



- A projekt kódja és azonosítója: **GVOP AKF, GVOP-3.1.1.-2004-05-0144/3.0**
- A projekt címe: **Folyamatos zeolit-modifikáló eljárás és berendezés kifejlesztése**
- A projekt rövid címe: **ZEOLITES**
- A projektvezető szervezet: **Élő Bolygó Környezetvédelmi Kutató és Szolgáltató Kft.**
- Konzorcium tagja: **Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem**
- A projektvezető neve: **Dr. Princz Péter**
- Jelentés típusa: **Zárójelentés**
- A jelentés által bemutatott időszak: **2004. 06. 01 - 2007. 05. 31.**



Európai Unió
Strukturális Alapok

Előzmények, a zárójelentés felépítése

Szerves vegyületekkel felületkezelt, zeolitokat az utóbbi 10 – 15 évben egyre nagyobb mennyiségben alkalmazták felszíni és felszínalatti, valamint szennyvizek tisztítására. A felületkezelésre használt szerves vegyületek negyedrendű nitrogén atomot tartalmazó felületaktív monomerek, vagy kationaktív polimerek (CAP). A felületkezelés általában oly módon történik, hogy a por alakú vagy granulált zeolitot összekeverik a szerves vegyület vizes oldatával. Az alkalmazott kezelési módszerekről a következő szabadalmi leírások számolnak be: US 5071587A, US 6190561, US 6190561, GB-A-2 337 749, GB-A-97 AN 1994-175169 XPOO2197539, SU 1 803 176, JP 63 031538. A szabadalmaztatott eljárások közös hiányossága, hogy a zeolit részecskék és a hozzájuk kapcsolt szerves molekulák között nincs stabil kémiai kapcsolat, következésképpen a szerves molekulák vizes közegben könnyen remobilizálódnak a zeolit felületéről. Ez azt jelenti, hogy a modifikált zeolit vizes közegben, rövid idő alatt alkotó elemeire esik szét és megszűnnek a felületkezeléssel járó előnyös hatások. Ezt a hiányosságot küszöböli ki a Floridai Egyetem (USA) és az Élő Bolygó Kft. által - a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Általános és Analitikai Kémia Tanszékének (BME ÁAK) közreműködésével – kidolgozott innovatív zeolit-modifikációs eljárás, amely stabil kötéseket hoz létre a zeolit részecskék és a szerves vegyületek között (1).

Az új eljárás számos előnyös tulajdonsággal (nagyfokú stabilitás, könnyű alkalmazhatóság, kisebb előállítási költség, nagyobb hatékonyság) rendelkezik a korábbi eljárásokkal előállított termékekhez képest. Legnagyobb hátránya azonban, egyik legelőnyösebb tulajdonságából, az erős zeolit-szerves vegyület kapcsolatból származik. A zeolit felületkezelése során, a negyedrendű nitrogénatomot tartalmazó, kationos szerves vegyületek olyan erősen kötődnek a zeolit részecskékhez, hogy a két anyag nem megfelelő első érintkezése esetén már nem biztosítható a felületkezelt zeolit mikroszkopikus homogenitása. Az inhomogenitás hátrányosan befolyásolja a modifikált zeolit (MZ) biológiai szennyvíztisztításban való alkalmazásával járó előnyös hatások megjelenését, illetve azonos mértékű előnyös hatás eléréséhez nagyobb mennyiségű MZ felhasználása szükséges, ami csökkenti az eljárás gazdaságosságát.

Fentiek alapján – jelen projekt keretében – egy mikroszkopikusan is homogén modifikált zeolit előállítására alkalmas eljárás kidolgozását és az eljárást megvalósító ipari berendezés prototípusának kifejlesztését tűztük ki célul.

A projekt zárójelentésében a hároméves K+F munka feladatait, eredményeit – az eredeti feladatokkal célkitűzésekkel való egyszerűbb összehasonlíthatóság érdekében – munkaszakaszonkénti bontásban mutatjuk be. Elsőként az adott munkaszakaszban vállalt, majd az elvégzett feladatokat, valamint és a projekt „átláthatósága” érdekében folytatott tevékenységet ismertetjük, végezetül röviden összefoglaljuk a munkaszakasz eredményeit.

Az 1. munkaszakasszal kapcsolatos ismereteket a zárójelentés rózsaszínű lapjai tartalmazzák, a 2. és a 3. munkaszakasszal kapcsolatosakat pedig zöld, illetve sárga színű lapokra gépeltük.

Budapest, 2007. 06. 25.

Dr. Princz Péter
Ügyvezető igazgató,
Konzorciumi koordinátor, GVOP AKF 0144 projekt

1. MUNKASZAKASZ

Tartalom

	Oldal
1. A projekt 1. munkaszakaszában vállalt feladatok	3
2. Az 1. munkaszakaszban elvégzett feladatok	3
2.1 Természetes zeolitok előkezelése és klinoptilolit tartalmának meghatározása	3
2.1.1 Örlés, szárítás	3
2.1.2 A klinoptilolit tartalmának meghatározása	3
2.2 Konverzió H-formába	4
2.3 Az előkezelt zeolit modifikálása	5
2.4 Modifikált zeolitok vizsgálata	6
2.4.1 A vízzel nem remobilizálható szerves anyag tartalom meghatározása	6
2.4.2 Stabilitás vizsgálat	7
2.4.3 Kötéserő vizsgálat	5
2.4.4 Homogenitás vizsgálat	12
2.4.4.1 Morfológiai vizsgálatok pásztázó elektronmikroszkóppal	13
2.4.4.1.1 Készülékek, mérési körülmények, mintaelőkészítés	13
2.4.4.1.2 Az elektronmikroszkópos felvételek kiértékelése	13
2.4.4.2 Mérések elektronsugaras mikroanalízissel	14
2.4.4.2.1 HDTMA modifikálószerrel módosított zeolitok vizsgálata	14
2.4.4.2.2 CAP modifikálószerrel kezelt zeolitok vizsgálata	17
2.4.4.3 Mérések felületspektroszkópiai módszerekkel	18
2.4.4.3.1 Auger elektronspektroszkópia	18
2.4.4.3.2 Röntgen fotóelektron spektroszkópia (XPS)	18
2.4.4.4 Termogravimetriához kapcsolt tömegspektrometria	19
2.4.4.5 Homogenitás vizsgálatok összefoglalása	20
2.4.5 A biológiai bonthatóságra gyakorolt hatás vizsgálata	21
2.5 Zeolit modifikációs technológiák gazdaságossági értékelése	23
2.6 Technológiai javaslat CAPMZ nagyüzemi gyártására	23
2.7 A projekt „átláthatósága”	26
2.8 Összefoglalás	27
Irodalom	27
<u>Melléklet</u>	28
A természetes és a felületkezelt zeolit felülete és adszorpciós tulajdonságai (Két ábra)	

1. A projekt 1. munkaszakaszában vállalt feladatok

Természetes zeolitok előkezelése

- Örlés, szárítás
- Konverzió H^+ -formába

Az előkezelt zeolit modifikálása

- Poli-2-hidroxipropil-N,N-dimetil ammónium kloriddal $(C_5H_{12}NOCl)_n$ $n=360$ (CAP)
- Hexadecil trimetilammónium bromiddal $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$ (HDTMA)

Mindkét vegyület esetében három különböző eljárás kipróbálása, melyek a következők:

- Szuszpenziós modifikálás permetezéssel
- "Szárász" modifikálás vékony rétegben
- "Szárász" modifikálás légfázisban

Modifikált zeolitok vizsgálata

- A vízzel nem remobilizálható szerves anyag tartalom meghatározása
- Kötéserő és homogenitás vizsgálat
- A biológiai bonthatóságra gyakorolt hatás vizsgálata

Laboratóriumi kísérleti eredmények értékelése

2. A munkaszakaszban elvégzett feladatok

2.1 Természetes zeolitok előkezelése és klinoptilolit tartalmának meghatározása

2.1.1 Örlés, szárítás

Három különböző – Tokaj hegyalja térségében, a Zeotrade Kft. és a Geoproduct Kft. által bányászott és őrlt, klinoptilolit tartalmú riolit tufát választottunk ki a vizsgálatokhoz. Mindhárom mintából szitálással elválasztottuk a 100 μm alatti szemcsefrakciót, amelyet – a szabad víztartalom azonos értékre történő beállítása érdekében - 120 °C-ra melegítettünk.

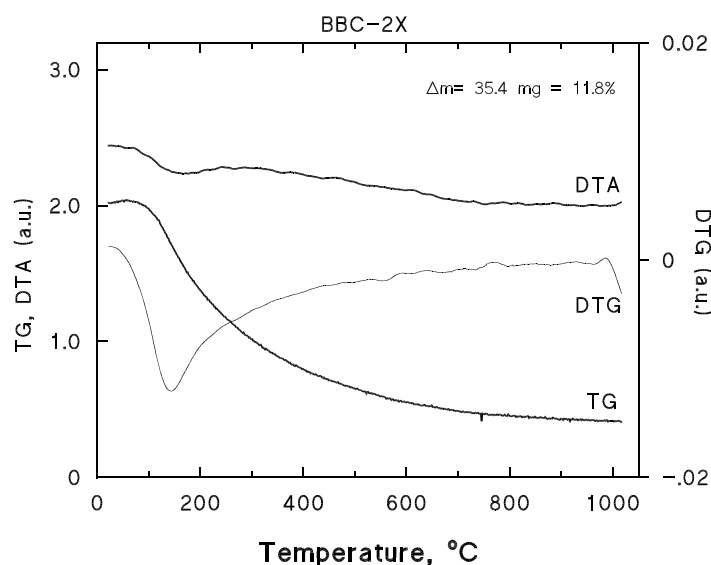
A termikus hatásra, a zeoliton bekövetkező változások vizsgálata céljából 10 °C/perc fűtési sebesség mellett meghatároztuk a minták tömegveszteségét (TG), a hőhatásra lejátszódó folyamatok hősszinezetét (DTA). A TG görbe deriválásával előállítottuk a differenciál termogravimetriás (DTG) görbét. A vizsgált zeolitos közetek egy jellegzetes TG, DTG és DTA görbét az 1. ábrán mutatjuk be. Látható, hogy a DTA görbén 150 - 180 °C között – ahol a fizikailag adszorbeált víz deszorpciója a leggyorsabb (DTG görbe) - endoterm csúcsok jelennek meg. Az 500 °C-ig bekövetkező tömegveszteség (Δw_{500} , lásd 1. táblázat) a fizikailag adszorbeált víz közel teljes mennyiségét adja.

2.1.2 A klinoptilolit tartalom meghatározása

A szárított zeolit minták klinoptilolit tartalmának meghatározása - az Uwatech Kft. bevonásával - három különböző módszerrel történt.

a. Termikus hatásra bekövetkező víztartalom csökkenés alapján

A Δw_{500} értékeket a tiszta Na-klinoptilolit víztartalmához ($w_z = 15.8$ súly%) viszonyítjuk (1. táblázat). A módszer abban az esetben eredményez megbízható adatokat, ha Δw_{500} értékek csak a zeolitos komponens adszorpció vízkapacitását tartalmazzák. Jelen esetben, az így kapott zeolit tartalmak a valóságosnál magasabbak.



1. ábra

A Geoproduct-BBC-clin minta termogravimetriás vizsgálata

b. Az ioncserélő kapacitás kimérése alapján

Az ioncserélő kapacitás (IEC) meghatározásához a zeolit mintákat először NH_4NO_3 oldattal NH_4 -formába vittük, majd meghatároztuk a minta NH_4 tartalmát. Az egyes vizsgálatokat az alábbiak szerint végeztük:

100 g megőrölt zeolitot 400 ml 2 n NH_4NO_3 oldattal 4 órán át refluxáltunk. Ezután a zeolitos kőzetörleményt a vizes fázistól szűréssel elválasztottuk. Fenti kezelést 3-szor megismételtük. Az NH_4 -formába vitt zeolitot nitrogénáramban 500 °C-ra melegítettük. A hőhatásra felszabaduló ammóniát HCl oldatban elnyeltük. A sósavfogyást titrálással határoztuk meg. A sósavfogyásból számítható IEC-t, a bemért – nem dehidratált - minta tömegére vonatkoztatva, meq/g_{kőzet} egységekben adtuk meg.

A kőzetek zeolit tartalma oly módon határozható meg, hogy a mért IEC értékeket a tiszta klinoptilolit ($\text{IEC}_{\text{c,ref.}} = 2.2 \text{ meq/g}$) ioncserélő kapacitásához ($\text{IEC}_{\text{m,ref.}} = 2.3 \text{ meq/g}$) viszonyítjuk (1. táblázat).

c. A CO_2 adszorpciós kapacitásból

Az NH_4 -formába vitt zeolitot 500 °C-on oxigénáramban H-formába vittük, majd szobahőmérsékleten CO_2 -vel telítettük. Tekintve, hogy fenti körülmények között CO_2 adszorpció csak a zeolit pórusokban megy végbe, a megkötött CO_2 mennyiségéből a kőzet zeolit tartalma számítható. A számítást oly módon végezzük, hogy a vizsgált kőzetnél mért CO_2 mennyiségét (a_0) a tiszta klinoptilolithoz ($a_{\text{clin,ref}}$) tartozó CO_2 adszorpciós kapacitáshoz viszonyítjuk. A teljesség kedvéért megemlítjük, hogy $a_{\text{clin,ref}}$ értéke 2,88 mmol/g_{dehidratált kőzet}.)

Az ipari méretekben bányászott riolit tufák vizsgálata alapján elmondhatjuk, hogy a legmagasabb klinoptilolit tartalmat mindhárom módszerrel a Geoproduct-BBC-clin mintában lehetett kimutatni (1. táblázat), ezért a további kísérleteket ezzel a mintával végeztük.

2.2 Konverzió H-formába

A 3.1.1 pontban leírtak szerint előkezelt „Geoproduct-BBC-clin” jelű zeolitminta 200 grammját szobahőmérsékleten 1.000 ml 0.5 normál, vizes HCl oldatban szuszpendáltuk, majd a szuszpenziót 2 órán át kevertük. 2 óra elteltével a szuszpenziót dekantáltuk. A szilárd fázist ion-

mentes vízzel addig mostuk, amíg a mosóvíz pH-ja 6-ra nem emelkedett. A H-formába konvertált zeolitport szárítószekrényben, súlyállandóságig 120 °C-on szárítottuk.

1. táblázat Zeolit tartalmú kőzetek főbb jellemzői és klinoptilolit tartalma

Minta	$\Delta w_{500}^{(a)}$ %	$\Delta w_{1000}^{(b)}$ %	IEC meq/g	CO ₂ ^(c) mmol/g	Zeolit tartalom (%)		
					$\Delta w_{500}/w_z$	IEC/IEC _{ref}	a ₀ /a _{0,ref}
Zeotrade- clin	8,5	10,0	1,47	1,38	53	64	50
Geoproduct-BBC-clin	10,0	11,8	1,45	1,63	62	66	55
Geoproduct-MSC-clin	9,6	12,1	0,60	0,61	60	30	24

Jelölések: Clin: klinoptilolit • IEC: Ioncserélő kapacitás • $\Delta w_{500}^{(a)}$: súlyvesztés 500 °C-ig
 $\Delta w_{1000}^{(b)}$: súlyvesztés 1.000 °C-ig • ^(c): H-forma telítési CO₂ koncentrációja

2.3 Az előkezelt zeolit modifikálása

A savas kezeléssel H-formába hozott zeolit örleményt két különböző - negyedrendű ammónium csoportot tartalmazó - szerves vegyülettel modifikáltuk:

- Poli-2-hidroxi-propil-N,N-dimetil ammónium klorid (C₅H₁₂NOCl)_n n=360 (CAP), Cytec, Inc., USA, trade-mark: C573
- Hexadecil trimetil ammónium bromid CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br (HDTMA), Molar Chemicals Kft., Magyarország, trade-mark: 57-09-0

Az alkalmazott modifikációs eljárások - mindkét vegyület esetében – a következők voltak:

- Szuszpenziós modifikálás (az előkezelt zeolitpor vizes szuszpenziójához - állandó keverés mellett – hozzáadtuk a modifikálószer vizes oldatát)
- "Szárász" modifikálás vékony rétegben (az előkezelt zeolitpor - állandó mozgásban tartott - vékony rétegre rápermeteztük a modifikálószer tömény vizes oldatát)
- "Szárász" modifikálás légfázisban (az előkezelt zeolitport légfázisba vittük, és a légfázisban eloszlatott zeolitporra rápermeteztük a modifikálószer tömény vizes oldatát)

A modifikációs kísérleteknél alkalmazott: CAP/zeolit, illetve HDTMA/zeolit arányokat a zeolit IEC-je és a szerves molekulák egyenértéktömege alapján számítottuk. Feltételeztük, hogy a modifikáláshoz használt szerves molekulák nem tudnak a zeolit belső pórusaiba hatolni (méret-probléma), következésképpen csak a külső felületi töltés, a felületi IEC áll a szerves molekulák rendelkezésre a zeolithoz történő kapcsolódáshoz. A Geoproduct-BBC-clin zeolit felületi IEC értéke korábbi vizsgálataink alapján 100 meq/kg_{zeolit} Fentiek alapján, a CAP-vel történt modifikációs kísérletek során 100 g zeolithoz 1,0 g, 2,0 g, 4,0 g, 20,0 g és 40,0 g 50 %-os CAP oldatot adtunk. HDTMA esetében a 100 g zeolithoz adagolt 50 %-os HDTMA szuszpenzió mennyisége 5,0 g, 10,0 g 20,0 g, 40,0 g és 100,0 g volt.

A szuszpenziós kísérletnél 100 g előkezelt zeolitos kőzetet 500 ml csapvízben szuszpendáltunk. Párhuzamos kísérletek során a szuszpenzióhoz a fenti mennyiségekben CAP, illetve HDTMA oldatot adtunk. 1 óra intenzív keverés után a szuszpenziót üleptítettük, dekantáltuk és szerves szén-mentes vízzel mostuk. A két "szárász" modifikációs eljárás során - amikor 5,0 g-nál nagyobb mennyiségű a modifikálószerrel végeztük a zeolit kezelést – a szerves vegyületek vizes oldatát, illetve szuszpenzióját szakaszosan vittük fel a zeolitra. A permetezések közti szünetben a zeolitot 40 – 50 °C-os levegővel szárítottuk, annak érdekében, hogy a kezelés teljes ideje alatt megőrizze por jellegét. A modifikáció befejeztével a kezelt zeolitokat (CAPMZ és HDTMAMZ) szobahőmérsékleten szárítottuk.

2.4 Modifikált zeolitok vizsgálata

2.4.1 A vízzel nem remobilizálható szerves anyag tartalom meghatározása

A modifikálás során a zeolithoz kötött szerves vegyület mennyiségének meghatározása céljából összes szerves szén (TOC) mérésekre került sor. A modifikált zeolitokat először TOC-mentes vízzel mostuk - a könnyen remobilizálható, nem kémiaiilag kötött szerves molekulák eltávolítása érdekében - majd meghatároztuk a mosott zeolitok maradék TOC tartalmát. A mért TOC értékekből a zeolithoz erősen kötött CAP, illetve HDTMA mennyisége számítható (1mg CAP = 0,44 mg TOC, 1 mg HDTMA = 0,69 mg TOC).

A vizsgálatok leírása a következő: 1 g modifikált zeolitot 1 liter TOC-mentes vízben szuszpendálunk. A szuszpenziót 30 percen keresztül intenzíven keverjük, majd ülepítjük és dekantáljuk. Fenti kezelést háromszor megismételjük. TOC mérés előtt a mosott zeolitmintát szobahőmérsékleten szárítjuk.

A TOC mérést SHIMADZU TOC-VCPH típusú termikus Total Organic Carbon analyzerrel végeztük.

A remobilizációs vizsgálatok eredményeit a 2., 3. táblázatban foglaltuk össze és a 2., 3. ábrákon is bemutatjuk. Az adatokból látható, hogy

- a három különböző zeolit kezelési eljárás közül a légfázisos eredményezte mindkét szerves vegyület esetében a legmagasabb kötött TOC tartalmat, ezt követi a vékony réteges, majd a szuszpenziós eljárás
- HDTMA-s kezeléssel közel egy nagyságrenddel nagyobb kötött TOC tartalom érhető el, mint CAP-os modifikálással
- a CAP-os kezelést 4,5 mg/g kötött TOC tartalomig célszerű végezni. (Ez a TOC érték akkor érhető el, ha a modifikálás során az előkezelt zeolit minden grammjára 20 mg CAP oldat jut. A CAP/zeolit arány növelésével a zeoliton kötött TOC mennyisége már gyakorlatilag nem emelkedik, míg alacsonyabb CAP/zeolit arány esetén meredeken csökken.)
- a HDTMA-s kezelést 43 mg/g kötött TOC tartalomig célszerű végezni. (Ez a TOC érték akkor érhető el, ha a modifikálás során az előkezelt zeolit minden grammjára 200 mg HDTMA szuszpenzió jut. A HDTMA/zeolit arány növelésével a zeoliton kötött TOC mennyisége már gyakorlatilag nem emelkedik, míg alacsonyabb HDTMA/zeolit arány esetén meredeken csökken.)
- a TOC megkötési adatok azt mutatják, hogy a negyedrendű nitrogén atomot tartalmazó szerves molekulák lekötötték a zeolit felületi IEC-jét. (HDTMA esetében a felületi IEC kétszeresének megfelelő anyagmennyiség kötődött meg a zeoliton, ami kettősréteg kialakulására enged következtetni.)
- a természetes zeolit háttér TOC tartalma 0,3 mg/g

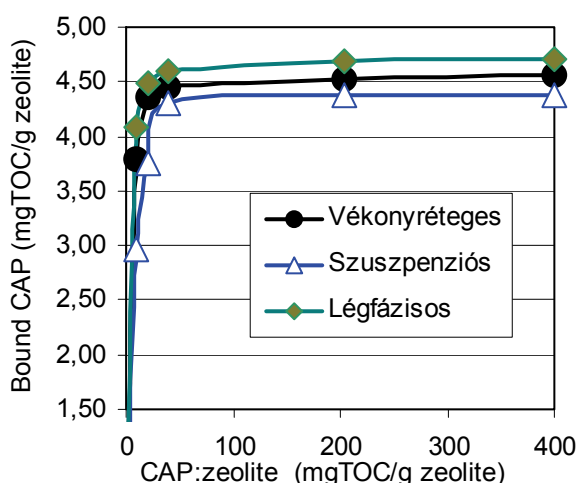
2. táblázat A különböző modifikációs eljárások során alkalmazott CAP/zeolit arány és a zeoliton erősen kötött CAP tartalom alakulása

A modifikált zeolit típusa	A CAPMZ nem mobilizálható TOC tartalma (mg _{TOC} /g _{zeolit})					
Légfázisban előállított CAPMZ	0,30	4,09	4,49	4,60	4,68	4,70
Szuszpenzióban előállított CAPMZ	0,30	2,97	3,76	4,30	4,37	4,37
Vékony rétegben előállított CAPMZ	0,30	3,79	4,35	4,45	4,53	4,56
CAP/zeolit arány a zeolit kezelése során (mg _{CAP} oldat/g _{zeolit})	0	10	20	40	200	400

A mérési eredmények alapján a HDTMAMZ és CAPMZ feltételezett szerkezetét a Mellékletben található M/1. és M/2. ábrákon mutatjuk be. A feltételezett szerkezetek helyességét a két modifikált zeolit kation és anion cserélő kapacitásának vizsgálati eredményei is alátámasztják. Megállapítottuk ugyanis, hogy a HDTMA esetében a zeoliton létrejött anion cserélő kapacitás értéke megegyezik a kation cserélő kapacitás csökkenésével, míg a CAPMZ-n az eltűnt kation cserélő kapacitás 4,5 szeresének megfelelő anion cserélő kapacitás alakul ki.

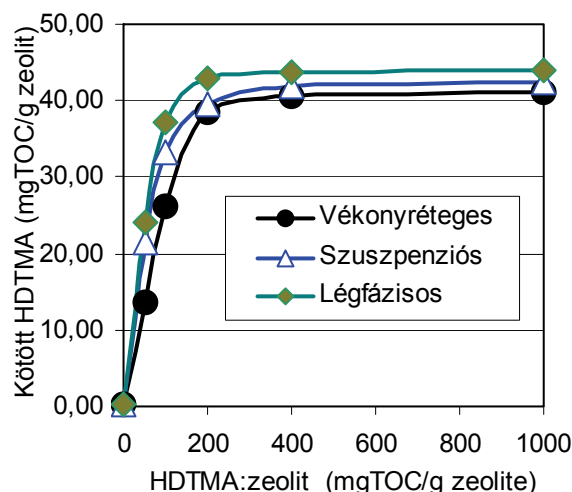
3. táblázat A különböző modifikálási eljárások során alkalmazott HDTMA/zeolit arány és a zeoliton erősen kötött HDTMA tartalom alakulása

A modifikált zeolit típusa	A HDTMAMZ nem mobilizálható TOC tartalma (mgTOC/gzeolit)					
	Légfázisban előállított HDTMAMZ	0,30	24,09	37,30	43,00	43,80
Szuszpenzióban előállított HDTMAMZ	0,30	21,40	33,20	39,60	41,80	42,50
Vékony rétegben előállított HDTMAMZ	0,30	13,50	26,10	38,60	40,70	41,00
HDTMA/zeolit arány a zeolit kezelése során (mgHDTMA szuszpenzió/gzeolit)	0	50	100	200	400	1000



2. ábra

A modifikált zeolit kötött TOC tartalma a kezelésnél alkalmazott CAP/zeolit arány függvényében



3. ábra

A modifikált zeolit kötött TOC tartalma a kezelésnél alkalmazott HDTMA/zeolit arány függvényében

2.4.2 Stabilitás vizsgálat

A modifikált zeolitok stabilitását 9-es pH-jú vizes oldatban vizsgáltuk. 30 g modifikált zeolitot 1 liter csapvízben szuszpendáltunk, majd az oldat pH-ját NaOH oldattal 9-re állítottuk be. A vizes fázisból 30 perc, 1, 3, 6, 8, 24, 48 és 72 óra elteltével TOC analízisre mintát vettünk. A szuszpenzió pH-ját naponta ellenőriztük, és szükség esetén elvégeztük a pH ismételt beállítását. A mérési adatokat a CAPMZ esetében a 4. táblázatban és a 4. ábrán mutatjuk be.

Tekintettel arra, hogy a bemért 30 g CAPMZ TOC tartalma $4,49 \text{ mg/g} \times 30 \text{ g} = 134,7 \text{ mg}$, a vizes fázisban, 3 nap elteltével - a különböző módszerekkel előállított modifikált zeolitok esetében - mért TOC koncentrációk; 14,5 mg/L (légfázisos CAPMZ), 18,8 mg/L (vékony réteges CAPMZ) és 23,8 mg/L (szuszpenziós CAPMZ) a CAP 10,8 %-os, 14,0 %-os és 17,7 %-os remobilizációját jelentik. Legstabilabbnak a légfázisban modifikált zeolit tekinthető, melynek

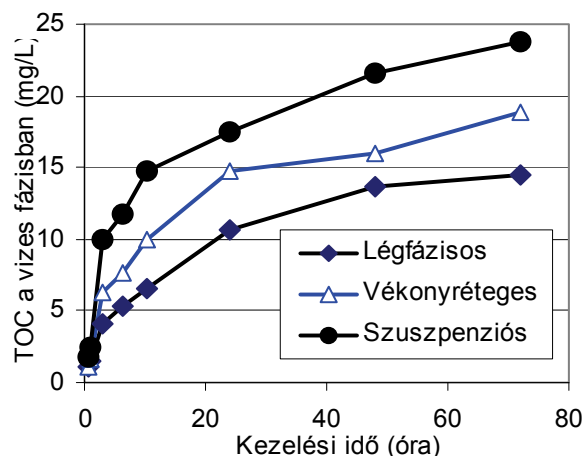
CAP tartalma még – a biológiai szennyvíztisztításban extrém magasnak számító 9-es pH-n is – közel 90 %-ban a zeolithoz kötött formában maradt.

2.4.3 Kötéselő vizsgálat

A zeolit és a modifikálószer közötti kötések kialakulását IR spektroszkópiával követtük nyomon. A zeolitok, melyek $\text{SiO}_{4/2}$ és $\text{AlO}_{4/2}$ tetraéderekből épülnek fel úgy, hogy molekuláris méretű üregek és az őket összekötő csatornák jönnek létre, jellegzetes elnyelési spektruma az infravörös (IR) tartományba esik, így azt Fourier transzformációs IR spektroszkópiai módszerrel tanulmányozhattuk

Kezelési idő (óra)	TOC koncentráció a vizes fázisban (mg/L)		
0,5	1,1	1,1	1,8
1,0	1,5	1,6	2,5
3,0	4,1	6,3	10,0
6,0	5,3	9,2	14,2
8,0	6,5	12,4	14,7
24,0	10,7	15,9	18,8
48,0	13,6	16,0	21,6
72,0	14,5	18,8	23,8
Modifikáció:	Légfázis	Vékonyr.	Szuszp.

Megjegyzés: 30 g CAPMZ kevertetve 1 l vízbe, pH:9



4. táblázat
 CAPMZ CAP tartalmának remobilizációja 9-es pH-n az idő függvényében

4. ábra

Ismeretes, hogy a zeolitok felülete jelentős mennyiségben tartalmaz hidroxil csoportokat (OH), amelyek az adszorbeált vízmolekulákkal különböző típusú hidrogénkötéseket hoznak létre. Mind a hidroxil csoportokat, mind pedig a képződött hidrogénkötéseket a $4.000-3.000 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban megjelenő IR elnyelési sávok jellemzik.

A minta előkészítése és a spektrumok felvétele az alábbiak szerint történt:

Valamennyi mintából 1-2 mg mennyiséget 300 mg KBr-dal kevertünk össze achát mozsárban. Az anyag porítása után a présforma segítségével pasztillákat készítettünk. Az IR spektrumokat Perkin-Elmer System-2000 Fourier-transzformációs infravörös spektrométeren mértük a $4.000-450 \text{ cm}^{-1}$ tartományban, 4 cm^{-1} optikai felbontás mellett. Minden egyes mintán 64 mérést végeztünk.

Valamennyi minta IR elnyelési sávjai nagy hasonlóságot mutatnak, függetlenül a zeolitoknál alkalmazott kezelési eljárástól. Az összes esetben egy széles aszimmetrikus elnyelési sáv jelent meg, ami több egymást takaró sáv jelenlétére utal. Annak érdekében, hogy kiválasszuk a megfelelő rejtett elnyelési sávokat, és azok frekvenciáját is meghatározzuk, a mért spektrumok második deriváltját használtuk fel. (lásd: 5. és 6. ábra). Ez a matematikai művelet lehetővé tette, hogy következtetéseket vonhassunk le a vizsgált zeolit és a felületkezelt zeolitok szerkezetéről.

A spektrumok értelmezése

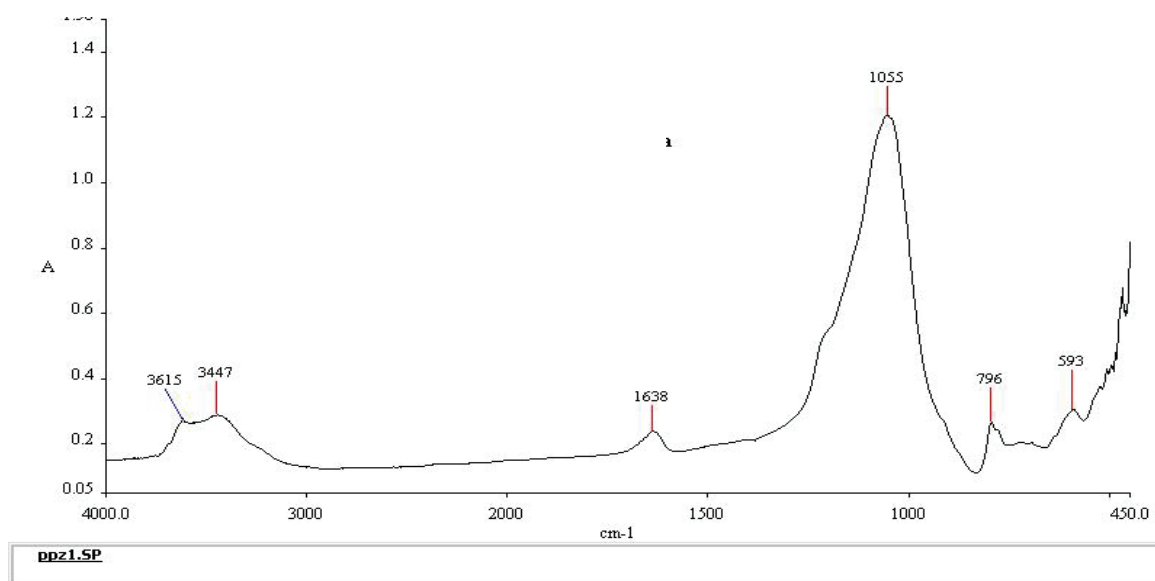
A zeolitok IR spektrumában található sávokat három fő csoportba sorolhatjuk, melyek a következők

- a $4.000-3.000 \text{ cm}^{-1}$ tartomány: itt található a terminális hidroxil csoportok és a hidro-

génkötésekben részt vevő hidroxil csoportok rezgései

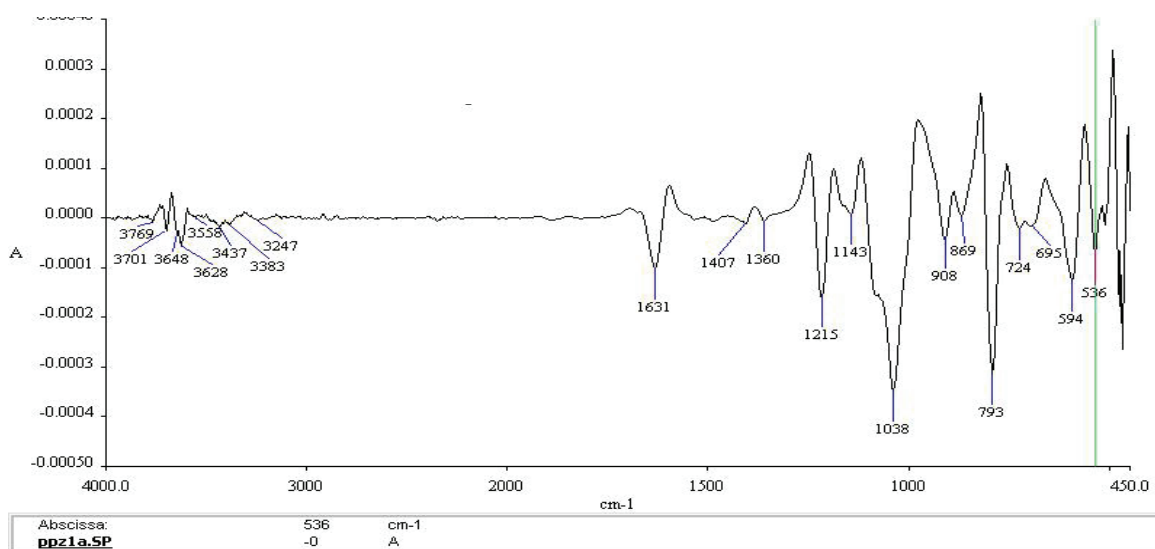
- az $1.250-1.000\text{ cm}^{-1}$ tartomány: itt helyezkednek el a $\text{SiO}_{4/2}$ és $\text{AlO}_{4/2}$ tetraéderek Si-O és Al-O kötések szimmetrikus és aszimmetrikus rezgései
- az $1.050-900\text{ cm}^{-1}$ tartomány: ehhez rendelgetők az Al-O-Si és az Si-O-Si kötések rezgései, mind a Si-O-Si, mind pedig a kevert Al-O-Si tetraéderekben

Az IR analízisek azt mutatják, hogy a zeolitok - különböző technológiával történt - felületkezelése során a legnagyobb változásokat a $3.800-3.200\text{ cm}^{-1}$ tartományban, a hidroxil csoportok elnyelési sávjai szenvedik el. A változások az OH csoport elnyelési sávjának mind az intenzitásában, mind az alakjában megjelennek, továbbá megfigyelhető a sávok helyének eltolódása is. Egyes esetekben bizonyos elnyelési sávok el is tűnnek.



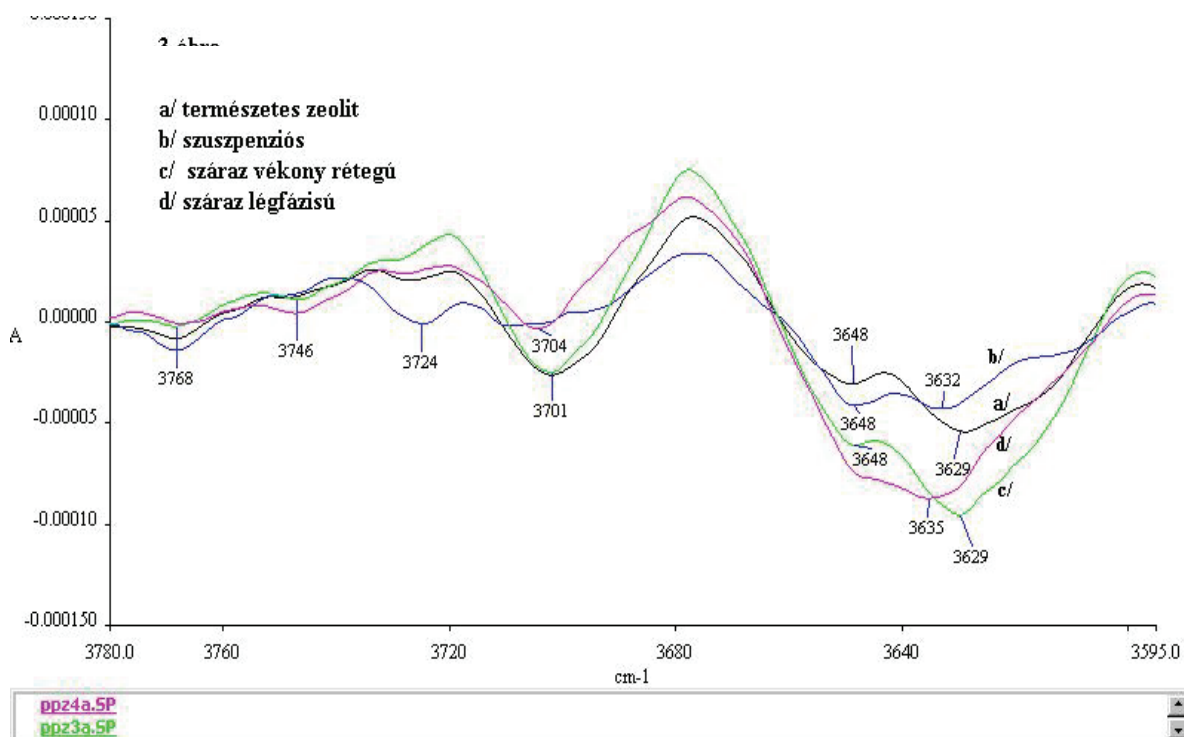
5. ábra
Természetes zeolit abszorpciós IR spektruma

A természetes (kezeletlen) zeolit IR spektrumában közepes intenzitású sávokat találtunk 3.768 , 3.724 és 3.700 cm^{-1} -nél, és egy intenzív dublettet 3.648 és 329 cm^{-1} -nél (7. ábra, "a" görbe).



6. ábra
Természetes zeolit derivált IR spektruma

Egy széles és kisintenzitású sávszéria megjelenése is jól látható a 3.560-3.500, 3.450-3.300, és a 3.250-3.000 cm^{-1} tartományban. Az első legmagasabb frekvenciájú 3.768, 3.724 és 3.700 cm^{-1} -nél megjelenő sávok a terminális OH csoportok rezgéseinek felelnek meg, vagyis azoknak, amelyek nem vesznek részt a hidrogén kötések létrehozásában. (Ezeket a felületi hidroxilokat gyakran „izoláltnak”, vagy terminális, ill. végső formáknak nevezik.)



7. ábra

A természetes és a CAP-vel felületkezelt zeolit minták derivált IR spektruma

Az irodalom meglehetősen ellentmondásos információkat közöl e sávok valamilyen strukturális csoportokhoz történő hozzárendelésére vonatkozóan. Így pl. a 3.768 és 3.724 cm^{-1} -nél található sávokat a Si-OH (terminális) csoportokkal azonosítják (2), míg a 3.711 cm^{-1} -nél megjelenőt az Al-OH csoporttal. Más szerzők (3, 4) ezeket a sávokat az Al-OH csoportoknak tulajdonítják, minthogy ezek leginkább a γ -alumínium-oxidban figyelhetők meg. Úgy tűnik, hogy a korábban feltételezett asszignáció (2) valószínűbb, tekintettel arra, hogy a Si-OH csoport polaritása kisebb, mint az Al-OH csoporté.

A következő vizsgálandó sáv a 3.648 és 3.629 cm^{-1} dublettje. Ezeknek a frekvenciáknak a fenti magasabb frekvenciákhoz viszonyított alacsonyabb értéke azt mutatja, hogy azokat a zeolit Si-OH és Al-OH csoportjai hozzák létre hidrogénkötések és a zeolit felületén adszorbeálódott vízmolekulák hidrogénkötései révén. A széles és kisintenzitású 3.560-3.200 cm^{-1} hullámszám tartományban található sávokat az OH-csoportok erős hidrogénkötései okozzák. Azt is szükséges megjegyezni, hogy a sávok e csoportja a legkisebb mértékben változik meg a technológiai kezelése során.

A CAP modifikálószerrel történt - különböző technológiai - kezeléseket különböző hatással vannak mind a terminális, mind a hidrogénkötésben résztvevő hidroxil csoportok elnyelésére. Így például a zeolitok szuszpenziós kezelésekor a 3.648 és 3.629 cm^{-1} -nél lévő sávok gyakorlatilag

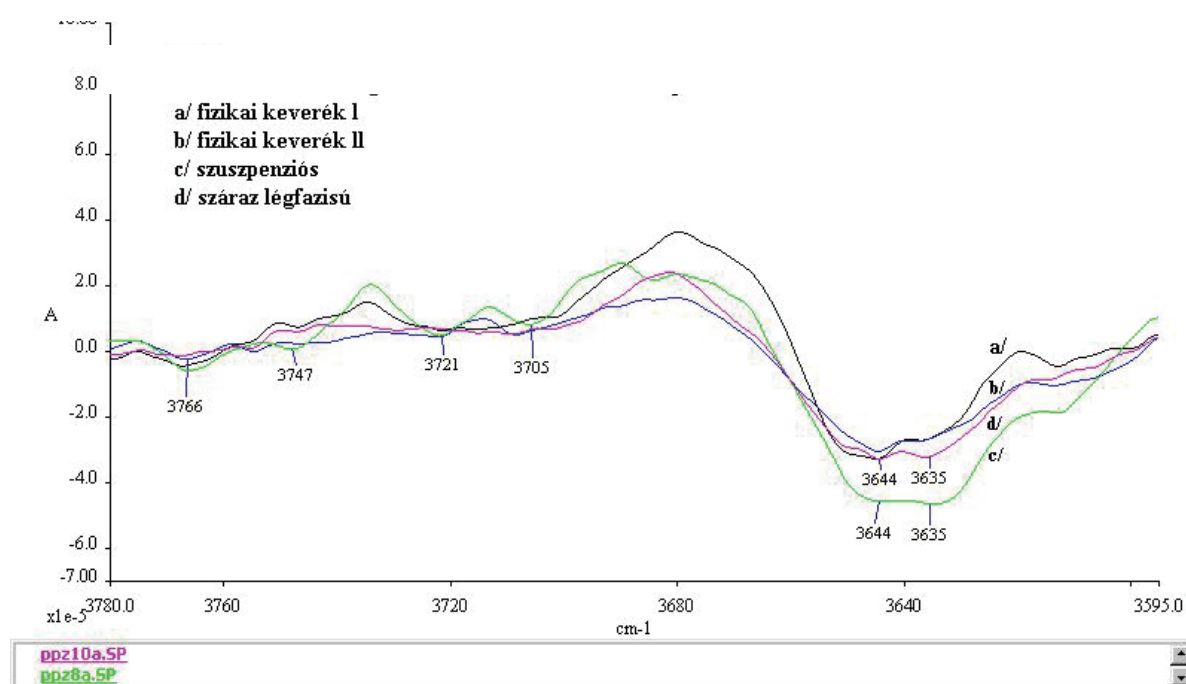
változatlanok maradnak, bár intenzitásuk egy kissé módosul (7. ábra, "b" görbe). Ezzel egyidejűleg a 3.700 cm^{-1} -nél lévő sáv helyzete és intenzitása megváltozik. Ez arra utal, hogy a szuszpenziós kezelés csak a terminális -OH csoportra van hatással, ugyanakkor a többi hidratált OH csoportra nincs. A zeolit terminális OH csoportjai és a CAP OH csoportjai között valószínűleg gyenge H-hidas kölcsönhatás jön létre.

Nagyobb változások figyelhetők meg a száraz vékony rétegben kezelt zeolitok IR spektrumában (7. ábra, "c" görbe). A 3.700 cm^{-1} -nél lévő sáv (terminális -OH csoportok) változatlan marad. Ugyanakkor a 3.648 és 3.629 cm^{-1} -nél megjelenő sávoknak mind az intenzitása, mind a szélessége megváltozik. Ez arra utal, hogy ez a kezelés sokkal mélyrehatóbb változásokat idéz elő, mint az előző kezelés.

A legnagyobb változások a száraz légfázisú módszerrel történő kezelést követően alakulnak ki (7. ábra "d" görbe). 3.704 cm^{-1} -nél (terminális hidroxilok) a sáv intenzitása igen jelentősen csökken a többi kezelésnél találtakhoz képest. A 3.648 és 3.629 cm^{-1} -nél található dublett egyetlen széles sávává alakul át, 3.635 cm^{-1} -nél. Ez arról tanúskodik, hogy a CAP kation kölcsönhatásba lép mind a terminális, mind a zeolit felszínén kötött hidroxil csoportokkal, ami új hidrogénkötések képződésével jár együtt. Az ilyen kötések képződésében részt vesz a CAP -OH csoportja, amit a zeolit-CAP rendszerben a kölcsönhatás energiájának emelkedése kísér.

Ha a különböző módon kezelt zeolitok IR spektrumában feltárt változásokat rögzítjük, azok hatásának erőssége a következők szerint csökken:

Száraz légfázis > száraz vékony réteg > szuszpenziós \approx természetes zeolit.

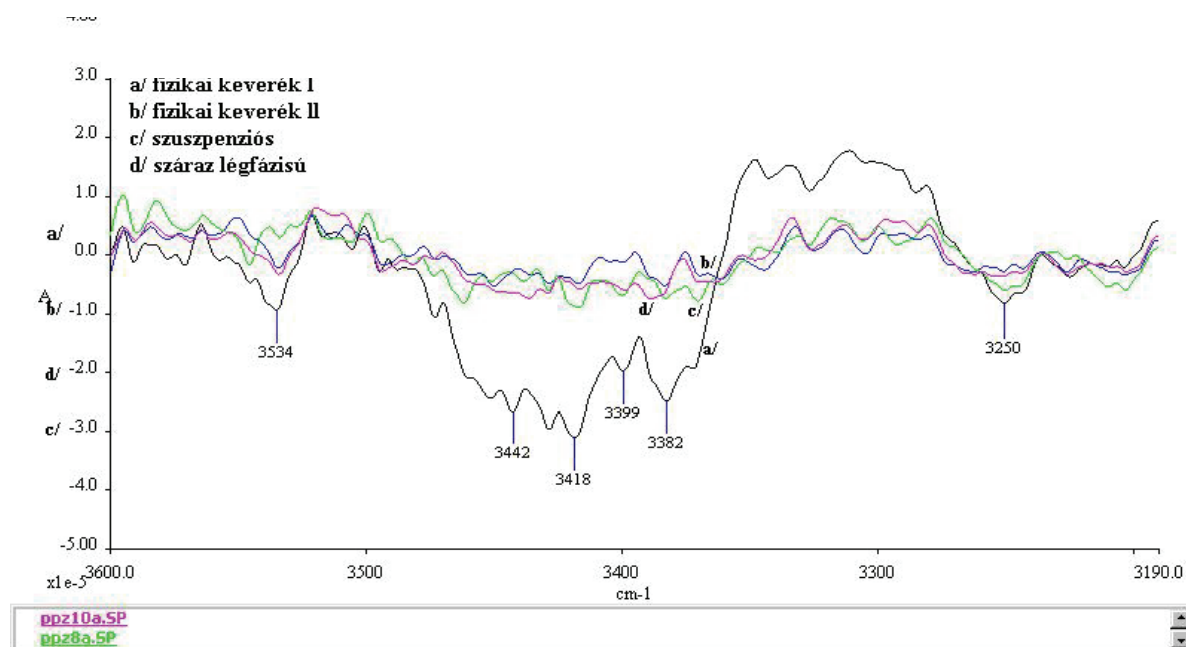


8. ábra

Különböző technológiákkal HDTMA-val előállított modifikált zeolitok IR spektruma

A továbbiakban a különböző módon kezelt és a HDTMA modifikáló szerrel kezelt zeolitok IR spektrumában létrejövő változásokat vizsgáltuk. Mint azt a 8. ábrán láthatjuk ("a"- "d" görbe) a 3.800 és 3.600 cm^{-1} -nél lévő elnyelési sávok változatlanok maradnak, bármely kezeléstől függetlenül. Minden esetben eltűnik a terminális hidroxilok elnyelése ($3.800 - 3.680\text{ cm}^{-1}$), a 3.644 és 3.636 cm^{-1} -nél lévő elnyelési sávok pedig nem változnak. Az egyetlen kivétel ez alól a szuszpen-

ziós kezelés esete (8. ábra "c" görbe). A leginkább feltűnő változások 3.550 és 3.200 cm^{-1} -nél jelennek meg, a kezelés típusától függetlenül. A hidrogénkötésben lévő hidroxilok elnyelési sávjai gyakorlatilag eltűnnek (9. ábra, "a" - "d" görbe). Mindez azt bizonyítja, hogy a zeolit sokkal erősebb kölcsönhatásban áll a HDTMA-val mint a CAP-vel, ugyanis a HDTMA felszakítja a relatíve erős hidrogén kötési rendszert, míg a CAP erre nem képes.



9. ábra

Különböző technológiákkal HDTMA-val előállított modifikált zeolitok IR spektruma

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy az IR spektrumok különbségeket mutatnak ki a kezeletlen és a kezelt zeolitok között: változnak a terminális és a H-hidakban kötött OH csoportok elnyelési sávjai. Kvalitatív értelemben a kölcsönhatás erősségére is következtethetünk abból, hogy melyik kezelés milyen mértékű változást okoz a H-hidas szerkezetben. Kvantitatív következtetések azonban nem vonhatók le, ehhez a munka következő szakaszában meg kell állapítani a mérési eredmények és a kezelésekkal megváltozó paraméterek szórását.

2.4.4 Homogenitás vizsgálat

Feladatunk egy analitikai módszer kidolgozása volt, melynek segítségével megállapíthatóvá válik, hogy mely technológia során lesz a modifikálószer egyenletesebben eloszlva a zeolit felületén.

A vizsgálatokhoz összesen 21 mintát kaptunk az Élő Bolygó Kft-től, melyek eredetük szerint: magyar (Geoproduct-BBC-clin), ill. török, modifikálószer fajtája szerint: CAP, ill. HDTMA, a kezelés fajtája szerint: sósavval kezelt, ill. sósavval nem kezelt, az előállított mennyiség alapján: laboratóriumi ill. üzemi, a modifikálószer mennyisége szerint: a technológiai előírás szerinti modifikálószer 30, 60, 100 ill. 150%-a, az előállítás technológiája szerint: szuszpenziós, száraz vékony rétegben, ill. száraz légfázisban voltak. (A török zeolit vizsgálata annak megállapítására szolgált, hogy a kidolgozott felületkezelési eljárás, mennyire eredményez homogén terméket, egy - a hazainál lényegesen - magasabb klinoptilolit tartalmú zeolit esetében. A török zeolit klinoptilolit tartalma 95 %.)

Összességében 21 mintát, mindegyiket 4 különböző nagyságban pásztázó elektron-

mikroszkóppal, 8 mintát elektronsugaras mikroanalízissel, 4 mintát fejlődőgáz analízissel, 3 mintát Auger elektronspektroszkópiával és röntgen fotóelektron spektroszkópiával, 5 mintát (mind-egyikből 2-5 párhuzamosat) termogravimetria-tömegspektroszkópiával vizsgáltunk.

2.4.4.1 Morfológiai vizsgálatok pásztázó elektronmikroszkóppal

2.4.4.1.1 Készülékek, mérési körülmények, mintaelőkészítés

A morfológiai vizsgálatokat egy JEOL 5500LV típusú, szekunder elektron detektorral és elektronsugaras mikroanalízisre alkalmas energiadiszperzív analizátorral felszerelt pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM-EDX) végeztük 20 kV gyorsítófeszültségen, 20 mm-es munkatávolságon. A mintákat 1 cm átmérőjű réz mintatartókra rögzítettük kétoldalú szén ragasztószalaggal. A mintákat úgy próbáltuk meg vékony rétegben elosztatni a felületen, hogy a szemcsék lehetőleg ne tapadjanak össze, különösen ne helyezkedjenek el egymás tetején. Mivel a zeolit minták elektromosan nem jó vezetők, a felület feltöltődésének elkerülésére mintaelőkészítés folyamán egy Au/Pd bevonatot porlasztottunk a minták felületére.

Annak ellenőrzésére, hogy a porlasztás során alkalmazott kb. 4 Pa nagyságú vákuum hatására a modifikálószer nem párolognak el a minta felületéről kísérleteket végeztünk: analitikai mérlegen lemértük a pásztázó elektronmikroszkópiás méréseknél használt szénszalagon elosztatott minta tömegét, majd a porlasztásnál alkalmazott ideig (kb. 10 perc) tartottuk a vákuumkamrában. Ezután visszamértük a tömegét. Megállapítottuk, hogy a tömegcsökkenés mértéke a kezelt mintán nem nagyobb, mint a természetes zeolit mintán. A tömegcsökkenés annak tudható be, hogy a zeolitok a felületükön megkötött vizet, melynek mennyisége esetünkben az 5%-ot is elérte, leadják.

Fenti megfigyelést egy Du Pont 916 Thermal Evolution Analyzer típusú készüléken végzett fejlődőgáz analízissel is igazoltuk. A mérés során fűtött mintából távozó gőzöket és gázokat egy lángionizációs detektorba vezettük. Megállapítottuk, hogy a modifikálószerrel kezelt mintákból csak 150°C fölött távoznak szerves anyagok, a kezeletlen zeolit mintából pedig szerves anyag távozása nem detektálható.

Termogravimetriás méréseket is végeztünk egy TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA TGA típusú szimultán termogravimetria-differenciális termikus analízis készüléken, melynek során kb. 20 mg-nyi mintákat inert gázatmoszférában 10 °C/min fűtési sebességgel platina mintatartóban fűtöttünk. A kezeletlen zeoliton 600 °C-ig 9 %-os tömegcsökkenést mértünk, mely 1 %-kal magasabb érték, mint az előbbieken leírt vákuumos kezelés során megállapított vízvesztés. A kapott termogravimetriás görbék lefutása rendkívül hasonló volt: a kezelt zeolitok 600 °C-ig kb. 1 %-kal nagyobb tömegcsökkenést szenvedtek, mint a természetes zeolit.

Összefoglalva: a súlycsökkenés részben a természetes zeolitban is megtalálható víz, valamint a kezelt zeolitokon a modifikálószer eltávozásának következménye. Mintaelőkészítésünk során a modifikálószer távozása nem valószínű, hiszen méréseink alapján a modifikálószer magas (150 °C) hőmérsékleten távozik a minta felületéről.

2.4.4.1.2 Az elektronmikroszkópos felvételek kiértékelése

Az elektronmikroszkóppal történő vizsgálatoknál a minta több részletét is tanulmányoztuk annak érdekében, hogy a zeolit mintákban gyakran jelenlévő, de nem zeolit ásványok morfológiáját is megismerjük. A mintákban jellemzően megtalálhatók a zeolit kristallitok, melyeket a 10. a, 10. b, 10. c és 10. d ábrákon mutatunk be.

Mint az azonos nagyítással készített kezeletlen, a CAP ill. HDTMA modifikálószerrel kezelt minták elektronmikroszkópos képein látszik (10. és 11. ábra), a kezelt és kezeletlen minták mor-

fológiája nem különbözik, a modifikálószeres vékony rétegben lévő jelenléte nem észlelhető. Ebből arra következtethetünk, hogy a szemcsék felületén nagy mennyiségben, ill. vastagságban (nagy cseppek, csomók formájában) nem található modifikálószer, azaz a modifikálószer nagyon inhomogén eloszlása nem észlelhető. Ugyanakkor a pásztázó elektronmikroszkóp felbontása nem teszi lehetővé, hogy a felületet mono- vagy bimolekuláris réteggént beborító modifikálószer láthatóvá váljon, és ennek eloszlásáról pontosabb információval szolgáljunk.

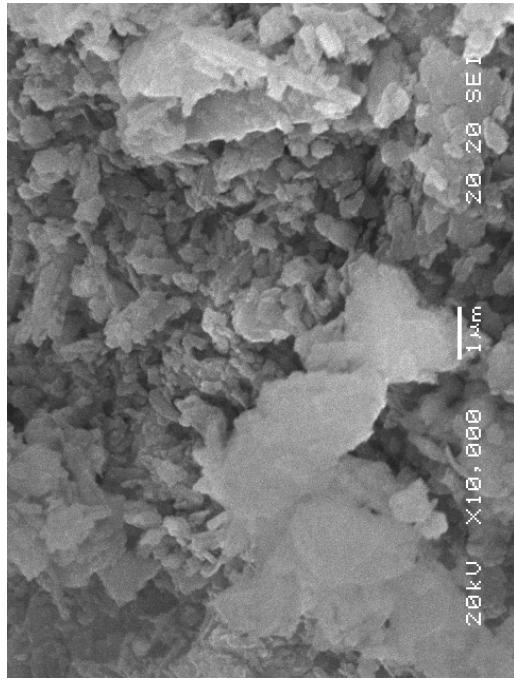
2.4.4.2 Mérések elektronsugaras mikroanalízissel

Mivel a modifikálószer hatására bekövetkező morfológiai változást elektronmikroszkópos képalotási vizsgálatokkal nem észleltünk, ezért a modifikálószeres felületi eloszlásának vizsgálatát elektronsugaras mikroanalízissel is elvégeztük. Ennek érdekében olyan elem karakterisztikus röntgensugárzását kívántuk jelként használni, mely elem jól mérhető a módszerrel, azaz a lehető legmagasabb rendszámú és nem található meg a természetes zeolitban.

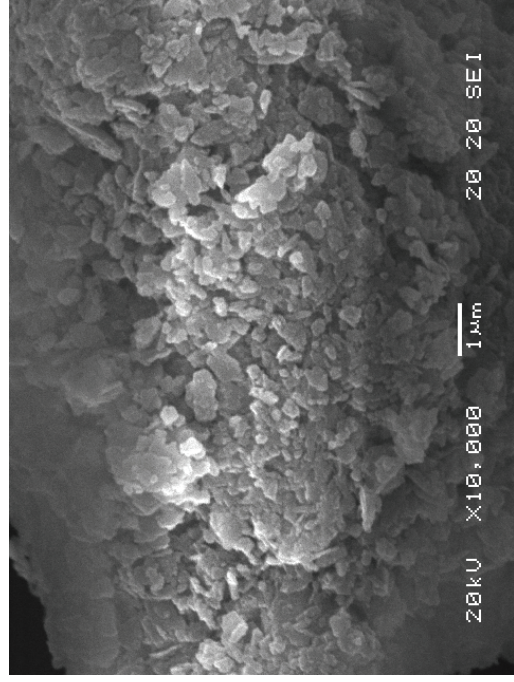
2.4.4.2.1 HDTMA modifikálószerrel módosított zeolitok vizsgálata

A HDTMA ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, $M=364,5$) modifikálószer esetében a kiválasztott elem a bróm volt. A bróm atom $L\alpha$ vonala segítségével 1.481 keV-on mérhető. Ez azonban az energiadiszperzív analizátor segítségével nem különböztethető meg az alumínium $K\alpha$ vonalától, mely 1.485 keV-on mérhető. Mivel a zeolit minták igen nagy mennyiségben tartalmaznak alumíniumot, a bróm atomok $L\alpha$ röntgen vonala nem volt mérhető a módosított zeolit felületén. A bróm atomok 11.922 keV-on mérhető $K\alpha$ vonala az $L\alpha$ vonalhoz képest egy – két nagyságrenddel kisebb intenzitást mutat 20 kV-os gyorsítófeszültség alkalmazása mellett. Nagyobb gyorsítófeszültséget a minták töltődése miatt nem célszerű alkalmazni.

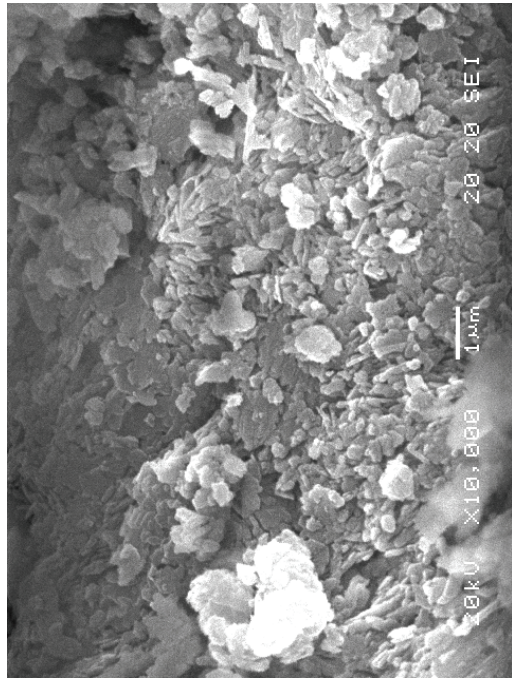
(A HDTMA igen drága vegyület, ráadásul - mint azt a 3.4.1 fejezetben bemutattuk - a szennyvíztisztításban alkalmazott zeolitoknál meglehetősen nagy, 10 %-os mennyiségben kell alkalmazni. Ezért, a konzorcium vezetőjével történt megbeszélés alapján, további vizsgálataink során eltekintettünk a HDTMA modifikálószerrel kezelt zeolit minták elemzésétől.)



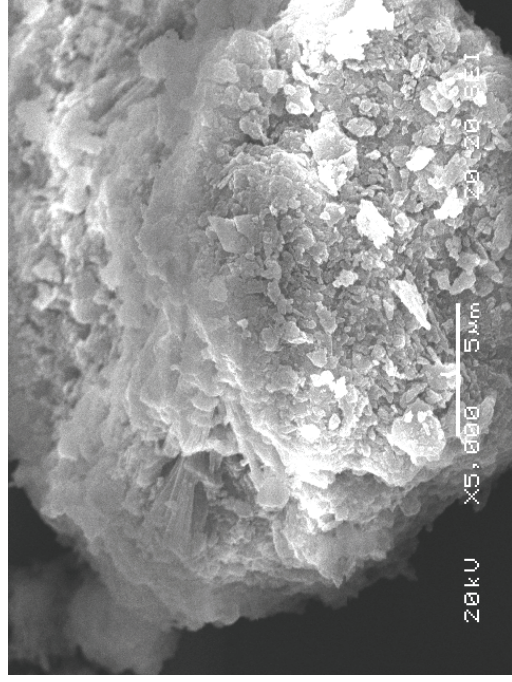
a



b



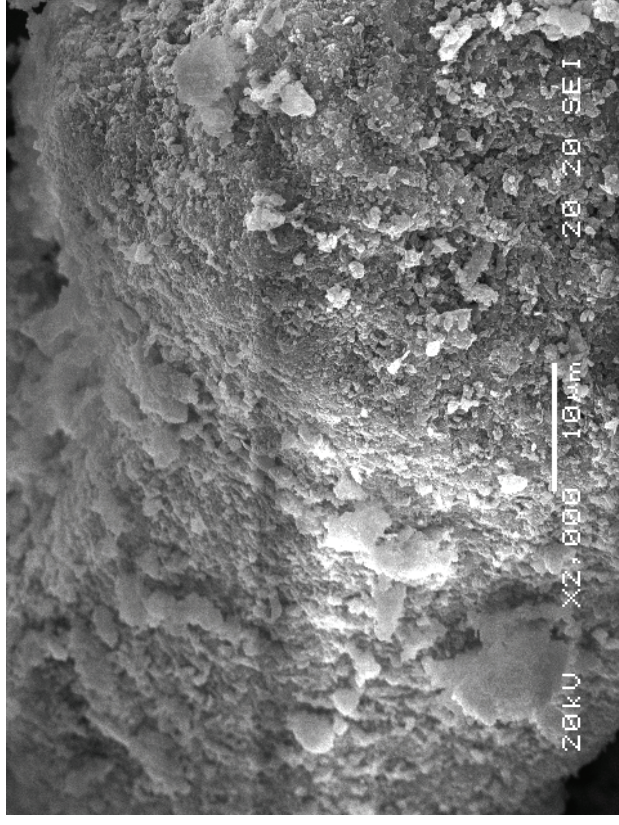
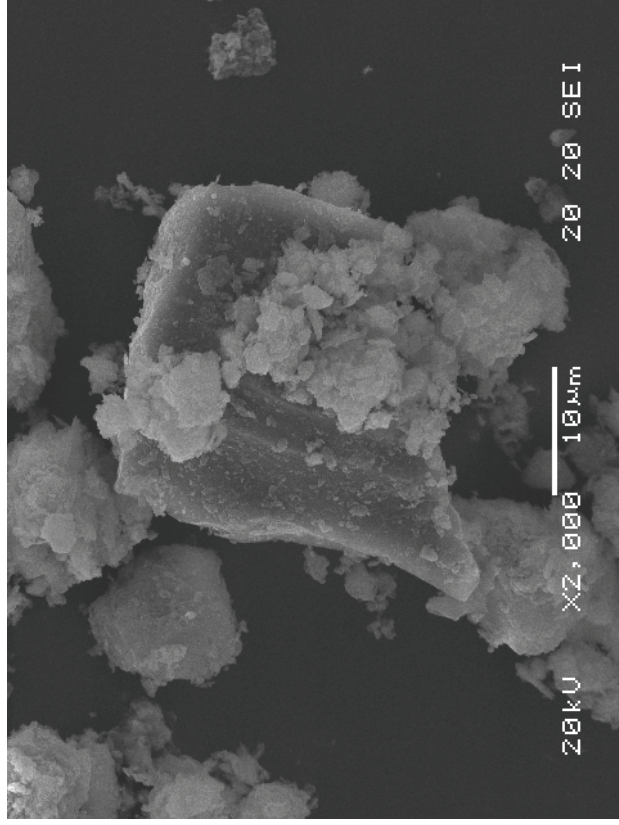
c



d

10. ábra

Kézeletlen (a) és CAP-vel szuszpenziós (b), száraz vékony réteges (c) és száraz légfázisos (d) technológiával kezelt zeolit minták pásztázó elektronmikroszkópos képe.

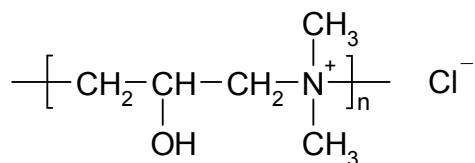


11. ábra

CAP-vel (a) és HDTMA-val (b) szuszpenziós technológiával kezelt zeolit minták pásztázó elektronmikroszkópos képe -kétezerszeres nagyításban.

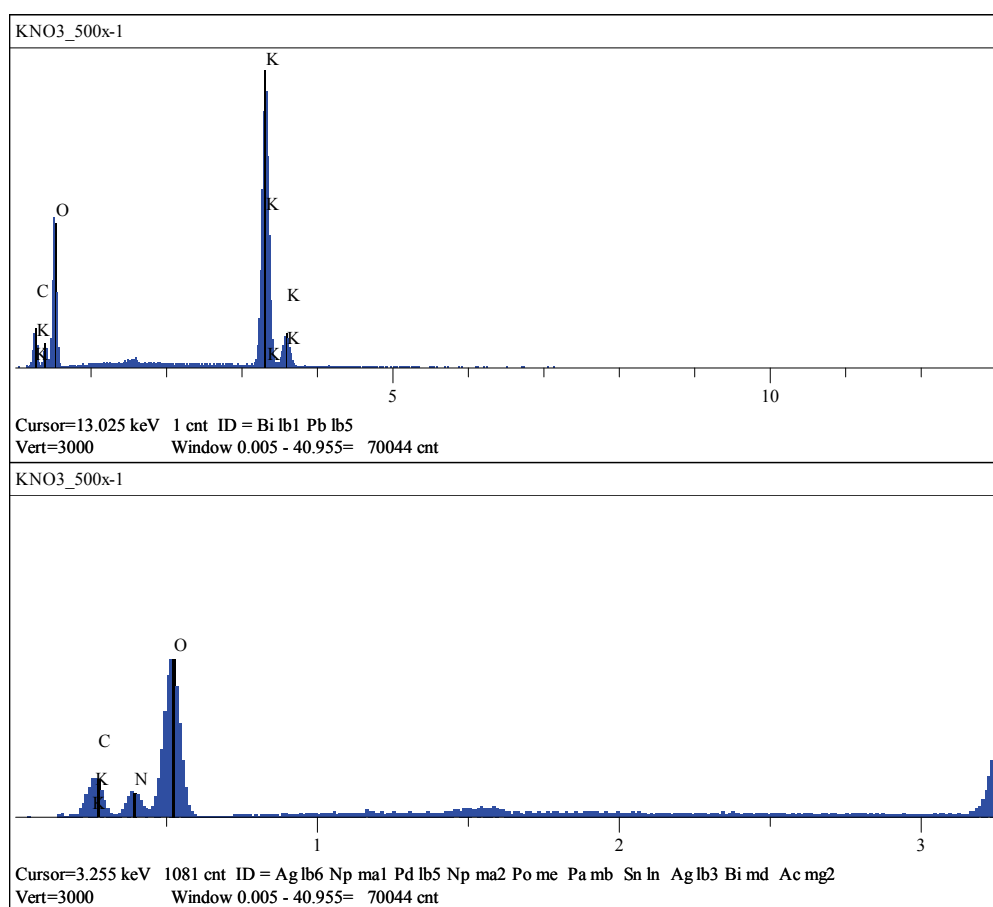
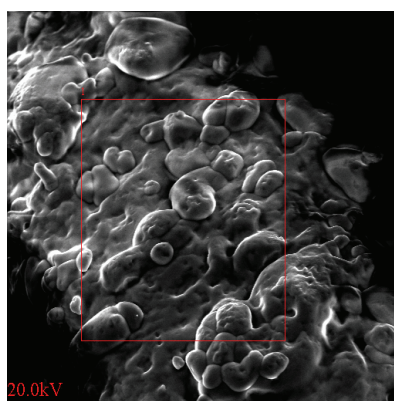
2.4.4.2.2 CAP modifikálószerrel kezelt zeolitok vizsgálata

A CAP modifikálószer (12. ábra) elektronsugaras mikroanalízisekor a nitrogén atom $K\alpha$ vonalán mértünk, tekintettel arra, hogy a modifikálószerben jelen lévő másik heteroatom, a klór egyrészt megtalálható a természetes zeolitok felületén, másrészt a kezelés során sósavas oldatot használnak.



12. ábra

A CAP modifikálószer szerkezeti képlete



13. ábra

A KNO_3 elektronsugaras mikroanalízissel készült spektruma

Fenti okok miatt az elektronsugaras mikroanalízissel sokkal nehezebben detektálható nitrogén maradt, mint esetlegesen mérhető elem.

A vizsgálatok azt mutatták, hogy a kezelt mintákon nem volt mérhető nitrogén. A technológiához képest 50%-al nagyobb mennyiségű modifikálószer felvitele esetén sem.

A meghatározás alsó detektálási határának becslésére külön kísérletet végeztünk, melynek során kristályos KNO_3 -t vizsgáltunk, amelyen a nitrogén egyértelműen azonosítható volt (13. ábra).

Modellezni kívántuk azt a nitrogén mennyiséget, mely a kezelt zeoliton található, ezért annyi KNO_3 -ot kevertünk egy dörzsmozsárban a kezeletlen zeolithoz, hogy a nitrogén elem koncentrációja 1 g zeolitra vonatkoztatva ugyanannyi legyen, mint az üzemi körülmények között előállított kezelt zeolitnak.

2.4.4.3 Mérések felületspektroszkópai módszerekkel

Méréseink során a nitrogén nem volt detektálható, így megállapítottuk, hogy a mintákban azért nem mérhető nitrogén, mert az a mérés detektálási tartománya alatti koncentrációban van jelen. Mivel más kémiai elem, mely alkalmas lett volna elektronsugaras mikroanalízisre nem található a CAP modifikálószerben, ezért olyan felületanalitikai módszert választottunk, amely - ellentétben az elektronsugaras mikroanalízissel – csak a felület legfelső, 5-10 atomnyi rétegéről ad információt. (Az elektronsugaras mikroanalízis - az alkalmazott gyorsító feszültségtől és rendszámától függően - kb. 1 μm -es mélységből érkező röntgen fotonokat detektálja.)

2.4.4.3.1 Auger elektronspektroszkópia

Az Auger elektronspektroszkópia (AES) kipróbálására azért került sor, mert a módszer előnye, hogy az alacsony rendszámú elemek esetében az Auger folyamat valószínűsége nagyobb, mint a röntgen fotonok kibocsátásáé. A mérések során azonban kiderült, hogy az AES érzékenysége sem megfelelő a zeolit minták felületen található nitrogén kimutatására.

A vizsgálatokhoz használt komplex röntgen fotóelektron spektroszkópiás AES felületanalitikai berendezés adatai a következők: VG Microtech gyártmányú XR3E2 típusú (kettős anóddal), 300W teljesítményű röntgenforrás, VG Microtech gyártmányú CLAM2 típusú hemiszférikus energia analizátor, VG Microtech gyártmányú LEG2000 típusú elektron-ágyú.

2.4.4.3.2 Röntgen fotóelektron spektroszkópia (XPS)

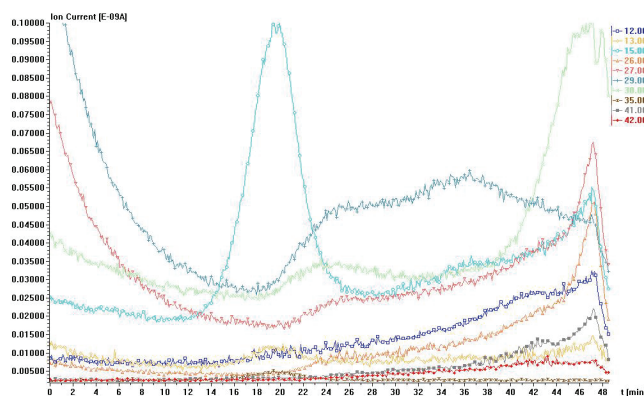
Az Auger elektron spektroszkópiánál érzékenyebb a röntgen fotóelektron spektroszkópia (XPS), ezért ezen módszerrel is megvizsgáltuk a kezeletlen, üzemben kezelt és az üzemben kezelt mintához képest 50 %-kal több modifikálószeret tartalmazó laboratóriumi mintákat. A nitrogén a kezelt mintákban detektálható volt, míg a természetes zeolitban nem tudtunk nitrogént kimutatni. A kezelt mintákon 1 %-nyi nitrogént mértünk, mely indokolja, hogy elektronsugaras mikroanalízissel miért nem volt detektálható a nitrogén. Az XPS módszer hátránya, hogy laterális felbontásra nem alkalmas.

Mivel az alkalmazott felületanalitikai módszerek a rendkívül kis koncentráció és az egyetlen mérhető kémiai elem alacsony rendszáma miatt - a röntgen fotóelektron spektroszkópia kivételével - alkalmatlannak bizonyultak a kationaktív polimer kimutatására, a modifikálószer felületi eloszlását ezen módszerekkel nem tartjuk meghatározhatónak.

2.4.4.4 Termogravimetriához kapcsolt tömegspektrometria

Annak érdekében, hogy az analitikai jelünk nagyobb legyen, nem egyetlen kémiai elem mérését céloztuk meg, hanem a kationaktív polimer egy fregmensét, melyet szimultán termogravimetria-differenciális termikus analízishez kapcsolt tömegspektrométerrel vizsgáltunk. A mintákat a 3.4.4.1 fejezetben leírt SDT készülékben 10 °C/min fűtési sebességgel platina mintatartóban 600 °C-ig fűtöttük fel. A kemence légtérét hélium gázzal öblítettük. Közvetlenül a mintatartó fölé helyezett kapillárison vettünk mintát a vizsgált zeolitból és kationaktív polimerből távozó gázokból és gőzökből, melyeket egy Balzers Instruments ThermoStar típusú tömegspektrométerbe vezetünk.

Először pásztázó üzemmódban 10 és 110 m/z (tömeg/töltés) tartományban megmértük a természetes zeolit és a kationaktív polimer felfűtésekor távozó gázok és gőzök tömegspektrumát. Kiválasztottunk 20 olyan tömeg/töltés értékeket, melyek a kationaktív polimerre jellemzőek, de a természetes zeolitra nem. Az így kiválasztott értékeket figyeltük a módosított zeolitok mérésekor. A 14. ábrán 10 kiválasztott csatorna jelét mutatjuk be az idő (ill. az ezzel arányos hőmérséklet) függvényében. Megállapítottuk, hogy a 15-ös tömeg/töltés mérése a legalkalmasabb a kationaktív polimer detektálására, így a továbbiakban csak ezt a csatornát figyeltük. A 15-ös tömeg/töltés csatornán 150 és 300 °C között mértünk az alapvonaltól eltérő ionáramot.



14. ábra

Az üzemben kezelt normál CAPMZ minta TG-MS felvétele

A 15-ös tömeg/töltés érték általában NH^+ és CH_3^+ csoportokra jellemző. Esetünkben valószínűsíthető, hogy az ionáram jelentős része a metil csoportokból származik, hiszen a CAP polimer egyetlen monomerje két metil csoportot is tartalmaz. Ugyanakkor az NH^+ csoportokból eredő ionáram sem zavaró, hiszen korábban röntgen fotóelektron spektroszkópiás mérésekből megállapítottuk, hogy a nitrogén elem (és ebből következően az NH^+ csoport is) a természetes zeolitban nem, de a modifikálószerrel kezelt zeolitban megtalálható. Ebből következik, hogy a 15-ös tömeg/töltés értéknél az ionáram mérése analitikai jelként használható a CAP kationaktív polimer kimutatására.

Elméletünk igazolására üres mintatartók és természetes zeolitot tartalmazó tégelyekkel is végeztünk méréseket, és megállapítottuk, hogy a vizsgált hőmérséklettartományban a 15-ös tömeg/töltés csatornán nem mérünk jelet. Munkahipotézisünk a következő volt: ismerve egy homogén minta mérésének ismételtetését, a kezelt zeolit minták többszöri párhuzamos mérésével, majd a szórás számításával a minták homogenitására lehet következtetni.

A modifikálószer 50 %-os vizes oldata homogénnek tekinthető, ezért ezt a mintát választottuk ki arra, hogy több párhuzamos méréssel megállapítsuk a mérés ismételtetését. A nehézséget azonban az okozta, hogy nagyon kis mintamennyiségeket kellett alkalmaznunk annak érdekében,

hogy a mért ionáram nagyságrendjét a kezelt zeolit minták esetében mért értékekhez közelítsük. A kb. 0.5 mg-nyi folyadék bemérése gondot okozott, a bemérések relatív szórása lényegesen nagyobb, mint a könnyebben adagolható por formájú zeolit mintáké (5. táblázat).

Elvégeztük az üzemi ZeoRap technológiának megfelelő laboratóriumi minta TG-MS mérését is. Az eredményeket a 6. táblázatban foglaltuk össze.

A zeolit minták mennyiségének növelése a termogravimetriás mérleg mérési határa miatt tovább nem volt növelhető. A kb. 30 mg-os beméréseket azért alkalmaztuk, hogy a mért jel a lehető legnagyobb legyen.

5. táblázat A CAP vizes oldatának m/z =15 -nél mért tömegspektrumaiból számított statisztikai paraméterek

bemérés (mg)	görbe alatti terület	normált terület
0,4240	29,9	70,5
0,4358	26,2	60,1
0,6844	41,3	60,3
0,2700	21,5	79,6
	Átlag:	67,7
	szórás:	9,34
	relatív szórás	0,138

6. táblázat Az üzemi ZeoRap technológiának megfelelő laboratóriumi minta m/z =15 -nél mért tömegspektrumaiból számított statisztikai paraméterek

bemérés (mg)	görbe alatti terület	normált terület
30,58	6,4	0,209
30,79	5,7	0,185
32,51	6,8	0,209
31,08	7,2	0,232
	Átlag:	0,209
	szórás:	0,019
	relatív szórás	0,091

Előkísérleteket (2 - 2 párhuzamos mérést) végeztünk a különböző technológiákkal CAP-vel kezelt zeolitok összehasonlítására. A mérési eredmények alapján a különböző CAPMZ minták között eltérést tapasztaltunk. Az eltérések kvantifikálására a projekt második munkaszakaszában, üzemi minták mérése alapján kerül sor.

A modifikálószer 50 %-os vizes oldatának méréseiből megállapítottuk, hogy a mérések relatív szórása 14%. A kezelt zeolitok mérésének szórása ugyanebbe a nagyságrendbe esett: 3 és 17 % között változott.

2.4.4.5 Homogenitás vizsgálatok összefoglalása

A SEM-EDX vizsgálatok nem mutattak morfológiai különbségeket a kezeletlen és a kezelt anyagok között, tehát igazolták, hogy a módosító anyagok finoman oszlanak el a zeoliton. A módosító anyagok nem detektálhatók a felületen, még kisebb felesleg esetén sem. Így a kezelések által okozott változások követésére e vizsgálatok nem alkalmasak.

A zeolit felületén – a legfelső atomi rétegekben – XPS-sel, kötött nitrogén mérhető. Ez igazol-

ja, hogy a kezelések eredményeképp a módosító anyagot sikerült a felületre felvinni, és az vizsgálati minták előkészítése során sem távozott el.

A TG-MS módszer alkalmazásakor az $m/z = 15$ jel alkalmas a minták jellemzésére, a kötött anyag felszabadulásának hőmérsékleti profilja pedig felvilágosítást adhat a kötés erősségéről is. A különbözőképpen kezelt zeolitok közötti különbségek értékeléséhez a mérési módszer szórását és a mért eltéréseket kell összevetni. Ezt üzemi mintákon a második munkaszakaszban végezzük el.

2.4.5 A biológiai bonthatóságra gyakorolt hatás vizsgálata

Az HDTMA-val és CAP-vel modifikált zeolitok - kommunális szennyvizek biológiai bonthatóságára gyakorolt - hatásainak számszerűsítése céljából laboratóriumi kísérleteket végeztünk, melynek során meghatároztuk a kezelt szennyvizek kémiai oxigénigényét (KOI), biológiai oxigénigényét (BOI), ammonium (NH_4), Kjeldalj-nitrogén, összes-foszfor (ö-P) és lebegőanyag (SS) tartalmát, valamint az eleveniszap ülephetőségét jellemző sludge volume index (SVI) értékét. Az egyes vizsgálatokat a Dunakeszi, a Solymári, Szobi és a Veresegyházi Szennyvíztisztító Telepeken vett mintákkal, szakaszos rendszerben és folyamatos rendszerű respirométerben végeztük.

A szakaszos kísérletek célja - melyekből egyszerre hét párhuzamos mérésre került sor - elsősorban a különböző szerves vegyületekkel és technológiákkal előállított felületkezelt zeolitok rangsorolása volt, míg a respirométerben végzett vizsgálatok az eleveniszapos szennyvíztisztító telepek levegőztető medencéjében és utóülepítőjében lejátszódó fizikai és biokémiai folyamatok modellezésére szolgáltak. A respirométeres kísérletek paramétereit - térfogatáram, hidraulikus tartózkodási idő, biológiai terhelés, iszapkoncentráció, recirkuláció, fölősiszap-eltétel - az egyes szennyvíztisztító telepek üzemi paramétereit alapján számítottuk. A számítás alapján a respirométeren beállított műszaki paramétereiket a 7. táblázatban foglaltuk össze.

Szakaszos kísérletek ismertetése: 3 g eleveniszapot és 300 mg modifikált zeolitot 1 liter szennyvízhez adtunk. A szuszpenziót folyamatosan levegőztettük és 6 óra elteltével mértük a fenti paramétereiket. Az egyes vizsgálatokat – a lebegőanyag tartalom és az iszapülepedés kivételével szűrt mintákból végeztük

Folyamatos kísérletek ismertetése: 2 liter szennyvizet - melynek eleveniszap tartalmát az adott szennyvíztelepre vonatkozó értékre állítottuk be – a respirométer biológiai reaktorába töltöttünk, majd annyi MZ-t adtunk a szennyvízhez, hogy az MZ, eleveniszapra vonatkoztatott koncentrációja 10 % legyen. (Például 3 g/l eleveniszap koncentrációnál a beadagolt MZ mennyisége 600 mg volt.) A reaktort ezután folyamatosan levegőztettük, és megindítottuk a nyers szennyvíz biológiai reaktorra történő táplálását. A rátáplálás térfogatáramát úgy állítottuk be, hogy a szennyvíz tartózkodási ideje a biológiai reaktorban megegyezzen az adott szennyvíztelepre jellemző értékkel. (A tisztított szennyvíz a készülék utóülepítőjéből ugyanilyen térfogatárammal távozott.). Az alkalmazott iszaprecirkuláció szintén az adott szennyvíztelepre vonatkozóan lett beállítva. 24 órás felfutási idő után az adott szennyvíztelepre jellemző iszapelvételel alkalmaztunk, és mértük a tisztított víz minőségi jellemzőit, valamint vizsgáltuk az eleveniszap ülephetősé-

gét. A vizsgálatokat – a lebegőanyag tartalom és az iszapülepedés kivételével - szűrt mintákból végeztük. Az iszapelvételeket követően a biológiai reaktorba - az izapelvétellel, a biológiai rendszerből távozó - MZ-vel azonos mennyiségben MZ-t adagoltunk.

Fenti kísérleteket MZ-adagolás nélkül is elvégeztük.

A kísérleti paraméterek jobb érthetősége céljából megemlítjük, hogy az alkalmazott zeolit, vagy MZ mennyiségét az eleveniszap mennyiségére szokás vonatkoztatni. Korábbi vizsgálataink során úgy találtuk, hogy a $\frac{g_{zeolit}}{g_{eleveniszap}} \times 100 \%$ egységekben kifejezett zeolit koncentráció optimális értéke 10 % (5).

Amennyiben az eljárás MZ-igényét a kezelt szennyvíz mennyiségére kívánjuk vonatkoztatni a következő képlettel kell számolni:

$$Z_D = R_S \cdot Z_S \cdot C^{-1}$$

- ahol: Z_D : Zeolit koncentráció a szennyvízben ($g_{zeolit}/m^3_{szennyviz}$)
 R_S : Iszapelvétel a biológiai reaktorból, azaz a fölősiszap mennyisége ($g_{eleveniszap}/nap$)
 Z_S : Zeolit koncentráció az eleveniszapban ($g_{zeolit}/g_{eleveniszap}$)
 C : Szennyvíztisztító telep kapacitása ($m^3_{szennyviz}/nap$)

A korábbiakban végzett üzemi kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a zeolit -koncentráció, tisztítandó szennyvízre vonatkoztatott optimális értéke $50 \frac{g_{zeolit}}{m^3_{szennyviz}}$ (6).

7. táblázat

A respirométeren beállított üzemi paraméterek

Üzemi paraméter		Szennyvíztisztító telep megnevezése			
		Dunakeszi	Solymár	Szob	Veresegyháza
biológiai reaktoron beállítva	Térfogatáram (ml/óra)	167	160	90	364
	Hidraulikus tartózkodási idő (óra)	12,0	12,5	22,2	5,5
	Iszapkoncentráció (g/l)	2,5	8,5	8,0	3,5
biológiai reaktoron és az utóülepítőn beállítva	Recirkuláció (%)	100	90	90	90
	Fölősiszap eltávolítás (ml/nap)	77	65	24	85

A veresegyházi és a solymári szennyvizekkel végzett szakaszos biológiai bonthatósági kísérletek eredményeit a 8./a, b táblázatokban foglaltuk össze. A mérési adatokból az alábbiakat állapíthatjuk meg:

- a különböző modifikálási technológiák közül – mindkét szerves vegyület esetében – a légfázisban történt kezelés eredményezte a leghatékonyabb felületkezelt zeolitot
- az ö-P, az összes nitrogén eltávolítás és az SVI a CAPMZ esetében jobb, mint a HDTMAMZ alkalmazása során
- a KOI, BOI₅, a TOC és az SS esetében gyakorlatilag nincs különbség a CAP-vel és a HDTMA-val kezelt zeolitok között
- a nitrát értékek a légfázisban modifikált zeolit esetében a legmagasabbak (Ez a látszólag kedvező)

zótlen hatás azzal magyarázható, hogy a légfázisban kezelt zeolit a legnagyobb mértékben intenzifikálta a nitrifikáció folyamatát, viszont az ammónia oxidációja révén képződött nitrát koncentrációjának csökkenésére nem volt lehetőség, mivel a rendszerben nem voltak denitrifikáló baktériumok.)

- modifikált zeolitok alkalmazásával mindegyik paraméter tekintetében jobb a kezelt víz minősége és az iszap SVI értéke, mint a hagyományos technológiával.

A Dunakeszi és a Szobi szennyvizekkel végzett folyamatos respirometriás biológiai bonthatósági kísérletek eredményeit a 9./a, b táblázatokban foglaltuk össze. Már most megemlítjük, hogy a mérési adatokat, a különböző típusú MZ-k hatásainak összehasonlítása szempontjából – mivel a projekt keretében beszerzett készülékkel egyszerre csak 1 mérés végezhető, és a vizsgálat sorozat teljes ideje alatt megváltozhatott az eleveniszap aktivitása – kritikával kell kezelni. A méréssorozat – mint már említettük - elsősorban az MZ-k hatására a szennyvíztisztító telepeken bekövetkező változások számszerű értékeinek prognosztizálására szolgál. A mérési adatokból azonban így is jól látható, hogy általában a légfázisos kezeléssel előállított MZ alkalmazása eredményezte a legjelentősebb víz- és iszapminőség változásokat mindkét szennyvíztisztító telep esetében. A CAPMZ és a HDTMAMZ hatásai között – az ö-P kivétel - nem voltak szignifikáns különbségek. A CAPMZ, ö-P eltávolításra kifejtett hatása jelentősebb, mint a HDTMAMZ-é.

2.5 Zeolit modifikációs technológiák gazdaságossági értékelése

Mint azt az előző fejezetekben láthattuk, a projekt keretében három különböző eljárással, összesen hat különböző modifikált zeolit előállítására került sor. Megvizsgáltuk az egyes technológiákkal előállított felületkezelt zeolit stabilitását, homogenitását, valamint a biológiai szennyvíztisztítás folyamataira gyakorolt hatását. Az alábbiakban – az Unichem Vegyipari, Kereskedelmi és Szolgáltató Kft. adatszolgáltatás alapján - bemutatjuk az egyes modifikált zeolitok nagyüzemi gyártásának prognosztizált költségvonzatait (10. táblázat). A táblázat adataiból látható, hogy a modifikálószerkezt jelenlegi beszerzési árai mellett kizárólag a CAPMZ ára tekinthető versenyképesnek. A három különböző CAPMZ közül a légfázisos és a vékonyréteges eljárással előállított termék ára a kedvezőbb. Tekintettel azonban arra, hogy a légfázisos CAPMZ biológiai szennyvíztisztításra gyakorolt hatása felülmúlja a vékonyrétegesét, a légfázisban készített CAPMZ nagyüzemi gyártásának megvalósítását tervezzük jelen projekt 2. munkaszakaszában.

2.6 Technológiai javaslat CAPMZ nagyüzemi gyártására

Jelen fejezetben az elvégzett kísérletek eredményei alapján, a gazdaságossági szempontok figyelembe vételével - a CAPMZ „száraz” légfázisban történő nagyüzemi előállítására vonatkozó technológiai javaslatunkat ismertetjük. A javaslatban szereplő mennyiségek 100 kg természetes zeolit CAPMZ-vé történő átalakítására vonatkoznak.

A két-lépcsős technológia leírása a következő:

1. Konverzió H-formába: 100 kg megőrölt és szárított riolit tufát (szemcseméret: <100 µm, nedvesség tartalom: <5 %, klinoptilolit tartalom: >55 %) 1 m³-es henger alakú – mechanikus és légbefúvósos keverővel ellátott - műanyag tartályba töltünk, melyet egy mérleggen helyeztünk el. (A mérleg méréstartománya: 0- 200 kg, érzékenysége: <2 kg).

8./a táblázat Szakaszos biológiai bonthatósági kísérletek a Veregyházi Szennyvíztisztító Telep szennyvizével

Szenny- vízminta	Szennyvízbe adagolt modifikált zeolit		KOI (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	TOC (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	Kjeldahl-N (mg/L)	Összes-P (mg/L)	SS (mg/L)	SVI (ml/g)
	típusa	gyártási technológiája									
Nyers			1210	425	398	62,7	0,3	92,1	5,2	600	-
	Nincs zeolit adagolás		131	42	45	35,3	6,5	47,5	3,5	35	134
Kezelt	Légfázisos		85	31	29	24,3	12,5	34,3	2,6	21	96
	Vékony réteges		88	36	32	25,0	8,9	36,2	2,8	24	100
	Szuszpenziós		98	35	39	28,0	8,2	35,4	2,9	22	110
	Légfázisos		90	29	30	27,4	11,5	36,4	3,1	24	105
HDTMAMZ		Vékony réteges	93	32	34	28,1	10,3	37,4	3,1	24	110
		Szuszpenziós	100	35	37	27,5	9,8	36,4	3,3	24	115

Vízmintavétel dátuma: 2005. 04. 26.

8./b. táblázat Szakaszos biológiai bonthatósági kísérletek a Solymári Szennyvíztisztító Telep szennyvizével

Szenny- vízminta	Szennyvízbe adagolt modifikált zeolit		KOI (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	TOC (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	Kjeldahl-N (mg/L)	Összes-P (mg/L)	SS (mg/L)	SVI (ml/g)
	típusa	gyártási technológiája									
Nyers			877	248	-	66,0	-	85,0	15,1	87	-
	Nincs zeolit adagolás		101	40	-	38,5	-	49,5	12,1	28	138
Kezelt	Légfázisos		70	34	-	30,2	-	33,3	9,4	18	98
	Vékony réteges		78	37	-	32,4	-	36,5	9,7	20	105
	Szuszpenziós		82	36	-	33,3	-	36,0	10,0	24	109
	Légfázisos		74	34	-	31,4	-	34,0	10,5	24	105
HDTMAMZ		Vékony réteges	83	38	-	33,0	-	35,8	10,6	23	109
		Szuszpenziós	81	35	-	31,8	-	39,2	10,8	25	119

Vízmintavétel dátuma: 2005. 04. 29.

9./a táblázat

Folyamatos biológiai bonthatósági kísérletek a Dunakeszi Szennyvíztisztító Telep szennyvizével

Szennyvízminta	Szennyvízbe adagolt modifikált zeolit		KOI (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	TOC (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	Kjeldahl-N (mg/L)	Összes-P (mg/L)	SS (mg/L)	SVI (ml/g)
	típusa	gyártási technológiája									
Nyers			580	401	167	40,4	1	120,5	13,1	250	-
	Nincs zeolit adagolás		115	55	39	7,8	32	27,5	10,2	58	129
Kezelt	Légfázisos		78	42	32	5,2	40	18,5	7,0	40	100
	Vékony réteges		78	46	-	5,2	-	20,0	7,4	40	100
	Szuszpenziós		87	46	-	6,0	-	20,2	7,0	50	110
	Légfázisos		75	43	32	5,8	37	18,0	8,5	44	105
HDTMAMZ	Vékony réteges		78	43	-	5,8	-	22,7	8,5	48	104
	Szuszpenziós		82	50	-	5,8	-	17,8	9,4	44	112

Vízintérvétel dátuma: 2005. 10. 31.

9./b táblázat

Folyamatos biológiai bonthatósági kísérletek a Szobi Szennyvíztisztító Telep szennyvizével

Szennyvízminta	Szennyvízbe adagolt modifikált zeolit		KOI (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	TOC (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	Kjeldahl-N (mg/L)	Összes-P (mg/L)	SS (mg/L)	SVI (ml/g)
	típusa	gyártási technológiája									
Nyers			750	122	147	17,2	-	7,8	7,2	170	-
	Nincs zeolit adagolás		67	25	26	0,5	-	1,4	2,7	78	118
Kezelt	Légfázisos		50	17	20	<0,1	-	1,0	1,9	55	87
	Vékony réteges		48	20	20	<0,1	-	1,0	2,0	59	89
	Szuszpenziós		58	22	21	<0,1	-	1,3	2,2	62	94
	Légfázisos		50	16	22	<0,1	-	1,1	2,2	57	95
HDTMAMZ	Vékony réteges		54	19	24	<0,1	-	1,3	2,3	60	102
	Szuszpenziós		54	23	23	<0,1	-	1,2	2,2	62	105

Vízintérvétel dátuma: 2005. 10. 31.

A tartályba 500 liter 0,5 normál HCl oldatot öntünk, majd megindítjuk a mechanikus keverést. 2 óra elteltével leállítjuk a keverőt, és a szuszpenziót ülepedni hagyjuk. Fél óra után a tartály tetejéről a vizes fázist eltávolítjuk. A tartályba – a zeolitmassza öblítése céljából – 400 liter csapvizet töltünk, majd 10 percre ismét bekapcsoljuk a keverőt. A szuszpenzió – fentiekben leírt dekantálását és öblítését kétszer megismételjük. Az utolsó dekantálás után bekapcsoljuk a mechanikus és a légbefúvós keverőt. A keverést – a H-forma zeolit szárítása céljából - addig folytatjuk, amíg a tartály tömege 95 kg alá nem csökken.

2. A H-forma modifikálása: 100 kg szárított H-forma zeolitot 9 sec/kg_{zeolit} térfogatáram mellett, csigaszivattyúval, egy 2 méter magas zárt modifikációs kamrába vezetünk. A kamra tetejéről gravitációsan lehulló zeolit porra 9 sec/40 ml térfogatárammal 25 %-os vizes CAP oldatot permetezünk. A modifikációs kamrából távozó – por formájú – CAPMZ-t 25 kg-os zsákokba töltjük.

10. táblázat

Modifikált zeolitok előállítási költsége 1.000 kg-ra vonatkoztatva

Technológiai lépés, ill. nyersanyag	Költségek (eFt)					
	CAP			HDTMA		
	Légfázisos	Vékonyréteges.	Szuszpenziós	Légfázisos	Vékonyréteges.	Szuszpenziós
Örölt zeolit	33,0	33,0	33,0	33,0	33,0	33,0
Szállítás	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Konverzió H-formába	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Modifikáció*	45,0	45,0	41,0	515,0	515,0	511,0
Dekantálás, szárítás	-	-	8,0	-	-	8,0
Csomagolás (25 kg-os zsák)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Összes költség (eFt)	93	93	97	563	563	567

Megjegyzés: * A modifikációs költségekből: a CAP ára 30.000 Ft (600 Ft/kg 50 %-os CAP oldat) a HDTMA ára: 500.000 Ft (5.000 Ft/kg HDTMA)

2.7 A projekt „átláthatósága”

A modifikált zeolitok vizsgálata, szennyvíztisztításban való alkalmazása terén elért eredményeinket a 2004. 06. 01 - 2005. 11. 30. közötti időszakban az alábbiak szerint mutattuk be:

a. Megjelent cikkek:

- Princz, P., Oláh, J. (2005): A biológiai szennyvíztisztítás módszerei és az eleveniszapos szennyvíztisztítás határfokának növelése természetes, valamint felületkezelt zeolitok felhasználásával. *Hidrológiai Közöny* (A Magyar Hidrológiai Társaság Tudományos lapja), 85. Évf. 2. szám, p. 21–31.
- Princz, P. (2005): Természetes és felületkezelt zeolitok alkalmazása az eleveniszapos szennyvíztisztításban *Vízellátás, Csatornázás*, Kiadó: Info-Prod Press, Budapest. p. 56-58.

b. Felterjesztett cikk:

- Princz, P., Oláh, J., Smith, S.: Complex analytical procedure for the characterization of modified zeolite and for the assessment its effects on

biological wastewater treatment *Measurement* (a Nemzetközi Méréstechnikai Szövetség tudományos lapja), elküldve: 2005. 09. 27-én).

c. Konferencia előadás:

- Princz, P., Marthi, k., Koczka, B., Izvekov, V: Zeolitok felületkezelése, a felületkezelt zeolitok analitikai vizsgálata és alkalmazása a biológiai szennyvíztisztításban *Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Eger, 2005. október 4-6.* Magyar Kémikusok Egyesülete

d. Projekt honlap

- A honlap címe: http://www.living-planet.hu/gvop_akf_0144.html

Megjegyzés: A már megjelent két cikkben nem tettünk említést a Nemzeti Fejlesztési Terv GVOP AKF, GVOP-3.1.1.-2004-05-0144/3.0 projektjéről, mivel a cikkek kiadóhoz történt leadása a projekt-javaslat elfogadása előtt történt.

2.8 Összefoglalás

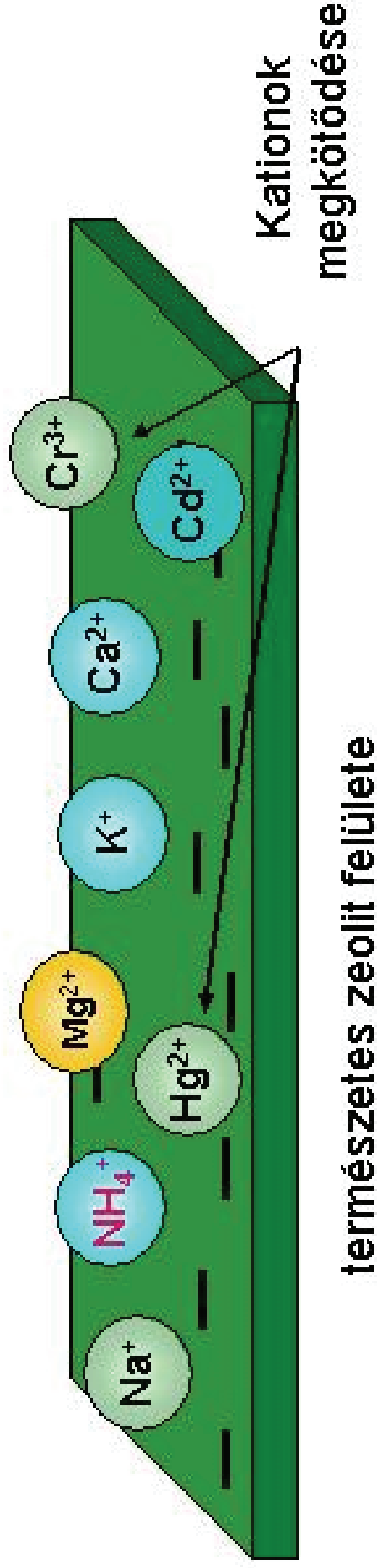
A projekt 1. munkaszakaszában három különböző zeolit-modifikációs eljárás került laboratóriumi körülmények között kidolgozásra és kipróbálásra. Elvégeztük az egyes modifikált zeolitok szervesanyag tartalmának, stabilitásának, homogenitásának vizsgálatát. Szakaszos és folyamatos respirometriás kísérletekkel számszerűsítettük a hat különböző modifikált zeolitnak a kezelt víz és az eleveniszap minőségére gyakorolt hatását. A prognosztizált előnyös hatások és a gyártási költségek figyelembe vételével rangsoroltuk a különböző szerves vegyületekkel és technológiákkal előállított modifikált zeolitokat. Megállapítottuk, hogy úgy szennyvíz-technológiai oldalról, mint a várható gyártási költségek tekintetében a légfázisban előállított CAPMZ tekinthető a legversenyképesebb terméknek. A CAPMZ „száraz” légfázisban történő nagyüzemi előállítására technológiai javaslatot állítottunk össze.

Irodalom

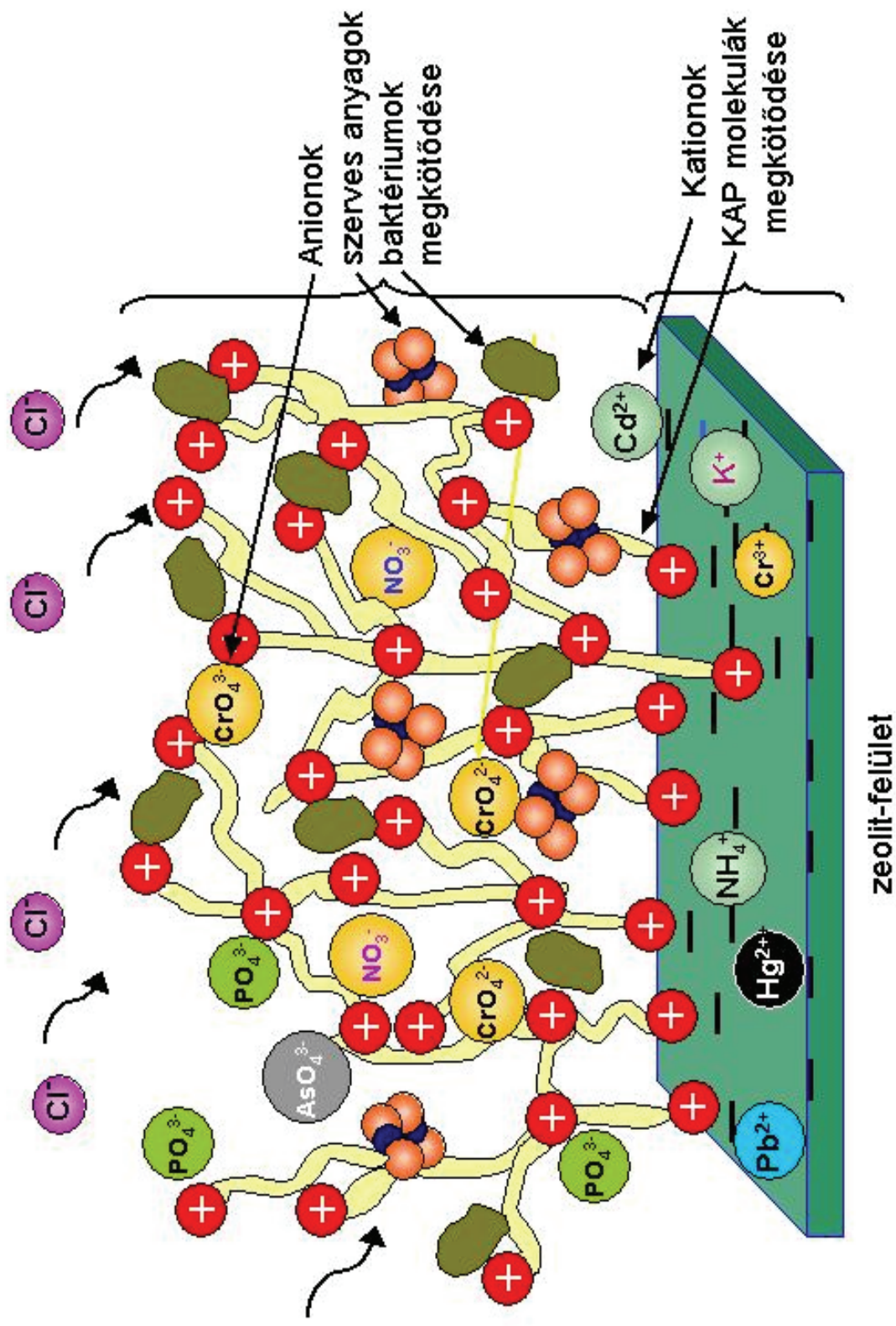
1. Princz, P., Oláh, J., Kalló, D., Smith, E. S., Hatfield, K. (2000): New method for the removal of dissolved or/and insoluble organic and/or inorganic water pollutants by biochemical decomposition. Hungarian patent No. 1788/04
2. Carter, JL, Lucchesi PJ, Jates, DJC: J (1964). Phys. Chem. 68, 1385
3. Peri, JB, Hannan, RB (1965): J. Phys. Chem. 64. 1526, 1960, J. Phys. Chem. 69. 220
4. Tsyganenko, AA, Filimonov, VN (1973): J. Mol Struct. 19. 579
5. Oláh, J. et. al. (1988): Removal of suspended solids, phosphate ions from communal sewage using clinoptilolite derivatives: In Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, eds.: D. Kalló, H. S. Sherry, Akadémiai Press, p. 511-520
6. Kalló, D. (1995): Wastewater purification in Hungary using natural zeolites: In Natural Zeolites '93 Occurrence, Properties, Use, eds.: D. W. Ming, F. A. Mumpton. Intern. Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, pp. 437-445



MELLÉKLET



A természetes zeolit felülete és adszorpciós tulajdonságai



A kationaktív polimer molekulákkal kezelt zeolit felülete és adszorpciós tulajdonságai

2. MUNKASZAKASZ

Tartalom

	Oldal
1. A projekt 2. munkaszakaszában vállalt feladatok	32
2. A munkaszakaszban elvégzett feladatok	32
2.1 Modell-berendezések tervezése és építése	32
2.1.1 "Deszka"-modell berendezés	32
2.1.2 Félüzemi berendezés	33
2.2 Ipari berendezés	34
2.3 Forgótárcsás FKZ adagoló	36
2.4 Felületkezelt zeolitok minőségének vizsgálata	37
2.4.1 Homogenitás vizsgálatok	37
2.4.2 TOC tartalom vizsgálata	40
2.4.3 A biológiai bonthatóságra gyakorolt hatás vizsgálata	40
2.5 A projekt tudományos és közérdeklődésre számot tartó eredményeivel kapcsolatos tevékenység	43
3. Összefoglalás, észrevételek	45

1. A projekt 2. munkaszakaszában vállalt feladatok

A 2. munkaszakaszban - a vizsgálati eredmények alapján - megtervezzük és megépítjük a legígéretesebbnek talált eljárás „deszka”, majd félüzemi modelljét. A modellek tesztelését követően kerül sor a prototípus megépítésére. A projekt tudományos műszaki eredményeit publikáljuk, és hazai, valamint nemzetközi konferenciákon bemutatjuk.

Munkaszakasz célkitűzése(i):

- Zeolit-modifikáló berendezés prototípusának megépítése
- Tudományos (1) és ismeret-terjesztő (1) cikkek
- Tudományos eredmények bemutatása nemzetközi konferenciákon (2)

Az elvégzendő feladatok az alábbiak:

- „Deszka-modell” kísérletek
- Félüzemi kísérletek
- Üzemi kísérletek
- A projekt tudományos eredményeivel kapcsolatos teendők

Fentiekben túlmenően folytattuk a különböző technológiákkal (szuszpenziós, száraz vékonyréteges, száraz légfázisos) előállított, kationaktív polimerrel (CAP) felületkezelt zeolit (CAPMZ) minták homogenitás vizsgálatát.

Teljesítés és eredmények felsorolása, dokumentálásának formája

Eredmény	Dokumentálás formája	Nyilvánosságra hozatal módja
Megépített és tesztelt modell-berendezések	Projekt előrehaladási jelentések	Projekt honlapján
A projekt eredményeinek, bemutatása	Cikkek	Projekt honlapján Nemzetközi konferenciákon TV-ben, országos napilapban, gazdasági lapban

2. A munkaszakaszban elvégzett feladatok

2.1 Modell-berendezések tervezése és építése

A homogenitás, kötésező és a biológiai bonthatóságra gyakorolt hatás alapján legkedvezőbbnek talált száraz légfázisos zeolit-kezelési eljárás kivitelezéséhez két különböző szintű kísérleti modell-berendezést („deszka”-modell és félüzemi berendezés) építettünk.

2.1.1 „Deszka”-modell berendezés

A száraz légfázisos zeolit-kezelési eljárás ipari méretekben történő megvalósítása érdekében, a fejlesztő munka első fázisában egy olyan eszközt alkalmaztunk, mely felemeli, majd egy adott magasságból elejti a kezelendő zeolitport, a modifikálószer vizes oldatát pedig a lehulló zeolit-függönyre permetezi. A technológia kipróbálására és a kísérleti berendezés megépítésére leg egyszerűbb és legolcsóbb megoldásnak egy permetezőfejjel ellátott betonkeverő alkalmazása látszott.

A berendezés kialakítása (a) és működése (b) a következő:

- a A betonkeverő dobjára egy olyan záró-fedelet helyezünk, amelynek középpontjában a fedél síkjára merőlegesen egy cső található. A modifikálószer zeolitra történő juttatását

végző permetezőfej a csőben kerül elhelyezésre. A permetezőfej hengerpaláston, 180° -os térszögben porlaszt.

- b A betonkeverő dobjába betöltjük a kezelendő zeolitport (1. fénykép), majd felhelyezük a záró-fedelet. A záró-fedél csővébe betoljuk a porlasztófejjel szerelt műanyag csövet (2. fénykép). A műanyag cső másik feléhez egy nyomásálló folyadéktartály csatlakozik, melybe betöltjük a modifikálószeret. A tartályban, a folyadék feletti légtér nyomását 2 kpcm^{-2} értékre állítjuk be, majd megindítjuk a keverődob forgását és a modifikálószer permetezését (3. fénykép). A kezelés befejeztével leállítjuk a betonkeverőt, eltávolítjuk a porlasztófejet és a műanyagcsövet, majd kiöntjük a felületkezelt zeolitot (4. fénykép).

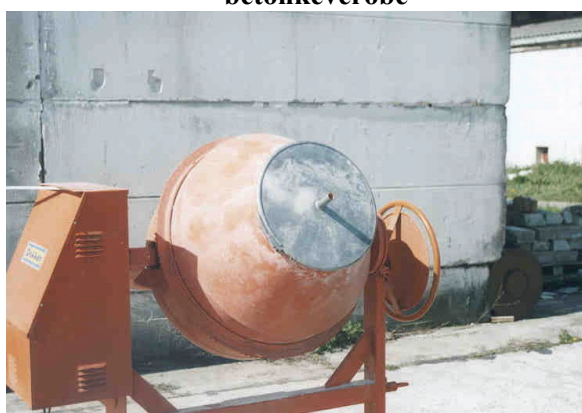
Az ismertett szakaszos eljárással, az alkalmazott betonkeverőben kétóránként 50 kg CAPMZ-t lehetett előállítani.



1. fénykép Természetes zeolit betöltése a betonkeverőbe



2. fénykép Porlasztófej behelyezése a betonkeverő fedelén kialakított csőbe



3. fénykép Modifikálószer rápermetezése a mozgásban tartott zeolitra



4. fénykép A felületkezelt zeolit eltávolítása a betonkeverőből

2.1.2 Félüzemi berendezés

A "deszka"-modell berendezéssel előállított CAPMZ minőségét nem minden esetben találtuk megfelelőnek, ezért a légfázisban történő zeolit-kezelést más műszaki megoldást alkalmazva fejlesztettük tovább. A megépített folyamatos üzemű berendezés kialakítása az 5. fényképen látható. A berendezés működése a következő: A kezelendő zeolitport a zeolit-tartályba töltjük, ahonnan az - a garaton keresztül, egyenletes térfogatárammal - egy rázóasztalra hullik. A rázóasztal állandó rezgése biztosítja, hogy a zeolitpor - a rázóasztal másik végén - egyenletes "porfüggönyt" képezve, hulljon a modifikációs kamrába. A modifikálószer a kamra tetején elhelyezett 2 db porlasztófej juttatja a lehulló zeolitporra. A porlasztófejek műanyagcsővel csatlakoznak a modifikálószer tartalmazó folyadéktartályhoz, melyben 2 kpcm^{-2} üzemi nyomás uralkodik. A berendezés teljesítménye 60 kg/óra



5. fénykép Folyamatos üzemű zeolit-modifikáló berendezés

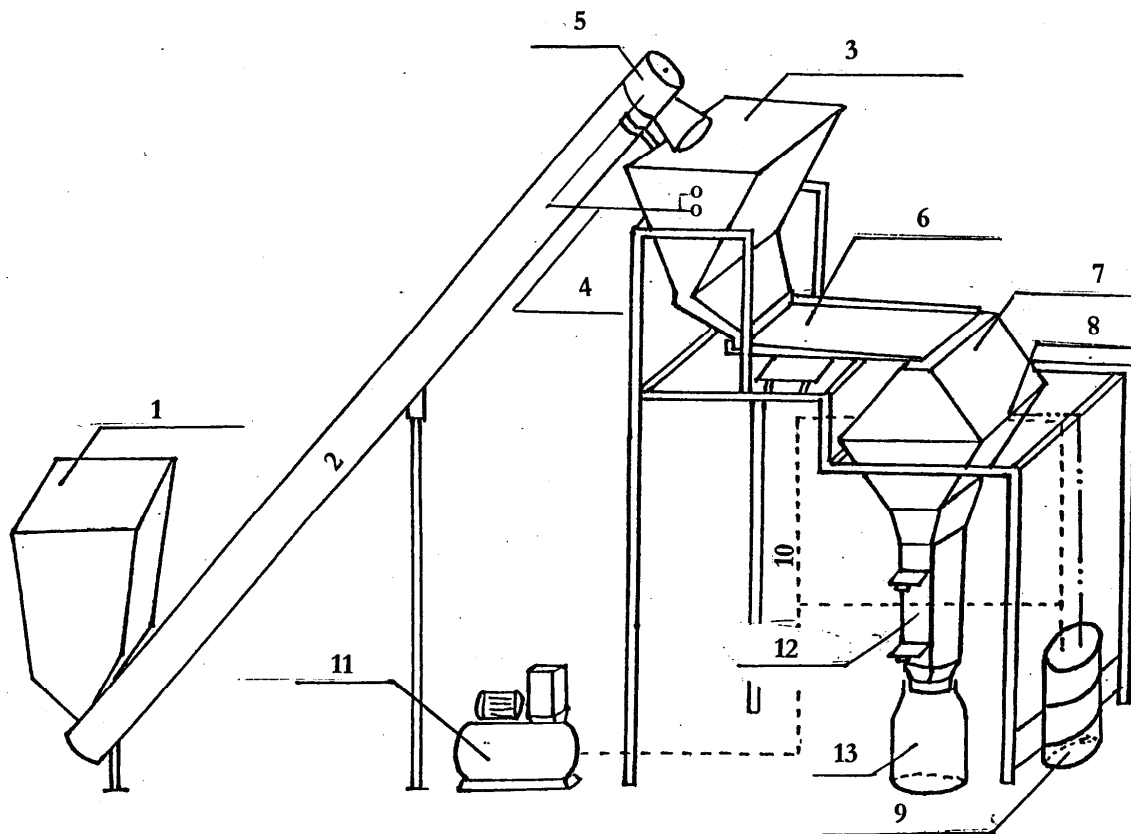
2.2 Ipari berendezés

Az ipari, vibrációs asztalú zeolit-kezelő berendezés tervezése és kialakítása a félüzemi berendezésnél ismertetett gravitációs elv szerint történt. Az ipari berendezés elvi rajza az 1. ábrán látható. A berendezés az alábbi 11 +1 (levegő) egységből épül fel:

- | | | |
|-------------------------|---------------------------|--------------------|
| 1 Zeolit tároló tartály | 5 Felhordó csiga motor | 9 Folyadék tartály |
| 2 Felhordó csiga | 6 Vibrációs asztal | 10 Levegő |
| 3 Zeolit puffer tartály | 7 Modifikáló garat | 11 Légekompreszor |
| 4 Szintérezelők | 8 Légporklasztásos fúvóka | 12 Zsákoló |

A berendezés működése a következő: A kezelendő por alakú zeolitot az alsó tároló tartályba (1) öntjük. A felhordó csiga (2) innen a kezelendő port a puffer tartályba (3) nyomja. A puffer tartályban (3) elhelyezett por szintérezelők (4) a felhordó csiga motorjának (5) áramkörét, amikor a por szintje a felső érzékelő szintjét eléri, megszakítják, amikor a por szintje az alsó érzékelő szintjéig csökken, zárják. Ez az üzemmód biztosítja, hogy a puffer tartályban (3) a zeolitpor szintje kvázi állandó legyen. A puffer tartályból (3) a kezelendő por a - folyamatosan rezgésben tartott - vibrációs asztalra (6) áramlik, majd azon végighaladva a modifikációs garatba (7) hullik. A modifikációs garat (7) két oldalán elhelyezett légporklasztásos fúvókák (8) a folyadéktartályban (9) elhelyezett felületkezelő szert a modifikációs garatba (7) hullott porra fújják. A porlasztáshoz szükséges állandó nyomású levegőt (10) légekompreszor (11) biztosítja. A felületkezelt por a modifikációs garat (7) alján elhelyezett zsákoló egységen (12) keresztül hullva, a zsákoló egységre (12) erősített zsákban (13) gyűlik össze.

A berendezés kapacitása 150 kg felületkezelt zeolit (FKZ) óránként.



1. ábra Az ipari, vibrációs asztallal működő zeolit-modifikáló berendezés elvi felépítés

A vibrációs asztalú berendezés üzemeltetése során a modifikációs kamra falán FKZ lerakódást tapasztaltunk. A falra tapadt FKZ szerves széntartalma, TOC vizsgálatok eredményei alapján, 6 – 7 mg/g között mozgott, szemben az elvárható 4 – 4,3 mg/g közti értékkel. A probléma megoldása érdekében a berendezést átalakítottuk:

- a zeolit puffer tartály és a modifikáló garat közti vibrációs asztalt eltávolítottuk.
- a modifikációs garatba jutó zeolitpor egyenletes eloszlata érdekében egy forgókefés hengert alakítottunk ki, melyet a zeolit puffer tartály és a modifikációs garat között helyeztünk el.

Az átalakított berendezés elvi felépítése a 2. ábrán látható, működése a következő: A kezelendő por alakú zeolitot az alsó tároló tartályba (1) öntjük. A felhordó csiga (2) innen a kezelendő port a puffer tartályba (3) nyomja. A puffer tartályban (3) elhelyezett por szintérzékelők (4) a felhordó csiga motorjának (5) áramkörét, amikor a por szintje a felső érzékelő szintjét eléri, megszakítják, amikor a zeolitpor szintje az alsó érzékelő szintjéig csökken, zárják. Ez az üzemmód biztosítja, hogy a puffer tartályban (3) a por szintje kvázi állandó legyen. A puffer tartályból (3) a kezelendő por a tartály alján elhelyezett, egyenletes sebességgel forgó, palástján hosszirányban rovátkolt, bordáshenger (6) bordáin keresztül, aeroszolként hullik a modifikációs garatba.(7). A modifikációs garat (7) két oldalán elhelyezett légorlasztásos fűvókák (8) a folyadéktartályban (9) elhelyezett felületkezelt szert, folyadékszivattyú (10) segítségével, a modifikációs garatba (7) hullott porra fűjják. A porlasz-

táshoz szükséges állandó nyomású levegőt légkompresszor (11) biztosítja. A felületkezelt zeolitpor a modifikációs garat (7) alján elhelyezett zsákoló egységen (12) keresztül hullva, a zsákoló egységre (12) erősített zsákokban (13) gyűlik össze. A bordáshenger (6) bordáinak falára esetlegesen lerakódó por eltávolítását és a modifikációs garatba (7) történő juttatását egy, a bordáshengerrel ellentétes irányban forgó, azal párhuzamos tengelyű, drótkéfés henger (14) biztosítja, mely a bordáshengernél (6) nagyobb fordulatszámmal forog. A drótkéfés henger (14) olyan közel helyezkedik el a bordáshengerhez (6), hogy drótkéféi elérjék a bordák legtávolabbi alsó részeit is. A bordáshengert (6) és a drótkéfés hengert (14), időben állandó fordulatszámmal, villanymotor (15) forgatja. A modifikációs garatba befűjt levegő porszűrőn (16) keresztül jut vissza a légtérbe.

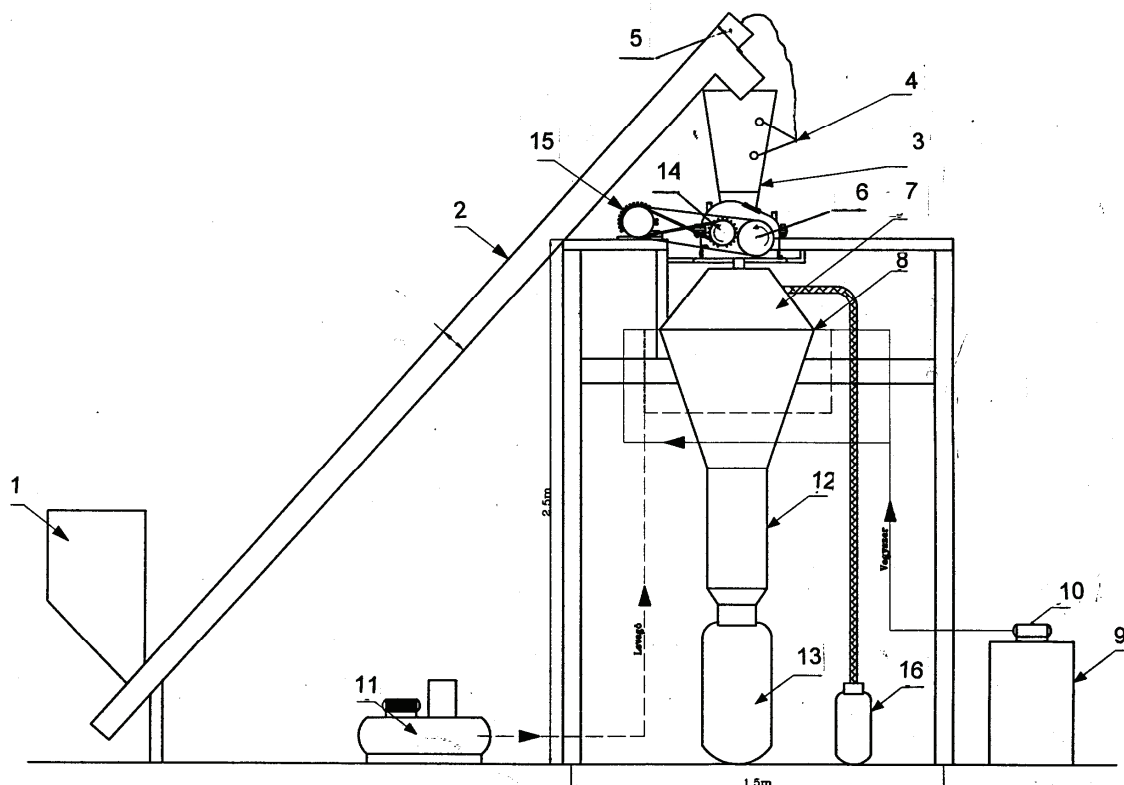
A berendezés kapacitása a bordáshenger fordulatszámmal változtatható. A kapacitást a vibrációs asztalú berendezéshez hasonlóan $150 \text{ kg}_{\text{FKZ}}/\text{óra}$ értékre állítottuk be.

2.3 Forgótárcsás FKZ adagoló

A modifikált zeolit szennyvíztelepen történő vizsgálatához megterveztünk és legyártattunk egy, az FKZ automatikus adagolására szolgáló forgótárcsás berendezést.

Az FKZ kialakítása a 6. fényképen látható, fontosabb műszaki paraméterei a következők:

- 1 FKZ tároló tartály anyaga polisztirol, térfogata kb. 100 L
- 2 Maximális FKZ adagolási teljesítmény: $100 \text{ kg}_{\text{FKZ}}/\text{óra}$
- 3 Áramforrás: 220 V, 50 Hz



2. ábra Az ipari, bordáshengerral működő zeolit-modifikáló berendezés elvi felépítés



6. fénykép Forgótárcsás FKZ adagoló berendezés

2.4 Felületkezelt zeolitok minőségének vizsgálata

2.4.1 Homogenitás vizsgálatok

A szuszpenziós, száraz vékony réteges és száraz légfázisos módszerrel előállított CAPMZ minták homogenitás vizsgálatára a projekt 1. munkaszakaszában kidolgozott TG-MS módszerrel került sor. Mindegyik mintánál 7 párhuzamos mérést végeztünk és kiszámítottuk a statisztikai jellemzőket.

A mérési módszer leírása a következő: Mikromérlegben bemértünk kb. 30 mg mintát és az SDT készülékben $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fűtési sebességgel szobahőmérsékletről $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig fűtöttük, miközben a kemence légterét folyamatosan hélium gázzal öblítettük. A melegítés hatására a mintából távozó gázokból és gőzökből a mintatartó fölé bevezetett kapillárison keresztül mintát vettünk, és azt egy tömegspektrométerbe vezetve mértük a 15-ös tömegszámú (tömeg/töltés) fragmens ionáramát. Az ionáram-hőmérséklet (ill. annak megfelelő idő) görbén jelentkező csúcs alatti területet kiszámítottuk, a kapott értéket a bemérési tömegre normáltuk. Az így kapott, 7-7 párhuzamos mérésből számtani átlagot, szórást ill. relatív szórást számoltunk, mely utóbbi paraméterrel jellemezhető a minták homogenitása. A mérési eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze. A vizsgálatok, egy jellegzetes TG és MS felvételét a 3. és a 4. ábrán mutatjuk be.

A három különböző technológiával készült minta relatív szórásait összehasonlítva látható, hogy a száraz, légfázisban kezelt minta homogenitása lényegesen jobb, mint a másik mintáé.

Elvégeztük a legjobbnak bizonyult „száraz” légfázisos technológiával működő, három különböző méretű berendezéssel („deszka”-modell, félüzemi és ipari méretű) előállított 3 - 3

db párhuzamos minta elemzését. Mindegyik mintából 2 párhuzamos mérést végeztünk, így az egyes berendezésekben gyártott modifikált zeolit homogenitásának statisztikai jellemzőit 6 mérés eredményéből számítottuk ki. A mérési eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

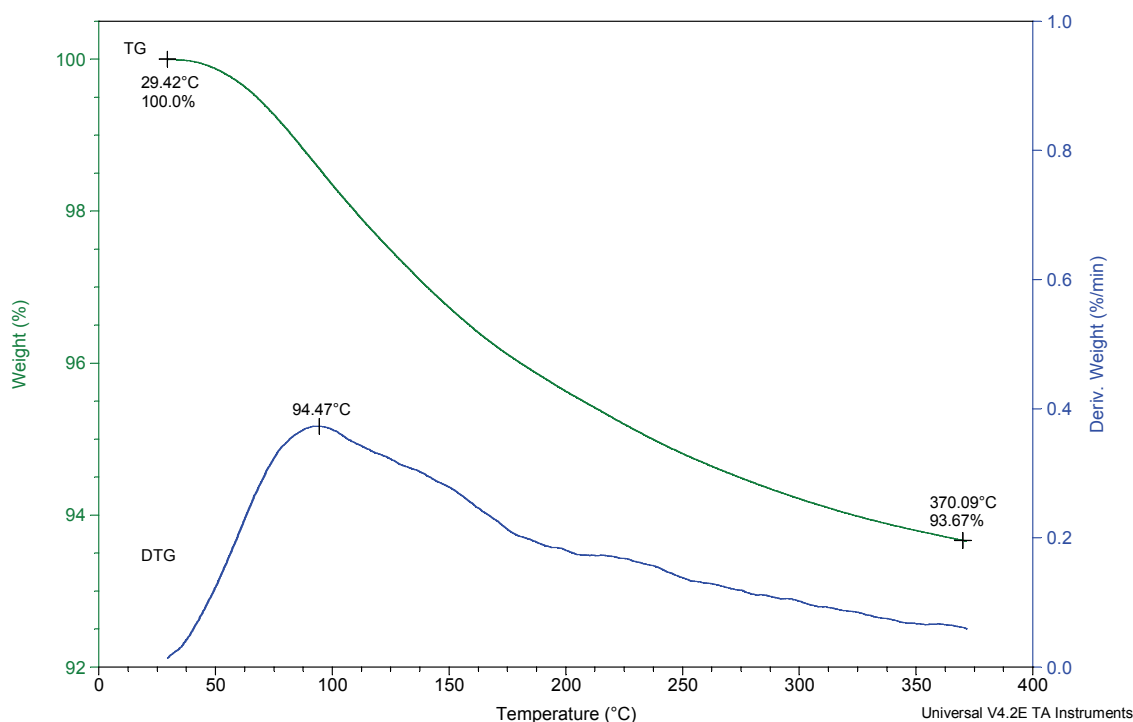
1. táblázat Különböző technológiával készült, CAP modifikáló-szerrel kezelt zeolit minták TG-MS vizsgálatának eredményei

Sorszám	A vizsgált minta fajtája a kezelési technológia szerint								
	Szuszpenziós			Száras vékony rétegben			Száras légfázisban		
	Bemérés (mg)	Csúcs-terület	Terület/bemérés	Bemérés (mg)	Csúcs-terület	Terület/bemérés	Bemérés (mg)	Csúcs-terület	Terület/bemérés
1	32,7533	3,82E-09	1,17E-10	32,6268	1,16E-08	3,57E-10	31,5114	1,10E-08	3,48E-10
2	32,9559	3,68E-09	1,12E-10	32,0995	1,58E-08	4,92E-10	31,6050	1,06E-08	3,36E-10
3	32,7159	3,00E-09	9,16E-11	30,4437	1,25E-08	4,09E-10	32,7870	1,08E-08	3,30E-10
4	32,3939	2,47E-09	7,61E-11	32,0630	1,48E-08	4,61E-10	33,5523	1,29E-08	3,84E-10
5	33,0495	3,83E-09	1,16E-10	32,6645	1,38E-08	4,22E-10	31,8130	1,18E-08	3,72E-10
6	32,1060	3,32E-09	1,03E-10	32,0593	1,25E-08	3,91E-10	32,0715	1,19E-08	3,72E-10
7	31,8034	3,08E-09	9,69E-11	31,9431	1,07E-08	3,35E-10	31,8118	1,12E-08	3,51E-10
Átlag			1,02E-10			4,10E-10			3,56E-10
Szórás			14,50			5,53E-11			2,02E-11
Relatív szórás (%)			14,50			13,50			5,68

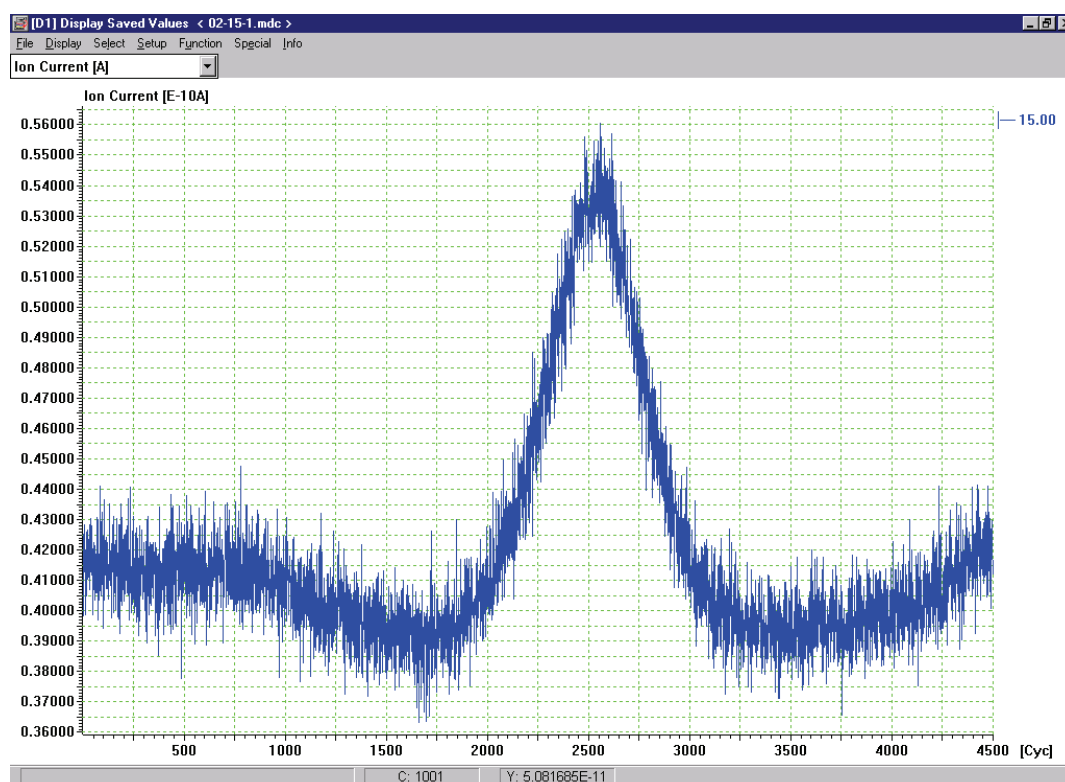
Sample: 2. minta
 Size: 32.7533 mg
 Method: Heating rate: 10 °C/min
 Comment: He, 30min obl.

TGA-DTA

File: C:\...\SDT-MID-2-minta-15-He-f10C-375.001
 Operator: E
 Run Date: 31-Jan-2006 11:28
 Instrument: 2960 SDT V2.3B



3. ábra A szuszpenziós technológiával készült minta 1. bemérésének TG és DTG görbéje



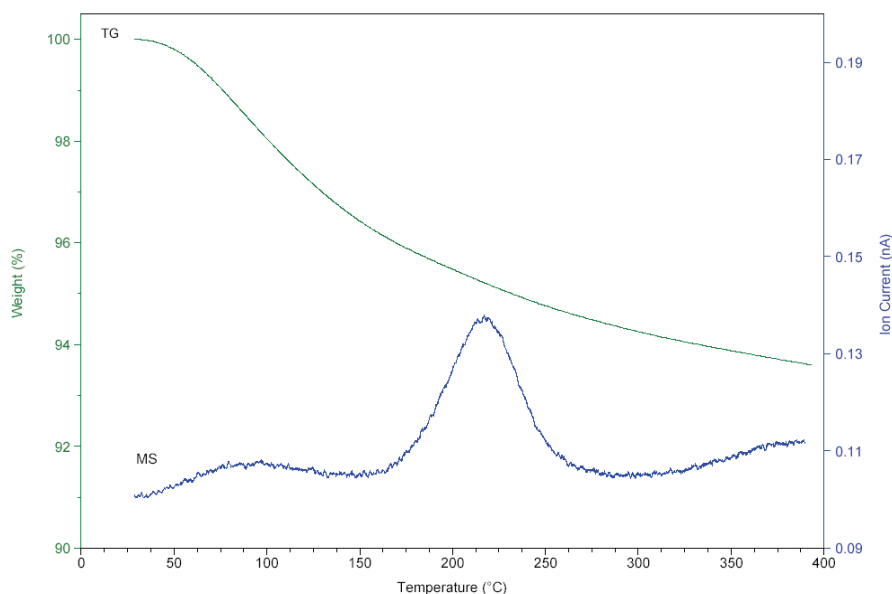
4. ábra A szuszpenziós technológiával készült minta 1. bemérésének MS spektruma a 15-ös tömegszámú fragmens ionra

2. táblázat „Száras” légfázisos technológiával előállított, kationaktív polimer (CAP) modifikálószerrel kezelt zeolit minták TG-MS vizsgálatának eredményei

Minta sor-száma	A vizsgált minta fajtája az üzemi méret szerint								
	„Deszka”-modell			Félüzemi			Ipari		
	Bemérés (mg)	Csúcs-terület	Terület/bemérés	Bemérés (mg)	Csúcs-terület	Terület/bemérés	Bemérés (mg)	Csúcs-terület	Terület/bemérés
1	31,8805	1,55x10 ⁻⁷	4,87x10 ⁻⁹	29,6330	1,73x10 ⁻⁸	5,84x10 ⁻¹⁰	30,809	1,08x10 ⁻⁸	3,51x10 ⁻¹⁰
2	30,4490	1,49x10 ⁻⁷	4,89x10 ⁻⁹	29,8658	1,30x10 ⁻⁸	4,37x10 ⁻¹⁰	31,569	1,09x10 ⁻⁸	3,45x10 ⁻¹⁰⁷
3	29,9901	1,64x10 ⁻⁷	5,48x10 ⁻⁹	27,9727	8,14x10 ⁻⁹	2,91x10 ⁻¹⁰	31,670	1,06x10 ⁻⁸	3,33x10 ⁻¹⁰⁷
4	29,8016	1,33x10 ⁻⁷	4,46x10 ⁻⁹	29,8659	9,03x10 ⁻⁹	3,02x10 ⁻¹⁰	30,361	8,98x10 ⁻⁹	2,96x10 ⁻¹⁰⁷
5	29,8537	1,31x10 ⁻⁷	4,39x10 ⁻⁹	31,2981	1,13x10 ⁻⁸	3,61x10 ⁻¹⁰	31,681	1,06x10 ⁻⁸	3,36x10 ⁻¹⁰⁷
6	31,1800	1,65x10 ⁻⁷	5,29x10 ⁻⁹	30,3739	1,09x10 ⁻⁸	3,57x10 ⁻¹⁰	31,411	1,13x10 ⁻⁸	3,58x10 ⁻¹⁰⁷
	Átlag		4,90x10 ⁻⁹	Átlag		3,50x10 ⁻¹⁰	Átlag		3,34x10 ⁻¹⁰⁷
	Szórás		4,86x10 ⁻¹⁰	Szórás		5,80x10 ⁻¹¹	Szórás		2,33x10 ⁻¹⁰¹
	Relatív szórás (%)		9,91 %	Relatív szórás (%)		16,59 %	Relatív szórás (%)		6,99 %

A három különböző léptékű berendezésben gyártott FKZ-ból vett minták relatív szórásait összehasonlítva látható, hogy az ipari méretű berendezésben érhető el a legjobb homogenitás. A félüzemi berendezésre kapott nagy relatív szórás értékek feltehetőleg azzal magyarázható, hogy a zeolit por mozgása a félüzemi vibrációs asztalon nem volt egyenletes, következésképpen a modifikációs kamrába hulló „zeolit függöny” vastagsága sem lehetett konstans..

Az ipari – vibrációs asztalú - berendezéssel előállított 4. számú FKZ minta (termogravimetriás) TG, valamint (tömegszelektív) MS görbéje az 5. ábrán látható.



5. ábra Az IP4 minta TG és MS felvétele He gázatmoszférában

2.4.2 TOC tartalom vizsgálata

A "deszka"-modell, a félüzemi és a vibrációs asztallal működő, ipari méretű zeolit modifikáló berendezésekkel gyártott 5-5 db FKZ minta TOC tartalmát Shimadzu gyártmányú, TOC VCPH típusú készülékkel határoztuk meg. A mérési eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze. Az adatokból látható, hogy mindhárom berendezés közel azonos TOC tartalmú (4 mg/kg) FKZ-t állított elő, a félüzemi berendezéshez tartozó minták szórása azonban lényegesen magasabb, mint a másik két berendezés esetében mért szórásérték. Ez azzal magyarázható, hogy a félüzemi berendezés vibrációs asztala nem minden esetben továbbította egyenletesen a zeolitport. A problémát a későbbiekben sikerült megoldani. Az ipari berendezés FKZ mintáinak TOC tartalma azt mutatja, hogy a rázóasztalos zeolitpor adagolás üzemi méreteknél sikeresen megvalósítható.

3. táblázat

FKZ minták TOC tartalma

		Berendezés típusa			
"Deszka"-modell		Félüzemi		Üzemi	
TOC (mg/g)	Átlag	TOC (mg/g)	Átlag	TOC (mg/g)	Átlag
4,2	4,12	4,2	4,12	3,9	3,98
4,1		4,1		4,1	
4,0		6,0		4,0	
4,3		4,1		3,8	
4,0		6,2		3,9	
Szórás	0,13	Szórás	0,62	Szórás	0,08

A forgókefés ipari berendezés tesztelésére a projekt 3. munkaszakaszában került sor.

2.4.3 A biológiai bonthatóságra gyakorolt hatás vizsgálata

Az egyes berendezésekben előállított felületkezelt zeolitok biológiai bonthatóságra gyakorolt hatását laboratóriumi és üzemi kísérletekkel ellenőriztük. A laboratóriumi vizsgálatokhoz a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telep eleveniszapját használtuk. Az üzemi kísérleteket a Kaposzekcsői Szennyvíztisztító Telepen végeztük, a vibrációs asztallal működő ipari berende-

zésben előállított FKZ alkalmazásával. A vizsgálati eredményeket a 4. és az 5. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatok adatai egyértelműen mutatják, hogy az FKZ hatására jelentősen javult a tisztított szennyvíz minősége a hagyományos, FKZ-mentes kezeléshez képest. A laboratóriumi vizsgálatok eredményei alapján az üzemi berendezésben gyártott FKZ alkalmazásával lehetett a legjobb kezelt vízminőséget elérni. Ez összhangban van ezen FKZ-hez tartozó homogenitás értékkel (lásd 2. táblázat)

4. táblázat FKZ hatása szennyvizek biológiai bonthatóságára

Szennyvízminta	Szennyvízbe adagolt zeolit, vagy FKZ	KOI (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	TOC (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	Kjeldahl-N (mg/L)	Összes-P (mg/L)	SS (mg/L)	SVI (mg/L)
Befolyó	-	1050	72	411	75	110	21,0	380	
Elfolyó	Nincs FKZ, vagy zeolit adagolás	124	74	62	31	52	3,8	60	135
	Természetes zeolit	92	56	51	22	40	3,6	47	112
	Deszka modell FKZ	84	48	40	20	32	3,3	42	110
	Félüzemi FKZ	90	52	47	19	35	3,2	42	117
	Üzemi FKZ	79	44	41	19	34	3,0	40	108

Kísérleti paraméterek:

Biológiai reaktor térfogata: 2.000 ml
 Tartózkodási idő a biológiai reaktorban: 12 óra
 Eleveniszap koncentrációja a szennyvízben: 3.0 g_{száraz eleveniszap}/L_{szennyvíz}
 FKZ koncentráció az eleveniszapban: 100 mg_{FKZ}/g_{száraz eleveniszap}
 Víz- és iszapminta vétel helye és dátuma: Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telep, 2006. 11. 15.

A Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telepet, melynek hidraulikus terhelése 250 – 300 m³/nap, a 6 fényképen, a nyers szennyvíz csatornára telepített FKZ adagolót a 7. fényképen mutatjuk be.



6. fénykép
 A Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telep anoxikus és aerob medencéje



7. fénykép FKZ adagoló a Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telepen

5. táblázat

A aposeszekcsői Szennyvíztisztító Telep vízminőségi adatai

Mintavétel napja	Szennyvíz típusa	Levegő-anyag	Összes só	pH	NH ₄ -N	NO ₃	KOD _{cr}	Összes-P	SZOE	BOI ₅	Összes-N	NO ₂	Összes szerves-N
2006.02.14.	Befolyó	445,0	514,0	8,1	83,0	3,7	600,0	21,0	39,0	600,0	102,0	3,7	85,0
2006.04.18.	Befolyó	470,0	538,0	8,0	100,0	2,0	832,0	14,4	55,0	580,0	108,0	0,0	100,0
2006.06.13.	Befolyó	534,0	494,0	8,1	76,0	<0,8	594,0	9,0	8,5*	360,0	88,0	<0,01	76,0
2006.08.15.	Befolyó	310,0	500,0	7,9	64,0	2,0	454,0	9,9		450,0	74,0	0,4	65,0
2006.08.17.	Befolyó	473,0	474,0	7,9	73,0	3,2	469,0	11,2	28*	320,0	81,0	0,5	74,0
2006.10.17.	Befolyó	232,0	790,0	7,8	89,0	1,2	665,0	14,0	49*	480,0	93,0	<0,01	93,0
2006.12.12.	Befolyó	129,0	408,0	8,2	115,0	1,3	611,0	14,0	54*	440,0	129,0	<0,01	115,0

Mintavétel napja	Szennyvíz típusa	Levegő-anyag	Összes só	PH	NH ₄ -N	NO ₃	KOD _{cr}	Összes-P	SZOE	BOI ₅	Összes-N	NO ₂	Összes szerves-N
2006.02.14.	Elfolyó	216,0	574,0	8,0	57,0	8,1	119,0	33,0	4,0*	68,0	70,0	0,4	59,0
2006.04.18.	Elfolyó	40,0	540,0	8,0	46,0	7,3	64,7	7,6	<3*	26,0	51,0	1,2	48,0
2006.06.13.	Elfolyó	142,0	538,0	8,1	20,4	10,7	121,0	6,9	3,5*	42,0	30,0	5,6	24,5
2006.08.15.	Elfolyó	132,0	528,0	7,9	4,3	47,0	86,0	6,7	<3*	38,0	16,9	1,4	14,0
2006.08.17.	Elfolyó	188,0	506,0	7,9	4,8	43,0	85,0	6,7	<3*	42,0	16,0	1,4	13,4
2006.10.17.	Elfolyó	56,0	632,0	7,7	1,4	62,0	86,0	6,0	<3*	32,0	19,0	2,0	16,1
2006.11.14.	Elfolyó	25,0											
2006.12.12.	Elfolyó	10,0	542,0	8,0	0,4	52,0	20,0	5,2	<3*	14,0	15,0	0,5	12,7

Magyarázat

FKZ adagolás

Kontrol időszak (nincs FKZ adagolás)

2.5 A projekt tudományos és közérdeklődésre számot tartó eredményeivel kapcsolatos tevékenység

e. Szabadalmi bejelentés

- A szabadalmi bejelentés címe: Mérési eljárás zeolitok felületén kötött modifikáló szerek felületi homogenitásának vizsgálatára

A bejelentés napja és alapszáma: 2006. 10. 16., P0600786

A szabadalom tulajdonosa: BME

- A szabadalmi bejelentés címe: Eljárás és berendezés por alakú természetes zeolitok, bentonitok és egyéb, vizes közegben felületi töltéssel rendelkező nedvszívó porok felületén szerves és/vagy szervetlen anyagokból, poláros és/vagy apoláros vegyületekből álló, egyenletes bevonat kialakítására

A bejelentés napja és alapszáma: 2007. 05. 29., P0700375

A szabadalom tulajdonosa: Élő Bolygó Kft. (3. munkaszakaszhoz)

f. Megjelent cikk

- Princz, P., Oláh, J. (2005): A biológiai szennyvíztisztítás módszerei és az eleveniszapos szennyvíztisztítás hatásfokának növelése természetes, valamint felületkezelt zeolitok felhasználásával. *Hidrológiai Közlöny* (A Magyar Hidrológiai Társaság Tudományos lapja), 85. Évf. 2. szám, p. 21–31.
- Princz, P. (2005): Természetes és felületkezelt zeolitok alkalmazása az eleveniszapos szennyvíztisztításban *Vízellátás, Csatornázás*, Kiadó: Info-Prod Press, Budapest. p. 56-58.

g. Felterjesztett cikk

- Princz, P., Oláh, J., Smith, S.: Complex analytical procedure for the characterization of modified zeolite and for the assessment its effects on biological wastewater treatment *Measurement* (a Nemzetközi Méréstechnikai Szövetség tudományos lapja), elküldve: 2005. 09. 27-én).

h. Konferencia előadás

- Princz, P., Marthi, k., Koczka, B., Izvekov, V: Zeolitok felületkezelése, a felületkezelt zeolitok analitikai vizsgálata és alkalmazása a biológiai szennyvíztisztításban *Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia*, Eger, 2005. október 4-6. Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE)
- Princz P., Koczka, B., Marthi, K., Pokol, Gy. and Smith, S. E.: Characterization zeolite modified with cation active polyelectrolyte and its effect on biological waste-water treatment *ZEOLITE' 06 7th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, 16-21 July 2006 Socorro, New Mexico, USA
- Princz, P., Smith S. E.: Complex biological degradability test of pharmaceutical wastewaters, *XVIII IMEKO World Congress: Metrology for a Sustainable Development*, September, 17 - 22, 2006, Rio de Janeiro, Brazil

i. Konferencia Proceedings

- Princz P., Koczka, B., Marthi, K., Pokol, Gy. and Smith, S. E.: Characterization zeolite modified with cation active polyelectrolyte and its effect on biological waste-water treatment *ZEOLITE' 06 7th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, 16-21 July 2006 Socorro, New Mexico USA
- Princz, P., Smith S. E.: Complex biological degradability test of pharmaceutical wastewaters, *XVIII IMEKO World Congress: Metrology for a Sustainable Development*, September, 17 - 22, 2006, Rio de Janeiro, Brazil

j. Előadói ülés a Magyar Kémikusok Egyesületében

- Braun G. (Fachhoch Schule Köln), Kohlheb R. (Uwatech Kft.), Princz P. (Élő Bolygó Kft.): Újabb fejlesztési eredmények a kommunális és ipari szennyvizek tisztításában (METESZ Székház 1027 Budapest, Fő u. 68. I. emelet 109. szoba, 2006. május 30. 14.00 óra)

e. Újságcikk

- a. Népszabadság: Szennyvíztisztítás zeolittal (Ötvös Zoltán, 2006. május 25.)
- b. Technika, Műszaki Szemle: Szennyvíztisztítás felületkezelt zeolittal: takarékos magyar szabadalom (Békés Tamás, 2006. 05, 8. oldal)
- c. Önkormányzat: Lesz-e olcsóbb kommunális szennyvíztisztítás? Hasznosul-e a magyar zeolit készlet? Segít-e a az EU-tól, a NATO-tól, a Gazdasági és Közlekedési Minisztériumtól kapott támogatás? (Princz Péter, 2007. 05., 15. oldal), (3. munkaszakaszhoz)

f. Sajtótájékoztató a Magyar Tudományos Akadémián 2006. 05. 24-én

A sajtótájékoztató eredményeként interjúk készültek a projekt témafelelőseivel (Infó Rádió: Pokol György, Szent István Rádió, Katolikus Rádió, Fix TV: Princz Péter), újságcikkek jelentek meg a projektről (Népszabadság, Nógrád Megyei Hírlap, Green Infó).

g. Részvétel technológia transzfer börzén

A projekt eredményeinek nemzetközi hasznosítása érdekében az - "Integration of Associated Candidate Countries and New Eu Member States in European Research Area by Environmental approaches" projekt keretében - 2006. május 12-én, Bukarestben Princz Péter részt vett egy "Thematic Networking" rendezvényen. A rendezvényen Törökország és Románia, összesen hét intézménye jelentette be érdekltségét a GVOP AKF 0144 sz. projekt eredményeinek hasznosításában.

h. Részvétel lakossági fórumon:

Princz Péter előadást tartott a projekt eredményeinek környezetvédelmi hatásairól Persányi Miklós, Környezetvédelmi Miniszter lakossági fórumán (Cserszegtomaj, 2006. 04. 05.)

i. Projekt honlap

A honlap címe: http://www.living-planet.hu/gvop_akf_0144.html

3. Összefoglalás, észrevételek

A projekt 2. munkaszakaszában megépítettük és teszteltük a „száraz” légfázisos eljárással működő zeolit modifikáló modell-bereendezéseket, valamint az ipari méretű berendezés két változatát. Megvizsgáltuk az egyes berendezésekkel gyártott felületkezelt zeolitok homogenitását, TOC tartalmát, valamint a szennyvizek biológiai bonthatóságára gyakorolt hatását. Az FKZ minőség-ellenőrzésére kidolgozott komplex vizsgálati módszerre szabadalmat jelentettünk be. Széles körben ismertettük és publikáltuk a projekt tudományos, valamint közérdeklődésre számot tartó eredményei.

A projekt szakmai és pénzügyi teljesítése érdekében az Élő Bolygó Kft. 2006. 11. 20-án a KPI-hez írt levelében kérte a projekt eredeti költségtervének és véghatáridejének - 2006. 11. 30-ról 2007. 05. 31-re történő – módosítását. A határidő módosítási kérelem elsődleges oka az volt, hogy a projekt kidolgozását végző konzorcium - a projekt kezdete után 28 hónappal folyósított előlegén kívül – a szerződés szerinti állami támogatást nem kapta meg.



3. MUNKASZAKASZ

Tartalom

	Oldal
1. A projekt 3. munkaszakaszában vállalt feladatok	47
2. A munkaszakaszban elvégzett feladatok	47
2.1 Ipari zeolit modifikáló berendezés	47
2.1.1 A zeolit modifikáló berendezés próbaüzemi vizsgálata	51
2.1.1.1 A zeolit szállítás stabilitásának vizsgálata	51
2.1.1.2 A modifikálószer adagolás stabilitásának vizsgálata	52
2.1.1.3 A porkibocsátás vizsgálata	52
2.1.1.4 Felületkezelt zeolit (KFZ) előállítása és analitikai vizsgálata	60
2.2 Szennyvíztelepi vizsgálatok	64
2.2.1 Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telep	64
2.2.2 A Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepen végzett üzemi kísérletek	69
2.2.2.1 A Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telep (PSZT) bemutatása	69
2.2.2.2 Az egyhónapos próbaüzem FKZ igénye	71
2.2.2.3 Az FKZ adagolás és a mintavételek programja	71
2.2.2.4 Vizsgálati eredmények és azok értékelése	72
2.2.2.4.1 vízminőségi adatok	72
2.2.2.4.2 Iszapminőségi adatok	72
2.2.2.5 Észrevételek, javaslatok	72
2.3 Az FKZ alkalmazásának gazdasági hatásai	73
2.4 A projekt tudományos és közérdeklődésre számot tartó eredményeivel kapcsolatos tevékenység	82
3. Összefoglalás, észrevételek	84
<u>Melléklet</u>	85
A zeolitmodifikáló berendezés műszaki rajzai (9 db)	
Arculat-tábla	

1. A projekt 3. munkaszakaszában vállalt feladatok

A zeolit modifikáló berendezés prototípusával több tonna modifikált zeolitot gyártunk, melynek a szennyvizek biológiai bonthatóságára gyakorolt hatásait - egy szennyvíztisztító telepen – ipari körülmények között - vizsgáljuk. Értékeljük a kidolgozott eljárás és a megépített berendezés alkalmazásával járó gazdasági előnyöket. Gondoskodunk a projekt keretében létrejövő szellemi termékek tulajdonjogának megszerzéséről.

Munkaszakasz célkitűzése(i):

- Zeolit-modifikáló berendezés prototípusának készre-szerelése
- Laboratóriumban és ipari körülmények között bevizsgált modifikált zeolit
- Szabadalmi bejelentés (1)

Az elvégzendő feladatok az alábbiak:

- Üzemi kísérletek
 - a. A berendezéssel gyártott modifikált zeolit minőségének ellenőrzése
 - b. A berendezés működésének ellenőrzése és értékelése
 - c. A nagyobb mennyiségben gyártott modifikált zeolit hatásainak nagyüzemi körülmények között történő vizsgálatára
 - d. Az üzemi tapasztalatok alapján, a berendezésen esetlegesen szükségessé váló módosítások végrehajtása és a berendezés dokumentációjának elkészítése
- A projekt tudományos eredményeivel kapcsolatos teendők
 - a. Szellemi termékjogok védelme

Fentiekén túlmenően folytattuk a felületkezelt zeolit (CAPMZ) minták homogenitás vizsgálatát.

Teljesítés és eredmények felsorolása, dokumentálásának formája

Eredmény	Dokumentálás formája	Nyilvánosságra hozatal módja
Tesztelt ipari berendezés	Prototípus dokumentációval	Projekt honlapján
Laboratóriumban és ipari körülmények között bevizsgált modifikált zeolit	Vizsgálati jelentések	Projekt honlapján
A projekt társadalmi és gazdasági hatásainak bemutatása	Cikk	Országos lapban

2. A munkaszakaszban elvégzett feladatok

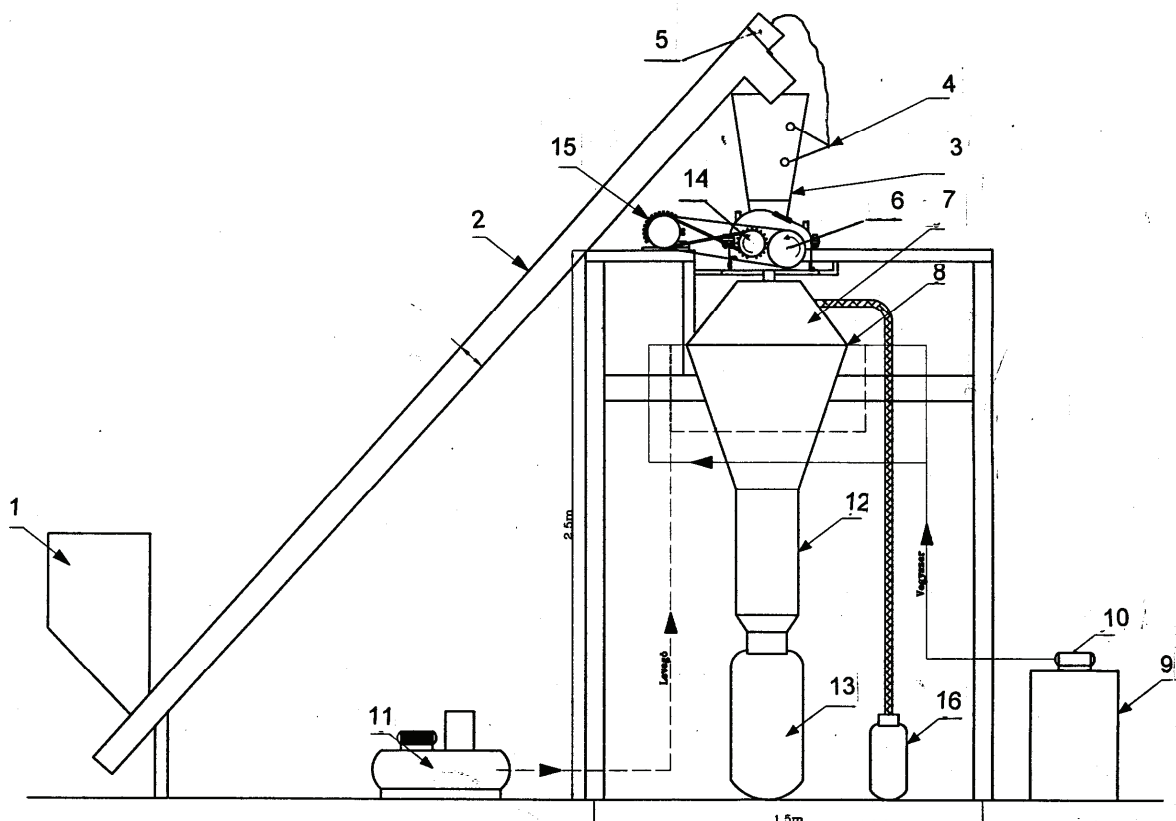
A tárgyidőszakban folytattuk és befejeztük a "záraz" légfázisos felületkezelési eljárással működő zeolit modifikáló berendezés ipari változatának fejlesztését, a felületkezelt zeolit (FKZ) minőségi paramétereinek vizsgálatát és a projekt keretében létrejött szellemi termékek védelmével kapcsolatos tevékenységet. A szennyvíztisztító telepi vizsgálatokhoz az ipari berendezéssel 4 tonna FKZ-t gyártottunk és szerződést kötöttünk a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepet üzemeltető Pilisvörösvári Vízművek Kft-vel. Folytattuk továbbá az FKZ adagolás hatásainak vizsgálatát a Kaposzseki Szennyvíztisztító Telepen.

2.1 Ipari zeolit modifikáló berendezés

A 2. munkaszakaszban kialakított, vályús adagolóhengerrel működő berendezés üzemeltetése során (lásd 6. PEJ) – a modifikációs garat alatt - zeolitpor kiszóródást tapasztaltunk. A szállópor okozta

szennyeződés megszüntetése érdekében a modifikációs garat egyik oldalán – a modifikálószer porlasztása során, a garatba vezetett levegő és az azzal szállított por elvezetésére –nyílást alakítottunk ki, melyet zsákos porleválasztóval kötöttünk össze.

Az átalakított berendezés elvi felépítése az 1. ábrán látható, működése a következő: A kezelendő por alakú zeolitot az alsó tároló tartályba (1) öntjük. A felhordó csiga (2) innen a kezelendő port a puffer tartályba (3) nyomja. A puffer tartályban (3) elhelyezett por szintérzékelők (4) a felhordó csiga motorjának (5) áramkörét, amikor a por szintje a felső érzékelő szintjét eléri, megszakítják, amikor a zeolitpor szintje az alsó érzékelő szintjéig csökken, zárják. Ez az üzemmód biztosítja, hogy a puffer tartályban (3) a por szintje kvázi állandó



1. ábra

Az ipari, vályús adagolóhengerrel működő zeolit-modifikáló berendezés elvi felépítés

legyen. A puffer tartályból (3) a kezelendő por a tartály alján elhelyezett, egyenletes sebességgel forgó, palástján hosszirányban rovátkolt, vályús adagolóhenger (6) bordáin keresztül, aeroszolként hullik a modifikációs garatba (7). A modifikációs garat (7) két oldalán elhelyezett légorlasztós fűvókák (8) a folyadéktartályban (9) elhelyezett felületkezelő szert, folyadékszivattyú (10) segítségével, a modifikációs garatba (7) hullott porra fűjék. A porlasztáshoz szükséges állandó nyomású levegőt (1,5 bar) légkompresszor (11) biztosítja. A felületkezelt zeolitpor a modifikációs garat (7) alján elhelyezett zsákoló egységen (12) keresztül hullva, a zsákoló egységre

(12) erősített zsákban (13) gyúlik össze. A vályús adagolóhenger (6) bordáinak falára esetlegesen lerakódó por eltávolítását és a modifikációs garatba (7) történő juttatását, a vályús adagolóhengerrel ellentétes irányban forgó, azzal párhuzamos tengelyű, tisztító henger (14) biztosítja, mely a vályús adagolóhengernél (6) nagyobb fordulatszámmal forog. A tisztító henger (14) olyan közel helyezkedik el a vályús adagolóhengerhez (6), hogy drótkéféi elérik a bordák legtávolabbi részeit is. A vályús adagolóhengert (6) és a tisztító hengert (14), időben állandó fordulatszámmal, villanymotor (15) forgatja. A modifikációs garatba befűjt levegő porszűrőn (16) keresztül jut vissza a légtérbe.

A berendezés kapacitása a vályús adagolóhenger fordulatszámmal változtatható. A kapacitást a vibrációs asztalú berendezéshez hasonlóan 150 kg_{FKZ}/óra értékre állítottuk be.

A berendezés kialakítása az 1. fényképen látható.



1. fénykép
Az ipari zeolít-modifikáló berendezés

A zeolit modifikáló berendezés dokumentációja: A berendezés műszaki rajzai és elektromos kapcsolása a Mellékletben található. Az egyes szerkezeti elemek es egységek fontosabb adatait az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat **Az ipari zeolit-modifikáló berendezés szerkezeti elemek es egységei**

Egység, szerkezeti elem	Gyártó	Gyári szám	Műszaki adatok
Alsó tároló tartály	Komplex Kft.	KAT01	Anyag: rozsdamentes acél Falvastagság: 1,5 mm Térfogat: 125 - 150 kg zeolit befogadására
Felhordó csiga	Komplex Kft.	KFCs01	Hossz: 6 m Átmérő: 15 cm Teljesítmény: kb. 450 kg/óra zeolit
Puffer tartály	Komplex Kft.	KPT01	Anyag: rozsdamentes acél Falvastagság: 1,5 mm Térfogat: 60 - 70 kg zeolit befogadására
Por szintérezékelők	Bioteam Bt. Kontakta	BPSZÉ01	Típus: Nyomásérzékelős mikrokapcsoló Max. áramerősség: 15 Amper
Felhordó csiga meghajtó motor	Bonfigioli, Italy	631670	Típus: M2SAG 3 phase Ford. szám: 1400/perc Teljesítmény: 0,75 kW Üzemidő: kb. 1 perc 3 percenként
Felhordó csiga meghajtó motorjának hajtóműve	Bonfigioli, Italy	AIL 99684	Típus: E112P49 S2M2SB4
Drótkéféz tisztító henger*	Unichem Kft.	UDT 01	Átmérő: 80 mm Hossz: 860 mm Ford. szám: 90/perc Anyag: rozsdamentes acél
Bütykös tisztító henger*	Unichem Kft.	UBT 01	Átmérő: 80 mm Hossz: 860 mm Ford. szám: 90/perc Anyag: rozsdamentes acél
Profilgumis tisztító henger*	Unichem Kft.	UGT01	Átmérő: 80 mm Hossz: 860 mm Ford. szám: 90/perc Anyag: rozsdamentes acél és gumi
Vályús adagolóhenger	Unichem Kft.	UVAH01	Átmérő: 120 mm Hossz: 860 mm Ford. szám: 60/perc Anyag: rozsdamentes acél
Tisztító henger és vályús adagolóhenger meghajtó villanymotor	Kebantriebs Technik GmbH, Germany	99/4609601	Típus: MOT IP55IMI 33ZGODK 63 K4
Modifikációs garat	Bioteam Bt.	BMG01	Anyag: rozsdamentes acél Falvastagság: 1,5 mm Főbb méretek: lásd Melléklet

Légporlasztásos fúvóka	Lechler GmbH, Germany	-	Típus: 156. 418. xx.11 Laposan permetező, belső keverős
Folyadéktartály	PEMÜ	-	100 literes műanyag
Folyadékszivattyú	JES GmbH, Germany	S26248	Típus: DX8 Con Teljesítmény: 230 W, 0,3 – 1,4 ml/impulzus, 0 – 10 impulzus/sec
Légkompresszor	MECOFER, Italy	28DV504TE OO33	Típus: B330-50 Teljesítmény: 400 L/perc, 2,2 kW Ford. szám: 1450/perc Max. nyomás: 10 bar Üzemi nyomás: 1,5 bar
Zsákoló egységen	Bioteam Bt.	BT ZS01	Anyag: rozsdamentes acél Falvastagság: 1,5 mm Főbb méretek: lásd Melléklet
Zsák			Méret: EU szabvány szerinti, 25 kg-os Anyag: polietilén
Porleválasztó	Unichem Kft.		Magasság: 800 mm Átmérő: 480 mm Anyag: rozsdamentes acél Szűrőszövet: EMTEK 50 mikron
Rotaméter	Unirota Kft.	04212-672	Méréstartomány: 1 – 15 L/óra
Állványzat	Élő Bolygó Kft.	-	Idomacél, 30 – 30 mm

Megjegyzés: * A három különböző tisztító henger közül a drótkéfés került véglegesen beépítésre

2.1.1 A zeolit modifikáló berendezés próbaüzemi vizsgálata

2.1.1.1 A zeolit szállítás stabilitásának vizsgálata

A vizsgálatokra 14 alkalommal került sor, melyek során a zeolit adagolás stabilitását 3 - 4 órán keresztül vizsgáltuk. A stabilitás vizsgálatok az alábbi napokon kerültek elvégzésre:

1.	2007. 01. 24.	2.	2007. 01. 25.	3.	2007. 01. ,29.
4.	2007. 01. 30.	5.	2007. 02. 01.	6.	2007. 02. 02.
7.	2007. 02. 07.	/.	2007. 02. 08.	9.	2007. 02. 09.
10.	2007. 02. 15.	11.	2007. 02. 20.	12.	2007. 03. 021.
13.	2007. 03. 27.	14-	2007. 03. 28.		

A berendezés szállító csigája - a forgó vályús adagolóhenger segítségével - óránként 150 kg zeoliton képes a modifikációs garatba juttatni, ami azt jelenti, hogy a berendezés kapacitása felületkezelt zeolitra (FKZ) (150kg +5%)/óra. (Az FKZ mennyisége a zeolithoz adott modifikálószer mennyisége miatt 5%-kal nagyobb a zeolit tömegénél.)

A stabilitás vizsgálatok során a berendezést – modifikálószer adagolás nélkül - napi 4 órában üzemeltettük. Mintavételre – a zsákoló egység alján összegyűlt zeolit tömegének meghatározására - 20 percenként került sor. A zeolit tömegmérések eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat adataiból látható, hogy a zeolit adagoló átlagos teljesítménye időben, az egyes vizsgálatok során néhány kg-ot változott. A változások egyrészt a zeolit nedvességtartalmával összefüggésben változó

szállítási tulajdonságokkal, másrészt a vályús adagolóhengerre tapadó zeolit réteggel magyarázhatók. Ez utóbbit alátámasztja, hogy a vályús adagolóhenger megtisztítását követően (5. és 10. sz. kísérlet) a szállított zeolit mennyisége növekedett. Az említett változások azonban – tekintve, hogy a szállított mennyiség szórása rendkívül alacsony érték – nem befolyásolják a berendezés használhatóságát. Célszerűnek látszik viszont minden munkanap elején 1 – 2 húszperces vizsgálattal meghatározni a szállított zeolit tömegáramát, és ennek megfelelően beállítani a modifikálószer adagolásának aktuális tömegáramát.

A szállított zeolit tömegáramának időbeli alakulását szemlélteti a 2. ábra. Látható, hogy a szállított zeolit mennyisége időben lassan csökken, a berendezés tisztítása után azonban megemelkedik.

2.1.1.2 A modifikálószer adagolás stabilitásának vizsgálata

A modifikálószer adagolás stabilitásának vizsgálatára a 3.1.1.1 fejezetben megadott napokon történt. Annak érdekében, hogy a stabilitás vizsgálatok során ne menjen veszendőbe nagymennyiségű zeolit és modifikálószer, a porlasztó fűvókákat kivettük a modifikációs kamrából és a modifikálószerrel, ismételt felhasználásra visszavezettük a modifikálószer elkészítésére szolgáló műanyag tartályba.

A stabilitás vizsgálatok eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze és a 3. ábrán mutatjuk be. Az adataiból látható, hogy a modifikálószer adagolásának stabilitása kiválóan mondható, a 20 perces időszakok alatt szállított folyadék mennyisége egy esetben sem tért el $\pm 0,1$ kg-nál nagyobb értékkel az optimális 2,50 kg-os értéktől. Meg kell említeni azonban, hogy a pneumatika által szállított modifikálószer térfogatáramának pillanatnyi értékét rendszeresen ellenőriztük a berendezés rotaméterén, és a mutatott értéket a pneumatika nyomásszabályozójával rendszeresen 130 ml/perc értékre állítottuk. (A 130 ml/perc térfogatáram számítása a következő: $2,50 \text{ kg}/20 \text{ perc} \times 1,04 \text{ kg/L} \times 1000$).

2.1.1.3 A porkibocsátás vizsgálata

A zeolitkezelő berendezés modifikáló kamrájába a légkompresszor – a modifikálószer porlasztása érdekében – nagymennyiségű levegőt nyom, amely zsákos porszűrőn keresztül jut vissza a légtérbe. A zeolitpor-leválasztás hatékonyságát a szűrőn áthaladt levegő portartalmának meghatározásával ellenőriztük. A porméréseket az alábbiak szerint végeztük: A zsákos porleválasztó, szabad, légtérbe vezető, csonkjához egy levegő rotamétert csatlakoztattunk, a modifikálószer tartályba csapvizet töltöttünk, majd bekapcsoltuk a légkompresszort és a folyadékszivattyút. 10 perc elteltével, 15 percentenként leolvastuk a rotaméter állását. Három leolvasás után leállítottuk a légkompresszort és a folyadékszivattyút, a porleválasztóról eltávolítottuk a rotamétert, és helyére egy - 37 mm átmérőjű, 5 mikrométer pórusméretű szűrőlappal szerelt – szűrőegységet erősítettük. Bekapcsoltuk a zeolit felhordó csiga és a vályús adagolóhenger motorjait, valamint a légkompresszort és a folyadékszivattyút. 60 perc elteltével a motorokat, a légkompresszort és a folyadékszivattyút leállítottuk, majd meghatároztuk a szűrőlapon összegyűlt, nedves zeolitpor tömegét. A nedves zeolitpor tömegéből - a nedvességtartalom és a vizsgálat ideje alatt a szűrőn áthaladt levegő mennyisége alapján - meghatároztuk a berendezésből 1 óra alatt távozó száraz szállópor mennyiségét. A vizsgálati eredményeket a 4. táblázatban foglaltuk össze. Az adatokból látható, hogy a berendezésből távozó levegőben a szállópor koncentrációja minden esetben 130 mg/m^3 alatti érték, az 1 óra alatt kibocsátott szállópor mennyisége nem haladja meg a 900 mg-ot. Mindkét érték alacsonyabb a 14/2001. számú - a légszennyezettségi határértékeket rögzítő - közös KöM-EüM-FVM rendeletben megadott értékeknél (150 mg/m^3 , 500 g/óra). 0,2.

2. táblázat

A zeolit szállítás stabilitásának vizsgálata

Vizsgálat sorszáma	Tömegmérés időpontja (perc)	Szállított zeolit tömege (kg)	Átlag	Szórás	Megjegyzés
1.	20	49,0	49,9	1,0	
	40	51,5			
	60	52,0			
	80	50,0			
	100	50,5			
	120	50,0			
	140	49,5			
	160	49,0			
	180	50,0			
	200	48,5			
220	49,0	48,4	0,8		
240	49,5				
20	48,5				
40	49,0				
60	49,5				
80	48,5				
100	48,0				
120	47,5				
140	47,0				
160	49,0				
180	49,5	48,2	1,1		
200	48,5				
220	48,0				
240	47,5				
20	47,5				
40	48,0				
60	49,0				
80	47,0				
100	49,5				

3. táblázat

A modifikálószersz adagolás vizsgálata

Tömegmérés időpontja (perc)	Szállított modifikálószersz tömege (kg)	Átlag	Szórás	Megjegyzés
20	2,50	2,50	0,1	Rota-állítás
40	2,58			
60	2,60			
80	2,50			
100	2,54			
120	2,50			
140	2,46			
160	2,45			
180	2,50			
200	2,44			
220	2,41	2,47	0,1	Rota-állítás
240	2,48			
20	2,43			
40	2,54			
60	2,50			
80	2,43			
100	2,40			
120	2,48			
140	2,55			
160	2,45			
180	2,48	2,49	0,1	Rota-állítás
200	2,43			
220	2,40			
240	2,62			
20	2,38			
40	2,59			
60	2,45			
80	2,40			
100	2,50			

10.	80	47,5	50,3	Zeolit felhordó csiga megtisztítva a kísérlet sorozat elején	1,0	0,8	50,5	48,7	0,7	2,52	0,1	80	2,38	Rota-állítás
	100	49,0	2,45											
	120	50,0	2,50											
	140	48,0	2,62											
	160	50,0	2,60											
	180	50,5	2,53											
	200	51,0	2,43											
	220	51,5	2,58											
	240	51,0	2,40											
	20	52,5	2,63											
	40	51,0	2,55											
	60	51,0	2,55											
	80	51,5	2,50											
	100	51,5	2,58											
	120	50,5	2,53											
	140	50,0	2,50											
160	49,5	2,48												
180	51,0	2,55												
200	49,0	2,45												
220	49,5	2,48												
240	49,0	2,43												
11.	20	51,0	50,5	0,8	2,54	0,0	20	2,55						
	40	52,0					40	2,60						
	60	51,0					60	2,55						
	80	51,0					80	2,50						
	100	50,5					100	2,53						
	120	50,0					120	2,55						
	140	49,5					140	2,48						
	160	50,0					160	2,50						
	180	50,0					180	2,61						
	200	51,0					200	2,55						
	220	50,0					220	2,55						
	240	49,5					240	2,48						
	20	49,0					20	2,50						
	40	49,0					40	2,45						
	12.	20					49,0	48,7	0,7	2,47	0,1	20	2,50	
		40					49,0	48,7	0,7	2,47	0,1	40	2,45	

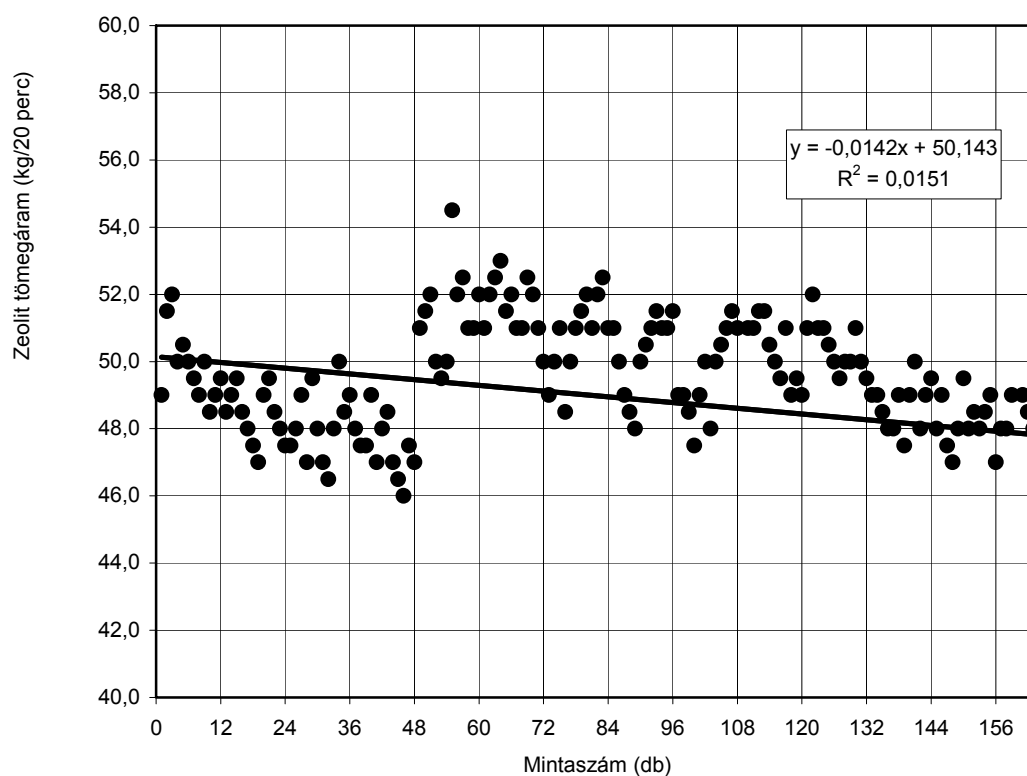
4. táblázat

Az ipari zeolit-modifikáló berendezés por-emissziójának vizsgálata

Mintavétel napja (2007. év)	Rotaméter állása (liter/perc)			Szállított levegő átlagos értéke (m ³ /óra)	Szűrőlap tömege (mg) szűrési idő: 60 perc		Kiszűrt por tömege (mg)		Por-emisszió (mg/m ³)		Por-emisszió (mg/óra)	
	15 perc	30 perc	45 perc		Szűrés előtt	Szűrés után	Nedvesen	Szárason	Nedves	Száras	Nedves	Száras
04. 17.	116	115	117	6,96	85	950	865	822	124	118	865	822
04. 18.	114	116	113	6,86	83	810	727	691	106	101	727	691
04. 19.	109	113	110	6,64	82	865	783	744	118	112	783	744
04. 19.	112	110	113	6,70	80	795	715	679	107	101	715	679
04. 20.	114	114	112	6,80	81	890	809	769	119	113	809	769
04. 23.	109	112	108	6,58	81	842	761	723	116	110	761	723
04. 24.	108	108	114	6,60	82	901	819	778	124	118	819	778
04. 25.	115	109	110	6,68	85	882	797	757	119	113	797	757
04.26.	109	108	114	6,62	82	901	819	778	124	118	819	778
05. 02.	115	110	114	6,78	83	854	771	732	114	108	771	732
05. 03.	119	120	117	7,12	83	1003	920	874	129	123	920	874
05. 04.	116	120	122	7,16	84	925	841	799	117	112	841	799
05. 07.	120	119	117	7,12	84	985	901	856	127	120	901	856
05. 08.	116	113	110	6,78	85	921	836	794	123	117	836	794
05. 09.	115	112	110	6,74	83	798	715	679	106	101	715	679
05. 10.	110	115	111	6,72	85	890	805	765	120	114	805	765
05. 11.	110	113	111	6,68	84	794	710	675	106	101	710	675

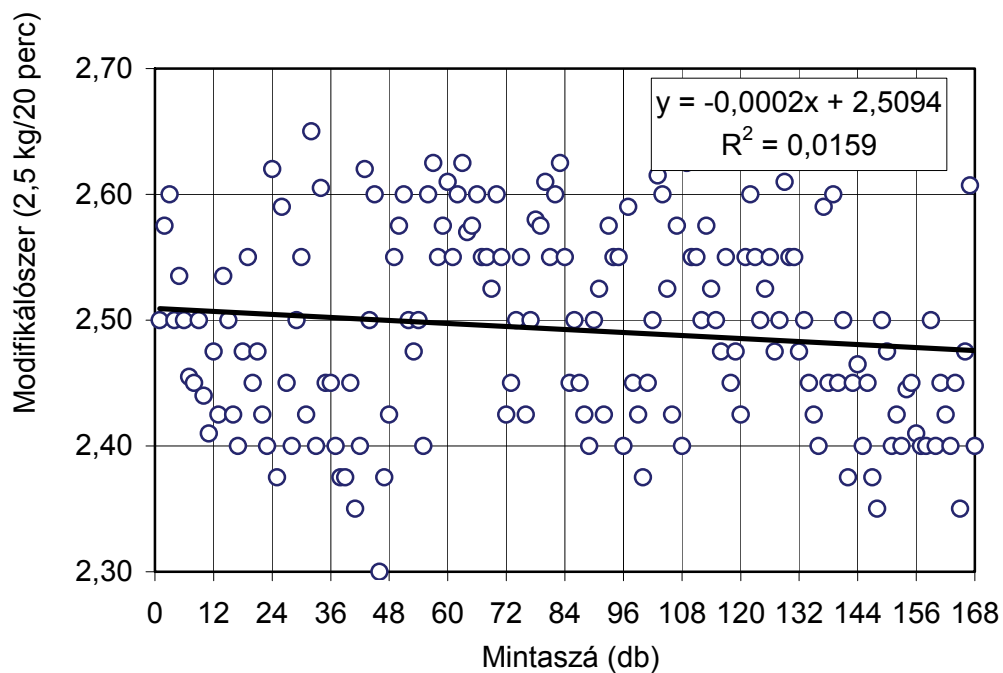
Megjegyzés: A mintavétel (szűrés) ideje 60 perc

A nedves portartalom értékeit, a száraz értékekből - a kezelés során a zeolitporhoz adott 5 % nedvesség tartalom figyelembe vételével - számítással határoztuk meg



2. ábra

Az egyes vizsgálatok során mért zeolit tömegáram értékek a mintavételi idő, ill. a mintaszám függvényében



3. ábra

Az egyes vizsgálatok során mért modifikálószer tömegáram értékek a mintavételi idő, ill. a mintaszám függvényében

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10
11	12	13	13	15
16	17	18	19	20
21	22	23	24	25

4. ábra
Mintavételi helyek a kiterített FKZ mintából

2.1.1.4 Felületkezelt zeolit (KFZ) előállítás és analitikai vizsgálata

A stabilitás vizsgálatok befejeztével a modifikálószer porlasztására szolgáló fűvókákat visszahelyeztük a modifikációs kamrába, és 1 óra alatt 150 kg FKZ-t gyártottunk. Az FKZ minőség vizsgálatait az utolsó 20 percben vett 50 kg-nyi mintából végeztük. A vizsgálatok a TOC tartalomra, a biológiai bonthatóságra és az eleveniszap ülepedettségére (Sludge Volume Index) gyakorolt hatás meghatározására terjedtek ki. A vizsgálatokat 25 mintából végeztük. Az egyes minták képzése oly módon történt az 50 kg-os FKZ-ből, hogy azt egyenletesen egy 1 x 1 méteres lapra terítettük ki. A kiterített FKZ-t – a 4. ábra szerint - 25 egyenlő részre osztottuk. Az analízisekre történő mintavétel az egyes, 20 x 20 cm-es négyzetek középső részéről történt.

TOC mérések

A vizsgálatok, melyek eredményeit az 5. táblázatban foglaltuk össze, termikus TOC mérővel (SHIMADZU gyártmány TOC-VCPH type Total Organic Carbon Analyzer with SSM-5000A type solid sampler) szilárd fázisban kerültek elvégzésre. A mért TOC értékek átlaga 4,2 mg/g, A 25 minta TOC tartalmából számított szórásérték 0,2.

5. táblázat

Felületkezelt zeolitminták TOC tartalma

A minta sorszáma	A minta TOC tartalma (mg/g)	A minta sorszáma	A minta TOC tartalma (mg/g)	A minta sorszáma	A minta TOC tartalma (mg/g)
1	4,1	10	3,9	19	4,3
2	4,3	11	4,1	20	4,3
3	4,4	12	3,9	21	4,1
4	4,1	13	3,9	22	4,2
5	3,9	14	4,2	23	4,3
6	4,2	15	4,3	24	4,0
7	4,0	16	4,1	25	4,3
8	4,4	17	4,2		
9	4,2	18	4,4		
Átlag					4,2
Szórás					0,2

Biológiai bonthatóságra gyakorolt hatás

Az FKZ minták hatását - a szerves szennyezők biokémiai lebontására, szakaszos és folyamatos körülmények között, respirométerben vizsgáltuk. Az egyes vizsgálatok az alábbiak szerint kerültek kivitelezésre:

Szakaszos kísérletek: 3 g eleveniszapot és 300 mg FKZ-t 1 liter, a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepről származó szennyvízhez adtunk. A szuszpenziót folyamatosan levegőztettük, és 12 óra elteltével szűrt mintákból meghatároztuk a KOI, BOI₅, NH₄-N és az összes foszfor értékét, valamint eredeti mintákból a lebegőanyag tartalmát.

Folyamatos kísérletek: 6 g eleveniszapot és 600 mg, 25 zeolitminta átlagából képzett, módifikált zeolitot a respirométer biológiai reaktorába öntött 2 liter - a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepről származó - szennyvízhez adtunk. A reaktort folyamatosan levegőztettük, és folyamatosan - 4 liter/nap térfogatáram mellett - szennyvízzel tápláltuk (tartózkodási idő: 12 óra). A tisztított szennyvizet a készülék utóülepítőjéből ugyanilyen térfogatárammal távolítottuk el. 24 órás felfutási idő után 1 g/nap iszapelvételel alkalmaztunk, és mértük a tisztított víz minőségi jellemzőit a szakaszos kísérleteknél megadott komponensekre.

A szakaszos kísérleteket 25+1 mintából (25 db FKZ zeolit, 1 db kontrol) egyidőben végeztük. Az egyidejű vizsgálatokra a mérési eredmények jobb összehasonlíthatósága érdekében volt szükség. Az, az eleveniszap aktivitása időben ugyanis jelentősen változhat, és a szennyvíztisztító telepről sem valószínű, hogy különböző időpontokban azonos aktivitású eleveniszapot sikerül gyűjteni.

A folyamatos respirometriás kísérleteknél - melyekből kettőt (1 db FKZ, 1 db kontrol) végeztünk - fenti problémát nem sikerült elkerülni, tekintve, hogy a vizsgálatokhoz használt respirométer egycsatornás. Szennyvíz és iszap mintavételre két alkalommal került sor

A szakaszos és a folyamatos kísérletekhez egyaránt a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telep eleveniszapját használtuk. Mintavételi időpontok a következők voltak: 2007. 03. 22. és 2007. 03. 26.

A szakaszos vizsgálatok eredményeit a 6. táblázatban foglaltuk össze. Az eredmények azt mutatják, hogy az FKZ – a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telep esetében, a vizsgált paraméterek vonatkozásában - 22 – 33 %-kal javítja a kezelt víz minőségi paramétereit, valamint 39 %-kal az iszap ülepedettségét. A különböző FKZ mintákkal kapott mérési eredmények szórása 0 – 9,4 között mozog. A helyenként magas szórásértékek valószínűleg - a meglehetősen komplikált vizsgálati módszer – rossz reprodukálhatóságával magyarázhatók.

A folyamatos respirometriás kísérletek eredményeit a 7. táblázatokban foglaltuk össze. Az adatokból látható, hogy a kezelt víz minőségi jellemzői 36 - 40%-kal javultak a kontrolhoz képest. Ez a javulás szignifikánsan nagyobb a szakaszos kísérletekhez tartozó értékeknél. Az SVI tekintetében nincs különbség a szakaszos és a folyamatos kísérletek eredményei között.

6. táblázat

Szakaszos biológiai bonthatósági kísérletek

Szennyvízminta	Szennyvízbe adagolt FKZ minta száma	KOI (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	Kjeldahl-N (mg/L)	Összes-P (mg/L)	Levegőanyag (mg/L)	SVI (g/ml)
Befolyó	-	1120	820	79	114	19,5	1140	170
Elfolyó	Nincs FKZ	165	90	58	69	4,2	110	
	1	125	61	39	49	2,7	68	134
	2	130	52	38	51	2,5	72	101
	3	120	50	38	48	2,8	74	95
	4	118	55	40	55	2,4	64	105
	5	123	59	37	45	2,7	70	107
	6	134	62	42	46	2,9	65	98
	7	131	67	39	49	2,5	66	95
	8	136	50	40	50	3,0	73	100
	9	125	55	41	52	2,9	80	103
	10	125	62	42	50	2,9	69	110
	11	130	65	42	53	3,1	75	95
	12	134	60	28	49	3,0	77	108
	13	138	60	37	50	3,0	78	100
Elfolyó	14	125	48	40	48	3,1	65	94
	15	121	55	37	47	2,5	70	99
	16	120	61	39	49	2,8	73	92
	17	125	49	39	53	2,7	68	109
	18	131	65	38	53	2,9	68	104
	19	127	50	14	50	2,7	74	106
	20	130	50	40	46	3,1	70	104
	21	125	61	39	4*	3,1	77	99
	22	138	49	42	47	2,5	69	95
	23	140	54	38	45	2,9	64	110
	24	145	58	75	49	2,6	73	106
	25	135	61	43	52	2,9	79	108
	Átlag	129,2	56,8	39,5	49,4	2,8	71,2	103,1
	Szórás	7,0	5,8	9,4	2,7	0,2	4,8	8,5
Átlagos javulás (%)		21,7	36,9	31,9	28,4	33,3	35,3	39,4

Kísérleti paraméterek

Szennyvíz- és iszapminta eredete:

Pilisvörösvári Szennyvíztisztító telep

Mintavétel ideje

2007. 03. 22.

Tartózkodási idő a levegőztetett lombikban:

12 óra

Eleveniszap koncentrációja a szennyvízben:

3.0 gszáraz eleveniszap/Lszennyvíz

Homogenitás vizsgálat

A homogenitás vizsgálatokra - a projekt első két munkaszakaszában kidolgozott - termogravimetria-tömegspektrometria (TG-MS) mérés technika alkalmazásával került sor. A különböző léptékű berendezésekben gyártott modifikált zeolitból 3 - 3 db párhuzamos mintát vettünk, melyeknek elvégeztük a TG-MS vizsgálatát. Mindegyik mintánál 2 párhuzamos mérést végeztünk így egy-egy berendezésben gyártott FKZ statisztikai jellemzőit 6 mérés eredményéből számítottuk ki. A mérési eredményeket a 8. táblázatban foglaltuk össze

7. táblázat Folyamatos respirometriás biológiai bonthatósági kísérletek

Szennyvízminta	Szennyvízbe adagolt FKZ minta száma	KOI (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	Kjeldahl-N (mg/L)	Összes-P (mg/L)	Lebegőanyag (mg/L)	SVI (g/ml)
Befolyó	-	1120	820	79	114	19,5	1140	
Elfolyó	Nincs FKZ	165	90	58	69	4,2	110	170
	1-25 átlag	115	54	37	45	2,5	68	103
Javulás (%)		30,3	40,0	36,2	34,8	40,5	38,2	39,4

Kísérleti paraméterek

Szennyvíz- és iszapminta eredete:	Pilisvörösvári Szennyvíztisztító telep
Mintavétel ideje	2007. 03. 26.
Biológiai reaktor térfogata:	2.000 ml
Tartózkodási idő a biológiai reaktorban:	12 óra
Eleveniszap koncentrációja a szennyvízben:	3.0 g _{száraz eleveniszap} /L _{szennyvíz}
Mintázás kezdete:	24 órával a kísérletek kezdetét követően
Izap-elvételi ráta (a felfutási időszak után):	1g/nap
FKZ koncentráció a befolyó szennyvízben:	30 mg _{FKZ} /L _{szennyvíz}

8. táblázat „Száraz légfázisban” technológiával, különböző méretű berendezésekben készült, felületkezelt zeolit minták TG-MS vizsgálatának eredményei

Minta sor-szám ⁰	A vizsgált minta fajtája az üzemi méret szerint								
	Deszka modell			Félüzemi			Ipari		
	bemérés mg	csúcs-terület	terület/bemérés	bemérés mg	csúcs-terület	terület/bemérés	bemérés mg	csúcs-terület	terület/bemérés
1	31,8805	1,55x10 ⁻⁷	4,87x10 ⁻⁹	29,6330	1,73x10 ⁻⁸	5,84x10 ⁻¹⁰	30,8091	1,08x10 ⁻⁸	3,51x10 ⁻¹⁰
2	30,4490	1,49x10 ⁻⁷	4,89x10 ⁻⁹	29,8658	1,30x10 ⁻⁸	4,37x10 ⁻¹⁰	31,5692	1,09x10 ⁻⁸	3,45x10 ⁻¹⁰⁷
3	29,9901	1,64x10 ⁻⁷	5,48x10 ⁻⁹	27,9727	8,14x10 ⁻⁹	2,91x10 ⁻¹⁰	31,6706	1,06x10 ⁻⁸	3,33x10 ⁻¹⁰⁷
4	29,8016	1,33x10 ⁻⁷	4,46x10 ⁻⁹	29,8659	9,03x10 ⁻⁹	3,02x10 ⁻¹⁰	30,3610	8,98x10 ⁻⁹	2,96x10 ⁻¹⁰⁷
5	29,8537	1,31x10 ⁻⁷	4,39x10 ⁻⁹	31,2981	1,13x10 ⁻⁸	3,61x10 ⁻¹⁰	31,6813	1,06x10 ⁻⁸	3,36x10 ⁻¹⁰⁷
6	31,1800	1,65x10 ⁻⁷	5,29x10 ⁻⁹	30,3739	1,09x10 ⁻⁸	3,57x10 ⁻¹⁰	31,4114	1,13x10 ⁻⁸	3,58x10 ⁻¹⁰⁷
átlag			4,90x10 ⁻⁹			3,50x10 ⁻¹⁰			3,34x10 ⁻¹⁰⁷
szórás			4,86x10 ⁻¹⁰			5,80x10 ⁻¹¹			2,33x10 ⁻¹⁰¹
relatív szórás, %			9,91 %			16,59 %			6,99 %

A három különböző léptékű berendezésben gyártott FKZ-ból vett minták relatív szórásait összehasonlítva látható, hogy az ipari méretű berendezésben érhető el a legjobb homogenitás. A félüzemi berendezésre kapott nagy relatív szórás értékek azzal magyarázhatók, hogy a zeolit por mozgása a félüzemi vibrációs asztalon nem volt egyenletes, következésképpen a modifikációs kamrába hulló „zeolit függöny” vastagsága sem lehetett konstans.

Vizsgálatok Fourier transzformációs infravörös (IR) spektroszkópiai módszerrel

Az első két munkaszakaszban végzett IR-spektroszkópiai vizsgálatok célja annak megállapítása volt, hogy a különböző technológiai eljárások és modifikálószerkezetek milyen változásokat okoznak a zeolitok felületi szerkezetében. Az IR spektrumok elemzése alapján

megállapítottuk, hogy a száraz légfázisú kezelési módszer a leghatékonyabb. Jelen munkánk a „száraz légfázisú” technológia szerint, három különböző léptékű berendezésben CAP modifikálószerrel bevont zeolit minták vizsgálata volt. A méréseket a deszkamodell (D1, D2, D3), a félüzemi (F1, F2, F3) és az ipari berendezéssel (I1, I2, I3) gyártott 3 - 3 párhuzamos mintából végeztük kálium-bromidos pasztillázással, Perkin-Elmer Fourier transzformációs infravörös spektrométeren, $4.000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ tartományban, 4 cm^{-1} optikai felbontás mellett.

A felvett spektrumokat először a bemérési tömegre normáltuk, majd előállítottuk második deriváltjukat. A homogenitásra vonatkozó információt a CAP modifikálószerben lévő CH_3 - és CH_2 -csoportokhoz rendelhető 2.832 és 2.943 cm^{-1} -nél megjelenő elnyelési sávok intenzitás arányából (A_{2852}/A_{2943}) számítottuk. Mivel szennyeződések formájában a természetes zeolit (vakminta) is tartalmaz szerves vegyületeket, ennek a mérését is elvégeztük. A kapott eredményeket a 9. táblázat tartalmazza. A táblázat adatai, – hasonlóan a TG-MS vizsgálatok eredményeihez, azt mutatják, hogy a legjobb minőségű - legkisebb szórást és relatív szórást mutató - felületkezelt zeolit az ipari berendezésben állítható elő.

9. táblázat CAP modifikálószerrel borított különböző méretű berendezésben gyártott zeolitminták homogenitása IR csúcs intenzitások arányaiból számítva

Minta	A_{2852}/A_{2943}	Átlag	Szórás	Relatív szórás (%)
vak	0,52	-	-	-
D1	1,5	1,70	0,53	31
D2	2,3			
D3	1,3			
F1	1,3	1,17	0,12	9,9
F2	1,1			
F3	1,1			
IP1	1,3	1,33	0,06	4,3
IP2	1,4			
IP3	1,3			

2.2 Szennyvíztelepi vizsgálatok

Az ipari zeolit-modifikáló berendezésben előállított FKZ hatásainak ipari körülmények közötti vizsgálatára a Kaposszekcsői és a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepeken került sor. Az FKZ alkalmazásának gazdasági hatásait a Szentendrei Szennyvíztisztító Telep példáján mutatjuk be.

2.2.1 Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telep

A Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telepen, melynek hidraulikus terhelése $250 - 300 \text{ m}^3/\text{nap}$, az FKZ adagoláson alapuló kísérletek 2006 augusztusában kezdődtek, és jelenleg is folyamatban vannak. A telep FKZ igénye $5 \text{ kg}/\text{nap}$. A telepet és az FKZ adagolásra szolgáló forgótárcsás adagolót a 2. és a 3. fényképen mutatjuk be.

A vizsgálati eredményeket a 10. táblázatban foglaltuk össze. A BOI_5 , KOI , $\text{NH}_4\text{-N}$, összes-P és a lebegőanyag értékekben bekövetkezett változásokat az 5 – 9. ábrákon is bemutatjuk. (Az ábrákon a FKZ adagolás kezdetét piros vonal jelzi.) Látható, hogy FKZ hatására mind az öt paraméter értéke szignifikánsan csökkent a telepről elfolyó, tisztított vízben. Az FKZ alkalmazás gazdasági hatásait – mivel az üzemeltető az elmúlt időszak bírság és környezetterhelési adatait nem bocsátotta rendelkezésünkre, nem tudjuk számszerűsíteni. Azt azonban elmondhatjuk, hogy az FKZ alkalmazása napi

500 Ft (1 kg FKZ ára: 100 Ft) költséget jelent az üzemeltetőnek, aki az FKZ adagolást – a gazdasági előnyökre való tekintettel - a jövőben is fenn kívánja tartani.



2. fénykép

A Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telep anoxikus és aerob medencéje



3. fénykép

FKZ adagoló a Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telepen

10. táblázat

Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telep vízminőségi adatai

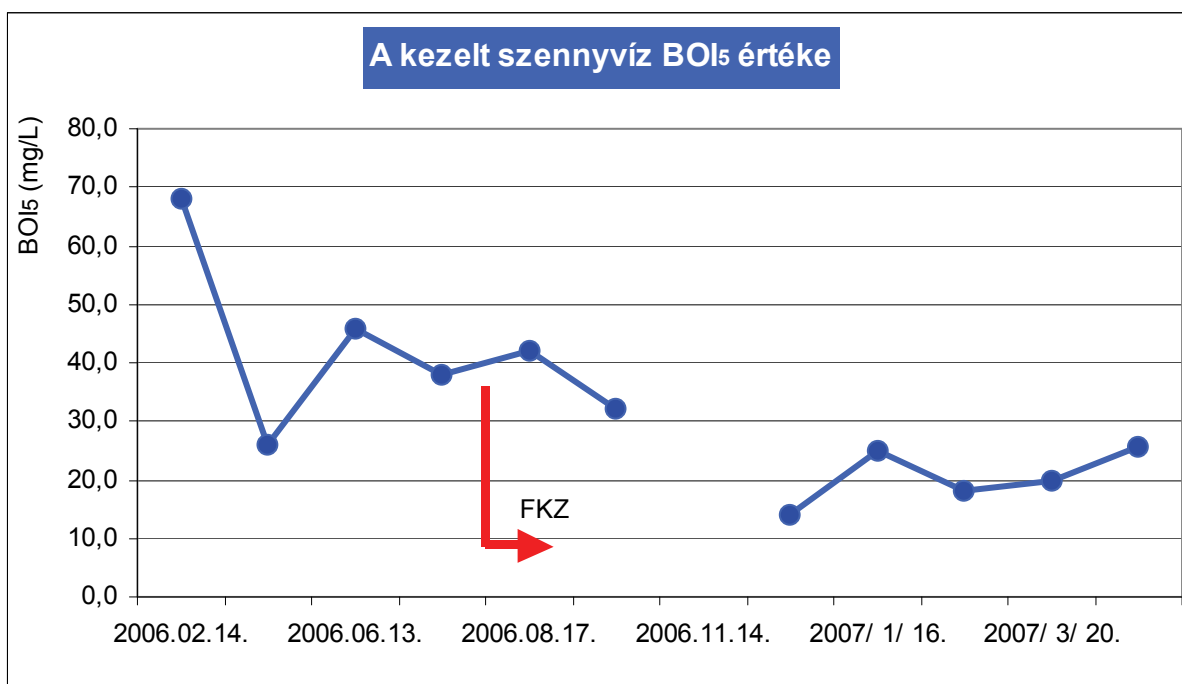
Mintavétel napja	Szennyvíz típusa	Lebegőanyag	Összes só	pH	NH ₄ -N	NO ₃	KO _{1cr}	Összes-P	SZOE	BOI ₅	Összes-N	NO ₂	Összes szerves-N
2006.02.14.	Befolyó	445,0	514,0	8,1	83,0	3,7	600,0	21,0	39,0	600,0	102,0	3,7	85,0
2006.04.18.	Befolyó	470,0	538,0	8,0	100,0	2,0	832,0	14,4	55,0	580,0	108,0	0,0	100,0
2006.06.13.	Befolyó	534,0	494,0	8,1	76,0	<0,8	594,0	9,0	8,5*	360,0	88,0	<0,01	76,0
2006.08.15.	Befolyó	310,0	500,0	7,9	64,0	2,0	454,0	9,9		450,0	74,0	0,4	65,0
2006.08.17.	Befolyó	473,0	474,0	7,9	73,0	3,2	469,0	11,2	28*	320,0	81,0	0,5	74,0
2006.10.17.	Befolyó	232,0	790,0	7,8	89,0	1,2	665,0	14,0	49*	480,0	93,0	<0,01	93,0
2006.11.14.	Befolyó	129,0	408,0	8,2	115,0	1,3	611,0	14,0	54*	440,0	129,0	<0,01	115,0
2006.12.12.	Befolyó	180,0	464,0	8,1	109,0	1,3	960,0	11,3	48,0	420,0	115,0	<0,01	109,0
2007.01.16.	Befolyó	588,0	220,0	8,1	68,0	1,5	668,0	9,0	59,0	580,0	71,0	0,0	68,0
2007.02.13.	Befolyó	373,0	530,0	7,9	77,0	2,7	645,0	10,2	44,0	340,0	86,0	0,0	78,0
2007.03.20.	Befolyó	359,0	418,0	8,0	88,0	2,7	534,0	13,5		480,0	92,0	n.d.	89,0

Mintavétel napja	Szennyvíz típusa	Lebegőanyag	Összes só	pH	NH ₄ -N	NO ₃	KO _{1cr}	Összes-P	SZOE	BOI ₅	Összes-N	NO ₂	Összes szerves-N
2006.02.14.	Elfolyó	216,0	574,0	8,0	57,0	8,1	119,0	33,0	4,0*	68,0	70,0	0,4	59,0
2006.04.18.	Elfolyó	40,0	540,0	8,0	46,0	7,3	64,7	7,6	<3*	26,0	51,0	1,2	48,0
2006.06.13.	Elfolyó	142,0	538,0	8,1	20,4	10,7	121,0	6,9	3,5*	45,8	30,0	5,6	24,5
2006.08.15.	Elfolyó	132,0	528,0	7,9	4,3	47,0	86,0	6,7		38,0	16,9	1,4	14,0
2006.08.17.	Elfolyó	188,0	506,0	7,9	4,8	43,0	85,0	6,7	<3*	42,0	16,0	1,4	13,4
2006.10.17.	Elfolyó	56,0	632,0	7,7	1,4	62,0	86,0	6,0	<3*	32,0	19,0	2,0	16,1
2006.11.14.	Elfolyó	25,0											
2006.12.12.	Elfolyó	10,0	542,0	8,0	0,4	52,0	20,0	5,2	<3*	14,0	15,0	0,5	12,7
2007.01.16.	Elfolyó	20,0	578,0	7,9	5,6	67,0	70,0	5,4	<3	25,0	28,0	3,5	24,0
2007.02.13.	Elfolyó	30,0	478,0	8,1	1,4	45,0	67,6	4,1	<3	18,0	15,1	2,1	12,2
2007.03.20.	Elfolyó	25,0	440,0	7,7	6,6	72,0	36,0	3,3	<3	20,0	29,0	3,8	26,0
2007.04.17.	Elfolyó	73,0	304,0	8,0	1,4	55,0	56,4	4,1	<3	25,6	16,1	2,6	14,7

Magyarázat

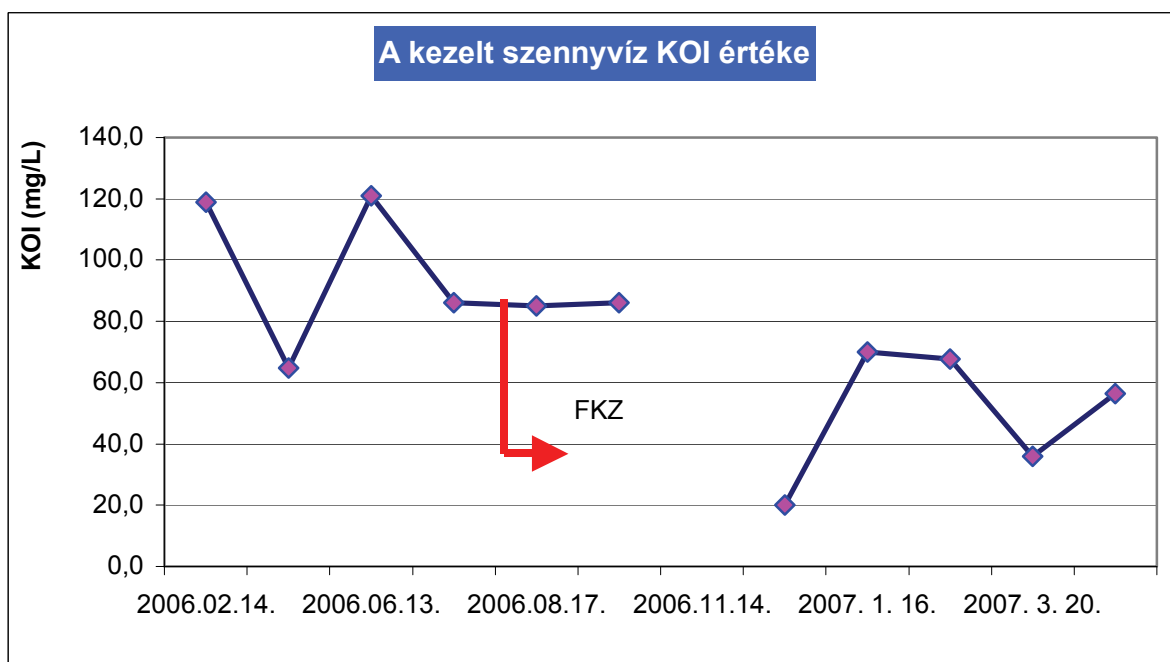
FKZ adagolás

Kontrol időszak (nincs FKZ adagolás)



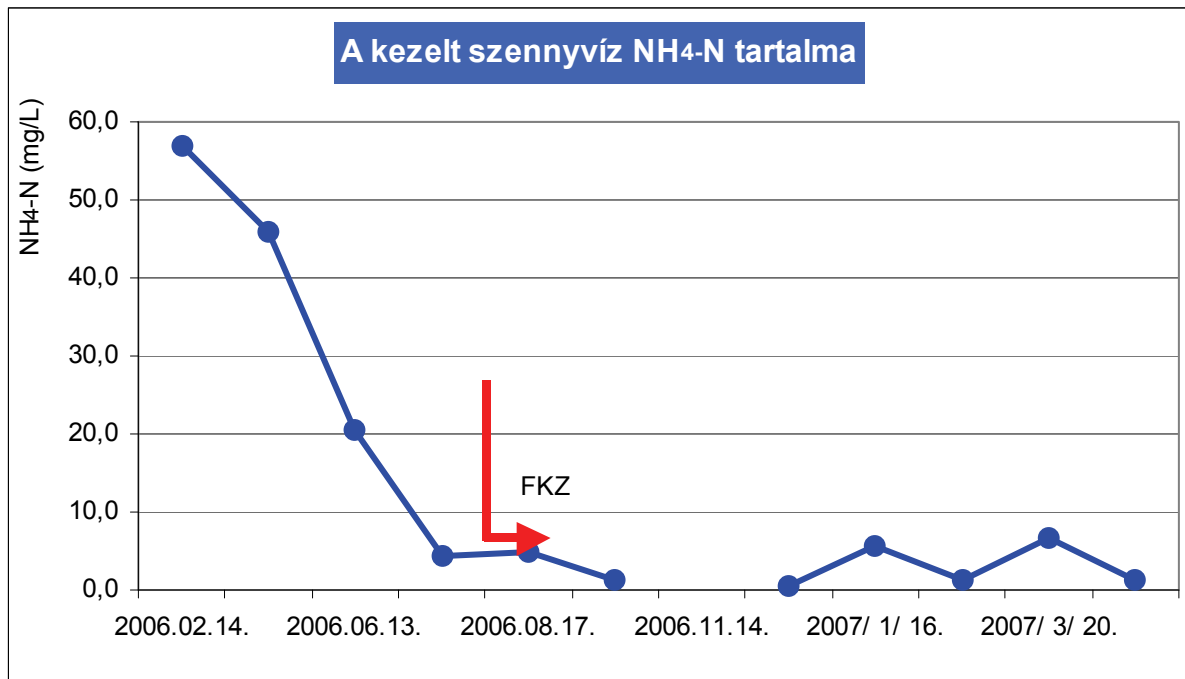
5. ábra

A tisztított szennyvíz biokémiai oxigénigénye a Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telepen



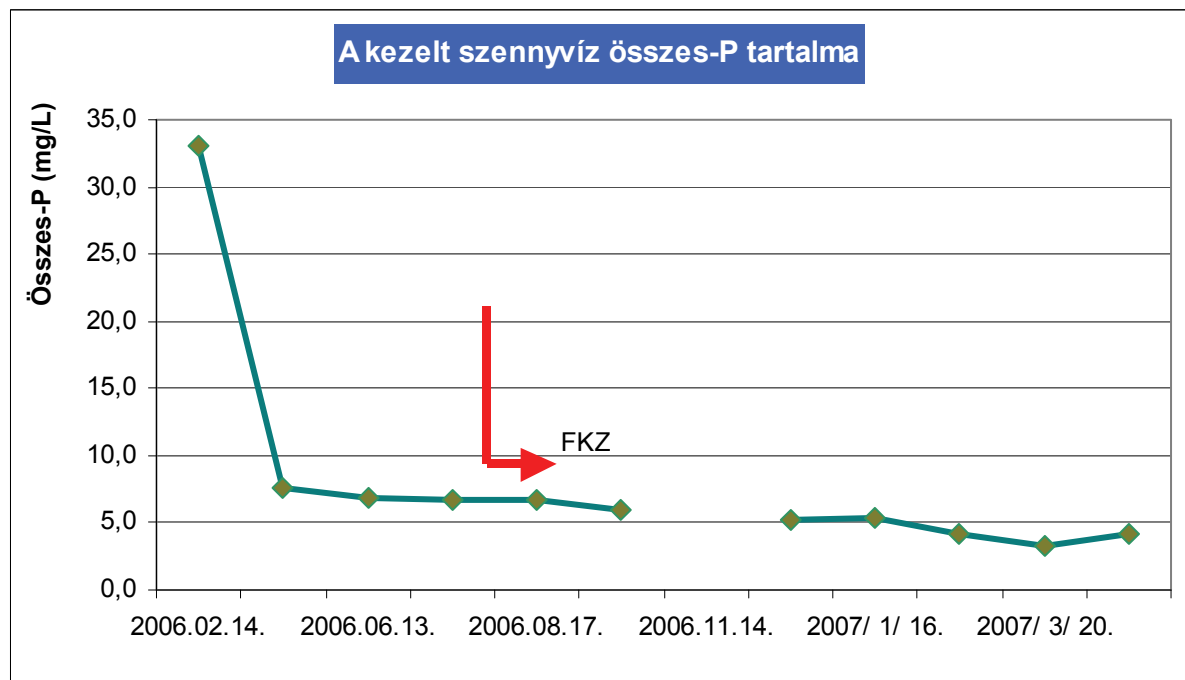
6. ábra

A tisztított szennyvíz kémiai oxigénigénye a Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telepen



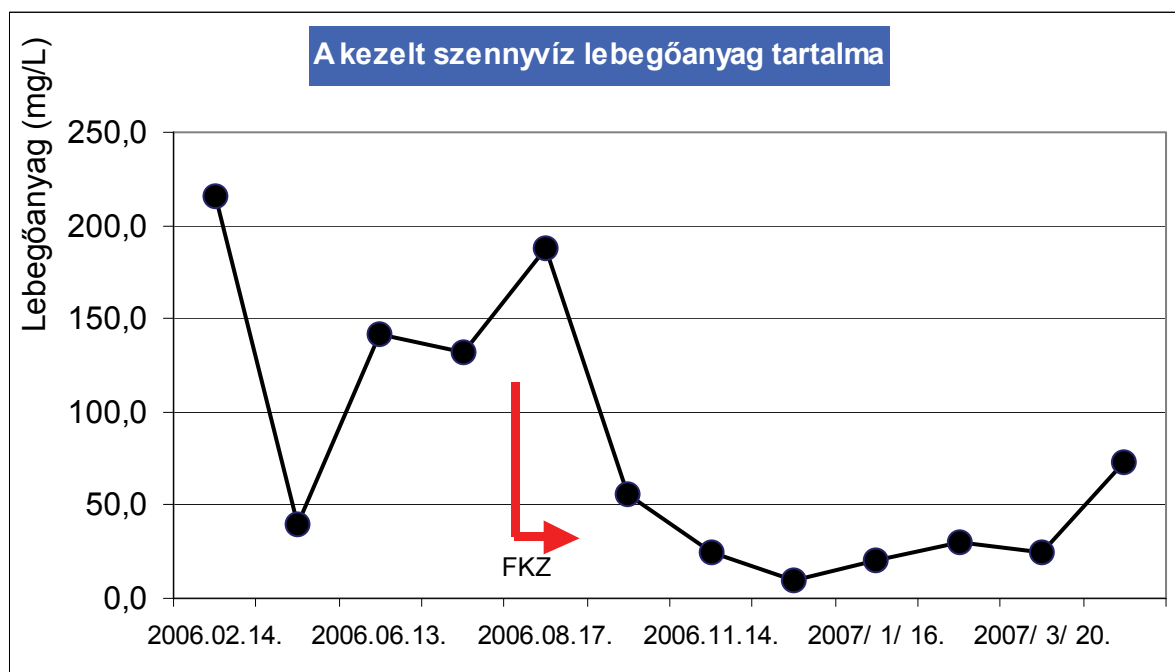
7. ábra

A tisztított szennyvíz ammónia-nitrogén tartalma a Kaposszekesői Szennyvíztisztító Telepen



8. ábra

A tisztított szennyvíz összes foszfor tartalma a Kaposszekesői Szennyvíztisztító Telepen



9. ábra

A tisztított szennyvíz lebegőanyag tartalma a Kaposszekcsői Szennyvíztisztító Telepen

2.2.2 A Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepen végzett üzemi kísérletek

2.2.2.1 A Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telep (PSZT) bemutatása

A szennyvíztisztító telepet, az alábbiakban, a Fővárosi Vízművek adatszolgáltatása alapján mutatjuk be

A szennyvíztelep általános bemutatása (típus, tisztítási technológia rövid ismertetése, tisztító sorok száma stb.):	Eleveniszapos biológiai tisztítást végző telep, biológiai nitrogén, és vegyszeres foszfor eltávolítással. A telepen gépi és kézi tisztítású rács, kézi tisztítású zsír- és homokfogók, mélylégbefúvós levegőztető medencék, Dorr típusú utóülepítő, két egymásután kapcsolt fertőtlenítő medence, gépi iszapvíztelenítő berendezés (nem működik), régi biomodulok (ma iszapsűrítőként üzemelnek) és kiszolgáló műtárgyai végzik a tisztítást. A telep 2.000 m ³ /nap kiépített kapacitású, KOI=600g/m ³ , NH ₄ -N=35 g/m ³ , LA=350 g/m ³ , SZOE= 30 g/m ³ P=10 g/m ³ , BOI ₅ = 270 g/m ³ szennyvízminőségre volt tervezve. Ehhez képest ma már 2.200 m ³ /nap feletti szennyvízmennyiséggel, az alábbi paraméterekkel „küzd meg” a szennyvíztisztító.
A szennyvíztelep üzemeltetés során mi az alapvető probléma?	Rendszeres határérték-túllépés a következő paraméterekben: NH ₄ -N, KOI, BOI ₅ , SZOE, foszfor.

A befolyó és elfolyó, tisztított minőségének jellemzése

Megnevezés	A biológiára befolyó, nyers szennyvíz jellemző minősége	Elfolyó, tisztított szennyvíz jellemző minősége
Bikromátos oxigénigény (KOI), (mg/l)	1000-1600	75-220
Biológiai oxigénigény (BOI ₅), (mg/l)	600-900	20-100

Ammónium koncentráció (NH ₄ ⁺ -N), (mg/l)	80-140	30-70
Nitrát koncentráció (NO ₃), (mg/l)	-	5
Kjeldahl-N (NH ₄ ⁺ -N + szerves-N), (mg/l)	130-140	60-80
Összes só, (mg/l)	1000-1200	800-1000
Levegőanyag, (mg/l)	400-500	10-80
Összes foszfor (P), (mg/l)	20-30	1-5
pH	7,5-8,5	7,2-7,6
SZOE (mg/l)	100-200	<5

A szennyvíztelep fontosabb üzemi paramétere

Megnevezés	Érték
Hidraulikus kapacitás (m ³ /nap):	2000 m ³ /nap
A telepre jelenleg befolyó szennyvíz mennyisége (m ³ /nap):	1600-2200 m ³ /nap
Előülepítő térfogata (m ³):	nincs
Előülepítő felülete (m ²):	nincs
Előülepítő terhelése (m ³ /óra):	-
A levegőztető medence térfogata (m ³):	660 m ³
Átlagos tartózkodási idő a levegőztetőben (óra):	12 h
Átlagos iszapkoncentráció a levegőztetőben (kg _{száraz iszap} /m ³):	0,7 kg/m ³
Átlagos iszapmennyiség a levegőztetőben (kg _{száraz iszap}):	5020 kg
Oxigén koncentráció a levegőztetőben (mg/l)	2,5-3 mg/l
Denitrifikációs medence térfogata (m ³):	168 + 170 = 338 m ³
Denitrifikációs medencében lévő iszap mennyisége (kg _{száraz iszap}):	2569 kg
Utóülepítő térfogata (m ³):	420 m ³ (+35+29m ³ labirint medence)
Utóülepítő felülete (m ²):	200 m ² (160 m ² hasznos)
Utóülepítő terhelése (m ³ /óra):	65 m ³ /óra
Átlagos iszapkoncentráció az utóülepítőben (kg _{száraz iszap} /m ³):	14 kg/m ³ (az ülepítő alsó felében)
Iszaprecirkuláció értéke (m ³ /óra):	40 m ³ /óra
A biológiai rendszerben (levegőztető + denitrifikációs medence + utóülepítő) lévő iszap teljes mennyisége (kg _{száraz iszap}):	10500-11000 kg
Iszapindex (ml/g _{iszap}):	140160 ml/g _{iszap}
Szennyvíziszap-eltétel gyakorisága és volumene (kg _{száraz iszap} /nap):	3-4 % (50 m ³ /nap)

A szennyvíztisztító telep egyéb jellemzése

Megnevezés	Leírás
Van-e telepen ipari behatás? Ha van, az milyen ipar?	150-200 db olyan közület van, mely nem kommunális jellegű szennyvizet bocsát ki
Hány % az ipari szennyvíz?	Kb. 10 %
Toxikus hatást tapasztaltak-e a szennyvíz telepen? Ha igen, milyen mértékűt és milyen gyakorisággal?	Igen, higany, kb. 1,5 éve nem
Iszap-elúszást tapasztaltak-e a szennyvíz telepen? Ha igen, milyen mértékűt és milyen gyakorisággal?	Igen, időnként komoly habosodással (kb. havonta) a zsírfogó működése előtt
Nitrifikáció van-e telepen? Ha van, hogyan alakul annak értéke télen?	Gyakorlatilag nincs, valószínűleg a toxikus hatások miatt

Az elfolyó, tisztított szennyvíz kielégíti a határértéket? (Ha nem, mi a probléma?)	Nem felel meg, rendszeres a KOI, BOI _s , ammónia és össz-N túllépés
A határérték milyen területi kategóriába esik? Van-e egyedi határérték valamilyen komponensre?	Időszakos vízfolyásokra érv. határérték, egyedi: össz-P= 2 mg/l (5 mg/l helyett)
Van-e a telepen legalább két párhuzamos tisztító sor?	Nincs
Milyen gyakorisággal vannak üzemeltetési problémák a telepen (oxigén-beviteli szivattyú, recirkulációs szivattyúk leállása stb.)?	Átlag havonta, de van időszak amikor hetente
Szennyvíziszap kezelés, elhelyezés módja:	Hivatalos lerakóra, a víztelenítést végző cég viszi (Enqua kft)
Van-e a telepen állandó kezelőszemélyzet?	Igen
Milyen gyakorisággal ellenőrzik a nyers és a kezelt szennyvizek, valamint a szennyvíziszap minőségét?	Havonta
Az üzemeltető megjegyzése:	A zsírfogó megépítésével és beüzemelésével a nitrifikáció és denitrifikáció beindulni látszik, még a téli időszak elején is.

2.2.2.2 Az egyhónapos próbaüzem FKZ igénye

Az FKZ szennyvíztisztítási technológia FKZ igénye két részből áll, melyek a következők:

- *A technológia indításakor jelentkező igény*
A biológiai rendszerbe, az eleveniszap – száraziszap egységekben kifejezett – mennyiségére vonatkoztatva 8 - 12 % FKZ-t adagolunk.
- *A technológia fenntartásának FKZ igénye*
A biológiai rendszerbe - a telepre érkező szennyvíz mennyiségére vonatkoztatva – köbméterenként 30 - 50 g FKZ-t adagolunk.

Az FKZ technológiával szerzett tapasztalataink és a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepről (PSZT) rendelkezésre álló információk alapján, az indítási és a fenntartási FKZ mennyiségeket 1.000 kg-ban és 75 kg/nap értékben állapítottuk meg.

Fentiek alapján az egyhónapos próbaüzem FKZ igénye (1.000 kg + 75 kg/nap x 30 nap): 3.250 kg.

2.2.2.3 Az FKZ adagolás és a mintavételek programja

Az FKZ adagolás és a mintavételek programját a 11. táblázat mutatja be. Az FKZ adagolás kezdő és befejező napja 2007. 03. 14., ill. 2007. 04. 26. volt. Az FKZ a 1. sz. anaerob és a 3. sz. aerob medencébe, 1 : 3 arányban, került beadagolásra.

A mintavételi helyek az alábbiak voltak

Víz minta: (1) Gépi finomrács elfolyó vize (a telepre befolyó szennyvíz), (2) Dorr ülepítő elfolyó vize (a telep tisztított vize)

Izszampinta: (1), 1. sz. anaerob medencébe, (2) 3. sz. anoxikus medence, (3) 7-es, aerob medence

Vizsgált víz- és iszapminőségi jellemzők

Vízminőségi paraméterek: pH, szerves oldószer extrakt (SZOE), KOI, BOI₅, összes foszfor (P), szerves nitrogén (N), nitrát nitrogén (NO₃-N), ammónia + ammónium nitrogén (NH₃-N + NH₄-N), összes lebegőanyag

Izsapminőségi jellemzők: szárazanyag tartalom, 30 perces ülepedés, SVI

2.2.2.4 Vizsgálati eredmények és azok értékelése

A vizsgálati eredményeket a 12 - 14. táblázatokban és a 10 – 14. ábrákon foglaltuk össze, ill. mutatjuk be. (Az adatok statisztikai értékelése és diagramokon történő ábrázolása érdekében a kimutatási határ alatti koncentrációkat, a táblázatokban nullával jelöltük.)

2.2.2.4.1 Vízáminőségi adatok

A **pH** alakulására az FKZ nincs hatással. Az elfolyó víz egyébként is alacsony **SZOE** koncentrációja FKZ hatására tovább csökkent, az általában 95 % körüli tisztítási hatásfok azonban gyakorlatilag nem változott. A **KOI** értékek az FKZ adagolás alatt szintén alacsonyabbak, mint azt megelőzően. A KOI eltávolítás mértéke azonban 1 – 2 %-kal magasabb, mint az FKZ adagolás előtti, kontrol időszakban. A **BOI₅**, értékek a kezelt, elfolyó vízben, FKZ hatására csökkennek. A kisebb elfolyó értékekhez, azonban alacsonyabb befolyó BOI₅ tartalom tartozik, így a tisztítási hatásfok értékekben nem tapasztalhatók szignifikáns változások. Az **összes foszfor** koncentrációja az elfolyó vízben, úgy az FKZ adagolás során, mint azt megelőzően rapszodikusán változik. Az FKZ foszfor-eltávolításra gyakorolt hatása a mérési eredményekből nem mutatható ki. A **szerves nitrogén** értékek jelentősen csökkennek az elfolyó, tisztított vízben FKZ hatására. Ugyanez mondható el a szerves nitrogénre számított tisztítási hatásfok értékekről is. Meg kell azonban említeni, hogy az FKZ adagolást megelőző, kontrol időszakban csak két szerves-N mérésre került sor. Az NH₃-N + NH₄-N koncentrációk esetében - a mérési adatokból - az FKZ biokémiai folyamatokra gyakorolt előnyös hatásai nem mutathatók ki. Az **összes lebegőanyag** tartalom és a lebegőanyag eltávolításának mértéke szignifikánsan csökkent az FKZ adagolás időszakában.

2.2.2.4.2 Iszapminőségi adatok

Az iszapülepedési adatok közül a 7-es aerob medencéből vett minták vizsgálati eredményei adnak felvilágosítást a DORR ülepítőbe kerülő eleveniszap ülepíthetőségéről. Látható, hogy az FKZ jelentősen javította az iszapülepedést, valamint az SVI értékét. Ezzel összhangban csökkent a telepről távozó, tisztított víz lebegőanyag tartalma is.

2.2.2.5 Észrevételek, javaslatok

A próbaüzemi vizsgálatok eredményei alapján elmondhatjuk, hogy az FKZ szignifikánsan növelte a telep szerves nitrogén és lebegőanyag eltávolító kapacitását, javította az aerob iszap ülepíthetőségét, kismértékben csökkentette az elfolyó, kezelt víz SZOE tartalmát, KOI-ját és BOI₅ értékét. Az összes foszfor és az NH₃-N, valamint az NH₄-N koncentrációk esetében azonban az FKZ hatása nem volt kimutatható.

Összefoglalva megállapítható, hogy az FKZ a szennyvízkezelés fiziko-kémiai folyamatait kedvezően befolyásolta, a biokémiai folyamatokra gyakorolt katalitikus hatása azonban csak korlátozottan jelentkezett. A korlátozott biokémiai hatás elsősorban az eleveniszap

magas olaj és zsír tartalmával magyarázható, ami dezaktiválta az FKZ-t. (Az eleveniszap csurgalékvizének SZOE tartalma – a telepen kapott információ alapján - rendkívül magas, 38 ezer mg/L körüli érték, a zsírfogó melletti anaerob medencében olajkiválás figyelhető meg.) Fentiek következtében az FKZ technológia alkalmazása a telep jelenlegi állapotában nem látszik gazdaságosan megvalósíthatónak, ezért javasoltuk a kísérletek leállítását. A kísérletek folytatása előtt kértük az eleveniszap, valamint a - zsírfogóról távozó – víz olaj és zsír tartalmának meghatározását, és a hatékony zsírleválasztás megvalósítását.

Az FKZ-s kísérletek, későbbiekben történő folytatásához, mellékeljük az FKZ - biológiai rendszerből történő - távozását bemutató, KIÜRÜLÉSI MODEL-lel számított adatokat. Az FKZ-kiürülés számításának alapadatait a modell-táblázat (15. táblázat) bal felső része tartalmazza. Az eleveniszap FKZ koncentrációját – az FKZ adagolás leállítása utáni napokban – a jobb szélső oszlop mutatja. Látható például, hogy az eleveniszap FKZ koncentrációja a 9. napon csökken 8,7 %-ra.

2.3 Az FKZ alkalmazásának gazdasági hatásai

Az FKZ adagolásom alapuló szennyvíztisztítási eljárás gazdasági hatásait - a Dunamenti Regionális Vízmű Vállalat adatszolgáltatása alapján - a Szentendrei Szennyvíztisztító Telep példáján, a 16. táblázatban mutatjuk be. A táblázatban a bírság és a környezetterhelési díj szempontjából kritikus paraméterekre feltüntettük a határértékeket, valamint az egyes paraméterekhez tartozó negyedéves átlagkoncentráció értékeket, melyek számítása a hagyományos és az FKZ-s szennyvíztisztítási technológiával kezelt vizek analízis adataiból történt. A negyedéves átlagkoncentrációkból, a telepre vezetett víz mennyisége alapján - a vonatkozó rendeletek figyelembe vételével - kerültek kiszámításra az egyes technológiákhoz tartozó bírság és környezetterhelési díjtételek. Látható, hogy az FKZ alkalmazásával a bírságtételekben 9.951.895 Ft, a környezetterhelési díjakban pedig 34.961.119 Ft megtakarítás érhető el. Az FKZ-s szennyvízkezelési technológia gazdasági előnyét úgy kapjuk meg, hogy a megtakarítások teljes összegéből (44.913.014 Ft) levonjuk a bevezetéssel járó költségeket (38.460.000 Ft). Fentiek alapján a megtakarítás mértéke 6.453.014 Ft. (A költségeket 5.200 m³-es átlagvízhozam mellett, a laboratóriumi kísérletek során kimért, 20 g/m³-es FKZ adagolás mellett, 100 Ft/kg FKZ beszerzési ár figyelembe vételével végeztük. A költségek között - 500.000 Ft-os összegben - egy forgótársas FKZ adagolót is szerepeltettünk.)

11. táblázat

Az FKZ adagolás és a mintavételek programja

Hetek	Hétfő	Kedd	Szerda	Csütörtök	Péntek	Szombat	Vasárnap
-1	5	6	7	8	9	10	11
1	12	13	14	15	16	17	18
2	19	20	21	22	23	24	25
3	26	27	28	29	30	31	1
4	2	3	4	5	6	7	8
5	9	10	11	12	13	14	15
6	16	17	18	19	20	21	22

12. táblázat

Az FKZ adagolás előtt és alatt mért vízminőségi jellemzők értéke

Mintavétel dátuma	Mért vízminőségi jellemző																	
	pH		Szerves oldószert extrakt (mg/L)		KOlkr (mg/L)		BOI ₅ (mg/L)		Összes foszfor (mg/L)		Szerves N (mg/L)		NO ₃ -N (mg/L)		NH ₃ -N + NH ₄ -N (mg/L)		Összes lebegő anyag (mg/L)	
	Befolyó	Elfolyó	Befolyó	Elfolyó	Befolyó	Elfolyó	Befolyó	Elfolyó	Befolyó	Elfolyó	Befolyó	Elfolyó	Befolyó	Elfolyó	Befolyó	Elfolyó	Befolyó	Elfolyó
2006/10/12	7,58	7,36	93	0,0	1100	164	597	73,3	21,9	2,01			0,70	0,20				
2006/11/15	7,65	7,36	72	5,1	1460	180	777	74,7	17,4	1,80			0,45	0,52				
2006/12/08	7,34	7,67	90	2,7	1150	129	589		21,0	1,41			0,00	0,00				
2007/01/11	8,1	7,66	103	5,0	1080	160	720	88,0	13,7	4,83			0,20	0,00				
2007/02/09	6,24	5,88	87	3,0	910		640	76,0	19,3	2,07			0,00	0,00				
2007/03/09	8,45	7,4	74	4,0	795	160	160	87,4	18,5	2,50	25,0	12,9	0,56	0,15	145	222	70	
2007/03/13	7,38	7,48	107	3,7	1020	190	636	98,6	17,2	3,71	34,0	21,0	0,00	0,00	55	310	50	
2007/03/20	7,25	7,42	100	7,3	1110	200	692	78,9	14,8	2,61	32,0	8,8	0,53	0,15	77	54	480	68
2007/03/23	7,12	7,8	75	4,8	860	175	614	80,3	17,2	1,71	55,0	6,1	0,30	0,02	142	58	590	68
2007/03/27	8,31	7,57	63	5,5	735	165	377	76,1	14,5	3,60	30,0	38,0	0,35	0,28	111	57	310	52
2007/03/30	8,29	7,57	80	2,9	760	150	462	60,6	13,3	1,98	28,0	7,6	0,36	0,08	126	61	484	38
2007/04/03	7,13	7,56	49	0,0	2020	145	1554	67,6	22,0	3,27	245,0	6,4	0,61	0,14	88	64	4380	38
2007/04/06		7,59		0,0	1120	120		67,6	21,8	3,67		4,1		0,11	87	62	455	38
2007/04/10	8,26	7,71	28	0,0	330	62	256	27,1	16,3	3,45	20,4	1,4	0,50	1,66	96	74	185	34
2007/04/13	7,94	7,54	14	0,0	580	105	279	40,7	14,2	7,90	20,3	8,1	0,69	0,37	67	67	166	32

Megjegyzés: Az FKZ adagolás ideje alatt vett minták analízis adatait fekete mezőben fehér számokkal jelöltük

13. táblázat ~~Vízminőségi jellemzők javulása a szennyvíztelepen FKZ adagolás előtt és alatt~~

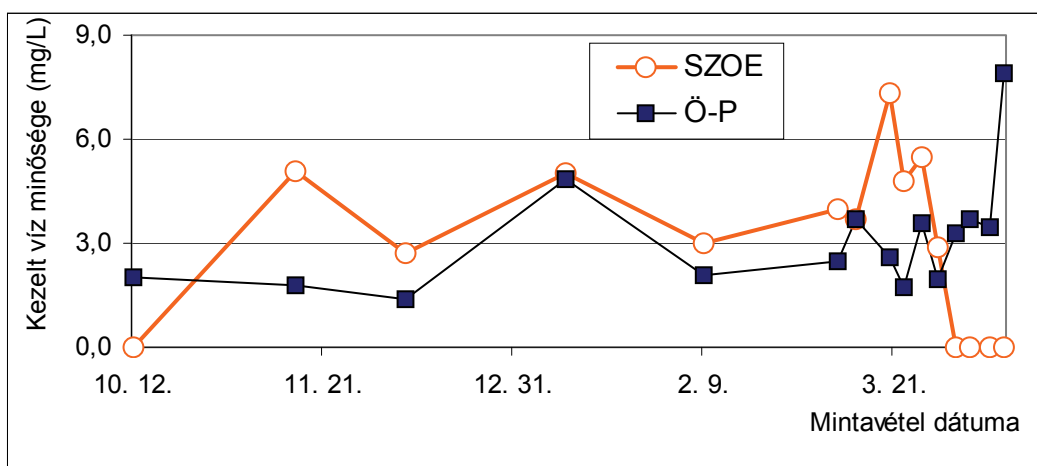
Mintavétel dátuma	KOI	BOI ₅	Ö-P	Szerves-N	NH ₃ -N + NH ₄ -N	Lebegőanyag
	Százalékos csökkenés					
2006/10/12	85,1	87,7	90,82			
2006/11/15	87,7	90,4	89,66			
2006/12/08	88,8	100,0	93,29			
2007/01/11	85,2	87,8	64,74			
2007/02/09	100,0	88,1	89,27			
2007/03/09	79,9	45,4	86,49	48,4	64,1	68,5
2007/03/13	81,4	84,5	78,43	38,2	-1,8	83,9
2007/03/20	82,0	88,6	82,36	72,5	29,9	85,8
2007/03/23	79,7	86,9	90,06	88,9	59,2	88,5
2007/03/27	77,6	79,8	75,17	-26,7	48,6	83,2
2007/03/30	80,3	86,9	85,11	72,9	51,6	92,1
2007/04/03	92,8	95,6	85,14	97,4	27,3	99,1
2007/04/06	89,3		83,17		28,7	91,6
2007/04/10	81,2	89,4	78,83	93,1	22,9	81,6
2007/04/13	81,9	85,4	44,37	60,1	0,0	80,7

Megjegyzés: Az FKZ adagolás ideje alatt vett minták analízis adataihoz tartozó értékeket fekete mezőben fehér számokkal jelöltük

14. táblázat A 30 perces iszapülepedés és az SVI értékek FKZ adagolás előtt és alatt

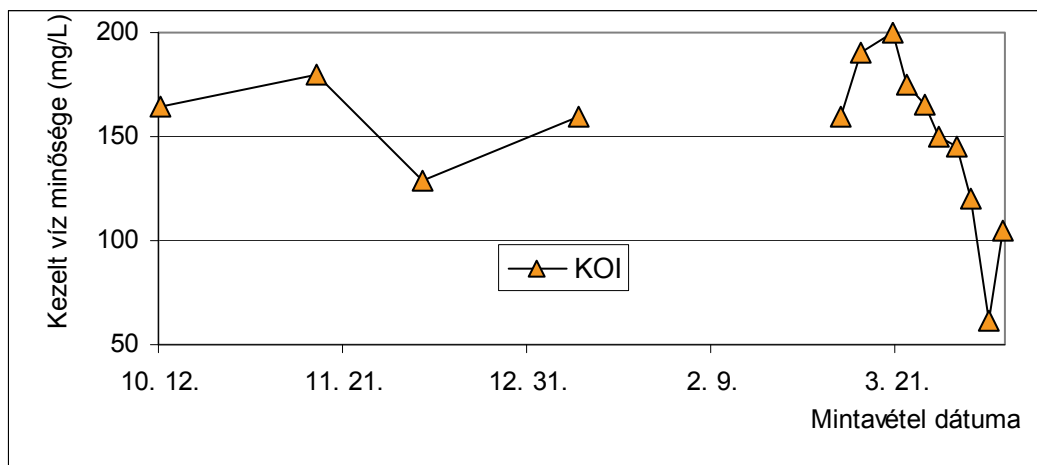
Mintavétel napja	1-es, anaerob medence			3-as, anoxikus medence			7-es, aerob medence		
	Iszap-koncentráció (mg/L)	30 perces ülepedés (ml/L)	SVI (ml/g)	Iszap-koncentráció (mg/L)	30 perces ülepedés (ml/L)	SVI (ml/g)	Iszap-koncentráció (mg/L)	30 perces ülepedés (ml/L)	SVI (ml/g)
2007.03.09	7900	320	41	6050	330	55	4800	450	94
2007.03.20	6904	530	77	7686	350	46	13330	360	27
2007/03/23	3444	370	107	6480	370	57	7056	400	57
2007/03/30	8512	370	43	16632	380	23	12788	400	31
2007/04/06	3172	330	104	8208	350	43	7624	400	52
2007/04/10	15016	400	27	14632	420	29	18828	450	24
2007/04/13	3976	420	106	6864	440	64	7060	620	88

Megjegyzés: Az FKZ adagolás ideje alatt vett minták vizsgálati eredményeit fekete mezőben fehér számokkal jelöltük



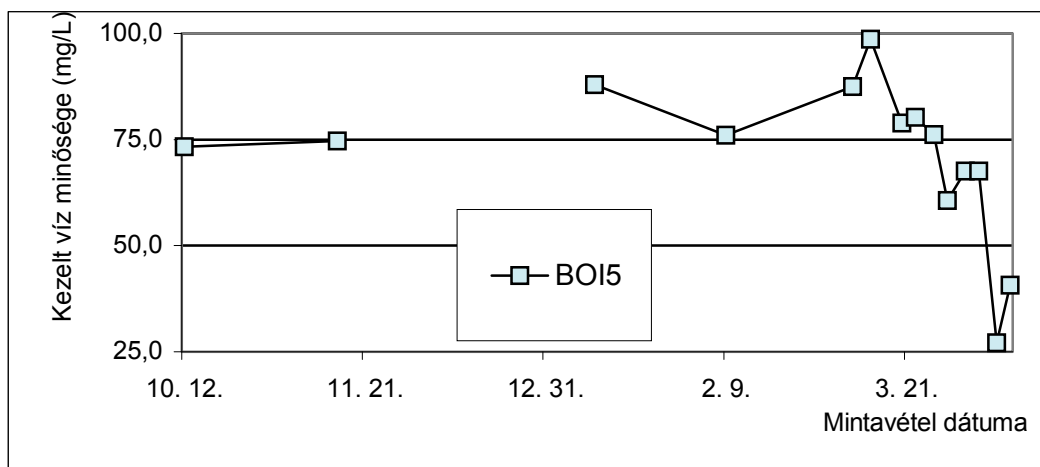
10. ábra

Szerves oldószer extrakt és összes foszfor koncentrációk időbeli alakulása a kezelt vízben a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepen (FKZ adagolás kezdete: 2007. 03. 20.)



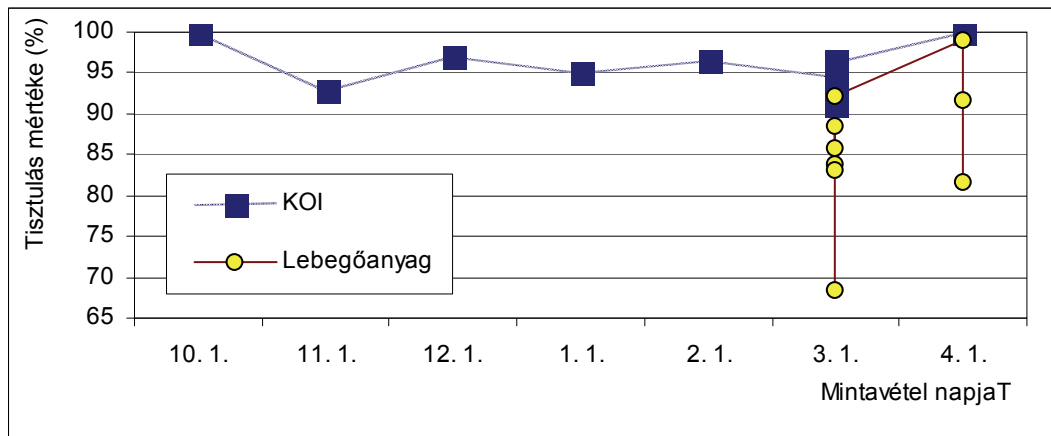
11. ábra

Kémiai oxigénigény értékek időbeli alakulása a kezelt vízben a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepen (FKZ adagolás kezdete: 2007. 03. 20.)



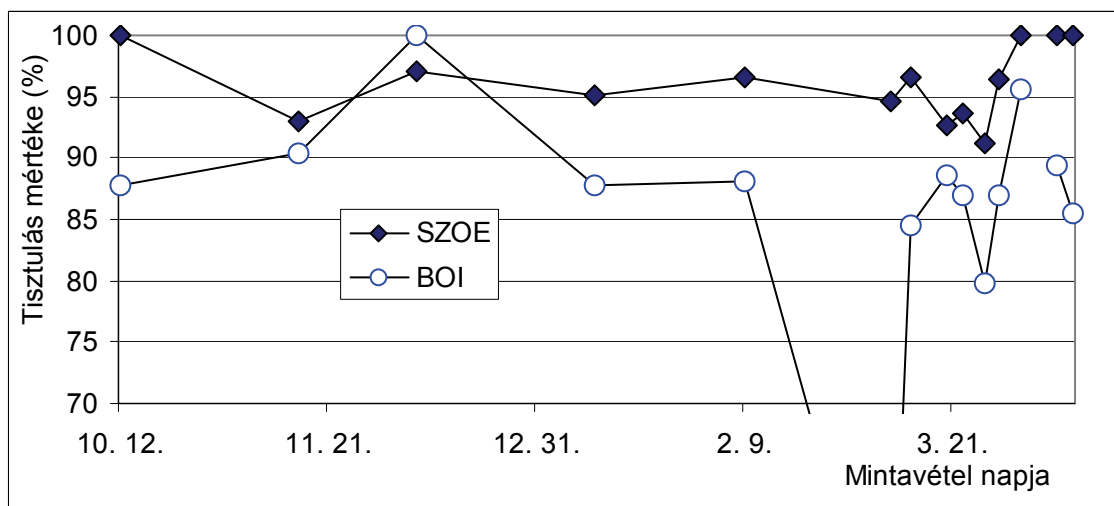
12. ábra

Biokémiai oxigénigény értékek időbeli alakulása a kezelt vízben a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepen (FKZ adagolás kezdete: 2007. 03. 20.)



13. ábra

Kémiai oxigénigény és lebegőanyag eltávolítási hatások értékek időbeli alakulása a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepen (FKZ adagolás kezdete: 2007. 03. 20.)



14. ábra

Szerves oldószer extrakt és biokémiai oxigénigény eltávolítási hatások értékeinek időbeli alakulása a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepen (FKZ adagolás kezdete: 2007. 03. 20.)

15 táblázat

Az FKZ-kiürülés időbeli alakulása a Pilisvörösvári Szennyvíztisztító Telepen

(z) beadagolt FKZ mennyisége	0 kg/nap		
(y) iszap-FKZ elvétel mennyisége	150 kg/nap	beadott FKZ és elvett keverék aránya	0,00%
(x) FKZ-s iszap állandó mennyisége	10 000 kg	beadott FKZ és állandó tömeg aránya	0,00%
(w) FKZ /iszap kezdeti aránya	10,00 %		

hibahatár = +/-	0,10%	0,00000%	0,00000%
	1,00%	0,00000%	0,00000%
	5,00%	0,00000%	0,00000%

KIÜRÜLÉSI MODELL

Az FKZ szint csökkentése a beadagolás fenntartáshoz szükségesnél alacsonyabb mennyiségével

Két diszkrét jelenség a kivétel és a beadás. A mennyiség előbb a kevert iszap elvételével lecsökken, majd az FKZ beadásával visszaáll a normálszintre.

iszap elvételi hányados: 1,50%

határérték: 0,00%

0,01 %=

nap	napi elvett	összes elvett	beadás előtt	napi beadott	összes beadott	be- belül ma- radó	FKZ koncentráció
FKZ mennyisége kg-ban							
kezdeti állapot:	0	0,00	0,00	0,00	0,00	1 000,00	10,0000%
1	15,00	15,00	985,00	0,00	0,00	985,00	9,850%
2	14,78	29,78	970,23	0,00	0,00	970,23	9,702%
3	14,55	44,33	955,67	0,00	0,00	955,67	9,557%
4	14,34	58,66	941,34	0,00	0,00	941,34	9,413%
5	14,12	72,78	927,22	0,00	0,00	927,22	9,272%
6	13,91	86,69	913,31	0,00	0,00	913,31	9,133%
7	13,70	100,39	899,61	0,00	0,00	899,61	8,996%
8	13,49	113,89	886,11	0,00	0,00	886,11	8,861%
9	13,29	127,18	872,82	0,00	0,00	872,82	8,728%

16. táblázat Dunakeszi Szennyvíztisztító Telep Birság- és környezetterhelési díjtételek a hagyományos, eleveniszapos és az FKZ technológia esetén

Negyedév	Birságos paraméter	Határérték (mg/l)	Vízmenyiség (m ³ /nap)	Napok száma	A kezelt víz negyedéves átlagkoncentrációja (mg/l)		Birság (Ft)		Birság megtakarítás FKZ technológiával (Ft)
					Hagyományos techn.	FKZ techn.	Hagyományos techn.	FKZ techn.	
1	KOlk	75	4 295	90	173	104	1 325 867	392 348	933 518
2	KOlk	75						0	0
3	KOlk	75	5 765	92	146	89	1 317 994	259 886	1 058 108
4	KOlk	75	5 643	92	130	78	999 375	54 511	944 864
1	NH4-N	5	4 295	90	25,3	15,2	2 746 438	1 379 984	1 366 454
2	NH4-N	5	5 254	91	40,4	24,2	5 923 832	3 212 926	2 710 906
3	NH4-N	5	5 765	92	28,3	17,0	4 325 249	2 227 596	2 097 653
4	NH4-N	5	5 643	92	16,6	10,0	1 053 887	454 262	599 625
1	NO3	50	4 295	90	58,6	67,4	116 352	235 409	-119 057
2	NO3	50					0	0	0
3	NO3	50					0	0	0
4	NO3	50	5 643	92	68,5	78,8	336 154	523 309	-187 156
1	Összes-P	8							0
2	Összes-P	8	5 254	91	8,6	6,5	401 616	0	401 616
3	Összes-P	8					0	0	0
4	Összes-P	8	5643	92	8,2	6,2	145 364		145 364
							18 692 126	8 740 231	9 951 895
							Összes birság (Ft)		Összes birság megtakarítás (Ft)

Környezetterhelési díjtételek számítása

Negyedév	Bírságos paraméter	Vízmenyiség (m ³ /nap)	Napok száma	Egységdíj (Ft/kg)	A kezelt víz negyedéves átlagkoncentrációja (mg/l)		Környezetterhelési díj (Ft)		Környezetterhelési díj megtakarítás FKZ technológiával (Ft)
					Hagyományos techn.	FKZ techn.	Hagyományos techn.	FKZ techn.	
1	KOlk	4 295	90	90	173	104	6 018 584	3 618 108	2 400 476
2	KOlk	5 254	90	90	74	44	3 184 239	1 893 331	1 290 908
3	KOlk	5 765	90	90	146	89	6 969 193	4 248 344	2 720 849
4	KOlk	5 643	90	90	130	78	6 074 125	3 644 475	2 429 650
1	Össz. szervetlen-N	4 295	90	180	38,8		2 699 665	0	2 699 665
2	Össz. szervetlen-N	5 254	90	180	43,2		3 717 814	0	3 717 814
3	Össz. szervetlen-N	5 765	90	180	32,6		3 112 270	0	3 112 270
4	Össz. szervetlen-N	5 643	90	180	32,4		3 027 718	0	3 027 718
1	SZOE	4 295	90	1 800	0,5	0,4	347 895	278 316	69 579
2	SZOE	5 254	90	1 800	0,8	0,6	688 484	516 363	172 121
3	SZOE	5 765	90	1 800	2,3	1,8	2 195 773	1 718 431	477 342
4	SZOE	5 643	90	1 800	0,5	0,4	467 240	373 792	93 448
1	Összes-P	4 295	90	1 500	7,1		4 116 758	0	4 116 758
2	Összes-P	5 254	90	1 500	8,6	6,5	6 167 671	4 661 612	1 506 059
3	Összes-P	5 765	90	1 500	7,0		5 568 990	0	5 568 990
4	Összes-P	5 643	90	1 500	8,2	6,2	6 385 619	4 828 151	1 557 468
							60 742 038	25 780 923	34 961 115

Összes környezetterhelési díj (Ft)

Összes környezetterhelési díj megtakarítás (Ft)

2.4 A projekt tudományos és közérdeklődésre számot tartó eredményeivel kapcsolatos tevékenység

k. Szabadalmi bejelentés

- A szabadalmi bejelentés címe: Mérési eljárás zeolitok felületén kötött modifikáló szerek felületi homogenitásának vizsgálatára
A bejelentés napja és alapszáma: 2006. 10. 16., P0600786
A szabadalom tulajdonosa: BME
- A szabadalmi bejelentés címe: Eljárás és berendezés por alakú természetes zeolitok, bentonitok és egyéb, vizes közegben felületi töltéssel rendelkező nedvszívó porok felületén szerves és/vagy szervesetlen anyagokból, poláros és/vagy apoláros vegyületekből álló, egyenletes bevonat kialakítására
A bejelentés napja és alapszáma: 2007. 05. 29., P0700375
A szabadalom tulajdonosa: Élő Bolygó Kft. (3. munkaszakaszhoz)

l. Megjelent cikk

- Princz, P., Oláh, J. (2005): A biológiai szennyvíztisztítás módszerei és az eleveniszapos szennyvíztisztítás hatásfokának növelése természetes, valamint felületkezelt zeolitok felhasználásával. *Hidrológiai Közlöny* (A Magyar Hidrológiai Társaság Tudományos lapja), 85. Évf. 2. szám, p. 21–31.
- Princz, P. (2005): Természetes és felületkezelt zeolitok alkalmazása az eleveniszapos szennyvíztisztításban *Vízellátás, Csatornázás*, Kiadó: Info-Prod Press, Budapest. p. 56-58.

m. Felterjesztett cikk

- Princz, P., Oláh, J., Smith, S.: Complex analytical procedure for the characterization of modified zeolite and for the assessment its effects on biological wastewater treatment *Measurement* (a Nemzetközi Méréstechnikai Szövetség tudományos lapja), elküldve: 2005. 09. 27-én).

n. Konferencia előadás

- Princz, P., Marthi, k., Koczka, B., Izvekov, V: Zeolitok felületkezelése, a felületkezelt zeolitok analitikai vizsgálata és alkalmazása a biológiai szennyvíztisztításban *Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia*, Eger, 2005. október 4-6. Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE)
- Princz P., Koczka, B., Marthi, K., Pokol, Gy. and Smith, S. E.: Characterization zeolite modified with cation active polyelectrolyte and its effect on biological waste-water treatment *ZEOLITE' 06 7th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, 16 - 21 July 2006 Socorro, New Mexico, USA
- Princz, P., Smith S. E.: Complex biological degradability test of pharmaceutical wastewaters, *XVIII IMEKO World Congress: Metrology for a Sustainable Development*, September, 17 - 22, 2006, Rio de Janeiro, Brazil

o. Konferencia Proceedings

- Princz P., Koczka, B., Marthi, K., Pokol, Gy. and Smith, S. E.: Characterization zeolite modified with cation active polyelectrolyte and its

effect on biological waste-water treatment *ZEOLITE' 06 7th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*, 16-21 July 2006 Socorro, New Mexico USA

- Princz, P., Smith S. E.: Complex biological degradability test of pharmaceutical wastewaters, *XVIII IMEKO World Congress: Metrology for a Sustainable Development*, September, 17 - 22, 2006, Rio de Janeiro, Brazil

p. Előadói ülés a Magyar Kémikusok Egyesületében

- Braun G. (Fachhoch Schule Köln), Kohlheb R. (Uwatech Kft.), Princz P. (Élő Bolygó Kft.): Újabb fejlesztési eredmények a kommunális és ipari szennyvizek tisztításában (METESZ Székház 1027 Budapest, Fő u. 68. I. emelet 109. szoba, 2006. május 30. 14.00 óra)

j. Újságcikk

- a. Népszabadság: Szennyvíztisztítás zeolittal (Ötvös Zoltán, 2006. május 25.)
- b. Technika, Műszaki Szemle: Szennyvíztisztítás felületkezelt zeolittal: takarékos magyar szabadalom (Békés Tamás, 2006. május)
- c. Önkormányzat: Lesz-e olcsóbb kommunális szennyvíztisztítás? Hasznosul-e a magyar zeolit készlet? Segít-e a az EU-tól, a NATO-tól, a Gazdasági és Közlekedési Minisztériumtól kapott támogatás? (Princz Péter, 2007. 05., 15. oldal), (3. munkaszakaszhoz)

k. Sajtótájékoztató a Magyar Tudományos Akadémián 2006. 05. 24-én

A sajtótájékoztató eredményeként interjúk készültek a projekt témafelelőseivel (Infó Rádió: Pokol György, Szent István Rádió, Katolikus Rádió, Fix TV: Princz Péter), újságcikkek jelentek meg a projektről (Népszabadság, Nógrád Megyei Hírlap, Green Infó).

l. Részvétel technológia transzfer börzén

A projekt eredményeinek nemzetközi hasznosítása érdekében az - "Integration of Associated Candidate Countries and New Eu Member States in European Research Area by Environmental approaches" projekt keretében - 2006. május 12-én, Bukarestben Princz Péter részt vett a "Thematic Networking" rendezvényen. A rendezvényen Törökország és Románia, összesen hét intézménye jelentette be érdekeltségét a GVOP AKF 0144 sz. projekt eredményeinek hasznosításában.

m. Részvétel lakossági fórumon:

Princz Péter előadást tartott a projekt eredményeinek környezetvédelmi hatásairól Persányi Miklós, Környezetvédelmi Miniszter lakossági fórumán (Cserszegtomaj, 2006. 04. 05.)

n. Projekt honlap

A honlap címe: http://www.living-planet.hu/gvop_akf_0144.html

o. Projekt aeculat-tábla

A projekt helyszínén a Mellékletben látható arculat-táblát helyeztük el.

3. Összefoglalás, észrevételek

A projekt 3. munkaszakaszában megépítettük és teszteltük a „száraz” légfázisos eljárással működő zeolit modifikáló berendezés ipari méretű prototípusát. A berendezéssel óránként 150 kg FKZ gyártható. Megvizsgáltuk a berendezéssel gyártott FKZ homogenitását és meghatároztuk TOC tartalmát. A szennyvíztisztító telepeken, ipari körülmények között végzett vizsgálatok eredményei igazolták, hogy (1) FKZ hatására jelentősen javul a telepről távozó, kezelt víz minősége, (2) az FKZ alkalmazásával járó gazdasági előnyök felülmúlják az annak bevezetésével járó költségeket.

Az FKZ gyártására kidolgozott eljárásra és berendezésre szabadalmat jelentettünk be. A projekt tudományos, valamint közérdeklődésre számot tartó eredményeit bemutattuk az ÖNKÖRMÁNYZAT című országos havilapban.

A projekt szakmai és pénzügyi teljesítése érdekében az Élő Bolygó Kft. 2006. 11. 20-án, a KPI-hez írt levelében kérte a projekt véghatáridejének - 2006. 11. 30-ról 2007. 05. 31-re történő – módosítását. A határidő módosítási kérelem elsődleges oka az volt, hogy a projekt kidolgozását végző konzorcium - a projekt kezdete után 28 hónappal folyósított előlegén kívül – a szerződés szerinti állami támogatást nem kapta meg. (Sajnálatos módon 2007. május 31-én a helyzet változatlan. Ez azt jelenti, hogy a konzorciumnak gyakorlatilag saját erőből kellett véggezni a projekt kidolgozását, rendkívül kedvezőtlen pénzügyi feltételek és váratlanul nagy adminisztratív kötelezettségek mellett. A támogatási szerződésnek „köszönhetően” ugyanis, az Élő Bolygó Kft. 2005-ben, a beszerzések utáni általános forgalmi adót nem igényelhette vissza az APEH-től, ami önmagában milliós nagyságrendű többletköltséget eredményezett. A projektben eddig 7 db előrehaladási jelentést, 3 db pénzügyi beszámolót, 2 db éves szakmai és pénzügyi beszámoló jelentést, 3 db munkaszakasz jelentést kellett leadni. (A következő napok jelentésírási kötelezettsége: 1 db egyszerűsített előrehaladási jelentés és 1 db pénzügyi beszámoló.)

Fentiekén túlmenően a már leadott pénzügyi beszámolókat több alkalommal ki kellett egészíteni, át kellett dolgozni, hogy azok megfeleljenek a leadás után hónapokkal - az Interneten közzétett – módosított előírásoknak. Legutóbb - 2007. áprilisában - a 2004. és 2005. évi bérekről, 2005-ben készült beszámolót kellett átdolgozni a 2007. évben érvényes előírások szerint.

Budapest, 2007. 06. 015.

Dr. Princz Péter
Ügyvezető igazgató,
Konzorciumi koordinátor, GVOP AKF 0144 projekt



Melléklet