

Nagykanizsa MJV Önkormányzata a Soós Ernő Víztechnológiai Kutató-Fejlesztő Központ
közreműködésével, a

II. Soós Ernő Tudományos Konferencia

Víz- és szennyvízkezelés az iparban 2015

címmel, 2015. október 28-án megrendezett konferencia-előadásainak
tanulmánykötete.

ISBN 978-615-80364-0-5

Konferencia szervezőbizottság tagjai:

Dénes Sándor (Nagykanizsa MJV Önkormányzatának polgármestere)
Dr. Birkner Zoltán (Pannon Egyetem Nagykanizsai Kampusz, igazgató)
Dr. Galambos Ildikó (Pannon Egy. Soós Ernő Víztech. Kutató-Fejlesztő Központ, kutatásvezető)

Barabás Enikő
Berkesné Rodek Nóra
Dr. Bíró Ildikó
Dr. Ernszt Ildikó
Dr. Keller Krisztina
Dr. Németh Kornél
Dr. Péter Erzsébet
Dr. Rác Gábor

Gerencsérné dr. Berta Renáta
Kaszás Nikoletta
Letenyei Beáta
Surányi Kinga
Szabó Ádám
Szekeres László
Takács Csaba

Tartalomjegyzék:

Tartalomjegyzék:	2
A konferencia programja	3
Forward Osmosis in Water Production Processes & Biomimetics membrane used in FO as alternative (Irena Petrinic, Jasmina Korenak, Claus Hélix-Nielsen)	8
Triklóretén biológiai bontásának követése anaerob mikrokozmoszok gázkromatográfiás vizsgálatával (Jurecska Laura, Nagymáté Zsuzsanna, Romsics Csaba, Pál Róbert, Márialigeti Károly)	16
Mikrobiológiailag irányított komposztálás, szennyvíziszapból termék (Sáry András).....	21
Csak a fordított ozmózisos sótalánítás lehet környezetbarát kazánpótvíz-előkészítő technológia? (Hilt László)	29
Szilikát hatása koagulációs arzénmentesítés során – laboratóriumi léptékű vegyszeres kezelés és membránszűrési kísérletek eredményei (Dr. Laky Dóra).....	40
Tsurumi japán szivattyúk a vízi közmű szolgáltatás területén, új – más megoldások (Liptay Tamás)	50
Csatornák bűzhatásának megelőzése töredék költségen, új technológiával (Horváth Gábor)	52
Szennyezett vizekből történő nehézfém adszorpció vizsgálata egy speciális gombakomposzttal (Czikkely Márton, Samuel Meier, Bálint Ágnes).....	57
A biológiai szűrésről axiomatikus szemléletben (Tolnai Béla)	64
Alkoholok kinyerése technológiai hulladékvizekből organofil és hidrofil pervaporációval (Tóth András József, Haáz Enikő, André Anita, Mizsey Péter).....	81
Membránszűrőben végbemenő anyagtranszport matematikai modellezése (Lakner József, Lakner Gábor, Bélaifiné Bakó Katalin)	88
Az Orosháza–Gyopárosfürdő geotermikus rendszer üzemelési tapasztalatai víz-geokémiai szempontból (Kerékgyártó Tamás)	102
Treatment of real textile wastewater in an anaerobic - aerobic membrane bioreactor followed by ozonation (Jasmina Korenak, Claus Hélix-Nielsen, Irena Petrinic)	109

A konferencia programja

- 9:30-10:00** Regisztráció
- 10:00-10:15** Köszöntő beszédek: Dr. Gelencsér András, a Pannon Egyetem rektora; Dénes Sándor, Nagykanizsa MJV polgármestere
- 10:15-12:30** Plenáris előadások
- 12:30-14:00** Ebéd, mellette ipari kiállítói standok és tudományos poszterek megtekintése
- 13:20-14:00** Magyar Kémikusok Egyesülete Membrántechnikai Szakosztályi Ülés (helyszín: Nagykanizsai Kampusz igazgatói tárgyaló)
- 14:00-16:30** Szekció előadások
- 16:30-17:00** Zárás, szekció elnökök értékelése

Plenáris előadások (Elnök: Dr. Birkner Zoltán)

- 10:15-10:45** Dr. Nemcsók Dénes, Környezeti és Energiahatékonysági Operatív Programokért Felelős Helyettes Államtitkár: Európai Uniói forrásból megvalósuló víz- és szennyvíztisztítási projektek tapasztalatai
- 10:45-11:20** Balla Krisztián, Nemzeti Fejlesztési Programiroda Nonprofit Kft. KEHOP szakmai vezetője: A Nemzeti Fejlesztési Programiroda szerepe az EU-s finanszírozású programokban
- 11:20-11:35** Dr. Galambos Ildikó, Soós Ernő Víztechnológiai Kutató-Fejlesztő Központ szakmai vezetője: Industry and science hand in hand
- 11:35-11:40** Soós Ernő Ifjú Kutatói Díjak átadása
- 11:40-11:55** Hegedűs Péter, Soós Ernő Ifjú Kutatói Díj MSc nyertese: Photodegradation of Triton X-100 with immobilized TiO₂
- 11:55-12:10** Dr. Veréb Gábor, Soós Ernő Ifjú Kutatói Díj PhD nyertese: Decontamination of environmental pollutants by UV- and visible light-active titanium dioxide-based photocatalysts
- 12:10-12:30** Cseresnyés Péter, Munkaerőpiacért és Képzésért Felelős Államtitkár: A Soós Ernő Víztechnológiai Kutató-Fejlesztő Központ, mint innovációs minta Magyarországon

International section (Chairman: Gábor Lakner)

- 14:00-14:15** Irena Petrić PhD, assistant professor (University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering): Forward osmosis in water production processes & biomimetics membrane used in FO as alternative
- 14:15-14:30** Arijit Nath PhD, postdoctoral fellow (Corvinus University of Budapest, Faculty of Food Science, Department of Food Engineering): Development and application of membrane integrated hybrid bioreactor – A two fold solution of waste water valorization and dilemma of waste water disposal
- 14:30-14:45** Zoltán Takács PhD, chieftechnician (Veolia Water Solutions & Technologies Magyarország Zrt.): MBBR-technology – a good choice in the industrial wastewater treatment
- 14:45-15:00** Edit Cséfalvay PhD, assistant professor (BME, Department of Energy Engineering): Hardness reduction of thermal waters by membrane filtration
- 15:00-15:15** Coffee break
- 15:15-15:30** István Gábor Hatvani PhD, researcher (HAS, Institute for Geological and Geochemical Research, Research Center for Astronomy and Earth Sciences): Natural treatment of diffuse and point-source nutrient loads with a coupled wetland-pond system (W Hungary)
- 15:30-15:45** Laura Jurecska PhD, assistant lecturer (Eötvös Lorand University, Department of Microbiology): Biodegradation of trichloroethene in anaerobic microcosmos followed by gas chromatography
- 15:45-16:00** Péter Hancz, project manager (Hidrofilt Ltd.): Rehabilitation of two water treatment plants in Sri Lanka
- 16:00-16:15** Gábor Rác PhD, researcher (Soós Ernő Water Technology Research and Development Center): Operational experiences of ultrafiltration in water treatment systems

Ipari szekció I. (Elnök: Dr. Lakó Dóra)

- 14:00-14:15** Hideg Miklós, ügyvezető igazgató (GE Water and Process Technology): Egy új út az energiasemleges szennyvíztisztításhoz
- 14:15-14:30** Horváth Gábor, biológus mérnök, ügyvezető igazgató (Horváth Gábor Környezetmérnöki Kft.): Csatornák bűzhatásának megelőzése töredék költségen, új technológiával
- 14:30-14:45** Várszegi Csaba, műszaki tanácsadó (Magyar Víziközmű Szövetség): Víziközművek ivóvízhálózatának helyzete, gömbgrafitos csövek fektetéseinek tömeges hibái napjainkban

- 14:45-15:00** Dr. Orosz Árpád, értékesítési vezető (Grundfos South East Europe Kft.): Klór-dioxid előállító berendezések
- 15:00-15:15** Kávészünet
- 15:15-15:30** Papócsi György, ügyvezető igazgató (Hidrofilt Kft.): Új szanitálási eljárások a gyógyszeripari vízkezelésben
- 15:30-15:45** Dudás György, tervező, okl. bányamérnök (VIKUV Zrt.): Magyar vízügyi projekt Etiópiában
- 15:45-16:00** Devecseri Mátyás, mérnök asszisztens (BME, Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék): Törésponti klórozáson alapuló technológia üzemoptimalizációja
- 16:00-16:15** Liptay Tamás, Tsurumi Pump termékmenedzser (Verbis Kft.): Tsurumi japán szivattyúk a vízi közmű szolgáltatás területén, új-más megoldások
- 16:15-16:30** Dr. Laky Dóra, egyetemi docens (BME, Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék): Szilikát hatása koagulációs arzénmentesítés során - laboratóriumi léptékű vegyszeres kezelés és membránszűrési kísérletek

Ipari szekció II. (Elnök: Dr. Bíró Ildikó)

- 14:00-14:15** Hilt László, energetikai szakértő: Csak a fordított ozmózis sótalanítás lehet környezetbarát kazánpótvízelőkészítő technológia?
- 14:15-14:30** Szita Gábor, elnök (Magyar Geotermális Egyesület): Használt termálvizek víztisztítási igénye
- 14:30-14:45** Dr. Mezőhegyi Gergő, kutatás-fejlesztési menedzser (Inwatech Kft.): Fotokatalitikus és vegyszermentes vízfertőtlenítés
- 14:45-15:00** Sáry András, ügyvezető (Biopsol Kft.): Szennyvíziszapok stratégiái hasznosítása
- 15:00-15:15** Kávészünet
- 15:15-15:30** Boda Balázs, vízellátási főmérnök (KAVÍZ Kft.): A KAVÍZ Kaposvári Víz- és Csatornamű Kft. működési területén KEOP program keretében telepített/tervezett ivóvíztisztító technológiák szakmai értékelése
- 15:30-15:45** Bognár Ferenc, vezető biológus (EMVIR Nonprofit Kft.): Szennyvíztisztítás költségeinek csökkentése a baktériumok környezetének tudatos befolyásolásával
- 15:45-16:00** Szommer István, ügyvezető igazgató (PureMedion Ltd.): Fényenergia aktivált nanotechnológián alapuló vízkezelés extrém helyzetekben
- 16:00-16:15** Ilcsik Csaba, ügyvezető (Knot Kft.): WaterScope egy online mikrobiológiai monitoring eszköz
- 16:15-16:30** Fónagy Orsolya, PhD hallgató (Pannon Egyetem, Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola): Ipari szennyvíz tisztítása eleveniszapos és fotokémiai módszerrel

Tudományos szekció I. (Elnök: Dr. Kunsági-Máté Sándor)

- 14:00-14:15** Dr. Kunsági-Máté Sándor, tanszékvezető, egyetemi docens (PTE-TTK, Általános és Fizikai Kémia Tanszék): A víz egyes biner elegyében megfigyelt érdekes kölcsönhatások
- 14:15-14:30** Dr. Földényi Rita, egyetemi docens (Pannon Egyetem, Környezettudományi Intézet, Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék): A víz egyes szerves mikroszennyezőinek átalakulása nátrium-hipoklorit hatására
- 14:30-14:45** Gali Attila, területi képviselő (Waters Kft.): Az Európai Vízkirányelvben előírt kimutatási határok analitikai mérhetősége Waters UPLC-tandem kvadrupól rendszerekben
- 14:45-15:00** Kovács Gábor, területi képviselő (Hach Lange Kft.): SL 1000 párhuzamos analizátor
- 15:00-15:15** Kávészünet
- 15:15-15:30** Kubovics Ferenc, ügyvezető (Labsystem Kft.): Sterilizálás autoklávval, amely egyszerű, biztonságos, reprodukálható és validálható
- 15:30-15:45** Kovács Zsófia, egyetemi tanársegéd (Pannon Egyetem, Környezetmérnöki Intézet): Felszíni víz monitoring rendszer alkalmazása és a kapcsolódó szakértői rendszer bemutatása
- 15:45-16:00** Czikkely Márton, doktorjelölt (Szent István Egyetem, Környezettudományi Doktori Iskola): Szennyezett vizekből történő nehézfém adszorpció vizsgálata egy speciális gombakompozittal
- 16:00-16:15** Gerencsérné Dr. Berta Renáta, kutató (Soós Ernő Víztechnológiai Kutató-Fejlesztő Központ): Mikroszennyezők előfordulása és eltávolítási lehetősége különböző típusú vizekből

Tudományos szekció II. (Elnök: Dr. Lakner József)

- 14:00-14:15** Dr. Kristóf János, egyetemi tanár (Pannon Egyetem, Analitikai Kémia Intézeti Tanszék): Kaolinit nanokompozitok előállítása és fotokémiai alkalmazása
- 14:15-14:30** Dr. Domokos Endre, egyetemi docens (Pannon Egyetem, Környezetmérnöki Intézet): Szennyvíztisztítás energiamérlegének elemzése
- 14:30-14:45** Dr. Kárpáti Árpád, egyetemi docens (Pannon Egyetem, Környezetmérnöki Intézet): A szennyvíztisztítás forradalmian új irányzata
- 14:45-15:00** Tóth András József, tanársegéd (BME-VBK, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék): Alkoholak kinyerése technológiai hulladékvizekből organofil és hidrofil pervaporációval
- 15:00-15:15** Kávészünet

- 15:15-15:30** Tóth János, műszaki igazgató (Gránit Gyógyüdő Zrt.): Vízhőszigetelési tapasztalatok a Zalakarosi Fürdő elfolyó termálvizeinek mesterséges tóban történő felhasználásáról
- 15:30-15:45** Kerékgyártó Tamás, tudományos segédmunkatárs (Magyar Földtani és Geofizikai Intézet): Az Orosháza-Gyopárosfürdő geotermikus rendszer üzemelési tapasztalatai víz-geokémiai szempontból
- 15:45-16:00** Barabás Enikő, kutatási asszisztens (Soós Ernő Víztechnológiai Kutató-Fejlesztő Központ): Termálvíz kivétel fenntarthatósága
- 16:00-16:15** Tolnai Béla, ügyvezető (BioModel Bt.): A biológiai szűrőről axiomatikus szemléletben
- 16:15-16:30** Dr. Lakner József, tudományos munkatárs (Soós Ernő Víztechnológiai Kutató-Fejlesztő Központ): Membránreaktorokban végbemenő anyagtranszport matematikai modellezése

Forward Osmosis in Water Production Processes & Biomimetics membrane used in FO as alternative

Irena Petrinic¹, Jasmina Korenak¹, Claus Hélix-Nielsen^{1,2}

¹University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering
Smetanova ulica 17, SLO-2000 Maribor, Slovenia

²Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering,
Miljøvej 113, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark,

irena.petrinic@um.si; jasmina.korenak@um.si clhe@env.dtu.dk

Abstract

In recent years, membrane technology has been widely used in wastewater treatment and water purification. Membrane technology is simple to run and produces very high quality water for human consumptions and industrial purposes. One of the promising technologies for water and wastewater treatment is the application of forward osmosis (FO). This technology has several advantages over the existing technologies, such as, spontaneity of mass transport that eliminates the need for operation with high hydraulic pressure. Hence, it provides an opportunity for saving energy. However, there are many limitations that still need to be addressed. One of the current challenge is the preparation of second generation membrane. The biomimetic membranes (aquaporin) are such a recent development in FO process that improves the membrane separation and flux. The present study review the effectiveness of aquaporin FO membranes for different applications.

Introduction

Forward Osmosis (FO) is one such recent achievement which is considered as a promising membrane process and potentially a sustainable alternative to reverse osmosis (RO) process for wastewater reclamation and sea/brackish water desalination. FO has shown good performance in a variety of applications, such as, in concentrating, [1, 2] wastewater treatment [3, 4] and it is also attracting attention as a potential technology to augment water supplies using seawater [5] and wastewater [6, 7].

Nevertheless, membrane fouling decline its large scale applications. To reduce the membrane fouling in FO, many improvements were attempted, e.g. synthesis of different membrane materials, fabrication of membrane modules, membrane coating etc. Further, there have been improvements in the productivity and decrease in the cost of synthetic membranes used for water and wastewater applications.

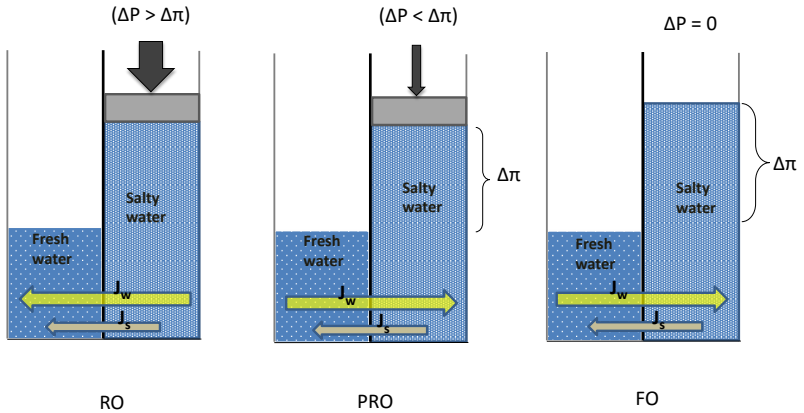
One of the novelties in membrane development research field is biomimetic membranes incorporate in separation processes [8]. Biomimetics is defined as the study of the structure and function of biological systems and processes as models or inspiration for the sustainable design and engineering of materials and machines. Aquaporins (AQPs) in biological membranes are water channel proteins that are precisely engineered by nature [9]. These are highly selective and have efficiently transport water molecules across the cell membrane.

Osmotically driven membrane processes

FO is a membrane process in which no hydrostatic pressure is applied. The transport of water molecules across a semi-permeable membrane occurs due to the osmotic pressure difference of solutions on either sides of the membrane. The natural flow of water goes from the low solute concentration to the high solute concentration across a semi-permeable membrane to equilibrate the osmotic pressure difference.

PRO is an osmosis process in which there is a hydraulic pressure applied to the high concentration solution, but the osmotic pressure difference is higher, so the water flux is still opposite to the flux in RO process. PRO possesses characteristics intermediate between FO and RO, where water from a low salinity feed solution (FS) diffuses through a membrane into a pressurized high salinity draw solution (DS). In order for water transport to occur, the osmotic pressure difference between the FS and DS should exceed the hydrostatic pressure on the DS side. A PRO application is proposed for power generation which can be achieved by de-pressurizing the diluted seawater through a hydro-turbine or generator set [10-12].

The processes like RO are pressure-driven, since they need applied pressure to transport water through a semipermeable membrane (Fig. 1.).



1. Figure. Osmotic processes in membrane filtration. ΔP is applied hydraulic pressure; $\Delta\pi$ is osmotic pressure difference between the two solutions; J_w is water flux.

Fig. 1 describes the flux directions of the permeating water in the RO, PRO and FO processes respectively. The theoretical water flux across the membrane (J_w) is calculated using a variation of Darcy's law (Eq. 1):

$$J_w = A_w \times (\sigma \Delta\pi - \Delta P) \quad (1)$$

Where, A_w is the pure water permeability coefficient of the membrane, ΔP is the applied hydrostatic pressure, $\Delta\pi$ is the differential osmotic pressure, and σ is the reflection coefficient defined as the ratio between the negative solute-water phenomenological coefficient and pure water permeability [13]. A perfect semipermeable membrane has $\sigma = 1$.

Forward osmosis process

The semi-permeable membranes used in FO has similar solute rejection range as RO membranes. Purified water is produced during the process and the DS is concentrated. Thus, FO offers several advantage; (i) high rejection of a wide range of contaminants, (ii) reduction in energy consumption, (iii) lower brine discharge, and (iv) lower membrane fouling propensity compared to pressure-driven membrane processes[3, 14]

The main challenges in FO process are:

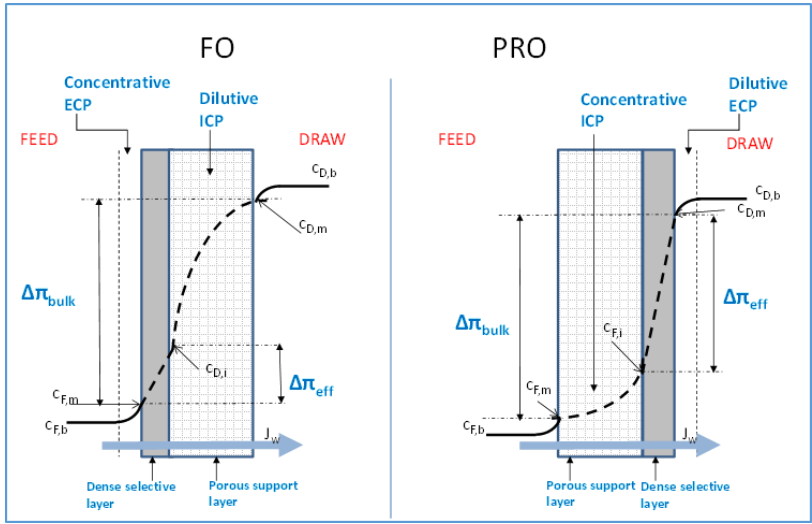
- development of high performance FO membranes,
- reduction in concentration polarisation of membranes,
- the solutes in DS must have high diffusivity and low permeability areas of the membrane and
- economical way of reuse and regeneration of DS.

Draw Solution

Many studies have been performed to discover appropriate draw solutes over the past few decades [15, 16]. An ideal DS needs to fulfil further requirements, such as, generation of a high osmotic pressure, the reverse flux of the draw solute must be minimal, regeneration of DS has to be economical, and finally, a draw solute is preferred to have a low molecular weight and low viscosity to reduce the concentration polarisation. Additionally, many other chemicals have been studied as the draw solutes [17]. Some studies used a magnetic and/or hydrophilic nanoparticles as a DS [18, 19]. However, it seems that there are only few that can be selected as a perfect draw solute.

Concentration polarisation in FO

In osmotic processes, concentration polarization (CP) can occur on both sides of the membrane (Fig. 2.). CP in FO is caused by the concentration difference between the FS and the DS across the membrane. Differently than CP in RO process, in FO the CP could be categorized as **external concentration polarisation** (ECP) and **internal concentration polarisation** (ICP). Generally, ECP occurs at the active rejection layer, whereas ICP occurs within the porous support layer [20]. Both ECP and ICP causes significant reduction of the driving force through the membrane, which results in much lower water flux than expected [21].



2. Figure. Demonstration of dilutive ICP and concentrative ICP across an asymmetric FO membrane in FO mode (left side) and PRO mode (right side).

Concentrative ECP occurs when the active layer is facing the FS, while dilutive ECP occurs when the active layer is facing the DS [16]. Both concentrative and dilutive ECP reduces the osmotic driving force across the membrane. However, the negative effect of ECP on the performance of the FO process can be mitigated by increasing the flow velocity and turbulence at the membrane surface or by controlling water flux, although this is limited by the low permeate water flux produced in the FO process [20, 21].

Nowadays, asymmetric membranes are mostly used. Their structure comprises a thin selective layer and a thick, nonselective porous support layer. Hence, the effective osmotic pressure of a solution is only established at the interface with the selective layer, the asymmetric structure of membrane ensures that one of the boundary layers occurs within the support layer, resulting in ICP. Concentrative ICP occurs when the active layer of the membrane is facing the DS. Under this conditions draw solute accumulate at the interface between the active layer and the support layer, and the effective driving force is reduced. Dilutive ICP occurs when the active layer of the membrane is facing the FS. The water flux from the FS dilute the DS in the porous support, resulting in a decrease in the transmembrane osmotic pressure.

Reverse draw solute permeation

In FO, solutes diffuse in two directions: from the feed into the DS (i.e., forward diffusion) and simultaneously from the DS into the feed (i.e., reverse diffusion). Reverse diffusion is different from back diffusion which is a result of CP phenomena in the feed-membrane boundary layer [22, 23]. Reverse permeation of solutes from the DS into the FS decreases the osmotic driving force. Consequently this reduces the membrane efficiency in both PRO and FO [24]. In a FO system, this could dramatically increase the costs of the process.

The flux of a solute (J_s) through semipermeable membranes is governed by chemical potential gradients and is commonly described by Fick's law [23], Eq. 2:

$$J_s = B(C_{D,i} - C_{F,m}) \quad (2)$$

Where B is the solute permeability coefficient, C_i and $C_{F,m}$ represent the solute concentration at the membrane-solution interface on the DS side and FS side, respectively.

Biomimetic membranes used in FO

With the advent of research on development of FO membranes over the last decade, the first generation FO membranes (CTA) is getting replaced by new FO membranes, such as carbon nanotubes (CNTs) based membranes and aquaporins (AQPs) based biomimetic membrane. Bio-inspired membranes, such as aquaporin-based, were judged to offer the best chance for revolutionary performance but were also seen as furthest from commercialization [25, 26].

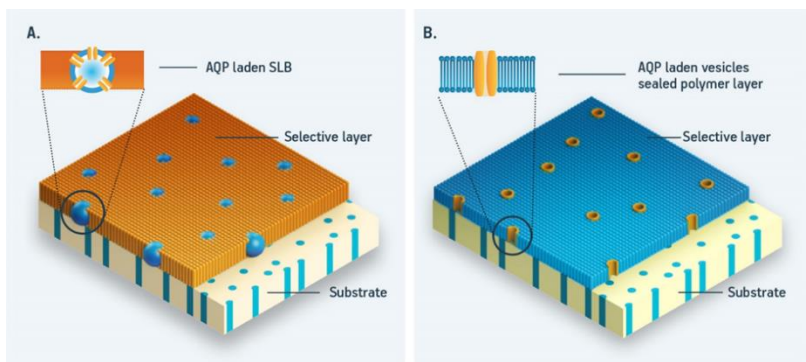
Biomimetics is defined as the study of the structure and function of a biological system and process as models or inspiration for sustainable design and engineering of materials and machines.

Biological membranes have an excellent water transport characteristics, certain membranes were able to control the permeability over a wide range. They employ natural proteins known as AQPs to regulate the flow of water, providing increased permeability and near-perfect solute rejection [27]. This provides a challenge for science, to mimic biological membranes by incorporating AQPs into biomimetic membranes for water reuse. AQP act as water channels which selectively allow water molecules to pass through it, while the transport of ions, protons, hydroxyl ions, and smaller molecules are rejected by an electrostatic tuning mechanism of the channel interior. AQP membranes are said to be 100 times more permeable than commercial RO membranes [28]. Presence of such exclusive water channel in AQP and its addition in membranes improve membrane filterability and applications.

AQPs are a class of membrane-spanning proteins that primarily transport water across the cell membrane [9]. It has a unique structure that allows them to transport water while excluding all other solutes. This flow is in the direction of the osmotic gradient. They have an hourglass architecture and "pore openings" of around 3 Å lined with mostly hydrophobic amino acids [29, 30]. Additionally, some members of the AQP family have excellent solute retention capabilities for very small solutes such as urea, glycerol and glucose even at high water transport rates [31].

In the AQP family, Aquaporin Z (AQPZ) is of particular interest for FO applications, because it is the smallest and simplest member. The protein can be expressed in *Escherichia coli* (*E. coli*) and purified in high concentrations and has been reported to be quite stable under different reducing conditions and at 4°C for extended period of time. The properties are suitable for applications in drug delivery and water treatment. It has been shown that AQPZ enhance the permeability of lipid vesicles by an order of magnitude while retaining small uncharged solutes.

According to membrane structural design, AQPs incorporated biomimetic membranes can be classified into two basic types, (1) AQPs containing vesicle encapsulated membranes (VEMs), where AQPs containing vesicles (proteoliposomes or proteo-polymersomes) are immobilized in a dense polymer layer (Fig. 3 a), and (2) AQP containing supported (lipid or polymer) membrane layers (SMLs, Fig. 3 b) [32].



3. Figure. Schematic presentation of AQP laden membranes (a): AQP laden vesicles encapsulated membrane (VEM) where vesicles (blue) are immobilized in a polymer layer (orange) on a porous support substrate (yellow). (b) Supported membrane layer (SML) where AQPs (orange) is embedded in a flat bilayer (blue) deposited onto a porous support (yellow).

Exceptional water permeability of AQPs shows desalination of membranes with vastly improved performance [33]. The water permeability of an AQPZ incorporated biomimetic membrane reached 80 times higher than current commercial RO membranes. Motivated by this finding, several attempts have been made to develop AQPZ embedded biomimetic membranes for different applications (FO, RO, NF) [34, 35]. However, even though some previous works have demonstrated the water transport ability of AQPZ in the membranes, but the membrane fabrication in a larger scale remains a challenge, especially when the membrane stability and integrity have to be maintained for long-term operations [36].

Conclusion

The FO process used in wastewater treatment and water purification shows promising results, and has many advantages in comparison to the conventional water/wastewater treatment processes.

The studies are focused on improving the FO process by developing new membranes, membrane surface modifications, studying DSs and their compatibility with different kinds of wastewater. However, there are other issues (e.g. membrane fouling, raw water characteristics) in FO process that needs to be studied. FO processes are highly compatible with other treatment processes, therefore, the whole treatment process could become more cost efficient by implementing FO process. As it is seen from the literature, many studies and improvements were done on the membrane materials and their surface, and new technologies were implemented, such as biological membranes with aquaporin's.

Higher quality water is in demand, due to the imposition of new and ever-changing water quality standards. Therefore interest in FO technology is growing as a potential, cost- competitive and reliable alternative.

References

- [1] Garcia-Castello, E.M., McCutcheon, J.R., Elimelech, M.,(2009): *Performance evaluation of sucrose concentration using forward osmosis*. Journal of Membrane Science. 338(1–2), 61-66.
- [2] Yang, Q., Wang, K.Y., Chung, T.S.,(2009): Sep. Purif. Technol. 69, 269.
- [3] Achilli, A., Cath, T.Y., Marchand, E.A., Childress, A.E.,(2009): *The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes*. Desalination. 239(1–3), 10-21.
- [4] Cornelissen, E.R., Harmsen, D., de Korte, K.F., Ruiken, C.J., Qin, J.-J., Oo, H., Wessels, L.P.,(2008): *Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge*. Journal of Membrane Science. 319(1–2), 158-168.
- [5] Cath, T.Y., Childress, A.E., Elimelech, M.,(2006): *Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments*. Journal of Membrane Science. 281(1–2), 70-87.
- [6] Cartinella, J.L., Cath, T.Y., Flynn, M.T., Miller, G.C., Hunter, K.W.J., Childress, A.E.,(2006): *Removal of Natural Steroid Hormones from Wastewater Using Membrane Contactor Processes*. Environmental Science and Technology. 40(23), 7381-7386.
- [7] Cath, T.Y., Gormly, S., Beaudry, E.G., Flynn, M.T., Adams, V.D., Childress, A.E.,(2005): *Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space: Part I. Direct osmotic concentration as pretreatment for reverse osmosis*. Journal of Membrane Science. 257(1–2), 85-98.
- [8] Shen, Y.-x., Saboe, P.O., Sines, I.T., Erbakan, M., Kumar, M.,(2014): *Biomimetic membranes: A review*. Journal of Membrane Science. 454, 359-381.
- [9] Agre, P.,(2006): *The Aquaporin Water Channels*. Proceedings of the American Thoracic Society. 3(1), 5-13.
- [10] Achilli, A., Cath, T.Y., Childress, A.E.,(2009): *Power generation with pressure retarded osmosis: An experimental and theoretical investigation*. Journal of Membr Science. 343(1–2), 42-52.
- [11] Wicaksana, F., Fane, A.G., Tang, C., Wang, R., *Nature Meets Technology: Forward Osmosis Membrane Technology*, in *Biomimetic Membranes for Sensor and Separation Applications*, C. Hélix-Nielsen, Editor. 2012.
- [12] Loeb, S.,(2002): *Large-scale power production by pressure-retarded osmosis, using river water and sea water passing through spiral modules*. Desalination. 143(2), 115-122.
- [13] Hancock, N.T., Cath, T.Y.,(2009): *Solute Coupled Diffusion in Osmotically Driven Membrane Processes*. Environmental Science & Technology. 43(17), 6769-6775.
- [14] Cath, T.Y.,(2010): *Osmotically and thermally driven membrane processes for enhancement of water recovery in desalination processes*. Desalination and Water Treatment. 10, 279-286.
- [15] Ge, Q., Ling, M., Chung, T.-S.,(2013): *Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future*. Journal of Membr Science. 442(0), 225-237.
- [16] McCutcheon, J.R., McGinnis, R.L., Elimelech, M.,(2005): *A novel ammonia—carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process*. Desalination. 174(1), 1-11.
- [17] Achilli, A., Cath, T.Y., Childress, A.E.,(2010): *Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications*. Journal of Membrane Science. 364(1–2), 233-241.
- [18] Ge, Q., Su, J., Chung, T.-S., Amy, G.,(2011): *Hydrophilic Superparamagnetic Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Performance in Forward Osmosis Processes*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 50(1), 382-388.
- [19] Ling, M.M., Chung, T.-S.,(2011): *Desalination process using super hydrophilic nanoparticles via forward osmosis integrated with ultrafiltration regeneration*. Desalination. 278(1–3), 194-202.

- [20] McCutcheon, J.R., Elimelech, M.,(2006): *Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis*. Journal of Membrane Science. 284(1–2), 237-247.
- [21] Zhao, S., Zou, L., Tang, C.Y., Mulcahy, D.,(2012): *Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges*. Journal of Membrane Science. 396(0), 1-21.
- [22] Loeb, S., Titelman, L., Korngold, E., Freiman, J.,(1997): *Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane*. Journal of Membrane Science. 129(2), 243-249.
- [23] Mallevialle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R., *Water Treatment Membrane Processes*, ed. McGraw-Hill. 1996, New York.
- [24] Lee, K.L., Baker, R.W., Lonsdale, H.K.,(1981): *Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis*. Journal of Membrane Science. 8(2), 141-171.
- [25] Pendergast, M.T.M., Hoek, E.M.V.,(2011): *A review of water treatment membrane nanotechnologies*. Energy & Environmental Science. 4(6), 1946-1971.
- [26] Tang, C.Y., Zhao, Y., Wang, R., Hélix-Nielsen, C., Fane, A.G.,(2013): *Desalination by biomimetic aquaporin membranes: Review of status and prospects*. Desalination. 308(0), 34-40.
- [27] Knepper, M.A., et al.,(1996): *Renal aquaporins*. Kidney Int. 49(6), 1712-1717.
- [28] Veerapaneni, V., Bond, R., Dachille, F., Hays, B.,(2011): *Emerging desalination technologies - an overview*.
- [29] de Groot, B.L., Grubmüller, H.,(2001): *Water Permeation Across Biological Membranes: Mechanism and Dynamics of Aquaporin-1 and GlpF*. Science. 294(5550), 2353-2357.
- [30] Kozono, D., Yasui, M., King, L.S., Agre, P.,(2002): *Aquaporin water channels: atomic structure molecular dynamics meet clinical medicine*. The Journal of Clinical Investigation. 109(11), 1395-1399.
- [31] Meinild, A.-K., Klaerke, D.A., Zeuthen, T.,(1998): *Bidirectional Water Fluxes and Specificity for Small Hydrophilic Molecules in Aquaporins 0–5*. Journal of Biological Chemistry. 273(49), 32446-32451.
- [32] Tang, C., Wang, Z., Petrić, I., Fane, A.G., Hélix-Nielsen, C.,(2015): *Biomimetic aquaporin membranes coming of age*.
- [33] Kumar, M.,(2010): *Biomimetic membranes as new materials for applications in environmental engineering and biology*. University of Illinois: Urbana, Illinois.
- [34] Zhong, P.S., Chung, T.-S., Jeyaseelan, K., Armugam, A.,(2012): *Aquaporin-embedded biomimetic membranes for nanofiltration*. Journal of Membrane Science. 407–408(0), 27-33.
- [35] Wang, H., et al.,(2012): *Highly Permeable and Selective Pore-Spanning Biomimetic Membrane Embedded with Aquaporin Z*. Small. 8(8), 1185-1190.
- [36] Sun, G., Chung, T.-S., Jeyaseelan, K., Armugam, A.,(2013): *A layer-by-layer self-assembly approach to developing an aquaporin-embedded mixed matrix membrane*. RSC Advances. 3(2), 473-481.

Triklórétén biológiai bontásának követése anaerob mikrokozmoszok gázkromatográfiás vizsgálatával

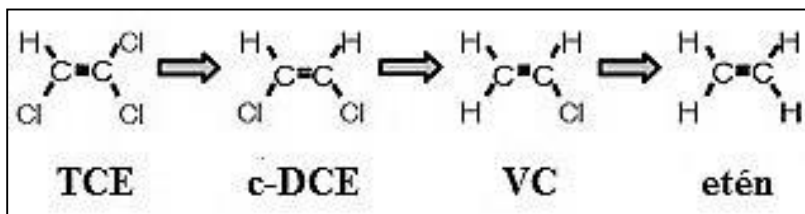
Jurecska Laura¹, Nagymáté Zsuzsanna¹, Romsics Csaba¹, Pál Róbert²,
Márialigeti Károly¹

¹ELTE TTK Mikrobiológiai Tanszék, ²Today Science Kft.

jurecskalaura@ttk.elte.hu

Bevezetés

A triklóréténnek számos ipari és háztartási alkalmazása ismeretes. Használják zsírtalanításra, vegytisztításra, valamint ipari oldószerként is. Korábban altatószerként is ismert volt. A triklórétén (TCE) az egyik leggyakoribb talajvíz-szennyező hazánkban. Számos olyan mikroorganizmus létezik, amely anaerob körülmények között képes a triklórétén cisz-diklóréténné (c-DCE) történő átalakítására, a cisz-diklórétén – vinil-kloridon (VC) keresztül – eténné történő biodegradációja (1. ábra) azonban jóval nehezebben valósítható meg [1].



1. ábra A triklórétén biológiai bontásának folyamata [2]

Mivel a rövid szénláncú klórozott szénhidrogénnel szennyezett területeken a szennyezőanyag lebontására alkalmas deklorináló szervezetek alulreprezentáltak vagy egyáltalán nincsenek jelen, a hatékony in situ bioremediációhoz speciális oltókultúrák alkalmazására van szükség. Kutatásaink célja egy halogénezett szénhidrogénnel szennyezett mintaterület kármentesítésére alkalmazható oltóanyag kifejlesztése, mellyel a triklórétén teljes, eténig történő lebontása megvalósítható.

Alkalmazott anyagok, módszerek

A deklorináló mikroorganizmusok szigorúan anaerob szervezetek, ezért az oltóanyag előállítása oxigénmentes körülményeket biztosító mikrokozmoszokban történik: 0,1, illetve 0,5 liter térfogatból kiindulva, léptéknöveléssel állítjuk elő a terepi beavatkozáshoz szükséges oltóanyag mennyiségét. (A 0,1, illetve 0,5 liter térfogatú mikrokozmoszok felhasználásával 2, illetve 5 liter térfogatú mikrokozmoszokat készítünk.) A mikrokozmoszok háromfázisúak: a szilárd fázist egy kevert agyagásvány (szmektit) adja, a folyadékfázis Zinder-médiumot [3], nyomelemeket, vitaminokat, valamint tejipari savót tartalmaz. Elektrononorként nátrium-acetát oldatot, illetve hidrogént adunk a mikrokozmoszokhoz. Az anaerob körülmények biztosításához, valamint a pH beállítására nátrium-szulfid oldatot, illetve ecetsavat alkalmazunk. Az anaerob körülmények fennállásának ellenőrzése, valamint a pH változásának jelzése céljából a folyadékfázis rezazurin indikátort is tartalmaz. A mikrokozmoszokhoz inokulumként klórozott szénhidrogénnel szennyezett területekről származó

talajvizet adtunk, kivéve a kalibráció céljára, valamint az abiotikus kontrollként felhasznált mikrokozmoszokat, amelyek esetében inokulum hozzáadására nem került sor.

Az abiotikus kontrollhoz, valamint a talajvízzel beoltott mikrokozmoszokhoz a kísérlet kezdetekor triklóretént adagoltunk, a kalibráció céljára készített mikrokozmoszokhoz a TCE mellett cisz-diklóretént, illetve vinil-kloridot is adtunk, hogy a későbbiekben keletkező bomlástermékek mennyiségére az elkészített kalibráció alapján következtetni tudjunk.

Az eddigi kísérletek során elkészített mikrokozmoszokról az 1. táblázat nyújt áttekintést, ezek közül jelen közleményben csak néhány kiválasztott mikrokozmoszra vonatkozóan közlünk eredményeket. A cikkben tárgyalt mikrokozmoszok mintakódja a következőképpen értelmezhető: a kód első tagja utal arra, hogy a mikrokozmosz beoltásához használt talajvíz mely mintaterületről származott, ezt követi a mikrokozmosz literben kifejezett térfogatát mutató szám. (A négy vizsgált mintaterület jele: J, M, R, Z. Az abiotikus kontroll kódjában „A” betű szerepel.)

1. táblázat A kísérlet során eddig előállított mikrokozmoszok adatai

Mikrokozmosz térfogata (l)	Mikrokozmoszok száma (db)
0,1	9
0,5	25
2	6
5	6

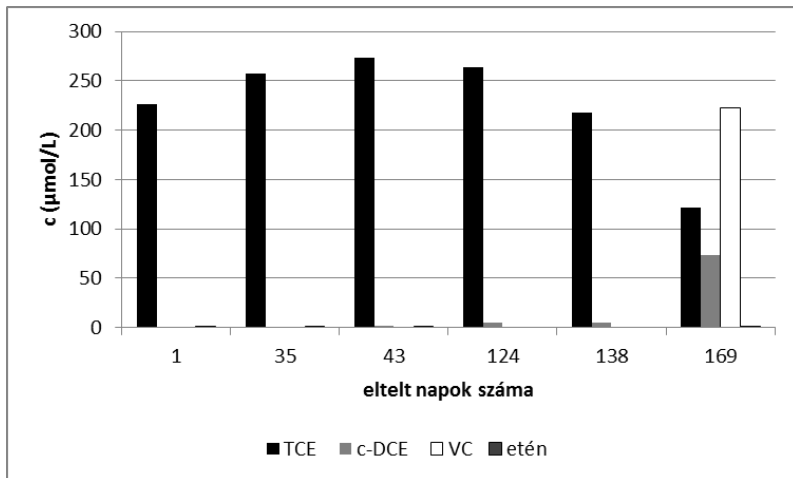
A mikrokozmoszok gázkromatográfiás vizsgálatát HP 5890 típusú, lángionizációs detektorral és HP-PLOT Q típusú kolonnával (15 m x 0,530 mm) felszerelt készülékkel végeztük. Vívógázként 5.0-ás tisztaságú héliumot alkalmazunk, az injektálás 1:20 split arány mellett történik. (A hőmérsékleti programot a következőképpen állítottuk be: 2 perc 60°C-on, majd felfűtés 250°C-ra 25°C/perc sebességgel. A detektor és az injektor hőmérséklete egyaránt 250°C.) A mikrokozmoszok gőztéréből minden alkalommal 100 µl mintát vettünk és injektáltunk a készülékbe Hamilton-fecskendővel. A módszer alkalmas a metán, az etán, az etén, a vinil-klorid, a cisz-diklóretén, valamint a triklóretén elkülönítésére. A vinil-klorid, a cisz-diklóretén, valamint a triklóretén koncentrációját a mikrokozmoszokkal megegyező fázisarányokkal összeállított és azokkal azonosan kezelt kalibráló oldatsorozatra kapott eredmények alapján számítottuk ki, a metán, az etán és az etén esetében kereskedelmi forgalomban kapható gázkeveréket használtunk a kalibrációhoz. A mikrokozmoszokat a mérések megkezdése előtt legalább 24 órával a gázkromatográfiás laboratóriumba szállítottuk, azzal a céllal, hogy elegendő idő álljon rendelkezésre a fázisok egyensúlyának beálltához. (A laboratóriumban klímaberendezés segítségével állandó, 20°C-os hőmérsékletet tartottunk fenn.)

Eredmények és értékelésük

A vizsgálataink során abiotikus kontrollként szereplő A-0,5 mikrokozmosz esetében megállapítottuk, hogy a triklóretén kiindulási, 185 µmol/L koncentrációja a kísérlet kezdete óta eltelt 301 nap alatt nem változott jelentős mértékben, átlagosan 188±13 µmol/L-nek adódott. A cisz-diklóretén, a vinil-klorid és az etén közül egyik bomlásterméket sem tudtunk szignifikáns mennyiségben kimutatni, vagyis az abiotikus kontroll mintában nem következett be a TCE bomlása.

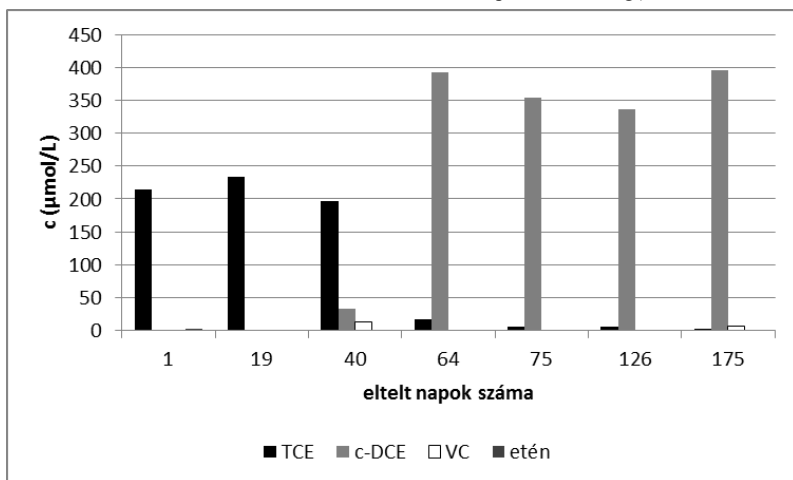
A J mintaterületről származó talajvíz mintával beoltott J-0,5 jelű mikrokozmosz esetében (2. ábra) a triklóretén kezdeti, 226 µmol/L-es koncentrációjában a kísérlet 138. napjáig nem tapasztaltunk szignifikáns változást (átlagosan 248±24 µmol/L). A 169. napon elvégzett

gázkromatográfiás mérés azonban már kimutatta a cisz-diklóretén (73 $\mu\text{mol/L}$) és a vinil-klorid (222 $\mu\text{mol/L}$) jelenlétét, a TCE koncentrációja ekkor 121 $\mu\text{mol/L}$ volt, ami a 46%-os csökkenésnek felel meg a kiindulási állapothoz képest.



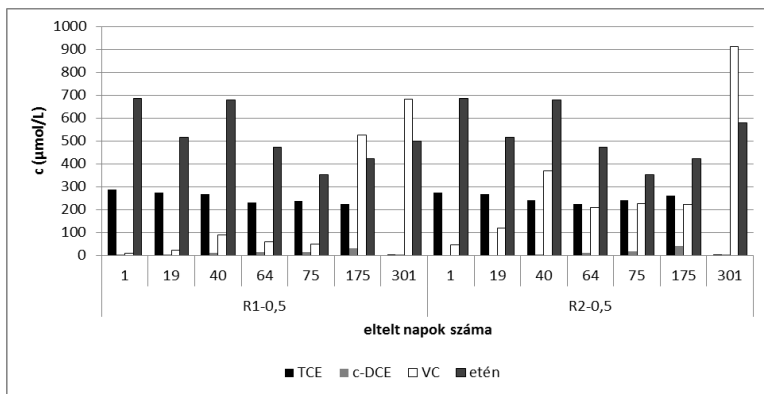
2. ábra A J-0,5 jelű mikrokozmoszban zajló TCE lebontási folyamatok időbeli alakulása

A JZ-0,5 jelű mikrokozmosz esetében (3. ábra) a J és Z mintaterületekről származó talajvizek keverékét használtuk inokulumként. A cisz-diklóretén már a kísérlet 40. napján megjelent a mikrokozmoszban, amelyet a következő (64. napi) vizsgálat is megerősített, ekkor már a c-DCE volt a domináns vegyület a mikrokozmosz gőzterében. A kísérlet 175. napjáig nem észleltük, hogy a cisz-diklóretén vinil-kloriddá történő továbbalakulása megkezdődött volna. (A JZ-0,5 mikrokozmosz esetében a 95% feletti TCE bontási határfok eléréséhez 75 napra volt szükség.)



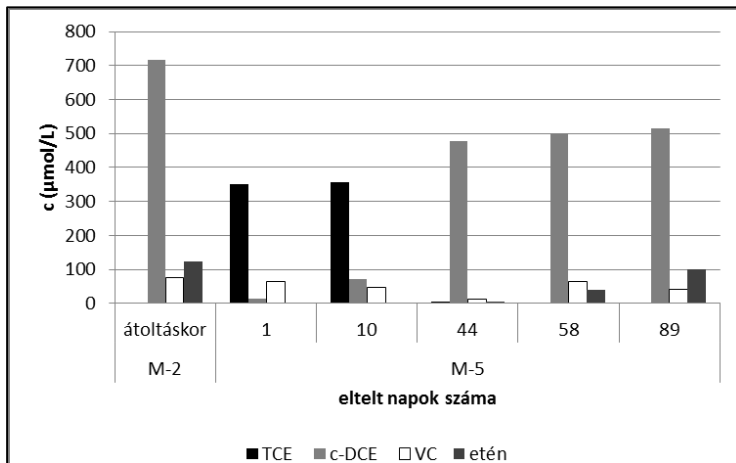
3. ábra A JZ-0,5 jelű mikrokozmoszban zajló TCE lebontási folyamatok időbeli alakulása

Az R1-0,5 és R2-0,5 mikrokozmoszokat a R mintaterületről származó talajvízből korábban elindított R0-0,1 jelű mikrokozmoszból léptéknövelés révén hoztuk létre (4. ábra). A két mikrokozmosz esetében a kiindulási triklóretén koncentráció rendre 286, illetve 274 $\mu\text{mol/L}$ volt. A 4. ábrán az 1. mérési nap adatai között szembetűnő, hogy már a kiindulási mintában kimutattuk az etén jelenlétét, ami az átoltás során kerülhetett be a mikrokozmoszokba. Ugyanígy, mindkét mikrokozmoszban jelen volt a c-DCE és a VC is, előbbi komponens koncentrációja nem mutatott jelentős változást a kísérlet 301 napja alatt (végig 40 $\mu\text{mol/L}$ alatt maradt). A vinil-klorid esetében azonban jelentős változás következett be: az R1-0,5 minta esetében a 75. és 175. mérési nap között, az R2-0,5 mikrokozmosz esetében a 175. és 301. mérési nap között. Ezzel párhuzamba állítható a TCE koncentrációjának csökkenése, amely mindkét esetben 5 $\mu\text{mol/L}$ alatti volt a kísérlet indításától számított 301. napon, amely 95% feletti TCE lebontási hatásfoknak felel meg.



4. ábra Az R1-0,5 és az R2-0,5 jelű mikrokozmoszban zajló TCE lebontási folyamatok időbeli alakulása

Az M mintaterületről származó mikrokozmoszok esetében a sikeres léptéknövelésre mutat be példát az 5. ábra.



5. ábra Az M-5 jelű mikrokozmoszban zajló TCE lebontási folyamatok időbeli alakulása

Az oszlopdiagram első adatsora az M-2 jelű mikrokoszmoszból mért bomlástermék koncentrációkat mutatja, a 2 literről 5 literre történő léptéknövelés napján. Az M-2 mikrokoszmoszban ekkor 5 µmol/L alatti volt a TCE koncentrációja, a c-DCE volt a domináns bomlástermék (koncentrációja: 717 µmol/L), de már a vinil-klorid és az etén is megjelent a rendszerben (koncentrációjuk rendre: 77, illetve 122 µmol/L). Az átoltást követően létrehozott 5 liter térfogatú, M-5 mikrokoszmoszban 350 µmol/L volt a triklórétén kiindulási koncentrációja, amelynek 95% feletti hatásfokú eltávolításához 44 nap elegendő volt. A mikrokoszmosz gőzterében jelenlévő vinil-klorid vélhetően az átoltás során jutott be a rendszerbe.

Összefoglalás

Kísérleteink során négy mintaterületről származó, klórozott szénhidrogénnel szennyezett talajvizet használtunk fel anaerob mikrokoszmoszok inokulálására, melyekkel az a célunk, hogy a triklórétén biológiai úton történő lebontását megvalósítsuk. A kiindulási 0,1, illetve 0,5 liter térfogatú mikrokoszmoszok esetében több esetben sikeres léptéknövelést hajtottunk végre 2, illetve 5 liter térfogatra. A J és Z mintaterületekről származó talajvízmintákkal beoltott mikrokoszmoszok esetében a kísérlet eddigi szakaszában a triklórétén cisz-diklóréténre történő átalakítását tudtuk megvalósítani és GC-FID vizsgálatokkal igazolni. A J és Z mintaterületekről származó talajvizek keverékét tartalmazó JZ-0,5 mikrokoszmoszban a TCE lebontás hatásfoka 95% feletti. Az R1-0,5 és R2-0,5 mikrokoszmoszokban szintén 95%-ot meghaladó a triklórétén koncentráció csökkenése és ezeknél a mintáknál már jelentős mennyiségű vinil-klorid megjelenését is észleltük. A M-5 jelű, léptéknövelés révén létrehozott mikrokoszmosz esetén mintegy 6 hét elegendő volt a TCE cisz-diklóréténre történő átalakításához. A talajvízzel beoltott mintákkal azonos módon előállított és kezelt abiotikus kontroll minta vizsgálatával igazoltuk, hogy a mikrokoszmoszokban zajló degradációs folyamatok mikrobiológiai folyamatokkal magyarázhatók.

Irodalomjegyzék

- [1] Mészáros, É., Sipos, R., Pál, R., Romsics, Cs., Márialigeti, K. (2013): Stimulation of trichloroethene biodegradation in anaerobic three-phase microcosms, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84, 126-133
- [2] Ishida, H., Ueno, T., Nakamura, K. (2007): Anaerobic bioremediation of groundwater contaminated by chloroethenes,
http://www.apcc-vc.or.jp/e/modules/tinyd00/index.php?id=47?kh=0&kh_open_cid_00=41
- [3] Zinder, S. H., Cardwell, S.C., Anguish, T., Lee M., Koch M. (1984): Methanogenesis in a thermophilic (58°C) anaerobic digester: Methanotrix sp. as an important aceticlastic methanogen, *Applied Environmental Microbiology*, 47 (4), 796-807

Mikrobiológiailag irányított komposztálás, szennyvíziszapból termék

Sáry András ügyvezető

Biopsol Kft.

sary.andras@biopsol.hu

A szennyvízprogramokkal megnövekedtek a keletkező szennyvíziszap mennyiségek. Az agrárium problémái, a termőföldek állapotromlásának, területük csökkenésének következményei ismertek. Az együttes hatások enyhítésében a kommunális iszapok és zöldhulladékok, mint biológiailag transzformálható hulladékok társított lehetősége stratégiai jelentőséggel bír.

A szennyvíziszapok, biogáz üzemek fermentációs maradéka megfelelő biológiai eljárással termékké alakíthatók!

A feldolgozás mellett a hasznosítással, termékké alakítással a biológiailag lebomló hulladékok biztonsággal visszavezethetők a biológiai ciklusba. Tehermentesíthetők a lerakók, elkerülhető a lerakási járulék és a kihelyezéssel járó függőség.

A kommunális iszapok veszélyes összetevőit ismerve, másrésről biológiai labilitásukat tudva átalakíthatóak olyan növénytermesztési szempontok szerint, hogy a végtermék - elvesztve veszélyes jellegét - fokozottan hasznos legyen.

Kizárólag olyan hulladékmentes technológia nyújt biztonságos megoldást a kommunális iszapok és zöldhulladékok együttes kezelésére, amely eladható terméket, magas tápanyagbázisú, jó biológiai minőségű, államilag engedélyezett terméket garantál.

Technológia születése, előzmények

A kommunális iszapok mezőgazdasági hasznosításával az állattenyésztés-nélküli Badacsonyi Állami Gazdaság, az iszaphasznosításban távlatilag érdekelt Vízépítő-ipari Tröszt és a mezőgazdasági célokra fermentációs szolgáltatást tervező BIOGÁL Gyógyszergyár kezdett foglalkozni a 1970-es évek végén, intenzíven 1980-90-ben. A maga szakterületén a három cég Magyarországon ebben az időszakban meghatározó intézmény volt.

A nagyon jelentős pénzügyi keretekkel és közel 10 éves fejlesztő munkával megvalósult project megelőzte a mezőgazdasági aktualitást: akkoriban az olcsó műtrágyák mellett a kemikália-centrikus időszak miatt az érdeklődés az ezredfordulóig alacsonynak mutatkozott - bár kormány-szinten már stratégiai kérdésnek tekintették a tápanyag-bázisnak alkalmas hulladékok hasznosítását.

A fejlesztésre létrehozott Biotechnológiai Kutató-csoport vezetésére 1977-ben adott megbízást a konzorcium, amelynek tevékenysége nemzetközi kutatásokra is kiterjedt.

- Ipari Minisztérium tárcaszintű program: USDA – IpM államközi program (1990-93)
- CSU-CSURF - USA-Colorado –Hungarian Joint Board (1993-98)
- EURECA project keretében több európai államközi együttműködés.

A kutatásokban a kezdetektől aktív résztvevő, illetve több kutatási csoport vezetője volt Sáry Lajos is, aki elsőként fejlesztette és alkalmazta, majd vezette be a hazai piaci környezetbe a biológiailag irányított komposztálási eljárást.

Két külső feltétel hozott a programra részben kedvezőtlen-, részben kedvező változást

A koncepció elsőként a nagyüzemekre lett volna alkalmazható, hozzáillesztve az un. agrokémiai központokhoz, ahol a műtrágya és szerves-anyag ellátása a mezőgazdaságnak egy-egy regionális központból lett volna megvalósítható. Ezt a koncepciót a politikai változással együtt-járó birtok-szerkezet változása egy évtizedre megghiúsította.

A programra pozitív változást a 2003-2005 évtől drasztikusan megnövekedett műtrágya-árak hoztak: a folyamatosan emelkedő fosszilis energia-hordozók áraikhoz közvetlenül kötődő nitrogén-, és közvetve kötődő foszfor- valamint kálium hatóanyagok három- ötszöröződése a kommunális iszap-komposztok hasznosítását átlendítette a gazdaságos oldalra. További előrelépést jelentett az ISPA (Kohéziós) programok beindulása: koncentráldott a regionális komposzt-telepekre a gyártáshoz szükséges alapanyagok és gyártási kapacitások - anyagi- és technológiai lehetőségek - köre. Alapjaiban megteremtődött egy környezetre veszélyes hulladékbázisra alapozható, - de a tápanyag-gazdálkodásban alig nélkülözhető - szerves tápanyag-ipar minden feltétele, amely nem mellékesen stratégiai mennyiségben dolgoz fel hulladékot olyan mezőgazdasági terméké, amely döntő részben importból lenne beszerezhető.

A project indítása, a megvalósítás célja:

Az 1980-tól 1990-ig tartó kutatás-fejlesztés eredménye a három együttműködésben érdekelt cég, és az együttműködésben résztvevő kutatóhelyek közös értékelése alapján elméleti és fizikai értelemben az alábbiakban összegezhető:

- A komposztálási folyamattal olyan tápanyag-bázis állítható elő, amely a mezőgazdaság igényeinek megfelelően, mint makro-, mind mikroelem ellátottságra kedvezőbb a műtrágyáknál, ökonómiailag pedig fele- harmada árból kivitelezhető a tápanyag-visszapótlás.
- A folyamat biológiai irányítottságára helyezve a hangsúlyt, a technikai- és gépészeti igények minimalizálhatók.
- A biológiai beavatkozás - viszonylag olcsó oltóanyagokkal - olyan hozzáadott-értékkel képes megnövelni a komposzt-termékek felhasználhatóságát, amely ezeket a készítményeket már egy más, magasabb termék-kategóriába emeli.

A fejlesztése során elsődleges célként a biztonságos hulladékhasznosítás és kezelés volt, az eljárással értékesíthető, jó minőségű, mezőgazdaság számára hasznos termék előállíthatósága, egységes piaci alapot képezve a könnyebb értékesíthetőség.

Fontos tudni, hogy a technológiával, a különböző oltóanyagok alkalmazásával – a technológiával biztosítva a szabályozott életkörülményeket – gyorsan és eredményesen komposztálhatók a szennyvíziszapokon kívül más, különböző eredetű biomasszákat, hatékonyan bonthatók talajszennyező veszélyes hulladékok:

szénhidrogén- származékok,

növényi- és állati eredetű zsírok, olajok,



1. ábra Olajjal szennyezett talajmentesítési eljárás **2. ábra** Tejzsírsav kezelőágyas ártalmatlanítás

egyéb biodegradálható hulladékok,



3. ábra. 5000 tonna bőrhulladék helyszíni biodegradációja

gyógyszergyártási szerves veszélyes hulladékok is



4. ábra. Komposztált micélium, mikofenolsav lebontás

Az eljárás rövid jellemzése

Az irányított, oltóanyagossal komposztálási technológia a nyílt prizmás, forgatásos komposztálási csoportba tartozó folyamat. Ez a komposztálási technológia biológiai folyamatról lévén szó a biológiai irányítottságot tartja döntő szempontnak. Ezáltal a túlzott műszaki berendezések elhagyhatóak és alacsonyabb beruházásigénnyel - a biológiai folyamat befolyásolásával – működtethető. Az oltóanyaggal a ciklusidő lerövidíthető (átlag 2-3 hónap), nem szükséges - az egyéb komposztálási technológiákra (pl. spontán komposztálás) jellemző - utóérlelés, amivel a kezelő terület csökkentését és/vagy kapacitás növelését biztosítja a komposztáló szervezet számára. A technológiát úgy került kialakításra, hogy a mezőgazdasági, növényélettani igényekhez illesztett termék-összetétel valósuljon meg (megfelelő tápanyag tartalom, a rendeletek által meghatározott kritériumrendszer betartása).

Spontán, biológiai irányítás nélküli eljárások

„A spontán komposztálási eljárások nem egyértelműek végtermék szempontjából. Markáns különbséget célszerű tenni a spontán úton előállított komposzt-jellegű készítmények, és az államilag (NÉBIH) ellenőrzött, engedélyezett, kereskedelmi forgalomba hozható komposzt-termékek között. A spontán úton képződő komposzt-jellegű készítmények esetében a mikroflóra - és az ebből eredő biokémiai összetétel - nem előre jelezhető. A fertőzőképességre pedig figyelmeztető példa volt a németországi Escherichia coli-járvány.,,

(Sáry Lajos 2011.)

Biológiai irányítás nélkül korhadás, rothadás esélye megnő, továbbá:

- a fajösszetétel nem definiálható,
- véletlenszerű fajgazdagság, vagy fajszegénység,
- toxinok jelenlétének esélye nagyobb,
- polifág paraziták jelenléte megnő,
- talajéletet csak kismértékben növeli,
- pentozán hatás esélye jelentős,
- alacsony a tápanyagtartalom
- kismértékű (lassú) humuszosodás

A hulladékok mezőgazdasági, szántóföldi kultúrákhoz történő hasznosítása során komposztálására alapuló technológia csak a natív, véletlenszerűen előforduló mikroorganizmusokra hagyatkozik, ezáltal a minőség, elvárt szennyező határértékének betartása, állandósága kérdéses lehet. Termékengedély hiányában hulladékról beszélünk és környezettudatosság szempontjából már elavultnak tekinthető határértékeket tartalmazó, számos függőséggel járó 50/2001. (IV. 3.) Korm. Rendelet alkalmazható. A biológiai irányítás, oltóanyag-nélküli technológiák egyik fő hiányossága és hibája abból ered, hogy nem indul - vagy véletlenszerűen - el az intenzív cellulóz-bomlás, így nincs szénforrás és tenyészet a nitrogénvegyületek beépítéséhez.

A másik fő hiba, hogy az átlevégoztetés során a környezetből bekerülő levegő elsősorban penészeket, polifág-parazitákat tartalmaz, amelyek gyorsan megtelepednek a keveréken, elnyomják a többi - esetleg kívánatos fajt - és egy olyan biológiai folyamat indul meg, amelyik komposztálódás-jellegű, de növényélettani szempontból penészekkel, növényi kórokozókkal fertőzött, és ez persze a

későbbiekben determinálja az egész komposzt-telep mikroflóráját. Ekkor még a szerves szennyezők szükséges bontásáról még nem is beszéltünk.

Az intenzív levegőztetés a komposzt nagyobb százalékát elviheti a korhadás irányába, szinte kioxidálódik a hatóanyagok jelentős része. A másik - valószínűbb - oldal pedig az, hogy a betonban elhelyezett dréncövek furatainak javarésze a nedves és súlyos közegtől eldugulnak, amelyek pedig nem, azokon keresztül is a levegő - a konzisztencia miatt - csak légjáratokat tud képezni, a kondenzvíz és anaerob gócok összehatására fokozottan nő a rothadás lehetősége.

Vegyes- tenyészteti starter, vagy oltó kultúra:

- Szelektált fajokat tartalmaz, szabványosítható eljárás
- Fajösszetétel determinált és definiálható, célidegen fajokban szegény a folyamat
- Hasznos csíraszám magas ($3-5 \times 10^7-10^9/\text{g}$)
- Patogénektől mentes
- Talajéletet növeli, magas a tápanyagtartalom
- Gyors humuszképződés, kedvező mikroelem-tartalom
- Termék

Talajaink állapota

Az ausztrál John Crawford, a Sydney Egyetem Fenntartható Mezőgazdaság tanszék vezetője, akinek kutatási eredményei egyetemről-egyetemre járnak, megállapította, hogy a bolygónkról évente 75 milliárd tonna termőföld tűnik el, 80 százaléka pedig károsodott. Hazai és nemzetközi kutatások által igazolni látszik, hogy mindössze 60 évre elegendő - jelen gazdálkodási szokások mellett - a termőföld.

Ma a Föld és a rajta élő 7 milliárd ember számára a termőtalajok állapota jelenti a legnagyobb sérülékenységet, hiszen a felszín alig 12%-a – 1,6 milliárd ha – alkalmas a mezőgazdasági termeszésre, és a termőtalaj vastagsága ezen a viszonylag kis területen is csak alig néhány arasznyi. A különböző hatások és városok terjeszkedése következtében évi 50.000 hektárral csökken a mezőgazdasági terület a világon. Ez másodpercenként egy futballpályányi területet jelent. Európában csak az úthálózatok és települések terjeszkedése miatt óránként 11 hektárral csökkennek a szántóföldek.

- 1.) A föld elvan növény nélkül, de a növény nincs meg talaj nélkül...!
- 2.) Egyre kevesebb a termőföld és egyre többen vagyunk.
- 3.) A termőföldek állapota a kemikália-bumm (60-as, 70-es évek) óta folyamatosan romlik.
- 4.) Sokmillió tonna biológiailag lebomló szerves hulladék keletkezik, amelynek elhelyezése, hasznosítása számtalan problémát vet fel.
- 5.) A talajok puffer- kapacitása, regeneráló-képessége hanyatlik.
- 6.) A talajok elsavanyodása fokozódik, fizikai szerkezetük romlik.
- 7.) A talajélet egyre sivárabb, a humuszképződés stagnál vagy lecsökken.
- 8.) A talajban élő mikroorganizmusokon múlik talajok tápanyag körforgalmának mintegy 80 %-a.
- 9.) Fokozódik a műtrágyák kimosódása (N) és lekötődése P_2O_5
- 10.) A monokultúrák termelés során megjelentek a markáns mikroelem-hiányok.

„Az egyoldalú műtrágyázással olyan káros - és sajnos egyre gyorsuló - folyamatot indítottunk el, amely a magasabb termésátlagokért folytatott küzdelemben ellenünk dolgozik!”

„Az intenzív növénytermesztéshez nagytömegű, jól kezelt szerves anyagot kell visszajuttatni talajaink tápanyag szolgáltató képességének fenntartásához és hiányainak pótlásához.

A biológiailag irányított eljárásokkal gyártott komposzt felhasználásának előnye, hogy a műtrágyákhoz képest jelentősen olcsóbban, de hatékonyságában azzal megegyezően pótolja a növények számára nélkülözhetetlen tápanyagokat, javítja a talajok szerkezetét és vízháztartását, élénkíti a talajéletet.”

(Sáry Lajos 2013.)

Biológiailag lebomló hulladékból termék

Az egyik fő alapanyagot képező **kommunális iszapok** - amelyek nehézfémekkel, ipari üzemekből nem túlterheltek - adják a tápanyag-bázis alapját képező nitrogén-, foszfor- és részben a kálium hatóanyagok mellett a harmonikus mikroelem tartalmat. A szénforrásként és energia-hordozókként használt **mezőgazdasági melléktermékek, városi zöldhulladékok** – lignocellulózok, cellulózok és hemicellulózok – adják a lebomlásuk során az energiát szolgáltató cukrokat, további mikro- és makroelemeket. A több, célszelektált mikroorganizmusból összeállított **oltóanyag** előállítása sült, szilárd - viszonylag olcsó - fermentációval indul, majd szilárd hordozóra vitelt követően, egy további SSF fermentáció után nyeri el már tárolható, könnyebb felhasználást biztosító szilárd formáját.

Az oltóanyag egyik alapvető szerepe, hogy a komposztálódás tervezetten valósuljon meg, és annak során lejátszódó átalakulási folyamatokhoz a technológia alapvető szükséges elemeként - pl Biomass kappa szilárd fázisú oltóanyag - célazonos hozzáadott vegyes élő szervezetek megfelelően magas számban jelen legyenek. Az oltóanyag további szerepe többek között a komposztálódás intenzív, megbízható beindítása és a biológiai ciklus irányítása, a szerves anyagok lebontása, folyamat időtartamának lerövidítése is.

Egy oltóanyag kialakítása során több szakmai szűrőn kell átesni

- Az alkalmazott törzsek szelekciója, hatékonysága.
- A tömegtermelésre való alkalmassága.
- Egymással való kompatibilitása.
- Közegészségügyi, ökológiai és ipari alkalmazhatóság állami szervezet ellenőrzése.
- A Nemzeti Törzsgyűjteményben történő ellenőrzés és elhelyezés.

Technológia és alkalmazhatóság

Az egymással rokon és biológiailag transzformálható hulladékok társításának lehetőségével élni kell (szennyvíziszapok, zöld hulladékok, mezőgazdasági melléktermékek) és célszerűen egy megfelelően hatékony biológiai kezelést követően értéket, terméket kell előállítani ezekből. A mezőgazdaságnak komoly igénye van/ lesz az állandó jó minőségű szerves tápanyag utánpótló anyagokra, főleg, mikortól az uniós földalapú támogatások csökkenése elindul, ellenben a műtrágya árakkal. Nyilván terméket kell előállítani, hisz a piaci kérdések, termelés, megterülés igénye nem elhanyagolható. Szükség van a piactól független kontrollra, amit hazánkban a NÉBIH és az ide vonatkozó, kellően szigorú és alapos termékgengelyeztetési rendelete (36/2006 (V.18.) FVM) és eljárása, valamint szakértő állománya kiemelt szakmaiasságot képviselve lát el.

Célzott biológiai irányítás nélküli, egy biológiailag lebomló hulladékokból tervezett készítmény végeredménye egy biológiai fekete dobozhoz hasonlatos.

Összegzés

A stratégiaiailag rendkívül fontos és tervezhető - az éves szinten több millió tonna biológiailag lebomló hulladékot -, kiemelten a kommunális szennyvíziszapokat és zöldhulladékokat, mezőgazdasági melléktermékeket - előnyösen hulladékmentes eljárással, gazdaságos biológiai kezeléssel, piactól független, szigorú állami engedélyeztetési eljárás keretében kell visszavezetni a biológiai körforgásba. Ezáltal a hulladékok immár biztonságos transzformációt követően, igazoltan mezőgazdasági és talajtani szempontból is rentábilis és hasznos termékként, szinergikus rendszerbe történő integrálással, termelő iparágból kerülnek vissza a biológiai ciklusba.

Így egyben teljesül a jogos uniós elvárásként megfogalmazott biológiailag lebomló hulladékok lerakókról történő eltérítése, biológiai talajkondicionálás, a biológiai ciklusba történő biztonságos visszavezetés, amely a környezetvédelmi és termőföld - mint legfontosabb és egyre fogyó termelő eszközünk - védelmi kötelezettségeink mellett, a gazdálkodó szervezeteknek és mezőgazdasági termelőknek is hasznos. Az eljárásrend alkalmazásával az uniós koncepcióként bevezetett hulladéklerakási járulék nem sújtja a hulladéktermelő önkormányzatokat, vízműveket, hanem egy új árbevételi forrást, termékgyártást és kereskedelmi lehetőséget teremthetünk részükre, biológiailag hatékony szerves talajjavító, kondicionáló termékkel segítve a minderre rászoruló mezőgazdaságot.

Az ipari szennyeződésektől mentes kommunális iszapok veszélyes összetevőit ismerve, másrésről biológiai labilitásukat tudva átalakíthatóak olyan növénytermesztési szempontok szerint, hogy a végtermék - elvesztve veszélyes jellegét és egy technológia alkalmazásával a rendszerben további hulladékokat is feldolgozva - a növényállomány számára kiemelten hasznosan tápanyagokat szolgáltatson, egyúttal talajjavító hatást is kifejtve, mindezt gazdaságosan, az agrárium számára pedig kellően olcsón.

Idézetek:

"Az utóbbi évek fejlesztése éppen ez az előre menekülés. Ha nem tudja a természet a spontán kialakuló környezetben, mikroorganizmus együttesel biztosítani a sokféle szermaradvány helyes irányba történő átalakítását, be kell abba avatkozni olyan tenyészetekkel, enzimekkel, amik ezt minél teljesebb mértékben biztosítani tudják. A jövő mezőgazdasági talajtápanyag kiegészítője, mikrobiális segédanyaga éppen a korlátlanul hozzáférhető lakossági szennyvíziszap és mezőgazdasági terménymaradványok (szárazanyagok) felhasználásával egy biológiailag célirányosan módosított biotermék lehet. Fontos megjegyezni, hogy a szennyvíziszap kedvezőtlen maradványainak a lebontását, célirányos terméké alakítását a felhasznált ligninanyag részarányának növekedése

egyértelműen javítja. Hogy a potenciálisan felhasználható mikrobiális oltóanyagok, kármentesítő, értéknövelő biológiai kultúrák és egyéb segédanyagok az egyes országok komposzt termékeiben (szennyvíziszap és állati trágya egyaránt) milyen gyorsan és milyen hatásban jelentkeznek, azt a komposztálás helyenkénti központi, állami támogatása is befolyásolja. Egyértelműen meg kell érteni, hogy a komposztálás az ilyen anyagok minőségét, felhasználási biztonságát csakis növeli, ennek megfelelően a környezetbe jutásukkal várható kockázatot nagyságrendekkel csökkenti. "

(Dr. Kárpáti Árpád 2012.)

„Márpedig a föld ügye nem egyszerűen magánügy, akkor sem, ha értelemszerűen magánkézben van. Hogy mitől különleges? Mert a talaj, termőföld, a rajta élő nép hosszú távú fennmaradásának élelmiszerrel- tehát az elsődleges életfeltételekkel kapcsolatos – erőforrása, ezért sem megőrzésének, sem rombolásának folyamata nem lehet magánügy.”

(dr. Nagy Bálint)

Csak a fordított ozmózis sótalanítás lehet környezetbarát kazánpótvíz-előkészítő technológia?

Hilt László

Energetikai szakértő

2045 Törökbalint, Udvarhely utca 31,

hiltlaszlo@gmail.com

Bevezetés

A fizikai elven működő sótalanító berendezések az innovatív fejlesztéseknek köszönhetően az elmúlt húsz évben nagy mértékben elterjedtek az egész világon. A közel-keleti arab országokban például az ivóvíz ellátást a tengervíz sótalanításával oldják meg, mintegy ötven százalékban fordított ozmózis (RO) berendezésekben a másik ötven százalékban pedig kis fajlagos gőzfogyasztású többfokozatú evaporátorokkal (MSF) - desztillátorokkal (MED), esetleg TVC-vel, azaz termikus pára kompresszorokkal. [1]



10000 m³/nap Multi Effect Desztilláció



43000 m³/nap Többfokozatú Evaporátor



30000 m³/nap RO sótalanító telep

1.ábra. Fizikai elvű tengervíz sótalanító eljárások

Az elmúlt 20 évben épített kombinált ciklusú gáz és gőz turbinával üzemelő erőművek csaknem kizárólag RO típusú elősótalanítóval és azt követő elektro – ionmentesítővel (EDI) lettek telepítve. Brakkvizek és tengervíz esetében általában a fordított ozmózis a leggazdaságosabb sótalanítási eljárás. Széles körben elfogadott technológia, a reverzozmózis először csak versenytársa volt a hagyományos termikus eljárásoknak, de mára már egyértelműen bebizonyosodtak előnyei, ha összehasonlítjuk a beruházási és üzemeltetési költségeket valamint az energiateljesítményt. Az RO berendezések megjelentek a hazai erőművi pótvíz-előkészítésnél is, ilyen berendezés épült az AES Tiszai Erőműben finomító kevertággal [2] és a Paksi Atomerőmű pótvíz-előkészítőjét is RO típusú sótalanítókkal cserélik (cserélték) le. Sőt az elmúlt tíz évben az ipari kazántelegeknél is szinte kizárólag csak membrán-eljárással dolgozó új pótvíz-előkészítő rendszereket telepítettek.

Az RO berendezések közkedveltsége teljesen érthető, hiszen az kis helyigénnyel és környezetbarát módon, nagymennyiségű sav, lúg, konyhasó vagy egyéb vegyszer(ek) tárolása és felhasználása nélkül, jól automatizálhatóan oldja meg a kazánteleg pótvíz-előkészítésének feladatát. Nagyszerűen használható a felügyelet nélkül üzemelő kis gőz- vagy melegvíz kazánoknál. Ezek a berendezések könnyen tipizálhatók, a gyártó műben szinte készre szerelhetők illetve igen kis helyszíni szereléssel gyorsan üzembehelyezhetők.



2. ábra. A Tiszai Erőmű fordított ozmózisos elősótalanítója

A hazai vizek régiós összetételükben azonban igen eltérőek lehetnek. A Duna és a Balaton vize, a különböző karsztvizek, a kis alpesi vízfolyások egymástól igen eltérő vízkémiai tulajdonságokat mutatnak. Emellett az Alföld egyes régióiban egy az egész Európától eltérő furcsa víz is előfordul, amit nagy hidrogénkarbonát (és kisebb – nagyobb mennyiségben nátriumhoz kötött hidrogénkarbonát) tartalma miatt, szikes víznek nevezünk. Ennek a víznek vízkémiai összetétele annyira speciális, hogy vízkezelésének optimális megoldása a korábbi években is sok gondot okozott.

Felmerül a kérdés, hogy ilyen nagy vízminőségi szórás esetén vajon a közkezdelt és divatos fordított ozmózisos eljárás minden vízforrásra általános érvénnyel a legkedvezőbb-e, azaz a műszaki megfelelésen kívül a legolcsóbban üzemeltethető eljárás-e, vagy lehet találni egy ettől kedvezőbb alternatívát a hagyományos ioncserélős pótvízelőkészítés területéről is?

Ebben a dolgozatban a teljesség igénye nélkül – gondolat ébresztésként – erre a kérdésre keressük a pro- és kontra érveket.

A szikes vizek vízkémiai jellemzői

Az alábbi táblázatban egy észak - kelet magyarországi fűrt kút szikes jellegű vízének jellemzőit és a legfontosabb jellemzők időbeli változását tüntettük fel.

1.táblázat Észak – kelet magyarországi fűrt kút vízének jellemző

Paraméter	Egység	A minta dátuma	
		2012.05.14	2015.03.02
p - lúgosság	mekv/l	0	0
m - lúgosság	mekv/l	6	5,6
Összes keménység	nk°	16,41	15,8
Változó keménység	nk°	16,41	15,68
Állandó keménység	nk°	0,0	0,112
$\text{HCO}_3 = \text{m}$	mekv/l	6	5,6
Klorid ión	mekv/l	0,17	0,76
Szulfát ión	mekv/l	0,44	0,56
Nitrát ión	mekv/l	0,14	0,02
NEG - m	mekv/l	0,75	1,34
SiO_2	mekv/l	?	0,75
$\text{ÖSÓ} = \text{SiO}_2 + \text{m} + \text{m}_{\text{NEG}}$	mekv/l	6,75	6,94
pH		7,08	7,34
El. vezetőképesség	$\mu\text{S}/\text{cm}$	545	549
Szilíciumdioxid	mg/l	nem mérték	45

A nyers kútvíz speciális összetételű, úgynevezett szikes víz. Az összes keménység gyakorlatilag hidrogénkarbonát formában van jelen, azaz megegyezik a változó (karbonát) keménységgel, és állandó keménység nincs is vagy csak elhanyagolható mértékben van a vízben.

Kazánpóttápvíz előállítás szikes vízből

A feladat megoldása RO elvű sótalanítással

A nyersvíz mész-szénsav egyensúlyban van, de azt felmelegítve, vagy RO/NF/UF egységekben kezelve a hidrokarbonátok betöményedése és a szabad széndioxid szűrletbe préselése miatt, ez az egyensúly meg bomlik.

Ha a vizet RO-ban kezeljük, akkor a nem illó sók (TDS) az RO koncentrátumában (általában mintegy négyszeresére) feldúsulnak, ugyanakkor az RO tápvizében lévő szabad széndioxid szinte teljes egészében a szűrletbe kerül át, így a fordított ozmózis elősótalanító koncentrátuma többé – kevésbé kalciumkarbonát kicsapódására hajlamosabbá válik.

Ennek megakadályozására ásványi sav és/vagy speciális foszfátok és/vagy akrilátok (antiscalant) adagolását irányozzák elő. A lerakódásgátló fajlagos adagolásának mértékére a Langelier féle szaturációs és a Ryznar féle stabilitási indexek adnak útmutatást.

1.táblázat. A szaturációs és stabilitási indexek alakulása az RO koncentrátumban

	Egység	2015.03.02	LSI	RSI
Hőmérséklet	°C	15	Langelier saturációs index: 0,265 A nyersvíz igen kismértékben kőképző	Ryznar stabilitási index: 6,81 A nyersvíz igen kismértékben kőképző, és/vagy korrózív
Szabad CO ₂	mg/l	32		
Ca(HCO ₃) ₂	mval/l	5,6		
Mg(HCO ₃) ₂				
KK = VK	mval/l	5,6		
ÁK = NKK = MgCl ₂	mval/l	0,04		
ÖK	mval/l	5,64		
NaHCO ₃	mval/l	0		
m = HCO ₃	mval/l	5,6	Az RO koncentrátumban	
MgCl ₂	mval/l	0,04	Langelier 2,425 Igen nagymértékű kőképződés	Ryznar 3,55 Igen nagymértékű kőképződés
NaCl	mval/l	0,72		
Na ₂ SO ₄	mval/l	0,56		
NaNO ₃	mval/l	0,02		
m _{max}	mval/l	1,34		
SiO ₂	mg/l	0,75		
ÖSSZES SÓ = SiO ₂ + m + mNEG	mval/l	7,69		
EV pH	µS/cm -	549 7,34	Az RO tápvízébe ásványi sav és/vagy keménység stabilizáló inhibitor adagolása szükséges	

A szikes víz bekonzentrálás után igen nagymértékben kalciumkarbonát kiválására lesz hajlamos.

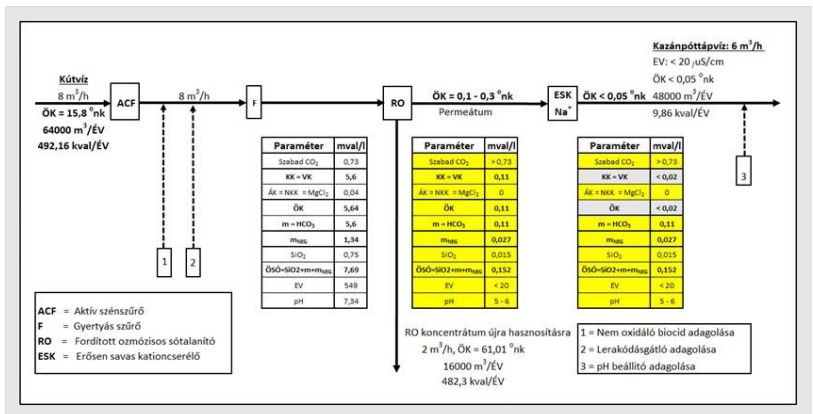
1. A megvalósított RO elvű kazánpóttápvíz előkészítő technológia

Az ipari technológiai gőzt termelő (felügyelet nélküli) kazánház jellemzői:

Kazán:	nagy vízterű, három huzamú láng és füstcsöves, túlhevítő nélküli
Tüzelőanyag:	földgáz
Gőz teljesítmény:	maximálisan 6 t/h
Nyomás:	tervezési 12 bar(a), üzemi 8 bar(a)
Termikus gáztalanítás:	1,23 bar(a), 105 °C
Kondenzvizsszatérés:	a kiadott gőz 40 – 50 %-a

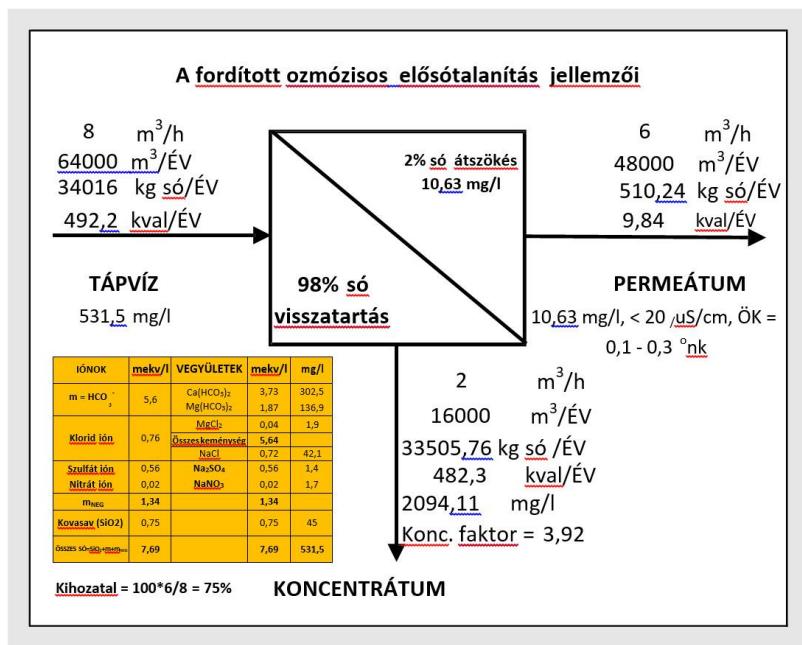
A fűtő kút vizének kazánpótvízként történő felhasználására (a zöld mezős beruházású ipari üzem építéskor) a következő kazánpótvíz előkészítő technológiát szállították:

- A) Szabad klór, lebegőanyag, vas és mangán eltávolító aktív szénrel töltött szűrőt
- B) Nem oxidáló biológiai lerakódásgátló adagolót
- C) Keménység stabilizáló és diszpergáló adagolót
- D) Gyertyás előszűrőt (mikro előszűrő)
- E) RO berendezést a sómentes víz előállítására: $0,1 - 0,3 \text{ }^{\circ}\text{nk}$, $< 20 \text{ } \mu\text{S/cm}$ garantált paraméterekkel
- F) Ellenáramban regenerált ikeroszlopos utólaggyót a pótvíz előállításra, $< 0,05 \text{ }^{\circ}\text{nk}$
- G) CIP (tisztítás a helyszínen) tartályt a szükséges vegyszerek tárolásával és a szivattyús cirkulátort csővezetéki rendszerrel együtt, a membránok szükség szerinti időszakos tisztításához, és az RO szűrlet teljesítményének helyreállításához.



3.ábra. A megvalósított (RO elvű sótalanító) pótvíz készítő elvi folyamatábrája

A fordított ózmóztos sótalanító berendezés megfelelő üzemeltetés és karbantartás esetén a 4. ábrában összefoglalt üzemviteli jellemzőkkel gyártja a kívánt minőségű pótvizet:



4.ábra. A fordított ozmózis elősótalanítás jellemzői

2. Az RO elvű sótalánítás környezetszennyezési mértéke

Az RO sótalánító is (kis mértékben) szennyezi a környezetet, mert a működéséhez szükséges inhibitorok a koncentrátummal szennyezőanyagként a környezetbe jutnak. Ezek kellemetlen összetételű szerves vegyületek, például a folyamatosan adagolt nem oxidáló biocid általában szerves kén vegyület, a lerakódásgátlók pedig szerves foszfonátok. A CIP mosatások során szerves és szervetlen savakat, lúgokat, detergenset egyaránt ürítenek. A számított fajlagos környezetszennyezési mérték tehát még az RO rendszerű elősótalanításnál is nagyobb mint 1,00 val/val (esetünkben $f \approx 1,033$ val/val a CIP mosatások nélkül).

Ez az érték azonban még mindig jóval kisebb mint egy egyenirányban regenerált sótalánító blokké, ahol $f = 3$ val/val, vagy a korszerűbb ellenirányban regenerált sótalánító blokkoké, ahol az $f = 1,5$ val/val.

A példánkban adott összetételű ún. szikes vízre létezik azonban egy igen izgalmas ioncserélős megoldás, ez pedig az ellenirányban regenerált rétegelt ágyas kation és anion cserélőkből álló vegyi sótalánító blokk. Ez a megoldás az adott nyersvízösszetétel esetén az RO sótalánítással azonosan igen alacsony fajlagos környezetszennyezési mértékkel üzemeltethető.

3. Az RO elvű sótalánítás üzemeltetési költségei

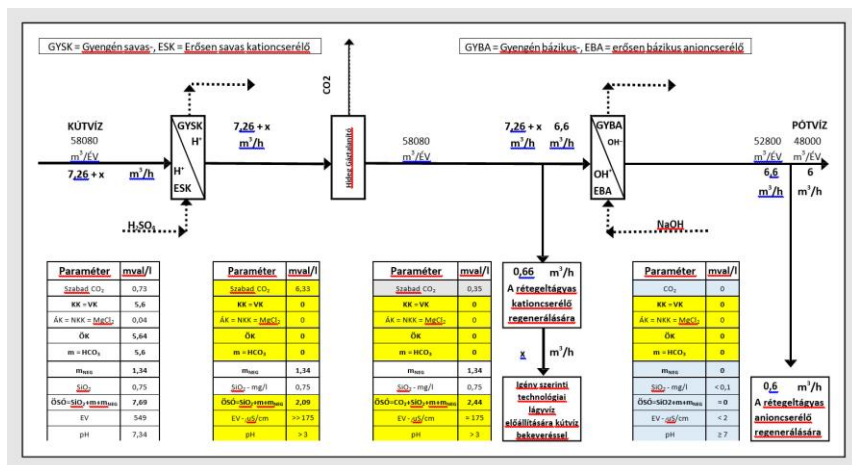
Az RO sótalánítás éves üzemeltetési költsége lényegében a folyamatosan adagolt vegyi segédanyagok/inhibitorok –, a nagynyomású RO szivattyúk elektromos energia fogyasztásának –, a nátrium ioncserélős útlágyító konyhasó fogyasztásának –, és a periodikus CIP tisztítások pótvíz és vegyszer felhasználásának költségeiből adódik össze. Ezeket a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat. Az RO elvű pótvízkészítés éves üzemeltetési költsége

Az RO elvű sótanítás üzemeltetési költsége						
Adalékok	Fajlagos adagolás g/m ³	RO tápvíz vagy Pótvíz m ³ /ÉV	Éves felhasználás kg/ÉV	Egység ára Ft/kg	Éves költség Ft/ÉV	1 m ³ pótvízre eső költség Ft/m ³ PV
Lerakódásgátló	4	64000	256	2380	609 280	13
Biocid	10	64000	640	2150	1 376 000	29
Pótvíz lúgosító	40	48000	1920	500	960 000	20
CIP tisztítások költsége					480 000	10
Regeneráló só (Egyenáram)	19,66	48000	943,68	65	61 339	1,3
Elektromos energia, kWh/m ³	0,1022	64000	6540,8	50	327 040	5
ÖSSZESEN					3 813 659	78

A feladat megoldása ioncserélőkkel

Szikes vizek sótanítása igen kedvező környezetvédelmi mutatókkal és költségtakarosan megoldható a hagyományos ellenirányban regenerált rétegelt ágyas ioncserélőkből összeállított vegyi sótanító blokkal. Ennek az eljárásnak az elvi folyamatábrája a **5. ábrán** látható.



5. ábra: Ellenirányban regenerált rétegelt ágyas kation és anioncserélős sótanítás

1. Az alternatív ioncserélős pótvízelőkészítő technológia

A fűtő kút szikes vizének kazánpótvízként történő felhasználására az alábbiakban felsorolt technológiai sor lehetne a megvalósított RO sóatlanító rendszer versenytársa.

- Hypo (NaOCl) adagoló
- Szabad klór, lebegőanyag, vas és mangán eltávolító aktív szénrel töltött szűrő
- Gyertyás előszűrő (mikro előszűrő)
- Ellenáramban regenerált rétegelt ágyas kationcserélők
- CO₂ eltávolító (hideg gáztalanító vagy gáztalanító membrán)
- Ellenáramban regenerált rétegelt ágyas anioncserélők

2. Környezetszennyezési mérték

Az ioncserélő blokkok fajlagos környezetszennyezési mértékét az egyes ioncserélő gyanták regenerálásánál alkalmazott vegyszerfeleslegre érvényes vegyszerfelesleg-tényezőkből lehet számítani: [3].

Szikes vizeknél a kombinált vegyszerfeleslegtényező igen kis értékű lehet, hiszen az ilyen összetételű vizekre a gyengénsavas kationcserélő nagy kapacitással rendelkezik és tulajdonképpen első lépésben máris elősótalanítja a vizet. A nagymennyiségű karbonátkeménységet okozó Ca és Mg ionokat megköti és csak a kis mennyiségű nátriumot hagyja a vízben. Regenerálni igen kis savfelesleggel lehet (ha valaki kovászos uborkát eszik a vízlágyítóban, akkor a Mg már szökik is a gyengénsavas gyantáról!). A karbonátkeménység megbontásából keletkező széndioxidot pedig fizikai elven működő hideg gáztalanítóval, vagy gáztalanító membránnal távolíthatjuk el a vízből, így arra vegyszerfelhasználás nem jelentkezik. Az eljárás üzemeltetési jellemzőit a **4. táblázatban** foglaltuk össze.

4. táblázat. A rétegelt ágyas ioncserélő blokk regenerálásának jellemzői

A rétegeltágyas ioncserélők regenerálása							
KATI kekv/ÉV	f _{KOMB} ekv/ekv	H2SO4 kekv/ÉV	kg/kekv	Kénsav 96%-os kg/kg-(%)	kg/ÉV	Ár Ft/kg	KTSG Ft/ÉV
403,1	1,04	419,37	49	0,96	21405,09	49	1048850
ANI kekv/ÉV	f _{KOMB} ekv/ekv	NaOH kekv/ÉV	kg/kekv	Lúg 50%-os kg/kg-(%)	kg/ÉV	Ár Ft/kg	KTSG Ft/ÉV
128,8	1,05	135,91	40	0,5	10872,6	65	706719
Szennyvíz közömbösítés							
H2SO4 felesleg	9,19	kekv/ÉV					
Dolomitgranulátum	9,19	kekv/ÉV					
Dolomit felhasználás	882,20	kg/ÉV	50% Ca, MgO	2	1764		
Összes éves vegyszerköltség		HUF/ÉV					1757333
Környezetszennyezési mérték							
A telep kombinált vegyszerfelesleg tényezője f _{KOMB} = 1,0435							
A környezetből kivett minden 1 val sóra csupán 1,0435 val sőt juttat vissza a környezetbe							

3. Üzemeltetési költségek

Az ioncserélős megoldás üzemeltetési költségei az **5. táblázatban** láthatók.

A számítások szerint az ioncserélős sótalánító rendszer ebből a nyersvízminőségből az RO-val megegyező igen alacsony környezetszennyezési mérték mellett 35 %-al olcsóbban állítja elő a kívánt mennyiségű és minőségű kazánpótvizet.

5.táblázat. A rétegelt ágyas ioncserélős sótalánítás üzemeltetési költségei

A rétegelt ágyas ioncserélős sótalánítás üzemeltetési költsége						
Vegyszerek	Fajlagos adagolás g/m³	RO tápvíz vagy Pótvíz m³/ÉV	Éves felhasználás kg/ÉV	Egység ára Ft/kg	Éves költség Ft/ÉV	1 m³ pótvízre eső költség Ft/m³ PV
Kénsav (96%-os, ellenáram)	368,5	58080	21405	49	1 048 850	22
Lúg (50%-os, ellenáram)	205,9	52800	10873	65	706 719	15
Illó pót(táp)víz lúgosító	5	48000	240	2000	480 000	10
Dolomit semlegesítésre	18,4	48000	882,2	2	1 764	0,0
Elektromos	0,068	58080	3956,7	50	197 835	4,1
ÖSSZESEN					2 435 189	51

A fizikai (RO) elvű és a vegyi sótalánítás összehasonlítása A két sótalánítási eljárás jellemzőit a **6. táblázat** mutatja.

A számítások szerint az adott nyersvíz felhasználása esetén az ioncserélős sótalánítás az RO-val azonos környezetbarát módon minden jellemzőjében kedvezőbb az RO sótalánításnál.

4.táblázat. Sótalanító eljárások összehasonlítása szikes nyersvíz esetén

Sótalanító rendszerek összehasonlítása szikes nyersvíz esetén				
Rendszer jellemzők	Egység	6 m ³ /h kazánpótvíz előállítása		
		RO	Rétegelt-ICS	Előnyösebb
Beruházási ktsg.	HUF	Nagyobb	Kisebb	ICS
Éves üzemeltetési	HUF/ÉV	3813659	2435189	ICS
Pótvíz üzemeltetg-e	HUF/m ³	78	51	ICS
Üzemeltetés		Komplikált	Egyszerűbb	ICS
Nyersvíz kiemelés	m ³ /h	8	7,26	ICS
El. energiaigény	kWh/m ³	0,102	0,068	ICS
Fajl. Körny.Terh.	val/val	1,033	1,0435	RO ≈ ICS ¹⁾
1) Az RO adat CIP mosatások nélkül értendők				

Összefoglalás

A dolgozatban egy speciális összetételű nyersvíz felhasználása esetén hasonlítottuk össze a környezetbarát **fizikai elvű** (RO) – és a hagyományos ioncserélős **vegyi** sótalanítás üzemviteli jellemzőit.

Feltettük a kérdést, hogy igaz-e, hogy a fizikai elvű vegyi sótalanítás minden esetben környezetbarátabb és olcsóbb módon állít elő kazánpótvizet?

Válaszként azt kaptuk, hogy Magyarországon a relatív gyakran előforduló speciális ún. szikes nyersvíz felhasználása esetén a feladat a hagyományos és jól bevált ioncserélős technikával ugyanolyan környezetbarát módon, de kisebb beruházási költséggel, egyszerűbb üzemeltetéssel, jól automatizált módon és olcsóbb éves üzemeltetési költségekkel oldható meg.

Minden elismerésünk és tiszteletünk a fordított ozmózisós sótalanító berendezéseket elterjesztő vállalkozásoknak, akik az elmúlt 20 évben forradalmasították az ipari kazántelegek vízkezelését is, és hozzájutatták az üzemeltetők százait a környezetbarát, automatikusan működő fizikai elvű sótalanító berendezésekhez.

Ugyanakkor nem felejtethetjük el amit Dr. Jászai Tamás a BME professzora már 1966-ban mondott az energiagazdálkodási előadásain: a mérnök feladata, hogy az adott körülmények között a műszakilag megfelelő és gazdaságos energiatermelő rendszerekkel (és alrendszerekkel) lássa el az üzemeltetőket.

Ezért nem tartjuk helyesnek azt, ha a tipizált RO blokkokat kritika nélkül és minden vízminőségre úgy ajánlják, hogy a típus megoldást a fiókból kihúzza gondolkodás nélkül gyártásba adják és felszerelik.

Pótvíz-sótalanító berendezések ajánlásakor azt kell figyelembe venni, hogy az üzemeltető is gyilkos konkurencia harcban áll a vetélytársaival a gyártott termékeinek piacán és nem mindegy neki, hogy egy m³ sótanító pótvizet 51 Ft-ért vagy 78 Ft-ért állít elő.

A hagyományos és jól bevált ioncserélős technikák alkalmazásának még mindig meg vannak a hazai szellemi, fejlesztési és gyártási erőforrásai, mind a tervezésben és kivitelezésben egyaránt. A speciális vízminőségekre összeállított vegyi sótalánító rendszerek pedig még mindig költségtakarékos alternatívaként szolgálhatnak, pusztán különleges esetekben el kell végezni a hozzáértő mérnöki számításokat, hogy egy tipizált tartályokból összeállított de nem „tipizált” egyedi technológiai megoldást javasolhassunk a legkedvezőbb megoldásnak.

Dolgozatunkat gondolatébresztőnek szántuk, a megfelelő részletek és adalékok felsorolásával egy konkrét példa bemutatásán keresztül.

Irodalomjegyzék

- [1] 2007 Aquatech International MK 10/07.
- [2] Mack Péter, (2008): Felszíni vizek előkezelési lehetőségei erőművi RO-berendezések esetében, Erőművi Vegyészek Továbbképzése-előadás Tengelic
- [3] Hilt László, (1989): Póttápvíz-előkészítő rendszerek környezetszennyezési mértékének analízise. Energiagazdálkodás

Szilikát hatása koagulációs arzénmentesítés során – laboratóriumi léptékű vegyszeres kezelés és membránszűrési kísérletek eredményei

Dr. Laký Dóra

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék,
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.
laky.dora@epito.bme.hu*

Absztrakt

A nemzetközi szakirodalom részletesen foglalkozik a szilikát jelenlétének arzénmentesítést befolyásoló hatásával, de hazai kutatási eredmények ebben a témában csak korlátozottan állnak rendelkezésre. Szakaszos laboratóriumi kísérletekben vizsgáltam a szilikát jelenlétének koagulációs arzénmentesítésre gyakorolt hatását. Ioncserélt vízből készített modell oldatokkal végzett kísérleti eredményeim alátámasztják a nemzetközi szakirodalom megállapításait, miszerint a nyersvízben található szilikát negatívan befolyásolja a koagulációs folyamatokat. A kialakuló vas(III)-hidroxid pelyhek jelentős része a $0,2\ \mu\text{m}$ – $0,45\ \mu\text{m}$ mérettartományba esett, aminek következtében már $15\ \text{mg/L}$ SiO_2 tartalom esetén is jelentős mennyiségű oldott (a $0,45\ \mu\text{m}$ pórusméretű membránon átjutó) arzén jelent meg a kezelt vízben. Ez a hatás nagyobb pH értékeken még erősebben jelentkezett. A koaguláns (vas(III)-klorid) dózist növelve a $10\ \mu\text{g/L}$ -es arzénhatárérték elérhető volt, de $30 - 50\ \text{mg/L}$ SiO_2 jelenlétében mintegy 2,5 – 3,5-szer nagyobb koaguláns dózisokra volt szükség a határérték eléréséhez, mint szilikát-mentes rendszerekben.

1. Bevezetés

Mélységi vizeink emberi eredetű szennyezéseket nem tartalmaznak, azonban természetes folyamatok következtében bizonyos komponensek (vas, mangán, ammónium, arzén, szervesanyagok, valamint oldott gázok, metán és szén-dioxid) olyan koncentrációban fordulhatnak elő, amelyek a víz élvezeti értékét jelentősen befolyásolják, esetleg egészségügyi kockázatot is jelentenek. Ezen szennyezők közül kiemelt jelentőségű az arzén, hiszen rákkeltő komponensről van szó. Korábbi vizsgálataim során a koagulációs arzénmentesítést befolyásoló vízminőségi paraméterek körét vizsgáltam, az egyes oxidálószer és koagulálószer típusok hatékonyságát, a pH, orto-foszfát ion koncentráció, szervesanyag tartalom, lúgosság, valamint a szilikát koncentráció hatását (Laky, 2009). A vizsgált vízminőségi paraméterek közül az egyik legfontosabb tényezőnek a víz szilikát koncentrációja bizonyult, így jelen tanulmányban az erre vonatkozó kísérleti eredményeimet ismertetem.

2. A koagulációs arzénmentesítés

A koagulációs-flokkulációs technológia az ivóvízkezelésben régóta alkalmazott, széleskörűen elterjedt megoldás. Az eljárás lényege, hogy többértékű fém-só adagolása következtében az ivóvízben található kolloid mérettartományba eső szennyezőanyagok felületi töltését semlegesítjük, így azok aggregálódására sor kerül, majd a kialakuló pelyhek ezt követően szilárd-folyadék fázisszétválasztási technológiával (ülepítés, szűrés) eltávolíthatók a vízből. Az eljárás alkalmazása során a nyersvíz oxidációját követően létrejövő arzénát is beépül a kialakuló pelyhekbe, így azok eltávolításával a víz arzéntartalma is csökken.

A szakirodalom részletesen foglalkozik a koagulációs arzénmentesítési technológiával, azonban az alkalmazott kísérleti körülmények között elért eredmények alapján gyakran általánosítanak a technológia alkalmazhatóságára, hatékonyságára vonatkozóan. Gyakori általánosítás pl. az arzénhatárérték ($10 \mu\text{g/L}$) eléréséhez szükséges fém:arzén tömegarány megállapítása, vagy egy adott típusú koagulálószerhez társuló eltávolítási hatások megadása. Az ilyen jellegű megállapítások meglehetősen félrevezetőek lehetnek, hiszen a nyersvíz jellege alapvetően befolyásolja a koagulációs arzénmentesítés hatékonyságát.

Vizsgálataink célja az volt, hogy a víz pH értékének, orto-foszfát ion, karbonát/hidrogénkarbonát ion, szilikát, szervesanyag tartalmának függvényében vizsgáljuk az arzéneltávolítás hatékonyságát a magyarországi vizekre jellemző körülmények között (Laky, 2009). Ezen tényező közül jelen tanulmányban a szilikát tartalom arzénmentesítést befolyásoló hatásával foglalkozom.

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

3. Az alkalmazott módszerek és eredmények

3.1 Módszerek

A koagulációs arzénmentesítési kísérleteket szakaszos laboratóriumi kísérletekben (jartesztekkel) vizsgáltam. A szilikát tartalom befolyásoló hatását vizsgáló kísérleteket ioncserélt vízből előállított modell oldatokkal hajtottam végre, melyekben NaHCO_3 adagolásával állítottam be a megfelelő pufferkapacitást (3 mmol/L) és NaOH illetve HCl adagolásával állítottam be a pH értéket a kívánt mértékűre. Vízüvegből (Na_2SiO_3) minden nap frissen készítettem $3,60 \text{ g/L SiO}_2$ koncentrációjú szilikát törzsoldatot, melyből megfelelő mennyiség adagolásával értem el a modell rendszerben a kívánt szilikát koncentrációt. A szilikát-tartalmú rendszerekkel végzett kísérletekben oxidált arzénformát vizsgáltam, melyet nátrium-arzenát ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) oldat megfelelő mértékű hígításával állítottam elő, és adagoltam a mintákhoz. A koagulálószer vas(III)-klorid formájában adagoltam. A szakaszos laboratóriumi kísérletek alkalmával a koagulálószer beadagolását egy percig tartó gyors keverés (400/perc fordulatszámon), majd 10 perces lassú keverés (20/perc fordulatszámon) követte. Ezután 20 perces ülepedési fázis következett, majd az arzéntartalom meghatározása a $0,45 \mu\text{m}$ pórusméretű membránon átszűrt mintából.

Analitikai módszerek:

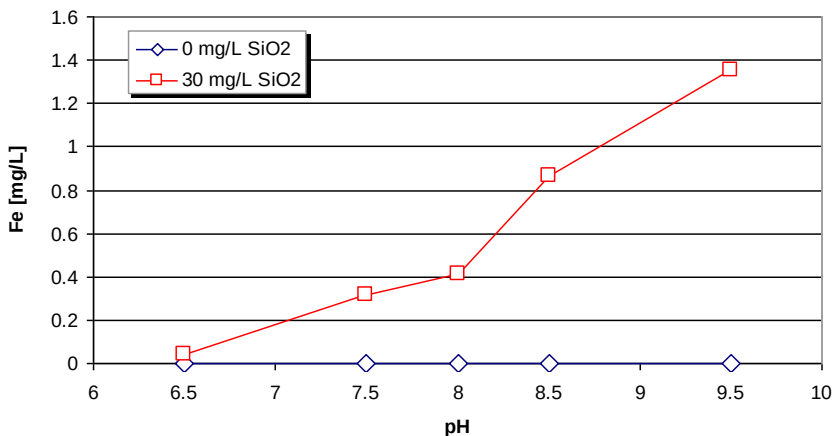
- Az arzén mérése az MSZ 1484-3:1998, MSZ EN 26595:1999 szabványnak megfelelően Perkin-Elmer Analyst 800 típusú atomabszorpciós spektrofotométerrel történt, elektrotermikus és hidridgenerációs technikát alkalmazva (HAJDÚVÍZ Zrt. laboratóriumában).

- A vas meghatározása az MSZ 448/4-83-as szabvány szerinti fotometriás módszerrel (BME-VKKT laboratóriumában).
- A szilícium-dioxid tartalom meghatározása a MSZ 448-26 szabvány szerinti fotometriás módszerrel történt (BME-VKKT laboratóriumában).

3.2. Eredmények

3.2.1 pH és szilikát tartalom hatása arzénmentes rendszerben

Mivel a szakirodalom alapján a koagulációs technológiát befolyásoló negatív hatás a pH emelésével fokozottabban jelenik meg, így első lépésben a pH hatását vizsgáltam 30 mg/L SiO_2 szilikát-tartalmú, arzénmentes modell rendszerekben. A kísérlet előtti pH értéket állítottam be sav/lúg adagolásával, a kísérlet közben, illetve utána már nem hajtottam végre pH szabályozást. A pH beállítása a szilikát adagolása után történt meg, hiszen a szilikát adagolás hatására a pH jelentős mértékben növekedett volna a kezdeti értékhez viszonyítva.



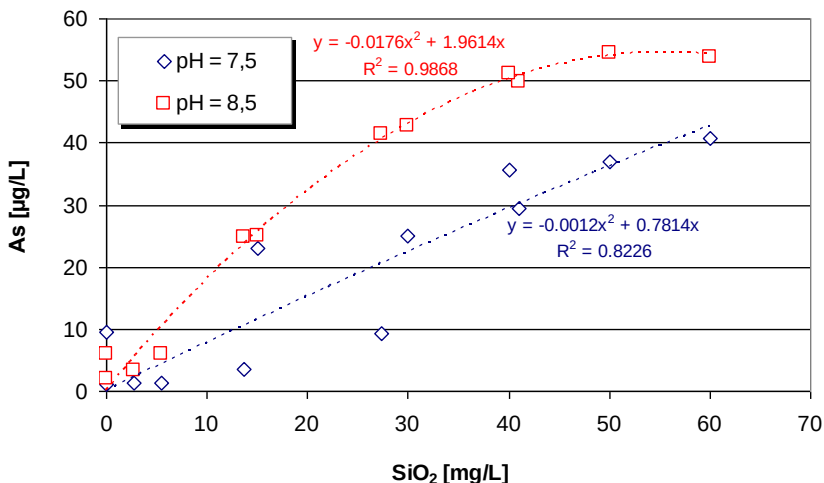
1. ábra. Maradó vas koncentráció (0,45 μm pórusméretű membránon történő szűrést követően) a pH függvényében szilikát mentes és 30 mg/L SiO_2 tartalmú modell adatokban (3 mmol/L NaHCO_3 ; ioncserélt vízből készített modell oldat; 1,5 mg Fe/L vas(III)-klorid koagulálószer adagolása)

A szilikát-mentes rendszerben, a vizsgált pH tartományban (6,5 – 9,5) a vas(III)-hidroxid képződés végbement, a keletkező pelyheket a 0,45 μm pórusméretű membránszűrő lényegében teljes mértékben eltávolította a vízből (1. ábra). 30 mg/L SiO_2 jelenlétében azonban már 7,5-s pH értéken jelentős mennyiségű oldott vas jelent meg a szűrletben (0,32 mg/L vas), 9,5-s pH értéken pedig már a beadagolt vas(III)-nak mintegy 90%-a oldatban maradt. A kapott eredmények összhangban vannak Liu et al. (2007) eredményeivel, azzal a különbséggel, hogy a szilikát-mentes rendszerben a vas(III) kicsapódása végbement a teljes vizsgált pH tartományban, míg Liu et al. (2007) kísérleteiben az alacsonyabb pH tartományban (3,5 – 7) jelentős mennyiségű oldott vas maradt a vízben. Ennek oka feltehetően az, hogy Liu et al. (2007) kísérletei során kisebb lúgosságú vizekkel dolgozott (1 mmol/L NaHCO_3), az alkalmazott vas(III)-dózis azonban lényegesen nagyobb volt (12 mg/L Fe).

3.2.2 pH és szilikát tartalom hatása arzéntartalmú vízben

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

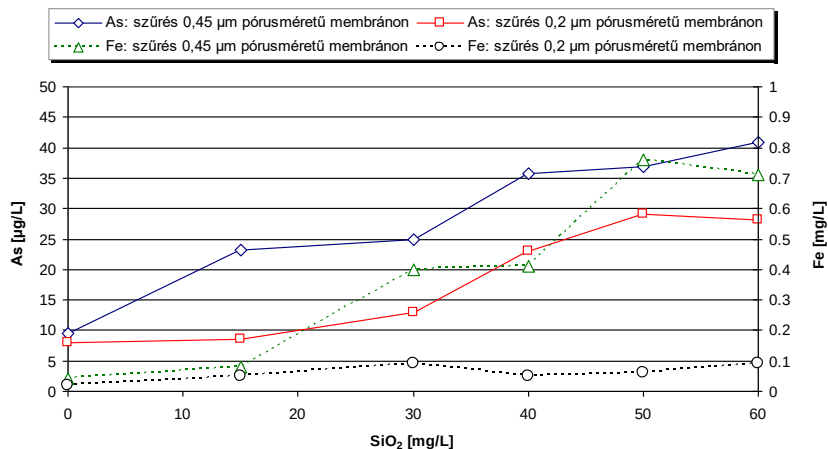
A kezdeti kísérleteket két különböző – vízkezelésre jellemző – pH értéken hajtottam végre (7,5 és 8,5). Az oldatot hasonló módon készítettem el, mint az előzőekben: 3 mmol/L NaHCO_3 koncentráció létrehozásával, ioncserélt vízből állítottam elő. Ezután a megfelelő mennyiségű szilikát adagolását követően (0 – 60 mg/L SiO_2), elvégeztem a pH beállítását a kívánt 7,5-s, illetve a 8,5-s értékre.



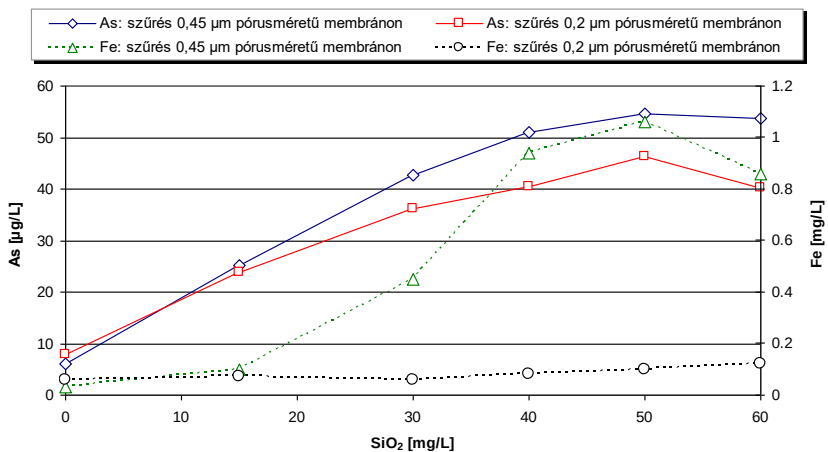
2. ábra. Maradó arzénkoncentrációk (0,45 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően) a szilikát koncentráció függvényében (3 mmol/L NaHCO_3 ; 0,005 M KCl, ioncserélt vízből készített modell oldat; 60 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; 1,5 mg Fe/L vas(III)-klorid koagulálószer adagolása)

15 mg/L SiO_2 jelenléte már jelentősen befolyásolta a maradó oldott arzén mennyiségét mindkét vizsgált pH értéken. 8,5-s pH esetén a határérték kétszeresét meghaladó arzénkoncentráció alakult ki a membránszűrt vízben (2. ábra). 60 mg/L SiO_2 koncentráció értékeknél már 7,5-s pH értéken is a kezdeti arzén mintegy kétharmada a vízben maradt, míg 8,5-s pH esetén már 90% ez az arány.

A szilikát-tartalmú oldatokkal végzett kísérletek során a szűrt víz vas koncentráció értékei, és ennek következtében az arzénkoncentráció értékek is meglehetősen szórnak. A jelenség megértése céljából ugyanazon mintából (30 mg/L SiO_2 és 1,5 mg/L Fe(III) dózis) különböző mennyiségeket szűrtem át 0,45 µm pórusméretű membránon. A maradó vas-koncentráció értékekben mintegy 100% eltérés adódott. A szakirodalom leírja ugyan a jelenséget, mely szerint a szilikát jelenlétében olyan méretű pelyhek képződnek, amelyek a 0,45 µm pórusméretű membránon átjutnak, azonban nem tesz említést arról, hogy ennek következtében a minta szűrése során a membrán fokozatosan eltömődik, és ez az eltömődés egyfajta másodlagos szűrőhatást eredményez, ezáltal hígítja a már korábban átszűrt mintát. Ennek a hatásnak a kiküszöbölése céljából, illetve annak érdekében, hogy az eredmények összehasonlíthatóak legyenek, a későbbiekben mindig egyenlő mennyiségű (120 mL) mintát szűrtem át a 0,45 µm-s membránon. A továbbiakban a mintákat 0,2 µm-s membránon is átszűrtem, hogy a szakirodalomban leírt jelenségeket (Liu et al., 2007) részleteiben vizsgálni tudjam.



3. ábra. Maradó arzén és vas(III) koncentrációk a szilikát koncentráció függvényében, 0,45 µm és 0,2 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; 1,5 mg/L Fe dózis vas(III)-klorid adagolásával; kezdeti pH = 7,5; 0,005 M KCl)



4. ábra. Maradó arzén és vas(III) koncentrációk a szilikát koncentráció függvényében, 0,45 µm és 0,2 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; 1,5 mg/L Fe dózis vas(III)-klorid adagolásával; kezdeti pH = 8,5; 0,005 M KCl)

A 3. és 4. ábrák a 0 – 60 mg/L SiO₂ szilikát koncentráció, és 1,5 mg/L Fe(III) dózis alkalmazásával kapott eredményeket mutatják be 7,5-s és 8,5-s kezdeti pH értékeken. 15 mg/L SiO₂ jelenlétében már mindkét esetben jelentős mennyiségű arzén (20 – 25 µg/L) jelent meg a szűrt vízben 0,45 µm pórusméretű membránon történő átvezetést követően. 0,2 µm-s pórusátmérő alkalmazása

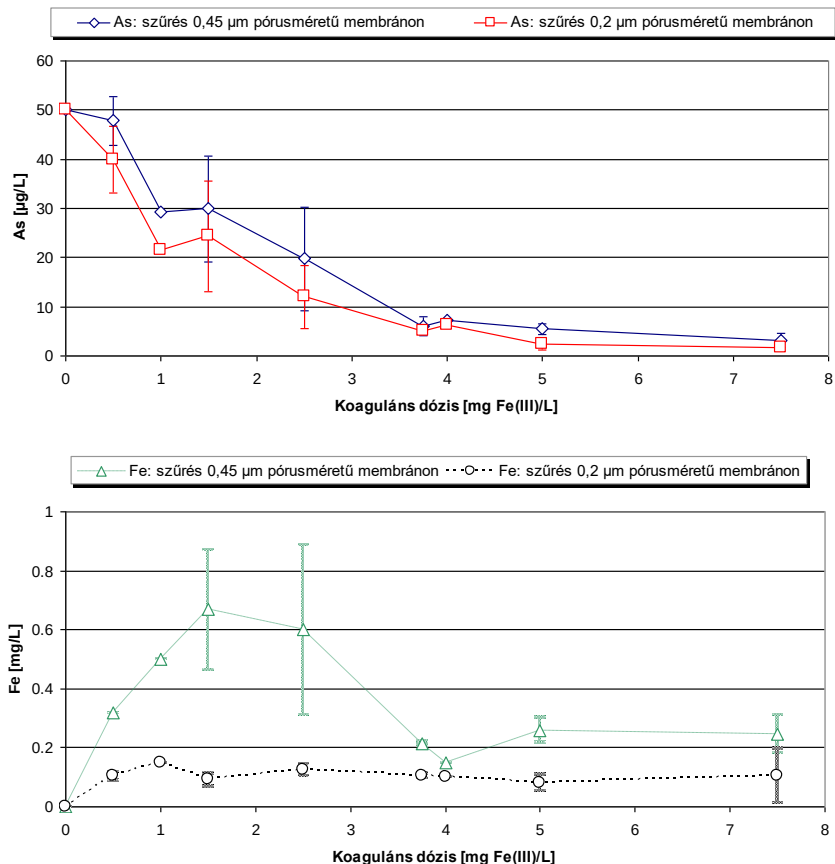
esetén a szűrt víz arzénkoncentrációja csökkent, főként az alacsonyabb pH érték (7,5) alkalmazása esetén. 8,5-s pH-n a kisebb pórusméretű membránnak már nem volt annyira számottevő a hatása az arzénkoncentráció csökkentésében. Vas tekintetében azonban mindkét vizsgált pH értéken jelentős csökkenés tapasztalható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

3.2.3 A koagulánsdózis növelésének hatása az arzénmentesítésre szilikát tartalmú oldatokban

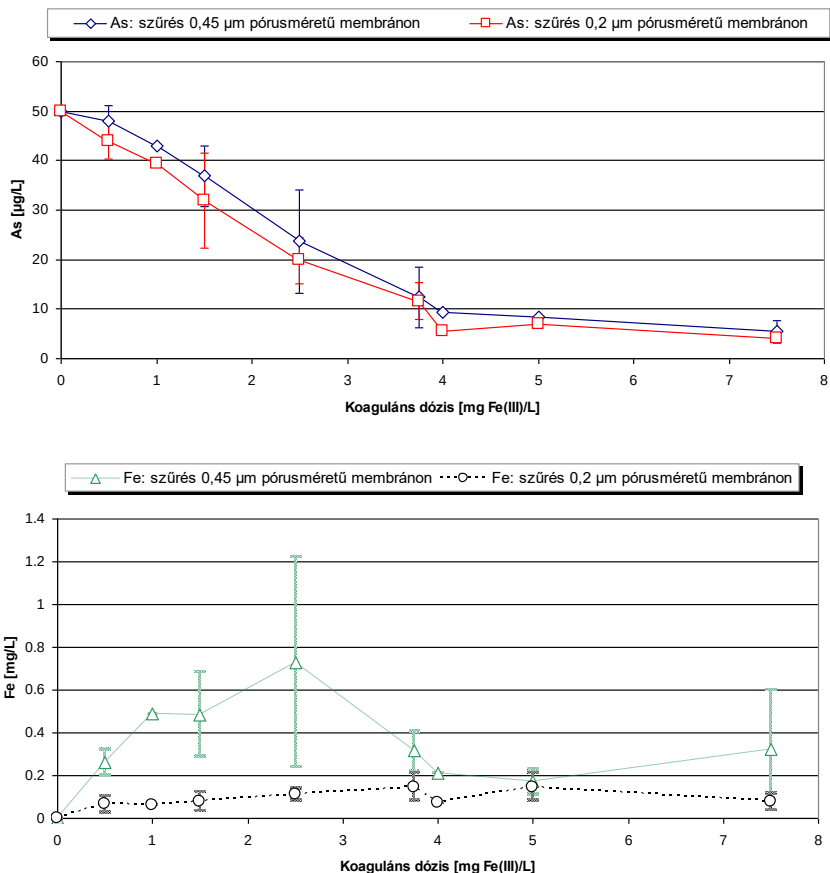
A növekvő szilikát koncentráció arzénmentesítésre gyakorolt hatásának vizsgálatát követően kísérleteket végeztem fix szilikát koncentráció és növekvő vas(III) dózis alkalmazásával, annak meghatározására, hogy létezik-e olyan vas(III) koncentráció, amellyel az oldott arzén (a 0,45 μm pórusméretű membránon történő szűrést kövözően) határérték alatti lesz. A kísérleteket két különböző kezdeti szilikát-koncentráció érték beállításával (30 mg/L SiO_2 és 50 mg/L SiO_2) hajtottam végre 8-s kezdeti pH érték alkalmazásával. A kísérletek eredményeit az 5. és 6. ábrák mutatják be. 30 mg/L kezdeti SiO_2 koncentráció esetén már 3,75 mg/L vas(III) dózis elegendőnek bizonyult a 10 $\mu\text{g/L}$ arzénkoncentráció eléréséhez 0,45 μm pórusméretű membránon történő szűrést követően. 50 mg/L kezdeti SiO_2 koncentráció esetén 4 mg/L vas(III) adagolásra volt szükség. Ez azt jelenti, hogy 30 – 50 mg/L SiO_2 jelenlétében mintegy 2,5 – 3,5-szer nagyobb koaguláns dózisokra volt szükség az arzénhatárérték eléréséhez, mint szilikát-mentes rendszerekben (a szilikát-mentes rendszerekkel végrehajtott vizsgálatok eredményeit jelen tanulmány nem mutatja be). A magas koaguláns tartományban ($> 5 \text{ mg/L Fe}$), a 0,45 μm -s membránon történő szűrést követően azonban határérték (0,2 mg/L) feletti vas(III) maradt a vízben. A kisebb pórusméretű membrán (0,2 μm) alkalmazásával vas(III) tekintetében is sikerült elérni a határérték alatti koncentráció értékeket a kezelt vízben.

Az arzén és a vas(III) koncentráció értékek különbözően alakultak az adagolt vas(III)-klorid mennyiségének növelésével. Az arzén koncentráció folyamatos csökkenést mutatott a koaguláns dózis emelésével mindkét vizsgált szilikát koncentráció esetén. A kisebb pórusméretű membrán alkalmazása ugyan eredményezett bizonyos mértékű csökkenést az arzén koncentrációban, azonban ennek mértéke maximum 5-10 $\mu\text{g/L}$ volt. Ugyanakkor a vas koncentrációkban ismét jelentős csökkenést okozott a 0,2 μm pórusméretű membrán alkalmazása. Míg a 0,45 μm pórusméret esetén akár 1 mg/L maradék vas is megjelent a vízben, addig a 0,2 μm pórusméretű membrán alkalmazásával biztonságosan 0,2 mg/L alatti koncentráció értékeket sikerült elérni. Az előzőekben ismertetett kísérletekhez hasonlóan, ez esetben is tehát jelentős vas koncentráció csökkenést eredményezett a kisebb pórusméret, míg arzén tekintetében a csökkenés ugyan egyértelmű volt, de megközelítően sem ilyen mértékű. A már korábban tapasztaltakhoz hasonlóan, ezekben a kísérletsorozatokban is jelentős szórás adódott a 0,45 μm pórusméretű szűrészhez tartozó vaskoncentrációk esetén. Mindkét vizsgált szilikát koncentráció esetén a legnagyobb szórás a 2,5 mg/L-es vas(III) dózis esetén adódott, továbbá jelentős volt még az 1,5 mg/L és 6 mg/L adagolt vas(III) esetén is annak ellenére, hogy a kísérleti körülmények teljesen azonosak voltak (pl.: azonos összetételű modell oldat, azonos szűrt víz mennyiség).

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



5. ábra. Arzén és vas(III) koncentráció értékek 0,45 µm és 0,2 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően növekvő vas(III) koaguláns és fix szilikát dózis (30 mg/L SiO₂) alkalmazása esetén (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; kezdeti pH = 8; 0,005 M KCl)



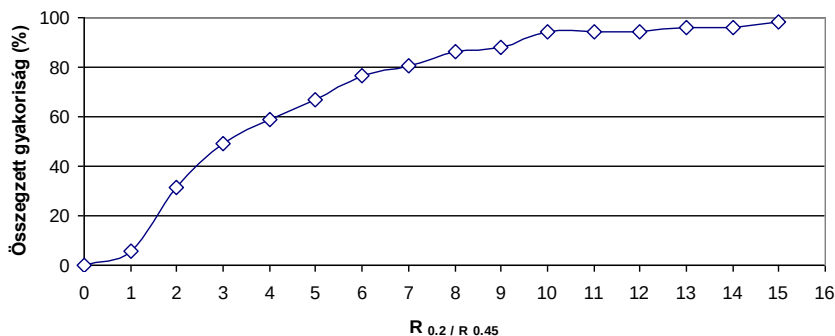
6. ábra. Arzén és vas koncentráció értékek 0,45 µm és 0,2 µm pórusméretű membránon történő szűrést követően növekvő vas koaguláns és fix szilikát dózis (50 mg/L SiO₂) alkalmazása esetén (ioncserélt vízből készített modell oldat; 50 µg/L kezdeti As(V) koncentráció; kezdeti pH = 8; 0,005 M KCl)

Liu et al. (2007) elemzése szerint amennyiben szilikát jelenlétében az arzénmentesítés akadályozásának fő oka az lenne, hogy az arzén ugyan adszorbeálódik a vas felületén, azonban a kialakuló pelyhek mérete nem megfelelő, így kisebb pórusméretű membrán alkalmazásával a vas, és ezzel egyidejűleg az arzén is eltávolítható lenne. Így a szűrletben maradó arzén és vas koncentráció aránya jelentős mértékben nem változna a pórusméret csökkentésével. A kutatások eredményei azonban azt mutatták, hogy az As:Fe arány ($R_{As/Fe}$) jelentősen növekedett a membrán pórusméretének csökkenésével (0,45 µm; 0,2 µm; 60 kDa). Az eredményekből Liu et al. (2007) arra következtetett, hogy az arzén és az apró vas pelyhek között nem alakult ki kapcsolat, hanem az arzén feltehetően továbbra is az oldatban maradt, így annak eltávolítása a membrán pórusméretének csökkentésével nem valósulhatott meg. (Liu et al., 2007)

Liu et al. (2007) módszereit követve kiszámítottam a szűrt vízben maradó arzén és vas koncentrációjának arányát arra az 50 adatpárra, melyre rendelkezésre állt mérési eredmény a 0,45

μm és $0,2\ \mu\text{m}$ pórusméretű membránon történő szűrést követően egyaránt. Erre az 50×2 adatra kiszámítottam a fentiekben bemutatott $R_{\text{As/Fe}}$ arányszámot. Amennyiben ez az arány a pórusméret csökkenésével egyidejűleg növekszik, arra lehet következtetni, hogy az arzén a vas(III)-hidroxidokkal nem tudott kapcsolatba lépni, hanem oldatban maradt. Ezért kiszámítottam a $0,2\ \mu\text{m}$ pórusmérethez tartozó $R_{\text{As/Fe}}$ ($R_{0,2}$) és a $0,45\ \mu\text{m}$ pórusmérethez tartozó $R_{\text{As/Fe}}$ ($R_{0,45}$) érték arányát ($R_{0,2} / R_{0,45}$). Az 1-nél nagyobb $R_{0,2} / R_{0,45}$ értékek alátámasztják Liu et al. (2007) állítását, mely szerint a szilikát jelenléte megakadályozza azt, hogy az arzén a kialakuló apró vas-hidroxidokkal kapcsolatba lépjen, így a kezelt vízben jelentős mennyiségű oldott arzén jelenik meg. Az $50\ R_{0,2} / R_{0,45}$ értékből mindössze 3 olyan adódott, amely 1-nél kisebb. Az adatok 94%-ában tehát 1 feletti, 68%-ában pedig 2 feletti értékek adódtak, ami tehát összhangban van Liu et al. (2007) eredményeivel. A 7. ábra mutatja be az összegzett gyakoriság értékeket az összes adatra vonatkozóan.

Ezek az eredmények tehát arra utalnak, hogy a kialakuló – leginkább a $0,2 - 0,45\ \mu\text{m}$ mérettartományba eső – apró vas-hidroxid pelyhek és a vízben található arzénat között nem alakul ki megfelelő kapcsolat. Ez az oka annak, hogy a $0,2\ \mu\text{m}$ pórusméretű membránszűrés alkalmazásával a vas(III)-hidroxid pelyhek eltávolíthatók, ugyanakkor az arzén jelentős része továbbra is oldatban marad.



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

4. Összefoglalás, következtetések

A szilikát – az orto-foszfáthoz hasonlóan – szintén olyan komponens, amelyet a hazai üzemeltetési gyakorlat nem mér rendszeresen. Azonban a laboratóriumi kísérletek bizonyították, hogy a nyersvízben található szilikát jelenléte negatívan befolyásolja a koagulációs folyamatokat. Már $15\ \text{mg/L}\ \text{SiO}_2$ tartalom esetén is jelentős mennyiségű oldott arzén jelenhet meg a kezelt vízben. Ez a hatás nagyobb pH értékeken még erősebben jelentkezik. Az oldott arzénnel egyidejűleg jelentős mennyiségű oldott vas is megjelent a $0,45\ \mu\text{m}$ pórusméretű membránon átszűrt vízben. A koaguláns (vas(III)-klorid) dózist növelve végül a $10\ \mu\text{g/L}$ -es arzénhatárérték elérhető ($30 - 50\ \text{mg/L}\ \text{SiO}_2$ jelenlétében mintegy 2,5 – 3,5-szer nagyobb koaguláns dózisokra volt szükség a határérték eléréséhez, mint szilikát-mentes rendszerekben), azonban a vízben megjelenő oldott vas továbbra is problémát jelent. $0,2\ \mu\text{m}$ pórusméretű membránon történő szűrés a vaskoncentrációt jelentős mértékben csökkenti, ugyanakkor a maradék arzénkoncentrációkban számottevő változást nem

eredményez. Ezen eredmények alapján megállapítható tehát, hogy szilikát jelenlétében egyrészt nem alakulnak ki megfelelő méretű vas(III)-hidroxid pelyhek, továbbá az arzén ezekkel az apró pelyhekkel nem tud kellő mértékben kapcsolatba lépni. További kutatási igényként jelentkezik a Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok szerepének feltárása – melyek a nemzetközi szakirodalom alapján a szilikát okozta negatív hatást csökkentik – az arzénmentesítési folyamatokban.

5. Irodalomjegyzék

- [1] Laky D. (2009) Arzénmentesítés koagulációval. Doktori értekezés. Témavezető: Dr. Licskó István, *Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vízi Közmű és Környezetmérnöki Tanszék*
- [2] Liu R., Qu J., Xia S., Zhang G. és Li G. (2007) Silicate Hindering In Situ Formed Ferric Hydroxide Precipitation: Inhibiting Arsenic Removal from Water. *Environmental Engineering Science* **24**(5), 707-715
- [3] Swedlund P.J. és Webster J.G. (1999). Adsorption and polymerization of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Research* **33**(16), 3413-3422

Tsurumi japán szivattyúk a vízi közmű szolgáltatás területén, új – más megoldások

Liptay Tamás

Verbis Kft

A japán Tsurumi a világon az egyik legkomolyabb tradíciókkal rendelkező szivattyúgyártó. A nemzetközi építőipari és szennyvízes piacokon komoly sikereket elérő vállalkozást 1924-ben alapították, 1953-ban kezdtek el merülőszivattyúkat gyártani, és a kiemelkedően magas költségvetésű kutató-fejlesztő tevékenységnek köszönhetően számos újítást vezettek be a termékeikben.

A kyotói Tsurumi gyár a világ legmodernebb merülőszivattyú gyártó üzeme, ahol éves szinten 1.000.000 darab szivattyú hagyja el a gyártósort a lehető legszélesebb körben alkalmazható típusokkal. Ezen felül a cég több kisebb üzemet is alapított, melyek együttesen közel 500.000 darabos éves kibocsátást produkálnak. A gyártósorról lekerülő szivattyúk között 1800 különböző modell található, így szinte nincs olyan építőipari és szennyvízkezelési terület, amely idegen lenne a Tsurumi számára, legyen az bármilyen tulajdonságú és minőségű, folyékony halmazállapotú anyag.

Termékkínálat nagyvonalakban:

- Kifolyócső átmérő: 25 mm – 2250 mm
- Motor teljesítmény: 0,15 kW – 300 kW
- Szállítóképesség: 0,02 m³/min – 330 m³/min
- Emelési magasság: 170 méterig

A szivattyúipar egyik vezető innovátoraként számon tartott Tsuruminál a minőség egyetlen szintje létezik, a legjobb. Az egész világon találkozhatunk a lehető legszélsőségesebb körülmények között dolgozó Tsurumi szivattyúkkal, melyek mindenben különböznek a versenytársaktól: a konstrukciójukban, a felhasznált anyagokban, a tápkábelek kialakításában, a csatlakozókban, az elektromos szigetelésükben, az olajfürdőben elhelyezett mechanikus tömítőelemekben, stb.

A alábbiakban röviden bemutatott, páratlanul ötletes de mégis egyszerű, szabadalommal védett műszaki megoldások minden Tsurumi merülőszivattyúban megtalálhatóak:

1.A szivattyú belseje teljesen vízmentes. Minden egyes vezetékszáll műgyantával van kiöntve, így kábelsérülés esetén sem kerülhet víz a motorba.

2.Olajemelő mechanizmus: A csúszógyűrűs tömítés csúszófelületei minden helyzetben (függőlegesen, vízszintesen, ferdén, alacsony olajsint esetén) kielégítő olajkenést kapnak, így a szivattyú folyamatosan üzemeltethető száraz, illetve „szőrcsőgő” üzemmódban is a motor túlmelegedése nélkül.

3.A csúszógyűrűs tömítés élettartamát az is jelentősen megnöveli, hogy nem közvetlenül a járókerék alatt helyezkedik el, hanem védve van egy kopóhüvely és egy ajakos tömítés által. Ez a megoldás az alkalmazástól függően legalább fél év – 1 év időtartamig teljesen elzárja a szennyezett folyadék útját a csúszógyűrűhöz. Félévenkénti ellenőrzése és szükség esetén történő cseréje jelentéktelen költség, és néhány perc alatt elvégezhető.

4.A szivattyú elektromos védelmét mindenféle bonyolult mágneskapcsoló, vezérlő, illetve detektor nélkül egy egyszerű bimetal mikrokapcsolóval oldották meg, amely minden egyes fázisba beépítésre kerül, megfelelő védelmet biztosítva áramerősség- és hőmérséklet növekedés esetén is.

A Tsurumi szivattyúk felhasználási területei a teljesség igénye nélkül: alagútfrás, homok- és bentonit szuszpenziók szivattyúzása, vízszintsüllyesztés, szennyvíztisztító technológiák, oxigénbevitel aktívviszapos folyamatokhoz, betonkeverő üzemek vízülepítő tartályai, üledék és fekália kiszivattyúzása, homokfinomítás kvarcit bányákban, nyílt szini bányáknak víztelenítése, föld

alatti helyiségek elárasztás elleni védelme, hordozójárműre szerelt mobil mosóberendezések és tűzoltóautók vízellátása, fémipari, élelmiszer-ipari, stb. folyamatok technológiai vízellátása akár „hortyogó” (vízszintes helyzetű) üzemmódban.

A standard víztelenítési feladatokon kívül a Tsurumi az alábbi területeken is professzionális megoldásokat kínál:

Keverőtárcsás iszap és homokszivattyúk:

A Tsurumi keverőlapátos szivattyúi egyszerűen és hatásosan szállítják a homokot, iszapot és szinte bármilyen zagyot. A keverőlapát segítségével a folyadék egy részét visszaáramoltatja, ezzel egyfajta turbulenciát hoz létre, melynek segítségével az igen erős zagyokból is egy homogén elegyet képez, ami eltömődés nélkül folyamatosan áramlik keresztül a szivattyún.

Bányászat:

A Tsurumi gyár nehézszivattyúi a legmostohább bányászati körülmények között is nagy üzembiztonsággal működtethetők. A Tsurumi szivattyúk robusztussága és igen magas szintű teljesítőképessége azt eredményezi, hogy képesek a különböző iszapos, zagyos, homokos, bentonitos, cementes folyadékokat a legnehezebb üzemi körülmények között szivattyúzni.

Szennyvíz szivattyúk:

A Tsurumi szennyvízszivattyúk teljes körű palettája elérhető a szennyvíz átemeléstől a levegőztetésen keresztül a dekantálásig bármekkora méretben, mindenféle feladat ellátására. A Tsurumi gyár 90 éves fejlesztési tapasztalata biztosítja, hogy a kiválasztott szivattyú az igényeknek minden szempontból megfeleljen.

A Tsurumi dekantáló szivattyúk költséghatékony megoldást kínálva meghosszabbítják a kisebb szennyvíztisztító üzemek élettartamát. Eltávolítják a szennyvízből a tisztább vízréteget visszahagyva a leülepedett részeket, valamint a felszínen úszó habot és egyéb szennyeződések. Ezzel lecsökkenti a tárolt szennyvíz mennyiségét és megnövelik a szennyvíztelep befogadóképességét.

Hatékony szellőztetés a Tsurumi TRN sorozattal:

A Tsurumi által kínált önálló légbeszívással rendelkező, merülő mélylevegőztető szivattyúi igen hatásos megoldást kínálnak a kommunális és ipari szennyvíz kezelési eljárásaihoz. A Tsurumi gyár az egyetlen, aki kezdettől fogva az EN12255-15 európai szabvány szerint teszteli a mélylevegőztető szivattyúit.

A Tsurumi levegőztetői erőteljes levegő és vízörvényeket hoznak létre, hogy a létrehozott turbulencia a tartály minden részét elérje, megakadályozva ezzel az üledék képződést. A teljesítmény 0,75 kW és 40 kW között választható. A hatékonyan szétporlasztott levegő buborékok igen magas oxigén bevittet biztosítanak.

A Tsurumi levegőztetők tartósan hibamentesen üzemeltethetők, szinte karbantartásmentesek, teljesen fagyállóak. Ellentétben a membrános levegőztetőkkel a Tsurumi mélylevegőztetői nem tömődnek el, így nincs szükség drága javításokra és hosszú leállásokra.

A Tsurumi levegőztetők speciális tulajdonsága, hogy a csúszógyűrűs tömítés a beszívott, folyamatosan jelen lévő légpárna felett forog és üzem közben egyáltalán nem érintkezik a folyadékkal. Így az olajfürdőben működő duplazárású csúszógyűrűs tömítés teljesen elkerülve a szennyeződések, szinte örökös élettartamú.

A Tsurumi levegőztetők telepítése a medence méretétől függetlenül egyszerűen és gyorsan végezhető, semmilyen átalakítást vagy plusz berendezést nem igényel (pl. külső kompresszor, kompresszorház, szelepek, diffúzorok, rögzítési pontok, stb). A telepítés csupán annyiból áll, hogy a levegőztető szivattyút leengedjük a medence aljára és már indíthatjuk is a gépet.

Csatornák bűzhatásának megelőzése töredék költségen, új technológiával

Horváth Gábor

Horváth Gábor Környezetmérnöki Kft.

9444 Fertőszentmiklós, Lukinich Mihály utca 7.,

info@zoldkorok.hu; horvathgabor@zoldkorok.hu

Absztrakt

A csatornázás elterjedésével hosszú csatornaszakaszok épülnek ki. Ezek szaghatásának kezelésére megfelelő technológiák állnak rendelkezésre, de ezek üzemeltetési költsége nem egyszer megfizethetetlen. Erre kerestünk és találtunk hatékony és megbízható, biológiai alapon működő megoldást mérnöki tervezéssel.

Problémafelvetés:

A ma elfogadott szagkezelési megoldás csatornahálózatokban nitrát tartalmú vegyszerek felhasználásával történik, ún. H_2S -mérés alapú szabályzás segítségével.

A kiépített rendszerekre jellemző, hogy a nitrát adagolás közvetlenül azelőtt történik, ahol már szaghatás érezhető és H_2S mérhető. Ezek a pontok nagy átemelőknél jelentkeznek, de a fő probléma nem itt jelentkezik. A kis átemelőkben összegyűlt szennyvízben dugószerűen olyan mennyiségű H_2S szabadulhat fel, ami a munkások életét veszélyezteti, de itt jellemzően még nincs szaghatás az átemelők körül a kis vízmennyiségek miatt. Emiatt veszélyessége a kis átemelőkben legalább olyan probléma, mint ahol általános szaghatás keletkezik a nagy átemelőknél.

1.Táblázat: Kén-hidrogén hatása az emberre

Koncentráció (ppm)	Tünet, veszély
0,003 – 0,02	Szagról felismerhetőség.
3 – 10	Erősen kellemetlen szag.
20 – 30	Erős romlott tojás szag.
30 – 100	Undorítóan édeskés illat.
50 <	A szemek égése, és kötőhártya-gyulladás.
50 – 100	A légutak ingerlése.
100 – 200	A szagérzékelés elvesztése.
240 – 400	Mérgező tüdő-ödéma, cianózis, véres köhögés, tüdőgyulladás.
500 <	Fejfájás, koordinálatlan mozgás, szédülés, a légzés izgatása, emlékezetgyengeség, öntudatlanság, kiütődés.
500 – 1000	A légzés leállása, azonnali összeomlás, a legsúlyosabb idegkárosodások, aritmikus szív működés, halál.

A szag és kénhidrogén megjelenésének okai:

A magasabb rendű élőlények számára azon szaganyagok okoznak problémát, amelyek jól oldódnak a vízben, s egyidejűleg jelentős a tenziójuk, kipárolgásuk a vízből. Ugyanis az ornyálkahártyájáig csak ezek az anyagok jutnak el, majd oldódnak be abba. (Azért veszélyesebb a hidrogén-cianid, mint a kén-hidrogén, mert az előbbi vízben történő oldódása, ezen keresztül érzékelhetősége alacsonyabb, mint a mérgezési koncentrációja, míg a nála mérgezőbb kén-hidrogén általában nem okoz problémát, mert oldhatóságán keresztül hamarabb érzékelhető.) A friss szennyvíz nem okoz általában zavaró szaghatást, mivel ezek a vízben oldódó és könnyen illó anyagok hiányoznak a szennyvízből. (Ezek az ember számára is kiváló tápanyagok, és ezt felszívja a szervezet a tápanyag csatornában.) Evvel szemben, ha a kikerülő szerves-anyag anaerob bomlásnak indul, akkor ott olyan fermentációs - már említett - melléktermékek keletkeznek, amik az ember számára kellemetlen szaghatást okoznak.

A szennyvízcsatorna szakaszokban a kén-hidrogént érdemes mérni, mivel ennek a vegyületnek a megjelenése jelzi, hogy a szennyvíz elérte vagy már meg is haladta azt a pontot, ahol a fermentáció beindul.

Hogy lehet megakadályozni ezt a folyamatot a szennyvízben?

A folyamat teljes lefolyásának több olyan pontja van, amivel megakadályozható a megjelenő kén-hidrogén és illósavak negatív hatásai.

A fermentációs folyamatok feltételei a következők:

- szulfát tartalmú szennyvíz, vagy kéntartalmú szerves vegyületek,
- számottevő bontható szerves anyag mennyiség (BOI_5 - biológiailag könnyen bontható KOI) jelenléte.
- zárt, oxigéntől elzárt csatornaszakaszok
- aktív berothadt biomassa vagy hosszú, minimum 36 órás szennyvíz tartózkodási idő a csatornarendszerben anaerob körülmények között.
- megfelelő hőmérséklet.

Ezek együttes jelenléte szükséges a kénhidrogén megjelenéséhez. Továbbá olyan nedves csatorna szakasz, ahol levegővel érintkezve a kénhidrogén felszabadulhat a szennyvízből és a beton felületeken leválás után kénsavvá oxidálódhat.

Megoldás: a biológiai megelőző rendszer – a BPS.

Az általunk javasolt technológia üzemeltetési tapasztalatokra, elméleti megfontolásokra, és gazdasági számításokra támaszkodik.

A csatornában fellépő szaghatások kezelésére egy biológiai megelőző rendszert **BPS** (biological preventing system – biológiai megelőző rendszer) és hidrogén-peroxid/kalcium-nitrát/nátrium-hidroxid tartalmú termékeket javasunk. *A kiépített rendszer lényege, hogy virtuálisan lerövidítjük a csatorna szakaszt, vagyis a korai kezeléssel mindaddig fenntartjuk a szennyvíz friss állapotát, amíg feltétlenül szükséges, hogy a későbbi szakaszokon már ne tudjon berothadni.* Ezt szolgálja a pontos felmérés, a megelőző rendszer kiépítése és az oxigéntartalmú vagy lúgos vegyszerek használata. A szerek egyszerűségük ellenére az anaerob baktériumokat vagy elpusztítják az adagolás helyén vagy oxigénnel látják el a szennyvizet, ezzel akadályozva meg, hogy az anaerob baktériumok nagy mennyiségben megjelenhessenek.

Ugyanis tapasztalatunk az, hogy a szennyvizek csatornában történő berothadása nem ott történik, ahol mérhető szaghatás jelentkezik. Sokkal inkább az ún. kis átemelőkhöz, ahol nem egyszer a szennyvíz napokat áll. Vagyis a szagprobléma kezelésére nem nagy átemelőkhöz kell először

vegyszeradagolásra van szükség, hanem érdemes felmérni a rendszert, meghatározni a várható tartózkodási időket, és ez alapján megtervezni az adagolási pontokat és igényeket.

Tapasztalatunk szerint az így megtervezett **BPS rendszerek** olcsóbbak, hatékonyabbak és biztonságosabban kezelik a bűzproblémát, mint a ma alkalmazott szokásos eljárások, melyek a közvetlen szagmegelőzésre helyezik a hangsúlyt.

BPS-rendszer vegyszerigény számítása:

Mivel a szag keletkezése a vízmennyiségtől, az anaerob térben történő tartózkodási időtől függ, ill. a hőmérséklettől, a technológiai tervezés lehetővé teszi, hogy az első két paramétert felmérve pontosan meghatározhassuk a szárazidejű és nedves idejű vegyszer igényt. Ugyanis a vegyszeradagolás szennyvíz mennyiség és tartózkodási idő függő, és e két paraméter egymással fordítottan arányos. Vagyis a felmérést követően vízmennyiség mérés nélkül is pontosan meghatározható a szükséges adagolási mennyiség, ugyanis azonos hőfokon, adott vezetékszakaszon, vízmennyiségtől függetlenül azonos mennyiségű vegyszer szükséges. A hőmérséklet befolyása a szag keletkezésére exponenciális. Ennek helybeli mérése lehetővé teszi a pontos vegyszer igény meghatározását minden hőmérsékleten. Evvel az egyszerű, biztonságos méréssel és tervezéssel, sokkal biztonságosabb, egyszerűbben kezelhető szagmegelőző rendszert kapnak a felhasználók.

Az így tervezett rendszerek előnyei:

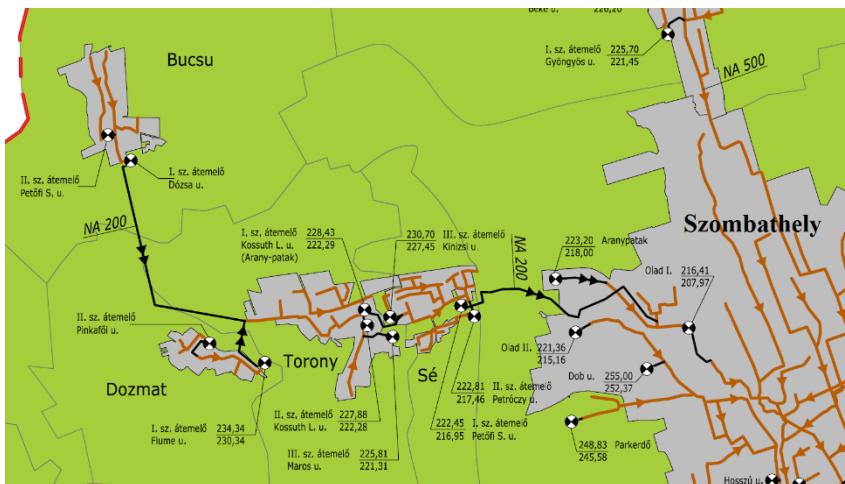
- gyakorlati tapasztalat alapján kb. egy tized résznyi vegyszerrel megoldható, mint más rendszerek esetén. Ez hosszú távon is finanszírozható,
- helyben történő egyszerű, megbízható mérés alapján történő szabályozott adagolás,
- megakadályozza a veszélyes H₂S koncentrációk kialakulását a kis átemelőknél is,
- kis adagoló állomás és tartály.

Hátránya:

- több adagolási pont kiépítése, ezek szakszerű felügyelete több figyelmet igényel
- a több adagolási pont vegyszerellátása a kis mennyiségek miatt nehezekebb

Egy példa¹

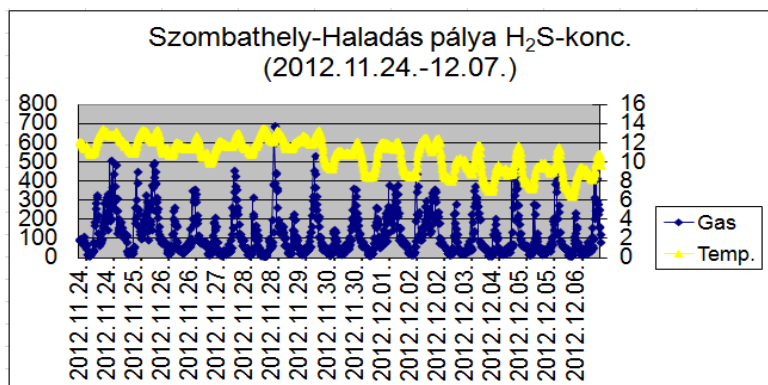
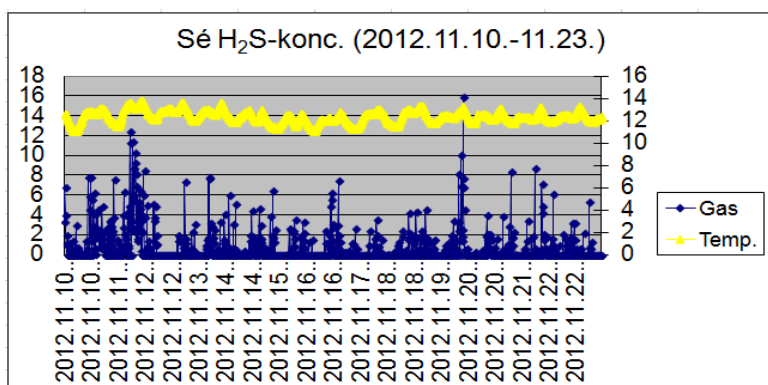
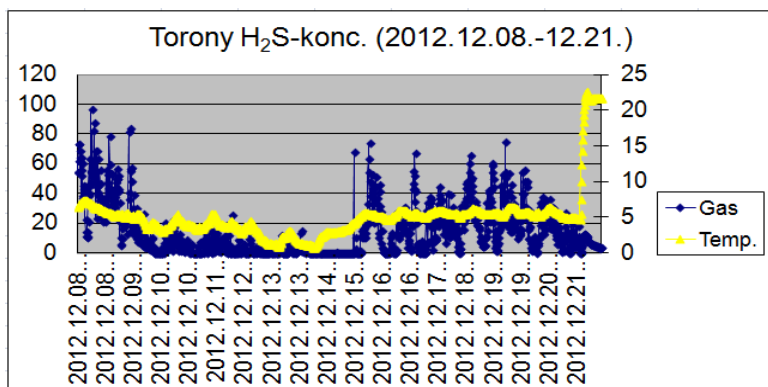
Míg a szaghatást kiváltó magas tartózkodási idő a nyomóág elején van (Bucsu I.), addig maga a szaghatás a nyomóág végén, Toronyban, Sében és Szombathelyen jelentkezik!



A Sétorony-Dozmat-Bucusz nyomóági körzetben keletkező szennyvízmennyiségek alakulását az alábbi táblázat mutatja:

Átemelő				Szennyvízmennyiség (m ³ /nap)	Tartózkodási idő (óra) (6 óra éjszakai állás nélkül)	Jellemző kén-hidrogén koncentráció
Bucusz	II.			19	1,42	0
	I.*			40,4	16,55	0
Dozmat		II.*		6,6	6,38	0
		I.*		19,4	6,57	0
Torony		III.		12	6,19	0
		II.		34,4	1,31	0
	I.			176,4	2,15	20-40 ppm
Sét		III.		4	3,52	0
		II.		16,6	1,57	0
	I.			160,2	15,5	2-6 ppm
Szombathely						100-300 ppm

*Javasolt adagolási pontok



Irodalomjegyzék

- [1] A példa során felhasznált adatok közzétételi engedélyéért köszönetet mondok a VASIVÍZ Zrt.-nek! (9700 Szombathely, Rákóczi Ferenc utca 19.)

Szennyezett vizekből történő nehézfém adszorpció vizsgálata egy speciális gombakompozttal

Czikkely Márton¹, Samuel Meier², Bálint Ágnes³

¹Szent István Egyetem, Környezettudományi Doktori Iskola, Gödöllő

²Bécsi Egyetem (Universität Wien), Analitikai Kémiai Intézet, Bécs, Ausztria

³Óbudai Egyetem, Rejtő Sándor Könyűipari és Környezetmérnöki Kar, Budapest

Email cím: czikkely.marton@mkk.szie.hu

Absztrakt

Napjainkban a szennyvíztisztítás során egyre inkább előtérbe kerül a nehézfémek eltávolításának kérdése, mivel sok esetben a határértéket még el nem érő nehézfém tartalom a befogadóba vezetést követően feldúsulhat, így környezetterhelést okozhat. Doktori (PhD) munkámban a szennyvizek nehézfém tartalmának csökkentésére dolgoztam ki egy technikát, a csiperkegomba komposztokkal történő adszorbeálást, egy speciális, rázatásos technikával.

A módszer lényege többek között abban rejlik, hogy a ráztatás során felületnövekedést érek el, így a csiperkegomba komposzt felületén történő adszorpciót elősegítem. Síkrázógép segítségével végeztem a ráztatást, ezt követően a nehézfém tartalmat ICP-MS segítségével mértem le. A kapott eredmény a meg nem kötött nehézfém mennyisége, vagyis az adszorpció hatásfokát az eredeti nehézfém koncentráció és a visszamért nehézfém koncentráció különbsége adja.

Bevezetés

Napjainkban, az EU tagság tekintetében is, egyre fokozódó figyelem kíséri a környezettudatos életmód elterjedését és a környezetvédelem fejlődését. A korábbi fosszilis energiaforrások helyett, alternatív/megújuló energianyerő lehetőségeket használunk fel. A fokozatosan szigorodó jogszabályi előírásoknak köszönhetően, a környezetvédelmi preventív technikák is folyamatos fejlődésben vannak. Az egyik ilyen terület a szennyvíztisztítás. Ez a ma már elterjedt módszer, mind lakossági, mind ipari szinten történő tisztítás tekintetében is fejlettnak tekinthető. Ha Európai Unió összehasonlításban nézzük, hazánk folyamatosan követi a nemzetközi szennyvíztisztítási technológiai fejlesztéseket. Ugyanakkor, természetesen nem lehet figyelmen kívül hagyni, hogy Magyarország versenyképessége – hogy a nemzetközi technológiai fejlesztéseket miként tudjuk hazánkban megvalósítani – nagyban függ az anyagi lehetőségektől is. Ha ezt is figyelembe vesszük, akkor árnyaltabb a kép, mert a hazai szennyvíztisztító telepek egy részében, forráshiány miatt nem valósulnak meg idejében a szükséges technológiai fejlesztések. Ennek kiküszöbölésére, rendelkezésre állnak hazai és Európai Unió pályázati lehetőségek, melyek növekvő száma és az elérhető támogatások mértékének emelkedése is, biztos alapja lehet a fejlesztéseknek.

A szennyvíztisztításban alkalmazott, alapvetőnek tekinthető technikák kifejlődése hosszú folyamat volt. Eleinte egyszerű ülepítőkkel próbálták a szennyvizek lebegőanyag (és egyéb ülepíthető) tartalmát eltávolítani. Ezt lehet a mechanikai tisztítási fokozat előfutárának tekinteni. Később megjelentek az első olyan technológiai fejlesztések, melyek már mikroorganizmusok alkalmazásával, biológiailag is tisztították a telepekre beérkező szennyvizeket. Megjelent az eleveniszapos tisztítási technológia. Ezt követően, korszerűsödött a kémiai tisztítási fokozat

technológiai háttere is. Összességében, ma már olyan korszerű elven működő módszerek is rendelkezésre állnak, mint a membrántechnológias tisztítás, vagy a biodegradálható, nem mérgező anyagok lebontására vonatkozó Monod-kinetika illetve a toxikus anyagoknál szerepet játszó Andrews-kinetika.

Kutatásom egy szennyvíztisztítási módszerfejlesztést mutat be, konkrétan a nehézfém tartalom eltávolítására kifejlesztett rázatosos technikát. A szennyvizek nehézfém tartalma fontos tényező. A befogadóba vezetés előtt bármennyire is szennyezettségi határérték alatti a nehézfémek koncentrációja, ezek a környezetbe, felszíni vizekbe kerülő szennyezések (pl. fém-komplex vegyületek) következtében feldúsulhatnak, így átléphetik a szennyezettségi határértékeket. Emiatt olyan tisztítási (eltávolítási) technika kidolgozása volt a célom, amivel a nehézfém tartalmat annyira le lehet csökkenteni, hogy a befogadóba vezetést követően már nehezen tud határérték feletti koncentrációt mutatni.

Nhézfémek a környezetben

A nehézfémek környezeti mobilitása több tényező együttes hatásának eredménye. Jellemzően valamely komplex vegyületek formájában kerülnek a környezeti elemekbe (PAHARI & CHAUHAN, 2007). A (nehézfém) szennyezések egyik leggyakoribb módja, hogy valamely emberi tevékenység során keletkező szennyvizek, hulladékok útján a földtani közegbe, a felszín alatti vagy a felszíni vizekbe jutnak. Természetesen, meg kell különböztetnünk környezet terheléssel és környezet szennyezéssel járó kibocsátásokat. E szerint, környezet terelést okozhat minden olyan szennyezőanyag környezeti elembe való jutása, mely az elem egyensúlyát felborítja, annak természetes összetételét megváltoztatja, ugyanakkor nem lépi át a jogszabályilag meghatározott B szennyezettségi határértéket (PAPP, KÜMMEL, 1992). Ezeket a terhelési folyamatokat körültekintően kell kezelni, mivel a környezeti feltételek (esetleges további szennyezések) miatt ezek a környezetbe jutott anyagok feldúsulhatnak, kémiaiailag átalakulhatnak, így átlépve azt a küszöböt, mely a terhelést és a szennyezést egymástól elválasztja (ZHANG, 2011).

A nehézfémek feldolgozása során keletkező szálló por komoly egészségügyi és légszennyezési problémát okoz. Az apró (10 nm-nél kisebb) szemcsék szél általi mozgása és élőlények és emberek általi belégzése egészség- és környezetkárosodáshoz vezethet (KERÉNYI, 1998). A nehézfém szennyezés szempontjából a világon legsúlyosabban érintett területeként tartják nyilván Felső-Sziliáziát valamint a Lengyelországban található Glogów környékét. Itt a vizekben a Cd, Mn, Zn és Pb koncentrációja a határérték (esetenként) több százszorososa. 1990-re annyira súlyossá vált a környezetszennyezés mértéke, hogy Glogów egyes területeiről ki kellett a lakosságot költöztetni. A nehézfém szennyezés súlyosságát fokozta, hogy a Ni és Cu egyidejű szennyezése esetén a két nehézfém erősítette egymás toxicitását (KERÉNYI, 1998).

A szennyvizeket két nagy csoportra oszthatjuk: ipari valamint kommunális eredetű szennyvizekre. Ezen kívül léteznek más besorolási alapot figyelembe vevő csoportosítások is, de a leggyakrabban e két csoportról beszélünk (ÖLLÖS, 1995). Az ipari szennyvizek nehézfém tartalma igen jelentős lehet, így tisztítatlanul a felszíni vizekbe engedve komoly környezetszennyezést, károsodást okozhatnak (ÖLLÖS, 1995).

Az ipari szennyvizek nehézfém tartalma több, jelenleg is alkalmazásban lévő ipari termelési technológia eredményeként jelentkezik. A kohászat, a vas- és acéltipar melléktermékei és szennyvizei három lépcsős szennyvíztisztítást igényelnek, így nem elég a fizikai (mechanikai) és a biológiai tisztítás, szükséges a kémiai tisztítási fokozat alkalmazása is (ÖLLÖS, 1995). Ipari szennyvizekben a zavarosságot okozó lebegőanyag-tartalom és finom szemcsés ülepedő anyagok jelenlétén kívül, magas koncentrációban található vas, mangán, réz, cink és kadmium.

Számos nemzetközi tudományos publikáció foglalkozik a környezeti elemeket ért nehézfém szennyezésekkel. BECK et al. (2002) a felszíni víztesteket érő Cd, Cu, Ni, Zn és Mn vizsgálatáról ír.

Munkájuk során több helyről gyűjtöttek vízmintákat, melyek nehézfém koncentrációját ICP-MS segítségével mérték. Arra a következtetésre jutottak, hogy a felszíni vizeket érő nehézfém szennyezések a víztestben nehezen akkumulálódnak (kivéve a halak táplálkozása révén történő nehézfém felvételt). Kimutatták, hogy az esetek döntő többségében az üledékben jelentkezik a nehézfém szennyezés.

DANIELA et al. (2002) Szicíliában, Palermóban vizsgálták a városi talajok nehézfém szennyezettségének mértékét. Vizsgálataikkal bizonyították, hogy a nehézfém szennyezés jellemzően a Szicília partjaihoz közel eső tengeri hajózási útvonalakhoz közel eső (part menti) területeken jelentkezik, itt sok esetben a határérték többszörösét mérték. Bizonyították a hajózási útvonalak mentén történő nehézfém szennyezés (vízszennyezés) valamint a part menti területek talajaiban mért nehézfém koncentrációk közötti összefüggést. Eredményüket azzal indokolták, hogy a víztestek és a földtani közeg között szoros környezeti kapcsolat áll. A nehézfém szennyezés terjedését a környezeti transzportfolyamatokkal magyarázták.

GRIFFITHS és LAMBERT (2013) az UNSECO gondozásában megjelent vízgazdálkodási szakkönyvükben azt írják, hogy a felszíni víztestek szennyezésének jelentős része a közlekedés, valamint a humán tevékenységek következménye. Feltárták a kapcsolatot a felszíni és a felszín alatti víztestek szennyezése között. Bemutatták, hogy milyen környezeti transzportfolyamatok és kémiai átalakulások eredményeként történik a nehézfém szennyezések „vándorlása” a különböző környezeti elemek között. Kapcsolódó információként megjegyzik, hogy a víztesteket érő nehézfém szennyezések jelentős része a harmadik világbeli országokban jelentkezik, ahol az ipari technológiák elavultak, a közlekedési eszközök (autók, hajók, vonatok) szinte egyike sem felel meg a minimális állag elvárásoknak. A víztesteket érő szennyezések könnyen eléri a lakosságot is, így szerintük a világon több tízmillióra tehető azon emberek száma, akik kimondottan magas nehézfém koncentrációjú ivóvizet fogyasztanak. SASTRE et al. (2012) bemutatják, hogy az általuk vizsgált környezeti mintákban (talaj- és vízmintákban) a Cd, Cu, Pb és Zn koncentráció határérték feletti. A vízmintákban jelentkező koncentrációt azzal magyarázzák, hogy a szennyvíztisztítás során a nehézfém tartalmat éppen csak a határérték alatti koncentrációra csökkentik, így a tisztított víz megfelel a befogadóba vezetés feltételeinek. A vízbe kerülve a nehézfém koncentráció könnyen megnövekedhet, így szennyezést okozhat.

ROODBERGEN et al. (2008) Hollandiában vizsgálták a nehézfémek táplálékláncban történő megjelenését. Munkájuk során az ország egy nehézfémrel szennyezett és egy referencia (tiszt) területét választották mintának. Vizsgálataik alapján a nehézfémek könnyen megjelennek a táplálékláncban, mivel a szennyezett területeken nehézfém tartalmat mértek a humán fogyasztásra szánt termékekben (mely a növényi akkumuláció illetve az állati táplálkozás következtében jelentkezhetett). ANDRIAN és YARMOSHENKO (2014) vizsgálataikban egy városi környezet vízbázisát mintázták és a nehézfém szennyezettséget mérték. Vizsgálták a Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Mn valamint a Fe akkumulációját, terjedését. A kutatás során a geokémiai hatásokat és az antropogén szennyezések mértékét is vizsgálták.

Magyarországon és a világon több olyan ipari üzem van, melyek technológiai folyamatából nehézfém tartalmú szennyvizek kerülnek ki. A leggyakoribb nehézfém kibocsátó technológiák a vas- és acélgártás, a kohászat, a bányászat (bár ez gyakorlatilag megszűnőben van hazánkban). Ezen kívül jellemző, hogy a galvanizálás, az akkumulátor- és elemgyártás folyamata, kokszolók, olvasztók illetve egyéb más ipari tevékenységek során is kerül nehézfém a technológiai vízbe (a szennyvízbe). A felsorolt ipari technológiák olyan tevékenységek, melyek szennyvize nem csupán nehézfémeket tartalmaz, hanem más környezetkárosító anyagokat is (pl. szervesanyag maradványok, savak és lúgok, szervetlen szennyezők). Sok esetben a technológiai vizek magas hőmérsékletét is ki kell emelni (a hőszennyezés miatt).

Speciális esetet jelentenek az atomerőművek, melyek olyan szennyezett vizet bocsátanak ki, ami speciálisan az atomenergia tevékenység során jelen lévő anyagokat tartalmazza. Ilyen

szennyezőanyagok a nagy mennyiségű radioaktív izotópok, bomlástermékek, a hőszennyezés valamint az elhasznált fűtőelemek.

A bányászat környezetrombolással járó ipari tevékenység, mely sok európai országban korlátozott mértékű (pl. Magyarország), vagy megszűnt. Gazdasági szempontból az ipar számára sokáig az az egy cél volt fontos, hogy a földtani közegben rejlő ásványkincseket felszínre hozza (felszíni művelésű, vagy mélyművelésű bányákkal). A bányászati tevékenység során – sok esetben – visszafordíthatatlan környezetrombolás- és szennyezés történik. A bányák tevékenysége során felhasznált anyagokat és technológiai melléktermékeket meddők formájában (tájba illesztési szempontokat jó esetben figyelembe véve) a természeti környezetben helyezik el (pl. a Mátra meddőhányói). Amennyiben a meddőhányók szigetelése nem megfelelő, a nehézfémek, szervetlen és szerves szennyezőanyagok a környezetbe jutnak, beszivárognak az eső áztatással a talajba, talajvízbe, így kilométerekre is eljuthatnak. A korábban már említett ROODBERGEN et al. (2008) és HSEU et al. (2002) által végzett vizsgálatok is bizonyították, hogy a nehézfémek környezeti mobilitása jelentős és esetenként a táplálékláncba is bekerülnek.

A vizsgált nehézfémek általános jellemzői

Nehézfém szennyezések az ipari forradalom óta jelen vannak a környezetben, de komolyabb vizsgálatuk, és humán egészségügyi hatásuk felismerése a XX. században kezdődött. Az ipari termelés (főleg a régi, elavult technológiák) hatására mind időben, mind mennyiségben heterogén nehézfém szennyezések vannak. A környezeti elemek elszennyezése több évtizeden keresztül folyamatosan zajlott. A talaj bizonyos mértékig pufferként tud viselkedni (a talaj felső rétegében felhalmozódó nehézfémeket a talajásványok képesek megkötni), így a nehézfém szennyezések egy részét még képes elnyelni (PAPP, KÜMMEL, 2005). Azonban hosszú idejű, vagy nagy mennyiségű szennyezés esetén, a talaj annyira elszennyeződik, hogy csupán kármentesítési technológiák alkalmazásával lehet megtisztítani. A talaj fokozódó elsavanyodása esetén, a szennyezésként benne lévő nehézfémek mobilizálódnak és a talajvízzel vagy a talajoldattal nagy távolságokra is képesek eljutni (SZOBOSZLAY, KRISZT, 2010). A termesztett növények képesek felvenni a nehézfémeket, sőt bizonyos növényfajok hiperakkumulációra is képesek (SZOBOSZLAY, KRISZT, 2010), így a nehézfémek a táplálékláncba kerülve, annak végpontjánál, az embernél is megjelennek. A nehézfémek toxicitása kiemelt kérdés. A toxicitást alapvetően meghatározza a különböző enzimek aktivitása. A nehézfémek enzimekben könnyen megjelennek (pl. cink-tartalmú fém-enzimek). A kétértékű átmeneti fémek reakcióképessége meghatározó, például könnyen reakcióba lépnek a fehérjék aminosav csoportjaival (SZOBOSZLAY, KRISZT, 2010).

Anyagok és módszerek

A vizsgálatokhoz csiperkegomba komposztokat használtunk fel. Ez egy speciális komposzt, mert a csiperkegomba tönkjét és a csiperkegomba termőföldjét is komposztálják, így tápanyagokban még gazdagabb komposztot kapnak. Annak ellenére, hogy speciális fajtáról beszélünk, mind kis méretekben (háztartásokban, kertekben), mind nagyüzemi szinten is elő lehet állítani. A komposzt alapjául szolgáló csiperkegomba kis költségigényű termesztése, kedvez a gombakomposztálás elterjedésének. A csiperkegomba komposzt mintavételek, egy kimondottan erre a célra szakosodott hazai kisüzem telepén történtek, több ciklusban (a telepen a csiperkegomba komposzt előállítására nyitott prizmás komposztálási módszert alkalmaznak). A csiperkegomba komposztminták szemcseméret eloszlását az erre a célra szolgáló (talajok szemcseméret eloszlásának meghatározását is segítő) szitasorozat segítségével végeztem. 0,02 mm, 0,2 mm valamint 2 mm lyukátmérőjű szítán keresztül történt a komposztminta átszitalása, így a kapott három frakcióval vált lehetséges az adszorpciós vizsgálatok elvégzése. A 0,02 mm szemcseméretű komposzttal dolgozva már a ráztatás

során kiderült, hogy a törzsoldat + komposzt keverék olyan sűrűvé vált, hogy a ráztatás nem vált lehetővé a továbbiakban. A 0,2 mm szemcsemérettel esetében ugyanezt tapasztaltam. A 2 mm szemcseméret esetében sikerült a ráztatást elvégezni, ezt követően pedig a mintákat szűrni. Ez a szemcseméret vált alkalmassá arra, hogy a nehézfém adszorpciós vizsgálatokat elvégezzem.

A csiperkegomba komposztok nehézfém adszorpciós tulajdonságainak megállapítása volt a célom, így ehhez elsősorban ismert nehézfém tartalmú és ismert koncentrációjú törzsoldatok előállítása volt szükséges. Ezekkel az ismert törzsoldatokkal történő adszorpciót követően, pontosan meg lehet állapítani az eredeti koncentrációból megkötött nehézfém mennyiséget.

Célom az volt, hogy a törzsoldatok ne csupán egyes szimpla nehézfém tartalommal rendelkezzenek, hanem lehetőleg a nehézfémek különböző kombinációit is tartalmazzák (kettes illetve hármas nehézfém kombinációkban). Ezt azért végeztem, mert vizsgálataim során arra is kíváncsi voltam, hogy a kombinált nehézfém tartalom során miként változik az egyes nehézfémek adszorpciója az önálló szimpla törzsoldatokéhoz képest. Mivel előzetes ismereteim szerint, a kombinált nehézfém tartalmú törzsoldatokon belül az egyes nehézfémek adszorpciójának mértéke eltér attól, amikor azokat önállóan tartalmazó törzsoldatokat használtam, így arra vonatkozóan is végeztem vizsgálatokat, hogy ez az eltérő adszorpció minek köszönhető. Vizsgálati eredményeim bebizonyították, hogy a kombinált nehézfém tartalom esetében, az egyes nehézfémek adszorpciója eltér a szimpla törzsoldatok adszorpciójától.

Az elkészített törzsoldatok koncentrációi az alábbiak voltak: 250 mg/dm³; 500 mg/dm³; 750 mg/dm³ valamint 1000 mg/dm³. Minden egyes szimpla és kombinált nehézfém tartalmú törzsoldatot ebben a fenti négy koncentrációban készítettem el. A nehézfémek szimpla, dupla illetve tripla kombinációi az alábbi táblázat szerint alakultak (1. táblázat).

1. táblázat. A nehézfémek szimpla verziói és kombinációi

Szimpla	Dupla kombinációk	Tripla kombinációk
Cu	Cu+Zn	Cu+Mn+Zn
Zn	Cd+Mn	Cu+Zn+Cd
Mn	Zn+Mn	Cd+Mn+Cu
Cd	Zn+Cd	-

Mint ahogy az 1. táblázatban látható, a Cu, Zn, Mn és Cd nehézfémekkel dolgoztam, és ezekből készítettem el a különböző kombinációjú és koncentrációjú törzsoldatokat. Szakirodalmi adatok alapján, a Cu, Zn, Mn és Cd adszorpciós tulajdonságai kedvezőbbek a többi nehézfémétől (BECK et al., 2002; MOHEE, SOOBHANY, 2014; YU G et al., 2009). Ez a kedvező adszorpciós tulajdonság volt az oka annak, hogy a törzsoldatokat Cu, Zn, Mn, Cd tartalommal, valamint ezek kombinációiban készítettem el.

A nehézfém adszorpció elősegítése érdekében, olyan technikát fejlesztettem ki, mely módszer adszorpciós időtartama viszonylag rövid, és néhány lépésben kivitelezhető. Doktori munkám egyik sarokpontja, hogy az adszorpció elősegítésére a ráztatásos technikát dolgoztam ki, mely egy síkrázógép segítségével, meghatározott időtartamban és fordulatszámokon történő ráztatással segíti elő a nehézfémek adszorpcióját.

A technika kidolgozásának első fázisában, a módszer fizikai megvalósítása volt kérdés, vagyis hogy az adszorpciót milyen külső fizikai hatásra lehet serkenteni. Nyilvánvalóan, ha a nehézfém tartalmú törzsoldatot és a komposztot összekeverjük, és nyugalmi állapotban hagyjuk, akkor is megtörténik az adszorpció (a hatásfok már kérdéses), viszont ennek időtartama előre nem meghatározható, mivel több tényezőtől is függ (ilyen többek között a komposzt szemcseméret

eloszlása, az ülepedés mértéke és időtartama). Ennek fényében a kidolgozandó módszer elsődleges feladata az adszorpciós időtartam csökkentése volt, a lehető legrövidebb időre (de természetesen az időtartamnak nem szabad az adszorpciós hatások rovására csökkennie).

A kidolgozott módszer lényege, hogy a síkrázógép vízszintes síkban történő mozgással, a komposzt és törzsoldat kombináció folyamatos keverését idézi elő, így megakadályozza a leülepedést. A technikához műanyag 40 cm³-es centrifuga csöveket használtam, melyek a centrifugálás során fellépő fizikai erőkhöz alkalmazkodva lettek kialakítva. A centrifuga cső alja meredeken szűkített, és egy pontban végződik, így a centrifugális erőnek köszönhetően, mintegy örvényt képezve megy végbe a centrifugálás. Ezt az elvet felhasználva esett a választásom a műanyag centrifuga csövekre, hiszen a centrifugálás során fellépő fizikai erőket a ráztatás során is használni lehet. Előzetes várakozásaim szerint, a ráztatás (és így az adszorpció) hatásfokát ez jelentősen javította. Miután a módszer fizikai megvalósítása rendelkezésemre állt, az adszorpció hatásfokának további növelése következett, melyet a komposzt és a törzsoldat keverési arányának változtatásával alakítottam ki. A módszerfejlesztési vizsgálatok során, különböző arányokkal dolgoztam, de a legmagasabb adszorpciós hatások a 10 g csiperkegomba komposzt és 30 cm³ nehézfém tartalmú törzsoldat arányában (vagyis 1:3) jelentkezett. Más arányok esetén (pl. a csiperkegomba komposzt mennyiségének növelésekor), a ráztatás során a rendszer besűrűsödött, egyes esetekben teljes eltömődés jelentkezett a centrifuga csövek belsejében.

A ráztatást követően, a mintákat leszűrtem és leroncsoltam, hogy a szerves anyag tartalom ne legyen zavaró hatással a nehézfém tartalom mérésére. A roncsolást Milestone 1200M Mikrohullámú roncsoló segítségével végeztem. 5 cm³ oldatmintával dolgoztam, melyhez 5 cm³ HNO₃ és 1 cm³ H₂O₂ reagenseket adtam. A roncsolási program ideje 24 min volt, ezt vízfürdő követte, 30 min időtartamban. A roncsolást szűrő követte, majd jelre állítás 25 cm³-re.

A roncsolt, majd leszűrt minták nehézfém tartalmát ICP-MS segítségével mértem meg. Erre a műszeres analitikai mérésre a Bécsi Egyetem Analitikai Kémiai Intézetében volt lehetőségem (Universität Wien, Institut für Analytische Chemie). Pár nap mérési betanulási időszakot követően, a méréseket egyedül végeztem. A méréshez használt ICP-MS típusa Agilent 7500CE (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) volt, automatikus mintaadagolóval kombinálva.

Eredmények és értékelésük

A ráztatási időtartam, valamint a ráztatás fordulatszáma kiemelten fontos a lehető legjobb adszorpciós hatások eléréséhez. A lehető legjobb hatások ebben az esetben annyit jelent, hogy a centrifuga csövekbe töltött törzsoldatokból a komposzt nem képes több nehézfémet adszorbeálni. Az ideális ráztatási időtartam megállapításához több lépcsőben (5 min különbségekkel) emeltem az időtartamot, majd ezt követően a hatások megállapítása érdekében a csiperkegomba komposzt által adszorbeált nehézfém mennyiségét mértem. A ráztatási időtartam induló értéke 5 min volt, ezt egészen 70 min időtartamig emeltem. A ráztatásos adszorpciót követő mérések alapján az 50 min ráztatási időtartam volt a legideálisabb a technika hatásfokának szempontjából.

Összefoglalva elmondható, hogy az adszorpció hatásfoka a szimpla nehézfém tartalmú minták esetében 98-99% volt, a dupla tartalmúaknál 85-90%, míg a tripla tartalmúaknál átlagosan 90%.

- [1] "Analysis of High Matrix Environmental Samples with the Agilent 7500ce ICP-MS with Enhanced ORS Technology" Agilent Technologies publication 5989-0915EN www.agilent.com/chem
- [2] ANDRIAN A.S., YARMOSHENKO I.V. (2014): Study of urban puddle sediments for understanding heavy metal pollution in an urban environment. *Environmental Technology & Innovation* 1-2: 1-7 p.
- [3] BECK N.G., FRANKS R.P., BRULAND K.W. (2002): Analysis for Cd, Cu, Ni, Zn, and Mn in estuarine water by inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with an automated flow injection system. *Analytica Chimica Acta* 455: 11–22. p.
- [4] DANIELA S.M., ANGELONE M., BELLANCA A., NERI R., SPROVIERI M. (2002): Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Science of the Total Environment* 300: 299-243 p.
- [5] GRIFFITHS J., LAMBERT R. (2013): Free flow. Reaching water security through cooperation. Paris: United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. UNESCO Publishing. 40-96 p.
- [6] HSEU Z.Y., CHEN Z.S., TSAI C.C., TSUI C.C., CHENG S.F., LIU C.L., LIN H.T. (2002): Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. *Water Air and Soil Pollution* 141: 189–205 p.
- [7] KERÉNYI A. (1998): Általános környezetvédelem – Globális gondok, lehetséges megoldások. Szeged: Mozaik Oktatási Stúdió. 103-116 p.
- [8] Measuring Manual to ICP-MS for MSc students 2014. Ed.: Prof. Dr. Christopher Gerner and Michael Gröbl. Institute of Analytical Chemistry, University of Vienna.
- [9] MOHEE R., SOOBHANY N. (2014): Comparison of heavy metals content in compost against vermicompost of organic solid waste: Past and present. *Resources, Conservation and Recycling* 92: 206–213. p.
- [10] ÖLLÖS G. (1995): Szennyvíztisztító telepek üzemeltetése II. Budapest: Akadémiai Kiadó. 470-495, 520-522 p.
- [11] PAHARI A., CHAUHAN B. (2007): Engineering Chemistry. New Delhi, India: Infinity Science Press LLC. 455-457 p.
- [12] PAPP S., KÜMMEL R. (2005): Környezeti kémia. Veszprém: Veszprémi Egyetemi Kiadó. 102-304 p.
- [13] ROODBERGEN M., KLOK C., VAN DER HOUT A. (2008): Transfer of heavy metals in the foodchain earthworm Black-tailed godwit (*Limosa limosa*): Comparison of a polluted and a reference site in the Netherlands. *Science of Total Environment* 406: 407–12. p.
- [14] SASTRE J., SAHUQUILLO A., VIDAL M., RAURET G. (2012): Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwaveassisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analítica Chimica Acta* 462: 59–72 p.
- [15] SZOBOSZLAY S., KRISZT B. (2010): Környezeti elemek védelme. Egyetemi jegyzet. Gödöllő: Szent István Egyetem Kiadó. 30-50 p.
- [16] Yu G, Lei H, Bai T, Li Z, Yu Q, Song X. In situ stabilisation followed by ex situ composting for treatment and disposal of heavy metals polluted sediments. *J Environ Sci* 2009 - 21:877–83.
- [17] ZHANG M. (2011): Adsorption study of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. *Chemical Engineering Journal* 172: 361– 368. p.

A biológiai szűrésről axiomatikus szemléletben

Tolnai Béla

gépészmérnök

BioModel Bt.

1112Budapest Vadon u. 21.

tolnaibela51@gmail.com

Absztrakt

A természet a víz tisztításához biológiai eszközöket használ. Felismerve ennek a módszernek a hatékonyságát a mesterséges víztisztítás során is érdemes alkalmazni biológiai fokozatot. A biológiai szűrő egy olyan víztisztító gép, amely működésében a baktériumok munkájára számít. A partiszűrés hatékonysága 150 éve ismert. Hatásmechanizmusának pontos feltérképezése azonban csak most került előtérbe. A jól megfigyelhető folyamat modellezésével általánosabb törvényszerűségek is megfogalmazhatók. Néhány alapvető feltevés rögzítésével egy axiomatikus felépítéshez juthatunk. A biológiai szűrés törvényszerűségeit hasonlóságelméleti megfontolások mentén fogalmazhatjuk meg.

A Michaelis-Menten enzimkinetika, a Monod által leírt mikrobaszaporodás és a dimenzióanalízissel levezetett tápanyag-lebontási modell egymásra építhetők. A három látszólag független eljárás alapján a biológiai szűrés működésének optimális feltételei határozhatók meg.

Szükséges minden tudományban felállítani a megfelelő fogalmak definícióit és megtenni azon elsődleges feltevéseket, amelyekből mint a termést hozó magból előjönnek az alapelvek.

Galileo Galilei

Kulcsszavak: biológiai víztisztítás, biológiai szűrés modellezése

Bevezetés

Némedi László, a budapesti ÁNTSZ mikrobiológiai laboratóriumának egykori vezetője a következőket írta:

Döngetem vagy 25 éve a mérnökök „kapuit”, de nem engedik magukhoz a többszörös áttétellel is érvényesülő igazságot: Az ionok és a mikrobák eltérő viselkedése a különböző közegekben messze több, mint egy egyszerű eloszlás-függvény.

Elfogadva és tiszteletben tartva ezt a gyönyörűen megfogalmazott intelmet, mégis a következőkben a biológiai szűréselmélet matematika megalapozásáról lesz szó. A már régóta ismert és az újabb megfigyeléseket rendszerezve egyfajta axiomatikus felépítéshez juthatunk.

A geometria euklideszi axiómái zárt rendszert alkotnak, belőlük levezethető az összes geometriai tétel. A biológiai szűréselmélet esetében a geometriához hasonló, szigorú tárgyalásmód nem jöhet szóba, csupán az axiómák mintájára, formálisan a semmiből sem következő alapigazságokat, mint sarokpontokat rögzítjük, és ezekre támaszkodva próbálunk általános következtetésekre jutni. Tudva, hogy a mikrobák viselkedése messze bonyolultabb, mintsem az néhány összefüggéssel leírható volna, mégis szükség lehet, mégis szükség van a viszonyok leegyszerűsített feltérképezésére is.

A Biológia szűrőelmélet sarokkövei

A víz minősége és terheltsége

A víz biológiai megtisztulása a benne lévő - a szennyezést jelentő - szerves tápanyag lebontása révén valósul meg. A molekulák lebontásában – sommásan vízzé és szén-dioxiddá alakításában - a mikroorganizmusoknak döntő szerepe van. Más és más szennyező molekula lebontásához más és más baktérium munkájára van szükség. A vízben oldott molekulák fajtája a víz minőségét mutatja (mit kell lebontani), a molekuláknak koncentrációja a víz terheltségét jelzi (mennyit kell belőle lebontani).

Ivóvíz nyeresé biológiai úton vagy a szennyvíztisztítás egyazon gyökerekre vezethető vissza. A tisztítandó nyersvíz és a tisztítandó szennyvíz a vízminőséget tekintve érdemben nem különbözik egymástól, hisz mindkét vízben ugyanazon típusú molekulák találhatók meg. A terheltség vonatkozásában viszont az eltérés tetemes. A tisztítandó víz terheltségét nem közvetlen az összetevők koncentrációjaként adjuk meg, hanem indikátor paraméterek segítségével a megtisztuláshoz szükséges oxigén szükségletet adjuk meg. A szennyvíz KOI és a BOI értékei akár három nagyságrenddel is nagyobbak lehetnek az ivóvíz előállítás alapjául szolgáló élővizek terheltségéhez képest.

A víz minőségének és terheltségének éles megkülönböztetése alapján axiómának is felfogható kijelentést tehetünk:

Az egyezési axióma

A mikroba nem tudja, hogy *ivóvíz előállításban vagy szennyvíztisztításban* vesz részt, vagy másként a különböző célú biológiai víztisztítási eljárások hatásmechanizmusa azonos.

Következésképp az ivóvíz előállításánál szerzett tapasztalatok a szennyvíztisztításnál is hasznosíthatók és fordítva. A ma fennálló éles megkülönböztetés - nem indokolt.

A partiszűrés megfigyelése

A partiszűrés folyamata jól megfigyelhető és alkalmas általánosításra. A következő axiómaként tekinthető megállapításokat tehetjük:

A megtapadási axióma

A biofilm megtapadásához szilárd felületre van szükség (*Montana University, 2007*).

Más szavakkal a mikrobák életterük kialakításához valamilyen hordozó felületet igényelnek.

Ha víz terheltsége nagy, úgy sok baktérium munkájára van szükség és azok letelepítéséhez nagy felület kell.

A felület lehet álló, ilyenkor összefüggő biofilm jön létre. A partiszűrésnél ezt tapasztaljuk.

A felület mozoghat is, ez esetben tagolt vagy töredezett lesz a baktériumok élettere. Ilyen eset fordul elő az eleveniszapos szennyvíztisztításnál.

A felfűzési axióma

A víz biológiai megtisztításának folyamata egy logisztikai előtétfolyamatból és a biofilmen belül zajló biokémiai folyamatból áll. (*Tolnai B., 2013*) A részfolyamatok felfűzése soros.

A főfolyamat három soros részfolyamatból áll, ahogy azt a 2-1. táblázat szemlélteti. A konvektív áramlás vagy szivárgás a szennyezőt a biofilmhez szállítja. A konduktív áramlás vagy diffúzió a szennyezőanyagot a főáramról leválasztva a biofilmbe juttatja. Az áramlástechnikai törvényeken alapuló, logisztikai lépések előfeltételei a biofilmen belül lezajló folyamatoknak.

A tápanyag lebontása a biofilmen belül történik, amely baktériumok közreműködését igényli.

2-1. táblázat A biológiai szűrés soros elemei és a visszacsatolás

		Fő-folyamat	Részfolyamat	Feltétel, hajtóerő	Fenntartja		
Soros lefutás		Logisztika	Konvektív anyagáram, vízmozgás	Nyomás különbség	Szivattyúzás, (keverés)		Visszacsatolás
			Konduktív anyagáram, diffúzió	Koncentráció különbség	baktériumok munkája		
		Biokémiai	Tápanyag-lebontás	Szilárd felület a megtapadáshoz Megfelelő redoxi környezet	Baktériumok életösztöne		

A 2-1. táblázat az egyes részfolyamatok hajtóerejét és fenntartásának módját is megadja. A vízmozgás a rétegben nyomáskülönbség hatására jön létre, amelyet szivattyúzással - másutt keveréssel - tartunk fenn. A diffúziót a koncentrációkülönbség hajtja.

A tápanyaglebontás biokémiai művelet, amely átalakítja a biofilmbe belépő molekulát és ezzel „eltünteti” annak biofilmen belüli koncentrációját. A biofilmen kívüli és a biofilmen belüli koncentrációkülönbség így **folyamatosan újratermelődik**.

A diffúziós mozgás a tér minden irányába egyformán létrejön, ahogy az a Brown-mozgás esetében is megfigyelhető. Az ionok vándorlása is a diffúzió törvényszerűsége mentén zajlik. Elektromos tér segítségével azonban a töltött részecskék egy irányba terelhetők. Megkülönböztetésül a spontán diffúziótól ezt az irányított mozgást **driftnek** hívjuk. Esetünkben a víztérből a biofilmbe mutató egyirányú diffúziós elmozdulást figyelhetünk meg. A hajtóerőt a baktériumok munkája révén a **folyamatosan újratermelő** koncentrációkülönbség adja, miáltal a diffúzió itt is egyenirányúsított lesz.

A 2-1. táblázatban a baktériumok **életösztöne** jelöli azt a kényszert, amely őket a tápanyaglebontásra bírja. Rendszertechnikai értelemben a lebontás a koncentrációkülönbség újratermelésével visszacsatolást hoz létre.

Az életösztön közelebbi kifejtéséhez később még visszatérünk.

A partiszűrés modellezése

Sok változótól függő, összetett jelenségek – ilyen a partiszűrészű ivóvíztisztítás is – modellezése a dimenzióanalízis alkalmazásával történhet. Az általános megfogalmazás szerint (Szűcs E.,1972):

A dimenzióanalízis akkor és csak akkor használható, ha

- *nem ismert a rendszer matematikai modellje,*
- *de ismertek a rendszerben végbemenő folyamatok jellemzői.*

A fenti folyamat matematikai formába öntéséhez a mátrixalgebrai módszert (Szirtes T., 2006) használjuk. A változók felsorolása és dimenziójuk szerinti mátrixba rendezése az első lépés.

2-2. táblázat A releváns változók

Változó megnevezése	Jel	SI dimenzió
A tápanyag lebontás mértéke	ΔS	kg/m^3
Kinematikai viszkozitás	ν	m^2/s
Szűrési sebesség	w	m/s
Az oxigén diffúziós tényezője	D_{O_2}	m^2/s
Redoxpotenciál	E_h	$\text{m}^2\text{kg/s}^3/\text{A}$
Biológiaiilag aktív réteg vastagsága	L	m
Faraday állandó	F	As/mol
Abszolút hőmérséklet	T	K
Egyetemes gázállandó	R	$\text{m}^2\text{kg/s}^2/\text{K/mol}$
A szubsztrát diffúziós tényezője	D_s	m^2/s
Oldott oxigén koncentráció	C_{O_2}	kg/m^3
Mértékadó szencseátmérő	d_m	m

Az eljárás előbb a változók redukálását végzi el.

A partiszűrésre levezetett modellnél hat dimenziótlan számot kapunk köztes eredményül, amelyek közül lényegbevágó szerepe a Pe -számnak és az L/d_m geometriai viszonyzámnak van. Ezeket tudjuk tervezői és üzemeltetői oldalról érdemben változtatni (lásd 2-3. táblázatot).

2-3. táblázat A dimenziómentes változók

Jel	Megnevezés
$\Pi_1 = \Delta S / C_{O_2}$	koncentráció viszonyszám
$\Pi_2 = \nu / D_s$	Sc, Schmidt-szám a diffundáló anyagra nézve
$\Pi_3 = w d_m / D_s$	Pe, Peclet-szám
$\Pi_4 = D_{O_2} / D_s$	diffúziós tényezők aránya
$\Pi_5 = E_h F / RT$	Ne, Nernst-tényező (amely helyettesíthető rH-val)
$\Pi_6 = L / d_m$	geometriai viszonyszám

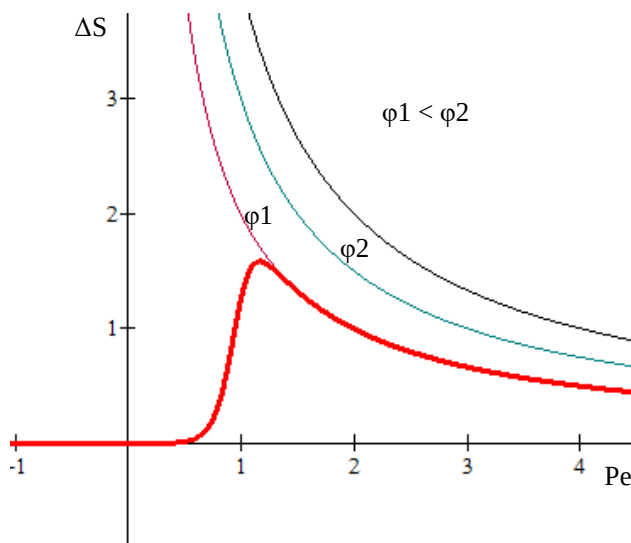
A kapott dimenzió nélküli számok hatványszorzatai segítségével a jelenség leírását adó formula is megadható. A heurisztikus eljárás a következő képletre vezet [1]:

$$\Delta S = \mu \frac{1}{Pe} C_{O_2} rH Sc \frac{L}{d_m} = \mu \frac{1}{Pe} \varphi$$

(1)

A formulát alapvetően két részre bonthatjuk szét. A Pe számtól függő rész a fizikai folyamatot, azaz a *logisztikai előfeltételt* írja le, míg a többi tényező - φ -ben összevontan - a tápanyag-lebontás biokémiai viszonyaira utal, vagy másképpen a jelenség *klimatikus vonatkozásairól* szól.

Ábrázolva az (1) függvénykapcsolatot hiperbolasereget kapunk. Az egyes hiperbolákat több tényezőt magába foglaló φ paraméter különíti el.



2-4. ábra A tápanyag-lebontási görbe jellege

Kis Pe -számnál a hiperbolák függvényértéke a végtelenbe tart. Határtalanul nagy tápanyaglebontás azonban e tartományban nem képzelhető el. A függvény értékét az origóban alacsonyra várjuk. Ehhez $\mu = \mu(Pe)$ feltételezéssel kell éljünk. A 2.-4 ábrán a piros görbe ezt az igényt jelzi. A szűrési tényező Pe -szám függésének megadásához a tápanyag-lebontási folyamat mélyebb ismeretére van szükség. A következőkben ezt a javarészt közismert tudásanyagot foglaljuk össze, beillesztve a modell által kijelölt gondolatmenetbe.

A biológiai szűrés logisztikai előfeltétele

A Pe -szám értelmezése

A biológiai szűrés logisztikai feltételét a Pe -szám a következő módon jellemzi:

$$Pe = \frac{w d_m}{D_s}$$

ahol w [m/s] szűrési sebesség
 d_m [m] mértékadó szemcseátmérő
 (homok szűrőréteg esetén megegyezik a jellemző szemcseátmérővel)

D_s [m²/s] szubsztrát (a lebontandó szennyezés) diffúziós tényezője

A Pe -szám dimenziómentes szám. Három eltérő tulajdonságot sűrít magába: az üzemtan legfontosabb paraméterét a szűrési sebességet (w), a tisztítandó víz minőségét a szennyezőanyag diffúziós tényezőjével jellemezve (D_s) és a szűrőközeg vagy a biofilmhordozó réteg meghatározó sajátságát, a mértékadó szemcseátmérőt (d_m) amely a hordozó felület nagyságára utal.

A Pe -számot eredendően a konvektív és a konduktív áram arányaként interpretálták:

$$Pe = \frac{w}{\frac{D_s}{d_m}} = \frac{\text{konvektív sebesség}}{\text{konduktív sebesség}}$$

Ennek a felfogásnak mentén is megadható a hatékony lebontás előfeltétele, miszerint a biofilmhez megérkező tápanyagot oda be is kell jutatni, azaz $Pe \sim 1$ érték a kívánatos.

Egy másik értelmezés azonban szemléletesebb. A tört algebrai átalakítása után a következő alakhoz jutunk:

$$Pe = \frac{\frac{d_m^2}{D_s}}{\frac{d_m}{w}} = \frac{\tau}{t} = \frac{\text{diffúziós idő}}{\text{tartózkodási idő}} \quad \left(= \frac{d_m^2}{D_s} \frac{w}{d_m} = \frac{w d_m}{D_s} \right)$$

A kifejezés a d_m távolságú diffúziós úthossz megtételéhez szükséges idő és a d_m méretű biofilmhordozó részecske előtti tartózkodási idő hányadosa.

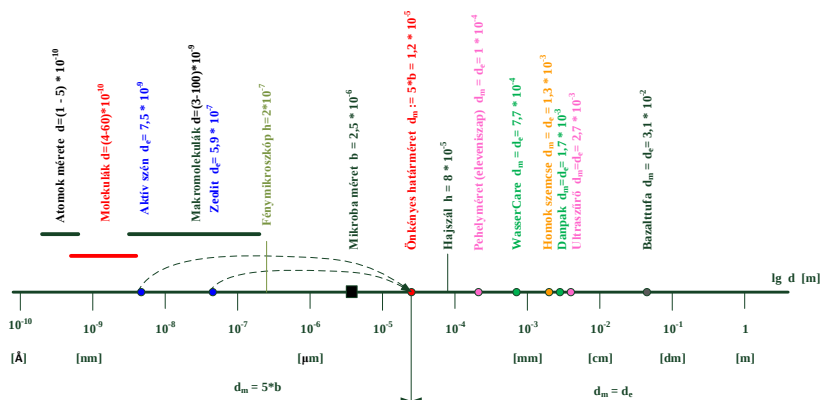
A hatékony lebontás előfeltétele az, ha ez a két időtartam közel megegyezik egymással, azaz $Pe \sim 1$. $Pe < 1$ -nél nem érkezik elegendő tápanyag a biofilmhez, $Pe \gg 1$ esetén a tápanyag elcsúsz a biofilm előtt, ahelyett, hogy oda bejutna.

A Pe -szám kiszámítása

A Pe -szám kiszámítása egyszerű feladatnak tűnik. A különböző víztisztítási eljárások esetén az egyes tényezők értelmezése és meghatározása azonban jelentős nehézségekkel jár.

A mértékadó szemcseátmérő

A nemcsak külső felszínnel, hanem belső felületi struktúrával is rendelkező anyagok esetén az egyenértékű d_e és a mértékadó d_m szemcseátmérő megadásához néhány geometriai megfontolásra van szükség (Tolnai B., 2013.). Ilyen anyagok az aktív szén és a zeolit.



2-5. ábra Az egyenértékű és mértékadó szemcseátmérő

Az egyenértékű és mértékadó szemcseátmérő alapján a használatos biofilmhordozó közegek sorba rakhatók (lásd 2-5. ábra). Minél kisebb az egyenértékű szemcseátmérő annál nagyobb a rendelkezésre álló felület. A belakható felület nagyságára a mértékadó szemcseátmérő utal.

Az alkalmazott logaritmikus skála azt jelzi, hogy egyes szűrőközegeket reprezentáló méretek között nagy távolság van. Megfigyelhetjük azt is, hogy jelenleg a piacon kapható műanyag biofilmhordozó termékek (WasserCare, Danpak) még messze elmaradnak az igényektől, fajlagos felületük meglehetősen kicsi.

A biofilmhordozó közeg kiválasztásánál ideális, ha a mértékadó szemcseátmérő a mikroba méretnél némiképp nagyobb.

A szűrési sebesség

A partiszűrés esetében a szűrési sebesség meghatározása, adott esetben becslése könnyű, mert a biofilmet hordozó szűrőközeg áll, a tápanyagot szállító víz mozog.

Vannak esetek, amikor a baktériumok belakta felület és a víz is mozog. Ez az eset fordul elő az eleveniszapos szennyvíztisztításnál. A diffúzió szempontjából a két mozgó médium relatív sebessége számít, amelynek pontos meghatározása nem könnyű feladat. A relatív sebesség nagysága emellett folytonosan változik is. Attól, mert nehéz a relatív sebesség nagyságát meghatározni, a relatív sebességgel szemben támasztott követelmény marad, a sebességet alacsonyan kell tudni tartani.

A diffúziós tényező

A diffúziós tényező nagysága a lebontandó molekulák méretétől függ. Az előforduló legkisebb és legnagyobb érték között egy nagyságrenden belüli a különbség. A különböző szubsztrátoknak esetében változik ugyan a számérték, de nem nagyon. Emiatt a *Pe*-szám nevezője - szemben a számlálóval - jól becsülhető.

A diffúziós tényezőknek hőmérséklet függése van. Csökkenő hőmérséklettel értéke kisebbé válik. A hőmérsékleti koeficiens minden anyag esetében ugyanaz.

A szűrés biológiai jegyei

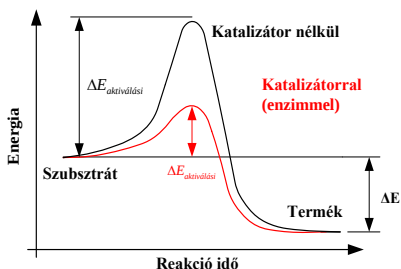
A 2-2. táblázat a biokémiai folyamat fenntartásaként a baktériumok életöszönét jelöli meg. A sommás kijelentésnek azonban mélyebb oka van, amelyet a Michaelis-Menten és a Monod kinetikák segítségével magyarázhatunk meg.

Sejtek tápanyagcseréje

A biofilmen belüli tápanyaglebontás – ha annak csupán a megtörténtét regisztráljuk – egyszerűnek tűnik. Belenagyítva a képbe, lényegesen árnyaltabb lefolyást kapunk. A biológusok által már jó ideje tisztázott működési mechanizmust érdemes a rendszertechnikai összefüggések megértése érdekében röviden felidézni.

Mint minden élőlénynek életműködésük fenntartásához a sejteknek is energiára van szükségük. A tápanyag-lebontási folyamat exoterm. A felszabaduló energia „megszerzése” életösztönként nyilvánul meg.

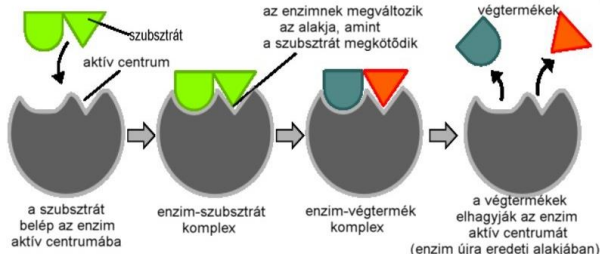
Ahhoz, hogy egy molekula lebomoljon, előbb annak aktiválására van szükség. A szükséges $\Delta E_{\text{aktiválási}}$ aktiválási energiát a környezet adja. A szükséges nagyság katalizátor jelenlétében lényegesen kisebb (lásd 2-6 ábra). Biológiai rendszerekben az enzimek működnek katalizátorként.



2-6. ábra A tápanyag lebontási folyamat

A reakció idő elteltével a szubsztrát termékké válik, miközben energia szabadul fel. A felszabaduló ΔE energiához való hozzáférés lehetősége jelenti a tápanyag-lebontási folyamat tulajdonképpeni hajtóerejét.

A sejtek tápanyagcseréjének leírására az Michaelis-Menten enzimkinetika szolgál (KKFT BME, 2007). A XIX. század elején kidolgozott elmélet tisztázta az enzimek szerepét a folyamatban, geometriai struktúrákkal illusztrálva a molekulák elbontásának mechanizmusát.



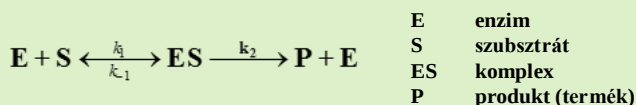
2-7. ábra A lebontás illusztrálása

Egy bizonyos enzim csak egy bizonyos szubsztrát lebontására képes. Ezt jelzik az ábrán a „zárra illő kulcs” összeillő geometriai alakzatok. Megfogalmazhatjuk a következő axiómát:

A lebontási axióma

Ahhoz, hogy a lebontás nagy valószínűséggel végbemehessen a térben, mintázatában a szubsztráthoz „illeszkedő” enzimnek jelen kell lennie.

A szubsztrát-komplex-termék fázisok reverzibilis és irreverzibilis képződési szakaszai egyenletek, differenciálegyenletek segítségével is leírhatók (KKFT BME, 2007).



$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0$$

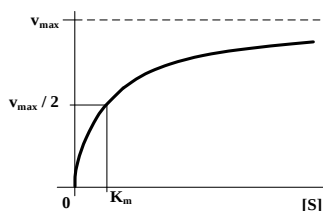
$$[E] + [ES] = [E]_0$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{[S] + \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right)}, \quad \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_m$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{[S] + K_m} = \frac{v_{\max}[S]}{[S] + K_m}$$

2-8. ábrán Az enzimkinetika blokkvázlata és egyenletei

A 2-8. ábrán szereplő algebrai és differenciál egyenletrendszernek van megoldása. Eredményként a reakciósebességet, a termék képződésének sebességét kapjuk, amely a szubsztrát-tartalom függvénye lesz (lásd 2-9. ábra).



2-9. ábra A reakció sebesség, a megoldás függvény

Az enzim-kinetikai modell egyszerű, a jelenségről jó fenomenológiai leírást ad. A paraméterek $v_{\max}$ és K_m jól mérhető mennyiségek. A jelenség telítődéses jellegét és reakció sebesség növekedésének mértékét az ún. féltelítődési állandó, K_m jellemzi.

Biológiai tanulmányainkból azt is tudhatjuk, hogy a lebontás nem egy lépésben történik. Ilyen többlépéses folyamat a nitrifikáció-denitrifikáció egymást követő fázisok sorozata is. Az első reakcióban keletkező termék a következő lépésben szubsztrát lesz. A szakaszos lebontás azzal a veszéllyel járhat, hogy a folyamat valahol elakad, nem fejeződik be, hátrahagyva a vízben nem

kíváncsi, esetleg toxikus anyagokat. Talán emiatt állt lábra a megállapítás, miszerint a biológiai víztisztítást nehezen kézben tartható.

Szokás a lebontási folyamatot sztöchiometrikus egyenletek útján is leírni. A végtermék oxikus körülmények között javarészt víz és szén-dioxid, amely a hidrogén és szén oxidációja révén jön létre, és „égésként” is felfogható. A reakció során felszabaduló energia azonban jellemzően nem hőenergia – ahogy az a lánggal történő égéseknél tipikus –, hanem kémiai energia, amelyből a sejt a működéséhez, életének fenntartásához szükséges energiát nyeri.

A fentiek alapján következtetés is levonására is vállalkozhatunk:

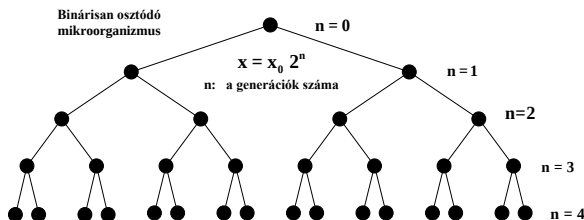
A mechanikai szűrők visszatartják a szennyezést, a biológiai szűrők emellett helyben „elégetik” azt. A mechanikai szűrőket – beleértve a membránokat is – rendszeresen tisztítani kell, a biológiai szűrők ezzel szemben javarészt öntisztulók. Ez a tény indokolja a biológiai szűrés alkalmazásának létjogosultságát akár minden más eljárással szemben is.

A mikrobák szaporodása

A baktériumok egysejtű élőlények. Testfelépítésük fehérjéből, nukleinsavból, lipidből és vízből áll. A fehérjetartalom jelentős hányada enzimfehérje, amely a tápanyaglebontás folyamatában – amint az az előző fejezetben láttuk – katalizátorként működik, szerepe az aktiválási energia lecsökkentésében jelölhető meg.

A baktériumoknak is – mint minden élőlénynek – van egy lényeges tulajdonsága, nevezetesen, hogy szaporodni képesek. A leggyakoribb szaporodási forma az osztódással történő szaporodás. A mikrobaszaporodás kinetikáját a Michaelis-Menten enzimkinetika analógiájára, Monod egy fél évszázaddal később, 1942-ben alkotta meg.

A bináris osztódással történő szaporodás exponenciális függvény segítségével írható le. A nagyon egyszerű mechanizmust a 2-10. ábra szemlélteti.



2-10. ábra Mikrobaszaporodás bináris osztódással

Az n-edik generáció után

$$x = x_0 \cdot 2^n$$

mikrobaszámot kapunk. Átrendezve és kifejtve az összefüggést:

$$\ln x = \ln x_0 + n \ln 2 \quad \rightarrow \quad n = \frac{\ln x - \ln x_0}{\ln 2}$$

A generációk száma kifejezhető az eltelt idő és a generációs idő hányadosaként is:

$$n = \frac{t}{t_g}$$

A generációs idő hosszúsága a szaporodás gyorsaságát jellemzi. Minél rövidebb időről van szó, annál gyorsabban történik a lebontás.

Ez a tárgyalásmód meglehetősen szemléletes ugyan, de az egyes generációs lépések közötti leszámítások végrehajtása nehézségekbe ütközik, ezért inkább a differenciálegyenlet segítségével történő leírás a szokásos, ahogy azt Monod javasolta.

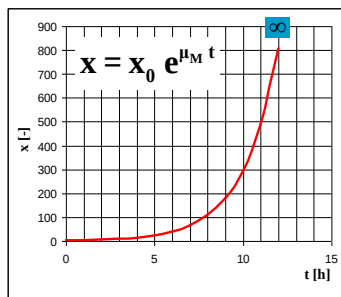
$$\frac{dx}{dt} = \mu_M x$$

(2)

A **konstans relatív növekedésű** szaporodást a μ_M együttható jellemzi¹, amely az egymást követő generációk sokszorosodásának mértékét mutatja. A differenciálegyenlet megoldása **exponenciális** függvényt ad eredményül. A függvény grafikonja az idő növekedésével a végtelenbe tart, ezért a gyakorlatban csak a függvény kezdeti és exponenciális szakaszának elejét használjuk a növekedés leírására.

A mikrobaszaporodás
alapösszefüggése

$$\frac{dx}{dt} = \mu_M x$$

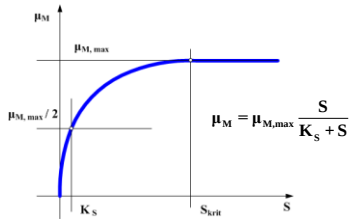


Exponenciális növekedés $x_0=2$, $\mu_M=0,5$

2-11. ábra A konstans relatív növekedésű folyamat

A μ_M kitevő nagysága méréssel határozható meg. Értéke a szubsztrát-tartalom függvényében telítődéses jelleget mutat.

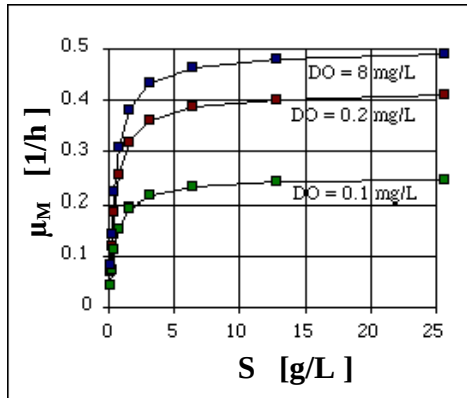
¹ μ_M nem tévesztendő össze a μ szűrési tényezővel !



2-12. ábra A Monod-tényező leírása a feltelítődési állandó segítségével

A formai hasonlóság a Michaelis-Menten kinetika reakciósebességének és a Monod kinetika exponensének szubsztrát függőségének alakulásában fedezhető fel. A görbék növekedési meredeksége a **feltelítődési állandók** (K_m , K_s) megadásával jellemezhető (vesd össze a 2-9 és 2-12. ábrák lefutási jellegét).

A mikrobák növekedési üteme órás nagyságrendű. A vizes környezet oldott oxigéntartalmának növekedésével a telítődési érték, $\mu_{M,max}$ ugyan nagyobbá válik, de a szubsztráttartalomtól függő növekedési ütem – a telítődési görbe meredeksége – érdemben nem változik, ahogy azt a 2-13. is mutatja.



2-13. ábra A Monod-tényező telítődési értékének függése az oldott oxigéntől

A telítődési görbe meredekségét a szubsztrát típusa, ill. a szaporodó baktériumok fajtája határozza meg.

A generációs idő

$$X = X_0 2^n \quad \text{és} \quad X = X_0 e^{\mu_M t}$$

a megoldásfüggvények egyezősége alapján könnyen meghatározható, azaz a Monod-tényező és a generációs idő között egyértelmű függvénykapcsolat áll fenn:

$$t_g = \frac{\ln 2}{\mu_M} = \frac{0,693}{\mu_M}$$

Zárt rendszerek esetében a növekedés azonban korlátozott. E ponton túllépünk a Monod-kinetika állandó növekményre alapozott felfogásán. A (2) egyenlet korrigált – növekedésében négyzetesen „befékezett” – differenciálegyenlet lesz

$$\frac{dx}{dt} = \mu_M x \left(1 - \frac{x}{K}\right) = \mu_M x - \frac{\mu_M x^2}{K}$$

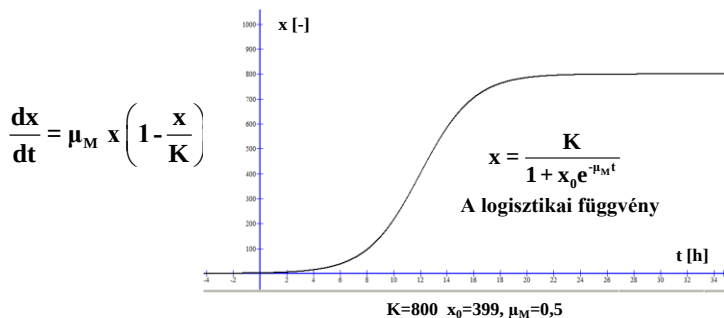
(3)

Ennek a differenciálegyenletnek is van analitikus megoldása (Sydsæter – Hammond, 2000), amelyet a matematikai szaknyelv **logisztikai függvényként** ismer.

$$x = \frac{K}{1 + x_0 e^{-\mu_M t}}$$

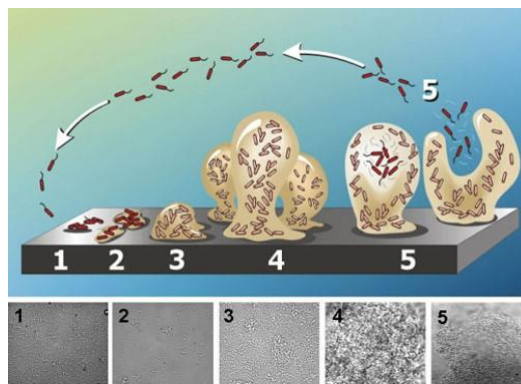
(4)

A logisztikai függvény grafikonja (2-14 ábra) nem tart a végtelenbe és van exponenciális növekedésű szakasza is. Fontos az a tulajdonsága is, hogy értéke az origóban kicsi, de nem nulla.



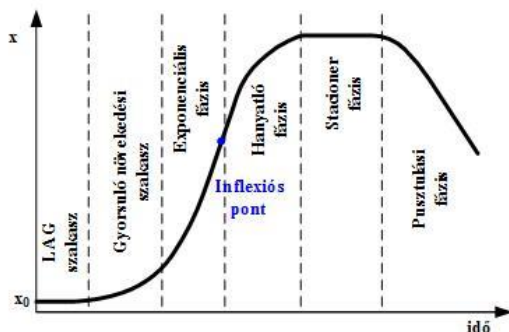
2-14. ábra A logisztikai függvény, a korlátozott növekedési folyamat megoldása

A szilárd felületen megtapadni képes biofilmnek időben több fázisa van (lásd 2-15. ábrát). A megtapadás (1,2), a növekedés (3-4) és a szétszóródás (5) egymást követő periódusai a lét dinamikus jellegéről árulkodnak. A szaporodás és elhalás szakaszai tulajdonképpen fedésbe hozhatók a mikroszkópon látható képekkel.



2-15. ábra A biofilm életciklusai

A 2-16. ábra a szaporodás és elhalás egyes fázisait különbözteti meg. A gyorsuló, majd lassuló, végül az állandó növekedést pusztulási szakasz követ. A pusztulás a szétszóródással hozható összefüggésbe.



0-16. ábra Szaporodás és elhalás szakaszai

A szaporodás növekedési szakasza a **logisztikai függvény** segítségével matematikai formába is önthető. Ehhez csak az x_0 , K és μ_M paraméterek helyes megválasztása és kimérése szükséges. A pusztulási fázist a logisztikai függvény ugyanúgy nem képes leírni (vesd össze a 2-14. és 2-16. ábrákat), ahogy a Monod-kinetika végtelenbe tartó szakasza sem használható.

Biológiai szűréselmélet

Most térjünk vissza a dimenzióanalízissel levezetett modellhez, amelynek matematikai megjelenési formája az (1) képlet. Ahogy arról már szó esett, a képletben a μ szűrési tényező nem lehet állandó érték, miután kis Pe -számok mellett a függvénygrafikon végtelenbe tart. A $\mu = \mu(Pe)$ függvénykapcsolat feltételezésével azonban elérhető a hiperbolák „visszafordítása”. A görbealak módosításának igénye nem pusztán matematikai kíváncsi. Csak ezáltal juttathatók érvényre a Pe -szám értelmezésénél tett megfontolások.

Formailag azonosítsuk a szűrési tényezőt a mikrobaszaporodás logisztikai függvényével, nevezetesen legyen

$$\mu = \mu(Pe) := \frac{\beta}{1 + a e^{-b Pe}} \quad (4)$$

ahol

β a szűrési tényező arányos része, nagysága mérésrel határozható meg.

az a és b paramétereket pedig a $Pe = 1$ közelében a függvény maximumot és az origóban nullánál némileg nagyobb függvényértéket mutasson - feltételekből határozhatjuk meg. E feltételekkel $a = 100.000$ és $b = 12$ körüli értékeket kapunk.

Mindhárom paraméter: β , a , b dimenziótalan mennyiségek.

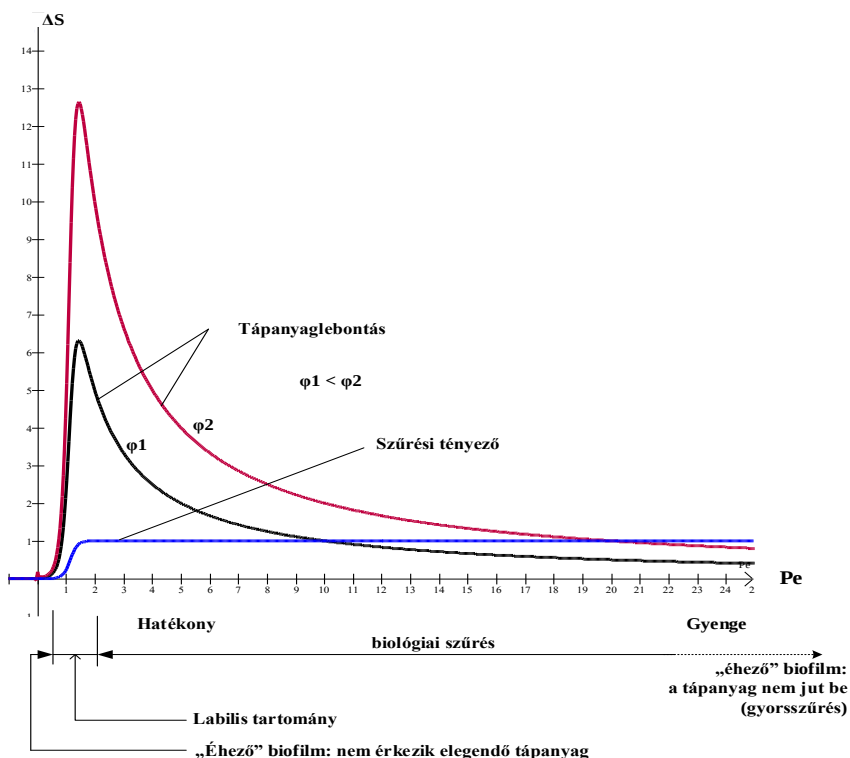
Helyettesítve az (4) kifejezést az (1) egyenletbe a tápanyaglebontás keresett összefüggését kapjuk:

$$\Delta S = \frac{\beta}{1 + a e^{-b Pe}} \frac{1}{Pe} \frac{C_{O_2} r_H Sc L}{d_m} = \frac{\beta}{1 + a e^{-b Pe}} \frac{1}{Pe} \varphi \quad (5)$$

A logisztikai függvény és szűrési tényező formai megfeleltetésével elvárásainknak megfelelően „eltűnik” a hiperbolák végtelen jellege, és a tápanyag-lebontási függvénynek $Pe = 1$ környékén maximuma lesz.

A szűrési tényező a tápanyag-lebontási modell sajátága. A logisztikai függvény a zárt terek mikrobaszaporodását adja. A két fogalom formai azonosításával tulajdonképpen a két szálon futó megfontolások összekapcsolását értük el.

Kapott eredményeinket értelmezhetjük is a függvény grafikonján. A 2-17 ábrán jól elkülönülő tartományokat figyelhetünk meg.



2-17. ábra A tápanyag-lebontási függvény

A tápanyag-lebontás diagramján négy szakasz különböztethető meg:

- $Pe < 1$ az éhező biofilm esete, amikor a biofilmhez nem érkezik elegendő tápanyag, noha volna elegendő idő a diffundáláshoz.
- $Pe \sim 1$ labilis tartomány, nagyon kicsi változás hirtelen átbillenéshez vezet.
- **$Pe > 1$ stabil hatékony tartomány**
- $Pe \gg 1$ alacsony hatékonyságú tartomány, ugyancsak az éhező biofilm esete. Ekkor a tápanyag azért nem képes bejutni a biofilmbe, mert az nagy sebességgel elhalad előtte.

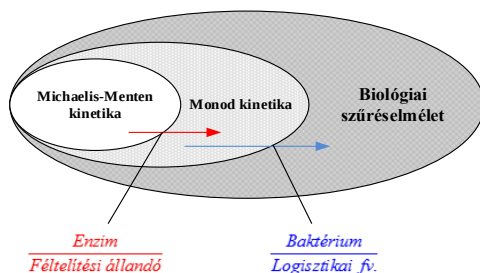
Levonhatjuk a biológiai szűréselemélet legfontosabb következtetését:

Biológiai szűrők $Pe > 1$ tartományban működnek a leghatékonyabban. A méretezés során a berendezés Pe -számát ebbe a tartományba érdemes pozicionálni.

A hatékonyság a „klimatikus” viszonyok változtatása által is fokozható, amely függvénytani értelemben „átlépést” jelent egy nagyobb ϕ paraméterű görbére.

Az egymásba skatulyázott elméletek

A Michaelis-Menten és a Monod kinetika között formális kapcsolat van. Mindkét kinetikában jelentős szerepet játszanak az enzimek. Az enzim az előbbiben katalizátor, az utóbbiban a testfelépítés anyaga. A reakciósebesség és a Monod tényező nagysága egyaránt a szubsztrát-tartalomtól függő mennyiség. A mindkét függvénykapcsolat jellege a feltöltődési állandó segítségével szokás leírni.



Elmélet	Miről szól?	A helyszíne	Kulcs-paraméter
Michaelis-Menten kinetika	Sejtek anyagcseréje	Sejt	Reakció sebesség
Monod kinetika	Mikrobaszaporodás	Biofilm	Relatív növekedési tényező
Biológiai szűrés-elmélet	Biológiai szűrés	Biológiai reaktor	Szűrési tényező

2-18. ábra Az egymásba skatulyázott folyamatok

Hasonlóképpen formális a kapcsolat a Monod-kinetika és a biológiai szűréselmélet között. Itt a közös jegyek egyikét a baktériumok adják: az egyik oldalon a szaporodási intenzitással, a másik oldalon a letelepedésükhöz szükséges felületigénnyel jellemezve. A másik közös jegy a logisztikai függvény formulájának azonossága. Ez az egyezőség jelenti a kapcsolatot.

Nem nehéz a három elmélet egymásba ágyazottságát felismerni. Ugyan mindegyik elmélet másról szól, másutt történik és más a kulcs-paraméterük, mégis egymásra épülő módon alkotnak egészet. A 2-18. ábra az egymásba skatulyázott elrendezést is mutatja.

Ezen lépésekön át juthatunk el a sejtektől, a mikrobákon keresztül a biológiai szűréselmélet megszabta eseményekig, végső soron a víz megtisztulásáig.

Irodalom

KKFT BME (2000): A biológiai rendszerek kinetikája.

http://kkft.bme.hu/sites/default/files/Vebi_Biomernoki.pdf

Montana University (2007): Biofilms in Drinking Water Treatment and Distribution.

<http://www.erc.montana.edu/biofilmbook/>

Sydsæter – Hammond (2000): Matematika közgazdászoknak / 8.4 fejezet., *Aula Kiadó, Budapest.*

Szűcs, E. (1972): Hasonlóság és modell., *Műszaki Könyvkiadó, Budapest*

Szirtes T. (2006). Dimenzióanalízis és alkalmazott modellelmélet. *Typotex, Budapest*

Tolnai, B. (2013): Chapters from the topic of biological filtration and application., *4th International Symposium Re-Water Braunschweig, 06-07.11.2013.*

Alkoholok kinyerése technológiai hulladékvizekből organofil és hidrofil pervaporációval

Tóth András József, Haáz Enikő, André Anita, Mizsey Péter

*BME-IVK Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, 1111 Budapest, Budafoki út 8., FII
épület, 1. emelet*

andras86@kkft.bme.hu

Absztrakt

A munka gyógyszeriparban keletkező alacsony metanol és izobutanol tartalmú technológiai hulladékvizek pervaporációval történő kezelését mutatja be.

Mérésekkel igazoltuk, hogy organofil pervaporációval a metanol kb. ötszörös dúsítással kinyerhető a metanol–víz oldatból. Megállapítottuk azt is, hogy a jelenlegi membránok szelektivitása nem elég jó ahhoz, hogy a vizet metanol mentesíteni lehessen, 1,7 m/m% alá nem csökkenthető a metanol koncentráció.

Organofil kísérleteket végeztünk izobutanol–víz eleggyel a PERVAP™ 4060-as lapmembránnal, hidrofil kísérleteket pedig a PERVAP™ 1510-essel. A mérési eredmények alapján paramétereket illesztettünk a pervaporáció folyamatát leíró a koncentráció-függő szorótényezővel kiegészített modellhez. A modellt verifikáltuk és integráltuk a ChemCAD folyamatszimulátorba. A sikeres validálás után dinamikus programozással megkerestük a legjövödelmezőbb elválasztási alternatívát. A szimulációs eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy az organofil–hidrofil pervaporációs rendszerrel vízteleníthető az izobutanol.

Bevezetés

A membrános eljárások előnye, hogy általában rugalmasak, energia hatékony műveletek és használatukkor nem szükséges az elválasztás javítása céljából történő idegen (szerves) anyagok hozzáadása. A folyamat során fellépő eltömődést és lerakódást meg kell akadályozni. Környezetvédelmi szempontból előnyösek, mert nem termelnek további hulladékot [1].

A pervaporáció egy olyan membránművelet, amely során az elválasztandó elegy átpárolg az membrán alacsony nyomású túloldalára és a komponensek közötti elválasztás szorpciós-diffúziós elven valósul meg a membránon keresztül. Az egyik módja a parciális nyomáskülönbség fenntartásának az, hogy a permeátum oldali alacsony gőznyomás eléréséhez vákuumszivattyút használunk. A permeálódo komponenstől függően kétféle pervaporációt különböztetünk meg, hidrofilt és organofilt [2]. A pervaporáció elválasztási folyamatát az oldódás-diffúziós alapelvből származtathatjuk, mivel az „oldódás-diffúziós” modell a leginkább alkalmas a kétrétegű kompozit membránokban a pervaporáció leírására [3]. A pervaporációs membrán szeparáció ipari alkalmazása egyre inkább terjed az utóbbi évtizedekben, köszönhetően a hagyományos elválasztási technikákhoz (desztilláció, abszorpció, stb.) mérten kisebb energiafelhasználásának [4, 5].

Az elválasztási folyamatok tervezéséhez és optimalizálásához elengedhetetlen eszköz a megfelelő számítógépes modellezés, melyhez a folyamatokat minél jobban leíró modellekre van szükség [6].

Pervaporáció modellezése

Az irodalmakban fellelhető pervaporációs modellek közül munkánk során Rautenbach oldódás-diffúziós modelljét vettük alapul. A modell a pervaporáció folyamatát a következő lépésekben definiálja [7]:

- a célkomponens adszorpciója a membrán szelektív rétegében,
- a komponens diffúziója a membrán anyagán keresztül,
- a célkomponens deszorpciója a gőzoldalon.

A modell szerint a folyamat hajtóereje a kémiai potenciálkülönbség a membrán két oldala között, mely koncentráció-különbségre egyszerűsíthető a membránon belül állandó nyomásérték feltételezésével. A modell alkalmazható kétrétegű kompozit membránokra, ez esetben a porózus támasztórétegben a nyomáskülönbség elhanyagolható.

A fluxus a következőképp fejezhető ki a modell szerint:

$$J_i = \frac{1}{1 + \left(\frac{\bar{D}_i}{Q_0 \cdot p_{i0} \cdot \gamma_i} \right)} \cdot \frac{\bar{D}_i}{\gamma_i} \left(\frac{p_{i1} - p_{i3}}{p_{i0}} \right), i=(1,...,k)$$

Ahol p_{i1} és p_{i3} i komponens nyomása a betáplálási és a permeát oldalon (bar), p_{i0} a tiszta i komponens tenziója, Q_0 a porózus támasztórétegre vonatkozó permeabilitási tényező (kmol/m²hbar), γ_i közepes aktivitási együttható (-), $\bar{D}_i$ pedig a transzportkoefficiens (kmol/m²h), melynek koncentrációfüggését Rautenbach elhanyagolhatónak feltételezte. Az aktivitási együttható különböző modellekkel határozható meg, pl. UNIQUAC, Wilson. Ezt a modellt (továbbiakban Modell I) alkalmazva különböző alkoholok víztisztítására megfigyelhető, hogy bár alacsony betáplálási szerves anyag, illetve vízkoncentrációknál a számított fluxusok jó egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel, magasabb kezdeti célkomponens tartalmak esetében jelentősen különböztek a mért és számított értékek [8]. Tekintetbe véve, hogy az iparban magasabb kiindulási koncentrációk is előfordulhatnak, a meglévő modell fejlesztése vált szükségessé.

Munkánk során Rautenbach modelljét kiegészítettük egy exponenciális faktorial (B), mely tartalmazza az i komponens betáplálási koncentrációját (Modell II) [9].

$$J_i = \frac{1}{1 + \left\{ \frac{\bar{D}_i \cdot \exp(B \cdot x_{i1})}{Q_0 \cdot p_{i0} \cdot \gamma_i} \right\}} \cdot \frac{\bar{D}_i \cdot \exp(B \cdot x_{i1})}{\gamma_i} \cdot \left(\frac{p_{i1} - p_{i3}}{p_{i0}} \right), i=(1,...,k)$$

Mivel mind a két modell félempirikus, az adott elegyre és az adott membrán anyagára vonatkozó megbízható kísérleti eredmények szükségesek a különböző paraméterek meghatározásához. A Q_0 , $\bar{D}_i$, E_i és B paramétereket Statistica® programmal végzett paraméterillesztéssel kaptuk meg [10].

Metanol kinyerése vizes oldatokból organofil pervaporációval

A gyógyszeriparban aktuális probléma, hogy a hűtővíz köre keveredik és szennyeződik a metanollal (MeOH). A metanol vizes oldatokból történő eltávolítását vizsgáltuk organofil pervaporációval, kereskedelmi forgalomban kapható Sulzer PERVAP™ 4060 és 2211 típusú membránokkal. Az ipari gyakorlatban a metanol koncentráció általában 0,5 m/m%, de magasabb metanol tartalmak is előfordulhatnak, ezért szélesebb koncentráció tartományt vizsgáltunk.

A méréseket CM Celfa Membrantechnik AG P-28 típusú membránszűrő berendezésen hajtottuk végre, melynek hasznos felülete 28 cm². A permeátum oldalon az állandó 2 Torr vákuumot VACUUMBRAND PC2003 VARIO típusú vákuumszivattyúval biztosítottuk. A méréseket izoterm körülmények között végeztük három különböző hőmérsékleten (50, 60, 70°C). Az 500 ml térfogatú betáplálási elegyek 0,05-20 m/m% metanolt tartalmaztak. A permeátumot folyékony nitrogén hűtésű csapdában gyűjtöttük, az összetételeket Shimadzu GC-14B típusú gázkromatográfval és Hanna HI 904 típusú coulometriás Karl Fischer titrátorral elemeztük.

10 óra hossz feletti kísérletekben vizsgáltuk az organofil pervaporáció metanolmentesítési hatását. A mérési eredményeket felhasználva, paraméter illesztést végeztünk a tovább fejlesztett Rautenbach-modellhez [11].

Izobutanol vízmentesítése organofil és hidrofil pervaporációval

Munkánk következő elválasztás technikai problémája szintén gyógyszeriparból származik: izobutanol kinyerése vizes oldatokból.

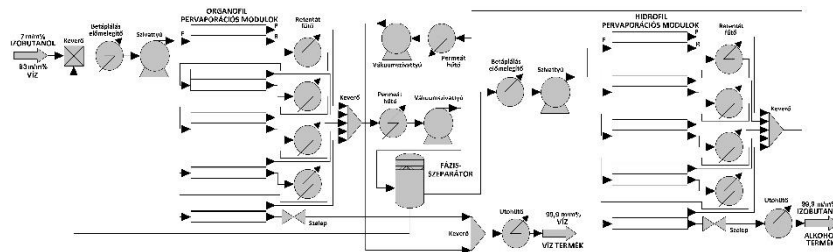
Organofil pervaporációs kísérleteket végeztünk izobutanol-víz elegyen a PERVAP™ 4060-as lapmembránnal, hidrofil kísérleteket pedig a PERVAP™ 1510-sel. A méréseket szintén a CM Celfa Membrantechnik AG P-28 típusú membránszűrő berendezésen hajtottuk végre, illetve metanolos kísérleteknél felvázolt analitikai eszközöket használtuk. A mérési körülmények az 1. táblázatban láthatóak [12, 13]:

1. táblázat. Organofil- és hidrofil kísérleti körülmények

Izobutanol-víz	T [°C]	F-IBU [m/m%]	F-nyomás [bar]	P-nyomás [Torr]
Organofil-PV	50–70	0,5–7,0	3	6
Hidrofil-PV	70–90	85,0–99,0	3	6

(F: betáplálás, P: permeátum, IBU: izobutanol, T: hőmérséklet, m/m%: tömegszázalék)

A mérési eredmények alapján paramétereket illesztettünk a pervaporáció folyamatát leíró a koncentráció-függő szorzótényezővel kiegészített modellhez [13]. A modellt verifikáltuk és integráltuk a ChemCAD folyamatszimulátorba. A sikeres validálás után dinamikus programozással megkerestük a legolcsóbb elválasztási alternatívát. A cél annak a membránfelületnek a megtalálása volt, amely a 7 m/m%-os izobutanol-víz elegyből 99,0-99,9 m/m%-os vizet, illetve izobutanol választ szét, mint 'Víz', illetve 'Alkohol termék'. Az 1. ábrán látható a hibrid rendszer.

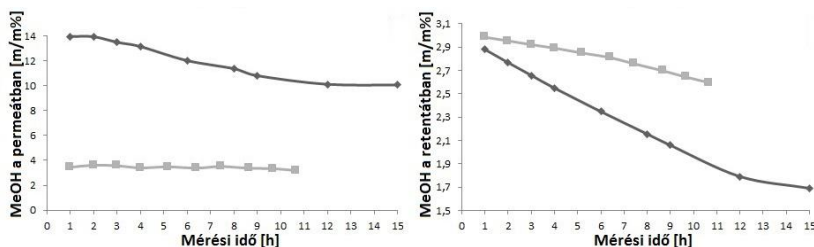


1. ábra. Organofil-hidrofil pervaporációs rendszer a folyamatszimulátorban

A költségsszámításokhoz Douglas összefüggéseit használtuk [14].

Eredmények és értékelésük

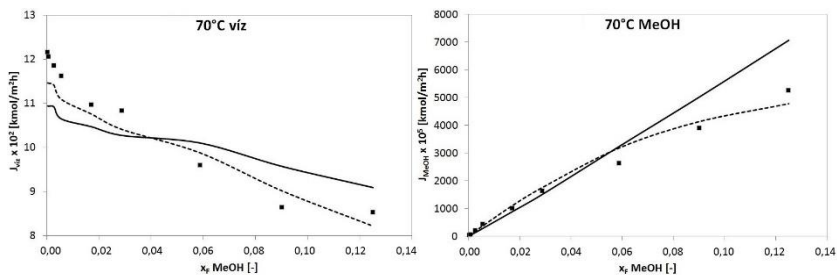
A 2. ábrán láthatóak metanol-víz eleggyel végzett organofil pervaporációs kísérletek eredményei 3 m/m%-os kiindulási metanol koncentráció esetén, 70°C-on, stacioner körülmények között.



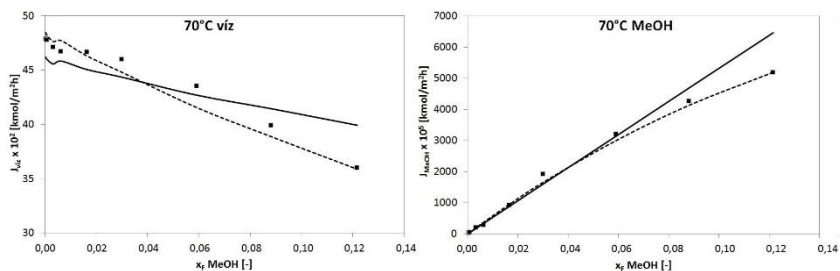
2. ábra. A PERVAPTTM 4060 (◆) és a PERVAPTTM 2211 (■) esetén vizsgált MeOH koncentrációk a permeátumban, illetve a retentátumban

A hosszú kísérletekből megállapítható, hogy nem lehet tisztán kinyerni a metanol a permeátum oldalon, illetve nem csökkenthető 1,7 m/m% alá a retentátum oldalon.

A 3-4. ábrákon található a metanol-víz elegy esetén mért és a kétféle modellel modellezett parciális fluxusok összehasonlítása 70°C hőmérsékleten. Látható, hogy míg alacsonyabb alkoholtartalom esetén a Modell I szerint modellezett fluxusok jól közelítik a mért értékeket, addig magasabb koncentrációnál jelentős eltérés tapasztalható. A Modell II esetében jó egyezés tapasztalható a mért és számított értékek közötti magasabb kezdeti metanol tartalomnál is.

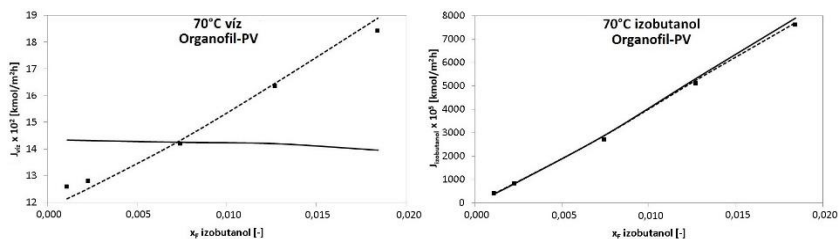


3. ábra. A mért (■) és modellezett (Modell I: —, Modell II: - - -) víz, illetve MeOH parciális fluxusok a betáplálási MeOH-tartalom (moltört) függvényében a PERVAP™ 4060-as membránál

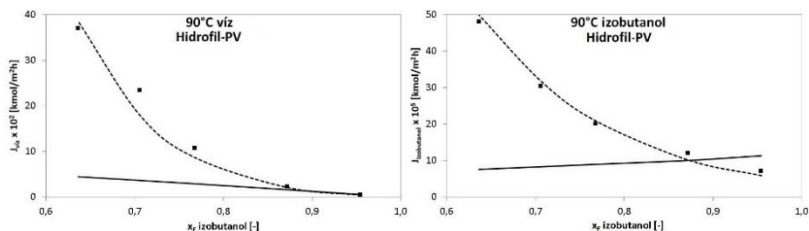


4. ábra. A mért (■) és modellezett (Modell I: —, Modell II: - - -) víz, illetve MeOH parciális fluxusok a betáplálási MeOH-tartalom (moltört) függvényében a PERVAP™ 2211-es membránál

Az 5. és 6. ábrán pedig az izobutanol-víz elegy esetén mért és a kétféle transzportmodellel modellezett parciális fluxusok összehasonlítása található: organofil pervaporáció esetén 70°C-on, hidrofilnél pedig 90°C-on.



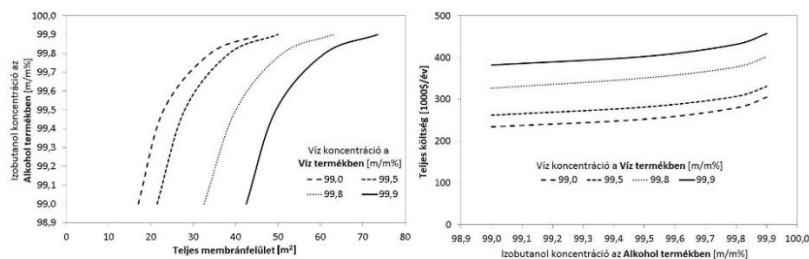
5. ábra. A mért (■) és modellezett (Modell I: —, Modell II: - - -) víz, illetve izobutanol parciális fluxusok a betáplálási izobutanol tartalom (moltört) függvényében a PERVAP™ 4060-as membránál



6. ábra. A mért (■) és modellezett (Modell I: —, Modell II: - - -) víz, illetve izobutanol parciális fluxusok a betáplálási izobutanol tartalom (moltört) függvényében a PERVAPTTM 1510-es membránnál

Mindkét alkohol esetében a kiegészített modell jobb illeszkedésének oka valószínűsíthetően a transzportoefficiens koncentrációfüggésében rejlik. A Fick-féle diffúzióoefficiensről köztudott, hogy erősen koncentrációfüggő, számos irodalomban található exponenciális összefüggés a diffúzióoefficiens és a kiindulási koncentráció között [15]. Rautenbach szerint a transzportoefficiens ezzel szemben elhanyagolható mértékben függ a kezdeti koncentrációtól. Az általunk végzett laboratóriumi mérések eredményei arra engednek következtetni, hogy a transzportoefficiens is koncentrációfüggő.

A 7. ábrán láthatóak a hibrid organofil-hidrofíli pervaporációs rendszer (lásd: 1. ábra) szimuláció és a költségsszámítási eredményei.



7. ábra. A szimuláció és a költségsszámítás eredményei

Az ábrán látható, hogy a 99,8 m/m% feletti terméktisztaságnál nagyobb ugrás tapasztalható mindkét esetben.

Összefoglalás

A hosszú ideig tartó metanolos kísérletek eredményeiből kiderült, hogy a pervaporáció nem alkalmas a metanol vizes oldatokból történő teljes kinyerésére, ezért metanolmentesítésre más technológia alkalmazása ajánlott. Ezen a területen a membránfejlesztőknek komoly kihívást jelenthet a pervaporációs membránok szelektivitásának növelése, amivel az elválasztás hatékonysága javulhat. A paraméter illesztés és a pervaporáció modellezésének eredményei azt mutatták, hogy az tovább fejlesztett modell helyesen írja le a transzportoefficiens koncentrációfüggését az organofil pervaporáció esetében, továbbá a modellezés eredményei jobb egyezést mutattak a kísérleti adatokkal, mint az alapmodell esetén.

Az izobutanolos kísérletek és a számítógépes szimulációk is azt igazolták, hogy a pervaporációval az izobutanol eltávolítható a vizes oldatokból. A hidrofíli pervaporáció elválasztási teljesítménye lényegesen jobbnak bizonyult az organofil pervaporációnál.

A paraméter illesztés eredményei azt mutatták, hogy a tovább fejlesztett modell helyesen írja le a transport koefficiens koncentráció függését mind az organofil, mind a hidrophil pervaporáció esetében is, továbbá a modellezés eredményei jobb egyezést mutattak a kísérleti adatokkal, mint az alapmodell esetén.

Meghatároztuk a hibrid organofil-hidrophil pervaporációs rendszer teljes éves költségét. Az eredmények azt mutatták, hogy a pervaporációs modulok beruházási költsége képezi a legnagyobb hányadot a teljes költségben.

Az organofil és hidrophil pervaporációk egyidejű vizsgálatai azt mutatták, hogy

- az organofil pervaporáció esetében a membrán felületénél a retentát szerves anyag tartalma a meghatározó,
- a hidrophil pervaporáció esetében a membrán felületénél a retentát víztartalmára előírt határérték a meghatározó,

Az esettanulmányban kapott eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy az organofil és hidrophil pervaporációk kombinációja egy meghatározó, jó hatékonyságú hibrid szeparációs technológia, ami vetélytársa lehet a desztillációnak és új területet nyithat a pervaporáció alkalmazásában.

Köszönjük a 112699-as OTKA pályázat támogatását.

Irodalomjegyzék

- [1] Bélafiné, B.K. (2002): *Membrános műveletek*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém
- [2] Baker, R.W. (2012): *Membrane Technology and Applications*, Wiley, 3. kiadás
- [3] Wijmans, J.G., Baker, R.W. (1995): The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.*, 107 (1), 1-21
- [4] Tóth, A.J., Gergely, F., Mizsey, P. (2011): Physicochemical treatment of pharmaceutical wastewater: distillation and membrane processes, *Per. Pol. Chem. Eng.*, 55 (2), 59-67
- [5] Mizsey, P., Tóth A.J. (2012): Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél, *Ipari Ökológia*, 1 (1), 101-125
- [6] Tóth, A.J., Mizsey, P. (2015): Methanol removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: Experiments and modelling, *Chem. Eng. Res. Des.*, 98 (6), 123-135
- [7] Rautenbach, R., Herion, C., Meyer-Blumenroth, U. (1991): *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier
- [8] Cséfalvay, E., Sztikai, Z., Mizsey, P., Fonyó, Z. (2008): Experimental data based modelling and simulation of isopropanol dehydration by pervaporation, *Desalination*, 229, 94-108.
- [10] Tóth, A.J., Mizsey, P. (2013): Metanol tartalmú technológiai hulladékvizek kezelése, *Nyugat-magyarországi Egyetem, Erdőmérnöki Kar, Kari Tudományos Konferencia*, Sopron, 2013. december 10., 130-134.
- [11] Valentinyi, N., Cséfalvay, E., Mizsey, P. (2013): Modelling of pervaporation: Parameter estimation and model development, *Chem. Eng. Res. Des.*, 91 (1), 174-183.
- [12] Tóth, A.J., André, A., Haáz, E., Mizsey, P. (2015): Izobutanol vízmentesítése hibrid organofil-hidrophil pervaporációs rendszerrel, *II. Innováció a Természettudományban - Doktorandusz konferencia*, Szeged, 2015. szeptember 26., pp. 58
- [13] Tóth, A.J., André, A., Haáz, E., Mizsey, P. (2015): New horizon for the membrane separation: combination of organophilic and hydrophilic pervaporations, *Sep. Pur. Technol.*, doi: 10.1016/j.seppur.2015.10.032
- [14] Douglas, J.M. (1988): *Conceptual design of chemical processes*, McGraw-Hill, New York, pp. 90
- [15] Sheldon, R.A., Thompson, E.V. (1984): Dependence of diffusive permeation rates and selectivities on upstream and downstream pressures: IV Computer simulation of non-ideal systems, *J. Membr. Sci.*, 19, 39-49.

Membránkontaktorban végbemenő anyagtranszport matematikai modellezése

Lakner József*, Lakner Gábor**, Bélafiné Bakó Katalin ***,

*Soós Ernő Víztechnológiai Kutatóközpont, Nagykanizsa, Óbudai Egyetem Alba Regia Műszaki Kar, Székesfehérvár (lakner.jozsef@arek.uni-obuda.hu)

**Hidrofilt Kft, Nagykanizsa,

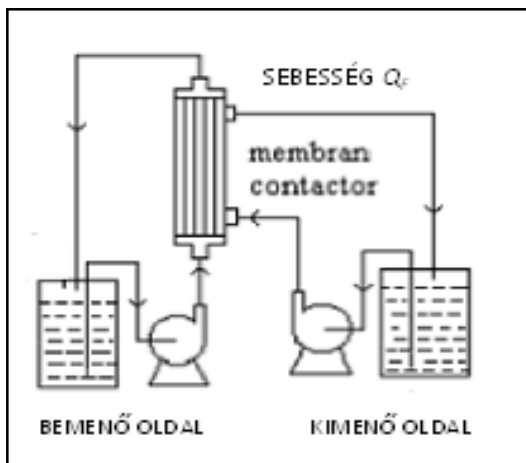
*** Pannon Egyetem, Veszprém

Absztrakt

A szennyvizek ammóniamentesítése környezetvédelmi szempontból kiemelt jelentőséggel bír, melynek egyik járható útja a membránkontaktorral történő semlegesítés. Mivel membránkontaktorban lejátszódó ammóniaátadási folyamat modellezése bonyolult, célszerű azt síkmembránon elvégezni és a kettő közötti kapcsolatot leíró formula segítségével az eredményeket átírni a membránkontaktorra. A jelen munkában a síkmembránra egy diffúzió alapuló matematikai modell lett kidolgozva, amely kielégítő módon leírja a mérési eredményeket és magába hordozza a továbbfejlesztés lehetőségét is.

1. Bevezetés

A membrán egy ún. peremszelektív gát két fázis között, ami azt jelenti, hogy egyszerre permeábilis és szelektív, vagyis képes bizonyos anyagok célzott visszatartására, míg mások átengedésére. A membránra betáplált, szeparálандó többkomponensű folyadékáramot két fő frakcióra osztja, a permeátumra és a retentátumra (koncentrátumra), a permeátum a membránon átjutott anyaghányadot, a retentátum pedig a visszatartott részét reprezentálja [1,2].



1.ábra. A megvalósított membránkontaktoros rendszer működési sémája

Folytonos üzemvitelhez ún. membránkontaktoros (recirkulációs) rendszert használnak, melynek vázlatja a 1. ábrán látható. A bemenő oldali (retentátum) tartályban (Reed Reservoir) recirkulál az szétválasztandó komponens(ek)e)t tartalmazó elegy Q_F sebességgel, a kimenő (permeátum) oldali tartályban általában valamilyen, az eltávolítandó összetevő(k)höz jelentős affinitással rendelkező, szorbens folyadékot cirkuláltatnak. Ennek hatására a permeátum oldali abszorbensben adott anyagok szelektíven elnyelődnek, kompenzálódnak, míg a betáplált anyagáram maradéka a retentátum [3-8].

Jelen munkában a membránkontaktort a szennyvíz ammóniatartalmának a csökkentésére használtuk. Az ammónia egy gyakori szennyezője a lakossági- és ipari szennyvizeknek egyaránt, túlzott mértékű jelenléte a befogadó közegben komoly szennyezési kockázatot jelent, csökkenti a vizek oldott oxigén szintjét, jelentősen elősegíti eutrofizációt és egyes élő szervezetekre, például a halakra, toxikus hatású is lehet. Továbbá korrodálhatja a csővezetéseket, fémeket, ezért eltávolítása mind környezetvédelmi, mind technológiai, mind pedig humánegészségi szempontból alapvető kérdés.

A membránkontaktor használatával a kezelendő oldal ammónia tartalma a permeátum oldalra jutva reagál a szorbens kénsavval ($2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), ammóniumsulfát oldat keletkezik, aminek előnyös tulajdonsága, hogy műtrágyaként felhasználható. Az ammónia tartalmú szennyvíz pH, hőmérséklet és mennyiség szerint szabályozottan kerül keringetésre a köpeny oldalon, míg a kénsav a kapillaris csöves (hollow-fiber) membrán-modul csőoldalán áramlik.



2. ábra. Membránkontaktor üzemi megvalósítása (Hidrofilt)

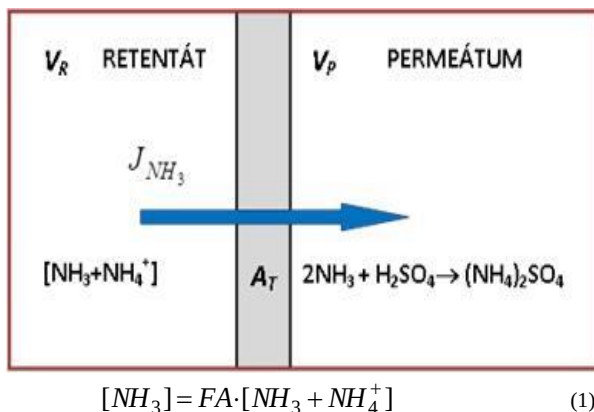
A különböző anyagok (ammónia, cián, stb.) membránon keresztül történő fluxusának leírására több összefüggés ismert [5,6], amelyek matematikai levezetése nem minden esetben konzekvens. A jelen munkában egy korrekt levezetést adunk meg a (sík) membránon keresztüli ammóniatranszportra. Mivel modellezni síkmembránt lehet, méréseket viszont a gyakorlatban is használt membránkontaktorban célszerű végezni, ezért összefüggést kerestünk a két elrendezésbe végbemenő anyagátadási folyamatok között.

Síkmembrán rendszer

Síkmembrán rendszer sémája az 3. ábrán látható. A két oldal az egyszerűség kedvéért most két tartály, amelyek síkmembránnal vannak elválasztva. Feltételezzük, hogy a keveredés mindkét oldalon teljes, azaz az ammónia eloszlása homogén a tartályokon belül.

Az ammónia a vizes oldatban (retentát oldal) szabadammónia (NH_3) és ammónium-hidroxid (NH_4OH) formában (NH_4^+) van jelen. A szabadammónia koncentráció ($[\text{NH}_3]$, móltörtben) az ammónia-ammóniumhidroxid egyensúlyi átalakulástól ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$) függ és aránya a teljes ammóniakoncentráción, $[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]$ belül:

$$FA = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]}, \quad \text{azaz}$$



3. ábra. Recirkuláció nélküli (síkmembrán) membrán szétválasztási rendszer sémája membránkontaktor modellezéséhez

A teljes ammóniakoncentráció az, amely méréssel meghatározható. Az (1) szabadammónia arány az oldat pH-jától és hőmérsékletétől függ, nevezetesen [6]:

$$FA = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]} = \frac{10^{\text{pH}}}{e^{6244/T} + 10^{\text{pH}}}. \quad (2)$$

Amennyiben a $\text{pH} > 11$ és az üzemi hőmérséklet $20\text{--}50^\circ\text{C}$ között ($T > 293\text{K}$) van, akkor a $FA=1$. Esetünkben mindkettő fennállt, a hőmérséklet adott volt, a PH-t lúgozással állítottuk be.

Diffúziós anyagátadási modell

A membránon keresztüli anyagtranszportot általában diffúziós folyamatnak szokták tekinteni [4,6,9]. Ebben az esetben a fluxus (mol/m^2) arányos a koncentráció gradienssel:

$$J = -D \text{grad}[\text{NH}_3],$$

(3)

mivel csak a szabadammónia diffundál át a membránon, az arányossági tényező a diffúziós együttható, D (m^2/s). A (3) összefüggés Fick-1 egyenletként ismert.

A retentát oldalon az ammónia mennyiségének időegység alatti megváltozása

$$-V_R \frac{d[NH_3]}{dt} = J \cdot A_T \quad (4)$$

egyenlő lesz a membránon átdiffundált mennyiséggel (anyagmérleg), ahol V_R a teljes betáplált folyadéktérfogat (m^3), A_T pedig a membrán anyagátadási felülete (m^2) (3. ábra), amely arányos membrán teljes felületével, A_M -el [10]. A koncentrációgradiens az alábbi módon írható fel első közelítésben:

$$\text{grad}[NH_3] = \frac{d[NH_3]}{dx} \cong \frac{[NH_3]^- - [NH_3]^+}{d}, \quad (5)$$

ahol $[NH_3]^+$ a retentát, $[NH_3]^-$ permeátum oldali szabadammónia koncentráció, d a membrán vastagsága. A permeátum oldali ammóniakoncentráció, szintén első közelítésben nullának vehető, $[NH_3]^- = 0$, továbbá az egyszerűség kedvéért $[NH_3]^+ = [NH_3]$.

Midezek figyelembevételével bemenő oldali (teljes) ammóniakoncentráció változásra a következő differenciálegyenletet írhatjuk fel:

$$-\frac{d[NH_3]_t}{dt} = \frac{A_T}{V_R} K \cdot [NH_3]_t, \quad \text{és} \quad [NH_3]_{t=0} = [NH_3]_0 \quad (6)$$

a kezdeti feltétel, továbbá a

$$K = \frac{D}{d} \quad (7)$$

az un. teljes anyagátadási együttható.

A (6) differenciálegyenlet megoldása szétválasztással és egyszerű integrálással történhet. Ennek megfelelően a koncentrációhányados, mint az idő függvénye síkmembrán esetén:

$$\ln \frac{[NH_3]_0}{[NH_3]_t} = \frac{A_T}{V_R} K t \quad (8)$$

az idő függvényében egyenest ad $m = \frac{A_T}{V_R} K$ meredekséggel. A (8)-ból kifejezve a teljes anyagátadási együtthatót, ami az alábbi lesz [4]:

$$K = \frac{V_R}{A_T t} \ln \frac{[NH_3]_0}{[NH_3]_t}. \quad (9)$$

A (6) differenciálegyenlet és annak (8) megoldása azt jelenti, hogy a teljes folyamatot egy (anyagátadási, diffúziós) folyamatnak tekintjük.

A membránkontaktor modellezése

A recirkulációs rendszert abban az esetben modellezhető a síkmembrán rendszerrel, ha az ammóniakoncentráció a kontaktorban azonos. Ez azt jelentené, hogy a belépő ammónia-koncentráció megegyezik a kilépővel, ami akkor következhetne be, ha a Q_F áramlási sebesség (1. ábra) végtelen lenne. Véges sebesség esetén a (9) anyagátadási együtthatóra alábbit javasolják [4, 6]:

$$K = -\frac{Q_F}{A_T} \cdot \ln \left(1 - \frac{V_R}{Q_F \cdot t} \cdot \ln \frac{[NH_3]_0^Q}{[NH_3]_t^Q} \right), \quad (10)$$

ahol $[NH_3]_t^Q$ a membránkontaktorban Q_F sebességnél t időpontban mért ammóniakoncentráció értékek. A (10) összefüggés jelentősége abban áll, hogy összevetve a (9)-el, a membrán-kontaktorhoz rendelhető egy (ekvivalens) síkmembrán, amely modellezhető $([NH_3]_t)$, mialatt az ammóniakoncentrációt a membránkontaktorban mérjük $([NH_3]_t^Q)$.

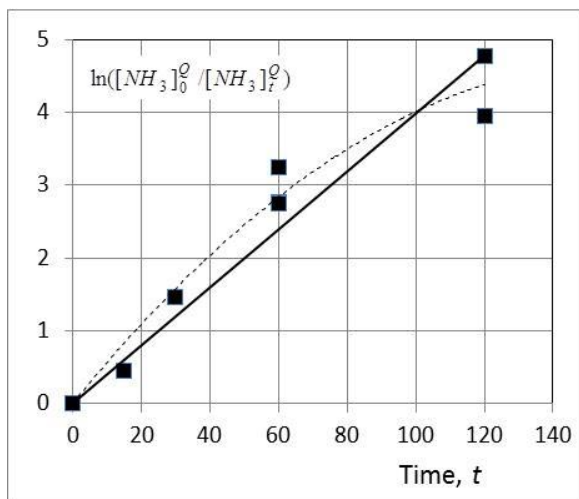
A membránkontaktorra vonatkozó, a (8)-nek megfelelő koncentrációhányados, mint az idő függvénye pedig a (10) átrendezéséből most az alábbi lesz:

$$\ln \frac{[NH_3]_0^Q}{[NH_3]_t^Q} = \frac{Q_F}{V_R} (1 - \exp \left\{ -\frac{A_T}{Q_F} K \right\}) t, \quad (11)$$

amely (8)-hez hasonlóan szintén egyenes $m_Q = \frac{Q_F}{V_R} (1 - \exp \left\{ -\frac{A_T}{Q_F} K \right\})$ meredekséggel. Amennyiben $Q_F \rightarrow \infty$, az exponenciális sorbafejtve az első tagig, visszakapható a (8) összefüggést.

Mérési eredmények

A 4. ábrán a mért adatokat ábrázoltuk a t függvényében. A számításoz felhasznált membrán adatok a következők: $[NH_3]_0=8000\text{mg/l}$, $A_T=260\text{m}^2$, $V_R=1\text{m}^3$ és $Q_F=0.083\text{m}^3/\text{min}$. A mérési eredményekhez a (11)-nek megfelelően egyenest, $y=m \cdot t$ illesztettünk (EXCELL), melynek meredeksége, $m=0.0398/\text{min}$, az ebből számított $K=2.12 \cdot 10^{-4}\text{m}^3/\text{min}$, melyhez $R^2=0.9380$ (EXCELL). korrelációs együttható tartozott.



4. ábra. Az $\ln([NH_3]_0^0 / [NH_3]_t^0)$ az idő függvényében membránkontaktor esetén. A szimbólumok a mért értékek a kihúzott vonal (11) alapján illesztett, a szaggatott vonal a nemlineáris közelítéssel számított

Diszkusszió

A síkmembránra kidolgozott, diffúzió alapuló anyagátadási modell, átírva membránkontaktorra kielégítő módon leírja az ipari szennyvíz ammóniatartalma csökkenésének kinetika-ját, amely tulajdonképpen egy egyszerű, elsőrendű kinetikának tekinthető $k = \frac{A_r}{V_R} K$ sebességállandóval. Ez azt is jelenti, hogy az eredmények interpretációjához nem okvetlenül szükséges a membránon keresztüli diffúzió feltételezése, egyéb anyagátadási mechanizmus, pl. potenciálga-ton való átugrás is elképzelhető.

A teljes anyagátadási együtthatóra, K -ra kapott érték nagyobb, de azonos nagyságrendű, mint Semmens által [5] laboratóriumi körülmények között végzett ammóniamentesítés esetén számolt érték. Figyelembe kell azonban venni azt, hogy az említett vizsgálatnál az ammónia tartalmú oldat a kapillárisok belsejében (lumen side), míg a kénsav oldat a külső térben (shell side) volt, ellentétben az általunk vizsgált esettel. Továbbá a közegek áramlása is ellentétes irányú volt. Az ilyen esetben, az irodalom szerint, nagyobb K érték várható [10].

Az egyenesnél jobb illesztést ad egy (formális) másodfokú görbe, $y=at+bt^2$ ($R=0.9970$) (nemlineáris modell). Nemlineáris megoldáshoz úgy juthatunk, ha feltételezzük, hogy a K időfüggő. A tranzieneket kivéve azonban K nem függhet közvetlenül az időtől, csak közvetve, a koncentráción keresztül. Ennek megfelelően az anyagátadási együttható most $K([NH_3])=K_0+K_1([NH_3])$, amely $K_1<0$ esetén az említett nemlineáris-hoz hasonló megoldást ad. Az ammóniakoncentráció azonban kicsiny (néhány tized százalék, híg oldat), ezért a lineáris közelítésnek jónak kell lenni! Nem formális, nemlineáris megoldást kaphatunk abban az esetben, ha figyelembe vesszük a transzportfolyamatot követő kémiai folyamatot, az ammónium-ammóniumsulfát átalakulást is, továbbá a folyamatok részbeni reverzibilitását is. Az ennek megfelelő modell kidolgozása folyamatban van.

References

- [1] Bélafiné Bakó Katalin: Membrános műveletek, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, (2002)
- [2] Mulder MHV: Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1996)
- [3] A.Sengupta, R.A.Pittman, Application of membrane contactors as mass transfer devices; Chapter 2, in: Ed. A.K.Pabby, et al.: Handbook of Membrane Separations: chemical, pharmaceutical and biotechnological applications; CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, (2009) 7-24.
- [4] Z.Qi, E.L.Cussler, Hollow fiber gas membranes, AIChE J. 31 (1985) 1548-1553.
- [5] M.J.Semmens, D.M.Foster, E.L.Cussler, Ammonia removal from water using micro-porous hollow fibers, J.Membr.Sci. 51 (1990) 127-140.
- [6] Z.Zhu, Z.Hao, Z.Shen, J.Chen, Modified modelling of the effect of pH and viscosity on the mass transfer in hydrophobic hollow fiber membrane contactors, J.Membr.Sci. 250 (2005) 269-275.
- [7] A.Hasanoglu, J.Romero, B.Pérez, A.Plaza, Ammonia removal from waste water streams through membrane contactors: experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration, Chem.Eng.J. 160 (2010) 530-537.
- [8] M.Ulbricht, J.Schneider, M.Stasiak, A.Sengupta, Ammonia Recovery from Industrial Wastewater by TransMembrane-ChemiSorption, Chem.Eng.Tech. 85, No.8, (2013) 1259–1262.
- [9] H.Kreulen, C.Smolders, G.Versteeg, W.van Swaaij, Microporous hollow fiber modules as gas-liquid contactors. Part 1. Physical mass transfer processes, J.Membr.Sci. 78 (1993) 197-216.
- [10] A.Sengupta, P.A.Peterson, B.D.Miller, J.Schneider, C.W.Fulk Jr., Large-scale application of membrane contactors for gas transfer from or to ultrapure water, Sep.Purif.Technol. 14 (1998) 189-200.

A szennyvíztisztítás forradalmian új irányzata

Fazekas Bence - Gulyás Gábor - Kárpáti Árpád

Pannon Egyetem, Környezetmérnöki Intézet

Abstracts

There is a fast growth of integrated suspended growth and biofilm processes in nowadays for increasing the volumetric capacity of the sewage treatment plants. Aerobic granular sludge (AGS) technology however is an upcoming technology for the treatment of domestic and industrial wastewater. Recently, AGS technology has been scaled-up and implemented for industrial and municipal wastewater treatment under the trade name Nereda®. Its success can be understood from the operational results of the WWTP Garmerwolde (Netherlands). After 5 months start-up period, a stable granule bed (~8-10 g/L) was reached and stabilized for long time operation. The sludge settling proved to be satisfactory for removal of fine particulates as well. The SVI after 5 minutes settling was 45 mL/g. The sludge produced consisted from more than 80% of granules larger than 0.2 mm and more than 60% larger than 1 mm. Limits of the treated effluent (7 mg N/l and 1 mg P/L) were properly fulfilled during the whole year. Maximum volumetric capacities for nitrogen and phosphorus removal were respectively 0.17 and 0.024 kg/m³ d. The energy use of the operation was ~ 60 % less than the average of the conventional activated sludge treatment plants in the Netherlands. These results proved the general efficiency for the treatment of domestic wastewater.

Bevezető

A biológiai szennyvíztisztítás alig több mint egy évszázada az eleveniszapos és a biofilmes változataival indult fejlődésnek. Iszaptermelésük tovább-feldolgozására nagyobb telepeknél a mezofil anaerob iszaprothasztás, biometanizáció is bevezetésre került. Lassan fél évszázada, hogy a töményebb, biológiailag jól bontható cukor, majd egyéb, hasonló ipari szennyvizek hasonló, de közvetlen metanizációjánál anaerob iszapgranuláció jelentkezett.

A lakossági szennyvizek eleveniszapos, biofilmes, majd integrált, hibrid változatainak a kialakítása sokféle technológiát eredményezett. A korábban statikus biofilmet a hordozóval együtt mozgatva dinamikus, jobb környezetű, tápanyagellátást biztosító, egyidejűleg hibrid rendszerré alakították az elárasztott reaktorokban. Ezzel a fő cél a fajlagos térfogati teljesítmény növelése mellett a nitrifikáció biofilmben történő intenzifikálása lett. Az eleveniszap kedvező a leszakadó, nehezen ülepedő biofilm részek eltávolításának javítására. A biofilm azonban ebben a formájában alkalmatlan a többletfoszfor biológiai eltávolítására. Azt az eleveniszap korábbi, anaerob/anoxikus/aerob reaktorsoron történő átvezetése tudja csak biztosítani, ami a technológiát az eleveniszaposéhoz hasonlóan bonyolítja.

Az anaerob granulált iszap analógiájára századunk első éveiben sikerült az ammónium mellékági inertizálására anaerob granulált iszapos megoldást kidolgozni (ANAMMOX). Az utóbbi 10 évben azután megvalósították az SBR rendszerrel az aerob granulált iszapos (GAS) szennyvíztisztítást is. Ezzel a szerves anyag, nitrogén és foszfor egyaránt jó hatásfokú eltávolítása is biztosíthat egyetlen, szeparált utóülepítő nélkül működő reaktorban, az eleveniszaposakénak kevesebb, mint fele energia (költség) igénnyel. Igazán kiforrott technológiává (Nereda) azonban csak napjainkra értett.

A szennyvíztisztítás kialakulása, időbeni dinamikus fejlődése

A lakossági szennyvizek tisztása azok elvezetésének, fertőzésveszélye csökkentésének céljából fejlődött ki. A tisztítást az élővizektől kölcsönvett biológiai megoldásokkal lehetett sikeressé tenni. Ennél a víz (levegő) oxigénjét hasznosítva, a vízben élő, egymáshoz tapadt mikroorganizmusok lebegő csoportjaival (iszappelyekkel) és azok felületekhez tapadó változataival (biofilmekkel) működik a szerves anyag széndioxidá és kiülepíthető iszap tömegé alakítása. A mikroorganizmusok összetapadása a felületükön kialakuló, időnként saját tömegüket is meghaladó

extracelluláris polimer anyag (EPS) következménye, amelynek azonban az elsődleges célja a vízben levő anyagok adszorbeálása, majd hidrolizálása, megfelelő aprítása, átalakítása, hogy a tápanyagok a sejtmembránon keresztül a sejt bioreaktorába transzportálhatók legyenek. Az iszapszaporulat tehát az élő és elhalt sejtek anyaga, illetőleg az EPS igen nehezen visszaoldódó része (Fazekas - Kárpáti, Á. 2014).

Az eleveniszapos szennyvíztisztítás igazi technologizálását mintegy száz esztendeje az utóülepítő beépítése, s a keletkező iszap recirkulálata jelentette. Ezt követően a mikroorganizmusok levegőellátásának a folyamatos javítása vált a teljesítménynövelés meghatározójává. A korszerű műanyagöltetek kialakítása új fejlesztési távlatokat nyitott, mind a statikus, mind a mozgó biofilm hordozók eleveniszappal vegyes felhasználásának.

A múlt század közepére egyértelmű lett, hogy a szennyvíz eleveniszapos tisztításánál a szerves anyagot hasznosító heterotrof és az ammóniumot oxidáló autotrof mikroorganizmus csoportok olyan egyensúlyát (részarányát) kell biztosítani, amely a lakossági szennyvízből mindkét szennyezőanyag kívánt mértékű eltávolítását lehetővé teszi (Fazekas et al., 2013). Ez karbon limitációval oldható meg. A biofilmnél a film mélységében a diffúzió korlátozta eltérő tápanyag ellátottság, s az így eltérő szaporodási sebességek a nitrifikálók megfelelő szelekcióját eredményezhetik. A felszín alatt szaporodó nitrifikálók kisebb mértékű „leszakadása” révén a biofilm iszapkora, s a bennük koncentrálódó nitrifikálók térfogati teljesítménye is nagyobb lehet, mint az iszapfelületen konzorciumiaké (Fazekas et al, 2014, Stensel – Makina, 2014). Ennek a gyakorlati alkalmazására napjainkra sokféle biofilmes, eleveniszapos-hibrid rendszerben sor került. Ilyen szelekciót hasznosít az alig tíz esztendeje üzemeltetett granulált iszapos Anammox technológia, valamint a lakossági szennyvizek tisztítására, napjainkra kifejlesztett aerob granulált iszapos (GAS) megoldás is (Pronk et al, 2015). Az utóbbi, a Nereda gömbformába zsugorodó biofilmjében speciális tápanyagellátás ciklizálással még a biológiai többletfoszfor akkumulációt is sikertült megvalósítani.

A szerves anyag, majd N és P eltávolítási igény növekedése és következményei

A nitrifikáció a szennyvíztisztításban a múlt század ötvenes éveire a fejlettebb országokban általános igény lett. A nitrát nitrogénné történő redukciója nélkül azonban az élővizek alga és növényvilága válik nitrátban túltáplálttá, egyidejűleg veszélyt jelentve a csecsemőkre is. A denitrifikáció így a hatvanas évekre vált igénnyé. Szerencsére a nitrát nitrogénné alakítását a heterotrof mikroorganizmusok könnyen, bár drágán biztosíthatják. Csak megfelelő nagyságú, nem levegőztetett, anoxikus iszapos tér biztosítását kell ehhez a rendszerben. Közvetlen ezután, a múlt század hatvanas éveinek végére szükségessé vált a foszfor döntő hányadának az eltávolítása is a szennyvízből az édesvizek eutrofizációjának csökkentésére. Ezt előbb kémiai, majd a hetvenes biológiai többletfoszfor eltávolítással sikerült megoldani. Az utóbbihoz egy további mikroorganizmus csoport, a foszfor-akkumuláló heterotrofok (PAH) szelektív elszaporítására volt szükség. Ehhez az eleveniszapos rendszer elejére egy anaerob tér beiktatása kellett. Abba kell érkeznie a nyersvíznek, melynek az acetát tartalma és a mikroorganizmusok ciklikus környezetváltozása (anaerob/aerob) a PAH mikroorganizmusok szelektív elszaporodását eredményezi. Ezeket rendszerbe építve a múlt század nyolcvanas éveire kifejlesztették a teljes tápanyag eltávolítást is biztosító folyamatos betáplálású eleveniszapos rendszereket. Térfogati teljesítményük a szimultán szerves anyag oxidáció és nitrifikáció miatt ugyanakkor erősen korlátozott, csak 1 kg KOI/m³d tisztítótérfogat körüli. Az ülepített lakossági szennyvíz KOI/TKN arányát figyelembe véve ez mintegy 0,15 kg összes N/m³d tisztítótérfogat nitrogéneltávolító térfogati teljesítménynek felel meg.

A hordozón rögzített statikus, vagy dinamikus biofilmek mélyebb rétegeiben persze denitrifikáció is történhet, amit azonban alig lehet szabályozni. Az ilyen biofilmekben a biológiai többletfoszfor akkumuláció még reménytelenebb. A folyamatosan aerob filmfelület és közel egyenletes tápanyag ellátottság miatt a biofilm mélyebb rétegeiben ahhoz a foszfor akkumuláló heterotrofok (PAH) kevert

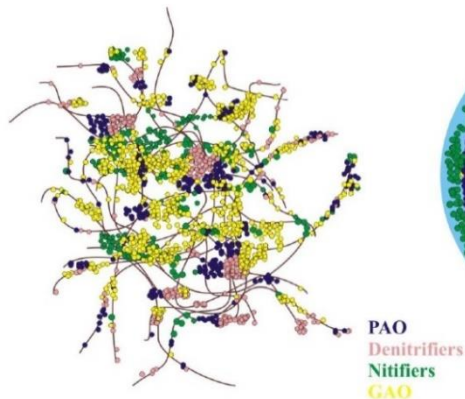
iszapéhoz hasonló szelekciója nem alakulhat ki. Ezt viszont könnyen biztosíthatja a térben ciklizált, biofilmmel integrált eleveniszap (A2/O). Ilyenkor a denitrifikációhoz és a biológiai többletfoszfor eltávolításhoz nincs szükség a biofilm utaztatására sem az egyes tereken keresztül, elég csak az iszapos folyadék áramoltatása. A nitrifikálók ilyen biofilmes szelekciója a hibrid rendszerek térfogati teljesítményét a tisztán eleveniszaposakénak a háromszorosára is növelheti. Ez mintegy napi 3 kg KOI/m³ szerves anyag és csaknem 0,5 kg összes N eltávolító teljesítményt jelent egy köbméter reaktortérre számolva. Előnye a megoldásnak, hogy a hibrid rendszer biofilmje nem terheli az utóülepítőt, ugyanakkor csaknem megduplázhatta az oxikus zónában működő biomassa tömeget. A biofilmtömeg foszforeltávolítása az eleveniszapénál kisebb, ezért a többletfoszfor eltávolítását rendszerint vegyszeresen kell támogatni. Ha ezt az előülepítésnél teszik, a biológia iszapozama alig változik. Az eleveniszapos anaerob térrészben a nyersvíz acetátjával a PAH-ok megfelelő dominanciája jöhet létre, ami kedvező esetben elég lehet a teljes biológiai foszforeltávolításhoz is a már említett, eleveniszapénak többszörös térfogati teljesítménnyel. Sajnos a biológiai foszforeltávolítás az eleveniszapos és hibrid rendszerekben nem kellően stabil, ezért a vegyszeres támogatást rendszerint mindig kiépítik hozzá a foszforeltávolítás folyamatos biztonsága érdekében.

Anaerob és aerob iszapgranuláció és fejlesztése

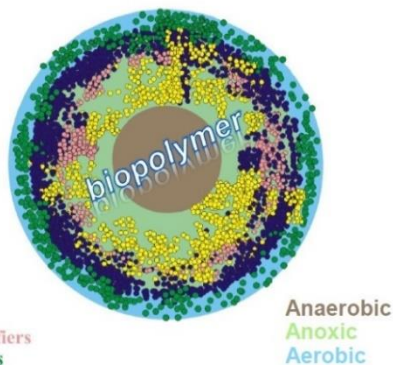
Az élelmiszeripari szennyvizek anaerob tisztításának fejlődése, az iszapgranuláció mindezekkel párhuzamosan, mint ahogy a bevezető is említette, ugrásszerű térfogati-teljesítmény növekedést eredményezett, de csak a szerves anyag eltávolításban. A fejlesztést az ilyen iparágak energiaigénye is generálta. Minimális iszaptermeléssel minél több metánt, s vele energiát igyekeztek kinyerni, még ha az ilyen tisztítás csak a közcsatorna előírásait tudja is csak kielégíteni. Ha a tisztítandó szennyvíz igen nagy mennyiségű ammóniumot, vagy fehérjét tartalmaz, még azt sem. Az anaerob granulált iszap az eleveniszappal szemben ugyanakkor egy nagyságrenddel történő térfogati teljesítménynövelést tett lehetővé mezofil hőmérséklet tartományban, ami azonban a kérdéses ipari vizek döntő részénél biztosítva volt (Fazekas et al., 2013). Legfontosabbnak az anaerob granulált iszapnak a nagy sűrűsége és ülepedési sebessége bizonyult, ami lehetővé tette, hogy a tisztítás elkülönített ülepítés nélkül működjön. A reaktorokban 60 g/l körüli iszapkoncentráció alakítható ki, ami nagy fajlagos térfogati teljesítményt (10-20 kg KOI/m³d) biztosít.

Az anaerob iszapgranuláció kidolgozása ugyanakkor hasonló aerob granuláció kialakítására sarkallta a kutatókat a térfogati teljesítménynövelés érdekében. Különösen ígéretesnek tűnt az aerob granuláció a nitrifikáció térfogati teljesítményének az egyidejű növelésére. Hamarosan kiderült azonban, hogy folyamatos levegőztetéssel aerob iszapgranuláció nem alakul ki (Fazekas et al., 2013). Végül a megfelelő aerob granulációhoz elengedhetetlennek bizonyult a szakaszos, célszerűen iszapréteg alá történő nyersvíz betáplálású, szabályozott, szakaszos levegőztetéssel történő üzemeltetés, amelyek mellett a reaktorban (SBR) történő gyors ülepítés is elengedhetetlen a megfelelő iszapgranulációhoz (GAS). Az aerob granulált iszap nitrogéneltválítása optimális oxigénellátottságnál jónak bizonyult. Később az is kiderült, hogy az iszapgolyócskákban a tápanyag ellátás gondos szabályozásával még a PAH mikroorganizmusok szelekciója is elérhető, mint azt az 1. ábra mutatja. Ez a megoldás azonban csak az utóbbi években került üzemelésre.

Eleveniszap



Aerob granulált iszap



ábra: A mikroorganizmus csoportok elhelyezkedése az átlagosan 30-130 mikron méretű, mechanikailag instabil eleveniszap pelyhekben és a többszöröse méretet elérő tömör, szilárd granulumokban.

(Winkler et al., 2012)

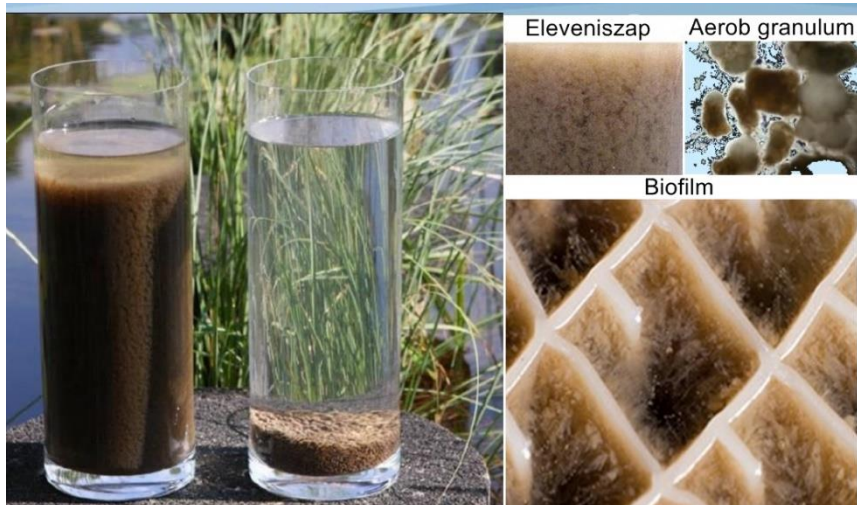
PAO- foszfor akkumuláló, denitrifikáló, nitrifikáló, GAO - glükogén akkumuláló mikroorganizmosok

anaerob, anoxikus, oxikus környezet

Granulált aerob iszapos (GAS) tisztítás (Pronk et al, 2015)

Az aerob iszapgranuláció fejlesztése a jelen évtizedben az anaerobéhoz hasonló eredményt ért el. Teljes tápanyag eltávolításra alkalmas változatuk ma már több nagyüzemben is működik (van Loosdrecht, et al, 2014, Pronk et al., 2015). Az SBR üzemmód, speciális tápanyagellátás és levegőztetés olyan iszapgranulációt eredményezett, melyhez nem szükséges szeparált utóülepítés. Ennek lehetőségét a 2. ábra bizonyítja.

A tisztított víz lebegőanyag tartalma ennek ellenére az eleveniszapos SBR rendszerekéhez hasonlóan kielégíti a tisztítási követelményeket. Ezen túl az aerob granulumok stabilak, szétesésre nem hajlamosak, mint a korábbiak túltáplálás esetén, s nem csak a nitrogén, de egyidejűleg a foszfor eltávolításra is képesek. Természetesen az ilyen granulált iszapnak azért jelentős iszaphozama van. Mintegy az eleveniszaposénak a fele. A granulumokat a foszforeltávolításhoz a (PAH) mikroorganizmusaikkal megfelelő ütemben el kell távolítani, egyébként a foszfát eltávolítása visszaáll egy lényegesen alacsonyabb szintre. Az ilyen rendszerben kialakuló iszapkor éppen ezért mintegy másfélszerese a kis terhelésű eleveniszapos teljes tápanyag eltávolítást biztosító rendszerekének (30 nap körüli), míg a fajlagos iszaphozam közelítőleg fele az ott jelentkezőnek. Érdekes jelenség, hogy az ammónium oxidációja és a nitrát redukciója is a granulum közvetlenül felszín alatti rétegében történik a biofilmekéhez hasonlóan. A golyócskák valamivel mélyebb, tömören rögzült rétegében ugyanakkor foszfor-, és glikogénakkumuláló fajok elszaporodtak el.



ábra: Eleveniszap, granulált iszap (GAS) és biofilm a folyadékfázisban ülepités után.

A nitrogén eltávolítása az ilyen iszapnál teljes hányadában a granulumok felső, szilárdabb kérgében a szimultán nitrifikáció és denitrifikáció révén valósul meg. A nitrogén eltávolítását a levegőztetett ciklus oxigénellátásával lehet szabályozni (közelítőleg 1,5 mg/l körüli), de az ammónium koncentrációja alapján az oxigénkoncentrációt a levegőztetési szakasz vége felé szükségszerűen csökkenteni kell denitrifikáció fokozása érdekében. A golyócskák belsejében a nitrogén eltávolító és foszfor-akkumuláló (ciklikusan betároló) mikroorganizmusok alatt a kívülről épülő iszap tömeg folyamatos bontása, hidrolízise folyik. A golyók felszíni részén, a legnagyobb sebességgel szaporodó heterotrof szervezetek fonalait ugyanakkor protozoák legelészik, tisztítják, hasznosítják. Ezzel ők is hozzájárulnak az iszapgranulációhoz, és fajlagos iszaphozam csökkentéséhez.

Ez az aerob granulált iszapos lakossági szennyvíztisztítási technológia (GAS) időben talán az eddig legutolsónak kidolgozott megoldás, amely Nereda márkanéven ismeretes. Fejlesztése, üzemesítése az Anammox rendszerekénél is hosszabb időt igényelt. A két külföldön megépített „tanuló” üzem után 2010-ben Epeben épült fel a Royal Haskoning DVH első hollandiai aerob granulált iszapos (GAS) hazai üzeme (Ponk et al., 2015). A cég második igazán nagy ilyen hazai üzeme 2013 júliusában lett azután kész Garmerwoldeban. Beüzemelése ugyanazon év őszén történt. Fél év után érte el a teljes tervezett kapacitást. A próbaüzem 2014 márciusától decemberig tartott (Ponk et al., 2015). A március és december között mért eredményei a szerves anyag megfelelő eltávolítása mellett az összes nitrogén 7 mg/l, s az összes foszfor 1 mg/l alá történő csökkentését bizonyították. Fontosnak bizonyult a foszforban gazdag fölös iszap nagyon gyors víztelenítése és betáplálása a rothasztásra, hogy a foszfor visszaoldódása minimális legyen, alig kerülhessen vissza az a tisztításra.

Az SBR rendszerű tisztítóban az előülepitett szennyvíz betáplálása a reaktor alán levő iszaprétegre történik a mintegy fél órás ülepitést követő 1 órás folyadék kiszorításos, dugószerű áramú nyersvíz bevitel mellett (folyadéklevétel felszíni réteg kiszorításával). Így a teljes medencetér fogat folyamatosan vízzel van töltött. A két 9600 köbméteres SBR egységbe valamivel kevesebb, mint napi 4-4 ciklusban (ciklusidő 6,5 óra), váltakozva kerül feladásra naponta 28600 köbméter előülepitett szennyvíz. A ciklusonkénti levegőztetési idő ilyenkor 5 óra. A reaktorokban a HRT ennek megfelelően közelítőleg 2/3 nap, ami viszonylag nagy biológiai (0,1 kg KOI/kg TSSd – 0,8 kg KOI/m³d) terhelést is jelentett a teljes tápanyag eltávolításhoz. A ciklusidő ¾-edét kitévő levegőztetés ugyanakkor jó oxikus időhányadot, szerves anyag és nitrogéneltávolítást biztosított. A próbaüzem

végére egyébként az eleveniszappal oltott üzem 30 perc ülepítés utáni 90 ml/g térkitöltésű iszapja (SVI₃₀, ami (analóg az iszapindexel, vagy Mohlmann indexel) 35 ml/g térkitöltésű granulált iszappá alakult. Ennek az 5 perc ülepedés után mért térkitöltése átlagosan 45 ml/g lett (SVI₃₀), miközben az iszap több mint 80 %-a 0,2 mm részecskeméretűnél nagyobb granulum volt. A rendszerben termelődő iszap tehát igen gyorsan ülepedett. Ennek ellenére az ilyen üzemi tisztításnál valamekkora flokkuláló iszaphányad is keletkezik az iszapban, ami többféle összetevőkből adódik össze, s végül is javítani látszik az iszap vízszűrő képességét, lebegőanyag mentesebb elfolyó vizet produkálva.

A két egység napi átlagos szerves anyag terhelése 14636 kg KOI egyenérték volt, amiből naponta 3900 kg fölösiszap keletkezett, illetőleg került eltávolításra. A GAS tisztító térfogati teljesítménye ennek megfelelően $14636/19200 = 0,75$ kg KOI/m³d, a fajlagos iszaphozama $3900/14636 = 0,27$ kg TSS/kg KOI lett átlagosan. Az üzemeltetésnél a szárazidejű térfogati és biológiai terhelés tehát egyáltalán nem volt nagy. A tisztítást ismertető közleményből azonban nem pontosítható, hogy az esős időszakokban, amikor a kétszeresnél is nagyobb térfogati terhelés érkezett a GAS tisztítóra, hogyan alakult annak a térfogatfajlagos KOI eltávolítása. Valószínű, hogy az meghaladhatta az eleveniszaposakéra korábban megadott 1 kg KOI/m³d értéket. Mindemellett biztonságosnak talán csak a 0,75 kg KOI/m³d fajlagost, biológiai teljesítményt tekinthetjük.

A medencékben az iszapkoncentráció a kezdeti 4 kg/m³-ról a próbaüzem végére megduplázódott. Az iszaptérfogat az igen rövid ülepítés után a medencében 30 % körülnek adódott, ami a 7 méteres folyadékszint esetén alig több 2 méternél. Ez tette lehetővé a ciklusként 28600/8 (3600) köbméter nyersvíz iszapréteg alá, dugószerű áramlással történő folyamatos, 1 óra időtartamban történő bevezetését. Ezot biztosítandó egy 4000 köbméteres puffér medence áll rendelkezésre a reaktorok előtt. A folyadék egyenletes bevezetése, elosztása a medencefenéken kritikus, mert a mintegy 3 méteres vízréteg betáplálása mellett szükség esetén (száraz időszak kisvíz hozama) mintegy 2500 köbméter elfolyó víz (felső vízréteg túlfolyása) iszap alá történő recirkuláltatását is biztosítani kell a denitrifikáció fokozása érdekében. Az eleveniszapos rendszereknél esetenként szükséges 4-5 körüli belső recirkuláció arányával szemben a granulált aerob iszapnál ezt 0,3 körül elégséges. A nagyobb esőzések esetén a két SBR egység hidraulikus terhelését mintegy a duplájára sikerült növelni a száraz ideji 28600 m³/d mennyiségről. Ez a teljes ciklus 6,5 órától 3 órára, s a levegőztetési ciklus 3 órától 1 órára történő csökkentését igényelte ilyenkor, másfélszeresére növelve a folyadékfeladás időtartamát is. A foszforeltávolítást ilyen terheléseknél vegyszeres foszfor kicsapattal támogatták. Ilyenkor 0,18 Fe(III)/P mólárányban adagolták a kicsapószert, amivel 90 %-os foszfor eltávolítást tudtak tartani az SBR egységekben.

A GAS egységeken túl az adott szennyvíztisztító két SBR-jének mintegy másfélszerese kapacitású A/B rendszerű eleveniszapos résszel is rendelkezik, amely a második iszapkörében a denitrifikációhoz metanolt, glicerint használ külső tápanyagként. Ennek a fölösiszapját az új egységek fölösiszapjával együtt kezeli. A rothasztó csurgalékvizének a mellékági nitrogénmentesítésére teljes Sharon nitrítációt használ, részben az iszapsűrítés iszapvizét is használva a denitrifikációhoz.

A GAS tisztító rész fajlagos energiafogyasztása a keverők és iszapos víz recirkulációk, az utóülepítés és iszaprecirkuláció hiánya, a medencék vízszintjének megnövelése és a levegőztetés jobb szabályozása eredményeként lényegesen kisebb az eleveniszapos holland telepek átlagánál. Csak a vízmélység növelése maga 5-10 % energiaigény csökkenést eredményez. Átlagosan így az GAS üzem az eleveniszaposaknál fajlagosan 58-63 %-al kevesebb energiát használt a tisztításhoz. A Garmerwolde-ban üzemelő AB üzem 0,33 kWh/m³ tisztított szennyvíz fajlagosával szebben a granulált aerob iszapos rész 0,17 kWh/m³ fajlagossal üzemelt. Mivel mindkét tisztító 0,5 kg KOI/m³ koncentrációjú ülepített szennyvizet tisztít, az egy kg KOI eltávolítására vetíthető üzemi energiaigény éppen a fenti értékek duplája. Mindenképpen azt igazolja ez, hogy az GAS egység az adott eleveniszaposra vonatkoztatva 51 %-os energia megtakarítással működött. Ráadásul a számításnál az iszapkezelés és az AB üzem mellékági Sharon nitrogéneltávolításának a költségeit a számításnál

figyelman kívül hagyták. A GAS iszából nyerhető metán energiáját is figyelembe véve feltételezhető, hogy az ilyen rendszer is közelít az energetikailag önfenntartó (energia-semleges), vagy egyértelműen energiatermelő szennyvíztisztítási megoldáshoz (Val Del Rio et al., 2014).

Konklúzió

Az aerob granulált iszapos tisztítás azonban elvében nem alkalmas a víz szerves anyagában rejlő energia közvetlen, tehát szekunder biológiai átalakítást megkerülő hasznosítására. Ezzel szemben igen egyszerű berendezésekben, elfogadható térfogati teljesítménnyel képes a szerves anyagok és a tápanyagok jelenlegi igényeket kielégítő tisztítására. A megfelelő főági nitrogéneltávolítás a szerves anyagok túlzott eltávolítása esetén viszont ma még nem tekinthető biztonságosnak. Ez a lassan szaporodó mikroorganizmusok mesterséges immobilizálásával, átoltásával elképzelhető, hogy gyorsítható lesz a jövőben. Alapkérdés ehhez, hogy a biológiai tisztítás, az iszaprohasztás/energia visszanyerés, valamint a maradék iszap továbbhasznosításának összes energiaigénye és költsége hogyan alakul a jövőben. Ezt a közeljövő környezeti feltételeinek és energiaellátottságunknak az alakulása alapvetően befolyásolhatja.

Hivatkozások

Fazekas, B., Kárpáti, Á., Kovács, Zs. (2013) Korszerű szennyvíztisztítási technológiák. Környezetmérnöki tudástár No. 28. Pannon Egyetem. pp. 272.

Fazekas, B., Kárpáti, Á., Kovács, Zs. (2014) Biofilmes eleveniszapos hibrid szennyvíztisztítás. Környezetmérnöki tudástár No. 32. Pannon Egyetem. pp. 180.

Fazekas, B. - Kárpáti, Á. (2014) A szennyvíztisztítás elmúlt évszázada, jelenlegi energia problémái. VÍZMŰ Panoráma. 22 (5) 20-26.

Pronk, M., de Kreuk, M. K., de Bruin, B., Kamminga, P., Kleerebezem, R., Van Loosdrecht, M. C. M. (2015) Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. Water Res. 84, 207-217.

Stensel, H. D. and Makinia, J. (2014) Activated sludge process development. In: Activated Sludge – 100 Years and Counting. Ed. by Jenkins, D. and Wanner, J., IWA publishing 2014. 33-51.

Val Del Río, A., Palmeiro-Sanchez, T., Figueroa, M., Mosquera-Corral, A., Campos, J.L., Mendez, R. (2014) Anaerobic digestion of aerobic granular biomass: effects of thermal pre-treatment and addition of primary sludge. J. Chem. Technol. Biotechnol. 89 (5), 690-697.

Winkler, M.K.H., Kleerebezem, R., Khunjar, W.O., de Bruin, B., van Loosdrecht, M.C.M. (2012) Evaluating the solid retention time of bacteria in flocculent and granular sludge. Water Res. 46 (16), 4973-4980.

Az Orosháza–Gyopárosfürdő geotermikus rendszer üzemelési tapasztalatai víz-geokémiai szempontból

KERÉKGYÁRTÓ TAMÁS

*Magyar Földtani és Geofizikai Intézet, tudományos segédmunkatárs
1143 Budapest, Stefánia út 14.*

*Miskolci Egyetem Kőolaj és Földgáz Intézet, PhD hallgató
3515 Miskolc-Egyetemváros, Hungary*

kerekgyarto.tamas@mfgi.hu

Összefoglalás

Az energetikai célú termálvíz termelés egyik kulcsfontosságú kérdése a visszasajtolással fenntartott hosszú távú működés. Ehhez az adott helyszín minél pontosabb ismerete és regionális gondolkodásmód szükséges. Hazánkban a geotermikus rezervoároknak alapvetően két típusa van. Egyik a repedezett, vagy karsztos alaphegységi, a másik a porózus homokos, homokköves vízadó. A porózus közegbe történő visszasajtolás kivitelezése és fenntartása jóval nehezebb. Az eddigi tapasztalatok alapján Orosháza-Gyopárosfürdőn egy igen jól működő termelő-visszasajtoló rendszer üzemel, melynek sajátossága, hogy a visszatáplálás gravitációsan történik. Ennek vizsgálata és megértése fontos, hiszen a jövőben a hasonló rezervoárakba települő rendszerek tervezését segítheti. Fontos vizsgálnunk és megértenünk, hogy a termeléstől a visszasajtolásig milyen vízminőségi változások mennek végbe és ezek milyen hatással lehetnek a rendszer üzemelésére.

Abstract

Geothermal reinjection is one of necessary measures for the sustainable development of geothermal resources. There are two types of geothermal reservoir in Hungary. One type of geothermal reservoir can be found in the carbonate rocks from the Triassic age, characterized by secondary porosity. The other type of geothermal reservoir is the Pannonian sedimentary reservoir, which is multilayered, composed of sand and shale. This study aims to examine the geothermal system from porous geothermal reservoir in the Orosháza-Gyopárosfürdő. Firstly this study presented the regional hydrogeological and hydro-geochemical system and after examined the water chemical changes between the production and the reinjection wells.

Bevezetés

Magyarország geotermikus adottságai közismertek. Hazánk geotermikus gradiens értéke (~50°C/km) nem csak Földünkön, de európai viszonylatban is átlag feletti. Nem csak országos, de városi, települési szinten is az egyik legfontosabb gazdasági kérdés az importált energia mennyisége. Magyarországon egyre több településen ismerik fel a geotermikus energia felhasználásának hosszú távú előnyeit. Jelenleg legnagyobb arányban a geotermikus energiát hordozó közeget, a hévizet fürdési céllal hasznosítják, de a fűtési célú felhasználás is egyre gyakoribb. A rétegvíz mennyisége véges, ezért fontos odafigyelni a vízadó réteg nyomásának fenntartására, mely csak a kitermelt víz (ugyanabba a hidrodinamikai egységbe történő) visszajuttatásával lehetséges. A víz visszasajtolásának körülményei nem mindenütt azonosak, a földtani felépítés nagyban befolyásolja a visszasajtoló kút üzemelésének sikerességét. Egy jól (és hosszútávon is jól) működő geotermikus rendszer megtervezése regionális szemléletet és alapot igényel. Fontos minél részletesebben

ismernünk az adott terület földtani, vízföldtani, víz-geokémiai, nyomás és hőmérséklet tulajdonságait.

2011 végén Orosháza–Gyopárosfürdön egy mai napig jól működő rendszer épült ki, melynek különlegessége, hogy a vízáadó porózus homokkőbe (mely általában a visszasajtolást igencsak megnehezíti) történő visszasajtolás az egyik kútban szinte gravitációs úton történik. A termelő és visszasajtoló kutak 1560 méter körüli talpmélységűek. A termelt víz hőmérséklete körülbelül 90°C, a visszasajtoló víz 40–60°C körüli, mely nagyban függ a külső hőmérséklettől. A továbbiakban a geotermikus rendszer eddigi működési tapasztalatait vizsgáljuk, a víz-geokémiai eredmények mellett a nyomás, hőmérséklet, hozam változások bemutatásával.

Geotermikus rezervoárok

Ahhoz, hogy egy adott térségbe geotermikus rendszert tervezzünk, fontos ismernünk a terület földtani, vízföldtani, áramlási és víz-geokémiai tulajdonságait. Ezen tényezők alapos megismerését követően egy koncepcionális modell felépítése ajánlott. Ennek eredményeit felhasználva szükséges egy hidrodinamikai modell felépítése, kalibrálása és kapott eredmények figyelembe vétele a kutak helyének kijelölése és a kivitelezés megkezdése előtt.

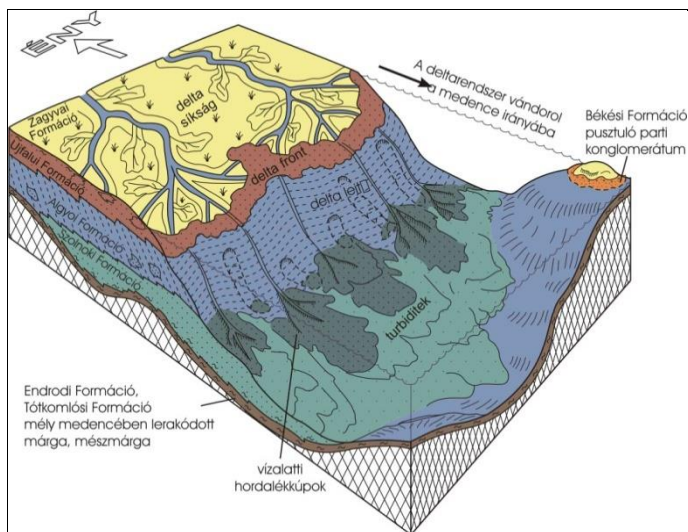
A geotermikus rezervoárok alapvetően két fő típusba sorolhatók Magyarországon. Az egyik típusba (működő termál kutak közel 20%-a [1]) tartoznak a repedezett, karsztosodott, karbonátos rezervoárok, melyek az általában jobb vízvezető képességük és csekélyebb eltömődésre való hajlamuk miatt kedvezőbbek egy geotermikus rendszer telepítését tekintve. Ilyen termelő-visszasajtoló rendszer működik többek között Veresegyházon és Miskolcon is.

A másik típusba a (működő termál kutak közel 80%-a [1]) porózus, homokos, homokkőves medenceüledékekben lévő rezervoárok tartoznak. Ebben az esetben a kisebb pórusméret és ásványkiválások miatti eltömődés veszélyének következtében nehezebb a fenntartható geotermikus fűtési rendszer kiépítése és működtetése. Mégis számos ilyen típusú rendszer üzemel, ilyen például szarvasi, szegedi és orosházi geotermikus rendszer is.

A visszasajtolás szemszögéből a két típus közötti legnagyobb különbség a nyelőképesség, ezáltal a visszasajtolás során fellépő kútfej nyomás nagysága. A legtöbb porózus rezervoárba telepített kútpár vagy kútsoport visszasajtoló kútjaiban a rétegbe való visszainjektáláshoz energia befektetés szükséges, míg a karsztos, repedezett rendszereknél ez a folyamat gyakran gravitációsan, energia befektetés nélkül üzemelhet.

Orosháza-Gyopárosfürdői geotermikus rendszer vizsgálata

A Pannon-medence feltöltődésének modellje (1. ábra) reprezentálja az Alföldet felépítő kainozoos üledékek képződési környezetét. A pretercier alaphegységet alkotó rétegekre először a mélytengeri környezetben képződött Endrődi és Tótkomlói Formáció márga, mészmárga üledékei, majd a turbidites, homokkőves Szolnoki Formáció rakódott. Ezt követően megjelentek a folyóvízi delta környezetre jellemző üledékek, melyet az Algyői Formáció agyagos-homokos, homokos-agyagos rétegei alkotnak. A Szolnoki és Algyői Formációk jelentik a 'klasszikus' alsó-pannon rétegeket.

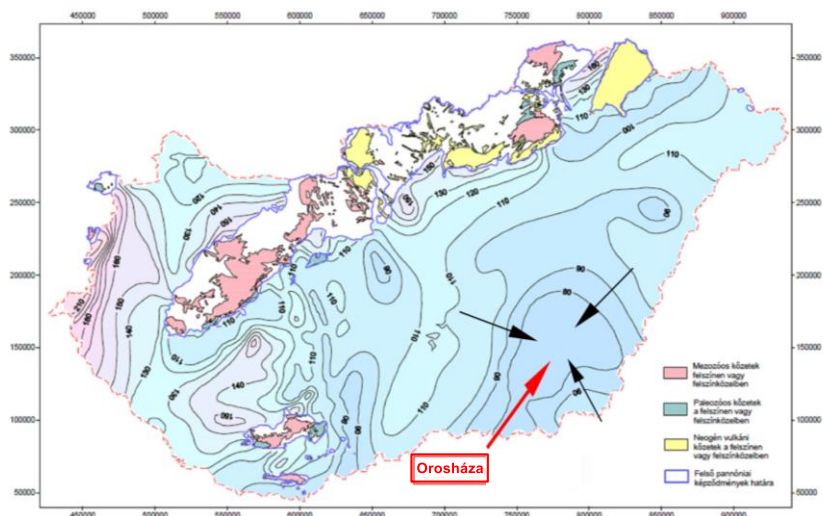


1. ábra. A Pannon-medence feltöltődésének modellje (Juhász Gy.) [2]

A termálvizek egyik legjelentősebb tárolója a delta frontra jellemző homokkőves, agyagos-homokkőves rétegek váltakozásából álló Újfalui Formáció, mely tartalmaz a deltaágak közötti mocsaras környezetben képződött üledékeket is. Erre a delta síkság folyóvízi üledékei (Nagyalföldi és Zagyvai Formáció) települtek. Az Újfalui, Nagyalföldi, Zagyvai formációk képződményei együttesen alkotják a felső-pannóniai rétegeket.

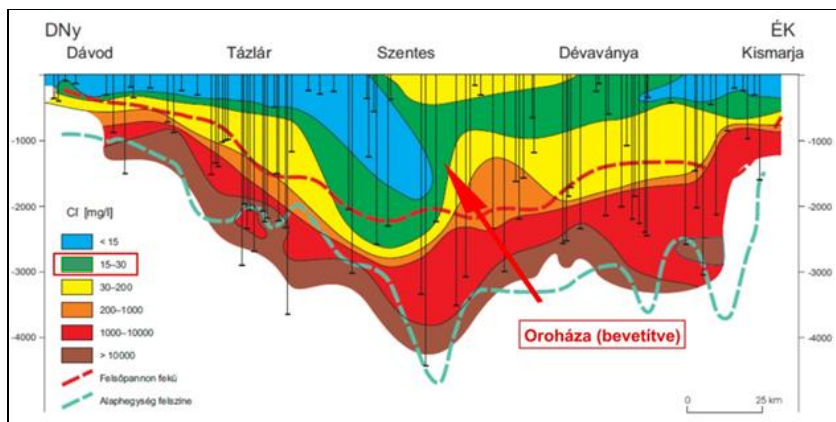
Ezt követően a negyedidőszaki üledékek rakódtak, melyek folyóvízi-tavi környezetben lerakódott finomszemű homokos, homokos-agyagos képződmények. Ezek a képződmények alkotják a fő ivóvízadó rétegeket. Az Orosháza-Gyopárosfürdő geotermikus rendszer kútjai az Újfalui Homokkő formáció rétegeit szűrőzik, mely formációt a területen körülbelül 600–700 méter vastagság jellemzi.

Magyarország felső-pannóniai korú képződményeiben tárolt termálvizeinek nyomáseloszlását a 2. ábra mutatja be. Ez egy 1970-es évek eleji állapotot reprezentáló térkép, mely a természetes áramlási irányokat jelzi. Látható, hogy Orosházai termálvizeinek oldalirányú utánpótlódása főleg ÉK, ÉNy-i, kisebb részben DK-i irányból várható [3].



2. ábra. A felső-pannon termálvizek sűrűség korrekció alapján megadható potenciálviszonyai mBf-ben (~1970) [4]

Az oldalirányú áramlási irányok mellett fontos ismernünk a vertikális áramlási trendeket is. Ennek megértésében többek között a korábbi kutatások során készült felszín alatti vizek összetételének mélységbeli változásai nyújtanak segítséget. A 3. ábra az alföldi DNy–ÉK irányú szelvény menti kutakból vett vizek klorid tartalmának mélységbeli eloszlását mutatja. A mélybe nyúló alacsony klorid tartalom (melyhez legtöbbször alacsony összes oldottanyag-tartalom párosul) intenzív leáramlási, míg a felszín felé felboltozódó magas kloridtartalom feláramlási (valószínűleg egy túlnyomós zóna miatt létrejött) területet jelez.



3. ábra. A Cl^- tartalom eloszlása egy alföldi szelvény mentén [5]

Az Orosháza-Gyopárosfürdő geotermikus rendszerben résztvevő kutak vizei NaHCO_3 -os típusúak, kis Cl^- tartalommal (15-30 mg/l), mely egy intenzív áramlási rendszert meglétére utal. A kutak vizeire viszonylag nagy HCO_3^- tartalom (2900–3000 mg/l) jellemző, mely szerves-anyag lebomlási folyamatokat jelez [4], melyet a viszonylag nagy (7–8 mg/l) fenol tartalom is alátámaszt.

A geotermikus rendszer bemutatása

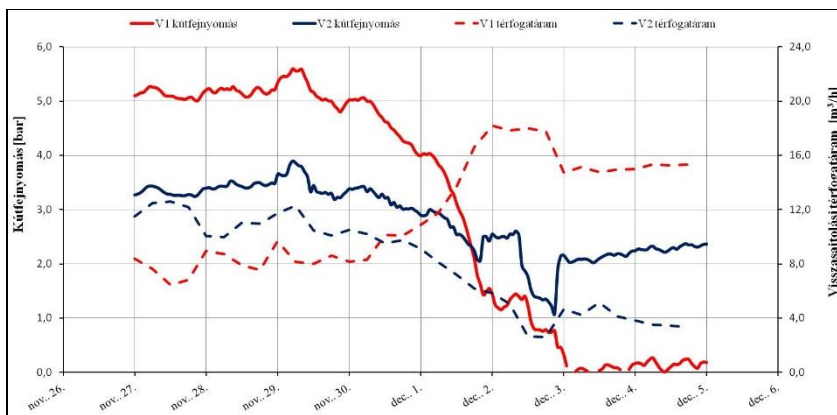
Orosházán a 2010-2011-es években egy termelő- és két visszasajtoló kúttal üzemelő zárt geotermikus rendszer épült ki. A termelőkút kifolyóvíz hőmérséklete közel 90 °C-os, melyet 6 helyiség fűtésére használnak fel. A termelés és a visszasajtolás ugyanazon a felső pannóniai korú, Újfalui Homokkő Formáció vízáadó rétegébe történik. A visszasajtoló víz a külső hőmérséklettől függően körülbelül 40–60°C közötti. A kutak alapadatait az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat. A geotermikus rendszer kútjainak létesítéskori alapadatai

	Orosháza T-4	Orosháza V-1	Orosháza V-2
<i>Talpmélység [m]</i>	1560	1558	1565
<i>Szűrőzött szakasz [m felszín alatt]</i>	1415–1513	1475–1533	1417–1555
<i>Szűrők száma [db]</i>	8	5	4
<i>Szűrőcső mérete (külső/belső) [mm]</i>	101,6/90	102/93,5	114,3/104
<i>Szűrőszövet mérete [mm]</i>	0,4	0,4	0,4
<i>Nyugalmi vízszint [mBf]</i>	90,28	61,01	79,42
<i>Hozam [l/p]</i>	1700	1000	700
<i>Üzemi vízszint [m felszín alatt]</i>	-11,1	-12,7	-21,3
<i>Talphőmérséklet [°C]</i>	1485 m-ben: 101,2	1527 m-ben: 101,4	1561,5 m-ben: 100,5
<i>Kifolyó víz hőmérséklete [°C]</i>	88,2	84,5	88

Látható, hogy a talpmélységük közel azonos, a szűrőzési tartomány az V-1-es visszasajtoló kútban rövidebb. A visszasajtoló kutak a termelő kúttól 800–1000 méteres távolságra ÉNy és DNy-i irányba helyezkednek el. A porózus közegbe telepített termelő-visszasajtoló kútpárnak vagy kútcsoportnak a legnagyobb nehézsége – általában és itt a V-2 kút esetében – az ugyanabba a homoklencsébe történő szűrőzés. Legtöbb esetben az Újfalui formációt az ilyen deltafrontra jellemző heterogén homoklencsék alkotják.

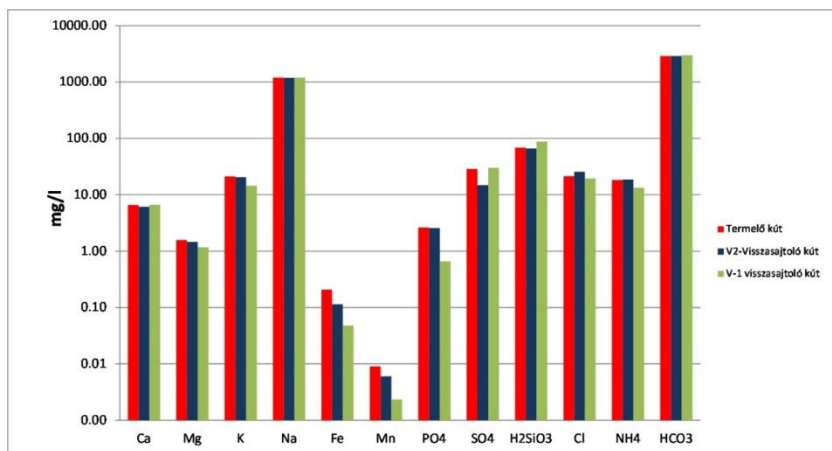
A termelt vízmennyiség 15-30 m³/óra, melynek a 100%-a visszasajtolásra kerül [4]. A 4. ábrán láthatók a visszasajtoló kutak kútfej-nyomásai és tömegáramai az idő függvényében. A termelőkút kútfej-nyomása a termelt vízmennyiség függvényében 3-6 bar között változik [3]. Látható, hogy a V-1 visszasajtoló kút kútfej-nyomása november 30 és december 3 között 5 bar-ról 0 bar-ra csökkent, s azt követően (a mai napig) is 0 bar közelében maradt.



4. ábra. Visszasajtolási nyomás csökkenése a 2011-es év végén [6]

A rendszer üzemelésének hosszú távú fenntartásához fontos, hogy ismerjük a termeléstől a visszasajtolásig esetlegesen bekövetkező vízminőségi változásokat. Sok esetben okoz problémát a kiválások, eltömődések miatt bekövetkező teljesítménycsökkenés.

A 2014-2015-ös években a termelő és visszasajtoló kutak vizeinek mintázására került sor. A vizsgálat célja az volt, hogy a termelő kút és a visszasajtoló kutak között történik-e valamilyen vízkémiai változás, míg a rendszerelemek (gáztalanító, hidrociklon, szűrők, hőcserélő, távvezeték) áthalad. A kapott eredményeket az 5. ábra reprezentálja. Látható, hogy a vizsgált paraméterekben nincs jelentős változás, mely egy jól kiépített rendszert mutat. A V-1-es visszasajtoló kútnál vett vízben a vas és a mangán némi csökkenést jelez, mely nagy valószínűséggel a kútfejnél bekövetkező hirtelen nagy nyomásesésnek köszönhető.



5. ábra. A termelés utáni és visszasajtolás előtti vízminőségi változás vizsgálata

A vízkezelés fontossága a geotermikus rendszerek üzemelésében

A geotermikus rendszerek hosszú távú üzemeltetéséhez nagymértékben hozzájárulhat a vizes közeg által okozott negatív hatású fizikai és kémiai reakcióinak megelőzése. Egy ilyen termálvízzel üzemelő rendszerben felléphetnek korróziós, kiválási és környezetet és ökoszisztémát károsító hatások.

Legtöbb esetben a kutak és a rendszerelemek felszínére kirakódó szulfát, karbonát vagy vashidroxid kiválások nehezítik a megfelelő üzemelést. Ezért fontos a vízösszetétel és annak hatásának pontos ismerete. Érdekes megvizsgálni az adott víztípust, hogy milyen kémiai reakciókra hajlamos. Az esetleges negatív hatások megelőzését segíti, ha ismerjük, milyen ásványfázisokkal mennyire telített vagy telítetlen a víz és ez hogyan változik a nyomás és hőmérsékletváltozás hatására.

Az Orosháza-Gyopárosfürdő geotermikus rendszer szerencsés adottságú, mivel semmilyen beoldódási és üzemelést hátráltató kirakódás, eltömődés nem tapasztalható. Ez elsősorban a nyomás alatt működő zárt rendszernek köszönhető.

Konklúzió

Magyarország geotermikus adottságai kellően ismertek ahhoz, hogy újszerű fejlesztésekkel, komplex gondolkodással, megfelelő együttműködéssel a kiváló földtani adottságainkat nagyobb hatásokkal felhasználjuk. Innovatív megoldásokat kíván a hőenergia felszínre hozatalának és felhasználásának földtani/vízföldtani minél pontosabb megismerésén túlmenően a hatások növelő technológiai kutatásokon keresztül a már meglévő termelések jobb hasznosítása is. A geotermikus energiakészletek hasznosításának növekvő tendenciája a káros anyag kibocsátás és az import energiafüggőségünk csökkentését jelenthetné.

A bemutatott geotermikus rendszer működési tapasztalatai mind hidraulikai, mind vízminőségi szempontból pozitívak, mely azt jelzi, hogy porózus közegbe is lehet jól működő geotermikus rendszereket telepíteni. A jó működés okának vizsgálata és felderítése fontos, mely a jövőbeni hasonló rezervoárakba települő rendszerek tervezését segítheti. Ennek vizsgálata és megértése fontos, hiszen a jövőben a tervezését segítheti.

HIVATKOZÁSOK

- [1] TÓTH A.: Geothermal Energy production and Utilization in Hungary, Geosciences and Engineering, Vol 1. Number 1, pp.315–321 (2012)
- [2] JUHÁSZ Gy.: A Pannon-medence feltöltődésének modellje
- [3] KERÉKGYÁRTÓ, T.: *Az Orosháza-Gyopárosfürdő geotermikus rendszer nyomás, hőmérséklet és áramlás viszonyai – esettanulmány*. ME-KFGI Diplomamunka, Miskolc, 2014. November 20.
- [4] TÓTH Gy., ROTÁRNÉ SZ. A., HORVÁTH I.: A Kárpát-medence magyarországi részének hidrogeológiai modellezése, Felszín Alatti Vizekért Alapítvány jubileumi kiadás, 2003
- [5] VETŐ I., HORVÁTH I., TÓTH GY.: Magyarország termálvizeinek geokémiájának vázlata, Magyar Kémiai Folyóirat, 109–110 évfolyam, 4. szám, Budapest, 2004. december
- [6] SZITA, G.: *A termálvíz visszacsajtolás tapasztalatai Gyopárosfürdőn*. XXI. Konferencia a felszín alatti vizekről, Siófok – 2014. április 2-3.
- [7] TÓTH, A., KERÉKGYÁRTÓ, T., TÓTH, GY., SZITA, G., TOLMÁCS, D., D. K. FENERTY.: *Examination of a geothermal system from a porous geothermal reservoir in the Pannonian Basin in Hungary*. PROCEEDINGS Fortieth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering – Stanford University, Stanford, California, January 26-28, 2015 SGP-TR-204

Treatment of real textile wastewater in an anaerobic - aerobic membrane bioreactor followed by ozonation

Jasmina Korenak¹, Claus Hélix-Nielsen^{1,2}, Irena Petrinic¹

¹University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering
Smetanova ulica 17, SLO-2000 Maribor, Slovenia

²Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering,
Miljøvej 113, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark,

jasmina.korenak@um.si; irena.petrinic@um.si; clhe@env.dtu.dk

Abstract

This study evaluates the performance of biological-physical and chemical treatment process of raw textile wastewater. The physico-biological process consisted of biological anaerobic/aerobic treatment followed by ultrafiltration ultrafiltration (i.e. a membrane bioreactor (MBR) process). The chemical process consisted of ozone oxidation. Experiments were conducted using pilot-scale reactors fed with real textile wastewater. The long-term performances of pilot membrane bioreactor (side-stream) were observed whilst real wastewater containing mostly acid dyes was continuously being fed. The performance and operation of the MBR were evaluated in terms of permeate characteristics and variability (COD, colour, total N, NO_2^- , NH_4^+ , and total P). Additionally, the decolourization processes by ozonation was monitored using UV-Visible spectrophotometry.

Introduction

Treatment of industrial wastewater is specific, needs additional research, and the development of a treatment process for optimizing treatment efficiency. Various types of wastewater treatment processes can be used to treat dye-containing wastewater, include physical such as coagulation [1], activated carbon adsorption [2-5], ion exchange, membrane filtration [6], chemical oxidation with UV/O_3 , $\text{UV/H}_2\text{O}_2$, Fenton reagent [7-10], [11] and advanced oxidation processes [12], named photocatalysis [13, 14], electrochemical [15], sonolysis [16], as well as biological (aerobic/anoxic) [17, 18].

Biological methods are widely used in dye degradation due to being cost-effective and their degradation capabilities. Decolourization of azo dyes can occur under anaerobic, anoxic or aerobic conditions by different groups of microorganisms depending on the enzyme system and microbial metabolites [19-21].

The anaerobic-aerobic MBR process has attracted increasing attention from both researchers and industrialists dealing with wastewater treatment. This is due to the significant advantages offered by anaerobic biological treatment, including the low production of biological waste, low nutrition requirements, and ability to treat high organic loadings [22]. In this way, a significant portion of the dyestuff and other organics could be degraded and oxidized [22, 23].

Nevertheless, biological treatment alone is not sufficient to remove colour, surfactants and the recalcitrant COD fraction to levels for direct discharge. Therefore, additional specific steps like ozonation or advanced oxidation processes are still needed to achieve this goal [24]. Ozone is one of the most attractive alternatives, as it is an extremely strong oxidant which reacts rapidly either by a reaction of molecular ozone or through a radical type reaction involving the hydroxyl radical

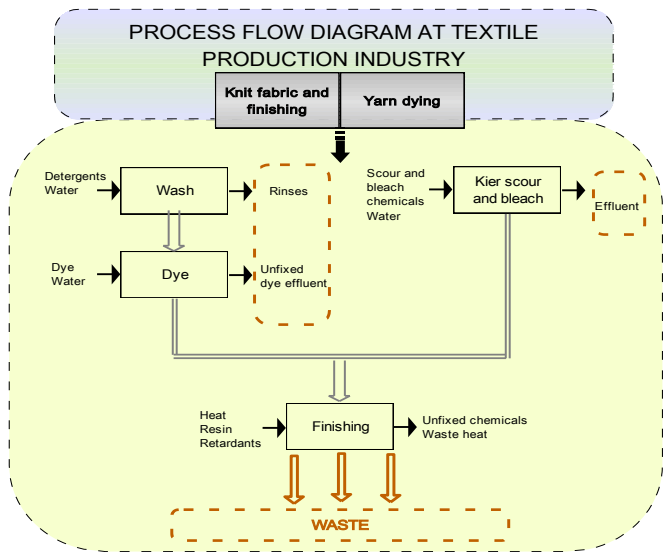
produced by ozone decomposition in water; moreover, it does not produce any solid residue. Hence, it is widely applied as a final polishing step or as a pre-treatment [25-27]. However, high cost of ozone is the main factor limiting wide application of ozonation technology in full scale plants [28, 29]

This work demonstrates operation of the MBR system fed with textile wastewater, consisting mostly of acid dyes. A short ozone treatment was applied to break down those molecules recalcitrant to biological degradation. The objective of this study was to determine favourable operating conditions for estimating the capacity of biodegradation and the quality of the treated-water, with the emphasis on dye degradation. Since, cost is proportional to ozone dose and higher ozone dose is more energy and cost intensive, therefore, the ozonation process was done under different ozone concentrations and the effectiveness was evaluated. Ozonation processes applied for wastewater treatment was evaluated by COD representing the complex organic matrix, and of the absorption coefficient at selected wavelengths 254 nm for dye removal efficiency.

Materials and Methods

Wastewater’s textile composition

Textile wastewater used in the experiments originated from process during the textile production industry which shown in Fig. 1. Water is mostly used for scrubbing the raw material and for steps that require flushing; desizing, scouring or kiering, bleaching, mercerizing, dyeing, washing, neutralization, and salt bath are mostly the process steps that use water. During textile processing, water is mainly used for two purposes: firstly as a solvent for processing chemicals and secondly as a washing and rinsing medium. Apart from this, some water is consumed by an ion-exchange, boiler, cooling water, steam drying, and cleaning.

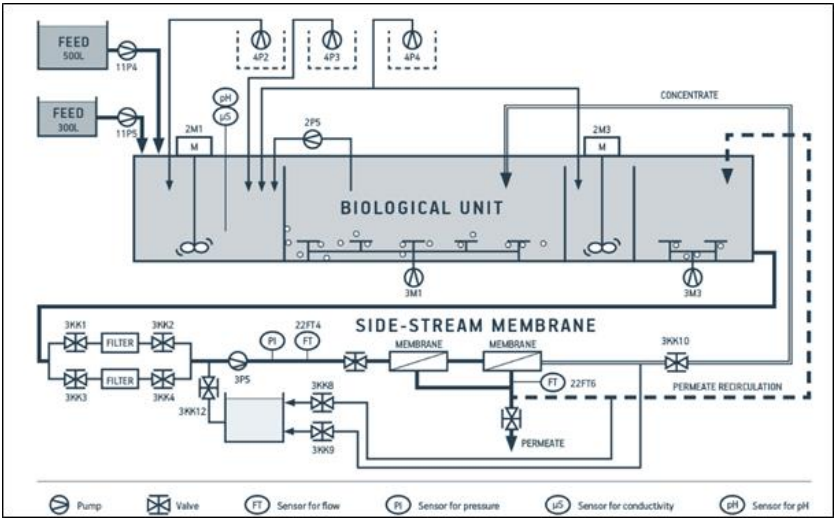


1. Figure. Processes during the textile production industry, where wastewater is consumed.

Process configuration of MBR

A pilot plant of larger capacity with a side-stream UF membrane (pilot plant) was placed within a textile company. After the MBR system stabilised and the activated sludge adapted, permeate was treated additionally with ozone.

A schematic diagram of the side stream MBR pilot system is shown in Fig. 2. The pilot plant used was composed of a bioreactor and an external UF membrane. Pilot plant MBR includes a 2000 L biological reactor. The UF part of the process consisted of one low-pressure submerged pump for the delivery of wastewater to a UF feed tank storage and one a high pressure pump used for feeding the UF membrane. A 5 µm pre-filter was used to remove suspended solids (SS). The UF membrane was implemented as 2 tubular polyvinilidene fluoride (PVDF) membrane modules with a total area of 1.02 m² housed within a plastic cylinder.



2. Figure. Schematic diagram of the pilot plant.

The wastewater was pumped from an equalising tank into the bioreactor. The bioreactor was divided into anaerobic and aerobic parts in order to provide nitrification and denitrification. A pressure reducing valve and a flow-meter were installed for adjusting the air-flow rate. The concentration of oxygen was maintained between 2 and 3 mg/L. The level sensors controlled the level within the bioreactor. The mixed liquor was pumped into the side-stream membrane module by a pump. The technical characteristics of the membrane module are summarised in Table 1.

1. Table. Ultrafiltration membrane module characteristics

Characteristics	Value
Configuration	Tubular (side-stream)
Supplier	Norit X-flow
Membrane	Polyvinilidenfluoride
Active membrane area	0.17 m ² /module
Maximum operating pressure	10 bar
Maximum operating temperature	40 °C
pH range	1-11

The pilot unit was inoculated with activated sludge from the wastewater treatment plant, at a concentration of 3 g MLSS/L approximately. The aeration tank was aerated through a membrane diffuser within the bioreactor's base and the dissolved oxygen concentration was kept within the range of 2–3 mg/l throughout all stages of the experiment. In order to ensure constant reactor volume, part of permeate was recycled into the reactor by means of a level-controlled valve, thus directing permeate either back to the reactor or to the permeate reservoir. The temperature, pH, and oxygen concentration were monitored online through corresponding sensors placed inside the both bioreactors.

Chemical oxygen demand (COD), total nitrogen (TN), ammonium nitrogen (NH₄-N), nitrate nitrogen (NO₃-N), nitrite nitrogen (NO₂-N) and phosphate levels were determined using Standard methods for water and wastewater within ready-made cuvette tests. The colour was determined by a UV/VIS spectrophotometer for samples taken from laboratory unit.

Ozonation setup

Ozonation was used to further degrade the aromatic amines and other organic pollutants that are resistant to biological treatment or were formed as product of the biotransformation. The permeate from the MBR was collected daily during a 1-week period from the MBR pilot plant in special tanks from which they led to the ozonator. The object was to achieve the maximum efficiency of ozonation process and also to be economical. In addition, it has to provide the required COD values for the re-use of treated water in production.

Ozonation samples were carried out at different flow rate through the reactor, 38 L/h, 65 L/h, 110 L/h, 100 L/h and 300 L/h. At each preset flow rate a different concentrations of ozone were set. Each sample was first treated with 35 g/h, followed by 28 g/h, 21 g/h, 14 g/h and 7 g/h. We also did two experiments with the results, which had been pH corrected to pH 12 and 11,5 before ozonation.

Results and discussion

The MBR was operated within real textile wastewater. The pilot unit MBR started running at the end of October 2011 and the measurements were taken until April 2012. Operational time was evaluated overall and calculated in percent, however, the total operational time lasted 79 %, and the rest of the time presents an errors due to pressure (5%), company holidays (7%) pumps (3%), tubing (1%), electricity (2%), and pH (2%) and anti-foam (2%) dosing. During the operation there were some minor operational problems which didn't effect on the treatment, significantly. Mixed textile wastewater samples were drawn from the effluent of the final equalisation tank. The characteristics of the wastewater are outlined in Table 2.

2. Table. Ultrafiltration membrane module characteristics

Parameter	COD (mg/L)	TN (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)
average	878.12	38.19	1.80
(min.-max.)	490 – 1,240	16.68 – 103.00	1.04 – 2.86

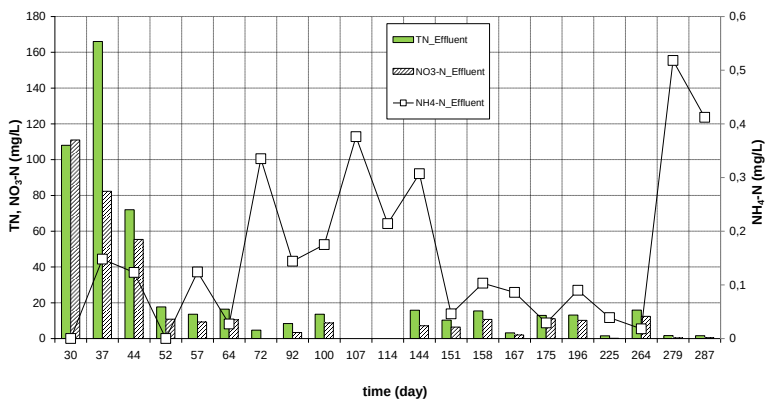
The results of substances removal are shown in the Table 3.

3. Table. Average value of measured parameters in permeate from MBR

Parameter	COD	TN	NO ₃ -N	NH ₄ -N	PO ₄ -P
average	61.39	32.73	21.17	0.16	28.16
(min.-max.)	(22-98.60)	(3.14-166)	(0.01-111)	(0.03-0.38)	(11.20-59)

The organic compounds within the wastewater had been treated successfully by membrane biological reactor. COD removal efficiency was more than 90% in average and the COD values in the effluent were between 40 and 100 mg/L. The measurements of PO₄-P showed that its concentration increased in effluent (Fig.10). As it was expected, the removal efficiency of phosphorous under the operating conditions was unsuccessful, because the system did not consist of any other anaerobic reactor.

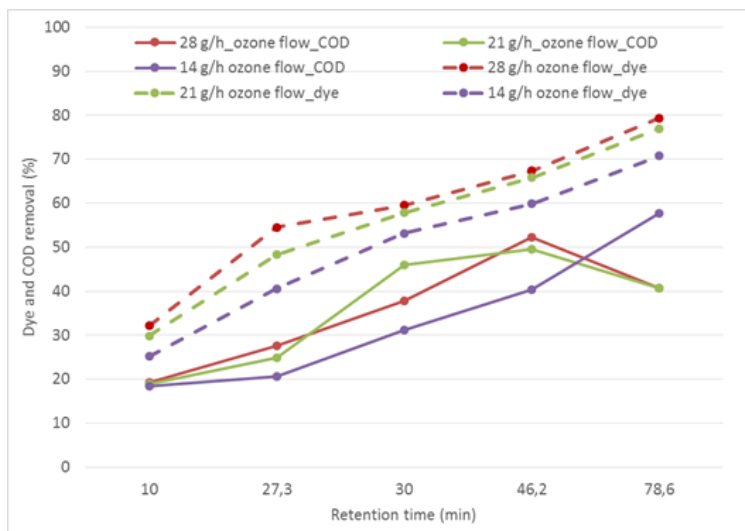
The nitrogen in the wastewaters occurs in the following forms: bound organic nitrogen, ammonium nitrogen (NH₄⁺), free ammonia (NH₃), nitrite (NO₂⁻) and nitrate (NO₃⁻). To effectively remove nitrogen components there should be established optimal conditions (size of the reactor, flow rates, concentration of dissolved oxygen, etc.) for the processes of nitrification and denitrification, respectively.



3. Figure. Removal of nitrogen compounds

The results showed (see Fig. 3) that the nitrogen compounds within the effluent mostly appeared in the form of nitrate nitrogen. Process of denitrification resulted in reduction of nitrate to nitrite and nitrite to nitrogen gas which was carried out under conditions in which no dissolved oxygen is present, micro-organisms by breathing consumed oxygen from the nitrate and nitrite. This indicated that the nitrification had been completed. The removal efficiency of nitrogen compound achieved 45%.

Fig. 4 showed the efficiency of decolourisation at different flow rates of the sample (permeate from MBR), and ozone. Decolourisation were achieve at maximum efficiency in the 3rd segment experiments, where the sample flow rate through the ozonator was the smallest, 38 L/h. Within each segment, decolourisation efficiency followed the pattern of the ozone flow rate 35 g/h and up to 7 g/h.



4. Figure. Dye and COD removal efficiency

Decolourisation achieved maximum efficiency, where the sample flowed through the ozonator at the lowered flow rate and with the retention time of 78.6 min. With increasing the inflow, the efficiency of decolourisation decreases from 80% to 30%. With increasing the ozone dose (from 7 g/h to 28 g/h) the efficiency increased by 10 - 20%. COD removal efficiency was in average lower than colour removal and in effluent was between 40 and 80 mg/L.

Conclusion

Biological treatment with combination of membrane filtration can be used successfully for treating raw textile wastewater. The removal of organic compounds was 90%, respectively and the nitrogen efficiency removal was 45% at the MBR pilot unit. The maintenance of oxygen-limited conditions could be the essential conditions for attaining maximum decolourisation efficiency.

Permeate from the MBR is still slightly coloured, therefore further treatment with ozone was needed. The ozone pilot plant achieved complete water decolourisation and reduction of COD in the effluent, where the maximum effect of a reduction was around 50%, a minimum of approximately 20% (the maximum flow rate of wastewater through the reactor).

Taken together, our results demonstrate that biological treatment with combination of membrane filtration can be used successfully for treating raw textile wastewater.

References

- [1] Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A.,(2005): *Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 44(4), 461-470.
- [2] Yeh, R.Y.-L., Hung, Y.-T., Liu, R.L.-H., Chiu, H.-M., Thomas, A.,(2002): *Textile Wastewater Treatment With Activated Sludge And Powdered Activated Carbon*. International Journal of Environmental Studies. 59(5), 607-622.
- [3] Ahmad, A.A., Idris, A., Hameed, B.H.,(2012): *Color and COD reduction from cotton textile processing wastewater by activated carbon derived from solid waste in column mode*. Desalination and Water Treatment. 41(1-3), 224-231.
- [4] Wang, L.,(2012): *Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*. Journal of Environmental Management. 102, 79-87.
- [5] Ranjithkumar, V., Sangeetha, S., Vairam, S.,(2014): *Synthesis of magnetic activated carbon/ α -Fe₂O₃ nanocomposite and its application in the removal of acid yellow 17 dye from water*. Journal of Hazardous Materials. 273, 127-135.
- [6] Métivier-Pignon, H., Faur-Brasquet, C., Jaouen, P., Le Cloirec, P.,(2003): *Coupling ultrafiltration with an activated carbon cloth for the treatment of highly coloured wastewaters : A techno-economic study*. Environmental Technology. 24(6), 735-743.
- [7] Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D.,(2003): *Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt*. Environmental Science & Technology. 37(20), 4790-4797.
- [8] Xu, X.-R., Li, H.-B., Wang, W.-H., Gu, J.-D.,(2005): *Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate*. Chemosphere. 59(6), 893-898.
- [9] Méndez-Díaz, J.D., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, M.I.,(2009): *Effectiveness of different oxidizing agents for removing sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous systems*. Water Research. 43(6), 1621-1629.
- [10] Turhan, K., Durukan, I., Ozturkcan, S.A., Turgut, Z.,(2012): *Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone*. Dyes and Pigments. 92(3), 897-901.
- [11] Muruganandham, M., Swaminathan, M.,(2004): *Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology*. Dyes and Pigments. 63(3), 315-321.
- [12] Chong, M.N., Sharma, A.K., Burn, S., Saint, C.P.,(2012): *Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralised wastewater treatment*. Journal of Cleaner Production. 35, 230-238.
- [13] Gupta, V.K., Pathania, D., Agarwal, S., Singh, P.,(2012): *Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin-CuS nanocomposite under solar light*. Journal of Hazardous Materials. 243, 179-186.
- [14] Körbahti, B.K., Artut, K., Geçgel, C., Özer, A.,(2011): *Electrochemical decolorization of textile dyes and removal of metal ions from textile dye and metal ion binary mixtures*. Chemical Engineering Journal. 173(3), 677-688.
- [15] Gutiérrez, M.C., Pepió, M., Crespi, M., Mayor, N.,(2001): *Control factors in the electrochemical oxidation of reactive dyes*. Coloration Technology. 117(6), 356-361.
- [16] Dükkancı, M., Vinatoru, M., Mason, T.J.,(2014): *The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: Effects of Fenton type reagents and UV light*. Ultrasonics Sonochemistry. 21(2), 846-853.
- [17] Işık, M., Sponza, D.T.,(2007): *Fate and toxicity of azo dye metabolites under batch long-term anaerobic incubations*. Enzyme and Microbial Technology. 40(4), 934-939.

- [18] Murali, V., Ong, S.-A., Ho, L.-N., Wong, Y.-S.,(2013): *Evaluation of integrated anaerobic–aerobic biofilm reactor for degradation of azo dye methyl orange*. *Bioresource Technology*. 143, 104-111.
- [19] Chen, H.,(2006): *Recent Advances in Azo Dye Degrading Enzyme Research*. *Current Protein and Peptide Science*. 7(2), 101-111.
- [20] Chengalroyen, M.D.,Dabbs, E.R.,(2013): *The microbial degradation of azo dyes: minireview*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 29(3), 389-399.
- [21] Solís, M., Solis, A., Pérez, H.I., Manjarrez, N., Flores, M.,(2012): *Microbial decolouration of azo dyes: A review*. *Process Biochemistry*. 47(12), 1723-1748.
- [22] Huang, X., Xiao, K., Shen, Y.,(2010): *Recent advances in membrane bioreactor technology for wastewater treatment in China*. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*. 4(3), 245-271.
- [23] De Jager, D., Sheldon, M.S., Edwards, W.,(2014): *Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system*. *Separation and Purification Technology*. 135, 135-144.
- [24] Ledakowicz, S., Solecka, M., Zylla, R.,(2001): *Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes*. *Journal of Biotechnology*. 89(2–3), 175-184.
- [25] Perkowski, J., Kos, L., Ledakowicz, S.,(1996): *Application of Ozone in Textile Wastewater Treatment*. *Ozone: Science & Engineering*. 18(1), 73-85.
- [26] Soares, O.S.G.P., Faria, P.C.C., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R.,(2007): *Ozonation of Textile Effluents and Dye Solutions in the Presence of Activated Carbon under Continuous Operation*. *Separation Science and Technology*. 42(7), 1477-1492.
- [27] Somensi, C.A., Simionatto, E.L., Bertoli, S.L., Wisniewski Jr, A., Radetski, C.M.,(2010): *Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater*. *Journal of Hazardous Materials*. 175(1–3), 235-240.
- [28] Chu, L., Wang, J., Wang, B., Xing, X.-H., Yan, S., Sun, X., Jurcik, B.,(2009): *Changes in biomass activity and characteristics of activated sludge exposed to low ozone dose*. *Chemosphere*. 77(2), 269-272.
- [29] Manterola, G., Uriarte, I., Sancho, L.,(2008): *The effect of operational parameters of the process of sludge ozonation on the solubilisation of organic and nitrogenous compounds*. *Water Research*. 42(12), 3191-3197.