



H U 0 0 0 2 2 3 7 9 8 B 1

(19) **HU****MAGYAR KÖZTÁRSASÁG**
Magyar Szabadalmi Hivatal(11) Lajstromszám: **223 798**(13) **B1**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: **P 00 04740**(51) Int. Cl.⁷: **C 02 F 1/28**(22) A bejelentés napja: **2000. 11. 28.**(40) A közzététel napja: **2002. 07. 29.**(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértékesítőben: **2005. 01. 28.**

(72) Feltalálók:

dr. Kalló Dénes 10%, Budapest (HU);
dr. Hatfield, Kirk 10%, Gainesville, Florida (US);
dr. Oláh József 35%, Budapest (HU);
dr. Princz Péter 35%, Budapest (HU);
dr. Smith, Scot E. 10%, Gainesville, Florida (US)

(73) Jogosult:

Élő Bolygó Környezetvédelmi Kutató és
Szolgáltató Kft., Budaörs (HU)(54) **Eljárás vizek szennyező anyagainak eltávolítására alkalmazott tisztítási technológiák hatásfokának javítására, idő- és vegyszerigényének csökkentésére**

(57) Kivonat

A találmány a vizek oldott és oldhatatlan állapotban lévő szerves és/vagy szervetlen szennyező anyagainak eltávolítására alkalmazott, biokémiai és/vagy fizikokémiai elven alapuló tisztítási technológiák hatásfokának javítására, idő- és vegyszerigényének csökkentésére szolgáló eljárást ismertet.

Az eljárás azon alapul, hogy (1) a kezelendő vízbe vagy az eleveniszaphoz olyan egy vagy több, legalább 1 tömeg% mennyiségben kristályos, térrácsos alumínium-hidroszilikátot tartalmazó szintetikus vagy természetes anyagot – előnyösen egy vagy több, a kli-

noptilolit, mordenit és egyéb zeolitfajta közül választott – kőzetörleményt adagolnak, melyhez előzőleg fizikai-kémiai kötésekkel nagyszámú pozitív töltésű csoporttal rendelkező kationaktív polimereket kapcsoltak, (2) a fent említett anyagok és a kationaktív polimerek közti kémiai kapcsolatot úgy hozzák létre, hogy a vegyszeres kezeléssel előzetesen H-, vagy NH₄-formába konvertált, fent említett anyagokat összekeverik a kationaktív polimerek vizes oldatával, vagy a fent említett anyagokat összekeverik a kationaktív polimerek, előzetesen 5 pH alá csökkentett vizes oldatával.

HU 223 798 B1

A találmány tárgya eljárás vizek oldott és oldhatatlan állapotban lévő szerves és/vagy szervetlen szennyező anyagainak eltávolítására alkalmazott, biokémiai és/vagy fizikokémiai elven alapuló tisztítási technológiák hatásfokának javítására, idő- és vegyszerigényének csökkentésére.

Ismeretes, hogy világszerte a leggyakrabban alkalmazott szennyvízkezelési módszer az eleveniszapos biológiai szennyvíztisztítás, melynek hatásfoka ipari eredetű szennyezők hatására jelentősen csökkenhet, azaz a tisztított víz minősége romolhat. Tekintettel ennek a szennyvízkezelési eljárásnak a magas beruházási és üzemeltetési költségeire, a szennyvíztisztító telepek egy része túlterhelt, ami szintén a tisztított víz nem megfelelő minőségét vonja maga után.

A hagyományos eleveniszapos eljárás hatásfokának növelése, a szennyvíztisztító telepek hatékonyabbá tétele céljából az elmúlt 70 évben számos technológiai fejlesztés történt, melyek az alábbi címszavakban foglalhatók össze:

- teljes oxidációs rendszer,
- fél folyamatos aerob rendszer,
- szelektorok alkalmazása,
- tiszta oxigén alkalmazása,
- kétlépcsős eleveniszapos technológia,
- bioszűrők alkalmazása,
- por formájú baktériumhordozók és adszorbensek adagolása.

A fentiekben felsorolt módszerek közül az egyik legígéretesebb eljárás azon alapszik, hogy a hatékonyság fokozására természetes kristályos, térrácsos alumínium-hidroszilikátot – továbbiakban zeolitokat – vagy vegyszeres kezeléssel aktivált zeolitokat, vagy ezek keverékét adagolják a tisztítandó szennyvízbe.

Természetes zeolitokat az eleveniszapos szennyvíztisztításban először Magyarországon alkalmaztak. A gyakorlatban „Zeoflocc” néven ismert, szabadalmaztatott eljárás során [Kiss, J., Hosszú, Á., Deák, B., Kalló, D., Papp, J., Mészárosné Kiss, Á., Mucsy, G., Oláh, J., Urbányi, G., Gál, T., Apró, L., Czepek, G., Törőcsik, F. és Lovas, A. (1984) Process and equipment for removal of suspended material, biogenetic nutrients and dissolved metal compounds from sewage contaminated with organic and/or inorganic substances: 193 550 számú magyar szabadalmi leírás, 0177 543 számú EP szabadalmi leírás; (1988) Process for preparing an agricultural fertiliser from sewage 4,772,307 számú USA-beli szabadalmi leírás] 35–100 mg/L koncentrációban, 10–180 µm szemcseméretű, klinoptilolitot tartalmazó riolittufát adagoltak a biológiai reaktorba vezetett szennyvízhez [Oláh, J., Papp, J., Kalló, D. (1991): Upgrading the efficiency of biological sewage treatment with zeolites. Hidrológiai Közlöny 71(2), 70–76.].

A zeolitok eleveniszapos rendszerben való alkalmazásának lehetőségeit, hatásait (tisztított szennyvíz minőségének javulása, iszapüledés javulása, hatékony foszforeltávolítás) és a zeolitok hatásmechanizmusát Papp foglalta össze [Papp, J. (1992): Einsatzmöglichkeiten von Zeolith in der Abwassertechnik: Abwassertechnik 43(2), 44–47.]. E szerint a zeolitszem-

csék nagy felületén a vas(III)ionok hatására gyorsan és hatékonyan kiválik az oldhatatlan vas-foszfát. A vas-foszfát és a zeolitszemcse az iszaphelyekhez kapcsolódva javítja az iszap ülepedését.

- 5 Holman és Hopping olyan eljárást dolgozott ki, mely szerint „A” típusú, mesterséges zeolitot eleveniszaphoz adagoltak (lebegőanyag-koncentrációra vonatkoztatva 20 tömeg %-os mennyiségben), és azt tapasztalták, hogy az iszap ülepedési sebessége megduplázódott.
- 10 Javult az iszap vízleadó képessége is [Holman, W. F. and Hopping, W. D. (1980): Treatability of Type A Zeolite in Wastewater – Part II. Journ. Wat. Pollut. Cont. Fed. 52, 2887–2905]. A magyarországi tapasztalatok azt mutatták, hogy a természetes és a vas(III)ionokkal aktivált zeolit hatására az eleveniszap ülepedése lényegesen megjavul. A 200–300 ml/g értékű Mohlman-index zeolitadagolás hatására 80–100 ml/g értékre csökken [Oláh, J., Papp, J., Mészáros-Kis, A., Mucsy, Gy., Kalló, D. (1989): Simultaneous Separation of Suspended Solids, Ammonium and Phosphate Ions from Waste by Modified Clinoptilolite. Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders, 46, 711–719 Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam].
- 20

- 25 A zeolitadagolás iszapüledést javító hatásáról számol be Charuckj is [Charuckj, L. (1997, 1998): Brisbane Water Zeoflocc Performance Report; Zeoflocc Process Selected by Queensland Government; Zeolite Australia Limited]. A Brisbane Water Authorities területén üzemelő Fairfield szennyvíztelepen zeolitadagolás hatására a 200 ml/g ülepedési index 100 ml/g érték alá csökkent. A szerző megállapítja, hogy a tisztított szennyvíz minőségének javulása alapvetően arra vezethető vissza, hogy a zeolitrezecskék iszaprepedésbe történő beépülésével javul az eleveniszap ülepedése, és csökken az utóülepitőből elúszó iszap mennyisége.
- 30

- 35 A zeolitadagoláson alapuló eleveniszapos technológiák azonban – számos előnyük ellenére – nem terjedtek el széles körben. Ma a világban mindössze napi 350 ezer m³ szennyvizet kezelnek zeolitok eljárással.
- 40 Ez elsősorban azzal magyarázható, hogy a szennyvizek bontását végző baktériumoknak zeoliton való megtelepedése lassú folyamat, aminek következtében a zeolit előnyös hatását a szerves anyagok biológiai bontásában csak hosszabb idő, 3–5 nap elteltével tudja kifejteni. Ez az időtartam, amennyiben a szennyvíztisztító telepet toxikus lökések érik, tovább nőhet (4–6 hét), és ez esetben még az is előfordulhat, hogy a kedvező hatás jelentkezése elmarad.
- 45

- Heinzel annak érdekében, hogy meggyorsítsa a zeolitadagolás előnyös hatásainak jelentkezését, a zeoliton előzetes mikrobiológiai és/vagy enzimatisz és/vagy szubsztrátadalékolást alkalmaz [Heinzel, K., IPUS GmbH. (2000): Zeolite based bioactive product; a magyar szabadalmi bejelentés száma: P0000604]. A hivatkozott szabadalmi leírás szerinti módszer azonban az eljárás időigényességét csak kismértékben csökkenti. Ennek oka abban keresendő, hogy a vizes szuszpenzióban vagy aeroszol formájában a zeollal érintkezésbe hozott baktériumok (nitrosomonas, nitrobacter stb.) ugyan magas baktériumkoncentrációt biztosítanak a
- 50
- 55
- 60

baktérium és a zeolitreszecskek között a zeolit felületén, azonban stabil kapcsolat nem alakul ki. Ennek következtében vizes oldatban – a biológiai reaktorban fellépő mechanikus hatásokra – a baktériumok jelentős része leválik a zeolit felületéről. A gyorsíthatás elsősorban a reaktorba vitt többletmikroorganizmussal magyarázható, bár azoknak adaptálódniuk kell az adott szennyvízhez. Az enzimmel adalékolt zeolit enzimentartalma – az eleveniszapos szennyvíztisztítás körülményei között – szubsztrátként funkcionál, és hasonlóan a szubsztráttal kezelt zeolithoz, elsősorban tápanyaghiányos rendszerekben fejthet ki előnyös hatást. A gyorsíthatás ebben az esetben sem jelentős, ami azzal magyarázható, hogy a zeolitadagolás előnyös hatásainak megjelenésénél nem a zeolitszubsztrát adszorpció időigénye, hanem a baktériumoknak a zeolit felületén történő megkötődésének ideje a limitáló tényező.



- Vizes fázisban a baktériumok felületi töltése szintén negatív. Közismert, hogy az azonos töltésű részecskék taszítják egymást, ezért könnyű belátni, hogy a baktériumoknak a zeolit felületén történő megtapadása gátolt folyamat. Az a tény, hogy a zeolit-baktérium kapcsolat mégis létrejön, a baktériumok által termelt, extracelluláris polimereknek (ECP) köszönhető. Az ECP molekulák ugyanis hidat képeznek a baktériumok és a zeolit felülete között. A biopolimerképződés azonban lassú folyamat, melyet a toxikus hatások gátolnak.
- Amennyiben a negatív felületi töltéssel rendelkező zeolitreszecskekhez pozitív töltéssel bíró kationaktív polimereket (KAP) kapcsolunk, a KAP molekulák szabadon maradt pozitív töltésű csoportjai révén pillanatreakcióban képesek a baktériumflokkokat magukhoz, illetve a zeolithoz kötni.
- KAP-pal modifikált zeolit alkalmazása esetén, az eleveniszapos medencében – a zeolitreszecskekhez kapcsolt, aktív pozitív töltésekkel rendelkező szerves molekulák hatására – rövid idő alatt nagyszámú kisméretű zeolit-baktérium flocks képződik, ami azt eredményezi, hogy a zeolit előnyös hatásait néhány percen belül képes kifejteni.

Az egyes eljárások tehát azon a megfontoláson alapulnak, hogy a tisztítandó vízbe KAP-pal felületkezelt zeolitokat kell adagolni, abból a célból, hogy a zeolit felületén a baktériumok immobilizációja meggyorsuljon, és a felületi baktériumkoncentráció megnövekedjen. A zeolit-baktérium kapcsolat kialakulását ilyen módon nem bízzák a baktériumok lassú és bizonytalan biopolimer termelésére.

Több, a vízkezelésben használatos, szabadalom került kidolgozásra, melyek többek között zeolitot és kationaktív polimert (KAP) tartalmazó adalék anyagokat ismertetnek. Ezek egyike sem irányul, azonban stabil zeolit-KAP kapcsolat létrehozására.

A GB-A-2 337 749 számú szabadalmi bejelentés (1999. 12. 01.) a mélytengeri szennyezők megkötésére és lebontására, KAP-pal bevont, vas-kloridból, zeolithból

Fentiekből következik, hogy a későbbi találmányok szerinti eljárások célkitűzése az volt, hogy a zeolittartalmú anyagok kezelésére olyan megfelelő módot találjanak, mely lehetővé teszi a baktériumoknak a zeolit felületén történő gyors megtelepedését, és ennek révén a zeolit előnyös hatásainak azonnali jelentkezését. Erre a célra kationaktív polimerek (KAP) és egyéb adalékok alkalmazása látszott a legígéretesebbnek.

A KAP-alkalmazás pozitív hatásai az alábbiakkal magyarázhatók:

- A természetes zeolitok – ioncserélő sajátságaik következtében – vizes közegben disszociálnak, melynek eredményeként a zeoliton negatív felületi rácsöltések alakulnak ki (lásd az alábbi reakcióegyenletet). A zeolitrács negatív töltésű helyeiért versengés alakul ki a vizes fázisban található pozitív töltésű ionok és részecskék között.

vagy bentonitból álló terméket ismertet. A zeolitot és a KAP-ot előkezelésnek nem vetik alá. E két anyag között kémiai kapcsolat nem jön létre, de ez nem is szükséges, mivel a zeolitot és a bentonitot is, mint oxigénhordozó anyagot alkalmazzák, a biológiai folyamatokhoz szükséges oxigén biztosításához.

A GB; Class A97, AN 1994-175169 XPOO2197539 – & SU 1 803 176 A (1993. 03. 23.) számú szabadalom egy diallil-alkil-ammonium-sóból (klorid, vagy foszfát), tőzegtől és zeolithból álló – a víz-tisztításban alkalmazható adalék anyagot ismertet. Az adalék anyag előállításánál során sem a zeolitot, sem a KAP-ot nem kezelik előzetesen. Vizsgálataink szerint, vizes közegben az adalék anyag KAP-tartalma, 1-2 perc elteltével immobilizálódik a zeolit, illetve a tőzeg felületéről.

A JP 63 031538 (1988. 02. 10.) számú szabadalom a szennyvízkezelés hatékonyságának javítására kifejlesztett, szerves és szervetlen hordozókból és KAP-ból álló adalék anyagokat ismertet, melyeket az egyes komponensek összekeverésével állítanak elő. A felhasználásra kerülő természetes zeoliton konverziós előkezelést, a KAP-terméken pedig pH-beállítást nem végeznek. Az egyes termékek – tekintve, hogy nincs kémiai kapcsolat a zeolitreszecskek és a KAP molekulák között – vizes közegben mint a zeolit és a KAP fizikai keveréke funkcionál.

Az US 5071587A számú szabadalom (1991. 12. 10.) különböző módon előállított bentonitalapú – ivóvíz-kezelési célokra kifejlesztett – terméket ismertet, melyek egy része attapulgitagyagot, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ -ot, Na_2CO_3 -ot, nátrium-diklór-izocianurátot, cellulózt, KAP-ot és természetes zeolitot is tartalmaz. Tekintve, hogy természetes zeolitot és a kereskedelmi forgalomban kapható KAP-termékeket – melyek pH-ja 5 feletti – alkalmaznak (szabadalmi leírás: 14. oszlop, 7. és 23–34. sor), a zeolit és a KAP molekulák között kémiai kötések nem jönnek létre, következésképpen a KAP vizes közegben azonnal leoldódik a zeolit felületéről. További hiányosságot jelent, hogy az egyes termékek – a

bentonittartalom következtében nem használhatók az eleveniszapos szennyvíztisztításban.

Az US 6190561 számú szabadalom (2001. 02. 20.) a vízkezelés során kristályos zeolittartalmú koagulálószer és kationos akrilamidpolimert alkalmaz. A bejelentés szerinti megoldások nem eredményeznek kémiai kötéseket a zeolit-részecskék és a kationos polimer molekulák között. (A zeolit-részecskék hidrogén-, illetve ammóniumformába történő konvertálásáról nem tesz említést a szabadalmi leírás. A „kationos poliakrilamid” kifejezés – lásd 1. igénypont, 16. oszlop 2. sor – még hallgatólagosan sem tartalmazza az 5 alatti pH-t, mivel a szóban forgó KAP már pH=7-nél is kationos formában van jelen.) Ez azt jelenti, hogy a kezelendő vízben nincs zeolit-KAP vegyület, következésképpen a zeolit-részecskék és a KAP molekulák mint önálló komponensek vannak jelen, és vízkezelésre gyakorolt előnyös hatásai is csak külön-külön jelentkezhetnek.

Különbséget kell tenni két anyag – jelen esetben a zeolit és a KAP – fizikai keveréke és vegyülete között. A zeolit-részecskék és a KAP molekulák közti kémiai kötés kialakításának fontossága egyik hivatkozott szabadalmi leírásban sincs megemlítve, és arról sincs tanítás, hogy hogyan állítható elő a – kezelt víz, valamint a fölösiszap minőségének szignifikánsabb javulását eredményező – zeolit-KAP termék.

Laboratóriumi vizsgálataink eredményei azt mutatják, hogy a természetes zeolitok és a KAP molekulák közötti – vizes közegben is stabil kémiai kapcsolat – a két anyag egyszerű összekeverésével nem hozható létre. A gyenge fizikai adszorpció következtében a KAP molekulák gyorsan remobilizálódnak a zeolit felületéről, azaz a zeolit-KAP vegyület élettartama nagyon rövid. Ez azt jelenti, hogy vizes közegben nincs a zeolit-KAP vegyület jelen, csak a két komponens fizikai keveréke található meg.

A találmány szerinti eljárás azon a felismerésen alapszik, hogy a zeolit-részecskék és a KAP molekulák közötti kémiai kötések hozhatók létre, amennyiben a zeolittartalmú közet és a KAP vizes oldatának összekeverése előtt (1) a zeolitot hidrogénformába (H-forma) vagy ammóniumformába (NH₄-forma) konvertáljuk, vagy (2) a KAP-oldat pH-ját savas kezeléssel 5 alá csökkentjük.

Annak érdekében, hogy meghatározzuk a különböző módokon előállított zeolit-KAP termékek kémiai-

lag kötött KAP-tartalmát, összes szerves szén (TOC)-méréseket végeztünk. Elsőként meghatároztuk a természetes – Rátka térségéből származó – zeolit és az abból különböző módszerekkel előállított zeolit-KAP termékek TOC-tartalmát. (A TOC-mérések eredményei, egyrészt a zeolit „háttér”, szervesanyag-tartalmára, másrészt az egyes zeolit-KAP termékek KAP-tartalmára adott felvilágosítást.) Ezt követően az egyes termékeket TOC-mentes vízzel mostuk, a fizikailag kötött – könnyen remobilizálható – KAP-tartalom eltávolítása érdekében, majd meghatároztuk a mosott termékek TOC-tartalmát. Az eredeti (mosatlan) és a mosott termékek TOC-tartalma közti különbség, a zeolit erősen – feltehetően kémiaiilag – kötött KAP-tartalmát adja. A különböző molekulatömegű (10 000, 50 000, 250 000, 500 000, 1 000 000) és típusú KAP vegyületekkel (poliakrilamin, poliakril-trimetil-amin, polidiallil-dimetil-amin, poliakrilamid, poli(vinil-pirolidon), aminált alifás polimerek stb.), különböző módon kezelt zeolitörlemények TOC-vizsgálati eredményei egyértelműen igazolták, hogy előkezelés nélkül a KAP molekulák kémiai kötésekkel nem kapcsolhatók a természetes zeolitokhoz (a vizes mosást követően, a kezelt zeoliton nincs TOC-tartalom-növekedés). Amennyiben a természetes zeolitot H-, vagy NH₄-formába konvertáljuk a KAP-os kezelés előtt, vagy a természetes zeolitot a KAP megsavanyított vizes oldatával kezeljük, a zeolit „lemosható”, kémiaiilag kötött TOC-tartalmában szignifikáns növekedés következik be.

A zeolit-részecskék és a KAP molekulák közti kötés-erő vizsgálatára Fourier transzformációs infravörös (IR) spektroszkópiás módszerrel került sor. (A vizsgálatok eredményeit, és azok értékelését – a Rátka térségéből származó klinoptilolitos zeolit és az 50 000 molekulatömegű poliakrilamin példáján mutatjuk be. Az IR-spektrum 2. deriváltjának az 1,180–950 cm⁻¹ hullámszám-intervallumhoz tartozó részlete az 1. táblázatban látható. Az adatok arra utalnak, hogy a KAP molekulák szignifikánsan megváltoztatják a zeolit-tetraéderek közti Al–O–Si és Si–O–Si kötések aszimmetrikus rezgéseit. Ez azt jelenti, hogy a zeolit-részecskék és a KAP molekulák közti kölcsönhatás erősebb a fizikai adszorpciónál és az – összhangban a remobilizációs TOC-vizsgálatok eredményeivel – kémiai jellegű kell hogy legyen.

1. táblázat

Természetes és KAP-pal kezelt H-formájú zeolitok adszorpció hullámszáma

Minta megnevezése	Adszorpció hullámszám		
	3700–3200 cm ⁻¹	1. csoport	2. csoport
Természetes zeolit	3740, 3637, 3555, 3406, 3220	1210, 1155, 1137 (doublet)	1075, 1026, 1008 (doublet)
0,1 g _{KAP} /10 g _{zeolit} *	3740, 3637, 3555, 3400, 3196	1212, 1155, 792, 725, 600	1073, 1054, 1034 (triplet)
0,2 g _{KAP} /10 g _{zeolit} *	3636, 3555, 3400, 3200	1210, 1153, 789, 720, 598	1076, 1032 (doublet)
0,4 g _{KAP} /10 g _{zeolit} *	3638, 3554, 3400, 3200	1212, 1157, 789, 723, 598	1086, 1069, 1031, 969

Jelölés: * KAP/zeolit arány a zeolit kezelése során

A KAP-oldat pH-ja és a zeoliton kémiailag kötött TOC-tartalma közti összefüggést, az 1,4–5,0 pH intervallumban, a 2. táblázat adatai mutatják. Látható, hogy

a kémiailag kötött TOC-tartalom értéke nagymértékben függ a KAP-oldat pH-jától.

2. táblázat

A pH és a KAP-pal kezelt zeolit TOC-tartalma közti összefüggés

Természetes zeolit kezeléséhez használt KAP-oldat pH-ja									
1,4	1,8	2,2	2,6	3	3,4	3,8	4,2	4,6	5
3,7	3,3	2,8	2,1	1,6	1,2	1,0	0,8	0,6	0,5

TOC-tartalom növekedése a kezelt és mosott zeolitban ($\text{mgTOC/g}_{\text{zeolit}}$)

Tekintettel arra, hogy az eleveniszapos módszerrel tisztításra kerülő szennyvizek pH-ja 5,0 felett van, szükségessé vált, a savas pH-n előállított zeolit-KAP termék stabilitásvizsgálata magasabb pH-kon.

Annak érdekében, hogy számszerűsítsük a KAP-pal kezelt zeolitok hatását az eleveniszapos módszerrel kezelt szennyvíz minőségére, valamint a vízminőséget jelentősen befolyásoló szennyvíziszap ülepszékeségére, laboratóriumi szennyvízkezelési kísérleteket végeztünk. A különböző módszerekkel előállított zeolit-KAP termékek felhasználásával kapott vízminőségi és szennyvíziszap-ülepszékeségi (SVI) értékeket a 3. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy mind a négy zeolit-KAP termék jelentősen megjavította a kezelt víz összes minőségi jellemzőjét. Ez a hatás – több paraméter esetében – a jobb iszapülepedéssel hozható összefüggésbe. A találmány szerinti eljárással előállított – stabil zeolit-KAP kötésekkel tartalmazó – adalékanyagok alkalmazása (lásd 2., 3. és 4. számú sor a 3. táblázatban), a zeolit és a KAP fizikai keverékéhez képest, további 20–30% körüli vízminőség javulást idézett elő, ami elsősorban, szintén a jobb iszapülepedéssel magyarázható.

A zeolitok kationaktív polimerrel történő kezelése során az alábbiakat kell figyelembe venni:

– Abban az esetben, ha természetes zeolitot kezelünk KAP-pal, zeolit-KAP kapcsolat csak a zeolit külső felületén jöhet létre, mivel a nagyméretű szerves molekulák nem férnek el a zeolit pórusaiban. Általánosságban elmondható, hogy a zeolitok külső felületi töltése az összes töltés, illetve a teljes ioncserélő kapacitás (IEC) mintegy 8–10%-át teszi ki.

– A kis molekulatömegű KAP vegyületek alacsony számú pozitív töltésű monomer egységből állnak, ezért csak kisebb kötési erővel kapcsolhatók a zeolitreszecskehez és/vagy kisszámú baktérium immobilizálására alkalmasak. Nagy molekulatömegű KAP vegyületeknél – a nagy molekulahossz következtében – problematikus lehet a mechanikai igénybevételeknek ellenálló, stabil zeolit-KAP kötések létrehozása. Fentiekből következően a modifikálásnak van egy bizonyos előnyös molekulatömeg-tartománya, ami tapasztalataink szerint 10 000 és 250 000 között van.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

– Ha a zeolitreszecskek, KAP molekulák számára hozzáférhető, negatív töltésű rácpontjai feleslegben vannak a KAP molekulák által képviselt pozitív töltésekhez képest, a KAP molekulákon nem biztos, hogy marad elegendő szabad pozitív töltés a baktériumok megkötéséhez. Ha a KAP-ot nagy feleslegben alkalmazzuk, az egyes KAP molekulák, feltehetően csak kisszámú ponton fognak kapcsolódni a zeolitreszecskekhez, következésképpen gyenge zeolit-KAP kötés alakul ki. Fentiekből következik, hogy az előnyös hatások eléréséhez a modifikáláshoz alkalmas zeolit/KAP keverési arányt kell választanunk. A keverési arányok számításánál kiindulásként a zeolit külső felületi kationcserélő kapacitását (IEC_0) és a KAP molekulák egyenértéktömegét (E) célszerű alapul venni. Vizsgálataink szerint a KAP-ot az elméleti értékhez képest 5–10%-os feleslegben célszerű alkalmazni. Az előnyös hatások ennél kisebb KAP-mennyiség esetén is megjelennek, de nem maximális mértékűek. A KAP mennyiségének növelésével a pozitív hatások nem csökkennek, viszont a KAP feleslegét a zeolitról el kell távolítani, ami jelentősen megnövelheti a vízkezelési eljárás költségvonzatait. A KAP feleslegének eltávolítása a modifikált zeolit vizes mosásával történhet.

– Az általában Na, K, Ca vagy Mg formában lévő természetes zeolitok esetében – a KAP molekulák zeolitreszecskekhez történő kémiai kapcsolódásához – a zeolitot előzetesen H- vagy NH_4 -formába visszük, vagy a modifikáláshoz használt KAP vizes oldatának pH-ját 5 alá csökkentjük. Megjegyezzük, hogy vízként a zeolit természetes szabad és kötött víztartalma is számításba jöhet. A zeolit H-, vagy NH_4 -formába vitelehez a porrá tört riolituffát 2–3-szoros mennyiségű, kb. 0,1 normál-HCl, vagy ammóniumsó-oldatban szuszpendáljuk. A kezelt zeolitot annak érdekében, hogy az ioncsere végbemenjen, 1–2 órán keresztül keverjük, szuszpenzió esetén ülepítjük és dekantáljuk. A dekantálás után visszamaradt sűrű szuszpenziót csapvízzel addig mossuk, amíg az öblítővíz pH-értéke el nem éri a 6-ot, vagy ammóniummentessé nem válik.

3. táblázat

A szobi szennyvíztisztító telep szennyvizével – különböző zeolit-KAP termékek felhasználásával – végzett vizsgálatok eredményei

Befolyó szennyvízbe adagolt zeolit-KAP termék típusa	KOI (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	Szerves N(mg/L)	TOC (mg/L)	Összes P (mg/L)	SVI (ml/g)	Szennyvíz típusa
	1,355	30,0	32,1	765	8,2	–	Befolyó
Nincs zeolit-KAP termékadagolás	80	6,5	3,8	28	4,0	135	Elfolyó
1. Természetes zeolit és KAP keveréke	65	4,5	2,5	22	3,2	95	
2. H formájú zeolit és KAP keveréke	54	3,5	1,7	18	2,0	84	
3. NH ₄ formájú zeolit és KAP keveréke	51	4,4	2,3	17	1,7	84	
4. Természetes zeolit és KAP savas oldatának keveréke	50	3,2	1,5	19	1,9	86	

Jelölés: SVI-Sludge Volume Index

Kísérleti paraméterek:

Zeolit típusa:

klinoptilolit tartalmú rátkai zeolit

Biológiai reaktor térfogata:

Tartózkodási idő a biológiai reaktorban:

Szennyvíz eleveniszap-tartalma:

Alkalmazott zeolit-KAP mennyisége:

Zeolit KAP-tartalma TOC-ben:

Ötvenezres molekulatömegű poliakrilaminnal kezelt,

1 000 ml

24 óra

3,0 g_{iszap}/L_{szennyvíz}

100 mg_{zeolit-KAP}/g_{iszap}

3,5 mg_{TOC}/g_{zeolit}

A találmány általános ismertetése a főigénypont szerint.

A találmány lényege tehát: Eljárás vizek oldott és oldhatatlan állapotban lévő szerves vagy szervetlen, vagy ezek kombinációjaként jelen lévő szennyező anyagainak eltávolítására alkalmazott, biokémiai és/vagy fizikokémiai elven alapuló tisztítási technológiák hatásfokának javítására, idő- és vegyszerigényének csökkentésére, a kezelendő vízbe vagy az eleveniszaphoz kationaktív polimerekkel felületkezelt, egy vagy több – legalább 1 tömeg% mennyiségben – kristályos, térrácsos alumínium-hidroszilikátot tartalmazó szintetikus vagy természetes anyagot, előnyösen – egy vagy több zeolitféleséget tartalmazó közetörlemény adagolása révén, ahol az említett szintetikus vagy természetes zeolitok és a 10 000 feletti molekulatömegű kationaktív polimerek között kémiai kapcsolatot hozunk létre, oly módon, hogy (1) az említett szintetikus vagy természetes zeolitokat hidrogén- vagy ammóniumformába konvertáljuk, majd ezt követően összekeverjük az említett kationaktív polimer vizes oldatával (2) úgy, hogy az említett szintetikus vagy természetes zeolitokat összekeverjük az említett kationaktív polimerek vizes oldatával, melynek pH-ját savadagolással előzetesen 5 alá csökkentettük.

Közetörleményként például kristályos, térrácsos alkáli-, vagy alkáliföldfém-alumínium-hidroszilikátot, vagy ezek keverékét alkalmazzuk, melyek szemcsemérete 200 mikrométer alatti.

A találmány értelmében, a fentiek szerinti közetörleményhez – a tisztítandó vízbe történő adagolása előtt

30 – kationaktív polimerként 10 000 feletti molekulatömegű, kationaktív polimereket kapcsolunk. A leggyakrabban alkalmazott szerves makromolekulák az alábbiak: a több száz monomerből álló poliakrilamin, poliakril-trimetil-amin, polidiallil-dimetil-amin, poliakrilamid, poli(vinil-pirolidon) és egyéb aminált alifás polimerek.

35 A találmány szerint, a fenti anyagok közti kapcsolatot oly módon hozzuk létre, hogy savas vagy ammóniumsós kezeléssel hidrogén-, illetve ammóniumformába hozott közetörleményt belekeverünk a kationaktív polimer vizes oldatába. A savas és az ammóniumsós kezelést – tekintve, hogy ezek célja a közetörlemény kationcserélő kapacitással rendelkező komponensein a kationok H⁺, vagy NH₄⁺-ionokkal történő helyettesítése – előnyösen sósavval vagy ammónium-kloriddal célszerű végezni. Alkalmazható azonban minden olyan sav és ammóniumsó, melynek anionja nagy koncentrációban is megengedett a szennyvíztisztításban.

40 A találmány egy további lehetséges megvalósítási módja szerint az anyagok közti kémiai kapcsolatot oly módon hozzuk létre, hogy a közetörleményt összekeverjük a kationaktív polimer 5 pH alatti vizes oldatával.

50 Az előzőekben taglalt módon előállított adalék anyagot, előnyösen 10–200 mg/L koncentrációban, belekeverjük a biokémiai és/vagy fizikokémiai módszerrel tisztításra kerülő vízbe, vagy a szerves anyagok bontását végző eleveniszaphoz adagoljuk, előnyösen 1–20 tömegszázalékban.

55 A találmány szerinti eljárás előnyös megvalósítási eljárásait a jobb érthetőség kedvéért az alábbiakban példák kapcsán mutatjuk be, anélkül azonban, hogy a

találmányt a példákra korlátoznánk. Ahol külön nem jelezük, és értelemszerű, a %-os értékek alatt tömeg% értendő

1. példa

100 kg, Rátka térségéből származó riolittufát, melynek zeolittartalma 50–55%, porrá őrlünk. 18 liter csapvízhez 50 000 molekulatömegű poliakrilamin típusú /poli-2-(hidroxipropil)-N,N-dimetil ammónium-klorid/ kationaktív polimer 50%-os vizes oldatának 200 ml-ét keverjük, majd az oldat pH-ját sósavadalagolással 2,2-re állítjuk be. Az így kapott oldatba bekeverjük a megőrölt tufa 30–50 µm közötti szemcsefrakciójának 10 kg-ját. Ha a szuszpenzió pH-ja 2,2 fölé emelkedne, azt sósavadalagolással ismételtén 2,2-re állítjuk be. A szuszpenziót, félórás keverést követően – amikor már végbe ment a kationaktív polimer molekuláknak a tufarészecskékhez történő kötődése – használjuk víztisztításra. A szuszpenziót folyamatosan vagy szakaszosan a tisztítandó szennyvízbe vezetjük. A megfelelő szuszpenzió/szennyvíz arányt laboratóriumi előkísérletekkel határozzuk meg. A kísérletek során a tisztítandó szennyvízzel szakaszos vagy folyamatos biológiai bonthatósági vizsgálatokat végzünk, oly módon, hogy az egyes méréseknél különböző szuszpenzió/szennyvíz arányt állítunk be. A nagyüzemi szennyvízkezelés során azt a szuszpenzió/szennyvíz arányt alkalmazzuk, amelyhez a laboratóriumi kísérletek alapján a legjobb vízminőség rendelkezhető. A szuszpenzió/szennyvíz arányt, $\frac{g_{zeolit}}{g_{száraz\ eleveniszap}}$ egységekben adjuk meg. Az előnyös $\frac{g_{zeolit}}{g_{száraz\ eleveniszap}}$ arány 2–15% között várható.

2. példa

100 kg, Rátka térségéből származó riolittufát, melynek zeolittartalma 50–55%, porrá őrlünk. A megőrölt tufa 30–50 µm közötti szemcsefrakciójának 10 kg-ját 40 liter 0,5 normál-HCl-oldatban szuszpendáljuk. A szuszpenziót 3–4 órán keresztül keverjük, majd 10 perc ülepítés után a vizes fázist a tufáról leöntjük. A tufát leszűrjük, majd desztillált vízzel alaposan kimossuk, amíg a szűrlet pH-ja 6-ra nem nő. A szűrt, mosott tufát 8–19 liter csapvízhez adagoljuk, melybe előzőleg 1 liter 50%-os 50 000 molekulatömegű poliakrilamin (poli-2-(hidroxipropil)-N,N-dimetil ammónium-klorid) vizes oldatát kevertük. A szuszpenziót 2 órán át keverjük, majd ülepítés után dekantáljuk és szűrjük. A leszűrt felületkezelt tufát csapvízzel addig mossuk, míg a szűrlet TOC-tartalma 2 mg/l alá *nem* csökken. A KAP-feleslegtől megszabadított modifikált tufát az 1. példa szerint használjuk víztisztításra.

3. példa

100 kg, Rátka térségéből származó riolittufát, melynek zeolittartalma 50–55%, porrá őrlünk. A megőrölt tufa 30–50 µm közötti szemcsefrakciójának 10 kg-ját

40 liter 0,5 normál-NH₄Cl-oldatban szuszpendáljuk. A szuszpenziót 3–4 órán keresztül keverjük, majd 10 perc ülepítés után a vizes fázist a tufáról leöntjük. A tufát leszűrjük, majd desztillált vízzel alaposan kimossuk, amíg a szűrlet ammóniumtartalma 0,1 mg/l alá nem csökken. A szűrt, mosott tufát 8–19 liter csapvízhez adagoljuk, melybe előzőleg 1 liter 50%-os 50 000 molekulatömegű poliakrilamin (poli-2-(hidroxipropil)-N,N-dimetil ammónium-klorid) vizes oldatát kevertük. A szuszpenziót 2 órán át keverjük, majd ülepítés után dekantáljuk és szűrjük. A leszűrt felületkezelt tufát csapvízzel addig mossuk, míg a szűrlet TOC-tartalma 2 mg/l alá *nem* csökken. A KAP-feleslegtől megszabadított modifikált tufát az 1. példa szerint használjuk víztisztításra.

4. példa

100 kg, Mád térségéből származó, mordenittartalmú riolittufát porrá őrlünk. A megőrölt tufa 200 µm alatti szemcsefrakciójának 10 kg-ját 40 liter 0,5 normál-(NH₄)₂SO₄-oldatban szuszpendáljuk. A szuszpenziót 3–4 órán keresztül keverjük, majd 10 perc ülepítés után a vizes fázist a tufáról leöntjük. A tufát leszűrjük, majd desztillált vízzel alaposan kimossuk, amíg a szűrlet ammóniumtartalma 0,1 mg/l alá nem csökken. A szűrt, mosott tufát 18 liter csapvízhez adagoljuk, melybe előzőleg 1 liter 50%-os 250 000 molekulatömegű polidialil-dimetil-ammónium-klorid vizes oldatát kevertük. A szuszpenziót 2 órán át keverjük, majd ülepítés után dekantáljuk és szűrjük. A leszűrt felületkezelt tufát csapvízzel addig mossuk, míg a szűrlet TOC-tartalma 2 mg/l alá nem csökken. A KAP-feleslegtől megszabadított modifikált tufát az 1. példa szerint víztisztításra használjuk.

A találmány szerinti eljárás előnyös hatásai a következőkben foglalhatók össze:

- A zeolitreszecskek és a baktériumfloklok közti kémiai kapcsolat néhány percen belül kialakul, ennek következtében a modifikált zeolit a beadagolást követően gyakorlatilag azonnal, hatékony szervesanyag-lebontást tesz lehetővé, és javítja a nem oldott szennyezők ülepedését.
- A szervesanyag – KOI-ban kifejezett – lebontási sebessége 20–25%-kal nő.
- A nitrifikációs és denitrifikációs sebesség 50–100%-kal nő.
- A szerves nitrogénvegyületek biológiai lebontási sebessége 30–50%-kal nő.
- A tisztított víz lebegőanyag-tartalma 10–30%-kal csökken.
- Az iszap ülepedési sebességét jellemző Mohlmann-index értéke 100 ml/g alá csökken
- A biológiai tisztítórendszerből kikerülő szennyvíz-iszap víztelenítéséhez felhasználásra kerülő polielektrolit mennyisége 15–20%-kal csökken.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás vizek oldott és oldhatatlan állapotban lévő szerves vagy szervetlen, vagy ezek kombinációjaként jelen lévő szennyező anyagainak eltávolítására alkalmazott, biokémiai és/vagy fizikokémiai elven alapuló tisztítási technológiák hatásfokának javítására, idő- és vegyszerigényének csökkentésére, ahol a kezelendő vízbe vagy az eleveniszaphoz kationaktív polimerekkel felületkezelt, egy vagy több – legalább 1 tömeg% mennyiségben – kristályos, térrácsos alumínium-hidroszilikátot tartalmazó szintetikus vagy természetes anyagot, előnyösen – egy vagy több zeolitféleséget tartalmazó közetörleményt adagolunk, *azzal jellemezve*, hogy az említett szintetikus vagy természetes zeolitok és a 10 000 feletti molekulatömegű kationaktív polimerek között kémiai kapcsolatot hozunk létre oly módon, hogy (1) az említett szintetikus vagy természetes zeolitokat hidrogén- vagy ammóniumformába konvertáljuk, majd ezt követően összekeverjük az említett kationaktív polimer vizes oldatával (2) úgy, hogy az említett szintetikus vagy természetes zeolitokat összekeverjük az említett kationaktív polimerek vizes oldatával, melynek pH-ját savadagolással előzetesen 5 alá csökkenttük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az 1. igénypontban említett szintetikus vagy természetes zeolitok szemcsemérete 200 mikrométer alatti.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az 1. igénypont szerinti anyagok közti kémiai kapcsolat létrehozásához, a zeolitot savas, előnyösen sósavas kezeléssel hidrogénformába, vagy ammónium-sós, előnyösen ammónium-kloridos kezeléssel ammóniumformába hozzuk, és ezt követően a CAP vegyületek vizes oldatához keverjük.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az 1. igénypont szerinti anyagok közti kémiai kapcsolat létrehozásához az 1. igénypont szerinti kationaktív polimer savval, előnyösen sósavval 5 pH alá csökkentett vizes oldatát keverjük a 2. igénypont szerinti szintetikus vagy természetes zeolitokhoz.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a 3. és a 4. igénypont bármelyike szerint előállított adalék anyagot, előnyösen 10–200 mg/L koncentrációban, belekeverjük a biokémiai és/vagy fizikokémiai módszerrel tisztításra kerülő vízbe, figyelembe véve, hogy a szerves anyagok bontását végző recirkuláltatott eleveniszaphoz adagoljuk, az 1. igénypont szerinti zeolit-KAP termék koncentrációja, vagyis az optimális $g_{\text{zeolit}}/g_{\text{száraz}}$ eleveniszap előnyösen 1–20 tömegszázalék kell legyen.