

3. Egyes komponensek eltávolítási mechanizmusai és technológiái

Ebben a fejezetben az ivóvíztisztítás szempontjából fontosabb alapelveket, összefüggéseket mutatjuk be. A leírás során a technológiai számításokra is mutatunk példákat, amelyek az évközi tervezési feladatok, tudományos diákköri munka és szakdolgozat készítése során is felhasználhatóak. A ➔ jellel ellátott önálló feladatok különösen alkalmasak további kutatásokhoz.

3.1. A technológiai tervezésnél mértékadó és az üzemeltetés során vizsgált komponensek

3.1.1. Jogszabályi háttér

Az ivóvíz minőségére hazánkban a 201/2001 (X. 25.) kormányrendelet előírásai mérvadóak. A jogszabály alapját képező európai uniós jogszabály „A Tanács 98/83/EK irányelve (1998. november 3.) az emberi fogyasztásra szánt víz minőségéről”. A jogszabályokban foglalt határértékeket és előírásokat a WHO ajánlásai alapján határozták meg.

A számszerű határértékek és a jogszabályban felsorolt anyagok mellett fontos a jogszabály következő kitétele is: „(2) A víz akkor felel meg az ivóvíz minőségnek, ha a) nem tartalmaz olyan mennyiségben vagy koncentrációban mikroorganizmust, parazitát, kémiai vagy fizikai anyagot, amely az emberi egészségre veszélyt jelenthet”. Tehát a tervezés és üzemeltetés során tekintettel kell lenni olyan anyagokra is, amelyeket a jogszabály nem említ, de a fogyasztásnál problémát okozhatnak. A tisztítási technológia szempontjából legfontosabb komponensek az alábbiak:

- alumínium;
- arzén (összes);
- kloridion;
- klorit;
- kötött aktív klór;
- összes trihalometán;
- kémiai oxigénigény;
- ammóniumion;
- nitrácion;
- nitrition;
- összes szerves szén;
- mangán (összes oldott);
- vas (összes oldott).

➔ **Önálló kutatási feladat:** Vesse össze a felsorolást a jogszabályokban és a WHO ajánlásaiban megjelent komponensekről készített listával! Minden egyes komponens egészségre, vízminőségre gyakorolt és egyéb hatásának nézzon utána! Nézzon utána, minden egyes komponensnél, hogy milyen forrásból származhat, a forrásokat próbálja nagyságuk szerint sorrendbe állítani! Sorolja fel, hogy az adott komponens milyen formákban, frakciókban fordulhat elő a vízben!

Adjon áttekintést az egyes komponensek terjedési, átalakulási folyamatairól! Minden egyes komponenshez és különböző formáihoz sorolja fel a méréséhez alkalmas analitikai módszereket, berendezéseket, ezek méréshatárait és pontosságát!

A különböző, egyértelműen definiált kémiai komponenseken felül fontos az egyéb jellemzők figyelembevétele is. A fizikai tulajdonságok közül a szín, átlátszóság, zavarosság és a lebegőanyag- vagy partikulált (szemcsés) szilárdanyag-tartalmat kell a fogyasztó számára elfogadható szinten biztosítani. Átmenet a fizikai-kémia és kémiai kategória között a kolloid-részecskék mennyisége, amely elsősorban a zavarosságot befolyásolja. A biológiai jellemzők, elsősorban a patogén mikroorganizmusok (vírusok, baktériumok) vagy a magasabb rendű szervezetek (protozók, laposférgek stb.) esetében nemcsak a hagyományos értelemben vett eltávolításról beszélhetünk, hanem fertőtlenítéssel történő inaktíválásról is. Esetükben nem az eltávolított mennyiségen van a hangsúly, hanem elfogadható kockázatot eredményező inaktíválásukon, amit különböző indikátorvizsgálatokkal ellenőrzünk. Ezen vizsgálatok többnyire az adott szervezet jelenlétét, vagy jelen nem létét mutatják ki, ezen túl az eredmények elég nagy szórást mutatnak.

Amikor a következő, az egyes víztisztítási technológiai lépésekkel foglalkozó fejezeteket olvassuk, ne felejtsük el, hogy a technológiai lépések egymástól nem függetlenek. Ugyanazon komponens eltávolítására vagy koncentrációjának csökkentésére többféle eljárás is alkalmas lehet, egy eljárás pedig több komponenst is el tud távolítani. Ennek a jegyzetnek az egyes technológiai lépések összekapcsolása és a teljes technológiai tervezés bemutatása nem célja, csak az egyes műveletek leírása. Az egyes lépések összeillesztéséről és a technológiai tervezésről szóló ismeretek a vízszerezés-víztisztítás tervezése tárgy évközi tervezési feladatánál találhatók meg.

3.2. Gáztalanítás és gázbevitel



3.1. ábra: Nyitott levegőztető kaszkád és szellőző a Csepeli Vízműben (a szerző felvétele)

Gáztalanítás alatt a vízben oldott gázok eltávolítását értjük. A két leggyakrabban eltávolított oldott gáz a metán és az agresszív szén-dioxid. A metán eltávolítását a robbanásveszély, a fulladásveszély indokolja. A metánból a fertőtlenítés (főként klórral) és erős oxidáció (például ózonnal) során nem kívánatos melléktermékek (főként trihalometánok) képződhetnek. Az agresszív szén-dioxidot a korrózióvédelem és az egyéb komponensek eltávolítására gyakorolt kedvezőtlen hatása miatt kell eltávolítani.

Ritkábban előforduló gázok közül elsősorban a kén-hidrogént (H_2S), szén-monoxidot (CO) kell kiemelni. Előfordulhatnak még egyéb illékony szerves vegyületek, illatanyagok is. Ezek eltávolításával részletesen nem foglalkozunk, a magyarországi vízkészletekben ritkán fordulnak elő. A metán és a szén-dioxid kapcsán bemutatott eltávolítási technológiák és összefüggések alkalmazhatóak rájuk is. Amennyiben a vízben a kén-hidrogén- és a szén-monoxid-tartalom jelentős, akkor a nyitott levegőztetés során az épületek zárt tereinek szellőztetését különös gondossággal kell kialakítani a robbanás- és a fulladásveszély ellen. A 3.1. ábrán a Csepeli Vízmű levegőztető kaszkádjai és a föléjük nyúló elszívó-szellőztető cső látható.

3.2.1. Metán eltávolítása

➔ Önálló kutatási feladat: A szakirodalom és gépészeti katalógusok alapján gyűjtsön össze metán eltávolításra alkalmas berendezéseket, ismertesse különböző működési elveiket, mutassa be őket ábrákkal, műszaki rajzokkal! Milyen következményekkel jár a technológiai sor egészére az, ha nyitott vagy zárt gázmentesítőt alkalmazunk?

A metán jellemzően redukáló, oxigéntől elzárt, nyomás alatt levő felszín alatti vizekben fordul elő. Felszíni vizekben csak szélsőséges esetben, anaerob és anoxikus körülmények között, magas szervesanyag-tartalom mellett lehet jelen (fenékiszap, mocsárgáz stb.). A felszín alatti víz kitermelése után a víz alacsonyabb légköri nyomású levegővel érintkezik. A légkör metántartalma csak 1,5–2 ppm (0,00015–0,0002 térfogat%), ezért az oldott metán gáz formában kiválik, a légtérbe kerül.

Az egyéb paraméterektől eltérően a metántartalom nem a fogyasztási ponton lesz kritikus, hanem már a vízkitermeléskor, a kútvízben vizsgálni kell, hiszen a metán kiválásnak veszélye a kezelés és a tárolás során áll fenn fokozottan, a fogyasztóig ritkán jut el normál üzemben.

➔ Önálló kutatási feladat: Nézzen utána a 12/1997. (VIII. 29.) KHVM rendeletben a metánra vonatkozó határértékeknek (NL/m^3)! Gyűjtse össze és írja le a metán mérésére alkalmas laboratóriumi eljárásokat, szabványokat! Gyűjtse ki a metán fizikai tulajdonságait, a szükséges biztonsági intézkedéseket! Katalógusból gyűjtsön ki robbanásbiztos vízgépészeti berendezéseket, írja le, milyen műszaki megoldások biztosítják a robbanásbiztosságot!

A gázok vízben való oldódását a Henry-törvény írja le, ennek egyszerűbb alakja: $c = K_H \cdot p_i$, ahol c a vízben oldott gáz koncentrációja ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), p_i az i . gázkomponens, jelen esetben a metán parciális nyomása a folyadékkal érintkező gázban, K_H a Henry-állandó, mértékegysége $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Henry törvényét és a Henry-állandót nagyon sokféle alakban közli a szakirodalom, ezért az adatok felhasználásakor különös gondot kell fordítani arra, hogy melyik összefüggésre vonatkozik az adat, és hogy az állandó milyen egységekben adott. Az állandó értéke függ a hőmérséklettől is.

Számítási feladat:

Egy kút vizében a metántartalomra $10,75 \text{ NL/m}^3$ értéket mértek.

- Mekkora lesz gáztalanítás után a metántartalom, ha a gáztalanítást $0,4 \text{ bar}$ vákuum alatt végzik, és a vízzel érintkező levegőben a metántartalom $0,8 \text{ ppm}$, feltételezve, hogy a gáztalanítás ideje alatt beáll az egyensúly, és a víz 30°C -ra melegszik?
- Mekkora lesz a gáztalanítót elhagyó metán tömeg- és térfogatárama normál állapotban, ha a víztermelés 270 L/s ?
- Mekkora lehetett a metán parciális nyomása a vízadó rétegben, ha a kútvíz hőmérséklete 9°C ?

A Henry-állandó értéke Standard állapotra $H^\ominus = 1,4 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}$.

A Henry-állandó hőmérsékletfüggése: $H^T = H^\ominus \cdot e^{B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus}\right)}$, ahol $B = 1900 \text{ K}$ és $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$.

Megoldás: Az egyensúlyi metántartalom a nyersvízben:

$$c_1 = \frac{10,75 \frac{\text{NL}}{\text{m}^3}}{22,41 \frac{\text{NL}}{\text{mol}}} = 0,4797 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Egyensúlyi gáztartalom számítása a gáztalanítás végén:

$$p = 10^5 \text{ Pa} - 0,4 \text{ bar} = 60000 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{CH}_4} = 0,8 \cdot 10^{-6} \cdot 101325 \text{ Pa} = 0,08106 \text{ Pa}$$

$$T = 30^\circ\text{C} = 303,15 \text{ K}$$

$$H^{303,15 \text{ K}} = H^\ominus \cdot e^{1900 \cdot \left(\frac{1}{303,15} - \frac{1}{298,15}\right)} = 1,2603 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}$$

$$c_2 = H^{303,15} \cdot p_{\text{CH}_4} = 1,2603 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}} \cdot 0,08106 \text{ Pa} = 1,0216 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

azaz a metántartalom gyakorlatilag nullára csökken.

A 270 l/s gáztalanítón áthaladó vízhozamból kiváló metán mennyisége:

$$q_{\text{CH}_4} = Q(c_1 - c_2)c_2 = 270 \frac{\text{L}}{\text{s}} \cdot \left(0,4797 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} - 1,0216 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right) = 466,27 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

$$q_{\text{CH}_4} = 466,27 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 22,41 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 10,45 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$$

$$\dot{m}_{\text{CH}_4} = 466,27 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7,46 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

A 9 °C-hez tartozó Henry-állandó:

$$H^{282,15\text{ K}} = H^{\ominus} \cdot e^{1900 \cdot \left(\frac{1}{282,15} - \frac{1}{298,15} \right)} = 1,4003 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}$$

Ebből a koncentráció alapján a metán parciális nyomása a nyersvízzel érintkező gázban:

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{c_1}{H^{282,15}} = \frac{0,4797 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}{1,4003 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}} = 34257,77 \text{ Pa}$$

A feladat megoldható a Chemeql-programmal is. Ebben az esetben az egyensúlyi egyenletet úgy célszerű felírni, hogy a $\text{CH}_4(\text{g})$ gázt független komponensként, a nyomását pedig az egyensúlyi állandóban szereplő (állandó, fix) egyensúlyi koncentrációként adjuk meg. A reakcióegyenlet, valamint a tömegmérleg és az egyensúlyi állandókat megadó mátrix:

$$\begin{aligned} \text{CH}_4(\text{g}) &\longleftrightarrow \text{CH}_4(\text{aq}) \\ 0 &= p_{\text{CH}_4} H^T + [\text{CH}_4(\text{aq})] \\ K &= \frac{[\text{CH}_4(\text{aq})]}{p_{\text{CH}_4}} = H^T \end{aligned}$$

3.1. táblázat: Metán egyensúlyának számítása (a szerző szerkesztése)

	$\text{CH}_4(\text{g})$ mint p_i	{pK}		A	B	C	D
			1		$\text{CH}_4(\text{g})$	X	{logK}
$\text{CH}_4(\text{g})$ mint p_i	1	0	2		free	total	
			3	$\text{CH}_4(\text{aq})$	1	0	-4.8995
$\text{CH}_4(\text{aq})$	1	$pK = \lg H^T$	4		0.08616	0	

Az „X” jelű oszlop csak a program megfelelő működéséhez került be. A megoldást lefuttatva a kézi számítással jól egyező, $1,086 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^3$ eredményt kapunk.

ChemEQL				
File Libraries Matrix Options Run About				
Data				
Species	Stoich. M...	Log K	Conc. [mol/l]	Log conc.
CH4(aq)	1 0	-4.9	1.086E-6	-6.0
Components		Mode	Initial Conc.	In or out of system
CH4(g)		free	8.616E-2	1.086E-6
X		total	0.0	----

3.2. ábra: A számítógépes megoldás eredménye (a szerző felvétele)

3.2.2. Szén-dioxid eltávolítása

➔ Önálló kutatási feladat: Nézzen utána a következő fogalmaknak: kötött szén-dioxid, szabad szén-dioxid, félig kötött szén-dioxid, járulékos szén-dioxid, tartozékos szén-dioxid, agresszív szén-dioxid, mészagresszív szén-dioxid, fémagresszív szén-dioxid!

A szén-dioxid a metánhoz hasonlóan a Henry-törvény szerint oldódik a vízben. A gyakorlat szempontjából azonban fontos, hogy a szén-dioxid térfogat%-a és parciális nyomása a légkörben jóval nagyobb, mint a metáné. A levegő szén-dioxid-tartalma jellemzően 250–400 ppm a kinti levegőben, zárt, jól szellőző építményekben 1000 ppm-et is elérhet. Ezért a levegő szén-dioxid-tartalma miatt a vele érintkező víz mindig fog az egyensúlynak megfelelő mennyiségű oldott szén-dioxidot tartalmazni. Az egyensúlynak megfelelő koncentráció alatti szén-dioxid-tartalom csak a víz desztillációjával, a szén-dioxid kémiai megkötésével, a víz levegőtől elzárt tárolásával érhető el.

A másik fontos különbség, hogy a szén-dioxid nemcsak oldott gázként van jelen a vízben, hanem reakcióba is lép vele (tehát abszorpció mellett kemiszorpcióról is beszélhetünk), és szénsav keletkezik belőle. Emiatt a levegő szén-dioxid-tartalma befolyásolja a kezelendő víz pH-értékét és oldott só tartalmát is.

➔ Önálló kutatási feladat: Mutassa be a mész-szénsav egyensúlyt, az egyensúlyban részt vevő anyagokat és halmazállapotukat! Mutasson be egy a szénsavat és Ca^{2+} és Mg^{2+} sóit tartalmazó pufferrendszert! Mit értünk pufferrendszer alatt? Mi a pufferkapacitás és hogyan függ a víz keménységétől? Milyen anyagok kicsapódását és feloldódását befolyásolja a szén-dioxid? Mutassa be és magyarázza meg a vízkeménység és a víz lúgossága/savassága közti összefüggéseket a mész-szénsav-egyensúlyon keresztül! Milyen szerepe van a folyamatban a karbonátok hidrolízisének?

Számítási feladat:

Egy 25 °C-os karsztvíz keménysége 280 mg CaO/L, csak Ca^{2+} ionokat tartalmaz, és csak karbonát keménység van jelen.

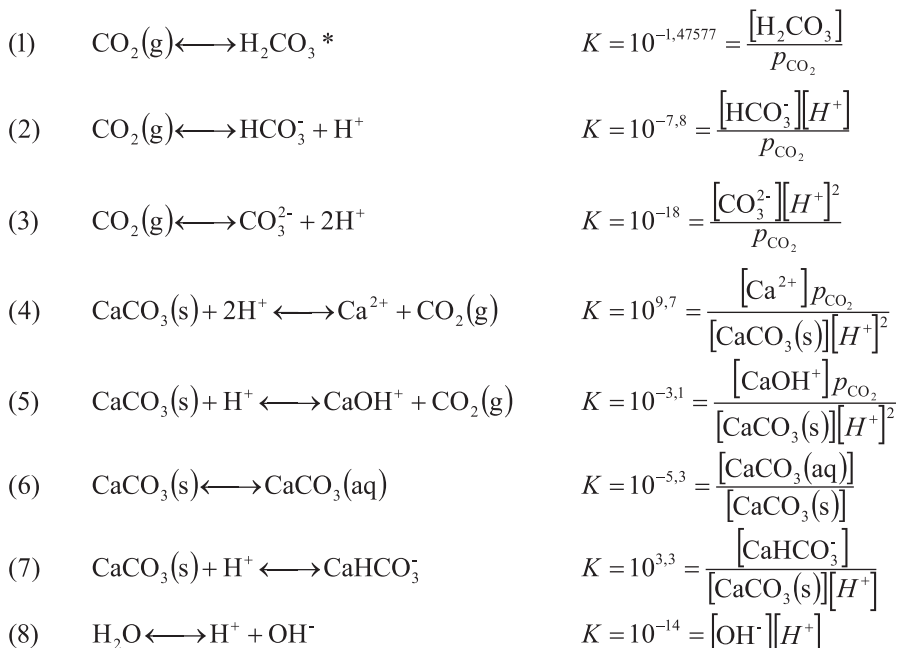
- Mi fog történni a karsztvízzel, ha hosszú időn át érintkezik a légköri levegővel, amelyben a CO_2 -tartalom 400 ppm? (a)
- Mekkora az egyensúlyi szénsavtartalom ebben a vízben a levegőztetés előtt? (b)
- Mi történik, ha levegőztetés nélkül ezt a karsztvizet 5:8 arányban keverjük 84 mg CaO/L keménységű vízzel? (c)

Megoldás (a): A légköri nyomás $101325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$, a szén-dioxid parciális nyomása $400 \cdot 10^{-6} \cdot 1 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$. A Henry-állandó értéke szén-dioxidra:

$$H^\ominus = 3,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}} = 33,43725 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{atm}} = 0,03343725 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}$$
$$pK = -\lg H^\ominus = 1,47577$$

A végbemenő kémiai reakciókat az alábbi egyenletrendszerek írják le. A szén-dioxidra vonatkozó egyensúly esetében a parciális nyomást atmoszférában kell megadni. Mivel a szén-dioxid

a metánnal ellentétben szén-sav képződése közben reagál a vízzel, így a szén-dioxid gázfázisbeli parciális nyomása és a keletkezett szén-sav (H_2CO_3^*) közti összefüggés kerül megadásra.



Először vizsgáljuk meg, mekkora a levegő $4 \cdot 10^{-4}$ atm parciális nyomásával egyensúlyban levő vízben a telítési kalciumkoncentráció! Az ehhez szükséges mátrix a Chemeql-programban és a belőle kapott eredmény:

ChemeQL			ChemeQL		
File Libraries Matrix Options Run About			File Libraries Matrix Options Run About		
Matrix chemeq1_CO2.txt (D:\SE_Munka\EJF\Keverések\2016_11_22_			Data		
CaCO3 (Calcite)	CO2(g)	H+	Species	Stoich. Matrix	Log K
solidPhase	free	total			Conc. [mol/l]
1.0	4.000E-4	1.000E-7			Log conc.
1. H2CO3*	-1.5		H2CO3*	0 1 0	-1.5
2. HCO3-	-7.8		HCO3-	0 1 -1	-7.8
3. CO3--	-18.0		CO3--	0 1 -2	-18.0
4. Ca++	9.7		Ca++	1 -1 2	9.7
5. CaOH+	-3.1		CaOH+	1 -1 1	-3.1
6. CaCO3(aq)	-5.3		CaCO3(aq)	1 0 0	-5.3
7. CaHCO3+	3.3		CaHCO3+	1 0 1	3.3
8. OH-	-14.0		OH-	0 0 -1	-14.0
9. H+	0.0		H+	0 0 1	0.0

Components	Mode	Initial Conc.	In or out of system
CaCO3 (Calcite)	solidPhase	unlimited	5.218E-4
CO2(g)	free	4.000E-4	5.186E-4
H+	total	---	---

3.3. ábra: Egyensúlyi CaCO_3 -tartalom számítása (a szerző felvétele)

Az eredmény szerint az egyensúlyig $5,218 \cdot 10^{-4}$ mol/L CaCO_3 oldódik fel a vízben, ami megfelel $5,218 \cdot 10^{-4} \cdot 56 = 29,22$ mg/L CaO-nak, tehát $280 - 29,22 = 250,78$ mg CaO = $447,82$ mg CaCO_3 csapódik ki egy liter vízből. A kicsapódott mennyiséget mol/L-ben megadva: $0,005 - 5,218 \cdot 10^{-4} = 4,4782 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

A kicsapódott mennyiséget közvetlenül is kiszámíthatjuk a program segítségével:

ChemEQL Matrix

CaCO3 (Calcite)	CO2(g)	H+
check/precip	free	total
5.000E-3	4.000E-4	0.0
1. H2CO3*	-1.5	
2. HCO3-	-7.8	
3. CO3--	-18.0	
4. Ca++	9.7	
5. CaOH+	-3.1	
6. CaCO3(aq)	-5.3	
7. CaHCO3-	3.3	
8. OH-	-14.0	
9. H+	0.0	

ChemEQL Data

CaCO3 (Calcite) precipitation: 0.004478

Species	Stoich. Matrix	Log K	Conc. [mol/l]	Log conc.
H2CO3*	0 1 0	-1.5	1.337E-5	-4.9
HCO3-	0 1 -1	-7.8	9.995E-4	-3.0
CO3--	0 1 -2	-18.0	9.942E-6	-5.0
Ca++	1 -1 2	9.7	5.041E-4	-3.3
CaOH+	1 -1 1	-3.1	1.260E-8	-7.9
CaCO3(aq)	1 0 0	-5.3	5.012E-6	-5.3
CaHCO3-	1 0 1	3.3	1.266E-5	-4.9
OH-	0 0 -1	-14.0	1.577E-6	-5.8
H+	0 0 1	0.0	6.343E-9	-8.2

Components

Components	Mode	Initial Conc.	In or out of system
CaCO3 (Calcite)	check/precip	unlimited	-4.478E-3
CO2(g)	free	4.000E-4	5.189E-4
H+	total	--->	---

3.4. ábra: Kicsapódott CaCO_3 -mennyiség számítása (a szerző felvétele)

Megoldás: (b) A $280 \text{ mg CaO/L} = 0,005 \text{ mol/L}$ koncentrációhoz tartozó egyensúlyi szénsavtartalmat próbálgatással tudjuk meghatározni: a szén-dioxid parciális nyomását addig változtatjuk, amíg a beoldódó CaCO_3 mennyisége $0,005 \text{ mol/L}$ nem lesz. Ennek a számításnak az eredménye: $0,26545 \text{ atm}$ nyomás és $8,8759 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L H}_2\text{CO}_3^*$.

Megoldás: c.) $84 \text{ mg CaO/L} = 0,0015$ -hez tartozó érték hasonlóan található meg: $0,0092 \text{ atm}$ és $3,0762 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L H}_2\text{CO}_3^*$.

A keverés után a keménység:

$$\frac{5 \cdot 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}} + 8 \cdot 0,0015 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{13} = 0,00285 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Az ehhez tartozó egyensúlyi nyomás és H_2CO_3^* -tartalom rendre $0,057 \text{ atm}$ és $1,9059 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. A kevert vízben előálló szénsavtartalom ezzel szemben:

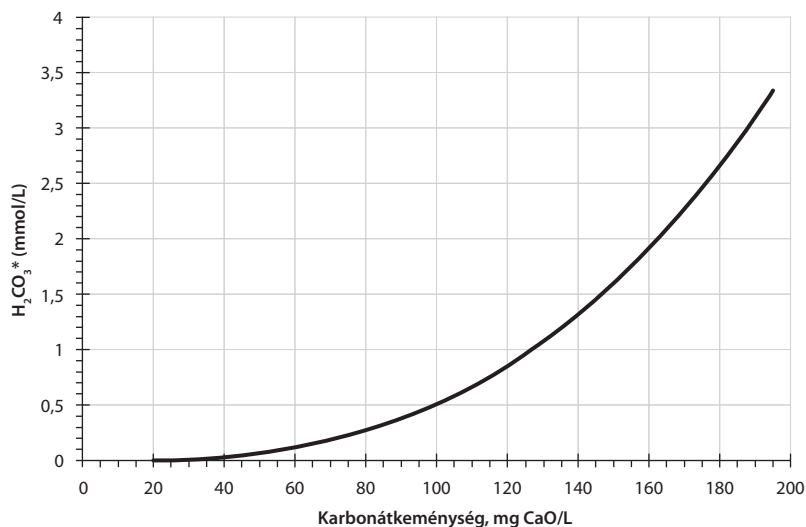
$$\frac{5 \cdot 8,8759 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} + 8 \cdot 3,0762 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{13} = 3,6029 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Tehát

$$3,6029 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 1,9059 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,697 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$$

szabad (mésze agresszív) szénsav jelent meg. Természetesen ez a megoldás még mindig egyszerűsítőnek tekinthető, hiszen nem veszi figyelembe a magnéziumot, a kalcium és a magnézium karbonátjainak különböző kristályosodási formáit és azok eltérő oldhatóságát, sem a nem-karbonát-keménységet.

➔ Önálló kutatási feladat: A fenti számítást grafikusán is el lehet végezni, ha a ChemEQL-program segítségével ábrázoljuk a Tillmann-görbét. Ábrázolja a görbén a fenti feladatban szereplő keverést és a keverékvíz agresszivitását! Maga a görbe a feladat adataival a következőképpen néz ki:



3.5. ábra: Tillman-görbe a feladat adataiból (a szerző felvétele)

3.2.3. Oxigénbevétel – levegőztetés a víztisztításban

Az oxigén oldódása a már tárgyalt Henry- és Dalton-törvények segítségével leírható. Az oxigén a vízzel nem lép reakcióba, mint a szén-dioxid, azonban a víz sótartalma és főként a hőmérséklete az oxigén oldhatóságát erősen befolyásolja. A levegő oxigénjét az ivóvíztisztításban legtöbbször oxidálószerként használjuk fel, elsősorban a két vegyértékű vas rosszul oldódó három vegyértékűvé oxidálásához, valamint részben a Mn^{2+} ionok oxidálásához is, bár a mangán oxigénnel kevésbé hatékonyan oxidálható. Fontos szerepe jut még az oldott oxigénnek a biológiai ammónium eltávolításnál, ahol a baktériumok az ammónium nitráttá történő oxidációjához használják fel. A levegőztetés segítségével más, nem kívánatos, oxigénnél és nitrogénnél rosszabbul oldódó, vagy illékonyabb gázokat is ki lehet űzni a folyadékfázisból (például szaganyagok, szerves oldószerek stb.).

➔ **Önálló kutatási feladat:** Mutassa be a telített oldott oxigén koncentráció függését a hőmérséklettől és a sótartalomtól! Milyen képletek segítségével lehet kiszámítani az oxigén beoldódási sebességét? Mutasson be oxigénbevételre szolgáló gépészeti berendezéseket, elemezze hatékonyságukat az egységnyi tömegű beoldott oxigénre jutó energiafogyasztással! Milyen oxidálószerrel jöhetnek szóba a levegő oxigénje helyett? Milyen célokból alkalmazzák ezeket az ivóvíztisztításban?

3.2.4. Szén-dioxid-bevitel

A szén-dioxid bevitel az ivóvízkezelés során elsősorban akkor válhat szükségessé, ha a víz keménységét szeretnénk beállítani. Ennek leggyakoribb példája a fordított ozmózissal sótalanított víz visszasózása. A keménység növelését elsősorban a minimálisan, egészségügyi okból előírt 5 nk° elérése teszi szükségessé. A másik ok a korrózióvédelem, hiszen a karbonátokat nem

tartalmazó, pufferkapacitással nem rendelkező víz szabad szénsavat, agresszív szén-dioxidot tartalmaz. Az ipari vízkezelésben a meszes lágyítás után történhet szén-dioxid-bevitel, a feleslegben maradó mésztej kicsapásához (ez utóbbi eljárást nevezik rekarbonálásnak).

3.3. Vastalanítás

A vas eltávolításnak alapelvét, a fontosabb berendezéseket, eljárásokat és technológiai számításokat az ajánlott irodalom részletesen tárgyalja, röviden összefoglalva ezek a következők:

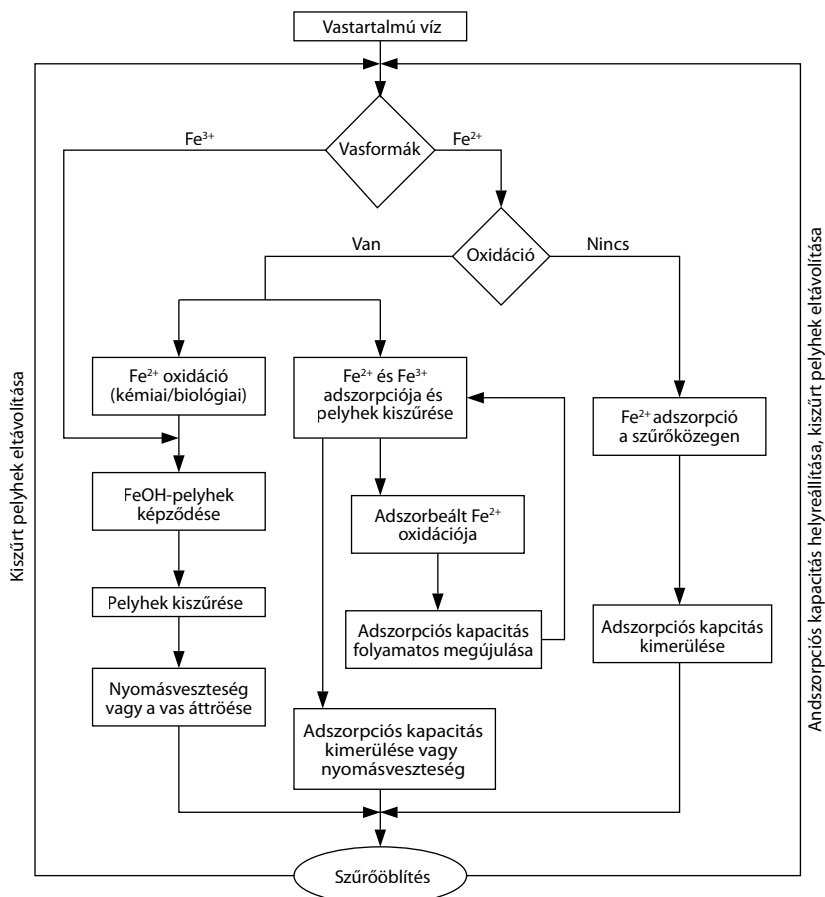
Az MSZ 135/4-73 6 mg Fe/dm³ felett derítést és üleptést javasol a szűrés előtt. Ennél kisebb vastartalomnál az oxidációt követően a vas gyorszűrővel eltávolítható, 2 mg/dm³ felett kétlépcsős (egy durvább és egy finomabb szemcséjű) szűrés javasolt. A szűrési sebesség jellemzően 5–10 m/h, a szemcsés szűrőközeg magassága 1–2 m. A karbonátos kötésben levő vas oxidáció-jakor felszabaduló szén-dioxid megkötésére a szűrőhomokba kalcium- és magnéziumtartalmú ásványokat kevernek. A homokszemcsék felületén kialakuló oxidált vas bevonat a két- és három vegyértékű vasat is adszorbeálja, az oxidációt gyorsítja (autokatalitikus hatás). Ennek következménye, hogy a már kiszűrt vasat tartalmazó szűrő hatékonyabban távolítja el a vasat, mint a tiszta homok. A szűrés során a szűrő úgymond „bedolgozódik”, ahogyan a homokszemcséken kialakul az oxidált vas bevonat. Emiatt öblítés után a hatásfok romolhat. A szűrők tervezésekor a vas és a mangán együttes viselkedésére is tekintettel kell lenni.

3.3.1. Oxidáció levegővel, vegyszerrel, koaguláció, adszorpció, szűrés

A 3.6. ábrán látható, hogy a vastalanítás során többféle folyamat is lejátszódik. A legegyszerűbb folyamat a pelyhek méretkülönbség alapján történő kiszűrése, amelyek a derítésnél megismert módon a fém- (jelen esetben vas-) hidroxidokból képződnek. Ilyen módon legfeljebb a vas oldhatóságnak mértékig lehet a vastartalmat lecsökkenteni. Azonban a mikroszkopikus pelyhek egy része átjuthat a szűrőn a rendelkezésre álló tartózkodási idő alatt, illetve nem feltétlenül épül be kiszűrhető méretű hidroxidpelyhekbe az összes vasion. Ezért az adszorpciónak és a diffúciónak is fontos szerepe van a folyamat során.

Az arzéneltávolítás kutatása során sok olyan, a vastalanítást befolyásoló folyamat és részlet az érdeklődés előterébe került, amellyel korábban a technológiai tervezés és az üzemeltetés nem foglalkozott. Így például tekintettel kell lenni arra, hogy a vasnak csak egy bizonyos hányada van jelen karbonátos kötésben. A fennmaradó vasformák szerves (elsősorban humin anyagok) és szervetlen (elsősorban szilikátok) vegyületekkel komplexeket képezhetnek, amelyek a levegő oxigénjével nem oxidálhatóak hatékonyan, illetve nehezebben szűrhetőek ki. A levegővel nehezen oxidálható vas hányada akár az összes vastartalom 50–75%-át is kiteheti egyes nyers vizekben. Jelenleg hiányzik a vasformák frakcionálásnak olyan módszertana, amely a technológiai tervezést elősegítené. A problémát általában erőteljes vegyszeres oxidációval (tiszta oxigén, klór, ózon, hidrogén-peroxid, KMnO₄) oldják meg, azonban ez a költségeket növeli.

➔ **Önálló kutatási feladat:** A szakirodalom alapján készítsen listát a nyersvizekben előforduló vasvegyületekről, -formákról! Tekintse át a vas mérésére szolgáló analitikai módszereket, dolgozzon ki javaslatot a különböző vasformák elkülönített mérési módszerére! Tekintse át a vastalanító szűrőben végbemenő folyamatokat, és vázolja fel egy vízminőséget leíró matematikai modellt (lásd az aktív szén adszorpciónál is)!



3.6. ábra: A vastalanító szűrőben végbemenő folyamatok (a szerző szerkesztése)

3.4. Mangántalanítás

A mangán eltávolítása gyorszúréssel hasonló a vas eltávolításhoz, annyi különbséggel, hogy a mangán a levegő oxigénjével már nem oxidálható kellő sebességgel, és nem képez olyan jól kiszűrhető pelyeket, mint a vas. Ezért a mangán eltávolításához szükséges a vasnál már megismert autokatalitikus hatás, amelyet szükség esetén még erőteljesebb vegyszerez oxidációval is kiegészítenek. A mangántalanítás leírása és a technológiai számítások az ajánlott irodalomban részletesen megtalálhatóak. A legfontosabb ismeretek az alábbiak.

A mangán egy részét a vastalanítás során kiszűrik, de ha a magántartalom magas, akkor vagy a levegő oxigénjénél erősebb oxidálószerrel kell használni, vagy külön mangántalanító szűrőt kell elhelyezni a vastalanítás után. A mangántalanító szűrő általában bedolgozott szűrő, azaz a szűrőhomokon mesterségesen MnO_2 barnakő bevonatot hoznak létre. A mangántalanítás a vastalanítás után kell hogy következzen, mert a kiváló vas befedné a mangán megkötését szolgáló autokatalitikus barnakő réteget.

Mind a vas, mind a mangán eltávolítására léteznek speciális szűrőanyagok. Ilyenek például a BIRM-homok, MTM, zöldhomok stb. Ezek közös jellemzője, hogy a nyersvíz minőségére érzékenyebbek és költségesebbek, mint a közönséges homokszűrők. A meghatározott pH, hőmérséklet, vastartalom túllépése az aktivált töltetek károsodást okozhatja.

➔ **Önálló kutatási feladat:** Katalógusokból és az elérhető szakirodalomból keressen speciális szűrőtölteteket, amelyek alkalmasak a vas és mangán eltávolítására! Hasonlítsa őket össze össze-tétel, a megkövetelt nyersvíz minősége, a szűrési sebesség, költségek és egyéb jellemzők alapján!

A vastalanító szűrő öblítési gyakoriságának és a keletkező vasiszap mennyiségének számítását nagy vonalakban az alábbi példa mutatja be. A vas- és mangántalanító szűrőt vissza kell mosatni, ha a töltet vas-hidroxid terhelése eléri 0,75 kg Fe(OH)₃ csapadék tömeget egy m² felületre vetítve.

Az összes szűrőfelület 2500 mm-es átmérőjű szűrőnél: $A=4,909 \text{ m}^2$, ezen a szűrőfelületen $4,909 \cdot 0,75 = 3,682 \text{ kg}$ csapadékkiválást engedünk meg. A nyersvíz összes vastartalma: 0,91 g/m³. Ebből keletkezik:

$$0,91 \frac{\text{g Fe}}{\text{m}^3} \cdot \frac{125}{56} \frac{\text{g Fe(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{g Fe}} = 2,03 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$$

A szűrési terhelése 35 m³/h, ami a fenti szűrőfelületen megfelel $35/4,909 = 7,13 \text{ m/h}$ szűrési sebességnek. Ebből az egy óra alatt kiváló csapadék mennyisége: $2,03 \cdot 35 = 70 \text{ g/h}$.

Az előbb kiszámított megengedett mennyiséget így $3,82/0,07 = 52,6 \text{ h}$ alatt éri el a rendszer. Ha a szűrő naponta csak 16 órát üzemel, akkor nagyjából $52,6/16 = 3$ naponta lesz szükséges a szűrőt öblíteni.

Az éves átszűrt víz mennyiségét és vastartalmát alapul véve kiszámítható a keletkező sziszap és vasiszap mennyisége. Az éves víztermelés 100 000 m³, becslésként feltehető, hogy 1 kg kiszűrt vasból üleptetés után 18,5 L 90%-os víztartalmú vasiszap keletkezik. Az egy évben kiszűrt vas tömege: $100000 \cdot 0,91 = 91 \text{ kg/év}$, ami megfelel $91 \cdot 18,5 = 1683,5 \text{ L}$ 90%-os víztartalmú vasiszapnak.

➔ **Önálló kutatási feladat:** Végezzen összehasonlító szakirodalmi feltárást, laboratóriumi méréseket, és vegye kritika alá a fenti számításban megadott alap adatokat (öblítésig kiszűrt vas mennyisége egységnyi szűrőfelületen, keletkező csapadék mennyisége, vasiszap szárazanyagtartalma)! Végezze el ugyanezeket a feladatokat mangán és inert szilárd anyagok (például bentonit) szűrésével!

3.5. Ammóniumeltávolítás

3.5.1. Biológiai ammóniummentesítés

Az ammónium nitrifikációval történő csökkentése régóta ismert és jelenlevő folyamat, azonban célzott felhasználása az ivóvízkezelés során idehaza kevéssé terjedt el. Normál üzemben a vastalanító és mangántalanító szűrők töltetén mindig kialakul valamennyi biofilm. Amennyiben a szűrővíz vízben van elegendő oldott oxigén, a víz rendelkezik elegendő lúgossággal, úgy az ammónium biológiai oxidációja végbemegy, eredményeként nitrát keletkezik. A nitrátra a határérték 50 mg/dm³, így rendszerint a nyersvízben jellemző 1–5 mg/dm³ ammóniumból nem keletkezik annyi nitrát, ami problémát okozhatna. Vegyszeres oxidáció vagy nagy szűrési sebesség esetén ez a spontán biológiai ammóniumeltávolítás nem képes lejátszódni a vastalanító szűrőkben. Ilyenkor az ammónium eltávolítása külön szűrőkben is megvalósítható.

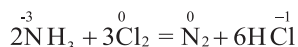
Az ilyen „bioszűrők” töltetként felhasználható közönséges kavics vagy homok, de kiváló eredményt lehet elérni zeolitokkal vagy aktív szénnel is, amelynek pórusaiban jól meg tud telepedni a biofilm, így öblítés után sem csökken számottevően a hatásfok.

A nitrifikációt megvalósító gyorszűrő akár 7,5–15 m/h szűrési sebességgel is üzemeltethető, 24–48 óránkénti öblítések mellett. Az öblítést célszerű gyakran, de rövid, intenzív visszamosásokkal végezni, mert ilyen módon megakadályozható a biofilmet fogyasztó szervezetek (például nematodák) elszaporodása. Ugyanezért az öblítővizet nem szabad visszavezetni a szűrőre. A működő biofilm 20–50 nap alatt alakul ki a szűrőn. Kezdetben, amíg a biomassa szaporodik, a nitrogénakkumuláció (deficit) nagyobb, mintegy 30%, később 10% körüli.

A biológiai ammóniumeltávolítás legfőbb hátránya a biológiai folyamatok nehezebben kiszámítható volta, a fertőzés magasabb kockázata, valamint az, hogy a folyamat megrekedhet a nitritnél. A nitrit esetében pedig igen szigorú 0,5 mg/dm³ a határérték.

3.5.2. Törésponti klórozás

A törésponti klórozás során az ammónium-nitrogént a klór segítségével elemi nitrogénné oxidáljuk. A biológiai ammóniumeltávolítással szemben így nitrát helyett inert gáz lesz a végtermék. Az alábbi bruttó egyenlet szerint a nitrogén oxidációs szám változása +3, a klóré -1. Az ammónium és a szabad klórformák reakciói ennél bonyolultabbak, és máig kutatások tárgyát képezik.



➔ **Önálló kutatási feladat:** A szakirodalom alapján tekintse át és készítsen listát az ammónium és az aktív klórformák reakcióiról, a törésponti klórozás folyamatairól! Gyűjtse össze a reakciókhoz tartozó egyensúlyi és sebességi állandókat! Modellezze a kémiai egyensúlyt, majd fejlessze tovább a modellt az egyes komponensek időbeli átalakulásnak leírására!

Számítási feladat:

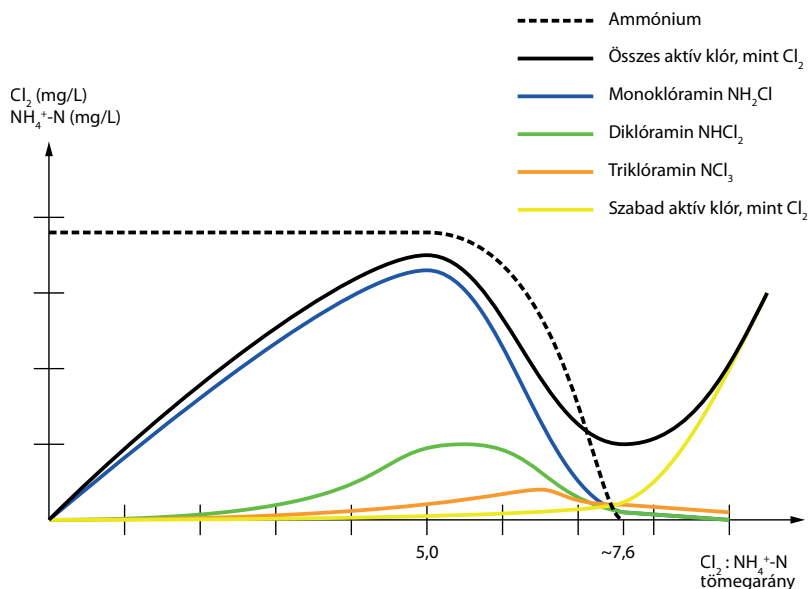
Mekkora az ammónium-nitrogén és a klór (Cl₂:NH₄⁺-N) tömegarány, ha a fenti reakcióban sztöchiometriailag egyenértékű mennyiségben van jelen a két vegyület?

Megoldás:

$$\begin{array}{ccccccc} \overset{-3}{2\text{N}}\text{H}_3 & + & \overset{0}{3\text{Cl}}_2 & = & \overset{0}{\text{N}}_2 & + 6 & \overset{-1}{\text{H}}\text{Cl} \\ 2 \cdot 14 \frac{\text{g}}{\text{mol}} & \Leftrightarrow & 3 \cdot 71 \frac{\text{g}}{\text{mol}} & & & & \\ \hline \frac{m_{\text{Cl}_2}}{m_{\text{NH}_3-\text{N}}} = \frac{3 \cdot 71}{2 \cdot 14} = 7,607 \text{ w / w} \end{array}$$

A valóságban a töréspont helyzete az egyéb redukáló anyagok jelentésétől és a többlépcsős folyamat egyensúlyi viszonyaitól is erősen függ. A törésponti klórozás során keletkező legfontosabb

vegyületek a kötött aktív klórformák, ezekről a kémiai alapfolyamatokról a korábbi vízkémia fejezetben már volt szó. Emlékeztetésül a törésponti görbe:



3.7. ábra: Törésponti görbe (a szerző szerkesztése)

A fontosabb tudnivalók: a töréspont előtt a kötött aktív klór formái vannak jelen, a töréspont után, amikor az ammónium már elfogyott, jelenik meg csak a szabad aktív klór. Az ammónium eltávolításához tehát legalább a törésponti klóradagnak megfelelő mennyiségű klórt kell adagolni.

A törésponti klórozást megvalósító technológia fő elemei a klóradagolás (klórgáz vagy hipokloritoldat), ezt követi a megfelelő kontaktidő biztosítása, végül az aktívszén-szűrés. A kontaktidő biztosítása történhet külön tartályban, magában az aktívszén-szűrőben, a töltet feletti térben. Ha klóradagolás egyúttal a vas, mangán vagy arzén oxidációjával történik, akkor a homokszűrőkben való tartózkodási idő is hozzájárul a reakciók végbemeneteléhez. Tehát a klóradagolás több ponton is történhet a technológiában. Az adagolási pont, vagy pontok, kiválasztását mindig az egyedi nyersvízminőséghez és -technológiához kell megválasztani, lehetőleg úgy, hogy minimális klórigény és minimális melléktermék képződési kockázat álljon fenn. A reakcióidő kritikus paraméter, amelynek betartásra oda kell figyelni, hibás tervezése több olyan esetben is gondot okozott, amikor az aktívszén-szűrőben a töltet feletti térfogat nem biztosított elegendő időt, külön kontakt tartály pedig nem került betervezésre.

Az aktívszén-szűrő szerepe a törésponti klórozásos technológiában egyrészt a triklóramin elemi nitrogénné történő elbomlásnak gyorsítása (katalizálása), másrészt az esetlegesen feleslegben maradó aktív klór eltávolítása (deklórozás). Az aktívszén-szűrés felhasználható elő- és utókezelésre is, elsősorban az íz- és szagrontó, elszíneződést okozó komponensek megkötésére.

Ezenkívül az aktív szén képes visszatartani fertőtlenítési melléktermékeket is, amelyek a magas törésponti klóradag miatt nagyobb valószínűséggel keletkeznek, bár ennek a hatásnak a mértéke vitatott. Az egyik fő probléma, hogy a melléktermékek egy része csak hosszabb reakcióidő után képződik, tehát csak az után, hogy a víz már elhagyta az aktívszén-szűrőt.

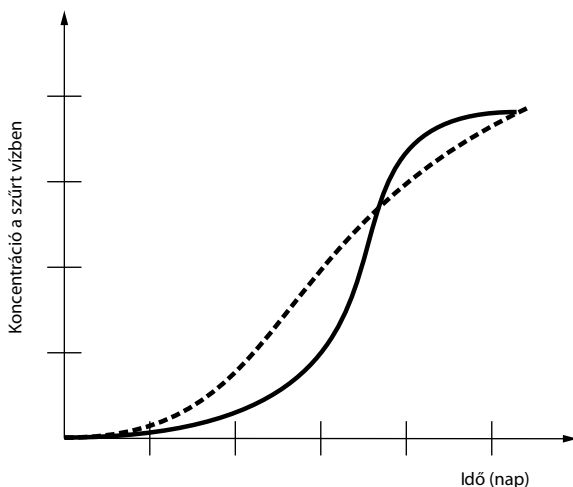
A másik probléma az aktív szén adszorpciós kapacitásnak kimerülése. Mivel az adszorpció egyensúlyi folyamat, előfordulhat, hogy maga az aktívszén-szűrő fertőtlenítési melléktermékek forrásává válik.

A fertőtlenítési melléktermékek mennyiségét jelenleg két fő paraméteren keresztül ellenőrzik, ezek az összes THM (trihalometán) és az AOX (adszorbeálható halogénezett szerves vegyületek). Ez utóbbira csak ajánlott érték van, jogszabályi határérték nincs. Az aktívszén-szűrő megfelelőségét az üzemeltetés során az adszorpciós kapacitás vizsgálatával, elsősorban az úgynevezett jódszám mérésével ellenőrzik. Amikor az adszorpciós kapacitás végérvényesen kimerül (a megkötött jód mennyisége lecsökken), a szűrőtöltetet ki kell cserélni. A magas klóradag és az aktív szén alkalmazása a törésponti klórozást költséges technológiává teszi. A jövő feladata lesz az ivóvízminőség-javító program során létesített törésponti klórozást alkalmazó technológiák felülvizsgálata, költségsökkentése.

➔ Önálló kutatási feladat: Gyűjtse össze milyen előkezelési módszerekkel lehet csökkenteni a törésponti klórozás során keletkező melléktermékek képződésnek kockázatát! Hasonlítsa össze a biológiai ammóniummentesítést és a törésponti klórozásos technológiákat konkrét esettanulmányokon keresztül! Mutassa be példákon keresztül, technológiai számításokkal, hogyan lehet minimális átalakítással egy törésponti klórozásos technológiát biológiai ammóniummentesítővé alakítani, és fordítva!

Az aktívszén-szűrő tervezési paraméterei hasonlóak a vas- és mangántalanító szűrőkéhez. Fő kiindulási adata a szűrő terhelése és az ajánlott szűrési sebesség, amelyhez megválasztható a szűrő keresztmetszete. Az alkalmazott aktív szén szemcsemérete, a töltet magassága fogja meghatározni a szűrőn fellépő nyomásvesztést, illetve az öblítéskor bekövetkező expanziót. A költségek szempontjából a másik kritikus paraméter az aktív szén klórmegkötő kapacitása, amely megszabja, hogy adott terhelés mellett milyen gyakran lesz szükség a töltet cseréjére.

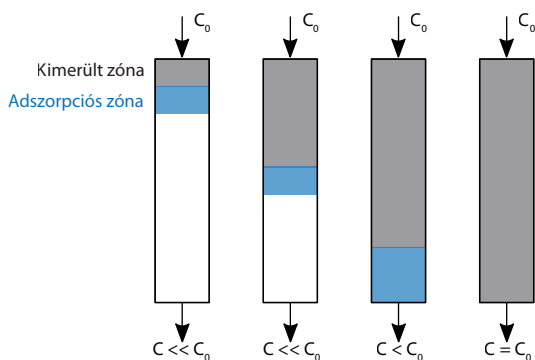
Az aktív szén a klóron kívül bármilyen más paraméter adszorpciójára is alkalmas. Az aktív szén esetében, amennyiben adszorberként működik, nem a kialakuló nyomásvesztés lesz a kritikus paraméter, hanem az eltávolítani kívánt szennyező áttörése a szűrőn, megjelenése a nyersvízben. A 3.8. ábra tipikus áttörési görbéket mutat be.



3.8. ábra: Adszorber (aktív szén) áttörési görbéi (a szerző szerkesztése)

A folytonos vonallal jelölt áttörési görbe jóval meredekebb, mint a szaggatott vonallal jelölt. Ez annak a következménye, hogy a folytonos vonal esetében az adszorpció sebessége jóval nagyobb, mint a szaggatott vonallal jelölt esetben. Ennek oka lehet az, hogy különböző komponensek esetében az adszorpció eltérő sebességgel megy végbe, vagy az, hogy két különböző minőségű aktívszén-töltetről van szó. Általánosságban a nagyobb adszorpciós sebesség kívánatos az aktív szén hatékonyabb kihasználásához. A gyakorlatban sohasem lehet megvárni a töltet teljes kimerülését, hanem egy bizonyos koncentráció elérése után a szűrőt öblíteni, regenerálni kell. Ennek megfelelően a hosszabb élettartam érdekében a meredek áttörési görbét eredményező aktív szenet kell előnyben részesíteni.

Az adszorpció folyamatát fel lehet fogni az adszorpciós zóna vándorlásaként is, ahogyan azt a 3.9. ábra mutatja. Ha a szűrés felülről lefelé történik, akkor először a szűrőoszlop tetején lévő adszorbens telítődik és merül ki. Ahogyan a folyamat halad előre az időben, egyre nagyobb térfogatú adszorbens telítődik, és az adszorpciós zóna hossza is növekedhet.



3.9. ábra: Az adszorpciós zóna mozgása (a szerző szerkesztése)

A meredek áttörési görbe esetében az adszorpció gyors, így az adszorpciós zóna rövidebb maradhat, az áttörésig az adszorbens töltet nagyobb hányada telítődik, a hatásfok és a kihasználtság jobb. A laposabb görbe esetében az adszorpciós zóna térben jobban elnyúlik, korábban eléri a töltet alját. Az adszorbens teljes kimerülése után az oszlopon nem történik többé eltávolítás, a szűrt víz koncentrációja meg fog egyezni a bemenővel. Sőt, ha deszorpció is végbemegy, akkor előfordulhat a megkötött anyagok kimosódása is, és a szűrőt elhagyó koncentráció nagyobb lehet, mint a bejövő. Ez előfordulhat például akkor, ha az adszorpció után a megkötött komponens valamilyen kémiai reakcióban az adszorbenshez kevésbé kötődő anyaggá alakul át.

➔ **Önálló kutatási feladat:** Jódszám mérése alapján vizsgáljon meg aktívszén-előállítási és -reaktíválási technikákat! Vizsgálja a hidraulikai és vízminőségi paraméterek hatását a jódszám időbeli változására! Tekintse át a szakirodalom alapján az aktívszén-szűrők méretezései eljárásait! Laboratóriumi kísérletben vegyen fel áttörési görbéket!

3.6. Arzénmentesítés

Az arzén eltávolítására alkalmas fő technológiákat a 3.2. táblázat sorolja fel.

A táblázattal kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a fordított ozmózisos eljárások hatásfoka napjainkban ennél már magasabb, azonban édesvizek kezelésére ritkán alkalmazzák. A vassal

és az alumíniummal történő koaguláció legfontosabb különbsége, hogy a vas az As^{3+} -at is jó hatásfokkal köti meg, míg az alumínium inkább csak az As^{5+} eltávolítására alkalmas. Egyes eredmények arra mutatnak, hogy a vas jelenléte az As^{3+} As^{5+} -é történő oxidációját is gyorsítja. Meszes lágyítás és ionsere inkább ipari vízlágyításnál fordul elő, ivóvízkezelésre nem jellemző. Az aktivált töltetek (főleg GEH = granulált vas-hidroxid, és AA = aktivált alumínium) elsősorban adszorpciót valósítanak meg. A táblázatban feltüntetett hatásfok pH=5,5–6,0 értékre vonatkozik, a valóságban előforduló pH=7–8 tartományban a hatásfok alacsonyabb. Ezeken felül számos aktivált töltet kapható már a piacon, például cérium-hidroxid.

3.2. táblázat: Arzén eltávolítására alkalmas technológiák (a szerző szerkesztése)

Tisztítási technológia	As^{3+} eltávolítás (%)	As^{5+} eltávolítás (%)
Fe koaguláció (ülepítés), szűrés	60	95
Al koaguláció (ülepítés), szűrés	15	80
Meszes lágyítás (pH=10)	20	65
Meszes lágyítás (pH=11)	70	99
Ionsere (SO_4^{2-} <100 mg/L)	0	>95
Aktivált töltetek	0	>98
Fordított ozmózis	60	>95

A táblázatban érdemes megfigyelni, hogy az öt vegyértékű arzenát jobb hatásfokkal távolítható el, mint a három vegyértékű arzenit. Ezért a vízkezelés során, ahogyan a vas(II)-t és mangán(II)-t vas(III)-á és mangán(IV)-gyé oxidáljuk, úgy az arzén öt vegyértékűvé oxidálása is célszerű. Fontos különbség a vas- és mangántalanításhoz képest azonban az, hogy az arzén a mangánnál is nehezebben oxidálható, tehát mindenképpen a levegő oxigénjénél erősebb oxidálószer szükséges. A másik lényeges különbség, hogy az arzén összetett ionokat képez, amelyek töltése túlnyomórészt negatív, így az arzén megkötése elsősorban pozitív felületi töltésű anyagokkal (három vegyértékű fémek, vas és alumínium) lesz lehetséges.

Az arzén és a három vegyértékű fémek reakcióit legfőképpen a pH, a szilikát és a foszfát befolyásolja, a kémiai háttérrel szóló fejezetben leírtak szerint. A technológiai tervezés és üzemeltetés szempontjából ezek jelentősége abban áll, hogy amíg az arzén koncentrációját 30–100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -ről akarjuk 10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ alá csökkenteni, addig a foszfát és a szilikát 500–5000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -es koncentrációkban (tehát 10–100 szoros mennyiségben) lehet jelen. Ez főleg az adszorpció eljárásoknál jelent gondot, ahol, még ha tízszer szelektívebb is az adszorbens az arzénre, a zavaró foszfát megkötése miatt hamar kimerül. Az adszorbens felületi töltése is befolyásolhatja az arzén megkötését. Ez az egyik legfőbb oka annak, hogy inkább a koagulációs eljárások terjedtek el hazánkban, mert a viszonylag olcsó fémekből nagy felesleget alkalmazva a megfelelő arzénel-távolítás könnyebben biztosítható.

➔ Önálló kutatási feladat: A szakirodalom alapján a vashoz hasonlóan készítsen listát a nyersvizekben előforduló arzénvegyületekről, -formákról! Tekintse át az arzén mérésére szolgáló analitikai módszereket, dolgozzon ki javaslatot a különböző arzénformák elkülönített mérési módszerére! Tekintse át a koagulációs szűrést, adszorpciót megvalósító szűrőkben végbemenő folyamatokat, és vázoljon fel egy vízminőséget leíró matematikai modellt!

3.6.1. Koagulációs szűrés

A koagulációs szűrés fő lépései: 1. az arzén oxidációja (ózon, permanganát stb.); 2. koaguláció, a fém-só bekeverése; 3. a szűrés. A szűrés során a fém-hidroxid-pelyhek kiválása a szemcsés szűrőközeg pórusiban megy végbe. Az arzén egyrészt a pelyhekhez, másrészt a szűrő felületén kialakuló fém-hidroxid-bevonathoz kötődik. Az alkalmazott vas(III) dózisa általában 1–10 mg/dm³ nagyságrendű, ezért a koagulációs szűrés során jelentős mennyiségű vasiszap keletkezik. A szűrőöblítésből származó arzén tartalmú zagy kezelése máig kérdéseket vet fel.

➔ Önálló kutatási feladat: Vizsgálja meg a vasiszaphoz különböző analitikai módszerekkel feltárható arzénformákat! Dolgozzon ki javaslatokat az arzéntartalmú vasiszapok, alacsony költségű, vízművön belüli végleges ártalmatlanítására! Vegye figyelembe a talajra és a szennyvizekre előírt arzénhatárértékeket!

3.6.2. Adszorpció

Az adszorpció során fém-sóadagolás nem történik, így a szűrő eltömődésére és gyakori öblítésére nem kell számítani. Az arzén oxidációja általában szükséges az adszorpció előtt is. Az adszorber működésnek ellenőrzése a szűrt víz arzéntartalmának gyakori (napi) vizsgálatát követeli meg, hiszen amikor az adszorber kimerül, az arzén „áttör” az adszorberen, és határérték fölé kerül a szűrt vízben. A foszfát az arzénhez hasonlóan adszorbeálódik a szűrőn, ezzel jelentősen csökkentve az adszorpciós kapacitást és lerövidítve az áttöréshez szükséges időt. Az áttörés bekövetkezte után az adszorpcióra szolgáló töltetet ki kell cserélni, vagy vegyszerrel regenerálni. A töltetcsere és a regenerálás költségei miatt az adszorpciós megoldások kevésbé terjedtek el.

➔ Önálló kutatási feladat: A szakirodalom alapján tárja fel az arzénadszorpció kinetikáját! Tervezzen kísérletet, amelyben egy adszorberen a foszfátmegkötődést vizsgálja! Alkalmas lehet-e az olcsón mérhető foszfát a bonyolult analitikai módszerekkel mérhető arzén áttörésnek jelzésére? Próbálja meg adszorpciót megvalósítani vassal különféle képpen bedolgozott, olcsón működtethető homokszűrőkben! Lehetséges-e egyszerűbben és olcsóbban adszorpciót megvalósítani, mint koagulációs szűrést?

3.7. Fertőtlenítés

A fertőtlenítés során az élő szervezetek, főként mikroorganizmusok inaktiválása, elölése történik. A tisztítási technológia egyes lépései (szűrés, derítés, különösen a membránultraszűrés) fizikailag is képes a kórokozókat visszatartani a vízből. A fertőtlenítés hatékonyságának ellenőrzésével kapcsolatban fontos kiemelni, hogy a biológiai vizsgálatok általában több napot vesznek igénybe, és csak visszamenőlegesen igazolják a vízminőséget. Bár léteznek online és gyors eredményt adó analitikai technikák is („bioassay”), azonban ezek sem a vízművekben nem elterjedtek, sem jogszabályokban nem jelentek meg. Ezért a fertőtlenítést preventív módon kell üzemeltetni.

Mikroorganizmusok esetében az eltávolítási, inaktiválási hatások általában igen magas (a darabszámokat tekintve), ezért a logaritmusos eltávolítási hatásfokot szokás megadni. Ennek értelmezése a következő:

$$LRV = \log_{10} \frac{\text{koncentráció a nyersvízben}}{\text{koncentráció a tisztított vízben}}$$

Így például $LRV=3$ megfelel 99,9%-os eltávolítási hatásfoknak, $LRV=5$ pedig 99,999%-nak.

A klórgázzal és a hipokloritoldattal történő fertőtlenítést itt nem részletezzük, az adagoló és tároló eszközök részletes leírása a vonatkozó szakirodalomban megtalálható. A fontosabb fertőtlenítési eljárásokat a 3.3. táblázat foglalja össze.

3.3. táblázat: Fertőtlenítési eljárások (a szerző szerkesztése)

	Nincs hosszú távú hatás	Tartós hatás
Fizikai módszerek	UV-fény, forralás, membránszűrés	
Kémiai módszerek	Ózon, hidrogén-peroxid	Klógáz, nátrium-hipoklorit, klórmész, monoklór-amin, klórdioxid
Vegyes módszerek	AOP	

3.7.1. UV-fertőtlenítés

Az UV-lámpák esetén fontos a fénycső tisztán tartásáról gondoskodni: a megtelepedő algák vagy a vízből kiváló szilárd anyagok a fényt elnyelhetik és a fertőtlenítés hatásfokát csökkenthetik. A tisztítást zárt tartályban elhelyezett UV-csövek esetén általában valamilyen automatikus gépi berendezés végzi, míg a nyitott medencékben, csatornáknak elhelyezett UV-csöveket manuálisan is szokás tisztítani.

Ugyanebből az okból kritikus a víz zavarossága és fényelnyelése is. Az UV-fény általában pár cm hosszon elnyelődik a vízben, ezért a fénycsöveket ennek megfelelő sűrűséggel kell telepíteni, illetve egyetlen fénycsövet tartalmazó tartály esetén a geometriai méreteket meghatározni. Az UV-lámpa energiafogyasztása fontos költség tényező, ezért az UV-rendszereket automatikus szabályozással látják el. Ez képes a fény elnyelődését mérni a vízben és a lámpa intenzitását automatikusan szabályozni (nagyobb zavarosság esetén az intenzitást növelni a megfelelő hatékonysághoz, átlátszóbb víz esetén csökkenteni az intenzitást a kisebb energiafogyasztás érdekében).

Az UV -lámpák teljesítményének jellemzésekor a legfontosabb paraméter a kisugárzott energia (W). Fontos paraméter a kisugárzott fény hullámhossztartománya is. A leghatékonyabb fertőtlenítést 254 nm hullámhossz környékén lehet elérni. Az UV-lámpák a valóságban nem egy diszkrét hullámhosszon sugároznak, az energia megoszlik egy adott hullámhossztartományban.

A berendezés hatékonyságát az UV-fény formájában kisugárzott energia és a felvett teljesítmény hányadosa adja meg, a lámpa típusától függően ez 10–40%-ra tehető. Az UV-dózis a következőképpen számítható:

$$D = I t f_t, \text{ ahol}$$

D az UV-dózis, energia/felület dimenzióban, szokásos mértékegysége például mWs/cm^2 . I a fényintenzitás teljesítmény/felület dimenzióban, mW/cm^2 . t a behatási idő és f_t a transzmittancia faktor (figyelembe veszi, hogy a kisugárzott energiának nem 100%-a nyelődik el a vízben). A behatási idő kiszámítható a reaktor térfogatából és a vízhozamból, illetve a lámpa hosszából és az átfolyási sebességéből. A pontos számításokhoz szükséges figyelembe venni az UV-lámpát tartalmazó

reaktor hidraulikáját, a tartózkodási idő eloszlását, a reaktor geometriáját és a fénysugárzás terjedését. A tényleges intenzitás meghatározása így igen bonyolult számításokra vezet.

Egy egyszerűsített számítást az alábbi példa mutat be. A germicidlámpát tartalmazó reaktor hasznos térfogata: $V=4000 \text{ cm}^3$. A lámpa átlagos és a biztonság javára csökkentett intenzitása az adott geometriai elrendezés mellett: $I=3,5 \text{ mW/cm}^2$.

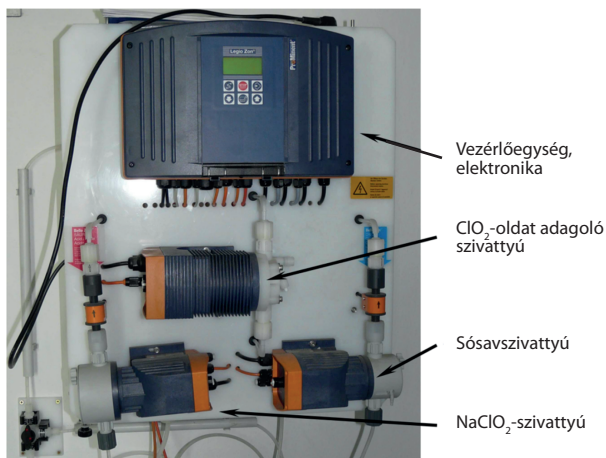
Amennyiben a tartályon $Q=20 \text{ L/perc}$ vízhozam folyik át az átlagos tartózkodási idő $T=V/Q=4 \text{ L}/20 \text{ L/perc}=0,2 \text{ perc}=12 \text{ s}$. Ebből a fertőtlenítéshez figyelembe vehető dózis:

$$D=I \cdot T=3,5 \cdot 12=42 \text{ mWs/cm}^2.$$

➔ **Önálló kutatási feladat:** A szakirodalom alapján mutasson be egy UV-dózisra vonatkozó számítási és mérési eljárást! A számítási összefüggések alapján próbáljon meg egy ideális lámpaelrendezést felvázolni!

3.7.2. Klór-dioxid

A klór-dioxid alkalmazása klórgáz vagy hipoklorit helyett a THM-vegyületek vagy ammónium jelenlétében a klóraminok képződésének problémáját többnyire kiküszöböli, bár más melléktermékek keletkezhetnek. A klór-dioxid előállításakor alkalmazott sósavfelesleg a berendezés közelében lévő vezetékeken fokozhatja a korróziót. A klór-dioxid alkalmazása során klorit- és klorationok képződnek, az előbbire a határérték $0,2 \text{ mg/dm}^3$. Mivel a klór-dioxid gáz erősen robbanásveszélyes, ezért a klór-dioxidot többnyire a helyszínen, vizes oldatban állítják elő. Erre a piacon számos technológia megjelent, a klór-dioxid-előállítás és kombinált rendszerekben (akár klórral együtt) történő alkalmazása folyamatosan fejlődik. A leggyakrabban alkalmazott előállítási módszer a nátrium-kloritból (NaClO_2) és sósavból történő klór-dioxid-előállítás.



3.10. ábra: Klór-dioxid-előállító és -adagoló berendezés (a szerző szerkesztése)

A 3.10. ábrán látható klór-dioxid-adagoló berendezésen az alsó két szivattyú szolgál a nátrium-klorit és a sósav felszívására, a berendezés hátoldalán két kisebb tartály foglal helyet. Az egyikben megtörténik a két oldat összekeveredése, és végbemegy a klór-dioxid-képződési reakció.

A másik tartály szolgál a tömény klór-dioxid-oldat tárolására, a harmadik szivattyú innen adagolja a klór-dioxid-oldatot a kezelendő vízbe.

A klór-dioxid előállítása egyensúlyi folyamat, ezért a minél hatékonyabb üzemhez általában a sósavat feleslegben adagolják (mert a nátrium-klorit a költségesebb alapanyag), így tolva el az egyensúlyt a klór-dioxid-képződés irányába. A klór-dioxid-előállítás hatásfoka nem állandó, több környezeti feltételtől is függhet (pH, klorid-ionok jelenléte), a berendezés hatékonyságát, az előállított klór-dioxid tisztaságát az alábbi törttel lehet kifejezni:

$$\text{Kitermelés} = \frac{[\text{ClO}_2]}{[\text{ClO}_2] + [\text{ClO}_2^-] + \frac{67,45}{83,45} [\text{ClO}_3^-]}$$

A nátrium-kloritból (NaClO_2) és sósavból történő előállítás esetén a kihozatal a 70–95%-os tartományban mozoghat. Emiatt a bizonytalanság miatt a berendezések beállítását mindig gondosan kell ellenőrizni, és rendszeres méréssel nyomon követni a klór-dioxid-tartalmat.

➔ **Önálló kutatási feladat:** A szakirodalom alapján tekintse át a klór-dioxid mérésére szolgáló analitikai eljárásokat, és ezek alapján az előállítás hatékonyságának jellemzését! Végezzen kísérleteket a klór-dioxid-előállítás hatékonyságának mérésére, mutassa be a mérést zavaró tényezőket!

3.7.3. Ózon

Az ózon legfontosabb alkalmazási területe az előkezelés során történő oxidáció. Ezzel elsősorban az íz- és szagrontó anyagok távolíthatók el, vagy más szerves anyagok roncsolhatók biológiailag könnyen lebomló formára. Az ózon hatékonyan oxidálja a vasat, mangánt és arzént, bár a mangán esetében figyelemmel kell lenni a permanganátképződés lehetőségére is.

Az ózonozás során az ózongenerátor oxigén tartalmú gázból vagy tiszta oxigénből elektromos ív segítségével állítja elő az ózonos gázt, amelyet az oxigénbevitelnél ismertetethez hasonló módon lehet beoldani a kezelendő vízbe. Fontos különbség ózon esetében, hogy egészségkárosító hatása miatt zárt rendszert kell kialakítani, és a távozó ózon tartalmú gázban a maradék ózont megsemmisíteni. Az ózon elbomlása a vízben elsőrendű kinetikát követ, felezési ideje 0,2–10 percre tehető.

3.7.4. További eljárások

Az klasszikus fertőtlenítési eljárások mellett érdemes említés szintjén foglalkozni az úgynevezett nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal (AOP = advanced oxidation processes); ezek nemcsak ipari vízkezelésben, de bizonyos szennyezőanyagok eltávolításban is egyre nagyobb szerephez jutnak (3.5. táblázat). Az eljárások lényege általában valamilyen reakcióképes szabad gyök (többnyire hidroxilgyök) előállítása, amely magas oxidáló képességgel rendelkezik.

A nagyhatékonyságú oxidáció fő célja a más úton el nem távolítható komponensek lebontása, úgymint íz- és szagrontó anyagok, VOC (illékony szerves anyagok), peszticidek, kőolajszármazékok, huminanyagok, valamint prekursorok eltávolítása, amelyekből később fertőtlenítési melléktermékek keletkezhetnek. A nagyhatékonyságú oxidáció elvben képes a szerves anyagokat egészen szén-dioxidra és vízre roncsolni, gyakorlatilag az ózonozásnál megismert eljáráshoz

hasonlóan általában elegendő, ha biológiailag lebontható, kisebb molekulákka sikerül alakítani az eltávolítandó anyagot.

3.5. táblázat: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (a szerző szerkesztése)

Homogén közegben	Heterogén közeg (szilárd fázis)
ózon/UV	vas(II)/hidrogén-peroxid (Fenton-reakció)
ózon/hidrogén-peroxid	vas(II)/hidrogén-peroxid/UV (Fenton-reakció)
hidrogén-peroxid/UV	titán-dioxid/UV

3.8. Membráneljárások

Amikor az ivóvíztisztításban alkalmazott eljárásokat az eltávolítandó komponensek szerint osztályozzuk, akkor a membrántechnológiákat érdemes külön tárgyalni, mert egy membránszűrési folyamat többféle komponens eltávolítására is alkalmas. Az eltávolított szennyezők körét vizsgálva két, napjainkban is fejlődő és elterjedőben lévő membránszűrési eljárást érdemes vizsgálni: az ultraszűrést és a fordított ozmózist, illetve az utóbbival rokon eljárásokat, az elektrodialízist és a forward ozmózist.

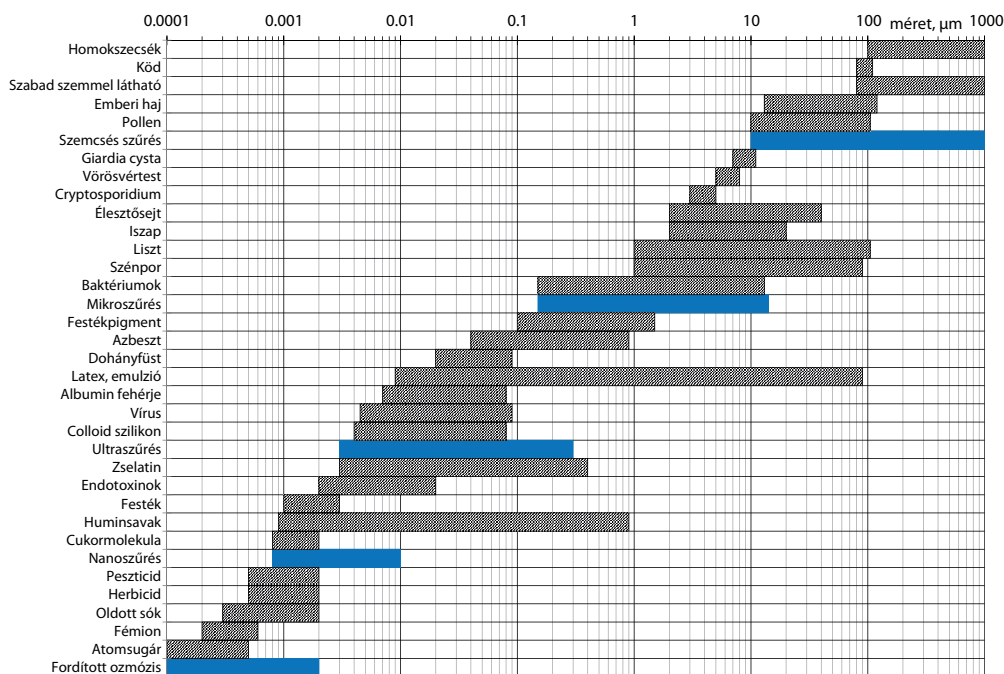
Az egyes komponensek, anyagok jellemző méretét és a különböző szűrők pórusméretét, részméretét a 3.11. ábra tünteti fel.

Az ivóvíztisztításban az ultraszűrés fő alkalmazási területe a felszíni vizek tisztítása, ahol az ultraszűrés a derítést és a szemcsés közegen át történő szűrést követően elsősorban a protozoák és a vírusok visszatartására alkalmas, de az oldott anyagok kivételével hatékonyan képes csökkenteni minden olyan komponens mennyiségét, amely a megelőző tisztítási fokozatokon átjutott. Megfelelő vízminőség esetén az ultraszűrő alkalmas a derítést közvetlenül követő fázis-szétválasztásra is, ezzel kiváltva a nagy helyigényű ülepítőket és homokszűrőket.

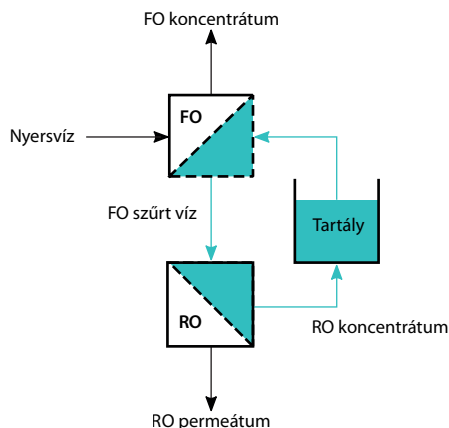
A nanoszűrés képes visszatartani a nagyobb molekulásúlyú oldott anyagokat, de a vízben oldott sók többségét átengedi. Napjainkban az ivóvíztisztításban jellemzően inkább az ultraszűrés van elterjedőben.

A fordított ozmózis a víz sótalanítására alkalmas. Ipari víztisztítás során a víz lágyítására használható, üzemi méretekben ivóvíz előállítására a magas költségek miatt csak ott használják, ahol a tengervízen vagy a magas sótartalmú vízen kívül más vízbázis nem áll rendelkezésre. Kisebb méretekben az ivóvíz háztartáson belüli sótalanítására, laboratóriumi eszközökben, illetve mobil, időszakos víztisztító berendezésekben is használják.

A forward ozmózis elsősorban szennyvizek, erősebben szennyezett vizek tisztítására alkalmas. Az eljárás elvét a 3.12. ábra szemlélteti. Ennek során a szennyezett víz az FO-val jelzett, forward ozmózist megvalósító membránra kerül. Ennek a membránnak a másik oldalán tömény, magas sótartalmú víz van, amelynek hatására a szennyezett vízzel érintkező oldalról az ozmózis és az alkalmazott többletnyomás hatására a víz átáramlik a membránon, miközben a szennyezőanyagok az FO-koncentrátumban maradnak. Ezt a koncentrátumot általában visszavezetik a folyamat elejére. Az így megtisztult, de magas sótartalmú víz egy fordított ozmózisos berendezésre kerül, amely a hagyományos módon a magas sótartalmú koncentrátumból sótalanított vizet, permeátumot állít elő. Az RO koncentrátuma ezután visszavezetésre kerül az FO-membránra, ahol az FO-n átszűrődő vízzel ismét hígul.



3.11. ábra: Szennyező anyagok és szűrők pórusainak jellemző méretei (a szerző szerkesztése)



3.12. ábra: Forward ozmózis elve (a szerző szerkesztése)

Fejezetzáró kérdések

1. Soroljon fel az ivóvíz minőségi követelményeire vonatkozó jogszabályban számszerű értékkel meghatározott komponenseket, legalább tízet!
2. Milyen fizikai összefüggések határozzák meg a gázok vízben való oldódását (képlet és jelölések magyarázata)?

3. Ismertesse a mész–szénsav egyensúlyt mint pufferrendszert, reakcióegyenletek felhasználásával!
4. Milyen folyamatok mennek végbe a szűréssel történő vastalanítás során?
5. Ismertesse a biológiai ammóniumeltávolítás alapelvét, az üzemeltetés során vizsgálandó kritikus jellemzőket!
6. Rajzolja fel a törésponti görbét, reakcióegyenletek segítségével ismertesse jellemző szakaszait!
7. Ismertesse az adszorpció elvét, a befolyásoló fizikai paramétereket, az aktív szén lehetséges alkalmazási céljait az ivóvíztisztításban.
8. Sorolja fel és hasonlítsd össze az arzén eltávolítására alkalmas technológiákat!
9. Hasonlítsa össze a klórgázzal vagy hipoklorittal és a klór-dioxiddal történő fertőtlenítést!
10. Ismertesse a fordított ozmózis és a forward ozmózis működési elvét, a kiszűrhető anyagok körét!

Ajánlott irodalom

- 201/2001. (X. 25.) Korm. rendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről.
- Abdul-Ahad YM. Design Criteria of an Activated Carbon Bed for Dechlorination of Water. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. 2008(9):41–49.
- Desiderios DM, Nibbering NM. *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Hoboken: Wiley & Sons; 2010. 1062 p.
- Edwards M. Chemistry of Arsenic Removal During Coagulation and Fe-Mn Oxidation. *Journal of the American Water Works Association*. 1994 86(9):64–78.
- Fair GM, Geyer JC, Okun DA. *Water and Wastewater Engineering*. New York: Wiley and Sons; 1968. 489 p.
- Harmen L. Modeling subsurface iron removal. [PhD-értekezés. Technische Universiteit Delft]. Delft: Water Management Academic Press; 2011. 156 p.
- Kim JW. The modeling of arsenic removal from contaminated water using coagulation and sorption. [PhD-értekezés]. Texas: Texas A&M University; 2005. 327 p.
- Lide DR, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [Internet version]. Boca Raton (FL): CRC Press; 2005. 2660 p.
- Mészáros G. Felszín alatti víz tisztítása. [Kézirat]. Baja: Eötvös József Főiskola; 1998. 53 p.
- Samuel FD, Osman AM. *Chemistry of Water Treatment*. New York: CRC Press; 1998. 600 p.
- Sharma SK. Adsorptive Iron removal from groundwater. *Lisse: Swets & Zeitlinger B.V.*; 2001. 220 p.
- Sperlich A. Phosphate adsorption onto granular ferric hydroxide (GFH) for wastewater reuse. [PhD-értekezés.]. Berlin: Technische Universität, Fakultät III – Prozesswissenschaften; 2010. 138 p.
- Stumm W, Lee GF. Oxygenation of Ferrous Iron. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1961(53):143–146. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50614a030>
- Stumm W, Morgan JJ. *Aquatic Chemistry*. New York: Wiley-Interscience; 1970. 583 p. DOI: <https://doi.org/10.4319/lo.1971.16.3.0595>
- Vincze L, Mátrai I, Kökény I. Arzéneltávolítás fizika-kémiai alapjai. In: Tóth S szerkesztő. *Arzén és ammónium eltávolítás az ivóvízellátásban*. Baja: Eötvös József Főiskolai Kiadó; 2017. p. 141–158.
- Szolnoky C, Mészáros G. Felszíni víz tisztítása. [Kézirat]. Baja: BME Vízgazdálkodási és Vízépítési Intézet; 1980. 19 p.