

Licskó István, Laky Dóra
Arzén és ammónium együttes eltávolítása ivóvízből

**Primena kombinovanih tehnologija u tretmanu vode za piće
za uklanjanje amonijum jona i arsena**



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék; 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Novi Sad, 2013. szeptember 5.

Az előadás vázлата-Pregled predavanja

- Ammónium ion a magyarországi ivóvizekben
- Ammónium ion eltávolítása ivóvízből – technológiák
- Helyszíni vizsgálatok eredményei
 - ✓ 1. esettanulmány terület – törésponti és biológiai módszer vizsgálata
 - ✓ 2. és 3. esettanulmány terület – törésponti és biológiai módszer vizsgálata (az elért eredmények tömör összefoglalása)
- Összefoglalás: minta-technológiai sorok arzén és ammónium ion együttes eltávolítására

Ammónium a magyarországi ivóvizekben-Amonijak u vodi za piće u mađarskoj

- Csatlakozás az Európai Unióhoz: a 98/83-as EU Direktíváknak megfelelően az ammónium határérték szigorodása 0,5 mg/L-re (korábban 2 mg/L volt a maximálisan megengedhető ammónium ion koncentráció a mélységi vizekben)
- Ammónium tekintetében kifogásolt minőségű volt az ivóvíz a határérték szigorodása miatt
 - ✓ Kb. 700 településen
 - ✓ Érintett fogyasztók száma: 2,5 millió (a teljes lakosság kb. 25 %-a)
- Jelenleg folyamatban van az Ivóvízminőség-Javító Program (EU támogatással)

Ammónium egészségügyi hatásai- Zdravstveni aspekti amonijaka

- Az ivóvizekben előforduló koncentráció-tartomány közvetlen egészségügyi kockázatot nem jelent
- Magyarországon jellemzően mélységi vizekben fordul elő, természetes eredetű szennyezőként
- Téli időszakban a felszíni vizekben is megjelenhet az ammónium
- Közvetett kockázat
 - ✓ A klórgázzal (Cl_2) / nátrium-hypoklorittal (NaOCl) végzett fertőtlenítés hatásfokát rontja (klóramin képződés)
 - ✓ A hálózatban az ammóniumból a nitrifikáció következtében nitrit, majd nitrát képződik. A nitritnek közvetlen egészségkárosító hatása van! A nitrit képződés veszélye miatt $<0,2 \text{ mg/L NH}_4$ koncentráció elérésére kell törekedni!

Ammónium ion eltávolítási technológiák-Tehnologije za uklanjanje amoinum jona

- Törésponti klórozás

Folyamat	Technológia
$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3$	Cl_2 , NaOCl adagolása
Szilárd állapotú szennyezők eltávolítása	Homokszűrés
THM és AOX melléktermékek eltávolítása, $\text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2$	GAC adszorpció

- Biológiai ammónium ion eltávolítás

Folyamat	Technológia
Oldott O_2 koncentráció biztosítása	Intenzív levegőztetés
Nitrifikáció ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$)	Homokszűrő, fluid-ágy
Mikrobiológiai biztonság növelése	Biztonsági szűrés (homokszűrés?, membrántechnológia), fertőtlenítés

- (Adszorpció) Adsorpcija
- (Sztripping – ammónia gázzá alakítás) Stripping-prevođenje amonijaka u gasovito stanje

Az 1. esettanulmány területen végrehajtott
vizsgálatok eredményei
Rezultati dobijeni na lokalitetu koja je korišćena
kao mesto prve studije slučaja

1. esettanulmány-terület bemutatása-prikaz lokaliteta

- A nyersvíz mélységi vízből származik, főbb vízminőségi jellemzők
 - ✓ ammónium: 1,1 – 1,4 mg/L
 - ✓ vas: 2,2 – 3,2 mg/L
 - ✓ mangán: 0,6 – 0,8 mg/L
 - ✓ arzén: ~ 20 µg/L
 - ✓ KOI_{PS} : 2 – 3 mg/L
 - ✓ metán gáz: 3 – 5 NL/m³; „B” fokozat
- Korábban ammónium-mentesítést nem alkalmaztak, csak spontán nitrifikáció játszódott le, időszakonként mikrobiológiai és nitrit problémák léptek fel, mangán eltávolítása nem volt kellően hatékony
- Jelenleg a nitrit-probléma kiküszöbölése érdekében levegős helyett $KMnO_4$ -es oxidációt alkalmaznak, melyet homokszűrés követ
- Egyéb adatok: a vízellátás 2 kútból történik, a hálózatba táplált víz mennyisége kb. 350 m³ (átlagérték)



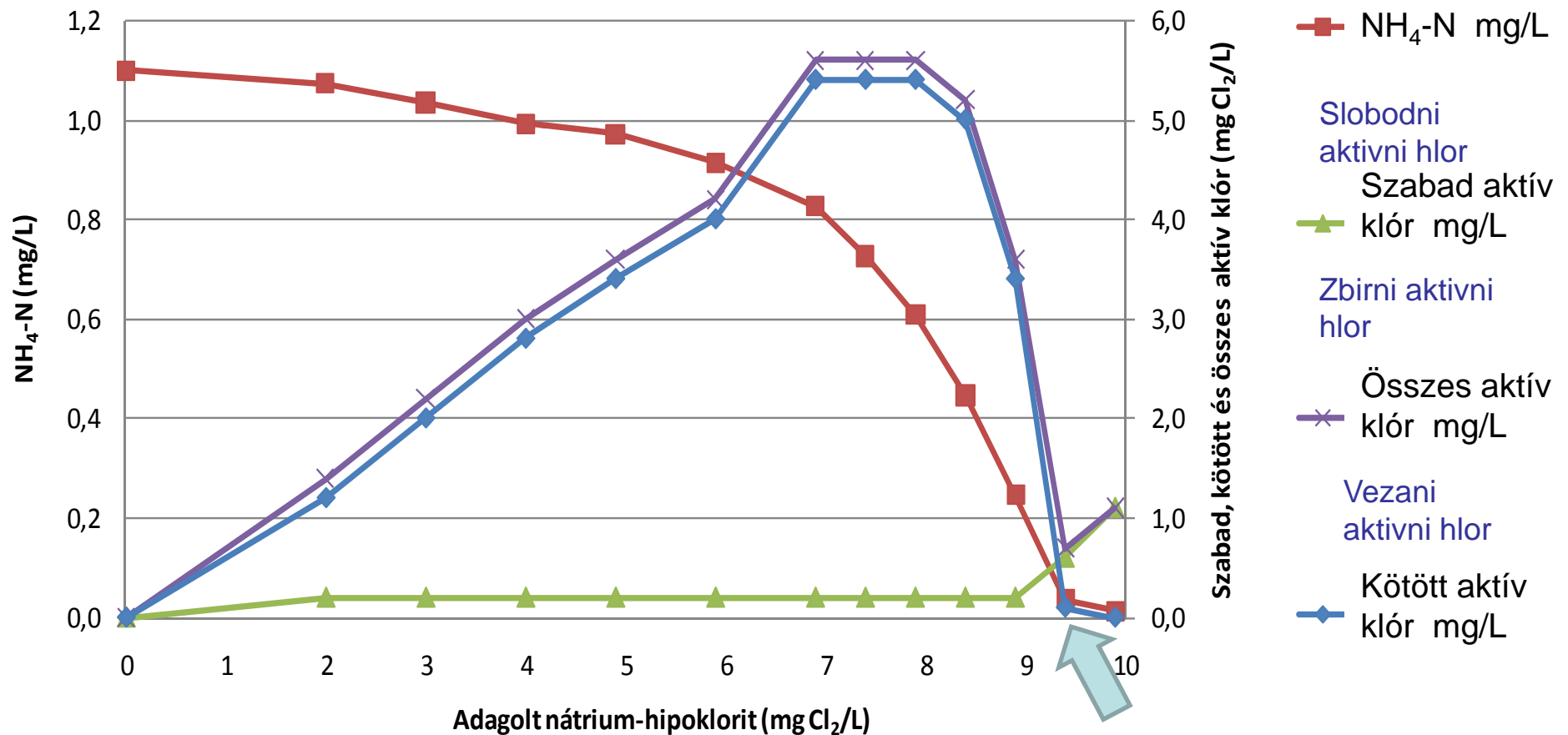
Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Törésponti klórozás vizsgálata (5. sz. kút)

Ispitivanje hlorisanja do prevoine tačke

Törésponti görbe, 5. kút



$\text{Cl}_2 : \text{NH}_4\text{-N}$ arány = 9,5



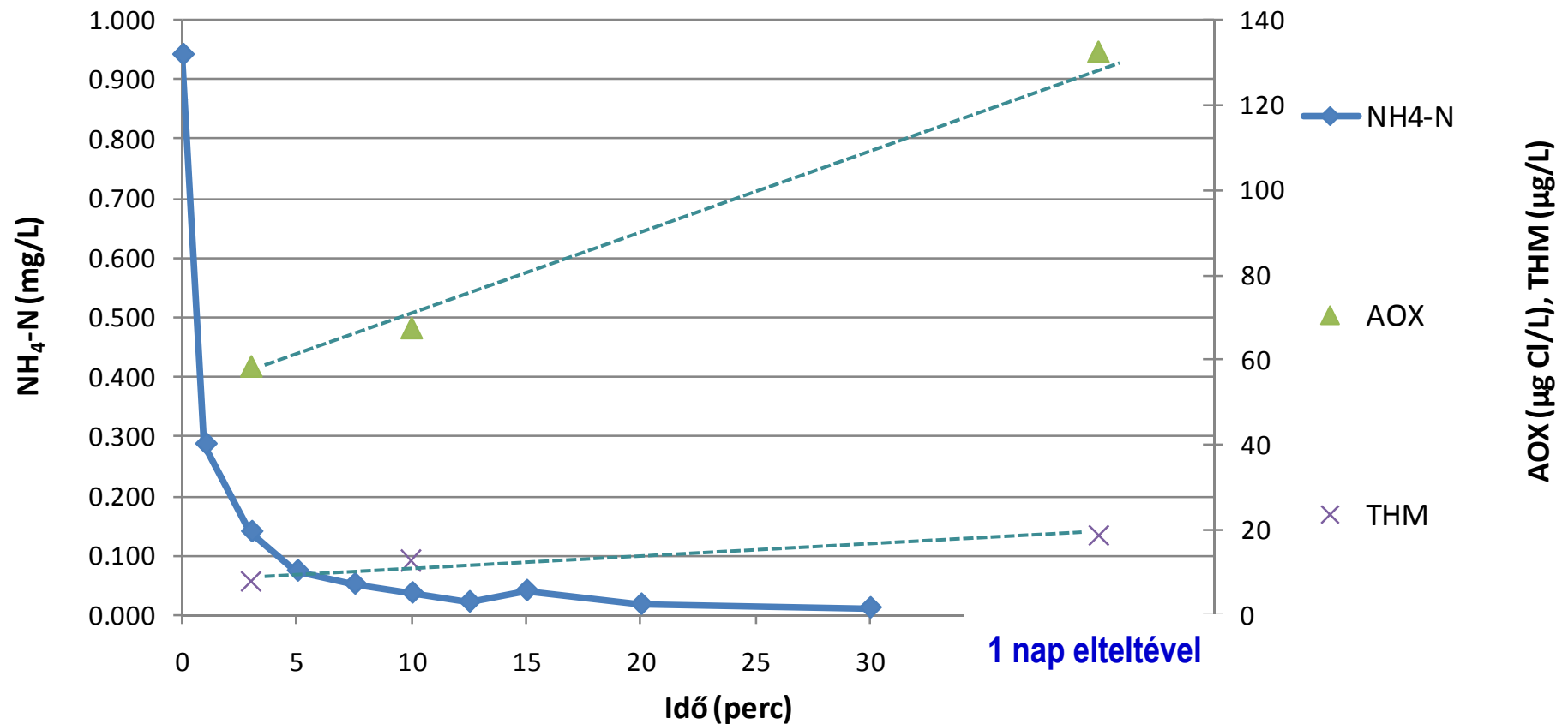
Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Reakcióidő; képződő melléktermékek mennyisége (5. sz. kút) Vreme reakcije; količina nastalog nus produkta

Törésponti klórozás időbeli lefutása, 5. kút, AOX és THM képződés

$\text{Cl}_2 : \text{NH}_4\text{-N}$ arány = 9,7





Hungary-Serbia

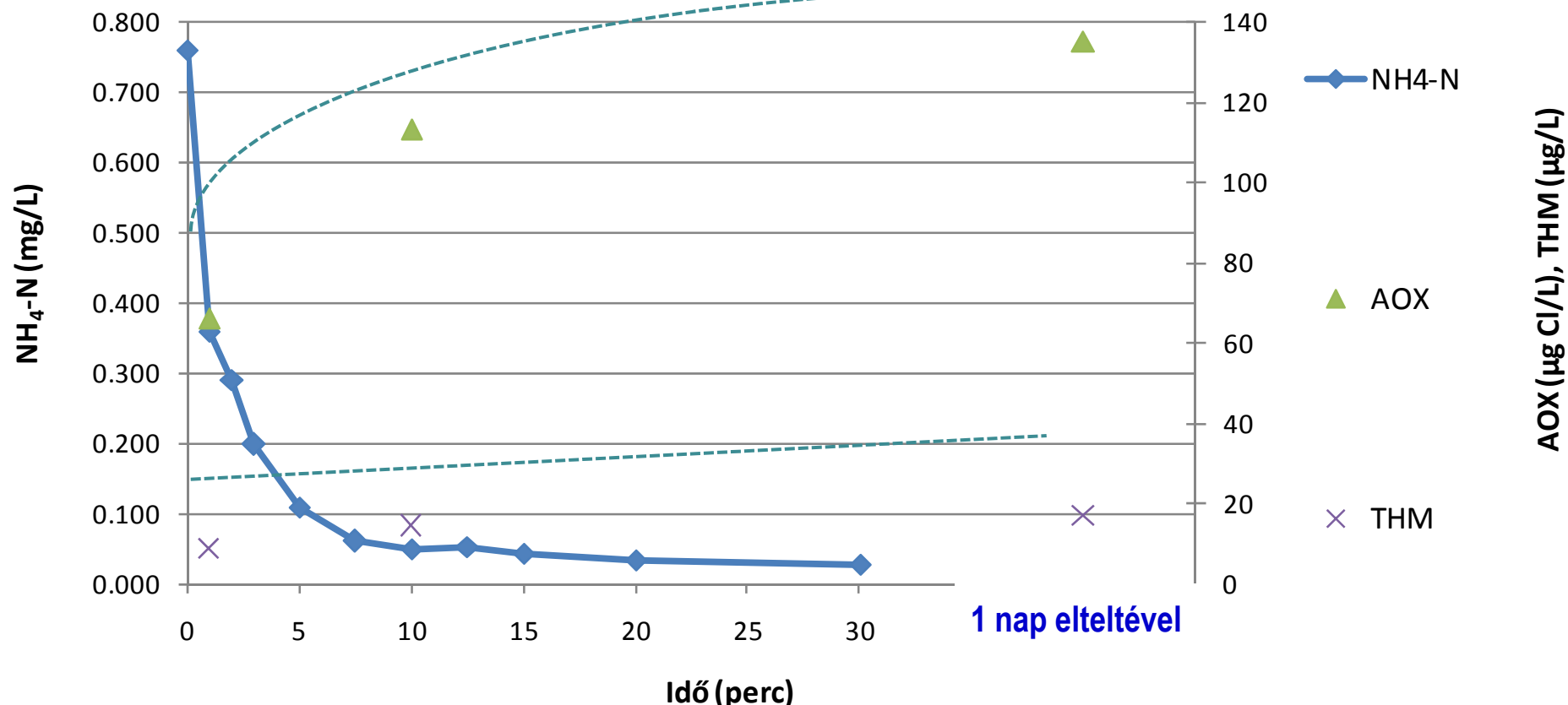
IPA Cross-border Co-operation Programme

Arsenic and ammonium in drinking water: implementation of a cross-border Platform for safe water (HUSRB/1002/121/075) - ARSENICPLATFORM
Novi Sad, 5 – 6 September, 2013

Reakcióidő; képződő melléktermékek mennyisége (4. sz. kút)

Vreme reakcije; količina nastalog nus produkta

Törésponti klórozás időbeli lefutása, 4. kút, AOX és THM képződés
 $\text{Cl}_2 : \text{NH}_4\text{-N}$ arány = 12,0





Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Törésponti klórozás alkalmazása – következtetések

Primena hlorsanja do prevojne tačke-zaključci

- Az elméleti klórdózist lényegesen meghaladó mennyiségű klór adagolása szükséges mindkét kút esetében (9,5-ös, illetve 12-es arány)-kod oba bunara postoji potreba za doziranje veće količine hlora (9,5 i 12 odnos)
- Képződő melléktermékek (főként AOX) mennyisége jelentős, a reakcióidő növekedésével az AOX mennyisége jelentősen nő → amennyiben ez a technológia kerül megvalósításra, aktív szén beiktatása feltétlenül szükséges! Količina nastalog nus produkata je značajna, ako se ova tehnologija primenjuje primena aktivnog uglja je neophodna!
- A törésponti klórozással egyidejűleg mindkét kút esetén megfelelő mértékű vas és arzén eltávolítás játszódik le (a természetes vastartalom elegendő az arzén kicsapásához) Istovremeno sa hlorsanjem do prevojne tačke dešava se uklanjanje gvožđa i arsena (prirodni sadržaj gvožđa je dovoljan za uklanjanje arsena kod oba bunara)
- Azonban a törésponti klóradag nem elegendő a vízben jelen lévő mangán oxidálására egyik kút esetében sem (a törésponti klórozást követően kb. 300 µg/L mangán marad a kezelt vízben), ezért a kálium-permanganátos oxidációra feltétlenül szükség van, nem hagyható el Al_i, doza hlora do prevojne tačke nije dovoljna kod oba bunara za oksidaciju prisutnog mangana (posle tretiranja 300 µg/L mangana ostaje).i zato neophodna oksidacija sa kalijum permanganatom, sto se ne može izostaviti.



Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Arsenic and ammonium in drinking water: implementation of a cross-border Platform for safe water (HUSRB/1002/121/075) - ARSENICPLATFORM
Novi Sad, 5 – 6 September, 2013

Ammónium-mentesítés vizsgálata biológiai módszerrel- Amonijak-uklanjanje biološkim putem

1. kísérlet: a tisztítótelepi elfolyó vízzel hajtottuk végre a kísérleteket

Kezelt víz → levegőztetés → gyorszűrés

Lejátszódhat a nitrifikáció előzetes kálium-permanganát adagolást követően? (elvileg maradék oxidálószer nincs a vízben)

2. kísérlet: a tisztítótelepi nyersvízzel hajtottuk végre a kísérleteket

Nyersvíz → levegőztetés → gyorszűrés → KMnO_4 adagolás → gyorszűrés



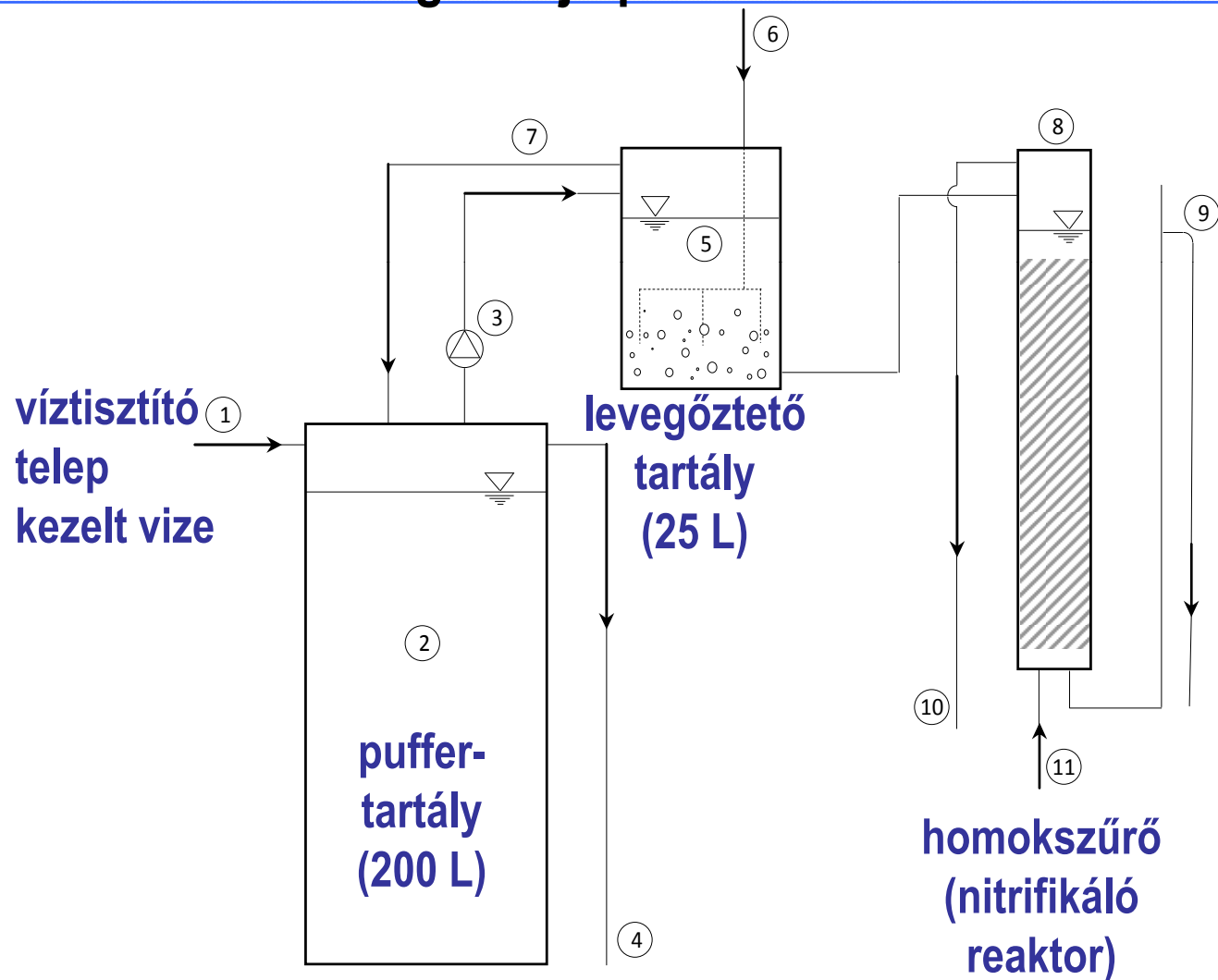


Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Első kísérleti elrendezés – folyamatábra

Prva eksperimentalna konfiguracija-procesna shema



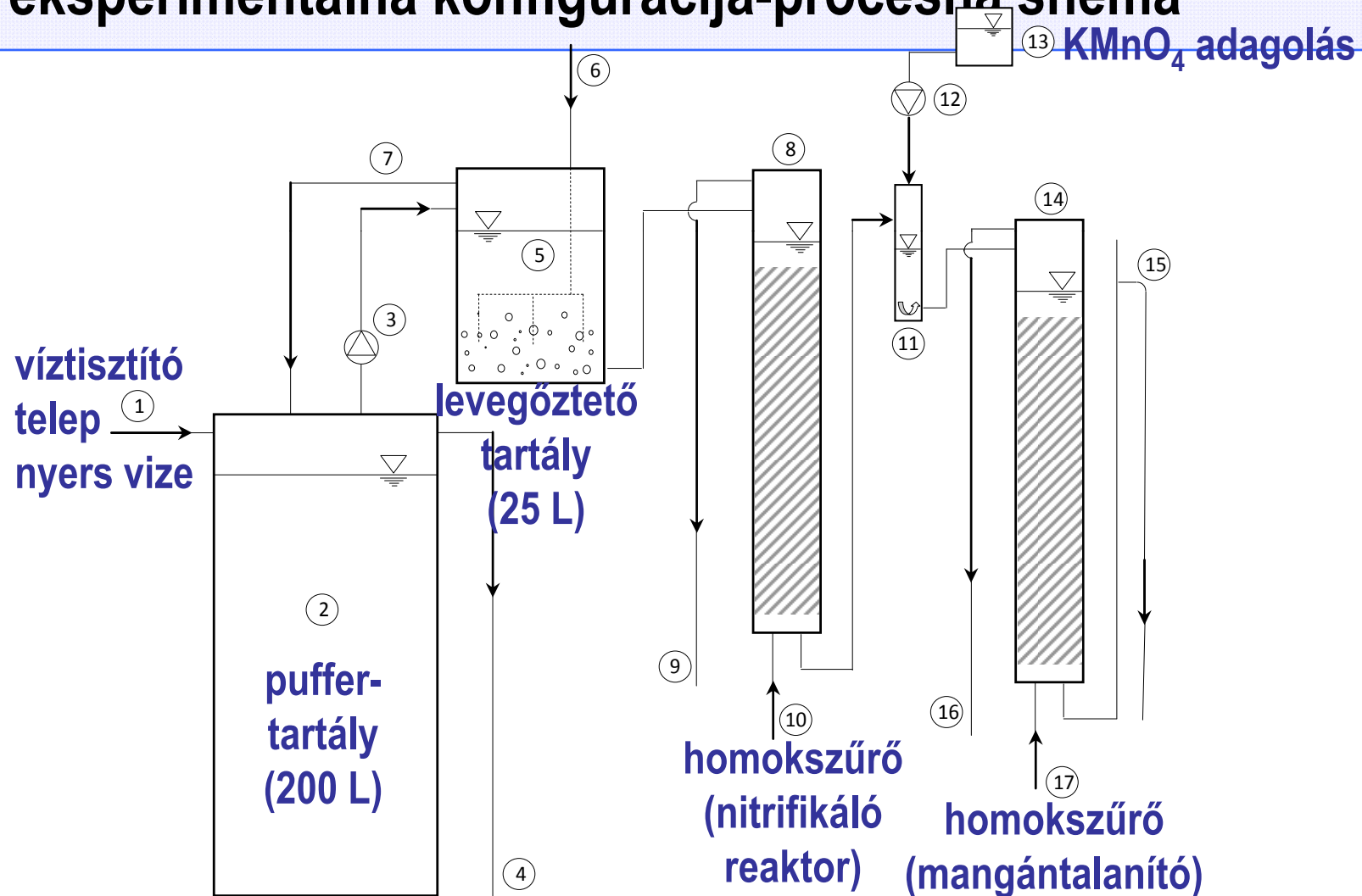


Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Második kísérleti elrendezés – folyamatábra

Prva eksperimentalna konfiguracija-procesna shema



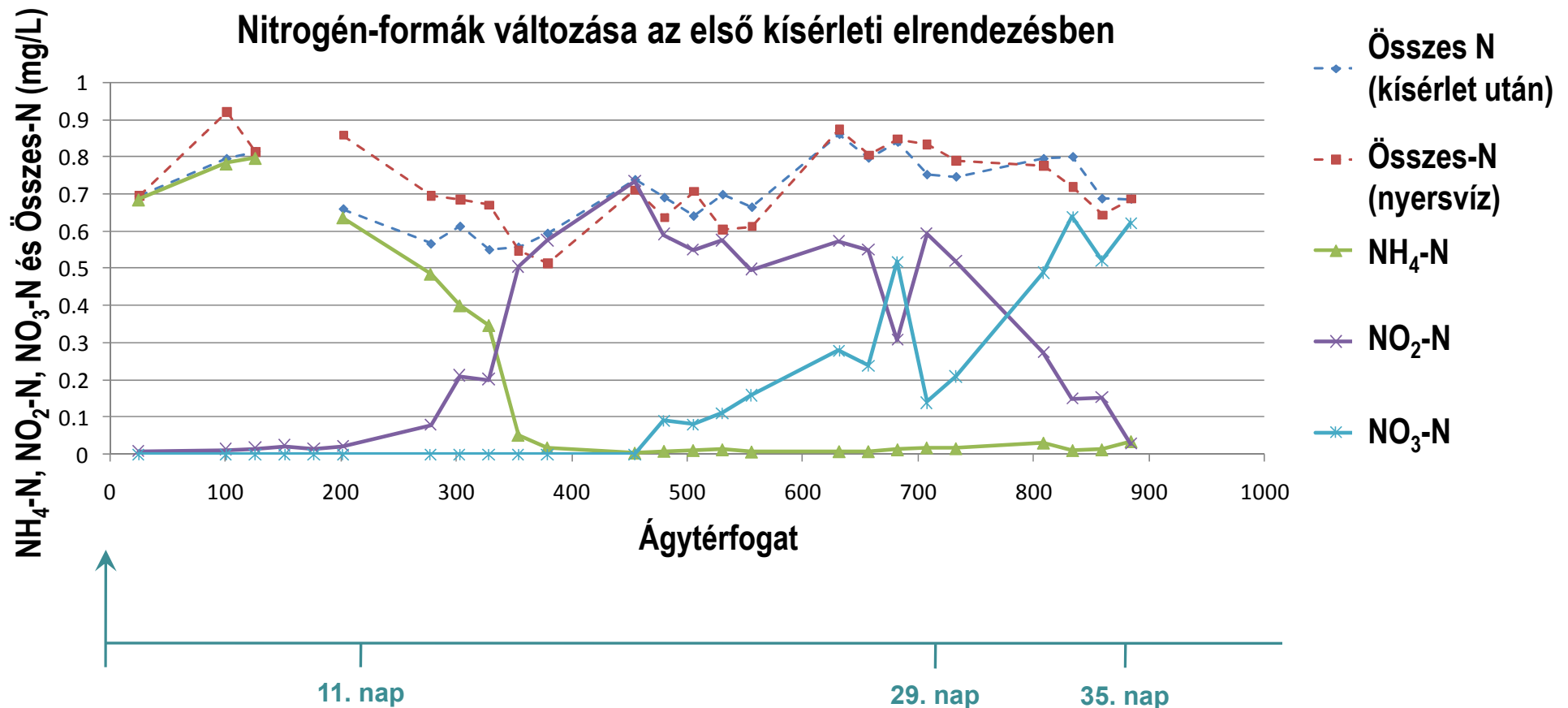


Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Biológiai ammónium-mentesítés – első kísérleti elrendezés

Biološko uklanjanje amonijaka-prva eksperimentalna konfiguracija





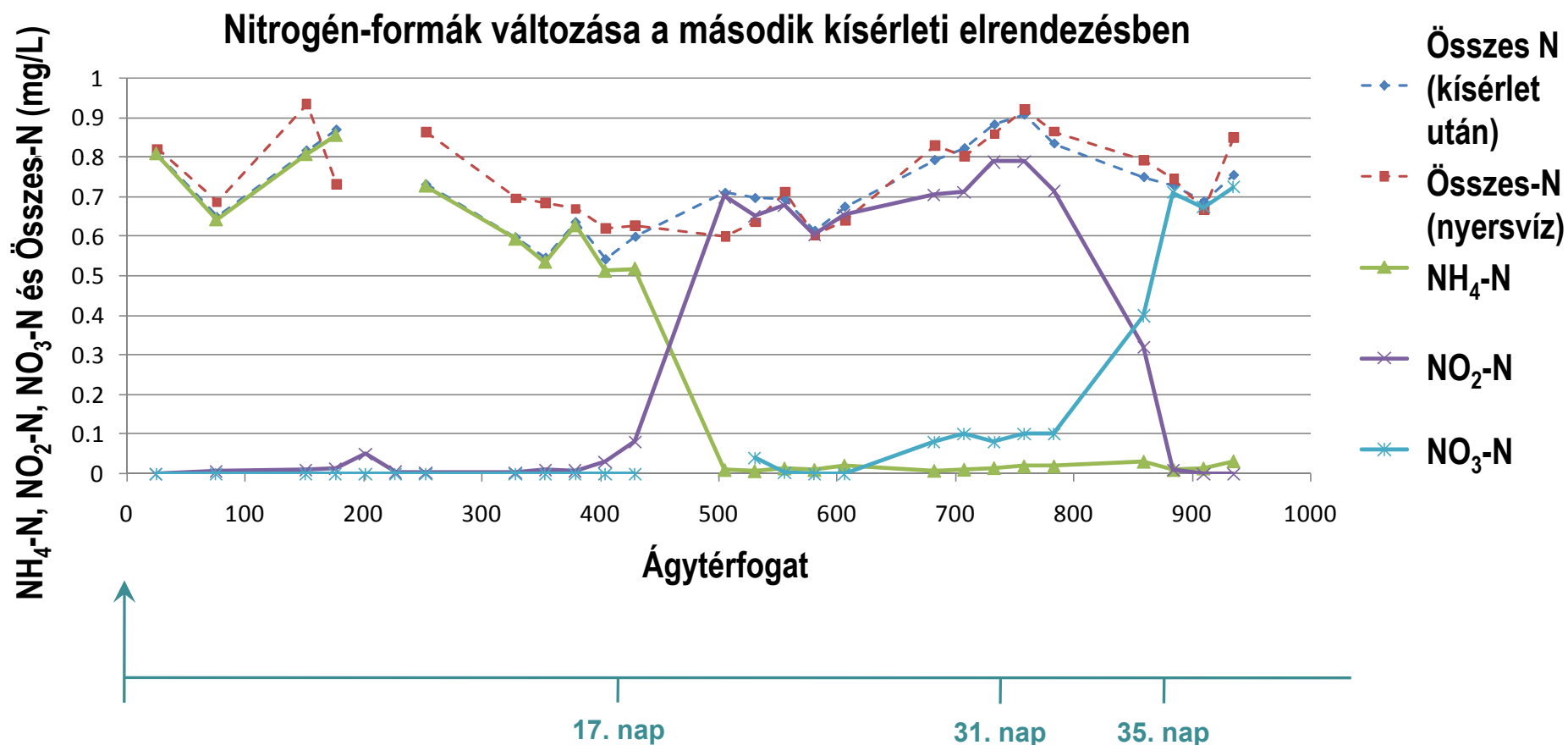
Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Arsenic and ammonium in drinking water: implementation of a cross-border Platform for safe water (HUSRB/1002/121/075) - ARSENICPLATFORM
Novi Sad, 5 – 6 September, 2013

Biológiai ammónium-mentesítés – második kísérleti elrend.

Biolško uklanjanje amonijaka – druga eksperimentalna konfiguracija



Ammónium-mentesítés biológiai módszerrel – eredmények

Uklanjanje amonijaka biološkim putem-rezultati

- Mindkét technológiával végbement a teljes nitrifikáció (ammónium → nitrát átalakulás) primenom obe tehnologije odvija se potpuna nitrifikacija
- Az arzén kicsapatásához a természetes vastartalom elegendő volt; a vasba beépült arzén a homokszűrőn eltávozott za taloženje arsena količina gvožđa je bila zadovoljavajuća, pri čemu u gvožđe ugrađeni arsen se uklanja na peščanom filtru
- A második kísérleti elrendezésben vizsgált, a technológia elején alkalmazott levegőztetéssel az adagolandó kálium-permanganát dózis mennyisége 2 mg/L-re csökkent (azaz a jelenleg alkalmazott dózis a harmadára csökkenthető!)
- Mindkét kísérleti elrendezésben a víz 40 mg/L-es agresszív szén-dioxid koncentrációja 4 mg/L-re csökken Kod oba slučaja koncentracija ugljen dioksida sa 40 mg/L opada na 4 mg/L.

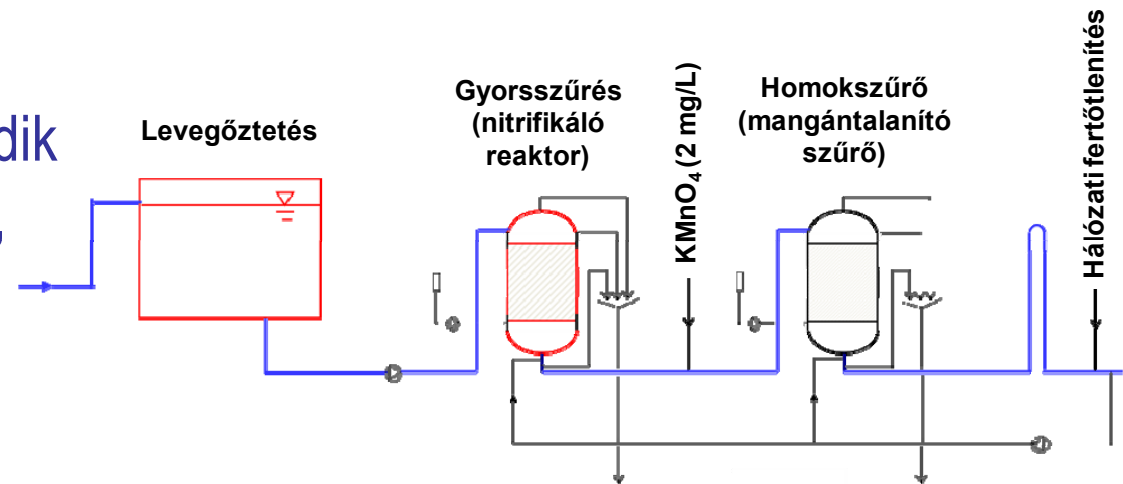


Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Javasolt technológia, következtetések- Predložena tehnologija i zaključci

A javasolt technológia: biológiai ammónium-mentesítés a második technológiai elrendezés szerint, mert...



- Az adagolandó KMnO_4 mennyisége csökkenthető 2 mg/L-re (6 mg/L helyett)
- A biológiai folyamatok után oxidálószer adagolás történik, melyet egy újabb homokszűrő követ. Ez egyben közbenső fertőtlenítés és biztonsági szűrés, amely a mikrobiológiai kockázatot csökkenti
- A metán a technológia elején eltávolításra kerül (nincs robbanásveszély, hatékonyabb ammónium eltávolítás)

A 2. és 3. esettanulmány területeken végrehajtott vizsgálatok eredményei

Rezultati dobijeni na lokalitetu koja je korišćena
kao mesto 2 i 3 studije slučaja



Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

2. és 3. esettanulmány-terület bemutatása- Predstavljanje lokaliteta za studije slučaja 2 i 3.

- A szolgáltatott víz minősége a két területen hasonló:
 - ✓ ammónium: 0,8– 1,5 mg/L
 - ✓ vas: általában határérték alatt
 - ✓ mangán: általában határérték alatt
 - ✓ arzén: 6-14 µg/L
 - ✓ KOI_{PS}: 1,3 – 2,3 mg/L
 - ✓ metán gáz : 2 – 6,8 NL/m³; „B” fokozat
 - ✓ mikrobiológiai vízminőség megfelelő
 - ✓ hálózati nitrifikáció nincs
- Technológia nem áll rendelkezésre (fertőtlenítés klórral)
- Egyéb adatok: a vízellátás 3-3 kútból történik, a hálózatba táplált víz mennyisége kb. 350 m³/nap az egyik településen, 500 m³/nap a másik településen

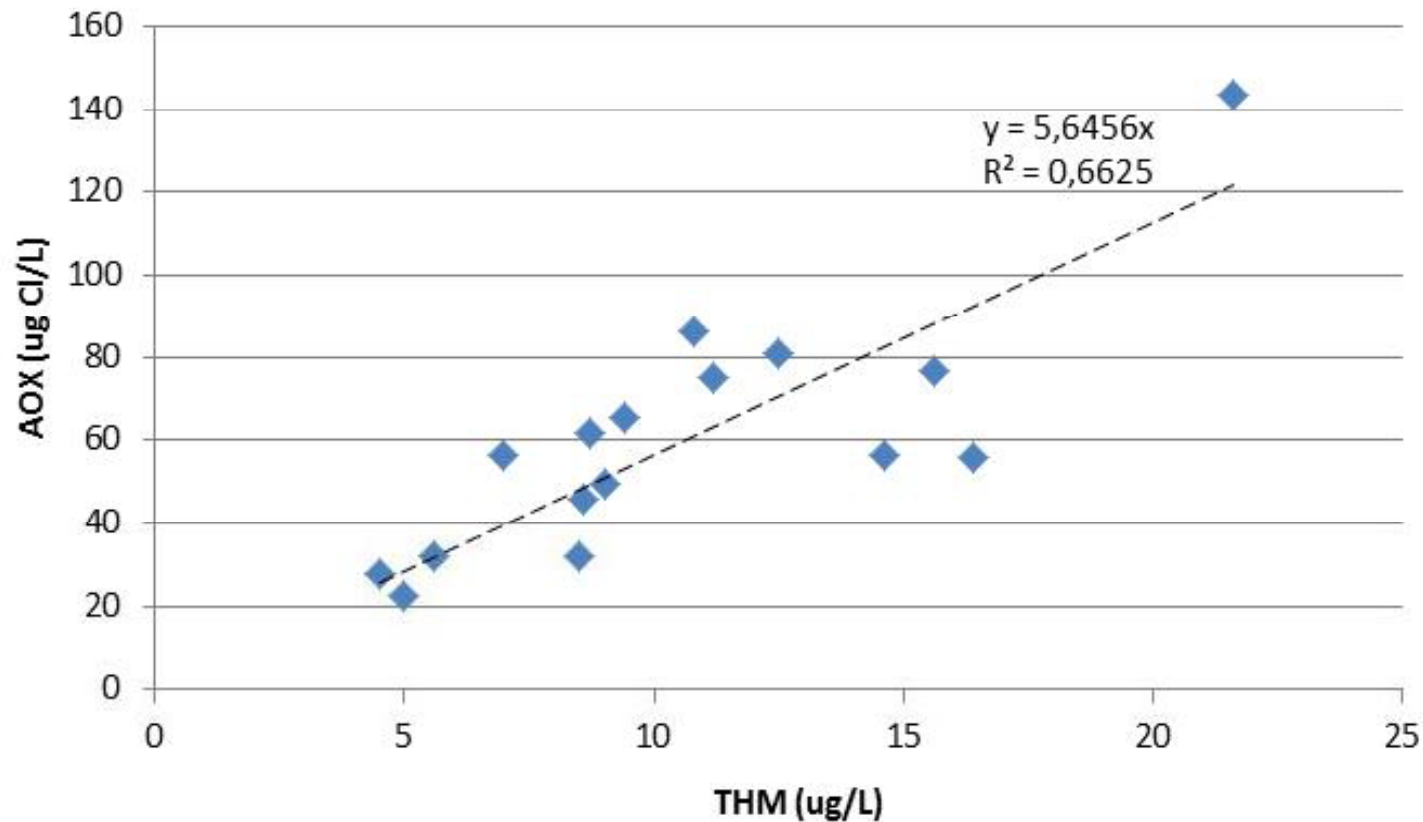


Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

THM és AOX melléktermékek mennyisége- Količina nus proizvoda THM i AOX

THM és AOX koncentrációk





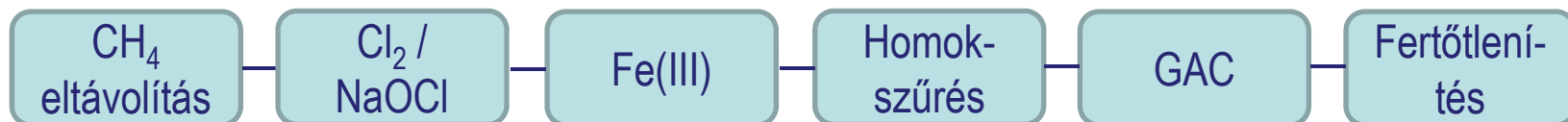
Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Törésponti klórozás alkalmazása – következtetések

Primena hlorsanja do prevojne tačke-zaključci

- Az elméleti klórdózist lényegesen meghaladó mennyiségű klór adagolása szükséges mindkét esettanulmány területen (10-es $\text{Cl}_2:\text{NH}_4\text{-N}$ arány)
- Képződő melléktermékek (főként AOX) mennyisége jelentős, annak ellenére, hogy a THM koncentrációk határérték alattiak → amennyiben ez a technológia kerül megvalósításra, aktív szén beiktatása feltétlenül szükséges!
- A törésponti klórozással egyidejűleg mindkét esettanulmány területen megfelelő mértékű As oxidáció játszódik le, de kiegészítő Fe(III)-só adagolásra szükség van annak érdekében, hogy az arzénkoncentráció biztonsággal határérték alatt legyen (kb. 1 mg/L Fe(III)-dózis szükséges)
- Javasolt technológiai sor:





Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Arsenic and ammonium in drinking water: implementation of a cross-border Platform for safe water (HUSRB/1002/121/075) - ARSENICPLATFORM
Novi Sad, 5 – 6 September, 2013

Biológiai ammónium-mentesítés vizsgálata

Biolóško uklanjanje amonijaka

2. Esettanulmány területen a nyersvízzel végrehajtott kísérletek

Nyersvíz → levegőztetés + Fe(III)-só adagolás → gyorszűrés

Lejátszódhat a nitrifikáció előzetes Fe(III)-só adagolást követően?





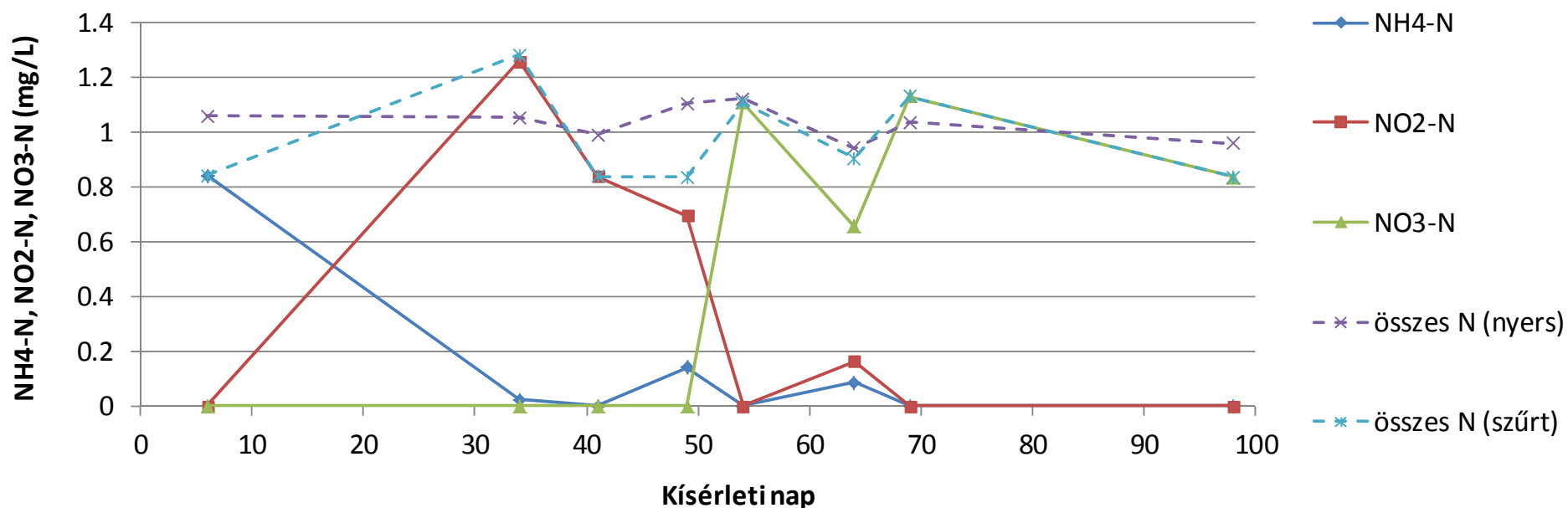
Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Biological ammonium-mentesítés – 2. esettanulmány terület

Biolóško uklanjanje amonijaka na lokalitetu za 2. studiju slučaja

2. esettanulmány terület – szervesetlen N-formák koncentrációja



A nitrifikáció lejátszódott abban az esetben is, amikor előzetesen vas(III)-só adagolásra kerül sor-nitrifikációja se odigrava i onda kada se vrši pre doziranja soli gvožđa(III)



Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Arsenic and ammonium in drinking water: implementation of a cross-border
Platform for safe water (HUSRB/1002/121/075) - ARSENICPLATFORM
Novi Sad, 5 – 6 September, 2013

Az eredmények összefoglalása minta-technológiai
sorok bemutatásán keresztül

Zaključci u vezi rezultata- prikazivanje
primenom tehnoloških nizova

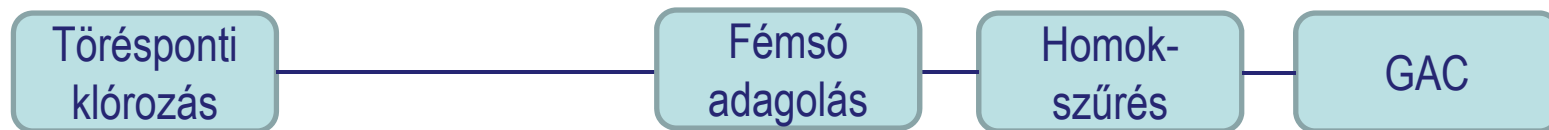
Törésponti klórozással kombinált koagulációs arzénmentesítés Koagulaciono uklanjanje arsena u kombinaciji sa primenom hlorisanja do prevojne tačke

- Általában az elméleti klór: $\text{NH}_4\text{-N}$ arányhoz (7,6) képest nagyobb klórdózis szükséges
- Reakcióidő szerepe (hatékony ammónium eltávolítás, de a melléktermékek képződésének lehetőség szerinti minimalizálása)
- A biztonsággal határérték alatti THM koncentráció nem garancia a megfelelő AOX értékekre



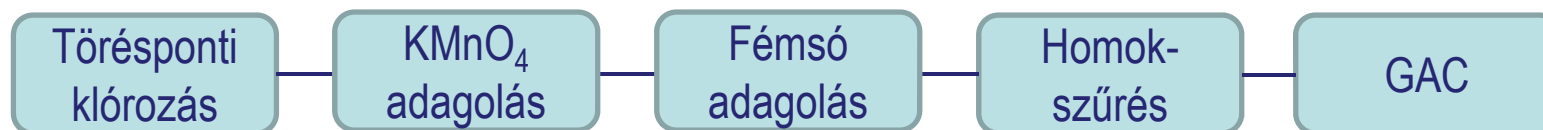
Törésponti klórozással kombinált koagulációs arzénmentesítés

- Általában az elméleti klór: $\text{NH}_4\text{-N}$ arányhoz (7,6) képest nagyobb klórdózis szükséges
- Reakcióidő szerepe (hatékony ammónium eltávolítás, de a melléktermékek képződésének lehetőség szerinti minimalizálása)
- A biztonsággal határérték alatti THM koncentráció nem garancia a megfelelő AOX értékekre
- Törésponti klórdózis: az arzén oxidálását végrehajtja (arzén kicsapathoz: fémsó adagolás szükséges)



Törésponti klórozással kombinált koagulációs arzénmentesítés

- Általában az elméleti klór: $\text{NH}_4\text{-N}$ arányhoz képest nagyobb klórdózis szükséges
- Reakcióidő szerepe (hatékony ammónium eltávolítás, de a melléktermékek képződésének lehetőség szerinti minimalizálása)
- A biztonsággal határérték alatti THM koncentráció nem garancia a megfelelő AOX értékekre
- Törésponti klórdózis: az arzén oxidálását végrehajtja (arzén kicsapatásához: fémsó adagolás szükséges), de a mangán oxidáláshoz kiegészítő oxidálószerre (KMnO_4) lehet szükség





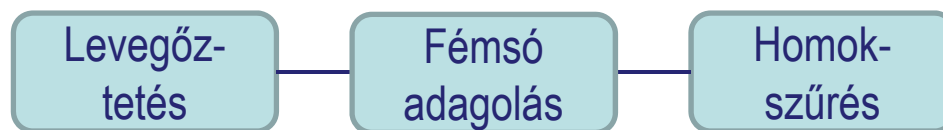
Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Biological NH_4 removal with combined coagulation-arsenic removal Biološko uklanjanje NH_4 u kombinaciji sa koagulacionim uklanjanjem arsena

Arzénmentesítés és biológiai ammónium ion eltávolítás:

- Amennyiben az arzén a határértéket kismértékben haladja meg...
 - ✓ ...és a természetes vaskoncentráció elegendő (*in-situ* koaguláns) → az arzénmentesítéshez nem szükséges vegyszert adagolni (vastalanítással együtt lejátszódó arzénmentesítés)
 - ✓ ...és a vaskoncentráció kicsi → vas(III)-só adagolása a nitrifikáló szűrő előtt (nincs negatív hatással a nitrifikáló mikroorganizmusokra)





Hungary-Serbia

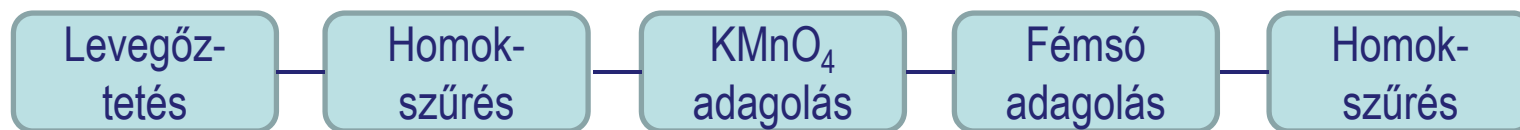
IPA Cross-border Co-operation Programme

Biológiai NH_4 eltávolítással kombinált koagulációs arzénmentesítés

Biolško uklanjnje NH_4 u kombinaciji sa koagulacionim uklanjanjem arsena

Arzénmentesítés és biológiai ammónium ion eltávolítás:

- Amennyiben az arzén a határértéket kismértékben haladja meg...
 - ✓ ...és a természetes vaskoncentráció elegendő (*in-situ* koaguláns) → az arzénmentesítéshez nem szükséges vegyszert adagolni (vastalanítással együtt lejátszódó arzénmentesítés)
 - ✓ ...és a vaskoncentráció kicsi → vas(III)-só adagolása a nitrifikáló szűrő előtt (nincs negatív hatással a nitrifikáló mikroorganizmusokra)
- Amennyiben vegyszeres oxidáció szükséges (arzén, illetve mangán oxidálása céljából), javasoljuk azt a biológiai rendszert követően alkalmazni





Hungary-Serbia

IPA Cross-border Co-operation Programme

Biološko uklanjanje NH_4 u kombinaciji sa koagulacionim uklanjanjem arsena

- Üzemeltetői tapasztalatok és saját kísérleti eredményeink alapján: a nitrifikáció lejátszódhat abban az esetben is, ha előzetesen vegyszeres oxidáció (KMnO_4) alkalmazására került sor, azonban az üzemeltetői tapasztalatok alapján egy adott KMnO_4 maradék felett már káros hatása lehet a nitrifikációra-nitrifikacija možeda se odigrava i ako je prethodno primenjena oksidacija sa KMnO_4 , ali posleodređenog viska permanganata, ona može nepovoljno da utiče na nitrifikaciju
- Üzemeltetői tapasztalat: férgek elszaporodása a nitrifikáló szűrőkön
- Prisustvo nematoda na filtrima

Köszönjük megtisztelő figyelmüket!

Hvana na pažnji!

A szerzők ezúton fejezik ki köszönetüket a helyi üzemeltető szervezeteknek. Anyagi támogatásuk, közreműködő munkájuk és segítségük nélkül a bemutatott kutatási, műszaki-fejlesztési munkák nem jöhettek volna létre.