



Nanoszűrés alkalmazhatósága termálvizek keménységének csökkentésére

Országos Tudományos Diákköri Konferencia

Készítette: Király András

IV. éves környezetmérnök hallgató

Témavezető: Dr. Cséfalvay Edit

Konzulens: Tonkó Csilla Mária

2012.04.07.

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	3
2.	Irodalmi áttekintés	4
2.1.	Geotermikus energia	4
2.1.1.	Hazai adottságok.....	5
2.1.2.	Termálvíz.....	7
2.1.3.	Az energetikai hasznosítás lehetőségei	8
2.2.	Membrántechnológia	11
2.2.1.	Membránszűrések jellemzése	14
2.2.2.	Nanoszűrés (NF).....	15
2.3.	Problémafelvetés.....	18
3.	Anyag és módszer.....	22
3.1.	Termálvíz minták	22
3.2.	Laboratóriumi mérések	23
3.3.	Analitikai módszer	26
3.4.	Vízközkiválás vizsgálata	26
4.	Eredmények	27
4.1.	Termálvizek keménységi jellemzői	27
4.2.	Membrán vizsgálata – a fluxus változása a mérés során.....	27
4.2.1.	MgSO ₄ -oldatok fluxusa	28
4.2.2.	Desztillált vizes mérések	29
4.2.3.	Termálvíz-minták mérése	30
4.3.	Membrán vizsgálata – a kationok eltávolítása	31
4.4.	A szűrt termálvíz minősítése.....	35
4.5.	Membránfelület számítása	38
4.5.1.	A laboratóriumi kísérlet átültetése folyamatos üzemmódba	38
4.5.2.	A termálkút kapacitásához szükséges membránfelület kiszámítása	39
5.	Következtetések és javaslatok.....	40
5.1.	Következtetések	40
5.2.	Javaslatok	41
6.	Összefoglalás	42
	Köszönetnyilvánítás	43
	Ábrajegyzék.....	44
	Irodalomjegyzék.....	45

1. Bevezetés

Napjaink egyik legmeghatározóbb kérdése, hogy képesek vagyunk-e az energia olyan formában történő „előállítására”, átalakítására, hogy az ne terhelje a környezetet az asszimiláló képessége által meghatározott mértékünél jobban. Ráadásul nemzetgazdasági szempontból nagyon fontos elem, hogy amennyiben lehetséges, hazai erőforrások felhasználásával érjük ezt el. Ezeknek a követelményeknek a megújuló energiaforrások kiválóan megfelelnek. Azonban a fő gond nagy részükkel kapcsolatban, hogy ingadozó teljesítményük, korlátozott rendelkezésre állásuk miatt nem lehet teljes mértékben rájuk alapozni az energetikai rendszereket, hiszen az ellátásbiztonság az energiaszektor egyik alappillére.

A legtöbb megújulóval szemben azonban a geotermikus hő hasznosítása már reális alternatívát jelenthet hazánkban is. Magyarország kedvező adottságokkal rendelkezik e téren, ezt napjainkban egyre többen hallhatjuk. Fontos azonban tudni, hogy termálvízkészletünk nagy része alacsony és közepes entalpiájú, így villamosenergia-termelésre való felhasználása – néhány kivételtől eltekintve (Iklódbördőce, Fábánsebestyén) – nem hatékony. Azonban ezek a feltételek a fűtési célú hasznosításnak éppen kedveznek. A geotermikus energia alkalmazásának lehetőségeit talán hőhordozó közege, a termálvíz határozza meg a leginkább. Hőmérséklete befolyásolja, hogy milyen célra használhatjuk, összetétele pedig meghatározza a felhasználás módját, és a felhasználást követő elhelyezés szempontjából is kitüntetett szerepe van.

Dolgozatomban a termálvizek összetételéből fakadó, vízkőkiválással kapcsolatos problémák megjelenését küszöbölnöm ki membránszűrés végrehajtásával. A különböző membrántechnológiák mára az ipar számos területén megjelentek, elterjedésüket kedvező tulajdonságaik segítik. Az egyik ilyen terület, ahol sikerrel alkalmaznak membránszűrést, a különböző eredetű vizek lágyítása fordított ozmózissal és nanoszűréssel. A módszerek hatékonyságát jó néhány eredmény igazolja, azonban az általam vizsgált esetre a szakirodalom viszonylag kevés kutatást ismer.

Munkám célja, hogy megvizsgáljam a keménységokozó kationok (Ca^{2+} , Mg^{2+}) eltávolításának hatékonyságát olyan körülmények között, melyeket a termálvizek jelentenek. A szűrések eredményeit felhasználva meggyőződom arról, hogy egy olyan komplex fluidumban, mint a

hévíz, milyen – a gyakorlat számára is hasznos – eredmény érhető el a kiválás megakadályozása, illetve csökkentése terén.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Geotermikus energia

A geotermikus energia azt a hőenergiát jelenti, mely a Föld belsejéből származik. Keletkezése nem köthető olyan mértékben a Nap Földre gyakorolt hatásaihoz, mint ahogyan az a szél, a biomassa vagy a vízmozgások esetében megtehető. Döntően a földkéregben koncentrálódó hosszú felezési idejű radioaktív elemek bomlási hőjéből táplálkozik. Hatásukra a földbelső 99%-a melegebb, mint 1000°C. A felszín és a mélyebb zónák közötti hőmérséklet-különbség hatására a hő a felszín felé áramlik és kilép a légkörbe. Itt a hőáram mintegy 40 millió MW teljesítménnyel adódik át az atmoszférának. Ezek az adatok bizonyítják, hogy a földhő óriási mennyiségű, kimeríthetetlen és mindenütt jelen van (Mádlné, 2008)

A földi hőáramsűrűség (hőfluxus), mely az egységnyi földfelületen egységnyi idő alatt átáramló hőmennyiséget adja meg, egyenetlenül oszlik meg a felszínen. Globális átlagértéke 87 mW/m² (Pollack, et al., 1993). A geotermikus gradiens a hőmérséklet mélységgel történő emelkedését mutatja meg. Értéke 10 és 60°C/km között változik. Ha egy kisebb terület geotermikus gradiense eltér a tágabb környezete átlagától, akkor geotermikus anomáliáról beszélhetünk. A kimagasló értékekkel rendelkező országok 3 ilyen jellegzetes területen helyezkednek el: óceánközépi hátságok (Izland) és szubdukciós zónák közelében (Új-Zéland), illetve olyan helyen, ahol a földkéreg elvékonyodott (Párizsi medence, Kárpát-medence) (Mádlné, 2008).

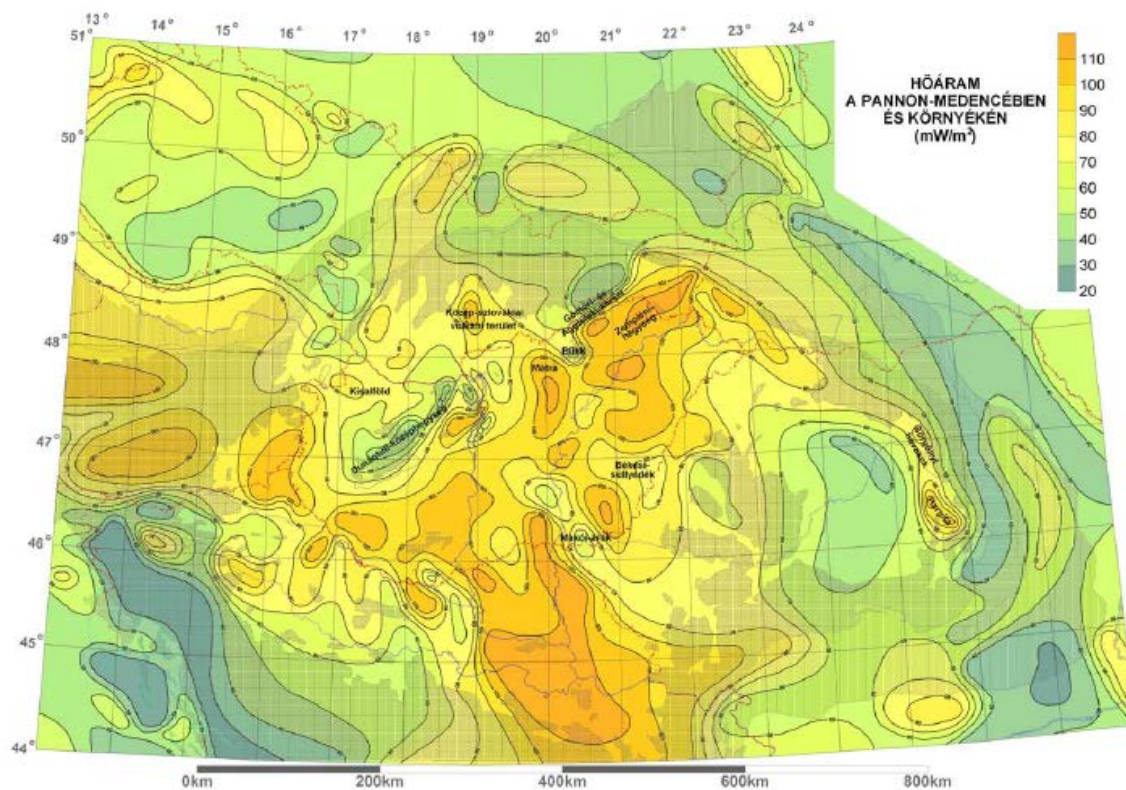
A geotermikus energia a többi megújulóhoz képest számos előnnyel bír. Ezek közé tartozik, hogy állandóan rendelkezésre áll - használhatósági aránya a megújulók között a legmagasabb. Független a meteorológiai körülményektől, így kedvező feltételekkel alkalmazható alapteljesítmények kiszolgálására, de rugalmassága miatt a csúcsteljesítmények kielégítésére is megfelelő. Esetünkben a kitermelt energia folyamatosan pótlódik, 95%-os szintű visszatöltődés a kitermeléssel megegyező idő alatt jelentkezik (Mádlné, 2008). Ezért azt mondhatjuk, hogy a geotermikus energia abban az esetben használható fel fenntartható módon, ha a kitermelés aránylag mérsékelt szinten folyik.

A geotermikus energia a kitermelés helyén áll rendelkezésre, így csökkentheti az importfüggőséget. Ezen túl a feltárás, a kiépítés és a rendszerek üzemeltetése hazai munkahelyeket teremthet. Környezeti szempontból fontos megemlíteni, hogy elterjedése esetén kiválthat más, fosszilis energiahordozókat, így lényegében CO₂-kibocsátást spórolhatunk meg (negyedannyi CO₂ kibocsátással jár, mint a fosszilis tüzelőanyagok) (World Energy Council, 2010).

Mivel a piac ma még nem veszi figyelembe az energiatermelés és fogyasztás járulékos társadalmi és gazdasági hatásait (nem internalizálja az externáliákat), így a megújuló, esetünkben a geotermikus energia elterjedésének útjába számos anyagi jellegű akadály gördül.

2.1.1. Hazai adottságok

Magyarország kedvező adottságai két tényezőben nyilvánulnak meg. Egyrészt magas a geotermikus gradiens értéke, mintegy 45°C/km, másrészt a felszín alatt vízzel telített, jó vízvezető képességű kőzetek találhatók. Az említett magas geotermikus gradiens oka, hogy a középső-miocén idején lejátszódó litoszféra-elvékonyodás következtében az asztenoszféra közelebb került a felszínhez. A medence területén a kéreg 24-26 km vastag, 10 km-rel vékonyabb, mint a szomszédos területeken (Cserny, 2008). Ennek eredményeként a kontinentális átlag másfélszeresét elérő hőáram jellemzi hazánkat (100mW/m²).



2.1. ábra: Hőáram a Kárpát-medencében (Mádlné, 2008)

1000 m mélységben az átlaghőmérséklet 55-65°C, a melegebb területeken 70°C is mérhető, míg 2000 m-nél már 110-120°C közötti átlagos érték tapasztalható (Mádlné, 2008). Emiatt hazánk lehetőségei az ún. EGS-rendszerek kapcsán értékelődhetnek fel igazán. A mesterségesen kifejlesztett földhőrendszer-technológia alkalmazását tekintve Magyarország az egyik legbiztatóbb terület egész Európában.

A geotermikus alapkészlet (energiavagyon) a földfelszín egy adott területe alatt található teljes hőenergia. Ennek földfelszíntől számított kisebb mélységben található része a földtani vagyon (kinyerhető alapkészlet). A különböző készletbecslések nagy szórást mutatnak, a legutóbbi számítások (Szanyi, 2005, In: Mádlné, 2008) közelítőleg 102,180 EJ-ra teszik a földtani vagyont. E becsléseknek nincs nagy jelentőségük, mivel jelenleg az évente felhasznált geotermikus vagyon 4,62 PJ körül alakul (Szita, 2008).

Magyarország kiemelkedő természeti adottságai és földhőpotenciálja ellenére a kinyerés és a hasznosítás terén is az elmaradottak közé tartozik. Hazánkban a geotermikus energia energiamérlegből való részesedése 0,29%, míg az EU-ban 5,5%-ra tehető (Mádlné, 2008). Összességében elmondható, hogy a Kárpát-medence a világ legnagyobb, igen kedvező

geotermális adottságú, üledékes kőzetekkel feltöltött medencéje. Ugyanakkor a kitermelt hő csupán 10%-át használjuk fel energiatermelésre, a többi a vízzel együtt elfolyik.

2.1.2. Termálvíz

A geotermikus rendszerek hőjének felszínre kerüléséhez szükség van valamilyen fluidumra is. Ez hazánk esetében rendkívül nagy mennyiségben rendelkezésre áll, az ország területének több mint 70%-án, termálvíz formájában. Hazai definíció szerint a 30°C-nál magasabb hőmérsékletű fluidumokat soroljuk ebbe a kategóriába. Ez nem egyszerűen víz, fő alkotóelemei a vízen kívül az oldott sók, gázok, esetleg a lebegőanyag-tartalom.

A geotermikus rendszerek 3 fő elemből épülnek fel: szükség van hőforrásra, a hő tárolására alkalmas kőzetre és valamilyen hőhordozó fluidumra. Úgynevezett felszálló termelésű kutaknál a fluidumtermelés nem igényel energiaközlést. Ekkor fontos szempont, hogy a rétegenergia megtartását figyelembe véve határozzuk meg a vízkivétel mennyiségét és a kivétel idejét. Megjegyzendő, hogy a fluidum és a hőtároló kőzet lehet akár mesterséges eredetű is – ezek a mesterségesen befolyásolt geotermikus rendszerek (Bácsai, 2009).

2007 elején Magyarországon 1409 kutat tartottak nyilván, ebből 947 termelt 30°C-nál magasabb hőmérsékleten. Ezek 50%-a balneológiai hasznosítású volt, 23%-a a mezőgazdaságban került felhasználásra, míg 20%-a az ivóvízellátásban vett részt. A kutak közül csupán 5 volt olyan, mely 100°C feletti vizet szolgáltatott (Liebe, 2007). A kitermelt vízmennyiség kutanként változó, 200-3000 m³/nap közé esik. Az energetikában 30-80 m³/óra kitermeléssel lehet kalkulálni (Halász & Halász, 2010).

A geotermikus rendszereket entalpiájukkal jellemezhetjük – legegyszerűbben a folyadék hőmérséklete alapján. Többféle csoportosítás létezik, dolgozatomban a következőkben leírtakat alkalmaztam. Megkülönböztetünk alacsony vagy kis entalpiájú vizeket, melyek hőmérséklete 100°C alatti. Hazánk termálvizeinek többsége ebbe a kategóriába tartozik. Akadnak azonban közepes (100-150°C) és nagy entalpiájúak (150°C felett) is (Mádlné, 2008). A hazánkban kitermelt összes hévíz 50%-a hűvösebb 40°C-nál, 25%-a melegebb csak 60°C-nál és a 90°C-ot csak 4%-a éri el (Szanyi, 2005, In: Mádlné, 2008).

A termális anomália azon területeit, melyeknek belső energiataralma valamilyen fluidum segítségével felszínre hozható, termálrezervoároknak nevezzük. Fontos megemlíteni, hogy Magyarország felszíne alatt alapvetően kétféle vízáradó rendszer (neogén és karbonátos

rezervoár) helyezkedik el, ezek ugyanis nagymértékben megszabják a belőlük kitermelhető víz minőségét.

Neogén rezervoár

Legnagyobb előnye a térbeli kiterjedtsége: az egész Alföld, Dél-Dunántúl és Kisalföld alatt megtalálható. Ezek a vizek általában alkáli hidrogénkarbonátosak. Az összes oldott sótartalom 1-3 g/l körül alakul. A tárolók mélyebb, zártabb zónáiban magasabb sótartalommal (akár 10 g/l) rendelkező vizek is előfordulhatnak. Ezekből a tározókból származó termálvíz kloridos, sokszor metánnal együtt jön a felszínre, robbanásveszélyes. Néha a vízben olaj, gyakran fenol is előfordul – ezek a használhatóságot és az elhelyezést korlátozzák (Tonkó & Clement, 2009).

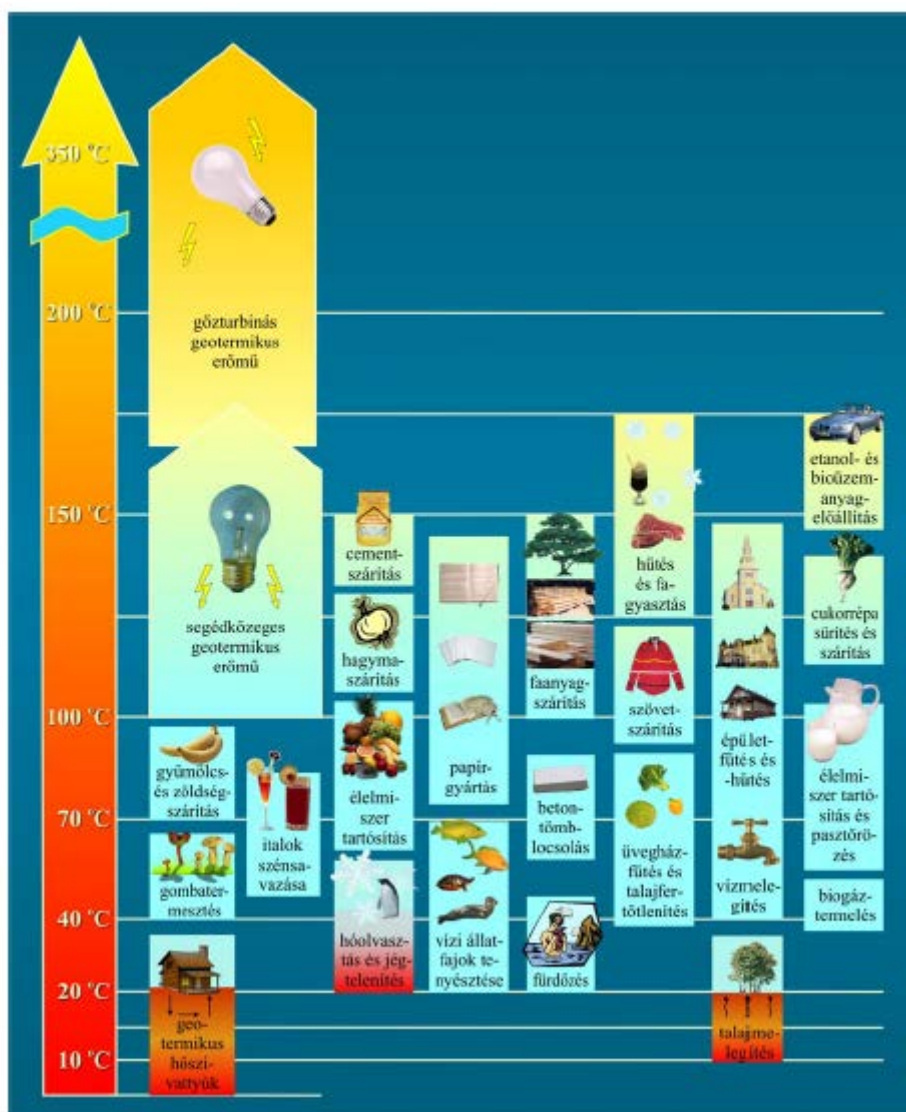
Karbonátos rezervoár

A karbonátos rezervoárok vízvezető-képessége rendkívül jó a kőzetek repedezettsége miatt. Ilyen kőzetek a felszínre is kikerülnek a Dunántúli-középhegység, a Mecsek, a Bükk, Villány és az Aggteleki karszt területén. A hosszú idők során beszivárgó víz CO_2 tartalma oldja a karbonátos kőzeteket, így ezek a vizek alapvetően kalcium- és magnézium-karbonátosak. A karbonátos kőzetekben található agyagásványokból alkáli elemek oldódnak ki. Pirittel találkozva a szulfát mennyisége nő meg. A kén szulfid formájában való jelenléte jelentős gyógytényező lehet, ezekre általában gyógyfürdőket építettek ki (Szemző, 2004). Nagy mélységű, zárt termálkarsztos tárolókban a nátrium-klorid koncentráció is magas lehet, akár a 10 g/l-es töménységet is elérheti. Ez a vizek ósocéáni eredetére utal.

2.1.3. Az energetikai hasznosítás lehetőségei

Jelenleg két fő területe van az energetikai felhasználásnak: a fűtés és az áramtermelés.

A tényleges energetikai hasznosítás hőfokfüggő. A hazai gyakorlatban is elterjedt, hogy az alacsony hőmérsékletű fluidumokat integrált rendszerben hasznosítják, vagyis a csökkentett hőtartalmú vizeket egy sor felhasználási egységen vezetik keresztül, míg el nem érik a befogadót vagy a visszasajtoló kutat. A következő ábrán is látható ún. Lindal-diagram a hasznosítás lehetőségeit mutatja a hőmérséklet függvényében.



2.2. ábra: Lindal-diagram (Mádlné, 2008)

A következőkben szeretném vázolni a fő hasznosítási területeket:

Villamosenergia-termelés

Villamos erőmű kialakítása és gazdaságossága attól függ, hogy a magas hőmérsékletű közeg milyen formában jelenik meg a felszínen. Ez alapján a technológia 3-féle erőműtípusban valósítható meg (Farkas & Bihari, 2011):

- száraz-gőz erőművekben
- kondenzációs erőművekben
- segédközege erőművekben (ORC).

Fűtési célú felhasználás

A fűtési célú hasznosítás függ a kitermelt víz felszíni hőmérsékletétől, a kút térfogatáramától és a termálvíz kémiai tulajdonságaitól. Alapvetően két rendszertípust különböztethetünk meg (Kontra, 2004):

- nyitott
- zárt rendszereket.

Nyitott rendszer

A felszínre hozott hévíz atmoszférikus nyomásra lép ki, túlnyomását elveszítve megkezdődik a gáz- és szilárdanyag-tartalom kiválása, melynek elkerülése érdekében gáztalanítás és egyéb vízkezelés szükségeltetik. Felhasználás után a lehűlt csurgalékvizet felszíni befogadóba engedik, vagy tárolás után visszasajtolják. Előbbi esetben bizonyos fokú környezetszennyezés elkerülhetetlen (Tonkó & Clement, 2009), viszont ekkor a rendszer akár egyetlen termelő hévízkúttal is üzemeltethető. Környezeti szempontból kedvezőbb megoldást jelent, ha visszasajtolják a felszín alá, viszont a felhasználás jellegéből adódóan ekkor jelentős vízkezelési igények merülnek fel. Mivel a felszínre érve elvesztette nyomását a víz, egyes közetekbe (pl. homokkő) való visszatáplálás esetén nagyon nagy nyomást kell előállítanunk.

Két fő változata terjedt el a gyakorlatban: a közvetlen és a közvetett rendszer. Közvetlen rendszer csak a legjobb minőségű, legkevésbé agresszív hévizek esetén alkalmazható, mivel az közvetlenül kerül a hőleadóba. A vízkezelés – főleg a hazai termálvizek esetében – elkerülhetetlen. Közvetett rendszerben a hőátadás hőcserélőn keresztül megy végbe, tehát csak energiaátadás van, anyagátadás nincs. A technológiához kiegészítő hőtermelő is hozzárendelhető.

Zárt rendszer

A felszínre emelt hévíz túlnyomását megtartva jut a hőátadó rendszerbe, a hőelvétel után visszakerül a vízáadó rétegbe. A rendszer hidraulikailag zárt, nincs a felszínen anyagátadás. Mivel a nyomás nem változik olyan jelentős mértékben, mint a nyitott rendszerekénél, ezért a gáz- és sókiválás kisebb mértékű. Segítségével a rétegnyomás fenntartható, a technológia környezetvédelmi szempontból kifogástalan. Kivitelezésük bonyolultabb, de műszakilag megoldható.

A nyitott rendszerekhez hasonlóan két változata van. Közvetett rendszernél minden esetben hőcserélőt alkalmaznak, míg közvetlen zárt rendszernél a hévíz a hőleadókba jut, a teljes felszíni hálózatban jelen van. A rendszer szempontjából fontos a túlnyomás fenntartása. Közvetlen rendszert csak a nem agresszív hévizek esetén lehet megvalósítani.

Összességében elmondható, hogy a közvetett rendszer legfőbb előnye, hogy védi a fogyasztóit a vízkő kiválás kellemetlen hatásaitól, a vezetékek meghibásodása esetén egyszerűbb a kiszakaszolás. Lehetőség van rásegítő egységek beépítésére is. A termálvíz vegyileg tiszta marad, ezért alkalmas visszasajtolásra vagy további felhasználásra (Barcsik, 2005). Ugyanakkor kisebb hőmennyiség adható át, mint a közvetett rendszerekben a hőcserélők veszteségei miatt.

A megelőző évtizedekben új technológiák jelentek meg, melyek bizonyos, addig kihasználatlan hővezetési készleteket is kiaknáztak. Ilyen a már korábban említett mesterséges földhőrendszer (EGS) illetve a sekély geotermikus hőszivattyús rendszer (GHP) (Mádlné, 2008).

Stefánsson (Stefánsson, 2005, In: Axelsson G. 2010) szerint világviszonylatban a technikailag megvalósítható elektromosáram-termelés 240 GW_e lehet. A közepes és alacsony entalpiájú források fűtésre felhasználható energiája 140 EJ éves energiakihasználást jelenthetne. Ehhez képest 2007-ben a világ geotermikus alapú áramtermelő kapacitása mindössze 10 GW_e volt, a fűtési célú felhasználás pedig mindössze 330 PJ/év (Axelsson, 2010).

Az energetikai hasznosításra vonatkozó jogszabályok több hiányossággal is bírnak. Egyrészt három terület (bányászat, energetikai, vízgazdálkodás) próbálja szabályozni a geotermikus energia használatát, miközben ezek egységesítése máig sem teljeskörű. A hazai szabályokon túl EU-s irányelveknek is meg kell felelni, melyek közül a legfontosabb a Víz Keretirányelv. A hasznosítás fokozása érdekében növelni kellene az állami szerepvállalást, szélesíteni a támogatási rendszert és rendezni kellene a jogszabályi háttérrel (Bácsai, 2009) (Tonkó & Clement, 2009).

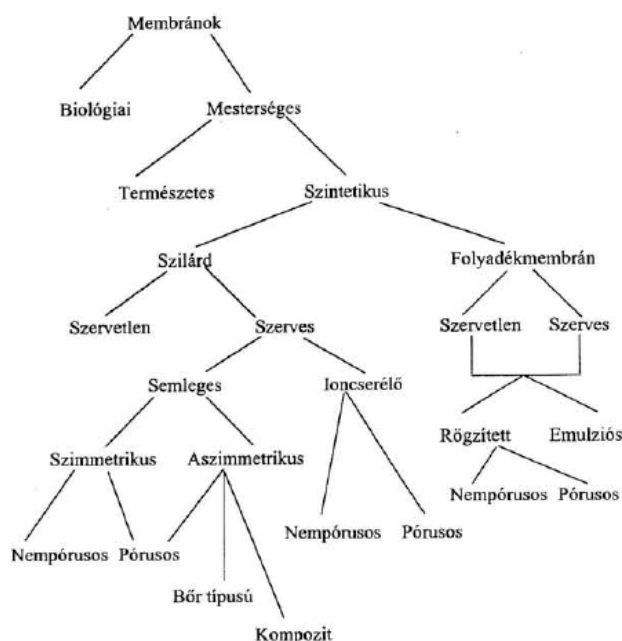
2.2. Membrántechnológia

A membránok olyan speciális „válaszfalak”, melyek szelektív áteresztőképességük révén az anyagok szétválasztását kémiai átalakulás nélkül teszik lehetővé. Sajátos tulajdonságuk a

permszelektivitás, vagyis különböző anyagokat különböző mértékben engednek át. Ezt a jellegzetességüket használjuk ki membránszeparációs eljárásokban.

A szétválasztandó elegyet a membrán egyik oldalára vezetjük (betáplálási oldal), majd potenciálkülönbséget hozunk létre a membránon keresztül, aminek hatására egyes molekulák az átellenes oldalra jutnak (permeátumként), míg mások visszatartásra kerülnek (retentátumot alkotó molekulák). A fő hajtóerő a kémiai potenciálkülönbség, melyet elérhetünk nyomás-, koncentráció-, elektrokémiai potenciál- és hőmérsékletkülönbség hatására.

A membránok anyaga, szerkezete rendkívül sokféle lehet. Egy lehetséges csoportosítást szemléltet a következő ábra.



2.3. ábra: Membránok csoportosítása (Fonyó & Fábry, 2004)

A membránok a gyakorlatban cserélhető egységek formájában kerülnek beépítésre, ezek a membránmodulok. Kialakításuk többféle lehet, megkülönböztetünk lapmembránokat, csőmembránokat, kapilláris membránokat és spirálistekercs membránokat (Fonyó & Fábry, 2004).

A membrános műveleteket a szeparáció mechanizmusa szerint csoportosíthatjuk. Talán a legfontosabb és legelterjedtebb csoport a nyomáskülönbségen alapuló technológiáké, melyeket együttesen membránszűrési eljárásoknak nevezünk, hiszen a szeparáció a szűrés elvén valósul meg. Ezen kívül egy másik nagy csoportot képeznek az anyagátadási membránműveletek (Galambos & Békássyné, 2006).

Dolgozatomban a membrántechnológiák közül a szűrési eljárásokkal, azon belül is a nanoszűréssel foglalkozom. A következő táblázat a membránszűrő műveletek fő fajtaát mutatja be.

Művelet	Mérettartomány	Nyomáskülönbség (bar)	Kiszűrhető molekulák
Mikroszűrés	PM: 0,1 - 1 μm	1-3	baktériumok kolloidok diszpergált festék
Ultraszűrés	PM: 0,01 - 0,1 μm , MWCO: 1-1000 kDa	3-8	makromolekulák vírusok
Nanoszűrés	MWCO: 100-1000 Da, 30-70 % NaCl visszatartás	10-20 (40)	nagyobb molekulák cukrok kétértékű sók
Fordított ozmózis	80-99,9 % NaCl visszatartás	10-60 (100)	konyhasó egyértékű ionok

2.4. ábra: Membránszűrési eljárások csoportosítása (Galambos & Békássyné, 2006)

Az egyes membránszűrési típusokat az általuk leválasztott részecskék és az alkalmazott nyomás alapján osztályozzuk. Megkülönböztetünk mikroszűrést, ultraszűrést, nanoszűrést és fordított ozmózist. Az elválasztási tartományok átfedik egymást, ebből következik, hogy nemcsak egyszerű szitahatás érvényesül, hanem más mechanizmusok is közrejátszanak. Mikroszűrésnél még csak a pórusméret és a nyomáskülönbség meghatározó, ám ultra- és nanoszűrésnél már az anyagátadást befolyásoló paramétereket is számításba kell vennünk. A fordított ozmózis tisztán anyagátadási folyamat, ahol a diffúzió és elektrosztatikus kölcsönhatások játsszák a főszerepet (Fonyó & Fábry, 2004).

A membránszűrések számos előnnyel járnak. Nem jelentkezik hőbomlás vagy hőkárosodás, mivel a szűrést általában alacsony hőmérsékleten végezhetjük. Lényegesen kisebb az energiaigénye, mint a termikus eljárásoknak, mivel fázisátmenet nélküli elválasztást tesznek lehetővé. Üzemeltetéséhez adalékanyag nem szükséges, vagy ha igen, általában minimális mennyiségben.

A membránszeparációs műveletek esetén a betáplált folyadékot általában a membránfelülettel párhuzamosan áramoltatják (cross-flow), szemben a hagyományos szűrési eljárással, ahol a

folyadék merőlegesen érkezik a szűrő felületére (dead-end). Tehát a szűrendő közeg a membrán fala mentén, azzal párhuzamosan áramlik, és az anyagtranszport a membránon keresztül, arra merőlegesen zajlik. A felületen való áthaladás közben az elegy komponenseinek egy része a hajtóerő hatására átlép a membránon, ezáltal a visszatartott komponensek feldúsulnak (Surd & Vatai, 2001).

2.2.1. Membránszűrések jellemzése

A membránok elválasztóképességét az R visszatartási tényezővel jellemezhetjük, mely komponens-specifikus (Ramadan & Pátzay, 2010) (Fonyó & Fábry, 2004).

$$R = 1 - \frac{c_2}{c_1}, \quad (1)$$

ahol c_1 a betáplálási koncentráció

c_2 a permeátkoncentráció (c_1 -gyel azonos mértékegységben).

További fontos paraméter a permeátum fluxusa. Ez megadja, hogy egységnyi felületen, egységnyi idő alatt mekkora permeátum-mennyiség halad át. Kiszámítása a következő formában írható fel:

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV_p}{dt}, \quad (2)$$

ahol dt : az infitezimálisan kicsiny időtartam [s],[h]

dV_p : a dt idő alatt áthaladt permeátum mennyisége [dm^3],[m^3]

A : a membrán aktív felülete [m^2]

J : a permeátum fluxusa [$\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$],[$\text{dm}^3/\text{m}^2/\text{s}$].

A folyamat során betáplált elegy kiindulási térfogathoz képesti sűrítését a sűrítési arány mutatja meg. Szakaszos sűrítés esetén:

$$f = \frac{V_{be}}{V_R}, \quad (3)$$

ahol V_{be} : a betáplált elegy térfogata [m^3]

V_R : a retentátum térfogata [m^3].

A permeátumként keletkező termék és a szűrendő elegy térfogatának egymáshoz viszonyított aránya a kihozatal:

$$K_h = \frac{V_p}{V_{be}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

ahol K_h : a kihozatal [%]

V_p : a permeátum térfogata [m^3]

V_{be} : a betáplált elegy térfogata [m^3].

2.2.2. Nanoszűrés (NF)

Az NF membránt egyes irodalmakban kis nyomású reverz ozmózisnak is nevezik az alkalmazott kisebb műveleti nyomás miatt, néha vízlágyító membránként említik. Ennek oka, hogy jobban visszatartja a többértékű ionokat, mint az egyértékűeket. A kereskedelmi forgalomban lévő NF-membránok anyagai olyan polimerek, amik gyakran negatív töltésű felületi csoportokat tartalmaznak. A felületi töltés miatt a molekulaméretből eredő mellett töltöttségből eredő szelektivitás is jelentkezik. Egy ilyen membrán két fontos tulajdonsága a méret szerinti elválasztókéesség és az egy- és többértékű ionok közötti szelektivitás. Pórusmérete 1-10 nm között lehet. Jellemezhetjük a NaCl-visszatartással is – ez membrántípustól függően széles tartományban változik, jellemzően 30-70%. A szűrésnél szükséges nyomáskülönbség 10-40 bar közötti értékeket vehet fel (Ramadan & Pátzay, 2010).

NF membránokkal viszonylag magas fluxus érhető el alacsonyabb transzmembrán nyomás mellett is. Kisebb visszatartás jellemzi, mint az RO-t, ezért azt mondhatjuk, hogy a nanoszűrő membránok ötvözik az ultraszűrés és a reverz ozmózis előnyeit (Ritchie & Bhattacharyya, 2002).

A különböző nanoszűrő membránokat a szelektivitásukkal (S) is jellemezhetjük, mely az egyértékű és kétértékű ionok visszatartásának aránya:

$$S = \frac{R_{Na^+}}{R_{Ca^{2+}}} \quad (5)$$

Természetesen külön-külön értelmezhető pozitív és negatív ionokra. Abban az esetben, ha S kicsi, a membrán nagy hatékonysággal csökkenti a vizek keménységét. (Xu, et al., 2011)

Többféle modell született a membránszűrés folyamatának leírására, ezek közül a nanoszűrés esetére vonatkozó legfontosabbak az ozmózisnyomás-modell, az ellenállásmodell és az anyagátadási modell (Ramadan & Pátzay, 2010) (Galambos & Békássyné, 2006).

Elválasztási folyamatok nanoszűrő membránokon

Miután majdnem minden nanoszűrő membrán töltéssel rendelkezik, gyakran elektrosztatikus kölcsönhatás lép fel a komponensek és a membrán között. Semleges molekulákra, ahol nincs elektrosztatikus kölcsönhatás, a visszatartást a pórusméret határozza meg. Töltéssel rendelkező részecskék esetén a méret és a töltés hatását is figyelembe kell venni (Hilal, et al., 2004).

A membrán töltése miatt az ionkoncentráció az oldatban és a „membránban” nem egyezik meg. A membrán töltésével ellentétes, ún. ellenionok koncentrációja a membrán belsejében magasabb lesz, mint az oldatban. A megegyező töltésű (közös vagy ko-ionok) koncentrációja pedig kisebb lesz. A két fázis között kialakuló potenciálkülönbséget hívják Donnan-potenciálnak. A jelenség hatására az ellenion oldatfázisba, valamint a közös ion membránfázisba kerülése gátolt. A víz ugyanakkor nagy nyomás hatására átjuthat. A Donnan-potenciál hatására a közös iont taszítja a membrán, de ahhoz, hogy az oldat semleges maradjon, az ellenionok szintén visszatartásra kerülnek – így érvényesül a sóvisszatartás (Ramadan & Pátzay, 2010). A Donnan kizárási mechanizmust gyakran használják az ionvisszatartás kvalitatív magyarázatára, de mennyiségi leírásra nem alkalmas. A modellből következik, hogy a többértékű ionokra nagyobb visszatartást kell kapnunk.

Hilal és munkatársai (Hilal, et al., 2004) szerint az iontranszfer két mechanizmusa a konvekció és az oldódás-diffúzió. Előbbi fizikai hatás, mely szerint a visszatartásnak sztérikus okai vannak, vagyis a nagyobb molekulák jobban visszatartottak, utóbbi kémiai hatás, melyben a solvatációs energiák és a megoszlási hányados hatása dominál.

Minden keresztáramú szűrésnél - kolloid vagy makromolekulák jelenlétében – egy „második, dinamikus membrán” képződik az elsődleges membrán felszínén. Ezek többfélék lehetnek, legfontosabb a koncentrációpolarizáció, melynek hatására ún. gélréteg alakulhat ki a membrán felszínén, befolyásolva a szűrés tulajdonságait.

A membránszűrés paraméterei gyakran ellentétes folyamatokhoz járulnak hozzá. A nyomás növelése javítja a fluxust és a visszatartást. A fluxus és a kihozatal növelhető a hőmérséklet emelésével is, viszont ekkor kismértékű visszatartás-csökkenés tapasztalható. Növelve a betáplálás áramát, javul mind a fluxus (a koncentrációpolarizáció csökkentése miatt), mind a permeátum minősége, ugyanakkor a kihozatal csökkenése elkerülhetetlen (Xu, et al., 2011) (Hassan, et al., 1998).

Alkalmazás

Tulajdonságai alapján (Donnan-kizárás és méret szerinti szeparáció) az NF membránok potenciális felhasználási területei a következő pontokban foglalhatóak össze:

- egyértékű ionokra nagy visszatartást nem igénylő elválasztási műveletek
- egy- és többértékű ionok elválasztása
- kis- és nagy molekulatömegű anyagok elválasztása.

A nanoszűrés első alkalmazási területe a vízlágyítás volt. Azóta a szakterületen belül a műszaki fejlődés hatására nagy teret hódított. A szakirodalom a kilencvenes évektől kezdve említi vízkezelési vonatkozásban (Ramadan & Pátzay, 2010). Mivel a kétértékű ionokra jó szelektivitást mutat, ezért alkalmas a keménységokozó kalcium- és magnéziumsók eltávolítására.

Fontos területe az ivóvizek és szennyvizek tisztítása is. Különösen felszín alatti vizek esetén jelentkeznek olyan természetes szennyező anyagok, melyek toxikusak az emberi szervezet számára – az arzén mellett számos komponens eltávolítására sikerrel alkalmazható (pl. oldott uránvegyületek). A membrántechnika segítségével eltávolíthatjuk az eredeti oldatból a veszélyes ionos és szerves összetevőket, a lebegőanyagot és a kolloidális formában lévő molekulákat. Gyakran kombinálva alkalmazzák a hagyományos technológiákkal. Számos tanulmány készült, melyek bizonyítják a technológia hatékonyságát a papíripar, élelmiszeripar és textilipar (detergensok, színezőanyagok, festékek eltávolítása) szennyvizének kezelésében (Fonyó & Fábry, 2004) (Ramadan & Pátzay, 2010). Magyar tanulmány is készült, mely tenzidek szűrhetőségét vizsgálta nanoszűrő membránnal (Vatai, et al., 2001). Egy USA-beli 1994-es felmérés alapján a 18900 m³/nap teljesítményű tisztító telepek esetében a nanoszűrés költségeit tekintve is hatékonyabb a hagyományos megoldásoknál (Wiesner, et al., 1994, In: Surd, 2001).

A nanoszűrés fontos környezetvédelmi alkalmazása még a nehézfémek kiszűrése technológiai vizekből (Cséfalvay, et al., 2009) (Chiani, et al., 1999, In: Surd, 2001), de jól alkalmazható stabil olaj-víz mikroemulziók szétválasztására is (Ducom, et al., 1999, In: Surd, 2001) (Mallevialle, et al., 1996, In: Galambos, 2006). Az eljárások a gyógyszeriparban is használatosak. Az élelmiszeriparban cukrok kiszűrésére, gyümölcslevek töményítésére használhatják (Surd & Vatai, 2001). Kiválóan alkalmazható peszticidek és mikroszennyezők eltávolítására is (Hilal, et al., 2004).

Problémák

A korábban említett koncentrációpolarizáció mellett komoly problémát okozhat a membránfelület eltömődése, szennyeződése (fouling), melynek hatására szintén csökken a fluxus. Ezt tartják az NF és a membránszűrési műveletek legfőbb hátrányának (Gorenflo, et al., 2002). Az eltömődés különböző módokon mehet végbe. Nagy koncentrációjú szürendő oldat esetén lehetséges a felületi lerakódás – „lepény” képződés, bekövetkezhet a részecskék felületi adszorpciója miatt, de akár felületi csapadékképződés is okozhatja. Ha a részecskék a pórusok belsején adszorbeálódnak, könnyen okozhatják azok eltömődését. Ezek az ellenállások együttesen akár nullára is csökkenthetik a fluxus értékét. Adott időközönként szükség lehet tisztítási ciklusok beiktatására (az ellenállásnövekedést okozó lerakódások eltávolítása céljából). Az alkalmazott technológia megválasztása nagyon fontos, mert nagymértékben befolyásolja a membrán élettartamát, mely általában 2-3 év. Ha az eltömődés irreverzibilis, akkor szükségessé válhat a membrán cseréje. Eltömődést okozhatnak oldott szervetlen (leginkább a Ca^{2+} és foszfátok) vagy szerves komponensek, kolloidok, baktériumok és lebegő szilárd komponensek (Hilal, et al., 2004).

Az eltömődésnek akad előnye is: a természetes szerves anyagok által okozott „fouling” növeli a kationok visszatartását. A folyamat a többértékű anionok és huminanyagok által okozott komplexképződési folyamatoknak köszönhető (Gorenflo, et al., 2002). Kulcsfontosságú a lerakódások töltöttsége. Ha a lerakódás pozitív töltéssel rendelkezik, akkor a kationok visszatartása nő, ha negatív, akkor a negatívoké. Megállapítható, hogy az eltömődés sokkal inkább függ a komponensektől, mint a membrán jellemzőitől. Ezek alapján is látszik, hogy a szerves vegyületek fontos tápparaméterei az eljárásnak (Schaep, et al., 1998).

A koncentrációpolarizációt a membránszűrő megfelelő kialakításával csökkenteni lehet, de teljesen megszüntetni nem. A csökkenést eredményezheti a nagyon vékony rétegben történő áramoltatás, a turbulens táplálás vagy a folyamatos keverés (Ramadan & Pátzay, 2010). Szűrőlepény a keresztáramú technika esetén is képződhet, az eltömődést a megfelelő áramlási viszonyok kiválasztásával lehet elkerülni.

2.3. Problémafelvetés

Termálvizek fűtési célú felhasználásával kapcsolatban általában a következő problémák merülnek fel:

- felhasználás utáni elhelyezés
 - o felszíni befogadóba való engedés
 - o visszasajtolás
- kémia összetételből eredő problémák
 - o agresszivitás
 - o vízkőkiválás.

Dolgozatomban utóbbival szeretnék részletesen foglalkozni, mivel sok szakértő szerint a termálvíz fűtési célú felhasználása terén az egyik legzavaróbb elem a vízkőkiválási folyamatok állandó figyelemmel követése.

A hazánkban előforduló termálvizek minden esetben tartalmaznak alkáli-földfém-hidrokarbonátokat. A kalcium és magnézium hidrokarbonátok egyensúlyt tartanak a víz széndioxid tartalmával (Shakhashiri, 2008):



A kiváló vízkő korrózióvédő bevonatot képez, ugyanakkor csökkenti a csővezeték átmérőjét. Hazánkban különösen a 2000 m alatti rétegekből termelő kutakban és azok elosztóhálózatában tapasztaltak nagymértékű vízkő-kiválást (Szentés, Apátfalva).

Elméleti megfontolások alapján a kiválást a következő módszerekkel előzhetjük meg: a hőmérséklet, a kalcium-tartalom, az összes sótartalom vagy a pH csökkentése – utóbbival egyenértékű az egyensúlyi CO₂ parciális nyomásának növelése.

A gyakorlatban több megoldás is elterjedt, amellyel megelőzhető a vízkőkiválás. A karbonátkeménység eltávolítására Khalil és munkatársai (Khalil, et al., 1992, In: Ghizellaoui, 2005) fizikai és kémiai módszereket különítenek el. A kémiai eljárások közé tartoznak a különböző vegyszeradagolási módszerek: vízkőképződési inhibitorok (karboxilátok, foszfonátok) és a savanyítás. Fizikai módszerek közé tartozik például a mikro-elektrolízis és az elektromágneses kezelések (Ghizellaoui, et al., 2005). A vegyszeres kezelések egyik hátránya, hogy melléktermékek keletkezhetnek, gyakran válik korrozívvá a tisztítandó közeg, mely az alkalmazott berendezések károsodásához vezethet.

A már kivált vízkő mechanikai vagy kémiai úton távolítható el. Természetesen mindkét eset rejt magában bizonyos fokú veszélyeket (Kontra, 2004).

Az egyik tipikus hagyományos technológia lágy vizek előállítására az ioncserélő gyanták alkalmazása. Ebben a környezetben azonban teljesen alkalmatlannak bizonyulnak, mivel a magas Na^+ -tartalom folyamatosan regenerálja a kimerült gyantát és az adszorbeált többértékű ionok újra megjelennek a kezelt vízben (Kontra, 2004).

A jászkiséri rendszer példáján keresztül szeretném bemutatni a vízkőképződés kapcsán felmerült problémákat (Barcsik, 2009).

A településen már az üzemeltetés megkezdése után jelentkeztek a gondok. A vízjogi előírások miatt beépített áramlásmérő (MOM) két hónapos üzemelés után használhatatlanná vált. A vízkőkiválás elkerülésére vegyszeradagolással próbálkoztak (NALCO), mely nem vált be – a szivattyúkat hetente sósavval kellett tisztítani. Ezt követően egy vízmágnesező készülék beépítése mellett döntöttek. Ennek hatására úgy tűnt, hogy a vízkőkiválás csökken és már háztartási ecettel is eltávolítható. Ám egy felülvizsgálat kimutatta, hogy az első szivattyúház csővezetékeinek (2”) szabad keresztmetszete egyharmadára csökkent. Ezután teljes csőcserét hajtottak végre, megnövelt átmérővel (1988-ban). Egy év múlva ismét nagy mennyiségű vízkövet távolítottak el a rendszerből. Mára a vízkőkiválás miatt a szivattyúkat másfél havonta szétszerelik, annak érdekében, hogy a házról és a forgórészekről a vízkövet eltávolítsák. Néhány éve a szivattyúház után ismét csőcserére került sor 100 m szakaszon. Ráadásul a gáztalanítót és a 10 m³-es felszíni előtárolót összekötő hőszigetelt csővezeték is ki kellett cserélni, mert keresztmetszete jelentősen lecsökkent.

Látható tehát, hogy valóban komoly problémát jelent a vízkőkiválás ezeken a rendszereken. Az energetikai szakemberek egy része elveti a közvetlen hőhasznosítás alkalmazását, ám tudni kell, hogy hazánkban több helyütt is alkalmazzák. A rendszernek ugyanis van egy nagy előnye a közvetett, hőcserélős rendszerekkel szemben, mégpedig az, hogy a veszteségek sokkal kisebbek. Ezek a nálunk jellemző alacsony entalpiájú vizek esetén igencsak meghatározóak lehetnek.

A szakirodalom számos esetet ismertet, melyben sikerrel alkalmazták a nanoszűrést a keménység csökkentésére, ezek közül azonban egy sem foglalkozik a termálvizek általam bemutatott kezelési módjával. A fluidum használat után történő kezelésének lehetőségeit vizsgálta magyar tanulmány is (László & Hodúr, 2007), de esetünkben még az előtt szükséges a nanoszűrés végrehajtása. Ez pedig igen speciális követelményeket támaszt a membránszűréssel kapcsolatban.

A követelmények leginkább magas keménységtartalmú vizek lágyításánál tapasztaltakra hasonlítanak, azok közül is elsősorban a tengervíz és a nagy keménységű felszín alatti vizek sótalanítási tapasztalatai szolgálhatnak hasznos információval.

Gaid és munkatársai (Gaid, et al., 1998) Jarny (Franciaország) városának példáján keresztül bemutatatták, hogy felszín alatti vízből Ca^{2+} , Mg^{2+} és SO_4^{2-} eltávolítására nagyon jó értékeket kaptak – a sorrendnek megfelelően 98,9%, 96,4% és 94,5%-os koncentrációsökkenést. Ivóvíz előállítás szempontjából kétségtelenül a legjobb alternatívának találták a membránszűrést.

Van der Bruggen (Van der Bruggen & Vandecasteele, 2003) szerint, mivel nagyon jó eltávolítást biztosít szerves és szervetlen komponensekre egyaránt, a lágyítástól kezdve szennyezők széles skálájának eltávolítására alkalmas, így egy lépésben majdnem teljeskörű vízkezelést valósíthatunk meg e módszerrel.

Hasonlóan magas értékeket állapítottak meg Schaep és munkatársai (Schaep, et al., 1998) felszín alatti víz ivóvízcélú felhasználása érdekében végrehajtott szűrések során. Céljuk a vízkökválás által okozott problémák háztartásbeli megjelenésének elkerülése volt. Kis pórusátmérőjű membránokat vizsgáltak (NF70, UTC20, UTC60), így a többértékű ionok magas visszatartását kapták (90% felett) széles koncentrációtartományban.

Ghizellaoui és munkatársai (Ghizellaoui, et al., 2005) a nanoszűrés lágyítási tulajdonságait vizsgálták. Eredményeik alapján megállapították, hogy a kis nyomás mellett (0,5-2 bar) részleges lágyítás érhető el. A nyomás növelésével a koncentrációpolarizáció jelenségét figyelték meg. A visszatartás telítési görbe szerint változott a nyomás függvényében.

László Zsuzsanna és Hodúr Cecília (László & Hodúr, 2007) munkájukban többek között a felhasználás után visszamaradó termálvizek kémiai oxigénigényének, fenol- és iontartalmának csökkentési lehetőségeit tanulmányozták. Utóbbi esetben vizsgálták a reverz ozmózis, az ultraszűrés és a nanoszűrés eredményességét. Nanoszűrésükhöz standard DK kompozitmembránt alkalmaztak. A méréseket 20 és 40°C-on hajtották végre. A legjobb visszatartást, ahogyan az várható volt, az RO-val érték el. Viszonylag magas visszatartást adott a nanoszűrés is, ráadásul nagyobb fluxus mellett.

Hassan és munkatársai (Hassan, et al., 1998) tengervíz sótlanítási folyamataiban alkalmazták a nanoszűrést SWRO (tengervizes reverzozmózis) és MSF (többfokozatú flash-desztilláció) előkezelési műveleteként. Publikációjuk szerint 22 bar nyomás mellett Ca^{2+} -ra 89,6%, Mg^{2+} -

ra 94,0%, míg SO_4^{2-} és HCO_3^- esetén 97,8% és 76,6% visszatartást kaptak. A teljes keménységcsökkenés 93,3% volt. Egyértékű ionokra (Cl^- , K^+ , Na^+) 40-40% retenciót mértek. Ez a minőség túlmutatott a hagyományos technológiákkal elérhető minőségen, ráadásul mentes volt minden, egyébként szokványos tengervíznél jelentkező problémától (kiválások, zavarosság, mikroorganizmusok, magas összes oldott sótartalom). Ennek következtében a fent említett eljárások sokkal nagyobb kihozatal mellett tudtak működni - a SO_4^{2-} ionok eltávolítása miatt 120°C feletti tartományban is a szulfátkiválást megakadályozó különböző vegyszerek adagolása nélkül. Ezzel nagymértékben javult a gazdaságosságuk. Hasonló eredményre jutott Al-Shammiri is munkatársaival (Al-Shammiri, et al., 2004) Az eredmények alapján a különböző sókra kiszámítva a vízkőképződési potenciálokat, kimutatták az NF hatékonyságát a vegyszerekkel szemben. Belátták azt is, hogy savanyítással a vízkőképződés gátlása nő, viszont ebben az esetben a csővezetékek károsodása következhet be.

3. Anyag és módszer

3.1. Termálvíz minták

A keménységeltávolítást célzó kísérletekben a következő anyagokat használtam:

- desztillált víz: tisztításhoz és a membrán tulajdonságainak vizsgálatához (fluxus vizsgálat)
- MgSO_4 -oldat: a gyártó által megadott paraméterek (visszatartás) ellenőrzésére
- természetes termálvizek: származási helyük Eger, Komárom, Mályi és Mezőkövesd (Zsóry-fürdő) – Magyarország karbonátos rezervoárjából származnak, magas keménység és alacsony entalpia jellemzi őket (ld. 3.1. táblázat)

Származási hely	Hőmérséklet [°C]	Vezetőképesség 50°C-on [μS/cm]	pH
Eger	45	1003	6,69
Komárom	58,5	2520	6,92
Mályi	85,5	1087	6,72
Mezőkövesd – Zsóry-fürdő	46	4120	6,42

3.1. ábra: Termálvíz minták paraméterei

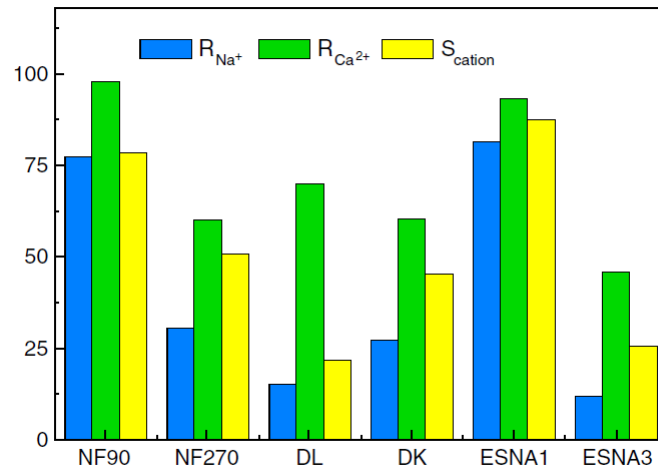
3.2. Laboratóriumi mérések

Első lépésben a membrán kiválasztása történt. A membránszűrő műveletek közül a nanoszűrés és a fordított ozmózis jöhetett számításba, mivel ezek képesek a keménységokozó kationok hatékony eltávolítására. Az RO membránok gyakorlatilag csak az oldószer molekulákat engedik át, alkalmasak volnának célunk megvalósítására. Ám a nagy nyomás-, így energiaigényük és kisebb fluxusuk miatt nem rájuk, hanem a nanoszűrő membránokra esett a választásunk. Közülük olyan típusút kellett alkalmaznunk, mely magas fluxust biztosít nagy visszatartás mellett. Ezek alapján a GE Osmonics DK típusú membránja megfelelőnek tűnt. Tulajdonságai a következő táblázatban láthatók.

Típus	Polimer	Visszatartás	Üzemeltetési pH tartomány 25°C-on	Tipikus permeabilitás $[\frac{l}{m^2 \cdot h} / bar]$
DK	TF (Thin Film) NF DK Membrane	98% - MgSO ₄	2-11	5,5

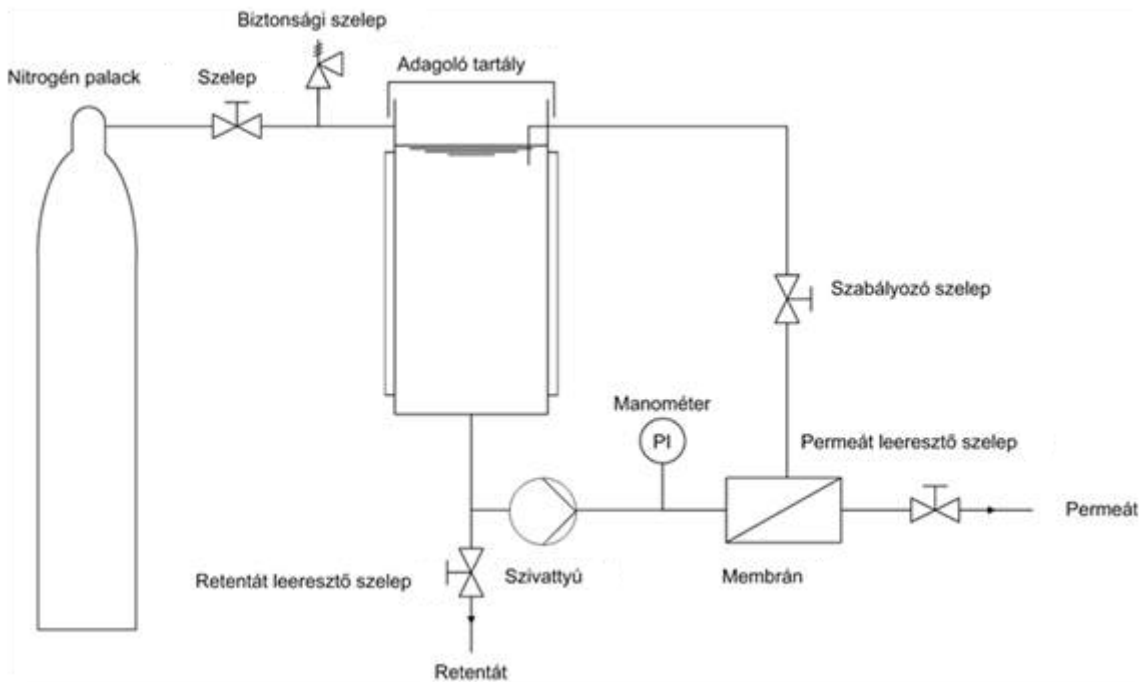
3.2. ábra: Az alkalmazott membrán paraméterei

Xu és Gao (Xu, et al., 2011) összehasonlítást végzett különböző membránokra, tapasztalataikat a következő diagramban ábrázolták. A diagramban szerepel az általunk választott DK membrán is. Mint látható, magas visszatartási [%] és kedvező szelektivitási értékei alapján (értelmezése az (1) és (5) egyenlet szerint) membránunk alkalmasnak ígérkezik termálvizek keménységének csökkentésére. (A cikk méréseim kezdetén még nem jelent meg).



3.3. ábra: Különböző membránok visszatartási tulajdonságai (Xu, et al., 2011)

A felhasznált kör alakú lapmembrán átmérője 75 mm, effektív felülete 28 cm² volt. Az alkalmazott CM-CELFA Membrantechnik AG P-28 berendezés felépítése a következő ábrán látható.



3.4. ábra: Berendezés elvi vázlata (Nagy, et al., 2011)



3.5. ábra: CM-CELFA Membrantechnik AG P-28 berendezés

A készülékben keresztirányú szűrés jön létre, a folyadék a membrán felett, kanyargós térben halad. A tartály és a membránszűrő közötti állandó recirkulációt fogaskerékszivattyú biztosítja. A mérést 50°C-on végeztük a termálvizek magas hőmérsékletét szimulálva, de a membrán tűrőképességét nem átlépve – az állandó hőmérsékletet termosztát biztosította, mely fűtővizet keringetett az 500 cm³-es tartály köpenyében. A hőmérséklet állandóságát a membrán előtt és után elhelyezett hőmérővel ellenőriztük, szükség esetén a termosztáton módosítottuk a paramétereket. A mérések alatt a tartályt zártuk, a szűréshez szükséges nyomást 35 bar értékre állítottuk, melyet nitrogéngázzal reduktoron keresztül hoztunk létre. A permeátum légköri nyomásra és szobahőmérsékletre érkezett.

A tárolótartályba ismert mennyiségű mintát (500 ml) töltöttünk, majd 95%-os kihozatalig, vagyis 475 ml eléréséig gyűjtöttük a permeátumot, mennyiségét az idő függvényében mértük. Új membrán beépítése után MgSO₄-oldattal ellenőriztük a permeátum fluxusát. A termálvíz-minták előtt és után desztillált vízzel végeztünk kísérletet, annak ellenőrzésére, hogy a membránunk mennyire tömődött el, egyúttal tisztítottuk is felületét. A minták permeátumát 50 illetve 75 ml-enként mérőhengerbe gyűjtöttük, meghatároztuk a vezetőképességét 50°C-on, majd 5 részletben, 100 illetve 75 ml-enként mintatartó edényekbe helyeztük. A membránon

való áthaladás után folytonosan visszavezetett retentátumot leengedtük, vezetőképességét megmértük 50°C-on és a permeátumokkal együtt meghatároztuk az összetételét.

3.3. Analitikai módszer

A mintákból a Ca^{2+} és a Mg^{2+} mellett a Na^{+} és a K^{+} kationokat is meghatároztuk ionkromatográfiás módszerrel.

Az alkalmazott ionkromatográfiás berendezés a következő részekből állt:

- Metrohm 861 Advanced kompakt IC
- Metrohm 837 IC combi gáztalanító
- Metrohm 771 IC kompakt interfész
- Metrosep C3 kationcserélő oszlop (4,6 mm átmérőjű, 250 mm hosszúságú)
- ionelnyomó reaktor (szupresszor)
- vezetőképességi detektor.

A kationok meghatározásához 5 mmol/l HNO_3 eluent használtunk, 1 ml/min térfogatáramban. Az injektor térfogata 20 μ l, a hőmérséklet 40°C, az alkalmazott nyomás 10,6 MPa volt.

3.4. Vízkőkiválás vizsgálata

Hévízeink többféle sót és gázt tartalmaznak, ezért vegyileg, fizikokémiaileg egy rendkívül komplex rendszert alkotnak, melyekben minden folyamat nagyon bonyolult. A különböző ionok befolyásolhatják egymás csapadékképző tulajdonságait, de meghatározó a pH, a hőmérséklet és a nyomás is. Ezért a vízkőképződési hajlam vizsgálatát a Visual MINTEQ 3.0 nevű programmal végeztem, mely a U.S. EPA MINTEQA2 szoftverének fejlesztett, legfrissebb változata. A programmal többek között kémiai egyensúlyok szimulációját tudjuk végrehajtani, az egyes paramétereket figyelembe véve képes becslést adni, hogy a csapadékok megjelennek-e, ha igen, milyen formában.

4. Eredmények

4.1. Termálvizek keménységi jellemzői

A korlátozott terjedelem miatt nem térnék ki az analitikai mérés menetére, a titrálások (p-lúgosság, m-lúgosság, összes keménység, faktorozások) leírására. Azonban, hogy képet kapjunk a vizek jellegéről, az alábbi táblázatban ismertetem a vizek keménységének és lúgosságának értékeit.

Minta neve	p-lúgosság ¹ [mval/l]	m-lúgosság ¹ [mval/l]	M-lúgosság ² [nk°]	Összes keménység ³ [nk°]
Eger	0	6,40	17,92	17,29
Komárom	0	7,75	21,70	32,12
Mályi	0	5,00	14,00	17,03
Mezőkövesd	0	23,95	67,06	52,84

4.1 ábra: Termálvizek keménységi jellemzői

(¹: titrálással meghatározva ²: számítással ³: az analitika eredményeit felhasználva a <http://www.membrane.hu/kalkulator.html> címen található programmal számolva)

A p-lúgosság csak a hidroxidokat és a karbonátokat, míg az m-lúgosság az előbbieken túl a hidrogén-karbonátokat is méri. Mivel p=0 és M>0, ezért csak hidrogénkarbonátok lehetnek jelen. Természetes vizekben általában igaz, hogy alkálifémek és alkáliföldfémek hidroxidjai és karbonátjai nem fordulnak elő.

A komáromi és a mályi minták esetén M<ÖK, ekkor a hidrogénkarbonát csak kalcium- és magnézium-hidrokarbonát formájában van jelen, míg az egri és a mezőkövesdi (Zsóry-fürdő) mintáknál M>ÖK, így a vízben az összes keménység megegyezik a karbonátkeménységgel, a víz szikes, nátrium-hidrogén-karbonátot is tartalmaz (Inaqua Hungary, 2011).

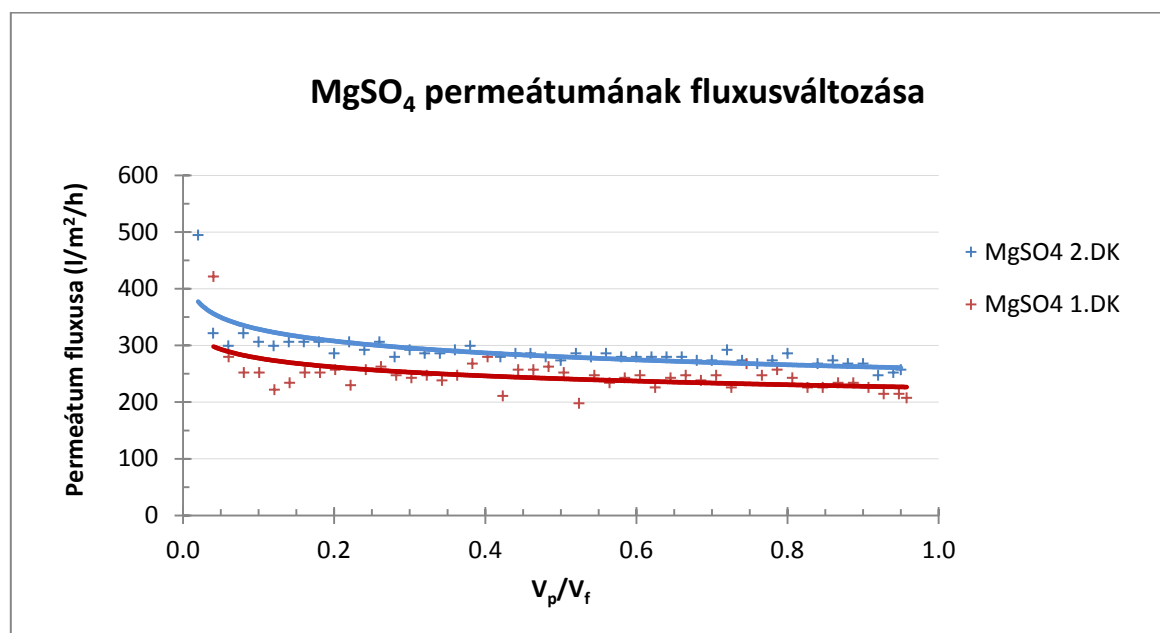
4.2. Membrán vizsgálata – a fluxus változása a mérés során

Kísérleteimet a kiválasztott DK membránon hajtottam végre 50°C-on, 35 bar nyomás mellett. A recirkulációs térfogatáram 1,92 l/min volt. Ezen paraméterek mellett mértem a permeátum fluxusát desztillált víz, MgSO₄-modelloldat és a termálvizek esetén.

4.2.1. MgSO_4 -oldatok fluxusa

Az Egerből és Mezőkövesdről származó mintákat ugyanazon a membránon mértük, míg a komáromi és a mályi minták esetén membránt cseréltünk, így összesen 2 MgSO_4 -oldatos mérést végeztünk. A két membrán esetén kissé eltérő eredményeket kaptunk a fluxusra, bár mindkét esetben nagyobbat, mint a gyártó által megadott.

Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében a fluxus pillanatnyi értékeit a kihozatal függvényében ábrázoltam.



4.2 ábra: MgSO_4 permeátumának fluxusváltozása

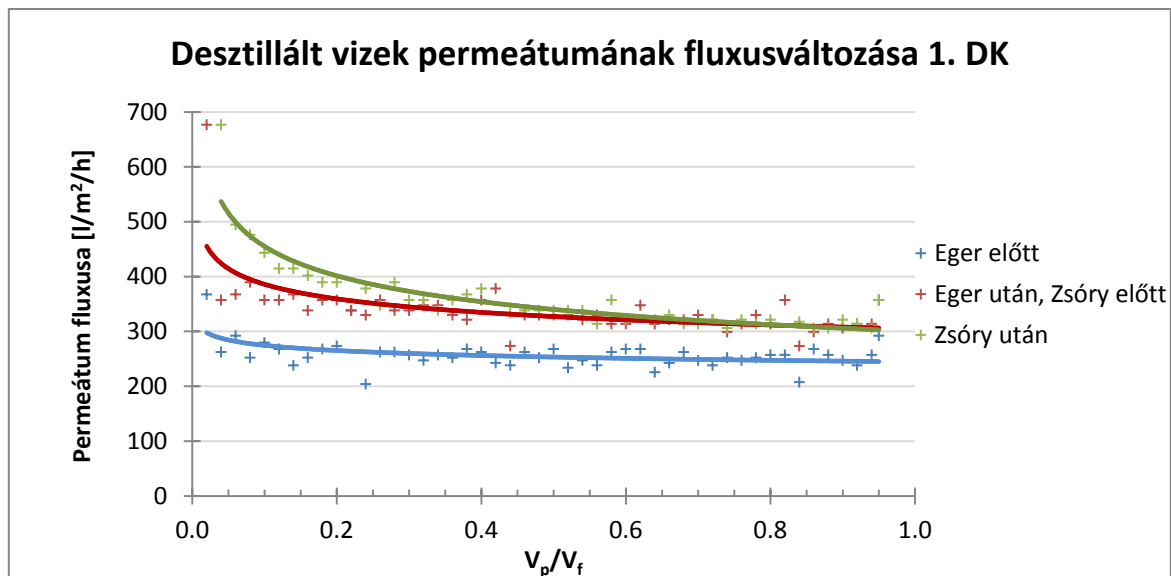
A gyártó által megadott fluxus (22/100 GFD/PSI – átváltva a 3.2. táblázatban látható) természetesen csak közelítő érték. Az általunk alkalmazott 35 bar nyomáson:

$$35 \cdot 5,5 = 192,5 \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} \quad (6)$$

érték adódna a gyártó szerint. Ehhez képest az első esetben $250 \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$, a második esetben $280 \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$ körüli fluxusértékeket tapasztaltunk. A magasabb értékek oka abban keresendő, hogy a gyártó nem 50°C-ra adta meg a membrán paramétereit. Ismeretes ugyanis, hogy a hőmérséklet növekedésével csökken a víz viszkozitása. Mivel a fluxus a viszkozitással fordítottan arányos, így érthető, hogy a magasabb hőmérsékleten kialakult kisebb viszkozitás miatt megnő az értéke.

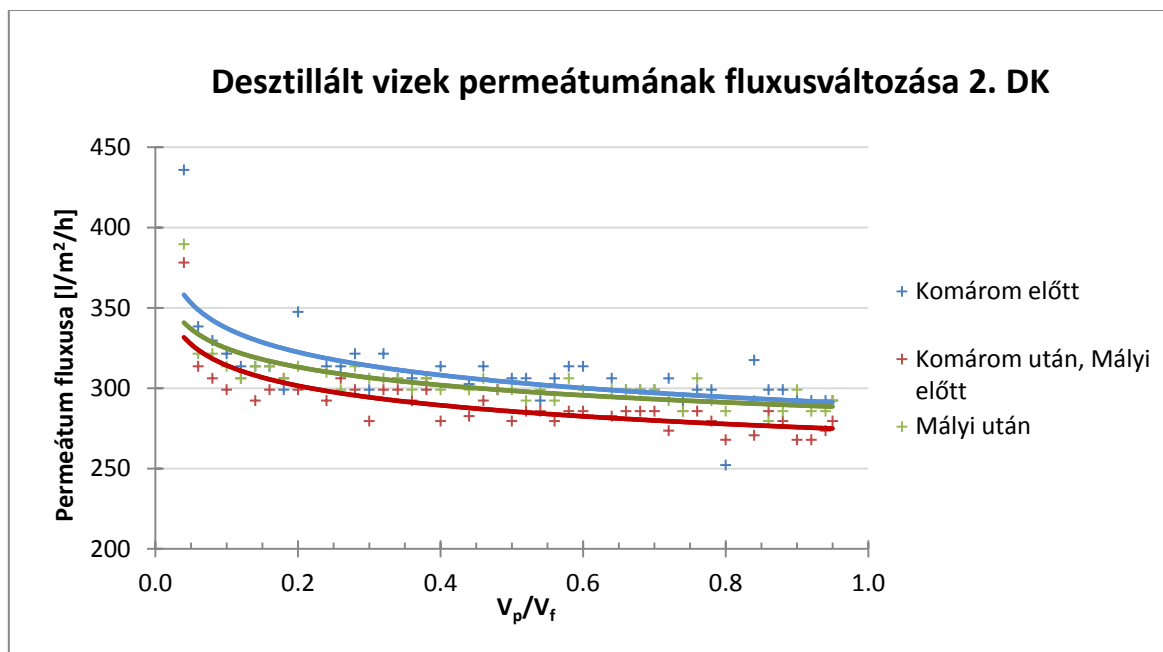
4.2.2. Desztillált vizes mérések

Az eltömődés (fouling) vizsgálata miatt a minták szűrése előtt és után is mértük desztillált vízzel a fluxust.



4.3. ábra: Desztillált vizes permeátumának fluxusváltozása 1. DK membrán esetén

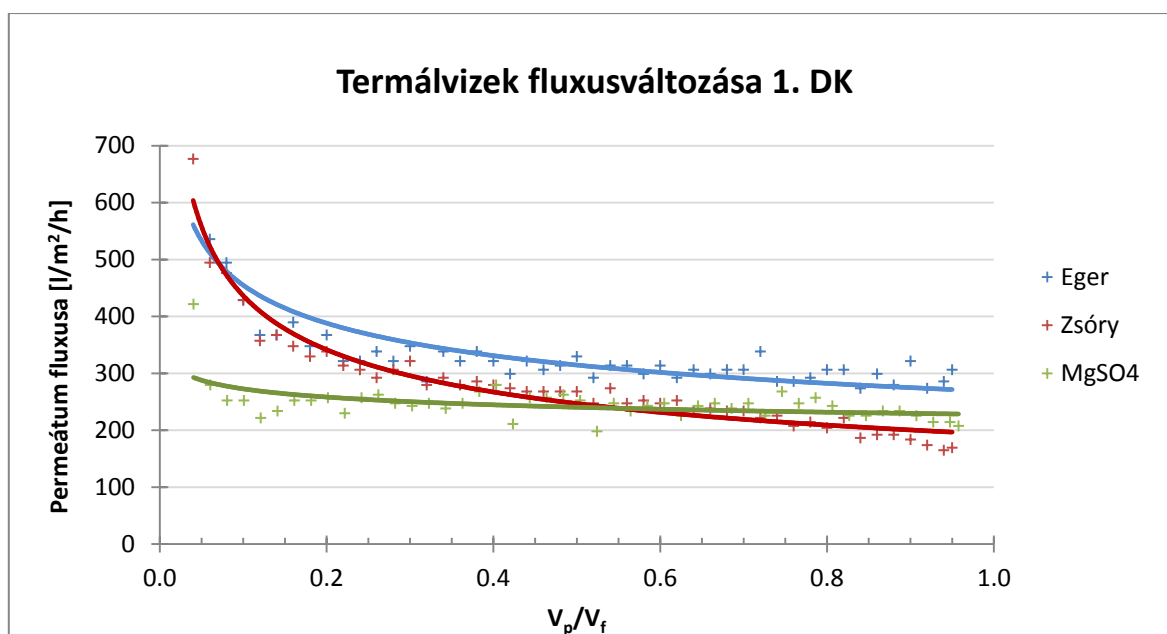
Az egri minta mérése előtt a fluxus viszonylag nagymértékben elmarad a másik két méréshez képest. Feltehetően olyan anyag rakódott a membrán felületére, mely eltömődéshez vezetett. Később a szennyeződést a desztillált víz „elhordta”, ezért a mintáknál, ahogyan majd látjuk, nem érzékelhető ilyen mértékű csökkenés.



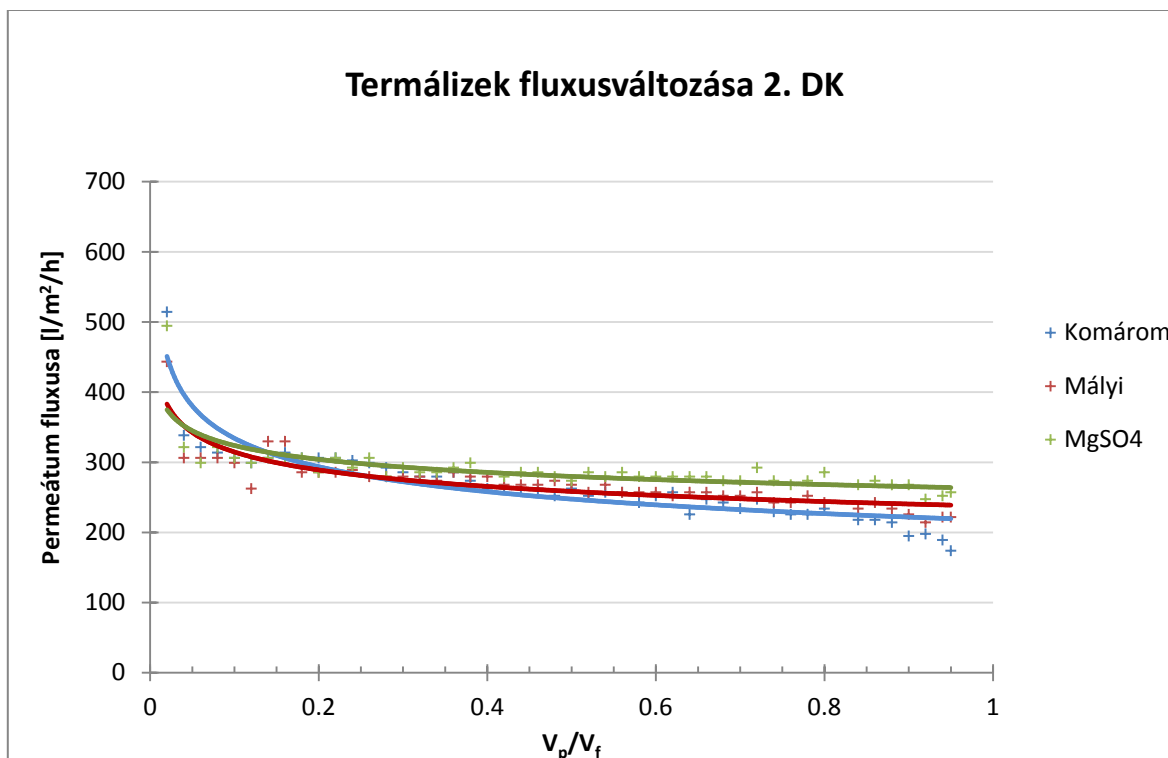
4.4. ábra: Desztillált vizek permeátumának fluxusváltozása 2. DK membrán esetén

A második DK membránál már jóval közelebb esnek a fluxusok egymáshoz, az eltömődést elsősorban a minták minősége befolyásolta, de a desztillált vizes mérésel sikerült közel azonos szintre visszaállítani a kezdeti állapotot – a komáromi minta előtt és a Mályiból származó minta után mért értékek közel azonosak.

4.2.3. Termálvíz-minták mérése



4.5 ábra: Termálvizek fluxusváltozása 1. DK membrán esetén



4.6 ábra: Termálvizek fluxusváltozása 2. DK membrán esetén

A 4.5-4.6 ábrákon látható, hogy a minták fluxusa sokkal nagyobb mértékben csökkent, mint a tiszta $MgSO_4$ -oldatra kimért esetben. A minták összetettebbek, többféle iont tartalmaznak, ráadásul olyan komponensek is találhatóak bennük, melyek a membráneltömődés potenciális forrásai (szerves anyagok, Ca^{2+}).

Összességében elmondható, hogy a fluxus a kihozatal növekedésével a mérés során folyamatosan csökkent. A töményedő retentát hatására az ozmózisnyomás növekedett, mely a transzmembrán nyomás ellen hatott. Ez pedig a fluxus csökkenéséhez vezetett, mint ahogyan az az ellenállás-modellből is következik. Hasonló jelenségről számol be Schaep, (Schaep, et al., 1998) és Gorenflo (Gorenflo, et al., 2002) is.

4.3. Membrán vizsgálata – a kationok eltávolítása

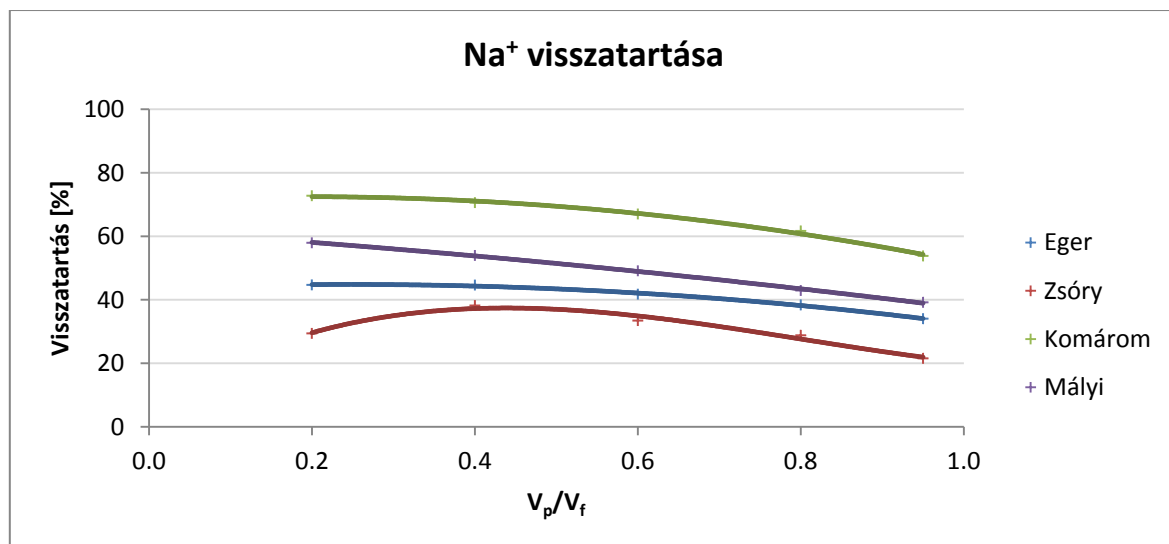
A 3.3. részben leírtak alapján a permeátumokat és a retentátumokat összegyűjtve, elvégeztük az analitikai vizsgálatokat. Az eredményeket kiértékelve láthatjuk a következő táblázatban.

	Ca ²⁺ koncentráció [mg/l]				Mg ²⁺ koncentráció [mg/l]			
	Eger	Zsóry	Komárom	Mályi	Eger	Zsóry	Komárom	Mályi
Betáplált	91,16	286,20	155,33	94,62	19,66	55,48	45,04	16,42
V _p /V _f								
0,20	35,58	54,04	16,60	9,93	12,77	17,26	5,22	1,66
0,40	23,83	41,29	13,41	9,14	7,68	12,98	4,03	1,67
0,60	18,69	33,48	12,18	9,10	5,87	12,01	3,81	1,74
0,80	15,79	29,35	12,05	9,33	5,10	12,96	4,22	1,96
0,95	14,40	27,22	12,73	9,98	4,94	15,51	5,30	2,44

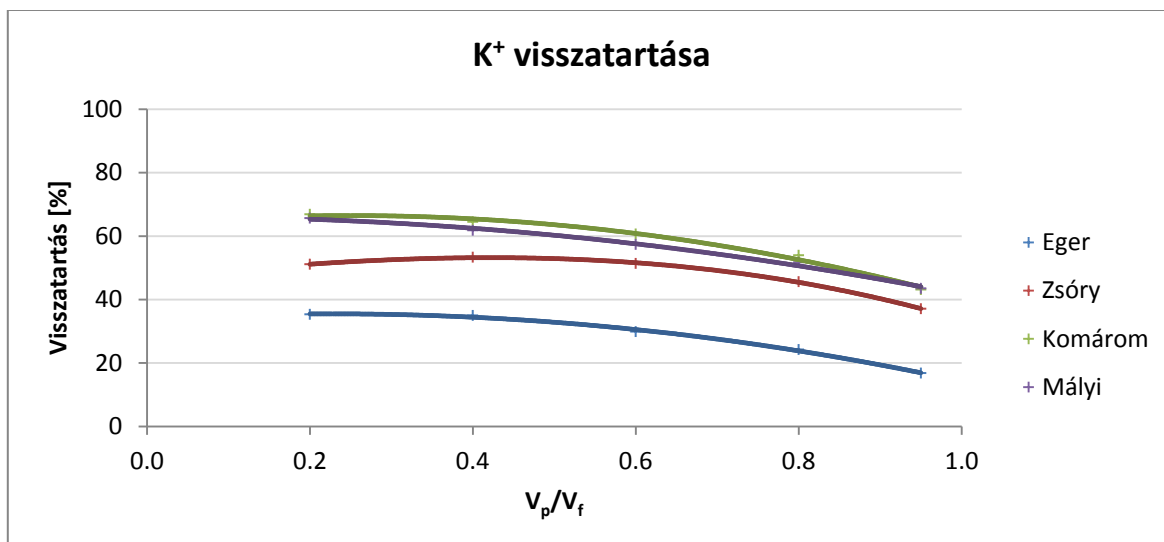
	K ⁺ koncentráció [mg/l]				Na ⁺ koncentráció [mg/l]			
	Eger	Zsóry	Komárom	Mályi	Eger	Zsóry	Komárom	Mályi
Betáplált	2,93	70,44	14,08	12,95	18,63	317,40	167,02	43,76
V _p /V _f								
0,20	1,90	34,44	4,67	4,44	10,31	224,10	45,54	18,40
0,40	1,91	32,87	5,00	4,94	10,32	196,20	49,14	20,14
0,60	2,05	34,26	5,54	5,52	10,85	211,33	55,12	22,25
0,80	2,22	38,31	6,48	6,25	11,48	225,98	64,04	24,99
0,95	2,44	44,32	8,00	7,32	12,29	249,00	77,19	26,60

4.7 ábra: Termálvíz permeátumok kation-tartalma

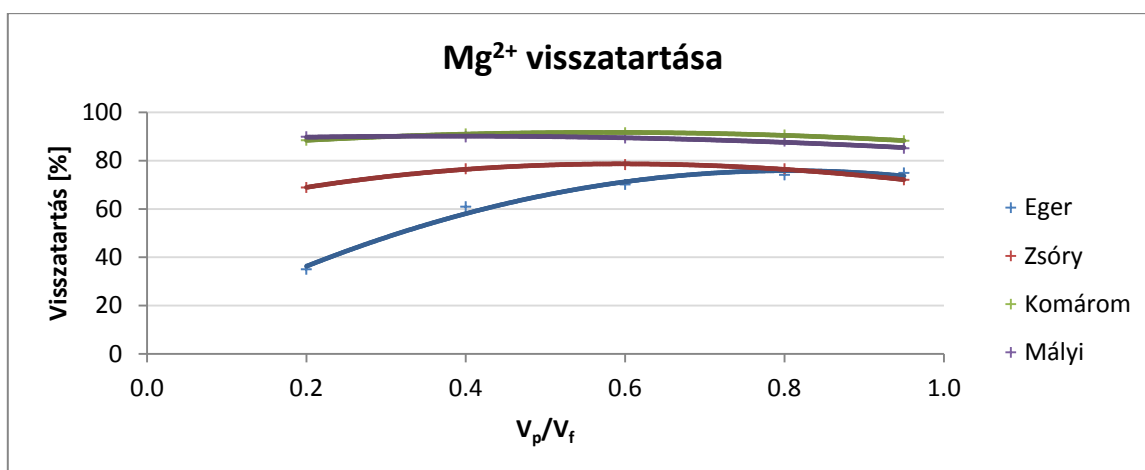
Az (1) egyenlet alapján kiszámolható a visszatartás, ennek a kihozatal függvényében való alakulását ábrázoltam a következő diagramokon, ionok szerinti bontásban.



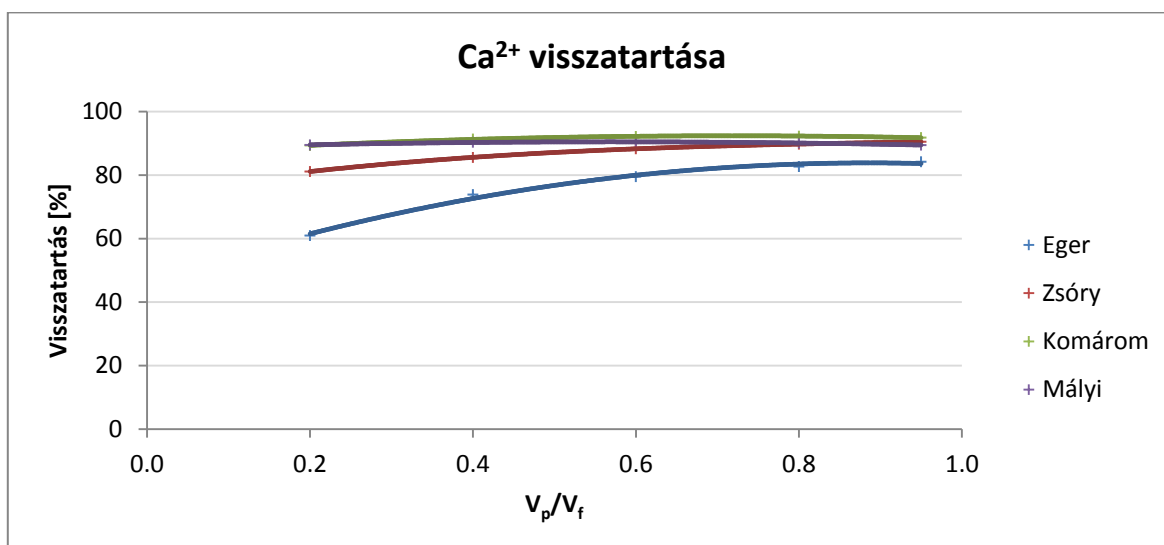
4.8. ábra: Nátrium ion visszatartása



4.9. ábra: Kálium ion visszatartása



4.10. ábra: Magnézium ion visszatartása

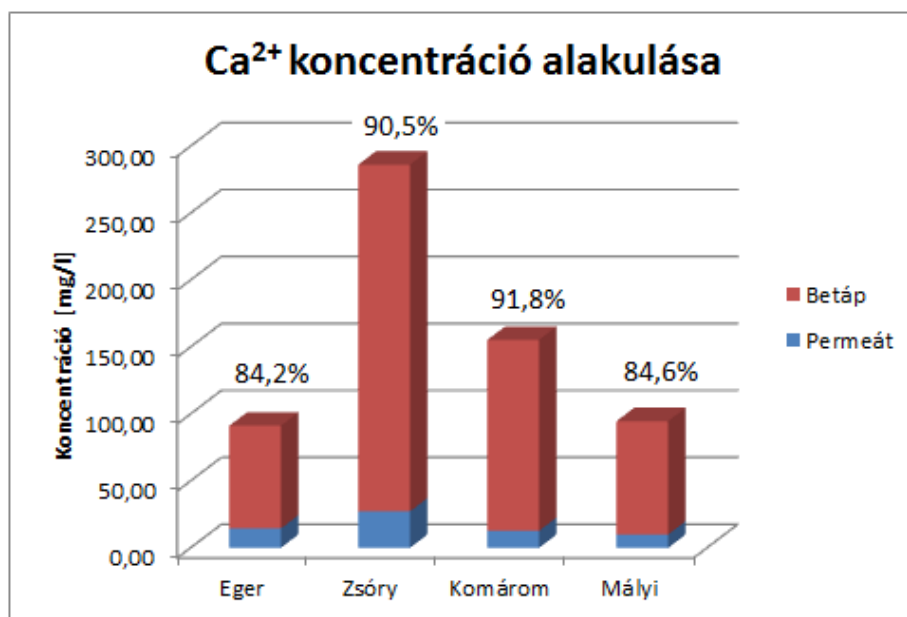


4.11. ábra: Kalcium ion visszatartása

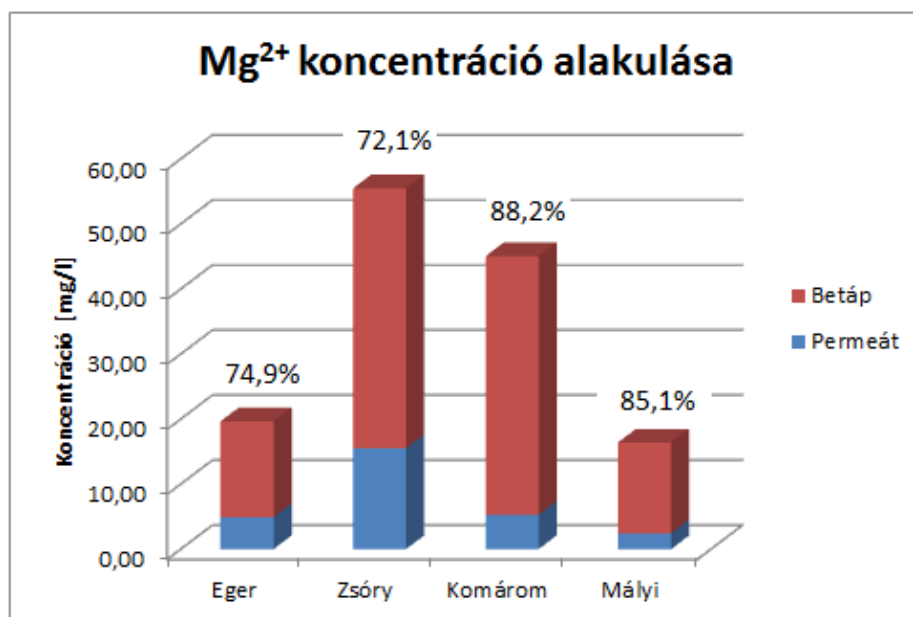
A diagramokon jól látszik, hogy a kétértékű ionokra elég magas visszatartást kaptunk – a 95%-os kitermelésre Ca^{2+} és Mg^{2+} -ra 90% közeli retenció mutatkozik. Látható, hogy a komáromi és a mályi vízre hasonló értékek adódnak a kihozatal teljes tartományában, míg az egri és valamelyest a Zsóry-ból származó termálvíz is „kilóg” a sorból. Ezt egyrészt az eltérő összetétel, másrészt a membrán cseréje indokolja.

Látható az is, hogy az egyértékű ionokra sokkal kisebb visszatartást kaptunk. Éppen ebben nyilvánul meg a membrán szelektív tulajdonsága. Ugyanis egy ion visszatartását befolyásolja a mérete, a töltésszáma, a töltés polaritása és sűrűsége. Általában elmondható, hogy a többértékű ionoknak a membránon való átjutása a nagyobb elektrosztatikus kölcsönhatások miatt nehezebb (Donnan-kizárás), másrészt sztérikus gátlás is létrejöhet. Utóbbit bizonyítja az a kísérlet, melyet Tanninen (Tanninen & Nystrom, 2002, In: Hilal, 2004) végzett. Alacsony pH-n a Na^+ -visszatartást 40% körülinek mérték, míg a Mg^{2+} -ét 97,5%-nak. A pH növelésével a Mg^{2+} retenciója alig változott, szemben a Na^+ -nal, melyre megkétszereződött. A jelenség oka, hogy alacsony pH-n a membrán töltései semlegesítődnek és a visszatartás lényegében csak a méretviszonyoktól függ.

Az általam megvalósítandó cél szempontjából főként a kétértékű ionok eltávolítása fontos, de a későbbiekben kitérek rá, hogy az egyértékűek kisebb mértékű eltávolítása milyen problémákhoz vezet.



4.12. ábra: Kalcium ion koncentrációjának alakulása

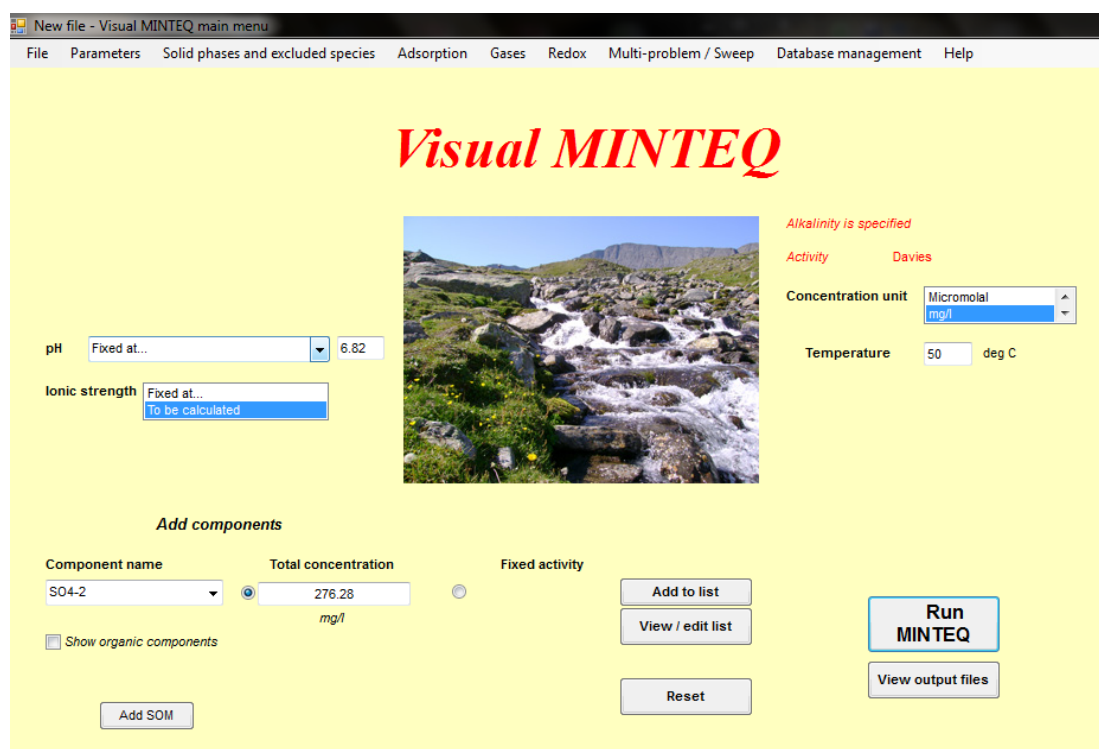


4.13. ábra: Magnézium ion koncentrációjának alakulása

A diagramokon a %-os értékek a 95%-os kitermeléshez tartozó visszatartás értékeket mutatják. Látható, hogy a gyártó által megadott 98%-os visszatartást Mg^{2+} -ra egyetlen esetben sem sikerült elérnünk. Azonban fontos kiemelni, hogy az „tisztá” oldalra vonatkozott. Esetünkben az együtt előforduló ionok befolyással vannak egymásra. Choi szerint (Choi, et al., 2001), ha egy ion önmagában fordul elő, mindig magasabb visszatartást tapasztalunk, mint amikor valamely keverék alkotója. Azt is fontos megjegyeznünk, hogy bár a fluxust és a kihozatalt megnöveltük a hőmérséklet emelésével, a visszatartásban kismértékű csökkenést okoztunk (Hassan, et al., 1998). Némileg kompenzálhatja ezt a hatást a magas nyomás. A membránon keresztül történő transzport ugyanis konvekció és diffúzió útján mehet végbe. Nagy nyomás mellett a vízfluxus nagyobb, így a diffúzió hatása a konvekcióhoz képest kisebb lesz, ezáltal a retenció növekedését tapasztaljuk (Xu, et al., 2011) (Schaep, et al., 1998).

4.4. A szűrt termálvíz minősítése

A minősítéshez a Visual MINTEQ 3.0 programot használtuk. Elsőként a lúgosságot kellett definiálni. Mivel a minták m-lúgosságát titrálással meghatároztuk korábban, pH-értékeit lemértük a mintavételekkor, ezért ezeket közvetlenül be lehetett vinni a programba. Az iterációk számát 2000-re, az aktivitás korrekciójának módszerét a pontosabb Specific ion interaction theory lehetőségre (SIT) állítottuk. Az analitikai vizsgálat során meghatározott ionok (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) koncentrációit hozzáadtuk a komponens listához. A hőmérsékletet 50°C-ra állítva lekértük az egyes minták eredményeit.



4.14. ábra: Visual MINTEQ 3.0 program

A program az eredményablakban feltüntette a komponensek koncentrációit, az esetlegesen kialakuló csapadékok formáit, mellettük a csapadékképzési hajlamukat. Az eredményeket a következő pontokban foglalom össze (zárójelben a csapadékképződést jellemző telítettségi indexüket tüntettem fel).

$$SI = \lg IAP + pK_{sp} \quad (6)$$

ahol SI: telítettségi index (saturation index)

IAP: az ionaktivitások szorzata (ionactivity product)

pK_{sp} : a K_{sp} oldhatósági egyensúlyi állandó negatív tízes alapú logaritmus (KTH, Visual MINTEQ 3.0).

Komárom

- bemenő minta: aragonit (0,279), kalcit (0,406), dolomit (0,350), kristályos dolomit (0,806)
- a permeátumokra nem jellemző kiválás: aragonit (-1,166), kalcit (-1,039), dolomit (-2,399), kristályos dolomit (-1,943)
- retentát: anhidrit (0,192) aragonit (2,646), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,559), kalcit (2,773), dolomit (5,097), kristályos dolomit (5,554), flourit (1,522), gipsz (0,331), huntit (6,994), magnezit (1,007), vaterit (2,268)

Eger

- bemenő minta: kalcit (0,057)
- a permeátumokra nem jellemző kiválás: kalcit (-0,168)
- retentát: aragonit (2,534), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,446), kalcit (2,661), dolomit (4,718), kristályos dolomit (5,175), flourit (0,638), huntit (6,082), magnezit (0,741), vaterit (2,155)

Zsóry-fürdő

- bemenő minta: aragonit (0,558), kalcit (0,685), dolomit (0,729), kristályos dolomit (1,185), vaterit (0,180)
- a permeátumokra nem jellemző kiválás: aragonit (-0,541), kalcit (-0,414), dolomit (-1,008), kristályos dolomit (-0,552), vaterit (-0,919)
- retentát: aragonit (3,126), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2,039), kalcit (3,253), dolomit (5,817), kristályos dolomit (6,273), flourit (2,294), huntit (8,192), hidromagnezit(0,347) magnezit (1,247), vaterit (2,748)

Mályi

- bemenő minta: nem jellemző kiválás
- a permeátumokra nem jellemző kiválás
- retentát: aragonit (2,387), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1,300), kalcit (2,514), dolomit (4,347), kristályos dolomit (4,804), flourit (2,316), gipsz (0,076), huntit (5,262), magnezit (0,516), vaterit (2,009)

Mint látható, a mintákból sikeresen eltávolítottuk a vízkőkiválásra hajlamos kationokat. Megjegyzendő, hogy a Mályi mintában egyébként sem lenne tapasztalható kiválás.

4.5. Membránfelület számítása

4.5.1. A laboratóriumi kísérlet átültetése folyamatos üzemmódba

A folyamatos működésre való átszámítást a komáromi termálvízre kapott szakaszos szűrés eredményeinek felhasználásával végezzük el. Szeretnénk meghatározni, hogy recirkuláció nélkül mekkora membránfelületre volna szükségünk 95%-os kihozatalig.

A mérés során a kezdeti mintamennyiségünk $V_k = 500 \text{ cm}^3 = 0,5 \text{ l}$ volt. A berendezés üzemeltetési kézikönyvéből tudjuk, hogy a szivattyúnk térfogatárama $Q = 1,92 \text{ l/min} = 0,032 \text{ l/s}$. Feltételezzük, hogy a térfogat csökkenésével, a folyadékot felgyorsítva végig tudjuk tartani ezt az áramot. A szakaszos mérés során kapott eredmények ismeretében az átlagos fluxus és a visszatartás kiszámítható.

A fluxus egy kezdeti szakasz után kismértékű csökkenést mutat, az első hat perc után feltételezzük, hogy már „állandósult”. Az ezt követő időre átlagoljuk a fajlagos szűrlet-térfogatáramot. Az átlagos fluxusra $J_{\text{átl}} = 252 \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \text{h}} = 0,0699 \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \text{s}}$ adódik. Ismert az effektív szűrőfelület is: $A_{\text{eff}} = 28 \text{ cm}^2 = 0,0028 \text{ m}^2$. Ebből kiszámítható a permeát térfogatárama, melyet a mérés alatt konstansnak veszünk.

$$Q_p = J_{\text{átl}} \cdot A_{\text{eff}} = 0,0699 \cdot 0,0028 = 1,95 \cdot 10^{-4} \frac{\text{l}}{\text{s}}. \quad (7)$$

Ebben az esetben is 95%-os kihozatalig szeretnénk folytatni a mérést, vagyis 0,475 l permeátum összegyűjtéséig.

A szivattyú a nanoszűrő felett áramoltatja át a folyadékot. Addig léphet ki folyadék a membránon keresztül, amíg teljesen át nem ér az egységen. Ennek az érintkezési időnek a kiszámítása:

$$t_{\text{é}} = \frac{V_k}{Q} = \frac{0,5}{0,032} = 15,625 \text{ s}. \quad (8)$$

Az ennyi idő alatt kilépő permeátum mennyisége:

$$V_p = Q_p \cdot t_{\text{é}} = 1,95 \cdot 10^{-4} \cdot 15,625 = 3,047 \cdot 10^{-3} \text{ l}. \quad (9)$$

Tehát a rendszerben maradó térfogat, már csak:

$$V_r = V_k - V_p = 0,5 - 3,047 \cdot 10^{-3} = 0,4970 \text{ l}. \quad (10)$$

Ez lesz a következő egység kiinduló térfogata. Innentől ugyanezt a számítási menetet alkalmazzuk. Az egyes permeátum-mennyiségeket folyamatosan gyűjtjük és azt keressük, hogy mikor érjük el a 0,475 l-t. A számolást Excelben elvégezve 489 db egység adódott, mely összesen 1, 3692 m² felületet jelent.

$$A_{teljes} = 489 \cdot A_{eff} = 489 \cdot 0,0028 = 1,3692 \text{ m}^2 \quad (11)$$

A számítás több egyszerűsítést tartalmaz, például a sűrűség változását nem vettük figyelembe. Az irodalomban azonban nem találtunk pontosabb leírást a számítás menetére.

4.5.2. A termálkút kapacitásához szükséges membránfelület kiszámítása

A membránfelület számítására az alábbi egyenlet alkalmazható (Surd & Vatai, 2001):

$$A = \frac{J_k}{J_p \cdot K_h}, \quad (12)$$

ahol K_h : a kihozatal

J_p : a permeátum fluxusa [m³/m²/nap]

J_k : a kút hozama [m³/nap]

A : a szükséges membránfelület [m²].

A kihozatal esetünkben $K_h = 0,95 = 95\%$ -os. A permeátum fluxusa az előző pontban kiszámítottak szerint $J_p = 252 \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \text{h}} = 6,048 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \text{nap}}$. A komáromi termálkút hozama az igényeknek megfelelően változik, átlagosan $J_k = 1200 \text{ m}^3/\text{nap}$. Ezek alapján:

$$A = \frac{J_k}{J_p \cdot K_h} = \frac{1200}{6,048 \cdot 0,95} = 207,76 \text{ m}^2 \cong 208 \text{ m}^2 \quad (13)$$

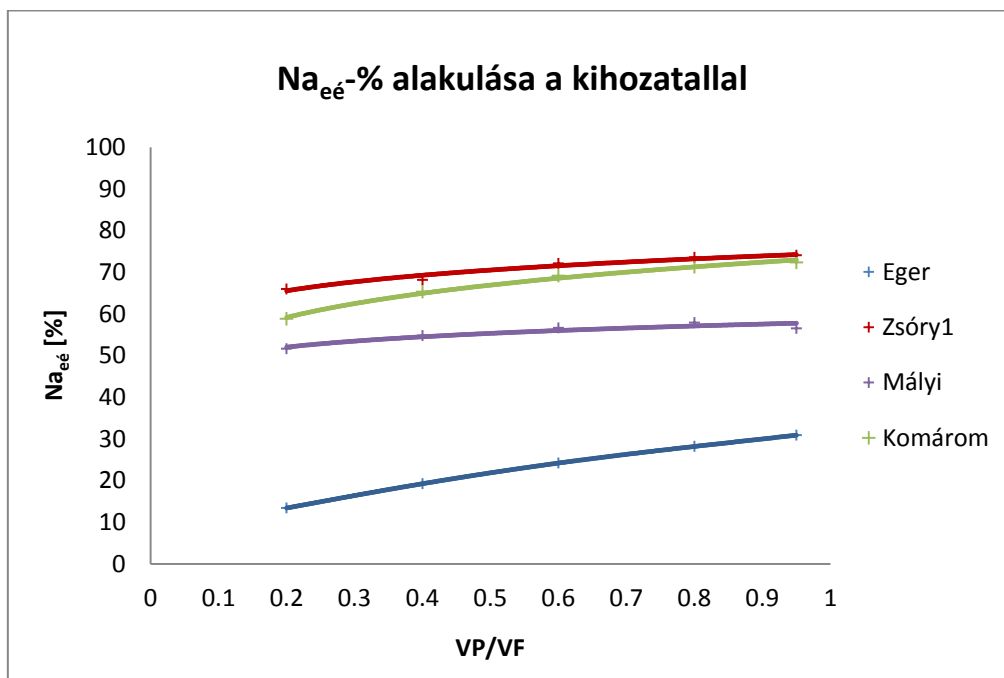
208 m² membránfelület szükséges. Ez a különböző irodalmakban ismertett értékekhez viszonyítva kedvező nagyságú, mely elsősorban a nagy nyomás miatt létrejött magas szűrletfluxusnak köszönhető. Az iparban ennél 1-2 nagyságrenddel nagyobb értékek is előfordulnak.

5. Következtetések és javaslatok

5.1. Következtetések

A minták szűrési eredményeinek kiértékelése alapján arra a következtetésre jutottam, hogy még a termálvizek által támasztott speciális körülmények és követelmények mellett is kiválóan alkalmazhatóak a nanoszűrési eljárások a keménységokozó ionok eltávolítására. A bemutatott eredmények után úgy látom, hogy igazi alternatívái lehetnek a ma használatos eljárásoknak. Számos előnyük közül környezeti szempontból a legkiemelkedőbb, hogy minimális vegyszerfelhasználást igényelnek. Ezt azért is fontos megjegyezni, mert a ma hatályos jogszabályok szerint rövid időn belül az energetikai hasznosításra kitermelt vizeket vissza kell sajtolni. Ez pedig csak akkor lehetséges, ha nem változik negatívan azok minősége.

Ha az energetikai hasznosítást sikerül is összekötni valamilyen más alkalmazással, a megszárt vizek akkor sem vezethetők felszíni befogadóba magas $Na_{eé}(\%)$ -uk miatt. Az egyértékű ionokra ugyanis sokkal kisebb visszatartást kapunk, mint a kétértékűekre, így az arányuk még jobban eltolódik (a $Na_{eé}$ számítási képletében a nevező jobban csökken, mint a számláló).



5.1. ábra: $Na_{eé}\%$ változása nanoszűrés hatására

Ebből kifolyólag környezeti szempontból (esetleg az egri minta kivételével) valóban a visszasajtolás a legelőnyösebb megoldás, azonban ez megkérdőjelezheti az egész hasznosítás gazdaságosságát.

További kérdéseket vet fel a retentátum sorsa is - mit lehet kezdeni ezzel a nagy keménységű, nagy töménységű „sűrítménnyel”. Ipari méretekben 95%-os kihozatal mellett is jelentős mennyiséget képviselhet a 20-szorosára betöményített oldat. Speciális területeken (például gyógyászat – (Pontie, et al., 2003, In: Hilal, 2004)) fel tudják használni a membránszűrések koncentrált termékét, amennyiben az nem tartalmaz veszélyes komponenseket (pl. nehézfémek), de többnyire inkább további kezeléseket hajtanak végre rajta, hogy mennyiségét csökkentsék, vagy minőségét javítsák. Bizonyos eljárásokkal kinyerhető belőlük a nehézfém tartalmuk, de ezek rendkívül drága megoldások. Lehetőség van fürdősó előállítására is. Nagyon kevés minta már kevés hő közlésére is kikristályosodik.

Az eredmények tükrében az sem zárható ki, hogy szélesebb körben nyílik lehetőség a termálvizek közvetlen fűtési célú hasznosítására. Olyan fokú keménységcsökkentést nem sikerült elérnünk, mely minden kiválást megakadályozna - ez gazdasági szempontból valószínűleg nem is lenne előnyös – ám a mechanikai és vegyszeres tisztítások gyakoriságának csökkenése és a berendezések hosszabb élettartama is kifizetődő lehet hosszabb távon.

5.2. Javaslatok

A téma további vizsgálatát tervezem, mely során szeretnék kitérni az üzemelési paraméterek – különösen a nyomás szűrésre gyakorolt hatására. Ennek növelésével ugyan a visszatartásban és a fluxusban jobb eredményeket érhetünk el, de a visszatartás a szakirodalom alapján telítési görbe szerint változik. Ráadásul nem érdemes minden határon túl növelni a transzmembrán nyomást, mert ez is csökkentheti az eljárás gazdaságosságát.

A paraméterek hatásának elemzése azért is lenne fontos, mert több közülük (például nyomás, hőmérséklet, áramlási sebesség) eltérő mértékben, sokszor ellentétesen befolyásolja a termék mennyiségét és minőségét. Célszerűnek tartanám valamilyen előkezelési eljárás alkalmazását is, hogy csökkentsük az eltömődés veszélyét, megvizsgáljuk milyen hatással lesz mindez a szűrlet minőségére és mennyiségére.

Érdemes lenne gazdaságossági elemzést is elvégezni egy ilyen rendszerre, hiszen jelenleg ez befolyásolja leginkább egy technológia elterjedését, ipari alkalmazását.

6. Összefoglalás

Napjaink egyik fő kihívása Magyarországon az energiafüggőség megoldása, ráadásul olyan módon, hogy az a környezetet is kevésbé terhelje. Erre jelentenek megoldást a megújuló energiaforrások. Hasznosításuk azonban sok akadályba ütközik, melyek közül talán a legmeghatározóbb az időszakos rendelkezésre állás és a nehéz kiszámíthatóság. Ezek a hátrányos tényezők azonban a földhő alkalmazása mellett nem jelentkeznek.

Hazánk rendkívül jó adottságokkal rendelkezik a geotermikus energia hasznosíthatósága terén. Jó volna, ha ez a tulajdonság nemcsak lehetőség maradna, hanem kiaknáznánk minden előnyét. Ennek érdekében egy olyan megoldást vizsgáltam, mely elősegítheti a geotermikus energia fűtési célú felhasználását. Magyarországon - meglátásom szerint - ennek van realitása, hiszen termálvizekben bővelkedünk, ugyanakkor azok kis – és közepes entalpiájúak. A problémának egy olyan oldalát próbáltam vizsgálni és bemutatni, mely még nem teljesen megoldott, legalábbis nem a legjobb módszereket alkalmazzák kezelésére – nevezetesen a fűtési rendszerekben lejátszódó vízkőképződési folyamatok elkerülését tanulmányoztam nanoszűrő membránok felhasználásával. Dolgozatomban megállapítottam, hogy a technológia alkalmas a keménységért leginkább felelős Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok hatékony eltávolítására, majd egy modellező program segítségével arra a következtetésre jutottam, hogy az eljárás valóban hozzájárulhat a probléma megoldásához.

Munkám során igyekeztem kitérni a technológia alkalmazásával kapcsolatos problémákra is, a jövőben szeretném megvizsgálni annak lehetőségét, hogyan építhető be ez a megoldás egy tényleges fűtési rendszerbe.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Cséfalvay Editnek a dolgozat megírásához nyújtott ösztönző tanácsait, ötleteit, a műszaki számításokban nyújtott segítségét és nem utolsósorban azt, hogy lehetővé tette számomra a méréseket.

Köszönöm konzulensemnek, Tonkó Csilla Mária Ph.D hallgatónak áldozatkész tevékenységét, a minták begyűjtésében, analitikai vizsgálatában, az eredmények kiértékelésében és a dolgozatom formázásában végzett munkáját és azt, hogy mindvégig segítségemre volt, ha a dolgozat elkészítése közben problémák merültek fel.

Köszönöm továbbá az MD-labor és a Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék valamennyi munkatársának közreműködését, gyakorlati tapasztalataik megosztásával nagymértékben segítettek munkámat. Rendkívül hálás vagyok Dr. Pátzay Györgynek a program használatával kapcsolatban tett ajánlásaiért, valamint Szeghalmi Zoltánnak az analitikai mérések során végzett munkájáért, segítségéért és magas szintű szakmai tanácsaiért.

Köszönet illeti továbbá azokat a termálkút-üzemeltetőket, fürdővezetőket, akik lehetővé tették a minták begyűjtését, hasznos tanácsokkal láttak el az üzemeltetéssel kapcsolatban is.

Ábrajegyzék

- 2.1. ábra: Hőáram a Kárpát-medencében - Mádlné, 2008 p.31
- 2.2. ábra: Lindal-diagram – Mádlné, 2008 p.11
- 2.3. ábra: Membránok csoportosítása - Fonyó, 2004 p.983
- 2.4. ábra: Membránszűrési eljárások csoportosítása - Galambos, 2006 p.30
- 3.1. ábra: Termálvíz minták paraméterei
- 3.2. ábra: Az alkalmazott membrán paraméterei
- 3.3. ábra: Különböző membránok visszatartási tulajdonságai – Xu, 2011 p.115
- 3.4. ábra: Berendezés elvi vázlata – Nagy, 2011
- 3.5. ábra: CM-CELFA Membrantechnik AG P-28 berendezés
- 4.1 ábra: Termálvizek keménységi jellemzői
- 4.2 ábra: MgSO_4 permeátumának fluxusváltozása
- 4.3. ábra: Desztillált vizek permeátumának fluxusváltozása 1. DK membrán esetén
- 4.4. ábra: Desztillált vizek permeátumának fluxusváltozása 2. DK membrán esetén
- 4.5 ábra: Termálvizek fluxusváltozása 1. DK membrán esetén
- 4.6 ábra: Termálvizek fluxusváltozása 2. DK membrán esetén
- 4.7 ábra: Termálvíz permeátumok kation-tartalma
- 4.8. ábra: Nátrium ion visszatartása
- 4.9. ábra: Kálium ion visszatartása
- 4.10. ábra: Magnézium ion visszatartása
- 4.11. ábra: Kalcium ion visszatartása
- 4.12. ábra: Kalcium ion koncentrációjának alakulása
- 4.13. ábra: Magnézium ion koncentrációjának alakulása
- 4.14. ábra: Visual MINTEQ 3.0 program
- 5.1. ábra: Na eé% változása nanoszűrés hatására

Irodalomjegyzék

Al-Shammiri, M., Ahmed, M. & Al-Rageeb, M., 2004. Nanofiltration and calcium sulfate limitation for top brine temperature in Gulf desalination plants. *Desalination*, 167. kötet, pp. 335-346.

Axelsson, G., 2010. Sustainable Geothermal Energy Utilization. *Int. Rev. Appl. Sci. Eng*, 1. kötet, pp. 1-2, 21-30.

Bácsai, A., 2009. *A földhő hasznosítása módjai I-III*, <http://zoldtech.hu/cikkek/20080506-a-foldho-hasznositas-modjai>, megtekintve: 2011.08.17.

Barcsik, J., 2005. *A geotermikus energia nyomában*, Magyar Épületgépészet. <http://www.epgeponline.hu/Cikk.aspx?code=DHE00363>, megtekintve: 2011.09.20.

Barcsik, J., 2009. Termálvíz fűtési célú felhasználása Jászkiséren. *Magyar Épületgépészet*, LVIII. évfolyam 10. szám. kötet, pp. 17-21.

Chiani, A. és mtsai., 1999. *Behaviour of Copper and Silver in Complexing Medium in the Course of Nanofiltration on both Mineral and Organic Membrane*, Euro-Membrane 99 konferencia. In: Surd, 2001.

Choi, S., You, Z., Hong, S. & Ahn, K., 2001. The effect of co-existing ions and surface characteristics of nanomembranes on the removal of nitrate and fluoride. *Desalination*, 133. kötet, pp. 53-64. In: Ramadan, 2010.

Cséfalvay, E., Pauer, V. & Mizsey, P., 2009. Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 240. kötet, pp. 132-142.

Cserny, T., 2008. *Víz- és környezetföldtan*. Sopron, Nyugat-Magyarországi Egyetem - oktatási segédanyag.

Ducom, G., Cabassud, C. & Chrétien, B., 1999. *New Nanofiltration Processes for the Treatment of Cutting Oil Microemulsions*, Euro-Membrane 99 konferencia. In: Surd, 2001.

Farkas, P. & Bihari, P., 2011. *Possibilities of electricity production on geothermal base*, <http://www.mycite.omikk.bme.hu/search/slist.php?lang=0&AuthorID=10002485>, megtekintve: 2011.10.15.

Fonyó, Z. & Fábry, G., 2004. *Vegyipari művelettani alapismeretek*. Budapest, Nemzeti Tankönyvkiadó ISBN 96 3315 7

Gaid, A. és mtsai., 1998. Performance of 3 years' operation of nanofiltration plants. *Desalination*, 117. kötet, pp. 149-158.

Galambos, I. & Békássyné, E. M., 2006. *Kútvizek huminsav- és arzénmentesítése*. Doktori értekezés - kézirat, Budapest, Budapesti Corvinus Egyetem

Ghizellaoui, S., Chibani, A. & Ghizellaoui, S., 2005. Use of nanofiltration for partial softening of very hard water. *Desalination*, 179. kötet, pp. 315-322.

- Gorenflo, A., Velázquez-Padrón, D. & Frimmel, F., 2002. Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: performance and costs. *Desalination*, 151. kötet, pp. 253-265.
- Halász, E. & Halász, G., 2010. Geothermal Energy in Energy Supply in Hungary. *Proceedings World Geothermal Congress*.
- Hassan, A. és mtsai., 1998. A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part 1). *Desalination*, 118. kötet, pp. 35-51.
- Hilal, N. és mtsai., 2004. A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy. *Desalination*, 170. kötet, pp. 281-308.
- Inaqua Hungary, *Lúgosság és keménység*,
<http://www.inaqua.hu/Content/Vizkemia/Lugosság%20és%20keménység%20összefüggesei.pdf>,
 megtekintve: 2011.08.18.
- Khalil, A. és mtsai., 1992. *TSM*, pp. 259-263. In: Ghizellaoui, 2005 .
- Kontra, J., 2004. *Hévízhasznosítás*. Budapest, Műegyetemi Kiadó.
- KTH, Visual MINTEQ 3.0. Skolan för arkitektur och samhällsbyggnad. Svédország, 2011
<http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>
- László, Z. & Hodúr, C., 2007. Purification of thermal wastewater by membrane separation and ozonation. *Desalination*, 206. kötet, pp. 333-340.
- Liebe, P., 2007. Felszín alatti vizeink, ásványvizeink, hévizeink. *A Miskolci Egyetem Közleménye, A Sorozat, Bányászat*, 72.. kötet.
- Mádlné, J. S., 2008. *A geotermikus energiahasznosítás nemzetközi és hazai helyzete, jövőbeli lehetőségei Magyarországon*. Kézirat, MTA Budapest
- Mallevialle, J., Odendaal, P. & Wiesner, M., 1996. *Water treatment membrane processes*. In: Galambos, 2006.
- Nagy, R., Cséfalvay, E. & Mizsey, P., 2011. Cukorcirok présle cukortartalmának betöményítése bionyersanyag előkészítéshez. *Membrántechnika és ipari biotechnológia*, 3. kötet, pp. 39-51.
- Pollack, H. N., Hurter, S. J. & Johnson, J. R., 1993. Heat flow from the Earth's interior: Analysis of the global data set. *Rev. Geophys*, 31. kötet, pp. 267-280.
- Pontie, M. és mtsai., 2003. Seawater nanofiltration(NF): fiction or reality?. *Desalination*, 158. kötet, pp. 277-280. In: Hilal, 2004.
- Ramadan, Y. & Pátzay, G., 2010. *Különböző töltésszámú ionok elválasztása nanoszűrő membránokon*, Doktori értekezés - kézirat, Budapest, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
- Ritchie, S. & Bhattacharyya, D., 2002. Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation. *Journal of Hazardous Materials*, 92. kötet, pp. 21-32.

- Schaep, J. és mtsai., 1998. Removal of Hardness from groundwater by nanofiltration. *Desalination*, 119. kötet, pp. 295-302.
- Shakhashiri, B. Z., 2008. *Carbon Dioxide*, <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/pdf/carbondioxide.pdf>, megtekintve: 2011.10.21.
- Stefánsson, V., 2005. World geothermal assessment. *Proceedings of the World Geothermal Congress*. In: Axelsson G. 2010.
- Surd, G. & Vatai, G., 2001. *Ivóvíz arzénmentesítése nanoszűrővel*. Doktori értekezés - kézirat, Gödöllő, Szent István Egyetem
- Szanyi, J., 2005. *Magyarország geotermikus energiavagyonának számítása*. In: Mádlné Dr., Judit Szőnyi. 2008
- Szemző, P., 2004. *Megújuló energiaforrások európai felhasználása, különös tekintettel a geotermikus energia magyarországi helyzetére*. Budapest, Budapest Gazdasági Főiskola KKFK Elektronikus Könyvtár.
- Szita, G., 2008. *Becslés a magyarországi geotermikus energiahasznosításról*, www.mgte.hu/dok/szakmai/beccles.pdf, megtekintve: 2011.10.12.
- Tanninen, J. & Nystrom, M., 2002. Separation of ions in acidic conditions using NF. *Desalination*, 147. kötet, pp. 295-299. In: Hilal, 2004.
- Tonkó, Cs. M. & Clement, A., 2009. *Termálvizek felszíni befogadókba vezetésének következményei*. Diploma munka - kézirat, Budapest, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
- Van der Bruggen, B. & Vandecasteele, C., 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122. kötet, pp. 345-445.
- Vatai, G., Máriás, K. & Jesus, M. M., 2001. Tenzidek szűrhetőségének vizsgálata nanoszűrő membránokkal. *Olaj, szappan, kozmetika*, 50. évfolyam 6. szám.
- Wiesner, M. és mtsai., 1994. Cost estimate for membrane filtration and conventional treatment. *Journal of American Water Works Association*, 86. kötet, pp. 33-34. In: Surd, 2001.
- World Energy Council, 2010. *Survey of Energy Resources*. ISBN: 978 0 946121 021
- Xu, J. és mtsai., 2011. Performance of UF-NF integrated membrane process for seawater softening. *Desalination*, 276. kötet, pp. 109-116.