S. (1999): Water purification systems: A comparative analysis based on the occurrence of disinfection by-products. *Environmental Pollution*, 106, 425-428. p.
- GOENFLO A., VELÁZQUEZ-PANDRÓN D., FRIMMEL F.H. (2002): Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: performance and costs. *Desalination*, 151, 253-265. p.
- HAN B., WICKRAMASINGHE R. (2002): Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*, 145, 293-298. p.
- HESSON D.O., TRANVIK L.J. (1998): Aquatic humic substances: Ecology and Biogeochemistry, Berlin, Germany: Springer-Verlag. In McDonald S. et al. (2004): Analytical chemistry of freshwater humic substances. Review. *Analytica Chimica Acta*, 527, 105-124. p.
- HILAL N., AL-ZOUBI H., DARWISH N.A., MOHAMMAD A.W., ARABI M.A. (2004): A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 170, 281-308. p.
- HU X., BEKASSY-MOLNAR E., KORIS A. (2004): Study of modelling transmembrane pressure and gel resistance in ultrafiltration of oily emulsion. *Desalination*, 163, 355-360. p.
- IPOLYI I., FODOR P. (2000): Development of analytical systems for the simultaneous determination of the speciation of arsenic [As(III), methylarsonic acid, dimethylarsinic acid, As(V)] and selenium [Se(IV), Se(VI)]. *Analytica Chimica Acta*, 413, 13-23. p.
- JIN Y., XI S., LI X., LU C., LI G., XU Y., QU C., NIU Y., SUN G. (2006): Arsenic speciation transported through the placenta from mother mice to their newborn pups. *Environmental Research*, available online at www.sciencedirect.com
- JOHNSTON R., HEIJEN H. (2001): Safe water technology for arsenic removal. In: BUET-UNU International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water. Dhaka, Bangladesh, 2001.
- KAFAROV V. (1975): Fundamentals of Mass Transfer. Moszkva.
- KARTINEN E. O. Jr., MARTIN C. J. (1995): An overview of arsenic processes. *Desalination*, 103, 79-88. p.
- KÉKEDY L. (1995): Műszeres analitikai kémia. Válogatott fejezetek. Kolozsvár: Az Erdélyi Múzeum-Egyesület kiadása.

KEMÉNY S., DEÁK A. (2000): Kísérletek tervezése és értékelése, Budapest: Műszaki Könyvkiadó.

KUMAR P. R., CHAUDHARI S., KHILAR K.C., MAHAJAN S.P. (2004): Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55, 1245-1252. p.

LEE N.H., AMY G., CROUÉ J.P., BUISSON H. (2004): Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter. *Water Research*, 38, 4511-4523. p.

LEERMAKERS M., BAEYENS W., DE GIETER M., SMEDTS B., MEERT C., DE BISSCHOP H.C., MORABITO R., QUEVAUVILLER Ph. (2006): Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation. *Trends in Analytical Chemistry*, 25 (1) 1-10. p.

LEIKNES T., ODEGAARD H., MYKLEBUST H. (2004): Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation-microfiltration using metal membranes. *Journal of Membrane Science*, 242 (1-2) 47-55. p.

LI X., JIA J., WANG Z. (2006): Speciation of inorganic arsenic by electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 560, 153-158. p.

LIN C-F., HUANG Y.-J., HAO O. J. (1999): Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment. *Water Research*, 33 (5) 1252-1264. p.

LIN H. T., WANG M. C., LI G-C. (2004): Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere*, 56, 1105-1112. p.

MAJOR Sz. (1998): Ivóvíz nehézfémion tartalmának csökkentése nanoszűrőssel. Diplomamunka, Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem, Budapest.

MALLEVIALLE J., ODENDAAL P. E., WIESNER M. R. (1996): Water treatment membrane processes. USA: McGraw-Hill.

MATILAINEN A., LINDQVIST N., KORHONEN S., TUHKANEN T. (2002): Removal of NOM in the different stages of the water treatment process. *Environment International*, 28, 457-465. p.

MCDONALD S., BISHOP A.G., PRENZLER P.D., ROBANDS K. (2004): Analytical chemistry of freshwater humic substances. Review. *Analytica Chimica Acta*, 527, 105-124. p.

MCNEILL L.S., EDWARDS M. (1997): Arsenic Removal During Precipitative Softening. *Journal of Environmental Engineering*, 453-460. p. In: EPA/600/R-00/063 (June 2000): Arsenic Removal from Drinking Water by Coagulation/Filtration and Lime Softening Plants.

MESTER Z., FODOR P. (1996): High-performance liquid chromatography – hydride generation – atomic fluorescence spectroscopic determination of arsenic species in water. *Journal of Chromatography A*, 756, 292-299. p.

MIJATOVIĆ I., MATOŠIĆ M., ČERNEHA B.H., BRATULIĆ D. (2004): Removal of natural organic matter by ultrafiltration and nanofiltration for drinking water production. *Desalination*, 169, 223-230. p.

MOSER M., PÁLMAI Gy. (1999): A környezetvédelem alapjai. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó.

MULDER M. (1997): Basic Principles of Membrane Technology. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.

NEUMÜLLER O.A. (Szerk.) (1982): Vegyészet Lexikon. Budapest: Műszaki Könyvkiadó.

ÖLLÖS G. (1998): Vízisztítás-üzemeltetés. Eger: Egri Nyomda Kft.

ORTIZ J.M., SOTOCÁ J.A., EXPÓSITO E., GALLUD F., GARCIA-GARCIA V., MONTIEL V., ALDAZ A. (2005): Brackish water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modeling. *Journal of Membrane Science*, in press, available online at www.sciencedirect.com

PAIS I. (1999): A mikroelemek jelentősége az életben. Budapest: Mezőgazda Kiadó.

PERMINOVA I. V., FRIMMEL F.H., KOVALEVSKII D.V., ABBT-BRAUN G., KUDRYAVTSEV A.V., HESSE S. (1998): Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances. *Water Research*, 32 (3) 872-881. p.

PERRY J. H. (1968): Vegyészmérnökök Kézikönyve. Budapest: Műszaki Könyvkiadó.

PORTER M. C. (1990): Handbook of industrial membrane technology. New Jersey, USA: Noyes Publications.

RAUTENBACH R. (1997): Membranverfahren. Berlin: Springer-Verlag.

REKTOR A., KOZÁK Á. (2004): Enrichment of the sugar content in the grape juice by osmotic distillation. In: Proceedings. VI. International Food Science Conference, Szeged, Hungary 20-21. May 2004

REKTOR A., PAP N., KÓKAI Z., SZABÓ R., VATAI Gy., BÉKÁSSY-MOLNÁR E. (2004): Application of membrane filtration methods for must processing and preservation. *Desalination*, 162, 271-277. p.

RICHARDSON S. D., THRUSTON A. D., CAUGHRAN T. V., CHEN P. H., COLLETTE T. W., FLOYD T. L. (1999): Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water. *Environmental Science Technology*, ASAP Article 10.1021/es981218c S0013-936X(98)01218-8

RUOHOMAKI K., NYSTRÖM M. (2000): Fouling of ceramic capillary filters in vacuum filtration of humic acid. *Filtration+Separation*, January/February 51-57. p.

SAADA A., BREEZE D., CROUZET C., CORNU S., BARANGER P. (2003): Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes, Role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere*, 51, 757-763. p.

SÁNCHEZ J. M. C., PEDRAZA D. A., CACHAZA S. J. M. (1993): Reaction kinetics of humic acid with sodium hypochlorite. *Water Research*, 27 (5) 815-820. p.

SCHAEFFER R., SOEROES Cs., IPOLYI I., FODOR P., THOMAIDIS N.S. (2005): Determination of arsenic species in seafood samples from the Aegean Sea by liquid chromatography – (photo-oxidation) – hydride generation – atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 547, 109-118. p.

SATO Y., KANG M., KAMEI T., MAGARA Y. (2002): Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Research*, 36, 3371-3377. p.

SCHULTEN H.R., SCHNITZER M. (1993): A State-of-the-Art Structural Concept for Humic Substances. *Naturwissenschaften* 80, 29-30. p.

SEIDEL A., ELIMELECH M. (2002): Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. *Journal of Membrane Science*, 203, 245-255. p.

SEIN L.T., VARNUM J.M., JANSEN S.A. (1999): Conformational modeling of a new building block of humic acid: Approaches to the lowest energy conformer, *Environmental Science and Technology* 33 (4) p. 546-552. p. In: astro.temple.edu

SIRIVEDHIN T., MCCUE J., DALLBAUMAN L. (2004): Reclaiming produced water for beneficial use: salt removal by electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, 243, 335-343. p.

SMEDLEY P.L., KINNIBURGH D.G. (2002): A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568. p.

SRISURICHAN S., JIRARATANANON R., FANE A.G. (2005): Humic acid fouling in the membrane distillation process. *Desalination*, 174, 63-72. p.

STAUB F. B. (Szerk.) (1975): Biológiai Lexikon. Budapest: Akadémiai Kiadó.

STEFANOVITS P., FILEP Gy., FÜLEKY Gy. (1999): Talajtan. Budapest: Mezőgazda Kiadó.

THOMSEN M., LASSEN P., DOBEL S., HANSEN P.E., CARLSEN L., MOGENSEN B.B. (2002): Characterization of humic materials of different origin: A multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. *Chemosphere*, 49, 1327-1337. p.

THURMAN E. M., WERSHAW R.L., MALCOLM R.L., PINCKNEY D.J. (1982): Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.* 4, 27-35. p. In: WANG Y., COMBE C., CLARK M. (2001): The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid. *Journal of Membrane Science*, 183, 49-60. p.

THYLL Sz. (1998): Vízszennyezés – vízminőségvédelem. Debrecen: Egyetemi jegyzet.

TOLIC A. (1988): Operacija Ekstrakcije, Tecno-Tecno. Novi-Sad: Újvidéki Egyetem.

TOMASZEWSKA M., MOZIA S., MORAWSKI A.W. (2004): Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. *Desalination*, 161, 79-87. p.

TOMBÁČZ E. (2002): Humuszanyagok a környezeti rendszerekben. *Magyar Kémikusok Lapja*, 57 (8) 306-313. p.

TOMPA K. (2000): Huminanyagok meghatározása talajoldatokban, Diplomamunka, ELTE TTK, Kémiai és Technológiai és Környezetkémiai Tanszék, Budapest

TREYBAL R. (1961): Diffúziós Vegyipari Műveletek, Budapest: Műszaki könyvkiadó.

TUMBAS I. J. (1998): Efekti procesa pripreme vode za pice na sadržaj prirodnih organskih materija i kinetiku njihove oksidacije ozonom, hipohloritom i hlordioksidom. Doktori értekezés. Novi-Sad: Újvidéki Egyetem.

VASVÁRI L. (1997): Az ivóvíz arzén, magnézium és cinktartalmának csökkentése Magyarországon, Budapest

VARGA B., KISS Gy., GALAMBOS I., GELENCSEER A., HLAVAY J., KRIVÁCSY Z. (2000): Secondary structure of humic acids. Can micelle-like conformation be proved by aqueous size exclusion chromatography? *Environment Science Technology*, 34, 3303-3306. p.

WANG L., CHEN A., FIELDS K. (2000): Arsenic removal from drinking water by ion exchange and activated alumina plants. EPA 600R00088, Columbus, U.S.A. In: <http://purl.access.gpo.gov/GPO/LPS23230>

WANG Y., COMBE C., CLARK M. (2001): The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid. *Journal of Membrane Science*, 183, 49-60. p.

WICKRAMASINGHE S.R., HAN B., ZIBRON J., SHEN Z., KARIM M.N. (2004): Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination*, 169, 231-244. p.

XIA S., NAN J., LIU R., LI G. (2004): Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China. *Desalination*, 170, 41-47. p.

ZSOLNAY Á. (2002): Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*, 113, 1-23. p.

U.S. EPA. (2000) Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. EPA 815R00028, U.S.A. In: http://www.epa.gov/safewater/ars/treatments_and_costs.pdf

U.S. EPA. (2001) Arsenic in drinking water – Treatment technologies. In: <http://www.ingenieroambiental.com/arsenico/treat.pdf>

International Humic Substances Society honlapja: www.ihss.gatech.edu

www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm

www.antsz.hu

www.emuv.kee.hu

www.huminite.hu

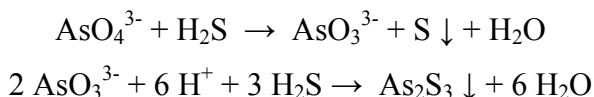
www.home.arcor.de

<http://thebodyperfect.com>

2. sz. Melléklet

Az arzenátionok kicsapátása H_2S segítségével:

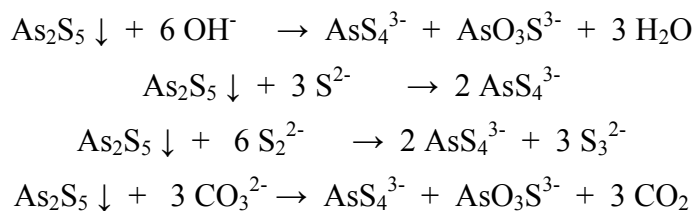
Az arzenátból kénhidrogén hatására híg sósav jelenlétében lassan egy arzén(III)-szulfidból és kénből álló csapadék keletkezik. A csapadék keletkezése forró oldatban gyorsabb:



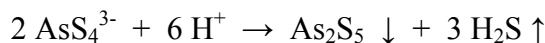
Ha nagy mennyiségű tömény sósavat adunk az oldathoz és kénhidrogént vezetünk a hideg oldatba, sárga arzén- pentaszulfid csapadék keletkezik:



Az arzén(V)-pentaszulfid csapadék, a triszulfidhoz hasonlóan, oldódik alkáli- és ammónium-hidroxidban, ammónium-szulfidban, ammónium-poliszulfidban, nátrium- és ammónium-karbonátban:



Ha az így keletkezett oldatokat megsavanyítjuk sósavval, arzén- pentaszulfid csapódik ki ismét:



3. sz. Melléklet

Vízminőség jellemzők határértékei

		Magyar szabvány			EU előírás
		RÉGI		ÚJ	
		megfelelő	tűrhető		
pH		7.0 -8.0	6.8 -8.5	6,5-9,5	6.5 - 9.5
m - lúgosság		---	---	---	---
hidrogén-karbonát	mg/L	---	---	---	---
vezetőképesség	µS/cm	1350	1600	2500	2500
KOI permangan.	mg/L	4	10	5	5
ammónia	mg/L	1	2	0,5	0,5
nitrit	mg/L	0,5	1	0,5	0,5
nitrát	mg/L	20	20	50	50
foszfát	mg/L	0,5	5	---	---
kálium	mg/L	---	---	---	---
nátrium	mg/L	200	---	200	200
ö. keménység	mg CaO/L	50-250	50-350	50-350	min. 50
kalcium	mg/L	---	---	---	---
magnézium	mg/L	---	---	---	---
klorid	mg/L	250	350	250	250
szulfát	mg/L	200	300	250	---
vas	mg/L	0,2	0,3	0,2	0,2
mangán	mg/L	0,1	0,1	0,05	0,05
arzén	µg/L	50	50	10	10
összes trihalometán	µg/L	---	---	50	---
összes szerves szén (TOC)	-	---	---	nincs szokatlan változás	---

4. sz. Melléklet

A gyöngyfai kútvíz általános analízisének eredményei (GERGELY 2001. nyomán)

szín		enyhén opálos
pH		7,37
m - lúgosság		8,79
hidrogén-karbonát	mg/L	547
vezetőképesség	µS/cm	798
oxigénfogyasztás	mg/L	1,87
ammónia	mg/L	0,24
foszfát	mg/L	0,57
kálium	mg/L	0,66
nátrium	mg/L	136,62
összkeménység	mg CaO /L	86,5
kalcium	mg/L	35,7
magnézium	mg/L	15,8
klorid	mg/L	41,7
vas	mg/L	0,57
mangán	mg/L	0,03
arzén	µg/L	214

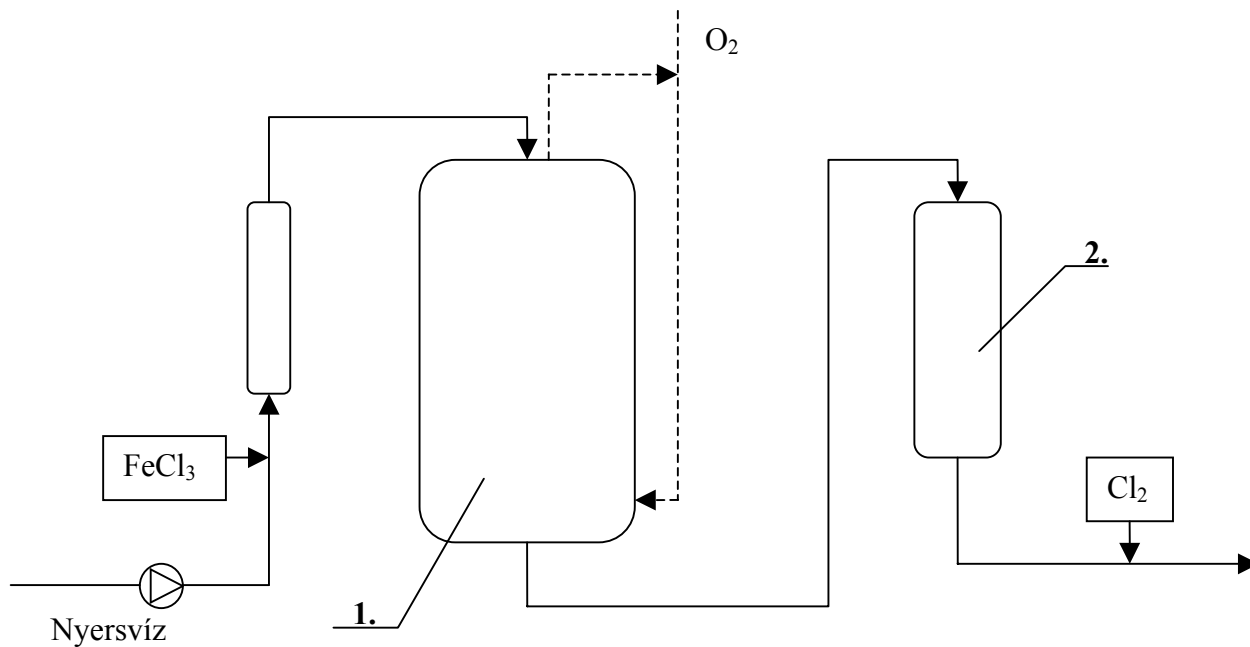
5. sz. Melléklet

A békéscsabai kútvíz általános analízisének eredményei

	Mértékegység	Békéscsaba, kútvíz
As	µg/L	120-130
Fe	mg/L	0,15
Mn	mg/L	0,07
NH ₄ ⁺	mg/L	2,2
KOI	mg O/L	3,7
Összkeménység	mg CaO/L	42,0
Vezetőképeség	µS/cm	912
pH	-	8,07
UV (254 nm) abszorbancia	-	0,393

6. sz. Melléklet

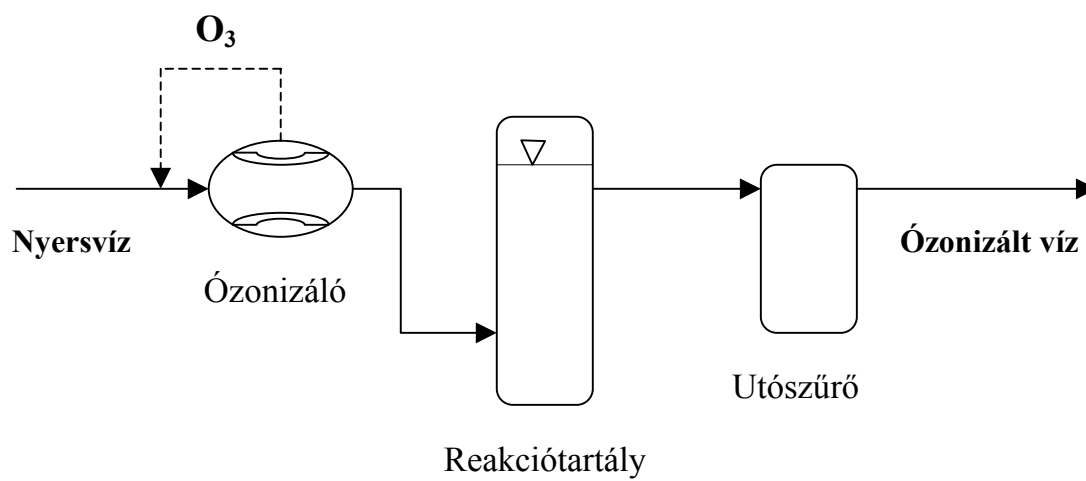
A gyöngyfai vízkezelő berendezés folyamatábrája



1. Homokszűrő

2. Kézi homokszűrő

Az ózonizáló vázlat



7. sz. Melléklet

A felszíni vízi környezetbe közvetlenül bevezetett szennyvizek néhány országos területi kibocsátási határértéke (a vízminőség-védelmi területi kategóriáktól függően) a 9/2002. (III. 22.) KöM-KöViM együttes rendelet alapján

Megnevezés	Határérték	Egység
pH	6-9	–
Dikromátos oxigénfogyasztás (KOI_K)	50-150	mg/L
Biokémiai oxigénigény (BOI)	15-50	mg/L
Összes nitrogén	15-50	mg/L
Összes foszfor	0,7-10	mg/L
Összes lebegőanyag	35-200	mg/L
Összes vas	10-20	mg/L
Összes mangán	2-5	mg/L
Szulfidok	0,01-2	mg/L
Aktív klór	2	mg/L
Szerves oldószer extrakt (olajok, zsírok)	2-10	mg/L
Coliform szám (i = individuum = egyed)	10	i/cm ³
Fluoridok	2-20	mg/L
Fenolindex	0,1-3	mg/L
Összes arzén	0,1-0,5	mg/L
Összes cianid	2-10	mg/L
Összes higany	1-10	µg/L
Összes cink	1-5	mg/L
Összes ólom	0,05-0,2	mg/L
Összes réz	0,5-2	mg/L

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Békássyné Dr. Molnár Erikának dolgozatom elkészítésében nyújtott áldozatkész segítségét. Köszönöm, hogy mindvégig segítségemre volt, bármilyen problémával fordulhattam hozzá.

Köszönöm tanszékvezetőmnek, Dr. Vatai Gyulának, hogy magas szintű szakmai tanácsaival és ötleteivel mindvégig segítségemre volt. Továbbá köszönöm, hogy nyaranta lehetőséget biztosított a tanszéki csapatépítő tréningekre.

Szeretném megköszönni az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék dolgozóinak, köztük Dr. Márki Editnek, Danics Isvánné Áginak, Szurduk Sándornak, a volt és jelenlegi PhD hallgatónak, hogy rengeteg gyakorlati segítségük és tanácsuk mellett megfelelő hangulatot biztosítottak a munkához.

Köszönöm azoknak a diákoknak, Csiszár Eszternek, Hatvani Norbinak, Jáni Tamásnak és Mezőhegyi Gergőnek a lelkiismeretes és kitartó munkáját, akik TDK- ill. diploma-dolgozatuk készítése során segítségemre voltak.

Dolgozatom nem jöhetett volna létre azon szakemberek – Borsos Ferenc és a Hidrofilt Kft. vezetősége ill. alkalmazottai; Enyedi Gábor (EBA Bt, Békéscsaba) – segítségével nélkül, akik laboratóriumi és félüzemi méréseim megszervezésében és lebonyolításában közreműködtek ill. az iparban szerzett gyakorlati tapasztalataikat megosztották velem. Nagyon köszönöm a segítségüket.

Végül szeretném megköszönni családomnak és barátaimnak, hogy mindvégig mellettem álltak, biztattak, és hittek benne, hogy be tudom fejezni disszertációm.