

Algák alkalmazása a textil- és papíripari szennyvíztisztításban

II. rész. Cellulóz- és papírszennyvíz

Nagy Henrietta Judit¹, Kristály Erika¹, Lele István², Lele Mariann², Gere Pál², Rusznák István¹, Sallay Péter¹, Víg András³

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék

²Nyugat-magyarországi Egyetem, Faipari Mérnöki Kar Papíripari Kutatóintézet

³MTA-BME Szerves Kémiai Technológia Tanszéki Kutatócsoport

1. A CORNET, ALBAQUA program és célkitűzése

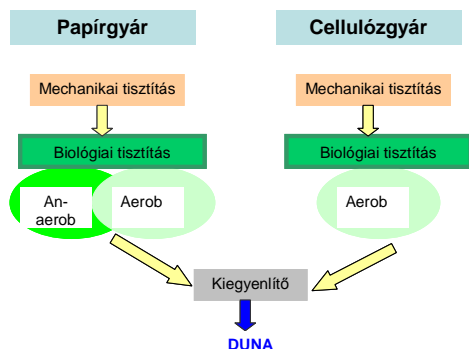
A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszéke 2009 óta működik együtt a Nyugat-magyarországi Egyetem Papíripari Kutatóintézetével a CORNET, ALBAQUA (Combined ALgal and BACTERIAL waste water treatment for high environmental QUALity effluents) projektben. A programban négy ország (Németország, Belgium, Szlovénia és Magyarország) papíripari kutatóhelyei, illetve tudományos egyesületei vesznek részt. A fő célkitűzés: a papíripari biológiai szennyvízkezelés hatékonyságának növelése algakultúra alkalmazásával. A magyar résztvevők vállalták a tiszta algakultúrával megvalósítható tisztítási hatások vizsgálatát az ipari szennyvízben.

2. Kísérleti anyagok

2.1. A kezelendő szennyvizek

Két dunai városi gyár biológiailag tisztított szennyvizét használtunk vizsgálatainkhoz (1. ábra). Egyrészt a DUNACELL Dunaújvárosi Cellulózgyár Kft.-ből, másrészt a Hamburger-Hungária Kft. hulladékpapírfeldolgozóból származó szennyvizeket kezeltük algakultúrával.

Míg a cellulózgyárban a mechanikai tisztítást követően csak aerob (levegőztető medence) tisztítást alkalmaznak, addig a papírgyári szennyvizet anaerob (UASB – Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reaktor és aerob (levegőztető medence) biológiai tisztításnak is alávetik. A tisztított szennyvizeket egyesítve vezetik a felszíni befogadóba, a Dunába.



1. ábra. A cellulóz- illetve a papírgyárban működő szennyvíztisztító rendszerek sematikus vázlata

A mintavétel a biológiai tisztítási lépcsőket lezáró, ülepítést követően történik.

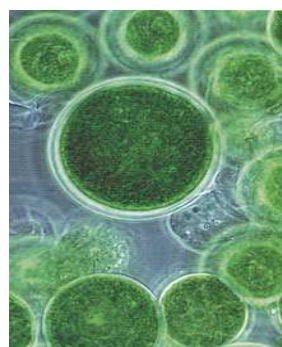
A cellulózgyárban szalma- és lencellulózt dolgoznak fel, a keletkező szennyvíznek magas a szervesanyag-tartalma, amelyet elsősorban a nem, vagy csak nehezen lebontható lignin-tartalom okoz. A papírgyári szennyvízben a magas szervesanyag-tartalom mellett sok a CaCO_3 , ez utóbbi pedig kiülepedve csökkenti az aktív iszap mennyiségét a biológiai tisztítás során [Pokhrel 2004.], [Garg 2011.].

Az I. táblázatban látható, hogy a szennyvízben mind a kémiai, mind a biológiai oxigénigény 1 éves átlaga túllépte a technológiai határértékeket.

I. táblázat. A gyárakból kibocsátott szennyvizek jellemzői (1 éves átlag)

Vizsgált szennyvízjellemzők [mg/l]	Az elfolyó szennyvíz jellemzői		Technológiai határértékek
	CELLULÓZGYÁR	PAPÍRGYÁR	
KOI (Dikromátos oxigénigény)	566	306	450
BOI_5	143	49	25
Összes-N tartalom	11	14	24
Orto- PO_4^{3-} tartalom	0,13	0,32	-
Összes-P tartalom	0,55	3,79	5

2.2. Az alkalmazott algakultúra



2. Ábra: *Chlorella vulgaris* (Nagyítás: 100:1)

A *Chlorella vulgaris* *Hamburgenesis*-t (CvH), mint modell-algát a német fél (Hamburgi Egyetem) javasolta kísérleteinkhez. A *Chlorella vulgaris* *Tihanyi* (CvT) a Balatoni Limnológiai Kutatóintézetből származik. Az algasejt mérete: ~3–5 mikron (2. ábra).

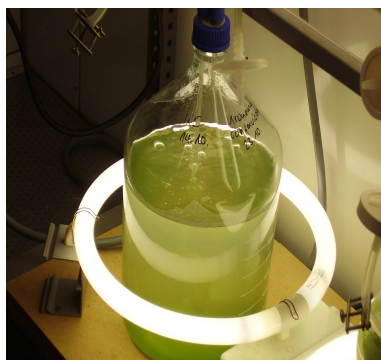
A *Chlorella vulgaris* magas fehérje-tartalma (51–58%) miatt ismert funkcionális élelmiszer [Péterfi 1977.], [Tarlan 2002.].

3. Kísérleti eszközök és módszerek

3.1. Az algatermesztés

Mind a *Chlorella vulgaris* *Hamburgenesis*-t, mind a *Tihanyi* algakultúrát reaktorban szaporítottuk, BG-11 tápoldatot tartalmazó desztillált vízben, 25°C-on, 5000 lux megvilágítás mellett (3. ábra). A tápoldat a mikroorganizmusok felépítésében résztvevő elemeket megfelelő

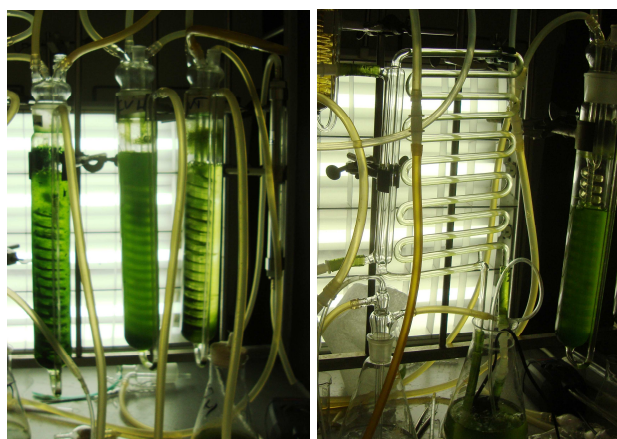
minőségben és mennyiségben tartalmazza.



3. ábra: Tenyésztőreaktor

3.2. Szennyvíztisztítás fotobioreaktorban

Szennyvíztisztítási kísérleteinket saját készítésű fotobioreaktorokban végeztük (4. ábra) [Oilgae 2011.]. Mindkét reaktor megfelelő hőmérsékleten tartását víz-hűtéssel szabályoztuk.



a)

b)

4. ábra. Fotobioreaktorok

a) Levegőáramlásos szakaszos fotobioreaktor,
b) Cirkulációs csőreaktor

3.3. Az algaszám meghatározásának módszerei

Az algákkal végzett kísérleteknél az egyik legnehezebb feladat az algakonzentráció meghatározása. Kísérleteink során zavarosság-mérést és mikroszkópos sejtszámlálást végeztünk az algaszám mérésére.

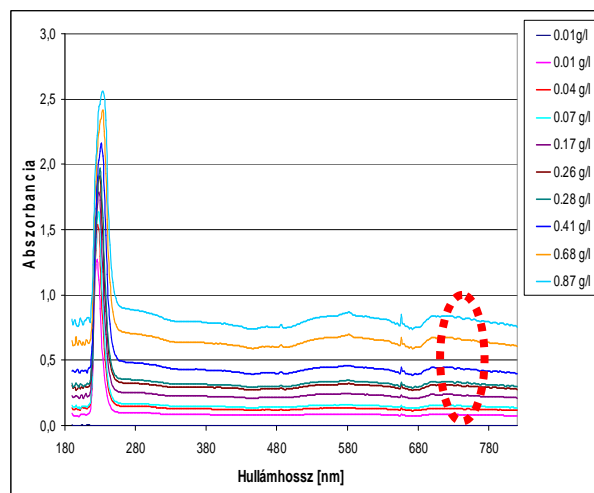
3.3.1. Fotometrikus zavarosság-mérés

A zavarosság a vízben jelen lévő diszkrét részecskék fényelnyeléséből és fényszórásából tevődik össze. A vizek zavarosságát okozó részecskék szuszpendált és finoman elosztatott szervetlen és szerves anyagok. A zavarosság a részecskék oldatbeli koncentrációja mellett a részecskék anyagi minőségétől (fénytörő sajátosságaitól), alakjától és méretétől is függ [Felföldy 1987.].

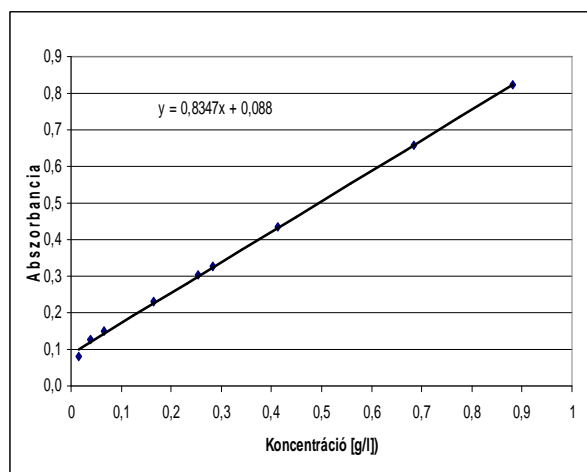
Először kalibrációs görbét vettünk fel. Algaszuszpenzió-konzentrációsorozatot készítettünk és mértük az abszorbanciákat 750 nm-en (750 nm-en az alga klorofilljának nincs elnyelése, az itt mért abszorbancia az oldatlan anyagok elnyelése) HP UV-VIS 8452A diódasoros spektrofotométeren.

Ennek segítségével elkészíthettük az algakonzentráció-abszorbancia kalibrációs görbét 750 nm-en (5. ábra).

A szennyvízminták vizsgálatakor mértük mind az algákat tartalmazó, mind az azokat nem tartalmazó szennyvíz abszorbanciáját 750 nm-en. A kettő különbsége adja az algák aktuális koncentrációját jellemző abszorbanciát, ami a kalibrációs görbe segítségével értékelhető.



a)



b)

5. ábra. Kalibrációs görbe készítése a zavarosság-méréshez

a) Különböző koncentrációjú alga-suszpenziók UV-VIS spektruma

b) Összefüggés az abszorbancia és az algakonzentráció között 750 nm-en

3.3.2. Mikroszkópos sejtszámlálási eljárások

Kevés (<1000 ind) alga esetén borítós módszerrel, sok (> 1000 ind) alga esetén Bürker-kamrával határoztuk meg az élő, zöldalgák számát. Az elhalt, szintelen algasejteket nem vettük figyelembe, így az algaszámot literre vonatkoztatva kaptuk meg. [darab / liter].

Borításos számlálás: homogenizált mintából egy cseppet tárgylemezre cseppentettünk, majd fedőlemezrel lefedve az eloszlás kialakulása után az algákat megszámláltuk biológiai mikroszkóp alatt (6. ábra). A mik-

roszkóphoz Scopium DEM200 (2 megapixel) kamerát csatlakoztattunk.



6. ábra. XSP-151B-LED biológiai mikroszkóp

Bürker-kamrás számlálás: A Bürker-kamra négyzettrácsos karcolattal jelölt térfogatomérő eszköz (7. ábra). A homogenizált mintából néhány μl -t a kamra osztott területére cseppentettünk, fedőlemezlel lefedtük, és az áramlás megszűnése után az algákat megszámláltuk mikroszkóp alatt. A beosztott területek és térfogatok viszonya:

- 12 nagy négyzet $0,05\mu\text{l}$
- 24 nagy négyzet $0,1\mu\text{l}$ [Öllös 1991.].

Az algaszámot (N) a következő képlettel határoztuk meg:

$$N = \frac{a * b}{c * V}$$

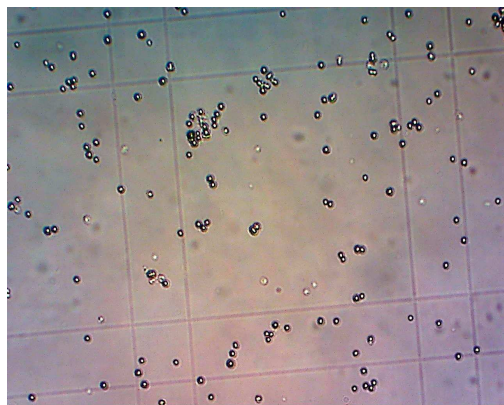
ahol

a = a vizsgált térfogatban leszámolt élő algaszám (darab)

b = a tömörített minta végtérfogata (ml, μl)

c = a vizsgált minta – vízkészítmény – térfogata (ml, μl)

V = az eredeti minta térfogata (liter).



7. ábra. Chlorella vulgaris Bürker-kamrában (koncentráció: $1,8\text{ g/l}$) (Nagyítás: 20:1)

Az algaszámlálás hibája:

Az egysejtű algáknál a sejtszám és egyedszám megegyezik. Azonban a telepeket, fonalakat, sejtkolóniákat több sejt alkotja.

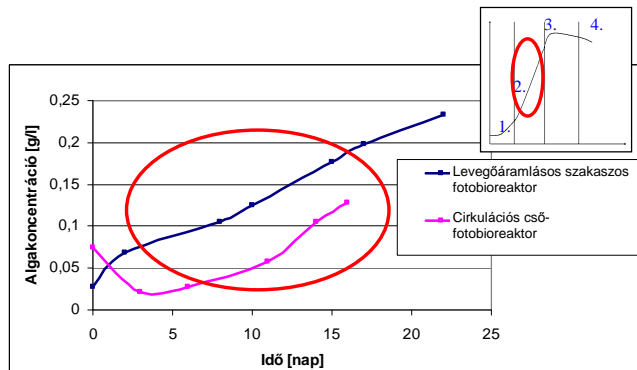
Felföldy és munkatársai alapján a sejtnél nagyobb, telepes szerveződési szintet is egyednek tekintettük, tehát egy teljes vagy sérült kolóniát, fonalat, telepet egyetlen egyednek számítottuk [Felföldy 1987.].

4. Kísérleti eredmények

4.1. Az algák életciklusa

Mindkét reaktorban meghatároztuk az algák szá-

porodási kinetikáját. Jól megfigyelhető, a CvT algák szaporodásának exponenciális szakasza (lásd I. rész 1.1. pont). A csőreaktorban az algakultúra lassabban adaptálódott a körülményekhez (lag-fázis), majd a szaporodás ebben az esetben is az exponenciális szakaszba lépett (8. ábra). Hasonló eredményre jutottunk a CvH algák szaporodásának vizsgálatakor is.



8. ábra. A CvT algák szaporodási kinetikája levegőáramlásos és cirkulációs fotobioreaktorban desztillált vízben, $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, BG-11 tápoldat jelenlétében

4.2. A szennyvíztisztítás optimális paramétereinek meghatározása

Optimálisnak tekintettünk egy paramétert, ha azt beállítva az CvH és CvT szaporodása a legintenzívebb volt a szennyvízben (II. táblázat).

II. táblázat: A szennyvíztisztítás optimális paramétereirei

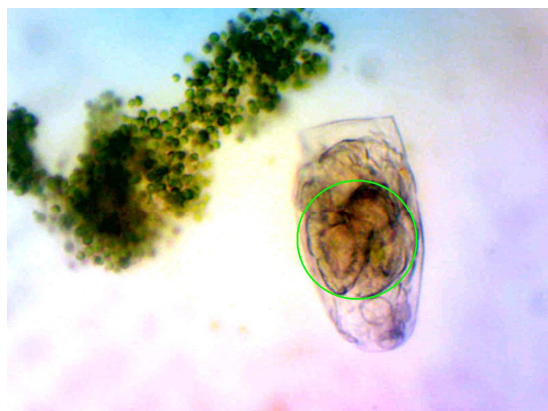
Beállított paraméterek	Tervezett	Optimalizált
Fényintenzitás [lux]	5000 ??	5000
Hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]	25 ??	17
Kiindulási algakonzentráció [g/l]	1-5 ??	0,03-0,05
A levegő térfogatárama [l/h]	10 ??	18
A CO_2 térfogatárama [l/h]	1 ??	1,8
A világos és sötét időszakok aránya [h:h]	12:12 ??	14:10
Kezelési idő [nap]	3-5 ??	3

4.2.1. A hőmérséklet hatása az algák szaporodására

I. $22\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on az algaszám csökkenését tapasztaltuk a Cv-t és BG-11 tápoldatot is tartalmazó szennyvizekben. Mikroszkóp alatt megfigyeltük egy kerekesebb (Rotatoria) elszaporodását. A Rotatoria baktériumokkal és algákkal táplálkozik és bekebelezi a Cv sejteket (9. ábra).



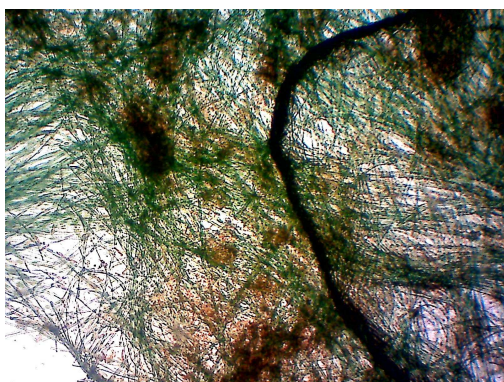
a) Nagyítás: 20:1



b) Nagyítás: 40:1

9. ábra. Rotatória sp.

II. 25 °C-on megfigyeltük egy fonalas algafaj megjelenését a papírgyári szennyvízben (10. ábra). Bár a szennyvíz kémiai oxigénigényét csökkentették, a csak *Chlorella vulgaris*-t tartalmazó szennyvízhez viszonyítva (CvH: KOI=236 mg/l, CvH+fonalas: KOI=200 mg/l) jelenlétük mégis kedvezőtlen a szennyvíztisztítási gyakorlatban, mivel akadályozzák az ülepítők működését.



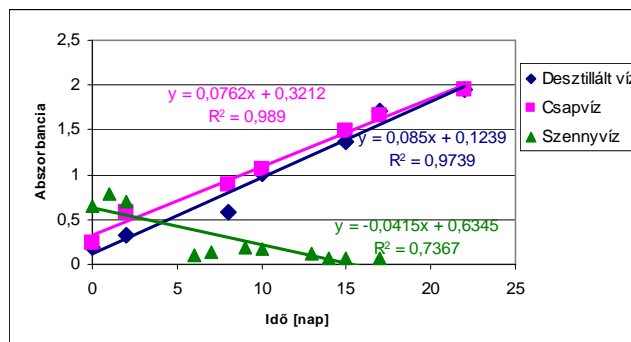
10. ábra. Fonalas zöldalga (Nagyítás: 40:1)

4.2.2. A közeg halobitásának hatása az algák szaporodására

Vizsgáltuk a *Chlorella vulgaris* Tihanyi szaporodását BG-11 tartalmú desztillált vízben, csapvízben és szennyvízben is 20 °C-on (11. ábra). A nagyobb sótartalmú, halobitású csapvízben az algák szaporodása

intenzívebb, különösen a szaporodás kezdeti szakaszában. Az algák sejtfalának részei a CaCO_3 lerakódások, így képesek azt szervezetükbe károsodás nélkül beépíteni [Felföldy 1987.].

A szennyvízben a kezdeti algaszám a 4.2.1. pontban leírtak miatt rohamosan csökkent.

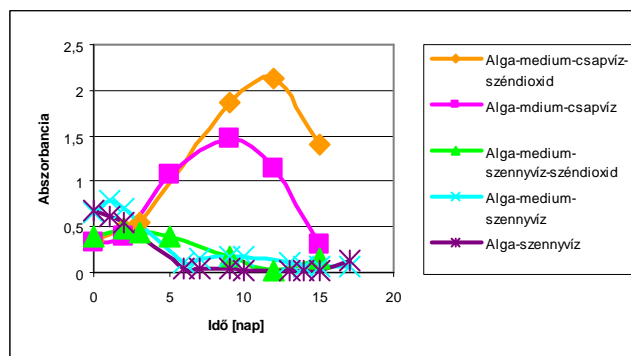


11. ábra. A *Chlorella vulgaris* szaporodása BG-11 tartalmú desztillált vízben, csapvízben és szennyvízben 21 nap alatt levegőáramlásos fotobioreaktorban ($T=20\text{ °C}$, levegő térfogatáram: 12 l/h, fényerősség: 5000 lux)

4.2.3. A szén-dioxid koncentráció hatása az algák életciklusára

Széndioxidot vezettünk az CvH algakultúrát, BG-11 médiumot és csapvizet, illetve szennyvizet tartalmazó szuszpenzióhoz, majd naponta mértük az abszorbancia változását 15 napig (12. ábra).

A levegő szén-dioxid tartalma: 0,038 V/V%. A dúsított levegő 10 V/V% szén-dioxidot tartalmazott.



12. ábra: A CvH életciklusa BG-11 tartalmú csapvízben és szennyvízben 12 l/h térfogatáramú levegő, illetve megnövelt CO_2 tartalmú (10 térfogat %) levegő befűtatásakor

A szén-dioxid koncentrációjának növelése nagyon kedvezően hatott a CvH szaporodására a szennyvizet nem tartalmazó rendszerben, különösen a szaporodás exponenciális szakaszában. A szennyvizet tartalmazó szuszpenzió esetén azonban ez a hatás csak kismértékű, amelynek oka lehetett, a szaporodás lag-fázisának elnyúlása (tovább tart az adaptáció).

4.3. Az algás kezelés hatása az elfolyó papír-, illetve cellulózzgyári szennyvízre

Mind a cellulózzgyári, mind a papírgyári szennyvízben csökkentek, esetenként közel azonosak maradtak a KOI, BOI₅ értékei a CvT-vel, illetve a CvH-val végzett szennyvízkezelés után az algával nem kezelt elfolyó szennyvízhez viszonyítva (III. táblázat).

III. táblázat. A cellulósgyár (a), illetve a papírgyár (b) elfolyó szennyvizének jellemzői különböző ökológiai faktorok mellett végzett algás kezelés előtt és után (CvT, kezelési idő: 3 nap)

Vizsgált szennyvízjellemzők [mg/l]	CELLULÓZGYÁR					Technológiai határértékek
	Az elfolyó szennyvíz	Az elfolyó szennyvíz levegő átbuborékolatással	Az elfolyó szennyvíz		Az elfolyó szennyvíz CvT-vel kezelve, 90%-10% levegő-CO ₂ keverékkel átbuborékolatva	
			CvH algával	CvT algával		
KOI	566	419,5	202	274	240	450
BOI ₅	143	91,8	156,3	128,3	125,6	25
Összes-N tartalom	11	11	10	7	12	24
Orto-PO ₄ ³⁻ tartalom	0,13	0,31	0,1	0,05	0,1	-
Összes-P tartalom	0,55	0,53	0,22	0,4	0,14	5

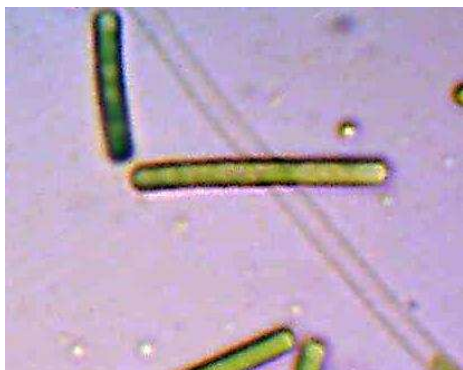
a)

Vizsgált szennyvízjellemzők [mg/l]	PAPÍRGYÁR					Technológiai határértékek
	Az elfolyó szennyvíz	Az elfolyó szennyvíz levegő átbuborékolatással	Az elfolyó szennyvíz		Az elfolyó szennyvíz CvT-vel kezelve, 90%-10% levegő-CO ₂ keverékkel átbuborékolatva	
			CvH algával	CvT algával		
KOI	306	305,5	236	168	280	450
BOI ₅	49	44,8	72,3	40,6	111,6	25
Összes-N tartalom	14	15,5	16	16	14	24
Orto-PO ₄ ³⁻ tartalom	0,32	0,21	0,08	0,45	0,25	-
Összes-P tartalom	3,79	1,95	0,38	0,71	0,25	5

b)

A CO₂ átbuborékolatás általában kedvezett az algák N- és P- felvevő képességének.

A KOI és BOI₅ értékek már pusztán attól csökkentek, hogy levegőt buborékolattunk át a rendszeren. Ennek oka feltehetően, hogy a levegő átbuborékolatása kedvezett egy másik algafaj elszaporodásának (13. ábra).



13. ábra. A reaktorokban természetesen elszaporodó cianobaktériumok (*Oscillatoria*) (Nagyítás: 100:1)

A reaktorokban természetesen elszaporodtak az *Oscillatoria*-k. Az *Oscillatoria*-k cianobaktériumok, amelyek a biológiai tisztító eleveniszapjának lakói [Felföldy 1987.]. Az általuk beindított tisztítási folyamatot a Cv algák hatékonyabbá tették. Feltehetően azért, mert egyrészt az algák bekapcsolódtak a szerves anyag lebontásába, másrészt azért, mert a fotoszintetizáló Cv algák által termelt oxigén, kedvezően befolyásolta a cianobaktériumok tevékenységét is. Ez utóbbi elven alapul a kombinált (baktériumos-algás) szennyvízkezelés (lásd I. rész 1.2.2.).

5. Összefoglalás

Levegőáramlásos, illetve cirkulációs cső-fotobio-reaktorokat építettünk, amelyekben meghatároztuk a *Chlorella vulgaris* algafaj termesztéséhez optimális ökológiai faktorokat cellulóz és papírgyári szennyvízben. Megállapítottuk a fényintenzitás, a hőmérséklet, a kiindulási algakoncentráció, a kezelési idő, a levegő, valamint a CO₂ térfogatáramának, illetve a világos és sötét időszakok arányának optimális értékeit. Bizonyítottuk a termesztési közeg halobitásának szerepét az algapopuláció szaporításában.

Sikeresen csökkentettük a szennyvíz P- és N-tartalmát az algás kezelés közben CO₂ átbuborékolatással. A KOI és BOI₅ értékeket a legtöbb szennyvízmintánál eredményesen csökkentettük az algás kezeléssel. Felismertük, hogy a szennyvízben természetesen elszaporodó cianobaktériumok kedvezően befolyásolják a szennyvíztisztítást.

Irodalom

- [Felföldy 1987.] Dr. Felföldy Lajos: A biológiai vízminősítés (4. javított, bővített kiadás) Vízügyi hidrobiológia 16, 1-2258. VGI, Budapest 1987.
- [Garg 2011.] Garg S. K., Tripathi M **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology** (2011) 212 113-136.
- [Oilgae 2011.] www.oilgae.com

- [Öllös 1991.] Dr. Öllös Géza: Csatornázás-szennyvíztisztítás II. kötet Szennyvíztisztítás *Aqua Kiadó* Budapest, 1991.
- [Péterfi 1977.] Dr. Péterfi István: Az algák biológiája és gyakorlati jelentősége *Ceres Könyvkiadó* Bukarest, 1977.
- [Pokhrel 2004.] Pokhrel D., Viraraghavan T.: **Science of The Total Environment** (2004) 333(1-3) 37-58.
- [Tarlan 2002.] Tarlan Esra, Dilek B. Filiz, Yetis Ulku: **Bioresource Technology** (2002) 84(1) 1-5.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak a Magyar Gazdaságfejlesztési Központnak és a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatalnak, az általuk meghirdetett és a fenti munkához elnyert „Kombinált algás és baktériumos szennyvíztisztítás magas környezeti minőségű elfolyó víz elérése céljából” (CORNET_6-08-1-2008-0013) pályázat pénzügyi támogatásáért.