



Pannon Egyetem

Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

VÍZ- ÉS SZENNYVÍZKEZELÉS MEMBRÁN SZEPARÁCIÓS ELJÁRÁSOK SEGÍTSÉGÉVEL

DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS

Készítette:
Lakner Gábor
okleveles környezetmérnök

Témavezető:
Bélafiné Dr. Bakó Katalin
egyetemi tanár

DOI:10.18136/PE.2018.698

Pannon Egyetem
Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai
Kutatóintézet

2018

VÍZ- ÉS SZENNYVÍZKEZELÉS MEMBRÁN SZEPARÁCIÓS ELJÁRÁSOK SEGÍTSÉGÉVEL

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a
Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és anyagtudományok Doktori Iskolája
keretében

Vegyészmérnöki tudományágban

Írta: **Lakner Gábor** okleveles környezetmérnök
Témavezető: Bélafiné Dr. Bakó Katalin egyetemi tanár

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

Bélafiné Dr. Bakó Katalin

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: Dr. Hodúr Cecília

igen /nem

.....

Bíráló neve: Dr. Szederkényi Gábor

igen /nem

.....

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,

.....

(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,

.....

(az EDHT elnöke)

KIVONAT

A vízzel, mint a század legfontosabb nyersanyagával való gazdálkodásban döntő szerepet játszanak a vízkezelési technológiák, amelyek között egyre elterjedtebbek a membránszeparációs eljárások. A doktori munka során membránszeparációs műveletekkel kombinált eljárások alkalmazási lehetőségeit vizsgáltam három, konkrét víztechnológiai probléma megoldása kapcsán:

Az első kutatási fejlesztési feladat ivóvíz és kazántápvíz előállítás volt felszíni vizekből ultraszűrést alkalmazó mobil technológia segítségével. A feladatot egy kétlépcsős, mobil vízkezelő rendszerrel oldottam meg, mely kiválóan alkalmas a nagy lebegőanyag tartalmú tápvizek kezelésére. A javasolt összeállításban az előklórozásos koagulációs, flokkulációs lépést követően egy ferdelemezes ülepítő került beépítésre, amely sikeresen tehermentesítette az ultraszűrő berendezést, csökkentve a nagyobb mértékű eltömődés veszélyét, ezáltal egy megbízhatóan működő, robusztus, jó minőségű ivóvizet biztosító rendszert lehetett kiépíteni, minimális energiafelhasználás mellett.

A második feladat szennyezett felszín alatti vizek tisztítása volt nanoszűrés és fordított ozmózis felhasználásával egy felhagyott ipari terület (korábban bőrgyár) rekultivációja keretében. A felszín alatti víz szennyezőanyag mentesítését koagulációval, flokkulációval, ülepítéssel, homok-szűréssel és ioncserével kombinál membrános technikákkal végeztem el. A komplex eljárás eredményeként a technológia képes volt a szennyezőanyagokat a kívánt szintre csökkenteni, minimális hulladékképződés mellett.

A harmadik feladat gázfázisú károsanyag (NH_3) eliminálása volt ipari szennyvízből tovább-hasznosítható formában, membrán kontaktor segítségével. Megoldásához folyadék-folyadék membránkontaktort használtam, ahol az ammónia tartalmú kezelendő szennyvíz a betáplálás oldali tartályban a köpenyoldalon keringett, míg a kapilláris csöves membránmodul csöveiben kénsav oldat áramlott. A szennyvíz pH-jának beállításával elérhettem, hogy a primer oldalon oldott állapotban lévő ammónia szabad gázként szabaduljon fel, s így átjusson a szekunder oldalra, ahol reagált a szorbens kénsavval és ammóniumsulfát oldat keletkezett, amely műtrágyaként felhasználható.

Mivel folyadék-folyadék membrán kontaktor eljárások a vízkezelési problémák megoldásának talán legperspektivikusabb ágát képviselik, ezért részletesen foglalkoztam a membránon való anyagtranszport kérdésével. A kidolgozott modellek az irodalomban fellelhetőkhöz képest részletesebben leírják a folyamatokat, elősegítik azoknak jobb megértését, a gyakorlatban jobban alkalmazhatók és ennél fogva lényegesen hozzájárulhatnak a technológia és a berendezés továbbfejlesztéséhez.

A dolgozatban bemutatott rendszerek megtervezése, kidolgozása során meglévő eljárásokat, műveleteket használtam fel, azonban a célok eléréséhez ezeket újszerű, innovatív módon kellett kombinálnom, alkalmaznom és adaptálnom.

ABSTRACT

Water treatment technologies play a decisive role in the management of water, the most important raw material in this century. Compared to conventional techniques, the application of membrane separation procedures offers clear benefits owing to their favourable properties. In my thesis I studied the possibilities of using processes combined with membrane separation to solve three specific water technology problems.

The first research and development task was producing drinking and boiler make-up water from surface water using mobile technology based on ultrafiltration. I resolved the task with a two-stage, mobile water treatment system that is excellent for handling feed water with suspended solids. Following the pre-chlorination coagulation and flocculation step, a lamella settler was introduced that successfully disencumbered the ultrafiltration equipment, reducing the risk of increased clogging. This meant we could build a reliable, robust, high-quality drinking water system with minimum energy consumption. Further testing of the technology is needed in the future to gain a better understanding of its limits and performance not just with lake water but also including river or well water.

The second task was cleaning contaminated groundwater using nanofiltration and reverse osmosis during the recultivation of an abandoned industrial site (formerly a leather factory). The groundwater contamination was eradicated using membrane separation technology, with nanofilter and reverse osmosis membrane modules in combination with coagulation, flocculation, sedimentation, sand filtration and ion exchanging. As a result of the complex process, the technology was able to reduce the pollutants to the desired level, generating minimal waste.

The third task was to eliminate gaseous pollutants (NH_3) from industrial wastewater in a usable form with the help of membrane contactors. A liquid-liquid membrane contactor was used, where the wastewater containing ammonia was circulated from the feed reservoir tank through the shell side, while on the lumen side of the hollow fiber membrane module a sulfuric acid solution was circulated. Adjusting the pH of the wastewater means the ammonia dissolved on the primary side is released as free gas to pass through to the secondary side, where the sorbent reacts with sulfuric acid to create ammonium sulfate solution, which has the beneficial property of being usable as fertiliser.

Since liquid-liquid membrane contactor processes represent perhaps the most promising aspect of solving water treatment problems, I dealt with the issue of material transport on the membrane in detail. The developed models and their improved versions (not included in the thesis) describe the processes in more detail than in literature, helping to understand them better, to make them more useful in practice, and therefore to make a significant contribution to the further development of technology and equipment.

During the design and development of the systems presented in the thesis I used existing procedures and processes, but to achieve the objectives these techniques had to be combined, applied and adapted in a novel and innovative way. The three research and development tasks enabled me to illustrate how to make a bridge between classical R&D and operational implementation, how these two areas can build on each other's results to achieve the desired goal.

AUSZUG

Das Wasser kann der wichtigste Rohstoff in diesem Jahrhundert sein, daher spielen die Wasseraufbereitungstechnologien – ins besondere Membrantrennverfahren – eine entscheidende Rolle in der Wirtschaft. In der Doktorarbeit wurden die Möglichkeiten der Anwendung von Prozessen in Kombination mit der Membrantrennung bei der Lösung von drei spezifischen wassertechnischen Problemen untersucht.

Das erste Forschungsentwicklungsproblem bestand in der Herstellung von Trink- und Kesselzusatzwasser aus Oberflächenwasser. Für die Lösung ist ein zweistufiges, mobiles Wasseraufbereitungssystem vorgeschlagen worden, dass es hervorragend für den Umgang von Kesselzusatzwasser mit hohem suspendierten Feststoffgehalt geeignet ist. Nach dem Vorchlorierungs-Koagulations-Flockungsschritt wurde ein Lamellen-Abscheider eingeführt, der die Ultrafiltrationsausrüstung erfolgreich entlüftet und das Risiko einer erhöhten Verstopfung reduziert, so dass ein betriebssicheres, robustes und qualitativ hochwertiges Trinkwassersystem mit minimalem Energieverbrauch aufgebaut werden konnte.

Die zweite Aufgabe war die Reinigung von kontaminiertem Grundwasser bei der Rekultivierung eines stillgelegten Industriegeländes (ehemals Lederfabrik), bei dem die Grundwasserkontamination mittels Membranseparationstechnologie abgeführt wurde. Nanofilter- und Umkehrosmose-Membranmodule wurden in Kombination mit Koagulation, Flockung, Sedimentation, Sandfiltration und Ionenaustausch verwendet. Als Ergebnis des komplexen Prozesses konnte die Technologie die Schadstoffe auf das gewünschte Niveau mit minimaler Abfallerzeugung reduzieren.

Das dritte Projekt bestand darin, gasförmiges Schadstoff (NH_3) aus Industrieabwässern mithilfe eines Membrankontaktors zu beseitigen. Um dies zu lösen, wurde ein Flüssig-Flüssig-Membrankontaktor verwendet, wobei das Ammoniak enthaltende Abwasser auf der Mantelseite des Beschickungsbehälters zirkuliert wurde, während eine Schwefelsäurelösung auf der Rohrseite des Kapillarrohrmembranmoduls strömte. Durch Einstellen des pH-Wertes des Abwassers wird auf der Primärseite gelöstes Ammoniak als freies Gas freigesetzt, um die Sekundärseite zu passieren, wo das mit dem Sorptionsmittel Schwefelsäure reagiert und Ammoniumsulfatlösung erhalten wird, was als Düngemittel verwendet werden kann.

Da die Flüssig-Flüssig-Membrankontaktor-Prozesse vielleicht den vielversprechendsten Aspekt zur Lösung von Wasserbehandlungsproblemen darstellen, wurde ausführlich mit dem Thema des Materialtransports durch die Membrane beschäftigt. Die entwickelten Modellen beschreiben die Prozesse detaillierter als in der Literatur, helfen diese besser zu verstehen, sind in der Praxis nützlicher und leisten somit einen wesentlichen Beitrag zur Weiterentwicklung von Technologie und Ausrüstung.

Bei der Konzeption und Entwicklung der in der Dissertation vorgestellten Systeme wurden bestehende Verfahren und Operationen verwendet, aber sie auf neuartige und innovative Weise kombiniert, angewendet und angepasst werden mussten.

Tartalomjegyzék

| | |
|---|----|
| 1. BEVEZETÉS..... | 9 |
| 2. CÉLKITŰZÉSEK..... | 10 |
| 3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS | 11 |
| 3.1. A KERESZTÁRAMÚ (CROSS FLOW) MEMBRÁNSZŰRÉS | 11 |
| 3.2. NYOMÁSKÜLÖNBSÉGEN ALAPULÓ MEMBRÁNOS MŰVELETEK | 14 |
| 3.3. MEMBRÁN ELLENÁLLÁS MODELL, ELTÖMÖDÉS | 16 |
| 3.4. A NYOMÁSKÜLÖNBSÉGEN ALAPULÓ MEMBRÁNOK ÉS ELJÁRÁSOK ALKALMAZÁSA A VÍZKEZELÉSBEN ÉS REMEDIÁCIÓBAN..... | 18 |
| 3.5. MEMBRÁNKONTAKTOROK | 25 |
| 3.6. GÁZOK SZEPARÁCIÓJA MEMBRÁNKONTAKTOROK SEGÍTSÉGÉVEL | 26 |
| 3.7. KOMPONENSFLUXUS MEMBRÁNKONTAKTOROKBAN | 28 |
| 4. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK | 35 |
| 4.1. VÍZKEZELÉS: IVÓ- ÉS TECHNOLÓGIAI (KAZÁNTÁP) VÍZ ELŐÁLLÍTÁS KÉTLÉPCSŐS MEMBRÁNNAL KOMBINÁLT KONTÉNERES RENDSZERBEN | 35 |
| 4.2. FELHAGYOTT IPARI TERÜLET (BÖRGYÁR) REKULTIVÁCIÓJA – FELSZÍN ALATTI VÍZ SZENNYEZŐANYAG- MENTESÍTÉSE MEMBRÁNNAL KOMBINÁLT TECHNOLÓGIA SEGÍTSÉGÉVEL..... | 37 |
| 4.3. Ipari szennyvíztisztítás: káros anyag (ammónia) kibocsátás csökkentése membránkontaktorral | 38 |
| 5. EREDMÉNYEK | 39 |
| 5.1. Többlépcsős, flexibilis és mobil vízkezelő technológia kidolgozása membrántechnológia segítségével..... | 39 |
| 5.1.1. FELSZÍNI VIZEK, VÍZFORRÁSOK | 39 |
| 5.1.2. CÉLKITŰZÉSEK, A KONKRÉT VÍZKEZELÉSI PROBLÉMA | 39 |
| 5.1.3. A LAKOSSÁGI IVÓVÍZ ELŐÁLLÍTÁSÁHOZ SZÜKSÉGES TECHNOLÓGIA | 40 |
| 5.1.4. A KAZÁNTÁPVÍZ ELŐÁLLÍTÁSÁHOZ SZÜKSÉGES TECHNOLÓGIA..... | 43 |
| 5.1.5. A KÉT KONTÉNER MŰKÖDTETÉSE..... | 44 |
| 5.1.6. A RENDSZEREK TESZTELÉSE..... | 45 |
| 5.2. Felhagyott ipari terület (börgyár) rekultivációja - Felszín alatti víz szennyezőanyag - mentesítése membránnal kombinált technológiával..... | 49 |
| 5.2.1. A KUTATÁS-FEJLESZTÉSI FELADAT HÁTTERE | 49 |
| 5.2.2. A SZENNYEZÉSEK FORRÁSAI, KITERJEDÉSE..... | 50 |
| 5.2.3. A KEZELETLEN VÍZ ÉS A CÉLÉRTÉKEK | 51 |
| 5.2.4. A TERVEZETT ELJÁRÁS | 52 |
| 5.2.5. A MEMBRÁNOS VÍZTISZTÍTÓ RENDSZER ÖSSZEÁLLÍTÁSA, MŰKÖDTETÉSE..... | 56 |
| 5.2.6. TESZTEREDMÉNYEK..... | 57 |
| 5.3. Membránkontaktor alkalmazása ammónia ipari szennyvízből való kinyerésére | 59 |
| 5.3.1. A KUTATÁSI-FEJLESZTÉSI FELADAT ÁLTALÁNOS BEMUTATÁSA, CÉLKITŰZÉS | 59 |
| 5.3.2. A technológia felépítése | 60 |
| 5.3.3. Mérési eredmények | 62 |
| 5.3.4. Az anyagátadási folyamat modellezése..... | 63 |
| 5.3.5. Az eredmények értékelése..... | 68 |
| 6. ÖSSZEFOGLALÁS..... | 72 |
| 7. JELÖLÉSJEGYZÉK | 75 |
| 8. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK..... | 76 |
| 9. IRODALOMJEGYZÉK | 80 |
| 10. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK..... | 88 |

Ábrajegyzék

| | |
|--|----|
| 1.1. ábra A környezetvédelmi technológiák szerepe a fenntartható(bb) fejlődésben | 9 |
| 3.1 ábra A keresztáramú membránszűrés folyamata | 11 |
| 3.2 ábra Spirál membránmodul felépítése (Baker, 2004) | 12 |
| 3.3 ábra Csöves elrendezésű membránmodulok (Baker, 2004) | 12 |
| 3.4 ábra Kapilláris csöves elrendezésű membránmodul (Baker, 2004) | 13 |
| 3.5 ábra Nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások jellemzői | 15 |
| 3.6 ábra Ózonizálás membrán eltömődés gátló hatása (Sartor és mtsai, 2008) | 18 |
| 3.7 ábra Fan és mtsai (2014) által kiépített komplex membrános vízkezelő rendszer | 21 |
| 3.8 ábra Lopes és mtsai (2013) által tesztelt membránnal integrált víztisztító rendszer elvi sémája | 21 |
| 3.9 ábra Lopes és mtsai (2013) által alkalmazott nanoszűrő technológia üzemeltetési módjai | 22 |
| 3.10 ábra Sartor és mtsai (2008) által tesztelt membránnal integrált víztisztító rendszer felépítése | 22 |
| 3.11 ábra Sartor és mtsai (2008) által vizsgált membránnal integrált vízkezelő technológia egyes lépéseinek tisztítási hatékonysága | 23 |
| 3.12 ábra. A 2. számú víztisztító konténer sémája a Gáz-folyadék membránkontaktor oldószer regenerálással | 25 |
| 3.13 ábra Membránkontaktoros rendszer elvi vázlata és a membránkontaktor belső felépítése | 29 |
| 3.14 ábra Anyagtranszport membránon keresztül a soros ellenállás modell esetén | 30 |
| 3.15 ábra Az ammónia kénsavval, folyadék-folyadék membránkontaktorban történő eltávolításának elvi folyamata | 33 |
| 4.1 ábra Az alkalmazott membránkontaktor | 38 |
| 5.1 ábra Az 1-es számú víztisztító konténer folyamat ábrája | 41 |
| 5.2 ábra Az 1-es számú konténer belső kialakítása | 43 |
| 5.3 ábra A 2. számú víztisztító konténer sémája | 44 |
| 5.4 ábra A 2. számú konténer belső kialakításának képe | 44 |
| 5.5 ábra Az 1. sz. konténer szoftverének grafikus felülete | 45 |
| 5.6 ábra A 2. sz. konténer szoftverének grafikus felülete | 45 |
| 5.7 ábra A zavarosság alakulása | 47 |
| 5.8 ábra A vaskoncentráció alakulása | 47 |
| 5.9 ábra A TOC koncentráció alakulása | 47 |
| 5.10 ábra A vezetőkép. (sókoncentráció) alakulása | 47 |
| 5.11 ábra A SiO ₂ koncentráció időbeli változása, mint a tesztidő függvénye | 47 |
| 5.12 ábra A tervezett eljárás folyamatábrája | 53 |
| 5.13 ábra Az RO-I membrán szeparációs rendszer fényképe | 55 |
| 5.14 ábra Az RO-II membrán szeparációs rendszer fényképe | 55 |
| 5.15 ábra A szennyvízkezelő rendszer | 56 |
| 5.16 ábra Az irányító szoftver grafikus felülete | 56 |
| 5.17 ábra Az ammónia eltávolításra alkalmazott membránkontaktoros rendszer vázlata | 61 |
| 5.18 ábra Az ammónia eltávolítására szolgáló membrán kontaktoros berendezés megvalósítása | 61 |
| 5.19 ábra Az ammóniakoncentráció a kezelési idő függvényében membránkontaktornál különböző hőmérsékleteken | 62 |
| 5.20 ábra Az ammónia membránon keresztüli diffúziójának sémája síkmembrán esetén | 63 |
| 5.21 ábra Az aktiválási energia értelmezéséhez | 66 |
| 5.22 ábra A membránkontaktor bemeneti (Shell side) oldalának elrendezése az anyagátadási folyamat modellezéséhez | 67 |
| 5.23 ábra A koncentrációhányados logaritmus a kezelési idő függvényében membránkontaktornál különböző hőmérsékleteken. A szimbólumok a mért értékek, a vonal a lineáris modellből (7.22) számított | 69 |
| 5.24 ábra Az $\ln K$ a hőmérséklet reciprokának a függvényében az aktiválási energia meghatározásához | 70 |

Táblázatjegyzék

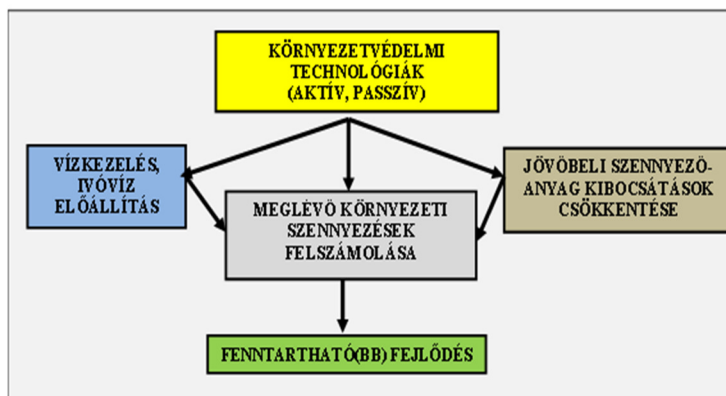
| | |
|---|----|
| 4.1. Táblázat. Az 1-es konténer főbb technológiai lépéseire tartozó berendezések jegyzéke | 35 |
| 4.2. Táblázat. A 2-es konténer főbb technológiai lépéseire tartozó berendezések jegyzéke | 35 |
| 4.3. táblázat. A nyersvíz és a tisztított víz főbb paramétereinek meghatározási módszerei | 36 |
| 4.4. Táblázat. A bőrgyár rekultivációjához alkalmazott technológia berendezéseinek jellemzői | 37 |
| 5.1. Táblázat. Különböző vízforrások néhány főbb jellemzője | 39 |
| 5.2. Táblázat. A nyersvíz főbb paramétereinek várható és a tisztított vízzel szembeni elvárt értékek | 39 |
| 5.3. Táblázat. A tisztított és tisztítatlan szennyvízre vonatkozó jellemzők | 47 |
| 5.4. Táblázat. A kitermelt talajvíznek a tisztítás előtti jellemzői és a tisztított víznek a KVM „D” szennyezettségi határértékei (célértékek) | 51 |
| 5.5. Táblázat. A kitermelt talajvíz tisztítás előtti és utáni jellemzői a KVM „D” szennyezettségi határértékeinek feltüntetésével | 57 |
| 5.6. Táblázat. A komplex membrános víztisztító rendszer üzemelése során keletkező hulladékok és azok sorsa | 58 |
| 5.7. Táblázat. Az ammónia eltávolítást célzó műszaki alternatívák egyes jellemzői | 60 |
| 5.8. táblázat. Az 5.23. ábra alapján számított meredekség, m_Q és az (teljes) anyagátadási együttható, K a regressziós jellemzőkkel a T kezelési hőmérséklet függvényében | 69 |

1. BEVEZETÉS

A XXI. század emberének egyik legnagyobb problémája az ipari forradalom óta egyre növekvő, s napjainkra már globális méreteket is öltő, széleskörű környezeti problémák kezelése, megoldása. A technika fejlődése - a civilizáció energiaéhsége - erősen igénybe veszi a Föld által kínált különböző erőforrásokat, közöttük jellemzően a fosszilis eredetűeket, mint a kőolajat, a földgázt és a szenet. Az energiahordozók intenzív kiaknázása azonban – elsősorban az ipari forradalom óta – a környezetben negatív változásokat idézett és idéz elő napjainkban is. Nyilvánvaló, hogy a Föld által képviselt véges rendszerben a végtelen emberi fejlődés nem valósulhat meg, ezért arra kell törekedni, hogy a jövőbeni fejlesztések, technológiai áttörések a természeti környezettel egyensúlyban, fenntartható módon történjenek.

Egy megfelelő egyensúly kialakításának érdekében ember és természet között, az eddig okozott károkat orvosolni, a jövőbelieket pedig - aktív cselekvéssel - csökkenteni, elkerülni kell. Ennek tükrében az elkövetkező években, évtizedekben elsőbbséget kell, hogy élvezzen a megfelelő ivóvízbázisok biztosítása. Ez a feladat már napjainkban is komoly gondot jelent, ugyanis bolygónk mintegy 7 milliárdos népességének 20-30%-a nem jut megfelelő mennyiségű és minőségű ivóvízhez (Greenlee és mtsai, 2009; Macedonio és mtsai, 2012).

A meglévő ivóvízbázisok aktív védelméhez hozzá kell, hogy tartozzon az ipari termelésből a talajba, a felszíni- és felszínalatti vizekbe kikerült szerves (pl. oldószer) - és szervetlen (pl. nehézfém) szennyezések felszámolása, az antropogén eredetű terhelésnek kitett területek dekontaminálása, rehabilitációja. Ezzel párhuzamosan természetesen szükség van olyan aktív és/vagy passzív („end of pipe”) környezetvédelmi technológiák alkalmazására is, amelyekkel a jövőbeli károsanyag kibocsátás észszerű, a környezet szempontjából hosszútávon is elviselhető szintre szorítható vissza lehetőleg hasznosítható mellék-, végtermék keletkezése közben (1.1. ábra).



1.1. ábra. A környezetvédelmi technológiák szerepe a fenntartható(bb) fejlődésben

Az előzőekkel összhangban napjaink vízkezelési eljárásaiban – a hagyományos csapadékképzési, ülepítési, töltetes szűrési és ioncserés műveletek mellett, vagy azok háttérbe szorításával – felértékelődtek az ún. membránszűrésen, vagy más néven membránszeparáción alapuló technológiák. Ezeknek az eljárások legfontosabb előnye az, hogy minimális hozzáadott vegyszer felhasználásával hatékony anyagválasztást tesznek lehetővé az ivóvízkezelés és az ipari vízkezelés számtalan területén, továbbá az egyes speciális alkalmazások (pl. a gáz szeparáció) száma is egyre nő.

2. CÉLKITŰZÉSEK

Napjainkban a környezetvédelmi technológiáknál, a fenntartható(bb) fejlődésben megfogalmazott feladatok ellátására alkalmas módszerek széles körében egyre kiemelkedőbb szerep jut a membrántechnológiai megoldásoknak. A membrános technológiák elterjedésének hátterében az áll, hogy a berendezések általában kis vegyszerigénnyel, illetve vegyszerigénymentesen üzemeltethetők, nem termelnek veszélyes hulladékot, viszonylag kicsi az energiafelhasználásuk, továbbá kompaktok, szállítható, moduláris kivitelűek és fenntartási (szerviz) költségük is alacsony. Meg kell azonban említeni, hogy ezek az eljárások - az eltávolítandó szennyezések tulajdonságainak függvényében - nem csupán önmagukban, hanem más megoldásokkal kiegészítve, komplex rendszerekben is felhasználhatók a nagyobb, illetve a megfelelőbb tisztítási hatékonyság elérése érdekében.

Doktori munkám keretében célom a különböző membrántechnológiai, illetve membrántechnológiával kombinált eljárások kidolgozása és hatékonyságának vizsgálata volt az alábbi három - tényleges ipari felhasználást érintő - területen:

- Vízkezelés: ivó- és technológiai (kazántáp) víz előállítás,
- Környezeti kármentesítés: felhagyott ipari terület rehabilitációja, különös tekintettel a szennyezett, felszín alatti vizek tisztítására,
- Ipari szennyvíztisztítás: káros anyag (ammónia) kibocsátás csökkentése, a szennyező komponens továbbhasznosítható formában való kinyerése.

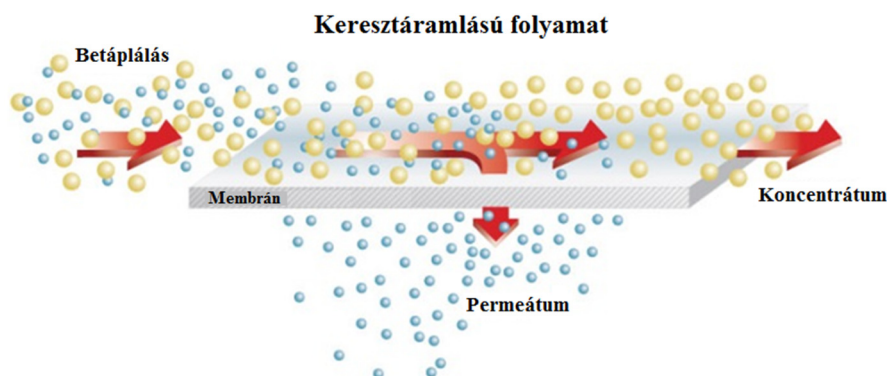
További célként fogalmaztam meg a technológiák és a berendezések működésének alapjait szolgáló modellek alkalmazási lehetőségeinek vizsgálatát és azok részbeni továbbfejlesztését abba az irányba, hogy alkalmasak legyenek az ipari körülmények között lejátszódó folyamatok leírására. Végül, de nem utolsó sorban doktori munkám keretén belül szeretném bemutatni a kutatás-fejlesztés és az üzemi megvalósítás egymásra épülését és egységének szükségességét a kívánt cél elérése érdekében.

3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ebben a fejezetben a membránszűrés műveleteit, annak legfontosabb összefüggéseit mutatom be, majd azokat a speciális eljárásokat részletezem, amelyeket doktori munkám során is alkalmaztam a „Célkitűzések” fejezetben felsorolt problémák megoldásában. Ennek tükrében szó lesz a membránok (ivó) vízkezelésben, a környezeti szennyezések felszámolásában, valamint a károsanyag kibocsátások csökkentésében betölthető szerepéről és a hibrid szennyezőanyag eltávolítási rendszerekben elfoglalható helyéről is.

3.1. A KERESZTÁRAMÚ (CROSS FLOW) MEMBRÁNSZŰRÉS

A nemzetközileg elfogadott terminológia szerint a membrán ún. peremszelektív gát két fázis között (Bélafiné, 2002; Mulder, 1996). Ez azt jelenti, hogy egyszerre permeábilis és szelektív, vagyis képes bizonyos anyagok célzott visszatartására, míg mások átengedésére. A membránra betáplált, szeparálandó többkomponensű folyadék-áramot a szemipermeábilis tulajdonságnak köszönhetően két fő frakcióra osztja, a permeátumra és a retentátumra (koncentrátumra). A permeátum - nevéből is adódóan - a membránon átjutott anyaghányadot, a retentátum pedig a betáplált anyag membrán által visszatartott részét reprezentálja (3.1. ábra).



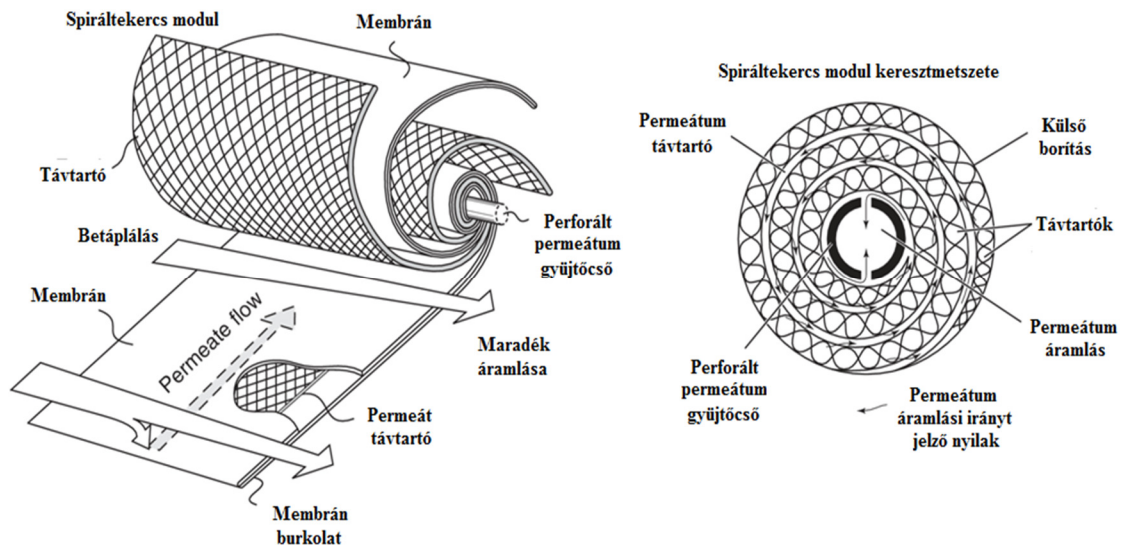
3.1. ábra. A keresztáramú membránszűrés folyamata

A membránokat, membrános eljárásokat többféleképpen is lehet csoportosítani. A teljesség igénye nélkül ilyen szempont lehet a membrán anyaga, szerkezete, konfigurációja, valamint a folyamat hajtóereje.

Anyagukat tekintve a membránok készülhetnek - többek között - különböző szintetikus, szerves polimerekből, valamint fémekből, kerámiából, zeolitből, stb. Szerkezetük alapján beszélhetünk szimmetrikus, aszimmetrikus és kompozit membránokról, amik lehetnek pórusosak, illetve pórusmentesek.

A membránszűrőket különböző elrendezésű modulokba építik be. Ezeknek több típusa ismeretes, beszélhetünk lapmodulokról, membránokat tartalmazó síklap és spiráltekercekről, valamint cső- és kapilláris membrán(szálak)ból kiépített modulokról (Simándi, 2012). Ezek között a lap (plate-and-frame) modulok (3.1. ábra) története nyúlik vissza a legrégebbre. Jellemzőjük, hogy korlátozott (térfogategységre eső) felületük miatt

elsősorban kis anyagáramok szeparációjára alkalmasak, elsősorban elektrodialízis és pervaporációs rendszerekben (Baker, 2004). A spiráltekercs (spiral wound) modul szendvicsszerűen egymásra pakolt és feltekert lapmembránokból, valamint a köztük elhelyezkedő távtartókból (spacer) és egy központi, perforált (permeátum) gyűjtőcsőből épül fel (3.2. ábra). A lapmodulokkal ellentétben ezek már ipari méretekben is rendelkezésre állnak. Használatukkal elsősorban az ultraszűrés és fordított ozmózis területén találkozhatunk.



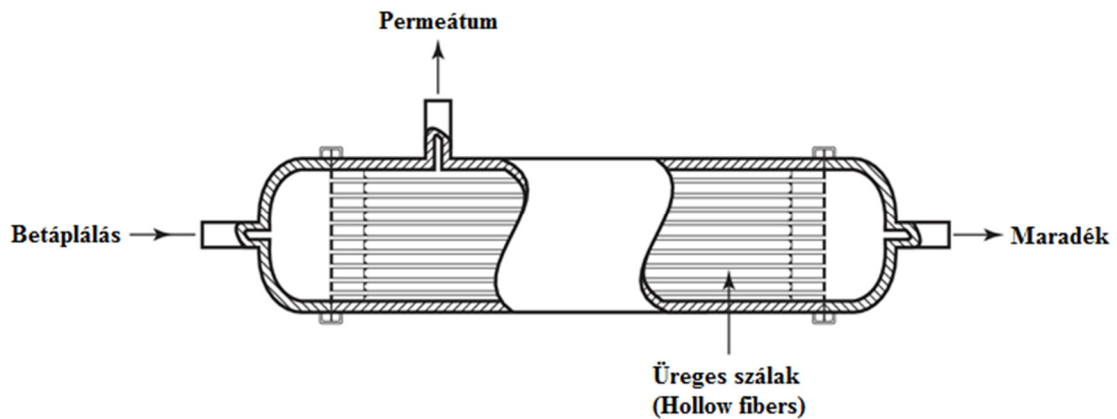
3.2. ábra. Spirál membránmodul felépítése (Baker, 2004)

A csöves elrendezésű modulok alkalmazása jellemzően az ultraszűrés területén jelentkezik (Baker, 2004). A csövek belső átmérője általában 10-25 mm, illetve az újabb kialakításúaknál, több kisebb átmérőjű (0.5-1 cm) csövet építenek be egy modulba (3.3. ábra). Térfogategységre eső felületük viszonylag korlátozott, 20-500 m²m⁻³, ezért gazdaságosan főként szuszpenziók koncentráálására alkalmasak (Simándi, 2012).



3.3. ábra. Csöves elrendezésű membránmodulok (Baker, 2004)

A negyedik csoportot a kapilláris csöves membránmodulok alkotják (3.4 ábra). Ezek szerkezeti felépítése olyan, mint egy csőköteges hőcserélőé és előnyük az, hogy viszonylag kis modultérfogatban kiemelkedően nagy membránfelület ($600-1200 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$) építhető be, amely gazdaságossá teszi használatukat (Bélafiné, 2002; Simándi, 2012). A megfelelő mechanikai stabilitás és nyomásállóság miatt a kapillárisok viszonylag kis, mintegy $50 \text{ }\mu\text{m}$ belső átmérővel és ehhez képest viszonylag nagy falvastagsággal ($100-200 \text{ }\mu\text{m}$) rendelkeznek (Baker, 2004).



3.4. ábra. Kapilláris csöves elrendezésű membránmodul (Baker, 2004)

Hajtóerőt figyelembe véve pedig léteznek koncentráció- (pl. membrán kontak-torok, gáz szeparáció), nyomás- (pl. mikro-, ultra-, nanoszűrés, fordított ozmózis), hőmérséklet- (pl. membrán desztilláció) különbségen alapuló membránok és módszerek (Bélafiné, 2002; Mulder, 1996).

Az alkalmazott eljárástól függetlenül a membrános műveletek legjellemzőbb paraméterei a fluxus, a permeabilitás és a szelektivitás.

A fluxus, J ($\text{mol}(\text{kg},\text{m}^3)/\text{m}^2\text{h}$) a membrán egységnyi felületén egységnyi idő alatt áthaladó anyagáramot jelenti, azaz:

$$J = \frac{\Delta V}{A\Delta t} \quad , \quad (3.1)$$

ahol A a membrán felülete ΔV a Δt idő alatt áthaladó anyagmennyiség (tömeg, térfogat).

A permeabilitás, P ($\text{mol}(\text{kgm}^3)/\text{m}^2\text{hPa}$) tulajdonképpen az egységnyi hajtóerőre - esetenként egységnyi membrán vastagságra - normált fluxus, amely:

$$P = \frac{J}{X} \quad , \quad \text{ebből} \quad J = P \cdot X \quad , \quad (3.2)$$

ahol az X termodinamikai hajtóerő (általánosan a szabadentalpia változás) ebben az esetben lehet a membrán két oldala közötti Δp nyomás-, Δc koncentrációkülönbség, stb. (Erdey Grúz, 1972).

Jellemző mennyiség még a membránnak a két szétválasztható (A és B) anyagra vonatkozó szelektivitása, az $\alpha(\frac{A}{B})$, ami egy dimenziómentes (>1) szám és az alábbi összefüggés szerint számolható ki:

$$\alpha(\frac{A}{B}) = \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A}, \quad (3.3)$$

ahol az y a permeátum, az x a betáplálás oldal felőli koncentrációkat jelölik.

A nyomáskülönbség által hajtott membrános folyamatok esetén a membrán teljesítményét gyakran az alábbi eltávolítás hatékonysággal, R (%) jellemzik:

$$R = 100 \frac{C_f - C_p}{C_f}, \quad (3.4)$$

ahol C_f betáplálás-, míg C_p permeátum oldali koncentrációk (többnyire mg/l-ben).

Egy további, a membránszűrést jellemző mérőszám lehet még a visszatartás, a RET (%), amely az alábbiak szerint adható meg:

$$RET = 100 \frac{C_r - C_p}{C_r}, \quad (3.5)$$

ahol C_r retentátum oldali koncentrációra (mg/l) vonatkozik.

3.2. NYOMÁSKÜLÖNBSÉGEN ALAPULÓ MEMBRÁNOS MŰVELETEK

A membrános műveletek közül elsősorban a nyomáskülönbségen, mint hajtóerőn alapuló eljárások között a mikro-, ultra-, nano- és fordított ozmózis tárgyalásával célszerű foglalkozni, különös tekintettel víz- és szennyvízkezelésben betöltött szerepük miatt (Baker, 2004). Alkalmazásuk célja - mint ahogy azt a 3.5 ábra is szemlélteti - lehet szűrés, koncentrálás, illetve tisztítás. Ezen membránok - pórusméretük függvényében - a betáplálási- és permeátum oldal között létrehozott nyomáskülönbség hatására a tisztítandó elegyben megtalálható eltérő molekulaméretű/molekulatömegű anyagok, továbbá sejtek, vírusok, stb. az oldószertől (pl. víztől) való elválasztására, vissza-tartására képesek.

A mikroszűrést jellemzően lebegőanyag eltávolításra, az ultraszűrést a kolloidok, a szerves makromolekulák (fehérjék, lipidek) és a baktériumsejtek visszatartására (Guo és mtsai, 2010) használják. A nanoszűrést a cukrok (pl. diszacharidok), a többértékű szerves ionok (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) kiszűrésére, a fordított ozmózist pedig, elsősorban a kisméretű, egyértékű ionok, a sók (pl. Na^+ , Cl^- , NO_3^-) elválasztására lehet alkalmazni. Az elválasztáshoz szükséges nyomáskülönbség a membránok pórusméretének csökkenésével - mivel ez a membrán ellenállásának a növekedésével jár - nő a következő sorrendben: fordított ozmózis > nanoszűrés > ultraszűrés > mikroszűrés.

Az egyes eljárásokra jellemző pórusméret tartományt és (zárójelben) a hozzá tartozó üzemi nyomáskülönbséget (Van der Bruggen és mtsai, 2003a) az alábbiakban foglaltam össze:

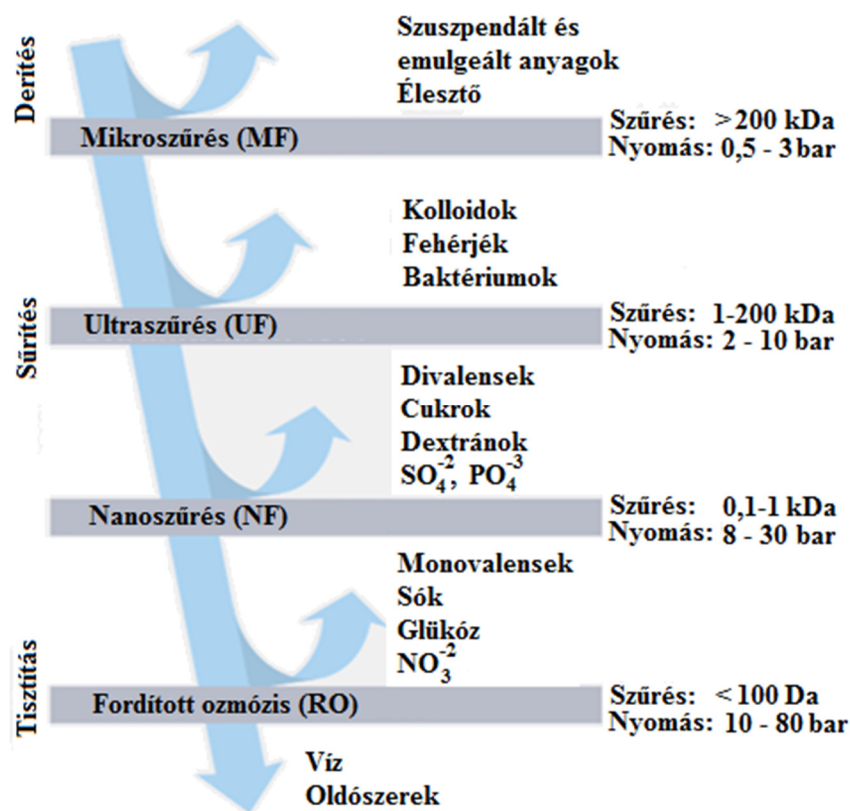
- mikroszűrés: 0,1 μm - 10 μm (< 5 bar)
- ultraszűrés: 10 nm - 0,1 μm (~ 2-8 bar)
- nanoszűrés: 1 nm - 10 nm (~ 5-15 bar)
- fordított ozmózis: 0,1 nm - 1 nm (15-100 bar)

A nyomáskülönbség által hajtott, ún. méretkizárásos molekulaszűrés - a fluxus és szelektivitás mellett - fontos jellemzője az úgynevezett vágási érték (cut-off). Ez az érték azt a molekulatömeget/molekulaméretet jelenti, melyet a membrán az adott körülmények (pl. nyomás, szeparálandó anyagok típusa, molekulaméret eloszlása, koncentrációja, stb.) között 90%-os hatékonysággal visszatart (3.5 ábra).

Fontos megjegyezni, hogy a membránon keresztüli anyagtranszportra (fluxusra) vonatkozó (3.2) összefüggés nanoszűrés (amelyet esetenként alacsonynyomású fordított ozmózisként, illetve membrános vízlágyításként is említene) esetén a következőképpen módosulhat (Bélafiné, 2002):

$$J = P(\Delta p - \Delta \pi), \quad (3.6)$$

ahol a Δp a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség és a $\Delta \pi$ az ozmózisnyomás. A (3.6)-ból látható, hogy az ozmózisnyomás csökkenti a folyamat hajtóerejét.



3.5. ábra. Nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások jellemzői

A (3.6) összefüggés jelentősége abban van, hogy ha az alkalmazott hajtóerő kisebb, mint az oldat ozmózis nyomása, azaz $\Delta p < \Delta \pi$, akkor az oldószer a hígabb (tisztított) oldal felől a töményebb (tisztítandó) oldal felé fog áramolni. Ellenkező esetben az oldószer a töményebb oldal felől halad a hígabb oldal felé, vagyis permeátum csak ezen utóbbi esetben nyerhető. Az ozmózisnyomásnak pl. tengervíz sóalanításánál lehet fontos szerepe.

3.3. MEMBRÁN ELLENÁLLÁS MODELL, ELTÖMŐDÉS

A membránon keresztüli anyagtranszport kapcsán célszerű foglalkozni az ún. ellenállásmodellel. Alapesetben a membránon keresztüli fluxus egyenesen arányos a hajtóerővel (3.2), valamint fordítottan arányos a szeparálandó elegy η viszkozitásával és a membránszűrő rendszer R_{tot} teljes ellenállásával (Belfort és mtsai, 1994; Field és Pearce, 2011), azaz:

$$J = \frac{\Delta p - \Delta \pi}{\eta R_{tot}} \quad (3.7)$$

Ez utóbbi az alábbi tagokból áll:

$$R_{tot} = R_m + R_p + R_e, \quad (3.8)$$

ahol R_m a membrán anyagának, R_p a polarizációs rétegnek az ellenállása, míg az R_e járulék a membrán eltömődéséből származik.

Ideális esetben a fluxussal szembeni ellenállást csupán a membrán anyaga fejt ki, a valóságban azonban egyéb paraméterek is hathatnak ellenében, úgymint a koncentráció polarizáció, pórusok eltömődése, gélréteg kialakulása a membrán felületén. Közülük az eltömődés okozta ellenállás növekedés a legnagyobb probléma, amely a fluxus nagymértékű csökkenéséhez vezethet. Ez rontja a szétválasztási (szeparációs) folyamat hatékonyságát, az akár le is állhat és csak a membrán tisztítását vagy cseréjét követően indítható újra.

Az eltömődés többféle okból is felléphet. Egyfelől a membránon áthatolni nem képes anyagok adszorbeálódhatnak a pórusok falán, akár blokkolhatják is azokat, másfelől létrejöhet a membrán betáplálás (nyersvíz) oldali felületén felhalmozódó, az ún. szűrőleplenyt kialakító anyagok következményeként is. Az eltömődés egy speciális esete az ún. biofolulung, amely egy biofilm kialakulás révén a különböző mikroorganizmusok membrán felületéhez való kötődését jelenti, amely akár a membrán anyagának módosulását és élettartamának rövidülését is eredményezheti (Habimana és mtsai, 2014).

Az eltömődés visszaszorításra irányuló vizsgálatok eredményeként született meg az ún. kritikus, valamint fenntartható fluxusok definíciója (Bacchin és mtsai, 2006). Az előbbi alatt olyan permeációs sebességet értünk, amely mellett az eltömődés jelensége nem lép fel, míg a fenntartható fluxus - az előbbivel ellentétben - inkább egy technológia-

specifikus megnevezés és egy olyan értéket mutat, amely az eltömődés fellépése mellett még elfogadható az üzemelés számára.

A fluxus az adott rendszerre jellemző paraméterek (pl. szűrendő anyag tulajdonságai, koncentrációja, transzmembrán nyomás, hidrodinamikai viszonyok, stb.) függvénye, másszóval a membrán teljesítőképessége. A kialakuló fluxus értéke, az eltömődés mértéke erősen függ a membrán modul üzemeltetési viszonyaitól (Xia és mtsai, 2004).

Amennyiben az eltömődés jelensége fellép, megfelelő kezelésre van szükség (Gao és mtsai, 2011; Hilal és mtsai, 2005), amely lehet a membrán időközönkénti visszamosása, rázatása (hidraulikus-mechanikus tisztítás), ultrahangos besugárzása, hőmérsékletének emelése, stb.. Amennyiben a fluxus értéke ezekkel a technikákkal sem állítható vissza a kívánt szintre, a membrán kémiai tisztítása, szélsőséges esetben cseréje elkerülhetetlenné válik.

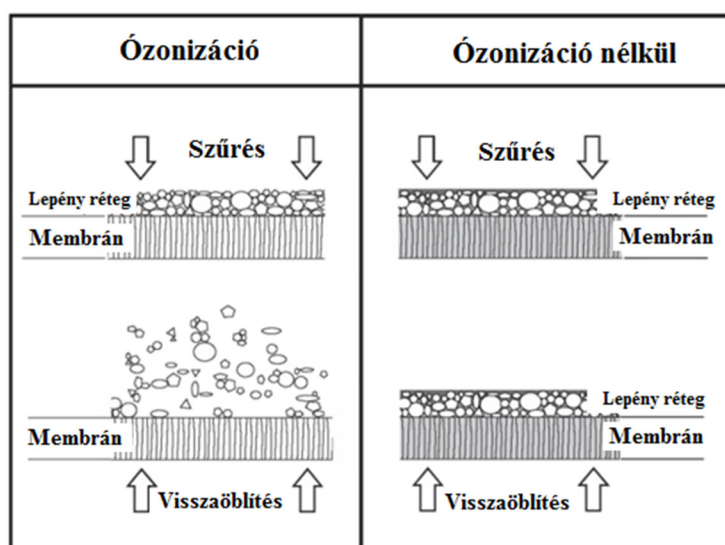
A membránok tisztítására használt anyagok megválasztása igen lényeges szempont. Az egyes membrányártók gyakran saját vegyszereik használatát javasolják, vagy megadnak egy részletes eljárást a tisztításra. Természetesen a tisztítószereket a membrányártón kívül más vállalatok is forgalmazzák, illetve a leggyakrabban használatos adalékok között olyanok - a kereskedelemben kaphatók - is szerepelnek, mint a nátriumhipoklorit, nátriumhidroxid, citromsav, sósav, salétromsav, enzimek, komplexképző anyagok pl. EDTA (Franken, 2009; Scott, 1995; Shi és mtsai, 2014).

Bármelyik, az adott eltömődés típusának megfelelő szert is használjuk, célszerű azt az előre megállapított keretek (koncentráció) között tenni, mivel ellenkező esetben a membrán károsodása is bekövetkezhet. Magának a tisztítás idő hosszának megválasztása egy kompromisszum eredménye, mivel hosszabb idejű regenerálás ugyan nagyobb hatékonyságot jelent, de az nem mehet minden határon túl az üzemelés rovására (Franken, 2009).

Az eltömődés ellen alkalmazható szerek között megtalálhatók a biocidok, illetve a koaguláló- és a flokkuláló szerek is. Előbbiek adagolása kívánatos lehet a biofouling, utóbbiak alkalmazása pedig hozzájárulhat a koloid részecskék destabilizációjához és pelyhekké (flokkokká) alakításához. A képződött flokkok a szűrendő anyagáramból membránra való betáplálás előtt eltávolítandók (pl. ülepítéssel), ezáltal lehetővé téve a membrános szűrés hosszútávú, megbízhatóbb üzemeltetését (Xia és mtsai, 2008).

3.4. A NYOMÁSKÜLÖNBSÉGEN ALAPULÓ MEMBRÁNOK ÉS ELJÁRÁSOK ALKALMAZÁSA A VÍZKEZELÉSBEN ÉS REMEDIÁCIÓBAN

A membránok alkalmazása a víztisztítás, az ivóvíz előállítás területén erőteljesen növekedett az elmúlt 10 évben (Greenlee és mtsai, 2009; Guo és mtsai, 2010). Ennek oka az lehet, hogy a tisztított termék, a permeátum rendszerint kiváló minőségű, a folyamatokat viszonylag könnyű kézben tartani, mivel azokra alacsony-közepes szétválasztási hőmérséklet, alacsony vegyszer- és energiaigény a jellemző, továbbá a méretnövelés és kombinálás más műveletekkel, eljárásokkal - a moduláris kivitelnek köszönhetően - viszonylag egyszerű (Mulder, 1996).



3.6 ábra. Ózonizálás membrán eltömődés gátló hatása (Sartor és mtsai, 2008)

A vízben található szennyezőanyagok, emberi egészségre kockázatot jelentő patogének eltávolítása során könnyen találkozhatunk olyan összetett problémával, melynek megoldása a hosszútávú működés biztosítása, vagy a hatékonyabb tisztítási teljesítmény miatt nem várható egyedül a membrántechnikai (pl. a mikro- és az ultraszűrő) alkalmazásuktól (Lainé és mtsai, 2000). Ennek következtében az ipari vízkezelés területén használatos membrános műveletek - a tisztítandó víz minőségének és annak esetleges (szezónális) ingadozásának a függvényében - kiegészülhetnek bizonyos, ma már hagyományosnak számító kiegészítő elő- vagy utókezelő lépésekkel, un. hibrid vagy integrált membrán rendszert alkotva (Gao és mtsai, 2011; Lainé és mtsai, 2000; Macedonio és mtsai, 2012; Stoquart és mtsai, 2012).

Az előkezelés lépései jellemzően magukban foglalhatják a kezelendő közeg koagulációs - flokkulációs kezelését, melynek következtében a már csökkentett (lebegő) anyag tartalmú árammal a membrán szeparációs egységnél várhatóan hosszabb idejű üzemelést és nagyobb hatékonyságú tisztítást érhetünk el (Leiknes, 2009). Mindezek mellett - előkezelésként – szóba jöhet még az előlevegőztetés, illetve a további vegyszeres (elő) oxidáció (mint pl. a klórozás és az ózonizálás) is. Ezeknek célja a szennyezőanyagok egy adott csoportjának (pl. az arzén) eltávolítása, továbbá az oldott szervesanyagok átalakításának elősegítése lehet. Ezen kívül az ózonos kezelés -

amennyiben az a membránnal egy térrészben történik - segíthet az eltömődés visszaszorításában is (3.6. ábra), valamint a szervesanyagok mineralizálásának elősegítésével a membrán koncentrátum áramának környezeti és egészségügyi veszélyessége is lényegesen kisebb lehet (Lopez és mtsai, 2013; Sartor és mtsai, 2008).

Az (elő) oxidációval kombinált koaguláció-flokkuláció eredményeként keletkező frakciót kiülelíthetjük, majd - mielőtt az előtisztításon átesett előkezelt vizet a membránra engednénk - szükség lehet az el nem reagált oxidálószer, például a klór eltávolítására - védve ezzel a membrán anyagát a nemkívánatos kémiai hatásokkal szemben. Ezen utóbbi művelet egy aktív szén szűrés lehet, melynek során - az említetten felül - megszabadulhatunk a még jelenlévő oldott, a kellemetlen szag- és ízhatásért, valamint a nemkívánatos színért felelős szerves anyagoktól (pl. huminsavaktól) is, ezen utóbbiak membrános eltávolítási határfoka nem minden esetben megnyugtató (Gao és mtsai, 2011; Stoquart és mtsai, 2012). Továbbá az aktív szén bizonyos nehézfém ion, pl. Cr(VI) megkötő képességgel is rendelkezik (Mohan és Pittman Jr, 2006).

A membránszűrést elhagyó permeátum frakció UV fényel történő besugárzását egy többlet biztonsági fertőtlenítési (sterilizációs), illetve szennyezőanyag (pl. peszticid) ártalmatlanítási lépésként tekinthetünk (Lopes és mtsai, 2013). Ennek akkor lehet nagy jelentősége, ha pl. a membránszűrő sérül, ezért nem képes eredeti funkciója teljes betöltésére (Guo és mtsai, 2010; Peter-Varbanets és mtsai, 2009). A nagyenergiájú UV fényel történő bevilágítás lehetősége mellett utófertőtlenítésként egy (többlet) klórozás, pl. NaOCl adagolás is alkalmazható (Fan és mtsai, 2014, Sartor és mtsai, 2008).

A vízkezelésben használt membrános eljárások közül a fordított ozmózis (RO) jellemzően a tisztítási láncolat végén áll, szerepe a sótartalom (egyértékű ionok) csökkentésében van (Greenlee és mtsai, 2009).

A fenntartható fejlődés során a vízkezelés területén is további fejlesztésekre van szükség annak érdekében, hogy az ivóvizet a legkülönbözőbb természetes vízkivételi forrásokból (pl. brakkvíz) elő tudjuk állítani. Továbbá azért is, hogy ipari szennyvizeket újra lehessen hasznosítani, valamint arra is, hogy a különféle igényeknek megfelelő vizet (ivóvíz, mosóvíz, mezőgazdasági felhasználás, öntözés, ipari felhasználás) a végfelhasználók számára biztosítani tudjuk. Mindezekhez a membránszűrési eljárások jelentős hozzájárulást adhatnak (Macedonio és mtsai, 2012).

Ahhoz azonban, hogy a különféle membránokat alkalmazó membránszeparációs rendszerek ezeket a minőségi követelményeket hosszútávon is képesek legyenek kielégíteni, lényeges hangsúlyt kell fektetni a rendszerek üzemeltetési körülményeire, nevezetesen transzmembrán nyomásgradiensére, a kitermelés (recovery), a membrán típusára, anyagára, a membránt tartalmazó modul kialakítására, stb. (Pervov és mtsai, 2000).

A membrános rendszerek kompakt moduláris kivitele, variálhatósága és könnyen szállítható konténerbe történő beépíthetősége biztosítja annak lehetőségét, hogy azokat a felmerülő igényeknek megfelelő kapacitásban a helyszínen (point of use), vagyis decentralizált módon implementáljuk. Ennek nagy gyakorlati jelentősége lehet például olyan fejlődő országokban, ahol centralizált víztisztító megoldások az infrastruktúra fejletlensége következtében gyakran nem állnak rendelkezésre az adott lakóközösségek számára (Loo és mtsai, 2012; Peter-Varbanets és mtsai, 2009).

A nyomáskülönbségen alapuló membrános vízkezelő berendezéseknek - bár számos előnnyel rendelkeznek - néhány hátrányuk is van, közülük a legjelentősebb a membrán eltömődésnek és a keletkező retentátum frakciónak, mint mellékterméknek a kérdése. Az eltömődés visszaszorítására a megfelelő vízelőkészítő lépések, illetve vegyszerek alkalmazása szolgálhat, jóllehet az utóbbi akár a membrán élettartamának rövidülését is okozhatja, ezért egy megfelelő ellenőrzési stratégia kialakítása minden-képpen kívánatos és célszerű (Peiris és mtsai, 2013ab).

A fogadó (szűrlet) oldalon a keletkező tömény koncentrátum, aminek összetétele függ a betáplált víz minőségétől, sokszor nem használható fel közvetlenül a továbbiakban ezért azt kezelni, vagy kiengedni kell. Az alkalmazott módszer megválasztása függ a keletkező mennyiségtől, az összetételtől, a jogszabályi háttértől, az engedélyeztetési eljárásoktól, a további kezelés költségétől, a rendszer flexibilitásától és a helyi viszonyoktól (pl. szennyvíztisztító közelsége, természetes befogadó távolsága, a lakosság általi elfogadottság). A koncentrátum további sorsára vonatkozó lehetőségek a következők lehetnek: újrahasználat, a szennyezők eltávolítása (pl. leválasztása csapadékként, ioncsere) utókezeléssel, égetés hulladékégetőben, beengedés a felszíni vízbe, a talajvízbe, lerakása veszélyeshulladék-lerakóban (Van der Bruggen és mtsai, 2003).

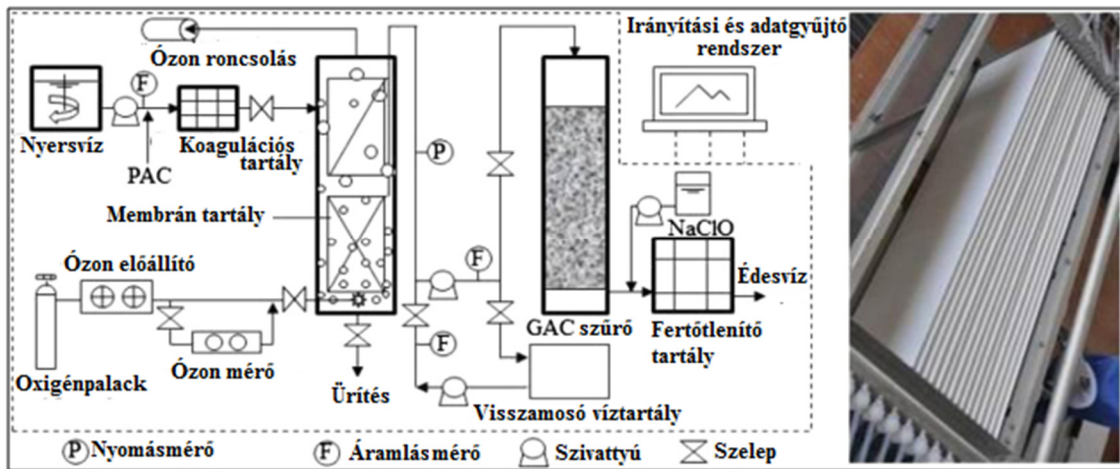
A felszíni- és talajvízből történő ivóvíz előállítás esetén a mikro- és ultraszűrő berendezések a legelterjedtebbek, de az utóbbi időben a nanoszűrős és fordított ozmózis elven működő membránok fenti célú használata is egyértelmű növekedést mutat. Mivel az ilyen berendezések csupán az 1990-es évektől kezdtek el számottevően elterjedni, a koncentrátum kezelésére vonatkozó tapasztalatok eléggé korlátozottak. Ennek ellenére az azonban mindenképp megállapítható, hogy a MF és UF membránok retentátumának kezelése egyszerűbb, mint a NF és RO membránoké, mivel előbbi két esetben a koncentrátum sótartalma a betáplálthoz képest számottevően nem változik, csupán egy magasabb lebegőanyag tartalomra lehet számítani. A lebegőanyag tartalom megfelelő módon ülepíthető és aerob vagy anaerob stabilizálást követően akár talajjavítóként is kihelyezhető (Van der Bruggen és mtsai, 2003). Itt jegyzem meg, hogy az alacsony nyomású, nyomáskülönbség által hajtott membránszűrők (MF, UF) szennyezőanyag eltávolítási teljesítménye növelhető például porított aktív szénnek a nyersvízhez való keverésével.

A membrán a méretkizárás alapján visszatartja a bejuttatott aktív szenet, az pedig adszorbeálja az oldott szerves anyagokat, így összességében egy tisztább permeátum nyerhető (Xia és mtsai, 2007). A NF és RO membránok használata általában akkor szükséges, ha valamilyen szerves mikroszennyező és só (ion) tartalom csökkentése a cél, hiszen az ivóvíz előállításánál az összetételnek szigorú előírásoknak kell megfelelni (Arora és mtsai, 2004; Moons és Van der Bruggen, 2006).

A fejezet hátralévő részében néhány vízkezelést, ivóvíz előállítást megelőző komplex, hibrid membrános szakirodalmi példát, esettanulmányt mutatok be.

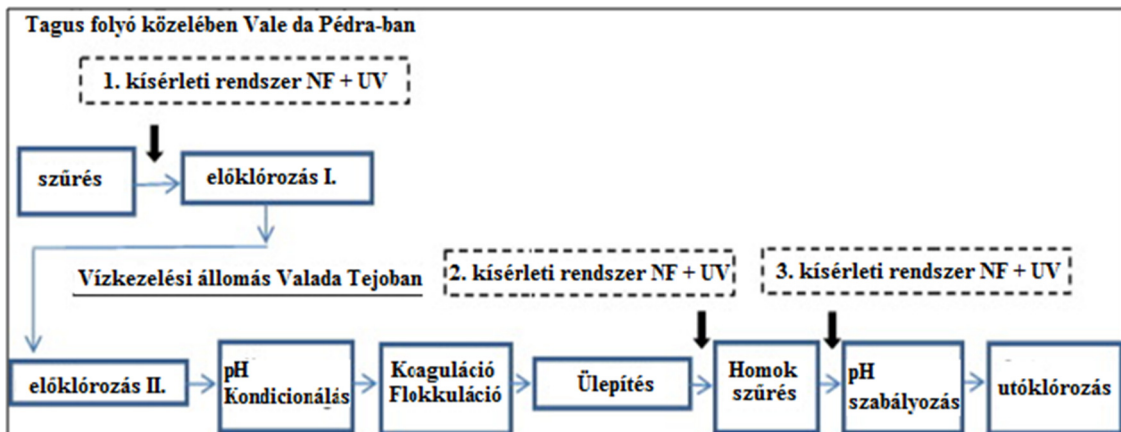
Fan és mtsai (2014) a szennyezett folyóvízből történő ivóvíz előállítására dolgoztak ki hibrid membrános tisztító technológiát, melynek sémája a 3.7. ábrán látható. A folyamat fő lépései a koaguláció, az ózonizáció, a szűrés kerámia ultraszűrő membránnal, majd granulált aktív szén szűrővel, végül pedig a fertőtlenítés NaOCl segítségével. A

koagulációval destabilizálják a kolloid részecskéket, flokkok képződnek, melynek célja a membrán eltömődési veszélyének csökkentése.



3.7. ábra. Fan és mtsai (2014) által kiépített komplex membrános vízkezelő rendszer

A membrán modul és az ózonos oxidáció egy reaktortérben kerül megvalósításra, így az ózon a membrán pórusait is át tudja járni, ennek következtében képes eltávolítani a felületéről és pórusaiból a lerakódásokat, valamint oxidálni, illetve kisebb fragmentumokra bontani az oldott, összetett szerves szennyező anyagokat. Az aktív szénes ágy feladata a még jelenlévő oldott szerves szennyezőanyagok, ammónia, mikroszennyezők (pl. gyógyszermaradványok) megkötése. A technológiai sor végén pedig a nátrium-hipoklorit adagolással egy biztonsági fertőtlenítés történik.

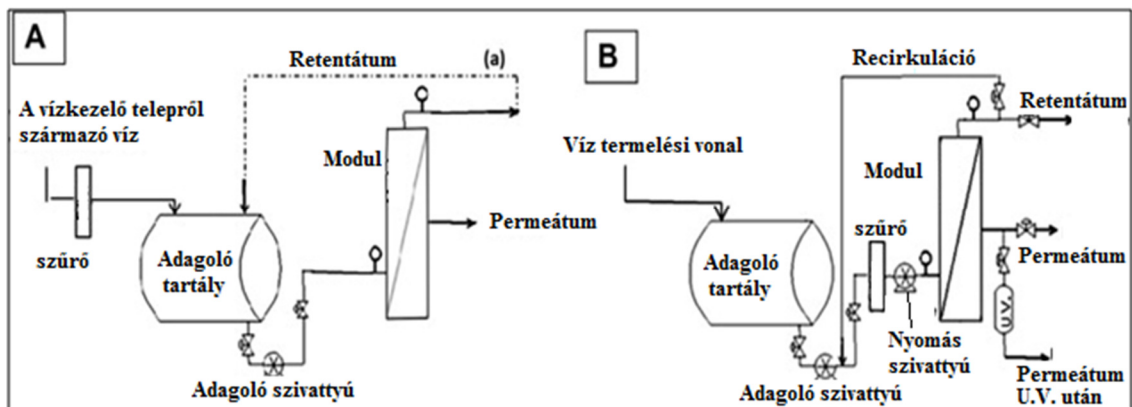


3.8. ábra. Lopes és mtsai (2013) által tesztelt membránnal integrált víztisztító rendszer elvi sémája

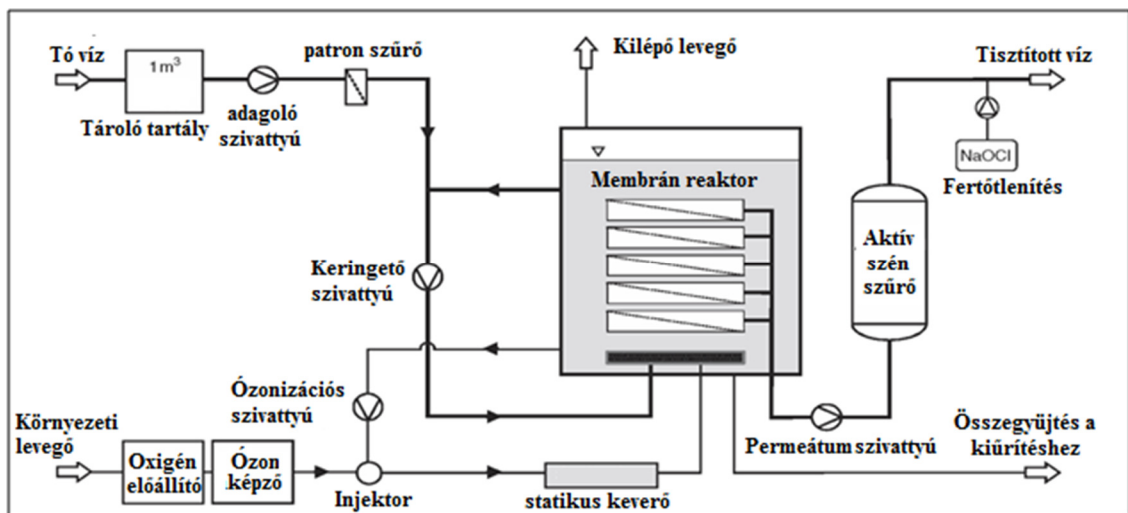
A rendszer hatékonyságát jellemzi, hogy a termékvíz minden hatóságilag előírt követelménynek megfelelt, eltávolítási szám tekintetében 98-100%, oldott szerves szén esetében pedig 64% volt.

Lopes és mtsai (2013) egy nanoszűrést és az azt követő UV besugárzásos kétlépcsős technológiát tesztelték folyami tápvízen egy már létező vízkezelő üzemhez integrálva. Vizsgálataik során a tervezett 2 fokozatú rendszer legmegfelelőbb csatlósi helyét igyekeztek meghatározni. Amint az a 3.8. ábrán látható, három különböző elrendezést

alkalmazták annak érdekében, hogy minél magasabb szennyezőanyag- és mikroorganizmus retenció értékeket, valamint minél kisebb időbeli permeátum fluxus csökkenést érjenek el. Eredményeik azt mutatták, hogy - a megfogalmazott célok összességét tekintve - a membrános rendszert a homokszűrő egység után ajánlott telepíteni. Továbbá megállapították azt is, hogy a membrán üzemelési módja (koncentrátum recirkulációval, illetve nélküle, 3.9. ábra) permeátum tisztaságát befolyásoló tényező. Mindezek ellenére, még a retentátum visszaforgatás, vagyis a technológiára kerülő víz egyre koncentráltabbá válása esetén is képes volt a rendszer elfogadható patogén, szín, zavarosság, TOC, vas, alumínium és foszfor értékeket biztosítani a permeátum frakcióban.



3.9. ábra. Lopes és mtsai (2013) által alkalmazott nanoszűrő technológia üzemeltetési módjai

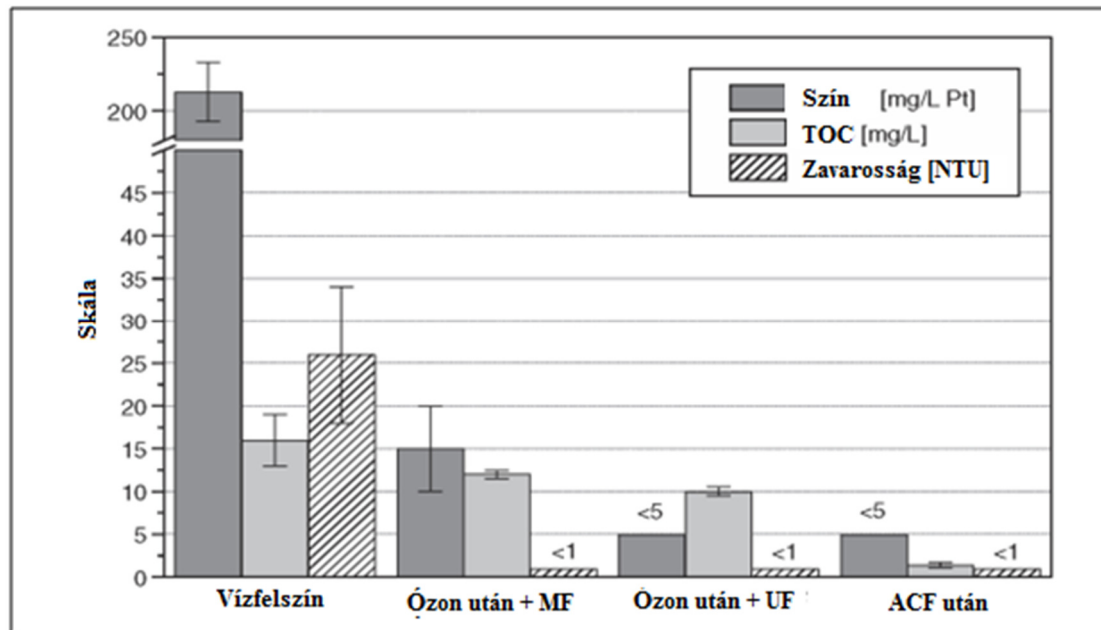


3.10. ábra. Sartor és mtsai (2008) által tesztelt membránnal integrált víztisztító rendszer felépítése

Sartor és mtsai (2008) a 3.10. ábrán sematikusán vázolt, membránnal kombinált vízkezelő rendszert állították össze különböző eredetű és minőségű felszíni vizekből történő ivóvíz előállítására. A céljuk a hibrid tisztító rendszer megfelelő működésének a bemutatása volt különböző (akár eső- vagy folyami vízre, vagy ipari szennyvízre alapuló)

körülmények között is. A komplett rendszert konténeres formában építették ki, elősegítve ezzel azt az igényt, hogy a rendszert közvetlen a helyére lehessen telepíteni.

A 3.10. ábrán látható technológiai sor a beérkező víz „durva” szűrésével (cartridge filter) kezdődik. Ennek célja, hogy a membrános kezelő reaktorba már csak az 50 µm-nél kisebb méretű anyagok jussanak be, mivel így a berendezés egyes részei (a csővezetékek, a membrán, a szivattyúk) megvédhetők a mechanikai károsodástól. A beépített MF és UF kerámia membránok előnye az, hogy agresszív közeggel, annak összetevőivel, vagyis környezeti tényezőkkel szemben stabil, ellenálló szerkezettel rendelkeznek.



3.11. ábra. Sartor és mtsai (2008) által vizsgált membránnal integrált vízkezelő technológia egyes lépéseinek tisztítási hatékonysága

A hibrid vízkezelő rendszer egyes lépéseinek szennyezőanyag eltávolítási hatékonyságát a 3.11. ábra szemlélteti. Az ábrából jól látható, hogy a többlépcsős, akár többféle membránt és kiegészítő lépést (pl. aktív szenes szűrést) tartalmazó összetett folyamat az, amelynek kialakítása kívánatos az elvárt minőségi kritériumok teljesítése érdekében.

A szennyezőanyagok környezetbe jutása számos okra vezethető vissza, ezek tipikusan a balesetek, szállítás-közlekedés közbeni szivárgások, hulladéklerakók nem megfelelő szigetelése, ipari termelőüzemek kibocsátása stb.. A keletkező környezeti veszélyek megszüntetése sokszor - a környezetet terhelő anyagok mennyiségi és minőségi tulajdonságai függvényében - komplex ex-situ vagy in-situ kármentesítési technológiák kidolgozását igényli.

A talaj, felszínalatti vizek, keletkező szennyvizek optimális tisztítását legtöbbször fizikai, kémiai és biológiai módszerek együttes alkalmazásával lehet elérni. Mivel a dolgozat témája a remediáció kapcsán elsősorban a felszín alatti vizek szennyezésének felszámolása, a következőkben erre a területre fektetem a hangsúlyt.

A talajvizek tisztításának egyik leggyakoribb módja az úgynevezett „pump-and-treat” (kitermelés és tisztítás) folyamat, melynek lényege az, hogy a szennyezett víz elhelyezkedésének ismeretében kitermelő kutakat telepítenek és a felhozott vizet változatos eszközökkel kezelik. A tisztítást követően a vizet visszaszivároztatják a kivétel helyére, vagy egy közeli felszíni befogadóba (pl. tóba, folyóba vagy szennyvízkezelő telepre) engedik. A „pump-and-treat” megoldásoknak nem csupán a szennyezőanyag eltávolításában, de tovább terjedésének megakadályozásában is fontos szerepük lehet. A „kitermelés és tisztítás” on-site jól alkalmazható a szennyezőanyagok széles skálájához, mint például az illékony szénhidrogénekkel, oldott fémekkel, stb. erősen szennyezett területek rekultivációjára.

Az eljárás további előnye, hogy „ökológiai lábnyoma”, másszóval tájromboló jellege viszonylag kicsi. Korlátai közé tartozik viszont, hogy nehézkes olyan szennyezések kezelése, amelyeket a talaj jól adszorbeál (ekkor először mobilizálni kell a komponenseket), vagy melyek vízben való oldhatósága nem jelentős. Ezen felül a talajszerkezeti viszonyok (pl. a talaj vízáteresztő képessége) is befolyásolja a megfelelő technológia kialakítását, illetve az installálendő kutak helyét és számát (Khan és mtsai, 2004).

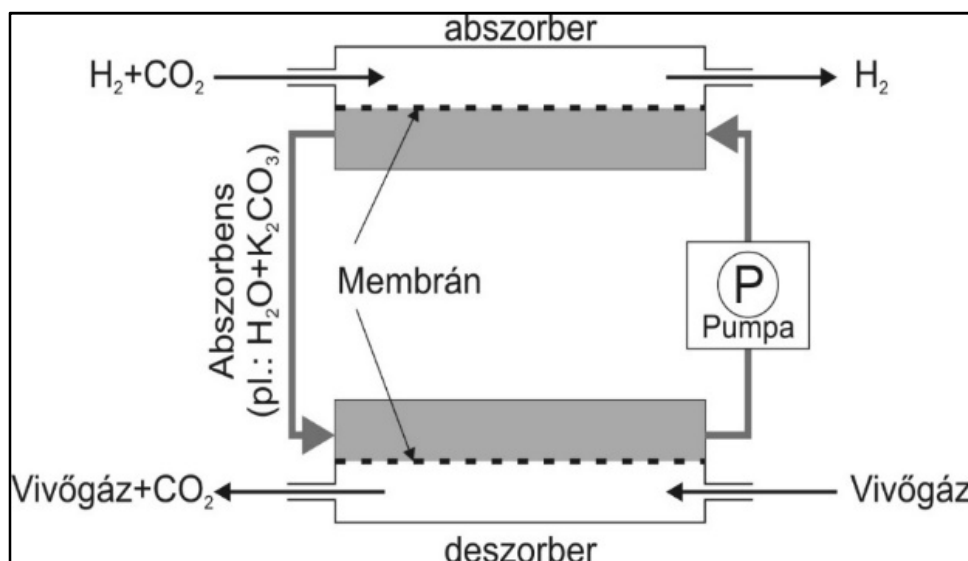
A vízből eltávolítani kívánt szennyezők közül sokszor a szervetlen típusúak, - elsősorban itt is a (nehéz) fémek (pl. króm, arzén, réz, cink, higany, kadmium, ólom, nikkell) - bírnak nagy jelentőséggel. Ezen anyagok szeparációjára számos technológia változat létezik, s köztük is kiemelt szerep jut a membrános műveleteknek, úgymint az elektrodialízisnek, transzmembrán nyomásgradiens által hajtott membránszűrésnek, illetve ezek speciális változatainak, nevezetesen micellaképződéssel és polimer-adagolással elősegített ultraszűrésnek, stb. (Fu és Wang, 2011; Hashim és mtsai, 2011; Kurniawan és mtsai, 2006; Mulligan és mtsai, 2001). Egy hatékony membrános művelettől elvárható, hogy csökkentse a szennyezett tovább kezelendő víz mennyiségét (retentátum) és ezzel párhuzamosan a tervezett felhasználásnak megfelelő minőségű tisztított vizet (permeátum) állítson elő.

3.5. MEMBRÁNKONTAKTOROK

A membránkontaktorok tulajdonképpen olyan alkalmazások, melyeknél a membrán modulban extrakció megy végbe (Klaassen és mtsai, 2005), ezért pertrakciónak is hívják őket a permeáció és az extrakció szavak összevonásával. A membrán egyrészt fázis érintkeztetési felületeként, másrészt egyfajta diffúziós gátként viselkedik a két, egymással anyagátadási kapcsolatban lévő fázis között (Bélafiné, 2002). A fázisok halmazállapota szerint léteznek folyadék-folyadék, valamint gáz-folyadék membrán-kontaktorok, amelyeknél az anyagátadás fázisok diszpergációja nélkül megy végbe (Gabelman és Hwang, 1999).

Az alkalmazott membránok jellemzően pórusosak, illetve vizes közegből való szeparáció esetén hidrofób jellegűek, anyaguk pedig leggyakrabban polivinilidén-fluorid (PVDF), polipropilén (PP), polietilén (PE), illetve politetrafluor-etilén (PTFE) (Kang és Cao, 2014; Norddahl és mtsai, 2006; Pabby és Sastre, 2013).

A pórusos membrán esetében - elsősorban a membrán két oldala között kialakuló nyomáskülönbség miatt - a membránkontaktorok működése labilissá válhat. Ez kiküszöbölhető pórusmentes membránok alkalmazásával, amelyeknél egy vékony filmréteget húznak a pórusos membrán felületére, ezáltal növelve annak stabilitását. Meg kell jegyezni azonban, hogy ez a többléteges növeli a membrán ellenállását is. A folyamat hajtóereje a két oldal között fennálló koncentráció-, illetve a parciális nyomás különbség (Mulder, 1996).



3.12. ábra – Gáz-folyadék membránkontaktor oldószer regenerálással

A membránkontaktorban lezajló folyamatban a szétválasztandó komponens(ek)e)t tartalmazó elegyet a membrán betáplálási oldalán (feed side) adott nyomáson vezetik be, míg a fogadó (permeátum) oldalon (stripping side), ahol membránon átmenő anyag közömbösítése végbemegy általában valamilyen - az eltávolítandó összetevő(k)höz jelentős affinitással rendelkező - szorbens folyadékot cirkuláltatnak. Ennek hatására a

fogadó oldali abszorbensben adott anyagok szelektíven elnyelődnek (kompenzálódnak), míg a betáplált anyagáram maradéka a retentátum (3.12. ábra).

Amennyiben a szorbens folyadék regenerálásra kerül, az jellemzően egy zárt cirkulációs körben kialakított deszorpciós egységben történik (3.12. ábra). Ebben az abszorpciós oldalhoz képest valamivel magasabb a hőmérséklet, mellette valamilyen vivőgázt vagy vákuumot is alkalmazhatnak, ami a membrán felületétől folyamatosan elviszi a szelektíven kinyert komponens(ek)e)t, fenntartva ezzel a megfelelő hajtóerőt (Baker, 2004; Mandowara és Bhattacharya, 2009).

A membránkontaktoros modulok elrendezésük szerint lehetnek lap- és kapilláris csöves kialakításúak, az utóbbiak napjainkban igen elterjedtek előnyös felület/térfogat arányuk miatt (Agrahari és mtsai, 2012). A kapilláris modulok esetén a betáplált és a szorbens folyadékot a csövek ellentétes oldalán, ellenáramban áramoltatják, például csőoldalon és köpenyoldalon vagy fordítva.

A membrán két oldala között létrejövő anyagáramlás mértéke, vagyis a membránkontaktorok teljesítménye több tényező függvénye, úgymint a buborékpont (bubble point), az áttörési nyomás (breakthrough pressure), a porozitás (porosity), a pórusméret (pore size), az érintkezési szög (contact angle) és a membrán vastagsága (thickness). Függ továbbá a betáplált- és a fogadó oldali közeg áramlási sebességétől, azok egyéb jellemzőitől (Jiahui és mtsai, 2008; Lauterböck és mtsai, 2013; Nosratinia és mtsai, 2013).

3.6. GÁZOK SZEPARÁCIÓJA MEMBRÁNKONTAKTOROK SEGÍTSÉGÉVEL

A membránkontaktoros megoldások használata széles körben kutatott terület a legkülönbözőbb gázok különböző fluidumokból történő eltávolítására, kinyerésére (Klaassen és mtsai, 2008; Pabby és Sastre, 2013). Az alkalmazások között szerepel például a széndioxid megkötése füstgázokból (Agrahari és mtsai, 2011; Li és Chen, 2005; Makhloufi és mtsai, 2014; Molina és Bouallou, 2015, Naim és mtsai, 2013), ahol a membrános alkalmazások a hagyományos abszorpciós megoldásokat kiegészíthetik (Favre és Svendsen, 2012). Másrészt bizonyos körülmények között versenyképesebbek is lehetnek azoknál, elsősorban az energiahatékonyság szempontjából (Favre, 2007).

A membránkontaktorok további potenciális alkalmazási területei a kénhidrogén eltávolítás (Mansourizadeh és Ismail, 2009), akár biogáz fermentáció során is (Lauterböck és mtsai, 2014). Ezen felül ide tartozik még a füstgázok kéndioxidtól való mentesítése (Agrahari és mtsai, 2013; Park és mtsai, 2008), a földgáztisztítás (Cai és mtsai, 2012), a páratartalom szabályozás (Kneifel és mtsai, 2006), az illékony szerves savak visszanyerése (Tugtas, 2014), valamint a doktori dolgozatom tárgyát képező ammónia szeparáció.

Az ammónia egyaránt gyakori szennyezője a lakossági- és ipari szennyvizeknek, túlzott mértékű jelenléte a befogadó közegben komoly szennyezési kockázatot jelent. Ennek oka elsősorban az, hogy a nagymennyiségű ammóniának, mint N-forrásnak a jelenléte, illetve lebontása csökkenti a vizek oldott oxigénszintjét, az eutrofizációt pedig műtrágya hatása miatt jelentősen elősegíti (Norrdahl és mtsai, 2006). Az említetten kívül

az élő szervezetekre például a halakra, toxikus hatású is lehet. További hátránya, hogy korrodálhatja a csővezetéseket, a fémeket, ezért eltávolítása mind környezetvédelmi, mind technológiai, mind pedig humán egészségügyi szempontból alapvető kérdés.

Az ammónia eltávolítására számos eljárás áll rendelkezésre, úgymint a nitrifikáció-denitrifikáció, törésponti klórozás, sztrippelés, ioncsere és adszorpció. A széleskörben alkalmazott megoldásnak, a nitrifikáció-denitrifikációnak, mint biológiai módszernek, a hatékonysága korlátozott lehet a folyamatban résztvevő mikroorganizmusok viszonylag lassú biokonverziós képessége. Továbbá a környezeti feltételek megváltozásával szembeni érzékenysége a túlságosan magas, nagyjából 300 mg/l-t meghaladó erősen inhibeáló ammónia koncentráció következtében (Ashrafizadeh és Khorasani, 2010; Norddahl és mtsai, 2006; Rezakazemi és mtsai, 2012; Tan és mtsai, 2006).

Az ammónia mikrobiális konverzióra kifejtett negatív hatása a bioüzemanyagok előállítása - többek között az anaerob biogáz fermentáció - területén is meghatározóvá válhat. A biogáztermelés során törekednek a szervesanyag tartalmú hulladékok, a mezőgazdasági- és állattartási melléktermékek hasznosítására, ártalmatlanítására. A biogáz alapanyagaként szolgálhat például a sertés- és baromfitrágya, azonban ezek ammóniatartalma rontja a biometán termelési hatékonyságát. A szabadammónia az intracelluláris térbe diffundálva csökkentheti a mikrobák metabolikus enzimeinek aktivitását, különösen igaz ez a metántermelőkre, amelyek toleranciája különösképpen alacsony. Elkerülése érdekében az ammóniaeltávolítást a fermentációt megelőző szakaszban számos módszerrel kísérelték már meg, mint például a már említett levegővel való sztrippelés, az ioncsere, a csapadékképzés és a biológiai eltávolítás. További lehetőségként jelentkezik a mikroorganizmusok érzékenységének csökkentése, a kofermentáció, a KOI/TKN arány megfelelő beállítása, a hígítás, illetve bizonyos kiegészítő komponensek adagolása (Lauterböck és mtsai, 2012).

Mindezek alapján megállapítható, hogy szükség van az ammóniakoncentráció csökkentésére. A klórozás és az ioncsere, mint megoldások ipari szennyvizek kezelésére ugyan alkalmazhatók lennének, de költségvonzatuk magas a felhasznált vegyszerek mennyisége miatt. Ezzel szemben a membránkontaktorok egy ígéretes, látványos alternatívát jelentenek az ammónia és más hasonlóan illékony komponensek szelektív és viszonylag gyors kinyerésére alacsonyabb költség mellett (Ashrafizadeh és Khorasani, 2010; Norddahl és mtsai, 2006; Rezakazemi és mtsai, 2012; Tan és mtsai, 2006).

A membránkontaktorok alkalmazása az ammónia eltávolítására a vízkezelés, konkrétan az ivóvíz fertőtlenítés, területén is megjelenhet. A klórozás jelenleg még mindig elsődleges módszer ezen a területen, annak ellenére, hogy a klór a vizek szervesanyag tartalmával reakcióba lépve trihalomentánok, potenciálisan karcinogén vegyületek képződéséhez vezethet. Ennek elkerülésére sok helyen igyekeznek kiváltani a hagyományos klórozásos eljárást klóraminok használatával.

Klóraminok előállításához klór és ammónia reakciójára van szükség. Jelen ismeretek szerint ezen anyagok használatának egészségi kockázata kisebb, valamint kellemetlen íz- és szaghatásuk is enyhébb. A klóraminok előállításához a klórt és ammóniát külön helyiségekben tárolják, az ammónia szivárgások kezelése annak valamilyen módon történő megkötésével, pl. membránkontaktor és kénsav abszorpciós vegyszer alkalmazásával történhet (Jiahui és mtsai, 2008). Erre azért van szükség, mert az

ammónia alsó robbanási határa 15,7 térfogat%, szaga erős és irritáló és nem utolsósorban, emberi egészségre ártalmas hatású anyag.

Az ammóniával kapcsolatban további gond léphet fel az állattenyésztés, például a baromfitenyésztés területén. A baromfitrágyából felszabaduló és a szaporítóházakban felhalmozódó ammónia az ott lévő madarakra többnyire káros. Ezen ugyan lehet segíteni rendszeres szellőztetéssel, ez azonban egyrészt a téli hónapokban megnövekedett fűtési költséget eredményez, másrészt pedig a környezetbe kikerülő ammónia rontja a levegő minőségét és lokális egészségi kockázatot jelenthet a közelben tartózkodókra, lakosokra is. Az ammónia visszanyerése továbbá azért is fontos lehet, mert műtrágyaként kereskedelmi értékkel rendelkezik. Vagyis egy megfelelő ammónia-kezelési stratégia kialakítása több szempontból is fontos lehet, amelyhez potenciálisan alkalmazható a membrános megoldás (Rothrock Jr és mtsai, 2013).

A fentiek alapján teljesen nyilvánvaló, hogy a membránkontaktorok ammónia szeparációs célra széleskörűen alkalmazható, ígéretes megoldások lehetnek. Mivel ez egy rendkívül érdekes és újszerű terület, mind a gyakorlati megvalósítás, mind pedig a kutatás-fejlesztés szempontjából, ezért választottam kutatási témám súlyponti részének. A téma aktualitását - a technológiai szükségességén túl - indokolja az is, hogy a membránkontaktorban lejátszódó folyamatok mechanizmusa sem tisztázott kellő mértékben.

3.7. KOMPONENSFLUXUS MEMBRÁNKONTAKTOROKBAN

A membrános folyamatok anyagtranszportjának jellemzéséhez alapvetően két dolgot, a konvekciót és a diffúziót kell figyelembe venni. Attól függően, hogy a szeparáció pórusos vagy pórusmentes membránon keresztül történik, ezek hozzájárulása a tényleges, membránon keresztüli transzporthoz jelentősen különböző lehet. Pórusos membránokban (pl. mikroszűrés) a konvekció, míg pórusmentesek esetén (pl. gáz-szeparáció) inkább a diffúzió a meghatározó (Mulder, 1996). Mind gáz-folyadék, mind folyadék-folyadék típusú membránkontaktorokban az utóbbi, vagyis a komponens(ek) membránon keresztüli diffúziós transzportja az elsődleges (Mulder, 1996).

A membránon keresztüli anyagtranszportot legegyszerűbben egy olyan rendszerrel modellezik, amely két (betápláló- és fogadó oldali) tartályból áll, síkmembránnal elválasztva. A diffúzió alapját a Fick-I. törvény adja, mely szerint a membránon keresztüli komponens fluxus ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$) az alábbi lesz (Kenfield és mtsai, Semmens és mtsai, 1990):

$$J = K(C_f - C_s), \quad (3.9)$$

ahol K a (teljes, K_{tot} -al is jelölik) anyagátadási együttható, C_f betápláló- (feed side) és C_s a fogadó (stripping side) oldalon az oldatban lévő szennyezőkoncentrációk a membrán határfelületén ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), amelyek függenek az időtől, azt azonban feltételezik, hogy a membrán egész felülete mentén állandók. Amennyiben nem, akkor a (3.9)-ben szereplő értékek a membránkontaktorra, mint műveleti egységre vonatkozó átlagos (integrált) értékek (Sengupta és Pittmann, 2009). A (3.9)-ben általában feltételezik, hogy a $C_s=0$,

mivel a fogadó oldalon a membránon átmenő szennyezők közömbösítése teljes (Qi, és Cussler, 1985, Semmens és mtsai, 1990, Sengupta és mtsai, 1998).

Legyen a betápláló oldali V térfogatú tartályban a szennyezőkoncentráció homogén (membránkontaktor esetén ezt a keveredés általában biztosítja), azaz $C_f=C$. Ennek figyelembevételével a (3.9)-ből a tömegmérleg felhasználásával a bemenő oldali tartályban a koncentrációváltozásra az alábbi differenciálegyenlet írható fel:

$$-\frac{dC}{dt} = K \frac{A}{V} C, \quad (3.10)$$

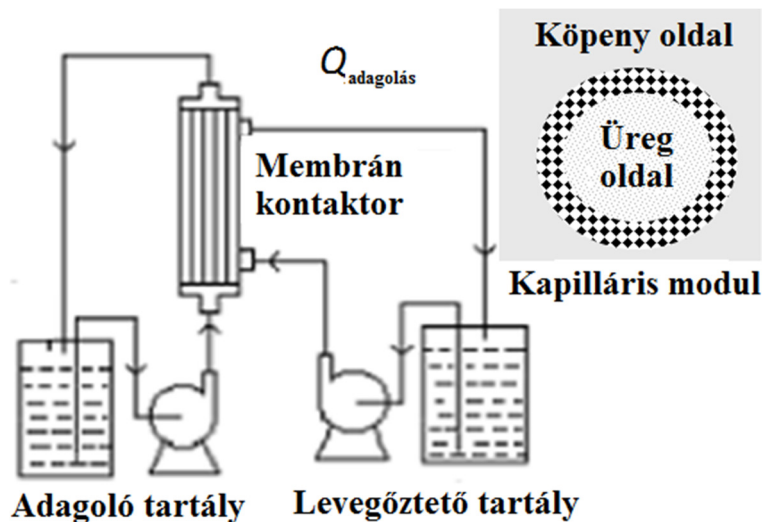
ahol az A a membrán (hasznos) felülete, V a tartály térfogata A (3.10) megoldása a $C_{t=0}=C_0$ kezdeti feltétel mellett az alábbi - az irodalomban általában használatos összefüggés lesz:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K \frac{A}{V} t. \quad (3.11)$$

Ábrázolva az $\ln \frac{C_0}{C_t}$ -t a t függvényében az jó közelítéssel egyenest ad (Ashrafizadeh és Khorasani, 2010. Semmens és mtsai, 1990). Az egyenes meredekségéből a K anyagátadási együttható értéke kiszámítható, amely a (3.11)-ből az alábbi:

$$K = \frac{V}{At} \ln \frac{C_0}{C_t}. \quad (3.12)$$

A membránkontaktoros (recirkulációs) rendszert elvi vázlata a 3.13. ábrán látható. A betápláló oldali (adagoló) tartályban (feed reservoir) recirkulál a szennyvíz Q_f (adagolás) sebességgel, a fogadó oldali (levegőztető) tartályban (stripping reservoir) pedig a szorbens folyadék (Sengupta és tsai., 2009; Qi és Cussler, 1985).

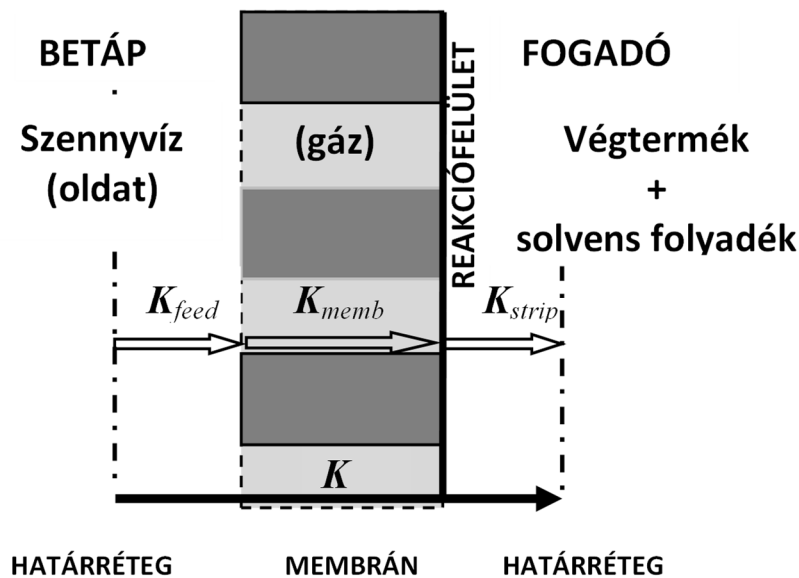


3.13. ábra. Membránkontaktoros rendszer elvi vázlata és a membránkontaktor belső felépítése

A membránmodul kapilláris csöves (hollow-fiber), a szennyvíz (waste water) pH, hőmérséklet és mennyiség szerint szabályozottan keringethető általában a köpeny oldalon (shell side), míg a szorbens folyadék a membránmodul (üreg) oldalán (lumen side) áramlik (3.13. ábra, bal felső sarok).

A síkmembránnál elmondottak akkor érvényesek, ha a kontaktorban a köpeny oldalon az ammóniakoncentráció a membrán mentén állandó. Ez $Q_f \rightarrow \infty$ esetén igaz. Amennyiben a szennyvíz áramlási sebessége véges, különbség lesz a kontaktorba bemenő és kimenő szennyvíz koncentráció között. Ebben az esetben a K értékére (K_{exp} mért érték, integrált érték) a (3.12) helyett a következőt javasolják (Qi és Cussler, 1985, Semmens 1990):

$$K_{\text{exp}} = -\frac{Q_f}{A} \cdot \ln \left(1 - \frac{V}{Q_f \cdot t} \cdot \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) \right). \quad (3.13)$$



3.14. ábra. Anyagtranszport membránon keresztül a soros ellenállás modell esetén

A membránkontaktoros művelet anyagátadási folyamatát a szakirodalom általában a soros ellenállásmodell (resistances-in-series) alapján tárgyalja, amely alapvetően a membrán két oldalán jelenlévő határrétegeket, valamint a magát membránt veszi figyelembe (3.14. ábra). Ennek megfelelően a teljes anyagátadási együttható - vagy annak reciprokaként értelmezhető (3.8) anyagátadási ellenállás, R - az alábbi módon írható fel (Sengupta és Pittmann, 2009):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_f} + \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_s}, \quad (3.14)$$

ahol K , K_f , K_m és K_s rendre a teljes, a betápláló oldali, a membránra vonatkozó és a fogadó oldali anyagátadási együtthatók.

A fogadó oldali ammóniakoncentráció elhanyagolásának következtében a (3.14) teljes anyagátadási együtthatót az alábbi egyszerűbb alakban adják meg (Hasanoğlu és mtsai, 2010; Zhu és mtsai, 2005, Semmens és mtsai, 1990) nevezetesen:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_f} + \frac{1}{K_m}. \quad (3.15)$$

A (3.15) egyenletben szereplő betápláló oldali anyagátadási tényező (Hasanoğlu at al 2010):

$$K_f = Sh \frac{D_w}{l}, \quad (3.16)$$

ahol Sh a Sherwood szám (az anyagátadási sebesség és a diffúziós sebesség hányadosa) l jellemző diffúziós hossz (m), amely membránkontaktornál a fiber átmérője (Green és Perry (2004), a D_w az (ammónia) diffúziós állandója, amelyre általában Einstein-Stokes összefüggést (Edward, 1970, Erdey Grúz, 1972) használják.

A membránon keresztüli anyagátadási együttható pedig az alábbi módon becsülhető (Mahmud és mtsai 2000, Gabelman és Hwang, 1999):

$$K_m = \frac{\varepsilon D}{\tau \delta}, \quad (3.17)$$

ahol a D a diffúziós állandó a membrán pórusain belül (gázban), ε , a porozitás, τ a tortuozitás és δ membrán falvastagsága. A diffúziós állandó pedig (Hasanoğlu és mtsai, 2010):

$$D = \frac{\lambda}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5}, \quad (3.18)$$

ahol a λ a molekulák szabad úthossza (m) a membránon belül, és az M a molekulásúly (kg mol^{-1}).

A diffúzió lehet mind sajátdiffúzió, mind Knudsen diffúzió, amely a Knudsen szám:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (3.19)$$

értékétől függ (Mahmud és mtsai, 2000; Gabelman, Hwang, 1999), ahol d_p a pórusátmérő (m). Amennyiben $Kn \ll 1$ sajátdiffúzió, ekkor $\lambda = \lambda_g$, ahol λ_g az átlagos szabad úthossz a gázban, $Kn \rightarrow 1$ esetén Knudsen diffúzió, $\lambda = \lambda_{Kn} = d_p$. A használatos membránoknál a kétfajta diffúzió általában együtt fordul elő, a $Kn \cong 0.4$ (Hasanoğlu és mtsai 2010).

A membránban a gáz parciális nyomása, p (atm) és a folyadékfázisban a egyen-súlyi koncentrációja, C (mol m^{-3}) között a Henry-törvény teremt kapcsolatot (Sandler, 2015), amely:

$$H = \frac{p}{C}. \quad (3.20)$$

3.8. AMMÓNIA ELTÁVOLÍTÁSA MEMBRÁNKONTAKTORRAL

Az ammónia eltávolításra folyadék-folyadék típusú membránkontaktort használnak, melynek elvi vázlata a 3.13. ábrán látható. A szennyvíz az ammóniát tartalmazó elegy a szorbens folyadék pedig mintegy 2%-os kénsav (Sengupta mtsai., 2009; Qi and Cussler, 1985).

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

$$FA = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3 - N]} = \frac{10^{\text{pH}}}{e^{6244/T} + 10^{\text{pH}}} . \quad (3.21)$$

A teljes ammóniakoncentráció az, amely méréssel meghatározható.

A membránon keresztül csak a szabadammónia áramlik, ezért mind elméleti, mind a folyamat hatékonysága szempontjából célszerű $FA=1$ -et biztosítani, amely a (3.21) szerint $\text{pH} > 11$ és $T > 293\text{K}$ (20°C) mellett érhető el. Az utóbbi általában fennáll, míg az előbbi a betápláló oldali lúgozással történik, miközben a pH értékét folyamatosan mérik. Ebben az esetben a betápláló oldali ammónia az (3.21)-ből $C = [\text{NH}_3 - N] = [\text{NH}_3]$ oldott (túltelített) gáz formájában van jelen. A folyamatot ebben az esetben a (3.9)-(3.20) egyenletek írják le. Amennyiben $FA < 1$, akkor azt a (3.10)-ben, mint korrekciós tényezőt (Preez, 2005), illetve a lúgosságot, (az $[\text{OH}^-]$ koncentrációt) a (3.15) összefüggésekben (Semmens 1990, Ding, 2006) veszik figyelembe.

Az anyagátadási folyamatot egy sztrippelés (kémiai) folyamat követi, melynek során az membránon átdiffundált ammónia reagál a szorbens folyadékkal (általában kénsav). A berendezésben lejátszódó kémiai reakciót az alábbi egyenlet írja le:

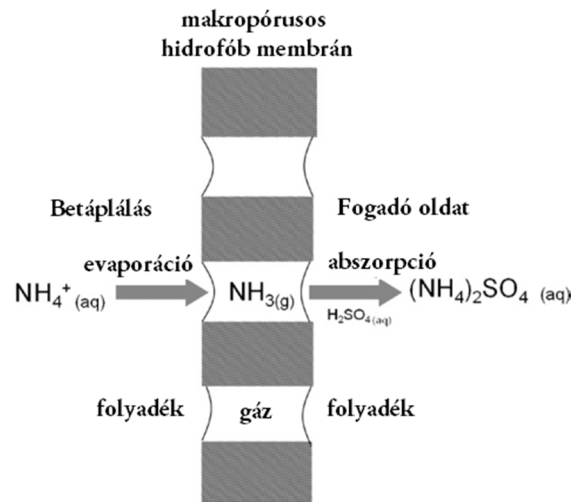


Az így keletkezett (vég)termék (ammóniaszulfát) már nem tud visszadiffundálni és mint műtrágya, eladható, vagy ingyen elszállítható.

Hasanoğlu és mtsai PVDF anyagú síknap, valamint PP kapilláris-csöves membránkontaktorral vizsgálták az ammónia vizes fázisból való eltávolítását, kénsav oldatot használva a berendezés fogadó oldalán. A membránkontaktorban lejátszódó folyamatok szemléltetésére a 3.15. ábrát javasolták (Hasanoğlu és tsai, 2010).

Az általuk alkalmazott anyagátadási modell a (3.14) egyenletben szereplő ellenállás modellből indul ki. Az ammónia transzport négy jól megkülönböztethető lépésből áll:

- az ammónia transzportja a membrán betápláló oldali felületéhez,
- az ammónia diffúziója a membrán pórusain (gázban) keresztül a fogadó oldal, felé,
- az ammónia és fogadó fázis (pl. H_2SO_4) reakciója a membrán fogadó oldali felületén,
- a keletkezett ammóniumsó (kénsav esetén ammóniumsulfát) transzportja a membrán felületétől, illetve a sorbens folyadék (kénsav) odadiffundálása.



3.15. ábra. Az ammónia kénsavval, folyadék-folyadék membránkontaktorban történő eltávolításának elvi folyamata

Az irodalomban szereplő modellekkel kapcsolatban azonban több probléma is felmerül, nevezetesen:

- Nem értelmezik az anyagátadási együttható hőmérsékletfüggését, illetve a diffúzió alapú modellek gyengébb hőmérsékletfüggést eredményeznek a mértnél.
- A lúgozás következtében az ammónia a betápláló oldalon szabad ammóniagáz formájában van jelen. Mivel ebben az állapotban oldékonysága jelentősen kisebb, mint a tényleges, ezért az oldat túltelített lesz, un. nem-egyensúlyi állapot alakul ki, míg a modelleknél általában alapfeltevés az egyensúlyi állapot.
- Az, hogy a transzportfolyamatot követő kémiai folyamat teljes, még nem jelenti a fogadó oldali ammóniakoncentráció, így az anyagátadási együtthatóra, való hatásának elhanyagolhatóságát.
- Az egyes modellek többé-kevésbé részletesen leírják az egyes részfolyamatokat, de a folyamat egészéről nem adnak áttekintést, így a gyakorlatban való használhatóságuk korlátozott.
- További problémát jelent, hogy a modellekben szereplő paraméterek közül néhány nem mérhető, illetve azok laboratóriumban meghatározott értékei nem egyeznek meg „in situ” értékeivel.

Az elmondottak indokoltá teszik egy olyan modell kidolgozását, amely teljes egészében értelmezi a membránon keresztüli anyagátadási folyamatot, annak függését a legfontosabb paraméterektől (hőmérséklet, kezdeti koncentráció, betápláló oldali oldat sebessége, a sztrippelésnél a szolvens folyadék fajtája, koncentrációja), még azon az áron is, hogy a folyamatok bizonyos részleteitől eltekintünk.

A kidolgozott modell lépcsős felépítésű. Az értekezésben ismertetett első lépcső leírja a folyamat kinetikáját (lineáris modell), annak idő és hőmérsékletfüggését. A második lépcső a kinetikai modell továbbfejlesztésével (túltelített oldat bomlása, nem-lineáris modell) foglalkozik, míg a harmadik a membránon való átmenet részleteit (sorozatmodell) vizsgálja. Az utóbbi kettő esetében több változatot is kidolgoztam, a döntéshez további vizsgálatok, mérések szükségesek. Ezen utóbbiak ismertetése meghaladná az értekezés kereteit.

4. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. VÍZKEZELÉS: IVÓ- ÉS TECHNOLÓGIAI (KAZÁNTÁP) VÍZ ELŐÁLLÍTÁS KÉTLÉPCSŐS MEMBRÁNNAL KOMBINÁLT KONTÉNERES RENDSZERBEN

A feladat megoldásához a szeparációs műveleteket két konténerbe terveztük beépíteni. A 4.1. táblázatban az 1. konténer, míg a 4.2. táblázatban a 2. konténerhez tervezett technológiai lépések néhány főbb jellemzőit foglaltam össze. A berendezések kapacitása, darabszáma, típusa, gyártója mellett a feladat ellátásához szükséges alkalmazási célt is megjelöltem.

4.1. Táblázat. Az 1-es konténer főbb technológiai lépéseire tartozó berendezések jegyzéke

| Berendezés | Kapacitás | db | Modellszám | Alkalmazás célja | Gyártó |
|---------------------|---------------------|----|---------------|---------------------------------------|-----------|
| Szeparátor | | | HF-SEP-15-000 | Szilárdanyag eltávolítás | Hidrofilt |
| Adagoló állomás | 4l/h | 4 | HF-St_1.5 | Koaguláció, flokkuláció fertőtlenítés | Hidrofilt |
| Lamella szeparátor | 15m ³ | 1 | HF-LFÜ-15 | Ülepítés, szeparáció | Hidrofilt |
| Vákuumultraszűrő | 12m ³ /h | 1 | HF-SUF-12000 | Lebegőanyag eltávolítás | Hidrofilt |
| Klór generátor | 3kg/nap | 1 | Selcoperm 125 | Fertőtlenítés | Grundfos |
| Szűrőtároló tartály | 10m ³ | 1 | HF-Ftt-10 | Termék (tisztított víz) tárolás | Grapoplan |

4.2. Táblázat. A 2-es konténer főbb technológiai lépéseire tartozó berendezések jegyzéke

| Berendezés | Kapacitás | db | Modellszám | Alkalmazás célja | Gyártó |
|----------------------------|---------------------|----|---------------|---------------------------------------|-----------|
| Nyomott ultraszűrő | 12m ³ /h | 1 | HF-UF-12000 | Lebegőanyag eltávolítás | Hidrofilt |
| Aktívszenes szűrő | 10m ³ /h | 1 | HF-CF-760-A/T | Szerves komponens és klór eltávolítás | Hidrofilt |
| Fordított ozmózis szűrő | 10m ³ /h | 1 | HF-RO-10000 | Sótartalom csökkentés | Hidrofilt |
| UV csírátlanító | 2m ³ /h | 1 | HF-UV-15000 | Biztonsági fertőtlenítés | Hidrofilt |
| Sómentes víztároló tartály | 10m ³ | 1 | HF-FTT-10 | Termék (tisztított víz) tárolás | Grapoplan |

Az alkalmazott töltet kókuszshéj alapú aktív szén, szemcsemérete közepes, 1,2 mm, fajlagos felülete 1100 m²/g, jódszáma 1100 mg/g és a szűrőágy sűrűsége pedig 450 kg/m³. A 4.3. táblázatban a tisztítandó víz vizsgált paramétereit, illetve analitikai mérési módszereit összegeztem. A szabványos módszerekhez a következő metódusokat használtuk:

- **MSZ EN ISO-6878/2004** Víztisztítás. Foszfor meghatározása. Ammónium-molibdenátos spektrometriás módszer
- **MSZ 1484-2/1993** Víztisztítás. A mangántartalom meghatározása spektrofotometriás módszerrel
- **MSZ ISO 5813/1992** Az oldott oxigén meghatározása vízben jodometriás módszerrel
- **MSZ EN 1484/1998** Vízelemzés. Az összes szerves széntartalom (TOC) és az oldott szerves széntartalom (DOC) meghatározásának irányelvei

- **MSZ ISO 7150-1/1992** Az ammónium meghatározása vízben. Manuális spektrofotometriás módszer
- **MSZ EN 25663/1998** vízminőség. A Kjeldahl-nitrogén meghatározása. Szelénes roncsolás utáni meghatározás (ISO 5663:1984)
- **MSZ 1484 13/2009** vízminőség. 13. rész: A nitrát- és a nitrittartalom meghatározása spektrofotometriás módszerrel
- **MSZ EN 1484/1998** vízvizsgálat. Az összes szerves széntartalom (TOC) és az oldott szerves széntartalom (DOC) meghatározásának irányelvei
- **MSZ 1484-3/2006** vízvizsgálat. 3. rész: Az oldott, a lebegő anyaghoz kötött és az összes fémtartalom meghatározása AAS- és ICP-OES-módszerrel
- **MSZ 448-4/1983** Ivóvízvizsgálat. Vas meghatározása
- **MSZ 448-13/1983** Ivóvízvizsgálat. Szulfátion meghatározása
- **MSZ 1484-15/2009** vízminőség. 15. rész: A kloridtartalom meghatározása argentometriás titrálással
- **MSZ 448-19/1986** Ivóvízvizsgálat. A bepárlási maradék és az összes oldottanyag tartalom meghatározása
- **MSZ 448-21/1986** Ivóvízvizsgálat. Az összes, a karbonát- és a nemkarbonát-keménység meghatározása
- **MSZ EN 27888/1998** vízminőség. Az elektromos vezetőképesség meghatározása (ISO 7888:1985)
- **MSZ 448-19/1986** Ivóvízvizsgálat. A bepárlási maradék és az összes oldottanyag-tartalom meghatározása
- **MSZ EN ISO 7027/200** vízminőség. A zavarosság meghatározása (ISO 7027:1999)

4.3. táblázat. A nyersvíz és a tisztított víz főbb paramétereinek meghatározási módszerei

| Vízminőségi paraméter | Mérési módszer | Vízminőségi paraméter | Mérési módszer |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| Arzén | MSZ EN ISO 11969:1998 | Króm | MSZ 1484-3:2006 6. fej. |
| Bór | MSZ 1484-3:2006 6. fej. | Szulfát (mg/l) | MSZ 448-13/1983 |
| Foszfát (mg/l) | MSZ EN ISO-6878/2004 | Klorid (mg/l) | MSZ 1484-15/2009 |
| Mangán (mg/l) | MSZ 1484-3 2006 6. fej. | Össz lebegőanyag (mg/l) | MSZ 448-19/1986 |
| Oldott oxigén igény (mg/l) | MSZ ISO 5813/1992 | p-lúgosság (mval/l) | MSZ 448-19/1986 |
| Kémiai oxigén igény (mg/l) | MSZ EN 1484/1998 | m-lúgosság (mval/l) | MSZ 448-19/1986 |
| Ammónia (mg/l) | MSZ ISO 7150-1/1992 | Összkeménység (mval/l) | MSZ 448-21/1986 |
| Összes K jeldahl-N (mg/l) | MSZ EN 25663/1998 | Hőmérséklet (°C) | MSZ 448-2/1986 |
| Nitrát (mg/l) | MSZ 1484_13/2009 | pH (-) | MSZ 448-22/1986 |
| Nitrit (mg/l) | MSZ 1484_13/2009 | Vezetőképesség (µS/cm) | MSZ EN 27888/ 1998 |
| TOC (mg/l) | MSZ EN 1484/1998 | Szilícium dioxid (mg/l) | MSZ 448-19/1986 |
| Aluminium (mg/l) | MSZ 1484-3/2006 | Zavarosság (NTU) | MSZ EN ISO 7027/2000 |
| Vas (mg/l) | MSZ 1484-3:2006 6. fej. | | |

4.2. FELHAGYOTT IPARI TERÜLET (BÖRGYÁR) REKULTIVÁCIÓJA – FELSZÍN ALATTI VÍZ SZENNYEZŐANYAG-MENTESÍTÉSE MEMBRÁNNAL KOMBINÁLT TECHNOLÓGIA SEGÍTSÉGÉVEL

A 4.4. táblázatban a tervezett technológiai lépések megvalósulását segítő berendezések néhány főbb jellegzetességét mutatom be. Az egyes alkalmazott anyagok, berendezések részleteit az alábbiakban foglaltam össze. A homokszűrő egységek szűrőtöltet rétegtulajdonságai a következők:

- támasztóréteg I. 3 - 5 mm szűrőkavics 150 mm ágymagassággal,
- támasztóréteg II. 2-4 mm szűrőkavics 150 mm ágymagassággal,
- szűrőréteg 0.5 - 1,2 mm szűrőhomok 800 mm ágymagassággal.

4.4. Táblázat. A börgyár rekultivációjához alkalmazott technológia berendezéseinek jellemzői

| Berendezés | Kapacitás | db | Modellszám | Alkalmazás célja | Gyártó |
|-----------------------------|---------------------|----|----------------|--|-----------|
| Kitermelő kút | 3m ³ /h | 10 | BDL-3-20 | Szennyezett talajvíz kitermelés | BDL |
| Adagoló állomás | 7,5l/h | 4 | HF-ST-1.5 | pH állítás, oxidáció, koaguláció, flokkuláció | Hidrofilt |
| Lamella szeparátor | 15m ³ | 1 | HF-ÜT-15 | Ülepítés, szeparáció | Hidrofilt |
| Homokszűrés | 14m ³ /h | 2 | HF-1200MF-A/T | Lebegőanyag eltávolítás | Hidrofilt |
| Aktív szén szűrés | 28m ³ /h | 1 | HF-1200CF-A/T | Szerves komponens és klór eltávolítás | Hidrofilt |
| Nanoszűrés | 15m ³ /h | 1 | NF-NF-15 | Fémionok többségében nátrium ion eltávolítás | Hidrofilt |
| Lágyítás | 15m ³ /h | 2 | HF-Na-760-A/V | Ca ²⁺ és Mg ²⁺ maradék eltávolítás | Hidrofilt |
| Fordított ozmózis I | 15m ³ /h | 1 | HF-RO 15-BW | Sók előkoncentrálása | Hidrofilt |
| Fordított ozm. II | 2m ³ /h | 1 | HF-RO 2-BW | Végző sókoncentráció beállítás | Hidrofilt |
| Ioncserélő | 15m ³ /h | 1 | HF-SAC-760-A/V | Nehézfém eltávolítása | Hidrofilt |
| Visszaszivárogató tó | 28m ³ /h | 1 | - | Tisztított víz visszajuttatás | BDL |

Az alkalmazott aktív szén oszlop karakterisztikái a következők:

- töltet kereskedelmi neve Norit GCN830 (jódszám 1150, sűrűség 460 kg/m³),
- jellemző szemcseméret: 1 mm,
- ágymagasság, 1,2 m,
- töltettérfogat 1350 liter.

A nanoszűrő membrán Toray SU620F típusú, üzemi nyomása 5,5 bar, specifikus energiaigénye 0,45 kWh/m, kapacitása 25 m³/h, a kihozatali arány 60% (15 m³/h permeátum, 10 m³/h koncentrátum). Az ioncseréhez alkalmazott töltőanyag nehézfémszelektív gyanta: Lewatit TP207, 450 l/oszlop.

Az RO-I membrán Toray TMG20-420 típusú modul, működési betápláló oldali nyomása 9,5 bar, specifikus energiaigény: 0,57 kWh/m³, míg az RO-II membrán Toray TM820C-400 típusú modul, működési betápláló oldali nyomása 55 bar, specifikus

energiaigénye: 9,2kWh/m³. Az analitikai méréseket a 4.1. fejezetben leírtak szerint végeztük el.

4.3. IPARI SZENNYVÍZTISZTÍTÁS: KÁROS ANYAG (AMMÓNIA) KIBOCSÁTÁS CSÖKKENTÉSE MEMBRÁNKONTAKTORRAL

Két darab, egyenként 25,4 x 71,12 cm méretű Liqui-Cel® kapilláris csöves membránszeparációs egységet (4.1. ábra) építettünk be egy már meglévő ipari szennyvízkezelő rendszerbe. A modulok típusa Liquicell X50 10x28 cm ipari modul, anyaga polipropilén, a kapillárisok felülete 130 m², számuk mintegy 225.000 db/modul, belső átmérőjük 220 µm, falvastagságuk 40 µm, a résméret pedig 0,04 µm.



4.1. ábra. Az alkalmazott membránkontaktor

A membrán kontaktoros vízkezelési folyamat analitikai módszereinél szintén a 4.1. fejezetben leírt eljárásokat alkalmaztuk. A tovább három fejezetben a kapott eredményeket és azok értékelését ismertetem.

5. EREDMÉNYEK

5.1. TÖBBLÉPCSŐS, FLEXIBILIS ÉS MOBIL VÍZKEZELŐ TECHNOLÓGIA KIDOLGOZÁSA MEMBRÁNTECHNOLÓGIA SEGÍTSÉGÉVEL

5.1.1. FELSZÍNI VIZEK, VÍZFORRÁSOK

Az esetek döntő többségében az elérhető vízkészletek minősége valamilyen szempontok alapján nem megfelelő a végfelhasználás számára. Az eltérő eredetű vízforrások rendszerint tartalmaznak olyan anyagokat, elemeket, amiknek töménységét - a végfelhasználás célját szem előtt tartva - jelentősen csökkenteni kell, vagy akár teljesen el kell távolítani. Ennek érdekében az 5.1. táblázatban összefoglaltam a különböző vízforrások néhány főbb szennyezőjét.

E szennyezők eltávolítására sokféle szeparációs módszer, fizikai (mechanikai), fizikai-kémiai, illetve kémiai eljárás alkalmazható, legtöbbször azonban ezek megfelelő kombinálásával lehet elérni a kívánatos vízminőséget. A nem megfelelésen túl sokszor a felhasználási igény és annak helyének változása is gyakori és jelentős probléma lehet.

5.1. Táblázat. Különböző vízforrások néhány főbb jellemzője

| Vízforrás | Ívóvíz előállítása esetén | Kazántápvíz előállítása esetén |
|---------------|---|--|
| Tavi(álló)víz | Lebegőanyag, szerves anyagok, szín, biológiai eredetű komponensek | Lebegőanyag, szerves anyagok, keménység, sók |
| Folyami víz | Lebegőanyag, szerves anyagok, biológiai komponensek | Lebegőanyag, szerves anyagok, keménység, sók |
| Kútvíz | Vas, mangán, biológiai komponensek | Vas, mangán, keménység, sók |

5.1.2. CÉLKITŰZÉSEK, A KONKRÉT VÍZKEZELÉSI PROBLÉMA

A fenti gondok megoldására célul tűztük ki egy mobil (szállítható, konténeres) vízkezelő rendszer megtervezését, felépítését, tesztelését és üzembe helyezését, amely képes a különböző vízminőségi elvárások biztosítására a lehetőségekhez képest minimális vegyszer és elektromos energiafelhasználás mellett, továbbá a keletkező (veszélyes) hulladék mennyisége is a lehető legkevesebb.

5.2. Táblázat. A nyersvíz főbb paramétereinek várható és a tisztított vízzel szembeni elvárt értékek

| Vízminőségi paraméter | Tisztítandó víz | | Tisztított víz | |
|------------------------------|-----------------|---------|-----------------------------|----------------------------|
| | Átlag | Maximum | Lakossági 1. tech. lépés | Kazánvíz 2. tech. lépés |
| Zavarosság (NTU) | 30-50 | 150 | <1 | <0,2 |
| Vezetőképeség (mS/cm) | 350-800 | 1500 | 350-800 | <20 |
| Keménység (dH ⁰) | 0-20 | 35 | 0-20 | <0,3 |
| Összes vas (mg/l) | 0-2 | 3 | <0,2 | <0,1 |
| Mangán (mg/l) | 0-0,5 | 0,5 | <0,5 | <0,1 |
| Szulfát (mg/l) | 20-150 | 250 | <250 | <0,1 |
| Klorid (mg/l) | 20-100 | 250 | <250 | <0,1 |
| Nátrium (mg/l) | 20-100 | 200 | <200 | <0,1 |
| KOI (mg/l) | 0-5 | 8 | <5 | <0,1 |
| pH (-) | 6,8-8,5 | 8,5 | 6,5-8,5 | 5,5-9,5 |

A konkrét esetben az elvárt kétféle típusú tisztított vízre vonatkozó minőségi paramétereket az 5.2. táblázat tartalmazza, a nyersvíz (tavi víz) tulajdonságaival együtt. A két fajta víz előállítását két konténerben kívántuk megvalósítani 200 m³ víz/nap (tisztított víz) mennyiségben.

5.1.3. A LAKOSSÁGI IVÓVÍZ ELŐÁLLÍTÁSÁHOZ SZÜKSÉGES TECHNOLÓGIA

Az 5.2. táblázat adataiból látható, hogy itt az első lépésben a legfontosabb elvárás, hogy jelentősen csökkenjen a

- zavarosság (lebegőanyag),
- és a vas tartalom,

valamint a KOI, amennyire lehetséges, s természetesen a lakossági ivóvíz előállításához elengedhetetlen a fertőtlenítés is. Ehhez a következő lépéseket terveztük:

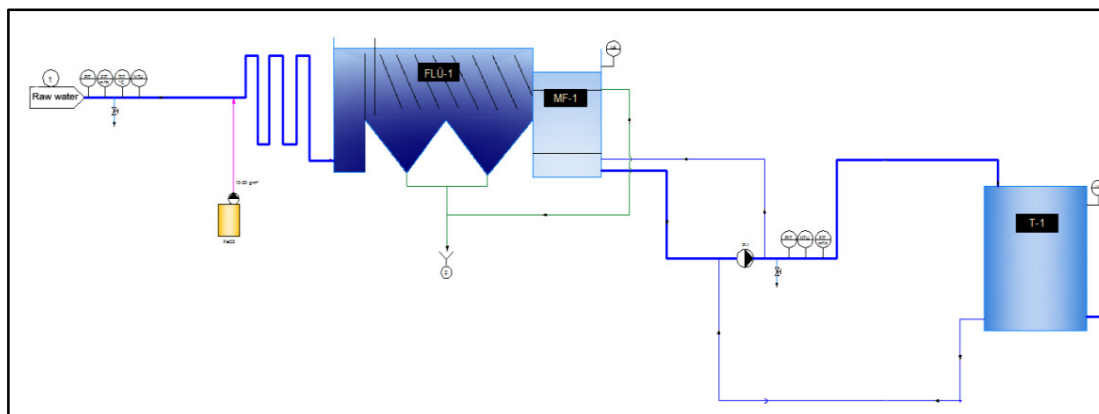
- koaguláció + előklórozás,
- flokkuláció,
- ülepítés,
- vákuum ultraszűrés

A felszíni víz kezelésére az ultraszűrő beépítése manapság már egyértelműen ajánlott (Xia és mtsai, 2004; Zularisama és mtsai, 2006; Lainé és mtsai, 2000), ebben a szakirodalomban teljes az egyetértés. Az ultraszűrést érdemes vákuum alatt végezni (a permeátum oldalt vákuumozzuk), így biztosítható a megfelelő hajtóerő.

Az ultraszűrés legnagyobb problémája az eltömődés. Ennek megakadályozására, vagy legalább lassítására célszerű előkezelési lépéseket beiktatni, mint pl. a koagulációt (Xia és mtsai, 2007) és a flokkulációt, stb.. Az ultraszűrő elé sokszor homokszűrőt építenek be részben biztonsági céllal, részben a lebegőanyag eltávolítására. Xia és munkatársai is ezt a technikát alkalmazták. Esetünkben azonban a lebegőanyag tartalom akár a 150 NTU-t is elérheti, ilyen zavaros vizet normál homokszűrőre nem érdemes ráengedni, mivel túl sokat kellene visszamosni. Ehelyett egy ülepítőt (derítőt) terveztünk a rendszerbe. A derítő és az ultraszűrés kombinálása több előnnyel járhat:

- ami képes ülepedni, az tud, így minimális energiával kivonható a rendszerből a lebegőanyag egy jó része,
- több idő jut a TOC pehelybe való beépülésére, valamint a vegyszeres fertőtlenítés is hatásosabb a hosszabb kontaktidő miatt,
- több pehely (és nagyobb részecskék) kerül át az ultraszűrőre, mint egy homokszűrő után, ami előnyös, mert az így kialakuló heterogén szűrőlepleny struktúra nagyobb fluxust tesz lehetővé, mintha a homokszűrőt 20 µm-es részecskékből alakulna ki egy egynemű, tömör struktúra.

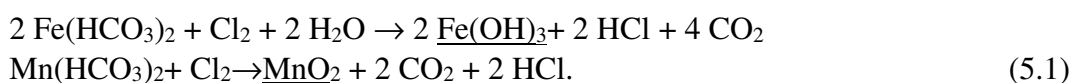
Így már érthető, hogy Xia szerint közepes zavarosságnál romlik a fluxus, ha homokszűrő van az ultraszűrő előtt. Kis zavarosságnál nem alakul ki komolyabb réteg a szokásos visszamosási időn belül, nagy zavarosság esetében viszont a homokszűrő már nem tud hatékonyan szűrni, ezért azon átjutnak a nagyobb részecskék (részben) javítva a képződő lepenyminőségét.



5.1. ábra. Az 1-es számú víztisztító konténer folyamat ábrája

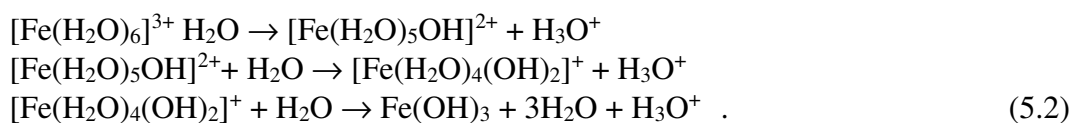
A nagy lebegőanyag tartalmú iszapos vizek által hátrahagyott iszap nagyon nehezen mosható le a membránról, sőt könnyen irreverzibilis eltömődést okozhat (Kimura, 2004), így alapvető fontosságú, hogy a legnagyobb gondossággal járjunk el és védjük a membránt valamilyen módon. Mindezen megfontolások figyelembevételével az első konténer megtervezett, sémáját az 5.1. ábra mutatja.

A tároló tartályban levő nyersvízhez először in-situ módon előállított klórt (NaOCl formában) adagolunk (előklórozás). Az előklórozásnál a klórkoncentráció a bejövő nyersvíz minőségétől, a csíraszámától, illetve a vas- és mangán tartalmától függ, alapértékként 1-2 mg/l az, amivel számolni lehet. Ez a mennyiség elegendő ahhoz, hogy a szűrtvizet tartalmazó tartályban 0.2-0.5 ppm klórkoncentráció maradjon, amely érték az ivóvíz minőségnek megfelel. Ennek eredményként az oldott vas- és mangántartalom csapadék formában eltávolítható (Crabtree és mtsai, 1966), melynek sémája az alábbi:

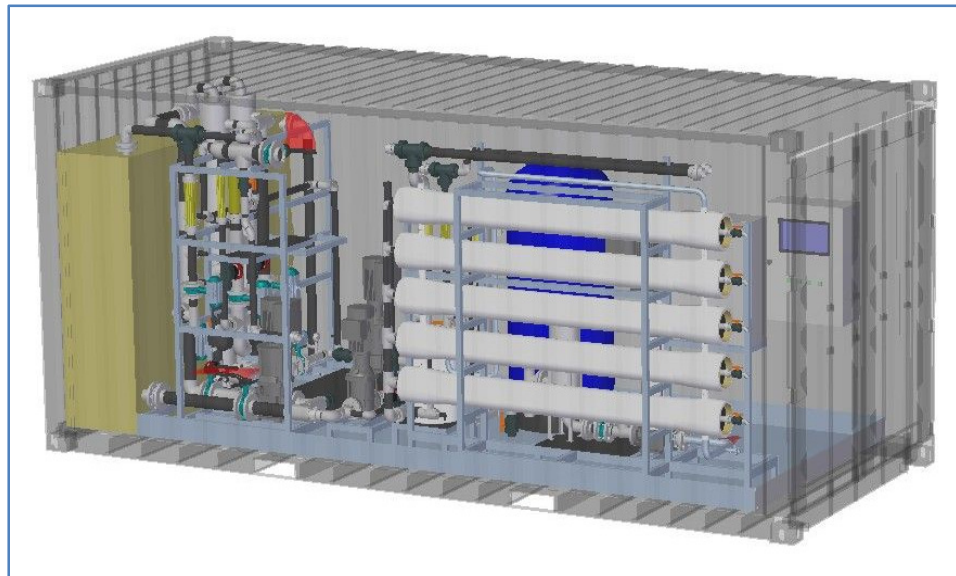


Továbbá a klór hatására szerves molekulák részben elroncsolódnak és egy elősterilizálás is bekövetkezik. Ugyanezen a ponton, a koaguláció elősegítése érdekében, vas(III)-kloridot is hozzáadunk élelmiszeripari tisztaságú, 40 (m/m)%-os FeCl₃ oldat formájában. Mennyisége a tisztítandó víz zavarosságának és szervesanyag (KOI) tartalmának függvénye, de jellemző koncentrációja 10-50 ppm.

A vas-só hidrolízise a következő reakciók szerint megy végbe (Stumm és O'Melia, 1968, Stumm és Morgan, 1981):



A következő lépésben a tisztítandó víz továbbhalad egy másik tartályba, miközben, az ülepítés elősegítése, gyorsítása érdekében flokkulációs vegyszer kerül hozzáadásra. Az így keletkező csapadéknak nagyobb a fajlagos felülete, amely segíti a kolloid lebegőanyag, az adszorbeálódó szerves szennyezők és bizonyos toxikus fémionok (pl. arzén) szeparációját, ülepedését (Sorlini és Gialdini, 2010).



5.2. ábra. Az 1-es számú konténer belső kialakítása

Az ülepítés után a víz a vákuum ultraszűrővel rendelkező tartályba kerül, amiben megtörténik a lebegőanyag és a kolloidok leválasztása. Az ultraszűrést megelőző koaguláció-flokkulációs lépés előnye, hogy az így létrejövő viszonylag nagyméretű pelyheknek membrán eltömődést okozó hatása lényegesen kisebb, ezáltal a membránszűrés teljesítménye megnő (Kim és mtsai, 2005), másszóval az előkezeléssel kombinált ultraszűrés potenciálisan nagyobb és hosszabbtávú üzembiztonságot eredményez (Guigui és mtsai, 2002; Kabsch-Korbutowicz és mtsai, 2006).

Az ultraszűrő membrán, pórusméretéből adódóan, fizikai gátat képez a baktériumok és gombák számára is. Az ultraszűrésen átesett víz lebegőanyag tartalma <2 mg/l. Érdeemes megemlíteni, hogy - bár a vizsgálat során egy szeparált, többlépcsős eljárás került alkalmazásra - a koaguláció-flokkuláció és membrán szeparáció akár ugyanazon térrészben is megvalósítható (Best és mtsai, 1999).

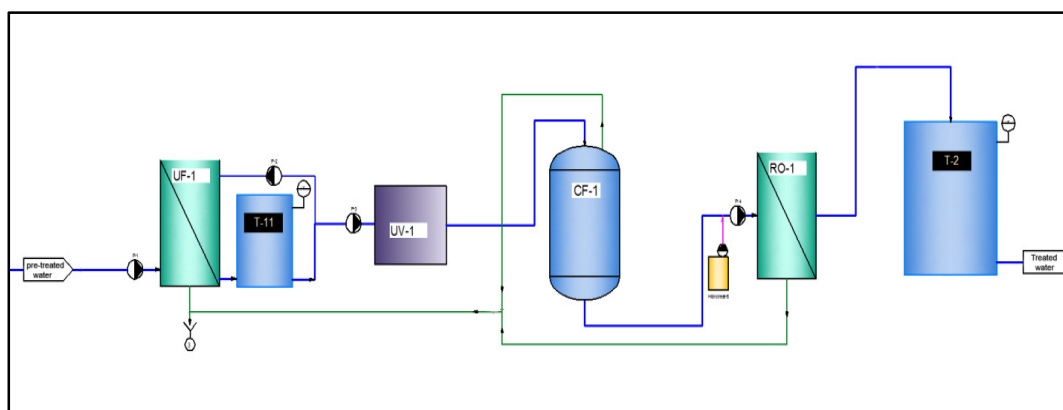
A szívó ultraszűrést követő technológiai lépésben a lebegőanyagtól meg-szabadított víz in-situ klórozóba, fertőtlenítőbe, majd a már tisztított víz egy 10 m³-es tároló tartályba kerül. A második klórozás biztonsági célokra, illetve arra az esetre szolgál, ha a 2-es számú konténert külön használják, ezen utóbbinál ez lesz a primér klórozás.

Összességében az 1. számú konténerben beterveztünk egy szeparátort, egy adagoló állomást, egy lamella szeparátort, egy vákuum ultraszűrő egységet, klór generátort és egy szűrtvíz (tisztított víz) tároló tartályt. A konténer kialakítása az 5.2. ábrán látható.

5.1.4. A KAZÁNTÁPVÍZ ELŐÁLLÍTÁSÁHOZ SZÜKSÉGES TECHNOLÓGIA

A kazántápvíz szigorúbb minőségi előírásainak (5.2. táblázat) teljesítéséhez további szeparációs technikákra, illetve kombinálásukra volt szükség. Itt a feladat a sótartalom, a keménységet okozó ásványi anyagok, az összes szerves szén (TOC) csökkentése annak érdekében, hogy az előállított víz a kazánokban felhasználható vagy prémium minőségű (ivó) víz legyen (Glucina és mtsai, 2000; Baker, 2012). Ennek megtervezésekor a 2. számú konténeres vízkezelő berendezésben az alábbi kulcslépéseket kívántuk beépíteni:

- nyomás alatti ultraszűrés,
- kémiai fertőtlenítés (klórozás),
- UV besugárzásos biztonsági fertőtlenítés,
- aktív szenes szűrés,
- fordított ozmózis szűrés.



5.3. ábra. A 2. számú víztisztító konténer sémája

A folyamatábrát az 5.3. ábrán mutatom be. A 2. számú konténerhez beterveztünk egy nyomás alatt működő ultraszűrőt, egy aktív szenes szűrőt, egy fordított ozmózis készüléket, egy UV csírátlanítót és a sómentes víz tárolására egy tartályt.

A folyamat első lépése a nyomás alatti ultraszűrés. Az ultraszűrési lépcső beiktatásának célja a maradék lebegőanyag tartalom eltávolítása és általa a fordított ozmózis számára elfogadható összetételű nyersvíz biztosítása. Az nyomás alatti ultraszűrés és a fordított ozmózison alapuló (RO) egységek között foglal helyet az aktív szenes szűrő, melynek feladata a szervesanyagok megkötése, azok koncentrációjának csökkentése, továbbá a klór vagy klórszarmazékok adszorbeálása (Kim és mtsai, 2003) a membrán károsodásának megakadályozása érdekében.



5.4. ábra. A 2. számú konténer belső kialakításának képe

Előfordulhat, hogy a hosszútávú üzemelés alatt - a felületen felhalmozódó és az idővel nagymennyiségben jelenlévő anyag miatt - szükség lehet az aktívszenes szűrőegység időnkénti visszamosására, továbbá a szűrőágy kapacitásának kimerülése esetén indokoltá válhat friss töltet alkalmazása is.

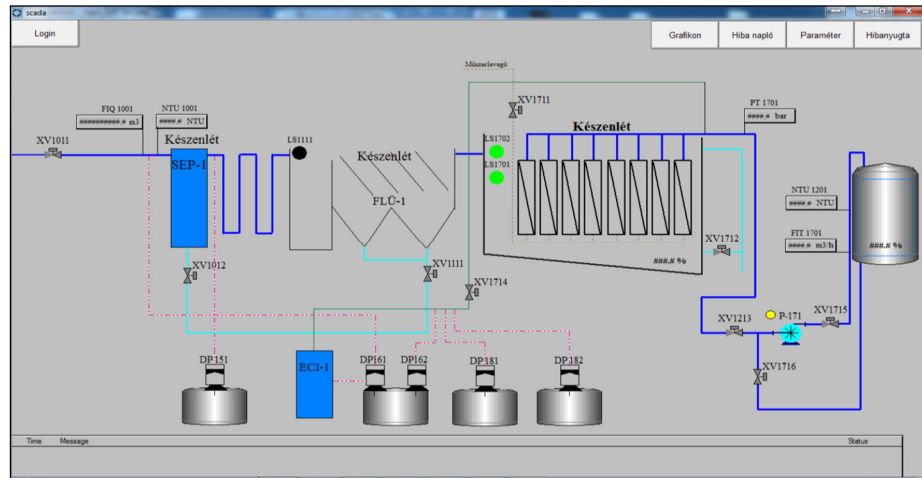
Az aktívszenes szűrés után következik a fordított ozmózisra alapuló membrán-szűrő egység, ami a só, a szilícium és a TOC tartalom csökkentéséért, valamint a vízlágyításért felel. Az RO membrán üzemidejének hosszútávú megőrzése érdekében szükséges különböző vegyszerek (pH csökkentő sósav, membrán felületi lerakódást gátló anyagok, biocidok) adagolása, amellyel meggátolhatók a vízkövesedés és a biofouling nem kívánatos hatásai. Két utóbbi vegyszer a Hidrofilt Kft. gyártmánya, a biocid egy széles spektrumú nem oxidatív (izothiazolin tartalmú) anyag, kereskedelmi neve Hidrocid-100, míg a lerakódást gátló, kombinált polimer és foszfonát alapú anyag a Hidrotreat-6 nevet viseli. A 2. számú konténer elrendezése az 5.4. ábrán látható.

5.1.5. A KÉT KONTÉNER MŰKÖDTETÉSE

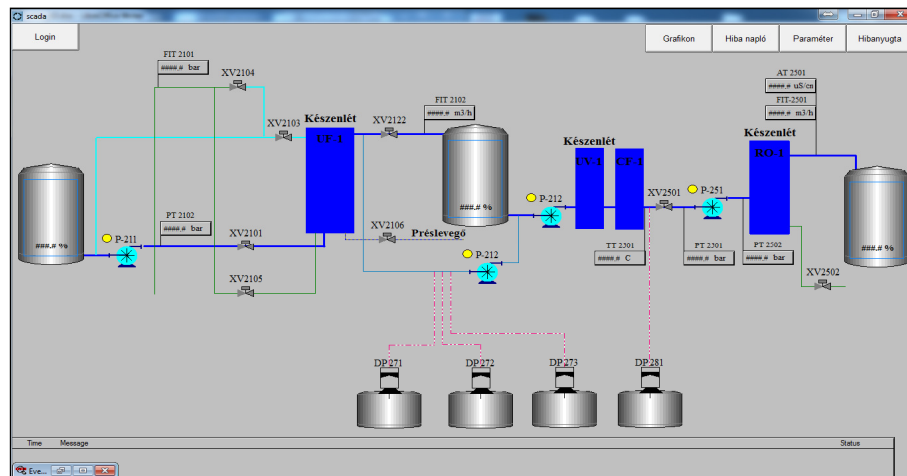
A nyers víz (jelen esetben tavi víz) a kezeléshez 10 m³/óra mennyiségben érkezik a tisztítóállomásra, ahol első lépésként homogenizáljuk és tároljuk. A két konténer párhuzamosan és sorosan is kapcsolható. A teljes rendszer automata adatgyűjtővel és távfelügyeleti lehetőséggel rendelkezik. A szűrtvíz és a sómentes víztároló tartályok nagy térfogatuknál fogva a konténeren kívül kaptak helyet, viszont szállítani a konténerben lehet őket, mert felfújható kialakításban kerültek beépítésre.

A teljes vízkezelő rendszer PLC-vezérelt, automatikus működésű. Kézi beavatkozás csak bizonyos vegyszerek újratöltése, időszakos műszaki felülvizsgálatok, ellenőrzések, közbeavatkozások esetén szükséges. A folyamatosan gyűjtött és tárolt működési adatok távfelügyeleti rendszer segítségével is elérhetők. A fellépő működési hibák (pl. sikertelen

szivattyúindítás-leállítás, aktiválódó védelmi intézkedések) egy sematikus ábrán megjelenítésre kerülnek. Az egyes konténerek folyamatirányítási szoftverének grafikus felülete az 5.5. és az 5.6. ábrán látható.



5.5. ábra. Az 1. sz. konténer szoftverének grafikus felülete



5.6. ábra. A 2. sz. konténer szoftverének grafikus felülete

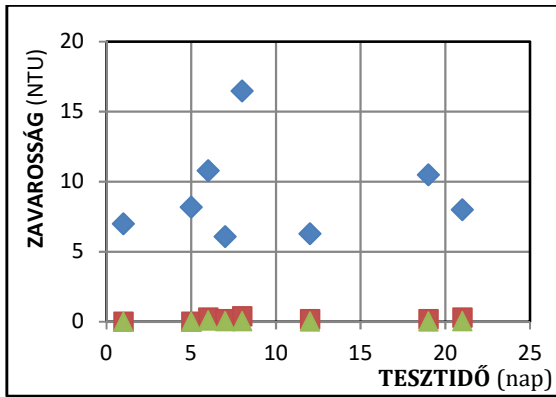
A vízkezelési folyamatok során az egyes paraméterek analitikai meghatározását a Kísérleti anyagok és módszerek fejezetben ismertetett, szabvány szerinti módszerekkel végeztük el.

5.1.6. A RENDSZEREK TESZTELÉSE

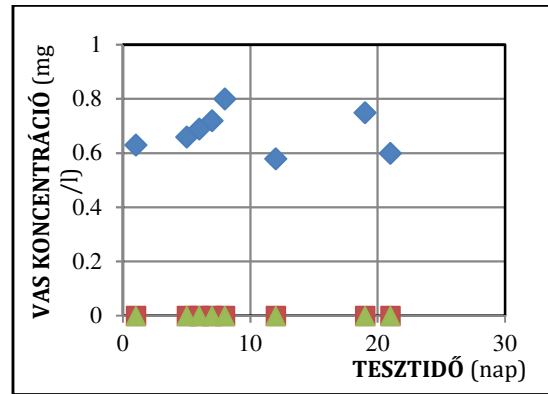
Az összeállított többlépcsős víztisztító rendszer üzemi tesztjére 2012. őszi-téli időszakban (november-december) tavi vízzel került sor 21 napon keresztül.

Az 5.7-11. ábrákon a zavarosság, vas-, TOC-, só-, valamint szilikát koncentráció 3 hetes tesztperiódus alatti időbeli változása láthatók példaként az 1-es számú, valamint a sorbakapcsolt 1+2-es számú konténeres esetében. A mérések alapján megállapítható, hogy sem a bejövő víz, sem a kimenő vizek paraméterei nem függenek a tesztidő hosszától,

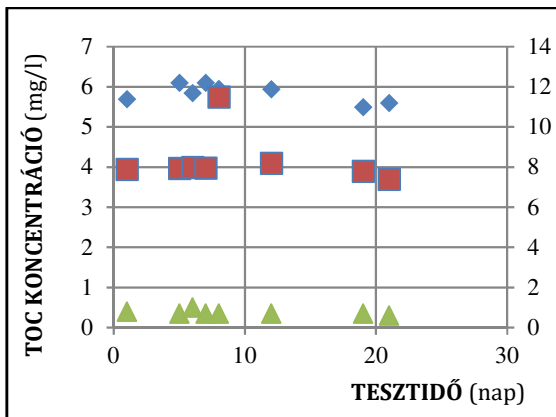
vagyis az időtől. A bejövő víz (*kék rombusz*) jellemzői jelentős szórással rendelkeznek, de ezek időben véletlenszerűek. A kimenő vizeknél mind az 1-es (*piros négyzet*), mind az 1+2 (*zöld háromszög*) konténerek esetén ezek a paraméterek állandók és szórásuk gyakorlatilag elhanyagolható. Ez azt jelenti, hogy a berendezések, az alapfeladat ellátása mellett, jól kezelik az ingadozásokat is, azaz működésük nagymértékben független a körülmények változásától.



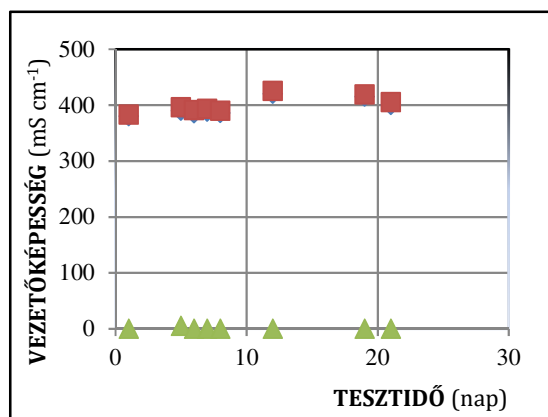
5.7. ábra. A zavarosság alakulása



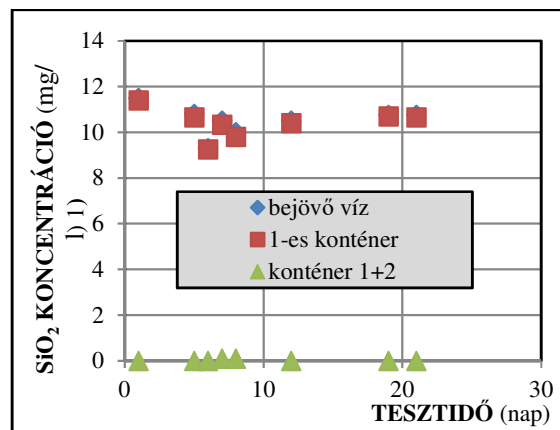
5.8. ábra. A vaskoncentráció alakulása



5.9. ábra. A TOC koncentráció alakulása



5.10. ábra. A vezetőkép. (sókoncentráció) alakulása



5.11. ábra. A SiO₂ koncentráció időbeli változása, mint a tesztidő függvénye

A befolyó- és tisztított víz minőségi paramétereit az 5.3. táblázatban foglaltam össze. Jóllehet a bejövő víz minősége mutatott némi ingadozást, az előírt paraméterek (pl. szervesanyag tartalom) esetében a rendszer a tervezett kívánalmak szerint üzemelt. Az 1-es tisztító konténer képes volt a lebegőanyag tartalom > 98%-át, míg a vastartalom > 99%-át eltávolítani. Ezzel ellentétben, mangán- és szervesanyag (TOC, COD) tartalomnál csupán részleges (> 30%) tisztítási hatások voltak megfigyelhetőek. Ez az érték összhangban van más irodalmi adatokkal (Kenway, 2001; Vickers és mtsai, 1995; Lee és mtsai, 2000).

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy az 1-es számú konténer nem alkalmas emberi fogyasztásra megfelelő víz előállítására bizonyos (pl. szerves anyagok) szennyezőknek a kimenő vízben tapasztalható magas koncentrációja miatt (Zularisama és mtsai, 2006). Ezzel szemben, a két sorba kapcsolt víztisztító konténer már megbízhatóan végezte a szervesanyag (> 94%) és a mangán (> 99%) eltávolítást. Az előállított víz kazánokban való felhasználásához egyértelműen a kétlépcsős technológia ajánlott, hiszen ekkor mind a kiindulási sókoncentrációnál, mind az összkeménységnél és a szilíciumtartalomnál közel teljes, 99%-ot meghaladó eltávolítási hatékonyságot sikerült elérni.

5.3. Táblázat. A tisztított és tisztítatlan szennyvízre vonatkozó jellemzők

| Vízminőségi paraméter | Bejövő víz | Eltávolítási hatékonyság (%) | |
|----------------------------|------------|------------------------------|----------------|
| | | 1-es konténer | 1+2-s konténer |
| Foszfát (mg/l) | 0,2 | 0 | 99,5 |
| Mangán (mg/l) | 0,2 | 30 | 99,6 |
| Oldott oxigén igény (mg/l) | 9,9 | 0 | 0 |
| Kémiai oxigén igény (mg/l) | 33,7 | 30,6 | 94 |
| Ammónia (mg/l) | 0,2 | 0 | 99,3 |
| Összes K jeldahl-N (mg/l) | 1,7 | 99,3 | 99,3 |
| Nitrát (mg/l) | 4,2 | 0 | 99,8 |
| Nitrit (mg/l) | 0,1 | 0 | 99,3 |
| TOC (mg/l) | 11,9 | 30,6 | 94 |
| Aluminium (mg/l) | 0,2 | 0 | 99,8 |
| Vas (mg/l) | 0,8 | 99,3 | 99,3 |
| Szulfát (mg/l) | 53,1 | 0 | 99,8 |
| Klorid (mg/l) | 28,8 | 0 | 99,8 |
| Összes lebegőanyag (mg/l) | 20,1 | 98,2 | 98,7 |
| p-lúgosság (mval/l) | 0,1 | 0 | 99,8 |
| m-lúgosság (mval/l) | 1,6 | 0 | 99,8 |
| Összkeménység (mval/l) | 2,5 | 0 | 99,8 |
| Hőmérséklet (°C) | 13,3 | Nincs adat | Nincs adat |
| pH (-) | 8,1 | Nincs adat | Nincs adat |
| Vezetőképesség (µS/cm) | 363,4 | 0 | 99,5 |
| Szilícium dioxid (mg/l) | 14,2 | 1 | 99,7 |
| Zavarosság (NTU) | 24,1 | 98,2 | 98,7 |

Továbbá előnyösnek bizonyult az az ötlet, hogy a koagulációs-flokkulációs teret és az ultraszűrési műveletet külön válasszuk, mivel így:

- csökken az ultraszűrő bemeneti terhelése (a lebegőanyag 80-90%-al, valamennyire az alga és a szerves anyag is),
- kevesebb a visszamosási vízveszteség és energiafelhasználás,
- könnyebb a membránt vegyszeresen kezelni (fertőtlenítés, CIP tisztítás),
- lehetőség van az ultraszűrő blokkot kicserélve kompatibilis szivott homokszűrő beépítésére - ha erre igény van - vagy a nyersvíz összetétele lehetővé teszi.
- egy szivattyút használunk, mely alkalmas a visszamosásra is, így kis energiaigénnyel, akár napelemes módon is működtethető a rendszer.

Összefoglalva tehát, egy többlépéses, 200 m³ víz/nap kapacitással rendelkező, 2 db konténerben elhelyezkedő pilot, mobil vízkezelő konténerrendszert terveztünk meg és alakítottunk ki. A rendszer tesztelése sikeresen megtörtént. A tavi vízzel bemutatott vizsgálati eredmények igazolták a stabil, hosszú távú működés lehetőségét, a kívánt szennyezőanyag eltávolítási hatások mellett. A rendszer robusztus, érzékenysége a kezelendő víz minőségére csekély, ezért akár kút-, folyami-, illetve tavi állóvíz betáplálással is üzemeltethető. A kapott tisztított víz, mint termék akár ivóvízként, akár technológiai kazántápvízként is alkalmazható, az aktuális igényektől függően. A folyamat ökológiai lábnyoma a kompakt, konténeres kivitelnek és a napenergia hasznosítás általi alacsony energiafelhasználásnak köszönhetően relatíve alacsony.

5.2. FELHAGYOTT IPARI TERÜLET (BÖRGYÁR) REKULTIVÁCIÓJA - FELSZÍN ALATTI VÍZ SZENNYEZŐANYAG - MENTESÍTÉSE MEMBRÁNNAL KOMBINÁLT TECHNOLOGIÁVAL

Az ipari szennyvizek kezelése - egyedi szennyezőanyag tartalmuk, összetételük miatt - speciális technológiák kialakítását igényli. A bőrgyárak által kibocsátott szennyvizek tisztítása még az ipari szennyvizek között is nagy kihívást jelent a szakemberek számára.

5.2.1. A KUTATÁS-FEJLESZTÉSI FELADAT HÁTTERE

A Simontornyai Bőrgyár 1780-ban kezdte meg működését, mely a múlt század 30-as éveiben borjúbox gyártással vált világszerte ismertté (ekkoriban Fred Bern és Fiai Bőrgyár néven). A II. világháború után a vállalat neve többször változott, jobbra azonban Simontornyai Bőrgyár Rt. néven említették. A rendszerváltást megelőzően a cég állami kézbe került, melynek hatására az üzemelés gazdaságtalanná vált. A rendszerváltás követően a bőrgyár lassan, de folyamatosan eladósodott, ezt tartott 1992-ig, majd 1993-ban felszámolás alá került. A 90-es évek végén, 1999-ben pályázatot írtak ki rá, melynek nyertese a ST Bőrgyár Kft. lett. Jelenleg ez Magyarország egyetlen magánkézben lévő bőrgyára (ST. Bőrgyáripari és Kereskedelmi Kft. weboldala, 2014).

A bőrgyártás során elsőként a bőr tartósítását végzik el, majd az ezt követő előkészítő műveletek feladata a nemkívánatos rétegek pl. szőrzet, zsír, fehérjék eltávolítása annak érdekében, hogy egy tiszta kollagén mátrix maradjon vissza. Következő lépésekben a bőr cserzőanyagok felhasználásával impregnálásra, festésre, stb. kerül. Összefoglalva tehát bőrgyártás jellemzően az alábbi 3 fő lépésből áll:

- tartósítás, előkészítő műveletek,
- cserzés,
- kikészítés: festés, felületi kezelés.

A folyamat utolsó két lépésében változatos műveletek és vegyszerek kerülnek alkalmazásra, utóbbiak közül főként a króm-tartalmú sók a jelentősek (Mohan and Pittman Jr., 2006). A bőrgyártási láncolatban jellemzően szilárd hulladék és szennyvíz keletkezik (The World Bank Group, 1998).

A kezeletlen szennyvíz erősen zavaros, színes és rendkívül szagos, keletkezési mennyisége hozzávetőleg 20-80 m³/t bőr. Savas és lúgos jellegű összetevők alkotják: króm tartalma 100-400 mg/l, szulfid tartalma 200-800 mg/l, nitrogén tartalma 200-1000 mg/l. Biológiai oxigén igénye (BOI₅) 900-6000 mg/l, kémiai oxigén igénye (KOI) 800-43000 mg/l, klorid tartalma 200-70000 mg/l, ezeken felül magas zsírtartalommal is rendelkezik. A szilárd hulladékokat tekintve azok jelentős mennyiségben a vágás-nyesés során, nem megfelelő minőségű, illetve roncsolódott bőr, levágott szőr, stb. formájában keletkeznek, melyek mennyisége a kiindulási, nedves bőr tömegének akár 70%-át is kitehetik.

A bőrgyárba az aktív termelési éveiben, a felszámolás előtt, jelentős mennyiségű kémiai módszerekkel, sók által tartósított bőrt szállítottak. Az üzem leállítását követően a fel nem dolgozott bőrök ott maradtak és a tartósításnak köszönhetően nem bomlottak le. Ezen kívül - jóllehet a gyárat saját szennyvíztisztítóval szerelték fel - annak hatékonysága

meglehetősen alacsony volt. Az évekre felhagyott termelő tevékenység során a beton talapzat több helyen megrepedezett, melynek eredményeként a kezeletlen börgyári szennyvíz beszivárgott a talajba és ennek következtében a felszín alatti vizekbe. Ezért, az ipari terület remediációja során a következő anyagmennyiségek kezeléséről, ártalmatlanításáról kellett gondoskodni:

- 12000 t nyersbőr,
- 24000 t szilárd bőrhulladék,
- 90000 t szennyvíz fölösiszap,
- 30000 t szennyezett talaj,
- 232.500 m³ potenciálisan szennyezett felszín alatti víz

Sajnálatos módon a korábbi két évtizedben a tárolására, kezelésre, tisztításra vonatkozó szabályok sokkal kevésbé voltak szigorúak, mint napjainkban. 2010-ben kezdték meg a börgyár területének dekontaminálását, a környezet rehabilitációját. A szennyezőanyagok eltávolításának része a börgyár 150 éves üzemelése során felhalmozódott hulladékaitól való megszabadulás, azok megfelelő elhelyezése, a szennyező források felszámolása, a szennyezett talaj cseréje, valamint az erősen szennyezett talajvíz kitermelése, tisztítása és visszajuttatása. A környezet megtisztításával a helyi lakosok egy tisztább környezetben élhetnek, a rehabilitáció új befektetési lehetőségeket, végső soron új munkahelyeket teremthet. A megtisztított talajvíz nem veszélyezteti tovább a környezetét, a börgyár alatt húzódó ivóvíz-bázisokat és a szomszédos Sió-folyó vízgyűjtő területét.

5.2.2. A SZENNYEZÉSEK FORRÁSAI, KITERJEDÉSE

A különböző, a környezetre káros anyagok a börgyár üzemelése során 1855-től kezdve folyamatosan halmozódtak, az alkalmazott technológia vízigénye jelentős volt. A hulladékok nem megfelelő kezelése, a szennyvízhálózat elavultsága a talaj- és a talajvíz nagymértékű, legfőképp nehéz- és toxikus fémek általi elszennyeződéséhez vezetett. A felszín alatti vizekbe bejutó anyagok forrásai a következők voltak: fehérjetartalmú sósvíz, meszes- és savas oldatok, kalcium sókat tartalmazó elegyek, króm sókat tartalmazó cserzőanyagok, továbbá festékek, oldószerek, alifás szénhidrogének, toxikus fémeket tartalmazó bőrkezelő vegyszerek.

A legnagyobb környezeti veszélyt a börgyár 15 évre történő leállása jelentette, mikor is a már említett, talajon és talajban hátrahagyott anyagok felügyelet hiányában óhatatlanul terhelték a környezeti elemeket. A talaj szerkezete, a beszivárgó esővíz tovább segítette a szennyezés terjedését elsősorban a Sió-csatorna irányába.

A tisztítandó szennyezett talajvíz mennyisége modellszámítások alapján - mely a Geohidroterv Kft. és a Waterloo Hydrogeologic Inc. Visual Modflow V. 4.3 szoftver segítségével készült – a már említett mintegy 232.500 m³. A nevezett programot főként hidrogeológusok használják talajvíz áramlás- és szennyezés terjedés szimulációjára. A felállított modell segít meghatározni a szennyezett terület nagyságát és az optimális kármentesítési technológiát (Geohidroterv Kft, 2009). A szimuláció eredményeként

megállapítást nyert, hogy mintegy 168.200 m³ talajvíz mindenképpen tisztítandó, amely az előre meghatározott minőségi követelmények (kármentesítési-szennyezettségi „D” határérték) miatt egy lépésben nem, hanem három kezelési ciklusban teljesíthető, azaz a ténylegesen kezelendő víz mennyisége közel 0,5 millió m³.

5.2.3. A KEZELETLEN VÍZ ÉS A CÉLÉRTÉKEK

A kezelendő víz jellemzőit és a tisztítás során elérendő célértékeket az 6.1. táblázatban összegeztem.

Az említett határértékek valójában azok a hatósági határozatban előírt koncentrációk, amelyeket - a területhasználat figyelembevételével - az emberi egészség és az ökoszisztémák károsodásának megelőzése érdekében a kármentesítés eredményeként el kell érni. Az értékek meghatározása komplex értékelésen, a kockázatos anyagnak a környezeti elemek közötti megoszlására, viselkedésére, terjedésére vonatkozó méréseken vagy modellszámításokon, mennyiségi kockázatfelmérésen alapszik (Kármentesítési Kézikönyv, 2001). Ezen koncentrációk elérése biztosítja, hogy a remediációt követően a létrejött környezet nem lesz káros az egészségre, illetve az esetleges várható káros hatás elfogadható kereteken belül marad. Ezen koncentrációk meghatározása egészségügyi szakértők és környezetvédelmi specialisták munkáján alapul (Geohidroterv Kft. és mtsai, 2009).

Az 5.4. táblázat adataiból látható, hogy a legnagyobb feladatot az ammónia eltávolítása jelenti, de a többi leválasztása sem egyszerű, elsősorban a sokfajta, különböző összetevő miatt. Korábban az ilyen típusú szennyezett vizeket (pl. Recsken a rézbánya szennyvizét), a klasszikus, mézsiszapos technológiával (Bratby, 2006; Petruzelli, 2015; Farzadkia, 2014; Wong, 2006) kezelték. A módszer hátránya, hogy óriási mennyiségű veszélyes hulladék (mésziszap) keletkezik, ami lerakóba kerül.

5.4. Táblázat. A kitermelt talajvíznek a tisztítás előtti jellemzői és a tisztított víznek a KVM „D” szennyezettségi határértékei (célértékek)

| Szennyezőanyag | Tisztítandó víz | | Tisztított víz |
|---------------------------|-----------------|---------|--|
| | Átlag | Maximum | „D” szennyezettségi határ-érték (Célkoncentráció) |
| Arzén (µg/l) | 15-30 | 55 | 24 |
| Bór (µg/l) | 600-900 | 1700 | 100 |
| Összes króm (µg/l) | 80-120 | 155 | 100 |
| Ammónia (mg/l)* | 35-40 | 250 | 5 |
| Szulfát (mg/l) | 600-875 | 1700 | 875 |
| Nitrát (mg/l) | 50-100 | 350 | 50 |
| Klorid (mg/l) | 600-800 | 2405 | 1000 |
| Foszfát (mg/l) | 1-2 | 16 | 15.4 |
| Nátrium (mg/l) | 600-700 | 2110 | 1000 |

* szervesetlen ammónia

A munka során igényként fogalmazódott meg, hogy kitermelő kutak telepítésével kezeljük a mintegy 168.200 m³ szennyezett talajvizet és, lehetőség szerint, 2 éven belül juttassuk vissza a tisztított vizet a természetes közegbe. Ezért célul tűztük ki, hogy azt olyan membrános technológia alkalmazásával tisztítsuk meg, amely környezetkímélő módon, kevés veszélyes hulladék keletkezése mellett képes az előírt értékek teljesítésére.

5.2.4. A TERVEZETT ELJÁRÁS

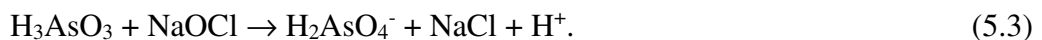
A technológia alapját a membrános eljárások adják, de mellettük igen fontosak a különféle előkezelési lépések és a részleges fertőtlenítés is. Korábbi tapasztalatainkra, a szakirodalmi adatokra és információkra támaszkodva - a célkitűzéseket messzemenően figyelembe véve - a következő technológiai alaplépéseket terveztük:

- koaguláció,
- flokkuláció,
- ülepítés, iszapkezelés a hulladékminimalizálás érdekében,
- homokszűrés – további lebegőanyag eltávolítás érdekében,
- aktívszenes szűrés,
- nanoszűrés,
- lágyítás,
- fordított ozmózis I (RO-I),
- fordított ozmózis II (RO-II) – RO-I tömény frakciójának kezelése,
- lágyító regenerálás RO-II koncentrált frakciójával,
- nehézfém eltávolítás ioncsere segítségével,
- tisztított víz visszaszivárogatás,

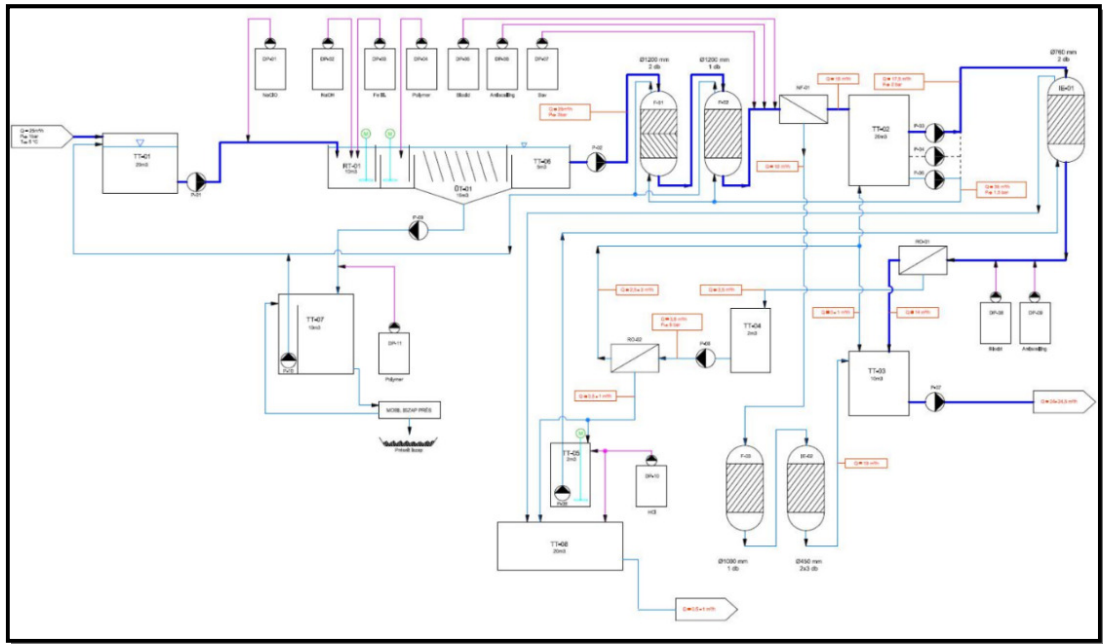
amelyeknek folyamatábrája az 6.1. ábrán látható.

Az egyes fizikai-kémiai előkezelések során lejátszódó folyamatokat az alábbiak-ban foglalom össze. Elsőként a NaOCl adagolásával az arzén, az ammónia és fémionok kezelése (koaguláció) történik meg. Az aktív klór hozzáadása az alább felsorolt műveletek során lejátszódó reakciókhoz szükséges:

Arzén eltávolítása. Az arzén(III)-at át kell alakítani arzén(V)-té, mert az As(III) vaspehelybe történő beépülése, ezáltal szűrhetősége lényegesen rosszabb, mint az As(V)-é. Az As(III)→As(V) (arzenit→arzenát) átalakítást a beadagolt NaOCl segítségével lehet elvégezni az alábbi reakcióegyenlet szerint (Sorlini és Gialdini, 2010):



A keletkezett As⁵⁺-t tartalmazó arzenát ezt követően pl. Fe³⁺ ionok jelenlétében, koaguláció-flokkulációval jó hatékonysággal leválasztható.



5.12. ábra. A tervezett eljárás folyamatábrája

Ammónia eltávolítása (ammónia \rightarrow N_2 átalakítás). Az oldott állapotban lévő ammónia klórral, nitrogén gázzá történő oxidációja során az alábbi reakciók játszódhatnak le (Griffin és Chamberlin, 1941; Pressley és mtsai, 1972):

- | | |
|--|--|
| • ammónia oldódása vízben: | $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ |
| • nátrium-hipoklorit oldódása vízben: | $NaOCl + H_2O \rightarrow HOCl + NaOH,$ |
| • hipoklórossav disszociációja: | $HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-,$ |
| • ammónium- és hipoklorit ionok reakciója: | $NH_4^+ + OCl^- \rightarrow NH_2Cl + H_2O,$ |
| • monoklór-amin és hipoklorit ion reakciója: | $NH_2Cl + OCl^- \rightarrow NHCl_2 + OH^-,$ $2 NH_2Cl + OCl^- \rightarrow \uparrow N_2 + 3HCl + OH^-$ |
| • monoklór-amin bomlása: | $2 NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + NH_3,$ |
| • diklór-amin és hipoklorit ion reakciója: | $NHCl_2 + OCl^- \rightarrow NCl_3 + 3 Cl_2,$ |
| • triklór-amin bomlása: | $2 NCl_3 \rightarrow \uparrow N_2 + 3 Cl_2,$ |
| • klórgáz oldódása vízben: | $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl. \quad (5.4)$ |

Vas és mangán eltávolítása. A klórozás eredményként az oldott vas- és mangán tartalom csapadék formában eltávolítható (Crabtree és mtsai, 1966). A reakciókat az (5.1) összefüggés írja le. A klórozás hatására a szerves molekulák részben roncsolódnak és bizonyos mértékű előcsírátlanítás is bekövetkezik. Ugyanitt a koaguláció elősegítése érdekében megtörténik a vas(III)-klorid adagolása is. A vas só hidrolízise a (5.2) szerint megy végbe (Stumm és O'Melia, 1968, Stumm és Morgan, 1981).

A következő lépésben a tisztítandó vízhez - miközben az egy másik tartályban halad tovább - flokkulációs vegyszert adunk az ülepítés elősegítése, gyorsítása céljából. Az így keletkező csapadéknak nagyobb a fajlagos felülete, ami segíti a kolloid lebegőanyagok, az adszorbeálódó szerves szennyezők és bizonyos nehézfém fémionok szeparációját

(Sorlini és Gialdini, 2010). A keletkező iszap a tartály alján összegyűjtésre kerül, amit membránszivattyúk segítségével eltávolítanak egy elősűrítő egységbe. Az előülepített iszapot mobil nyomószűrőkkel víztelenítik. A létrejövő, részben víztelenített (30-40% szárazanyag tartalmú) lepényt átmenetileg tárolják, a dekantált vizet pedig visszatáplálják. A derítéssel együtt eltávozik a szerves szennyezők mintegy 10%-a is.

Az ülepitőt elhagyó víz egy puffertartályba és onnan nyomásfokozó szivattyúk segítségével két párhuzamosan működő, 2·12,5 m³/h összkapacitású homokszűrő egységre kerül. A lamellaszeparátor lebegőanyag eltávolítási hatékonysága mintegy 90%, míg a homokszűrő a maradék eltávolításáért felelős, melynek eredményeképpen koncentrációja 1 mg/l alá kerül. E feladathoz háromrétegű homokszűrőt terveztünk.

A kilépő a szűrt víz <5 mg/l lebegőanyag tartalommal folytatja útját egy aktív-szenes szűrőegység (ACF) felé. Ennek célja a szerves- és egyéb adszorbeálható szennyezők, valamint a klór megkötése az RO egységek védelme érdekében. A tapasztalatok alapján az aktív-szenes szűrő egység mintegy további 20% szervesanyagot távolít el, főként a klórozott szénhidrogéneket.

Az összegyűlt szennyezők filtrációs teljesítményt rontó hatása miatt időnként szükség lehet mind az egymás mellett működő homokszűrők, mind az aktív-szenes egység visszamosására. Az aktív-szenes ágy kimerülése esetén az cserére szorul, az elhasznált töltet átmenetileg veszélyes hulladékként kerül tárolásra, végül pedig lerakásra.

Az oldott sók eltávolításához többlépcsős, kombinált membránszeparációt terveztünk. A határérték feletti sótartalom eltávolítás lényeges a rehabilitáció sikerességének biztosításához, melyet három, egymással sorba kapcsolt membránszeparációs egység (1 nanoszűrő – NF, 2 fordított ozmózis membrán – RO-I és RO-II) hajt végre. Ezek filtrációs hatékonyságának hosszútávú megőrzése segédanyagok szükségesek (pl. pH csökkentő sósav, biocidok, felületi lerakódást gátlók), amiket szivattyúk segítségével adagolnak.

A NF egység feladata a két- és háromvegyértékű fémionok visszatartása, pontosabban fogalmazva a keménységet okozó kalcium- és magnézium ionok eltávolítása. A bemenő sótartalom 2800 mg/l, permeátum 1600 mg/l, koncentrátumé pedig 4700 mg/l. A szennyezést felhalmozó retentátum frakció - aktív szenes szűrést és a nehézfém ionok megkötését lehetővé tevő ioncserélő egység (Pehlivan és Altun, 2007) után - a tisztított vizes tárolóba kerül.

Az ioncserélő ágy kimerülése után az aktív-szenesnél leírtakhoz hasonló módon kell eljárni. A NF permeátum ága átmeneti tárolóba kerül, majd párhuzamosan és időben megszakításosan működő ioncserélős vízlágyító berendezéseken halad át. Az erősen savas kationcserélő gyantát (Lewatit S1668 monodiszperz erősen savas kationcserélő gyanta: 450 l/oszlop) tartalmazó egységek megkötik a maradék Ca²⁺ és Mg²⁺ ionokat, azokat Na⁺-ra cserélve.

A működési (lágyítási) ciklust regenerálási fázis követi. A regenerálás (egyszerre csak az egyik oszlopon) automatikusan lép működésbe az átfolyó víz mennyiségének függvényében. A lágyító ioncserélő oszlopok regenerálása a fordított ozmózis membránszűrő egységek felől érkező nagy Na⁺ koncentrációjú vízárammal történik, melyhez - a kívánt pH-t szem előtt tartva - sósavat adagolnak. A regenerálási folyamat során keletkező sós szennyvíz a NF modul retentátumgyűjtő tartályába kerül. Az így tisztított

víz már jelentősen kisebb mennyiségben tartalmaz potenciális kelátképző (pl. magnézium-, kalcium-, stroncium-, bárium ionokat, kolloidokat), illetve egyéb szennyezőket.

Következő technológiai lépés a Na^+ tartalom csökkentése 2 db, egymásután kap-csolt RO membránnal. A nátriumsók szeparálása, koncentrációja energia megtakarítási megfontolások következtében két lépcsőben történik. Az első lépésben (RO-I – 5.13. ábra) egyfajta előkoncentráció valósul meg és az így kapott folyadékáram (RO-I koncentrátum) egy előtároló tartályba kerül. Az RO-I membránnál a kihozatali tényező 85%. A permeátum jellemzői: 120mg/l sótartalom, pH=6,4; a koncentrátumé: 10000 mg/l sótartalom, pH=8.

Az RO-I permeátumban a nátrium sók töménysége jelentősen lecsökken és az a tisztított, kibocsátandó vizet tartalmazó tartályba kerülhet. Az RO-I permeátum vezetőképessége és fluxusa monitorozás alatt áll. A tárolt RO-I retentátum szivattyúrendszer segítségével az RO-II membrán egységre kerül, ahol a kívánt vezetőképességi érték eléréséig további töményítés zajlik le.



5.13. ábra. Az RO-I membrán szeparációs rendszer fényképe



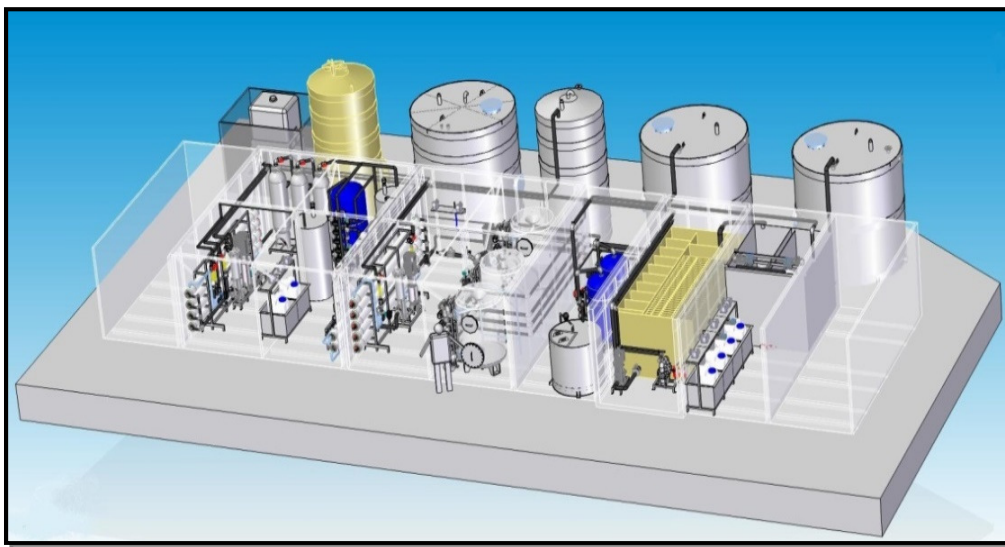
5.14. ábra. Az RO-II membrán szeparációs rendszer fényképe

Az RO-II membránmodul (5.14. ábra) kihozatali tényezője 85%. A bemenő sótartalom 10000 mg/l, a permeátumé 250 mg/l, míg a retentátumé 67000 mg/l. Ezt követően a koncentrált folyadék (RO-II retentátum) a vízlágyító ioncserélő oszlopok regeneráló oldatát tartalmazó gyűjtőtartályba kerül továbbításra (amennyiben az tele van, akkor egy külső segéd tartályba). Ha az RO-II permeátum vezetőképessége nem megfelelően alacsony, úgy az szintén a már említett külső segéd tartályba jut. A kívánt minőséget elérő RO-II permeátum sorsa az RO-I permeátumával egyezik meg.

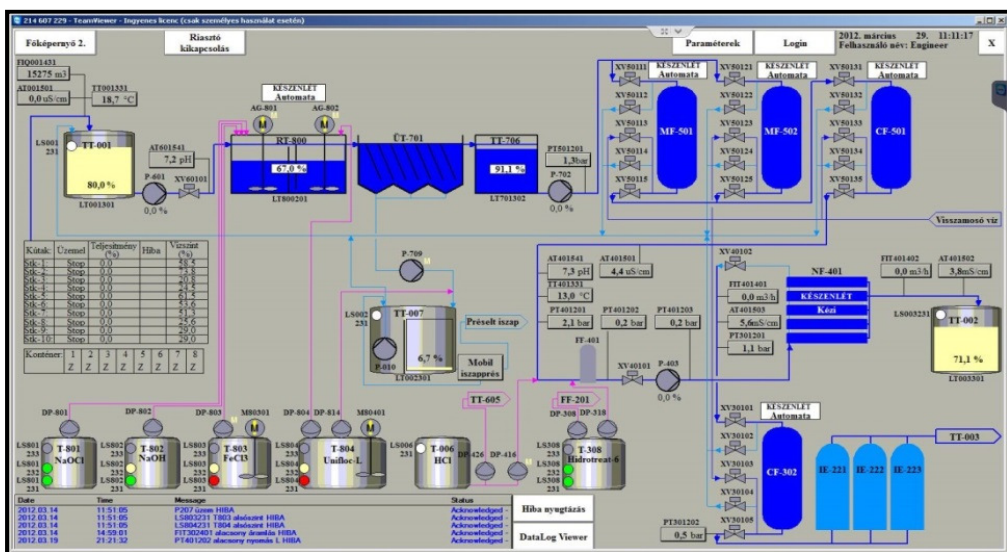
A felesleges, magas só tartalmú RO-II retentátumot ($0,4 \text{ m}^3/\text{h}$) időközönként el kell szállítani és kezelni szükséges. A tisztított víz áram szivárogtató medencék és csövek segítségével – a talajvíz áramlási irányát is figyelembe véve – kerül visszaszivárogtatásra a talajba (BDL Kft. és Bolgar, 2012).

5.2.5. A MEMBRÁNOS VÍZTISZÍTÓ RENDSZER ÖSSZEÁLLÍTÁSA, MŰKÖDTETÉSE

A vízkezelő rendszert 500 m³/nap kapacitásra lett tervezve. A szennyezett, felszín alatti víz kitermelése 10 db kút (összteljesítményük 10x2-3 m³/h) segítségével történik, a szállított vízmennyiség központilag szabályozható az igények és a kutak kapacitása függvényében. A kitermelt víz nyomásalatti vezetéken lép be a víztisztító rendszerbe. Elsőként a homogenizálás megy végbe egy tárolótartályban. A vízkezelő technológia egyes elemei 9 tagból álló konténerparkban kerültek elhelyezésre (5.15. ábra). A nagyméretű tárolótartályokkal együtt az installált műszaki megoldás terület-igénye mintegy 300 m².



5.15. ábra. A szennyvízkezelő rendszer



5.16. ábra. Az irányító szoftver grafikus felülete

A teljes vízkezelő rendszer PLC-vezérelt automata működésű. Kézi beavatkozásra csak bizonyos vegyszerek újratöltése, időszakos műszaki felülvizsgálatok, ellenőrzések, közbeavatkozások esetén van szükség. A folyamatosan gyűjtött és tárolt működési adatok távfelügyeleti rendszer segítségével is elérhetőek. A fellépő működési hibák pl. sikertelen szivattyú indítás-leállítás, aktiválódó védelmi intézkedések a folyamatirányító szoftver grafikus felületén (5.16. ábra) jelennek meg.

5.2.6. TESZTEREDMÉNYEK

A technológia helyszínen történő összeállítását követően a rendszer tesztelését végeztük el. A 10 kút által kitermelt szennyezett vizet a rendszerre vezettük, s a műveleti lépések sorozata után mintákat vettünk, s analitikai módszerekkel mértük az előre meghatározott szennyezőanyagok koncentrációját. A kapott adatokat az 6.2. táblázatban foglaltam össze.

5.5. Táblázat. A kitermelt talajvíz tisztítás előtti és utáni jellemzői a KVM „D” szennyezettségi határértékeinek feltüntetésével

| Szennyezőanyag | Tisztítandó víz | | Tisztított víz | |
|--------------------|-----------------|---------|--|-----------------------------------|
| | Átlag | Maximum | „D” szennyezettségi határérték (Célkoncentráció) | Üzemeltetés során mért határérték |
| Arzén (µg/l) | 15-30 | 55 | 24 | 2 |
| Bór (µg/l) | 600-900 | 1700 | 1000 | 558 |
| Összes króm (µg/l) | 80-120 | 155 | 100 | 24 |
| Ammónia (mg/l)* | 35-40 | 250 | 5 | 5* |
| Szulfát (mg/l) | 600-875 | 1700 | 875 | 359 |
| Nitrát (mg/l) | 50-100 | 350 | 50 | <5 |
| Klorid (mg/l) | 600-800 | 2405 | 1000 | 520 |
| Foszfát (mg/l) | 1-2 | 16 | 15.4 | <1 |
| Nátrium (mg/l) | 600-700 | 2110 | 1000 | 380 |

* szervesen ammónia

Az táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a tisztításon átesett talajvíz teljesítette a „D” szennyezettségi határértékre vonatkozó követelményeket. A teszteredmények alapján a tisztítórendszer üzemeltetését megkezdték a helyszínen. Ennek folyamán már megbízható adatokhoz jutottunk a keletkező hulladékok mennyiségéről is, amelyeket az 5.6. táblázatban összesítettünk.

A táblázatból látható, hogy a nagymennyiségű, 180.000m³/év erősen szennyezett talajvíz tisztítása a hagyományos és a membrántechnológia kombinációjával viszonylag elfogadható mennyiségű (mintegy 12%) hulladék képződése árán megoldható.

5.6. Táblázat. A komplex membrános víztisztító rendszer üzemelése során keletkező hulladékok és azok sorsa

| Hulladék típusa | Mennyiség | | Üritési gyakoriság | Kezelési módszer |
|---|-------------------|--------------------|--------------------|---|
| | Napi | Éves | | |
| 60-80g/l sókoncentrációjú folyadék | 4-8m ³ | 2000m ³ | 2-5 naponta | Helyben nem kiengedhető, ezért nagy vízhozamú, alacsony sókoncentrációjú helyre kerül elszállításra. Itt a magas sótartalmú hulladékvíz bekerverésre kerül és a Duna főágába folyik |
| Víztelenített iszaplepleény | | 7200kg | évente | Veszélyes hulladékként hulladékégetőbe kerül |
| Ioncserélő gyanta | | 2000kg | évente | Veszélyes hulladékként hulladékégetőbe kerül |
| Aktívszenes szűrő | | 6000kg | évente | Veszélyes hulladékként hulladék-égetőbe kerül |
| Előszűrő | | 200db | évente | Nem veszélyes hulladékként lerakásra kerül a hatósági engedélyek tükrében |
| Elhasznált membrán modul | | 100db | évente | Nem veszélyes hulladékként lerakásra kerül a hatósági engedélyek tükrében |
| Egyéb szilárd hulladék | | 500kg | évente | Veszélyes hulladékként hulladékégetőbe kerül |

Összehasonlításként a konvencionális, mészsizapos technológia alkalmazásával számításaink szerint kb. 2530 kg/h, azaz 22.161 tonna/év víztelenített iszap (kb. 25%-os) keletkezett volna, amit veszélyes hulladékként le kellett volna rakni. Az új technológia következtében a lerakóba alig kerül 3 tonna hulladék, mert a többi égethető, illetve kibocsátható.

Összefoglalásként elmondható, hogy a kidolgozott energia- és hulladékszegény membrános víztisztító technológia képes a vízben levő adott szennyezőanyagokat a kívánt szintre csökkenteni; a lakóközösséget és a börgyárat több ezer tonna veszélyes hulladéktól tudja megszabadítani, vagyis alkalmazásával a környékbeli lakosok tisztább környezetben élhetnek, s ezen túlmenően a rehabilitált terület elősegítheti új ipari beruházások, munkahelyek megvalósulását, létrejöttét.

5.3. MEMBRÁNKONTAKTOR ALKALMAZÁSA AMMÓNIA IPARI SZENNYVÍZBŐL VALÓ KINYERÉSÉRE

5.3.1. A KUTATÁSI-FEJLESZTÉSI FELADAT ÁLTALÁNOS BEMUTATÁSA, CÉLKITŰZÉS

Az egyes szennyvizekben található (oldott) gázok szelektív eltávolítása sok esetben nagyon nehéz feladatot jelent. Tovább nehezíti a problémát, ha veszélyes, ártalmas gázzal van szó, mint pl. az ammónia. Egy budapesti magyar ipari vállalatnál egy ilyen szennyvíz kezelését kellett megoldani. A cél az volt, hogy a szennyvíz maximálisan 8000 mg/l ammóniatartalmát az elfolyóban 75 mg/l-re csökkentsük egy olyan technológia segítségével, amely a környezetre és az emberi egészségre minimális káros hatást gyakorol, vagyis:

- ne kerüljön szennyezés a kezelendő vízből a levegőbe,
- ne legyen többletfolyadék kibocsátás (kezelt víz mellett),
- értékes, hasznosítható mellékterméket eredményezzen (az eltávolított szennyezés ne lerakásra kerüljön),
- alkalmazottak és környezet terhelésének alacsony kockázata.

A vázolt kritériumok alapján több lehetséges technológiai változatot hasonlítottunk össze (5.7. táblázat) és értékeltünk ki, azok beruházási költségeinek figyelembevételével.

Ezek a következők voltak:

- Ammónia sztrippelés és égetése, mely ugyan hatékony és gyakorlatilag nem termel lerakandó hulladékot. Ez a lehetőség azonban elvetésre került, mivel a bekerülési költségek lényegesen meghaladták a vállalat által meghatározott költséghatárt,
- Ammónia ioncserével való eltávolítása. Ennek a módszernek azonban a vegyszerigénye jelentős, valamint a megnövekvő sótartalom problémákat okozhat,
- A biológiai kezelés, mint lehetőség, nem megfelelő a periodikusan keletkező szennyvízhez. Megvalósítása is nehézkes az ipari terület adta korlátok, a gyakori indítás és leállítás, az ingadozó ammónia koncentráció, a nehézfémek mennyisége, valamint a hőmérsékleti változások miatt,
- A szennyvíz magas ammónia tartalmának fordított ozmózissal való kezelése komplex membrános rendszert igényel, nagynyomású szivattyúkkal. További hátránya, hogy az ammóniával együtt jelenlévő nehézfémek is koncentrálnak, így a kapott frakció erősen toxikus,
- Végül maradt a membránkontaktoros megoldás. Ez a módszer lehetővé teszi a szennyvíz ammónia tartalmának szelektív transzportját (kemiszorpcióját) a fogadó (permeátum) oldalon keringetett kénsav oldat segítségével és a betáplálási oldalon az ammónia tartalom több, mint 90%-kal csökkenthető. A nehéz-

fémeknek a fogadó (melléktermék) oldalra történő vándorlása sem jelentős más megoldásokhoz mérten.

5.7. Táblázat. Az ammónia eltávolítást célzó műszaki alternatívák egyes jellemzői

| Technológiai lehetőség | Beruházási költség | Energia-igény | Keletkező hulladék mennyisége | Melléktermék használhatósága |
|---------------------------|--------------------|---------------|-------------------------------|------------------------------|
| Sztrippelés/Égetés | nagyon magas | magas | alacsony | nagyon alacsony |
| Ioncsere | közepes | alacsony | magas | alacsony |
| Biológiai kezelés | közepes | alacsony | közepes | alacsony |
| Fordított ozmózis | magas | magas | magas | alacsony |
| Membránkontaktor | magas | közepes | közepes | magas |

Az elmondottak és a rendelkezésre álló adatok alapján a membránkontaktoros megoldásra esett a választás.

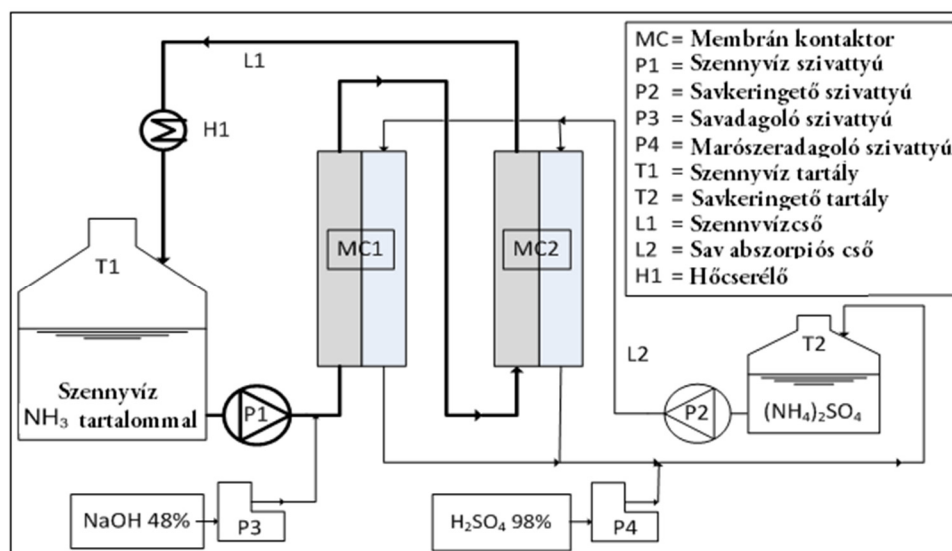
5.3.2. A TECHNOLÓGIA FELÉPÍTÉSE

A technológia az irodalmi összefoglalóban (3. fejezet) leírtakon alapult. Az ammónia tartalmú szennyvíz (waste water) a pH, a hőmérséklet és a mennyiség szerint szabályozottan keringethető általában a köpeny oldalon (shell side), míg a kénsav a kapilláris csöves (hollow-fiber) membránmodul csőoldalán (lumen side) áramlott (3.13. ábra). A szennyvíz pH-ját a betáplálási oldalon (feed side) nátriumhidroxiddal 11-re beállítva elérhető, hogy az oldott állapotban lévő ammónia szabadammóniaként szabaduljon fel. Ezzel szemben a fogadó oldalon (stripping side), az ammóniumsulfát oldat esetében a pH < 2 lett beállítva, amely 98 m%-os kénsav folyamatos adagolásával volt elérhető. A pH beállításra a betáplálási oldalon az ammónia gázzá történő mobilizációja, míg a fogadó oldalon a szükséges kénsav koncentráció biztosítása céljából van szükség.

A folyadék-folyadék membránkontaktoron belül az ammónia permeációja a hidrofób peremszelektív gát gázzal töltött pórusain át történik a köpeny oldal felől a csőoldal irányába. A membrán két ellentétes oldalán áramló kezelendő és szorbens oldat egymással ellenáramban halad.

Az ammónia szeparáció megvalósításához a technológiát szakirodalmi adatok, saját tapasztalataink és az adott kiindulási paraméterek (elérendő ammóniakoncentráció csökkentés, kapacitás, stb.) alapján terveztük meg egy, már meglévő ipari szennyvízkezelő rendszer kiegészítéseként. A rendszer központi egysége két darab, Liqui-Cel® 8x28 ipari kapilláris csöves membránkontaktor modul (4.1. ábra).

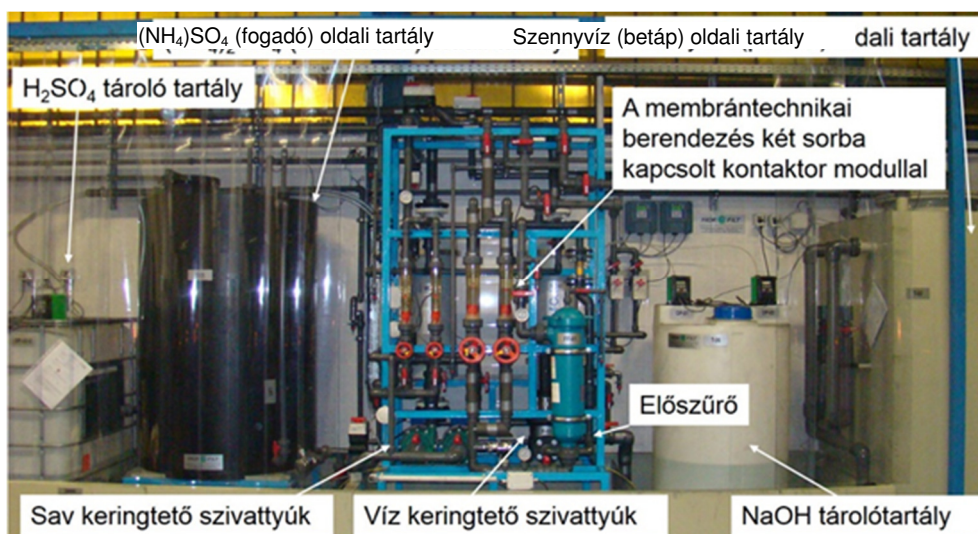
A műszaki megoldás két fő egymással ellenáramban cirkuláltatott körből áll, a betáplálási (szennyvíz) körből és a fogadó (melléktermék) körből. A betáplálási oldalról nézve a modulok egymással sorban, míg a fogadó oldalon egymással párhuzamosan vannak kapcsolva, ahogy azt az 5.17. ábra szemlélteti.



5.17. ábra. Az ammónia eltávolításra alkalmazott membránkontaktoros rendszer vázlatja

Mindkét oldali keringtetés szivattyúk segítségével biztosított. A pH-t membrános adagoló szivattyúk segítségével szabályozzuk. A membránkontaktoros kezelés során a szennyvíz és a termék ammóniumsulfát tartályok kiindulási folyadéktartalma (1m^3 , illetve $0,12\text{m}^3$) időben változik. A változás mértéke elsősorban a fogadó oldalon jelentős, mert a szennyvíz oldalról az ammóniával együtt vízgőz is átjut az erre az oldalra, valamint az átjutott ammónia semlegesítésén túli szabad kénsavtartalom biztosításához ($\text{pH} < 2$) is folyamatos kénsavtöbbletre van szükség.

Miután az ammónia szelektív kinyerése megtörténik, a tisztított vizet kiengedjük. A fogadó (melléktermék) oldal a kívánt ammóniumsulfát koncentráció, valamint a leürítési tartályszint eléréséig kering. Az alkalmazott membránkontaktor fényképét a 4.1. ábra, a rendszer vázlatát az 5.17. ábra mutatja, míg a megvalósításra került rendszer fényképe az 5.18. ábrán látható. A rendszer teljes helyigénye tárolótartályokkal, elektromos szekrényvel, vezérlővel együtt $1 \times 14 \times 4$ m.

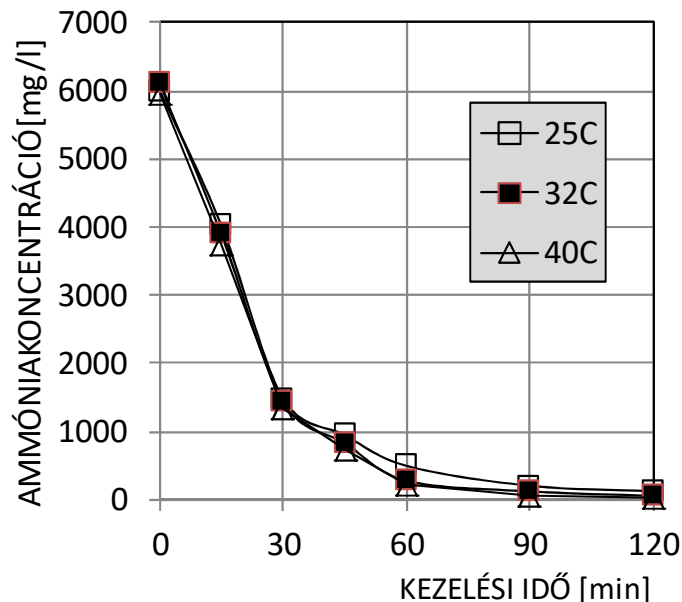


5.18. ábra. Az ammónia eltávolítására szolgáló membrán kontaktoros berendezés megvalósítása

5.3.3. MÉRÉSI EREDMÉNYEK

Az összeállított kísérleti rendszer működtetését egy olyan szennyvízzel vizsgáltam, amely korábban egy fordított ozmózis kezelésen ment keresztül és ammóniát, valamint nehézfémeket tartalmazott. A szennyvíz először egy gyűjtőtartályba kerül, ahol 40°C alá hűtik.

A mérések során cirkulációt alkalmaztam $Q_f=0,083\text{ m}^3/\text{perc}$ cirkulációs sebességgel, ami mintegy 12 perc ciklusidőt jelentett. A cirkulációs üzemmód tette lehetővé a folyamat kinetikájának, azaz a Q_f sebességhez tartozó betápláló oldali tartály ammónia koncentrációnak, C -nek a kezelési időtől (t) való függésének a felvételét, amely a modell ellenőrzésén kívül a szükséges kezelési idő meghatározásának is feltétele. A cirkulációs üzemmód nélkül csak a végállapot, annak is statisztikai szórása, lenne vizsgálható. A cirkulációs üzemmód elősegítette még a pH stabil beállítását is.



5.19. ábra. Az ammóniakoncentráció a kezelési idő függvényében membránkontaktornál különböző hőmérsékleteken.

Három párhuzamos mérést végeztem $0,2\text{ mol/l}$ (2%) fogadó oldali kénsavkoncentráció mellett $25\text{-}40^{\circ}\text{C}$ kiinduló hőmérsékleten - amelyet a fogadó körbe beépített hűtés segítségével lehetett valamennyire tartani ($\pm 2\text{-}3^{\circ}\text{C}$) - 2 órán keresztül, ahol 0, 15, 30, 45, 60, 90 és 120 percnél mértem a betáplálás oldali ammóniakoncentrációkat. A fogadó oldali kénsav koncentrációt pH méréssel ellenőriztem és szükség esetén 98%-os kénsavval pótoltam. Vettem a három mérés átlagát, amelyeket a kezelési idő függvényében az 5.19. ábra mutatja. Az ábrából látható, hogy a kontaktor jó hatékonysággal működött, két órán belül jelentősen csökkentette az ammóniakoncentrációt 6000 mg/l -ről $70\text{-}80\text{ mg/l}$ értékre.

5.3.4. AZ ANYAGÁTADÁSI FOLYAMAT MODELLEZÉSE

Síkmembrán modell

A szabadammónia átmenete a membránon keresztül transzportfolyamattal történik. Legyen a rendszer egy síkmembránnal elválasztott két (betápláló és fogadó) doboz. Legyen minkét oldalon teljes koncentrációkiegyenlítés (membránkontaktor esetén, turbulens áramlásnál első közelítésben feltételezhető). Ebben az esetben a teljes moláris ammóniafluxus (J), megegyezik a membránon átmenővel és a $C_f - C_s$ koncentrációkülönbség függvénye lesz, (Zhu és tsai, 2005; Kreulen és tsai, 1993; Qi és Cussler, 1985), azaz:

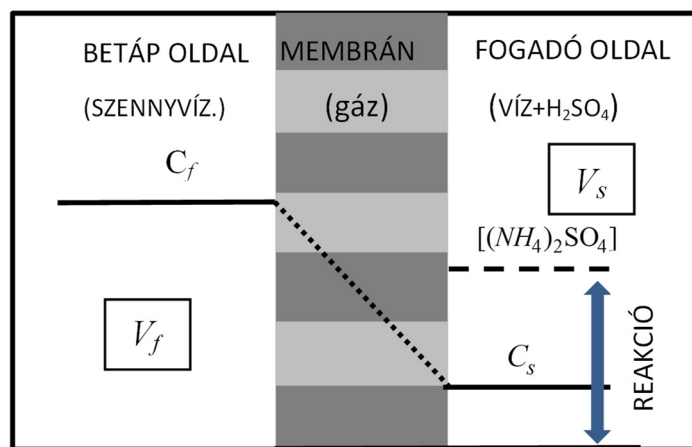
$$J = K \cdot (C_f - C_s), \quad (5.5)$$

ahol K_m a (teljes) anyagátadási együttható (5.20. ábra).

A betáplálási oldalon (feed side) a teljes ammóniakoncentráció megváltozása:

$$-V_f \frac{dC_f}{dt} = J \cdot A \quad (5.6)$$

egyenlő lesz a membránon átdiffundált mennyiséggel (anyagmérleg), ahol A a membrán (hasznos) anyagátadási felülete, amely arányos a membrán teljes felületével (Kreulen és tsai 1993) és V_f a betáplálás oldali térfogat.



5.20. ábra. Az ammónia membránon keresztüli diffúziójának sémája síkmembrán esetén

Béírva (7.1)-et az (7.2)-ba, a betáplálás oldali ammóniakoncentráció változására (folyamatsebesség) az alábbi differenciálegyenlet írható fel:

$$-\frac{dC_f}{dt} = \frac{A}{V_f} K (C_f - C_s). \quad (5.7)$$

A (7.3) megoldásához ismerni kellene a fogadó (receiving or stripping side) oldali ammóniakoncentrációt, C_s -t, amelyet általában 0-nak vesznek, azaz $C_s = 0$, mivel a transzportfolyamatot követő (3.22) kémiai reakciót teljesnek tekintik (Qi, és Cussler, 1985, Semmens és mtsai, 1990, Sengupta és mtsai, 1998). Abból azonban, hogy a reakció teljes, még nem következik a $C_s = 0$, mivel, amennyiben a solvens folyadék sztöchio-metriai

aránya meghaladja az ammóniáét, a reakció mindenképp teljes lesz. A következőkben megvizsgáljuk, hogy mi a fogadó oldali ammóniakoncentráció elhanyagolhatóságának tényleges feltétele.

Közbenső termék, Bodenstein-elv

Az anyagátadási folyamatot követő egy sztrippelő (kémiai) folyamat, azaz a (3.22) ammóniumsulfát ($NH_4 - S$) keletkezési sebessége:

$$\frac{dC_{NH_4-S}}{dt} = k_s C_s, \quad (5.8)$$

arányos lesz a fogadó oldali ammóniakoncentrációval a k_s a folyamat sebességállandója.

A teljes folyamat most két egymást követő folyamatokból, a (7.1) anyagátadásból és az (7.4) kémiaiából áll. Az egymást követő folyamatok vizsgálatához vezessük be az anyagátadási folyamatra is

$$k = \frac{A}{V_f} K \quad (5.9)$$

sebességi állandót, ezzel az (5.7) és (5.8) differenciálegyenletek homológgá tehetők.

Az egymást követő folyamatok során kialakul a köztitermék, amely most a membránon átdiffundált oldott szabadammónia, C_s (5.20. ábra). Meghatározásához írjuk fel a tömegmegmaradás törvényét (differenciális alakban):

$$V_f \frac{dC_f}{dt} + V_s \frac{dC_s}{dt} + V_s \frac{dC_{NH_4-S}}{dt} = 0. \quad (5.10)$$

A (7.3)-(7.4)-(7.6) típusú differenciálegyenlet-egyenletrendszer analitikusan ugyan megoldható (Galvez és tsai, 2012), de megoldása bonyolult és interpretációja nehézkes. Egymást követő folyamatoknál amennyiben az első folyamat sebességállandója jóval kisebb, mint a másodiké, akkor jó közelítő megoldás kapható az ún. Bodenstein-elv (Erdey Grúz, 1972), - angol irodalomban *quasi steady-state* közelítés (Gagnic, 2017) - alkalmazásával, amely:

$$\frac{dC_s}{dt} \cong 0, \quad (5.11)$$

azaz a folyamat döntő hányadában a köztitermék koncentrációjának változása zérusnak tekinthető

Egyszerű diffúziós közelítés

Mivel diffúziós folyamat sebességállandója jóval kisebb a kémiaiénál ($k \ll k_s$), ezért a Bodenstein elvhez átrendezve az (5.11)-et, továbbá beírva a (5.7)-ot és a (5.8)-et, a közbenső termékre az alábbi differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{V_f}{V_s} k(C - C_s) - k_s C_s, \quad (5.12)$$

azaz koncentrációváltozása a membránon átdiffundált anyag és a kémiai folyamat okozta koncentrációváltozás különbsége lesz.

Alkalmazva a Bodenstein-elv (5.10) alakját az (5.11) összefüggésre, a fogadó oldali ammóniakoncentráció:

$$C_s = \frac{V_f k}{V_f k + V_s k_s} C_f \quad (5.13)$$

arányos lesz a betáplálás oldali ammóniakoncentrációval. Mivel a kémiai folyamatok sebességállandója (k_s) nagyságrendekkel nagyobb, mint a transzportfolyamatoké (k), továbbá, mivel $V_f \cong V_s$, ezért az (5.13-ból) $C_s \cong 0$. Ennek alapján a fogadó oldali ammóniakoncentráció, ellentétben az irodalommal, nem azért hanyagolható el, mert a (3.22) kémiai reakció teljes, hanem azért, mert a kémiai (sztripping) folyamat sebességállandója nagyságrendekkel nagyobb a transzporténál, Ennek feltétele a fogadó oldali teljes koncentrációkiegyenlítődé. Ellenkező esetben, mivel ekkor a kémiai reakció a membrán fogadó oldali határfelületen (reakciófelület) játszódik le, a fogadó oldali (sztripping) folyamat sebességállandóját (k_s) már nem a kémiai, hanem az transzportfolyamatok (ammóniumsulfát, kénsav, 5.15. ábra) határozzák meg. Ennek figyelembevételével az (5.73) differenciálegyenlet az alábbira egyszerűsödik:

$$-\frac{dC_f}{dt} = \frac{A}{V_f} K \cdot C_f, \quad (5.14)$$

A (7.10) megoldása szétválasztással és $C_{f,0}$, $C_{f,t}$ és 0, t közötti ($C_{f,t=0} = C_{f,0}$) integrálással az alábbi lesz:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{A}{V_f} K \cdot t, \quad (5.15)$$

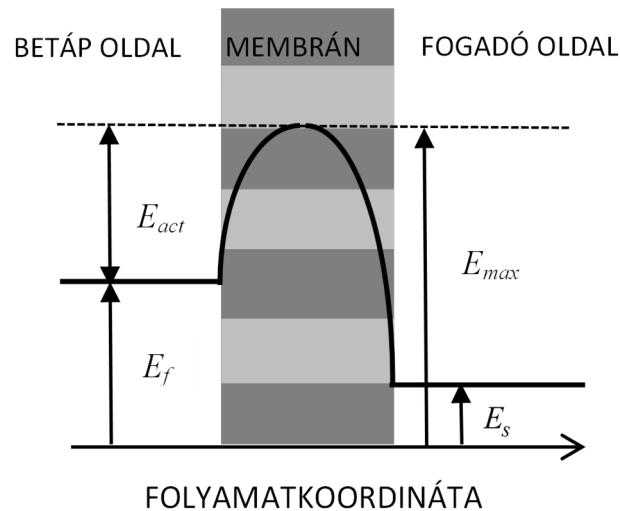
amely az idő függvényében egyenest ad $m = \frac{A}{V_f} K$ meredekséggel, és megegyezik az említett irodalmakban általában használtakkal.

Hőmérsékletfüggés, aktiválási energia

A transzport- és kémiai folyamatok termikusan aktivált folyamatok, ezért a a membrán egy potenciálgátnak (egyfolyamat modell) tekinthető, melynek magassága az $E_{act} = E_{max} - E_f$ aktiválási energia (5.21. ábra). A potenciálgáton azon molekulák jutnak át, amelyek $E \geq E_{act}$ -nél nagyobb energiával rendelkeznek.

A molekulák energiája T hőmérsékleten Maxwell-Boltzmann-eloszlású, az $E \geq E_{act}$ energiával rendelkező (ammónia) molekulák részaránya a betáplálási térfogatban az adott t időpillanatban (Laurendeau, 2005):

$$\frac{n_f(E > E_{act})}{n_f} = \int_{E_{act}}^{\infty} f_E dE \cong \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_{act}}{RT}} e^{-\frac{E_{act}}{RT}}, \quad (5.16)$$



5.21. ábra. Az aktiválási energia értelmezéséhez

Legyen továbbá az az idő, amely alatt a molekula átjut a potenciálgáton (membránon) τ (min), ebből a frekvenciafaktor $\omega = \frac{\text{min}}{\tau}$. Ennek megfelelően az egységnyi idő alatt átjutó molekulák száma:

$$-\frac{dn_f}{dt} = \frac{2\omega}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_{act}}{RT}} e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \cdot n_f. \quad (5.17)$$

Leosztva a betáplálási térfogattal, V_f -vel mindkét oldalt:

$$-\frac{dC_f}{dt} = \frac{2\omega}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_{act}}{RT}} e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \cdot C_f, \quad (5.18)$$

mivel $C_f = \frac{n_f}{V_f}$. Összevetve (5.18)-at (5.14)-gyel, a K anyagátadási együttható, mint a hőmérséklet függvénye az alábbi:

$$K = \frac{V_f}{A} \frac{2\omega}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_{act}}{RT}} e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \cong a e^{-\frac{E_{act}}{RT}} \quad (5.19)$$

un. Arrhenius-típusú összefüggés lesz, ahol a a pre-exponenciális együttható, amely gyengén függ a hőmérséklettől.

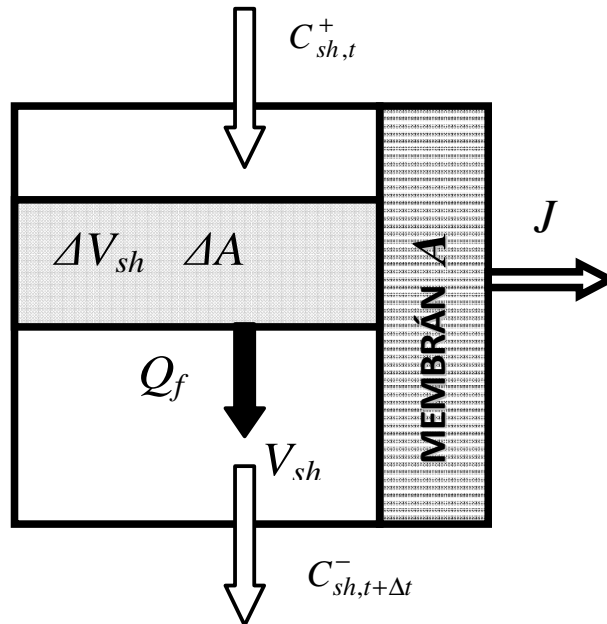
Recirkulációs rendszer, lineáris modell

A membránkontaktor (3.13. ábra) egy recirkulációs rendszer, abban az esetben kompatibilis a 7.4. ábrán bemutatott rendszerrel, ha az ammóniakoncentráció a kontaktorban azonos. Ez azt jelentené, hogy a belépő ammóniakoncentráció megegyezik a kilépővel, ami akkor következhetne be, ha a Q_f áramlási sebesség végtelen lenne. Véges sebesség esetén koncentrációkülönbség lép fel a membrán-kontaktor ki- és bemenő vége között (Zhu és tsai, 2005).

Használva továbbra is a síkmembrán közelítést, legyen a membránkontaktorba belépő (shell side) szennyvíz ammóniakoncentrációja a t időpontban $C_{sh,t}^+$, az áthaladási Δt és a kilépő koncentráció $C_{sh,t+\Delta t}^-$ (5.22. ábra). Alkalmazva az (5.15) összefüggést

($C_{sh,t}^+ = C_{f,0}$, $C_{sh,t+\Delta t}^+ = C_{f,t}$ and $\Delta t=t$) a koncentráció:

$$\ln \frac{C_{sh,t}^+}{C_{sh,t+\Delta t}^-} = \frac{\Delta A}{\Delta V_{sh}} K \Delta t = \frac{A}{V_{sh}} K \Delta t . \quad (5.20)$$



5.22. ábra. A membránkontaktor bemeneti (Shell side) oldalának elrendezése az anyagadási folyamat modellezéséhez

Továbbá az áramlási (térfogati, m^3/min) sebesség a betáplálási oldalon:

$$\frac{V_{sh}}{\Delta t} = Q_f . \quad (5.21)$$

Összevetve az (5.20)-et és az (5.21) -et, átrendezve az így kapottat, a membránkontaktorból kimenő ammóniakoncentráció az alábbi formában adható meg:

$$C_{sh,t+\Delta t}^- = C_{sh,t}^+ \cdot e^{-\frac{A}{Q_f} K} , \quad (5.22)$$

amely megegyezik az egyéb modellekből (film theory) kapottal (Sengupta és mtsai, 1998).

Tételezzük fel a membránkontaktor betáplálás oldali tartályában (feed reservoir) a keveredés teljes. Jelöljük a tartályban az ammóniakoncentrációt a t időpontban C_t -vel és $C_{t+\Delta t}$ -vel a $t+\Delta t$ időpontban. Ebben az esetben arra a következő összefüggés (tömegmérleg) írható fel:

$$V \frac{C_{t+\Delta t} - C_t}{\Delta t} = V_{sh} \frac{C_{sh,t+\Delta t}^- - C_{sh,t}^+}{\Delta t}, \quad (5.23)$$

ahol V most a teljes bemenő rendszer (hozzávetőlegesen a bemenő oldali tartály) térfogata. Felhasználva az (5.20)-(5.23) összefüggéseket, valamint a differenciálszámítás középértéktételét az összefüggés végül is az alábbi differenciálegyenletbe megy át:

$$V \left. \frac{dC}{dt} \right|_{\bar{t}} = Q_f C_{sh,t}^+ \left(e^{-\frac{A}{Q_f} K} - 1 \right), \quad (5.24)$$

ahol \bar{t} egy közbenső ($t < \bar{t} < t + \Delta t$) időpont.

Legyen $V \gg V_{sh}$, továbbá $\Delta t \rightarrow 0$, ebben az esetben $C_{\bar{t}} \cong C_{sh,t}^+$ és $\left. \frac{dC}{dt} \right|_{\bar{t}} \cong \left. \frac{dC}{dt} \right|_t$. Ennek megfelelően az (5.14) differenciálegyenlet membránkontaktorra végül is az alábbi lesz:

$$-\frac{1}{C} \frac{dC}{dt} = \frac{Q_f}{V} \left(1 - e^{-\frac{A}{Q_f} K} \right). \quad (5.25)$$

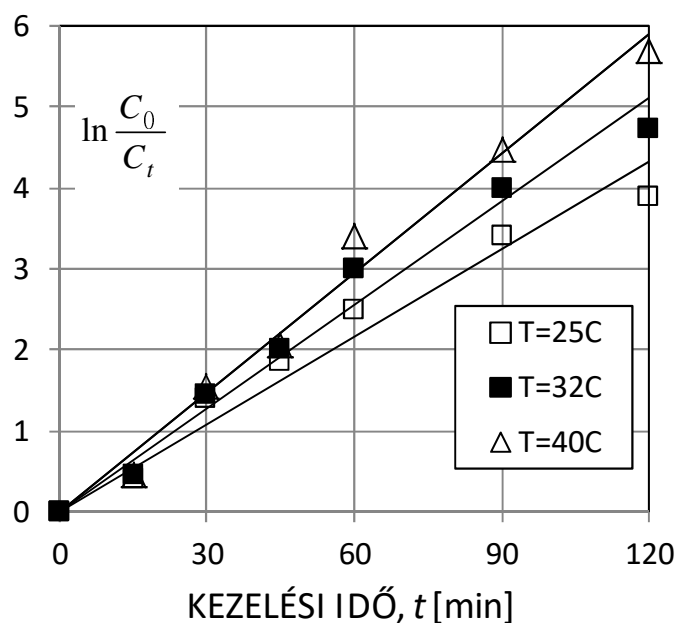
Szétválasztva és mindkét oldalt és kiintegrálva a kapott összefüggést a szokásos módon:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{Q_f}{V} \left(1 - e^{-\frac{A}{Q_f} K} \right) \cdot t, \quad (5.26)$$

egyenes lesz (*lineáris modell*), $m_Q = \frac{Q_f}{V} \left(1 - e^{-\frac{A}{Q_f} K} \right)$ meredekséggel és megegyezik az irodalomból ismert összefüggésekkel (Sengupta és mtsai, 1998, Semmens és tsai 1990). Amennyiben $Q_f \rightarrow \infty$ az (5.26) összefüggés átmegy (5.15)-be.

5.3.5. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

Az 5.23. ábrán az 5.19 ábra mérési pontjaiból képeztem az $\ln \frac{C_0}{C_t}$ értékeket a kezelési idő, t (min) függvényében. A kapott pontokhoz az (5.26) összefüggés alapján egyenest illesztettem. A felhasznált paraméterek: $C_0=6000$ mg/l, $Q_f=0,083$ m/min. $A=260$ m² és $V=1$ m³. A meredekségeket és a korrelációs együtthatókat lineáris regresszióval (EXCELL) határoztam meg. Az egyenesek meredekségéből (m_Q) kiszámítottam a K értékeket, amelyeket a hőmérséklet függvényében az 5.8. táblázatban foglaltam össze.



5.23. ábra. A koncentrációhányados logaritmus a kezelési idő függvényében membránkontaktornál különböző hőmérsékleteken. A szimbólumok a mért értékek, a vonal a lineáris modellből (7.22) számított

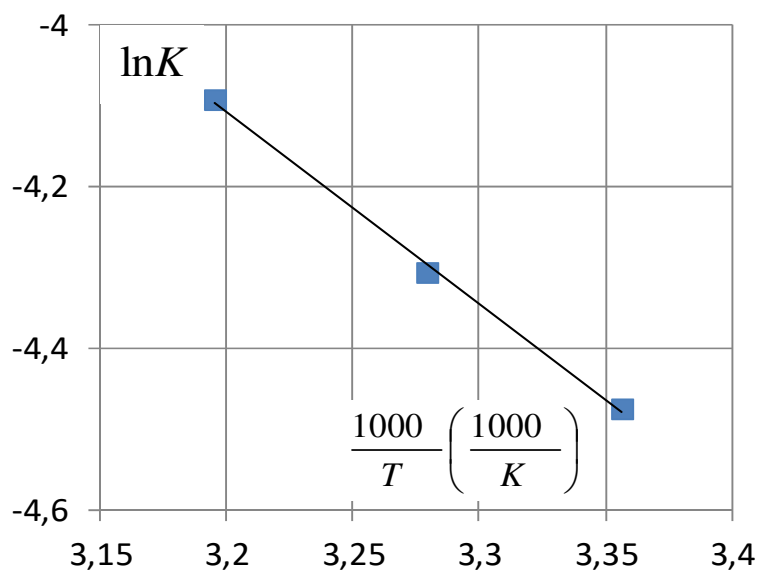
Az illeszkedés vizsgálatához meghatároztam az R^2 korrelációs együtthatót (Zwietering et al., 1994) továbbá Student próbát használtam, amely $t_f = \sqrt{f \cdot R^2(1-R^2)}$ (Dantigny et al., 2005), ahol $f = n-p-1$ a szabadsági fokok száma, n az adatok, mint valószínűségi változók száma, hányadosképzés miatt eggyel kisebb, mint a mérési pontok száma ($n=6$). A szabadsági fokok számát csökkenti a paraméterek, p és az egyéb megkötések (pl. az illesztett görbe menjen át az origón, -1) száma. A t_f ismeretében táblázatból meghatároztam az adott f értékhez tartozó P valószínűségi szintet. A 0-hippothesis 95% valószínűségi szinten ($1-P=0.95$), ha $P \leq 0.05$. Több lehetséges eset közül az a valószínűbb, melyhez kisebb P tartozik. A kapott értékeket szintén az 5.8. táblázat tartalmazza.

5.8. táblázat. Az 5.23. ábra alapján számított meredekség, m_Q és az (teljes) anyagátadási együttható, K a regressziós jellemzőkkel a T kezelési hőmérséklet függvényében

| $T(^{\circ}\text{C})$ | $m_Q (\text{h}^{-1})$ | $K (\text{mh}^{-1})$ | R^2 | t_{n-p} | P |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------|-----------|--------|
| 25 | 2,18 | 0,0107 | 0,9750 | 12,5 | 0,001 |
| 32 | 2,56 | 0,0141 | 0,9712 | 11,6 | 0,001 |
| 40 | 2,97 | 0,0174 | 0,9846 | 16,0 | 0,0005 |

A kapott K értékek nagyobbak, de azonos nagyságrendűek, mint Semmens által (Semmens, 1990) 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 általam vizsgált esettel. Továbbá a közegek áramlása is ellentétes irányú volt. Az ilyen esetben, az irodalom szerint, nagyobb K érték várható (Sengupta, 2009).

Az 5.8 táblázatból vett $\ln K$ értékeket ábrázoltam az $\frac{1000}{T}$ függvényében (5.24. ábra). A mért értékekhez lineáris regresszióval egyenest illesztettem melynek meredekségéből megkaptam az aktiválási energiát E_{act} és tengelymetszetéből az a preexponenciális megközelítést. A kapott értékek: $E_{act}=24\text{kJ/mol}$, $R^2=0,9818$, $t_{n-p}=10,4$, $P=0,05$.



5.24. ábra. Az $\ln K$ a hőmérséklet reciprokának a függvényében az aktiválási energia meghatározásához.

Hasonló munkákban (Preez és mtsi, 2005, Hasanoglu és mtsi 2010) hasonló tartományban vizsgálták az anyagátadási együttható hőmérsékletfüggését. A kapott adatokból kiszámítottam az aktiválási energiákat, amelyre most 26 kJ/mol, illetve 31 kJ/mol adódott. Ezek és az általam kapott értékek magasabbak, mint általában a diffúziós folyamatokra kapható 5-15 kJ/mol aktiválási energia (Labuza, 1982; Yan és mtsai, 2008). Egy teljesen más jellegű (csírázási folyamat) munkából (Mayer and Poljakoff-Mayber 1982) vett adatokból a membránon keresztüli anyagátadási folyamatra számított értékre 19 kJ/mol-t kaptam (Lakner és Lakner, 2010), amely szintén magasabb a diffúziós folyamatokénál és összhangban van az említettekkel.

A modell alapján levonható legfontosabb következtetés, hogy a modell alkalmazható viszonylag nagy (néhány ezer mg/l) ammóniakoncentrációk esetén is az anyagátadási folyamat leírására. A modell és a mérések alapján a maximális kibocsátási szint (75mg/l) 25°C-on két óra alatt elérhető, amely idő a hőmérséklet növelésével csökkent-hető (40°C-on 80, 50°C-on 60 percre). Figyelembe kell azonban venni, hogy a hőmérséklet növelésének vannak korlátai, elsősorban a membrán élettartalmával

kapcsolat-ban. A hőmérséklet mérésével a modell segítségével a kezelési idő optimalizálható.

A kezelési idő arányosan csökkenthető a membrán felületének növelésével. Adott mennyiségű szennyvízkezeléséhez szükséges (össz)idő a model szerint nem függ a betáplálás oldali tartály térfogatától, továbbá a fogadó oldali ammóniakoncentráció elhanyagolása miatt - bizonyos feltételek teljesülése esetén - sztrippeléstől (a sztrippelő folyadék fajtája, koncentrációja) sem, míg az exponenciális kinetika miatt csak mérsékelten a kezdeti ammóniakoncentrációtól.

Az egyszerű diffúziós (lineáris) modell meglehetősen jó közelítést ad TransMembrane-Chemi-Sorption kinetikájára ($P=0,001-0,005<0,05$). Három, gyakorlati szempontból azonban nem túl jelentős eltérés azonban található a modell által kapott eredmények és a mért értékek között, nevezetesen:

- Az (7.22) egyenesnél (lineáris modell), valamivel jobban illeszthetők lennének magasabbfokú görbék (nem lineáris modell). Ez azt jelentené, hogy a (teljes) anyagátadási együttható függhet az időtől (az ammóniakoncentrációtól).
- Az aktiválási energia mért 24 kJ/mol (24-31kJ/mol) érték nagyobbak adódott mint a diffúziós folyamatokra jellemző 0-15 kJ/mol érték.
- A modell szerint a sztrippelés paramétereinek semmilyen hatása sincs a sebességállandóra, addig az a mérések szerint az valamennyire függhet tőlük.

Az említett problémák megoldhatók az egyszerű diffúziós modell tovább fejlesztésével, nevezetesen annak figyelembevételével, hogy mind a betáplálási, mind a fogadó oldalon nem teljes a kiegyenlítődés (*sorozatmodell*), illetve annak, hogy a lúgozás következtében az ammónia pH -értékének jelentős csökkenésével túltelített NH_3 alakú ki (*nem egyensúlyi modell*).

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A XXI. században „a VÍZ az a környezeti elem, amihez mindenkinek köze van”¹. A korszerű vízkezelési technológiák körében egyre több szerep jut – a hagyományos technikákkal szemben – a membránszeparációs eljárásoknak, mert alkalmazásuk egyértelműen előnyt jelent számos kedvező tulajdonságuk miatt. A berendezések általában kis vegyszerigénnyel, illetve vegyszerigény mentesen üzemeltethetők, nem termelnek veszélyes hulladékot, viszonylag kicsi az energiafelhasználásuk, továbbá kompaktak, szállítható, moduláris kivitelűek, és fenntartási (szerviz) költségük is alacsony.

Doktori munkámban membrán szeparációs műveletekkel kombinált eljárások alkalmazási lehetőségeit vizsgáltam három, konkrét víztechnológiai probléma megoldása kapcsán:

i – ivóvíz és kazántápvíz előállítása felszíni vizekből ultraszűrést alkalmazó mobil technológia segítségével

ii – szennyezett felszín alatti vizek tisztítása nanoszűrés és fordított ozmózis felhasználásával

iii – gázfázisú káros anyag (NH_3) eliminálása ipari szennyvízből tovább hasznosítható formában, membrán kontaktor segítségével.

Az első kutatási fejlesztési feladat (i) megoldása során egy olyan, kétlépcsős, mobil vízkezelő rendszert terveztünk, kivitelezünk és teszteltünk, mely kiválóan alkalmas a nagy lebegőanyag tartalmú tápvizek kezelésére. Az általam javasolt összeállításban az előklórozásos koagulációs, flokkulációs lépést követően egy ferdelemezes ülepítőt építettünk be, amely sikeresen tehermentesítette az ultraszűrő berendezést csökkentve a nagyobb mértékű eltömődés veszélyét, ezáltal egy megbízhatóan működő, robusztus, jó minőségű ivóvizet biztosító rendszert tudtunk kiépíteni, minimális energiafelhasználás mellett. A technológia további tesztelése kívánatos a jövőben, hogy egy bővebb képet lehessen kapni annak korlátairól, teljesítőképességéről a tavi mellett egyéb, pl. folyó- vagy kútvíz felhasználása esetén is.

A második projekt (ii) keretében egy felhagyott ipari terület (korábban bőrgyár) rekultivációjában vettem részt, ahol a felszín alatti víz szennyezőanyag mentesítését végeztük el membrán szeparációval kombinált technológiával. Nanoszűrő és fordított ozmózis membrán modulokat alkalmaztam koagulációval, flokkulációval, ülepítéssel, homokszűréssel és ioncserével kombinálva. A komplex eljárás eredményeként a technológia képes volt a szennyezőanyagokat a kívánt szintre csökkenteni, minimális hulladékképződés mellett.

Folyadék-folyadék membrán kontaktort használtam a harmadik feladat (iii) megoldása során, ahol az ammónia tartalmú kezelendő szennyvizet a betáplálás oldali tartályon (feed reservoir) a héjoldalon (shell side) keringettük, míg a kapilláris csöves (hollow-fiber) membránmodul csőoldalán (lumen side) $\text{pH} < 2$ kénsav oldatot

¹ Kvassay Jenő Terv, www.vizugy.hu

áramoltattunk. A szennyvíz pH-ját nátrium-hidroxiddal 11-re állítva elérhető, hogy a primér oldalon oldott állapotban lévő ammónia szabad gázként szabaduljon fel, s így átjusson a szekunder oldalra, ahol reagál a szorbens kénsavval és ammónium-szulfát oldat keletkezik, aminek előnyös tulajdonsága, hogy műtrágyaként felhasználható.

Mivel úgy gondolom, hogy a folyadék-folyadék membrán kontaktor eljárások a vízkezelési problémák megoldásának talán legperspektivikusabb ágát képviselik, ezért részletesen foglalkoztam a membránon való anyagátmenet kérdésével. A kidolgozott model, és azok továbbfejlesztett (az értekezésben nem szereplő) változatai az irodalommal fellelhetőkkel szemben részletesebben leírják a folyamatokat, elősegítik azoknak jobb megértését, a gyakorlatban jobban alkalmazhatók és ennél fogva lényegesen hozzájárulhatnak a technológia és a berendezés továbbfejlesztéséhez.

A dolgozatban bemutatott rendszerek megtervezése, kidolgozása során meglévő eljárásokat, szeparációs műveleteket használtam fel, azonban a konkrét probléma megoldásához e technikákat újszerű, innovatív módon kellett kombinálni, alkalmazni, adaptálni, hogy sikerrel teljesíthető legyen az adott feladat célkitűzése (vízminőségi célértékek). A három bemutatott kutatás-fejlesztési feladat segítségével talán sikerült jó példákkal szolgálnom arra, hogyan lehet hidat képezni a klasszikus értelemben vett K+F és az üzemi megvalósítás között, hogyan épülhet egymás eredményeire e két terület a kívánt cél elérése érdekében.

SUMMARY

In the 21st century, "WATER is the environmental element which everyone has an interest in". Among modern water treatment technologies, membrane separation processes are playing a growing role compared to conventional techniques because applying them offers clear benefits owing to their favourable properties. Membrane separation equipment is generally operated with few chemicals, if at all, it does not produce hazardous waste, has a relatively low energy consumption, is compact, portable, modular and has low maintenance (service) costs.

In my thesis I studied the possibilities of using processes combined with membrane separation to solve three specific water technology problems:

- i – producing drinking and boiler make-up water from surface water using mobile technology based on ultrafiltration
- ii - cleaning contaminated groundwater by using nanofiltration and reverse osmosis
- iii - eliminating gaseous pollutants (NH₃) from industrial wastewater in a usable form with the help of membrane contactors.

During the first research development task we designed, constructed and tested a two-stage, mobile water treatment system that is excellent for handling feed waters rich in suspended solids. Following the pre-chlorination coagulation and flocculation step, we introduced a lamella settler that successfully disencumbered the ultrafiltration equipment, reducing the risk of increased clogging. This meant we could build a reliable, robust, high-quality drinking water system with minimum energy consumption. Further testing

of the technology is needed in the future to gain a better understanding of its limits and performance not just with lake water but also including river or well water.

In the second project (ii) I participated in the recultivation of an abandoned industrial site (formerly a leather factory), where groundwater contamination was eradicated using membrane separation technology. Nanofilter and reverse osmosis membrane modules were used in combination with coagulation, flocculation, sedimentation, sand filtration and ion exchanging. As a result of the complex process, the technology was able to reduce the pollutants to the desired level, generating minimal waste.

I used a liquid-liquid membrane contactor to solve the third task (iii) where the wastewater containing ammonia was circulated from the feed reservoir tank through the shell side, while on the lumen side of the hollow fiber membrane module a pH <2 sulfuric acid solution was circulated. The pH of the wastewater can be adjusted to 11 with sodium hydroxide so that the ammonia dissolved in the primary side is released as free gas to pass through to the secondary side, where the sorbent reacts with sulfuric acid to create ammonium sulfate solution, which has the beneficial property of being usable as fertiliser.

Since I believe liquid-liquid membrane contactor processes represent perhaps the most promising aspect of solving water treatment problems, I dealt with the issue of material transport on the membrane in detail. The developed models and their improved versions (not included in the thesis) describe the processes in more detail than in literature, helping to understand them better, to make them more useful in practice, and therefore to make a significant contribution to the further development of technology and equipment.

During the design and development of the systems presented in the thesis I used existing procedures and separation processes, but to solve the specific problem these techniques had to be combined, applied and adapted in a novel and innovative way to meet the objectives of the given task (water quality targets). With the help of the three research and development tasks I may have been able to provide some good examples of how to make a bridge between classical R&D and operational implementation, how these two areas can build on each other's results to achieve the desired goal.

7. JELÖLÉSJEJYZÉK

| | |
|---|---|
| NAGYBETŰK | <i>t</i> idő (s, min) |
| <i>A</i> felület (m ²) | <i>t</i> a t-eloszlás valószínűségi változója (-) |
| <i>C</i> koncentráció (mol/mol, mg/l) | GÖRÖG BETŰK |
| <i>D</i> diffúziós együttható (m ² /s) | α szelektivitás (-) |
| <i>E</i> energia (J) | π ozmózis nyomás (Pa) |
| <i>FA</i> ammónia ammóniahidroxid arány (-) | ε porozitás (db/m ³) |
| <i>J</i> fluxus (mol /m ² s) | τ tortuozitás (-) |
| <i>K</i> anyagátadási együttható (m/s, m/min) | δ membrán fal-, réteg vastagság, (m) |
| <i>Kn</i> Knudsen szám | λ szabad úthossz (m) |
| <i>M</i> molekulasúly (kg mol ⁻¹) | η viszkozitás (Pa·s) |
| <i>N</i> Avogadro szám (6.02·10 ²³ molekula/mol) | τ valószínűségi változó, idő (s,min) |
| <i>P</i> permeabilitás (mol /m ² sPa) | INDEXEK |
| <i>P</i> valószínűségi szint (-) | θ kezdő érték |
| <i>Q</i> sebesség (m ³ /s, m ³ / min) | e járulékos tag |
| <i>R</i> ellenállás (m ² /mol) | a_{ct} aktiválási energia |
| <i>R</i> eltávolítási hatékonyság (%) | a_{exp} mért érték |
| <i>R</i> gázállandó (8.31 J/mol K) | f betáplálási oldal |
| <i>RET</i> visszatartás (%) | f szabadsági fok |
| <i>T</i> hőmérséklet (K) | m membrán |
| <i>V</i> térfogat (m ³) | p_p permeátum oldal |
| <i>X</i> termodinamikai hajtóerő ($\Delta p, \Delta c$) | p polarizációs réteg |
| KISBETŰK | p pórus |
| <i>d</i> átmérő (m) | r retenátum oldal |
| <i>f</i> szabadsági fok (-) | s sztrippelő (fogadó) oldal |
| <i>k</i> sebességállandó (1/min) | sh héjoldali |
| <i>n</i> mérések száma (db) | $\bar{}$ kimenő érték |
| <i>n</i> molekulák száma (molekula/m ³) | $\bar{}$ bemenő érték |

8. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

Doktori munkám során az alábbi tudományos eredményeket értem el, amelyek a doktori értekezés tárgyalási sorrendjének megfelelően tézisszerűen ismertetek:

I. IVÓVÍZ ÉS KAZÁNTÁPVÍZ ELŐÁLLÍTÁSA FELSZÍNI VIZEKBŐL ULTRASZŰRÉST ALKALMAZÓ MOBIL TELEPÍTÉSŰ TECHNOLOGIA SEGÍTSÉGÉVEL

1. tézis. Újszerű, mobil (konténeres) két lépcsős vízkezelési technológiát terveztem meg és alakítottam ki, amely bármely természetes forrásból származó magas lebegőanyag tartalmú nyersvízből képes magas minőségi elvárásokat is teljesítő kazántápvizet előállítani úgy, hogy az alkalmazott szívott üzemű ultraszűrő terhelésének és energiaigényének minimalizálására homokszűrés helyett ferdelemezes ülepítőt használ. A gyakorlatban a szívott rendszerű ultraszűrők esetében az ultraszűrő modulok folyamati tartályát használják koagulációs tér gyanánt. Ezen gyakorlattal szemben, az eredmények tükrében, javaslatot teszek a külön koagulációs, flokkulációs, ülepítő rendszernek az ultraszűrési folyamattól való elválasztására.

2. tézis. Gyakorlatban igazoltam, hogy a természetes felszíni vizek TOC (összes szervesanyag) tartalmának csökkentésére az ultraszűrés, mint technológia, koagulációs, flokkulációs, ferde lemezes ülepítés, mint előkezelés mellett is, csak korlátozottan (30%) alkalmas. A magas hatékonyságú eltávolítás érdekében szükség van további kezelésre, például a fordított ozmózis lépésre is.

II. SZENNYEZETT FELSZÍN ALATTI VIZEK TISZTÍTÁSA NANOSZŰRÉS ÉS FORDÍTOTT OZMÓZIS FELHASZNÁLÁSÁVAL

1. tézis. Súlyosan szennyezett talajvíz esetén gyakorlati példán keresztül bizonyítottam, hogy a hagyományos kezelési eljárásokkal szemben létezik egy alternatív, elsősorban membrántechnológiára alapozott technológia, mely alkalmas a kívánt tisztított víz paraméterek biztosítására a lehető legkedvezőbb hulladékkibocsátási feltételek mellett.

2. tézis. Megállapítottam, hogy a bemutatott példához hasonló komplex talajvíz szennyezők esetében a membrántechnológia, mint módszer csak a kiegészítő hagyományos technológiai eljárásokkal együtt bizonyul elég hatékonynak a kívánt vízminőségi célok elérése érdekében.

III. GÁZFÁZISÚ KÁROS ANYAG (AMMÓNIA) ELIMINÁLÁSA IPARI SZENNYVÍZBŐL TOVÁBBHASZNOSÍTHATÓ FORMÁBAN, MEMBRÁNKONTAKTOR SEGÍTSÉGÉVEL

1. tézis. Bebizonyítottam, hogy a magas (>500 mg/l) ammóniakoncentrációjú szennyvizek esetében a membránkontaktoros ammóniaeltávolítás a számbajöhető eljárások közül legelőnyösebb technológia. Az általam tervezett rendszer stabilan és tartósan alkalmas a feladat ellátására.

2. tézis. A hulladékvízből történő ammónia eltávolításra a diffúzióra vonatkozó Fick-egyenetből kiindulva egységes modellt alakítottam ki a síkmembrán anyagátadási együtthatójának meghatározásához, amelynek alapját a transzportegyenletnek az irodalomból ismert, de matematikailag korrektebb megoldása jelentette. A kidolgozott (lineáris) modell betáplálás oldali lúgozás esetén kielégítő módon írja le a ammónia-koncentráció időbeli változását.

3. tézis. Modellt dolgoztam ki a síkmembránon kapott eredmények membránkontaktorra történő átvitelére. A kapott összefüggés megegyezik az irodalomból ismertekkel, de azoknak korrektebb levezetését adja. Segítségével a síkmembránon kapott összefüggések átvihetők membránkontaktorra, azaz a kidolgozott modellek ipari körülmények között is használhatóvá válnak.

4. tézis. A Budenstein elv alkalmazásával pontosítottam a fogadó oldali ammónia-koncentráció, és ezen keresztül a solvens folyadék fajtájának és koncentrációjának hatását az anyagátadási együtthatóra, Megállapítottam amennyiben annak mennyisége meghaladja a sztöchiometriai arányt, hatása első közelítésben elhanyagolható.

5. tézis. A membránon keresztüli anyagtranszportot egy potenciálgáton történő átmenetként értelmeztem. A hozzárendel matematikai statisztikai leírással értelmeztem a folyamat hőmérsékletfüggését és megállapítottam, hogy az Arrhenius-típusú összefüggéssel írható le. Kiszámítottam a folyamatra jellemző aktiválási energiát, amely jó egyezésben voltak egyéb tapasztalatokkal.

NEW SCIENTIFIC RESULTS

In this thesis I achieved the following scientific results:

I. PRODUCTION OF DRINKING AND BOILER FEED WATER FROM SURFACE WATER USING PORTABLE ULTRA-FILTRATION MEMBRANE TECHNOLOGY

Thesis 1. Novel and portable, two-stage water purification technology was designed and implemented to produce high quality boiler-feed water from resources with high suspended solids content. To lower the energy demand and loading intensity of the suction-type ultrafiltration unit, the system was installed with an inclined plate clarifier instead of sandfiltering. In practice, when this sort of ultrafilter is employed the process tanks are used for coagulation. By contrast, driven by the results of this thesis I make a proposal for the separation of coagulation/flocculation/settling systems from the ultrafiltration process.

Thesis 2. I demonstrated in practice that ultrafiltration – even if coupled with coagulation, flocculation and inclined plate clarification as complementary technologies – can only remove 30% of total organic matter (TOC) contained in surface waters. Consequently there is a need for further steps, i.e. reverse osmosis, to achieve highly efficient water purification.

II. PURIFICATION OF POLLUTED GROUNDWATER APPLYING NANO-FILTRATION AND REVERSE OSMOSIS

Thesis 1. As part of a case study dealing with heavily polluted groundwater, I proved with experiments that traditional treatment methods can potentially be replaced by membrane-based techniques. These alternatives make it possible to meet the required water quality standards under the best waste discharge characteristics possible.

Thesis 2. I found that when water resources containing complex impurities are treated, as in the case study presented, membrane technology is only effective in achieving the set water quality objectives together with conventional technology processes.

III. ELIMINATION OF GASEOUS POLLUTANTS (AMMONIA) FROM INDUSTRIAL WASTEWATER IN A USABLE FORM WITH MEMBRANE CONTACTORS

Thesis 1. I proved that for wastewater with ammonia concentrations exceeding 500 mg/l, membrane contactors are the most advantageous solution for the removal of this specific component. The system I designed for this purpose is stable and durable for the task.

Thesis 2. To remove ammonia from wastewater, I designed a standard model (based on Fick's law of diffusion) that is able to determine the mass transfer coefficient of plate-frame membranes based on the mathematically more accurate solution of the respective transport equations. The (linear) model I developed can adequately predict the temporal change in ammonia concentration with an alkaline primer side.

Thesis 3. I developed a model for transferring the results obtained from a flat sheet membrane to a membrane contactor. The resulting correlation is the same as in literature, but gives a more accurate derivation. With its help, the formulas from the flat membrane can be transferred to a membrane contactor, meaning that the developed models can also be used in industrial applications.

Thesis 4. Using the Budenstein principle I clarified the effect of the ammonia concentration on the receiving side, and through this the effect of the type and concentration of the solvent liquid on the material transfer coefficient. I determined that if its quantity exceeds the stoichiometric ratio, its effect in the first approximation is negligible.

Thesis 5. I described the material transport through the membrane as a transition on a potential barrier. I interpreted the temperature dependence of the process with the assigned mathematical statistical description, and determined that it can be described with an Arrhenius-type correlation. I calculated the activation energy characteristic of the process, which tallied well with other experiences.

9. IRODALOMJEGYZÉK

A. Galvez et al. *A novel procedure to analyse the kinetics of multicompartamental linear systems. I. General equations.* MATCH Commun. Math. Comput. Chem., 68 (2012) 477-502

Agrahari GK, Verma N, Bhattacharya PK. *Application of hollow fiber membrane contactor for the removal of carbon dioxide from water under liquid-liquid extraction mode.* J. Membr. Sci. 375 (2011) 323-333

Agrahari GK, Shukla SK, Verma N, Bhattacharya PK. *Model prediction and experimental studies on the removal of dissolved NH₃ from water applying hollow fiber membrane contactor.* J. Membr. Sci. 390-391 (2012) 164-174

Agrahari GK, Rawat A, Verma N, Bhattacharya PK. *Removal of dissolved H₂S from wastewater using hollow fiber membrane contactor: Experimental and mathematical analysis.* Desalination 314 (2013) 34-42

Arora M, Maheshwari RC, Jain SK, Gupta A. *Use of membrane technology for potable water production.* Desalination 170 (2004) 105-112

Ashrafizadeh SN, Khorasani Z. *Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors.* Chem. Eng. J. 162 (2010) 242-249

Bacchin P, Aimar P, Field RW. *Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications.* J. Membr. Sci. 281 (2006) 42-69

Baker RW, *Membrane technology and application*, 3rd ed., John Wiley, New York, (2012)

BDL Kft., Bolgar P. *A volt simontornyai bórgyár által okozott talajvízszennyezés kármentesítése.* Prezentáció, (2012)

Bélafiné Bakó Katalin: *Membrános műveletek*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, (2002)

Belfort G, Davis RH, Zydney AL. *The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration.* J. Membr. Sci. 96 (1994) 1-58

Best G, Mourato D, Singh M, Firman M, Basu S. *Application of immersed ultrafiltration membranes for colour & TOC removal.* Membrane Technology 112 (1999) 5-12

Bratby J. *Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment.* IWA Publishing London. Seattle (2006)

Bringas E, San Román MF, Irabien JA, Ortiz I. *An overview of the mathematical modelling of liquid membrane separation processes in hollow fibre contactors.* J. Chem. Technol. Biotechnol 84 (2009) 1583-1614

Cai JJ, Hawboldt K, Abdi MA. *Contaminant removal from natural gas using dual hollow fiber membrane contactors.* J. Membr. Sci. 397-398 (2012) 9-16

- Crabtree JH, Schaefer WP. *The oxidation of Iron(II) by chlorine*. Inorg. Chem. 5 (1966) 1348- 1351
- Edward, JT. *Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation*. J. Chem. Educ. 47 (7.1) (1970) 261
- Erdey Grúz Tibor: *A fizikai kémia alapjai*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1972)
- Dantigny P, Guilmart A, Radoi F, Bensoussan M, Zwietering M. *Modelling the effect of ethanol on growth rate of food spoilage moulds*. Int. J. Food Microbiol. 98 (2005) 261-269
- Dantigny P, Marin S, Beyer M, Magan N. *Mould germination: Data treatment and modelling*. Int. J. Food Microbiol. 114 (2007) 17-24
- Fan X, Tao Y, Wang L, Zhang X, Lei Y, Wang Z, Noguchi H. *Performance of an integrated process combining ozonation with ceramic membrane ultra-filtration for advanced treatment of drinking water*. Desalination 335 (2014) 47-54
- Farzadkia Mahdi and Edris Bazrafshan. "Lime Stabilization of Waste Activated Sludge." Methods 16 (2014) 17
- Favre E. *Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?*. J. Membr. Sci. 294 (2007) 50-59
- Favre E, Svendsen HF. *Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption processes*. J. Membr. Sci. 407-408 (2012) 1-7
- Field RW, Pearce GK. *Critical, sustainable and threshold fluxes for membrane filtration with water industry applications*. Adv. Colloid Interface Sci. 164 (2011) 38-44
- Franken ACM. *Prevention and control of membrane fouling: practical implications and examining recent innovations*. Techno project and report (CS-01-02), elérhetőség: <http://www.ispt.eu/media/CS-01-02-Final-report-Prevention-and-reduction-of-membrane-fouling.pdf> (2014) 07.01
- Fu F, Wang Q, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. J. Environ Manage 92 (2011) 407-418
- Gabelman, A, Hwang, S, *Hollow fiber membrane contactors*, J. Membr. Sci. 159 (1999) 61-106.
- Galvez, J. A. et al.: *A novel procedure to analyse the kinetics of multicompartmenal linear systems*. I. General equations. MATCH Commun. Mat. Comput, Chem., 68. (2012) 477-502
- Gao W, Liang H, Ma J, Han M, Chen ZL, Han ZS, Li GB. *Membrane fouling control in ultra-filtration technology for drinking water production: A review*. Desalination 272 (2011) 1-8
- Gagniuć, P; aul A. (2017). *Markov Chains: From Theory to Implementation and Experimentation*. USA, NJ: John Wiley & Sons (2017) 46-59
- Geohidroterv Kft, Niszler B, Mensáros P, Petz R. *A simontornyai bõrgyár által okozott talajvíz szennyezõdés kármentesítése*. Vízjogi létesítése engedélyezési terv (2009)

- Glucina K, Alvarez A, Laine JM. *Assessment of an integrated membrane system for surface water treatment*. Desalination 132 (2000) 73-82
- Green D, Perry R. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 4th edition, McGraw Hill, (2004)
- Greenlee LF, Lawler DF, Freeman BD, Marrot B, Moulin P. *Reverse osmosis desalination: Water sources, technology and today's challenges*. Water Res 43 (2009) 2317-2348
- Griffin AE, Chamberlin NS. *Relation of ammonia-nitrogen to break-point chlorination*. Am J Public Health Nation 31 (1941) 803-808
- Guigui C, Rouch JC, Durand-Bourlier L, Bonnelye V, Aptel P. *Impact of coagulation conditions on the in-line coagulation/UF process for drinking water production*. Desalination 147 (2002) 95-100
- Guo H, Wyart Y, Perot J, Nauleau F, Moulin P. *Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment, A review*. Water Res. 44 (2010) 41-57
- Habimana O, Semião AJC, Casey E. *The role of cell-surface interactions in bacterial initial adhesion and consequent biofilm formation on nanofiltration/reverse osmosis membranes*. J. Membr. Sci. 454 (2014) 82-96
- Hasanoğlu A, Romero J, Perez B, Plaza A. *Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration*. Chem. Eng. J. 160 (2010) 530-537
- Hashim MA, Mukhopadhyay S, Sahu JN, Sengupta B. *Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater*. J. Environ. Manage 92 (2011) 2355-2388
- Hilal N, Ogunbiyi OO, Miles NJ, Nigmatullin R. *Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: A comprehensive review*. Sep. Sci. Technol. 40 (2005) 1957-2005
- Jenkins D, Ferguson JF, Menar AB. *Chemical processes for phosphate removal*. Water Res. 5 (1971) 369-389
- Kabsch-Korbutowicz M, Bilyk A, Molczan M. *The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance*. Polish J. Environ. Stud. 15 (2006) 719-725
- Kang GD, Cao YM. *Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review*, J. Membr. Sci. 463 (2014) 145-165
- Kármentesítési Kézikönyv 4 – Kármentesítési technológiák* (ISBN 963 03 4604 4). Környezet-védelmi Minisztérium (2001)
- Kenway SE. *The efficiency of ultrafiltration membranes at removing TOC and THMFP in a British Columbia surface water*. The University of British Columbia (2001) 98
- Khan FI, Husain T, Hejazi R. *An overview and analysis of site remediation technologies*. J. Environ. Manage 71 (2004) 95-122

- Kenfield CF, Qin R, Semmens MJ, Cussler EL. *Cyanide Recovery Across Hollow Fiber-Gas Membranes*. Environ. Sci. Technol. 22 (1988) 1151-1155
- Kim J, Chung Y, Shin D, Kim M, Lee Y, Lim Y, Lee D. *Chlorination by-products in surface water treatment process*. Desalination 151 (2003) 1-9
- Kim SH, Moon SY, Yoon CH, Yim SK, Cho JW. *Role of coagulation in membrane filtration of wastewater for reuse*. Desalination 173 (2005) 301-307
- Kimura K, Hane Y, Watanabe Y, Amy G, Ohkuma N. *Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water*. Water. Res. 38 (2004) 3431-3441
- Klaassen R, Feron PHM, Jansen AE. *Membrane contactors in industrial applications*. Chem. Eng. Res. Des. 83 (2005) 234-246
- Klaassen R, Feron P, Jansen A. *Membrane contactor applications*. Desalination 224 (2008) 81-87
- Kneifel K, Nowak S, Albrecht W, Hilke R, Just R, Peinemann KV. *Hollow fiber membrane contactor for air humidity control: Modules and membranes*. J. Membr. Sci. 276 (2006) 241-251
- Kreulen H, Smolders CA, Versteeg GF, van Swaaij WPM. *Microporous hollow fiber modules as gas-liquid contactors. Part 1. Physical mass transfer processes: A specific application: Mass transfer in highly viscous liquids*. J. Membr. Sci. 78 (1993) 197-216
- Kurniawan TA, Chan GYS, Lo WH, Babel S. *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals*. Chem. Eng. J. 118 (2006) 83-98
- Labuza, T.P., *Self-life dating of foods* Westport, CT: Food and Nutrition Press (1982) 57-62
- Lainé JM, Vial D, Moulart P. *Status of 10 years operation - overview of the UF technology today*. Desalination 131 (2000) 17-25
- Laurendeau N, M. *Statistical Thermodynamics: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press (2005) 434
- Lauterböck B, Ortner M, Haider R, Fuchs W. *Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor*. Water. Res. 46 (2012) 4861-4869
- Lauterböck B, Moder K, Germ T, Fuchs W. *Impact of characteristic membrane parameters on the transfer rate of ammonia in membrane contactor application*. Sep. Purif. Technol. 116 (2013) 327-334
- Lauterböck B, Nikolausz M, Lv Z, Baumgartner M, Liebhard G, Fuchs W. *Improvement of anaerobic digestion performance by continuous nitrogen removal with a membrane contactor treating a substrate rich in ammonia and sulfide*. Bioresour. Technol. 158 (2014) 209-216

- Lee JD, Lee SH, Jo MH, Park PK, Lee CH, Kwak JW. *Effect of coagulation conditions on membrane filtration characteristics in coagulation-microfiltration process for water treatment*. *Env. Sci. Technol.* 34 (2000) 3780-3788
- Leiknes TO. *The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review*. *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 8-12
- Li JL, Chen BH. *Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors*. *Sep. Purif. Technol.* 41 (2005) 109-122
- Loo SL, Fane AG, Krantz WB, Lim TT. *Emergency water supply: A review of potential technologies and selection criteria*. *Water Res.* 46 (2012) 3125-3151
- Lopes MP, Matos CT, Pereira VJ, Benoliel MJ, Valério ME, Bucha LB, Rodrigues A, Penetra AI, Ferreira E, Cardoso VV, Reis MAM, Crespo JG. *Production of drinking water using a multi-barrier approach integrating nanofiltration: A pilot scale study*. *Sep. Pur. Technol.* 119 (2013) 112-122
- Macedonio F, Drioli E, Gusev A, Bardow A, Semiat R, Kurihara M. *Efficient technologies for worldwide clean water supply*. *Chem. Eng. Proc.* 51 (2012) 2-17
- Mahmud H, Kumar A, Narbaitz RM, Matsuura T. *A study of mass transfer in the membrane air-stripping process using microporous polypropylene hollow fibers*, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 29-41.
- Makhloufi C, Lasseguette E, Remigy JC, Belaisaoui B, Roizard D, Favre E. *Ammonia based CO₂ capture process using hollow fiber membrane contactors*. *J. Membr. Sci.* 455 (2014) 236-246
- Mandowara A, Bhattacharya PK. *Membrane contactor as degasser operated under vacuum for ammonia removal from water: A numerical simulation of mass transfer under laminar flow conditions*. *Comput. Chem. Eng.* 33 (2009) 1123-1131
- Mansourizadeh A, Ismail AF. *Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review*. *J. Hazard Mater* 171 (2009) 38-53
- Mayer AM and Poljakoff-Mayber A. *The germination of seeds* 3rd ed., Pergamon Press London (1982) 37-43
- Mohan D, Pittman Jr. CU. *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water*. *J. Hazard Mater B* 137 (2006) 762-811
- Molina CT, Bouallou C. *Assessment of different methods of CO₂ capture in post-combustion using ammonia as solvent*. *J. Clean. Prod.* 103 (2015) 463-468
- Moons K, Van der Bruggen B. *Removal of micropollutants during drinking water production from surface water with nanofiltration*. *Desalination* 199 (2006) 245-247
- Mulder MHV. *Basic principles of membrane technology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1996)
- Mulligan CN, Yong RN, Gibbs BF. *Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation*. *Eng. Geol.* 60 (2001) 193-207

- Naim R, Ismail AF, Cheer NB, Abdullah MS. *Polyvinylidene fluoride and polyetherimide hollowfiber membranes for CO₂ stripping in membrane contactor*. Chem. Eng. Res. Des. 92 (2014) 1391-1398
- Norddahl B, Horn VG, Larsson M, du Preez JH, Christensen K. *A membrane contactor for ammonia stripping, pilot scale experience and modeling*. Desalination 199 (2006) 172-174
- Nosratinia F, Ghadiri M, Ghahremani H. *Mathematical modeling and numerical simulation of ammonia removal from wastewaters using membrane contactors*. J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 2958-2963
- Pabby AK, Sastre AM. *State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes*. J. Membr. Sci. 430 (2013) 263-303
- Park HH, Deshwal BR, Kim IW, Lee HK. *Absorption of SO₂ from flue gas using PVDF hollow fiber membranes in a gas-liquid contactor*. J. Membr. Sci. 319 (2008) 29-37
- Pehlivan E, Altun T. *Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80*. J. Hazard Mater 140 (2007) 299-307
- Peiris RH, Budman H, Moresoli C, Legge RL. *Fouling control and optimization of a drinking water membrane filtration process with real-time model parameter adaptation using fluorescence and permeate flux measurements*. J. Process Contr. 23 (2013a) 70-77
- Peiris RH, Jaklewicz M, Budman H, Legge RL, Moresoli C. *Assessing the role of feed water constituents in irreversible membrane fouling of pilot-scale ultrafiltration drinking water treatment systems*. Water Res. 47 (2013b) 3364-3374
- Pervov AG, Dudkin EV, Sidorenko OA, Antipov VV, Khakhanov SA, Makarov RI. *RO and NF membrane systems for drinking water production and their maintenance techniques*. Desalination 132 (2000) 315-321
- Peter-Varbanets M, Zurbrügg C, Swartz C, Pronk W. *Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology*. Water Res. 43 (2009) 245-265
- Petruzzelli G, Pedron F, Grifoni M, Pera A, Rosellini I, Pezzarossa B. *The Effect of Lime Stabilization on E. coli Destruction and Heavy Metal Bioavailability in Sewage Sludge for Agricultural Utilization*. World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering 9 (2015) 586-591
- Preez J, Norddahl B and Christensen K, *The BIOREK[®] concept: a hybrid membrane bioreactor concept for very strong wastewater*. Desalination 183 (2005) 407-415
- Pressley TA, Bishop DF, Roan SG. *Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination*. Environ. Sci. Technol. 6 (1972) 622-628
- Qi Z, Cussler EL. *Hollow fiber gas membranes*. AIChE J. 31 (1985) 1548-1553
- Ratkowsky DA. *Model fitting and uncertainty*. In: McKellar, R.C., Lu, X (Eds), *Modeling Microbial Responses in Food*. CRC Press Boca Raton, FL, (2004) 152-196

- Rezazakemi M, Shirazian S, Ashrafizadeh SN. *Simulation of ammonia removal from industrial wastewater streams by means of a hollow-fiber membrane contactor*. Desalination 285 (2012) 383-392
- Rothrock Jr MJ, Szögi AA, Vanotti MB. *Recovery of ammonia from poultry litter using flat gas permeable membranes*. Waste Manage 33 (2013) 1531-1538
- Sander, R., *Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent*, Atmos. Chem. Phys. **15**. (2015) 4399–4981,
- Sartora M, Schlichter B, Gatjala H, Mavrov V. *Demonstration of a new hybrid process for the decentralised drinking and service water production from surface water in Thailand*. Desalination 222 (2008) 528-540
- Sengupta A, Pittman RA. *Application of membrane contactors as mass transfer devices*. In “Handbook of membrane separations – Chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications” edited by Pabby AK, Rizvi SSH and Sastre AM, CRC Press, Boca Raton (2009)
- Simándi B. *Vegyipari műveletek II. Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok* (ISBN-13 978-963-2794-87-7) (2012)
- Scott K. *Handbook of industrial membranes*. Elsevier Advanced Technology, Oxford UK (1995).
- Semmens MJ, Foster DM, Cussler EL. *Ammonia removal from water using microporous hollow fibers*. J. Membr. Sci. 51 (1990) 127-140
- Sengupta A, Peterson PA, Miller BD, Schneider J, Fulk CW Jr. *Large-scale application of membrane contactors for gas transfer from or to ultrapure water*. Sep. Purif. Technol 14 (1998) 189-200
- Sengupta A, Pitmann A. *Application of membrane contactors as mass transfer devices*. In: Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical and biotechnological applications. Edited by Pabby AK et al., CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton (2009) 7-24
- Shao J, Fang X, He Y, Jin Q. *Emergency membrane contactor based absorption system for ammonia leaks in water treatment plants*. J. Environ. Sci. 20 (2008) 1189-1194
- Shen Z, Han B, Wickramasinghe R. *Cyanide removal from industrial praziquantel wastewater using integrated coagulation-gas-filled membrane absorption*. Desalination 195 (2006) 40-50
- Shi X, Tal G, Hankins NP, Gitis V. *Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review*. J. Water Process Eng. 1 (2014) 121-138
- Sorlini S, Gialdini F. *Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine*. Water Res. 44 (2010) 5653-5659
- Stoquart C, Servais P, Bérubé PR, Barbeau B. *Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review*. J. Membr. Sci. 411-2 (2012) 1-12

- Stumm W, Morgan JJ. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. Wiley-Interscience, Toronto (1981)
- Stumm W, O'Melia CR. *Stoichiometry of coagulation*. J. Am. Water Works Ass. 60 (1968) 514-539
- Tan X, Tan SP, Teo WK, Li K. *Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water*. J. Membr. Sci. 271 (2006) 59-68
- The World Bank Group. *Pollution prevention and abatement handbook, tanning and leather finishing*. (1988) 404-405
- Tugtas AE. *Recovery of volatile fatty acids via membrane contactor using flat membranes: Experimental and theoretical analysis*. Waste Manage 34 (2014) 1171-1178
- Ulbricht M, Schneider J, Stasiak M, Sengupta A. *Ammonia recovery from industrial wastewater by TransMembrane-ChemiSorption*. Chem. Ing. Tech. 85 (2013) 1259-1262
- Van Der Bruggen B, Vandecasteele C, Van Gestel T, Doyen W, Leysen R. *A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production*. Environ. Prog. 22 (2003a) 46-56
- Van der Bruggen B, Lejon L, Vandecasteele C. *Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes*. Env. Sci. Technol. 37 (2003b) 3733-3738
- Vickers JC, Thompson MA, Kelkar UG. *The use of membrane filtration in conjunction with coagulation processes for improved NOM removal*. Desalination 102 (1995) 57-61
- Wong JWC, Selvam A. *Speciation of heavy metals during co-composting of sewage sludge with lime*. Chemosphere 63 (2006) 980-986
- Xia S, Li X, Liu R, Li G. *Study of reservoir water treatment by ultrafiltration for drinking water production*. Desalination 167 (2004) 23-26
- Xia S, Liu Y, Li X, Yao J. *Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption*. J. Environ. Sci. 19 (2007) 536-539
- Xia S, Li X, Yao J, Dong B, Yao J. *Application of membrane techniques to produced drinking water in China*. Desalination 222 (2008) 497-501
- Yan S, Huawei C, Limin Z, Fezheng R, Luda Z, Hengtao Z. *Development and characterization of a new amylase type time-temperature indicator*. Food. Contr. 19 (2008) 315-319
- Zhu Z, Hao Z, Shen Z, Chen J. *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
- Zularisama AW, Ismaila AF, Salimc R. *Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – a review*. Desalination 194 (2006) 211-231

10. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

Az értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó angol nyelvű publikációk:

1. Dolgosné Kovács A, **Lakner G.** *Multistage solution for a flexible mobile water treatment technology (case study)*, Pollack Periodica 9 (2014) 99-110
2. Kiraly U, **Lakner G.** *Underground water area rehabilitation project in Hungary financed by the Hungarian government to save the environment of the river Sio's using membrane technology*, IWA Water Practice and Technology 8 (2013) 55-69
3. Ulbricht M, **Lakner G.**, Lakner J, Belafi-Bako K. *TransMembraneChemisorption of ammonia from sealing water in Hungarian powder metallurgy furnace*, Desalination and Water Treatment 75 (2017) 253-259 (IF=1,62)
4. **Lakner, G.**, Lakner, J., Hajnal, E., Belafi-Bako, K. *Mathematical modelling of real-time control system for industrial wastewater management*. Desalination and Water Treatment 75 (2017) 268-273 (IF=1,62)
5. **Lakner, G.**, Lakner, J., Hajnal, E., Belafi-Bako, K. *Technical attainment of real time control system for industrial wastewater management*. Desalination and Water Treatment 75 (2017) 293-299 (IF=1,62)

Az értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó angol nyelvű publikációk

6. Sivagurunathan P, Kumar G, Bakonyi P, Kim SH, Kobayashi T, Xu KQ, **Lakner G.**, Tóth G, Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K. *A critical review on issues and overcoming strategies for the enhancement of continuous dark fermentative hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 3820-3836 (IF=3,205)
7. **Lakner G.** Lakner J. (2010) *Mathematical Modelling for Stages in Germination of Common Reed*, Acta Botanica Hungarica, vol. 52, issue 3-4: Akadémiai Kiadó Budapest (2010) 341-361
8. Németh N, **Lakner G.** (2002): *Some aspects of the purification efficiency of PHragmites australis in a root zone system*. Acta Biologica Szegediensis 2002 46 (3-4) 61-62
9. Naszradi T, Németh N, **Lakner G.** Nagy J, Badacsonyi A (2001): *Change in the plant-available lead concentration of the soil of an alfa field located along motorway M3 after introducing lead-free fuel*. Bulletin of Szent István University. 2001-2002 p 103-108
10. Czóbel Sz, Benkő Zs, **Lakner G.**, Nagy J., Figezky G, Tuba, Z. (2003): *EcoPhysiological screening of a tropical wet evergreen forest vegetation in the Mishmi – Himalaya (Northeast India, Arunachal Pradesh): Preliminary results*. Acta Acad. Paed. Agriensis, Sectio Biologiae XXIV. 257-271

Nemzetközi konferenciák proceedingjei:

1. Ivanics P, Lakner J, **Lakner G**, Hajnal É, *Opportunity for a Real Time Control in Industrial Waste Water Systems*, 7th International Symposium on Applied Informatics and Related Areas Székesfehérvár (2012) 12-15.
2. Hajnal É, **Lakner G**, P. Ivanics Molnár Z, Lakner J, *Real Time Control System for Industrial Waste Water Management*, INES 2012 • IEEE 16th International Conference on Intelligent Engineering Systems Lisbon, Portugal (2012) In book 429 - 433
3. **Lakner G**, Lakner J (2011). *Mathematical Models for Kinetics of Germination Process*, International Symposium on Applied Informatics and Related Areas, Hungary, Székesfehérvár, (2011).
4. Nagyné Hajnal É., Lakner J, **Lakner G**, Padisák J. *Statistical Mathematical Modelling for Multitude Number Estimation of Rare and Frequent Species*, International Symposium on Applied Informatics and Related Areas: AIS 2010 Székesfehérvár, (2011) 62
5. Lakner J, **Lakner G**, and Kováts R. (2010): *Mathematical Modelling of Heat Treatment Processes*, International Symposium on Applied Informatics and Related Areas, Székesfehérvár, Székesfehérvár, Hungary (2010 60-63
6. **Lakner G**, J. Lakner, M. Makó (2010): *Mathematical Statistical Modelling of Germination Kinetics*, International Symposium on Applied Informatics and Related Areas, Székesfehérvár Hungary, (2010) 64-68
7. **Lakner G**. (2002): *Experiments on protection reed dominated habitats in Lake Balaton*. 3rd European Conference on Restoration Ecology, Budapest, Hungary, August 25-31 (2002) In book of abstracts, p. 46
8. **Lakner G**, Lakner J, Naszradi T, Czóbel Sz (2001). *Germination of seeds of common reed (Phragmites communis) on different soils*. Student Conference on Conservation Science, University of Cambridge, England, March 28-30, 2001. In book of abstracts, p. 10.
9. Czóbel Sz, **Lakner G**: *A video illustrated lecture on the flora and vegetation types of North-East India*, New Delhi, India, State University of Delhi, (2000)
10. Naszradi T, **Lakner G**, Centeri Cs, Gecse M, Balázs K, Németh N (2001): *The polluting effect of heavy metals from vehicular traffic of the motorway M3 on roadside soils and plants in Hungary*. Student Conference on Conservation Science, University of Cambridge, England (2001) March 28 -30. In book of abstracts, p. 12.
11. Czóbel Sz, **Lakner G**, Benkő Zs, Nagy J., Figezky G, Csintalan Zs. *Ecophysiological studies in the Namdapha National Park (Arunachal Pradesh, India) from a conservation point of view*. In: Book of Abstract 2nd Student Conference on Conservation Sciences, Cambridge, Great Britain, (2001) 9

12. Lakner J, **Lakner G**, Oláh Z: *Self-Annealing at Hot Rolling* Proceedings of the IEEE 12th International Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics (SAMI 2014). Herlany, Szlovákia, (2014). (IEEE Computational Intelligence Society) Budapest: IEEE Hungary Section (2014) 55-58.
13. Lakner J, Hajnal É, **Lakner G**, Padisák J: *Multitude Number Estimation Based on Species Frequency* Proceedings of the IEEE 12th International Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics (SAMI 2014). Herlany, Szlovákia, (2014) (IEEE Computational Intelligence Society) Budapest: IEEE Hungary Section, (2014) 305-310.
14. Lakner J, **Lakner G**, Oláh Z: *Connection between Microporosity and Hydrogen Content Forged Wheel Cracks* International Symposium on Applied Informatics and Related Areas: AIS 2013. Székesfehérvár, Magyarország, (2013). 70-73.

Magyar konferenciák

1. Dombos M., **Lakner G**. (szerk.) (2003) 6. Magyar Ökológus Kongresszus: Előadások és poszterek összefoglalói. Gödöllő, Magyarország, (2003) 08. 27-29 Budapest: Bessenyei György Kiadó
2. Tuba Z, Czóbel Sz, Balogh J, Fóti Sz, Juhász A, Benkő Zs, Nagy J, Nagy Z, **Lakner G**. *Hazai fátlan növénytársulások állomány térléptékű fotoszintézise, C-mérlege és kapcsolata a földi szén-körforgással néhány hazai fátlan növénytársulás példáján*. IV. Magyarországi Fotoszintézis Találkozó, Szeged, MTA Szegedi Biológiai központ (2001) május 7-8
3. **Lakner G**, Lakner J., Hajnal É. *Változó összetételű szennyvíz on-line minősítési lehetőségei*. I. Vízkémiai és Technológiai Konferencia és 57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés Veszprém Pannon Egyetem (2014) Konferenciakötet 363-369
4. **Lakner G.**: *Info-kommunikáció, smart rendszerek a víztechnológiában*, Pannon-Tudás-Park, K+F innováció a Közép- és Nyugat-dunántúli régióban, konferencia, Veszprém (2015) november 26
5. Lakner J., **Lakner G.**, Bélafiné Bakó K. (2015): *Membránkontaktorban végbe-menő anyagtranszport matematikai modellezése*, II. Soós Ernő tudományos konferencia, Nagykanizsa (2015) október 18

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

PhD dolgozatomat mindenekelőtt Édesapámnak, Dr. Lakner Józsefnek ajánlom. Az ő bátorítása, szakmai bírálatai, az aprólékos, sokszor estékbe nyúló beszélgetések, valamint a modellezésben nyújtott segítsége nélkül nem készült volna el a dolgozat.

Köszönöm témavezetőm Bélafiné Dr. Bakó Katalin segítségét, aki nem riadt vissza a feladattól, hogy egyéni felkészülőként, a jelentős távolság ellenére elvállalja a témavezetést egyéb feladatai mellett. Köszönöm továbbá a hathatós szakmai segítséget, melynek köszönhetően sikerült a témát végig józan keretek között tartani.

A Pannon Egyetem Biomérnöki Membrántechnológiai és Energetikai Kutatóintézetétől szintén köszönöm Dr. Bakonyi Péternek a sok hasznos észrevételt és az irodalmazásban nyújtott felbecsülhetetlen segítséget.

A kutatómunkát a GINOP-2.3.2-15-2016-00016nyilvántartási számú, „Vízbázisvédelem, moduláris, mobil vízkezelő rendszerek és szennyvízkezelő technológiák fejlesztése a Pannon Egyetem bázisán hazánk dinamikus export növekedésének elősegítése érdekében” című projekt támogatta.

Hálás vagyok a munkahelyemnek, a Hidrofilt Kft. dolgozóinak, közülük is elsősorban Borsos Krisztina és Papócsi György ügyvezető igazgatóknak és Borsos Ferenc volt ügyvezető igazgatónak, hogy munkámat mindvégig szakmailag és emberileg is támogatták.

Köszönöm Martin Ulbricht-nak a 3M Industrial Business Group Liqui-Cel® Membranes Business Unit európai mérnök-üzletkötőjének a membránkontaktorokkal kapcsolatos sok hasznos információt, észrevételt, segítséget a példásan jó szakmai kapcsolatot.

Szintén köszönet illeti Király Uzort a Toray Membrane Eurpoe Kelet-európai képviselőjét a simontornyai kárelhárítási munkához adott membrán technológiai információkért.

Köszönöm családomnak a kitartó támogatást, az inspirációkat és a buzdítást, valamint az időt.