

Doktori (Ph.D) értekezés

**Az eleveniszapos szennyvíztisztítás adaptációs
képességének vizsgálata ipari szennyvizek tisztítása
során**

Pitás Viktória

okleveles környezetmérnök

Témavezető:

Dr. Somogyi Viola

egyetemi docens

DOI:10.18136/PE.2026.1000

Pannon Egyetem

Vegyészmérnöki- és Anyagtudományi Doktori

Iskola 2026

Az eleveniszapos szennyvíztisztítás adaptációs képességének vizsgálata ipari szennyvizek tisztítása során

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki- és Anyagtudományi Doktori Iskolája keretében

Bio-, környezet- és vegyésmérnöki tudományok tudományágban

Írta: Pítás Viktória

Témavezető: Dr. Somogyi Viola

Elfogadásra javaslom: igen / nem.

.....
témavezető

Az értekezés bírálatra bocsátható.

.....
TDHT elnök

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján %-ot ért el.

A bíráló Bizottság tagjai:

elnök:.....

bírálok:.....

tagok:.....

Veszprém,

.....
Bíráló Bizottság elnök

A doktori (PhD) oklevél minősítése:.....

Veszprém,

.....
EDHT elnök

„According to Darwin’s Origin of Species, it is not the most intellectual of the species that survives; but the species that survives is the one that is able best to adapt and adjust to the changing environment in which it finds itself.”

Leon C. Megginson,
‘Lessons from Europe for American Business’,
Southwest Social Science Quarterly (1963) 44 (1): 3-13, p. 4.

Tartalmi összefoglaló

Doktori cselekményem során az eleveniszapos szennyvíztisztítás ipari szennyvizekhez történő adaptációját vizsgáltam két különböző összetételű szennyvízre vonatkozóan.

Elsőként olyan, gáztisztítási eljárások során használt vegyi anyag (aMDEA) biológiai bontásának lehetőségét vizsgáltam, mely a gyors biológiai bonthatósági vizsgálatok eredményei alapján (mint biokémiai oxigénigény (BOI_5) mérés, oxigénfelvételi sebesség mérés) bonthatatlannak bizonyult. A hosszú távú vizsgálatot laboratóriumi méretű, szakaszos üzemű eleveniszapos reaktorban végeztem, megfelelő adaptációs időszak biztosításával. Az eredmények alapján egyértelműen kijelenthető, hogy az adaptálódott eleveniszap számára az aMDEA jól bontható tápanyaggá vált (stabilan 50 mg/l alatti kémiai oxigénigény (KOI) a tisztított vízben, 95%-os KOI eltávolítási hatékonyság).

Később teljes üzemi méretű, kokszolói szennyvizek tisztítását végző eleveniszapos technológiában vizsgáltam a tisztított szennyvíz KOI csökkentésének lehetőségeit és korlátait. A cél az iparági ajánlás szerinti 220 mg/l-es érték alá történő csökkentés volt az átlagosan 350 mg/l körüli értékről. A kívánt célérték az eleveniszapos technológia teljes mértékű optimalizációját követően, az elérhető legnagyobb tisztítási hatékonyság esetén sem volt teljesíthető. A laboratóriumi inert KOI vizsgálatok eredményei alapján a megmaradó KOI-t 82-96%-ban biológiailag tovább nem bontható vegyületek adják. A membránszűrési kísérletek eredményei szerint mindössze 2-27% közötti KOI csökkenés volt elérhető. A fizikai-kémiai utókezelési vizsgálatok eredménnyel jártak, a kiválasztott eljárás sikeresen, minden vizsgált mintában csökkentette a KOI-t (39-56%-kal, 354 ± 35 mg/l értékről 171 ± 16 mg/l-re, 181 ± 7 mg/l-ről 110 ± 4 mg/l értékre).

Munkám harmadik részében ugyanezen kokszolói szennyvíztisztító technológiát vizsgáltam; hat évnyi üzemeltetési és mérési adat tükrében kerestem meg, mi az a terhelés érték, mely felett nem, alatta viszont teljesíthető a 220 mg KOI/l a biológiáról elfolyó tisztított vízben további utókezelés nélkül. Eredményeim alapján az előkezelt kokszolói szennyvíz biológiai tisztítását végző eleveniszapos technológia terhelési küszöbértéke $0,30 \text{ kg KOI/m}^3 \cdot \text{d}$, mely a vizsgált technológiában $0,05 \text{ kg KOI/kg MLVSS} \cdot \text{d}$ fajlagos iszapterhelésnek felel meg. A 220 mg KOI/l biztonságos teljesítéséhez $0,20 \text{ kg KOI/m}^3 \cdot \text{d}$ térfogati terhelés és $0,04 \text{ kg KOI/kg MLVSS} \cdot \text{d}$ fajlagos iszapterhelés értéket javaslok, mint tervezési érték.

Kulcsszavak: biológiai szennyvíztisztítás, eleveniszap adaptációja, ipari szennyvíz, kokszolói szennyvíz, KOI terhelés

Abstract

In my thesis, I investigated the adaptation of activated sludge to two different industrial wastewater streams.

First, I investigated the biodegradability of a chemical used in gas sweetening processes (aMDEA), which was found to be undegradable based on the results of rapid biodegradability tests (biochemical oxygen demand (BOD₅) measurements, oxygen uptake rate measurements). The long-term study was carried out in a laboratory-scale, sequencing batch reactor with an appropriate adaptation period. The results clearly indicate that aMDEA has become a highly degradable nutrient for the adapted activated sludge (stable chemical oxygen demand (COD) below 50 mg/l in the treated effluent, 95% COD removal efficiency).

Following that, I investigated the potential and limitations of reducing COD in the treated effluent in a full-scale activated sludge coke oven wastewater treatment plant. The aim was to reduce the COD below the industrial recommendation of 220 mg/l from around 350 mg/l that time. Even after the complete optimisation of the activated sludge technology, the desired target value could not be achieved, even at the maximum achievable treatment efficiency. Based on the results of laboratory inert COD tests, 82-96% of the remaining COD is composed of non-biodegradable compounds. The results of membrane filtration experiments showed a COD reduction of only 2-27%. The physico-chemical post-treatment tests were successful in reducing COD in all samples tested (by 39 to 56%, from 354±35 mg/l to 171±16 mg/l and from 181±7 mg/l to 110±4 mg/l).

In the third part of my work, I investigated the same coke oven wastewater treatment technology; in the light of six years of operational and measured data, I searched for the actual load values above which the 220 mg COD/l in the treated water discharged could not be achieved without further post-treatment, and below which it can be achieved. Based on my results, the load threshold for the activated sludge technology for the biological treatment of pre-treated coking plant effluent is 0,30 kg COD/m³·d, which corresponds to a specific load of 0,05 kg COD/kg MLVSS·d in the examined technology. For safe compliance with 220 mg COD/l, a volumetric load of 0,20 kg COD/m³·d and a specific load of 0,04 kg COD/kg MLVSS·d are proposed, as design values.

Keywords: biological wastewater treatment, adaptation of activated sludge, industrial wastewater, coke oven wastewater, COD load

Auszug

In meiner Doktorarbeit untersuchte ich die Anpassung von Belebtschlamm an zwei verschiedene industrielle Abwasserströme.

Zunächst untersuchte ich die biologische Abbaubarkeit einer Chemikalie, die bei der Gasversüßung verwendet wird (aMDEA), die sich aufgrund der Ergebnisse von biologischen Schnelltests (Messungen des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB₅) und der Sauerstoffaufnahme) als nicht abbaubar erwies. Die Langzeitstudie wurde in einem Sequencing-Batch-Reaktor im Labormaßstab mit einer angemessenen Anpassungszeit durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass aMDEA für den angepassten Belebtschlamm zu einem gut abbaubaren Nährstoff geworden ist (stabiler chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) unter 50 mg/l im behandelten Abwasser, 95% CSB-Entfernungseffizienz).

Anschließend untersuchte ich das Potenzial und die Grenzen der Verringerung des CSB im behandelten Abwasser in einer großtechnischen Belebtschlamm-Koksöfen-Kläranlage. Ziel war es, den CSB von damals rund 350 mg/l unter den von der Industrie empfohlenen Wert von 220 mg/l zu senken. Auch nach der vollständigen Optimierung der Belebtschlamm Technologie konnte der gewünschte Zielwert nicht erreicht werden, selbst bei der maximal erreichbaren Reinigungsleistung. Nach den Ergebnissen von inerten CSB-Labortests bestehen 82 bis 96 % des verbleibenden CSB aus biologisch nicht abbaubaren Verbindungen. Die Ergebnisse der Membranfiltrationsversuche zeigten eine CSB-Reduktion von nur 2-27 %. Bei den physikalisch-chemischen Nachbehandlungsversuchen konnte der CSB in allen getesteten Proben erfolgreich reduziert werden (um 39-56% von 354±35 mg/l auf 171±16 mg/l, und von 181±7 mg/l auf 110±4 mg/l).

Im dritten Teil meiner Arbeit untersuchte ich dieselbe Technologie zur Behandlung von Koksofenabwässern; auf der Grundlage von sechs Jahren Betriebs- und Messdaten suchte ich nach den tatsächlichen Belastungswerten, oberhalb derer die 220 mg CSB/l im behandelten Abwasser ohne weitere Nachbehandlung nicht erreicht werden können und unterhalb derer sie erreicht werden können. Nach meinen Ergebnissen liegt die Belastungsschwelle für die Belebtschlamm Technik zur biologischen Behandlung von vorbehandeltem Kokerei Abwasser bei 0,30 kg CSB/m³·d, was einer spezifischen Belastung von 0,05 kg CSB/kg MLVSS·d in der untersuchten Technik entspricht. Für die sichere Einhaltung von 220 mg CSB/l werden als Auslegungswerte eine volumetrische Belastung von 0,20 kg CSB/m³·d und eine spezifische Belastung von 0,04 kg CSB/kg MLVSS·d vorgeschlagen.

Stichworte: Biologische Abwasserreinigung, Belebtschlamm Anpassung, Industrieabwasser, Kokerei Abwasser, CSB-Fracht

Tartalomjegyzék

Rövidítésjegyzék	10
Táblázatok jegyzéke	12
Ábrák jegyzéke	13
1 Bevezetés és célkitűzés	14
2 Szakirodalmi áttekintés	15
2.1 Eleveniszapos szennyvíztisztítás	15
2.1.1 Eltávolítandó szennyezők	16
2.1.2 A tisztítás optimális körülményei	17
2.1.3 Tisztítást végző mikroorganizmusok, biodiverzitás indikátorok	22
2.2 Az eleveniszap adaptációja és nyomon követésének lehetőségei	25
2.2.1 Néhány szakirodalmi példa az eleveniszap adaptációjára	26
2.3 Ipari szennyvizek	28
2.4 Ipari szennyvizek kezelési lehetőségei-a biológiai szennyvíztisztítás és lehetséges alternatívái	29
2.4.1 A szennyvíztisztítás fokozatai	29
2.4.2 Jogszabályi háttér	30
2.4.3 Ipari szennyvizek kezelési lehetőségei	32
2.4.3.1 Előkezelésként használható megoldások	32
2.4.3.2 A hagyományos eleveniszapos biológiai tisztítás (részbeni) kiváltására alkalmas megoldások	33
2.4.3.3 Egyéb megoldások	35
2.4.3.4 Összehasonlítás	37
2.5 Kokszolói szennyvizek jellegzetességei, kezelési lehetőségei	39
3 Anyag és módszer	43
3.1 Vizsgált szennyvizek	43
3.1.1 Gáztisztítási eljárások során használt vegyi anyag (aMDEA)	43
3.1.2 Kokszolói szennyvíz	44
3.2 Vizsgált technológiák, eljárások	44
3.2.1 Gáztisztítási eljárások során használt vegyi anyag vizsgálatának nagyüzemi szinten meghatározott paraméterei	44
3.2.1.1 Előtisztított ipari szennyvíz (Ipari szennyvíz 1.)	44
3.2.1.2 Kommunális szennyvíz	45
3.2.1.3 Ipari szennyvíz 2	45
3.2.1.4 A tervezett technológia során keletkező aMDEA tartalmú szennyvízáram	46
3.2.1.5 A kísérletek során alkalmazott laboratóriumi méretű reaktor jellemzői	46
3.2.2 Kokszolói szennyvíz tisztítását végző nagyüzemi technológia jellemzői	48
3.2.2.1 Technológiai szennyvíz keletkezése	48
3.2.2.2 Szennyvíztisztító technológia rövid ismertetése	48
3.2.2.3 Szennyvíztisztító technológia meghatározó jellemzői az egyes terhelési időszakokban	50
3.3 Vizsgálati módszerek	51
3.3.1 Vízkémiai paraméterek meghatározása	51
3.3.2 Oxigénfelvételi sebesség (Oxygen Uptake Rate-OUR) mérés	52
3.3.3 Gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC/MS) mérések	53
3.3.4 Génszekvenálás	53
3.3.5 Adatok kiértékelésének módszertana	53
3.3.5.1 Tisztított víz kémiai oxigénigényét meghatározó paraméterek azonosítása gépi tanulási módszerekkel	53
3.3.5.1.1 Adatfeldolgozás	53
3.3.5.1.2 Adatok szétválasztása és standardizálása	54
3.3.5.1.3 Modellek létrehozása és tanítása	54
3.3.5.1.4 Tesztelés és értékelés	54
3.3.5.1.5 Jellemzők fontosságának elemzése	54
3.3.5.2 Terhelési időszakok meghatározása	55
3.3.5.3 Bakteriális közösség vizsgálata	55
3.4 Alkalmazott laboratóriumi eljárások	55
3.4.1 Membránszűrés	55

3.4.2	Inert KOI mérés	55
3.4.2.1	KOI frakciók jelentősége.....	55
3.4.2.2	A vizsgált minták inert oldott KOI mérése.....	56
3.4.3	Fizikai-kémiai utókezelési módszerek.....	57
3.4.4	A vizsgált koksizolói szennyvíztisztító technológia idővonala	58
4	Eredmények	59
4.1	Biológiai bonthatóság változása az eleveniszap adaptációjának következtében	59
4.1.1	A vizsgált anyag bonthatósága gyors bonthatósági mérések eredménye alapján	59
4.1.1.1	BOI mérések eredménye	59
4.1.1.2	OUR mérések eredménye.....	59
4.1.2	A vizsgált anyag bonthatósága hosszú távú bonthatósági mérések eredménye alapján	60
4.1.2.1	Adaptálódott iszappal ismételt OUR mérések eredménye.....	66
4.2	A biológiai bonthatóság határai adaptálódott eleveniszappal üzemelő, optimalizált nagyüzemi koksizolói szennyvíztisztító technológiában	68
4.2.1	Szűrési kísérletek.....	68
4.2.2	Inert oldott KOI mérések eredményei	71
4.2.3	Fizikai-kémiai utókezelési kísérletek eredményei.....	72
4.2.3.1	Nagyterhelésű időszak mintáival végzett kísérletek	72
4.2.3.2	Kisterhelésű időszak mintáival végzett kísérletek.....	76
4.2.4	Azonosított egyedi szerves vegyületek.....	77
4.2.4.1	Kvalitatív vizsgálatok eredményei.....	78
4.2.4.2	Kvantitatív vizsgálatok eredményei	80
4.2.5	KOI mérést zavaró szerves anyagok	82
4.2.6	Megváltozott üzemállapotok biológiai tisztítási fokozat KOI eltávolítására gyakorolt hatása.....	83
4.2.7	Nagyüzemi technológia KOI kibocsátását meghatározó paraméterek azonosítása gépi tanulási módszerekkel.....	84
4.2.8	Terhelési időszakok meghatározása	85
4.2.9	A mikrobiális közösség változásai.....	86
5	Összefoglalás	93
5.1	Gyors bonthatósági vizsgálatok alapján bonthatatlan szerves anyaghoz történő adaptáció	93
5.2	A biológiai bonthatóság határai koksizolói szennyvíz eleveniszapos tisztítása esetén.....	93
	Irodalomjegyzék.....	95
	Új tudományos eredmények, tézisek	103
	Theses.....	105
	Publikációs lista.....	107
	Köszönetnyilvánítás	111
	Mellékletek.....	112

Rövidítésjegyzék

A	Anoxikus
aMDEA	aktivált N-metil-dietanol-amin
AOB	Ammónium Oxidáló Baktériumok
AOP	Advanced Oxidation Processes-nagyhatékonyságú oxidációs eljárások
AOX	Adszorbeálható szerves halogénvegyületek
BAT	Best Available Techniques-Legjobb elérhető technika
BC _{ij}	Bray-Curtis index
B _{max} /μ _{max}	Maximális fajlagos szaporodási sebesség
BOI ₅	5 napos biokémiai oxigénigény
BREF	Best Available Techniques Reference Document
BTEX	Benzol és alkilbenzolok
CEC	Chemicals of Emerging Concern
CN _{sz}	Szabad cianid
DAF	Dissolved Air Flotation-Oldott levegős flotálás
D _{Jaccard}	Jaccard-féle disszimilitási index
DO	Oldott oxigén
DOC	Dissolved Organic Carbon-Oldott szerves szén
EKHE	Egységes Környezethasználati Engedély
F/M	Food-to-microorganism ratio
FISH	Fluorencense in situ hybridization
GC	Gázkromatográfia
GC/MS	Gázkromatográfia-tömegspektrometria
H	Shannon-index
H	Hidrolitikus
H ₂ S	Kén-hidrogén
HRC	High rate Clarification
HRT	Hydraulic Retention Time-Hidraulikai tartózkodási idő
IC ₅₀	Half maximal inhibitory concentration
IFAS	Integrated Fixed Film Activated Sludge
IED	Industrial Emissions Directive
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control-Integrált szennyezésmegelőzés és -csökkentés
K _d	Féltelítési állandó
KOI	Kémiai oxigénigény
LC	Folyadékkromatográfia
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactor-Mozgóágyas biofilmes reaktor
MBR	Membrán bioreaktor
MCE	Kevert cellulózészter
MCRT	Mean Cell Residence Time
MF	Microfiltration-mikroszűrés
MLR _v	Volumetric Mass Loading Rate-Térfogati terhelés
MLSS	Mixed Liquor Suspended Solids-Iszap lebegőanyag
MLVSS	Mixed Liquor Volatile Suspended Solids-Iszap lebegőanyag szerves része
NF	Nanofiltration-nanoszűrés
NH ₄ N	Ammónium-nitrogén
NO ₃ N	Nitrát-nitrogén

NOB	Nitrit Oxidáló Baktériumok
O	Oxikus
OP	Ortofoszfát
OUR	Oxygen Uptake Rate-Oxigénfelvételi sebesség
öCN	Összes cianid
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-policiklusos aromás vegyületek
PCB	Poliklórozott bifenilek
PCDD/F	Dibenzodioxinok és dibenzofuránok
PCP	Pentaklór-fenol
PCR	Polymerase chain reaction
PLC	Programmable Logic Controller – Programozható logikai vezérlő
POP	Persistent Organic Pollutants-Perzisztens Szerves Vegyületek
RO	Reverz Ozmózis
S	Species richness-fajgazdagság
SBR	Sequencing Batch Reactor-Szakaszos üzemű reaktor
SCN ⁻	Rodanid/tiocianát
S _i	Biológiailag inert oldott frakció
S _{Jaccard}	Jaccard-féle hasonlósági index
SRT	Sludge Retention Time-iszapkor
SUR	Specific Uptake Rate
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen
TN	Total Nitrogen-Összes nitrogén
TOC	Total Organic Carbon-Összes szerves szén
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket, feláramló anaerob iszapréteg
UF	Ultrafiltration-ultraszűrés
UWWTD	Urban Wastewater Treatment Directive
X _i	Biológiailag inert lebegő frakció
ZLD	Zero Liquid Discharge-Nulla folyadékkibocsátás
λ	Simpson-index

Táblázatok jegyzéke

1. táblázat Szennyvíztisztítási folyamatok mikroorganizmus közösségét meghatározó főbb tényezők [10].	18
2. táblázat Eleveniszapos technológiák jellemző paraméterei [37].	22
3. táblázat Eleveniszap leggyakoribb mikroorganizmusai [10].	23
4. táblázat Ipari szennyvizek kezelési megoldásainak előnyei és hátrányai.	38
5. táblázat A biológiai fokozatra érkező kokszolói szennyvíz jellemző összetétele [74].	41
6. táblázat A biológiai fokozatról elfolyó tisztított szennyvíz jellemző összetétele [74].	41
7. táblázat A szakirodalomban elérhető, kokszolói szennyvizek eleveniszapos kezelésére vonatkozó technológiai terhelési adatok.	42
8. táblázat A vizsgált aMDEA jellemzői.	43
9. táblázat A vizsgált kokszolói szennyvíz jellemző paraméterei a különböző terhelési időszakokban.	44
10. táblázat Előtisztított ipari szennyvíz jellemzői.	45
11. táblázat Kommunális szennyvíz jellemzői.	45
12. táblázat Az ammónium-nitrátos szennyvízáram jellemzői.	45
13. táblázat Az 500 ppm aMDEA tartalmú szennyvízáram jellemzői.	46
14. táblázat Egy nyolcórás ciklus részei.	47
15. táblázat A különböző terhelési időszakok főbb jellemzői (minden paraméter a biológiai fokozatra vonatkozik).	50
16. táblázat Vízkémiai paraméterek mérési módja.	51
17. táblázat Modelltápanyagok jellemző értékei.	52
18. táblázat Laboratóriumi szűrési kísérletek során alkalmazott membrán típusok	55
19. táblázat A fizikai-kémiai utókezelések során alkalmazott vegyszerek és vegyszerdózisok.	57
20. táblázat A reaktorra befolyó szennyvíz jellemzői az egyes szakaszokban.	61
21. táblázat A reaktor terhelése az egyes szakaszokban.	61
22. táblázat $B_{\max}$ és K_d értékei az OUR mérések során.	67
23. táblázat Különböző pórusméretű szűrések KOI mérési eredményei, és a kiszámított tartományokba eső KOI a homogénhez képest (%).	69
24. táblázat A különböző pórusméretű szűrésekkel elért KOI csökkenés.	70
25. táblázat Inert KOI mérések eredményei.	71
26. táblázat A fizikai-kémiai utókezelési módszerekkel elért eredmények	73
27. táblázat 5. és 6. kezelési módszer eredményei két minta esetében.	73
28. táblázat 2018 áprilisi minták eredményei (legjobb módszerrel történő kezelés).	74
29. táblázat 2018 novemberi minták utókezelésének eredményei (6. módszer).	75
30. táblázat 2022 decemberi minták eredményei szintén a 6. kezelési módszerrel	76
31. táblázat Definált eltávolítási hatékonyság kategóriák egyedi szerves vegyületek vonatkozásában kvalitatív GC/MS mérések eredményeinek kiértékeléséhez.	78
32. táblázat Eltávolítási hatékonyság az egyedi szerves vegyületek vonatkozásában kvalitatív GC/MS mérések eredményei alapján.	79
33. táblázat Eltávolítási hatékonyság az egyedi szerves vegyületek vonatkozásában kvantitatív GC/MS vizsgálatok alapján.	81
34. táblázat KOI faktor, és a maximálisan adódó KOI értékének számítás a mért vegyületek koncentrációja alapján a tisztított vízben.	81
35. táblázat A biológiailag tisztított vízben mérhető szerves komponensek.	82
36. táblázat Az egyes terhelési időszakokban vett minták alfa diverzitás értékei.	87
37. táblázat Disszimilitási index mátrixok a különböző terhelési időszakban vett mintákra.	87
38. táblázat A három különböző terhelési időszakban vett mintában talált legnagyobb gyakorisági értékkel (>1%) előforduló nemzetségek listája.	90
39. táblázat A nemzetségek abundanciái és adott szennyezőanyag befolyó szennyvízben mért koncentrációja közötti korreláció vizsgálat eredményei.	92

Ábrák jegyzéke

1. ábra A kísérleti reaktor levegőztetés (bal oldali kép) és ülepítés (jobb oldali kép) közben	47
2. ábra A vizsgált nagyüzemi technológia vázlata (R_b : belső recirkuláció, R_i : iszaprecirkuláció).	48
3. ábra Különböző modelltápanyagok biológiai bonthatósága.	52
4. ábra Inert KOI mérések a laboratóriumban.	57
5. ábra A vizsgált technológia idővonala negyedévekre bontva.	58
6. ábra Az oxigénfelvételi sebesség mérés eredményei nem adaptálódott iszappal.	60
7. ábra Szerves anyag az elfolyóban (1-3. üzemeltetési szakasz).	63
8. ábra Nitrogénformák az elfolyóban (1-3. üzemeltetési szakasz).	64
9. ábra Szerves anyag az elfolyóban (3-5. üzemeltetési szakasz).	65
10. ábra Nitrogénformák az elfolyóban (3-5. üzemeltetési szakasz).	66
11. ábra Az oxigénfelvételi sebesség mérés eredményei adaptálódott eleveniszappal.	67
12. ábra Tisztított szennyvízben maradó KOI csökkentési lehetőségének vizsgálati módszerei.	68
13. ábra Szűrési kísérletek eredményei biológiailag tisztított kocszólói szennyvíz vonatkozásában (MF: mikroszűrés, UF: ultraszűrés).	70
14. ábra A különböző pórusméretű membránokon átszűrt minták a homogén mintához (bal szélső) viszonyítva.	71
15. ábra Inert oldott KOI mérések eredményei.	72
16. ábra 5. és 6. módszerrel kezelt minták ülepedést követően.	73
17. ábra Fizikai-kémiai utókezelések eredményei (6. módszer, 2018 áprilisi minták).	74
18. ábra Fizikai-kémiai utókezelések eredményei (6. módszer, novemberi minták).	75
19. ábra Kiindulási tisztított víz (bal oldalt) és kezelt tisztított víz minta tiszta fázisa (jobb oldalt).	76
20. ábra Kezelt minták ~20 perc ülepedés után.	76
21. ábra Kezelt minták ~16 h ülepedés után (iszaptérfogat ~10%).	76
22. ábra A 2022 decemberi kezelt minták eredményei a 6. kezelési módszerrel.	77
23. ábra A 2022 decemberi kezelt minták vizuális megjelenése	77
24. ábra A befolyó, elfolyó KOI, valamint a térfogati és fajlagos KOI terhelések alakulása a vizsgált időszakban.	84
25. ábra Ensemble eredmények hőterképe.	85
26. ábra A három eltérő terhelési időszakban vett mintában azonosított közös nemzetségek száma (Venn-diagram), valamint a mindhárom mintában előforduló nemzetségek felsorolása, gyakorisági értékekkel.	87
27. ábra Whittaker rang abundancia függvény (Y tengelyen a relatív abundancia természetes alapú logaritmusának hatványkitevője).	88
28. ábra A génszekvenálás mintavételi időpontját megelőző 100 napos időszakban a biológiai fokozatra érkező szennyvízben mért fenolindex, TKN, SCN és kén-hidrogén értékek százalékos eloszlásai.	91

1 Bevezetés és célkitűzés

Az eleveniszapos szennyvíztisztítás több mint százéves története alatt a legszélesebb körben elterjedt technológiává vált [1] a települési szennyvizek kezelése terén, továbbá ipari szennyvizek tisztítására is számos helyen alkalmazzák. Ez alatt az idő alatt többször megkérdőjelezték az eljárás hatékonyságát, illetve vetették össze más, újabb technológiákkal, azonban a rendszer robusztussága és relatív egyszerű üzemeltetése miatt máig megőrizte pozícióját.

Az elsőre biológiai úton bonthatatlannak tűnő ipari szennyvizek is nagy hatékonysággal válnak biológiailag tisztíthatóvá abban az esetben, ha az eleveniszapot alkotó életközösségnek biztosítjuk az adaptáció lehetőségét; megfelelő módját és idejét. Ugyanakkor az ipari szennyvizek tisztítása mindig egyedi és komplex feladat, melynek tervezése, megvalósítása, megfelelő üzemeltetése rendkívül szerteágazó ismereteket igényel.

Doktori cselekményem fő mozgatórugója gyakorlati problémák megoldása volt a tiszta víz biztosítása érdekében, miközben szerettem volna felhívni a figyelmet arra, hogy az eleveniszapos szennyvíztisztítás és annak adaptációs képessége milyen csodákat rejt. Az általam elvégzett kísérletek, megfigyelések eredményei egyrészt mutatják a biológiai szennyvíztisztításban rejlő óriási potenciált, azt, hogy szinte nincs lehetetlen, amennyiben megfelelő körülményeket és időt biztosítunk a lebontást végző mikroorganizmusok számára. Másrészt rávilágítanak annak korlátaira is, hiszen hiába az adott technológia üzemeltetési szintű, teljeskörű optimalizációja, ha a technológiai terhelés lehetetlenné teszi a tisztítási hatékonyság további növelését a kívánt cél eléréséig.

Célom volt tervezési értékeket javasolni olyan szennyvízáramok esetén, melyekhez kapcsolódóan a szakirodalomban egyáltalán nem, vagy csak elvétve voltak javasolt értékek fellelhetőek. Szeretném hinni, hogy a szakmában ezen a téren gyűjtött tapasztataim publikálásának köszönhetően a későbbi szakemberek már nem ott kell kezdjék, mint ahol én kezdtem, hanem jobban tudnak a jövőt érintő lényeges kérdésekre fókuszálni.

Szintén szerettem volna bemutatni azt is, hogy amennyiben az eleveniszapos szennyvíztisztítás önmagában mégsem képes egy elvárt tisztítási hatékonyságra vagy célérték elérésére a tisztított vízben, úgy nem szükséges kizárólag a legmodernebb és legnagyobb beruházási és/vagy üzemeltetési költséggel bíró eljárások közül válogatni, mint kiegészítő technológiai eljárás, hiszen egy viszonylag egyszerű fizikai-kémiai kezelés is hozhat olyan rendkívüli eredményt, melyet membrántechnológiai eljárások például adott szennyvíz esetében megközelíteni sem képesek.

2 Szakirodalmi áttekintés

Disszertációm szakirodalmi áttekintőjében elsőként a biológiai szennyvíztisztítást, az ennek folyamatait végző mikroorganizmusok, valamint a szennyvízből eltávolítandó szennyezőanyagok főbb csoportjait mutatom be. Ezt követően részletezem, milyen ipari szennyvizek fordulnak elő, melyek biológiai tisztítása során nélkülözhetetlen az eleveniszap adaptációja. Kitérek ezen szennyvízáramok kezelésére alkalmazható egyéb lehetőségekre, ezek előnyeire, hátrányaira a biológiai szennyvíztisztításhoz képest. Részletesen bemutatom továbbá a kokszolói szennyvíztisztítás témakörében megjelent fontosabb, a doktori cselekményemhez kapcsolódó publikációkban foglalt eredményeket.

2.1 Eleveniszapos szennyvíztisztítás

Az eleveniszapos szennyvíztisztítás létrejöttét a szakirodalom 1914-re datálja, és Ardern és Lockett nevéhez fűzi [2]. Ők voltak azok a kutatók, akik szakaszos üzemben megvalósították a biomassza visszatartását, és a szennyvíz tisztításának időigényét (hidraulikai tartózkodási idő) 24 óra alá csökkentették. Az ő munkásságukat megelőzően számos próbálkozás volt az abban az időszakban fennálló közegészségügyi problémák megszüntetésére, melyet az iparosodás, városiasodás, a vezetékes ivóvíz elterjedése indukált [3]. Sürgős megoldandó feladattá vált a helyileg koncentráltan és nagy mennyiségben keletkező szennyvíz tisztítása (ekkor elsősorban nem környezetvédelmi szempontok miatt, bár az ammónium és nitrit halakra és vízi környezetre gyakorolt toxikus hatása már ebben az időben is ismert volt [2]). Azt követően, hogy fenti szerzőpáros első cikke megjelent a témában 1914-ben [4], lendületet kapott az eleveniszapos technológiák terjedése. Arról ezidőtájt kevés ismeret állt rendelkezésre, hogy a szükségszerűen visszatartandó biomassza, ami a szennyvíz tisztításáért felel, valójában pontosan miből áll és hogyan működik [5].

Annak ellenére, hogy az elsőként publikált eleveniszapos technológia szakaszos üzemi rendszer volt, a folyamatirányítás akkori fejlettsége nem tette lehetővé ennek terjedését, egészen a PLC 1970-es években történő elterjedéséig. Így kezdetben az egyenes átfolyású rendszerek váltak népszerűvé [2].

Az eleveniszapos szennyvíztisztítás mára a legszélesebb körben alkalmazott biotechnológiai eljárásként ismert. Eleinte szerves anyag oxidáció, nitrifikáció és lebegőanyag eltávolítás volt a fókuszban, majd az 1980-1990-es évekre a teljes nitrogéneltávolítás és biológiai többletfoszfor eltávolítás is beépült a technológiákba [6]. Azóta számos modern megoldás is utat tört magának, egyesek bizonyos speciális szennyvizekre el is terjedtek (például anaerob ammónium oxidáció, azaz Anammox [7]), azonban dolgozatomban az ilyen megoldásokat nem részletezem, mivel főként a hagyományos eleveniszapos szennyvíztisztításra fókuszálok.

Kezdetben nem fektettek különösebb energiát a kutatók abba, hogy azonosítsák, milyen fajok végzik a biológiai szennyvíztisztítást. Sokkal inkább folyamat optimalizálás alapú szemlélet uralkodott, egy-egy mikroorganizmus csoport akkor került fókuszba, ha valamilyen technológiai probléma okaként vagy a technológia megfelelő működéséhez szükséges fajként lehetett azonosítani (például 1923-ban fedezték fel, hogy a *Zooglea*

nemzetség igen fontos szereppel bír a helyképzésben [8], azonban a fonalasodás fő okozójaként ismert *Microthrix parvicella* izolációjára is egészen 1996-ig kellett várni [9]). Az ilyen jellegű analitika is szükségszerűen alacsony fejlettségi szinten maradt egészen az 1990-es, 2000-es évekig. Ekkortól térhódításba kezdtek a molekuláris biológiai módszerek, mint például a FISH (fluorescence in situ hybridization), PCR (polymerase chain reaction) és amplikon szekvenálási megközelítések, melyek jóval több információt tettek elérhetővé (ráadásul izoláció igénye nélkül), mint a hagyományos morfológiai és fénymikroszkópos vizsgálatok [10]. A szennyvíztisztítást végző mikroorganizmus közösséget a 2.1.2 fejezetben mutatom be részletesebben.

2.1.1 Eltávolítandó szennyezők

Ebben a fejezetben a szennyvíz tipikus szennyezőanyagait a települési eredetű vizek példáján ismertetem, mivel az ipari szennyvizek összetétele rendkívül változatos és nem általánosítható.

Közepesen koncentrált szennyvizek esetében a lebegőanyag 75%-a, míg az oldott formában lévő szennyezők 40%-a **szerves anyag** [11]. A szerves anyagok szénből, hidrogénből, oxigénből, továbbá bizonyos esetekben nitrogénből is állnak, valamint jelen lehet bennük kén, foszfor, vas. A szennyvíz szerves anyagának 40-60%-a fehérje, 25-50%-a szénhidrát, körülbelül 10%-a pedig zsír és olaj. Számottevő továbbá a karbamid, mely a vizelet fő alkotója, azonban nagyon gyorsan bomlik, így általában nem kimérhető. Ezen főbb szerves anyag kategóriákon kívül előfordulnak még kisebb mennyiségű, de igen változatos szerves vegyületek, egyszerűbb és komplex összetétellel egyaránt, például felületaktív anyagok, illékony szerves szennyezők, peszticidek, gyógyszermaradványok, és ipari termeléstől függően további összetett, nehezen bontható vegyületek [11].

Abból fakadóan, hogy a szennyvíz szerves anyagai igen változatosak, mennyiségük meghatározására összegző paramétereket vezettek be, mint a kémiai oxigénigény (KOI), biokémiai oxigénigény (BOI), összes szerves szén (TOC-Total Organic Carbon) [12].

Az egyedi, és bizonyos esetekben igen kis koncentrációban jelen lévő vegyületek szintén főként a szerves anyagok körébe tartoznak, azonban kimutatásukhoz az analitika jelentős fejlődése volt szükséges. Ezen számos különböző vegyülettípust magába foglaló csoportnak-melyet angolul a CEC rövidítéssel (Chemicals of Emerging Concern) illetnek-az azonosítása érdekében a nagyműszeres analízis széles tárháza elérhető ma már. Leggyakrabban a gázkromatográfia (GC) vagy folyadékkromatográfia (LC), és ezekhez kapcsolt tömegspektrometria (MS) azok a módszerek, melyeket napjainkban meghatározásuk érdekében alkalmaznak [13]. Jelenleg nem része a napi üzemeltetési gyakorlatnak az ilyen vizsgálat, azonban a 2024-ben elfogadott új szennyvízdirektíva (Urban Wastewater Treatment Directive (recast), UWWTD, 2024 [14]) az EU tagországaira jelentős analitikai terhet ró a tisztított szennyvízzel kibocsátott mikroszennyezők nyomon követése, továbbá az eltávolításuk iránti előírások következő évtizedekre tervezett életbe léptetése kapcsán.

A KOI a 148°C-on, kálium-dikromátos kénsavas közegben, ezüst-szulfát katalizátor jelenlétében oxidálható anyagok összességét jelenti [15]. Ez a rendkívül erős oxidáció

azzal is jár, hogy bizonyos szerves anyagok oxidációja is végbemegy, pozitív hibát okozva ezzel a mérés során. A kémiai oxigénigény doktori cselekményem szempontjából fontos aspektusait a 4.2.5. és a 3.4.2 fejezetben részletezem.

A BOI mérés leggyakrabban 5 napos időintervallumban történik, meghatározása a biológia számára bontható anyagok oxidációjához használt oxigénfogyás alapján történik [11]. Szennyvíztisztító telepek méretezése során is ez az egyik leggyakrabban használt fő paraméter, ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy a BOI mérés eredménye nem tudja megfelelően bemutatni a biológia bizonyos nehezen bontható szerves anyagokhoz történő adaptációját.

A TOC nagyműszeres mérés, és ilyen módon (beruházásigénye miatt) kevésbé gyakori. A mérés elve a minta szerves széntartalmának katalizátor jelenlétében történő kémiai oxidációja magas hőmérsékleten, majd a keletkező szén-dioxid mennyiségi detektálása [16]. Bizonyos nehezen oxidálható vegyületek negatív hibát okozhatnak [11].

A lakossági szennyvíz **nitrogén** tartalmának [17] mintegy 95-100%-a redukált formában, Total Kjeldahl nitrogénként (TKN) fordul elő, melyből 70-90% ammónium-nitrogén, 10-30% szerves nitrogén. Az oxidált nitrogénformák (nitrit, nitrát) 0-5% közötti részarányt képeznek. A hagyományos nitrogéntávolítás során elsőként az ammónium oxidációja történik meg nitritté, majd nitráttá (nitrifikáció), ezt követően pedig a nitrát denitrifikációja nitrogéngázzá. Előbbihez aerob, utóbbihoz anoxikus körülmények szükségesek.

A szennyvíz **foszfortartalma** jelen lehet ortofoszfát, polifoszfát és szerves kötésben lévő foszfát formájában, melyek közül az ortofoszfát az, amely közvetlenül hozzáférhető a tisztítást végző mikroorganizmusok számára. A polifoszfát és a szerves foszfát hidrolízist követően biológiailag hozzáférhető ortofoszfáttá alakul [11].

2.1.2 A tisztítás optimális körülményei

Az **eleveniszap** heterogén biomassza tenyészet, amely főként a befolyó szennyvízben lévő szubsztrátokon növekedő mikroorganizmusokat tartalmaz. A mikroorganizmusok telepeket alkotnak; sejten kívülre kiválasztott poliszacharidok segítségével el összetapadva iszappelyhekbe (flokikulumok) tömörülnek [18]. Az eleveniszap a flokkulumokon kívül tartalmaz még szabadon úszó, vagy a pelyhekhez kapcsolódó egysejtű baktériumokat, protozoákat, esetenként magasabb rendű szervezeteket is (pl. csillósok, fonálférgek), továbbá zárványokat alkotó szerves részecskéket, valamint oldott állapotban lévő szerves és szerves anyagokat is [19].

Az eleveniszapot alkotó mikroorganizmus közösség kialakulását számos tényező befolyásolja, melyek négy csoportra oszthatók: technológiai kialakítás, technológia üzemeltetése, technológia típusa és a szennyvíz összetétele [10] (1. táblázat). Bizonyos nemzetségek kizárólag abban az esetben fordulnak elő jelentős gyakorisággal, ha a technológiai kialakítás kedvez az elszaporodásuknak (pl. nitrogéntávolításért [20] vagy biológiai többletfoszfor akkumulációért felelős egyedek [21]).

Szintén szelekciós hatással vannak a közösséget alkotó mikroorganizmusokra az üzemeltetés körülményei. Az iszapkor a biomassza tényleges tartózkodási ideje a

reaktortérben, melyet a teljes biotömegtartalom és a naponta elvett szennyiszap mennyiség aránya határoz meg [22]. Kis szennyvíz mellett nem tudnak elszaporodni a nitrifikáló mikroorganizmusok, extrém hőmérsékleti viszonyok és speciális ipari szennyezők pedig speciális fajösszetételt eredményeznek [22]. Ipari szennyvizek tisztítása esetén gyakori, hogy kevesebb, de arányaiban dominánsabb mikroorganizmusok alkotják a közösséget [10]. Ugyanakkor Nielsen és McMahon egy tanulmányban 25 különböző, biológiai többletanyag eltávolítást végző szennyvíztisztító telepet hasonlított össze, és annak ellenére, hogy technológiai kialakításban, üzemeltetésben és beérkező szennyvízminőségben jelentős eltérések voltak az egyes telepek között, a mikroorganizmus közösség gerincét ugyanazon baktériumtípusok adták (mintegy 50 különböző nemzetség 0,5% feletti abundanciával) [6].

1. táblázat Szennyvíztisztítási folyamatok mikroorganizmus közösségét meghatározó főbb tényezők [10].

Tényező jellege	Tényező
Technológiai kialakítás	kizárólag szerves anyag oxidáció és nitrifikáció szén- és nitrogéneltávolítás (nitrifikáció és denitrifikáció) szén, nitrogén és többletanyag eltávolítás kémiai foszforeltávolítás iszapkor (teljes és oxikus) iszapterhelés hőmérséklet és szezonális változásai
Technológia üzemeltetése	oldott oxigén koncentráció tartózkodási idő az egyes reaktorterekben vegyszeradagolás (pl. vas- vagy alumíniumsó, polimer) külső szénforrás adagolása iszapkoncentráció
Technológia típusa	eleveniszapos (egyenes átfolyású, SBR stb.) biofilmes MBR egyéb (pl. granulált iszapos)
Szennyvíz összetétele	ipari vagy lakossági egyes szennyezők (C, N, P) oldott és lebegő frakcióinak aránya bizonyos szerves vegyületek jelenléte (pl. acetát) mikrotápanyag ellátottság toxikus vegyületek jelenléte sótartalom alkalinitás pH

Számos irányból közelíthetjük a technológia jóságát befolyásoló alap és származtatott paramétereket, melyeket csoportosítva foglalok össze az átláthatóság könnyítése végett. Az egyes paramétereket tekintve a szennyezőanyagok eltávolítását végző különféle mikroorganizmus csoportok igényei eltérhetnek, ezért bizonyos esetekben több tartomány is megadásra került, mint optimum. Szintén fontosnak tartom megjegyezni, hogy számos olyan paraméter van, melyet egyéb változó paraméterek is befolyásolnak (pl. a szabad ammónia toxicitás függ a pH értéktől, a szennyvíz ammónium

koncentrációjától, az oxigén beoldódása függ a hőmérséklettől), ezekre alábbi felsorolásban nem térek ki.

1. Környezeti paraméterek:

a. Hőmérséklet (T , [23])

- i. általánosságban 10 és 40°C között adják meg az eleveniszapos szennyvíztisztítás üzemelési hőmérséklet-tartományát,
- ii. a nitrifikáció sebessége mindkét szélső értéknél minimálisra csökken, a 20°C mondható optimálisnak.

b. Kémhatás (pH)

- i. eleveniszapos technológiákra vonatkozóan általánosságban a 6,5-8,5 közötti tartományt szokás megadni [24],
- ii. a nitrifikáció számára a pH 7-7,5 közötti tartomány a leginkább ajánlott, mivel ebben a tartományban mind a nitrit, mind a szabad ammónia toxicitás kockázata alacsony [25] lakossági szennyvizek esetén.

c. Lúgosság

- i. A nitrifikáció során az ammónium oxidációja jelentős savképződéssel jár, ezért a biológiai folyamat stabil működéséhez elegendő alkalinitás szükséges. Általános irányszám, hogy 1 mg NH_4^+-N nitrifikációja mintegy 7,14 mg $CaCO_3$ egyenértékű lúgosságot fogyaszt [26].
- ii. A nitrifikáció stabil működéséhez legalább 50–100 mg/L $CaCO_3$ maradék lúgosság biztosítása javasolt a reaktorban [27].

d. Oldott oxigén koncentráció (DO)

- i. szimultán denitrifikáció biztosításához az oxikus reaktorban 0,3-0,7 mg/l tartomány javasolt [28],
- ii. legjobb nitrifikációs hatékonyság eléréséhez az oxikus medencében min. 2 mg/l [29] tartandó,
- iii. denitrifikáció esetén az anoxikus medencében <0,5 mg/l [30] értéket szükséges biztosítani.

e. Iszapkoncentráció (X):

- i. választott értéke meghatározza az ülepedési tulajdonságokon túl a fajlagos iszapterhelés értékeit, és a lebontás sebességét is.
- ii. Bizonyos forrás normál tartományként adja meg a 1,5-2 g MLSS/l és magas tartományként a 4-5 g MLSS/l értéket [31], viszont az egyre javuló fázisszeparációs (HRC – High Rate Clarification) technológiák miatt az 5-6 g/l sem ritka,
- iii. MBR esetében pedig 10-15 g/l tekinthető átlagosnak [32]

f. Inhibíciót okozó vagy toxikus vegyületek hiánya:

- i. számos vegyületre állapítottak már meg olyan értéket, mely felett toxikusnak bizonyul az eleveniszapos szennyvíztisztítást végző mikroorganizmusokra. IC50-ként (half maximal inhibitory concentration) adják meg azt a koncentrációt, mely felett az inhibíció 50%-os [33].

- ii. Általánosságban véve inhibíciónak nevezzük a sejttevékenység lelassulását okozó folyamatokat, amennyiben pedig az inhibícióval érintett biokémiai reakció a sejt szempontjából létfontosságú, akkor toxicitásról beszélünk [34]. A meghatározásból adódik, hogy a két fogalom határa nehezen elkülöníthető a körülmények igen részletes ismerete nélkül, továbbá éppen az adaptáció az, ami nagymértékben befolyásolhatja a jelenséget.
- iii. Néhány példa az alacsony IC50 értékkel rendelkező (tehát jelentős inhibíciós hatással bíró) vegyületekre: 2,4-toluol-diamin, fenol, benzol, m-krezol [33].
- iv. Más források külön inhibíciós küszöbértéket adnak meg szerves anyag eltávolítás és nitrifikáció vonatkozásában. Például a cianid inhibíciós küszöbértéke szerves anyag eltávolítás esetében 0,1-5 mg/l, nitrifikáció esetén 0,34 mg/l. Ugyanezen értékek fenol vonatkozásában 200 mg/l, illetve 4-10 mg/l [11], más forrás szerint szerves anyag eltávolítás esetén 500 mg/l [35].

2. Tartózkodási időhöz köthető paraméterek

- a. *Hidraulikai tartózkodási idő (HRT, 1. és 2. egyenlet)*: azt az elméleti időtartamot jelenti, ameddig egy adott folyadéktömeg átlagosan időzik egy tartályban, medencében vagy reaktorban [36].
 - i. A tervezés során a HRT-t önmagában nem szükséges figyelembe venni, mivel a tervezés egyes lépéseinek következtében alakul ki [29], így optimális érték megadása sem releváns (lakossági szennyvizek esetében általában 1-1,5 nap körüli érték alakul ki a biológiai fokozatban, mely téli üzemállapotban is teljes tápanyageltávolítást képes biztosítani [37]).
- b. *Iszapkor (SRT, 3. egyenlet)* [29] az eleveniszap átlagos tartózkodási ideje a rendszerben [38]
 - i. 1-5 nap kizárólag szerves anyag eltávolítást képes biztosítani,
 - ii. 10-15 nap már képes teljes C, N, P eltávolításra,
 - iii. >20 nap értéknél alacsonyabb hőmérsékletek esetén is stabilabb a nitrifikáció, és a keletkező iszap mennyisége a legkisebb.

3. Terheléshez kapcsolódó paraméterek

- a. *Térfogati terhelés (4. egyenlet, 2. táblázat)*
 - i. figyelembe veszi a technológiai sajátságok közül a reaktortérfogatot, így könnyen összehasonlíthatóvá teszi a különböző eleveniszapos rendszereket. Különböző terhelésű rendszerek jellemző értékeit BOI₅ vonatkozásában a 2. táblázat mutatja be.
- b. *Fajlagos iszapterhelés (F/M, 5. egyenlet, 2. táblázat)*
 - i. figyelembe veszi az üzemeltetési sajátságok közül az iszapkoncentrációt (és közvetve a biológiai reaktortérfogatot is), így könnyen összehasonlíthatóvá teszi a különböző eleveniszapos rendszereket. Különböző terhelésű rendszerek jellemző értékeit BOI₅ vonatkozásában a 2. táblázat mutatja be.

c. *Megfelelő tápanyag összetétel*

- i. számos különböző formában megadható a biológia számára optimális összetétel, leggyakrabban C:N:P = 100:5:1 [39],
- ii. $KOI/TKN \geq 10$ [28] esetén maximalizálható a denitrifikáció külső szerves tápanyag adagolása nélkül (elődenitrifikáló technológiában).

A következőkben megadom néhány fontos paraméter számítási módját, melyeket a későbbi fejezetekben rendszeresen használok. A 2. táblázat a különböző terhelésű rendszerek jellemző értékeit mutatja.

Hidraulikai tartózkodási idő (Hydraulic Retention Time, HRT) [29]

$$HRT_{névleges}[\text{nap}] = \frac{V_p [\text{m}^3]}{Q_i \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right]} \quad (1)$$

$$HRT_{tényleges}[\text{nap}] = \frac{V_p [\text{m}^3]}{Q_i \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] + Q_s \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] + Q_a \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right]} \quad (2)$$

ahol:	V_p	Biológiai reaktortérfogat (m^3)
	Q_i	Napi befolyó szennyvízmennyiség (m^3/d)
	Q_s	Iszaprecirkuláció mennyisége (m^3/d)
	Q_a	Belső recirkuláció mennyisége (m^3/d)

Iszapkor (θ , Sludge Retention Time, SRT vagy Mean Cell Residence Time, MCRT) [11]

$$\theta_c [\text{nap}] = \frac{V_R [\text{m}^3] * X \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right]}{Q_w \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] * X_w \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right] + Q_e \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] * X_e \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right]} \quad (3)$$

ahol:	V_R	Biológiai reaktortérfogat (m^3)
	X	Iszapkoncentráció a reaktorterekben (g MLVSS/ m^3)
	Q_w	Elvett fölösiszap napi mennyisége (m^3/d)
	X_w	Fölösiszap iszapkoncentrációja (g MLVSS/ m^3)
	Q_e	Elfolyó tisztított szennyvíz mennyisége (m^3/d)
	X_e	Szerves lebegőanyag mennyisége a tisztított szennyvízben (g MLVSS/ m^3)

Az iszapkor (SRT) számítása során az elfolyó tisztított szennyvízzel távozó iszap lebegőanyag ($Q_e * X_e$ a nevezőben) elhanyagolható, amennyiben annak mennyisége elenyésző az eleveniszapos reaktorok iszapkoncentrációjához képest. Ez általánosságban véve teljesül, amennyiben viszonylag nagy recirkulációs rátákkal üzemel egy technológia és az iszapkor 3 napnál nagyobb [29]. Gyakran szinonimaként használják az SRT-t és MCRT-t, különbség közöttük, hogy az MCRT szigorúbb definíció, amely a rendszerből távozó teljes biomaszáramot figyelembe veszi [40], tehát abban nem kerül elhanyagolásra a tisztított szennyvízzel távozó lebegőanyag. Ideális, jól működő eleveniszapos rendszerekben az SRT és az MCRT értéke közel azonos.

Térfogati terhelés (Volumetric Mass Loading Rate, MLR_v) [41]

$$\text{Térfogati terhelés} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right] = \frac{Q \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] * S_{in} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]}{\sum V_R [\text{m}^3]} \quad (4)$$

Fajlagos iszapterhelés (vagy F/M: food-to-microorganism ratio) [41]

$$\text{Fajlagos iszapterhelés} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kg MLVSS} \cdot \text{d}} \right] = \frac{Q \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] * S_{\text{in}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]}{\sum V_R \left[\text{m}^3 \right] * X \left[\frac{\text{kg MLVSS}}{\text{m}^3} \right]} = \frac{S_{\text{in}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]}{\text{HRT} [\text{d}] * X \left[\frac{\text{kg MLVSS}}{\text{m}^3} \right]} \quad (5)$$

ahol: Q Napi befolyó szennyvízmennyiség (m³/d)
 S_{in} Befolyó szennyvíz szennyezőanyag koncentrációja (kg/m³)
 V_R Biológiai reaktortérfogat (m³)
 X Iszapkoncentráció a reaktorterekben (kg MLVSS/m³)

2. táblázat Eleveniszapos technológiák jellemző paraméterei [37].

Paraméter	Mértékegység	Hagyományos tisztítók	Kis terhelésű rendszerek	Nagy terhelésű rendszerek
Térfogati terhelés (F/V)	kg BOI ₅ /m ³ ·d	0,5-1,5	0,24-0,36	1,5-3,5
Iszapkor	nap	3-4	15-16	0,5
HRT	nap	5-14	24-72	1-8
Fajlagos iszapterhelés (F/M)	kg BOI ₅ /m ³ ·d	0,2-0,6	0,03-0,15	1-2,5
Iszapkoncentráció	g MLSS/l	2-3 / 3-6	2-6	5-10

Röviden kitérek még az egyenes átfolyású és a szakaszos üzemű technológiák közötti különbségekre, mivel doktori cselekményem során szakaszos üzemű eleveniszapos reaktorban is végeztem vizsgálatokat. A **szakaszos üzemű technológiák** (Sequencing Batch Reactor, SBR) általános jellemzője, hogy az egyes, eltérő környezetigényű folyamatok időben követik egymást egyetlen reaktortérben [37]. A betáplálást követően anoxikus ciklus beiktatásával a szükséges tápanyag biztosítható a denitrifikációhoz, az oxikus ciklusban pedig megtörténik a szerves szén oxidációja, asszimilációja, valamint a nitrifikáció. A tisztítási lépéseket követi az ülepítés időszaka, ekkor sem betáplálás, sem keverés, sem levegőztetés nem történik a reaktorban. A megfelelő ülepítési idő elteltét követően történik a tisztított víz elvétele, és szükség esetén a fölösiszap elvétel. Szakaszos technológiák esetén általában napi 4 darab 6 órás vagy 3 darab 8 órás ciklust alakítanak ki [37].

2.1.3 Tisztítást végző mikroorganizmusok, biodiverzitás indikátorok

Az eleveniszapos technológiákban leggyakrabban előforduló mikroorganizmusokat a 3. táblázat mutatja be, tevékenységenként csoportosítva. Abban az esetben, ha a szennyvízben különleges vegyületek vannak jelen (pl. fenol), lebontásukat végző speciális baktériumfajok fognak elszaporodni, mely jelenséget a 4.2.9 fejezetben mutatom be az általam vizsgált szennyvízre vonatkozóan.

3. táblázat Eleveniszap leggyakoribb mikroorganizmusai [10].

Csoport / tevékenység	Leggyakoribb képviselői (nemzetség)
Nitrifikálók	
Ammónium oxidálók (AOB)	<i>Nitrosomonas</i> <i>Nitrospira</i>
Nitrit oxidálók (NOB)	<i>Nitrospira</i> <i>Nitrobacter</i>
Denitrifikálók	<i>Candidatus Accumulibacter</i> <i>Azoarcus</i> <i>Curvibacter</i> <i>Thauera</i> <i>Zoogloea</i>
Polifoszfát akkumulálók	<i>Candidatus Accumulibacter</i> <i>Tetrasphaera</i>
Glikogén-akkumulálók	<i>Candidatus Competibacter</i> <i>Devfluvicoccus</i>
Fonális baktériumok	<i>Sphaerotilus</i> <i>Thiothrix</i> <i>Candidatus Microthrix parvicella</i> (faj) <i>Skermania</i> <i>Gordonia</i> <i>Rhodococcus</i> <i>Dietzia</i> <i>Chloroflexi</i> fajok <i>Haliscomenobacter</i>

Amennyiben az eleveniszapot alkotó mikroorganizmusokat közösségként kívánjuk értékelni, az egyes időben vagy helyben eltérő közösségeket pedig egymáshoz szeretnénk hasonlítani, előtérbe kerülnek a biodiverzitás indikátorok. A biodiverzitás, mint biológiai sokféleség kifejezésére számos mutató áll rendelkezésre. A **fajgazdagság** vagy fajszaám (Species richness, S) azoknak a fajoknak a száma, amelyek az adott közösséget alkotják [42]. Adott fajszaám esetében az a diverzebb közösség, ahol a fajok egyedszáma hasonló, azaz kevésbé jellemző egy vagy kevés számú faj dominanciája [43]. A biodiverzitás alfa, béta és gamma szintjének bevezetése Whittaker nevéhez fűződik [44]. Esetemben az **alfa diverzitás** (α) bír jelentőséggel, mely az egy élőlényközösségen (mintán, mintavételi helyen stb.) belüli sokféleséget mutatja [44]. Ez a mutató már túlmutat azon, hogy adott faj jelen van vagy nincs jelen, mivel a fajok tömegességét is számításba veszi [45]. Az alfa diverzitás két leginkább elterjedt mutatója a Shannon-index és a Simpson-index.

A **Shannon-index** (vagy Shannon-Wiener, Shannon-Weaver index, Shannon-féle entrópia függvény, **H**) számszerűsíti azt a bizonytalanságot, amely egy véletlenszerűen választott egyed faji hovatartozásának megjelölésakor fennáll. Amennyiben egy közösséget egyformán tömeges fajok alkotnak, akkor a Shannon-index értéke a fajszámtól függ; minél több a faj, annál magasabb az érték. Azonos fajszámú közösségek között ugyanakkor annak a közösségnek nagyobb a Shannon-indexe, melyben a fajok relatív tömegessége kevésbé szór [45].

$$H = \sum_i p_i * \ln(p_i) \quad (6)$$

ahol

p_i az i -edik faj relatív abundanciája ($\sum_i p_i = 1$) [46].

A **Simpson-index** (λ) annak valószínűségét adja meg, hogy egy közösségből véletlenszerűen kiválasztott két egyed ugyanahhoz a fajhoz tartozik-e. Ha a közösséget egyetlen faj alkotja, értéke $\lambda = 1$. Minél több, azonos tömegességű faj alkotja a közösséget, λ értéke annál inkább közelíti felülről a nullát. Ennek az indexnek a reciprokát (**Inverz Simpson**; $1/\lambda$) is gyakran használják, mivel annak esetében a kis érték alacsony, nagy érték magas diverzitást jelöl [47].

$$\lambda = \sum_i p_i^2 \quad (7)$$

Az általam alkalmazott disszimilitási indexek a Bray-Curtis és a Jaccard-féle disszimilitási indexek voltak. A **Bray-Curtis index** (**BC_{ij}**) két közösség (minta) közötti különbözőség mértékét adja meg. Amennyiben értéke 0-hoz közel áll, akkor a két minta között nagymértékű a hasonlóság. Ha értéke 1-hez közelít, akkor a két minta összetétele nagymértékben különbözik egymástól [48].

$$BC_{ij} = \sum \frac{|n_{ik} - n_{jk}|}{(n_{ik} + n_{jk})} \quad (8)$$

ahol

n_{ik} az egyik minta k -edik egyedéhez tartozó gyakorisági érték,

n_{jk} a másik minta k -edik egyedéhez tartozó gyakorisági érték [48].

A **Jaccard-féle disszimilitási index** (**D_{Jaccard}**) a Jaccard-féle hasonlósági index (**S_{Jaccard}**) 1-ből történő kivonásával állítható elő, és azt mutatja meg, hogy két közösség (minta) egyesített fajlistájából hány olyan faj van, amely csak az egyik közösségben fordul elő [49].

$$D_{Jaccard} = 1 - S_{Jaccard} = 1 - \frac{a}{a + b + c} = 1 - \frac{a}{n} \quad (9)$$

ahol

a -a két összehasonlítandó közösségben egyaránt előforduló fajok száma,

b -csak az egyik közösségben előforduló fajok száma,

c -csak a másik közösségben előforduló fajok száma, így

$n = a + b + c$, azaz a két közösség összes fajszáma [49].

A **Whittaker-féle rang abundancia görbe** szintén a biodiverzitásról informál, úgy, hogy egyszerre ad képet a fajgazdagságról és a fajok mennyiségi eloszlásáról. Az X tengely a gyakorisági sorrendet mutatja a fajok között (leggyakoribb: 1, második leggyakoribb: 2), az Y tengely pedig a fajok relatív gyakoriságának logaritmusát. A fajgazdagságot jelzi az ábrázolt fajok (vagy más taxonómiai egységek) számossága (X tengely), a kiegyenlítettségéről pedig a görbe meredeksége informál. A nagy meredekség azt mutatja, hogy kevés faj dominál, a kis meredekség pedig azt, hogy a fajok eloszlása viszonylag egyenletes [50]. A görbék időbeni változásai jól mutatják a közösségen belüli változásokat. Az általam később bemutatásra kerülő rang abundancia görbe Y tengelye a természetes alapú logaritmus hatványkitevőjét mutatja.

2.2 Az eleveniszap adaptációja és nyomon követésének lehetőségei

Adaptációnak nevezzük az organizmusokban, illetve azok populációjában létrejövő változást, melynek révén az organizmusok alkalmazkodnak a megváltozott környezeti feltételekhez [51]. Az adaptáció folyamata két eltérő mechanizmusra vezethető vissza: az egyik nem genetikai jellegű, például fiziológiai módosulás, mely a mikroorganizmus meglévő genetikai potenciálján belül hoz létre megváltozott metabolikus tevékenységet. A másik genetikai, melynek során mutáció és olyan organizmusszelekció következik be, mely az új mikrobiális sejt adott környezeti feltételeknek való megfelelését eredményezi [52].

Az adaptációnak három szintjét különíthetjük el. A genetikai szabályozás (1) a sejtek örökítőanyagának mennyiségi és/vagy minőségi megváltozásával kapcsolatos. Az enzimszintű szabályozás (2) a sejten belüli metabolikus folyamatok változásaiban nyilvánul meg. A külső, környezeti szabályozás (3) a sejtbeli és a sejteken kívüli környezeti kapcsolatot jelenti, és elsősorban ökológiai jellegű [51]. Az adaptáció kapcsán fontos megemlíteni a kometabolizmust, mely valamely szerves anyag átalakítását jelenti anélkül, hogy az átalakítandó vegyület energiaforrásként vagy esszenciális tápanyagként szolgálna a sejt számára. Azaz egy másik vegyület, az elsődleges szubsztrát képezi a szén- és energiaforrást a sejt számára, miközben a másodlagos szubsztrát is átalakul. A primer szubsztrát ilyen esetekben a szennyvíz jól bontható frakciója, miközben nehezen bontható vegyületekkel dehalogénezés, hidroxilcsoport beépülése, gyűrűhasítás vagy metilcsoport oxidációja mehet végbe. A xenobiotikumok egy része (pl. klórozott alifás vegyületek, mint triklór-etilén, aromás vegyületek, mint a klórfenol) kizárólag kometabolizmus során képes lebomlani a környezetben [51].

A kedvező mutációt hordozó sejtek gyorsabban szaporodnak, mint az eredeti sejt-tömeg, így az egész sejt-kultúra átalakul. Mesterséges beavatkozással két irányból van lehetőség az adaptáció elősegítésére: 1. szaporodást elősegítő beavatkozásokkal (pl. optimális tápanyag-összetétel, kometabolizmus biztosítása); 2. a genetikai adaptációs folyamat elősegítése (pl. beoltás, in-situ mutagenézis-valamilyen mutagén kémiai vegyület vagy sugárzás útján történő beavatkozás) [51].

A biológiai bonthatósági vizsgálatok eredményeinek megfelelő értelmezéséhez a fent kifejtett adaptációt, valamint a lejjebb részletezésre kerülő akklimatizációt is szükséges figyelembe venni. Biológiai bonthatósági vizsgálatok esetében megkülönböztetünk rövid

idejű (2-3 óra hosszúságú) légzésteszteket (az oxigénfelvételi sebesség mérés is ebbe a kategóriába tartozik, melyet részletesen a 3.3.2. fejezetben mutatok be), valamint biokémiai oxigénigény mérést. A rövid idejű légzéstesztek során a baktériumok nem feltétlenül szaporodnak. A BOI mérés 5-20 nap időintervalluma alatt azonban igen, amennyiben a mérőpalackban lévő szervesanyag megfelelő a szaporodáshoz. A BOI görbe maga is a baktériumok jellegzetes szaporodási görbáját mutatja [53]. A szakirodalomban is sok esetben keveredő két fogalmat, az akklimatizációt és az adaptációt ilyen megközelítésben tudjuk jól elkülöníteni. Az **akklimatizáció** azokat a változásokat foglalja magában, melyek egy baktériumgeneráción belül lezajlanak; gyors, összehangolt változások az egyes mikroorganizmusok anyagcseréjében, viselkedésében. Ide tartozik az induktív enzimek termelése, a bakteriális anyagcsere idomulása az elérhető szerves anyaghoz [54]. Ezzel szemben az **adaptáció** nem egyéni esemény, hanem populációs, közösségi szinten értelmezendő, melyhez a baktériumok szaporodására is szükség van, hogy a változás generációról generációra történhessen, így a fajösszetételben is történik eltolódás [53].

Annak ellenére, hogy a BOI mérés időszükséglete teret ad az adaptációs folyamatoknak, nehezen bontható szerves anyagok esetén ennél jóval hosszabb időre is szüksége lehet a biológiának annak érdekében, hogy valóban adaptálódjon az elérhető tápanyaghoz. A következő fejezetben néhány ilyen szakirodalmi példát mutatok be. Az eleveniszap valódi adaptációja, mely együtt jár a korábban bonthatatlannak ítélt szerves anyag jó hatásfokú lebontásával, véleményem szerint kizárólag hosszú idejű kísérletek során követhető nyomon a laboratóriumi/félüzemi/üzemi méretű technológia tisztítási hatékonyságának folyamatos monitorozásával, valamint kiegészíthető bizonyos időközönként elvégzett légzéstesztek eredményeivel (doktori cselekményem első része).

2.2.1 Néhány szakirodalmi példa az eleveniszap adaptációjára

Ebben a fejezetben olyan szakirodalmi példákat mutatok be röviden, melyek az eleveniszap saját adaptációját szemléltetik, azaz genetikailag módosított mikroorganizmusokra nem térek ki. A vizsgált vegyületek mindegyik esetben a biológiailag nehezen bontható szerves vegyületek (Persistent Organic Pollutants, POP) csoportjába tartoznak, mely számos vegyületet, vegyületcsoportot foglal magába, például fenolok és származékaik, halogénezett aromás szénhidrogének, poliklórozott bifenilek (PCB), dibenzodioxinok és dibenzofuránok (PCDD/F), policiklusos aromás szénhidrogének (PAH), növényvédőszerke, benzol és alkilbenzolok (BTEX), tiolok, aminovegyületek [51]. Perzisztenciának a mikrobiális lebontással szembeni ellenálló képességet nevezzük, és minél perzisztensebb egy vegyület, annál nagyobb annak a veszélye, hogy a környezeti elemekben felhalmozódik, ennek következtében pedig bekerül az élő szervezetekbe [55]. Utóbbi ezen vegyületek toxikus, esetenként karcinogén vagy mutagén hatásai miatt jelent igazán nagy problémát. Biológiai úton történő lebontásuk azért ütközik nehézségekbe, mert antropogén szennyezők révén a környezetben eredendően nem fordulnak elő, így a lebontó szervezetek nem rendelkeznek a lebontásukhoz szükséges enzimekkel (xenobiotikum elnevezéssel is szokták illetni ezt a csoportot, mely a görög „xeno”, azaz idegen szóból származik, és a természetidegen

jellegre utal). Ráadásul a legtöbb ilyen vegyület kémiai szerkezete vagy tartalmaz olyan xenofór (azaz biológiai lebontásnak ellenálló) csoportokat, mint például a klorid-, bromid-, nitrit vagy cianidcsoport, vagy már maga a szerkezet is nehezen hozzáférhető a biológia számára, pl. gyűrűs vegyület [56].

Ettala és munkatársai [57] egy finn szennyvíztisztító telep **klórfenol** eltávolítását vizsgálták, a befolyó szennyvízhez adagolt szennyezett talajvízből. Kezdetben a tisztított szennyvíz klórfenol koncentrációja arányos volt a beérkező értékkel. Az üzemelési időszak hosszának növekedésével a fajlagos klórfenol eltávolítási hatékonyság egyértelmű növekedést mutatott, mely feltehetően az eleveniszap baktériumközösségének adaptációjára vezethető vissza. Eredményeik szerint $<0,1 \text{ kg BOI}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{d}$ fajlagos iszapterhelés és $\text{SRT} > 10$ nap iszapkor esetén valamennyi klórfenol származék jó hatékonysággal bontható. A két feltétel egyidejű teljesülése szükséges, hiszen amennyiben az iszapkor nem kellően nagy, nem tudnak elszaporodni a nagy generációs idejű baktériumok, melyek a lebontást el tudják végezni ($\text{SRT} = 5,6$ nap esetén a klórfenol lebontása mindössze 22%-os volt). Az iszapkor 70 napra történő növelésével (egyidejűleg a fajlagos iszapterhelés $<0,01 \text{ kg BOI}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{d}$ értékre csökkenésével) a lebontási hatások 96%-ra nőttek [51], [57]. A vizsgálat időtartama összesen 407 nap volt, a befolyó klórfenol koncentrációja 4,2-120 $\mu\text{g/l}$ között változott, folyamatos növelés mellett [57].

Hickman és munkatársai [58] a **pentaklór-fenol** (PCP) eleveniszapos lebontását vizsgálták dextróz koszubsztrát alkalmazásával, laboratóriumi batch tesztek során. 0,1 mg/l, 1 mg/l, illetve 15 mg/l PCP-t adtak a dextrózhoz hozzászoktatott, modellszennyvízzel táplált eleveniszaphoz, és nyomon követték a dextróz fogyasztás sebességét (SUR-Specific Uptake Rate). Az első két koncentráció esetén nem változott a dextrózfogyasztás, azonban a 15 mg/l koncentrációnál 50%-kal csökkent, ezt követően pedig 15 nap múlva tért vissza a korábbi sebesség értékhez. A 15. és a 30. nap között nem történt számottevő változás sem a SUR értékében, sem a PCP koncentrációban, azonban ezt a szükséges adaptációs időszakot követően újra csökkent a SUR, de már a PCP koncentráció egyidejű csökkenésével. Sikerült elérni 95%-os eltávolítási hatékonyságot, azonban fenntartani nem. Ezt magyarázhatja az a feltételezés, miszerint a nehezen bontható/toxikus vegyületek biológiai tisztítása esetén szükséges egy (egyedi) minimális koncentráció érték a megfelelő lebontáshoz [59]. A tanulmány azt is bizonyította, hogy a PCP-hez hozzászoktatott biomassa jóval ellenállóbb a lökészerű PCP terheléssel szemben, mint a kontroll [58].

Park és Sang [60] tizenegy különböző iszapfajtát állítottak elő a **BTX** (benzol, toluol, xilol) egymást követő adaptációinak kombinációjával. A különböző sorrendben adaptált iszapok különböző hatékonysággal, azonban egyező hatékonysági sorrendben bontották le a hozzáadott vegyületeket: legjobban a toluolt, majd az o-xilolt, és legkevésbé hatékonyan a benzolt. Az eltávolítási hatékonyságok javultak a lebontandó szennyezőanyaggal történő ismételt találkozást követően. A vizsgálatok a fajösszetételre is kiterjedtek, így megállapították, hogy leginkább az volt hatással a mikroorganizmus közösség összetételére, hogy mi volt az utolsó vegyület, amihez adaptálódott, nem pedig az, hogy milyen sorrendben történt az egyes vegyületekhez történő adaptálás. 50 ppm toluol esetében a *Nitrosomonas sp.*, 50 ppm benzol esetében a *Dechloromonas sp.*,

50 ppm o-xilol esetében pedig a *Thauera sp.* volt domináns. 100 ppm o-xilolnál már a *Flexibacter sp.* dominált, csakúgy, mint abban az esetben, ha 50 ppm toluolt követően benzolhoz is szoktatták az iszapot. 250 ppm o-xilol esetében ugyanaz a két faj volt domináns, mint a 250 ppm o-xilol toluolt követő adaptációja esetében.

Fontosnak tartom még bemutatni doktori cselekményem első részéhez kapcsolódó, és a szakirodalomban ismereteim szerint egyetlen elérhető olyan publikáció eredményét, melyben a gáztisztítási eljárások során használt *N-metil-dietanol-amin (MDEA)* aerob biodegradációját vizsgálták batch tesztekkel, valamint egy 40 l/d kapacitású egyenes átfolyású rendszerben [61]. A batch tesztek az ISO 7827-es szabvány [62] korábbi, 1994-es változatának előírásai szerint hajtották végre, melynek megfelelően 28 napon át mérték a vizsgált szennyezőanyag hozzáadását követően az eleveniszappal beoltott és levegőztetett minták oldott szerves szén tartalmát (Dissolved Organic Carbon, DOC). Ennek eredményei alapján bonthatatlannak bizonyult a vegyület a 28 napos vizsgálat során ($< 10\%$ DOC csökkenés volt mérhető, a szabvány szerint $< 20\%$ esetén a vizsgált vegyület bonthatatlan). Ezzel szemben az egyenes átfolyású rendszer a TOC mérések alapján 96%-os eltávolítási hatékonyságot ért el, ami a mintegy két hónapos adaptációs időszaknak tulajdonítható. A rendszerben a HRT 2 nap, az iszapkor > 100 nap volt, a fajlagos iszapterhelés $0,11 \text{ kg BOI}_5/\text{kg MLSS} \cdot \text{d}$, a térfogati terhelés pedig $0,50 \text{ kg BOI}_5/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.

2.3 Ipari szennyvizek

Az ipari szennyvizek három fő csoportra oszthatók: hűtővizek, mosóvizek és technológiai szennyvizek [63]. Igen változatos összetételűek, továbbá a keletkező mennyiség is kifejezetten iparág specifikus, sőt iparágon belül is jelentős eltérések adódhatnak (például gyártástechnológia, technológiai vízellátás, műszaki körülmények, felhasznált vegyszerek, műszakok számának különbözősége, előkezelő technológia megléte vagy hiánya okán) [64]. Ranade és Bhandari [65] gyűjtése alapján a legnagyobb mennyiségű ipari szennyvizet a hőerőművek, acélgyárak és papírgyárak termelik [57]. A papírgyártás vízfogyasztása mintegy $300 \text{ m}^3/\text{t}$ legyártott papír (szennyvízből is hasonló mennyiséget eredményezve), ezzel szemben a cukoripar vízfogyasztása $15 \text{ m}^3/\text{t}$ legyártott cukor. A bányászat vízigénye mintegy $40 \text{ m}^3/\text{t}$ érc, az olajiparé $10\text{-}300 \text{ m}^3/\text{t}$ termék. A műtrágyagyártás ($270 \text{ m}^3/\text{t}$ termék) és a vas- és acélgyártás ($20\text{-}60 \text{ m}^3/\text{t}$ termék) szintén vízigényes iparágak [65].

Lakossági szennyvízhez képest sok esetben nagy lebegő- és szerves anyag terhelés, nem megfelelő tápanyagellátottság, egyedi fiziko-kémiai tulajdonságok jellemezhetik az ipari szennyvizeket, melyek az eleveniszapos szennyvíztisztítás hatékonyságát negatívan befolyásolják [64]. Általánosságban véve az alábbi tényezők okozhatnak problémát:

- magas hőmérséklet,
- szélsőséges pH,
- lökésszerű terhelések,
- nitrogén, foszfor és mikrotápanyagok hiánya,
- nagy szennyezőanyag terhelés (pl. szénhidrátok, zsírok, fehérjék),
- inhibíciót okozó vegyületek jelenléte [64].

Bizonyos iparágak igen **nagy mennyiségű, és kevésbé szennyezett, vagy biológiailag könnyen bontható szennyezőanyagokat tartalmazó szennyvizet** produkálnak (pl. élelmiszeripar-tejipar, húsipar, gyümölcsipar és konzervipar). Az élelmiszeripar általában magas szerves anyag és/vagy lebegőanyag tartalmú szennyvizet bocsát ki, 0,6-20 m³/t termék mennyiségben [65]. Az ilyen szennyvizek esetében inkább a változó összetétel, lebegőanyag, zsírtartalom jelenthetnek kihívást a tisztítás során [37].

Más technológiák nagy, vagy akár viszonylag kis mennyiségű, de **erősen szennyezett, és a biológia számára nehezen bontható**, vagy akár inhibíciót okozó vegyületekkel terhelt szennyvizet bocsátanak ki. A legszennyezettebb ipari szennyvizet a bányászat, papíripar, bőripar, finomítók, cukorgyártás, növényvédőszer, szénelőkészítés és szénfeldolgozás, fémelőállítás és -megmunkálás, szerves és szervetlen vegyipar, műtrágyagyártás, gyógyszeripar, ásványi- és szintetikus olaj gyártás, detergensok, ragasztóanyagok és kozmetikumok gyártása termeli [37]. A vegyipari szennyvizek esetében számos aromás szénhidrogén fordul elő a keletkező szennyvízben, valamint további szénhidrogének, szulfidok, ammónia, nehézfémek-iparágtól függően igen változatosan [63]. A vas- és acélipar szintén számos különböző szennyvízáramot produkál, melyben többek között a fenolvegyületek, tiocianátok, szulfidok, cianidok, ammónia jelentenek kihívást a tisztítás szempontjából [66]. A gyógyszeripari szennyvizek számos nehezen bontható szerves vegyületet (antibiotikumokat, gyulladásgátlókat, szteroidokat, hormonokat, antidepresszánsokat), valamint oldószereket tartalmaznak [63]. Papíripari szennyvizek esetén a lebegőanyag tartalom, valamint a lignin, hemicellulóz, sók, kénvegyületek, fehérítésre használt vegyületek, adszorbeálható szerves halogénvegyületek (AOX) okozhatnak problémát [67]. A textilipar szintén igen szennyezett vizet termel, melyben különböző színezőanyagok, fehérítők, nehézfémek fordulnak elő [68]. Az említett szennyvízáramokon kívül előfordulnak olyan speciális, kis mennyiségben és viszonylag kevés üzemben keletkező szennyvizek, melyek tisztítási lehetőségeivel kapcsolatosan igen kevés korábbi eredmény, tapasztalat érhető el a szakirodalomban (például a doktori cselekményem első részében vizsgált aMDEA).

2.4 Ipari szennyvizek kezelési lehetőségei-a biológiai szennyvíztisztítás és lehetséges alternatívái

2.4.1 A szennyvíztisztítás fokozatai

Az ipari szennyvizek lehetséges tisztítási módszereinek részletezését megelőzően röviden ismertetem a szennyvíztisztítás általános fokozatait - annak érdekében, hogy a bemutatásra kerülő technológiák könnyen elhelyezhetőek legyenek.

A szennyvizek kezelésének első lépése a mechanikai előkezelés, mely során a darabos szennyezők, zsírok, abrazív anyagok eltávolítása történik rácsok, valamint homok- és zsírfogó műtárgyak segítségével. Lakossági szennyvizek esetében ezt nagyobb telepeken előülepítő követi, ipari szennyvizek esetében célravezetőbb a vegyszeradagolással kiegészített oldott levegős flotáló berendezés (Dissolved Air Flotation, DAF) használata.

Mindkét esetben a szennyvízzel érkező lebegőanyag (és vegyszeradagolás esetén a kolloid frakció egy része) eltávolítása történik itt, nagy zsírtartalmú ipari szennyvizek esetén a DAF zsíreltávolítása is jelentős (ipari szennyvizek tisztítása esetén általában a rácsot vagy dobszűrőt közvetlenül a flotálás követi). Eddig a pontig bezárólag a nemzetközi terminológia [69] **első fokozatú tisztításnak** (preliminary & primary treatment) nevezi a lezajló lépéseket, és „Advanced Primary Treatment” esetén a vegyszeres foszforeltávolítás (előkicsapás) is ide tartozik. Ezt követi a **második fokozatnak** nevezett tisztítás (secondary treatment), ami a szerves anyag (és redukált nitrogénformák) biológiai oxidációját jelenti, és magába foglalja a fertőtlenítési eljárásokat is [59]. Az angol terminológia szerinti hagyományos szennyvíztisztítás vagyis „conventional wastewater treatment” is ezt a két fokozatot foglalta magába, beleértve a vegyszeres foszforeltávolítást is [70]. „Secondary Treatment with Nutrient Removal”-ként kategorizálja a Metcalf&Eddy könyv [69] azt, amikor a másodlagos tisztítás kiegészül teljes nitrogéneltávolítással (denitrifikáció megvalósításával, anoxikus medenceterekkel) és foszforeltávolítással (biológiai többletfoszfor eltávolítás esetén anaerob medencetér segítségével), melynek köszönhetően az eutrofizációt okozó szennyezőanyagok eltávolítása történik meg. Napjainkra annyira általánossá vált a szennyvíztisztító telepek szerves anyag eltávolításon kívüli teljes nitrogén- és foszforeltávolítási igénye, hogy már ez is beleértendő a „conventional wastewater treatment” kifejezésbe.[69] A biológiai tisztítási fokozat utolsó egysége az utóülepítő, melyben a tisztított szennyvíz és az eleveniszap fázisszétválasztása történik meg. **Harmadik fokozat** (tertiary treatment) az utóülepítést követően a szennyvízben maradó lebegőanyag további csökkentése szűréssel, valamint sok esetben ide sorolják a fertőtlenítést és a tápanyageltávolítást is (nutrient removal). „Advanced treatment” kategóriába sorolandó minden olyan tisztítási lépés, ami a biológiai tisztítást követően a szennyvízben maradó oldott és/vagy lebegőanyagok eltávolítását célozza (általában a tisztított víz újbóli használata céljából) [71]. Napjainkra ezekre a technológiai lépésekre a „**negyedik tisztítási fokozat**” elnevezés terjedt el, és ipari szennyvizek esetén igen sok esetben szükséges is (például membrántechnológiai eljárások, adszorpció, ioncsere, kémiai utókezelés) [63].

Az ipari szennyvizek tisztítására alkalmazott technológia kiválasztása és majdani méretezése során rendkívül fontos részleteiben megismerni az adott iparág, még inkább az adott ipari tevékenység során keletkező szennyvíz jellemzőit, mennyiségi és minőségi szempontból is. A szennyvíz jellemzőinek, és az elvárt tisztítási hatékonyságnak az ismeretében választható ki ezt követően azon technológiák kombinációja, melyek alkalmasak lesznek a kívánt cél elérésére [63].

2.4.2 Jogsabályi háttér

A *jogi szabályozást* tekintve hazánkban a szennyvizet termelő ipari üzemek esetében alapvetően két lehetőség van. Amennyiben van a közelben olyan lakossági szennyvíztisztító telep, mely fogadni tudja a gyártási tevékenység során keletkező szennyvizet, úgy annak a közcsonatnára vonatkozó határértékeket szükséges teljesítenie. Erről hazánkban a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet „a vízszennyező anyagok

kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól” 4. számú melléklete rendelkezik [72]. A rendelet III. részében felsorolt iparágak esetében a jogszabály külön rendelkezik egyes paraméterek vonatkozásában a felszíni vízbe történő bevezetés, valamint a más szennyvizekkel történő keveredés előtti ponton elérendő vízminőségi követelményekről. Ennek teljesítése érdekében számos iparág esetében szükséges egy előtisztító technológia, mely általában valamilyen mechanikai és fizikai-kémiai (leggyakrabban oldott levegős flotáló berendezés segítségével megvalósított) tisztítási lépésből áll.

Abban az esetben, ha fenti lehetőség nem áll rendelkezésre, vagy az ipari létesítménynek más céljai vannak, további tisztítási fokozatok szükségesek. Amennyiben van a közelben olyan felszíni befogadó, melybe a telephelyen keletkező tisztított szennyvizet bevezetni megtérülő beruházásnak bizonyul, úgy a mechanikai és fizikai-kémiai fokozatot általában egy biológiai tisztítási fokozattal kiegészítve már teljesíthetők a felszíni befogadóra vonatkozó határértékek. Ezekről, területi kategóriákra osztva szintén a 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet rendelkezik annak 2. számú mellékletében [72].

Előfordulhat természetesen az is, hogy a rendeletben megadott, felszíni vízbe történő bevezetés esetén teljesítendő vízminőségi paraméterek teljesítéséhez további tisztítási fokozatok is szükségesek, ahogy az is, hogy a közcsatorna határérték teljesítéséhez sem elegendő a mechanikai és fizikai-kémiai előkezelő technológia. További kihívások elé állítja a tervezőt az, ha adott üzem a tisztított szennyvíz újrahasználatában, vagy akár a teljes vízkibocsátás mentességben (Zero Liquid Discharge-ZLD) gondolkodik. Ebben az esetben jó eséllyel szükséges lesz a biológiai fokozatot követően valamilyen kiegészítő fokozat, mely tovább csökkenti a lebegőanyag tartalmat, a bakteriális szennyezettséget, sótartalmat stb. (felhasználás céljától függően).

Az Európai Unió tagországaiban figyelembe kell venni továbbá az integrált szennyezés-csökkentési ütemtervet (Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC) 2011-ben leváltó Ipari Kibocsátások Irányelv (2010/75/EU, Industrial Emissions Directive (IED)) megkötéseit, mely az iparági elérhető legjobb technológia (Best Available Techniques, BAT) ajánlásai alapján további ajánlásokat tartalmazhat a gyártási tevékenység során keletkező ipari szennyvíz befogadóba történő bevezetésére. Hazánkban Egységes Környezethasználati Engedély (EKHE) névvel jelölt az a dokumentum, ami szintén szükséges az ipari tevékenység folytatásához. Ez egy olyan keretengedély, mely az összes meglévő környezeti szempontú engedély megkötéseit magába foglalja (pl. levegőtisztaság-védelem, felszíni és felszín alatti víz, zaj, hulladék). Egységes Környezethasználati Engedélyezési dokumentációt akkor szükséges benyújtani, ha a végezni kívánt tevékenység a környezeti hatásvizsgálati és az egységes környezethasználati engedélyezési eljárásról szóló 314/2005. (XII. 25.) Korm. rendelet [73] 2. számú mellékletébe tartozik, és meghaladja az ott megadott mennyiségi határokat.

A **BAT ajánlásokat** a Legjobb Elérhető Technika Referencia Dokumentumok (Best Available Techniques Reference Document, **BREF**) tartalmazzák. Ezekben a dokumentumokban az EU tagországai számára tett iparági ajánlások szerepelnek, és esetenként adnak meg bennük olyan vízminőségi ajánlást is, mely a tagország nemzeti jogalkotási dokumentumaiban nem szerepel. A doktori cselekményem jelentős részét

képező témakörben, a vizsgált kokszolói szennyvíztisztító esetén éppen ez hívta életre az elvégzett kutatásokat. Ugyanis a vas- és acélgégyártásra vonatkozó BREF [74] a tisztított kokszolói szennyvízre 220 mg KOI/l értékre ad ajánlást, amely paraméter egyébként az üzemre vonatkozó vízjogi létesítési és üzemelési engedélyekben nem szerepel, mint határérték.

2.4.3 Ipari szennyvizek kezelési lehetőségei

Az ipari szennyvizek kezelésének témakörében szóba jöhető megoldásokat alapvetően fizikai, kémiai és biológiai eljárások kategóriákba sorolhatjuk [35]. **Fizikai** eljárás például a rácsszűrés, üleptetés, flotálás, egyéb szűrés (mikroszűrés, nanoszűrés, ultraszűrés, fordított ozmózis), szárítás, égetés, fagyasztás, dialízis, ozmózis, adszorpció. **Kémiai** eljárás például a pH beállítás, koaguláció, lágyítás, ioncsere, oxidáció (beleértve a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat is), bepárlás, fertőtlenítés. **Biológiai** eljárások az aerob, fakultatív és anaerob mikroorganizmusok segítségével történő szennyezőanyag eltávolítási módszerek. Fentiek megfelelő kombinációjával állítható elő a kívánt tisztított víz minőség.

Következőkben aszerint csoportosítottam az egyes megoldásokat, hogy melyek lehetnek a hagyományos eleveniszapos biológiai tisztítást kiváltó vagy részben kiváltó alternatívák, illetve melyek azok, melyek csak kiegészíthetik azt.

2.4.3.1 Előkezelésként használható megoldások

A **mechanikai előkezelési** lépések önmagukban nem jelenthetnek megoldást sem lakossági, sem ipari szennyvízáramok kezelése esetén, azonban szinte minden esetben szükséges lépések a további tisztítási fokozatokat megelőzően. Kiemelném a lakossági szennyvizekhez képest azt a különbséget, hogy ipari szennyvizek kezelésében gyakran alkalmaznak finomrács helyett dobszűrést, mellyel jó hatékonysággal, automatizáltan távolítható el minden darabos és szálás anyag [37].

Az **előüleptetés** helyett legtöbbször **oldott levegős flotálást (DAF)** alkalmaznak, mely azon túl, hogy az üleptetéshez képest jól intenzifikálható (mivel a fázisszétválasztás sebessége nem a gravitáció függvénye, hanem oldott levegőbuborékok juttatják a lebegőanyagokat a felszínre, ahonnan leföldrözésre kerülnek), vegyszerek adagolásával igen nagy hatékonyságú lebegőanyag eltávolítást biztosít. A zsírok, olajok nagy részét is eltávolítja, mely bizonyos iparágak (pl. húsipar, tejipar) esetén nélkülözhetetlen. Vágóhídi szennyvizek esetén elérhető vele akár 70-80%-os BOI eltávolítás, papíripari szennyvizek esetén pedig 80-90%-os lebegőanyag eltávolítás is [63]. Előnye a kis helyigény és rövid tartózkodási idő, hátrányként a vegyszeradagolás és a keletkező iszap kezelése kapcsán fellépő üzemeltetési költség többlet említhető [35]. Szorosan kapcsolódik ide a **koaguláció/flokkuláció** témaköre, mely az egyik leggyakrabban alkalmazott kezelési vagy előkezelési eljárás, melynek során a szennyvíz kolloid- és lebegőanyag tartalma, továbbá bizonyos esetekben specifikus szennyezőanyagai (pl. szabad cianid), vagy a szennyvíz színét okozó anyagok is eltávolíthatók. Megvalósítása leggyakrabban vas- vagy alumíniumsók, illetve mésztej, továbbá flokkulálószer

(polielektrolit) adagolásával történik [65]. Vegyszeradagolással végzett DAF esetén ezek a folyamatok mennek végbe. Bizonyos esetekben a DAF utóülepítés kiváltására, a biológiai fokozatot követő megoldásként is jól alkalmazható, például mozgóágyas biofilmes szennyvíztisztítást (MBBR) követően [75]. Ilyen technológiai sorrendben üzemel flotáló például a MOL Petrolkémia Poliol üzemének szennyvíztisztító telepén.

A magas zsír- és/vagy lebegőanyag tartalmú szennyvizek kezelésében általános a biológiai kezelést megelőző fizikai-kémiai előtisztítási lépcső. Követő biológiai fokozat esetén azonban nagyon fontos, hogy az előkezelés során alkalmazott vegyszerek (melyek általában megegyeznek a vegyszeres foszforeltávolítás során használt vegyszerekkel) segítségével ne távolítsuk el a szennyvíz teljes foszfortartalmát, mivel ez esetben a biológiai fokozatot megelőzően kiegészítő foszfor **tápanyag adagolásra** lesz szükség [39]. A koksizáló szennyvizek egyáltalán nem tartalmazzak foszfort, így azok biológiai tisztítását megelőzően is szükséges a foszfor tápanyag adagolás. A boripar, söripar, üdítőital és gyümölcskoncentrátum gyártás szennyvizeinek biológiai tisztítása esetén szintén szükséges kiegészítő tápanyag adagolás az eleveniszap számára szükséges C:N:P=100:5:1 arány biztosítása érdekében, azonban nem csak a foszfor, hanem a nitrogén is kevés bennük ahhoz, hogy a nagy mennyiségű, biológiailag könnyen bontható szénhidrát tartalom megfelelő eleveniszapos tisztítása végbemehessen [76]. Említett szennyvízáramokkal ellentétben az állati hulladékfeldolgozás szennyvizeiben a nitrogén van túlsúlyban, főként a főzési folyamatok során keletkező kondenzvizekben (akár 2-4 g NH₄N/l). Ezek szeparált kezelése speciális úton történő nitrogéneltávolítással érdemes lehet (pl. Anammox) [77].

2.4.3.2 A hagyományos eleveniszapos biológiai tisztítás (részbeleni) kiváltására alkalmas megoldások

Általánosságban véve a magas szerves anyag és zsírtartalmú szennyvizek esetén merülnek fel az aerob helyett az **anaerob megoldások** (vagy részmegoldások), melyek segítségével energiatermelésre használható a szennyvízben lévő szennyezőanyag [78]. A magas szervesanyag tartalmú, biológiailag jól bontható szennyvizek aerob kezelése során sokszor léphet fel iszapduzzadás, mely komoly üzemeltetési, fázisszétválasztási problémákat okoz. Jellemzően a cukoripar, tejipar, húsipar, sör- és keményítőgyártás szennyvizeinek kezelése esetében, főként nagyobb üzemek számára nyújthat az anaerob szennyvíztisztítás megtérülő beruházást [37]. A gazdaságos üzemeltetés feltétele, hogy a szennyvízáram kellően meleg legyen a 35°C körüli mezofil hőmérséklettartomány fenntartásához, továbbá, hogy minimum 5 000 mg/l KOI-nak megfelelő szerves anyaggal rendelkezzen [79]. Ilyen szennyvizek biometanizációjánál kialakítható olyan iszapgranulálódás, amely az eleveniszaphoz képest nagy sűrűségű, 1-3 mm átmérőjű, golyószerű iszapot eredményez. Az ilyen módon kialakításra kerülő technológiákat UASB eljárásoknak (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, feláramló anaerob iszapréteg) nevezik. A tisztítandó szennyvíz folyamatos feláramlásban van a keletkező biogázzal együtt, ami lebegésben tartja az iszapot, így mechanikus keverésre sincsen szükség [80]. Az iszapkoncentráció így 60 g/l körüli értéket is elérhet, mellyel a térfogati teljesítmény

KOI-ra vonatkoztatva megtízszerezhető mind az aerob eleveniszapos tisztításhoz, mind a hagyományos anaerob rothasztáshoz képest. Jól bontható (pl. élelmiszeripari) szennyvizek esetén akár a szerves anyag 85-90%-a is biogázzá alakítható, minimális iszaphozam mellett. Az ideális térfogati terhelés 10-15 kg KOI/m³·d. A granulált iszap fennmaradása érdekében nélkülözhetetlen környezeti feltételeket nagy odafigyeléssel szükséges biztosítani [81]. Hazánkban is számos ipari szennyvíztisztító működik ilyen technológiával, például a BIOPAQ® IC (Internal Circulation) reaktorok szintén anaerob granulált iszapos technológiák, hazai referenciával pl. keményítőgyártás, papírgyártás, üdítőitalgyártás, sörgyártás területén rendelkeznek [82]. Legtöbbször szükséges egy aerob utótisztítási lépcső beiktatása is az anaerob kezelést követően a szennyvízben maradó ammónium, valamint oldott szerves anyagok eltávolítása érdekében [37].

A membrántechnológiai eljárások közül a **mikroszűrést** (Microfiltration, MF) szilárd-folyadék fázisszétválasztás, lebegőanyag eltávolítás vagy kisebb pórusméretű membránszűrést megelőző előszűrés céljából használják, 0,1 µm-nél nagyobb pórusmérettel, 350 kPa nyomás alatti tartományban, 400-1 800 l/m²·d fluxussal [63], [35]. Az **ultraszűrés** (Ultrafiltration, UF) 0,001 és 1 µm közötti pórusméretet jelöl, 350-690 kPa nyomástartományban működik, 400-800 l/m²·d fluxus mellett [35]. Lebegőanyag, szerves szennyezők, olajok, pigmentek eltávolítására használják [63]. A **nanoszűrés** (Nanofiltration, NF) 1-5 nm pórusméretű membrán alkalmazásával, 520-1 400 kPa nyomástartományban, 200-800 l/m²·d fluxus mellett valósul meg. Kétértékű kationok, színyanyagok, kisebb molekulású vegyületek (pl. cukrok) eltávolítására is alkalmas [83]. A **fordított ozmózis** (RO) eljárás 0,0001-0,001 µm pórusméretű membránnal, 144 kPa-nál nagyobb nyomáson, 300-500 l/m²·d fluxus mellett valósul meg. Alkalmas egyértékű ionok (pl. Na⁺, Cl⁻) eltávolítására, sótartalom csökkentésére is [83]. Kis pórusmérete miatt fokozottan hajlamos az eltömődésre. Általánosságban véve a membrántechnológiák előnye a nagy tisztaságú permeátum, továbbá a viszonylag kis helyigény, hátrányuk a viszonylag nagy beruházási és üzemeltetési költségük, valamint az eltömődésre való hajlamuk [63].

A **membrán bioreaktor (MBR)** olyan eleveniszapos technológia, melynél a tisztítást követő fázisszétválasztást ülepités helyett membránszűréssel (jellemzően UF) valósítják meg, elhelyezkedése szerint reaktorba bemerülő, vagy a reaktortéren kívül kialakított szűrőegységekkel. A hagyományos eleveniszapos tisztításhoz képest előnye, hogy az eleveniszapos reaktorban az iszapkoncentráció, így a térfogati (és fajlagos) terhelés is többszöröse lehet a hagyományosnak [84]. Hátrányként említhető a membrán eltömődésének veszélye, rendszeres tisztítási igénye, ebből fakadó vegyszerhasználat és üzemeltetési költség többlet [63]. 2025-ben került átadásra egy MBR technológia hazánkban állatifehérje-feldolgozás szennyvizének kezelése céljából [85].

A **mozgóágyas biofilmes szennyvíztisztítás** (Moving Bed Biofilm Reactor- MBBR) esetén a szennyvíz tisztítását végző mikroorganizmusok a reaktorban mozgásban tartott, jellemzően műanyag biofilm hordozók felületén helyezkednek el, iszaprecirkulációra nincsen szükség. A kialakuló biofilmben a rétegződés biztosítja az eltérő környezetigényű tisztítási lépések végbemenetelének lehetőségét. Nagy előnye a hagyományos eleveniszapos tisztításhoz képest, hogy az iszapkoncentráció többszöröse is lehet annak, ugyanígy a térfogati vagy fajlagos iszapterhelés, továbbá az iszapkor is, azonban a

tisztítást követő fázisszétválasztás nem oldható meg egyszerű ülepítéssel, helyette például DAF vagy mikroszűrés alkalmazható [75]. Ilyen megoldás üzemel hazánkban például a Törley Pezsgőpincészet szennyvizének tisztítására [82].

A biofilmes szennyvíztisztítás kialakítható hibrid megoldásként is, hagyományos eleveniszapos tisztítással kombinálva (**IFAS**-Integrated Fixed Film Activated Sludge), mely esetben akár mozgóágyas, akár fix hordozó, valamint iszaprecirkuláció is részét képezi a technológiának [86].

2.4.3.3 Egyéb megoldások

Az egyéb lehetséges megoldásokat elsősorban Kato és Kansha (2024) átfogó szakirodalmi áttekintést nyújtó cikke nyomán gyűjtöttem össze [63].

Az **adszorpció** során a szilárd fázisú adszorbenseken specifikus szennyezőanyagok köthetők meg jó hatásfokkal. Leggyakrabban színyanyagok, savak, fémek és nehezen bontható vegyületek eltávolítása, vagy szagtalanítás érdekében alkalmazzák. Megfelelő hatékonyságának biztosítása, és a megfelelő adszorbens kiválasztása érdekében szükséges a szennyvíz összetételének pontos ismerete, továbbá megfelelő pH és hőmérséklet tartomány tartása a folyamat során. Szervetlen adszorbensek például a zeolit, szilikátok, oxidok, szerves adszorbensek az aktív szén, polimer jellegű adszorbensek, ioncserélő gyanták, biomassa alapú adszorbensek [87]. Általában utókezelési eljárások részeként alkalmazzák, más technológiákat (pl. DAF) követően. Maga az adszorbens viszonylag drága, és regenerálása is költséges, ennek köszönhetően számos kutatás foglalkozik napjainkban különféle hulladékokból (pl. szennyvíziszap [88], vörösiszap [89], banánhéj [90]) előállítható, kevésbé költséges adszorbensek előállítási lehetőségeivel.

Az **ioncsere** az ioncserélő gyantákon kötött funkciós csoportok segítségével képes a szennyvíz bizonyos ionjainak lecserélésére. Kationos és anionos ioncserélő gyantákat alkalmaznak a kationok (pl. nehézfémek, kalcium- és magnéziumionok) illetve anionok (pl. nitrát, szulfát, klorid, bikarbonát) cseréjére, töltetes oszlopban. Az anionos gyanták nátrium-hidroxiddal vagy ammónium-hidroxiddal regenerálhatók telítődést követően. A kationos gyantákat legtöbbször vízlágyítási céllal alkalmazzák, leggyakrabban nátrium-kloriddal vagy sósavval regenerálják azokat. Alkalmazásuk specifikus szennyezők eltávolítására (pl. nehézfémek, nitrát, szulfát, fluorid), és legtöbbször utókezelési lépésként előnyös, mivel a vegyszerköltség viszonylag magas üzemeltetési költséget eredményez, továbbá kizárólag lebegőanyag mentes szennyvíz kezelésére alkalmazható a töltetes oszlop eltömődésének, a fajlagos felület csökkenésének veszélye miatt [91].

A **termikus eljárások** (bepárlás, desztilláció, membrándesztilláció) során hőközlés segítségével elpárologtatásra kerül a víztartalom, mely tiszta kondenzátumként összegyűjthető, miközben a szennyezőanyagok koncentrálnak a szennyvízben. Ezen megoldások segítségével a szennyvíz teljesen szárazra párolható, a szilárd bepárlási maradék mennyisége a kezelt szennyvíz mennyiségének töredéke. Legnagyobb hátránya az üzemeltetés rendkívül nagy energiaigénye, valamint nagy beruházási költsége, továbbá az, hogy illékony, alacsony forráspontú vegyületek bekerülhetnek a kondenzátumba. Utóbbi kiküszöbölésére alkalmazható a membrándesztilláció, melynek során a keletkező

vízgőz egy hidrofób membránon kerül további kezelésre. A termikus eljárásokat ZLD technológiák utolsó lépéseként széleskörben alkalmazzák.

Az **oldószer visszanyerés** egy extrahálás, melyet értékes és továbbiakban felhasználható anyagok visszanyerésére használnak, főként petrokémiai és gyógyszeripari szennyvizek esetén. A megfelelően megválasztott oldószer szelektíven képes extrahálni a visszanyerni kívánt komponenst (pl. etil-benzol, toluol, etanol, xilol), a visszamaradó raffinát pedig általában további kezelést igényel. Az oldószer visszanyerése az extraktból általában desztillációval történik.

Az **elektrokémiai módszerek** során elektródák segítségével előállított elektromos áramot használnak. Ide tartozik az elektrokoaguláció, elektroflotálás, elektrokémiai oxidáció, elektroredukció és elektrodialízis. Elektrokoaguláció és elektroflotálás esetén az elektromos áram hatására az anódon keletkeznek a fémionok, melyek a koagulációt végzik, a katódon pedig hidroxidionok és hidrogéngáz képződik. Előnyük, hogy mivel helyben keletkezik a koaguláns, nincs szükség vegyszerdagolásra, így a keletkező iszap mennyisége is kevesebb. Fő hátrányuk a rendszeres anódcseré szükséglet, valamint az elektromos energiaigény. Főként tejipari, textilipari, petrokémiai, papíripari, valamint gyógyszeripari szennyvizek esetén javasolt a használatuk. **Elektrokémiai oxidáció** esetén a szennyezők az anód felületén adszorbeálódnak, és itt történik az átalakításuk (közvetlen oxidáció), vagy az elektróda felületén keletkeznek az oxidatív reagensek (közvetett oxidáció). Főként petrokémia, papírgyártás, valamint gyógyszeripar szennyvizei esetében alkalmazzák, elsősorban KOI, lebegőanyag és nehezen bontható vegyületek eltávolításának érdekében. Előnye a vegyszerszükséglet hiánya, hátránya a magas energiaigény és a fogyóelektródák magas ára [63]. **Elektrokémiai redukció** során vagy a katód felületén megy végbe a redukció (közvetlen), vagy a katódon keletkezik a redukzív ágens (közvetett redukció). Alkalmazását eddig toxikus szerves anyagok átalakítása, denitrifikáció, fémvisszanyerés, színtelenítés céljából vizsgálták. Előnye a vegyszerszükséglet hiánya, hátránya a nagy energiaigény és a fogyóelektródák költsége. Az **elektrodialízis** elektromosság és ioncserélő membránok együttes alkalmazásával választ el bizonyos ionokat, például oldott sókat. Az elektródák között anioncserélő és kationcserélő membránok váltakoznak rétegesen. Feszültségkülönbség hatására a kationok a katód felé vándorolnak a kationcserélő membránon keresztül, az anionok pedig az anód felé az anioncserélő membránon keresztül, mely membránok az ellentétes töltésű ionokat visszatartják. A membrán rétegek között így híg és tömény oldatok jönnek létre váltakozva. Alkalmazását főként olajipar, petrokémia, szénipar szennyvizei kapcsán vizsgálták. Alkalmas só- és fémvisszanyerésre, nincs vegyszerigénye, a szükséges üzemi nyomásértéke alacsony. Hátránya magas beruházási és energiaigényéből fakadó üzemeltetési költsége, a membránok eltömődésének veszélye, valamint az, hogy nem ionos szennyezők eltávolítására alkalmatlan.

A hagyományos **kémiai oxidáció** során oxidálószer (pl. permanganát, ózon, hidrogén-peroxid, klór, perszulfát) segítségével megy végbe a reakció. Számos szerves szennyező eltávolítására, színtelenítésre, szagtalanításra, fertőtlenítésre alkalmasak ezek az eljárások, a biológiai tisztításhoz képest kis kontaktidő szükséglettel, azonban a keletkező káros melléktermékek veszélye és a jelentős vegyszerköltség hátrányként jelentkezik. A **nagyhatékonyságú oxidációs eljárások** (Advanced Oxidation Processes-

AOP) az utóbbi évtizedekben terjedtek el. Alkalmazhatók nehezen bontható szerves vegyületek, például peszticidek, fenolok, színyanyagok átalakítására. Fajtai az ózonos-peroxidos-UV kezelés, a Fenton oxidáció, fotokatalízis és a szonolízis. Az ózon és a peroxid erős oxidálószer, melyek használhatók önmagukban vagy kombinálva, UV fénnyel vagy anélkül is. A kombinált ($O_3/H_2O_2/UV$) eljárást főként textilipari, gyógyszeripari és petrokémiai szennyvizek esetében használják, nehezen bontható/toxikus vegyületek eltávolítására. A végbemenő reakciók során a szennyezők nem szelektív oxidációja történik, azonban nem keletkeznek káros közti- vagy melléktermékek. A **Fenton oxidáció** során a peroxid és vas (II) ionok savas közegben történő reakciója során keletkező hidroxilgyökök végzik az oxidációt, foto-Fenton esetén UV/látható fény is segíti a hidroxilgyökök létrejöttét. Az eljárások előnye a nagy hatékonyság és a káros vegyületek keletkezésének elkerülhetősége, jelentős hátrány azonban a nagy vegyszerszükséglet és vegyszerköltség, valamint a keletkező iszap. A **heterogén fotokatalízis** során fény besugárzásával aktivált félvezető katalizátor (általában TiO_2) felületén történik a hidroxilgyökök kialakulása és az oxidáció. Az eljárás számos szerves szennyező mineralizációjára alkalmas, a vegyszerköltsége viszonylag alacsony (a katalizátor újrahasználható), hátránya jelentős beruházási költség, az energiaigény, a katalizátor eltömődésének veszélye, valamint a jelentkező biztonságtechnikai aspektusok [63]. A **szonolízis (kavitáció)** során ultrahang (150-2 000 kHz) segítségével történik a reaktív gyökök létrehozása. Előnye a biztonságos üzemeltetés, vegyszerigény hiánya, hátrány a magas beruházási költség, nagy energiaigény.

2.4.3.4 Összehasonlítás

Alapvetően érvényes, hogy minden esetben egyedi szennyvízminőségre szabott előzetes vizsgálatok elvégzése szükséges, mivel ez ipari szennyvizek esetén gyakorlatilag az összes kezelési eljárásról elmondható.

A hagyományos aerob biológiai szennyvíztisztítás a bemutatott megoldásokkal kizárólag jelentős beruházási, vagy beruházási és üzemeltetési költségtöbblet mellett váltható ki.

4. táblázat Ipari szennyvizek kezelési megoldásainak előnyei és hátrányai.

Eljárás	Előny	Hátrány	Viszonya a hagyományos aerob biológiai szennyvíztisztításhoz	Hiv.
Oldott levegős flotálás (DAF) vegyszer-adagolással	Viszonylag egyszerű megvalósítani	Képződő iszap mennyisége	Általában azt megelőző fokozatként használt	[65]
	Jól intenzifikált fázissztétválasztás	Szükséges vegyszerek mennyisége, költsége	Nem teljeskörű megoldás	[35]
	Nagy hatékonyságú lebegőanyag és zsíreltávolítást, jelentős KOI/BOI csökkenést képes elérni	Koagulálószerrek megfelelő működésének szűk pH tartománya		[63]
		Foszfor eltávolítása is megtörténik a koaguláció során		[37]
Anaerob granulált iszapos technológiák	Energiatermelési lehetőség	A granulált iszap fennmaradásához szigorú üzemeltetés szükséges	Bizonyos szennyvizek esetén előnyös az aerob tisztítást megelőző alkalmazása energiatermelés céljából	[37]
	Jó metanizációs hatékonyság		Aerob utókezelési fokozat szinte minden esetben szükséges	[37]
	Nagy terhelés mellett képes üzemelni			[37]
Membrán-technológiai eljárások	Hatékony lebegőanyag eltávolítást biztosít	Beruházási és üzemeltetési költség	Önmagában csak nagy költségek mellett képes kiváltani a biológiát	[35]
	NF/RO kisebb molekulák eltávolítását és teljes sótalanítást is képes megvalósítani	Membrán eltömődésének kockázata	Biológiai fokozatot követő utókezelésre lebegőanyag vagy specifikus szennyezők eltávolítására, sótalanításra jól alkalmazható	[63]
Membrán bioreaktor (MBR)	Iszapkoncentráció, térfogati (és fajlagos) terhelés többszöröse lehet a hagyományosnak, így helyigénye és a szükséges reaktortérfogat is kisebb	Membrán eltömődésének veszélye, rendszeres tisztítási igénye, ebből fakadó vegyszerhasználat és üzemeltetési költségtöbblet	Valójában egy eleveniszapos fokozat membránszűréssel történő fázissztétválasztással	[84]

4. táblázat Ipari szennyvizek kezelési megoldásainak előnyei és hátrányai (folytatás)

Eljárás	Előny	Hátrány	Viszonya a hagyományos aerob biológiai szennyvíztisztításhoz	Hiv.
Mozgóágyas biofilmes szennyvíztisztítás (MBBR)	iszapkoncentráció, térfogati vagy fajlagos iszapterhelés, iszapkor a hagyományos többszöröse lehet, így helyigénye és a szükséges reaktortérfogat is kisebb	Ülepítéssel nem valósítható meg a fázisszétválasztás	Bizonyos esetekben jól intenzifikálható ezzel a megoldással a hagyományos tisztítás	[75]
Adszorpció	Nagy szelektivitás bizonyos egyedi vegyületekre	Szűk pH és hőmérséklet tartományban hatékony	Bizonyos egyedi vegyületek eltávolításában hatékonyabb lehet,	[65]
		Az adszorbens magas költsége	Nem teljeskörű megoldás	[63]
Ioncsere	Nagy szelektivitás adott ionokra	Magas vegyszerköltség	Kiegészítheti azt sótartalom csökkentése céljából	[63]
Termikus eljárások	A nagy tisztaságú kondenzátum visszanyerhető, segítségével megvalósítható a ZLD	Rendkívül nagy energiaigény és beruházási költség	Nagy költségek árán kiválthatja azt	[63]
Oldószer visszanyerés	Speciális iparágak esetén visszanyerhető és újrahasználható az oldószer	Energiaigény	Speciális esetekben érdemes csak használni, nem váltja ki	[63]
Elektrokémiai módszerek	Nincs szükség vegyszeradagolásra	Rendszeres anódcseré, elektromos energiaigény	Specifikus szennyezők esetén kiegészíthetik azt	[63]
Nagy hatékonyságú oxidációs eljárások (AOP)	Nagy hatékonyság, káros melléktermékek nem keletkeznek	Nagy vegyzerszükséglet és költség (Fenton)	Nagy költségek árán kiválthatja, de inkább kiegészítheti azt	[63]
	Bizonyos változatainál nincs vegyzerszükséglet (fotokatalízis, szonolízis)	Jelentős beruházási költség és energiaigény (fotokatalízis, szonolízis)		[63]

2.5 Kokszolói szennyvizek jellegzetességei, kezelési lehetőségei

Maga a kokszolás a szén magas hőmérsékletre történő hevítését jelenti oxigéntől elzárt környezetben, melynek során az illékony komponensek távoznak, és létrejön a koksz, mely számos iparág nyersanyaga és az acélgyártáshoz nélkülözhetetlen: a legyártott koksz 90%-át a metallurgia használja [92]. 2017-es adatok alapján világszerte 560 kokszoló üzemelt (azóta többet bezártak), melyből több mint 400 üzem Kínában található, Európában mindössze 59 üzem volt ekkor [93]. Az európai üzemek szintén 2017-es adatok alapján a világ koksztermelésének 12%-át adták [94]. A világ koksztermelése 2022-ben 1,04 milliárd tonna [95], melyből az üzembezárások következtében-Európa részesedése valószínűleg csökkent 2017 óta.

A kokszolói szennyvíz a kokszoltás, a képződő kamragáz tisztítása, valamint bizonyos szénszármazékok visszanyerési folyamatai során keletkezik [96]. Megfelelő tisztítása alapvető fontosságú a környezeti kockázatok csökkentése miatt, mivel számos különböző, nehezen bontható vegyület található benne [97]. Szerves

szennyezőanyagainak fő csoportjai: a fenolos vegyületek (melyek a KOI-nak több mint a felét is adhatják), egyéb aromás vegyületek, mint benzol és származékai (toluol, xilol, naftalin, antracén, fenantrén, benzpirén), monociklusos, policiklusos, valamint heterociklusos vegyületek és zsírsavak [98]. Az egyik legveszélyesebb csoportnak a kokszolói szennyvíz policiklusos aromás vegyületeit (PAH) tartják, annak ellenére, hogy a szennyvízben mért koncentrációjuk más vegyületekéhez képest alacsonynak mondható [99]. A nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek (például piridin, kinolin, izokinolin, indol, és ezek származékai) a kokszolói szennyvizek teljes szerves anyag terhelésének 30-50%-át is adhatják [98]. Összességében több mint 300 különböző szerves vegyületet mutattak már ki kokszolói szennyvízben [100]. Ezen túl számos különböző szerves vegyület is jelen van a szennyvízben, mint szulfidok, szulfátok, kloridok, tiocianátok (rodanidok), cianidok, ammónium-nitrogén [98].

Mennyiségét tekintve 0,3-4 m³/tonna kokszt közé tehető a keletkező szennyvíz [101]. Kialakuló minőségét számos tényező befolyásolja, például a kokszt szénelegy eredete, összetétele, a kamrák üzemi körülményei [102], valamint a koksztoltásra és a kamragáz tisztításra alkalmazott technológiák [74].

A kokszolói szennyvizek kezelésére fizikai, kémiai és biológiai módszerek kombinációját használják [103]. A biológiai tisztítási fokozat szinte minden esetben elengedhetetlen a megfelelő tisztított víz minőség és költséghatékonyság érdekében [104]. Kokszolói szennyvizek biológiai tisztításával 90-99%-os tisztítási hatékonyság [105], valamint 100-700 mg/l elfolyó KOI érhető el [102]. Egyúttal azonban a kokszolói szennyvíz, mely az egyik legnehezebben tisztítható ipari szennyvíz [98], annak toxikus és inhibíciót okozó vegyületei miatt jelentős kihívások elé állítja a biológiai tisztítást [106]. A kezelés során általában kátrányleválasztást, a toxicitás csökkentése érdekében fizikai-kémiai előkezelést, valamint eleveniszapos tisztítást alkalmaznak [74]. A szennyvízben lévő vegyületek biológiai bonthatóságának elősegítése érdekében [107] bizonyos esetekben alkalmaznak nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat vagy elektrokémiai kezelést [108], [109]. A biológiai tisztítási fokozat elfolyó szennyvizének minősége tovább javítható adszorpciós lépéssel kiegészítve [110], de erre a célra nanoszűrést is alkalmaznak ZLD rendszerben [111].

Az előkezelés lehetőségeire terjedelmi okokból nem térek ki. A biológiai fokozatra érkező kokszolói szennyvíz általánosan jellemző tulajdonságait az 5. táblázatban, az arról elfolyó tisztított szennyvíz jellemzőit pedig a 6. táblázatban mutatom be. Fontosnak tartom megemlíteni, hogy az európai és a kínai kokszolói szennyvízminőség jelentősen eltérnek egymástól: Kínában 630–860 mg KOI/l a jellemző értéke, szemben például a németországi kokszolói szennyvizek 4 000–6 500 mg/l közötti befolyó adatokkal [66]. Ennek a különbségnek az oka elsősorban a technológiai kialakítás és a vízgazdálkodási gyakorlatok eltéréseire vezethető vissza, nem pedig földrajzi tényezőkre, mivel a szennyvíz összetétele nagymértékben függ az alkalmazott technológiáktól, a vízviszaforgatás mértékétől és a kezelési stratégiáktól [112], [113].

5. táblázat A biológiai fokozatra érkező kokszolói szennyvíz jellemző összetétele [74].

Paraméter		Minimum	Maximum
pH	-	8,5	9,5
KOI	mg/l	200	6 500
BOI ₅	mg/l	800	3 000
Összes cianid (öCN)	mg/l	n.a.	n.a.
Szabad cianid	mg/l	n.a.	n.a.
Rodanid (SCN ⁻)	mg/l	150	380
Fenolok	mg/l	500	1 500
Ammónium	mg/l	50	200
Total Kjeldahl Nitrogen (TKN)	mg/l	300	
n.a.-nem áll rendelkezésre adat			

6. táblázat A biológiai fokozatról elfolyó tisztított szennyvíz jellemző összetétele [74].

Paraméter		Minimum	Maximum
pH	-	7,6	8,0
KOI	mg/l	45	800
BOI ₅	mg/l	< 20	
Összes cianid (öCN)	mg/l	n.a.	n.a.
Szabad cianid	mg/l	n.a.	n.a.
Rodanid (SCN ⁻)	mg/l	< 4,0	
Fenolok	mg/l	0,1	< 2
Ammónium	mg/l	0,6	80
Total Kjeldahl Nitrogen (TKN)	mg/l	3	10
Nitrit	mg/l	< 1,3	
Nitrát	mg/l	0	27
Összes nitrogén (TN)	mg/l	3	30
n.a.-nem áll rendelkezésre adat			

A biológiai fokozat szennyezőanyag (tápanyag) terhelése általában vagy térfogati terhelésként, vagy fajlagos iszapterhelésként adható meg a legpontosabban. A kokszolói szennyvizek tisztítását vizsgáló publikációk a térfogati terhelés értékek megadását részesítik előnyben, és ezekből is viszonylag kevés lelhető fel az irodalomban, a megtalálható értékek pedig jelentősen szórnak. Például Chu és társai [60] közleményében 0,64-0,80 kg KOI/m³·d található teljes üzemi méretű technológiára vonatkozóan, Wei és társai [62] 1,6 kg KOI/m³·d terhelést adtak meg laboratóriumi és félüzemi technológia vizsgálata során. Az irodalomban elérhető terhelés értékeket és egyéb fontos üzemeltetési paramétereket az 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat A szakirodalomban elérhető, kokszolói szennyvizek eleveniszapos kezelésére vonatkozó technológiai terhelési adatok.

Technológia	Méret	KOI eltávolítás %	HRT nap	Térfogati terhelés kg KOI/m ³ d	Fajlagos iszapterhelés kg KOI/kg MLVSS d	Befolyó KOI mg/l	Elfolyó KOI mg/l	Hiv.
kétfokozatú A/O	üzemi	n.a.	n.a.	0,64-0,80	0,077*	n.a.	n.a.	[114]
A/O/O	laboratóriumi	63	n.a.	0,48-0,79	0,21-0,34	800–1870	452-675	[115]
O/H/O	laboratóriumi és félüzemi	94*	120	1,6	n.a.	2545 ±227	160±45	[116]
MLE	üzemi**	92±2	8	0,53±0,06	0,13±0,02	4012 ± 111	338±63	[66]
SBR	félüzemi	85	4,8	0,14-0,56	0,063-0,255*	1100–1700	155-560	[117]

A: anoxikus, O: oxikus, H: hidrolitikus, SBR: szakaszos üzemű reaktor,

* számított érték a rendelkezésre álló adatokból

** 2018 évben végzett 3 hetes mintázási időszakhoz tartozó adatok átlaga (15. táblázat, 1. terhelési időszak)

n.a. nem áll rendelkezésre adat

3 Anyag és módszer

A bemutatásra kerülő eredmények, elvégzett kísérletek a célkitűzésnek megfelelően két részre oszthatók. A kutatás egyik részében az eleveniszap adaptációját vizsgáltam egy-előzetes vizsgálatok alapján bonthatatatlannak tűnő-gáztisztítási eljárások során alkalmazott vegyi anyag esetében, laboratóriumi méretben. A másik részben egy kokszolói szennyvízhez adaptálódott, nagyüzemi technológia tisztítási hatékonyságának elérhető maximumát, korlátait, a tisztított szennyvízben maradó KOI csökkentési lehetőségeit, az eleveniszap fajlagos iszapterhelésének, valamint az eleveniszapos technológia térfogati terhelésének határait volt lehetőségem tanulmányozni több év távlatában, jelentősen eltérő terhelés értékek mellett. A vizsgált időszak során tett megállapításaim, az elvégzett kísérletek eredményei szintén bemutatásra kerülnek.

3.1 Vizsgált szennyvizek

3.1.1 Gáztisztítási eljárások során használt vegyi anyag (aMDEA)

Az N-metil-dietanolamin tiszta, színtelen vagy halványsárga megjelenésű, ammónia szagú viszkózus folyadék. Vízen, benzinben és alkoholban jól oldódik. A tercier aminok közé sorolható. Elterjedten használják a gáztisztítási, gázfinomítási eljárásokban, mivel a kénhidrogént és a szén-dioxidot jó hatásfokkal megköti [118]. A rendelkezésemre bocsátott biztonsági adatlap alapján az alkalmazni kívánt ún. aktivált MDEA (továbbiakban *aMDEA*) 70-97% 2,2'-metil-iminodietanol (MDEA), 2-18% piperazint és 1-11% vizet tartalmazott. Az aktiválás során használt piperazin (más néven dietanol-diamin) nitrogéntartalmú heterociklusos vegyület, erős bázis. Vízen, alkoholban, glikolokban jól oldódik, megköti a levegő szén-dioxid tartalmát [119]. A vizsgált anyag jellemzőit a 8. táblázat foglalja össze.

8. táblázat A vizsgált aMDEA jellemzői.

Jellemző	Érték
Megjelenés	viszkózus, halványsárga folyadék
pH	10,5
Víztartalom	8,2%
KOI	1 700 000 mg/l
BOI ₅	0 mg/l
TOC	575 000 mg/l
TN	136 000 mg/l

A mért kémiai oxigénigény, illetve víztartalom alapján számítva az általam vizsgált anyag KOI faktora 1,85 (g O₂/g anyag). Az MDEA és a piperazin összegképlete alapján sztöchiometriailag 1,87 illetve 2,4 adódik KOI faktornak. Ez alapján megállapítható, hogy a vizsgált anyag nem 100%-os töménységű, azonban ahhoz nagyon közeli, emellett kis százalékban tartalmaz csak piperazint.

3.1.2 Kokszolói szennyvíz

A vizsgált kokszolói szennyvíz az irodalmi részben bemutatott koncentrált európai kokszolói szennyvízminőséggel rendelkezik. A 9. táblázatban mutatom be a későbbi 3.3.5.2. fejezetben részletezett módon meghatározott terhelési időszakok jellemző paraméterei a biológiai fokozatra befolyó szennyvízre vonatkozóan. Ennek oka, hogy a definiált időszakokban bizonyos paraméterek szempontjából jelentősen eltérő szennyvízminőség jellemezte a befolyó szennyvizet, ami főként a KOI, valamint a fenolindex paraméterek tekintetében kiemelkedő.

9. táblázat A vizsgált kokszolói szennyvíz jellemző paraméterei a különböző terhelési időszakokban.

Paraméter		Nagyterhelésű időszak	Közepes terhelésű időszak	Kisterhelésű időszak
pH	-	8,5 ± 0,2	8,5 ± 0,3	8,2 ± 0,3
KOI	mg/l	3 939 ± 669	3 116 ± 511	2 378 ± 439
Kén-hidrogén (H ₂ S)	mg/l	155 ± 36	151 ± 37	176 ± 49
Összes cianid (öCN)	mg/l	4,6 ± 2,7	9,7 ± 5,1	13,1 ± 7,6
Szabad cianid (CN _{sz})	mg/l	0,3 ± 0,2	0,2 ± 0,5	0,2 ± 0,1
Rodanid (SCN ⁻)	mg/l	757 ± 94	746 ± 136	888 ± 187
Fenolindex	mg/l	698 ± 180	453 ± 126	257 ± 94
Ammónium-nitrogén (NH ₄ -N)	mg/l	73 ± 19	59 ± 16	44 ± 35
Kjeldahl Nitrogén (TKN)	mg/l	265 ± 33	250 ± 35	251 ± 50

3.2 Vizsgált technológiák, eljárások

3.2.1 Gáztisztítási eljárások során használt vegyi anyag vizsgálatának nagyüzemi szinten meghatározott paraméterei

Az aMDEA tartalmú szennyvízáram vizsgálatára egy piaci megkeresés következtében került sor. Így a telephelyen keletkező többi szennyvízáramnak fontos szerepe volt a kísérlet felépítésében. Ebben a fejezetben ezek az egyéb, a telephelyen keletkező szennyvizek kerülnek bemutatásra.

3.2.1.1 Előtisztított ipari szennyvíz (Ipari szennyvíz 1.)

A telephelyen végzett ipari tevékenység következtében keletkező, előtisztított ipari szennyvíz volt a tisztítandó vízmennyiségek közül a legnagyobb (50-60 m³/nap). Átlagos minősége nem mérvadó, mivel a termeléstől függően széles tartományban mozog, főként KOI tekintetében. A 10. táblázat alapján látható, hogy a vizsgált három mintavétel eredményei jelentősen eltérnek. Általánosságban véve ammónium és foszfor tartalma alacsonynak mondható, ehhez képest azonban jelentős az összes nitrogén tartalma.

10. táblázat Előtisztított ipari szennyvíz jellemzői.

	pH	KOI homogén	TOC	NH ₄ -N	TN	OP
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
2010.03.31	7,6	235	140	8	30	n.a.
2010.05.14	7,3	573	n.a.	13	n.a.	0,2
2010.06.10	7,7	1 136	620	21	88	1,9
ÁTLAG	7,5	648	380	14	59	1,0
MIN	7,3	235	140	8	30	0,2
MAX	7,7	1 136	620	21	88	1,9

n.a. nincs adat; nem történt mérés

3.2.1.2 Kommunális szennyvíz

Ez a szennyvízáram volt a telephelyen a második legjelentősebb, mintegy 30-35 m³/nap mennyiségben keletkezett. Az elvégzett kísérlethez két alkalommal történt beszállítás, melyek mérési eredményei a 11. táblázatban láthatók. A lakossági szennyvizekhez képest nagyon alacsony szerves anyag tartalommal rendelkezik ez a szennyvízáram, azonban a korábbi sorozatos mintavételezéseimhez képest ennek a két mintának az ammónium és foszfor tartalma is alacsony volt.

11. táblázat Kommunális szennyvíz jellemzői.

	pH	KOI homogén	KOI szűrt	TOC	NH ₄ -N	TN	OP
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
2010.03.31	7,6	46	n.a.	13	11	23	n.a.
2010.06.10	7,5	130	40	n.a.	28	n.a.	2,6
ÁTLAG	7,55	88	40	13	19,5	23	2,6
MIN	7,5	46	40	13	11	23	2,6
MAX	7,6	130	40	13	28	23	2,6

n.a. nincs adat; nem történt mérés

3.2.1.3 Ipari szennyvíz 2.

A legkisebb mennyiségben keletkező szennyvízáram (7-9 m³/nap), azonban a benne lévő nitrogénformák koncentrációja következtében számottevő. A nitrogén nagyobb része (~90%) nitrát-nitrogén formájában, kisebb része ammónium-nitrogénként volt jelen a szennyvízben. Jellemző még erre a szennyvízre, hogy pH-ja nagyon alacsony, átlagban 1,6 az értéke, mivel azonban puffertkapacitása is nagyon kicsi, a keverék szennyvízáram pH-ját nem módosítja jelentős mértékben (12. táblázat).

12. táblázat Az ammónium-nitrátos szennyvízáram jellemzői.

	Minta jele	pH	NH ₄ -N	NO ₃ -N	TN
		-	mg/l	mg/l	mg/l
2010.03.31	S 130 11:00	1,7	0,7	322	335
	S 200 11:00	1,5	47	574	640
	S 130 13:00	1,6	1	371	385
	S 200 13:00	1,5	54	557	665
2010.05.14		1,3	85	480	n.a.
2010.06.10		1,7	2,4	538	n.a.
ÁTLAG		1,6	32	474	506
MIN		1,3	1	322	335
MAX		1,7	85	574	665

n.a. nincs adat; nem történt mérés

3.2.1.4 A tervezett technológia során keletkező aMDEA tartalmú szennyvízáram

A telephelyen tervezett technológia során aMDEA tartalmú szennyvízből maximum 500 mg/l-es vizes oldat keletkezése volt várható, ebből is átlagosan 36 m³/nap (az adatszolgáltatás alapján 1-2 m³/h, azaz 24-48 m³/d), azaz az összes telephelyi szennyvízmennyiség 30-40%-a. Az 500 ppm aMDEA tartalmú oldat jellemzői a következők (13. táblázat).

13. táblázat Az 500 ppm aMDEA tartalmú szennyvízáram jellemzői.

pH	KOI homogén	BOI ₅	TOC	TN
-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
10,5	750	0*	290	70

* nem adaptált iszappal történt a vizsgálat

A kísérlet logikai felépítése részletesen az eredmények 4.1.2. fejezetben „A vizsgált anyag bonthatósága hosszú távú bonthatósági mérések eredménye alapján” címmel kerül bemutatásra.

3.2.1.5 A kísérletek során alkalmazott laboratóriumi méretű reaktor jellemzői

A hosszú távú biológiai bonthatósági vizsgálatok szakaszos üzemű (SBR) laboratóriumi méretű reaktorban történtek több mint 4 hónapon keresztül. A reaktor indításakor annak beoltása lakossági szennyvíztisztító telepről származó eleveniszappal történt. Az általam üzemeltetett berendezést a 1. ábra mutatja. A betáplálás több részletben történt, mindig az anoxikus ciklust megelőzően (elősegítve ezzel a hatékonyabb denitrifikációt a rendelkezésre álló könnyen bontható szerves tápanyagnak köszönhetően). Az anoxikus ciklusban csak keverés, az oxikus ciklusban keverés és levegőztetés üzemelt. Ezek a szakaszok háromszor ismétlődtek a nyolcórás cikluson belül. A ciklus utolsó egy óráját az ülepítés és a tisztított víz elvétele adta, majd újabb nyolcórás ciklus indult. A ciklusfelépítés részletesebb bemutatása a 14. táblázatban látható. A folyamatot létradiagramban programozható relé irányította. A reaktor alapszintje 2,1 liter volt, melyre ciklusonként ~466 ml szennyvíz kerül feladásra.



1. ábra A kísérleti reaktor levegőztetés (bal oldali kép) és ülepítés (jobb oldali kép) közben

14. táblázat Egy nyolcórás ciklus részei.

	Folyamat	Időtartam (perc)	Ismétlések száma egy nyolcórás cikluson belül	Összes idő egy cikluson belül (perc)
1.	Feladás	1		
2.	Keverés-anoxikus ciklus	29	3	420
3.	Levegőztetés-oxikus ciklus	110		
4.	Ülepítés	57		
5.	Elvétel (dekantálás)	3	1	60

A reaktor egyéb fontos üzemeltetési paraméterei az alábbiak voltak:

- HRT teljes: 1,5 nap
- HRT összes biológiai: 1,29 nap,
 - HRT anoxikus: 0,27 nap,
 - HRT oxikus: 1,02 nap.
- Iszapkoncentráció: 2,7 g MLSS/l (1,5 g MLVSS/l)

3.2.2 Kokszolói szennyvíz tisztítását végző nagyüzemi technológia jellemzői

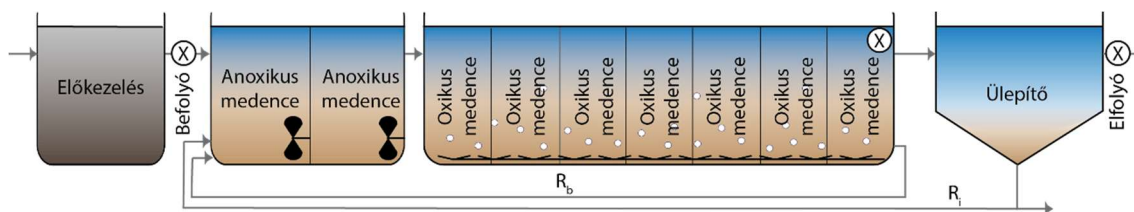
3.2.2.1 Technológiai szennyvíz keletkezése

A kokszolói szennyvizek sajátosságainak könnyebb megértése érdekében szükségesnek tartom a szennyvíz keletkezését okozó technológia rövid ismertetését. Az általam vizsgált kokszolóban az alábbi technológiai sorrend eredményezi a szennyvíztisztítóra érkező szennyvizet.

A **szénelőkészítőben** történik a beérkező szenek tárolása, törése és a kokszolható szénelegyek összeállítása, majd továbbítása a kokszoló blokkokra. A **kemence üzemben** történik a szenek kokszolása. A kokszolás művelete a szén pirolízise, mely levegőtől elzárt közegben való hevítést jelent 1 150-1 350°C-on gázok, folyadékok keletkezése és szilárd anyagok, mint például kohókokszt vagy öntődei kokszt termelésével. A szén magas hőmérsékletre való hevítésekor meglágyul, illóanyagai felszabadulnak, egyes komponensei polimerizálódnak és krakkolódnak. A nem illó komponensek szilárd koksszá sülnek össze. A kokszolás során a kamrákból távozó gázt kamragáznak nevezzük, mely a vegyi üzemben kerül további kezelésre. A kokszolóblokkokban a megfelelő hőmérsékletet tisztított kamragáz elégetésével biztosítják. A **vegyi üzem** a gázkonденzációs üzemből, a gáztisztító üzemből, a benzol kinyerőből és a kátrányüzemből áll, feladata a nyers kamragáz visszahűtése és tisztítása. Elsőként a kamragázt közvetlen vízbefecskendezéssel hűtik, majd abszorpciót követően desztillációval kinyerik belőle a kén-hidrogént és az ammóniát. Ezeket egy katalizátorral töltött előbontó reaktoron keresztül vezetik, ahol az ammóniát lebontják, majd egy másik katalizátorral töltött reaktoron keresztül vezetik a párát, ahol az elemi kén kiválik. Ezt követően a kamragázból mosóolajjal abszorbeálva, majd azt desztillálva kinyerik a nyersbenzolt.

3.2.2.2 Szennyvíztisztító technológia rövid ismertetése

A vizsgált szennyvíztisztító technológia vázlata a 2. ábrán látható.



2. ábra A vizsgált nagyüzemi technológia vázlata (R_b : belső recirkuláció, R_i : iszaprecirkuláció).

A szennyvíztisztító telepre érkező tisztítandó kigőzölt gázvíz (mely a vegyi üzem ammónia kihajtó oszlopának zsompjából távozik) különböző szerves és szervetlen vegyületek heterogén keveréke. Tartalmaz ammóniát, cianid és tiocianát vegyületeket, valamint különféle szerves anyagokat, fenolokat, szerves nitrogén tartalmú vegyületeket, policiklusos aromás szénhidrogéneket (PAH), szervetlen anionokat és kationokat. Ezen komponenseknek az aránya változik a szénelegy összetételének változásával, valamint a

vegyi üzemben fellépő üzemzavarok, tervezett leállások hatására is. A telepre érkező szennyvíz mennyiségét nagymértékben befolyásolja a beérkező szennék nedvességtartalma, valamint az üzemekben felhasznált gőzök kondenzátumai.

A szennyvíztisztító telepen működő technológia négy fő egységre osztható, melyek közül az iszapkezelés nem kerül bemutatásra, mivel nem kapcsolódik szorosan a vizsgált témakörhöz:

- homogenizálás és tárolás,
- előtisztítás (kémiai és fizikai),
- biológiai tisztítás,
- iszapkezelés.

A vegyi üzemből érkező kiforralt gázvíz egy kátrányfogó tartályon keresztül érkezik a telepre, melyben a kátránymentesítés történik. A kátrányfogótól érkező szennyvíz tárolására és homogenizálására két darab 1000 m³-es tartály áll rendelkezésre. Innen a szennyvíz (*későbbiekben kezeletlen víz*) az előtisztítóra érkezik, melynek fő feladata tisztítást végző eleveniszap számára rendkívül toxikus szabad cianid tartalom csökkentése. A cianmentesítést feleslegben adagolt kalcium-poliszulfid oldattal végzik, melynek köszönhetően a vízben lévő cianidból biológiailag bontható tiocianát képződik. A reakció lejátszódásának feltétele, hogy a szennyvíz minimum 82°C-os legyen, 4 órás reakcióidő mellett. A kalcium-poliszulfiddal bekevert kezeletlen vizet 5 db 250 m³-es előülepítő tartályba vezetik. Ezekben az ülepítő tartályokban történik meg a kezeletlen vízben még megmaradt kátránycseppek kiülepítése is. Miután a cianmentesítés megtörtént, a víz egy úgynevezett előoxidáló medencébe jut, ahol a maradék kalcium-poliszulfid oxidációja történik. Ezt követően az előtisztítás során keletkező szervesetlen iszap kiülepítése érdekében flokkulálószerrel adagolnak, 6 db 250 m³-es ülepítő tartályra vezetik a szennyvizet. A következő lépésben történik az eleveniszap számára szükséges foszfor tápanyag pótlása, melyet a kokszolói szennyvíz egyáltalán nem tartalmaz.

Az így előtisztított víz az úgynevezett *kezelt víz*. Az előtisztítói technológia végére a víz hőmérséklete 58–62°C-ra hűl, így mielőtt átkerül a biológiai fokozatra, egy hőcserélőn keresztül szűrt ipari vízzel hűtik ~30°C-ra.

A biológia fokozaton 9 db levegőztető medence áll rendelkezésre, melyek összterfogatja 9 600 m³. A technológia végére fázisváltás céljából 3 db 800 m³-es Dorr ülepítő épült, melyek közül egy üzemi, kettő tartalék volt a vizsgált időszakban végig (ennek következtében a 2. ábra csak egy ülepítőt mutat).

Üzemeltetési szempontból úgy lett kialakítva a biológiai fokozat, hogy alkalmas egy- és kétfokozatú üzemeltetésre is. A vizsgált időszakban a 9 db medence sorba volt kapcsolva. Az első két medence (összterfogatuk 1 600 m³) anoxikus térrészként üzemelt elődenitrifikáció céljából, míg a többi 7 db medence (összterfogatuk 8 000 m³) aerob reaktorként üzemelt.

A kezelt víz az első medencébe (anoxikus) érkezik az előtisztítóról, és ugyanide van visszavezetve a Dorr ülepítőről recirkuláltatott iszap. Szintén ide van visszavezetve a belső recirkuláció, mely az utolsó oxikus medencéről érkező, nitrátban dús iszapos víz. A denitrifikációhoz szükséges segédanyag adagolása is az 1-es medencébe történik

(igény szerint). Az anoxikus medencékben egy-egy búvárkeverő biztosítja a homogenizálást, az eleveniszap lebegésben tartását.

A 3. medencétől kezdve aerob körülmények állnak fenn, megtörténik a kén-hidrogén, a fenol vegyületek, a tiocianát, szerves nitrogének és szerves anyagok asszimilációja és oxidációja. Ezen folyamatok során szén-dioxid és szennyvíziszap, valamint ammónium keletkezik. Ezek a bontási folyamatok hozzávetőlegesen (terheléstől is függően) az 5-ös medencében érnek véget, így a 6-os medencében megkezdődhet a nitrifikáció. A 9-es medencéből az iszapos víz a három Dorr ülepítő egyikébe érkezik, ahol a tisztított víz és az iszap szétválasztása történik. Ezután a tisztított víz élővízi befogadóba kerül bevezetésre.

3.2.2.3 Szennyvíztisztító technológia meghatározó jellemzői az egyes terhelési időszakokban

A 4.2.8 fejezetben később bemutatásra kerülő terhelési időszakoknak megfelelően a lényegesebb technológiai, terhelési változásokat a 15. táblázat foglalja össze.

15. táblázat A különböző terhelési időszakok főbb jellemzői (minden paraméter a biológiai fokozatra vonatkozik).

Időszak		I.	II.	III.
Terhelés		Nagy	Közepes	Kicsi
Kezdet		2018.01.01.	2019.08.28.	2022.10.25.
Vége		2019.08.27.	2022.10.24.	2023.12.31.
Q	m ³ /d	1 000-1 500	800-1 200	400-800
Befolyó KOI	mg/l	3 939±669	3 116±511	2 378±439
Elfolyó KOI	mg/l	327±86	323±78	149±29
KOI eltávolítás	%	92	90	94
Befolyó TKN	mg/l	265±33	250±35	251±50
Elfolyó TKN	mg/l	19±13	15±4	11±3
TKN eltávolítás	%	93	94	96
Átlagos KOI terhelés	kg/d	4 895	3 054	1 357
	kg KOI/m ³ ·d	0,51	0,32	0,14
	kg KOI/kg MLVSS·d	0,12	0,058	0,026
Átlagos HRT	nap	8	10	17
Átlagos iszaprecirkuláció	m ³ /d		4 900	
Átlagos belső recirkuláció	m ³ /d		8 400	
Átlagos iszapkoncentráció a medencékben	g MLVSS/l	4,4	5,6	5,6

3.3 Vizsgálati módszerek

3.3.1 Vízkémiai paraméterek meghatározása

A szennyvíztisztítás során általánosan használt vízkémiai paraméterek mérése szabványmódszerekkel, vagy ezeken alapuló saját módszerekkel, egyes paraméterek esetében gyorseszttel történt. A kokszolói szennyvíz sajátos szennyezőanyagainak meghatározása az üzemi vizsgálólaboratóriumban történt. Az egyes mérési módszerek megnevezését a 16. táblázat tartalmazza.

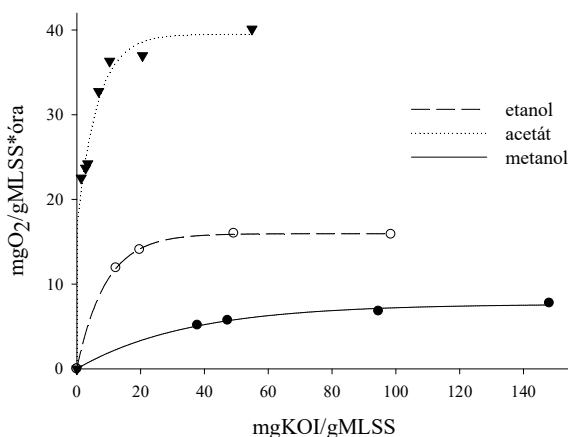
16. táblázat Vízkémiai paraméterek mérési módja.

Paraméter	Mérés módja
pH, oldott oxigén	WTW Multi 3420 hordozható műszer, SenTix® 940 pH elektróda, FDO oldott oxigén elektróda
Ammónium-nitrogén	MSZ ISO 7150-1:1992-es szabvány-Az ammónium meghatározása vízben. Manuális spektrofotometriás módszer
Nitrát-nitrogén	MSZ 260/11-71-es szabvány-Szennyvizek vizsgálata. Nitrácion meghatározása.
Nitrit-nitrogén	MSZ 260/10-85-ös szabvány-Szennyvizek vizsgálata. Nitrition meghatározása.
Összes nitrogén	NANOCOLOR® összes Nitrogén TNb 220 hengerküvettes teszt
Összes foszfor, ortofoszfát	MSZ EN 1189:1998-as szabvány-Vízminőség. Foszformeghatározás. Ammónium molibdenátos fotometriás módszer.
Kémiai oxigénigény	MSZ 260/16-82-es szabvány-Kémiai oxigénigény meghatározása, szennyvizek vizsgálata, MSZ ISO 6060:1991 A víz kémiai oxigénigényének meghatározása
Biokémiai oxigénigény	WTW Oxitop OC-110 típusú mérőeszköz használati utasítása szerint
Szárazanyag tartalom (iszapkoncentráció, oldott anyag)	MSZ 260/3-73-Szennyvizek vizsgálata, Oldott és lebegőanyagtartalom meghatározása
Összes nitrogén/Összes szerves szén	TEKMAR-DOHRMANN Apollo 9000 típusú nagyműszer
Fenolindex	MSZ 1484-1:2009: 3. fejezet Vízminőség 1. rész: A fenolindex meghatározása
Összes és szabad cianid	MSZ 260/30:1992 (MSZ EN ISO 6703-1/2:1984 alapján) Szennyvizek vizsgálata. A cianidtartalom meghatározása
Szulfid	MSZ 260/8-68 szennyvizek vizsgálata. Kén-hidrogén és szulfid-ion meghatározása c. szabvány alapján fejlesztett saját módszer
Kjeldahl nitrogén	MSZ EN 25663 Vízminőség. A Kjeldahl-nitrogén meghatározása. Szelénos roncsolás utáni meghatározás (ISO 5663:1984)
Tiocianát (rodanid)	MSZ 260/33:1971 Szennyvizek vizsgálata. Rodanidion meghatározása
Bromidion	MSZ EN ISO 10304-2:1999 Vízminőség. Az oldott anionok meghatározása ionkromatográfiával. 2. rész: Bromid-, klorid-, nitrát-, nitrit-, ortofoszfát-, és szulfátion meghatározása szennyvizekben (ISO 10304-2: 1995)
Jodidion	MSZ EN ISO 10304-3:1999 Vízminőség. Az oldott anionok meghatározása ionkromatográfiával. 3. rész: Kromát-, jodid-, szulfid-, tiocianát és tioszulfátion meghatározása (ISO 10304-2: 1997)
Víztartalom	coulometriás Karl-Fischer módszer

3.3.2 Oxigénfelvételi sebesség (Oxygen Uptake Rate-OUR) mérés

Az oxigén felvételi sebesség méréséhez a veszprémi lakossági szennyvíztisztító telep iszaprecirkulációs ágából vett eleveniszapot használtam fel (a vizsgált ipari szennyvízáramhoz nem adaptálódott iszap). Kivételt képeznek ez alól a későbbi (4.1.2.1. fejezetben bemutatásra kerülő), adaptálódott iszappal végzett OUR mérések, melyek során a laboratóriumi reaktorból vett, adaptálódott eleveniszapot használtam. A mérések során 1 000 ml térfogatú, telítésig levegőztetett, előzetesen kiéheztetett eleveniszapot vettem ki mágneses keverővel lassan kevertetett főzőpohárba, majd néhány csepp allil-tiourea oldattal (kereskedelmi forgalomban kapható nitrifikációs inhibitor) lemergeztem az eleveniszapban lévő nitrifikáló baktériumokat annak érdekében, hogy azok oxigénfogyasztását ne mérjem. Elsőként tápanyag hozzáadása nélkül mértem ki az eleveniszap endogén légzésének oxigénfogyasztását DO mérő segítségével, majd frissen fellevegőztetett iszappal ismételve 10-50-100-250-500 ml térfogatban adtam hozzá az ismert kémiai oxigénigényű vizsgált szennyvizet. Az oldott oxigén mérését addig folytattam, amíg az nem csökkent nulla közeli értékre. Az egyes dózisokhoz tartozó pontok ábrázolását követően, azokból az endogén légzés egyenesének meredekségét levonva, a dózisokhoz tartozó meredekségekből számítottam ki az egyes pontokhoz tartozó oxigénfelvételi sebesség értékeket ($\text{mg O}_2/\text{g MLSS}\cdot\text{h}$), melyeket a mg KOI/g MLSS értékek függvényében ábrázolva kaptam meg a bonthatósági görbéket. Az iszapkoncentráció meghatározása a 3.3.1. fejezet szerinti szárazanyag tartalom mérés módszere alapján történt.

A kapott pontokra a toxicitás kizárása esetén a Monod-kinetika jellemző egyenlete illeszthető. E görbék jellemző tulajdonságai a féltelítési állandó (a maximális szaporodási érték feléhez tartozó koncentráció, K_d) és a maximális fajlagos szaporodási sebesség (görbe maximuma, $B_{\max}$). A görbék kezdeti meredeksége jellemzően mutatja, hogy a tápanyag milyen gyorsan hasznosítható a mikroorganizmusok számára (kisebb a féltelítési állandó). Ezen értékek összehasonlításával az egyes szennyvizek/tápanyagok között **relatív sorrend** állapítható meg azok biológiai bonthatóságának tekintetében. Az említett paramétereket a 17. táblázat mutatja a 3. ábrán látható görbékről leolvasva (saját korábbi mérések eredményei).



3. ábra Különböző modell-tápanyagok biológiai bonthatósága.

17. táblázat Modell-tápanyagok jellemző értékei.

	$B_{\max}$ mg O ₂ /g MLSS h	K_d mg KOI/g MLSS
etanol	17,12	4,87
acetát	40,42	1,61
metanol	9,39	31,68

3.3.3 Gázkromatográfia-tömegspektrometria (GC/MS) mérések

Gázkromatográfias vizsgálatokra 2 alkalommal került sor a biológiailag tisztítandó, valamint a biológiailag tisztított kocszólói szennyvízből, mindkettő esetben külső laboratórium végezte a mérést.

A kvalitatív mérések 4 befolyó és 4 elfolyó mintából történtek. Ez alkalommal az illékony komponensek Agilent 7697A Headspace-en történő mintaelőkészítést követően, Agilent 7820A gázkromatográfival és 5975 MS detektorral kerültek azonosításra. A közepesen illékony komponensek Agilent 7820 gázkromatográfival és 5975E MS detektorral kerültek azonosításra.

Kvantitatív mérések 3 befolyó és 3 elfolyó mintából történtek, Shimadzu QP2010 GC-MS berendezés segítségével.

3.3.4 Génszekvenálás

A vizsgált időszakon belül összesen 5 alkalommal került sor mintavételre génszekvenálás céljából (melyeket a 3.4.4. fejezetben lévő idővonal is mutat). Minden alkalommal az utóülepítőt megelőző oxikus medence ülepítőhöz közeli térrészből történt a mintavétel. Mivel a technológia a 15. táblázatban bemutatott módon extrém nagy recirkuláció értékekkel működött (mind belső, mind iszaprecirkuláció vonatkozásában), a biológiai medencékben lévő biomasszát homogénnek tekintettem. A mikrobiális közösség tagjainak azonosítása Amplicon 16S riboszomális RNS szekvenálás alapján történt az Illumina Metagenomics workflow szerint [120].

3.3.5 Adatok kiértékelésének módszertana

3.3.5.1 Tisztított víz kémiai oxigénigényét meghatározó paraméterek azonosítása gépi tanulási módszerekkel

Gépi tanulási (ensemble) módszerek is alkalmazásra kerültek annak érdekében, hogy a rendelkezésemre álló hat évnnyi adatból meghatározzam, hogy a biológiai fokozatról elfolyó tisztított szennyvíz kémiai oxigénigényét, azaz azt, hogy ennek értéke a BAT szerint ajánlott 220 mg/l alatt vagy felett van, mely választott paraméterek határozzák meg. A befolyó oldalon ehhez a befolyó KOI-t (mg/l), a térfogati KOI terhelést ($\text{kg KOI/m}^3 \cdot \text{d}$), valamint a fajlagos iszapterhelést ($\text{kg KOI/kg MLVSS} \cdot \text{d}$) választottam ki. Három osztályozó modellt (Extreme Gradient Boosting (XGBoost), Random Forest (RaFo) és Gradient Boosting Machine (GBM)) alkalmaztunk Python környezetben, a scikit-learn, xgboost és lightgmb könyvtárak segítségével.

3.3.5.1.1 Adatfeldolgozás

Az elemzéshez rendelkezésre álló adatkészlet egy Excel fájlban volt tárolva, melyből először eltávolítottam a nem numerikus értékeket (például alulvonásokat, melyeket NaN-ra cseréltem), majd a hiányzó adatokat tartalmazó sorokat töröltem. Az így tisztított adatokat numerikus formátumba konvertáltam a további feldolgozáshoz.

A független változókat (X) a befolyó KOI, térfogati KOI terhelés és fajlagos iszapterhelés alkották, míg a célváltozó (y) a BAT szerinti 220 mg/l alatti vagy feletti állapotot reprezentálta, azaz a Status oszlop.

3.3.5.1.2 Adatok szétválasztása és standardizálása

Az adatokat véletlenszerűen, 80%-70% arányban tanító (train) és teszt (test) halmazra osztottam, fix random állapot (random_state=42) mellett az eredmények reprodukálhatósága érdekében.

A modellek stabilitása és a jellemzők különböző mérési egységei miatt a bemeneti változókat standardizáltam (nulla középérték és egységnyi szórás) a StandardScaler segítségével, amelyet csak a tanító adatokon illesztettem, majd ugyanazt az átalakítást alkalmaztam a teszt adatokra is.

3.3.5.1.3 Modellek létrehozása és tanítása

- **XGBoost:** Az alapértelmezett hiperparaméterekkel hoztam létre az XGBClassifier modellt, amely iteratív, gradiens alapú módszerrel építi fel a gyenge tanulókat (döntési fákat).
- **Random Forest:** Az RandomForestClassifier az alapértelmezett 100 fa használatával készült, melyek párhuzamosan, külön-külön tanulnak az adatokon és szavazással döntenek.
- **Gradient Boosting Machine:** A GradientBoostingClassifier egy másik boosting-alapú módszer, amely iteratíván csökkenti a hibát, szintén alapértelmezett beállításokkal.

Fontos megjegyezni, hogy a jelen elemzésben nem végeztem explicit hiperparaméter-hangolást (például grid search vagy random search), hanem az alapértelmezett paramétereket használtam. Ez azt jelenti, hogy a modellek további finomhangolásával még javítható lenne a teljesítmény.

3.3.5.1.4 Tesztelés és értékelés

A tanítási fázis után a modelleket a különálló teszt halmazon értékeltem, ahol a kimenet osztályát (220 mg/l alatt vagy felett) próbáltam megjósolni. Az értékelés során a pontosság (accuracy_score) mutatót alkalmaztam, amely a helyesen besorolt minták arányát mutatja.

3.3.5.1.5 Jellemzők fontosságának elemzése

Mindhárom modellből kinyertem a bemeneti változók fontosságát (feature_importances_), amely megmutatja, hogy az egyes paraméterek milyen mértékben járultak hozzá a döntésekhez. Ezt a fontosságot egy összehasonlító hőtérképen ábrázoltam, mely vizuálisan segít megérteni, mely paraméterek befolyásolják leginkább a KOI értéket.

3.3.5.2 Terhelési időszakok meghatározása

A terhelési időszakokat az ensemble módszerek alkalmazásának eredményeként kapott fő meghatározó paraméter idősoros adatai alapján állapítottam meg. Exponenciális simítást (pandas ewm package) követően változópont keresést (kernel change point detection) alkalmaztam (dinamikus programozás, ruptures package) [121]. Az algoritmusok paraméterbeállításait (exponenciális simítás esetén: span 45, dinamikus programozás esetén. min size 2, jump: default) úgy választottam meg, hogy három időszak különüljön el, melyeket a technológia üzemeltetése során tapasztaltak is megerősítettek. A három időszak a nagyterhelésű (I.), közepes terhelésű (II.) és kisterhelésű (III.) időszak elnevezést kapta.

3.3.5.3 Bakteriális közösség vizsgálata

A vizsgált időszak során vett összes (5 db) minta előfordulási gyakoriságát figyelembe vettem a korreláció analízis során, azonban a diverzitás értékek meghatározásához három, különböző terhelési időszakban vett minta adatait használtam fel. Meghatároztam a Shannon és Simpson indexeket (lásd 2.1.3 fejezet). A mikrobiológiai közösség diverzitásának változásait az egyes terhelési időszakok között Jaccard és Bray-Curtis disszimilitás mátrix, valamint Whittaker-féle rang abundancia görbe segítségével vizsgáltam (2.1.3 fejezet). A vizsgálataimat nemzetség (genus) szinten végeztem, mivel ennél alacsonyabb taxonómiai szinteken egyre nagyobb volt a génszekvenálási eredmények bizonytalansága. A baktériumközösség változásainak és kiválasztott befolyó szennyvíz jellemzők (KOI, TKN, fenolindex, SCN, H₂S) terhelésének az összefüggéseit lineáris regresszió analízis (Pearson és Spearman korrelációs koefficiens) segítségével vizsgáltam. A szennyvíztisztító technológiában tartott (kis iszapszaporulat révén kialakuló) extrém magas iszapkor fennállása következtében ezen kiválasztott paraméterek esetén az egyes mintavételi időpontokat megelőző 100 napnyi időablak napi mérési adatainak átlagát használtam.

3.4 Alkalmazott laboratóriumi eljárások

3.4.1 Membránszűrés

A biológiailag tisztított koksizolói szennyvízben maradó KOI csökkentésének vizsgálata során laboratóriumi méretben alkalmazott szűrők a 18. táblázat szerepelnek.

18. táblázat Laboratóriumi szűrési kísérletek során alkalmazott membrán típusok

Membrán anyaga	Szűrés	Gyártó, típus	Pórusméret	Átmérő
Kevert cellulóz- észter (MCE)	Mikroszűrés	Millipore S-Pak	0,45µm	Ø 47mm
	Ultraszűrés	MF-Millipore™	0,025 µm	Ø 47mm

3.4.2 Inert KOI mérés

3.4.2.1 KOI frakciók jelentősége

A szennyvíztisztítók számítógépes technológia-tervezéséhez szükségessé vált egyes összegző paraméterek különböző megközelítésű dekompozíciója is, különböző KOI frakciók meghatározása. Az összes KOI felbontható a szennyvíz biológiailag bontható és

inert (nem bontható) komponenseire, valamint szennyvízben található biomasszára (X_B). A biológiailag bontható és inert frakciók tovább bonthatók oldott (S_S , S_I) és lebegő (X_S , X_I) frakciókra is a 10. egyenlet szerint [34].

$$KOI_{T,INF} = S_I + S_S + X_I + X_S + X_B \quad (10)$$

ahol:	$KOI_{T,INF}$	Összes befolyó KOI
	S_I	Biológiailag inert oldott frakció
	S_S	Könnyen bontható oldott frakció
	X_I	Biológiailag inert lebegő frakció
	X_S	Lassan bontható lebegő frakció
	X_B	Biomassza

A biológiailag bonthatatlan frakció esetén megkülönböztethetünk oldott (S_I) és lebegő (X_I) komponenseket. A biokinetikai modellek feltételezése szerint a biológiai tisztítás körülményei között ez a két frakció változatlan marad a tisztítás során. Emellett a nyers szennyvízzel érkező oldott inert frakcióhoz a biológiai tevékenység eredményeként keletkező inert anyagcseretermékek is hozzáadódnak (technológiától, szennyvíz jellegétől függően változó mennyiségben) [122].

3.4.2.2 A vizsgált minták inert oldott KOI mérése

Az inert oldott KOI meghatározása Mamais és munkatársai (1993) [123] és Orhon és munkatársai (1994) [122] által kidolgozott módszerek kombinációjával történt. Ehhez a vizsgálathoz a 2018 áprilisi mintavételi kampányból hetente egy mintát használtam ("Elfolyó" mintavételi pont, 2. ábra, összesen 3 alkalom). Elsőként cink-szulfátos előkezeléssel eltávolítottam a mintában lévő lebegőanyagot [123] az alábbi lépések segítségével:

1. 100 g/l-es cink-szulfát oldat hozzáadása kevertetett mintához,
2. pH értéke beállítása 6 M NaOH oldattal,
3. ülepítés.

A cink-szulfátos előkezelésnek köszönhetően a felső, tiszta fázis áttetsző, lebegőanyagtól teljesen mentes, így az oldott inert KOI vizsgálatokhoz megfelelő kiindulás. Az oldott KOI biológiai bonthatóságát levegőztetett mini-bioreaktorokban vizsgáltam, amelyet az érintett szennyvíztisztító telepről származó eleveniszap kis mennyiségével (2,5 ml/500 ml) oltottam be. A pH beállítását (7,0-7,5) és a biológiai folyamatok megfelelő tápanyagellátását foszforsav hozzáadásával biztosítottam. A módszer alapja Orhon és társai [122] munkája, azonban esetemben a lebegő inert anyag vizsgálata nem volt indokolt (a későbbi 4.2. fejezetben bemutatásra kerülő kísérleti sorrend felépítés miatt). A reaktorokat 4 hétig üzemeltettem. A KOI méréshez szükséges mintavételt a kiindulási KOI mérést követően hetente egyszer végeztem el, a párolgási veszteség ioncserélt vízzel történő pótlását követően. A minták kémiai oxigénigényét 0,45 μ m pórusméretű membránszűrést követően mértem. A kísérlet összeállítása a 4. ábrán látható. A mért KOI eredményeket az idő függvényében ábrázolva követhető nyomon a biológiai tisztítást követően megmaradó KOI további biológiai bonthatósága.



4. ábra Inert KOI mérések a laboratóriumban.

3.4.3 Fizikai-kémiai utókezelési módszerek

A biológiai úton tisztított kokszolói szennyvíz minták fizikai-kémiai utókezelési kísérleteit főzőpohárban, 200 ml mintatérfogatban végeztem el, mágneses laboratóriumi keverő berendezés segítségével. Az egyes vegyszerek adagolásának mennyisége (és többféle vegyszer alkalmazása esetén azok hozzáadásának sorrendje) a 19. táblázat szerint történt. Az egyes kezeléseket követően a KOI meghatározáshoz történő mintavételt megelőzően a kezelés során képződött lebegőanyag ülepedését minden esetben megvártam, a mintavétel a felső, tiszta fázisból történt (ülepített KOI). A táblázatban látható kezelési módszerek közül a legeredményesebb (6. számú kezelés) került később többszöri ismételésre. Az eredményeket a 4.2.3. fejezet mutatja be.

19. táblázat A fizikai-kémiai utókezelések során alkalmazott vegyszerek és vegyszerdózisok.

Kezelés sorszáma	Alkalmazott vegyszerek	Vegyszer-dózisok	Kezelést követő pH
1.	FeCl ₃ (40m/m%)	0,12 ml/l	6,7
2.	FeCl ₃ (40m/m%) mésztej	0,25 ml/l 70 mg/l	7,9
3.	Aktív szén	400 mg/l	-
4.	Magnafloc®	0,5 ml/l	7,4
5.	FeCl ₃ (40m/m%) NaAl(OH) ₄ *	0,25 ml/l 0,2 ml/l	7,5
6.	FeCl ₃ NaAl(OH) ₄ *	0,5 ml/l 0,4 ml/l	7,6

* ~8% Al 25% NaOH oldatban

3.4.4 A vizsgált koksizolói szennyvíztisztító technológia idővonala

A könnyebb átláthatóság érdekében a nagyüzemi technológia hat vizsgált évében a doktori cselekményhez köthető főbb eseményeket a 5. ábrán, idővonalon is jelöltem. Az oszlopok jelölik a vizsgált időszak negyedéveit, feltüntetve, hogy mely terhelési időszakokba esnek. A sorok jelölik a különböző vizsgálatok céljával vett mintavételeket.

	2018				2019				2020				2021				2022				2023			
	Q				Q				Q				Q				Q				Q			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Terhelés	nagy								közepes												kicsi			
Kvalitatív GC/MS mintavétel		x																						
Kvantitatív GC/MS mintavétel																								
Génszekvenálás mintavétel					xx				x		x										x			
Fizikai-kémiai kísérlet mintavétel		x		x																	x			
Szűrési kísérletek mintavétel		x																						
Inert KOI mérések mintavétel		x																						

5. ábra A vizsgált technológia idővonala negyedévekre bontva.

4 Eredmények

4.1 Biológiai bonthatóság változása az eleveniszap adaptációjának következtében

A kutatás ezen részének célja az volt, hogy egy gyártási folyamat során keletkező aMDEA tartalmú szennyvízáram biológiai bonthatóságáról, annak a tervezett szennyvíztisztítási megoldásban történő kezelési lehetőségeiről adjon laboratóriumi vizsgálatokkal alátámasztott információkat. Elsőként gyors bonthatósági vizsgálatok elvégzése történt (BOI₅, OUR), majd szakaszos üzemű laboratóriumi méretű eleveniszapos reaktorban (SBR) folytatódtak a kísérletek.

4.1.1 A vizsgált anyag bonthatósága gyors bonthatósági mérések eredménye alapján

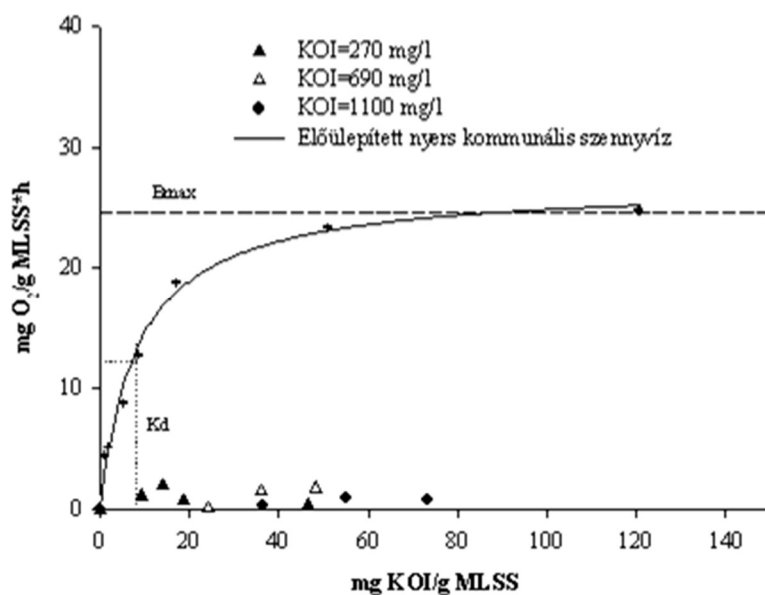
4.1.1.1 BOI mérések eredménye

A minta biokémiai oxigénigénye pH állítást, hígítást és eleveniszappal történő beoltást követően sem volt kimérhető többszöri próbálkozásra sem. Ez arra engedett következtetni, hogy az aMDEA önmagában, a biológia számára még nagyobb hígításban sem bontható.

4.1.1.2 OUR mérések eredménye

A 6. ábra a respiráció mérések eredményeit mutatja. A diagramon az iszap egységnyi szárazanyagára eső bontandó szerves anyag függvényében ábrázoltam az iszap szárazanyagra és egységnyi időre vonatkoztatott oxigénfogyasztását, mely egy fajlagos sebességértéket jelent. Minél jobban bontható az adott tápanyag, annál meredekebb a görbe kezdeti emelkedése (ezzel együtt K_d annál kisebb értéket vesz fel, mert a görbe annál gyorsabban éri el a maximumát).

A vizsgált aMDEA tartalmú mintából három különböző kémiai oxigénigényű hígítást készítettem. Az 1 100 mg KOI/l a telephelyi adatszolgáltatás alapján várható szennyezettségű aMDEA-s szennyvizet helyettesítette. A 690 mg KOI/l az általam mért töménységű oldatból készített 500 ppm töménységű oldatot jelentette. Emellett készítettem egy kisebb kémiai oxigénigényű oldatot is (270 mg/l), mellyel azt vizsgáltam, hogy az esetleges inhibíciós hatások csökkennek-e a hígítás következtében. A 6. ábrán látható, hogy egyik oldat sem mutat számottevő biológiai bonthatóságot, a pontokra egyenes sem illeszthető megfelelően. A mért oxigénfogyasztás gyakorlatilag a mérés hibahatárán belül mozog. Azonban fontos megjegyezni, hogy a mikroorganizmusokat nem mérgezi le az aMDEA, mivel az iszap endogén respirációja nem állt le a mérés folyamán, azonban az megállapítható, hogy ebben a formában az anyag biológiailag nem bontható. Referenciaként az ábrán feltüntettem a veszprémi szennyvíztisztító telep előülepített nyers szennyvizének ugyanezen telep iszapjával mért OUR görbáját, mint teljesen adaptálódott iszap számára kifejezett jól bontható tápanyag.



6. ábra Az oxigénfelvételi sebesség mérés eredményei nem adaptálódott iszappal.

4.1.2 A vizsgált anyag bonthatósága hosszú távú bonthatósági mérések eredménye alapján

A 3.2.1. fejezetben bemutatott szennyvízminőségekkel terhelt laboratóriumi reaktor üzemeltetése 5 fő szakaszra volt osztható, melyek közül az első 2 szakaszban folyamatosan adtam hozzá az egyes szennyvízáramokat a betápláláshoz. A 3. szakaszban érte el a reaktor a teljes terhelést, ekkor került elsőként feladásra az aMDEA is. Ezt követően megkezdődött az egyes szennyvízáramok elvétele, míg az utolsó időszakban már önmagában vizsgáltam az aMDEA bonthatóságát:

1. Adaptációs időszak (ipari szennyvíz 1.),
2. Beüzemelési időszak (ipari szennyvíz 1. és 2.),
3. Teljes terhelés időszaka (a telephelyen aktuálisan, és a tervezett technológia során keletkező összes szennyvíz típussal).
4. Növelt aMDEA terhelés időszaka (60% 500 ppm aMDEA és 40% lakossági szennyvíz),
5. Kizárólag aMDEA terhelés időszaka (100%-ban 500 ppm aMDEA került feladásra).

Az egyes szakaszokban az átlagos befolyó szennyvíz koncentrációkat a 20. táblázat mutatja. Az egyes szennyvízáramok minőségi változásaiból és a mennyiségi összetételből adódóan a befolyó szennyvíz minősége szakaszonként eltér. A harmadik szakasz továbbá két részre osztható, mivel az előtisztított ipari szennyvíz az egyes mintavételek esetén eltérő minőséget mutatott (elsősorban KOI tekintetében). A 3.a szakasz ezért a kisebb kémiai oxigénigényű betáplálással, míg a 3.b a nagyobb, valószínűleg a maximálisan várható terhelési érték közeli betáplálással üzemelő szakaszt jelenti.

20. táblázat A reaktorra befolyó szennyvíz jellemzői az egyes szakaszokban.

Szakasz	Idő- tartam nap	Feladott szennyvíz		pH	KOI homogén	KOI szűrt	NH ₄ -N	NO ₃ -N	TN	TOC	OP
				-	mg/l						
1.	20	Ipari 1.	100%	7,1	885	745	46	-	79	340	34
2.	40	Ipari 1.	86%	7,7	376	320	34	42	83	143	0
		Ipari 2.	14%								
3.a	40	Ipari 1	44%	7,5	350	300	23	34	67	95	0,4
		Ipari 2.	7%								
3.b		Lakossági	22%	7,5	740	705	21	40	95	244	1,6
		aMDEA	27%								
4.	17	aMDEA	60%	7,9	580	520	15	-	65	175	0,5
		Lakossági	40%								
5.	26	aMDEA	100%	10	810	800	1	-	70	260	2

A laboratóriumi reaktorban az átlagos iszapkoncentráció 2,7 g MLSS/l (1,5 g MLVSS/l) volt az ülepedés és tisztított szennyvíz elvétel megfelelősége érdekében, amely majdnem fele az üzemi gyakorlatban alkalmazott iszapkoncentrációnak. A fajlagos iszapterhelések (21. táblázat) azonban így is a lakossági szennyvizeknél megszokott értékeknél lényegesen kisebbnek adódtak, ami egyúttal kellő tartalékot is eredményezett a biológiailag nehezen bontható ipari részáramok esetében.

21. táblázat A reaktor terhelése az egyes szakaszokban.

Tápanyagok	1. szakasz	2. szakasz	3. szakasz		4. szakasz	5. szakasz
			a	b		
KOI, g KOI/g MLVSS*nap	0,32	0,14	0,13	0,27	0,13	0,20
KOI, kg/m ³ *nap	0,48	0,20	0,16	0,35	0,35	0,53
TN, g TN/g MLVSS*nap	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
TN, kg/m ³ *nap	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05

1. szakasz-Adaptációs időszak-20 nap

A kísérlet 1. szakasza a lakossági szennyvíztisztító telepről származó eleveniszap adaptációja érdekében került kialakításra. Ezen időtartam alatt az iszapnak lehetősége volt adaptálódni a specifikus tápanyag ellátottsághoz, azokhoz a szennyezőanyagokhoz, melyek a telephelyen keletkező legnagyobb részáramú, előtisztított ipari szennyvízben találhatók. Ebben az időszakban alacsonyabb hidraulikai terheléssel üzemelt a reaktor, a HRT 2,5 nap volt. KOI szempontjából elmondható, hogy az üzemelés ezen szakaszának kezdetekor az elfolyóban mind a homogén, mind a szűrt KOI viszonylag magas (200-250 mg/l) volt, azonban a második héten már sikerült a tisztított vízben a szűrt KOI-t 100 mg/l érték alá csökkenteni (7. ábra).

Az adaptációs időszakban a nitrifikáció nem működött, a reaktorban és az elfolyó vízben mintegy 90 mg/l ammónium koncentráció volt jelen. Ezt csak gondos pH szabályzással sikerült kisebb értékre csökkenteni. Mivel ilyen nagy ammónium koncentrációk esetén a reaktorban folyamatosan kialakuló 8-9-es pH értéken olyan mennyiségben van jelen szabad ammónia, hogy az a nitrifikáló mikroorganizmusokra toxikus, így csak folyamatos pH állítást követően (6-6,5 értékre) sikerült a nitrifikációt

beindítani. A következő vizsgálati szakaszban 1-2 hét alatt elfogyott az ammónium a reaktorból (8. ábra).

2. szakasz-Beüzemelés időszaka-40 nap

A kedvező eredmények ismeretében a reaktorra feladott szennyvízhez az adatszolgáltatás alapján a telephelyen keletkező mennyiségben, 1:7 arányban ammónium-nitrátos szennyvíz részarányt kevertem, és vizsgáltam együttes bonthatóságukat. Ebben a szakaszban kommunális szennyvizet nem kevertem a reaktorra táplált szennyvízbe. Ezt a döntést arra alapoztam, hogy korábbi vizsgálatok alapján a lakossági részarány szennyezettsége nem jelentős, a tisztítás hatásfokát várhatóan nem befolyásolja negatívan.

Ebben az üzemelési időszakban a homogén KOI stabilan 150 mg/l (vonatkozó határérték, mint elérendő cél) alatt, a szűrt KOI pedig 100 mg/l alatt volt, vagyis a reaktor szerves anyag eltávolító képessége nagyon jónak bizonyult (7. ábra).

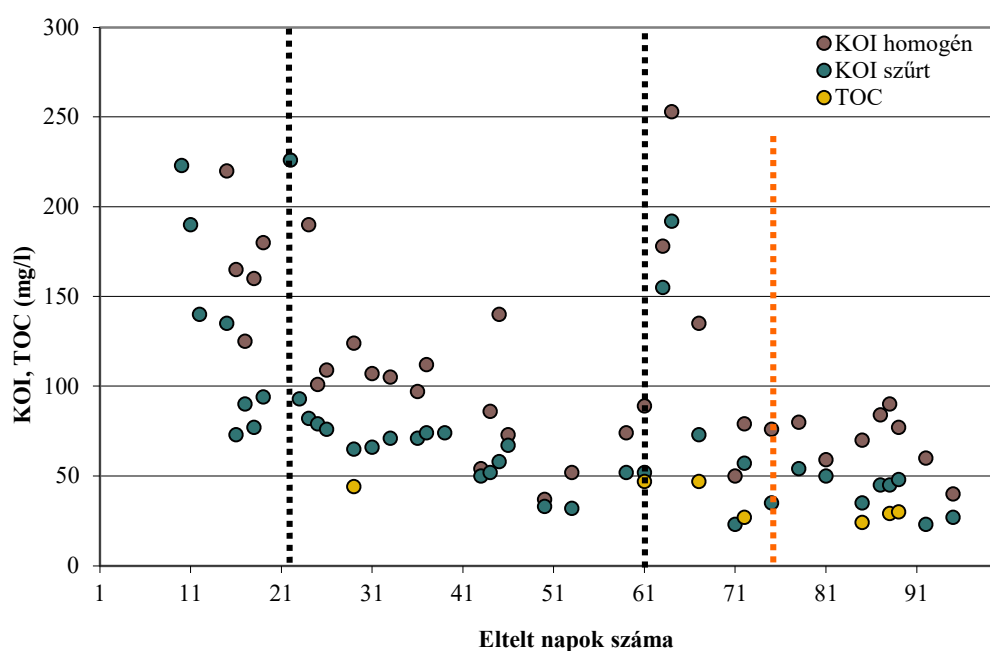
A nitrifikáció a 2. szakasz első két hetében láthatóan folyamatosan javult, majd az ammónium koncentráció az elfolyóban elérte a 0,5 mg/l alatti értéket, amit stabilan tartott is a kísérletek további szakaszában. Ekkor emeltem a reaktor hidraulikai terhelését, mellyel a HRT 1,5 napra csökkent. A pH szabályzást addig folytattam, amíg a nitrifikáció stabilan helyre nem állt, ezt követően a reaktor 9 körüli pH-n üzemelt szabályzás nélkül (amennyiben a nitrifikáció hatékonysága megfelelő, és a reaktorban nem dúsul fel az ammónium, úgy magas pH-n sem jelentkezik a szabad ammónia toxicitás). Az 8. ábra alapján elmondható, hogy a nitrát-nitrogén értékek viszonylag magasak az elfolyóban, mely két okra vezethető vissza. Az ammónium-nitrátos részarány bekeverésével a befolyó szennyvíznek is jelentős lett nitrát tartalma (~40 mg NO₃-N/l), és ez az amúgy is kevésnek mondható szerves tápanyaggal már olyan nitrát koncentrációt eredményezett, amely az anoxikus szakaszban fellépő szerves tápanyag hiány miatt nem kerülhetett denitrifikálásra. Az elfolyó nitrát-nitrogén koncentráció innentől fogva a kísérlet végéig stabilan 30 és 70 mg/l közötti tartományban mozgott (8. ábra). Tekintettel arra, hogy az összes szerves nitrogén határérték a gyári közös elfolyóra 50 mg/l, és a szennyvízben egyéb szerves nitrogén formák nem találhatók jelentős mértékben (<0,5 mg/l), a denitrifikáció hatásfokának nagyüzemi méretben történő javításával (anoxikus körülmények között könnyen bontható szerves tápanyag adagolásával) ez a határérték is könnyen teljesíthető.

3. szakasz-Teljes terhelés időszaka-40 nap

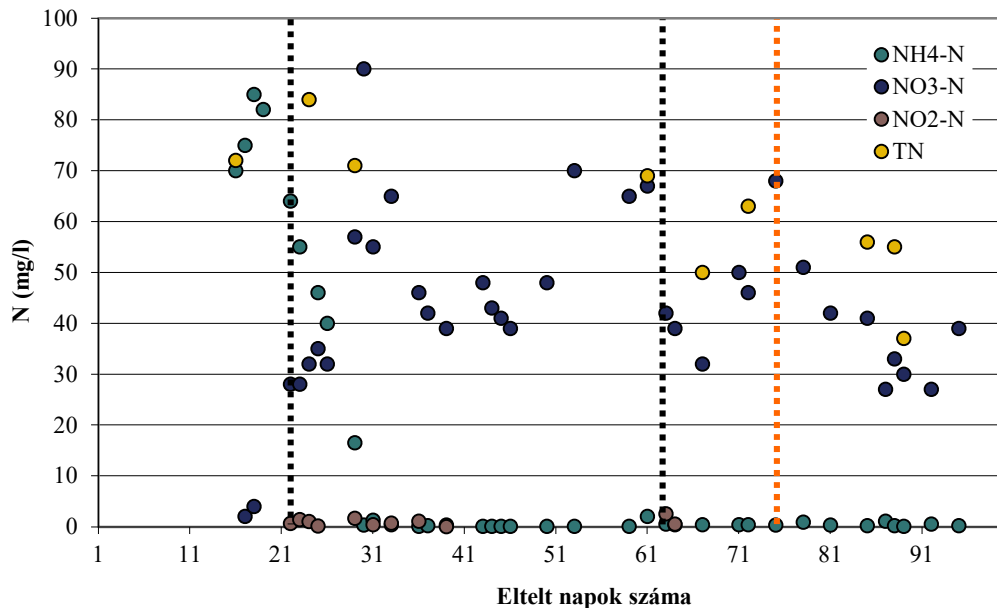
Miután a reaktorban a nitrifikáció és a szerves anyag eltávolítás is stabilizálódott, elkezdtem a reaktort a telephelyen jelentkező összes szennyvízárammal terhelni. A reaktort ekkor terheltem elsőként az aMDEA tartalmú szennyvízzel. A 7. ábrán látható módon ekkor egy hirtelen növekedés történt a reaktorról elfolyó tisztított víz kémiai oxigénigényében. A korábbi 50 mg/l körüli szűrt KOI 200 mg/l-re emelkedett, és az iszap ülepedése is romlott (ami a homogén KOI 100-ról 250 mg/l-re történő növekedésével is nyomon követhető volt, mely különbség a tisztított szennyvíz elfolyó lebegőanyag tartalmáról ad felvilágosítást). A hirtelen romlást követően a reaktor teljesítménye folyamatosan javult, és mintegy két hét alatt stabilizálódott a szerves anyag eltávolítás.

Ettől kezdve az elfolyóban a korábbihoz hasonlóan 100 mg/l alatti homogén, és 50 mg/l körüli szűrt KOI volt mérhető. A jól működő szerves anyag eltávolítást alátámasztja a TOC mérések eredménye is, mely szintén 50 mg/l alatti. A 3b szakaszban (amikor a reaktor fajlagos terhelése a töményebb befolyó szennyvíz miatt mintegy kétszeresére nőtt) nem változott az elfolyó KOI, ami arra utal, hogy nagyobb terhelések esetén is képes az adaptálódott iszap a megfelelő hatásfokú tisztításra.

Megállapíthattam, hogy a nitrogéneltávolításra az aMDEA tartalmú szennyvízáram feladása nem volt kimérhető hatással. A nitrifikáció hatékonysága nem romlott, továbbra is jól működött, a nitrát és összes nitrogén értékek a korábbi szakasszéval átlagban megegyeztek, sőt a denitrifikáció javulni is látszott, a TN a kísérleti időszak végére egyre jobban közelített az 50 mg/l-es határérték felé (8. ábra). Ez vélhetően a nagyobb fajlagos KOI terhelés miatt következett be, mivel így több szerves tápanyag állt rendelkezésre a denitrifikációhoz.



7. ábra Szerves anyag az elfolyóban (1-3. üzemeltetési szakasz).



8. ábra Nitrogénformák az elfolyóban (1-3. üzemeltetési szakasz).

Ha figyelembe vesszük a betáplált szennyvízben az aMDEA arányát, valamint annak szennyezőanyag koncentrációit (20. táblázat), kiszámítható, hogy amennyiben az aMDEA oldat szerves anyag és nitrogén tartalma a biológia számára bonthatatlan lett volna, abban az esetben:

- Az elfolyó KOI majdnem 200 mg/l-rel,
- Az elfolyó TOC 70 mg/l-rel,
- Az elfolyó TN pedig majdnem 20 mg/l-rel növekedett volna.

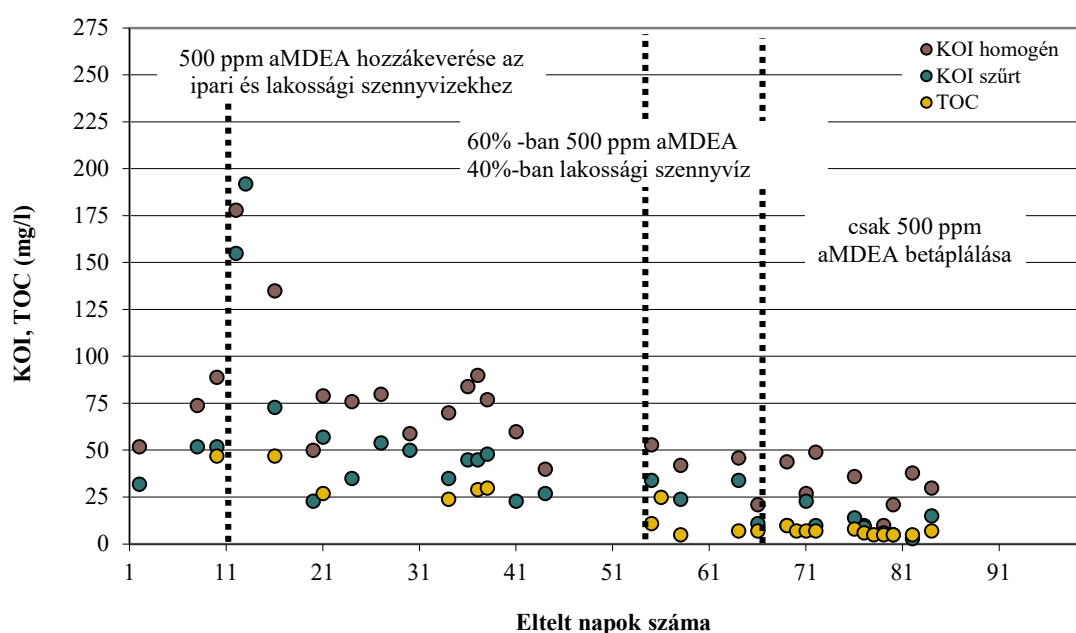
Mivel ezek a növekmények folyamatos üzemvitel esetén reaktorról elfolyó szennyvízben a biológiai adaptációt követően nem voltak tapasztalhatók, így cáfolják a korábbi, nem adaptálódott iszappal végzett gyors bonthatósági vizsgálatok eredményeit (melyek alapján az aMDEA tartalmú szennyvízáram biológiailag nem bontható).

4. szakasz-Növelt aMDEA terhelés időszak-17 nap

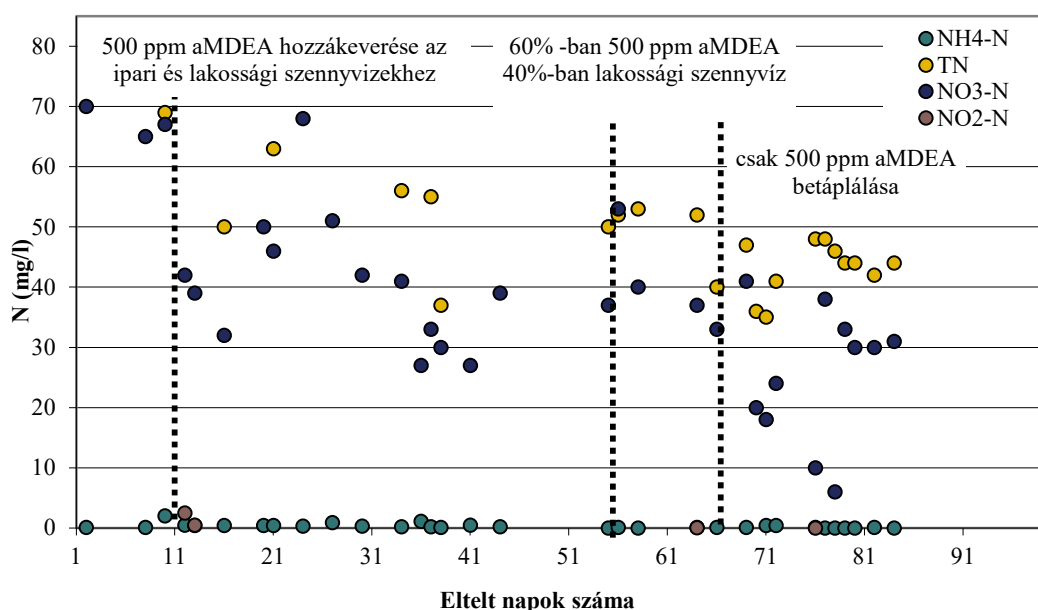
Az előző üzemeltetési periódusban elért eredmények alapján a következőkben a reaktorról fokozatosan elvettem az egyes szennyvízáramokat, amíg végül már csak az aMDEA maradt, melynek önmagában történő tisztíthatóságát kívántam megvizsgálni. Ennek érdekében a 4. üzemeltetési szakaszban ipari szennyvizet már nem adtam fel a reaktorra: 60%-ban 500 ppm aMDEA, valamint 40%-ban lakossági szennyvíz képezte a befolyó szennyvizet. A reaktorról elfolyó szennyvízben ekkor szerves anyag tekintetében nem történt növekedés (9.ábra), sőt a TOC tovább csökkent, 10 mg/l alá. A homogén KOI is tartotta az 50 mg/l körüli értéket, emellett a szűrt KOI 30-40 mg/l volt. Nitrogénformák tekintetében az egy darab kiugró, 50 mg/l körüli $\text{NO}_3\text{-N}$ értéktől eltekintve a nitrát-nitrogén 40 mg/l alatt, az összes nitrogén 50 mg/l körül volt, miközben az ammónium-nitrogén koncentráció továbbra sem emelkedett 1 mg/l fölé az elfolyóban (10.ábra).

5. szakasz-Kizárólag aMDEA terhelés időszaka-26 nap

A következő üzemeltetési szakaszban a lakossági szennyvíz feladását is megszüntettem, és kizárólag 500 ppm aMDEA oldatot adtam fel a reaktorra, melybe a biológia tápanyagszükségletének biztosításához trisót kevertem, mint foszfor forrás (2 mg P/l a betáplált szennyvízben). Az aMDEA-val történő üzemelési időszak alatt sem emelkedett a homogén KOI 50 mg/l fölé, sőt a szűrt KOI csökkent az elfolyóban, átlagban 20 mg/l alá (mérés kimutatási határa közeli értékek). A TOC mérések szintén azt támasztják alá, hogy az aMDEA oldat szerves anyag tartalma teljes egészében bontható biológiailag: a TOC átlagban 10 mg/l alatti volt (9.ábra). A nitrogénformákat tekintve a TN továbbra is 50 mg/l közelében mozgott, azonban ahogy megszűnt a reaktorra befolyó lakossági szennyvízből adódó-ammonium terhelés, a nitrát-nitrogén csökkenésnek indult, majd átlagosan 30 mg/l körüli értéken stabilizálódott (ingadozó értékek). Ugyanekkor a TN nem emelkedett jelentős mértékben, 45 mg/l érték közelében stabilizálódott, tehát valószínű, hogy a befolyó szerves N (70-80 mg/l) egy részét az iszap felveszi, másik részét a hidrolízist követően nitrifikálja, majd denitrifikálja a rendelkezésre álló szerves tápanyag segítségével (10.ábra).



9. ábra Szerves anyag az elfolyóban (3-5. üzemeltetési szakasz).

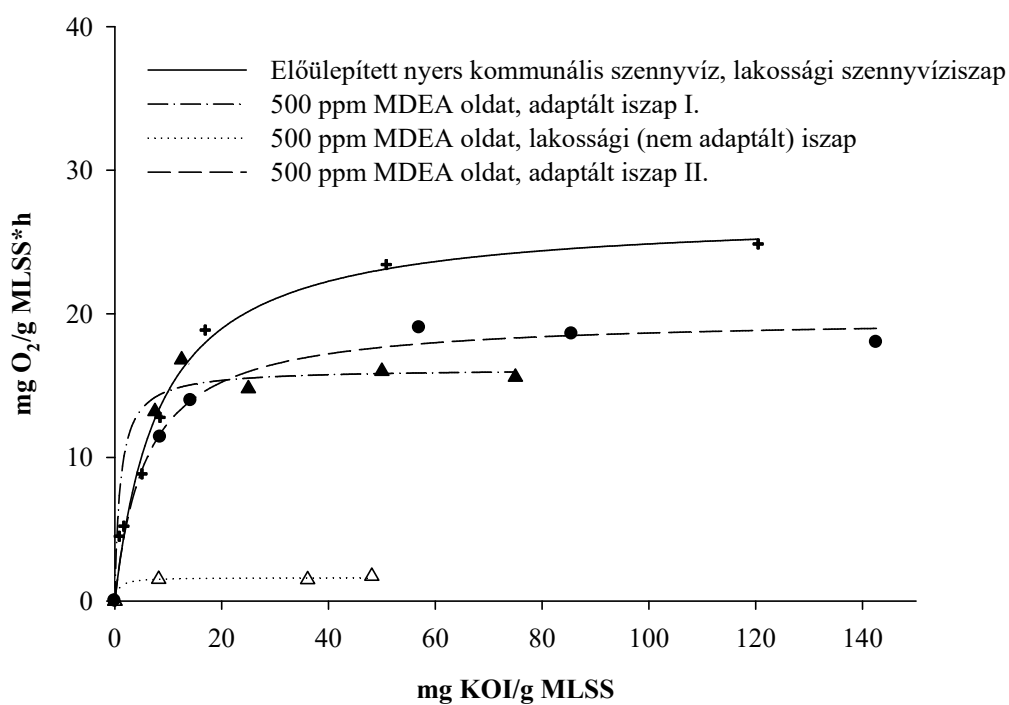


10. ábra Nitrogénformák az elfolyóban (3-5. üzemeltetési szakasz).

Összességében az aMDEA tartalmú szennyvízáram biológiai tisztításával kapcsolatban kijelenthető, hogy annak szerves anyag tartalma egy ahhoz adaptálódott biológiai számára szinte teljes egészében bontható, és nagy valószínűséggel szerves nitrogén tartalma is bontható, amennyiben megfelelő HRT áll rendelkezésre a szerves nitrogén hidrolíziséhez.

4.1.2.1 Adaptálódott iszappal ismételt OUR mérések eredménye

Az oxigénfelvételi sebesség méréseket megismételtem adaptálódott iszappal is, a 3. (adaptált iszap I.) és az 5. (adaptált iszap II.) kísérleti szakaszok végén, továbbá szemléltetésképpen ezúttal is feltüntettem a nyers lakossági előülepített szennyvíz görbáját az ugyanarról a telepről származó iszappal mérve. Emellett újra elvégeztem a mérést az 500 ppm aMDEA oldathoz nem adaptálódott lakossági szennyvíziszappal is (11. ábra). Mindkettő, 500 ppm aMDEA oldathoz adaptálódott iszappal végzett mérés maximuma jól közelíti az előülepített nyers kommunális szennyvíz görbéjének maximumát. A lakossági szennyvíz bonthatóságához képest mintegy 75% az adaptálódott iszap számára az 500 ppm aMDEA bonthatósága (22. táblázat). Ezzel szemben a lakossági (nem adaptálódott) iszappal végzett kontroll respirációmérés alapján az aMDEA továbbra is bonthatatlannak mondható.



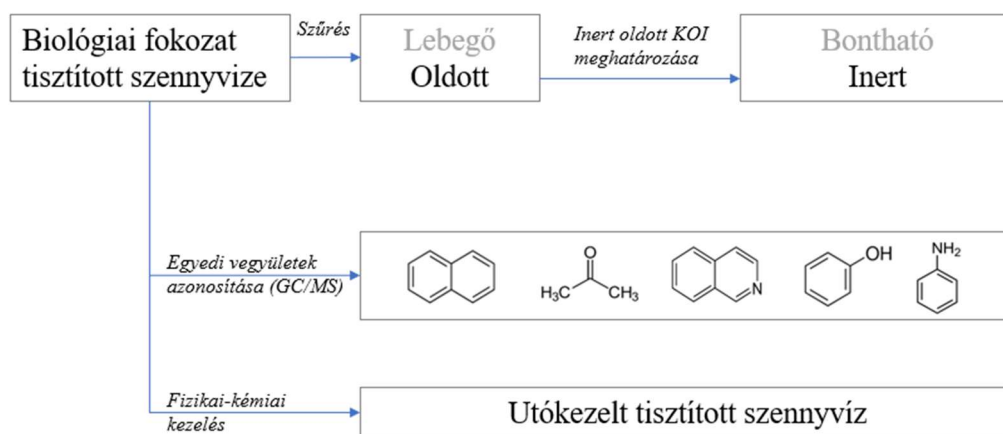
11. ábra Az oxigénfelvételi sebesség mérés eredményei adaptálódott eleveniszappal.

22. táblázat $B_{\max}$ és K_d értékei az OUR mérések során.

Vizsgált szennyvíz	$B_{\max}$ mg O_2 /g MLSS*óra	K_d mg KOI/g MLSS
500 ppm aMDEA, adaptált iszap I.	16,2	1,9
500 ppm aMDEA, lakossági (nem adaptált) iszap	1,5	0,8
500 ppm aMDEA, adaptált iszap II.	18,3	5,3
Előülepített nyers kommunális szennyvíz, lakossági iszap	23,2	6,9

4.2 A biológiai bonthatóság határai adaptálódott eleveniszappal üzemelő, optimalizált nagyüzemi kokszolói szennyvíztisztító technológiában

A nagyüzemi technológia a vizsgált időszakban (2018-2023) teljes mértékben optimalizált körülmények között működött, szigorú mérnöki felügyelet mellett. Ez azt is jelentette, hogy az elfolyó tisztított szennyvíz az összes vonatkozó határértéket teljesítette, mivel mind a szerves anyag eltávolítás, mind a nitrogéntávolítás az elérhető maximális hatékonysággal működött. Erről tanúskodik a tisztított víz ~0 mg/l ammónium koncentrációja, valamint a 39 mg/l-es összes nitrogén határérték teljesítése is. Azonban még ebben az állapotban is jóval meghaladta a biológiai fokozatról elfolyó tisztított víz KOI-ja a BAT ajánlás szerinti 220 mg/l értéket a 2018-2022 közötti időszakban. A 12. ábrán látható módokon jártam utána az okoknak és lehetséges megoldásoknak. Elsőként szűrési kísérleteket végeztem annak érdekében, hogy megállapítsam, a tisztított szennyvízben maradó KOI-t oldott vagy kolloid/lebegő anyag okozza. Ezt követően inert KOI méréseket végeztem az oldott frakcióra vonatkozóan, annak kiderítése céljából, hogy a KOI-t adó vegyületek biológiailag tovább bonthatók-e a hidraulikai tartózkodási idő biológiai tisztítási fokozaton belüli növelése esetén. Kiegészítésképpen elsőként kvalitatív, majd kvantitatív GC-MS vizsgálatok segítségével igyekeztem fényt deríteni arra, hogy a megmaradó KOI-t milyen vegyületek adják. Emellett megvizsgáltam a KOI mérést zavaró vegyületek esetleges hozzájárulását is a tisztított vízben mérhető KOI értékéhez. Végül számos fizikai-kémiai utókezelési módszert próbáltam ki, melyek közül a legjobb eredményt adó kezelést több különböző mintával, több különböző időpontban is elvégeztem.



12. ábra Tisztított szennyvízben maradó KOI csökkentési lehetőségének vizsgálati módszerei.

4.2.1 Szűrési kísérletek

Annak vizsgálata érdekében, hogy a biológiailag tisztított szennyvízben maradó KOI-t lebegőanyag vagy oldott anyag adja, továbbá a membránszűrés KOI eltávolítási hatékonyságának felderítése céljából, szűrési kísérleteket folytattam. Ennek során

mikroszűrés és ultraszűrés tartományba eső membránszűrőkön szűrtem át a vizsgált mintákat (lásd 3.4.1 fejezet). A szűrletek kémiai oxigénigényét a kiindulási minta kémiai oxigénigényéhez viszonyítva számítottam ki a szűrés hatékonyságát. A szűrés kísérletek során elért eredményeket a 23. táblázat mutatja be. Az egyes sorok színnel való kiemelésének magyarázata a 24. táblázatnál található.

23. táblázat Különböző pórusméretű szűrések KOI mérési eredményei, és a kiszámított tartományokba eső KOI a homogénhez képest (%).

Mintavétel dátuma	Minta száma	KOI				
		homogén	0,45 μm szűrt	<0,45 μm	0,025 μm szűrt	<0,025 μm
		mg/l	mg/l	%	mg/l	%
2018.03.19.	1	330	265	80	250	76
2018.03.20.	2	320	290	91	260	81
2018.03.21.	3	365	295	81	295	81
2018.03.22.	4	365	285	78	275	75
2018.03.23.	5	346	282	82	271	78
2018.04.02.	6	370	300	81	292	79
2018.04.03.	7	367	295	80	269	73
2018.04.04.	8	351	308	88	300	85
2018.04.05.	9	356	299	84	278	78
2018.04.06.	10	368	303	82	331	90
2018.04.09.	11	369	332	90	337	91
2018.04.10.	12	363	308	85	339	93
2018.04.11.	13	326	288	88	276	85
2018.04.12.	14	356	283	79	298	84
2018.04.13.	15	329	308	94	324	98
ÁTLAG		352	296	84	293	83
SZÓRÁS		18	15	5	29	7
MINIMUM		320	265	78	250	73
MAXIMUM		370	332	94	339	98
10% PERCENTILIS		327	282	79	264	75
90% PERCENTILIS		369	308	91	335	92

A 23. táblázat adatai alapján látható, hogy a biológiailag tisztított kokszolói szennyvíz kémiai oxigénigényének mekkora részét adják az egyes pórusméretekkel kijelölt tartományok. Átlagosan a homogén KOI-nak mintegy 84%-át adja a 0,45 μm alatti, valamint 83%-át a 0,025 μm alatti frakció. Mindezt átfordítva a szűrés KOI csökkentő hatására, a 24. táblázat szerinti értékek adódnak. Azaz a 0,45 μm pórusméretű membránszűrés során elérhető KOI csökkenés átlagosan 16% (minimum 6, maximum 22%), a 0,025 μm pórusméretű membránszűrés során elérhető KOI csökkenés pedig átlagosan 17% (minimum 2, maximum 27%) a homogén KOI-hoz viszonyítva.

24. táblázat A különböző pórusméretű szűrésekkel elért KOI csökkenés.

Minta	Átlagos KOI csökkenés ¹	KOI csökkenés a legjobb eredményeknél ²	KOI csökkenés a legrosszabb eredményeknél ³
homogén	352	365 367	329
0,45 µm	296 16%	285 - 22%	308 ⁴ 6%
0,025 µm	293 17%	- 269 27%	324 ⁴ 2%

¹ 23. táblázat átlag értékeiből számítva

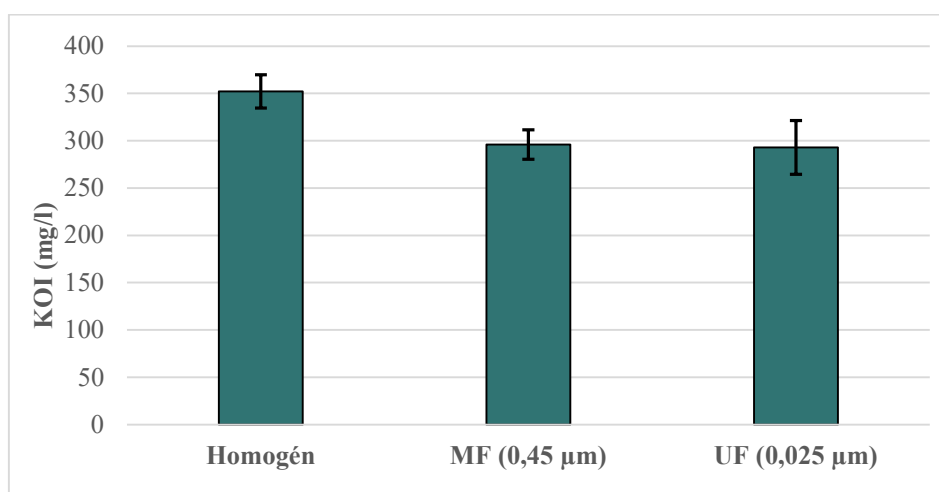
² 4. és 7. számú minta eredményeiből számítva (legjobb csökkenés 0,45 µm és 0,025 µm esetében két különböző mintát jelent)

³ 15. számú minta eredményeiből számítva (legrosszabb csökkenés 0,45 µm és 0,025 µm esetében ugyanazt a mintát jelenti)

⁴ A 15. számú minta esetében a 0,025 µm szűrés eredménye nagyobb, mint a 0,45 µm szűrésé, azonban ez nem egyedi jelenség, több minta esetében megfigyelhető volt, ami azt támasztja alá a mérés szórását is figyelembe véve, hogy a KOI-nak nagyon kis hányada esik 0,45 µm és 0,025 µm közé.

A 13. ábra grafikusán szemlélteti a szűrési kísérletek eredményeit, szórással együtt. Az eredmények arra engednek következtetni, hogy a biológiai úton tisztított kokszolói szennyvízben maradó KOI-nak csak igen kis része adódik lebegőanyagból, legnagyobb százalékban az oldott frakcióban mérhető KOI adja azt, mivel az ultraszűrés pórusméretűnek számító 0,025 µm szűrést követően is kimérhető az eredeti minta kémiai oxigénigényének 73-98%-a.

Az eredmények összhangban vannak más kutatók kisebb MWCO értékekkel végzett membránkísérleteivel. Kwiecińska és munkatársai [124] 20, 10 és 5 kDa vágási értékkel rendelkező poliéterszulfon membránokkal végeztek kísérleteket kokszolói szennyvizek előkezelése céljából, melynek során mindössze 27%-os KOI csökkenést tudtak elérni. Yang és társai [125] négy különböző kínai kokszolói szennyvíztisztító elfolyó szerves anyagát vizsgálták. Eredményeik alapján a molekulásúly eloszlás (főként aromás komponensekre vonatkozóan) 300-1 500 Da közé esett, függetlenül a kokszolt szénelegy összetételétől és a tisztítási technológia kialakításától. Ez a molekulaméret kizárólag nanoszűréssel lenne eltávolítható, ami irreális üzemeltetési költségeket jelentene.



13. ábra Szűrési kísérletek eredményei biológiailag tisztított kokszolói szennyvíz vonatkozásában (MF: mikroszűrés, UF: ultraszűrés).

A homogén, valamint az egyes membránszűrőkön átszűrt minták vizuális megjelenését (a 04.05.-ei minta esetében) szemléltetésképpen a 14. ábra mutatja.



14. ábra A különböző pórusméretű membránokon átszűrt minták a homogén mintához (bal szélső) viszonyítva.

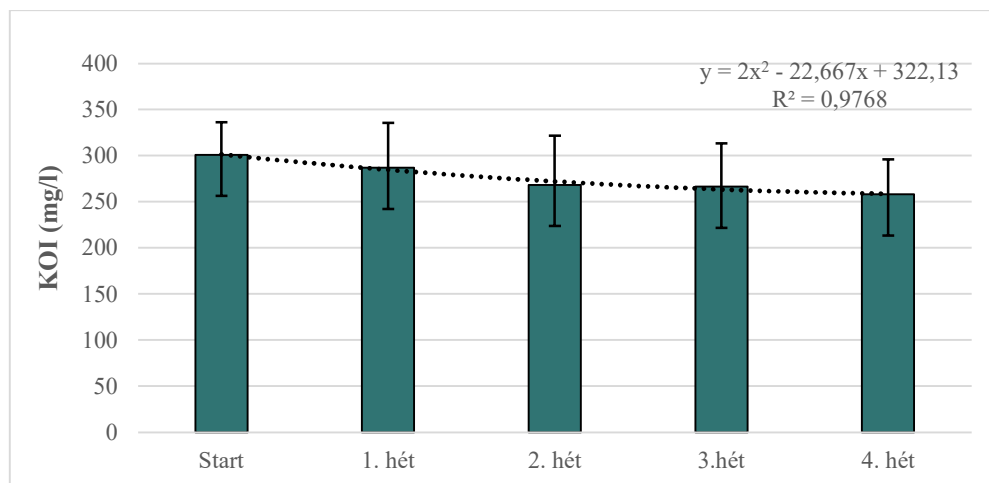
4.2.2 Inert oldott KOI mérések eredményei

Az inert oldott KOI meghatározás célja az volt, hogy fény derüljön arra, hogy a biológiailag tisztított kokszolói szennyvízben maradó KOI csökkenthető lenne-e a szennyvíztisztító technológiában a hidraulikai tartózkodási idő növelésével. A 4 hetes mérések eredményeit a 25. táblázat mutatja.

25. táblázat Inert KOI mérések eredményei.

Mintavétel dátuma	Mérés dátuma	Inert oldott KOI mg/l
2018.03.20	Kiindulás	260
2018.03.20	7. nap	231
2018.03.20	14. nap	207
2018.03.20	21. nap	224
2018.03.20	28. nap	216
2018.04.03	Kiindulás	320
2018.04.03	7. nap	310
2018.04.03	14. nap	294
2018.04.03	21. nap	258
2018.04.03	28. nap	290
2018.04.10	Kiindulás	323
2018.04.10	7. nap	320
2018.04.10	14. nap	304
2018.04.10	21. nap	317
2018.04.10	28. nap	268

Grafikusan a 15. ábra mutatja a vizsgált minták eredményeit, a szórásokat, valamint az adatokra illesztett görbe egyenletét az R^2 értékét is feltüntetve.



15. ábra Inert oldott KOI mérések eredményei.

A mintavételek heti gyakorisága alapján jól látható, hogy a hosszú tartózkodási idő ellenére sem volt jelentős a KOI csökkenés. A mért KOI csökkenés a 4. hét végére 35 ± 45 mg/l volt. Az összes közül a legalacsonyabb mért végső KOI értéke 216 mg/l volt, mely ugyan kevéssel, de az elérni kívánt 220 mg/l alatt van. A tisztított szennyvízben maradó KOI 82-96%-a nem bontható tovább biológiai úton, még úgy sem, hogy a nagyüzemi szennyvíztisztító technológia adaptálódott iszapjával történt a beoltás.

Ebből azt a következtetést vontam le, hogy a nagyüzemi technológiában a hidraulikai tartózkodási idő növelése (biológiai reaktortérfogat növelés) nem elegendő a BAT ajánlás szerinti 220 mg KOI/l érték eléréséhez, továbbá azt, hogy a biológiai fokozat önmagában, további utókezelési lépcső(k) nélkül, a jelenlegi befolyó szennyvízminőség mellett nem képes 220 mg/l alatti KOI elérésére. Ez egyúttal a kísérletek további irányát is meghatározta. Mivel a *4.2.1. fejezetben* már megbizonyosodtam arról, hogy a membrántechnológia nem lehet elégséges utókezelés, a fizikai-kémiai módszerek irányában vizsgáltam tovább.

4.2.3 Fizikai-kémiai utókezelési kísérletek eredményei

Fizikai-kémiai utókezelési kísérleteket mind a nagyterhelésű (2018 áprilisi, valamint 2018 novemberi mintavételek), mind a kisterhelésű (2022 decemberi mintavételek) időszakban végeztem a kokszolói szennyvíztisztító telep biológiai úton tisztított szennyvizével. Ilyen módon láthatóvá válik a fizikai-kémiai utókezelésnek a két szélsőséges időszak tisztított vizére, annak kémiai oxigénigényére gyakorolt hatása.

4.2.3.1 Nagyterhelésű időszak mintáival végzett kísérletek

A *26. táblázat* a *3.4.3. fejezet 19. táblázatában* bemutatott fizikai-kémiai utókezelési módszerek elvégzését követően mért KOI értékeit tartalmazza a 2018 áprilisi minták vonatkozásában. Látható, hogy az 5. és 6. módszer kiemelkedően jó eredményt hozott a többi kezeléshez képest, ezek közül is a 6. módszerrel sikerült a legnagyobb KOI csökkenést elérni (356 mg/l kiindulási KOI-t 166 mg/l-re sikerült csökkenteni, ami egyrészt 53%-os

csökkenést jelent, másrészt az elérni kívánt 220 mg/l BAT ajánlás szerinti értéket is nagy biztonsággal teljesíti).

26. táblázat A fizikai-kémiai utókezelési módszerekkel elért eredmények (2018.03.23.-ai minta).

	Alkalmazott vegyszerek	Vegyszer-dózisok	Kiindulási KOI mg/l	Kezeléssel elért KOI mg/l	Kezelést követő pH
1.	FeCl ₃ (40m/m%)	0,12 ml/l	346	278	6,7
2.	FeCl ₃ (40m/m%) mésztej	0,25 ml/l 70 mg/l	346	232	7,9
3.	Aktív szén	400 mg/l	346	250	-
4.	Magnafloc®	0,5 ml/l	346	302	7,4
5.	FeCl ₃ (40m/m%) NaAl(OH) ₄ *	0,25 ml/l 0,2 ml/l	367	181	7,5
6.	FeCl ₃ (40m/m%) NaAl(OH) ₄ *	0,5 ml/l 0,4 ml/l	356	166	7,6

* ~8% Al 25% NaOH oldatban

Kettő minta esetében mind az 5., mind a 6. módszerrel megtörtént az utókezelés. Ezeket az eredményeket a 27. táblázat mutatja be, a kezelt minták vizuális megjelenése pedig a 16. ábrán látható.

27. táblázat 5. és 6. kezelési módszer eredményei két minta esetében.

Minta száma	pH	FeCl ₃ ml/l (l/m ³)	FeCl ₃ adagolás utáni pH	AquaAl ml/l (l/m ³)	AquaAl adagolás utáni pH	KOI mg/l
19./1	7,5	0,25	5,9	0,2	7,5	181
19./2	7,5	0,5	4,4	0,4	6,8	166
20./1	7,5	0,25	6,5	0,2	8	204
20./2	7,5	0,5	4,7	0,4	8,1	188

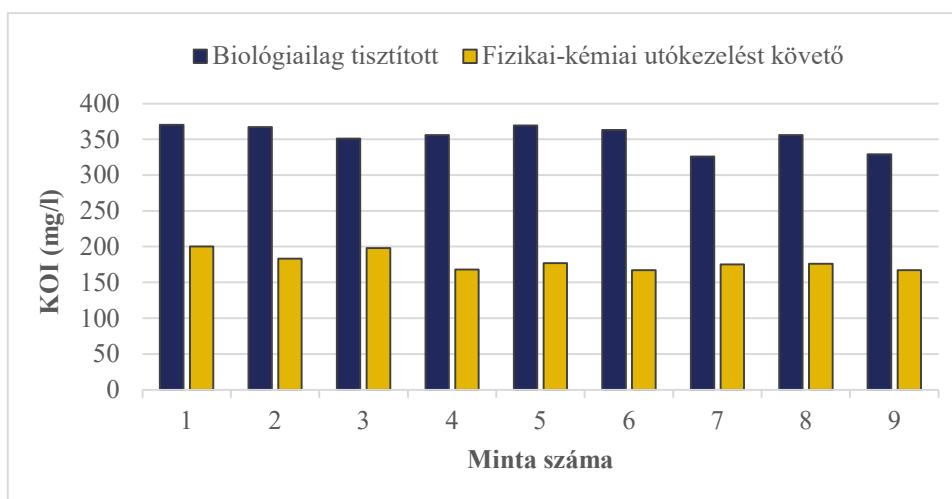


16. ábra 5. és 6. módszerrel kezelt minták ülepedést követően.

Ezt követően a kiemelkedően hatékony 6. számú módszerrel a 2018 áprilisi mintavételi sarzsból 9 db mintát, majd egy következő, novemberi sarzsból további 4 mintát kezeltem le. Az áprilisi minták esetén 354 ± 16 mg/l kiindulási KOI-t 179 ± 13 mg/l értékre sikerült csökkenteni, ami $49 \pm 3\%$ -os KOI csökkenést jelent, és minden esetben biztonsággal teljesíti a 220 mg/l értéket is. Ezeket az eredményeket a 28. táblázat tartalmazza, grafikusán pedig a 17. ábra szemlélteti.

28. táblázat 2018 áprilisi minták eredményei (legjobb módszerrel történő kezelés).

Mintavétel dátuma	Minta jele	Kiindulási KOI mg/l	Kezelést követően mért KOI mg/l	KOI csökkenés %
2018.04.02.	1	370	200	46
2018.04.03.	2	367	183	50
2018.04.04.	3	351	198	44
2018.04.05.	4	356	168	53
2018.04.09.	5	369	177	52
2018.04.10.	6	363	167	54
2018.04.11.	7	326	175	46
2018.04.12.	8	356	176	51
2018.04.13.	9	329	167	49
Átlag		354	179	49
Szórás		16	13	3
Minimum		326	167	44
Maximum		370	200	54



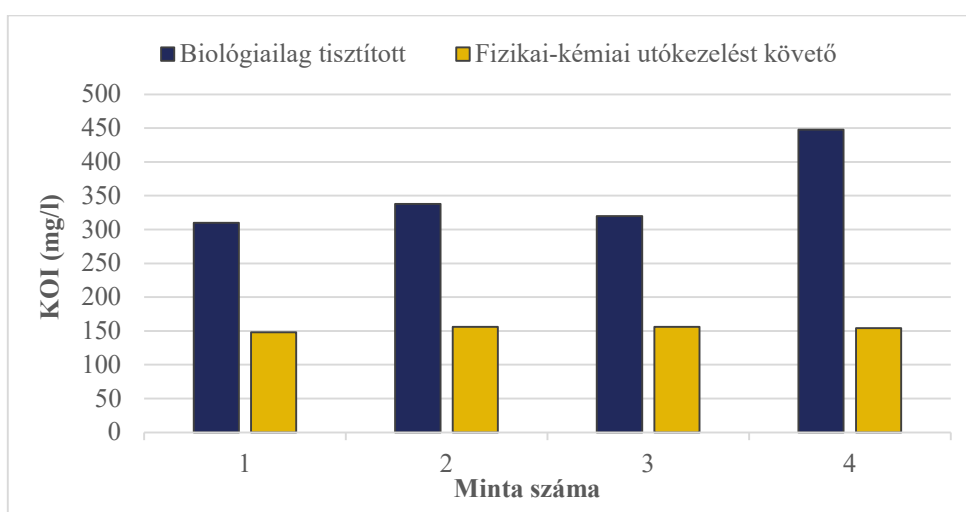
17. ábra Fizikai-kémiai utókezelések eredményei (6. módszer, 2018 áprilisi minták).

A 2018 novemberi minták között fordult elő kiugróan magas kémiai oxigénigényű tisztított víz minta (448 mg KOI/l) is. A 6. számú (legjobb) módszerrel, változatlan dózisok alkalmazásával ebben az esetben is biztonsággal sikerült 220 mg/l alá menni (elért KOI 154 mg/l), ami 66%-os KOI csökkenést jelent. A novemberi minták eredményeit a 29. táblázat mutatja be.

Grafikusan a 18. ábra szemlélteti a kiindulási és kezelt minták kémiai oxigénigénye közötti különbséget. Ezen minták esetében átlagosan 354 ± 64 mg/l kiindulási KOI-t sikerült 154 ± 4 mg/l értékre csökkenteni, minimum 51%-os, maximum 66%-os (átlagosan $56 \pm 7\%$) KOI eltávolítással.

29. táblázat A 2018 novemberi minták utókezelésének eredményei (6. módszer).

Mintavétel dátuma	Minta jele	Kiindulási KOI mg/l	Kezelést követően mért KOI mg/l	KOI csökkenés %
2018.10.30.	1	310	148	52
2018.11.01.	2	338	156	54
2018.11.03.	3	320	156	51
2018.11.08.	4	448	154	66
Átlag		354	154	56
Szórás		64	4	7
Minimum		310	148	51
Maximum		448	156	66

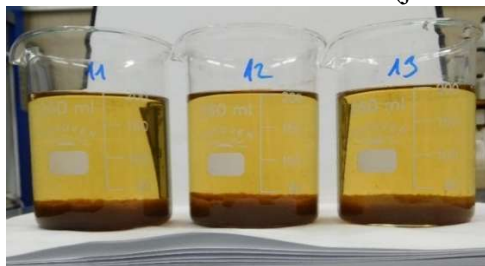


18. ábra Fizikai-kémiai utókezelések eredményei (6. módszer, novemberi minták).

A minták kezelés előtti, és az követő vizuális megjelenését, továbbá a kezelés során keletkező vegyszeres iszap mennyiségét a 19, 20, 21. ábra mutatja.



19. ábra Kiindulási tisztított víz (bal oldalt) és kezelt tisztított víz minta tiszta fázisa (jobb oldalt).



20. ábra Kezelt minták ~20 perc ülepedés után.



21. ábra Kezelt minták ~16 h ülepedés után (iszaptérfogat ~10%).

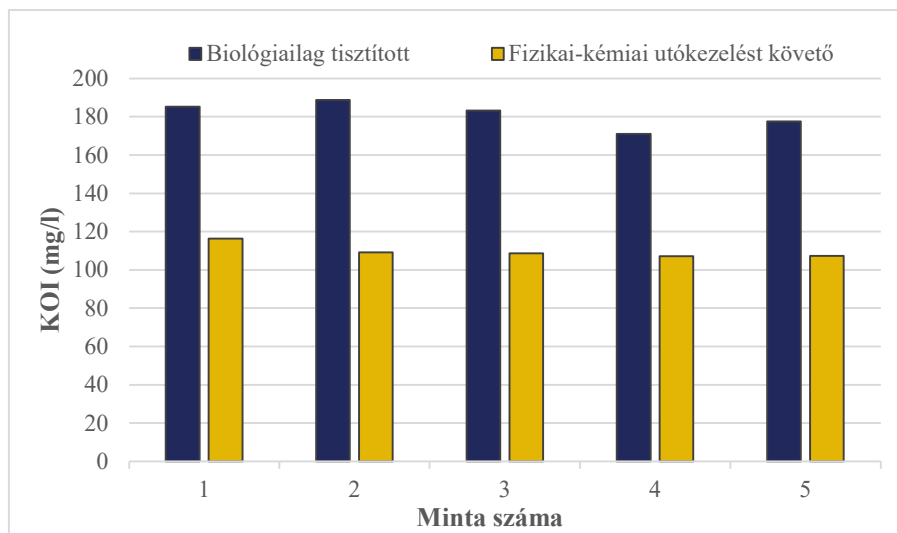
4.2.3.2 Kisterhelésű időszak mintáival végzett kísérletek

2022 decemberében a biológiai fokozatra érkező szennyvízminőség és mennyiség is jelentősen eltért a korábbi időszakokban tapasztalttól (3.2.2.3. fejezet, 15. táblázat). A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében a 30. táblázat nem kizárólag a 2022 decemberi minták eredményeit tartalmazza, hanem a nagyterhelésű időszak 2018 áprilisi mintáinak átlagos értékeit is, szórással együtt. A kisterhelésű időszak mintái esetén jóval alacsonyabb kiindulási értékekről (átlagosan 181 ± 7 mg/l) sikerült további $39 \pm 2\%$ csökkenést elérni, így a kezelt KOI értékeket 110 ± 4 mg/l-re sikerült csökkenteni, ami igen jelentős eredmény.

30. táblázat 2022 decemberi minták eredményei szintén a 6. kezelési módszerrel

Terhelés	Mintavétel dátuma	Minta száma	Kiindulási KOI mg/l	Kezelést követően mért KOI mg/l	KOI csökkenés %
NAGY I.	2018 áprilisi minták átlaga	9 db	354 ± 16	179 ± 13	49 ± 3
NAGY II:	2018 novemberi minták átlaga	4 db	354 ± 64	154 ± 4	56 ± 7
KICSI	2022. december 2.	1	185	116	37
	2022. december 5.	2	189	109	42
	2022. december 6.	3	183	109	41
	2022. december 7.	4	171	107	37
	2022. december 8.	5	178	107	40
Átlag (kis terhelés mintái)			181	110	39
Szórás			7	4	2
Minimum			171	107	37
Maximum			189	116	42

Az eredményeket grafikusán a 22. ábra szemlélteti, a kezelt minták vizuális megjelenését pedig a 23. ábra mutatja.



22. ábra A 2022 decemberi kezelt minták eredményei a 6. kezelési módszerrel.



23. ábra A 2022 decemberi kezelt minták vizuális megjelenése

Az elvégzett kísérletek eredményei alapján biológiai úton tisztított kocszolói szennyvizek fizikai-kémiai utókezelésével további 39-56% -os KOI csökkenés érhető el, továbbá a BAT ajánlás szerinti 220 mg KOI/l érték nagy biztonsággal teljesíthető még 448 mg KOI/l kiindulási érték esetén is.

4.2.4 Azonosított egyedi szerves vegyületek

4.2.4.1 Kvalitatív vizsgálatok eredményei

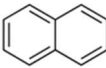
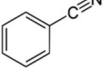
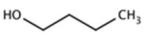
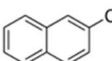
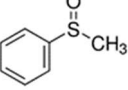
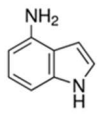
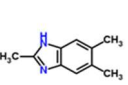
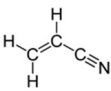
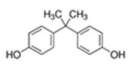
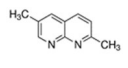
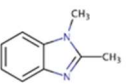
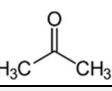
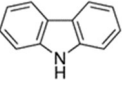
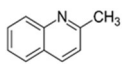
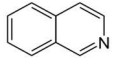
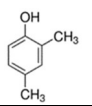
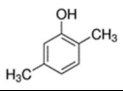
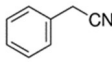
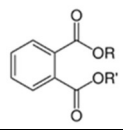
Annak érdekében, hogy fény derüljön arra, hogy a tisztított szennyvízben milyen, KOI-t adó vegyületek maradnak, GC/MS vizsgálatok is elvégzésre kerültek a nagyterhelésű időszakból. Mivel az első esetben kvalitatív mérések elvégzésére volt csak lehetőség, az egyes azonosított vegyületek mennyiségét a görbe alatti terület nagyságával tudtam közelíteni. Ennek viszonylagos pontatlansága miatt 5 kategóriát definiáltam, mellyel az egyes vegyületek eltávolítási hatékonysága összevethetővé vált. Mindegyik esetben a biológiai tisztítási fokozatra érkező (befolyó) és a biológiailag tisztított elfolyó szennyvíz került összehasonlításra.

31. táblázat Definiált eltávolítási hatékonyság kategóriák egyedi szerves vegyületek vonatkozásában kvalitatív GC/MS mérések eredményeinek kiértékeléséhez.

Eltávolítási hatékonyság	Magyarázat
Elhanyagolható	Adott szerves vegyület mind a befolyó, mind az elfolyó szennyvízben kimutatható volt, közel ugyanolyan mennyiségben.
Részleges	Adott szerves vegyület mind a befolyó, mind az elfolyó szennyvízben kimutatható volt, nem egyértelmű, hogy történt-e eltávolítás.
Számottevő	Adott szerves vegyület mind a befolyó, mind az elfolyó szennyvízben kimutatható volt, azonban számottevő mennyiség eltávolításra került.
Jelentős	Adott szerves vegyület mind a befolyó, mind az elfolyó szennyvízben kimutatható volt, azonban az elfolyó szennyvízben csak nyomokban.
Teljes	Adott szerves vegyület kimutatható volt a befolyó szennyvízben, az elfolyó szennyvízben azonban nem.

A 32. táblázat az azonosított egyedi szerves vegyületeket, azok nevét, szerkezeti képletét és a 31. táblázat alapján besorolt eltávolítási hatékonyságot mutatja, a könnyebb áttekinthetőség kedvéért a szürke szín árnyalataival is jelölve. Bizonyos vegyületek esetében az eleveniszapos biológiai fokozat eltávolítási hatékonyság teljes, ezek főként nagy molekulatömegű, összetett vegyületek (pl. izokinolin, 2-metil-kinolin, o-toluidin, o-krezol, 2,4-dimetil-fenol, 2,5-dimetil-fenol, benzil-nitril, ftalát-észter). Jelentős eltávolítási hatékonyság volt tapasztalható számos, különböző funkciós csoporttal rendelkező ciklusos és policiklusos aromás szénhidrogén esetében (pl. 2,5,6-trimetil-benzimidazol, 1,3,5-cikloheptatrién, biszfenol A, 2,6-dimetil-1,8-naftidrin, 1,2-dimetil-benzimidazol, karbazol, indol, kinolin, anilin). Ezzel szemben a diklórmétán eltávolítási hatékonysága gyakorlatilag elhanyagolható volt. Néhány jóval kevésbé komplex vegyület esetén csak részleges eltávolítási hatékonyságot tapasztaltam, például a butanol esetében (fontos ugyanakkor megemlíteni, hogy összesen egy mintában volt kimérhető ez a vegyület).

32. táblázat Eltávolítási hatékonyság az egyedi szerves vegyületek vonatkozásában kvalitatív GC/MS mérések eredményei alapján.

Azonosított szerves vegyületek							
Név	Diklórmetán	Naftalin	Benzonitril	1-metil-naftalin	1-butanol	2-metil-naftalin	Metil-fenil-szulfoxid
Szerk. képlet							
Eltávolítás	elhanyagolható	részleges	részleges	részleges	részleges	számottevő	számottevő
Név	4-amino-indol	2,5,6-trimetil-benzimidazol	Akrilnitril	1,3,5-ciklohepta-trién	Biszfénol A	2,6-dimetil-1,8-nafthidrin	1,2-dimetil-benzimidazol
Szerk. képlet							
Eltávolítás	számottevő	jelentős	jelentős	jelentős	jelentős	jelentős	jelentős
Név	Aceton	Karbazol	Indol	Kinolin	Anilin	Fenol	2-metil-kinolin
Szerk. képlet							
Eltávolítás	jelentős	jelentős	jelentős	jelentős	jelentős	jelentős	teljes
Név	Izokinolin	O-toluidin	O-krezol	2,4-dimetil-fenol	2,5-dimetil-fenol	Benzil-nitril	Ftalát-észter
Szerk. képlet							
Eltávolítás	teljes	teljes	teljes	teljes	teljes	teljes	teljes

Az eredmények összhangban vannak Zhang és munkatársai [126] által tapasztaltakkal, akik szintén számos komplex, nagy molekulású vegyület esetében tapasztaltak teljes eltávolítási hatékonyságot, ugyanakkor kevésbé összetett vegyületek eltávolítása nem, vagy csak részlegesen történt meg. Az általam vizsgált kvalitatív kromatogramok alapján egy esetben sem jelentkezett olyan új csúcs, amely a befolyó mintában nem, csak az elfolyóban volt megtalálható. Ez arra enged következtetni, hogy a befolyó szennyvízben azonosított összetett vegyületek biodegradációja az eredeti mintában is azonosított vegyületek valamelyikévé történő átalakulással jár. Például az aceton, vagy a butanol esetében lehetséges, hogy ezen vegyületek közti termékek más, összetett szerves vegyületek lebomlása során.

A diklór-metán az egyetlen az azonosított vegyületek közül, mely klórt tartalmaz. Mivel az összetettebb vegyületek között sem volt azonosítható más egyéb klórtartalmú vegyület, így szinte kizárható, hogy a metil-klorid közti terméként képződjön. Ezen felül, mivel a befolyó és az elfolyó szennyvízben hasonló mennyiségben volt kimutatható, biodegradációja elhanyagolható.

Az eredmények értékelése során fontos megjegyezni, hogy a kocszói szennyvíz minőségét alapjaiban határozza meg a kocszósra összeállított szénelegy összetétele, valamint a kamrák aktuális üzemeltetési körülményei [127]. Saját eredményeimet a Smol

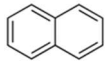
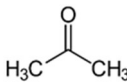
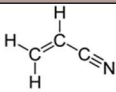
és munkatársai [128] által azonosított egyedi szerves vegyületekkel összehasonlítva egyedül a naftalin az, amely mindkét vizsgált kocszólói szennyvízben megtalálható.

4.2.4.2 Kvantitatív vizsgálatok eredményei

Lehetőségem nyílt egy későbbi időpontban kvantitatív mérések elvégzésére is, négy kiválasztott vegyület esetében, szintén a nagyterhelésű időszakban. Az eredményeket a 33. táblázat tartalmazza. A négy kiválasztott vegyület négy különböző nagyságrendben volt kimérhető a biológiára érkező szennyvízben. Közülük egy részlegesen (naftalin), három pedig jelentős mértékben (aceton, 2-propén-nitril, indol) kerül eltávolításra biológiai úton a kvalitatív vizsgálatok eredményei alapján.

A legalacsonyabb koncentráció tartományban mérhető komponens a naftalin volt. 0,26-1,68 µg/l közötti befolyó koncentrációhoz 0,22-1,36 µg/l elfolyó koncentráció értékek társultak. Egy esetben az elfolyóban mért koncentráció magasabb volt, mint a befolyó, így az eltávolítási hatékonyság nem értelmezhető a hagyományos módon (előfordulhat azonban, hogy egy összetettebb, többgyűrűs vegyület, vagy egy funkciós csoport vonatkozásában eltérő-pl. metil-naftalin-bomlása közben keletkezett naftalin, mint közti termék). A másik két mintában mért értékek alapján 42 illetve 82%-os (átlagosan 65,5%) eltávolítási hatékonyság számítható a naftalin vonatkozásában. Az aceton 11,21-13,84 µg/l között volt mérhető a befolyó szennyvízben, az elfolyó tisztított szennyvízben pedig 0-33,02 µg/l között. A kiugró 33,02 µg/l érték szintén valószínűsíthetően közti terméként történő keletkezés következtében fordulhatott elő. A másik két mintában mért értékek alapján átlagosan 64% az eltávolítási hatékonyság (azonban ez átlag a 27% és a 100% értékekből adódott, így félrevezető lehet). A 2-propén-nitril 77,51-145,72 µg/l között volt kimérhető a befolyó szennyvízben, az elfolyó szennyvízben pedig 11,28-29,4 µg/l között. Ezekből az adatokból 62-92% közötti (átlagosan 79%) eltávolítási hatékonyság adódik. A legmagasabb koncentrációtartományban az indol volt mérhető. A befolyó szennyvízben 16 934-29 711 µg/l között (16,93-29,71 mg/l). A tisztított vízben két minta esetében kimutatási határ alatt, egy esetben pedig 113,53 µg/l értékkel volt detektálható az indol, melynek így messze a legjobbnak adódik az eltávolítási hatékonysága (átlagosan 99,7%).

33. táblázat Eltávolítási hatékonyság az egyedi szerves vegyületek vonatkozásában kvantitatív GC/MS vizsgálatok alapján.

Vegyület	Kvalitatív eltávolítási kategória	Szerkezeti képlet	Befolyó μg/l	Elfolyó μg/l	Eltávolítási hatékonyság %
Naftalin	részleges		0,26	1,36	n.é.
			1,68	0,31	82
			0,43	0,22	49
ÁTLAG			0,79	0,63	66
Aceton	jelentős		12,53	n.d.	100
			11,21	33,02	n.é.
			13,84	10,06	27
ÁTLAG			12,53	14,36	64
Akrilnitril	jelentős		93,38	14,54	84
			77,51	29,40	62
			145,72	11,28	92
ÁTLAG			105,54	18,41	79
Indol	jelentős		16 934	113,53	99
			22 735	n.d.	100
			29 711	n.d.	100
ÁTLAG			23 127	37,8	100

n.é. nem értelmezhető (az elfolyóban mért koncentráció magasabb, mint a befolyó)

n.d. kimutatási határ alatti érték volt mérhető

Ahhoz, hogy a mért koncentrációk alapján a tisztított víz kémiai oxigénigényéhez történő hozzájárulást értelmezni lehessen, a mért komponensek oxidációs egyenletei alapján történő KOI faktor meghatározást volt szükséges elvégezni, melyet az alábbiakban mutatok be (34. táblázat). A számításokhoz adott komponens maximális mért koncentrációját vettem alapul, mely alapján kijelenthető, hogy összesen maximálisan 0,49 mg/l-nyi KOI-t adnak az azonosított, kvantitatív módon kimért vegyületek a tisztított víz kémiai oxigénigényéből.

34. táblázat KOI faktor, és a maximálisan adódó KOI értékének számítás a mért vegyületek koncentrációja alapján a tisztított vízben.

Név	Összeg-képlet, moláris tömeg	Egyenlet és számítás	KOI faktor (g O ₂ / g)	Mért max. konc. (μg/l)	Számított KOI a tisztított vízben (μg/l)
Naftalin	C ₁₀ H ₈	C ₁₀ H ₈ + 12 O ₂ = 10 CO ₂ + 4 H ₂ O	386 /		
	M (g/mol)	128,17 32 44 18	128,17 =	1,36	3,01*1,36 =
	Σ g	128,17 386 440 72	3,01		4,01
Aceton	C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₆ O + 4 O ₂ = 3 CO ₂ + 3 H ₂ O	128 /		
	M (g/mol)	58,08 32 44 18	58,08 =	33,02	33,02*2,2 =
	Σ g	58,08 128 132 54	2,2		72,64
Akrilnitril	C ₃ H ₃ N	2 C ₃ H ₃ N + 9,5 O ₂ = 6 CO ₂ + 3 H ₂ O + 2 NO ₂	304 /		
	M (g/mol)	53,06 32 44 18 46	106,12 =	29,4	29,4*2,86 =
	Σ g	106,12 304	2,86		84,08
Indol	C ₈ H ₇ N	2 C ₈ H ₇ N + 21,5 O ₂ = 16 CO ₂ + 7 H ₂ O + 2 NO ₂	688 /		
	M (g/mol)	117,15 32 44 18 46	234,3 =	113,53	113,53*2,94 =
	Σ g	234,3 688	2,94		333,78
			Összesen maximális KOI a tisztított vízben (μg/l)		494,51
			Összesen maximális KOI a tisztított vízben (mg/l)		0,49

4.2.5 KOI mérést zavaró szerves anyagok

A KOI mérést több szerves ion is zavarhatja, melyek számba vétele fontos volt ahhoz, hogy a tisztított vízben maradó KOI megfelelően értelmezhető legyen. A KOI mérés egy igen erőteljes oxidációs reakción alapul, mely során kénsavas közegben ezüst-szulfát katalizátor jelenlétében kálium-dikromáttal forraljuk a vizsgálandó mintát, így oxidálva a jelenlévő szerves anyagok nagyrészt [129]. Általánosságban véve azok a vegyületek zavarhatják a mérést, melyek a forró kénsavas-kálium-dikromátos közegben szintén oxidálódnak, vagy valamilyen módon reakcióba lépnek az alkalmazott katalizátorral.

KOI mérésre vonatkozóan hazánkban jelenleg négy szabvány leirat ismert, melyekben a kálium-dikromátos módszer kifejtésre kerül. Ezek közül 2024 óta kizárólag a legfrissebb érvényes (MSZ 6096:2024 Vízminőség. A kémiai oxigénigény meghatározása kálium-dikromátos módszerrel), a korábbi három szabvány visszavonásra került. Mind a négy szabványból kigyűjtöttem a zavaró anyagokat, és táblázatos formában (*1. számú Melléklet*) mutatom be a könnyebb áttekinthetőség kedvéért.

Negatív hibát azok a vegyületek okozhatnak, melyek oxidációja nem tud megtörténni a mérés során előírt reakciókörülmények között (például piridin, kvaterner nitrogénvegyületek), továbbá azok a vízzel nem elegyedő illékony vegyületek, melyek a mérés során a gázfázisba kerülhetnek [15].

A biológiáról elfolyó tisztított víz vonatkozásában 4 olyan szerves ion került kiválasztásra, melyek közül kettő (bromid, jodid) három különböző alkalommal volt mérve a tisztított vízben, másik kettő pedig (rodanid, cianid) napi rendszerességgel került mérésre.

A kiválasztott komponenseknek a *34. táblázatban* bemutatott módon számítottam ki a KOI faktorát, saját oxidációs egyenletük alapján. A kapott faktorok segítségével, az adott ion mért koncentrációjának ismeretében számítható a KOI azon értéke, melyet a mérés során fellépő pozitív hiba adhat (*35. táblázat*). A számítás alapján a bemutatott komponensek a tisztított vízben mérhető kémiai oxigénigényből 15,99-19,33 mg/l értékért lehetnek felelősek, amennyiben pozitív hibát adnak. Százalékosan ez a 2018 áprilisi minták átlagos, 354 mg/l KOI értékéhez viszonyítva 4,5-5,5%. Ez az érték összevetve a kvantitatív GC/MS vizsgálatok eredményeként kapott, maximum 0,49 mg/l KOI értékkel (0,14%), jóval nagyobb jelentőséggel bír a tisztított víz kémiai oxigénigényében. Fontos megjegyezni, hogy bár nem volt lehetőség olyan mérés elvégzésére, melynek során ugyanazon a napon, ugyanabból a mintából ezek a kiválasztott szerves ionok és az egyedi szerves vegyületek együttesen meghatározásra kerültek volna, a kapott hibák százalékos mértéke (4,5 – 5,5%) nem módosítja jelentősen az elfolyó vízminőségről alkotott következtetéseket.

35. táblázat A biológiailag tisztított vízben mérhető szerves komponensek.

Komponens	Br ⁻	I ⁻	SCN ⁻	CN ⁻	Összesen
Mért értékek (mg/l)	12,0-12,5	2,6-2,8	3,2 ± 0,2*	2,9 ± 0,5*	-
KOI faktor (g O ₂ / g)	0,4	0,13	1,65	2,46	-
KOI (mg/l)	4,8-5,0	0,34-0,36	5,28 ± 0,33	7,13 ± 1,23	15,99-19,33
Mérési alkalmak száma	3	3	minden nap	minden nap	-

* 2018.03.19.-2018.04.13. mintavételi időszak napi méréseinek átlaga és szórása

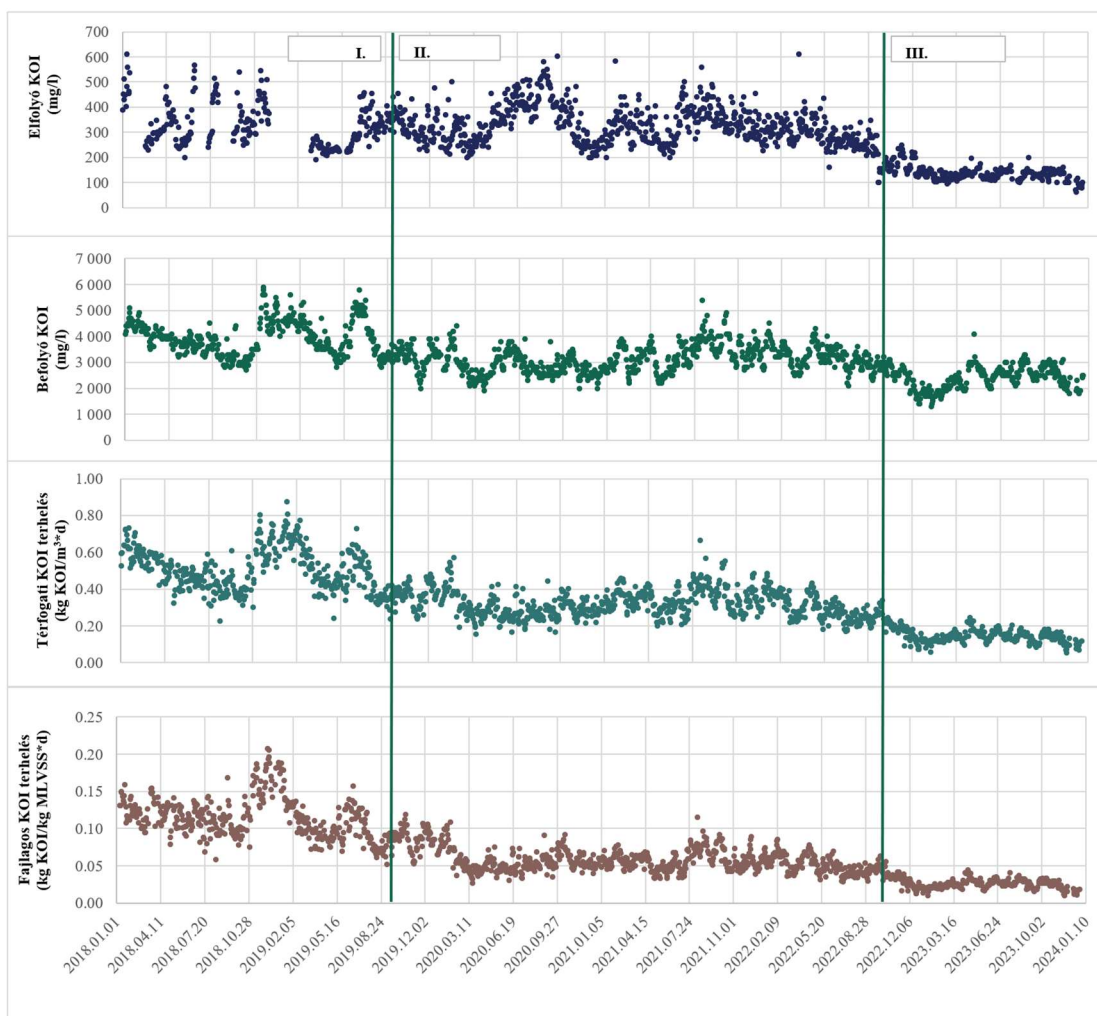
4.2.6 Megváltozott üzemállapotok biológiai tisztítási fokozat KOI eltávolítására gyakorolt hatása

A vizsgált nagyüzemi kokszolói szennyvíztisztító technológia terhelés értékei jelentősen megváltoztak 2020-2022 években. Ennek oka a kokszgyártás termelési volumenének jelentős visszaesése volt, melynek következtében a gyártás során keletkező szennyvíz mind mennyiségében, mind szennyezőanyag koncentrációk tekintetében jelentősen csökkent.

A kémiai oxigénigény változásait a 24. ábra mutatja be tisztított szennyvíz, befolyó szennyvíz, valamint a biológia térfogati és fajlagos iszapterhelésének vonatkozásában, az egyes terhelési időszakokat is feltüntetve.

A 24. ábra jól mutatja, milyen terhelés értékeknél csökkent a tisztított szennyvíz kémiai oxigénigénye az elérni kívánt 220 mg/l érték alá, továbbá azt is, hogy milyen terhelés értékek mellett maradt stabilan ezen érték alatt. A 220 mg/l elérésének küszöbértéke térfogati terhelésben 0,3 kg KOI/m³·d, melyhez a technológiában tartott iszapkoncentráció alapján 0,05 kg KOI/kg MLVSS·d fajlagos iszapterhelés társul. Ezen terhelés értékek felett koncentrált kokszolói szennyvizet tisztító biológiai fokozat a megfigyelések szerint önmagában nem képes 220 mg KOI/l alatti tisztított szennyvíz minőséget elérni. A kisterhelésű időszakban a technológia biztonsággal teljesítette a 220 mg KOI/l elfolyó vízminőséget, mely alapján 0,2 kg KOI/m³·d, valamint 0,04 kg KOI/kg MLVSS·d adódik javasolható tervezési értéknek abban az esetben, ha a BAT ajánlás szerinti 220 mg/l biztonságos teljesítése a cél kizárólag biológiával, utókezelési fokozatok nélkül.

Annak érdekében, hogy megállapítsam, befolyó oldalon mely üzemeltetési paraméterek vannak a legnagyobb hatással arra, hogy a tisztított szennyvíz kémiai oxigénigény 220 mg/l alatt vagy felett lesz, a hat évnyi adat elemzéséhez gépi tanulási módszerek segítségét vettem igénybe.



24. ábra A befolyó, elfolyó KOI, valamint a térfogati és fajlagos KOI terhelések alakulása a vizsgált időszakban.

4.2.7 Nagyüzemi technológia KOI kibocsátását meghatározó paraméterek azonosítása gépi tanulási módszerekkel

A módszertani fejezetben bemutatott három különböző módszerrel futtattam az analízist annak érdekében, hogy lássam, a befolyó KOI (mg/l), a befolyó KOI terhelés ($\text{kg KOI/m}^3 \cdot \text{d}$), vagy a fajlagos iszapterhelés ($\text{kg KOI/kg MLVSS} \cdot \text{d}$) a meghatározó paraméter a BAT ajánlás szerinti 220 mg/l teljesítésében.

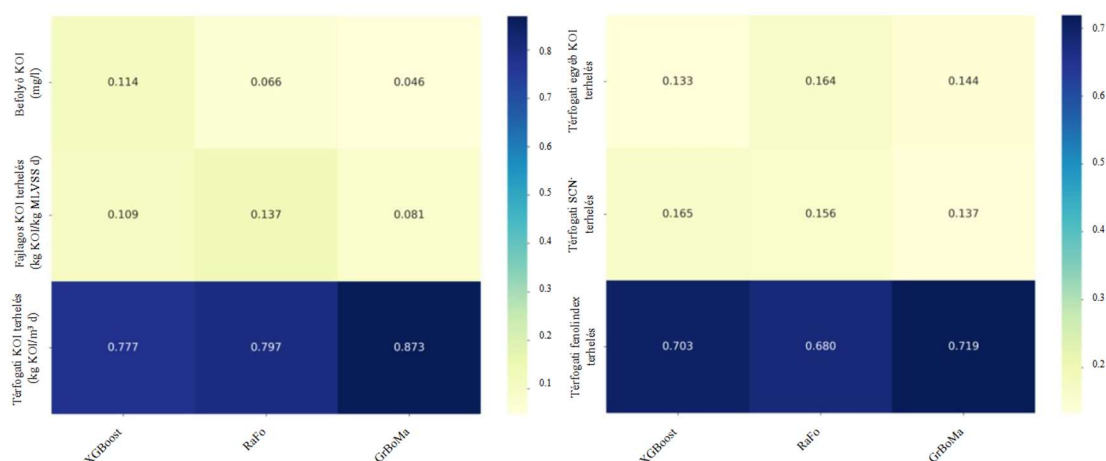
Az eredményeket hőtérkép formájában a 25. ábra bal oldala mutatja. Jól látható, hogy mindhárom algoritmus szerint magasan a térfogati KOI terhelés a meghatározó, erre a paraméterre 0,777-0,873 értékek adódtak módszertől függően. Második helyen jóval alacsonyabb értékkel szerepel a fajlagos iszapterhelés (0,081-0,109), majd a befolyó szennyvízminőség (KOI, mg/l) 0,114-0,046 értékekkel.

A térfogati KOI terhelést ezt követően további három részre bontottam, mivel kíváncsi voltam, ezen kategórián belül melyik fő szennyezőanyag hatása a legjelentősebb az elfolyó tisztított szennyvíz kémiai oxigénigényére. Elsőként a rodanid (SCN), valamint a fenol oxidációs egyenletét használva, ezek KOI faktorát kiszámítva közelítettem a

kokszolói szennyvízben mért rodanidra és fenolindexre vonatkozó KOI részt, majd az összes KOI értékéből ezt a kettőt kivonva kaptam meg az egyéb KOI-t (a számításokat minden mérési napra elvégezve a hat év adatára). A Pythonba nem kerültek bevitelre azok az adatok, melyek esetében a számítás eredménye az egyéb KOI tekintetében negatív eredményt adott (mivel a fenolindexként mérhető vegyületek egészen változatosak, a fenol KOI faktorával történő közelítő számítás bizonytalansága miatt a jelenség nem meglepő). Ezen felül szintén nem került a bemeneti adatok közé az az időszak, melynek során olyan szükséges üzemeltetési beavatkozások történtek, melyek a vizsgálat szempontjából inkonzisztens kimeneti adatokat eredményeztek (ez az időszak 2018.11.26. és 2019.03.06. közé tehető).

A második analízis eredménye (25. ábra jobb oldala) alapján a térfogati KOI terhelésen belül a térfogati fenolindex terhelés jött ki az elfolyó KOI minőségét (annak 220 mg/l alatti vagy feletti értékét befolyásoló) leginkább befolyásoló tényezőnek mindhárom módszerrel, 0,719-0,680 értékkel. Jóval kevésbé meghatározó a térfogati rodanid terhelés 0,165-0,137 értékkel, ezt pedig az egyéb KOI-ból adódó térfogati terhelés követi hasonló fontossággal, 0,164-0,133 értékekkel.

Az ábra bal oldalán a befolyó KOI (mg/l), a térfogati KOI terhelés (kg KOI/m³·d), vagy a fajlagos iszapterhelés (kg KOI/kg MLVSS·d) összehasonlítása, jobb oldalon a térfogati fenolindex terhelés (kg fenol/m³·d), térfogati rodanid terhelés (kg SCN/ m³·d), valamint a térfogati egyéb KOI terhelés (kg KOI/m³·d) összehasonlító elemzésének eredménye látható az elfolyó tisztított víz 220 mg/l értéknek való megfelelése szempontjából, hőtérkép formájában. XGBoost: Extreme Gradient Boosting Machine algoritmus, RaFo: Random Forest algoritmus, GrBoMa: Gradient Boosting Machine algoritmus.



25. ábra Ensemble eredmények hőtérképe.

4.2.8 Terhelési időszakok meghatározása

A gépi tanulási módszerek alkalmazásával kapott fő meghatározó paraméter, a térfogati KOI terhelés idősoros adatait használtam arra, hogy meghatározzam a technológia különböző terhelési időszakait 2018.01.01. és 2023.12.31. között. A 4.2.6., 3.2.2.3 és 3.1.2. fejezetekben bemutatott módon jelentős terhelés csökkenés volt megfigyelhető a hat év üzemeltetési adataiban. A nagy, valamint a közepes terhelésű

időszakban a biológiáról elfolyó tisztított szennyvíz kémiai oxigénigénye 300 és 400 mg/l között változott (átlagban 327, illetve 323 mg/l értékekkel). Eközben egyszer sem érte el a 220 mg/l-t, annak ellenére, hogy a technológia az elérhető maximális tisztítási hatékonysággal üzemelt mind nitrifikáció, mind denitrifikáció, mind szerves anyag eltávolítás tekintetében, biztonsággal teljesítve az összes vonatkozó határértéket. A kisterhelésű időszak során sem változott a technológia üzemeltetése ebből a szempontból, a beérkező terhelés pedig folyamatosan csökkent. Már a közepes terhelésű időszak is jelentősen eltért ilyen szempontból a nagyterhelésűtől, ennek ellenére ekkor még nem volt számottevő csökkenés a tisztított víz kémiai oxigénigényében. A kisterhelésű időszakban a befolyó KOI 3 000 mg/l alá csökkent, és a hidraulikai terhelés egyidejű csökkenésének eredményeként a technológia tápanyagterhelése is 3 000 kg KOI/d érték alá csökkent. Ebben az időszakban így átlagosan 0,14 kg KOI/m³·d értékre csökkent a térfogati terhelés, valamint 0,026 kg KOI/kg MLVSS·d értékre a fajlagos iszapterhelés. A 24. ábrán látható módon a kisterhelésű időszak kezdetén az elfolyó tisztított víz kémiai oxigénigénye 220 mg/l alá csökkent, és ezt követően folyamatosan ezen érték alatt maradt. A befolyó és elfolyó eredményeket együttesen vizsgálva jól látható, hogy az első olyan időpont, amikor 220 mg/l alá csökkent az elfolyó KOI egybeesik azzal, amikor a befolyó tápanyagterhelés 3 000 mg KOI/l érték alá csökkent. Ehhez a ponthoz 0,3 kg KOI/m³·d térfogati terhelés és 0,05 kg KOI/kg MLVSS·d fajlagos iszapterhelés érték tartozik. Ennek következtében ezeket az értékeket tekintem a koncentrált kokszolói szennyvizet tisztító MLE (módosított Ludzack-Ettinger) típusú biológiai fokozat határterhelési értékeinek a 220 mg/l tisztított szennyvízminőség elérése szempontjából. A kisterhelésű időszak adatait elemezve úgy vélem, hogy a javasolt tervezési értékek koncentrált kokszolói szennyvizet tisztító MLE típusú biológiai fokozat esetében 0,2 kg KOI/m³·d térfogati terhelés és 0,04 kg KOI/kg MLVSS·d fajlagos iszapterhelés érték, melynek alkalmazása esetén a BAT ajánlás szerinti 220 mg KOI/l érték a tisztított szennyvízben biztonsággal tartható.

A nitrifikáció a vizsgált időszakban végig, mindhárom különböző terhelési időszakban az elérhető maximális hatékonysággal működött, a gondos üzemeltetésnek köszönhetően <1 mg/l átlagos elfolyó ammónium-nitrogén koncentrációt tartva, beérkező TKN terheléstől függetlenül. Korábbi megfigyeléseim alapján a nitrifikáció hatékonysága 0,15 kg KOI/kg MLVSS·d fajlagos iszapterhelés érték felett (mely esetemben 0,025 kg fenolindex/kg MLVSS·d, valamint 0,10 kg N/kg MLVSS·d értékkel egyezett) drasztikusan romlani kezd. A jelenségre magyarázatként szolgálhat, hogy ilyen mértékű szerves anyag terhelés esetén még ilyen magas iszapkornál is kiszoríthatják a heterotrófok a nitrifikáló mikroorganizmusokat az iszapból.

4.2.9 A mikrobiális közösség változásai

A mikrobiális közösségre számított alfa diverzitás értékeket a 36. táblázat tartalmazza, melyek az egyes terhelési időszakokban vett mintákra vonatkozóan jelentősen eltérnek. A nagyterhelésű időszak nagyobb diverzitást mutat a közepes és az alacsony terhelésűhöz viszonyítva. A diverzitás csökkenés magyarázatául a befolyó szennyvízminőség és szennyvízmennyiség változása okán fellépő terheléscsökkenés szolgálhat. Ez a

mikrobiális közösség szintjén azt okozta, hogy a korábbi, fajgazdag közösség egy fajokban kevésbé gazdag, egyúttal néhány faj által dominált közösséggé változott az utolsó, kisterhelésű időszakban.

36. táblázat Az egyes terhelési időszakokban vett minták alfa diverzitás értékei.

		I. Nagy	II. Közepes	III. Kicsi
Időszak	Kezdet	2018.01.01.	2019.08.28.	2022.10.25.
	Vége	2019.08.27.	2022.10.24.	2023.12.31.
Alfa diverzitás indexek	Shannon	3,12	1,19	1,16
	Simpson	0,89	0,39	0,52

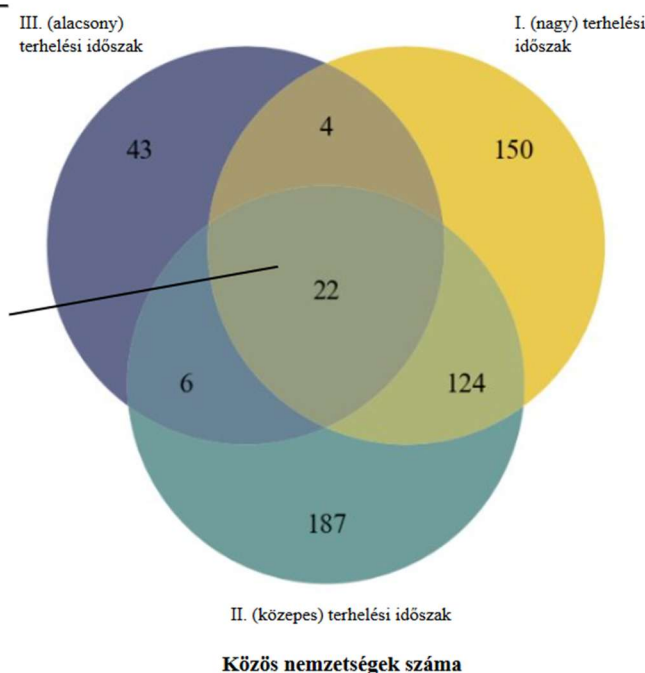
A számított Jaccard és Bray-Curtis disszimilitási indexeket a 37. táblázat tartalmazza. Ezek magas értékei szintén a mikrobiális közösség összetétel változását mutatják. Annak ellenére, hogy több nemzetség (genus) az összes mintában megtalálható volt, relatív előfordulási gyakoriságuk széles tartományban mozog, mely szintén a mikrobiális struktúra változására utal.

37. táblázat Disszimilitási index mátrixok a különböző terhelési időszakban vett mintákra.

	Jaccard			Bray-Curtis		
	Nagy	Közepes	Kicsi	Nagy	Közepes	Kicsi
Nagy	0,000000	0,707207	0,951049	0,000000	0,518446	0,990438
Közepes	0,707207	0,000000	0,958621	0,518446	0,000000	0,978131
Kicsi	0,951049	0,958621	0,000000	0,990438	0,978131	0,000000

Mindhárom mintában előforduló nemzetségek gyakorisága

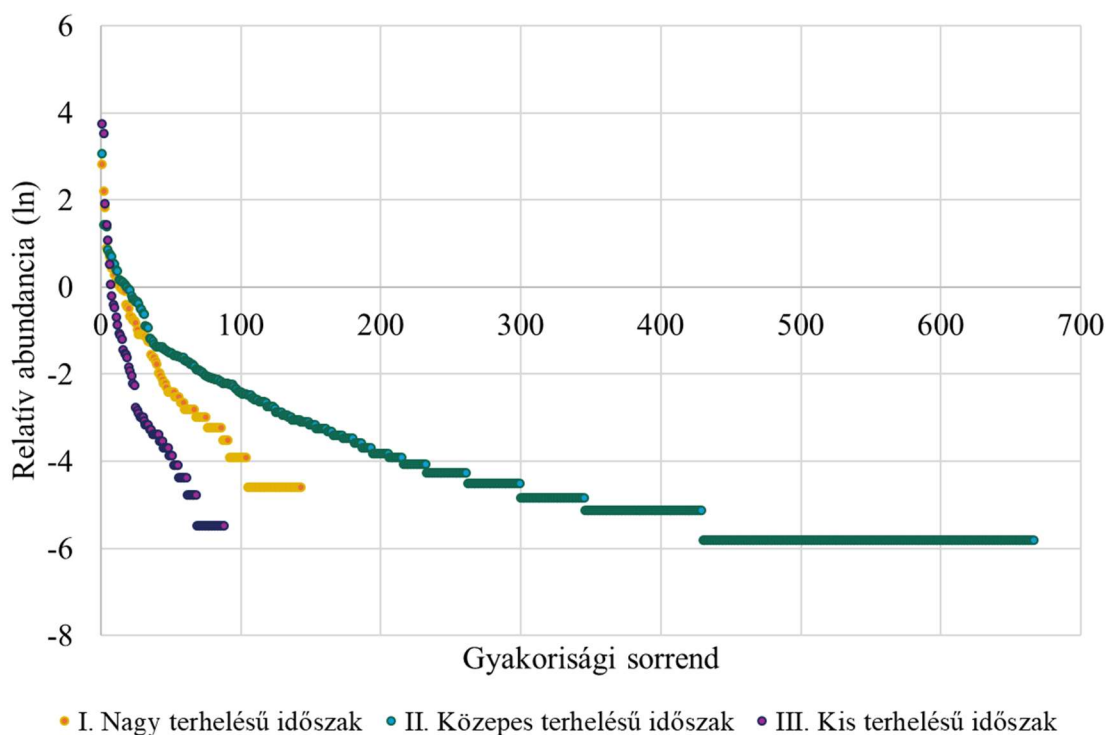
Nemzetség	I. (nagy)	II. (közepes)	III. (alacsony)
Thiobacillus	16,932%	38,011%	0,210%
Pusillimonas	1,026%	0,234%	0,665%
Hyphomicrobium	0,944%	0,857%	1,067%
Sphingomonas	0,639%	0,414%	0,034%
Rhodopseudomonas	0,470%	0,141%	0,013%
Mesorhizobium	0,342%	0,511%	0,016%
Thauera	0,324%	4,958%	0,223%
Legionella	0,202%	0,760%	0,016%
Nitrosomonas	0,140%	1,885%	0,302%
Sphingobium	0,121%	0,195%	0,011%
Bdellovibrio	0,105%	0,170%	0,195%
Sphingopyxis	0,091%	0,472%	0,050%
Mycobacterium	0,058%	0,263%	0,039%
Methylibium	0,038%	0,029%	0,008%
Comamonas	0,037%	0,029%	0,029%
Nocardioideus	0,035%	0,102%	0,005%
Nakamurella	0,018%	0,200%	0,005%
Thermodesulfobacterium	0,010%	0,015%	0,005%
Bacillus	0,008%	0,497%	6,861%
Pseudonocardia	0,006%	0,049%	0,032%
Coxiella	0,001%	0,005%	0,013%
Halomonas	0,001%	0,034%	0,011%



26. ábra A három eltérő terhelési időszakban vett mintában azonosított közös nemzetségek száma (Venn-diagram), valamint a mindhárom mintában előforduló nemzetségek felsorolása, gyakorisági értékekkel.

A Whittaker-féle rang abundancia görbe alapján a (27. ábra) látható, hogy a mikrobiális közösség az utolsó mintában igen nagy meredekségű görbét ad. Ez általánosságban véve korai szukcessziós stádiumot jelent, magyarázható a biológiát ért stresszfaktorok (terhelés jelentős változása) következtében fennálló, még az adaptációs időszak elején járó közösség jellemzőjeként. Ehhez hasonlóan, a nagyterhelésű időszakban, az egyes szennyezőanyagok koncentrációinak jelentős ingadozása esetén szintén egy stressz alatt álló közösség lehetett jelen, melynél az adaptáció még folyamatban volt. Ez adja a második legmeredekebb görbét a diagramon. Ehhez képest a közepes terhelésű időszakban vett mintára egy jóval kisebb meredekségű, elnyújtott görbe adódott, ami a szukcesszió későbbi állapotára, stabilabb mikrobiális közösségre utal. Hasonló meredekségű görbéket publikáltak Liu és társai [130] stressz-kontrollált kísérletek eredményeként.

A domináns (1% feletti relatív gyakorisággal előforduló) nemzetségek szintjén bekövetkezett változásokat a 38. táblázat mutatja, mely alapján jól látható, hogy a megváltozott terhelés következtében jelentősen átalakult a baktériumközösség.



27. ábra Whittaker rang abundancia függvény (Y tengelyen a relatív abundancia természetes alapú logaritmusának hatványkitevője).

A kocszólói szennyvizek biológiai bonthatósága az irodalmi adatok alapján [131] általában alacsony, a KOI-t pedig főként a nagy mennyiségű fenol és rodanid terhelés adja. Annak ellenére, hogy a fenolos vegyületek bontásához számos mikroorganizmus képes adaptálódni, annak széntartalmát energianyerésre felhasználni [132], a magas befolyó fenol koncentráció általában csökkent szén- és nitrogéneltávolítási hatékonyságot okoz [133], ami a vizsgált szennyvíztisztító esetében is megfigyelhető volt a nagyterhelésű időszakban. A rodanid lebontására régebben szinte kizárólag a *Thiobacillus* [134] nemzetséget tartották képesnek, mely a vizsgált mintákban is jelentős mértékben

fordult elő: a nagyterhelésű időszakban 16,93%, a közepes terhelésű időszakban 38,01% (26. ábra). A szakirodalom szerint 300 mg/l feletti ammónium és 180 mg/l feletti fenol koncentráció inhibíciós hatással van a rodanid bontására [134]. Utóbbi a vizsgált tisztító esetén mindhárom terhelési időszakban számtalanszor előfordult. A fenolt számos baktérium képes szén- és energiaforrásként hasznosítani, sőt megfelelő körülmények között Felföldi és társai még 1-3 g fenol/l koncentráció esetén is teljes oxidációról számoltak be [135]. Ugyanakkor más forrás szerint az eleveniszapos technológia teljes inhibíciója következik be 1 300 mg fenol/l érték felett [136]. A vizsgált szennyvíztisztító telep esetében ezt az értéket egyszer sem érte el a fenol koncentráció, ennek ellenére bizonyos fokú inhibíció előfordulhatott a nagyterhelésű időszakban, mivel a fenol koncentrációja a befolyó szennyvízben átlagosan 700 mg/l feletti volt (28. ábra). A részletes ensemble analízis eredménye (25. ábra) azt mutatja, hogy a térfogati KOI terhelésen belül a térfogati fenol index terhelés az, ami döntő mértékben meghatározza az elfolyó tisztított szennyvíz kémiai oxigénigényének 220 mg/l alatti vagy feletti értékét.

A nehezen bontható szennyezők biológiai hozzáférhetősége javítható felületaktív anyagok tisztítást megelőző adagolásával [137], azonban bizonyos baktériumok, például a *Pseudomonas aeruginosa* és a *Bacillus subtilis* maguk is képesek felületaktív anyagok előállítására [138] ugyanerre a célra [139]. A *Bacillus subtilis* a vizsgált tisztítóban is 1% feletti relatív gyakorisággal (6,86%) fordult elő a kisterhelésű időszakban (38. táblázat). A nagyterhelésű időszakban vett mintában a *Chitinophagaceae* és *Agrobacterium* család tagjai szerepeltek 1,99% és 2,48% relatív gyakorisággal, melyek több szakirodalmi hivatkozás szerint is képesek hatékonyan eltávolítani a PAH vegyületeket [140], [141]. Az *Agrobacterium* a terhelés csökkenését követően már nem volt kimutatható az eleveniszapból. Hasonló tendencia volt megfigyelhető a *Nitrosomonas* esetében, mely a szakirodalom szerint a kokszolói szennyvizek legfőbb ammónium oxidáló nemzetsége [142]. A terhelés csökkenést követően ez a nemzetség a kisterhelésű időszakban már nem volt kimutatható a mintából, míg a közepes terhelésű időszakban vett mintában 1,88%-os relatív gyakorisággal szerepelt. A szakirodalom szerint kokszolói szennyvizek leggyakoribb ammónium oxidáló baktériumai a *Nitrosomonas* és *Nitrospira* fajok [143], melyek a vizsgált tisztító közepes terhelési időszakban vett mintáiban jelentős hányadot képviseltek (1,88% és 8,03%). Magát a nitrifikációt számos olyan komponens gátolhatja, mely a kokszolói szennyvizekben előfordul [142], [144], például a fenol és a rodanid [145] 100-200 mg/l feletti koncentrációban, a cianid 0,1 -0,2 mg/l felett [146]. A vizsgált szennyvíztisztítóban a *Thiobacillus* nemzetség volt a domináns, mely a rodanid eltávolításáért felel [147]. Miután a terhelés és a rodanid koncentráció is csökkent a befolyó szennyvízben (28. ábra), a domináns nemzetség megváltozott. A kisterhelésű időszak mintájában a *Planococcus* és a *Bacillus* relatív előfordulási gyakorisága megnövekedett, mely jelenség utalhat a fenolos vegyületekhez, mint szénforráshoz történő adaptációra. A szakirodalom szerint néhány *Bacillus* faj a rodanid lebontására is képes [148]. Számos baktérium kettős szerepet tölt be a kokszolói szennyvizek szennyezőanyagainak lebontásában, például a *Comamonas* és *Thauera* nemzetség tagjai denitrifikálók, ugyanakkor képesek fenolos vegyületek lebontására, továbbá egyes források szerint ezek a nemzetségek heterotróf nitrifikálók és aerob denitrifikálók [149]. Hasonlóan a *Thiobacillus denitrificans* képes denitrifikációra redukált szervetlen

kénvegyületek hasznosításával, mely faj Felföldi és társai tanulmánya szerint a kokszolói szennyvizek tisztítását végző eleveniszap baktériumközösségének legnagyobb hányadát alkotja [150].

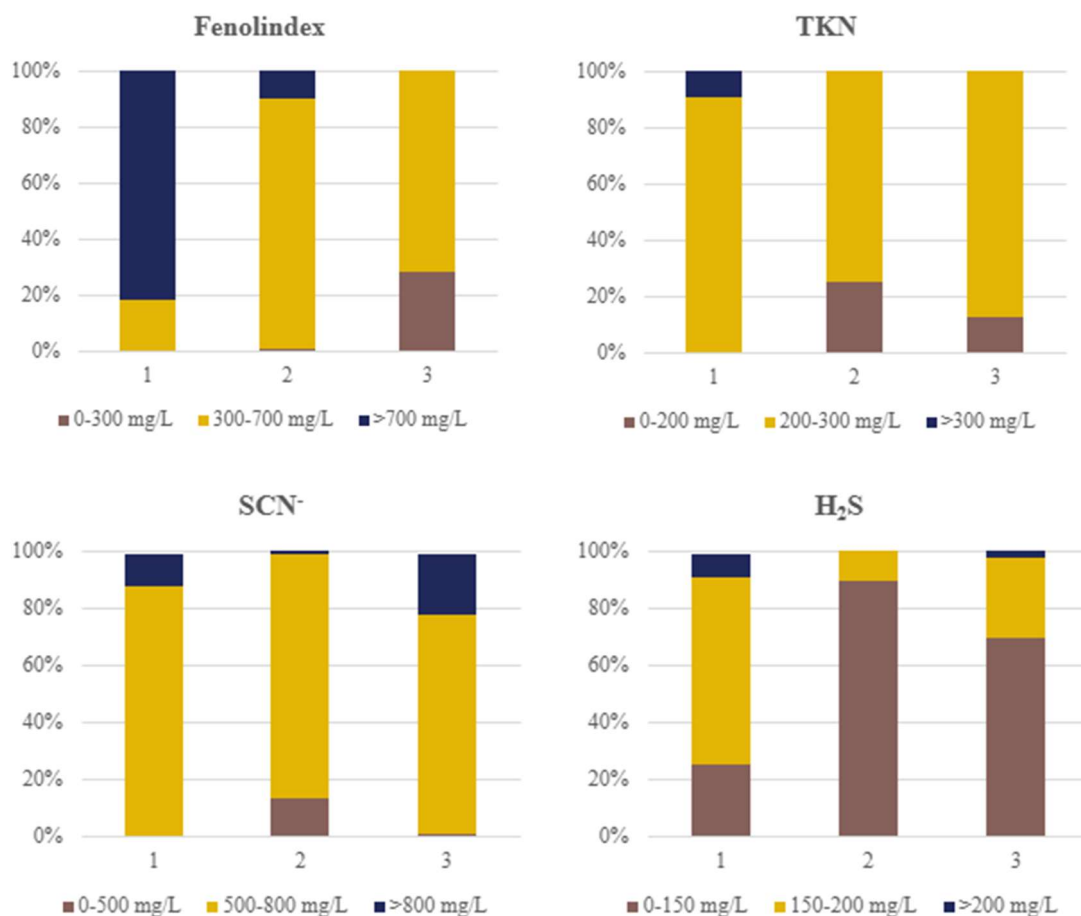
A vizsgált szennyvíztisztító telep eleveniszapjában is a *Thiobacillus* nemzetség volt a domináns a nagyterhelésű és közepes terhelésű időszak mintáiban. A közepes terhelésű időszakban a domináns nitrít oxidáló a *Nitrospira* volt, azonban bizonyos szakirodalmi források szerint kokszolói szennyvizek nitrogéneltávolítása során a heterotróf nitrifikálók (*Acinetobacter*, *Comamonas*, *Pseudomonas* és *Thauera* nemzetség tagjai [150]) kiszoríthatják az autotróf nitrifikálókat. Ezek közül a *Comamonas* és a *Thauera* a vizsgált tisztító eleveniszapjában is megtalálható volt.

38. táblázat A három különböző terhelési időszakban vett mintában talált legnagyobb gyakorisági értékkel (>1%) előforduló nemzetségek listája.

Nagy terhelés		Közepes terhelés		Kis terhelés	
Nemzetség	Gyak. (%)	Nemzetség	Gyak. (%)	Nemzetség	Gyak. (%)
Thiobacillus	16,93	Thiobacillus	38,01	Planococcus	42,15
Candidatus Symbiobacter	9,02	Nitrospira	8,03	Bacillus	6,86
Methylococcus	6,23	Aridibacter	7,46	Luteococcus	4,19
Agrobacterium	2,48	Defluviimonas	7,15	Luteococcus SM1A02	2,95
Deinococcus	2,28	Saccharibacteria g.	5,50	Lysinibacillus	1,69
Chitinophaga	1,99	Ottowia	5,06	Hyphomicrobium	1,07
Acinetobacter	1,78	Thauera	4,96		
Caldicellulosiruptor	1,54	Deinococcus	4,35		
Niastella	1,52	Gemmatimonas	3,87		
Candidatus Saccharimonas	1,32	Geminicoccus	3,61		
Acidovorax	1,15	Pseudochrobactrum	2,95		
Brevundimonas	1,09	Filomicrobium	2,77		
Pusillimonas	1,03	Lactobacillus	2,41		
		Rickettsia	2,10		
		Pseudolabrys	2,05		
		Poalibacter	2,01		
		Nitrosomonas	1,88		
		Rhodoplanes	1,71		
		Fluviicola	1,68		
		Nitrolancea	1,61		
		Diaphorobacter	1,42		
		Luteococcus	1,26		
		Wandonia	1,24		
		Chromatium	1,20		
		Pandoraea	1,13		
		Chiayiivirga	1,08		

Annak érdekében, hogy jobban láthatóvá váljon az egyes időpontokban vett eleveniszap mintákban azonosított nemzetségek, valamint a befolyó szennyvíz egyes szennyezői közötti összefüggés, négy paramétert választottam ki: fenolindex, TKN, SCN⁻ és H₂S. A génszekvenálás céljából vett minták mintavételi időpontját megelőző 100 napos időszakot vettem minden paraméter esetében alapul. Három kategóriát állapítottam meg, melyeket a hatéves időszakban mért kiemelkedően magas, közepes, valamint alacsony értékek alapján képeztem. Fenolindex esetében 0-300 mg/l, 300-700 mg/l és >700 mg/l, TKN esetében 0-200 mg/l, 200-300 mg/l, >300 mg/l, SCN esetében 0-500 mg/l, 500-800

mg/l és >800 mg/l, kén-hidrogén esetében 0-150 mg/l, 150-200 mg/l és >200 mg/l kategóriákat definiáltam. A 28. ábra a 100 napos időszakokban mért szennyezőanyag paramétereinek százalékos eloszlásait mutatja a definiált kategóriákban.



28. ábra A génszekvenálás mintavételi időpontját megelőző 100 napos időszakban a biológiai fokozatra érkező szennyvízben mért fenolindex, TKN, SCN és kén-hidrogén értékek százalékos eloszlásai.

Az egyes nemzetségek előfordulási gyakoriságát a beérkező szennyvíz bizonyos szennyezőanyagainak változásával együtt vizsgálva (28. ábra) korreláció mutatkozik:

- a kén-hidrogén koncentráció és az *Agrobacterium*, *Rhodopseudomonas*, *Phenyllobacterium* nemzetség jelenléte között,
- A rodanid koncentráció és a *Caldicellulosiruptor*, *Mycobacterium* nemzetség jelenléte között,
- a fenol index és a *Chitinophaga*, *Caldicellulosiruptor*, *Brevundimonas*, *Sphingopyxis*, *Gemmatimonas* nemzetség jelenléte között.

A megfigyelt korrelációk közül a jelentősebbeket ($p \leq 0,05$) a 39. táblázatban foglaltam össze.

Fontos megjegyezni, hogy a kisszámú minta ($n=5$) és ebből adódó korlátos statisztikai potenciál miatt az eredményeket kritikus szemmel kell nézni. Példának okáért említeném, hogy bár korreláció volt megfigyelhető az egyes baktérium nemzetségek relatív gyakorisága és bizonyos szennyező anyagok koncentrációja között, ezek a relatív

gyakoriság értékek sok esetben 0,01% alattiak voltak: *Agrobacterium* (0-2,48%), *Chitinophaga* (0-2%), *Caldicellulosiruptor* (0-1,54%) and *Brevundimonas* (0-1,1%). A befolyó szennyvízben mért fenolindex koncentráció a *Chitinophaga* nemzetség előfordulási gyakoriságával mutatott pozitív korrelációt, mely azzal magyarázható, hogy néhány *Chitinophaga* faj képes fenolbontó lakkáz enzim termelésére [151], melynek köszönhetően toleránsabbá válik a magas fenolkoncentrációkkal szemben. Hasonló összefüggésről számol be a szakirodalom a fenol koncentráció növekedése és a *Brevundimonas* nemzetség előfordulási gyakorisága között szennyvíziszap baktériumközösségében [152]. A vizsgált szennyvíztisztító esetében a kisterhelésű időszakban fordultak elő alacsonyabb fenolindex értékek a befolyó szennyvízben (28. ábra), mely minden bizonnyal alacsonyabb toxicitást jelentett, és a domináns nemzetségek szintjén is változást hozott (38. táblázat), hiszen az említett nemzetségek ebben a mintában már nem voltak kimutathatók.

39. táblázat A nemzetségek abundanciái és adott szennyezőanyag befolyó szennyvízben mért koncentrációja közötti korreláció vizsgálat eredményei.

Nemzetség	Meghatározó paraméter	Előfordulás	p-érték	Arányosság
Chitinophaga	fenol index	3	0,009	+
Caldicellulosiruptor	fenol index	3	0,050	+
Brevundimonas	fenol index	5	0,049	+
Sphingopyxis	fenol index	4	0,023	-
Gemmatimonas	fenol index	5	0,002	-
Mycobacterium	egyéb KOI	3	0,036	+
Stenotrophomonas	egyéb KOI	4	0,002	-
Agrobacterium	TKN	3	0,046	+
Chitinophaga	TKN	4	0,032	+
Gemmatimonas	TKN	5	0,016	-
Ramlibacter	TKN	4	0,012	-
Agrobacterium	H ₂ S	3	0,009	-
Rhodopseudomonas	H ₂ S	3	0,031	+
Phenyllobacterium	H ₂ S	4	0,017	-
Caldicellulosiruptor	SCN	3	0,018	-
Mycobacterium	SCN	3	0,016	-

5 Összefoglalás

5.1 Gyors bonthatósági vizsgálatok alapján bonthatatlan szerves anyaghoz történő adaptáció

A disszertációhoz kapcsolódó kutatás első lépéseként olyan, gáztisztítási eljárások során használt vegyi anyag biológiai bontásának lehetőségét vizsgáltam (aMDEA), mely a gyors, könnyen kivitelezhető biológiai bonthatósági vizsgálatok eredményei alapján (mint biokémiai oxigénigény (BOI₅) mérés, oxigénfelvételi sebesség mérés) bonthatatlannak bizonyult. A hosszú távú vizsgálatot egy laboratóriumi méretű, szakaszos üzemű eleveniszapos reaktorban végeztem, melyben az előkísérletek során bonthatatlannak tűnő anyagot a vizsgált telephelyen keletkező többi szennyvízárammal (kommunális szennyvíz, valamint két különböző ipari szennyvíz) együtt vizsgáltam. Mivel a kísérlet kezdetén lakossági szennyvíztisztító telepről származó eleveniszapot használtam fel, az első időszakban biztosítani kellett az adaptációt az összes előforduló szennyvízáramhoz. Ezt követhette a teljes terhelés időszaka, melyben a legnagyobb mennyiségben jelentkező kommunális szennyvíz mellett már az aMDEA is feladásra került. Később fokozatosan elvételre kerültek a korábbi szennyvízáramok, végül az aMDEA bonthatóságát önmagában vizsgáltam. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy az adaptálódott eleveniszap számára az aMDEA jól bontható tápanyaggá vált (stabilan 50 mg/l alatti KOI a tisztított vízben, 95%-os KOI eltávolítási hatékonyság). Ezt az adaptálódott iszappal ismételt elvégzett oxigénfelvételi sebesség mérések eredményei is visszaigazolták.

5.2 A biológiai bonthatóság határai kokszolói szennyvíz eleveniszapos tisztítása esetén

Későbbi munkám során teljes üzemi méretű, kokszolói szennyvizek tisztítását végző eleveniszapos technológiában vizsgáltam a tisztított szennyvíz KOI csökkentésének korlátait, és laboratóriumi kísérletek segítségével igyekeztem megtalálni annak lehetőségeit. A cél az iparági ajánlás szerinti 220 mg/l-es érték alá történő csökkentés volt az akkor jellemző 350 mg/l körüli értékről, mivel a kívánt célérték az eleveniszapos technológia teljes mértékű optimalizációját követően, az elérhető legnagyobb tisztítási hatékonyság esetén sem volt teljesíthető. Laboratóriumi méretben különböző porúsméretű membránszűrést, valamint inert KOI méréseket, továbbá fizikai-kémiai utókezeléseket végeztem el. Az inert KOI vizsgálatok eredményei alapján a rendszerben a hidraulikai tartózkodási idő növelésével sem csökkenthető számottevően a KOI, azaz a megmaradó KOI-t 82-96%-ban biológiailag tovább nem bontható vegyületek adják. A membránszűrési kísérletek sem hoztak eredményt, ultraszűréssel is csak 2-27% közötti KOI csökkenés volt elérhető. A fizikai-kémiai utókezelési vizsgálatok azonban eredménnyel jártak, a kiválasztott eljárás sikeresen, minden vizsgált mintában csökkentette a KOI-t 39-56%-kal, 354±35 mg/l értékről 171±16 mg/l-re, 181±7 mg/l-ről 110±4 mg/l értékre. Az azonosított egyedi szerves vegyületek a szennyvízben maradó

KOI-nak igen kis részét adják (0,49 mg/l). A KOI mérést lehetségesen zavaró, annak során pozitív hibát adó szerves ionok ismert mennyisége 16-19 mg/l-t adhat hozzá a mért KOI értékéhez.

Munkám harmadik részében ugyanezen kokszolói szennyvíztisztító technológiát vizsgáltam; hat évnyi üzemeltetési és mérési adat tükrében kerestem, mi az a terhelés érték, mely felett nem, alatta viszont teljesíthető a 220 mg KOI/l a biológiáról elfolyó tisztított vízben további utókezelés nélkül. Eredményeim alapján az előkezelt kokszolói szennyvíz biológiai tisztítását végző eleveniszapos technológia terhelési küszöbértéke 0,30 kg KOI/m³·d, mely a vizsgált technológiában 0,05 kg KOI/kg MLVSS·d fajlagos iszapterhelésnek felel meg. A 220 mg KOI/l biztonságos teljesítéséhez 0,20 kg KOI/m³·d térfogati terhelés és 0,04 kg KOI/kg MLVSS·d fajlagos terhelés értéket javaslok, mint tervezési érték. Az elfolyó KOI-t legnagyobb mértékben befolyásoló paraméter a gépi tanulási módszerek eredményei alapján a térfogati KOI terhelés, ezen belül is a fenolindex terhelés. Vizsgáltam továbbá az eleveniszapot alkotó mikroorganizmus közösség változásait is a megváltozott szennyvíz jellemzőkkel összefüggésben.

Irodalomjegyzék

- [1] M. C. Collivignarelli, A. Abbà, G. Bertanza, and A. Frattarola, “The upgrading of conventional activated sludge processes with thermophilic aerobic membrane reactor: Alternative solutions for sludge reduction,” *J. Environ. Manage.*, vol. 264, p. 110490, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110490.
- [2] G. T. Daigger, “Chapter 1 in Activated Sludge – 100 Years and Counting,” in *Activated Sludge – 100 Years and Counting*, D. Jenkins and J. Wanner, Eds., IWA Publishing, 2014, ch. 1, pp. 1–16. doi: 10.2166/9781780404943.
- [3] G. Lofrano and J. Brown, “Wastewater management through the ages: A history of mankind,” *Science of The Total Environment*, vol. 408, no. 22, pp. 5254–5264, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.062.
- [4] E. Arden and W. T. Lockett, “Experiments on the oxidation of sewage without the aid of filters,” *Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. 33, no. 10, pp. 523–539, May 1914, doi: 10.1002/jctb.5000331005.
- [5] D. Orhon, “Evolution of the activated sludge process: the first 50 years,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 90, no. 4, pp. 608–640, Apr. 2015, doi: 10.1002/jctb.4565.
- [6] P. H. Nielsen and K. D. McMahon, “Microbiology and microbial ecology of the activated sludge process,” in *Activated Sludge - 100 Years and Counting*, D. Jenkins and J. Wanner, Eds., IWA Publishing, 2014, ch. 4, pp. 53–76.
- [7] H. E. Al-Hazmi, M. Maktabifard, D. Grubba, J. Majtacz, G. K. Hassan, X. Lu, G. Piechota, G. Mannina, C. B. Bott, and J. Mąkinia, “An advanced synergy of partial denitrification-anammox for optimizing nitrogen removal from wastewater: A review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 381, p. 129168, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.biortech.2023.129168.
- [8] A. M. Buswell and H. L. Long, “Microbiology and Theory of Activated Sludge,” *Journal AWWA*, vol. 10, no. 2, pp. 309–321, Mar. 1923, doi: 10.1002/j.1551-8833.1923.tb14184.x.
- [9] L. L. BLACKALL, H. STRATTON, D. BRADFORD, T. DEL DOT, C. SJORUP, E. M. SEVIOUR, and R. J. SEVIOUR, “‘Candidatus Microthrix parvicella,’ a Filamentous Bacterium from Activated Sludge Sewage Treatment Plants,” *Int. J. Syst. Bacteriol.*, vol. 46, no. 1, pp. 344–346, Jan. 1996, doi: 10.1099/00207713-46-1-344.
- [10] P. H. Nielsen, H. Daims, and H. Lemmer, “FISH Handbook for Biological Wastewater Treatment,” *Water Intelligence Online*, vol. 8, Aug. 2009, doi: 10.2166/9781780401775.
- [11] Metcalf & Eddy Inc., G. Tchobanoglous, and F. L. Burton, *Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse*, 3rd ed. 1991.
- [12] J. A. Aguilar-Torrejón, P. Balderas-Hernández, G. Roa-Morales, C. E. Barrera-Díaz, I. Rodríguez-Torres, and T. Torres-Blancas, “Relationship, importance, and development of analytical techniques: COD, BOD, and, TOC in water—An overview through time,” *SN Appl. Sci.*, vol. 5, no. 4, p. 118, Apr. 2023, doi: 10.1007/s42452-023-05318-7.
- [13] N. Mladenov, N. G. Dodder, L. Steinberg, W. Richardot, J. Johnson, B. S. Martincigh, C. Buckley, T. Lawrence, and E. Hoh, “Persistence and removal of trace organic compounds in centralized and decentralized wastewater treatment systems,” *Chemosphere*, vol. 286, p. 131621, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131621.
- [14] Európai Parlament és Tanács, “Az Európai Parlament és a Tanács (EU) 2024/3019 irányelve (2024. november 27.) a települési szennyvíz kezeléséről (átdolgozás),” Nov. 27, 2024.
- [15] Magyar Szabványügyi Testület, “MSZ 6096:2024 Vízhígóság. A kémiai oxigénigény meghatározása kálium-dikromátos módszerrel,” 2024.
- [16] L. Wojnárovits, R. Homlok, K. Kovács, A. Tegze, and E. Takács, “Wastewater Characterization: Chemical Oxygen Demand or Total Organic Carbon Content Measurement?,” *Molecules*, vol. 29, no. 2, p. 405, Jan. 2024, doi: 10.3390/molecules29020405.
- [17] W. O. Khunjar, P. A. Pitt, C. B. Bott, and K. Chandran, “Nitrogen,” in *Activated Sludge - 100 Years and Counting*, D. Jenkins and J. Wanner, Eds., IWA Publishing, 2014, ch. 5, pp. 77–92.
- [18] A. E. Steiner, D. A. McLaren, and C. F. Forster, “The nature of activated sludge flocs,” *Water Res.*, vol. 10, no. 1, pp. 25–30, Jan. 1976, doi: 10.1016/0043-1354(76)90153-6.
- [19] B. Vince, “A szénforrás és a tápanyag elérhetőség szerepe az eleveniszap szerkezet kialakulásában és a bioreaktor elrendezés optimalizálásában,” Doctoral dissertation, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2016.
- [20] W. Mai, J. Chen, H. Liu, J. Liang, J. Tang, and Y. Wei, “Advances in Studies on Microbiota Involved in Nitrogen Removal Processes and Their Applications in Wastewater Treatment,” *Front. Microbiol.*, vol. 12, Sep. 2021, doi: 10.3389/fmicb.2021.746293.

- [21] Y. Zhang, X. Qiu, J. Luo, H. Li, S.-W. How, D. Wu, J. He, Z. Cheng, Y. Gao, and H. Lu, "A review of the phosphorus removal of polyphosphate-accumulating organisms in natural and engineered systems," *Science of The Total Environment*, vol. 912, p. 169103, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.169103.
- [22] G. A. Ekama, "The role and control of sludge age in biological nutrient removal activated sludge systems," *Water Science and Technology*, vol. 61, no. 7, pp. 1645–1652, Apr. 2010, doi: 10.2166/wst.2010.972.
- [23] W. El-Shorbagy, A. Arwani, and R. R. Droste, "Optimal sizing of activated sludge process with ASM3," *International Journal of Civil & Environmental Engineering*, vol. 11, no. 01, pp. 19–55, 2011.
- [24] K. Kokina, L. Mezule, K. Gruskevica, R. Neilands, K. Golovko, and T. Juhna, "Impact of Rapid pH Changes on Activated Sludge Process," *Applied Sciences*, vol. 12, no. 11, p. 5754, Jun. 2022, doi: 10.3390/app12115754.
- [25] T. T. H. Le, J. Fettig, and G. Meon, "Kinetics and simulation of nitrification at various pH values of a polluted river in the tropics," *Ecohydrology & Hydrobiology*, vol. 19, no. 1, pp. 54–65, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ecohyd.2018.06.006.
- [26] George. Tchobanoglous, H. David. Stensel, Ryujiro. Tsuchihashi, F. L. . Burton, Mohammad. Abu-Orf, Gregory. Bowden, and William. Pfrang, *Wastewater engineering : treatment and resource recovery*. McGraw-Hill Education, 2014.
- [27] A. C. Anthonisen, R. C. Loehr, T. B. Prakasam, and E. G. Srinath, "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid.," *J. Water Pollut. Control Fed.*, vol. 48, no. 5, pp. 835–52, May 1976.
- [28] J. Jimenez, D. Dursun, P. Dold, J. Bratby, J. Keller, and D. Parker, "Simultaneous Nitrification-Denitrification to Meet Low Effluent Nitrogen Limits: Modeling, Performance and Reliability," *Proceedings of the Water Environment Federation*, vol. 2010, no. 15, pp. 2404–2421, Jan. 2010, doi: 10.2175/193864710798158968.
- [29] M. Henze, M. C. M. van Loosdrecht, G. A. Ekama, and D. Brdjanovic, *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing, 2008. doi: 10.2166/9781780401867.
- [30] S. M. Hocaoglu, G. Insel, E. U. Cokgor, and D. Orhon, "Effect of low dissolved oxygen on simultaneous nitrification and denitrification in a membrane bioreactor treating black water," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 6, pp. 4333–4340, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.11.096.
- [31] R. E. McKinney and W. J. O'Brien, "Activated Sludge: Basic Design Concepts," *J. Water Pollut. Control Fed.*, vol. 40, no. 11, pp. 1831–1843, 1968.
- [32] N. Ratkovich, W. Horn, F. P. Helmus, S. Rosenberger, W. Naessens, I. Nopens, and T. R. Bentzen, "Activated sludge rheology: A critical review on data collection and modelling," *Water Res.*, vol. 47, no. 2, pp. 463–482, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.watres.2012.11.021.
- [33] B. Cai, L. Xie, D. Yang, and J.-P. Arcangeli, "Toxicity evaluation and prediction of toxic chemicals on activated sludge system," *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 414–419, May 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.152.
- [34] M. H. P. A. E. [1] L. C. J. J. Henze, *Wastewater treatment. Biological and chemical processes*, 2nd ed. Germany, 1997.
- [35] A. D. PATWARDHAN, *Industrial Wastewater Treatment*, 2nd ed. London: Eurospan Bookstore, 2010.
- [36] I. Horváth, "Az átfolyási elmélet alapelvei és azok alkalmazása szennyvíztisztító műtárgyak vizsgálatában," *Építés-és Közlekedéstudományi Közlemények*, vol. 12, no. 1–2, pp. 223–278, 1968.
- [37] K. Árpád, F. Bence, and K. Zsófia, *Szennyvíztisztítás korszerű módszerei*. Veszprém: Pannon Egyetem, Környezetmérnöki Intézet, 2014.
- [38] George. Tchobanoglous, H. David. Stensel, Ryujiro. Tsuchihashi, F. L. . Burton, Mohammad. Abu-Orf, Gregory. Bowden, and William. Pfrang, *Wastewater engineering : treatment and resource recovery*. McGraw-Hill Education, 2014.
- [39] S. Viola, H. H. Réka, P. Viktória, K. Árpád, and H. Dániel, "Vágóhídi szennyvizek optimális tápanyag arányának megközelítése az előkezelés során," *MASZESZ HÍRCSATORNA*, vol. 3, pp. 56–67, 2022.
- [40] D. A. Vaccari, T. Fagedes, and J. Longtin, "Calculation of mean cell residence time for unsteady-state activated sludge systems.," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 27, no. 5, pp. 695–703, May 1985, doi: 10.1002/bit.260270519.
- [41] M. von Sperling, M. E. Verbyla, and S. M. A. C. Oliveira, *Assessment of Treatment Plant Performance and Water Quality Data: A Guide for Students, Researchers and Practitioners*. IWA Publishing, 2020. doi: 10.2166/9781780409320.

- [42] M. Roswell, J. Dushoff, and R. Winfree, "A conceptual guide to measuring species diversity," *Oikos*, vol. 130, no. 3, pp. 321–338, Mar. 2021, doi: 10.1111/oik.07202.
- [43] L. Attila, "A béta-diverzitás felbontása fajszám-különbség és fajcsere komponensekre," <https://lengyel-attila.blogspot.com/2017/>.
- [44] S. Beáta, "Bentikus kovaalga metaközösségek vizsgálata különböző térbeli skálák esetén," Pannon Egyetem, Veszprém, 2019.
- [45] A. J. Daly, J. M. Baetens, and B. De Baets, "Ecological Diversity: Measuring the Unmeasurable," *Mathematics*, vol. 6, no. 7, p. 119, Jul. 2018, doi: 10.3390/math6070119.
- [46] C. E. Shannon, "A Mathematical Theory of Communication," *Bell System Technical Journal*, vol. 27, no. 3, pp. 379–423, Jul. 1948, doi: 10.1002/j.1538-7305.1948.tb01338.x.
- [47] "Simpson's Diversity," https://www.jak.bio/posts/me/20211227_simpson/simpson_diversity.html.
- [48] S. Dóra, M. Roland, and Z. Anikó, "Eleveniszapok mikrobaközösségének összehasonlító vizsgálata," *International Journal of Engineering and Management Sciences (IJEMS)*, vol. 3, no. 1, pp. 87–101, Feb. 2018.
- [49] S. Villéger and S. Brosse, "Measuring changes in taxonomic dissimilarity following species introductions and extirpations," *Ecol. Indic.*, vol. 18, pp. 552–558, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.ecolind.2012.01.009.
- [50] Andrési Réka, "Taplógombák bogárközösségeinek vizsgálata," Doctoral dissertation, Soproni Egyetem, Sopron, 2022.
- [51] O. Dr. József, P. Dr. Péter, P. Dániel, and R. Gábor, "Biológiailag nehezen bontható szerves vegyületek (POPs) szerepe az eleveniszapos szennyvíztisztításban," *Vízmű Panoráma*, vol. 5, pp. 19–26, 2019.
- [52] H. Tikariha and H. J. Purohit, "Genomic adaptation and metabolic hierarchy: Microbial community response to oxygen stress in community derived from sludge treating refinery wastewater," *J. Clean. Prod.*, vol. 320, p. 128808, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128808.
- [53] B. Anikó, "Gyógyszermaradványok eltávolításának intenzifikálása a szennyvíztisztításban kometabolizissal és nagyenergiájú ionizáló sugárzással," Óbudai Egyetem, 2024.
- [54] J. S. Knapp and K. C. A. Bromley-Challoner, "Recalcitrant organic compounds," in *Handbook of Water and Wastewater Microbiology*, Elsevier, 2003, pp. 559–595. doi: 10.1016/B978-012470100-7/50035-2.
- [55] G. Zoltán, K. Anikó, K. Tamás, K. Judit, M. Ildikó, S. Endre, V. Edit, and V. László, *Szerves mikroszennyezők a környezetben*. Budapest: Ludovika Egyetemi Kiadó, 2021.
- [56] H.-J. Knackmuss, "Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds," *J. Biotechnol.*, vol. 51, no. 3, pp. 287–295, Nov. 1996, doi: 10.1016/S0168-1656(96)01608-2.
- [57] M. Ettala, J. Koskela, and A. Kiesilä, "Removal of chlorophenols in a municipal sewage treatment plant using activated sludge," *Water Res.*, vol. 26, no. 6, pp. 797–804, Jun. 1992, doi: 10.1016/0043-1354(92)90011-R.
- [58] G. T. Hickman and John T. Novak, "Acclimation of Activated Sludge to Pentachlorophenol," *J. Water Pollut. Control Fed.*, vol. 56, no. 4, pp. 364–369, 1984.
- [59] H. Kobayashi and B. E. Rittman, "Microbial removal of hazardous organic compounds," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 3, pp. 170A–183A, Mar. 1982, doi: 10.1021/es00097a724.
- [60] J. Y. Park and B.-I. Sang, "Change of sludge consortium in response to sequential adaptation to benzene, toluene, and o-xylene," *J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 17, no. 11, pp. 1772–81, Nov. 2007.
- [61] M. Fürhacker, A. Pressl, and R. Allabashi, "Aerobic biodegradability of methyldiethanolamine (MDEA) used in natural gas sweetening plants in batch tests and continuous flow experiments," *Chemosphere*, vol. 52, no. 10, pp. 1743–1748, Sep. 2003, doi: 10.1016/S0045-6535(03)00371-0.
- [62] International Organization for Standardization, "International Standard ISO 7827:2010 Water quality — Evaluation of the 'ready', 'ultimate' aerobic biodegradability of organic compounds in an aqueous medium — Method by analysis of dissolved organic carbon (DOC)," 2010.
- [63] S. Kato and Y. Kansha, "Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 31, no. 39, pp. 51064–51097, Aug. 2024, doi: 10.1007/s11356-024-34584-0.
- [64] K.-H. Rosenwinkel, W. Verstraete, S. E. Vlaeminck, M. Wagner, S. Kipp, and N. Manig, "Industrial wastewater treatment," in *Activated Sludge – 100 Years and Counting*, D. Jenkins and J. Wanner, Eds., IWA Publishing, 2014, ch. 17, pp. 343–368.
- [65] V. V. Ranade and V. M. Bhandari, *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Elsevier, 2014. doi: 10.1016/C2012-0-06975-X.

- [66] V. Pitás, V. Somogyi, Á. Kárpáti, P. Thury, and T. Fráter, "Reduction of chemical oxygen demand in a conventional activated sludge system treating coke oven wastewater," *J. Clean. Prod.*, vol. 273, p. 122482, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122482.
- [67] V. Kumar and P. Verma, "A critical review on environmental risk and toxic hazards of refractory pollutants discharged in chlorolignin waste of pulp and paper mills and their remediation approaches for environmental safety," *Environ. Res.*, vol. 236, p. 116728, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2023.116728.
- [68] N. A. Urbina-Suarez, A. C. Angel-Ospina, G. L. Lopez-Barrera, A. F. Barajas-Solano, and F. Machuca-Martínez, "S-curve and landscape maps for the analysis of trends on industrial textile wastewater treatment," *Environmental Advances*, vol. 15, p. 100491, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.envadv.2024.100491.
- [69] Metcalf & Eddy Inc., G. Tchobanoglous, F. L. Burton, and H. D. Stensel, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed. McGraw-Hill Companies, 2003.
- [70] J. Koivunen, "Effects of Conventional Treatment, Tertiary Treatment and Disinfection Processes on Hygienic and Physico-Chemical Quality of Municipal Wastewaters," Doctoral dissertation, University of Kuopio, Finland, 2007.
- [71] S. Zahmatkesh, K. T. T. Amesho, and M. Sillanpää, "A critical review on diverse technologies for advanced wastewater treatment during SARS-CoV-2 pandemic: What do we know?," *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 7, p. 100121, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.hazadv.2022.100121.
- [72] "28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól," 2004.
- [73] "314/2005. (XII. 25.) Korm. rendelet a környezeti hatásvizsgálati és az egységes környezethasználati engedélyezési eljárásról," 2005.
- [74] R. Rainer, R. Serge, D. S. Luis, and A.-M. Miguel A., "Best available techniques (BAT) reference document for iron and steel production – Industrial emissions Directive 2010/75/EU – Integrated pollution prevention and control," 2013.
- [75] H. ødegaard, M. Cimbritz, M. Christensson, and C. P. Dahl, "Separation of Biomass From Moving Bed Biofilm Reactors (MBBRs)," *Proceedings of the Water Environment Federation*, vol. 2010, no. 7, pp. 212–233, Jan. 2010, doi: 10.2175/193864710798208368.
- [76] H. Asgharnejad, E. Khorshidi Nazloo, M. Madani Larijani, N. Hajinajaf, and H. Rashidi, "Comprehensive review of water management and wastewater treatment in food processing industries in the framework of water-food-environment nexus," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 20, no. 5, pp. 4779–4815, Sep. 2021, doi: 10.1111/1541-4337.12782.
- [77] N. C. Silveira, G. H. D. Oliveira, M. H. R. Z. Damianovic, and E. Foresti, "Two-stage partial nitrification-Anammox process for nitrogen removal from slaughterhouse wastewater: Evaluation of the nitrogen loading rate and microbial community analysis," *J. Environ. Manage.*, vol. 296, p. 113214, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113214.
- [78] R. Rajagopal, N. Saady, M. Torrijos, J. Thanikal, and Y.-T. Hung, "Sustainable Agro-Food Industrial Wastewater Treatment Using High Rate Anaerobic Process," *Water (Basel)*, vol. 5, no. 1, pp. 292–311, Mar. 2013, doi: 10.3390/w5010292.
- [79] Y. Liu and J.-H. Tay, "State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment," *Biotechnol. Adv.*, vol. 22, no. 7, pp. 533–563, Sep. 2004, doi: 10.1016/j.biotechadv.2004.05.001.
- [80] L. W. Hulshoff Pol, S. I. de Castro Lopes, G. Lettinga, and P. N. L. Lens, "Anaerobic sludge granulation," *Water Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 1376–1389, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.watres.2003.12.002.
- [81] M. C. Collivignarelli, A. Abbà, F. M. Caccamo, S. Calatroni, V. Torretta, I. A. Katsoyiannis, M. Carnevale Miino, and E. C. Rada, "Applications of Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) and Characteristics of Its Microbial Community: A Review of Bibliometric Trend and Recent Findings," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 18, no. 19, p. 10326, Sep. 2021, doi: 10.3390/ijerph181910326.
- [82] "Inwatech referenciák," <https://inwatech.com/referenciak/szenyviz/>.
- [83] J. Li, W. Cheng, H. Wang, Y. Luo, Q. Liu, X. Wang, L. Wang, and T. Zhang, "Reverse osmosis and nanofiltration processes in industrial wastewater treatment: The recent progress, challenge, and future opportunity," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 362, p. 131687, Jul. 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2025.131687.
- [84] "MBR for wastewater treatment," <https://www.pcimembranes.com/articles/membrane-bioreactors-mbr-for-wastewater-treatment/>.
- [85] "Pureco ATEV Hódmezővásárhely MBR," <https://pureco.hu/hirek/fenntarthato-ipari-szenyvizisztitas>.
- [86] "IFAS," <https://www.ssiaeration.com/what-is-ifas-how-does-it-work/#gref>.

- [87] G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, and N. Morin-Crini, "Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 1, pp. 195–213, Mar. 2019, doi: 10.1007/s10311-018-0786-8.
- [88] J. Kujawska, E. Wojtaś, and B. Charnas, "Biochar Derived from Sewage Sludge: The Impact of Pyrolysis Temperature on Chemical Properties and Agronomic Potential," *Sustainability*, vol. 16, no. 18, p. 8225, Sep. 2024, doi: 10.3390/su16188225.
- [89] V. Somogyi, V. Pitás, K. M. Berta, and R. Kurdi, "Red Mud as Adsorbent to Recover Phosphorous from Wastewater Streams," *Sustainability*, vol. 14, no. 20, p. 13202, Oct. 2022, doi: 10.3390/su142013202.
- [90] O. J. Al-sareji, R. A. Grmasha, M. Meiczinger, R. A. Al-Juboori, V. Somogyi, and K. S. Hashim, "A Sustainable Banana Peel Activated Carbon for Removing Pharmaceutical Pollutants from Different Waters: Production, Characterization, and Application," *Materials*, vol. 17, no. 5, p. 1032, Feb. 2024, doi: 10.3390/ma17051032.
- [91] Y. Bozorov, K. Turaev, R. Alikulov, M. Karimov, B. Muminov, E. Berdimurodov, I. Eliboev, M. Demir, A. S. Yusuff, and N. Elangovan, "Ion exchange membranes in environmental applications: Comprehensive review," *Chemosphere*, vol. 377, p. 144327, May 2025, doi: 10.1016/j.chemosphere.2025.144327.
- [92] A. Babich and D. Senk, "Coke in the iron and steel industry," in *New Trends in Coal Conversion*, Elsevier, 2019, pp. 367–404. doi: 10.1016/B978-0-08-102201-6.00013-3.
- [93] K. Anna, R. Lajnert, and R. Bigda, "Coke oven wastewater-formation, treatment and utilization methods-a review," *Proceedings of ECOpole*, vol. 11, no. 1, pp. 19–28, 2017.
- [94] "Statista: statistical portal, Global coke production in 2017, by region," <https://www.statista.com/statistics/267892/coke-production-by-continent/>.
- [95] M. Garside, "Global coking coal production volume 1985-2022," <https://www.statista.com/statistics/267891/global-coke-production-since-1993/>.
- [96] M. Tamang and K. K. Paul, "Advances in treatment of coking wastewater – a state of art review," *Water Science and Technology*, vol. 85, no. 1, pp. 449–473, Jan. 2022, doi: 10.2166/wst.2021.497.
- [97] N. Li, Y. Xia, X. He, W. Li, L. Yuan, X. Wu, Y. Qin, R. Yuan, and X. Gong, "Glucose Addition Enhanced the Advanced Treatment of Coking Wastewater," *Water (Basel)*, vol. 13, no. 23, p. 3365, Nov. 2021, doi: 10.3390/w13233365.
- [98] A. Tutić, M. Miloloža, M. Cvetnić, V. Martinjak, L. Furač, M. Markić, Š. Ukić, T. Bolanča, and D. Kučić Grgić, "An Overview of Coking Wastewater Characteristics and Treatment Technologies," *Kemija u industriji*, no. 5–6, May 2023, doi: 10.15255/KUI.2022.080.
- [99] J. Wang, S. Wang, and C. Hu, "Advanced treatment of coking wastewater: Recent advances and prospects," *Chemosphere*, vol. 349, p. 140923, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.140923.
- [100] L. Fan, H. Yao, S. Deng, F. Jia, W. Cai, Z. Hu, J. Guo, and H. Li, "Performance and microbial community dynamics relationship within a step-feed anoxic/oxic/anoxic/oxic process (SF-A/O/A/O) for coking wastewater treatment," *Science of The Total Environment*, vol. 792, p. 148263, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148263.
- [101] L. Mishra, K. K. Paul, and S. Jena, "Coke wastewater treatment methods: Mini review," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 98, no. 10, p. 100133, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jics.2021.100133.
- [102] T. Felföldi, Z. Nagymáté, A. J. Székely, L. Jurecska, and K. Márialigeti, "Biological treatment of coke plant effluents: from a microbiological perspective," *Biol. Futur.*, vol. 71, no. 4, pp. 359–370, Dec. 2020, doi: 10.1007/s42977-020-00028-2.
- [103] Q. Ji, S. Tabassum, S. Hena, C. G. Silva, G. Yu, and Z. Zhang, "A review on the coal gasification wastewater treatment technologies: past, present and future outlook," *J. Clean. Prod.*, vol. 126, pp. 38–55, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.02.147.
- [104] P. Das, G. C. Mondal, S. Singh, A. K. Singh, B. Prasad, and K. K. Singh, "Effluent Treatment Technologies in the Iron and Steel Industry - A State of the Art Review," *Water Environment Research*, vol. 90, no. 5, pp. 395–408, May 2018, doi: 10.2175/106143017X15131012152951.
- [105] D. Maiti, I. Ansari, M. A. Rather, and A. Deepa, "Comprehensive review on wastewater discharged from the coal-related industries – characteristics and treatment strategies," *Water Science and Technology*, vol. 79, no. 11, pp. 2023–2035, Jun. 2019, doi: 10.2166/wst.2019.195.
- [106] S. Zhu, Z. Tan, Z. Guo, H. Zheng, B. Zhang, Z. Qin, J. Xie, Y. Lin, B. Sheng, G. Qiu, S. Preis, and C. Wei, "Symbiotic virus-bacteria interactions in biological treatment of coking wastewater manipulating bacterial physiological activities," *Water Res.*, vol. 257, p. 121741, Jun. 2024, doi: 10.1016/j.watres.2024.121741.

- [107] T. Zhang, Y. Liu, L. Yang, W. Li, W. Wang, and P. Liu, "Ti-Sn-Ce/bamboo biochar particle electrodes for enhanced electrocatalytic treatment of coking wastewater in a three-dimensional electrochemical reaction system," *J. Clean. Prod.*, vol. 258, p. 120273, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120273.
- [108] S. Wang and J. Wang, "Electron beam radiation coupled to flocculation for advanced treatment of coking and dyeing wastewater: Performance and synergistic effect," *J. Clean. Prod.*, vol. 454, p. 142344, May 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.142344.
- [109] W. Wang, L. Wang, K. Wang, T. Zhang, Y. Sun, and W. Li, "Dissolved organic matter (DOM) removal from coking wastewater with efficient vanadium-titanium magnetite particle electrodes by 3D/EC/KPS system: Optimization, performance, and mechanism," *J. Clean. Prod.*, vol. 322, p. 128683, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128683.
- [110] H. Zhou, C. Wei, F. Zhang, J. Liao, Y. Hu, and H. Wu, "Energy-saving optimization of coking wastewater treated by aerobic bio-treatment integrating two-stage activated carbon adsorption," *J. Clean. Prod.*, vol. 175, pp. 467–476, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.12.098.
- [111] H. Fan, F. Wang, J. Ma, E. Li, X. Zhou, Y. Zhang, and H. Chu, "Field-scale zero liquid discharge of coking wastewater - Operating efficiency and environmental impact," *J. Clean. Prod.*, vol. 424, p. 138736, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.138736.
- [112] P. Pal and R. Kumar, "Treatment of Coke Wastewater: A Critical Review for Developing Sustainable Management Strategies," *Separation & Purification Reviews*, vol. 43, no. 2, pp. 89–123, Apr. 2014, doi: 10.1080/15422119.2012.717161.
- [113] M. Smol, D. Włóka, and M. Włodarczyk-Makula, "Influence of Integrated Membrane Treatment on the Phytotoxicity of Wastewater from the Coke Industry," *Water Air Soil Pollut.*, vol. 229, no. 5, p. 154, May 2018, doi: 10.1007/s11270-018-3794-1.
- [114] H. Chu, X. Liu, J. Ma, T. Li, H. Fan, X. Zhou, Y. Zhang, E. Li, and X. Zhang, "Two-stage anoxic-oxic (A/O) system for the treatment of coking wastewater: Full-scale performance and microbial community analysis," *Chemical Engineering Journal*, vol. 417, p. 129204, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129204.
- [115] E. Maraňón, I. Vázquez, J. Rodríguez, L. Castrillón, and Y. Fernández, "Coke Wastewater Treatment by a Three-Step Activated Sludge System," *Water Air Soil Pollut.*, vol. 192, no. 1–4, pp. 155–164, Jul. 2008, doi: 10.1007/s11270-008-9642-y.
- [116] C. Wei, Z. Li, J. Pan, B. Fu, J. Wei, B. Chen, X. Yang, G. Ye, C. Wei, P. Luo, C. Wu, G. Qiu, and H. Wu, "An Oxidic-Hydrolytic-Oxidic Process at the Nexus of Sludge Spatial Segmentation, Microbial Functionality, and Pollutants Removal in the Treatment of Coking Wastewater," *ACS ES&T Water*, vol. 1, no. 5, pp. 1252–1262, May 2021, doi: 10.1021/acsestwater.0c00316.
- [117] E. Maraňón, I. Vázquez, J. Rodríguez, L. Castrillón, Y. Fernández, and H. López, "Treatment of coke wastewater in a sequential batch reactor (SBR) at pilot plant scale," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 10, pp. 4192–4198, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.08.081.
- [118] "N-Methyldiethanolamine," <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7767>.
- [119] "Piperazine," <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4837>.
- [120] S. Szakács, L. Koók, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, and P. Bakonyi, "Studying microbial fuel cells equipped with heterogeneous ion exchange membranes: Electrochemical performance and microbial community assessment of anodic and membrane-surface biofilms," *Bioresour. Technol.*, vol. 360, p. 127628, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2022.127628.
- [121] C. Truong, L. Oudre, and N. Vayatis, "ruptures: change point detection in Python," <https://arxiv.org/abs/1801.00826>.
- [122] D. Orhon, N. Artan, and E. Ateş, "A description of three methods for the determination of the initial inert particulate chemical oxygen demand of wastewater," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 61, no. 1, pp. 73–80, Sep. 1994, doi: 10.1002/jctb.280610111.
- [123] D. Mamais, D. Jenkins, and P. Prrr, "A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater," *Water Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 195–197, Jan. 1993, doi: 10.1016/0043-1354(93)90211-Y.
- [124] A. Kwiecińska, M. Kochel, K. Rychlewska, and J. Figa, "The use of ultrafiltration in enhancement of chemical coke oven wastewater treatment," *Desalination Water Treat.*, vol. 128, pp. 214–221, Oct. 2018, doi: 10.5004/dwt.2018.22637.
- [125] W. Yang, J. Wang, M. Hua, Y. Zhang, and X. Shi, "Characterization of effluent organic matter from different coking wastewater treatment plants," *Chemosphere*, vol. 203, pp. 68–75, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.167.
- [126] W. Zhang, C. Wei, X. Chai, J. He, Y. Cai, M. Ren, B. Yan, P. Peng, and J. Fu, "The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coking wastewater treatment plant," *Chemosphere*, vol. 88, no. 2, pp. 174–182, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.02.076.

- [127] E. Marañón, I. Vázquez, J. Rodríguez, L. Castrillón, and Y. Fernández, "Coke Wastewater Treatment by a Three-Step Activated Sludge System," *Water Air Soil Pollut.*, vol. 192, no. 1–4, pp. 155–164, Jul. 2008, doi: 10.1007/s11270-008-9642-y.
- [128] M. Smol and M. Włodarczyk-Makuła, "Effectiveness in the Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Industrial Wastewater by Ultrafiltration Technique," *Archives of Environmental Protection*, vol. 38, no. 4, pp. 49–58, Dec. 2012, doi: 10.2478/v10265-012-0040-6.
- [129] Magyar Szabványügyi Testület, "MSZ 6096:2024 Vízminőség. A kémiai oxigénigény meghatározása kálium-dikromátos módszerrel," 2024.
- [130] Z. Liu, N. Cichocki, T. Hübschmann, C. Süring, I. D. Ofițeru, W. T. Sloan, V. Grimm, and S. Müller, "Neutral mechanisms and niche differentiation in steady-state insular microbial communities revealed by single cell analysis," *Environ. Microbiol.*, vol. 21, no. 1, pp. 164–181, Jan. 2019, doi: 10.1111/1462-2920.14437.
- [131] G. Wei, T. Wei, Z. Li, C. Wei, Q. Kong, X. Guan, G. Qiu, Y. Hu, C. Wei, S. Zhu, Y. Liu, and S. Preis, "BOD/COD ratio as a probing index in the O/H/O process for coking wastewater treatment," *Chemical Engineering Journal*, vol. 466, p. 143257, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.143257.
- [132] M. M. Morones-Esquivel, C. M. Núñez-Núñez, J. L. Hernández-Mendoza, and J. B. Proal-Nájera, "Bacterial Communities in Effluents Rich in Phenol and Their Potential in Bioremediation: Kinetic Modeling," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 19, no. 21, p. 14222, Oct. 2022, doi: 10.3390/ijerph192114222.
- [133] Y. M. Kim, D. Park, D. S. Lee, and J. M. Park, "Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 915–921, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.065.
- [134] E. Raper, T. Stephenson, R. Fisher, D. R. Anderson, and A. Soares, "Characterisation of thiocyanate degradation in a mixed culture activated sludge process treating coke wastewater," *Bioresour. Technol.*, vol. 288, p. 121524, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121524.
- [135] T. Felföldi, Z. Nagymáté, A. J. Székely, L. Jurecska, and K. Márialigeti, "Biological treatment of coke plant effluents: from a microbiological perspective," *Biol. Futur.*, vol. 71, no. 4, pp. 359–370, Dec. 2020, doi: 10.1007/s42977-020-00028-2.
- [136] T. Jesús, M. Claudia, A. Ana, and S. Alejandra, "Phenol biodegradation at high organic loads in a complete sludge reactor by activated sludge," *©ECORFAN Journal-Bolivia*, vol. 4, no. 7, pp. 42–57, Dec. 2017.
- [137] T. Zang, H. Wu, B. Yan, Y. Zhang, and C. Wei, "Enhancement of PAHs biodegradation in biosurfactant/phenol system by increasing the bioavailability of PAHs," *Chemosphere*, vol. 266, p. 128941, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128941.
- [138] M.-S. Yeh, Y.-H. Wei, and J.-S. Chang, "Enhanced Production of Surfactin from *Bacillus subtilis* by Addition of Solid Carriers," *Biotechnol. Prog.*, vol. 21, no. 4, pp. 1329–1334, Sep. 2008, doi: 10.1021/bp050040c.
- [139] C.-C. Lai, Y.-C. Huang, Y.-H. Wei, and J.-S. Chang, "Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil," *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 609–614, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.017.
- [140] E. G. Blanco-Enríquez, F. J. Zavala-Díaz de la Serna, M. del R. Peralta-Pérez, L. Ballinas-Casarrubias, I. Salmerón, H. Rubio-Arias, and B. A. Rocha-Gutiérrez, "Characterization of a Microbial Consortium for the Bioremoval of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 15, no. 5, p. 975, May 2018, doi: 10.3390/ijerph15050975.
- [141] G. K. Parshetti, S. G. Parshetti, A. A. Telke, D. C. Kalyani, R. A. Doong, and S. P. Govindwar, "Biodegradation of Crystal Violet by *Agrobacterium radiobacter*," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23, no. 8, pp. 1384–1393, Aug. 2011, doi: 10.1016/S1001-0742(10)60547-5.
- [142] M. Zheng, N. Zhou, S. Liu, C. Dang, Y. Liu, S. He, Y. Zhao, W. Liu, and X. Wang, "N₂O and NO emission from a biological aerated filter treating coking wastewater: Main source and microbial community," *J. Clean. Prod.*, vol. 213, pp. 365–374, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.12.182.
- [143] Y. Bai, Q. Sun, D. Wen, and X. Tang, "Abundance of ammonia-oxidizing bacteria and archaea in industrial and domestic wastewater treatment systems," *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 80, no. 2, pp. 323–330, Apr. 2012, doi: 10.1111/j.1574-6941.2012.01296.x.
- [144] A. Rawat, A. Srivastava, A. Bhatnagar, and A. K. Gupta, "Technological advancements for the treatment of steel industry wastewater: Effluent management and sustainable treatment strategies," *J. Clean. Prod.*, vol. 383, p. 135382, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.135382.
- [145] Y. M. Kim, D. Park, D. S. Lee, and J. M. Park, "Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 915–921, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.065.

- [146] M. Tyagi, A. Rana, S. Kumari, and S. Jagadevan, "Adsorptive removal of cyanide from coke oven wastewater onto zero-valent iron: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies," *J. Clean. Prod.*, vol. 178, pp. 398–407, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.016.
- [147] S. Zhu, H. Wu, C. Wu, G. Qiu, C. Feng, and C. Wei, "Structure and function of microbial community involved in a novel full-scale prefix oxidic coking wastewater treatment O/H/O system," *Water Res.*, vol. 164, p. 114963, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.114963.
- [148] X. Chen, F. Duan, X. Yu, Y. Xie, Z. Wang, and S.-Q. Ni, "Uncovering pathway and mechanism of simultaneous thiocyanate detoxicity and nitrate removal through anammox and denitrification," *NPJ Clean Water*, vol. 7, no. 1, p. 109, Oct. 2024, doi: 10.1038/s41545-024-00402-w.
- [149] S. Zhou, Y. Sun, Z. Li, and T. Huang, "Characteristics and Driving Factors of the Aerobic Denitrifying Microbial Community in Baiyangdian Lake, Xiong'an New Area," *Microorganisms*, vol. 8, no. 5, p. 714, May 2020, doi: 10.3390/microorganisms8050714.
- [150] T. Felföldi, Z. Nagymáté, A. J. Székely, L. Jurecska, and K. Márialigeti, "Biological treatment of coke plant effluents: from a microbiological perspective," *Biol. Futur.*, vol. 71, no. 4, pp. 359–370, Dec. 2020, doi: 10.1007/s42977-020-00028-2.
- [151] B. B. Buzzo, N. S. M. Lima, P. A. M. Pereira, E. S. Gomes-Pepe, C. C. F. Sartini, and E. G. de M. Lemos, "Lignin degradation by a novel thermophilic and alkaline yellow laccase from *Chitinophaga* sp.," *Microbiol. Spectr.*, vol. 12, no. 6, Jun. 2024, doi: 10.1128/spectrum.04013-23.
- [152] S. Gómez-Acata, I. Esquivel-Ríos, M. V. Pérez-Sandoval, Y. Navarro-Noya, A. Rojas-Valdez, F. Thalasso, M. Luna-Guido, and L. Dendooven, "Bacterial community structure within an activated sludge reactor added with phenolic compounds," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 101, no. 8, pp. 3405–3414, Apr. 2017, doi: 10.1007/s00253-016-8000-z.

Új tudományos eredmények, tézisek

Gyors bonthatósági vizsgálatok alapján bonthatatlan szerves anyaghoz történő adaptáció

I.1. Megállapítottam, hogy az 500 ppm aMDEA tartalmú szennyvíz a gyors bonthatósági vizsgálatok alapján bonthatatlannak minősül. Megfelelő adaptációs stratégiát alkalmazva, a szennyezőanyaghoz adaptálódott eleveniszap képes jól bontani az 500 ppm aMDEA tartalmú szennyvíz szerves anyag tartalmát önmagában is (KOI eltávolítás ~ 95%, tisztított szennyvíz $KOI_{hom} < 50$ mg/l, $KOI_{sz} < 20$ mg/l, $TOC < 10$ mg/l), egyéb szennyvízáramok nélkül, foszfor tápanyagpótlás biztosítása esetén, 0,2 kg KOI/kg MLVSS·d és 0,53 kg KOI/m³·d terhelés mellett.

I.2. Megállapítottam, hogy az 500 ppm aMDEA tartalmú szennyvízáram a nitrifikációra nincsen gátló hatással (0,2 kg KOI/kg MLVSS·d és 0,02 kg N/kg MLVSS·d terhelés mellett), mivel a nitrifikáció hatékonysága átmenetileg sem romlott a vizsgált szennyvíz reaktorra történő első feladását követően.

Kapcsolódó fejezetek: 4.1.

Kapcsolódó publikáció: 3.

A biológiai bonthatóság határai kokszolói szennyvíz eleveniszapos tisztítása esetén

II. Bizonyítottam, hogy az eleveniszapos kokszolói szennyvíztisztítás felső terhelési küszöbértéke 0,3 kg KOI/m³·d térfogati és 0,05 kg KOI/kg MLVSS·d fajlagos iszapterhelés érték. Efeletti tartományban az elérhető maximális tisztítási hatékonysággal üzemelő eleveniszapos technológia 90-92% KOI és 93-94% TKN eltávolítási hatásfok mellett 323-327 mg KOI/l átlagos elfolyó tisztított szennyvíz minőséget képes elérni kokszolói szennyvíz tisztítása esetén.

Kapcsolódó fejezetek: 4.2.16.-4.2.58., 3.2.2.3

Kapcsolódó publikáció: 1.

III. Eleveniszapos kokszolói szennyvíztisztítás tervezési értékeként 0,2 kg KOI/m³·d térfogati terhelés és 0,04 kg KOI/kg MLVSS·d fajlagos terhelés értéket javaslok, melyek mellett a maximális tisztítási hatékonysággal üzemelő eleveniszapos technológia stabilan képes 220 mg/l alá csökkenteni a KOI-t a tisztított vízben 94% KOI és 96% TKN eltávolítási hatékonyság mellett átlagosan 149 mg KOI/l elfolyó tisztított szennyvíz minőségre.

Kapcsolódó fejezetek: 4.2.6.-4.2.98., 3.2.2.3

Kapcsolódó publikáció: 1.

A biológiai úton tisztított kokszolói szennyvíz kémiai oxigénigényének további csökkentési korlátai

IV.1. Megállapítottam, hogy kokszolói szennyvíz biológiai tisztítását követően a tisztított szennyvízben maradó KOI sem mikroszűréssel, sem ultraszűréssel nem csökkenthető 352 ± 18 mg KOI/l értékről 220 mg KOI/l érték alá, mivel mikroszűréssel ($0,45 \mu\text{m}$) mindössze 6-22% csökkenés, ultraszűréssel ($0,025 \mu\text{m}$) mindössze 2-27% csökkenés volt elérhető a tisztított víz kémiai oxigénigényében. Az elvégzett mikro- és ultraszűrési kísérletek alapján a tisztított szennyvízben maradó KOI főként oldott (nem lebegő) anyagokból adódik.

IV.2. Megállapítottam, hogy kokszolói szennyvíz biológiai tisztítását követően a tisztított szennyvízben maradó KOI biológiai úton, a HRT növelésével sem bontható tovább, mivel az inert KOI mérések 4 hetes időtartamát követően a kiindulási oldott KOI 82-96%-a megmaradt.

Kapcsolódó fejezetek: 4.2.1.-4.2.2.

Kapcsolódó publikáció: 2.

A biológiai úton tisztított kokszolói szennyvíz kémiai oxigénigényének további csökkentési lehetőségei

V. Megállapítottam, hogy kokszolói szennyvíz biológiai tisztítását követően a tisztított szennyvízben maradó KOI fizikai-kémiai utókezeléssel további 39-56%-kal, azaz biztonsággal 220 mg/l alá csökkenthető 0,5 ml/l FeCl_3 , 0,4 ml/l $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ vegyszerdózissal:

- 354 ± 35 mg KOI/l értékről 171 ± 16 mg/l értékre, valamint
- 181 ± 7 mg/l értékről 110 ± 4 mg/l értékre.

Ezáltal megnyílik a lehetőség a tisztított kokszolói szennyvíz kokszyártás során történő újrafelhasználása előtt.

Kapcsolódó fejezetek: 4.2.3.

Kapcsolódó publikáció: 1, 2.

Theses

Adaptation to non-biodegradable organic matter based on rapid biodegradability tests

I.1. I have determined that the wastewater stream containing 500 ppm aMDEA is classified as non-biodegradable based on rapid biodegradability tests. Using an appropriate adaptation strategy, activated sludge adapted to the pollutant is capable of the effective degradation of the organic matter content of wastewater containing 500 ppm aMDEA on its own (COD removal $\sim 95\%$, treated wastewater $\text{COD}_{\text{total}} < 50 \text{ mg/l}$, $\text{COD}_{\text{filtered}} < 20 \text{ mg/l}$, $\text{TOC} < 10 \text{ mg/l}$), without the addition of any other wastewater stream, while phosphorus nutrients are provided, at a load of $0.2 \text{ kg COD/kg MLVSS}\cdot\text{d}$ and $0.53 \text{ kg COD/m}^3\cdot\text{d}$.

I.2. I found that the wastewater stream containing 500 ppm aMDEA had no inhibitory effect on nitrification (at a load of $0.2 \text{ kg KOI/kg MLVSS}\cdot\text{d}$ and $0.02 \text{ kg N/kg MLVSS}\cdot\text{d}$), as the efficiency of nitrification did not deteriorate even temporarily after the first addition of the tested wastewater to the reactor.

Related chapters: 4.1.

Related publication: 3.

Limits of biodegradability in the case of activated sludge treatment of coke oven wastewater

II. I have demonstrated that the upper load threshold value for activated sludge treatment of coke oven wastewater is $0.3 \text{ kg COD/m}^3\cdot\text{d}$ and $0.05 \text{ kg COD/kg MLVSS}\cdot\text{d}$. Above this range, activated sludge technology operating at maximum treatment efficiency can achieve an average effluent quality of $323\text{--}327 \text{ mg COD/l}$ with a COD removal efficiency of $90\text{--}92\%$ and a TKN removal efficiency of $93\text{--}94\%$ in the treatment of coke oven wastewater.

Related chapters: 4.2.6. - 4.2.8., 3.2.2.3

Related publication: 1.

III. As design values for activated sludge coke oven wastewater treatment, a volumetric load of $0.2 \text{ kg COD/m}^3\cdot\text{d}$ and a specific load value of $0.04 \text{ kg COD/kg MLVSS}\cdot\text{d}$ are recommended, with which the activated sludge technology operating at maximum treatment efficiency is capable of steadily reducing the COD in the treated water to below 220 mg/l with 94% COD and 96% TKN removal efficiency, resulting in an average effluent quality of 149 mg COD/l .

Related chapters: 4.2.6. - 4.2.8., 3.2.2.3

Related publication: 1.

Limitations on further reduction of the chemical oxygen demand of biologically treated coking wastewater

IV.1. I found that after biological treatment of coke oven wastewater, the COD remaining in the treated wastewater cannot be reduced below 220 mg COD/l from 352 ± 18 mg COD/l by either microfiltration or ultrafiltration, as with microfiltration (0.45 μm) only 6-22% reduction was achieved, and with ultrafiltration (0.025 μm) only 2-27% reduction was achieved in the chemical oxygen demand of the treated water. Based on the microfiltration and ultrafiltration experiments performed, the COD remaining in the treated wastewater mainly consists of dissolved (non-suspended) substances.

IV.2. I found that after the biological treatment of coking wastewater, the COD remaining in the treated wastewater cannot be further degraded biologically, even by increasing the HRT, as 82-96% of the initial dissolved COD remained after 4 weeks of inert COD measurements.

Related chapters: 4.2.1. - 4.2.2.

Related publication: 2.

Further possibilities for reducing the chemical oxygen demand of biologically treated coking wastewater

V. I have determined that, following the biological treatment of coking wastewater, the COD remaining in the treated wastewater can be further reduced by 39 – 56%, i.e. safely below 220 mg/l, with a chemical dose of 0.5 ml/l FeCl_3 and 0.4 ml/l $\text{NaAl}(\text{OH})_4$:

- from 354 ± 35 mg COD/l to 171 ± 16 mg/l, and
- from 181 ± 7 mg/l to 110 ± 4 mg/l.

This opens up the possibility of reusing the treated coke oven wastewater in coke production.

Related chapters: 4.2.3.

Related publications: 1, 2.

Publikációs lista

Publikációk, amelyekre a disszertáció épül

1. Pitás V., Varga B., Trájer A. J., Somogyi V.: Adaptation of Activated Sludge to Varying Hydraulic and Nutrient Load in a Coke Oven Wastewater Treatment Plant, Cleaner Engineering and Technology 29, p. 101093 (2025) - **D1, IF: 6,5**
2. Pitás, V.; Somogyi, V.; Kárpáti, Á.; Thury, P. Fráter, T.: Reduction of chemical oxygen demand in a conventional activated sludge system treating coke oven wastewater JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION 273 Paper: 122482 (2020)-**Q1, IF: 9,449**
3. Viktória Pitás, Bence Fazekas, Zsuzsanna Bányai, Károly Reich, Krisztián Varga, Viola Somogyi: Studies on The Biological Treatment of Industrial Wastewater Streams. Environmental Engineering and Management Journal February 2012, Vol.11, No.2, 435-438-**Q3, IF: 1,435**

Egyéb publikációk

1. Külföldi folyóiratban megjelent publikációk:

1. Somogyi, Viola; Pitás, Viktória; Berta, Kinga M.; Kurdi, Róbert: Red Mud as Adsorbent to Recover Phosphorous from Wastewater Streams SUSTAINABILITY 14: 20 Paper: 13202, 15 p. (2022)-**Q2, IF: 3,889**
2. Gulyás, Gábor; Pitás, Viktória; Kárpáti, Árpád; Domokos, Endre; Rádi, József Consequences of application of municipal sewage sludge with risk elements content on the agricultural utilization WASTE FORUM 2020: 1 pp. 5-15., 11 p. (2020)-**Q4, IF: 0,218**
3. Gábor Gulyás, Viktória Pitás, Árpád Kárpáti, Bence Fazekas, Endre Domokos, Ákos Rédey-Heavy metal balance in a Hungarian municipal sewage treatment plant, Environmental Engineering and Management Journal, 2014 13 (8) pp. 2039-2044.-**Q3, IF: 1,258**
4. V. Somogyi, V. Pitás, E. Domokos, B. Fazekas (2009) On-site wastewater treatment systems and legal regulations in the European Union and Hungary, Acta Universitatis Sapientiae, Agriculture and Environment, Vol 1, pp. 61-69.

2. Hazai folyóiratban megjelent publikációk:

1. Dr. Somogyi, Viola; Harasztiné, Hargitai Réka; Pitás, Viktória; Dr. Kárpáti, Árpád, Horváth, Dániel: Vágóhídi szennyvizek optimálistápanyag arányának megközelítése az előkezelés során. MASZESZ HÍRCSATORNA 2022. 3. lapszám pp. 56-67., 14 p. (2022)
2. Pitás, V.; Thury, P.; Kárpáti, Á.: Az N-eltávolítás és a szerves anyag energia-visszanyerésének ütközése a szennyvíztisztítás fejlesztésének egyik hajtóereje. VÍZMŰ PANORÁMA 2019: 2 pp. 28-31., 4 p. (2019)
3. Pitás, V.; Thury, P.; Kárpáti, Á.: Granulált iszap kialakítása és működése az aerob szennyvíztisztításnál. VÍZMŰ PANORÁMA 2018: 5, pp. 24-26., 3 p. (2018)
4. Gulyás, G., Fazekas, B., Kárpáti, Á., Pitás, V., Thury, P. (2016) Szennyvíztisztítás, mezőgazdasági biogáz gyártás és hulladéklerakók metántermelésénél jelentkező humifikáció és következményei. MASZESZ Hírcsatorna 2016 (1-2) 3-8.
5. Gábor Gulyás, Viktória Pitás, Bence Fazekas, Árpád Kárpáti,-Heavy metal balance in a communal wastewater treatment plant, Hungarian Journal of Industry and Chemistry, 2015 Vol. 43 (1) pp. 1-5.

6. Gulyás, G., Pitás, V., Kárpáti Á., Fazekas, B., Domokos E., Rédey, Á.-Lakossági szennyvíztisztító telep nehézfém mérlege, Vízmű Panoráma, 2013. XXI. évf., 5. szám, pp. 26-32.
7. Gulyás, G., Pitás, V., Kárpáti, Á.-Rothasztott, víztelenített szennyvíziszap nehézfém-tartalmának meghatározása mikrohullámú feltárás segítségével, Maszesz Hírcsatorna, 2013. március-április, pp. 3-11.
8. P. Thury, L. Bartha, G. Gulyás, V. Pitás, B. Fazekas, A. Kárpáti: Improvement of biofilm carriers for the treatment of automotive industry wastewater. Hungarian Journal of Industrial Chemistry Vol. 40(1) pp. 1–4 (2012)
9. Gulyás, G., Thury P., Pitás, V., Bartha, L.: Biofilm hordozók és kifejlesztésük járműipari szennyvizek tisztítási hatékonyságának növelése céljából. MASZESZ Hírcsatorna 2012 május-június, 8-14. oldal
10. dr. Kárpáti Á., Pitás V., Reich K., Energiahasznosítás szennyvíztisztítással, Magyar ipari és környezetvédelmi magazin. X. évf. 2011. III-IV. szám, 14-16. o.
11. Pitás V., Fazekas, B., Kárpáti, Á.: Iszaphozam csökkentés az eleveniszapos szennyvíztisztításban, MASZESZ Hírcsatorna, 2010. január-február, 3-14
12. Pitás V., Reich K., Kárpáti Á.: A szennyvíziszap hasznosítási lehetőségei, Magyar Ipari és Környezetvédelmi Magazin, IX. évf. 2010. III-IV. szám, 24-26. o.
13. Kárpáti Á., Pitás V., Reich K.: Energiahasznosítás az intenzív anaerob szennyvíztisztításban MASZESZ Hírcsatorna 2010 július-augusztus 3-10. o.
14. Pitás V., Reich K., dr. Kárpáti Á.: Energiahasznosítás élelmiszeripari szennyvizekből Élelmiszer tudomány technológia LXIV. évfolyam 2010. 4. szám 7-13.o.
15. Németh G., Reich K., Fazekas B., Pitás V., dr. Kárpáti Á.: A rothasztott szennyvíziszap nehézfém-tartalmának csökkentési lehetősége, MASZESZ Hírcsatorna 2009. május-június, 11-14. o.
16. Pitás, Viktória; Németh, Gergely; Reich, Károly; Fazekas, Bence; Kárpáti, Árpád: Biofilm hordozó hatása biofilmes/hibrid reaktorok működésére. MŰSZAKI INFORMÁCIÓ KÖRNYEZETVÉDELEM 6 pp. 63-74., 12 p. (2009)
17. P. Thury, B. Fazekas, I. Pasztor, V. Pitás, L. Balasko, A. Karpáti (2009) Novel N removal with some industrial realisation in Hungary, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, Veszprém Vol 37(1). pp. 5-9, ISSN: 2450-5102
18. B. Fazekas, V. Pitás, P. Thury, A. Karpáti (2009) Examination of the use of support materials of natural origin in wastewater treatment, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, Veszprém Vol 37(1). pp. 1-4, ISSN: 2450-5102
19. Pitás V., Thury P., Kárpáti Á.: Hazai szennyvíztisztító telep denitrifikációs problémái a 10 mg ÖN/l határérték kielégítése során, MaSzeSz Hírcsatorna, 2007 november. 11-16.o.

3. Konferencia részvétel, csak kivonatos megjelenéssel:

1. Microplastics in wastewater treatment plants: fate and removal (Viktória Pitás, University of Pannonia). Conference on Microplastics in drinking water-from source to tap (Organizer-EU Strategy for the Danube Region Water Quality Priority Area), 3 October 2024 European Youth Center Budapest, előadás
2. Viktória PITÁS, Viola SOMOGYI, Balázs VOLF, Attila RADÁCS, Gábor BORDÓS, Bence PRIKLER, István SZABÓ, Sándor SZOBOSZLAY, Adrienn MICSINAI: The behaviour of microplastics in the municipal wastewater treatment plant of Veszprém. Poszter szekció, 14th IWA Specialized Conference on the Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants, 08-12 September 2024, Budapest
3. Pitás Viktória: Hazai szennyvíztisztító telepek anyagmérlege mikroműanyagok vonatkozásában, MTA Vízgazdálkodás-tudományi Bizottság, Vízellátási és Csatornázási Bizottsága előadó ülés, 2024, előadás

4. Pitás Viktória, Harasztiné Hargitai Réka, Bodor Mónika, Volf Balázs, Prikler Bence, Bordós Gábor, Szabó István, Fekete-Nyirő Brigitta, Somogyi Viola, Radács Attila, Somogyi Rita, Micsinai Adrienn: Mikroműanyag anyagmérleg felállítása a Veszprémi Szennyvíztisztító Telepre, XXIX. Országos Laboratóriumi Értekezlet MaVíz, 2024. 05.08-09. Debrecen, előadás
5. Gábor Bordós, Bence Prikler, Viktória Pitás, Réka Harasztiné Hargitai, István Szabó, Adrienn Micsinai, Sándor Szoboszlai: Lab scale versus plant scale: microplastics in sewage sludge as potential soil contaminants and its analytical challenges, International Conference 2024 (Micro-Nano) Plastics in Soil, Konferencia helye, ideje: Utrecht, Hollandia 2024.03.13.-2024.03.14., poszter
6. Szabó István, Pitás Viktória, Bordós Gábor, Prikler Bence, Harasztiné Hargitai Réka, Micsinai Adrienn, Szoboszlai Sándor: Modellrendszer alkalmazása szennyvíztisztító telepek mikroműanyag forgalmának in vitro elemzésére, Víz- és Szennyvízkezelés az Iparban Konferencia (VSZI), Konferencia helye, ideje: Zalakaros, Magyarország 2023.10.19.-2023.10.20., előadás
7. Pitás, V.; Somogyi, V.; Kárpáti, Á.; Thury, P. Koksizáló szennyvíztisztítás iszaphozama (2019). MaSzeSz Junior Szimpózium 2019.03.06. előadás.
8. V. Pitas, B. Fazekas, Zs. Banyai, A. Karpáti: Energy Efficiency of the Municipal Wastewater Treatment. 14th International Biotechnology Symposium and Exhibition konferencia, poszter szekció, 2010. szeptember 14-18. Rimini. Pitás, Viktória; Fazekas, Bence; Banyai, Zsuzsanna; Kárpáti, Árpád Energy efficiency of the municipal wastewater treatment. JOURNAL OF BIOTECHNOLOGY 150: Supplement pp. 163-164. Paper: P-B.71, 2 p. (2010)
9. Pitás V., Fazekas B.: Zeolit és alginát alkalmazási lehetőségei a szennyvíztisztításban, XIV. Nemzetközi Környezetvédelmi és Vidékfejlesztési Diákkonferencia, 2008. július 2-4. Mezőtúr, Előadás
10. B. Fazekas, V. Pitás, P. Thury, Zs. Kovács: Examination of the use of support materials of natural origin in wastewater treatment, Nato 2008.07.01-2008.07.10. Bulgaria, Sofia

4. Konferencia részvétel, teljes szövegű (legalább 4 oldal) megjelenéssel:

1. Kárpáti, Á.; Pitás, V.; Thury, P. Aerob iszapgranuláció és tapasztalata a hazai ipari szennyvíztisztításban. VI. Soós Ernő Nemzetközi Tudományos Konferencia: Víz- és szennyvízkezelés az iparban 2019. Nagykanizsa, Magyarország: Pannon Egyetem (2019) pp. 23-30., 8 p.
2. Pitás, V.; Somogyi, V.; Kárpáti, Á.; Thury, P. A KOI csökkentés kihívásai koksizáló szennyvíz biológiai tisztítása során. VI. Soós Ernő Nemzetközi Tudományos Konferencia: Víz- és szennyvízkezelés az iparban 2019. Nagykanizsa, Magyarország: Pannon Egyetem (2019) p. 19
3. Pitás Viktória, Reich Károly, Kárpáti Árpád: Különleges reaktorkialakítás, jobb energia visszanyerés az intenzív anaerob szennyvíztisztításnál. XVI. Nemzetközi Építéstudományi Konferencia Kiadványa, 335-341. oldal (2012)
4. Fazekas Bence, Pitás Viktória, Kárpáti Árpád: Műszaki fejlesztés a kiépítésben és üzemeltetésben a lakossági szennyvizek tisztításánál. XVI. Nemzetközi Építéstudományi Konferencia Kiadványa, 117-124. oldal (2012)
5. V., Pitas, B., Fazekas, K., Reich, A., Karpáti: Some Solutions for the Problem of Denitrification. Case Studies from Hungary. 6th IWA International Conference for Young Water Professionals 10-13 July 2012 Budapest, Hungary CD kiadvány (előadás)
6. Reich K.-Pitás V.-Thury P.-Kalocsai E.: Szennyvíziszapok szerves anyag tartalmának hasznosítási lehetőségei üzemi példákkal. 2011.09.20-22. Siófok, Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás. Előadás

7. Pitás V., Kárpáti Á., Thury P., Fazekas B.: Ipari szennyvizek biológiai tisztításának tapasztalatai. VII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Kolozsvár, 2011. március 24-27. Előadás, pp. 365-369.
8. Pitás V.-Reich K.-Kárpáti Á.: Hagyományos eleveniszapos rendszerek szabályozása. 2011.09.20-22. Siófok, Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás. Előadás
9. Fazekas, B., Pitás V., Kárpáti, Á.: Energiahatékonyság javítása a szennyvíztisztításnál műszaki fejlesztéssel és a megújuló energia hasznosításával, Erdélyi Magyar Műszaki tudományos Társaság, Nemzetközi Építéstudományi Konferencia, 2009. június 11-14, Csíkszereda, Románia
10. Pitás V., Fazekas B.: Természetes eredetű adalékanyagok alkalmazási lehetőségei a szennyvíztisztításban. Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás, Siófok, 2008. szeptember 16-18. előadás, pp 36-41
11. Szentgyörgyi E., Pitás V., Kárpáti Á.: A biofilmes szennyvíztisztítási technológiák létjogosultsága a modern szennyvíztisztításban, Nemzetközi Konferencia, Sopron, 2008. június 4-5. CD kiadvány, 5-12. old.
12. Pitás V., Fazekas B., Kárpáti Á.: Természetes eredetű adalékanyagok alkalmazási lehetőségei a szennyvíztisztításban, Nemzetközi Konferencia, Sopron, 2008. június 4-5. CD kiadvány, 86-91. old.
13. Pitás V., Thury, P., Fazekas, B.: Koncentrált lakossági szennyvizek denitrifikációs problémái a kibocsátási határértékek teljesítésében, Nemzetközi Konferencia, Sopron, 2008. június 4-5. CD kiadvány, 13-20 old.
14. Fazekas B., Pitás V., Kneifel F., Virányi I.: Két iszapkörös szennyvíztisztító üzemeltetési tapasztalatai Gyulán, Nemzetközi Konferencia, Sopron, 2008. június 4-5. CD kiadvány, 58-64 old.
15. Pitás V., Thury P., Kárpáti Á.: 100 ezer LE feletti kapacitású hazai szennyvíztelep problémái az EU határértékek kielégítésében, Országos Környezetvédelmi Konferencia és Szakkiállítás, 2007. október 15-17. Balatonfüred. Pp. 90-9

Köszönetnyilvánítás

Elsőként témavezetőmnek, Dr. Somogyi Violának szeretném megköszönni a belém vetett bizalmat, az általa nyújtott támogatást, és azt, hogy kettőnk közül legalább ő mindvégig elhitte, hogy képes vagyok befejezni a doktorimat.

Szintén óriási köszönettel tartozom mentoromnak, Dr. Kárpáti Árpádnak, akinél annak idején elkezdtem a doktori cselekményemet, és akinek a szakmaisága, valamint az általa vezetett szakmai műhely légköre nélkül soha eszembe nem jutott volna, hogy a szennyvíztisztítás ilyen érdekes tématerület. Tanár Úr, Önnek mindig hálás leszek.

Köszönöm Dr. Thury Péternek, aki szintén jelentős szereppel bírt abban, hogy a szennyvíztisztítás témaköre felé elköteleződtem, szakmaisága pedig alapjaiban határozta meg az én szakmai hozzáállásomat is. Köszönöm továbbá a PureAqua Kft. korábbi és jelenlegi munkatársainak, akikkel sok éven át eveztünk egy csónakban a különféle szennyvizek tengerén. Külön szeretném kiemelni Cseh Balázst, akinek precíz laboratóriumi munkája és zseniális ötletei nélkül sem készülhetett volna el ez a dolgozat.

A korábbi Környezetmérnöki és Kémiai Technológia Tanszék, majd Környezetmérnöki Intézet, később pedig Fenntarthatósági Megoldások Kutatólaboratórium mindenkori vezetésének és az ott dolgozó kollégáknak is hálásan köszönöm a doktori cselekményem két évtizede alatt különböző időpontokban nyújtott támogatást. Külön köszönettel tartozom Dr. Varga Bélának és Dr. Trájer Attila Jánosnak, akik nélkül nem lenne 2025-ös publikáció, és a dolgozatban sem mikrobiológiai, sem gépi tanulási módszereket érintő rész. Köszönöm továbbá Dr. Fráter Tamásnak, aki nélkül nem lennének integrálva a GC-MS eredmények ilyen mélységben, Dr. Harasztiné Hargitai Rékának pedig különösen a grafikai jellegű segítségéért vagyok hálás. Szintén külön köszönöm Dr. Domokos Endrének, aki annak idején tárt karokkal fogadott, amikor másodjára is szerettem volna nekifutni a doktori fokozat megszerzésének. Továbbá: Dr. Berta Kinga Manuél, és Kulcsár Gvendolin, ti vagytok a hab a tortán, sokkal kevesebb lennétek, ha nem lett volna lehetőségem a barátságotokra! Dr. Sebestyén Viktornak külön köszönettel tartozom, egyrészt a dolgozat elkészítésének és a publikálásnak utolsó hajrájában nyújtott óriási támogatásáért, másrészt azért, mert Ő akkor is hitt bennem, amikor én magamban már egyáltalán nem. Te vagy a cseresznye a tetején!

Soha nem felejttem életem azon éveit, amikor a kokszoló meghatározta a mindennapjaimat, TVT Dreamteam FOREVER! És a kokszoló mindenkori vezetőségének is szeretnék köszönetet mondani, hogy a szerződött munka elvégzésén kívül tudományos kíváncsiságomat is engedték kibontakozni.

Köszönöm továbbá a családomnak, és barátaimnak, mely két halmaznak a metszete is jelentős, akik szintén mindig, minden körülmények között hittek bennem és támogattak. Azoknak is, akik közlőrl, és azoknak is, akik jelenleg távolabból, vagy Fentről néznek le rám. Hugi, neked különösen hálás vagyok!

Végül, de nem utolsó sorban pedig köszönöm mindenkinek, aki a 18 év során rendületlenül piszkált azzal, hogy mikor leszek doktor: így sokkal murisabb volt kívárni, amíg a doktori cselekményem nagykorúvá válik.

Mellékletek

1. számú Melléklet

A kálium-dikromátos KOI mérés során lehetségesen pozitív hibát okozó vegyületek
(táblázat)

Szabvány száma	Zavaró anyag	Zavaró hatás oka	Zavaró hatás kiküszöbölése	Zavaró koncentráció
MSZ 6096:2024	klorid	n.i.	a klorid megkötésére higany(II)-szulfátot adunk a mintához, így oldható higany-kloro-komplex (tertrakloro-merkurát(II)) képződik	> 1 000 mg/l klorid esetén a minta hígítása szükséges
	bromidionok, jodidionok	adott körülmények között szintén oxidálódnak	n.i.	n.i.
	egyes kénvegyületek	adott körülmények között szintén oxidálódnak	Elfogadott gyakorlat, hogy a szervesetlen redukálóanyagok (pl. nitrit, szulfid, vas(II)) által okozott pozitív hiba beletartozik a teljes KOI _{kr} értékbe.	n.i.
	nitritionok	adott körülmények között szintén oxidálódnak		n.i.
	egyes fémvegyületek	adott körülmények között szintén oxidálódnak		n.i.
MSZ 260-16 (visszavont)	klorid	A minta klorid tartalma az ezüst-szulfát katalizátor ezüst tartalmát ezüst-klorid formájában kicsapja, ennek részleges oxidációja pozitív hibát okoz.	a klorid megkötésére higany(II)-szulfátot adunk a mintához, így oldható higany-kloro-komplex képződik	1 000-2 000 mg/l klorid esetén kétszeres mennyiségű HgSO ₄ hozzáadása szükséges > 2 000 mg/l esetén a minta hígítása szükséges
	vas(III)	a szabványban nincsen kifejtve, de valószínűleg a szín miatt, mivel tovább nem oxidálható a vas(III)	a szabványban nincsen kifejtve, valószínűleg a hígítás	> 5 000 mg/l
	adott körülmények között oxidálódó szervesetlen anyagok.”	n.i.	n.i.	n.i.
MSZ ISO 6060:1991 (visszavont)	klorid	n.i.	a zavaró hatás csökkenthető higany(II)-szulfát hozzáadásával, de teljesen nem szüntethető meg	> 1 000 mg/l klorid esetén a minta hígítása szükséges
	szervesetlen redukálóanyagok (pl. nitritek, szulfidok, vas(II))	adott körülmények között szintén oxidálódnak	nem szükséges	elfogadott, hogy a KOI értéke tartalmazza ezen zavaró ionokat is
	bromidionok, jodidionok	adott körülmények között szintén oxidálódnak	n.i.	n.i.
	bizonyos kénvegyületek	adott körülmények között szintén oxidálódnak	n.i.	n.i.
	nitritionok	adott körülmények között szintén oxidálódnak	n.i.	n.i.
	bizonyos fémvegyületek	adott körülmények között szintén oxidálódnak	n.i.	n.i.
MSZ 12750-21:1971 (visszavont)*	vas(II) ion		Ha a zavaró ionok oxigénigénye meghaladja a mért oxigénigény 10%-át, akkor ezt a számított oxigénigényt a mért értékből le kell vonni az alábbiak szerint: 1 mg vas(II)-ion = 0,14 mg O ₂ 1 mg nitrition = 0,35 mg O ₂ .	
	nitrition			
	szulfition			

n.i. nem ismert, adott szabvány nem tartalmaz további vonatkozó információt

* a dikromátos résznél nincs feltüntetve zavaró hatás, az itt felsoroltak a permanganátos módszer leírásánál szerepelnek