

4.4 Papírgyári szennyvízből előállított aktív szén és bioaktív adszorbens szintézise és jellemzése

Tárgyszavak: papírgyári szennyvíz; aktív szén; fluid ágyas bioreaktor; pórusszerkezet; biokatalizátor; teljesítmény.

Kiváló adszorbens tulajdonságai miatt (nagy felületi felszín, porózus szerkezet, nagy felületi reaktivitás) egyre elterjedtebben alkalmaznak aktív szenet (AC) szerves vegyületek szennyvízből történő eltávolítására. Az AC alkalmazható még oldószer-visszanyerésre, gáz- és levegőtisztításra, kéntelenítésre és szagmentesítésre.

Már az 1970-es évek elején beszámoltak arról, hogy AC szűrőn növekedő baktériumokkal eltávolíthatók szerves anyagok a szennyvízből: mikroorganizmusok alkalmazásával javítható volt a szerves vegyületek egyszerű adszorpció folyamatban történő eltávolításának határfoka.

A szerves vegyületek AC-en történő biológiai lebontási folyamatát rögzített és fluid ágyas bioreaktorokban (FBB) vizsgálták. A kutatómunkát annak környezetvédelmi jelentősége miatt több szakmai és társadalmi szervezet is támogatta. Több mint 80 FBB reaktort telepítettek Észak-Amerikában és Európában, elsősorban a szénhidrogénnel szennyezett talajvíz aerob kezelésére.

A vizsgálatok során megállapították, hogy a fluid ágyas reaktorok lebontási határfoka kiváló. Háromfázisú fluid ágyas bioreaktort alkalmaztak fenol eltávolítására. Bár az AC adszorpció kapacitása csökkent az FBB-ben történt ismételt felhasználása során, a rendszer még mindig kedvezőbb az egyszerű adszorpció folyamatoknál, mert az AC termikus regenerálása a hagyományos rendszerek esetén nagyon költséges.

Az FBB-k teljesítményét jelentősen befolyásolja a biofilm képződése, a tömegátadási együtthatók, az oxigén és a szennyező anyagok diffúziója a biofilmen, az AC felszínén kialakult biofilm jellemzői, a reaktor és a folyamat paraméterei (áramlási sebesség, hőmérséklet, pH), illetve az AC és a szennyező anyagok jellemzői. Megállapították, hogy

- a mikrobakultúra termelékenysége nő, ha biofilmet alkalmaznak szabadon szuszpendált mikrobacejtek helyett,
- a biofilm jobban tűri az áramlási sebesség változását és a toxikus anyagok hirtelen koncentrációnövekedését,
- a fenol szennyvízből történő eltávolítására alkalmazott FBB reaktorokban a fenol nem adszorbeálódik, hanem átdiffundál a biofilmen. A diffúziós együttható a biofilmen 13 és 39% között változott, a rendszer felépítésének függvényében,
- az FBB teljesítménye függ a baktérium lebontó képességétől, a biofilm jellemzőitől, a rendszer kialakításától, a szerves anyag koncentrációjától és az áramlási sebességtől,
- a biofilm felületi felszínének és a kultúra térfogatának aránya befolyásolja a fenol lebontási kapacitását.

A *Pseudomonas putida* törzs tapadásának és a biofilm képződésének elősegítése érdekében szuszpendált hordozót alkalmaznak a bioreaktorokban. Az FBB-kben a biofilmképződés jelentősen változhat a szuszpendált hordozó (pl. aktív szén részecskék) jellemzőinek függvényében.

Az FBB-kben felhasznált AC általában mikroporózus szerkezetű szén, amelyet bitumenes szénből, kókuszdió héjából, fából, szénből, ásványolajból, ligninből és lignitből állítanak elő. Az utóbbi években szilárd bioanyagokból (például szénalapú hulladékból) is gyártanak gazdaságosan és hatékonyan AC-t. Papírgyárakban keletkező szennyvíziszapból tiszta, 80% mezo- és makropórusos szerkezetű, 1020–1700 m²/g felületi felszínű aktív szén állítható elő. A papírgyári szennyvíziszap kedvezőbb az AC előállítására, mint a szilárd bioanyagok, mert kevésbé szennyezett, és a kémiai összetétele állandóbb.

A cikkben ismertetésre kerülő vizsgálatok célja annak meghatározása, hogy

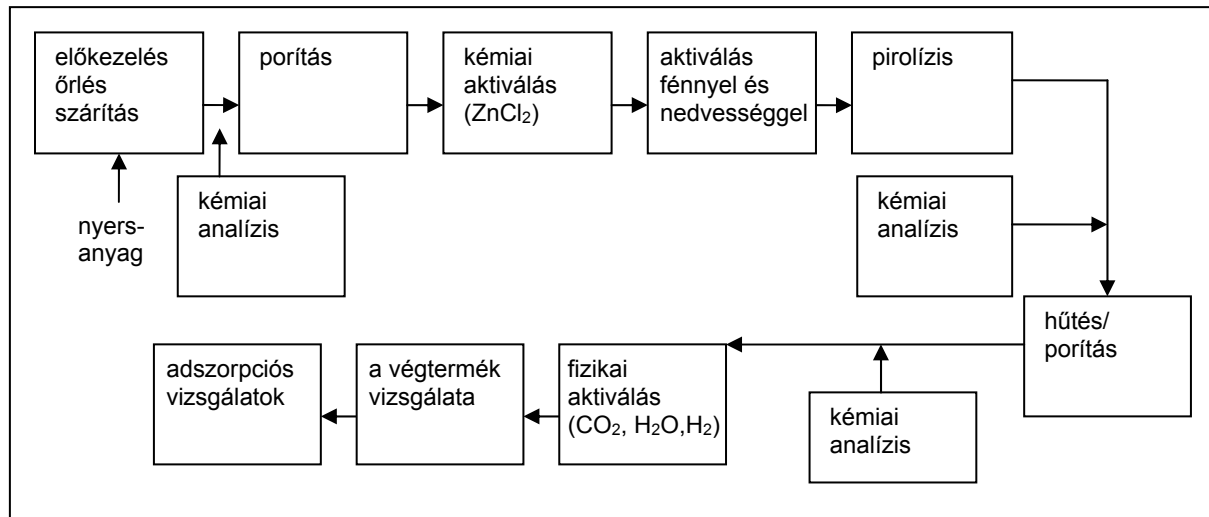
- a papírgyári szennyvíziszapból kedvező költséggel előállított szén hasonló hatásfokkal távolítja-e el a szerves anyagokat a szennyvízből, mint a hagyományos aktív szén (pl. Sorbonorit 4),
- a szénnel gazdaságilag kedvező rendszer alakítható-e ki az FBB-ben a biofilmképződéshez. Ennek érdekében a szintetizált szenet laboratóriumi FBB-ben adszorbensként és biofilmhordozóként vizsgálták, és meghatározták a fenoleltávolítás hatásfokát *P. putida* által az AC felületén szintetizált biofilmen (IIT szén), illetve a referencia AC-n (Sorbonorit 4),
- a fenollebontás hatásfokának összehasonlítása érdekében meghatározták az AC-k felszíni és adszorpciós tulajdonságait.

A szennyvíziszap átalakítása szénalapú katalizátorra környezetkímélő technológia, amelynek segítségével hulladékból hatékony és olcsó katalizátor állítható elő, és csökkenthető a papírgyári szennyvíziszap kezelésének költsége, valamint a lerakás környezeti veszélye.

Anyagok és módszerek

A kísérletek öt lépésből épültek fel.

A tiszta, mezoporózus szerkezetű aktív szén papírgyári szennyvíziszapból történő előállításának folyamata az 1. ábrán látható. A szennyvíziszap 20% hamut, 34% C-et, 5% H-t, 0,24% S-t és 41% O₂-t tartalmazott, a C/H arány 6,74 volt. A nyersanyagot (iszap) kemencében 110 °C-on 24 órán át szárították, majd megőrölték. A végtermék részecskemérete 600 µm volt, mert ez volt a legalkalmasabb a kémiai aktiválási folyamat végbemeneteléhez.



1. ábra Aktív szén papírgyári szennyvíziszapból történő előállításának folyamatábrája

A kémiai aktiválás során a szárított anyagot ZnCl₂-dal impregnálták (ZnCl₂/iszap tömegarány 3,5). 100 cm³ vizet 17 g szárított, megőrölt, szitált iszappal és a fenti arány szerinti ZnCl₂-dal elegyítették, majd mágneses keverővel 85 °C-on 8 órán át keverték. Szárítás után az aktivált/szárított iszapot porrá őrölték, és 22 órán át fény és nedvesség hatásának tették ki.

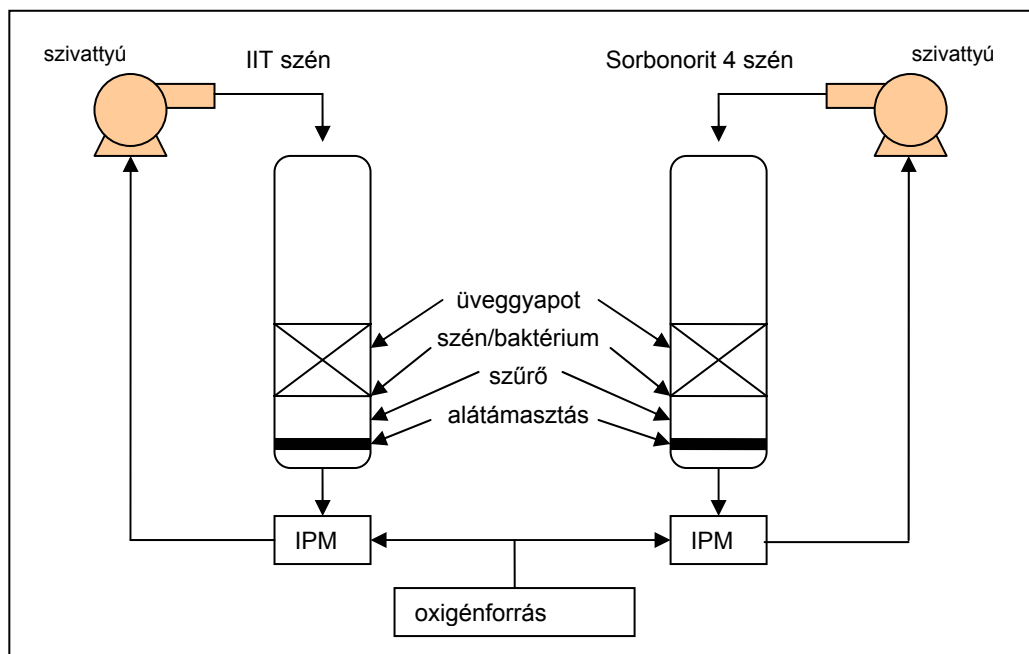
Az így kezelt iszapot kvarcreaktorban nitrogénáramban 800 °C-on 2 órán át pirolizálták. Az elszenesedett mintát összetörték, 500 cm³ 1,2 M HCl-dal, majd 500 cm³ desztillált vízzel mosták, a maradék szerves és ásványi anyagok eltávolítása érdekében. A keletkezett aktív szenet 8-12 órán át 110 °C-on szárították, majd az ásványi anyagok eltávolítása érdekében 1 órán át HF-dal kezelték, szűrték és pH = 6–7 érték eléréséig desztillált vízzel öblítették. Az aktív szenet ismét szárították, és felhasználásáig 20 cm³-es ampullákban tárolták.

A vizsgálatokhoz fenolt fogyasztó *Pseudomonas putida* baktériumtörzset használtak három formában: hosszú élettartamú törzskultúra, fagyasztott kultúra, illetve kultúra a beoltáshoz és a biokatalizátor-termeléshez.

1. táblázat
A szennyvízmodelloldat (IPM)
összetétele

Vegyület	Mennyiség mg/dm ³ oldat
Fenol	500
KH ₂ PO ₄	840
K ₂ HPO ₄	750
(NH ₄) ₂ SO ₄	480
NaCl	60
CaCl ₂	60
MgSO ₄	60
FeCl ₃	6

A sejtuszpenziók készítéséhez a fagyasztva tárolt törzskultúrát glicerinnel steril táptalajon beoltották és 25 °C-on 24 órán át inkubálták. Az oldat egy részét -70 °C-on tárolták, másik részét 25 °C-on agar táptalajra helyezték. Három napos *P. putida* telepekkel beoltottak 10 cm³ IPM oldatot, amelynek összetételét az 1. táblázat tartalmazza. A kapott szuszpenziót 25 °C-on 16-24 órán át tárolták (primer kultúra), majd 1 cm³-ét 20 cm³ IPM oldatba helyezték és 16 órán át 25 °C-on keverték (másodlagos kultúra kialakítása a bioaktív szén beoltásához).



2. ábra A biológiailag aktivált katalizátor előállítása

A biokatalizátorok előállítása a 2. ábrán látható. A reaktorokat 1–1 g szénrel és a fentiek szerint elkészített másodlagos kultúrával töltötték meg. A baktériumok szénen történő növekedésének elősegítése érdekében 16–48 órán át oxigént és IPM oldatot vezettek át a rendszeren. Ezt követően a biológiailag aktivált szenet (BAC) eltávolították, egy részét fagyasztva szárították és tárolták, másik részét FBB reaktorban használták az IIT szén és a Sorbonorit 4 katalizátorok fenoleltávolítási hatásfokának vizsgálatára.

Az ipari szennyvíz modellezéséhez 500 mg/dm³ koncentrációjú fenololdatot készítettek. A fenol kiválasztására azért került sor, mert

- a szakirodalomban számos adat áll rendelkezésre az FBB-ben történő lebontására
- az emberi tevékenységnek köszönhetően megtalálható a vízáramokban.

Az adszorpciós izotermák felvétele érdekében mindkét AC 0,1 g-ját 100, 200, 300, 400 és 500 mg/dm³ fenoltartalmú szintetikus szennyvízbe helyezték, majd a palackokat 24–48 órán át az egyensúlyi állapot eléréséig keverték. A folyadékmintákat centrifugálták és szűrték, az egyensúlyi koncentráció értékeit spektrofotométerrel határozták meg.

A fizikai adszorpcióval eltávolított fenol mennyiségét szintén a kétfajta AC-t tartalmazó FBB-kben határozták meg. A két FBB reaktor párhuzamosan működött, a 2. ábrán bemutatott elrendezésnek megfelelően. A biológiailag aktivált AC fenolt eltávolító hatását szintén FBB-ben vizsgálták.

A fenolkoncentráció alakulását a reaktorokban 500 nm hullámhosszon spektrofotométerrel óránként mérték. A reakcióelegy elfolyását a reaktor aljára épített egyutas szeleppel akadályozták meg. Az oszlop tetejére hűtőt csatlakoztattak a fenolveszteség megakadályozása érdekében.

A kapott eredmények és értékelésük

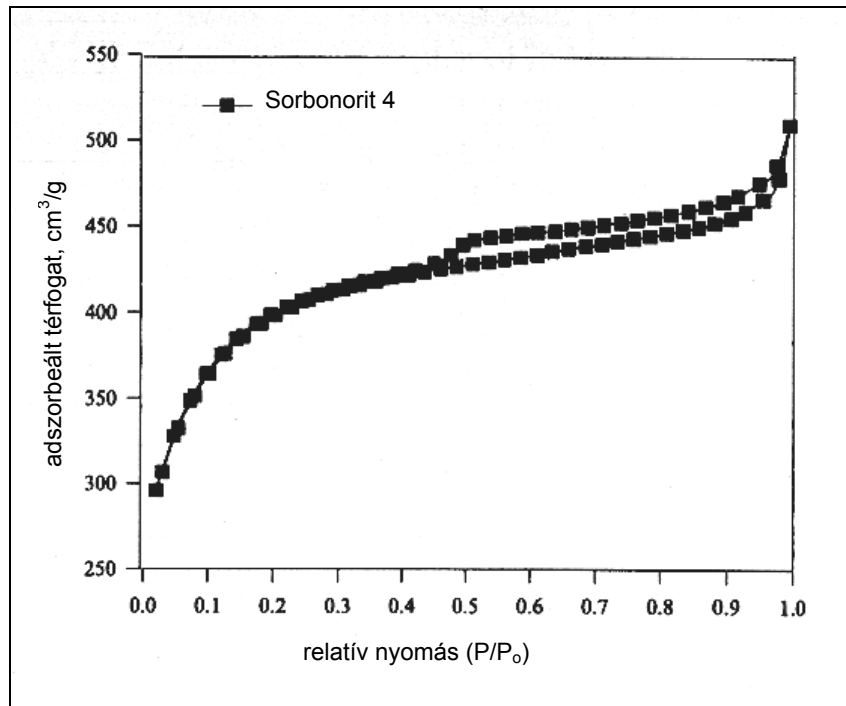
A két (szennyvíziszapból szintetizált és a hagyományos Sorbonorit 4) aktív szén felületi tulajdonságai (felületi felszín, pórustérfogat, mikro- és mezoporozitás) alapján minősítették. Az adszorpciós-deszorpciós izotermák a 3. és 4. ábrán láthatók. Az izotermák alakja közötti eltérések a különböző pórusszerkezetek jelenlétét jelzik, amelyek a két aktív szén vonatkozásában a 2. táblázatban szerepelnek.

A szennyvízből szintetizált AC esetében a mezoporózus szerkezet a domináns, a mikropórus szerkezet 3-szor kevesebb, mint a mezo- és makropórusok. A Sorbonorit 4 esetében mezo- és mikropórusok kb. egyenlő számban vannak jelen.

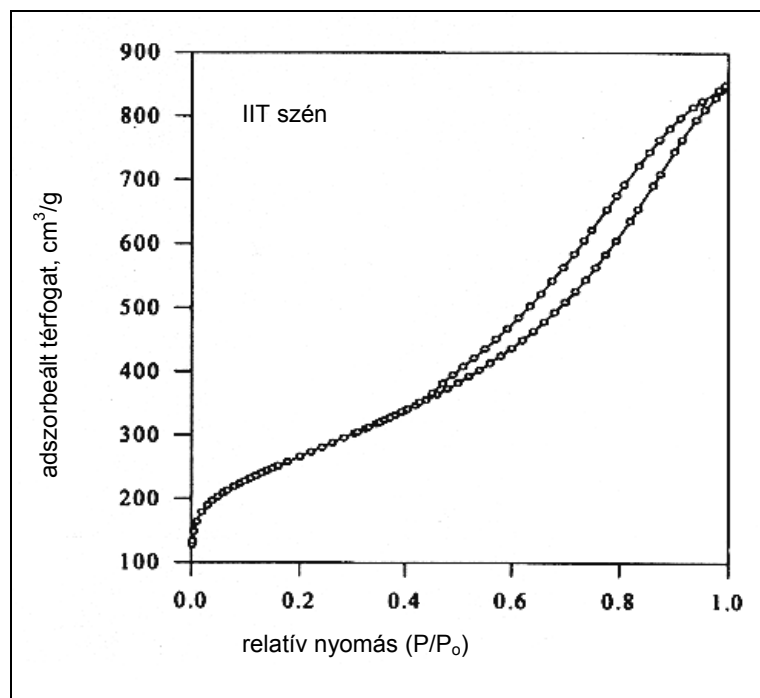
2. táblázat

Az aktív szenek felszíni tulajdonságai

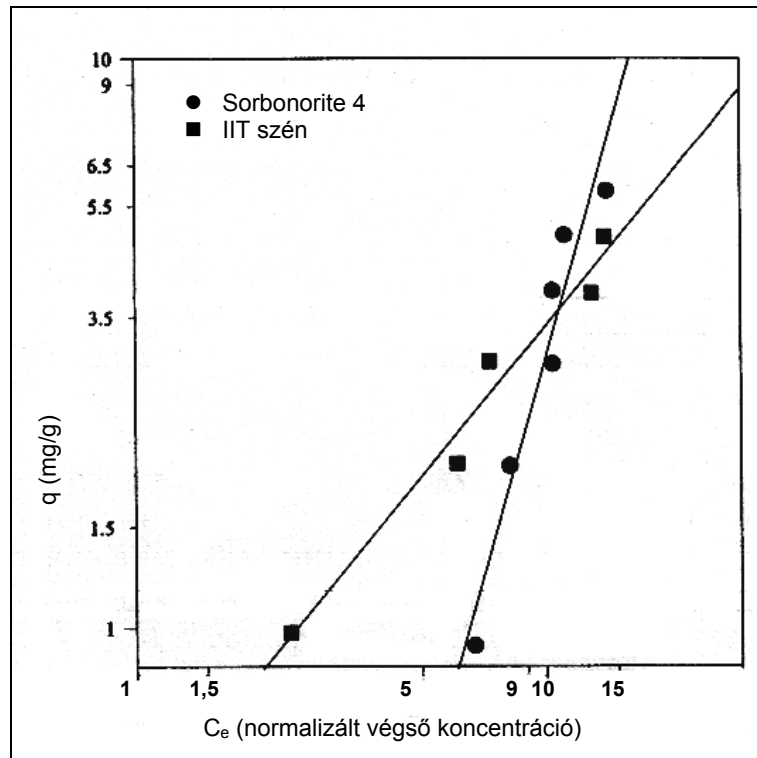
	Felületi felszín m ² /g	Teljes pórustérfogat cm ³ /g	Mikropórus szerkezet	Mezoporórus szerkezet	Mikropórus felületi felszín m ² /g	Mezoporórus felületi felszín m ² /g	Átlagos pórusátmérő Å
IIT szén	1092	1,52	25%	74%	273	808	50
Sorbonorite 4	1204	1,08	46%	42%	553	505	13



3. ábra A Sorbonorit 4 aktív szén N₂-nel felvett adszorpciós/deszorpciós izotermái



4. ábra Az IIT aktív szén N₂-nel felvett adszorpciós/deszorpciós izotermái



5. ábra A Sorbonorit 4 Freundlich modell alapján felvett adszorpciós izotermái

A két típusú aktív szén egyensúlyi koncentrációk alapján felvett adszorpciós izotermái az 5. ábrán láthatók. A standard deviációk értéke 0,04–0,06 között változott. A vizsgálati eredmények értékelése a Freundlich modell segítségével történt. Megállapították, hogy a szennyvízből szintetizált szénnek

- nagyobb volt a fenolt adszorbeáló kapacitása és erősebb volt az affinitása a fenolhoz, mint a Sorbonorit 4 szénnek,
- jobb volt a teljesítménye kis (10 mg/dm^3 -nél kisebb) fenolkoncentráció esetén,
- a szennyvízből szintetizált szén nagyobb adszorpciós kapacitását mezoporózus szerkezete és az adszorbeálódó anyag pórusokhoz való jobb hozzáférhetősége okozza (a mezoporózus szerkezet elősegíti a diffúziós-adszorpciós folyamatok végbemenetelét).

A két típusú aktív szén és az adszorpciós folyamatok összehasonlítása érdekében a koncentrációk és a szenek felszíni telítettsége alapján izotermákat szerkesztettek. Az adszorpciós izotermákat a felszíni telítettség/adszorbeált molekulaméret és az adszorbens pórusfelszín alapján vették fel, az adszorbeált molekula mérete figyelembevételével. Az adszorbeált molekulák által borított felületet felszíni telítettségként definiálták, és felhasználták a molekulaméret hatásának figyelembevételére. Bevezettek egy ún. fogalmi modellt,

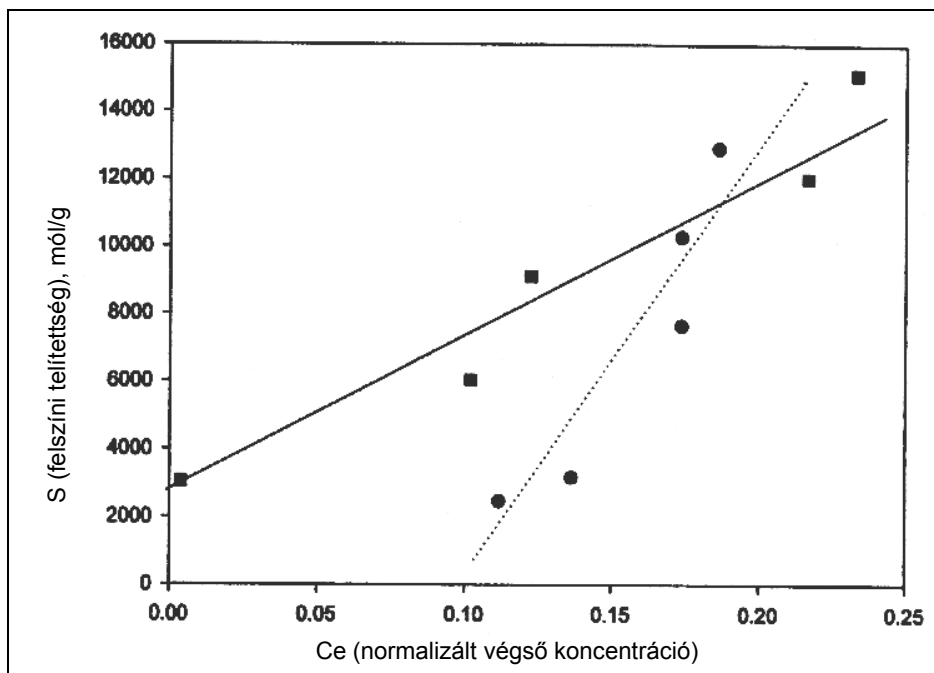
amely feltételezi, hogy a felszíni telítettség a szerves molekulák egy rétegére korlátozódik. Ez alapján a felszíni telítettség mértéke meghatározható az adszorbens molekulamérete alapján, az aktív szén szerkezetének ismeretében.

A fenolmolekula kémiai kötőhosszai és molekulaszervezete alapján meghatározták az egy fenolmolekula által borított felszín méretét és a fenolmolekulák által borított aktív szén gyűrűk számát. Minden aktív szén aromás gyűrű területe $5,25 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, 1 mól fenol által elfoglalt aktív szén pórussterülete $3 \times 10^5 \text{ m}^2$ volt.

Feltételezve, hogy az adszorbeált molekulák valóban egy réteget képeznek, a felszíni telítettség (S) az alábbi egyenlettel határozható meg:

$$S = \text{adszorbeált mennyiség} \frac{\text{adszorbeált molekuláris terület}}{\text{a pórus felületi felszíne}}$$

A 6. ábrán a felszíni telítettség modell alkalmazásával felvett adszorpciós izotermák láthatók, amelyek igazolják az IIT szén fenolra nézve nagyobb felszíni telítettségét a Sorbonorit 4 szénhez képest. Megállapítható az is, hogy az IIT szén adszorpciós kapacitása egységes mezoporózus szerkezetének köszönhető, és a pórusok átlagos mérete 50 Å, szemben a Sorbonorit 4 13 Å-nyi átlagos pórusméretével.



6. ábra A felszíni telítettség modellje alapján felvett adszorpciós izotermák

A fenolkoncentráció változását mesterséges szennyvizet, IIT szenet, Sorbonorit 4 szenet (FB reaktorok), illetve biológiailag aktivált IIT és Sorbonorit 4 szenet tartalmazó reaktorban (FBB reaktorok) határozták meg. Az FB reaktorban a fenoleltávolítás hatásfoka 65, illetve 70% volt az IIT és a Sorbonorit 4 esetében. Az FBB reaktorokban az eltávolítás hatásfoka mindkét esetben 97% volt.

Az FB reaktorokban a fenol eltávolítása a szénen történő fizikai adszorpción alapult. Az FBB reaktorokban mért nagyobb eltávolítási hatásfok a biológiai lebomlás, valamint a biofilmen és szénen történő fizikai adszorpció kumulált hatásának az eredménye. A kisebb felületi felszín és a nagyobb tömegátadás okozta korlátozás nagyobb fenolkoncentrációk esetén kisebb eltávolítási hatásfokot eredményezett az FB reaktorokban. A szén adszorpciós kapacitását jelentősen befolyásolja felszínének kémiája. Laboratóriumi vizsgálatok során kimutatták, hogy a nyersanyag kiválasztása és előállítása befolyásolja az előállított szén kémiáját.

A biológiailag aktivált szénrészecskéket mikroszkóppal is vizsgálták. Látható volt a biofilm jelenléte az aktív szén felszínén, és megfigyelhetők voltak a két aktív szén típus eltérő felszíni jellemzői. A biológiailag aktivált IIT pórusai nagyobbak. A biológiailag aktivált katalizátorok azonos eltávolítási hatásfoka arra utal, hogy a pórusszerkezet nem befolyásolja a katalizátor biológiai aktivitását.

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy

- a papírgyári szennyvíziszapból előállított aktív szénrel jó hatásfokkal távolíthatók el a hulladékokból a szerves szennyező anyagok,
- a biológiai aktiválás javítja a szerves anyagok eltávolításának hatásfokát az FB reaktorokban,
- a pórusszerkezetnek a katalizátor biológiai aktivitására gyakorolt hatása elhanyagolható,
- a legnagyobb adszorpciós hatásfok az IIT szénrel a hígított oldatok esetén figyelhető meg.

(Regősné Knoska Judit)

Khalili, N. R.; Vyas, J. D.: Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge. = Separation and Purification Technology, 26. k. 2–3. sz. 2002. márc. 1. p. 295–304.

Walhof, L.; Khalili, N. R.; Arastoopour, H.: Proceeding. The 12th Annual residuals and biosolids management conference of the Water Environment Federation, 1998. p. 605–612.