



Szent István Egyetem

Ivóvíz arzénmentesítése nanoszűréssel

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Gergely Surd

Budapest
2001

ELŐZMÉNYEK ÉS CÉLKITŰZÉSEK

Magyarország egyes területein jelentős gondot okoz az arzénal szennyezett ivóvíz. Az arzén emberi szervezetre gyakorolt hatása viszonylag régóta ismert, ám a probléma valódi megoldása a nyolcvanas években kezdődött. Az ekkor kialakított (1989) és máig is érvényben lévő szabvány az Európában a hetvenes évek végén kialakított és 1980-ban megjelent előírások alapján készült el, és 50µg/L arzén kibocsátást enged meg.

Az 1998 végén kiadott európai irányelv 10µg/L-ben állapította meg a maximálisan az ivóvízben lévő arzén mennyiségét. Az EU tagállamainak tíz év türelmi időt ad a szigorú határértékek betartására. Magyarországnak az EU csatlakozás után biztosan át kell vennie az előírt 10µg/L-es határértéket.

Az arzén, illetve vegyületei már régóta ismert karcinogén anyagok, tartós, nagy mennyiségű arzénbevitel arzénmérgezést okoz, azonban esszenciális nyomelemnek tartják. Az arzén a vizekben gyakran előforduló mikroelemek közé tartozik, hazánkban mélységi vízáadó rétegekből származik, tehát geológiai eredetű.

Az eddig megjelent irodalmi adatok arra utalnak, hogy a membránszűrő technológiák csoportjába tartozó nanoszűrés alkalmas lehet két és három vegyértékű ionok eltávolítására is függően az ion sajátságaitól és a membrán típusától.

Kísérleteimben a nanoszűrés, mint az egyik legújabb szűrési eljárás alkalmazhatóságát vizsgáltam az ivóvizek arzéntartalmának csökkentésére. Ez a technológia környezetkímélő, és telepítési költségeit tekintve aránylag alacsony, valamint a keletkező hulladék mennyisége elenyésző. Méréseim célja hat különböző, a nanoszűrés teljes tartományát reprezentáló membrán vizsgálata és tulajdonságaiknak összehasonlítása abból a célból, hogy milyen mértékben képesek visszatartani az arzént. Vizsgáltam egyes műveleti (recirkulációs térfogatáram, transzmembrán nyomás) és környezeti (pH, hőmérséklet) paraméterek hatását az arzén visszatartására, valamint azt, hogyan befolyásolja a szűrési tulajdonságokat az arzén különböző oxidációs állapota. A visszatartás mellett a szűrlet fluxusát is rendszeresen mértem, hogy az előbbi tényezők fluxusra való hatását megismerjem. Mind a visszatartásokat, mind a szűrletteljesítményeket pontosítottam illetőleg számszerűsítettem regressziós egyenletek felállításával.

A fluxus vizsgálatokkal lehetőség nyílt a membránszűrés egyik érdekes-tipikusan nanoszűrési, illetve reverz ozmózis- jelenségének pontos megfigyelésére és leírására, a leíró modell felállítására és ezen modell ivóvízre vonatkozó együtthatójának meghatározására.

A modell felállítása során megvizsgáltam a tanszékünkön felállított berendezésbe helyezett membránok falánál lejátszódó jelenségeket (koncentráció lefutása, polarizációs rétegvastagság). Kísérleteim során először modelloltdatokat használtam, majd később valódi kútvizet, és megvizsgáltam, hogy a modell olatoknál tapasztalt eredmények mennyiben helytállóak a valódi kútvíz esetében. A kútvízes vizsgálatok során lehetőség nyílt további kationok visszatartásának vizsgálatára és ezen visszatartások összehasonlítására.

A méréseim egyrészt lehetőséget adnak egy arzén mentesítő nanoszűrő berendezés tervezésére, másrészt egy módszert ad arra az esetre, ha víznyerő terület környezeti adottságai jelentősen eltérnek az arzénal szennyezett dél-magyarországi víznyerő kutakétól.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A méréseket DDS Minilab 20 membránszűrő berendezéssel végeztem. A recirkulációs térfogatáramot a szivattyúházon található szabályozó segítségével állítottam be 200-400 L/h között, és az értékét a rotaméterről olvastam le. A nyomást 5-15 bar határok között nyomásszabályozó szeleppel szabályoztam. Az oldat hőmérsékletét a táptartályba épített

vízűtés alkalmazásával tartottam a kívánt (10-30 °C) értéken. A membránok hasznos felülete 360 cm².

A kísérletek előtt és után a berendezést átöblítettem, 10-10 percig desztillált vizet keringtetve a rendszerben. A membránok sóvisszatartását és ioncserélt víz fluxusát rendszeresen ellenőriztem. Amennyiben az ioncserélt víz fluxusa lényegesen alacsonyabb volt, mint a gyártmány lap szerinti, akkor új membránt helyeztem a készülékbe.

A modell kísérletekben, a desztillált vízbe adagolt ionok mennyisége egy átlagos magyar kútvíz adatainak felel meg:

Mg: 60 mg/L

Zn: 6 mg/L

As: 0,2 mg/L

A kútvízzel végzett kísérleteknél a minta a Szigetvíz Kft. tulajdonába tartozó, gyöngyfai kútból származott és az arzéntartalma sokszorosán meghaladta az EU szabvány értékét.

Az alkalmazott nanoszűrő membránok paramétereit tartalmazza az 1. Táblázat.

1. Táblázat: Az alkalmazott membránok adatai

Membrán Típusa	Membrán gyártó	NaCl visszatartás ^x (%)	Ionmentes víz fluxusa ^x (L/m ² h)	Javasolt műveleti határértékek		
				p (bar)	t (°C)	pH
K 5	KÉKI	5	120	40	80	2-11
K 21	KÉKI	21	80	40	80	2-11
Desal 5	Desalination Systems	50	58	40	50	4-11
NF 45	DOW / Filmtec	55	55	15	60	1-11.5
UTC 60	Toray / Ropur	55	55	15	35	3-11
TFC 4921S	Fluid Systems	85	45	24	45	4-11

^x Membrán gyártók által javasolt maximális nyomáson és 25°C-on

Az vizsgált ionok (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, B, Si) koncentrációját a táptartályban és a permeátumban a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem Kémia és Biokémia Tanszék laboratóriumában, Indukív Csatorlású Plazma (ICP) módszerrel határozták meg, valamint az As, Mn, Fe koncentrációjának meghatározása Szigetváron, a Szigetvíz kft. laboratóriumában grafitkemencés Atomabszorpciós Spektroszkópia (AAS) módszerével történt.

EREDMÉNYEK

Modell oldatokkal végzett kísérletek

Különböző nanoszűrő membránok alkalmazásával feltérképeztem a nanoszűrés teljes tartományát. A nanoszűrők megfelelően visszatartották a kétértékű fémionokat, de az As(III) visszatartása 45% alatt maradt minden esetben, amely meglepően alacsony érték. Az As(III) ivóvízből történő eltávolítása érdekében az As(III)-at mindenképpen oxidálni kell As(V)-re.

A 45 és 60 % közötti NaCl visszatartású membránok alkalmasak az As (V) eltávolítására, mert ebben a tartományban a szűrlet térfogatáram sűrűsége viszonylag magas és az As(V) visszatartás 85% felett van.

A műveleti paraméterek (pH, nyomás, hőmérséklet) visszatartásra és a szűrlet térfogatáram sűrűségére vonatkozó hatásának vizsgálatára az SPSS statisztikai program 7.2-es verzióját használtam.

Az UTC 60-as membrán vizsgálata során kiderült, hogy a fluxust szignifikánsan befolyásolja mind a pH, mind a hőmérséklet, mind a nyomás. A visszatartásokra azonban a nyomásnak

nem találtam hatását. A Desal D-5 membrán esetében ugyan így a visszatartásokra nincsen hatással a nyomás, míg természetesen a fluxust jelentősen befolyásolja.

Kútvízzel végzett kísérletek

Desal D-5 membrán

Az arzénal szennyezett kútvizet egyéb kezelések nélkül oxidáltam KMnO_4 – gyel, illetve H_2O_2 –vel, majd a szűrést követően az arzén visszatartás 90-95 % körül alakult. A Mn tartalom 80-90 % - kal csökkent.

A víz keménységet meghatározó Ca és Mg esetében a Mg-nál 90-95%-os visszatartást értem el, a Ca esetében 70-75 %-ot, amely azt jelenti, hogy a nanoszűréssel egyes esetekben túl lágy vizet kapunk. A Na és K visszatartás 55-65 % között volt, a Zn 90-95 %, míg a Si-nál értem el a legalacsonyabb visszatartást: 15-20 %.

A szűrlet térfogatáram sűrűségét 20 és 90 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ közötti értékeknek mértem.

NF-45 membrán

Arzénal szennyezett kútvízzel besűrítéssel, félüzemi kísérleteket hajtottam végre. A vizet nem kezeltem, illetve permanganátos oxidációval kezeltem a szűrés előtt. Az arzén szűrés utáni kibocsátási értékét az EU $10 \mu\text{g} / \text{L}$ alatti szabvány érték alatt maradt a szűrés után, jóllehet a besűrítés 80 % - ot is meghaladta.

A besűrítés előrehaladtával a szűrlet térfogatáram sűrűsége 35-ről 25 $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$ -ra esett.

Új tudományos eredmények:

1. Laboratóriumi méretű membránszűrő berendezésen, modell elegyekkel, különböző nanoszűrő membránokkal és műveleti paraméterekkel végzett mérések alapján megállapítottam, hogy az As(III) ionokat a nanoszűrők csak 10 - 40 %-ban tudják visszatartani. Ez a csekély visszatartó képesség nem javítható sem a szűrő pórusméretének csökkentésével, sem a műveleti paraméterek változtatásával, a magyarországi arzénos kútvizekre jellemző 50 - 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ As tartományban. A műveleti határok: $5 < \text{p} < 15$, $5 < \text{pH} < 9$, $10^\circ\text{C} < \text{T} < 30^\circ\text{C}$.

2. Az As(III) iont As(V) ionná átalakítva az arzén visszatartása rendkívül megnő. Az As(V) ionok 90 - 95 %-a visszatartható (kiszűrhető azokkal a nanoszűrő membránokkal, amelyek 45 %, vagy annál nagyobb NaCl visszatartással jellemezhetők, pl. NF45, Desal D5, UTC-60). Ezek a megállapítások az 1. pontban leírt körülményekre érvényesek.

3. Oxidáló szerként KMnO_4 vagy H_2O_2 oldatot feleslegben alkalmazva a víz teljes arzéntartalma As(V) ion formában alakítható át, amelyek nanoszűréssel történő eltávolíthatósága gyakorlatilag független az oxidáló szertől. Ez arra utal, hogy az As(V) jó visszatartásának oka nem a mangán-oxid kristályok adszorpciója.

4. A nanoszűrő membránok közül a 21 %, vagy annál nagyobb NaCl visszatartással jellemzett membránok a kétértékű ionokat (pl. Mg, Zn) nagyobb mértékben tartják vissza, mind a háromértékű arzént. A nanoszűrés az arzéntávolítással egyidejűleg vas- és mangántartalom csökkentésére is alkalmas. Az összes keménységet nagymértékben lecsökkenti, egyes

esetekben túl lágy vizet kapunk nanoszűrés után. Sorrendet állítottam fel a valódi kútvíz nanoszűrése során a vízben lévő jellemző kationok visszatartására:

R(B) < R(Si) < R(Na) < R(K) < R(Ca) < R(Ba) < R(Sr) < R(Zn) < R(Mg)

5. Az UTC 60 membrán visszatartására vonatkozó megállapítások.

A különböző ionok visszatartására (R(%)) az alábbi típusú regressziós egyenleteket állítottam fel:

$$R(\%) = A + B \cdot (T) + C \cdot (\text{pH})$$

Ion neve	A / konstans	B / hőmérséklet	C / pH
As(III)	15,27	-0,85	4,08
As(V)	85,60	-0,19	1,06
Zn	87,88	-0,26	1,47
Mg	94,36	-0,14	0,50

A különböző ionok jelenléte között nem tapasztaltam befolyást az adott ion visszatartására.

Az egyenletek érvényessége: $5 \leq \text{pH} \leq 9$, $10^\circ\text{C} \leq T \leq 30^\circ\text{C}$, w_1 betáp koncentrációra:

As (III)	$0,2 \text{ mg/L} \leq$	$W_1 \leq$	20 mg/L
As (V)	$0,2 \text{ mg/L} \leq$	$W_1 \leq$	20 mg/L
Zn	$0,6 \text{ mg/L} \leq$	$W_1 \leq$	60 mg/L
Mg	$6 \text{ mg/L} \leq$	$W_1 \leq$	600 mg/L

6. A Desal D5 membránra vonatkozó megállapítások.

A különböző ionok visszatartására (R(%)) szintén az alábbi típusú regressziós egyenleteket állítottam fel:

$$R(\%) = A + B \cdot (T) + C \cdot (\text{pH})$$

Ion neve	A / konstans	B / hőmérséklet	C / pH
As(III)	15,17	-0,82	4,30
As(V)	93,17	-0,10	0,63
Zn	86,44	-0,23	1,78
Mg	94,98	-0,22	0,69

A különböző ionok jelenléte szintén nem befolyásolja az adott ion visszatartását.

Az egyenletek érvényessége: $5 \leq \text{pH} \leq 9$, $10^\circ\text{C} \leq T \leq 30^\circ\text{C}$, w_1 betáp koncentrációra:

As (III)	$0,2 \text{ mg/L} \leq$	$W_1 \leq$	20 mg/L
As (V)	$0,2 \text{ mg/L} \leq$	$W_1 \leq$	20 mg/L
Zn	$0,6 \text{ mg/L} \leq$	$W_1 \leq$	60 mg/L
Mg	$6 \text{ mg/L} \leq$	$W_1 \leq$	600 mg/L

7. Magas arzéntartalmú kútvízzel végzett nanoszűrés kísérletek igazolták, hogy az As és kétértékű ionok visszatartása jól számolható a modell elegyekkel végzett kísérletek eredményeként felállított regressziós egyenletekkel. Ennek oka, hogy a mért

koncentrációtartományban a különböző ionok jelenléte gyakorlatilag nem befolyásolja egy vizsgált ion egyedi visszatartását. Így eredményeimmel arzéntartalmú kútvíz As, Mg és Zn tartalmának nanoszűrővel való csökkentése < 2 % pontossággal előre becsülhető.

8. A membránok fluxusa ionmentes víz esetén

A fluxust, azaz a szűrlet térfogat áramsűrűségét a transzmembrán nyomásesés és a membránok ellenállásának hányadosaként írtam fel: A membránok ellenállására (R_M) az alábbi típusú regressziós egyenletet állítottam fel:

$$R_M(\text{bar}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h/L}) = D + E\cdot(T) + F\cdot(\text{pH})$$

Membrán neve	D / konstans	E / hőmérséklet	F / pH
UTC 60	0,199	-0,00435	0,0055
Desal D5	0,193	-0,00458	0,011

Az egyenletek érvényessége: $5 \leq \text{pH} \leq 7$, $10^\circ\text{C} \leq T \leq 30^\circ\text{C}$

9. Arzéntartalmú kútvíz esetében a nanoszűrésre jellemző Rautenbach-féle ozmotikus nyomásmodellel korrigáltam a fluxus számítását, a membrán falánál kialakuló koncentráció növekedés miatt. A Rautenbach modellel előnye, hogy a szűrés közben kialakuló polarizációs réteg ellenállását nem kell külön mérésekkel meghatározni az áramlási, hidrodinamikai viszonyokkal és az anyagátadással szoros összefüggésbe hozza a szűrletteljesítményt:

Kísérleti eredményeim alapján meghatároztam az ozmotikus nyomás modellben szereplő hajtóerő módosító tényező (a) értékét ivóvízszűrésre: $a = 2,64 \text{ bar/g/L}$.

Az ivóvízben lévő kis ion koncentráció esetén ($W_2 = 8 \cdot 10^{-3} \%$) érvényes a lineáris Van't Hoff összefüggés. Így a $\Pi_w = a \cdot W_2^n$ egyenletben szereplő n kitevő egynek választható: $n = 1$.

10. A nanoszűrő berendezésre meghatározott állandók

A polarizációs réteg vastagsága meghatározható a diffúziós állandó és az anyagátadási együttható arányából.

A koncentráció polarizációjának a mértéke a szűrlet térfogatáram sűrűségének és az anyagátadási együtthatók arányának a természetes alapú (e) hatványából számolható.

A DDS Lab 20 típusú (Dánia) univerzális membrániszűrő berendezés áramlási, geometriai viszonyai alapján a Dél-Dunántúli arzénal szennyezett víz szűrésére meghatároztam az anyagátadási együtthatót, a polarizációs rétegvastagságot és a koncentráció polarizációt:

Recirkulációs térfogatáram	Anyagátadási együttható	Polarizációs réteg vastagsága	koncentráció polarizációja
300 L/h	$6,68 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$	3,24 μm	1,1
400 L/h	$7,33 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$	2,02 μm	1,05

KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Az arzénal szennyezett ivóvizek kezelésére a nanoszűrés technológiailag és gazdaságilag egyaránt alkalmas eljárás.

A túl lágy kútvizek kezelése esetén a kezelt vizet Mg és Ca sók adagolásával vissza lehet keményíteni.

Az eljárás során minimális szennyvíz keletkezik. A keletkező szennyvizek kezelésére a továbbiakban érdemes lenne besűrítéssel vizsgálatokat végezni.

Az eljárás hatékonyságának növelése és egyben optimalizálása érdekében további gazdasági előnyökkel kecsegtető terület az arzénal szennyezett nanoszűrők tisztítás technológiájának, illetőleg az arzénal szennyezett iszap felrétegződését megakadályozó adalék anyagok kutatása.

PUBLIKÁCIÓK

1.1 Folyóiratcikkek

IF-es folyóiratcikkek:

1. K. Manninger, **S. Gergely**, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai and M. Kállay: Pre-treatment effect on the quality of white and red wines using cross-flow ceramic membrane filtration. **Acta Alimentaria** 27 (4), p. 377-387, **1998**. (Impact Factor: 0,400)

10 pont

2. **S. Gergely**, E. Bekassy-Molnar, G. Vatai: Wine production design by multiobjective optimization. **Journal of Food Engineering**. Közlésre elfogadva: **Paper 00/1130**, 2000 (Impact Factor: 0,611)

10 pont

3. **S. Gergely**, Gy.Vatai, E. Bekassy-Molnar: Arsenic, magnesium and zinc ion removal from water by nanofiltration. **Hungarian Journal of Industrial Chemistry**, **29**, p. 21-25, **2001** (Impact Factor: 0,250)

10 pont

Nem IF-es folyóiratcikk, magyarul:

4. **S. Gergely**: A szőlő beszállításától a membránszűrésig. **Magyar Szőlő és Borgazdaság**. Melléklet 1999. április. 6. Oldal, **1999**

2 pont

1.2 Könyv, könyvrészlet:

5. **S. Gergely**, P. Téglásy, Z. Formanek,: Az élelmiszeripar napjainkban Magyarországon. **Könyv fejezet: Higiénia. G-Mentor Kiadó, 2001**

12 pont

1.3 Konferencia kiadványok:

6. **S. Gergely**, E. Bekassy-Molnar, G. Vatai and P. Biacs: Membrane filtration as a promising technology for arsenic and heavy metal ion removal from drinking water sources. International **Symposium on Energy and Food Industry**. Budapest 1998. Sept.15-16, p. 220-225, **1998**

5 pont

7. **S. Gergely**, K. Manninger, M. Kállay, Gy. Vatai, E. Békassyné-Molnár: Characterisation of quality parameters of wines by regression analysis. **Műszaki Kémiai Napok '97, Book of Abstracts**, p. 52., Veszprém 1997.

2 pont

8. **S. Gergely**, Sz. Major, Gy. Vatai, E. Békassyné-Molnár: Influence of operation parameters on the metal ion retention of nanofiltration membranes. **Műszaki Kémiai Napok '98, Book of Abstracts**, p. 95., Veszprém 1998.

2 pont

9. **S. Gergely**, Cs. Szántó, K. Manninger, M. Kállay, Gy. Vatai Gy., E. Békassyné-Molnár: Borszűrés modellezése és az optimális minőségi paraméterek meghatározása. VIII. Országos Membrántechnikai Konferencia. Előadás összefoglaló 4. oldal, Nyergesújfalu 1997.

1 pont

10. **S. Gergely**, Gy. Vatai, E. Békassyné-Molnár: Elimination of Pollutants from drinking water by nanofiltration. **Balaton Symposium '97, Book of Abstracts**, p. 86., Siófok 1997.

2 pont

11. **S. Gergely**, Cs. Szántó, K. Manninger, M. Kállay, Gy. Vatai, E. Békassyné-Molnár: Modelling and optimization of wine membrane filtration on ceramic membranes. **Balaton Symposium '97, Book of Abstracts**, p. 195., Siófok 1997.

2pont

12. **S. Gergely**, Gy. Vatai, E. Békassyné-Molnár, B. Czukor: Ivóvíz tisztítási kísérletek nanoszűréssel. VIII. Országos Membrántechnikai Konferencia. Előadás összefoglaló 6. oldal, Nyergesújfalu 1997.

1 pont

13. **S. Gergely**, Sz. Major, Gy. Vatai, E. Békassyné-Molnár, B. Czukor, J.-P. Duguet: Arsenic removal from drinking water by nanofiltration. **CHISA '98. No 0375, Praha, 1998**

2 pont

14. C. Szanto, **S. Gergely**, Gy. Vatai, E. Békassyné-Molnár: Wine production design by multiobjective optimization. EURO-Membrane 99 Int. Congr. Book of abstracts, Vol.2., p. 311-312 , Leuven. 1999.

2 pont

15. **S. Gergely**, Gy. Vatai, E. Békassyné-Molnár, J.-P. Duguet: Arsenic and bivalent cation removal from drinking water by nanofiltration. EURO-Membrane 99 Int. Congr. Book of abstracts, Vol.2., p. 240, Leuven. 1999.

2 pont

3. K+F pályázat

3.1 Elnyert hazai tudományos és K+F pályázatok, kutatási megbízások résztvevője:

16. OTKA T 026140: Ivóvíz és nagy tisztaságú vizek előállítása membránszeparációval. 2000.

1 pont

3.2 Elnyert nemzetközi tudományos és K+F pályázatok, kutatási megbízások résztvevője:

17. Report on „Use of nanofiltration membranes for the removal of heavy metal pollutants from drinking water.” Nemzetközi K+F pályázat a Lyonnaise des Eaux, Franciaország támogatásával. 1998

3 pont

18. Report on „Influence of oxidizing agent on the rejection of As (V) and impact of joint oxidation of Fe, Mn and As on membrane performances.” Nemzetközi K+F pályázat a Lyonnaise des Eaux, Franciaország támogatásával. 1999

3 pont