

Algák alkalmazása a cellulóz- és papírgyári szennyvíztisztításban

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

Abstract

In the frame of the CORNET, ALBAQUA international research project the paper industrial effluents have been treated with algae-breed by as from branches of *Chlorella vulgaris* Hamburgensis as well as those of *Chlorella vulgaris* Tihany. For the mentioned research project several photo-bioreactors have been constructed and used. The mentioned reactors have been as follows:

- stirred tank photo-bioreactor (externally illuminated fermentation vessel, significant attenuation of light across diameter of bioreactor vessel),
- perfusion airlift photo-bioreactor (airlift operation uniformly suspends micro-plantlets and improves exposure to light, continuous addition of nutrients medium),
- and tubular recycle photo-bioreactor (CO₂ mass transfer occurs only in aeration tank, tube diameter has short light path to reduce light attenuation through culture suspension).

The following ecological factors have been determined: light intensity, proportion of dark and light periods, temperature, concentration of CO₂ and flow-rate. The ability of the algae for decreasing of the organic compound content of the system has also been determined. Preliminary experiments have been started for combined applications of algae with bacteria in the wastewater purifying technology. In this set of experiments *Chlorella* green algae have been combined with cyanobacteria. Latter ones have generally been produced in the wastewater.

Kulcsszavak: alga, *Chlorella vulgaris*, szennyvíztisztítás, cellulóz- és papíripar

Bevezetés

A cellulóz és papíriparnak jelentős a természeti környezetre gyakorolt hatása, mivel alapanyaga a légköri oxigént termelő fa. Emellett a cellulóz- és papírgyártás rendkívül vízigényes. Ez az iparág

azonban, élenjár a modern, vízkímélő gyártási- és vízgazdálkodási technológiák fejlesztésében és alkalmazásában, mivel ezen a területen fokozottan jelentkezik ezek gazdasági haszna. Szinte valamennyi vízbe kerülő szennyezőanyag visszatartható (60-80%), vagy visszanyerhető értékes alapanyag, segédanyag, vagy esetleg termék [1], [2].

A moszatok, mint vízi életmódot folytató szervezetek fejlődésük folyamán lényegesen befolyásolják környezetük fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságait. Már i.e. 800-ban, Perzsiában algákat használtak a szennyezett vizek tisztítására [3].

A szennyvizek minősítésére alkalmazott mennyiségi jellemzők

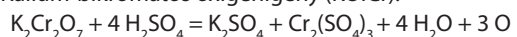
A szennyvizek minőségét különböző paraméterek mérésével ellenőrzik. A szennyvízjellemzők még megengedhető felső értékeit jogszabályokban és határozatokban rögzítik mind a kommunális, mind az ipari szennyvizek esetén (iparáganként csoportosítva).

A vízjellemzők-szennyvízjellemzők meghatározási módszereit az országok vízvizsgálati nemzeti szabványban rögzítik.

BOI5 (biokémiai/biológiai oxigénigény) az az oxigénmennyiség, amely a vízben lévő szerves anyagok 5 nap alatt, 20 °C-on, aerob úton történő biokémiai lebontása közben elfogy [mg/l] [4].

KOI (kémiai oxigénigény) a minta kálium-permanganáttal, vagy kálium-bikromáttal történő 1 órás forralása során elhasználódott oxidálószerrel egyenértékű oxigénfogyasztást jelenti [mg/l].

Kálium-bikromátos oxigénigény (KOICr):



A keletkezett oxigén, a mintában lévő szerves anyagot szén-dioxiddá és vízzé oxidálja [5].

Összes nitrogéntartalom: A teljes nitrogén terhelés mérésekor mérjük az ammonifikáció során a fehér-

jékből képződő ammónium-ionok, illetve az ezekből képződő nitrit- és nitrát-ion tartalmat is (nitrifikáció) [mg/l] [6].

Összes foszfortartalom: Az összes foszfor tartalom meghatározásakor mérik az orto-foszfát mennyiségét, valamint a polifoszfátok és a szerves foszforvegyületek terhelését is [mg/l] [7].

A szennyvizek minőségi és vizsgálati követelményivel kapcsolatos jogszabályok

- 220/2004. (VII. 21.) Korm. rendelet a felszíni vizek minősége védelmének szabályairól;
- 27/2005. (XII. 6.) KvVM rendelet a használt és szennyvizek kibocsátásának ellenőrzésére vonatkozó részletes szabályokról;
- 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól;
- 50/2001. (IV. 3.) Korm. rendelet a szennyvizek és szennyvíziszapok mezőgazdasági felhasználásának és kezelésének szabályairól;
- 230/2010. (VIII. 18.) Korm. rendelet a vizek védelmével kapcsolatos egyes kormányrendeletek módosításáról.

Irodalmi áttekintés

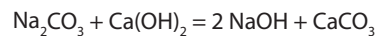
Papíripari szennyvizek és tisztításuk

A papíripari szennyvizek minősége és mennyisége függ a feldolgozott alapanyag összetételétől és a választott feldolgozási eljárástól (1. táblázat). A szennyvízbe kerülő anyagok környezetterhelése több féle lehet. Így a szennyvizek lehetnek toxikusak vagy színesek, de minden esetben megnövelik a kémiai- és a biológiai oxigénigényt [1].

A cellulózgyártás során, a mechanikai rosttisztítás vizes közegben zajlik, a rostanyagot farönkből vagy aprítékból állítják elő. A korszerű eljárásokban a szennyvízbe kerülő rostokat visszanyerik, a felhasznált víz 60-90%-át visszavezetik a feldolgozási folyamatba [9].

A kémiai rostanyag-gyártás esetében a vízszennyezés mértéke jelentősen csökkent a feltárási anyagok regenerálásával működő technológiák bevezetésével [10].

A Kraft- vagy nátron-feltárási esetén a szennylúg regenerálás célja, az elhasznált lúg (feketelúg) alkalmassá tétele az újbóli feltárási célra. A regenerálás három lépcsőben történik. Első lépcsőben a 12-22% szárazanyag-tartalmú használt lúgot bepárlással 65-70% szárazanyag-tartalmúvá alakítják, hogy a lúgregeneráló-kazánban a szárazanyag elégethető legyen. A kazánban a nátriumvegyületeket kísérő szerves anyagok elégnék (a keletkező hő hőtermelésre fordítható). Az égés mellett lejátszódnak a lúgregenerálás fontos kémiai folyamatai is. A keletkezett vegyületek 1200 °C-on oldott ömledéket képeznek (zöldlúg), amit a kausztifikálási folyamatban oltott mésszel (Ca(OH)₂) reagáltatnak. Ennek hatására a zöldlúgot fehérűgűvé alakítják. Eredményes a kausztifikálás 94-96%-os kausztifikálási határfoknál (= a fehérűgűben lévő nátrium-hidroxid mennyiségének az aránya a zöldlúgban volt nátrium-karbonáthoz képest).



A szennyvíz eredete és a fajlagos vízigény	Szennyvíz jellemzők	Szennyvíztisztítás		
		fizikai	kémia	biológiai
Csak cellulózgyártásból: feltárási, mosás, fehérítés, osztályozás Vízigény: a) papír 180 m ³ /t, b) papírlémez 60-380 m ³ /t, c) szulfátcellulóz 30-300 m ³ /t, d) szulfítcellulóz 200-1000 m ³ /t	Túl magas, vagy túl alacsony pH, nagy lebegő kolloid és oldott szerves anyag tartalom, BOI ₅ : a) szennylúg 16000-25000 mg/l, b) szulfátcellulóz 1000-4000 mg/l, c) papír és cellulóz 300-600 mg/l	Ülepítés (ha csak papír, más nem is kell) gépi szűrés	Szulfitos eljárásnál melléktermékek kinyerése, szulfátos cellulózgyártásnál teljes vegyszer-regeneráció, pH beállítás, koaguláció	Stabilizációs tavak, levegőztetett tó, eleveniszapos eljárás

1. táblázat: A cellulóz- és papíripari szennyvíz szennyezői és eltávolításuk [8]

A mésziszapot ülepítéssel és mosással választják el a lúgtól [2].

A lúgregeneráló üzem a cellulózgyártás szennyezőanyag kibocsátását döntően meghatározza. Hiánya esetén a szennyvizek kémiai oxigénigénye a több tízezer milligrammot is elérheti literenként, magas ligninszármazék-tartalom mellett [1].

A papírgyártás teljes folyamatát híg vizes közegben végzik. A gyártáskor a víz nem csupán szállító közegként szolgál, meghatározza a végtermék tulajdonságait is.

A technológiai folyamatokban elhasznált vizek rostokat, rosttörmelékeket és segédanyagokat (töltő, enyvező, színező) nagy mennyiségben tartalmaznak. A papírgyártás kezdeti időszakában ezek a vizek tisztatlanul kerültek a befogadókba. Mára a szennyezett vizek egyre nagyobb részét visszavezetik a gyártási folyamatba, így csökkentik a frissvíz-igényt [2], [11]. Mánttári és munkatársai ultraszűréssel hatékonyan tisztították a papírgyártás közben keletkezett, szennyezett vizet. Majd visszavezetve azt a gyártási folyamatba, csökkentették az eljárás frissvíz-igényét. Az ultraszűréssel gyorsan, nagy áramlási sebesség mellett is hatékony tisztítást értek el [11].

Az elfolyó papírgyári szennyvíz - a hagyományos tisztítási eljárásokat (mechanikai, biológiai) követően is - sok szerves anyagot tartalmaz. Ciputra és munkatársai háromféle, az oldott szerves anyag eltávolítására alkalmas módszert hasonlítottak össze. A szennyeződések ioncserélő gyantán, granulált aktív szénen, valamint nanoszűréssel próbálták eltávolítani. Megállapították, hogy a háromféle módszer mindegyike más-más szerves szennyező eltávolítására alkalmas. Leghatékonyabb eljárás pedig a nanoszűrés, a vizsgált három eljárás közül [12].

Buyukkamacı és munkatársa összehasonlították, a levegőztetett eleveniszapos és az UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reaktorban végzett anaerob tisztítási technológiák gazdaságosságát, különböző mértékben szennyezett vizek esetén. Megállapították, hogy a kevés szennyeződést tartalmazó szennyvizek esetén a nyitott eleveniszapos technológia, közepesen szennyezett víz esetén az anaerob tisztítás, míg nagyon szennyezett vizek esetén az összekapcsolt aerob-anaerob technológia a leginkább költség-hatékony [1].

Pokhrel és Viraraghavan összefoglaló cikkükben kiemelték, hogy az egyes tisztítási eljárások, mely

papíripari szennyező eltávolítására a legalkalmasabbak. Megállapították, hogy a biodegradálható szerves szennyezők eltávolítására a kombinált aerob-anaerob tisztítás a leghatékonyabb. A szennyvíz színanyagai – biológiai úton – gombákkal, kicsapással, kémiai oxidációval és ózonizációval távolíthatóak el eredményesen. A klórozott fenol-származékok és az egyéb klórozott szerves halogénszármazékok mennyiségét legjobban adszorpcióval, ózonizációval és membránszűréssel lehet csökkenteni a szennyvízben [13].

A papírgyártásban környezetkímélő a hulladék-papír-újrafeldolgozás, mivel ebben az esetben nincs mechanikai- és kémiai-rostgyártás [1].

Papírgyári szennyvíz tisztítása algákkal

Az algák eredményesen alkalmazhatóak a szennyvíztisztításra, mivel a fotoszintézis során a szárazanyaguknak 1,6-szorosát elérő oxigéntermeléssel növelik az oxidáció intenzitását és csökkentik a tisztított víz oxigénhiányát, másrészt a szerves sók asszimilálásával csökkentik a víz sótartalmát [14], [15].

A mikroalgák számos faja jól felhasználható biológiai szennyvíztisztításra [14].

A Chlorella algák képesek eltávolítani a szennyvízből a foszfor- és a nitrogéntartalmú vegyületeket és a nehézfémeket [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22].

Wahaab a papíripari szennyvíz nyolc vizoldható szerves komponensének biodegradálhatóságát vizsgálta aerob mikroorganizmusokkal (algákkal és baktériumokkal). A biodegradációt a kémiai oxigénigény követésével határozta meg [23].

A papíripari szennyvíztisztítás során felhasznált villamos energia mintegy 50%-át a biológiai medencék átlevégőztetéséhez használják [24]. Ezért is célszerű olyan biológiai módszerek alkalmazása, ahol a tisztító mikroorganizmusok légzéséhez szükséges oxigént, más, fotoszintézisre képes mikroorganizmusok termelik meg a medencében [10], [24].

Tarlan és munkatársai vizsgálták egy cellulóz- és papírgyár szennyvizének tisztítási lehetőségét algákkal. Zöldalgák (Chlorella, Chlorococcum, Chlamydomonas, Pandorina, Eudorina), kékalgák (Microcystis, Anabaena), kovamoszatok (Nitzschia, Cyclotella), és osotros moszatok (Euglena) keverékét alkalmazták. A lignintől sötétbarna szennyvíz optikai sűrűségét 80%-kal, a KOI-t 58%-kal, AOX-et (Adsorbable Organohalogen = adszorbeálható szerves

halogén-tartalom) 84%-kal sikerült csökkenteniük. Megállapították, hogy a fényintenzitás változtatása kis mértékben befolyásolja az algakeverék AOX megkötő képességét, viszont nagy a hatása a KOI-ra. Az észlelt hatásokat a szennyvíz koncentrációja csak kismértékben befolyásolta [25].

Ugyancsak Tarlan és munkatársai vizsgálták cellulóz- és papírgyár elfolyó szennyvizét SBR (Sequencing Batch Reactors) reaktorban algakeverékkel 4-15 napig. Megállapították, hogy minimálisan 8 nap szükséges a biológiai oxigénigény csökkenéséhez a nagy lignin-tartalmú szennyvíz kezelésekor. 15 nap után 60-85%-kal csökkent a KOI, 82-93%-kal az AOX a reaktorban. A szennyvíz klórogázzal való kezelése után a klórozott szerves szennyezők gyorsabban degradálódtak, mint a klórozatlan szennyvíz szennyezői [26].

Muna és munkatársa a Kraft-eljárás során képződött szennyvíz színes komponenseinek mennyiségét kombinált baktériumos-algás kezeléssel csökkentették. A baktériumok (*Pseudomonas ovalis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus cereus*) a színyanyagok 26-54%-át elszíntelenítették. Az algák alkalmazása (*Microcystis sp.*, *Chlorella*, *Chlamydomonas*) pedig 70%-ra javította az elszíntelenített összetevők arányát 15-20 nap alatt [27].

A CORNET, ALBAQUA program és célkitűzése

A Nyugat-magyarországi Egyetem Papíripari Kutatóintézete 2009. óta működik együtt a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszékével a CORNET, ALBAQUA (Combined ALgal and BActerial wastewater 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 hatásfok vizsgálatát az ipari szennyvízben.

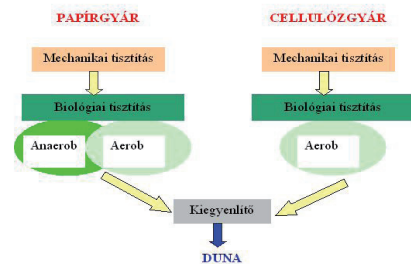
Kísérleti anyagok

Az elfolyó cellulóz-, illetve papírgyári szennyvizek összetétele

Kísérleteinkhez cellulózgyári (Dunacell Dunaújvárosi Cellulózgyár Kft.), valamint csomagolópapírgyári

(Hamburger Hungária Kft.) biológiailag tisztított elfolyó szennyvizeket használtunk. A mintavétel a biológiai tisztítási lépcsőket lezáró, ülepítést követően történt (1. ábra).

Míg a cellulózgyárban a mechanikai tisztítást követően csak aerob tisztítást alkalmaznak, addig a papírgyári szennyvizet anaerob és aerob biológiai tisztításnak is alávetik. A tisztított szennyvizeket egyesítik és a felszíni befogadóba, a Dunába vezetik.



1. ábra: A cellulóz-, illetve a papírgyárban működő szennyvíztisztító rendszerek sematikus vázlatja

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 CaCO₃, ez utóbbi pedig kiüledve csökkenti az aktív iszap mennyiségét a biológiai tisztítás során (2. táblázat) [2], [13].

Vizsgált szennyvízjellemzők [mg/l]	Az elfolyó szennyvíz jellemzői		Technológiai határértékek
	CELLULÓZGYÁR	PAPÍRGYÁR	
KOI	56614	306	450
BOI ₅	143	49	25
Összes-N tartalom	11	14	24
Orto-PO ₄ ⁻³	0,13	0,32	-
Összes-P tartalom	0,55	3,79	5

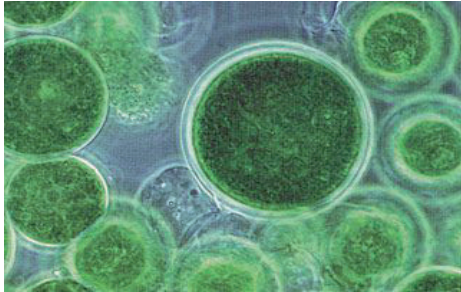
2. táblázat: A gyárakból kibocsátott szennyvizek jellemzői (1 éves átlag)

A 2. táblázatban látható, hogy a szennyvízben mind a kémiai, mind a biológiai oxigénigény 1 éves átlaga túllépte a technológiai határértékeket.

A kísérletekhez alkalmazott algakultúra

A *Chlorella vulgaris* Hamburgensis-t (CvH), mint modell-algát a német fél (Hamburgi Egyetem) ja-

vasolta kísérleteinkhez. A *Chlorella vulgaris* Tihanyi (CvT) a Balatoni Limnológiai Kutatóintézetből származik. Az algasejt mérete: ~3-5 mikron (2. ábra).



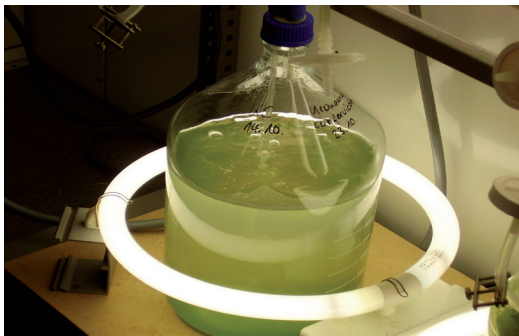
2. ábra: *Chlorella vulgaris* (100-szoros nagyítás)

A *Chlorella vulgaris* nagy fehérje-tartalma (51-58%) miatt ismert funkcionális élelmiszer [3].

Kísérleti eszközök és módszerek

Az algatermesztés

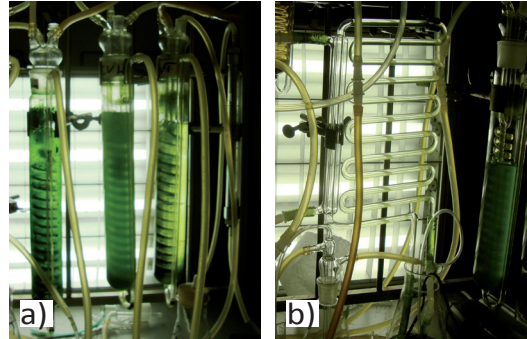
Mind a *Chlorella vulgaris* Hamburgensis-t, mind a Tihanyi algakultúrát reaktorban szaporítottuk, BG-11 tápoldatot tartalmazó desztillált vízben, 25 °C-on, 5000 lux (5db 60cm-es 100W-os hagyományos fénycső) megvilágítás mellett (3. ábra). A tápoldat a mikroorganizmusok felépítésében résztvevő elemeket megfelelő minőségben és mennyiségben tartalmazza.



3. ábra: Tenyészreaktor

Szennyvíztisztítás fotobioreaktorban

Szennyvíztisztítási kísérleteinket saját készítésű fotobioreaktorokban végeztük (4. ábra) [28]. Mindkét reaktor megfelelő hőmérsékleten tartását vízhűtéssel szabályoztuk.



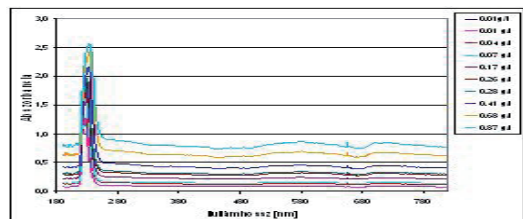
4. ábra: Fotobioreaktorok
a) Levegőáramlásos szakaszos fotobioreaktor,
b) Cirkulációs csőreaktor

Az algaszám meghatározásának módszerei

Az algákkal végzett kísérleteknél az egyik legnehezebb feladat az algakonzentráció meghatározása. Kísérleteink során zavarosság-mérést, gravimetriás alga-szárazanyag tartalom meghatározást, mikroszkopos sejtszámlálást, valamint klorofill-konzentráció mérést végeztünk az algaszám megállapítására.

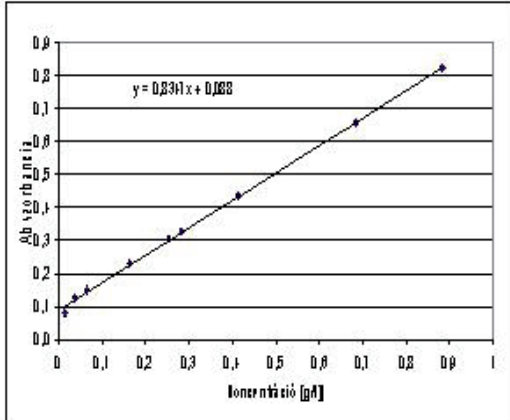
Fotometrikus zavarosság-mérés

A zavarosság a vízben jelen lévő diszkrét részecskék fényelnyeléséből és fényszórásából tevődik össze. A vizek zavarosságát okozó részecskék szuszpendált és finoman eloszlott szerves és szerves anyagok. A zavarosság a részecskék oldatbeli koncentrációja mellett a részecskék anyagi minőségétől (fénytörő sajátságaitól), alakjától és méretétől is függ [29]. Először kalibrációs görbét vettünk fel. Algaszuszpenzió-koncentrációsorozatot készítettünk és mértük az abszorbanciákat 750 nm-en (750 nm-en az alga klorofilljának nincs elnyelése, az itt mért abszorbanzia az oldatlan anyagok elnyelése) HP UV-VIS 8452A diódasoros spektrofotométeren (5. ábra).



5. ábra: Különböző koncentrációjú alga-szuszpenziók UV-VIS spektruma

Ennek segítségével elkészíthettük az algakonzentráció-abszorbancia kalibrációs görbét 750 nm-en (6. ábra).



6. ábra: Összefüggés az abszorbancia és az algakonzentráció között 750 nm-en

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

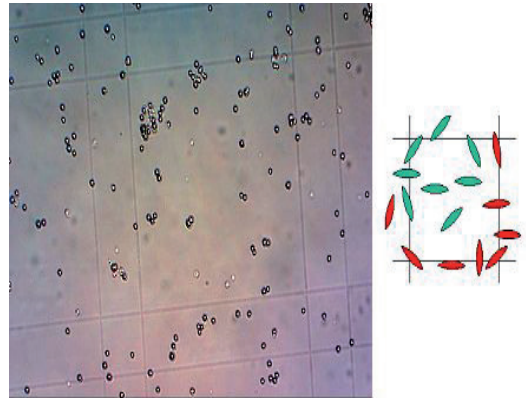
Gravimetriás alga-szárazanyag-tartalom meghatározás
Az ismert térfogatú mintát homogenizálás után vákuumszűrő berendezéssel leszűrtük. A membrán-szűrőre gyűjtött szüredéket 105 °C-on, tömegállandóságig szárítjuk. A szuszpenzió algakonzentrációját g/l-ben kapjuk [29].

Mikroszkópos sejtszámlálási eljárások

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

Borítósos számlálás: homogenizált mintából egy cseppet tárgylemezre cseppentettünk, majd fedőlemezrel lefedve az eloszlás kialakulása után az algákat megszámláltuk biológiai mikroszkóp alatt. A mikroszkóphoz Scopium DEM200 (2 megapixel) kamerát csatlakoztattunk.

Bürker-kamrás számlálás: A Bürker-kamra négyzetárcsok karcolattal jelölt térfogatmérő eszköz (7. ábra – nagyítás 1:20-szoros).



7. ábra: *Chlorella vulgaris* Bürker-kamrában (koncentráció: 1,8 g/l)

A homogenizált mintából néhány μ l-t a kamra osztott területére cseppentettünk, fedőlemezrel lefedtük, és az áramlás megszűnése után az algákat megszámláltuk mikroszkóp alatt. A beosztott területek és térfogatok viszonya:

- 12 nagy négyzet 0,05 μ l és
- 24 nagy négyzet 0,1 μ l [30].

Az algaszámot (N) a következő képlet alapján (1) határoztuk meg:

$$N = (a*b)/(c*V) \quad (1)$$

ahol:

- a = vizsgált térfogatban leszámolt élő algaszám (darab)
- b = tömörített minta végtérfogata (ml, μ l)
- c = vizsgált minta – vízkészítmény- térfogata (ml, μ l)
- V = eredeti minta térfogata (liter).

Az α -klorofill koncentráció spektrofotometriás meghatározása

Fotometriás vizsgálati módszer, az algaszaporodás mérésének közvetett módja. Elve, hogy a primer termelést végző élő algákban levő fotoszintetikus pigmentet, az α -klorofillt a sejtekből forró alkohollal (metanol vagy etanol) extraháljuk, és koncentrációját spektrometriás méréssel megállapítjuk. Az α -klorofill-koncentráció arányos az élő, fotoszintetizáló algák mennyiségével [30], [31].

A klorofill bomlástermékek, a feopigmentek zavaró hatásának kiküszöbölésére Lorenzen, valamint Tett és munkatársai dolgozták ki az ún. savazásos módszert a spektrofotometriás klorofill meghatározásához. Felismerték, hogy szerves sav hatására (pl. hangya-sav) az α -klorofill feofitinné (feopigment) alakul [32], [33].

A mérések során a mintát forró metanollal extraháltuk. A minta szűrése után, a szűrőlapot metanolban 1 percig forraltuk. A kihűlt extraktumot centrifugáltuk és meghatároztuk a pigment-kivonat extinkcióját 666, 653 és 750 nm-en UV-VIS spektrofotométerrel. A pigment-kivonat klorofill koncentrációját az alábbi képlettel (2) számítottuk:

$$\alpha\text{-klorofill (mg/l)} = (17,12 \cdot A_{666-750}) - (8,68 \cdot A_{653-750}) \quad (2)$$

ahol:

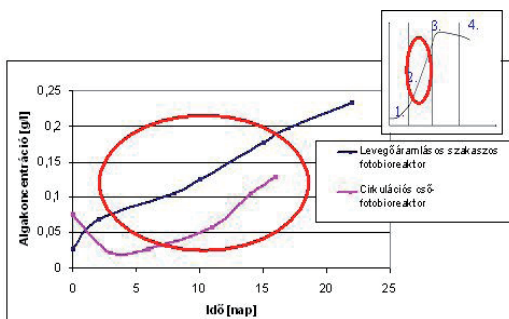
A = a pigment kivonat extinkciója az adott hullámhosszon.

A kapott eredmények, illetve a szűrt minta térfogatának ismeretében a klorofill koncentrációját μg α -klorofill/liter egységre számítottuk [29].

Kísérleti eredmények

Az algák életciklusa

Mindkét reaktorban meghatároztuk az algák szaporodási kinetikáját. Jól megfigyelhető, a CvT algák szaporodásának exponenciális szakasza. 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 °C-on, BG-11 tápoldat jelenlétében

A szennyvíztisztítás optimális paramétereinek meghatározása

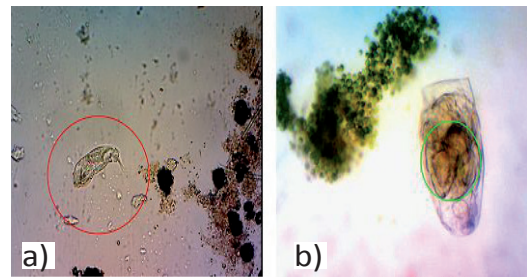
Optimálisnak tekintettünk egy paramétert, ha azt beállítva az CvH és CvT szaporodása a legintenzívebb volt a szennyvízben (3. táblázat).

Beállított paraméterek	Tervezett	Optimált
Fényintenzitás [lux]	5000	5000
Hőmérséklet [°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

3. táblázat: A szennyvíztisztítás optimális paramétereinek

A hőmérséklet hatása az algák szaporodására

I. 22-25°C-on az algaszám csökkenését tapasztaltuk a Cv-t és BG-11 tápoldatot is tartalmazó szennyvizekben. Mikroszkóp alatt megfigyeltük egy kerekeseleg (Rotatoria) elszaporodását. A Rotatoria baktériumokkal és algákkal táplálkozik és bekebelezi a Cv sejteket (9. ábra).



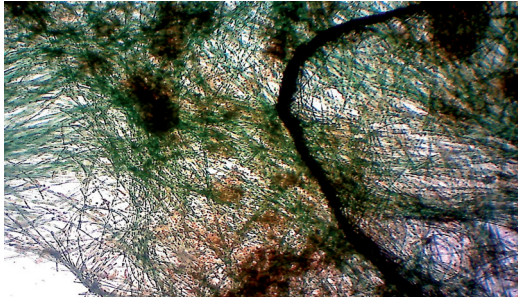
9. ábra: Rotatoria sp. Nagyítás a) 1:20; b) 1:40

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.

Az algák kezelése az elfolyó papír-, illetve cellulózgyári szennyvízre

Mind a cellulózgyári, 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 (4. táblázat).



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

A két fotobioreaktor közül, a levegőáramlásos reaktorban hatékonyabban javítottuk a szennyvizek jellemzőit az algás kezeléssel, mint a cirkulációs reaktorban, amelyet a szlovén partnerek félüzemi kísérletei is alátámasztanak. A CO₂ átbuborékolatás általában kedvezően befolyásolta az algák nitrogén- és foszforfelvő képességét. A KOI és BOI₅ értékek már pusztán attól csökkentek, hogy levegőt buborékolattunk át a rendszeren Ennek oka feltehetően, hogy a levegő átbuborékolatása kedvezett egy baktériumfaj, illetve egy másik algafaj elszaporodásának (11 ábra).



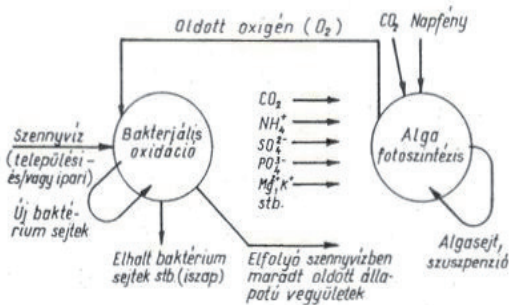
11. ábra: A reaktorokban természetesen elszaporodó cianobaktériumok (Oscillatoria) (nagyítás: 1:100)

A reaktorokban természetesen elszaporodtak az Oscillotóriák. Az Oscillotóriák cianobaktériumok (kékmoszat), amelyek a biológiai tisztító eleveniszapjának lakói [30].

Az általuk beindított tisztítási folyamatot a Cv algák hatékonyabbá tették. Feltehetően azért, mert egyrészt az algák bekapcsolódtak a szervesanyag 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) szennyvízkezelési eljárás (12. ábra).

Vizsgált szennyvízjellemzők [mg/l]	CELLULÓZGYÁR										Technológiai határértékek
	Az elfolyó szennyvíz		Az elfolyó szennyvíz levegő átbuborékolatással				Az elfolyó szennyvíz				
							CvH algával		CvT algával		
	Ta algával	Tb algával	Ta algával	Tb algával	Ta algával	Tb algával	Ta algával	Tb algával	Ta algával	Tb algával	
KOI	566	306	419,5	305,5	202	236	274	168	240	280	450
BOI ₅	143	49	91,8	44,8	156,3	72,3	128,3	40,6	125,6	111,16	25
Összes-N tartalom	11	14	11	15,5	10	16	7	16	12	14	24
Összes-PO ₄ ³⁻ tartalom	0,13	0,32	0,31	0,21	0,1	0,08	0,05	0,45	0,1	0,25	-
Összes-P tartalom	0,55	3,79	0,53	1,95	0,22	0,38	0,4	0,71	0,14	0,25	5

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



13. ábra: Az oxidáló medencékben/aerob tavakban zajló fotoszintézises oxigéntermelés és az alga-baktérium szimbiózis értelmezése [30]

Összefoglalás

Levegőáramlásos-, illetve cirkulációs cső- fotobioreaktorokat 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 CO_2 térfogatáramának, illetve a világos és sötét időszakok arányának optimális értékeit. Sikeresen csökkentettük a szennyvíz foszfor- és nitrogéntartalmát az algás kezelés közben CO_2 átbuborékolással. A KOI és BOI_5 értékeket a legtöbb szennyvízmintánál eredményesen csökkentettük az algás kezeléssel. Felismertük, hogy a szennyvízben természetesen elszaporodó cianobaktériumok kedvezően befolyásolják a szennyvíztisztítást.

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.

Irodalom

- Buyukkamaci N., Koken E.: Science of the Total Environment (2010) 408(24) 6070-6078.
- Garg S. K., Tripathi M.: Reviews of Environmental Contamination & Toxicology (2011) 212 113-136.
- Péterfi I.: Az algák biológiája és gyakorlati jelentősége Ceres Könyvkiadó Bukarest, 1977.
- MSZ EN 1899-1:2000
- ISO 15705:2003
- MSZ ISO 7150-1:1992

7. MSZ 260-20:1980

8. Horváth Á. szerk.: Szennyvíztisztítási alapismeretek I. OCO technológia ENVIROTECH magyar-osztrák Kft. Pécs, 1996.

9. Diez M. C., Quiroz A., Ureta-Zanartu S., Vidal G., Mora M. L., Gallardo F., Navia R.: Water, Air and Soil Pollution (2005) 163 325-339.

10. Murugesan K.: Indian Journal of Experimental Biology (2003) 41(11) 1239-1248.

11. Mänttari M., Kallioinen M., Pihlajamäki A., Nyström M.: Water Science and Technology (2010) 62(7) 1653-1660.

12. Ciputra S., Antony A., Phillips R., Richardson D., Leslie G.: Chemosphere (2010) 81(1) 86-91.

13. Pokhrel D., Viraraghavan T.: Science of The Total Environment (2004) 333(1-3) 37-58.

14. Orlóczy I., Tóth J.: Szennyvíztisztítás algákkal Hidrológiai Közönlöny (1966) 6 265-272.

15. Oswald W. J. Micro-algae and waste-water treatment. Micro-algae Biotechnology Cambridge University Press Cambridge, 1992. 305-328.

16. Hernandez J-P, de-Bashana L-E, Bashan Y.: Enzyme and Microbial Technology (2006) 38 190-198.

17. de-Bashana L-E, Morenoa M., Hernandez J-P, Bashan Y.: Water Research (2002) 36 2941-2948.

18. Bertoldi F. C., Sant'Anna E. J. L., Barcelos-Oliveira J. L.: Acta Horticulturae 843: International Symposium on Soilless Culture and Hydroponics Lima, 2009.

19. Bich N. N., Yaziz M. I., Bakti N. A. K.: Water Research (1999) 33(10) 2357-2362.

20. Gonzfilez L. E., Cafizares R. O., Baena S.: Bioresource Technology (1997) 60 259-262.

21. Masil K., Naoto Y.: Bioresource Technology (2008) 99 575-582.

22. Valderrama L. T., Del Campo C. M., Rodriguez C. M., de-Bashana L-E, Bashan Y.: Water Research (2002) 36 4185-4192.

23. Wahaab R. A.: The Environmentalist (2002) 22 227-235.

24. Sandberg M.: Water Science and Technology (2010) 62(10) 2364-2371.

25. Tarlan E., Dilek B. F., Yetis U.: Bioresource Technology (2002) 84(1) 1-5.

26. Tarlan E., Yetis U., Dilek B. F.: Water Science and Technology (2002) 45(12)151-158.

27. Muna A., Sreekrishnan T.R.: Advances in Environmental Research (2001) 5(2) 175-196.

28. www.oilgae.com

29. Felföldy L.: A biológiai vízminősítés (4. javított, bővített kiadás) Vízügyi hidrobiológia 16, 1-2258. VGI, Budapest 1987.

30. Öllős G.: Csatornázás-szennyvíztisztítás II. kötet Szennyvíztisztítás Aqua Kiadó Budapest, 1991.

31. Némerth J., Dr. Vörös L.: Konceptió és módszertan felszíni vizek algológiai monitoringjához Országos Környezet- és Természetvédelmi Hivatal Budapest, 1986.

32. Lorenzen C. J.: Limnology & Oceanography (1967) 12 343-346.

33. Tett P., Kelly M. G., Hornberger G. M.: Limnology & Oceanography (1975) 20 887-896.