

A MICROBI TECHNOLÓGIA KIALAKULÁSA ÉS FEJLŐDÉSE: NÉHÁNY MARÉK GÉLTŐL A KONTÉNERIZÁLT SZENNYVÍZTISZTÍTÓ TECHNOLÓGIÁIG

Kloknicer Tamás^{1,2,3}, Sándor Dániel Benjamin¹, Dr. Szabó Anita^{1,2}

1 Inno-Water Zrt., 2 Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola, 3 Óbudai Egyetem Környezetmérnöki és Természettudományi Intézet

ABSZTRAKT

A technológia alapötlete a BMEVízi Közmű és Környezetmérnöki tanszékén született meg a Dr. Fleit Ernő vezette IASON c. K+F projekt keretein belül 2004-ben. Az ötlet olyan, a szennyvíztisztításban alkalmazható mikroméretű (az eleveniszapos pehely mérettartományába eső) biofilm hordozóanyag létrehozása volt, mely képes reagálni környezetének paramétereire, illetve tulajdonságai (pl. sűrűség, felületi töltés, biodegradálhatóság) szabályozhatók a szintézis során. A fejlesztett hidrogéleken alapuló technológia tisztítási hatékonysága laboratóriumi léptékben igazolásra került, azonban a hordozóanyagok gyártása költséges, a szintézisközeg veszélyes volt.

2018-ban az Inno-Water Zrt. MICROBI (intelligens mikroreaktorok gyártása biológiai szennyvíztisztításhoz) névvel egy ITM által finanszírozott Ipar 4.0 pályázatot nyert, melynek terméke 2 olyan automata gyártókonténer lett, ahol az alkalmazott, új típusú hordozóanyagokat gazdaságosan, biztonságosan és nagy mennyiségben (üzemi léptékben) lehet gyártani. Az anyagtudományi kutatások olyan, PVA alapú hidrogélek kifejlesztéséhez vezettek, amelyek nagyságrendekkel kisebb méretűek (100-1500 μm), mint

a hagyományos mozgóágyas eleveniszapos technológiában alkalmazott carrierek (2,2-50 mm, 9-64 mm), és kisebbek, mint a modern, PVA alapú hidrogélek (4*4 mm). A fejlesztett gélek olyan környezetet biztosítanak a mikroorganizmusok számára, melynek köszönhetően azok ellenállóbbak lesznek a negatív behatásokkal (mérgezés, tápanyag hiány, terhelés ingadozás stb.) szemben. Az NKFIH által támogatott „MICROBI – Intelligens mikroreaktorok alkalmazásabiológiai szennyvíztisztításban” című 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00118sz. projektben két konténerizált szennyvíztisztító technológiát és négy új receptúrát fejlesztettünk. 2023-ban az egyes receptúrák további tesztelése, valamint mikrooszkópos biofilmes vizsgálata egy nyertes ÚNKP pályázat, valamint 2024. februártól egy KDP pályázat keretein belül történt, továbbá az Inno-Water Zrt. saját finanszírozásában került továbbfejlesztésre a technológia. Ipari léptékben a konténerizált folyamatos üzemű technológia képes az előülepített kommunális szennyvizek hatékony megtisztítására. A technológia jelenleg stabil üzemre képes heti karbantartással, illetve 28m³/nap kommunális szennyvíz megtisztítására 99,4%-os ammónium, 94,3% KOI és 75% összes nitrogén eltávolítási ráta mellett. További terveink

között szerepel a technológia intenzifikálása, nagyobb tisztítási hatékonyság elérése, illetve további technológiai paraméterek (pl. hidrogél mennyiség, fajlagos felület, biomassza tömeg) meghatározása.

Laboratóriumi léptékben további kísérletek folynak annak érdekében, hogy meghatározzuk a hordozóanyagon növekvő biofilm vastagságát, tömegét, illetve a hordozóanyag mellett lévő pelyhes frakció és a biofilm biomassza arányát. Fénymikroszkópos számolási módszerrel meghatározható a hidrogélmennyiség, valamint TTC festés és Image-Pro szoftver segítségével feldolgozott mikroszkópos felvételek felhasználásával meghatározható a biofilm vastagság, valamint a hordozóanyagok méretbeli változása a tisztítás során. Az eredmények függvényében továbbfejleszthető a MICROBI technológiára épülő modellkörnyezet, melynek segítségével egy mesterséges intelligencia alapú irányítástechnika dolgozható ki a konténerizált technológia vezérlésére.

BEVEZETÉS, IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A szennyvíztisztítás egyik legfontosabb és elengedhetetlen része napjainkban a biológiai fokozat, vagy biológiai szennyvíztisztítás. Ez a tisztítási módszer a XX. század elején indult útjára olyan technológiákkal, mint az Em-scher-ülepítő, a csepegtetőtestes vagy az eleveniszapos eljárások (Förstner, 1993). A legelterjedtebb az eleveniszapos szennyvíztisztítás lett, melynek segítségével nagy mennyiségű nyers szennyvizet voltak képesek kezelni. A technológia üzemeltetése nem igényel sok beavatkozást, jelentős része automatizálható. A biológiai tisztítási folyamat lényege, hogy a vízben mikroorganizmus kolóniák fejlődnek, amelyek anyagcsere folyamataik során

felveszik a szennyvízből az ember számára nemkívánatos szerves, illetve szervetlen anyagokat. Ennek eredményeként egy egyre növekvő biomassza tömeget, illetve egy szennyezőanyagoktól mentes, tisztított szennyvizet kapunk (Wang et al, 2009). Az eleveniszapos biológiai szennyvíztisztítás esetében a mikroorganizmusok, valamint az eltávolítandó szennyezőanyagok egy közeget alkotnak, melyet pelyheknek nevezünk (Leiv et al, 2012). Üzemeltetési szempontból a pelyhek meghatározó tulajdonsága azok ülepedési sebessége, valamint a pelyhekben élő biomassza tömege (Wang et al, 2009). A technológia korlátja, hogy a biomassza mennyisége ritkán haladhatja meg az 5-6g/l koncentráció értéket (Leiv et al, 2012; Barwal & Chaudhary, 2014), valamint nagy mennyiségű a keletkező fölösiszap, mely utókezelésre szorul (Barwal & Chaudhary, 2014).

A biológiai szennyvíztisztításban egy másik elterjedt eljárás a mozgóágyas biofilmes rendszer alkalmazása. A technológia Norvégiában látott napvilágot az 1980-as években „Kaldnes Moving Bed™ Biofilm process” néven (Ødegaard et al, 1998). Lényege, hogy a mikroorganizmusok az erre a célra speciálisan kialakított hordozóanyag felületén telepsznek meg, és ott egy biofilmet (biológiai réteget) alkotva végzik el a szennyvíz megtisztítását (Barwal & Chaudhary, 2014). A carrier anyaga sokféle lehet, a leggyakrabban alkalmazott anyagok a HDPE (nagy sűrűségű polietilén), PE (polietilén) vagy PP (polipropilén). Ezek hossza Barwal és Chaudhary 2014-es összefoglaló kutatása szerint HPDE anyag esetében 2,2-50mm között, PP esetében 10 és 35mm, míg PE esetében 5-14mm között alakul. Átmérőjük HDPE esetén 9-64mm, polipropilénél 15-35mm, míg polietilénél 12-25mm

(Barwal & Chaudhary, 2014). A hordozóanyagok biofilmképző mikroorganizmusok szempontjából meghatározó tulajdonsága többek között a fajlagos felület, ami megadja, hogy mekkora a carrieren rendelkezésre álló felület. Ezt lehet vonatkoztatni a carrier tömegére, így m^2/kg , míg, ha a reaktortérfogatra vonatkoztatjuk, akkor m^2/m^3 mértékegységet kapunk. Utóbbi érték HDPE anyag esetében 200-1200 m^2/m^3 között, PP esetében 230-400 m^2/m^3 , míg PE esetében 400-800 m^2/m^3 (Barwal & Chaudhary, 2014) között alakul. Léteznek a hagyományos hordozóanyagoknál kisebb méretű carrierek, melyek célja a még nagyobb fajlagos felület, így még koncentráltabb biomassza tömeg elérése. Wang és munkatársai 2017-ben 4mm átmérőjű PVA (polivinil-alkohol) hordozóanyagot alkalmaztak, melynek felülete 50,24 mm^2 pórusok nélkül. Egy 2020-as amerikai tanulmány PVA alapú hidrogéleket készített el, melyek egységnyi tömegre vetített fajlagos felülete 27,77-29,96 m^2/g volt (Hou et al, 2020). Shin és munkatársai (2019) PVA és PEG (polietilén-glikol) keverékéből készítették carrierek, melyek mérettartománya 10,85-12,79mm átmérő közé esett, 69,86 m^2/g fajlagos felület mellett, míg hasonló körülmények között készített hidrogélek esetében 52,63 m^2/g , illetve 152,2 m^2/g fajlagos felületről számolnak be a publikációk (Shin et al, 2002; Yoon et al, 2018).

Az általunk alkalmazott hidrogél aktuális formáját a „MICROBI – Intelligens mikroreaktorok alkalmazásabiológiai szennyvíztisztításban” című 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00118 sz. projekt keretein belül érte el, azonban ezt megelőzően is folytak kísérletek a szennyvíztisztításban alkalmazható PVA alapú hidrogélekkel. A Fleit és munkatársai által végzett 2007-es kutatásban a hidrogélek

mérettartománya 50-400 μm , 200-600 μm közé esett, az utókezeléstől, illetve a betelepítés mértékétől függően. Ezt követően Sándor és munkatársai 2012-ben 100-150 μm nagyságrendű gélekkel kísérleteztek laboratóriumi léptékben, 2-4g/l, illetve 0,1-0,2l/l hidrogél-reaktortérfogat arányban. Vizsgálataikban kimutatták, hogy a hagyományos eleveniszapos technológiákkal szemben azonos körülmények között jobb ülepedést, illetve stabilabb mikrobiológiai aktivitást mutatnak a gélek felületén alkalmazott biofilmes rendszerek (Sándor et al, 2012).

Sándor és munkatársai 2017-ben kísérleteket végeztek PVA-PAA hidrogélekkel, mely kísérletek során a carrier mérettartománya 150-400 μm közé esett. Megállapítást nyert, hogy a szennyvíztisztító organizmusok jelentős része megtelepszik a hidrogélek felületén, így kontrollálható a reaktortérben a fonalasodás mértéke, valamint sokkal jobb ülepedési tulajdonságok érhetőek el, mint a hagyományos eleveniszapos rendszerekben.

ANYAG ÉS MÓDSZERTAN

Tekintettel a technológiában alkalmazott extrém kis méretű hidrogélekre, új vizsgálati módszertanok alkalmazása vált szükségesé. Ezen módszerek tesztelése első lépésben laboratóriumi léptékben történt, majd alkalmazásra kerültek a konténerizált technológia esetében is. Ez az első olyan vizsgálat, amely során meghatározható a gélek mérettartománya, átmérője, melynek változásából következtetni lehet a biofilm növekedésére, csökkenésére. Ennek vizsgálatához fénymikroszkóp (Zeiss AXIO Lab A1) és a hozzá tartozó szoftver (Zen 3.1, Blue Edition) segítségével nagy mennyiségű képet készítettünk (35-50 kép/minta) a hidrogélekről. Ezt követően az Image Pro képfeldolgozó

szoftver segítségével elkülönítettük a teljes gélfelületet, illetve a biomaszával beborított területet. A vizsgálat, illetve a képfeldolgozás eredményeképpen nagy mennyiségű adat áll rendelkezésünkre a biofilm vastagságának növekedését illetően, illetve meghatározható, hogy a rendelkezésre álló hordozó felület hány százalékán található élő biotomassza. Az élő biotomasszát TTC festéssel (0,5% Trifenil Tetrazólium klorid) különítjük el a gélfelület többi részétől.

Egy másik vizsgálat segítségével megállapítható az egységnyi reaktortérben található hordozók száma. Ebből egy kalibráló egyenes segítségével átváltható a darabszám térfogategységre, tehát a teljes reaktor térfogat-százalékára megadható a fajlagos hidrogél mennyiség. A meghatározás alapja a fény-mikroszkópos gélgöngy számolás. A meghatározott térfogatú és hígítású mintát egy egyenlő négyzetekre felosztott, 47 mikronos szűrőpapíron átszűrjük, melyen a hidrogélek fennmaradnak, illetve a szűrés hatására az esetleges pelyhek szétesnek, így kevésbé zavarják a számolást. A szűrőpapíron megadott számú cellában megszámloljuk a jelen lévő hidrogéleket, majd egy konstans szorzóval megszorozzuk, hogy a teljes szűrőpapír felületére vetíthessük a kapott értéket. A következő képlet segítségével kapjuk meg az eredményt ml/l értékben:

$$\frac{\frac{Gél_{darab}}{V_{szűrt}}}{\frac{\sum A_{cella}}{A_{össz} - A_{külső}}} * Hígítás * \frac{1}{X}$$

ahol:

- Géldarab: A megszámlolt gélek [db]
- Vszűrt: A szűrt mintatérfogot [ml]
- Acella: megszámlolt cellák felülete [mm²]
- Aössz: szűrőpapír teljes felülete [mm²]

- Akülső: szűrőpapír széle [mm²]
- X: kalibráló egyenes egyenletéből konstans [-]

A vett gélmennyiség (db/l) és az átlagos gélmérő segítségével meghatározható a reaktortérfogatra vonatkoztatott fajlagos felület a következő képlettel:

$$\frac{D^2}{4} * \pi * 4 * \frac{\frac{Gél_{darab}}{V_{szűrt}}}{\frac{\sum A_{cella}}{A_{össz} - A_{külső}}} * Hígítás$$

Az eredményekből már megadható lesz egy hidrogéllal feltöltött rendszer fajlagos felülete. A konténerizált technológia vizsgálata során vízkémiai méréseket hajtottunk végre, melyek során a következő szabványokat alkalmaztuk:

- MSZ ISO 6060 (KOI)
- MSZ 1484/13-09 (nitrát-nitrogén, nitrit-nitrogén)
- MSZ ISO 7150-1:1992 (ammónium-nitrogén)
- MSZ 448/18-77, LCK238 (Összes nitrogén)

A konténer térfogatáramának mérését egy pontosan meghatározott térfogatú mérőedénnyel történő köbözés során határoztuk meg.

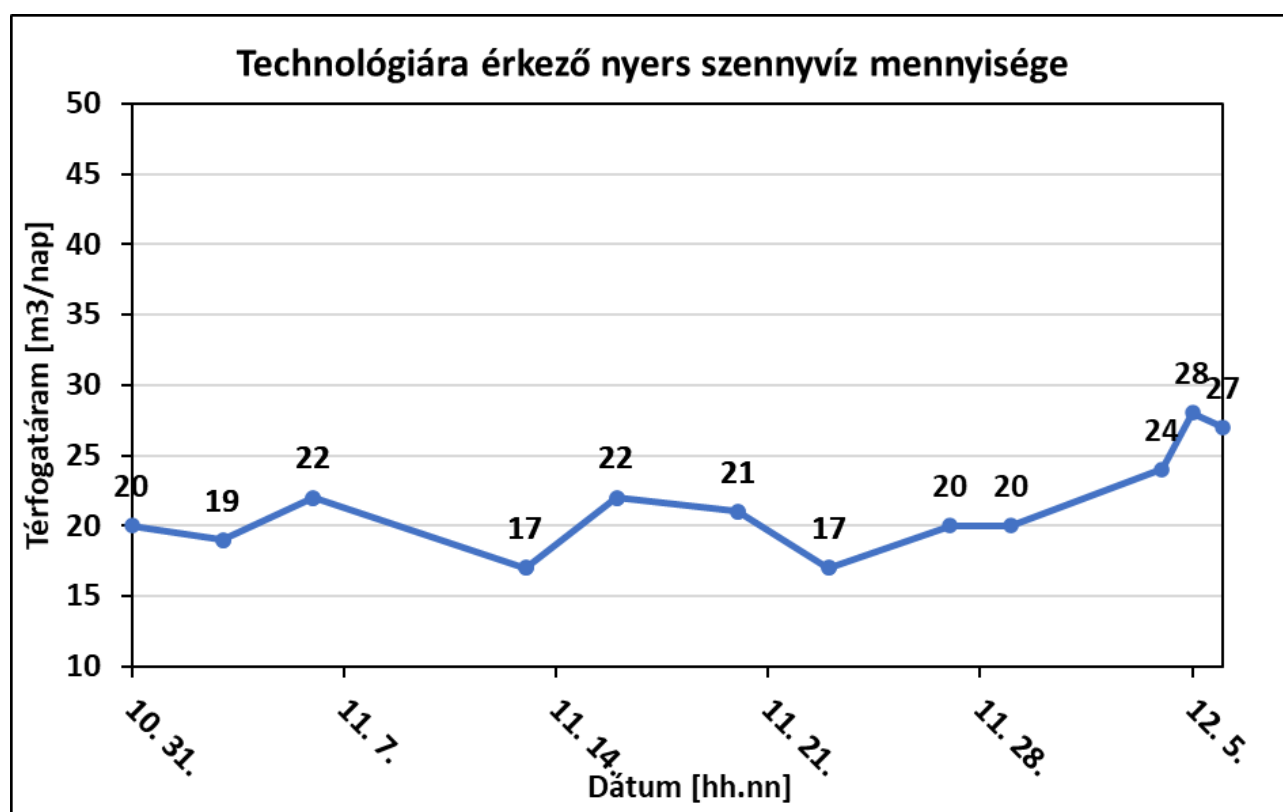
TECHNOLÓGIA BEMUTATÁSA

A technológia egy szabvány méretű, 5,9 m*2,3 m méter alapterületű konténerben került kialakításra. A technológia első lépése egy előüleptítő alkalmazása. Ezt követően két kevert és levegőztetett medence következik, ahova gravitációsan érkezik az üleptített nyers szennyvíz. A medencék egyenként 6,92m³ ösztérfogatóak, illetve 2-2 egyenlő térrészre vannak felosztva merülőfalak segítségével, melyek esetében biztosított a víz átjárás. Az így összesen 4 térrész egyesével kiszakaszolható a levegőztetésből golyós

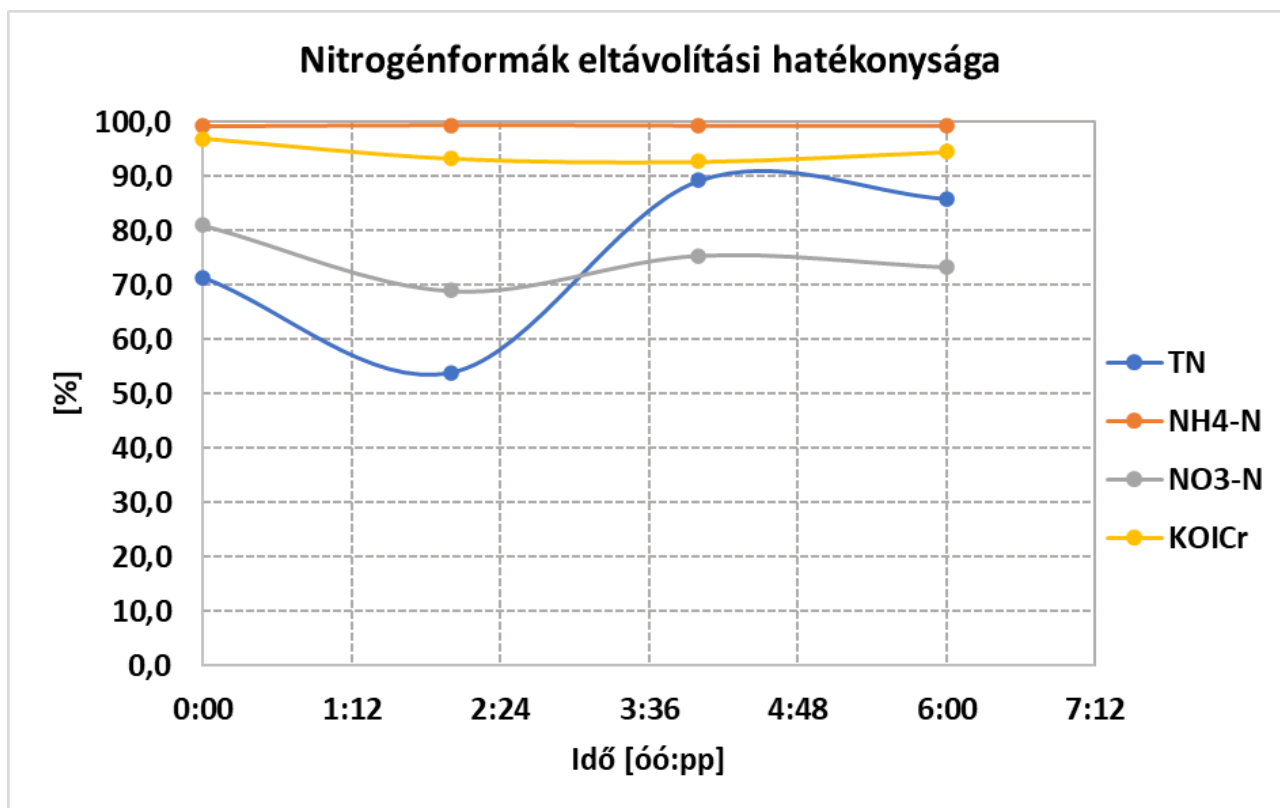
csapok, illetve pneumatikus szelepek segítségével. A térrészek, illetve a reaktorok sorban vannak kötve, és gravitációsan áramlik közöttük a szennyvíz. A legutolsó térrész esetében egy mozgatható merülőfal került elhelyezésre, 20-70cm közötti távolság állítható az elfolyó bukóéltől. A fal elfolyó felőli oldalán a levegőztetés és keverés hatása nem érvényesül, így itt az iszap, illetve a hidrogélek ülepedhetnek. Az átjárás a merülőfalon csak alulról biztosított, ezzel tovább segítve az ülepedést. Minden térrész esetében felső keverés került kialakításra, egy keverő száron 2db, három lapátos, védőgyűrűvel ellátott keverőfej került elhelyezésre. A biológiai reaktorokat elhagyva a víz gravitációsan két acél tartályba kerül, melyek kör keresztmetszetűek, alul kúpos kialakításúak. Itt időzített elektromágnesek felelnek a vastartalmú gélgyöngyök visszatartásáért, valamint a reaktorok aljában

keletkező hidrogéles iszapot recirkulációs szivattyúk vezetnek vissza a technológia elejére. A technológia utolsó szakaszában egy utóülepítő található, melyen bukóél, illetve gúla alakú aljzat került kialakításra, így szeparálható az elfolyó fölösiszap (mely már nem tartalmaz hidrogéleket) és a tisztított szennyvíz. A konténer teteje 6 részletben nyitható, így hozzá lehet férni az egyes medencékhez, szivattyúkhöz, valamint a keverőkhöz. Oldalról érhető el a légbefúvó, illetve a kompresszor a pneumatika számára. A rendszer rendelkezik egy nagy térfogatú nitrát recirkulációs, illetve egy kisebb térfogatú, de a gélek fizikai szerkezetére nem káros, iszap recirkulációs szivattyúval. Mindkettő az utolsó levegőztetett térrészből vezet vissza az első levegőztetett térrészbe.

Technológia kapacitásának bemutatása hideg üzemállapotban



1. ábra – A technológiára érkező szennyvíz térfogatáramai



2. ábra – Tisztítási hatékonyság a folyamatos mérés eredményei alapján

2023. októbertől december közepéig üzemelt a technológia, így erről az időszakról értékes, egybefüggő adataink származnak a technológia tisztítási hatékonyságát, biofilm vastagságát illetően.

A vizsgálati szakasz során első és legfontosabb lépés a technológiára érkező térfogatáram stabilizálása és megvizsgálása volt. Ennek mérési eredményeit az 1. ábrán mutatjuk be.

A térfogatáramot stabilizálás után fokozatosan emeltük, amint a napi mérési eredmények alapján a tisztított szennyvíz szennyezőanyag tartalma kellően alacsony értéket ért el.

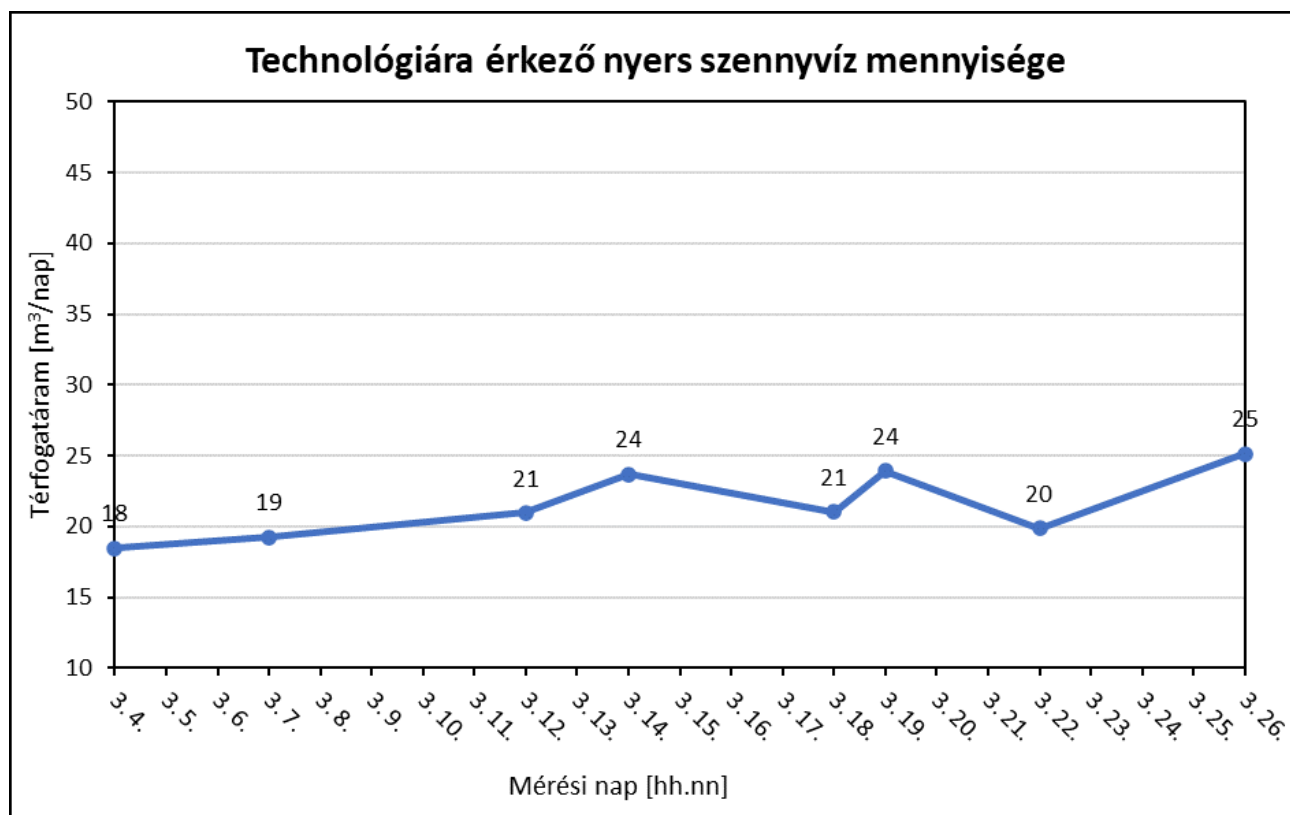
Következő lépésben 24 órás mérést hajtottunk végre annak érdekében, hogy megvizsgáljuk, milyen tisztítási hatékonysággal rendelkezik a technológia hideg befolyó szennyvíz mellett. A mérésre 2023. decemberben került sor,

12 °C-os befolyó szennyvíz mellett. Az eredmények értékelése során figyelembe vettük a technológiában belüli 12 órás hidraulikai tartózkodási időt. Az eredmények a 2. ábrán láthatóak.

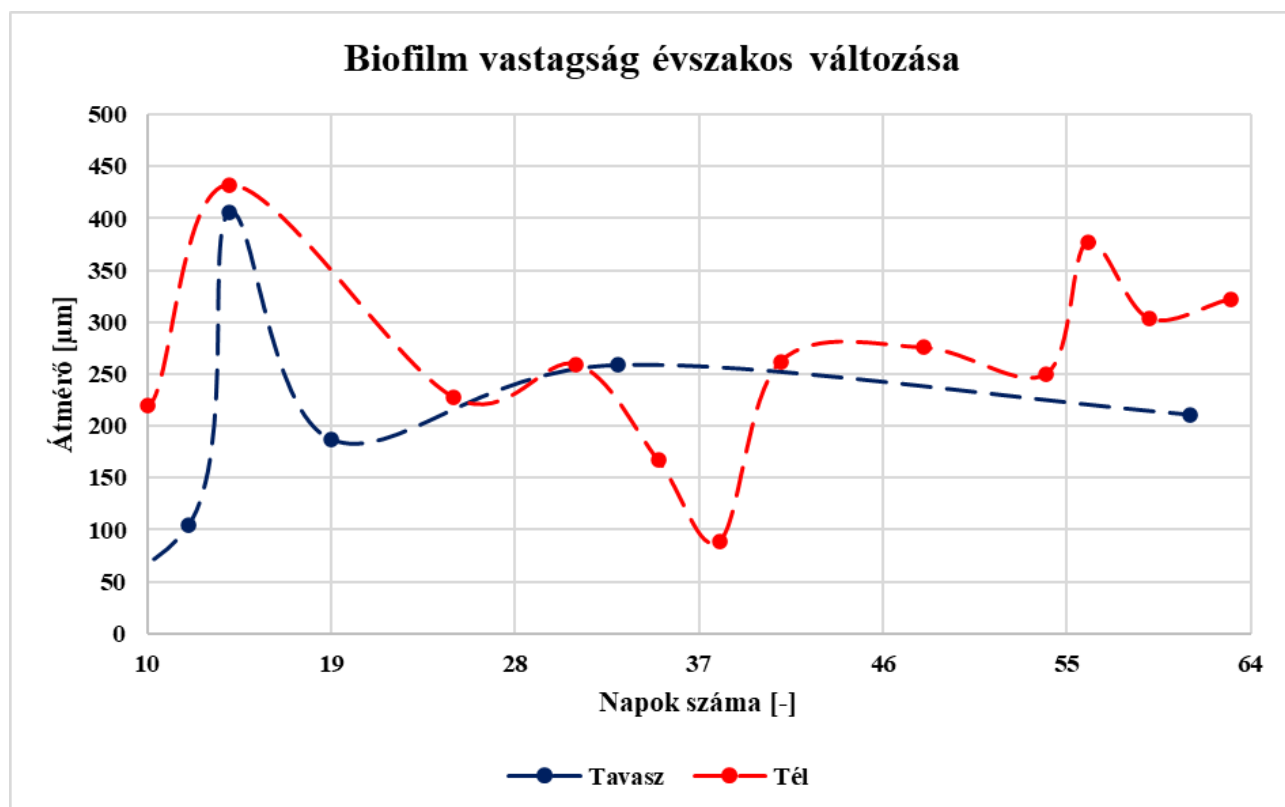
A nitrát-nitrogén eltávolítási hatékonysága 73,3 és 81% között, míg az össznitrogén eltávolítási hatékonyság 53,8 és 89,2% között alakult. Ammónium-nitrogén és KOICr esetében az értékek végig 90% felett voltak.

Tavaszi üzemi állapotok

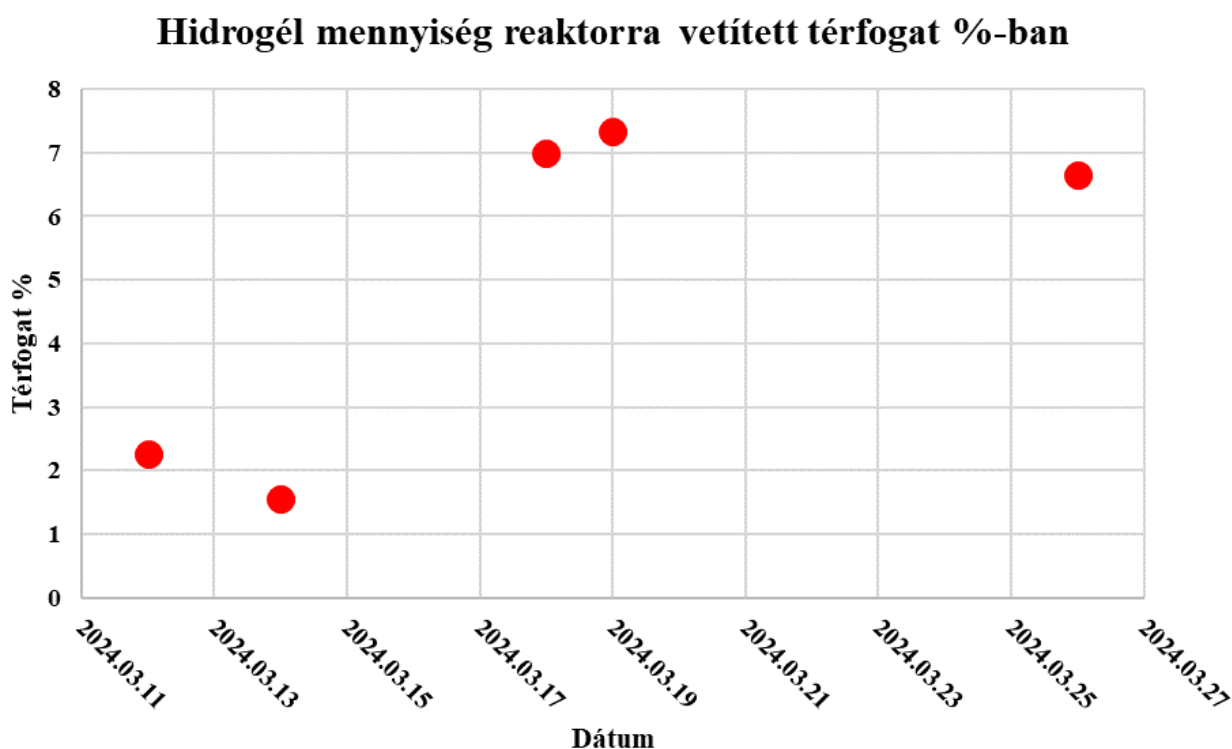
A technológiát a téli leállást követően február közepén, magasabb befolyó szennyvíz hőmérséklet mellett ismét elindítottuk. A rendszer átmosását követően március elején újabb adag gélmenyiséggel töltöttük fel a reaktorokat. Az tavaszi vizsgálat alatti térfogatáram mérési eredményei a 3. ábrán láthatóak.



3. ábra – A technológiára érkező nyers szennyvíz mennyisége



4. ábra – A biofilm átlagos vastagságatéli és tavaszi üzemállapotban



5. ábra – A biofilm vastagság változása laboratóriumi és ipari körülmények között

Kezdetben térfogatáram stabilan tartása volt a cél, majd elkezdtek fokozatosan emelni a technológiára táplált szennyvíz mennyiségét.

A következő ábrán (4. ábra) összevetettük a biofilm vastagságának értékeit a téli üzemállapotok mellett tapasztaltakkal.

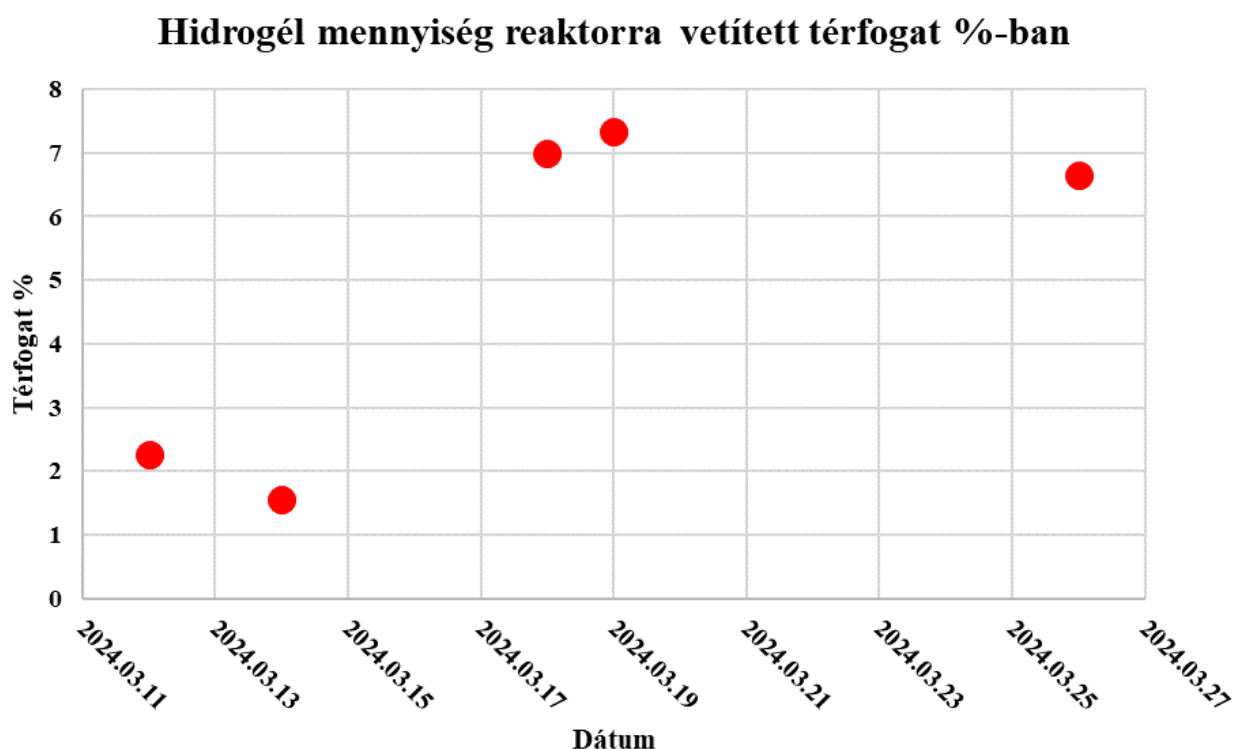
Noha a téli üzemállapot mellett nagyobb felbontással dolgoztunk (gyakoribb mintavételre volt lehetőség), hasonló trendek figyelhetők meg mindkét évszak esetében. E mellett a biofilm nagyságrendi mérete is hasonló értékeket mutat.

Biofilm vastagság változása laboratóriumi körülményekhez képest

A TTC festett képek feldolgozásából nagy mennyiségű adat áll rendelkezésünkre a gélek

biomasszával borítottságát, illetve azok átmérőjét illetően. Laboratóriumi körülmények között megvizsgáltuk a különböző hidrogélek felületén növekedő autotróf biofilm vastagságát. Ugyanazén vizsgálatokkal megnéztük, hogy hogyan növekedik a biofilm ipari léptékben, a konténerizált technológia esetén, mely eredmények összevetését az 5. ábrán mutatjuk be.

A laboratóriumi körülmények között vizsgált hidrogél tartalmazott adszorbenst, illetve autotróf kultúra növekedett a felületén. Az egyes növekedési trendek hasonlóak, azonban az átmérő jellemzően kisebb, mely az autotrófok lassabb növekedésével, illetve alacsonyabb pehelyképző tulajdonságaival indokolható.



6 ábra – Konténerizált technológiában alkalmazott gélszámolás eredménye

Gélmennyiség számítások alkalmazott eredményeinek bemutatása

Laboratóriumi körülmények között tesztelésre, és validálásra került az egyes hidrogélek számolásának módszertana, melyet azonnal alkalmazni, illetve tesztelni lehetett ipari, konténerizált környezetben. A vizsgálat célja kettős volt, első körben meghatározni, illetve tapasztalatokat gyűjteni a módszer alkalmazását illetően, másodszor pedig megvizsgálni azt, hogy a konténerizált technológiában működő hidrogél visszatartás milyen hatékonysággal működik. Az eredmények a 6. ábrán láthatóak.

Méréseket hajtottunk végre a konténer feltöltése közben is. A módszertan már 1,5-2% hidrogél jelenlétének kimutatására alkalmas. A további mérések alapján megállapítható,

hogy hosszabb üzemeltetés alatt is tartható 7%-os reaktor térfogatra vonatkoztatott hidrogél mennyiség.

Másik meghatározható tényező a fajlagos felület, melyhez szükséges a kísérletek kezdetén a hidrogélek átlagos átmérője, valamint az egyes hidrogélek darabszáma adott térfogatra vetítve. Ezen számítások eredményei láthatóak az 1. táblázatban.

Az „alap”, adszorbenst nem tartalmazó hidrogélek fajlagos felülete valamivel elmarad a vas, illetve aktív szén adszorbenst tartalmazókéétól. Megállapítható, hogy mindhárom adszorbensnek nagyságrenddel magasabb a fajlagos felülete, mint a hagyományos hordozóké. Ugyanakkor meg kell jegyezni azt is, hogy ezen számítások esetében a hidrogélekről feltételeztük, hogy tökéletes gömb alakúak, illetve nem barázdált a felületük. Ennél

Hidrogél típus	Átmérő [μm]	Fajlagos felület [m ² /m ³]
Vas töltet	737	60517
Aktívszén töltet	785	52203
„Alap”	685	68558

1. táblázat – A számított fajlagos felület egyes hidrogélek esetében

fogva a mikroorganizmusok számára elérhető felület feltehetően még nagyobb, de ennek igazolására további kísérletek elvégzésére lesz szükség.

ÖSSZEFOGLALÁS

A MICROBI hordozóanyag több évtizedes fejlesztésen, illetve számos vizsgálaton esett át, mire elérte jelenlegi formáját. A mikroszkopikus carrier alkalmas arra, hogy egy ipari léptékű, konténerizált technológia alappillére legyen, annak biológiai medencéjében olyan speciális hordozóanyagként funkcionáljon, mely szivattyúzható, illetve elektromágnesek segítségével elválasztható a tisztított

szennyvíztől. A konténerizált vizsgálatokat megalapoztuk, illetve teszteltük laboratóriumi léptékben. Ez alapján kijelenthető, hogy mind a hidrogélek mennyiségére vonatkozó számítás, mind pedig a biofilm vastagságát célzó számítások hatásosnak bizonyultak ipari léptékben is. Ezzel párhuzamosan optimalizálásra és fejlesztésre került a konténerizált technológia, jelenleg képes naponta 28 m³ kommunális szennyvizet megtisztítani nagy hatékonysággal a mellett, hogy a bele helyezett 7 térfogat százalék hidrogél hosszú távon a rendszerben maradjon. Jelenlegi eredmények mellett azonban fontos megjegyezni, hogy a technológia tovább intenzifikálható mind alkalmazott, mind pedig elméleti szinten. További módszerek kifejlesztése, illetve számítás metodikák megalkotása indokolt, hogy további üzemi paraméterek legyenek meghatározhatóak. Továbbá a jövőben érdemes lehet a technológia tisztítási kapacitását, valamint hidrogél mennyiségét tovább emelni.