

Doktori értekezés

Lemmer Balázs

Szegedi Tudományegyetem
Környezettudományi Doktori Iskola

Szeged

2020

Hatékonyságnövelő eljárások alkalmazása mezőgazdasági és élelmiszeripari hulladékok kezelésében és hasznosításában

PhD értekezés

Lemmer Balázs

Témavezető:

Prof. Dr. Hodúr Cecilia

az MTA doktora

dr. Beszédes Sándor

PhD

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2020

TARTALOMJEGYZÉK

Jelmagyarázat.....	3
1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. Az agrárvertikum legfontosabb hulladékai és melléktermékei	6
2.1.1. A cellulóz alapú biomassza.....	7
2.1.2. Szennyvíziszapok.....	10
2.2. Enzimes hidrolízis	11
2.2.1. Celluláz enzimescsoport.....	12
2.2.2. Xilanáz enzimescsoport	13
2.3. Membránszeparációs eljárások	14
2.3.1. Mikroszűrés	16
2.3.2. Ultraszűrés	17
2.3.3. Nanoszűrés.....	18
2.3.4. Reverz ozmózis	19
2.3.5. A membránszeparáció fő jelzőszámai	19
2.3.6. Membránszűrési modellek.....	21
2.4. Ultrahang alkalmazásának lehetőségei	25
2.5. Mikrohullámú energiaközlés és alkalmazásának lehetőségei	27
3. Célkitűzés.....	30
4. Anyagok és módszerek	31
4.1. A kísérletek során alkalmazott alapanyagok.....	31
4.1.1. Élelmiszeripari szennyvíziszap.....	31
1.1.1. Lignocellulóz-alapú alapanyagok és fermentlevek.....	32
4.2. A kísérleti és értékelési módszerek	33
4.2.1. Mikrohullámú-alkalikus kezelések	33
4.2.2. A szennyvíziszap vizsgálati módszerek és jelzőszámok	34
4.2.3. Membránszeparáció	36
4.2.4. A kevertetés és az ultrahang teljesítménye	38
4.2.5. Fehérjetartalom meghatározása	39

4.2.6.	Enzimaktivitás mérése	40
5.	Eredmények és értékelésük.....	41
5.1.	Szennyvíziszap előkezelése kombinált módszerekkel	41
5.1.1.	A kombinált előkezelések hatása a dezintegrációs fokra.....	41
5.1.2.	A kombinált előkezelések hatása a biodegradációs indexre	46
5.1.3.	A kombinált kezelések hatása a dielektromos állandóra	50
5.2.	Xilanáz enzim visszanyerése fermentléből	55
5.2.1.	Membrán-szonotróda távolság hatása.....	55
5.2.2.	Keresztáramoltatás és szonikáció együttes alkalmazása	59
5.2.3.	Fehérjevisszatartások és a visszanyert xilanáz enzim aktivitása	62
5.3.	Celluláz és cellobiáz enzimek visszanyerése valós fermentléből	65
5.3.1.	A keresztáramoltatás intenzitásának hatása az enzimek ultraszűrésére	65
5.3.2.	Szonikált és szonikált-kevertetett rendszerek szűrési paraméterei	69
5.3.3.	A keverés és ultrahang teljesítmény szükséglete	78
6.	Összefoglalás	79
7.	Summary.....	83
8.	Új tudományos eredmények	87
9.	Irodalomjegyzék	90
10.	A doktori értekezés alapját képező közlemények.....	102
11.	Köszönetnyilvánítás.....	108

JELMAGYARÁZAT

BDI	biodegradációs index	[%]
BOI ₅	5 napos biokémiai oxigénigény	[mgdm ⁻³]
c _p	a folyadék izobár fajhője	[Jkg ⁻¹ K ⁻¹],
DF	dezintegrációs fok	[%]
E	fluxus-növelési index	[-]
E _f	fajlagosan közölt mikrohullámú energiamennyiség	[Jg ⁻¹]
J	permeátum fluxus	[m ³ m ² s ⁻¹]
J _{áll}	állandósult fluxus	[m ³ m ² s ⁻¹]
J _e	oldószerrel, tiszta membránon mért fluxus	[m ³ m ² s ⁻¹]
J _{norm}	adott hőmérsékletre normált fluxus	[m ³ m ² s ⁻¹]
J _{pnorm}	adott nyomásértékre normált fluxus	[m ³ m ² s ⁻¹ MPa ⁻¹]
J _u	oldószerrel mért fluxus	[m ³ m ² s ⁻¹]
KOI	kémiai oxigénigény	[mgdm ⁻³]
m	tömeg	[g; kg]
MWCO	Molecular weight cut off, vágási érték	[Da, kDa]
PES	poliéter-szulfon	
P _{fajl}	átlagos fajlagos teljesítmény	[Wcm ⁻³]
P _{kev}	kevertetés teljesítményfelvétele	[W]
P _{UH}	szonikáció teljesítményfelvétele	[W]
R	visszatartás	[-;%]
Re _{kev}	keverési Reynolds szám	[-]
R _{irr}	irreverzibilis ellenállás	[m ⁻¹]
R _m	membrán ellenállás	[m ⁻¹]
R _{rev}	reverzibilis ellenállás	[m ⁻¹]
R _t	teljes ellenállás	[m ⁻¹]
SKOI	oldható (szolubilis) kémiai oxigénigény	[mgdm ⁻³]
t	idő	[s; perc, h]
TKOI	teljes kémiai oxigénigény	[mgdm ⁻³]
TMP	trans membrane pressure, transzmembrán nyomás	[MPa]
TOC	total organic carbon, teljes szerves széntartalom	[mgdm ⁻³]
UH	ultrahang	

V	térfogat	[cm ³ , m ³]
VRR	besűrítési arány	[-]
ε'	dielektromos állandó	[-]
ε''	dielektromos veszteségi tényező	[-]
η	dinamikai viszkozitás	[Pas]
η_{old}	folyadék dinamikai viszkozitása	[Pas]
η_{perm}	permeátum dinamikai viszkozitása	[Pas]
η_{Tn}	permeátum dinamikai viszkozitása normálási hőmérsékleten	[Pas]
η_{Tperm}	permeátum dinamikai viszkozitása T hőmérsékleten	[Pas]
τ	idő	[s; perc, h]

1. BEVEZETÉS

Az egyre jelentősebb népességnövekedés, valamint az ezzel együtt járó növekedés a közlekedésben és az ipari termelésben egyre fontosabbá teszi olyan eljárások kidolgozását és fejlesztését, melyek alkalmasak a hulladékok és melléktermékek ártalmatlanítására és egyúttal energia előállítására is.

Az átgondolt vízfelhasználás és az élővizek védelme kiemelten fontos, ezért egyre szigorúbb kibocsátási szabályok vonatkoznak a különféle szennyvizekre. Az élelmiszeripar nagy mennyiségű szennyvizet termel működése során, melyek jelentős része nagy szervesanyag tartalommal rendelkezik. Ezeknek a szennyvizeknek, és a létrejövő iszapoknak a szervesanyag tartalma felhasználható pl. biogáz termelésre vagy komposztálás után talajjavításra. A hasznosítható szerves anyag egy jelentős része kötött formában található meg az iszapokban, melyek hozzáférhetőségét különböző előkezelésekkel javítani lehet.

Munkám során húsipari szennyvíziszapon végeztem kémiai és mikrohullámú kombinált előkezeléseket, majd a kezelési paraméterek hatását vizsgáltam különböző kontrollparaméterek segítségével. Célom volt olyan módszer kidolgozása, mellyel a kezelések hatása növelhető, és/vagy gyorsan és egyszerűen nyomon követhető.

Másik általam vizsgált terület az agrárágazatban nagy mennyiségben termelődő alapanyagból, a lignocellulóz tartalmú melléktermékekből történő bioetanol előállítás volt. A bioetanol előállítása, a lignocellulóz struktúra előzetes hidrolízisét követeli meg, melyet a környezetkímélő technológiák alkalmazása esetén napjainkban enzimek felhasználásával végeznek.

A felhasznált enzimek jelentős költséghányadot jelentenek a teljes folyamatot tekintve, ezek újrafelhasználását lehetővé tevő eljárások kidolgozása költségcsökkentést eredményezhet. A költségek csökkentése mellett fontos, hogy ezzel az enzim előállítás vegyszer és energiaigénye is csökkenthető, mellyel a lignocellulóz alapú bioetanol előállítás környezeti terhelése is kedvezőbbé tehető.

Az enzimek fermentlevelekből való eltávolítása (vagyis az upstream eljárásokba integrált megfelelő downstream eljárás) a fermentációt követő további feldolgozási műveletek hatékonyságát is növelheti. A membránszeparáció egy lehetséges, ipari méretben is alkalmazható, kis vegyszer- és energiaigényű eljárás, melynek hatékonyabbá tételét, élettartam- és teljesítménynövelő lehetőségeit vizsgáltam.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A XXI. század jelentős kihívási közé tartozik az energiaellátás biztosítása. A fosszilis energiahordozók ugyan még rendelkezésre állnak, de gazdaságosan és környezetbarát módon történő kitermelhető mennyiségük limitált ezért egyre nagyobb figyelmet kapnak a megújuló energiaforrások. A megújuló energiaforrások közül nagy potenciál rejlik a biomassza alapú energiahordozókban, melyek felhasználása kisebb környezeti terhelést eredményez (Dajun, et al., 2014).

A biomassza a biológiai úton keletkező és átalakuló szerves anyagok összességét jelenti. A biomassza keletkezése szerint három csoportba sorolható:

- elsődleges: növényi vegetáció, ideértve a növénytermesztés produktumát is
- másodlagos biomassza: az állatvilág összessége, valamint az állattenyésztés melléktermékei, hulladékai
- harmadlagos biomassza: biológiai konverziós iparok termékei.

A biomassza számos módon felhasználható: klasszikus égetéssel, fiziko-kémiai, valamint biokémiai úton is, melyek során hő-, és villamos energia, valamint biohajtóanyag is előállítható (Dinya, 2010).

Napjainkban egyre fontosabb szerepet játszik a biomassza eredetű hulladékok és melléktermékek (pl. szennyvizek, növényi maradékanyagok) felhasználása az energiatermelésben, melyekkel természeti körforgást figyelembe véve zéró szén-dioxid emissziós energiatermelés valósítható meg. Az ennek megfelelő technológiák és eljárások fejlesztése, valamint hatékonyságnövelése fontos a fenntarthatóbb energiatermelés megvalósítása szempontjából.

2.1. Az agrárvertikum legfontosabb hulladékai és melléktermékei

Az agrárszektorban jelentős mennyiségben keletkeznek különféle biomassza alapú melléktermékek és hulladékok. Globálisan éves szinten 1,3 milliárd tonna élelmiszer, illetve élelmiszeripari alapanyagból keletkezik szerves hulladék (Bräutigam, et al., 2014). Az újabb törekvések ezen hulladékok keletkezésének csökkentését, illetve további hasznosítását célozzák. A hasznosítás egyik iránya lehet a hulladékok energiatermelésbe történő becsatornázása (Di Maria, et al., 2018). Az energiatermelés az anyagok tulajdonságaitól függően megvalósulhat direkt égetéssel vagy különféle konverziós utak segítségével más energiahordozók is előállíthatók belőlük. A

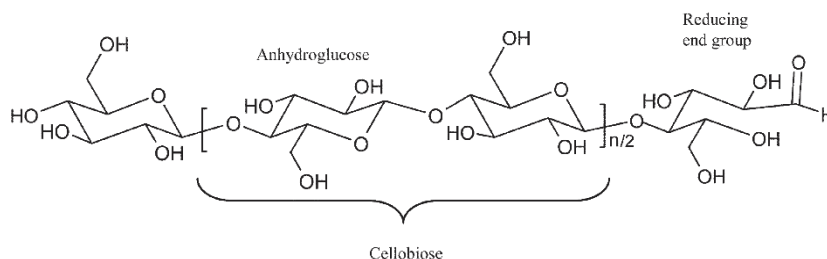
konverziós utak közül fontos kiemelni az ún. zöld utak jelentőségét, ahol biotechnológiai eljárásokat használnak, melyek a klasszikus eljárásokhoz képest sokkal kisebb környezetterheléssel járnak.

Dolgozatomban két, nagy potenciállal rendelkező hulladéktípus, a cellulóztartalmú hulladékok, valamint az élelmiszeripari szennyvíziszapok hasznosítása során alkalmazható, jobb felhasználásához hozzájáruló műszaki eljárásokat kívánok bemutatni és tanulmányozni.

2.1.1. A cellulóz alapú biomassza

A növényvilágban termelődő legfőbb anyag a cellulóz, mely a Föld biomassza állományának közel felét teszi ki. A növények sejtfalát túlnyomórészt cellulóz alkotja, a növényi rostok fő komponense, megtalálható bizonyos gombák sejtfalában is. A szárazföldi növények szilárdításában, alakjuk kialakításában fontos szerepe van. A fa több mint 50% cellulózt tartalmaz, a fiatal levelek szárazanyagában 10%, az öregebbekében 20% a cellulóz tartalom. A leggazdagabb cellulózforrás a gyapot, amely több mint 90%-ot tartalmaz. A különböző mezőgazdasági növénymaradékok, hulladékok más-más arányban tartalmazznak cellulózt (Boudet, et al., 2003).

A cellulóz rendezett szerkezetű, vízben oldhatatlan, nagy molekulatömegű poliszacharid. A tiszta cellulóz $(C_6H_{10}O_5)_n$ összegképletű poliszacharid, mely cellobióz egységekből épül fel. A cellobióz két glükóz molekulából β -1,4 kötéssel létrejövő dimer (2.1-1. ábra). Egy cellulóz molekula jellemző mérete 1000 és 15000 glükóz egység között változik, a létrejövő cellulózzsál hidrogénkötések segítségével kapcsolódik más cellulózzsálakhoz, így kialakítva egy igen stabil, rendezett kristályos szerkezetet. Híg savban és lúgban oldhatatlan, szerkezetének köszönhetően kevés oldószerben oldódik.



2.1-1. ábra: A cellulóz molekuláris felépítése (Kontturi, et al., 2006)

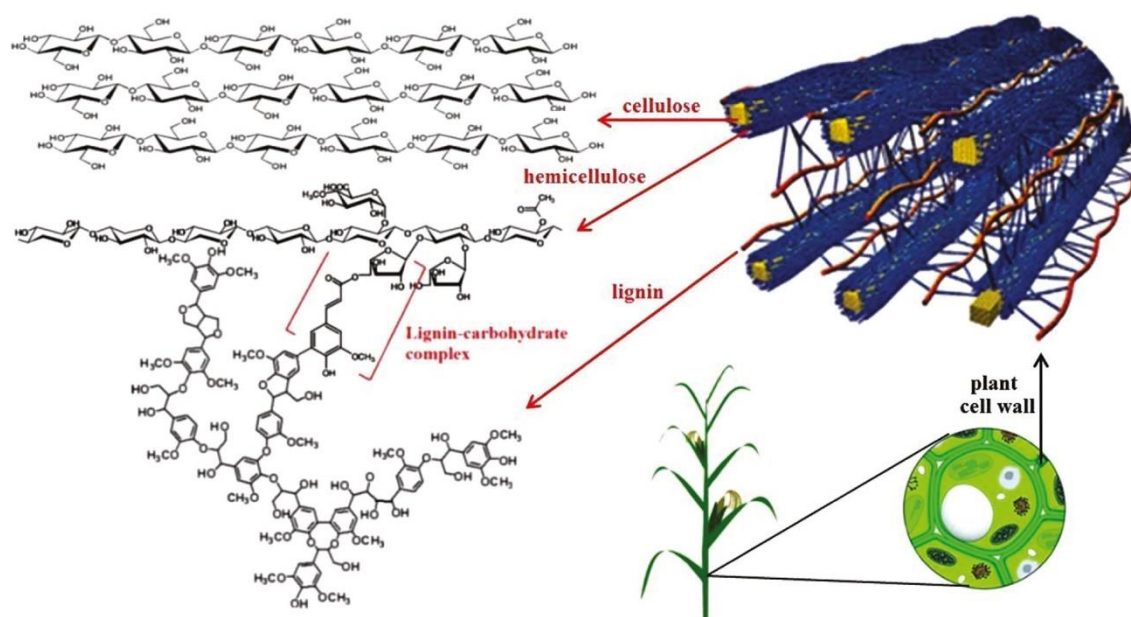
2.1.1.1. Lignocellulóz

A növényi rostokban a cellulóz általában lignocellulóz formájában található meg. A lignocellulóz az egyik legellenállóbb poliszacharid, összetételét tekintve ligninből és holocellulózból áll (Basu, 2013). A holocellulóz összetevői a cellulóz és a lényegesen rövidebb láncú hemicellulóz.

A hemicellulóz a lignocellulóz alapú biomassa mintegy 20-36 százalékát teszi ki, ezzel a második leggyakoribb poliszacharid a természetben (Saha, 2003). Összetett, fajoként eltérő, a cellulóznál rövidebb láncú biopolimer, melynek számos szerkezeti felépítése lehetséges. A négy fő vegyületcsoport, mely a hemicellulózt alkotja a xilánok, a mannánok, a xiloglükánok és a vegyes kötésben kapcsolódó β -glükánok (Ebringerová, et al., 2005; Yu, et al., 2017). A lignocellulóz rostok szerkezetében a hemicellulóz mintegy burokként veszi körbe a cellulózsálakat.

A cellulóz és a hemicellulóz szálak a lignin segítségével asszociálódnak egymáshoz, erős szerkezetet kialakítva. A lignin egy aromás polimer, mely három nagy csoport vegyületeiből (guaiacyl, syringyl és p-hydroxyphenyl) jön létre (Ralph, et al., 2019). A lignin a növények vízfelvételében is fontos szerepet játszik, jelenlétének legnagyobb jelentősége a fáknál van. Puhafák szárazanyagtartalmának megközelítőleg 28%-át, míg a keményfák esetében mintegy 20%-át teszi ki (Heitner, et al., 2016).

A hidroxilcsoportok és a másodrendű kötések segítségével mikrofibrillumok jönnek létre és a keresztkötések segítségével kialakul a merev lignocellulóz szerkezet (2.1-2. ábra). Ennek a szerkezetnek köszönhetően egy biológiailag nehezen bontható szerkezet alakul ki (Jönsson, et al., 2013).



2.1-2. ábra: Lignocellulóz szerkezete (Volynets, et al., 2017)

2.1.1.2. Lignocellulózok hasznosítása

Mivel számos területen megjelenik a lignocellulóz, így hasznosítása is sokféle lehet. Alkalmazzák az építészetben, alapanyaga a papírgyártásnak, de energiahordozóként is régóta alkalmazza az emberiség.

Egyik klasszikus felhasználása energiahordozóként történhet direkt égetéssel, számos technológia létezik a tűzifán kívül a brikett, a pellet vagy a szalma hasznosítására is. A mai technológia színvonalát tekintve a folyamatos anyagtovábbítású rendszerek is elérhetőek.

A szilárd halmazállapotú energiahordozók jelentős hányada (bio)kémiai vagy fizikokémiai eljárások segítségével átalakíthatók folyékony hajtóanyagokká is. A lignocellulózt felépítő monoszacharidok hidrolízis segítségével felszabadíthatók, majd gombák és/vagy baktériumok segítségével számos vegyület előállítható belőlük.

A lignocellulóz bontására, a monomerek kinyerésére használható módszerek a hidrolízis gyenge, illetve erős savakkal (Rinaldi & Schth, 2009), lúgokkal (Kim, et al., 2016), oxidálószerekkel (Martín & Thomsen, 2007), az éles gőzzel történő feltárás (Karlsson, et al., 1999), valamint az enzimes hidrolízis. A gyenge savakkal történő hidrolízis ugyan

megbontja a lignin szerkezetét, azonban csak kismértékű a cellulóz hidrolízis, így kis glükóz-kihozatal érhető el vele (Jorgensen, et al., 2007).

Az erős savakkal végzett bontás hátránya, hogy magas berendezés létesítési költségeket eredményeznek a korrozív körülmények, továbbá olyan melléktermékek is keletkezhetnek, melyek inhibáló hatással lehetnek a későbbi biológiai folyamatokra. Bizonyos kutatások szerint ráadásul a lignocellulóz frakciókból gyorsan felszabaduló cukrok könnyen degradálódhatnak, míg a tisztább cellulóz frakció lassabb hidrolízise végbemegy (Gregg & Saddler, 1996).

2.1.2. Szennyvíziszapok

A szennyvíziszap egy gyűjtő fogalom, mely magában foglal minden, a víznél sűrűbb, a kommunális szennyvíz és a különböző ipari szennyvizek tisztításánál megjelenő, félig folyékony, félig szilárd anyagot. Ennek megfelelően iszap keletkezik a mechanikai tisztítás, az ülepítés és a biológiai kezelés során is (Luste & Luostarinen, 2010; Hamawand, et al., 2017). Az agrárágazat és a kommunális szennyvíz iszapja jelentős koncentrációban tartalmaz szerves komponenseket. Ennek jelentős része primer forrásból származik, de jelentős az iszapban szaporodó és annak anyagait bontó mikrobaközösség és azok anyagcseretermékei is, melynek faji összetétele régóta kutatások tárgya (Kristensen, et al., 1992; Kong, et al., 2017; Hua, et al., 2011; Jama-Rodzeńska, et al., 2016).

Összetettsége miatt a szennyvizeket és iszapokat egy-egy komponensre célzottan vizsgálni igen összetett, idő- és költségigényes művelet, ezért ilyen jellegű vizsgálatokat csak indokolt esetben végeznek. A jellemzéshez általában különféle összegparaméterek nyújtanak segítséget.

A biokémiai oxigénigény (BOI) egy olyan mérőszám, mely azt mutatja meg, hogy egy standardizált aerob mikrobaközösség adott idő alatt, állandó hőmérsékleten mennyi oxigént használ fel [mgdm^{-3}]. A felhasznált oxigén arányos a mintában lévő, mikrobák által bontható szervesanyag mennyiségével. A legelterjedtebb módszer szerint a biokémiai oxigénigényt öt napon át történő méréssel határozzák meg (BOI_5) (Wojciechowska, 2005; Zheng, et al., 2020; 27/2005. (XII. 6.) KvVM rendelet).

A kémiai oxigénigény (KOI) meghatározásánál valamilyen erélyes oxidálószer (pl. kálium-permanganátot) alkalmaznak, mértékegysége szintén mgdm^{-3} . Ez a BOI-val

ellentétben minden oxidálható komponens mennyiségével arányos érték (Hur, et al., 2010; Dai, et al., 2019).

A teljes szerves széntartalom (total organic carbon, TOC) a harmadik paraméter mellyel az iszapokat és a szennyvizeket jellemezni szokták. Értéke korrelációt mutathat a KOI értékekkel, de a módszer kifejezetten a szerves széntartalom meghatározására alkalmas, ezért biológiai rendszerek esetén pontosabb adatot jelenthet. A három összegparaméter arányának változásából a biológiailag hozzáférhető komponensek változására is következtethetünk (Lee, et al., 2016; Cossu, et al., 2017).

A komposztálás mellett a szennyvíziszap egyik jelentős hasznosítási lehetősége a biogáz termelésben való felhasználása (Luostarinen, et al., 2009).

2.2. Enzimes hidrolízis

Az enzimek biokatalizátorok, melyek valamilyen biokémiai folyamat lejátszódását katalizálják. Alapvetően fehérjék vagy több alegységből álló fehérje komplexek, melyek kiegészülhetnek további komponensekkel is. Fontos tulajdonságuk a specificitás, azaz csak a kitüntetett szubsztráttal megy végbe a biokémiai reakció (Kraszimir, 2016).

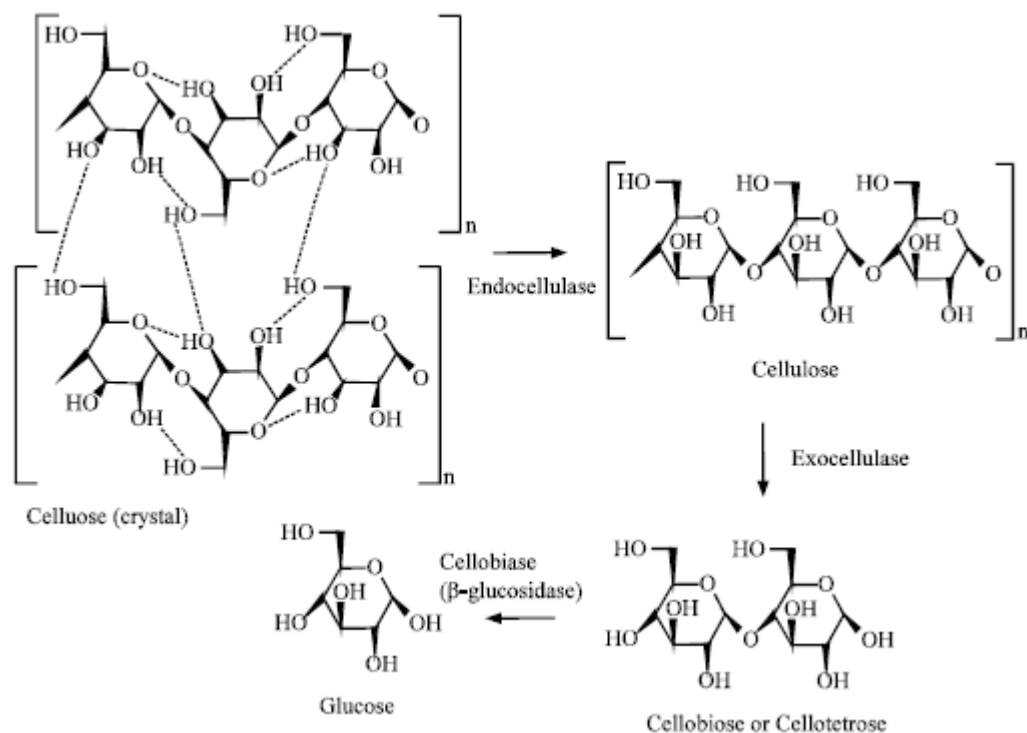
A lignocellulóz és cellulózfrakciók hidrolízisét célszerűen enzimekkel végzik. Az enzimek felhasználásának előnyei közé tartozik, hogy nincs szükség magas hőmérsékletre, vagy erős savak/lúgok felhasználására. Így a technológiák a környezeti hatása is kisebb, ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy az enzimek beszerzése vagy előállítása jelentős költségnyadot jelenthet, valamint több műveleti lépés beiktatását teszi szükségessé (Sassner, et al., 2008). Ezért is van nagy jelentősége az olyan technológiai eljárások kutatásának, melyek az enzimek használhatóságát növelik immobilizálási vagy visszanyerési- visszaforgatási módszerekkel. Az enzimes hidrolízis során az enzimek szempontjából optimális paraméterek, főként a hőmérséklet és a pH biztosítása nélkülözhetetlenül fontos (Kim & Dale, 2004).

Habár a lignocellulóz rendszerek a természetben nem jelentik a legkönnyebben hozzáférhető szénhidrátforrást, mégis számos élőlény rendelkezik megfelelő enzimrendszerrel a bontásához. A gombák, valamint a baktériumok között találhatók legnagyobb számban lignocellulózt hasznosító fajok. Sok magasabb rendű növényevő faj (pl. kérődzők) is ezen mikroorganizmusok segítségével képesek a cellulóz emésztésére. A biotechnológiában használatos enzimek jelentős része is visszavezethető

ezekhez a mikroba fajokhoz. A lignocellulóz alapú biomassza enzimes bontása során két enzimesoportot kell feltétlen megemlíteni: a celluláz és a xilanáz enzimesoportokat.

2.2.1. Celluláz enzimesoport

Aktivitásuk alapján három csoportba sorolhatók a cellulázok. Az exoglükánázok (EC 3.2.1.176) a cellulóz láncvégi részéről képesek glükózt vagy cellobiózt lehasítani. Az endoglükánázok (EC 3.2.1.4) a láncon belül hasítanak, ezzel rövidebb, változatos hosszúságú oligoszacharidokat hoznak létre (Kruus, et al., 1995; Tsai, et al., 2015). A cellobióz egységeket β -glükózidáz, vagy cellobiáz (EC 3.2.1.21) enzim hasítja glükóz monomerekre (Ghorai, et al., 2010). Az endo- és exoglükánázok jellemzően *Trichoderma reesei*-től származnak, míg a β -glükózidáz jellemző forrásfaja az *Aspergillus niger*. A celluláz enzimesoport működését szemlélteti a 2.2-1. ábra.



2.2-1. ábra: A celluláz enzimesoport aktivitásai (Karmakar & Ray, 2011)

2.2.2. Xilanáz enzimesoport

A xilanázok, vagy más néven O-glikozid hidrolázok (EC 3.2.1.8), olyan enzimek, melyek a 1,4- β -D-xilozidos kötés endohidrolízisét katalizálják. A természetben számos faj termel xilanázokat a gombák, a baktériumok, a protozoák, az ízeltlábúak és a csigák között is, éppen ezért a xilanáz enzimesoport számos taggal rendelkezik (Prade, 1996; Collins, et al., 2005). A xilán bontásával a cellulóz hozzáférhetőbbé válik, ezzel nagyban elősegítve a cellulázok eredményességét is (Kumar & Wyman, 2009). A xilanázok termékei pentózok, melyek sok felhasználási területen, pl. etanol előállításánál, a leggyakrabban alkalmazott *Saccharomyces cerevisiae* által végzett etanol fermentációs eljárásokban nem hasznosíthatóak. Pentózokból történő etanol fermentációra csak kevés nemzetség (pl. a *Pychia* vagy a *Schizosaccharomyces*) alkalmas, ezek kofermentációban történő alkalmazásával, vagy a *S. cerevisiae* genetikai módosításával valósítható meg az etanol fermentáció pentóz szubsztrátból (Mohd Azhar, et al., 2018). A pentózok azonban egyéb célokra is felhasználhatók, jelentős szerepük lehet többek között az édesítőszer előállításánál (Kim, et al., 2017). Az utóbbi időben több kutatás is irányul rekombináns celluláz-xilanáz aktivitású „kiméra” enzim létrehozására is (An, et al., 2005; Ghadikolaei, et al., 2017). Ma már kaphatók olyan enzimkészítmények a kereskedelemben, melyek pontos összetétele nem ismert, de többféle aktivitású enzimek keverékéből kerülnek összeállításra, így az összetett alapanyagmátrixok bontására is alkalmasak. Ez ilyen készítmények rendszerint igen nagy hatékonysággal alkalmazhatók (Baral, et al., 2020; Liu, et al., 2019).

A lignocellulóz rendszerek hidrolízisének elősegítésére különféle alapanyag előkezeléseket is alkalmaznak (pl. feltárás gőzzel, kémiai előkezelések, mikrohullámmal vagy ultrahanggal végzett előkezelések) (Jung & Kim, 2015; Kim & Dale, 2004). A számos előkezelési lehetőség egyik közös pontja a komplex szerkezet megbontása, ezzel az enzimek számára a jobb hozzáférés biztosítása.

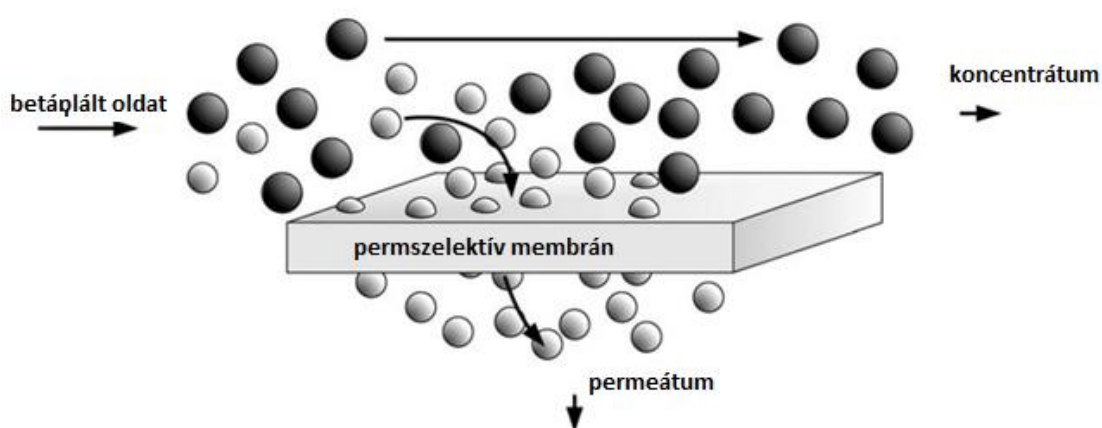
Az enzimes eljárások a biotechnológia területén kulcsfontosságúak, egyúttal a folyamatok jelentős költségnyadát is jelentik. A biotechnológiai eljárások, így a lignocellulóz alapú biomassa hasznosítása során nagy mennyiségű enzim kerül felhasználásra. Az enzimek visszanyerésével az egész műveletet költséghatékonyabbá és még környezetkímélőbbé tehetjük. Számos területen az újrafelhasználást az enzim immobilizálásával érik el, de az általam vizsgált lignocellulóz tartalmú alapanyagok

esetében az immobilizálással az enzim-szubsztrát kapcsolat kialakulása csaknem lehetetlenné válna a lignocellulóz meglehetősen rossz vízdékonysága miatt, ezért az ipari gyakorlatban alkalmazott technológiákban az enzimek jellemzően szabad formában vannak jelen a fermentlevekben. A visszanyerésére alkalmazható egyik módszer a membránszeparáció, melyet a következő fejezetben kívánok bemutatni.

2.3. Membránszeparációs eljárások

A membránszeparációs műveleteket ma a tengervíz sóalanításától az élelmiszeripari, a gyógyszeripari és vegyipari alkalmazásokon keresztül számos területen megtalálhatjuk. Az élelmiszeripari felhasználás tekintetében kiemelkedik a tejipari felhasználás, ahol sok értékes komponens (pl. savófehérjék, laktóz) megtartására nyílik lehetőség (Rektor & Vatai, 2004).

A membrán egy permszelektív, avagy másnéven egy szemipermeábilis hártya, mely egyszerre áteresztő (permeábilis) és szelektív, azaz egyes komponenseknek átjárható, míg más anyagok számára nem (Bélafiné, 2002). A membrán alkalmas gázok és folyadékok szétválasztására egyaránt. A membránszeparáció során a betáplált fluidumnak valamely alkotóelemét vagy alkotóelemeit választjuk el egymástól. Az alkotóelemek lehetnek ionok, molekulák, vagy akár több komponensből álló egységek, ezért dolgozatomban a továbbiakban az alkotóelemekre a részecske kifejezést fogom általános kifejezésként alkalmazni.



2.3-1. ábra: A membránszeparáció sematikus ábrája (De Meis, 2017 alapján)

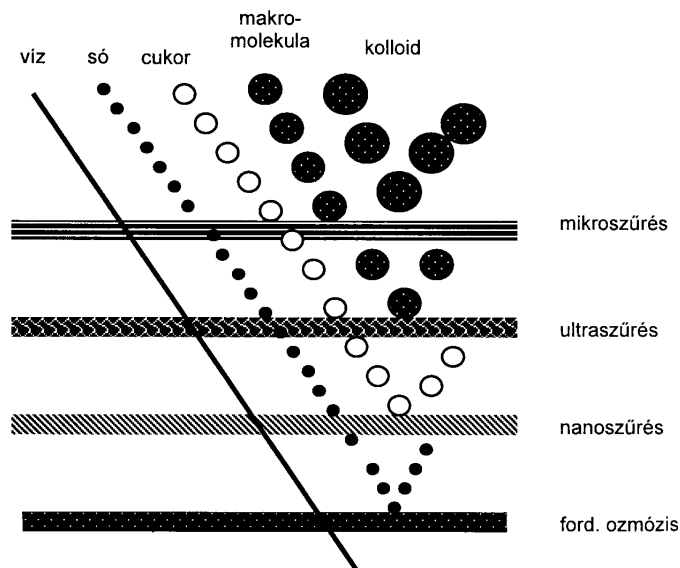
A membrán egyik oldalára érkezik a rendszerbe táplált szűrendő fluidum, a másik oldalon jelenik meg az ún. permeátum azaz a szűrlet (2.3-1. ábra). A folyamat végén értékes frakció lehet a koncentrátum, vagy a permeátum is, vagy akár mindkettő hordozhat értéket magában. A szeparáció után a betáplálási oldalon visszamaradó részt koncentrátumnak vagy retentátumnak nevezik (Bélafiné, 2002; Fonyó & Fábry, 2004). A membránszeparáció alkalmazásának, mint minden technológiai folyamatnak vannak előnyei és hátrányai is, ezeket foglalja össze a 2.3-1. táblázat (Biacs, et al., 2010; Strathmann, 2001):

2.3-1. táblázat: A membránszeparáció előnyei és hátrányai

Előnyök	Hátrányok
többnyire kicsi energiaigény	sok esetben gyors eltömődés
érzékeny anyagok kíméletes szeparációja alacsony hőmérsékleten	kicsi szelektivitás adott mérettartományon belül
környezetkímélő	magas beruházási költség
technológiai sorba könnyen illeszthető	membrán regenerálás nehézségei

A membránszeparációs eljárások több szempont szerint is csoportosíthatók. A membrán anyaga szerint megkülönböztethetünk természetes és mesterséges membránokat és a mesterségeseket tovább oszthatjuk szerves vagy szervetlen összetételűekre. Az ipari gyakorlatban ma már természetes membrán szeparációs célból történő alkalmazása meglehetősen ritka, azonban az élelmiszeriparban egyéb célokra, ahol fontos a szemipermeabilitás (pl. természetes virsli- vagy kolbász belek) ma is használatosak. Szervetlen membránok készülhetnek pl. fémből, kerámiából, szén-nanocsövekből, üvegből; a szerves polimerekből létrejött membránok lehetnek pl. poliéter-szulfon, a poli(vinil-klorid), cellulóz-acetát, polivinilidén-fluorid, vagy a poli(tetrafluor-etilén) anyagúak. A membrán anyagának kiválasztásában egyik hangsúlyos tényező a membrán hidrofíl/hidrofób karaktere is (Xu, et al., 2017). A membránok tulajdonságai megváltoztathatóak a felületük módosításával pl. fotokatalizátorok, nanorészecskék membránfelülethez való rögzítésével (Veréb, et al., 2020; Santos, et al., 2020).

Másik csoportosítási szempont lehet a szeparáció hajtóereje. Hajtóerőt jelenthet a hőmérsékletkülönbség, koncentráció különbség, a potenciálkülönbség, vagy a nyomáskülönbség. A gyakorlatban egyik leggyakrabban használt hajtóerő a nyomáskülönbség (Strathmann, 2011).



2.3-2. ábra: A membránszeparációs műveletek méret szerinti felosztása
(Bélafiné, 2002)

A nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárások egyik legjellemzőbb csoportosítási módja azonban az elválasztott részecske mérete szerint történik, miszerint megkülönböztethetünk mikro-, nano-, és ultraszűrést, valamint a reverz vagy fordított ozmózist. A 2.3-2. ábrán jól látható, hogy a mikroszűréstől a fordított ozmózis felé haladva a membránok egyre kisebb méretű részecskéket képesek átengedni, ezzel párhuzamosan a membránok saját ellenállása megnövekszik, így egyre nagyobb nyomást kell biztosítani a szeparáció megvalósításához.

2.3.1. Mikroszűrés

A mikroszűrés (MF) során a membrán elválasztási képességét a pórusmérettel szokás jellemezni, mely 10 és 0,1 μm közé esik, az alkalmazott transzmembrán nyomáskülönbség ritkán haladja meg a 0,5 MPa értéket (Bélafiné, 2002; Zeman &

Zydney, 2017). Ez az eljárás hasonlít leginkább a hagyományos értelemben vett szűréshez. Számos területen használatos a bor és a gyümölcslevek tükrösre szűrésétől a tejiparon át a szennyvízkezelésig (Elwell & Barbano, 2006; Goudédranche, et al., 2000; Martínez-Lapuente, et al., 2017). A megfelelően megválasztott mikroszűrő membrán alkalmas sejtes elemek elválasztására is, alkalmassá teszi sterilizációs műveletek kiváltására is, ami nem hőstabil komponenseket is tartalmazó folyadékok esetén különösen fontosá teszi. Ugyanezen tulajdonsága miatt a fermentációs iparokban is alkalmazzák (Thuy & Boontawan, 2017).

2.3.2. Ultraszűrés

Az ultraszűrés (UF) a mikroszűréshez hasonlatos, melynél a pórusok mérete kisebb, 500 és 1 nm között változik. A kisebb pórusméret nagyobb ellenállást jelent, ezért az alkalmazott nyomáskülönbség is nagyobb, mint a mikroszűrésnél, 0,3 és 1,0 MPa között jellemző (Baker, 2012). Ebben a tartományban már a pórusméret helyett a membrán vágási értékét adják meg a gyártók. A vágási érték, vagy angolul molecular weight cut-off (MWCO) annak a globuláris fehérjének a molekulatömege, melynek 90%-át képes a membrán visszatartani, ezt az értéket Da-ban vagy kDa-ban adják meg (Li, et al., 2017). Az ultraszűrő membránok már képesek bizonyos poliszacharidok, polifenolok és fehérjék elválasztására is (Susanto, et al., 2009; Cassano, et al., 2018; Fetzer, et al., 2019). Az élelmiszeriparban számos területen alkalmazzák, nagy jelentősége van a tejiparban (Wen-qiong, et al., 2017; S.Y.Ng, et al., 2017; Atra, et al., 2005). Alkalmas étolajok foszfortartalmának csökkentésére is (Koris & Vatai, 2002).

Mivel az ultraszűrés mérettartománya az enzimek és fehérjék szeparációját lehetővé teszi, így több kutatásban is foglalkoztak a lignocellulóz alapanyagmátrixok bontásában keletkező fermentlevek ultraszűréssel történő szeparációjával is. Mores és munkatársai különböző vágási értékű poliszulfon és poliéter-szulfon membránokat alkalmaztak, melyekkel anyagtól és vágási értéktől függően 60 és 98% közötti enzimvisszatartást tapasztaltak. A legjobb, 98%-os visszatartást 10 kDa vágási érték mellett érték el mindkét alapanyagú membrán alkalmazása esetén. Gazdasági elemzésük során megállapították, hogy az ultraszűréssel végrehajtott enzimvisszanyerés fő költségei a berendezések és membránok beszerzése, ugyanakkor annak fenntartása és az üzemeltetés költségnyomára már nem jelentős (Mores, et al., 2001). A gyakorlatban,

különösen ipari léptékű folyamatos szűrési eljárások esetében, a szeparációs lépés kapacitásának állandóságának biztosítása céljából a membrán eltömődés-, és ezen belül a tisztítási ciklussal már nem befolyásolható irreverzibilis eltömődés arányának csökkentése kiemelt feladatként fogalmazódik meg. Dolgozatomban ezért vizsgáltam a különböző hatékonyságnövelő eljárások alkalmazási lehetőségét és az eltömődések természetét, mely információk segítségével a folyamat gazdaságossága tovább növelhető.

Knutsen és Davis 7 napig tartó hidrolízis sorozatokban azt vizsgálta, hogy ultraszűrő membrán segítségével végzett diaszűrés (a sűrítményhez adott tiszta oldószerrel végzett ismételt szeparáció, vagy szeparációk) segítségével csökkentve az enzimek termék gátlását, növelhető-e a cellulóz hidrolízis hatékonysága. A diaszűrés során a szűrlet oldalához tiszta oldószerrel újra és újra adagolva az oldható komponensek nagyobb hányadát (jelen esetben a képződő cukrokat) lehet eltávolítani a rendszerből. Eredményeik szerint a lebontott cellulóz hányada 65%-ra volt növelhető, ez mindössze 5%-os növekedést jelentett a kontrollhoz képest, azonban az enzim visszanyerhető volt és újabb szubsztrát adagolásával a hidrolízis tovább folytatódott (Knutsen & Davis, 2004).

Qi és munkatársai 5, 10 és 30 kDa vágási értékű poliéter-szulfon membránokkal 68 és 80% közötti cellulóz visszatartást voltak képesek elérni búzaszalma hidrolíziséből származó fermentleveknél. Kutatásuk másik részében a nanoszűrés alkalmazását vizsgálták a hidrolízis során keletkező cukrok besűrítése céljából, mely során közel négyszeres cukorbesűrítést értek el (Qi, et al., 2012).

2.3.3. Nanoszűrés

A nanoszűrés a kisméretű molekulák szétválasztására használatos. Az elválasztott méret itt 1 és 10 nm közötti, amely lehetővé teszi a kis molekulatömegű szerves és szervetlen részecskék (pl. glükóz és szervetlen sók) elválasztását. Fontos szerepe van a víztisztítási technológiákban és egyre szélesebb körűben alkalmazzák az élelmiszeriparban is. A membrán általában csak a vizet és az egyértékű ionokat engedi át, ami kis pórusméretet is jelent egyben. Az alkalmazott transzmembrán nyomás jellemzően 1 és 4 MPa közötti. Általában a gyártók a membrán vágási értékét adják meg, de találni olyan specifikációkat, melyeknél valamilyen sóra vonatkoztatott visszatartási értéket adják

meg. Sokrétűen alkalmazott módszer, többek között felhasználják a mezőgazdasági növényvédő szerek elválasztására, az étolaj finomítására, vagy a gyümölcslevek bioaktív komponenseinek kinyerésére is (Arend, et al., 2017; Salehi, 2014).

2.3.4. Reverz ozmózis

Ezek a membránok nem pórusosak. A reverz, vagy fordított ozmózis során a membrán az oldószert (rend szerint a vizet) engedi át, de már a sókat sem. Az alkalmazott nyomásnak nagyobbnak kell lennie, mint az oldat ozmózisnyomása, hogy a víz a hígabb oldat felé haladjon a töményebb oldat felől, azaz a betáplált oldat irányából. Ez általában meglehetősen magas nyomásértékeket jelent, melyekhez jelentős energiaszükségletet társul. A folyamat limitáló tényezője az előállítható maximális nyomásértéken túl a szűrendő oldat megnövekedő viszkozitása, ezért hatékony alkalmazása körütekintő üzemeltetést igényel, a betáplált oldatot célszerű előkezeléseknek, tisztítási, előszűrési eljárásoknak alávetni (Greenlee, et al., 2009).

2.3.5. A membránszeparáció fő jelzőszámai

Több jelzőszám is rendelkezésünkre áll a membránszeparációs eljárások jellemzésre. Egyik legtöbbet használt paraméter a permeátum fluxus (J), azaz a permeátum térfogatáramsűrűsége, mely az 2.3-1. egyenlet szerint számítható ki (Mulder, 1992):

$$J = \frac{V_p}{A \cdot dt} \quad (2.3-1)$$

Ahol J a permeátum fluxus [$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$], V_p a permeátum térfogata [m^3], A a membrán aktív szűrőfelülete [m^2], t pedig az idő [s]. A fluxus értékét befolyásolja a permeátum viszkozitásának hőmérsékletfüggése. Munkám során több esetben is az adott hőmérsékletre (20°C) normált fluxust (J_{norm}) használtam az alkalmazott műveletek során bekövetkezett hőmérsékletváltozás okozta mérési hibák kompenzációja, illetve a különböző hőmérsékleten végzett szűrési tesztek összehasonlíthatósága céljából, melyet a 2.3-1. egyenlet módosításával, a 2.3-2. egyenlet szerint számítottam ki (EPA, 2005).

$$J_{\text{norm}} = \frac{V_p}{A \cdot dt} \cdot \frac{\eta_T}{\eta_{Tn}} \quad (2.3-2)$$

Ahol J_{norm} az adott hőmérsékletre normált fluxus [$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$], η_T a permeátum T hőmérsékletén mért dinamikai viszkozitása [Pa s], η_{Tn} pedig a permeátum normálási hőmérsékletén mért dinamikai viszkozitás [Pa s].

Mivel az alkalmazott nyomásnak jelentős szerepe van a fluxus értékek alakulásában, számos kutatás és gyártói adatlap a nyomásra normált fluxust (J_{Pnorm}) alkalmazza, melynek számítási módját az 2.3-1. egyenlet módosításával adhatjuk meg a 2.3-3. egyenlet szerint:

$$J_{\text{Pnorm}} = \frac{V_p}{A \cdot dt} \cdot \frac{1}{dP} \quad (2.3-3)$$

Ahol J_{Pnorm} a nyomásra normált fluxus [$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{MPa}^{-1}$], és dP a transzmembrán nyomáskülönbség, [MPa].

A besűrítési arány (2.3-4. egyenlet) vagy Volume Reduction Ratio (VRR), azt mutatja meg, hogy szeparáció során a betáplált oldat mekkora térfogatcsökkenésen esett át (Green & Perry, 2007)

$$VRR = \frac{V_b}{V_k} \quad (2.3-4)$$

Ahol VRR a besűrítési arány [-], V_b a betáplált oldat térfogata [m^3] és V_k a koncentrátum térfogata [m^3].

Az eddig bemutatott paraméterek a szűrési folyamat előrehaladását voltak hivatottak jellemezni, azonban a szűrés fő célja valamilyen komponens elválasztása. Az elválasztás hatékonyságát a visszatartással vagy retenciával (R) jellemezhetjük (2.3-5. egyenlet). A visszatartást mindig az elválasztott komponens vagy koncentráció segítségével határozhatjuk meg (Mulder, 1992).

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_b} \quad (2.3-5)$$

Ahol R a visszatartás [-], c_p az adott komponens koncentrációja a permeátumban, míg c_b a komponens koncentrációja a betáplált folyadékban. A koncentráció mértékegysége

mindig a vizsgált rendszer sajátosságától függ. Szokás továbbá a visszatartás értéket százalékos formában is megadni.

2.3.6. Membránszűrési modellek

A membránszeparációs műveletek során, a membrán felületén és a membrán pórusaiban megtapadó anyagok jelentősen csökkentik a szűrés fluxusát. Több matematikai modell is ennek az eltömődésnek a mélyebb megismerését igyekszik elősegíteni.

2.3.6.1. Sorba-kapcsolt ellenállás modell

Egyik legáltalánosabban alkalmazott empirikus modell a sorba-kapcsolt ellenállások modell. Ennek, segítségével egyszerűen juthatunk adatokhoz a szűrés dinamikájáról. A modellt számos nemzetközi tanulmány alkalmazza (Arora, et al., 2009; Rai, et al., 2006; Aghajani, et al., 2018; Chang & Su-NaKim, 2005).

Ez a modell a membránszeparáció során jelentkező ellenállásokat három részre osztja: a membrán saját ellenállására, a reverzibilis ellenállásra, valamint az irreverzibilis ellenállásra, ezek összegeként jellemezzük a rendszer teljes ellenállását (2.3-6. összefüggés).

$$R_t = R_m + R_{irr} + R_{rev} \quad (2.3-6)$$

Ahol a R_t , R_m , R_{irr} és R_{rev} sorban a teljes, a membrán, az irreverzibilis és a reverzibilis ellenállások [m^{-1}].

A folyamat teljes ellenállását a szűrés során állandósult fluxus érték segítségével számíthatjuk ki:

$$R_t = \frac{dP}{J_{all} \cdot \eta_{perm}} \quad (2.3-7)$$

Ahol J_{all} a szeparáció során meghatározott állandósult fluxus érték [$m^3 m^{-2} s^{-1}$], és η_{perm} pedig az permeátum dinamikai viszkozitása [Pa s].

A membrán saját ellenállását (R_m) a még teljesen tiszta membránnal végzett előszűrési kísérlet segítségével lehet meghatározni, mikor a membránon csak az oldószert

„szűrjük”. A kapott adatokból a membránellenállást a következő összefüggés segítségével határozhatjuk meg:

$$R_m = \frac{dP}{J_e \cdot \eta_{old}} \quad (2.3-8)$$

Ahol J_e a tiszta oldószerrel, tiszta membránon végzett szűrés fluxusa [$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$], és η_{old} pedig az oldószer dinamikai viszkozitása [Pa s].

Az irreverzibilis ellenállás mérése a szűrés utáni, a szennyeződött membránon, egy desztilláltvízes öblítést követő, újabb, csak oldószeres szűrést jelenti. Ezzel a lépéssel az irreverzibilis és membrán ellenállások összege határozható meg.

$$R_{irr} = \frac{dP}{J_u \cdot \eta_{old}} - R_m \quad (2.3-9)$$

Ahol J_u a tiszta oldószerrel, a szűrés után desztillált vízzel átöblített membránon végzett szűrés fluxusa [$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$].

Mivel a négy ellenállás közül három már ismert, így a 2.3-6. összefüggés átrendezésével határozható meg a reverzibilis ellenállás értéke:

$$R_{rev} = R_t - (R_{irr} + R_m) \quad (2.3-10)$$

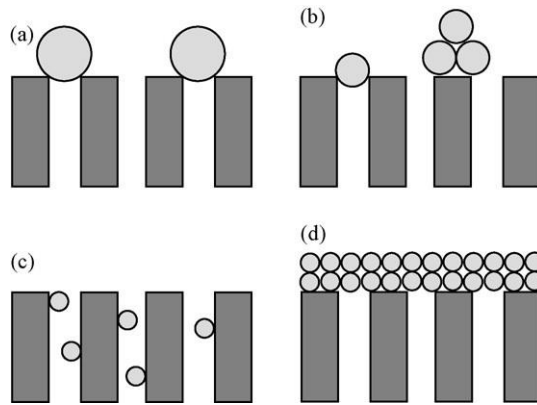
A reverzibilis ellenállást a membrán fölött létrejövő gélréteg, vagy koncentráció polarizációs réteg hozza létre. Ez a réteg sokszor egy külön szűrőréteggént szolgálhat, az így megvalósuló szűrést gélréteg vagy iszaplepeny szűrésnek nevezik (Zhang, et al., 2013; Juang, et al., 2008).

2.3.6.2. A Hermia-féle félempirikus modellek

A félempirikus modellek az eltömődés mechanizmusát igyekeznek behatóbban leírni, erre az empirikus modellek nem képesek (Bhattacharya, et al., 2001; Bhattacharjee & Datta, 2003). Másik oldalról, a teljesen elméleti modellek nem képesek kísérleti adatok nélkül megbecsülni a szeparációs eljárás során tapasztalható fluxuscsökkenést. Az olyan

félempirikus modellek, melyek paraméterei fizikai összefüggésekből származnak, képesek a fluxus változásának előrejelzésére és ugyanakkor leírják az eltömődés mechanizmusát is (Behroozi, et al., 2019; Eremenko, et al., 2019).

A Hermia-féle modell a hagyományos, konstans nyomáson végzett membránszeparáció során írja le a fluxuscsökkenést; valamint a modell segítségével meghatározható az eltömődés módja. Az eltömődés módja lehet teljes blokkolás, közbenső blokkolás, standard blokkolás, iszaplepleny szűrés (Vela, et al., 2008; Hermia, 1982).



2.3-3. ábra: Az eltömődés módjai: a) teljes blokkolás; b) közbenső blokkolás; c) standard blokkolás d) iszaplepleny szűrés (Vela, et al., 2008)

A 2.3-3. ábrán szemléltetett eltömődési módokat a 2.3-11. egyenlet n paramétere segítségével határozhatjuk meg:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.3-11)$$

Ahol t a szűrési idő [s], V a permeátum térfogata [m^3], K és n paraméterek pedig az eltömődési modellek paraméterei.

A 2.3-11. egyenletet módosítva megkapjuk a keresztáramú szűrésre érvényes változatot (Koltuniewicz, et al., 1995; Field, et al., 1995):

$$\frac{-dJ}{dt} = K \cdot (J - J_{\text{all}}) \cdot J^{2-n} \quad (2.3-12)$$

A Hermia féle eltömődési modellek az alábbi tulajdonságokkal jellemezhetőek (Hermia, 1982; Vela, et al., 2008):

- A teljes blokkoló modell ($n=2$) esetén a blokkoló molekula nagyobb méretű, mint a membrán pórusmérete, így a pórus mélyére nem képes bejutni, azonban elzárja a pórus bejáratát, ezzel teljesen átjárhatatlanná téve azt. Az elzárt pórusok mennyisége arányosítható a fluxus csökkenésével.
- A standard blokkoló modell ($n=1,5$) esetén a molekula mérete nem haladja meg a membrán pórusméretét, így képes bejutni a pórusok belsejébe, de a pórusok falán felhalmozódva csökkenti a pórusok szabad keresztmetszetét ezzel csökkentve a membránon keresztüli anyagáramot. Jellemzően az ilyen részecskék eltávolítása nem, vagy csak nehezen, esetleg a membrán roncsolásával valósítható meg.
- A közbenső blokkoló modell ($n=1$) esetén a membrán pórusának bejáratánál felgyülemelő részecskék csökkentik az anyagáramot, de teljesen nem gátolják a póruson való átjutást, azonban egymáshoz is kötődhetnek, ezzel is csökkentve a membrán aktív szűrőfelületét.
- Az iszaplepeny szűrés modell esetén ($n=0$) a részecskék a membrán felszínén halmozódnak fel ezzel iszaplepenyt alkotva. Ez az iszaplepeny azonban nem teljesen átjárhatatlan, kapilláriszerű csatornák alakulnak ki benne, melyek a szűrés előrehaladtával folyamatosan hosszabbodnak ezzel egyre nagyobb ellenállást jelentenek az anyagárammal szemben. A felhalmozódó részecskék rend szerint nem kötődnek erősen a membránhoz, így a membrán regenerálása során általában könnyen, sokszor akár öblítéssel eltávolíthatóak.

2.4. Ultrahang alkalmazásának lehetőségei

Az ultrahang az emberi hallás frekvenciatartományának felső határánál (20 kHz) nagyobb frekvenciájú mechanikai hullámtartomány. Az ultrahang, habár az emberek számára nem hallható, számos állatfaj használja kommunikációra vagy tájékozódásra (Sales, 2012).

Két csoportba sorolhatjuk az ultrahang tartományát. A 20-100 kHz tartomány a nagy intenzitású, mely az ultrahang tartomány alacsonyabb frekvenciasávjába esik. A másik, az ennél magasabb frekvenciájú, 100-1000 kHz tartományba eső, alacsonyabb intenzitású tartomány (Dolatowski, et al., 2007).

Az ultrahangot számos területen alkalmazzák. Az orvosi-képzőképzési eljárások során alkalmazott passzív ultrahang széles körben ismertek, de az üzemi és laboratóriumi gyakorlatban is széleskörűen használt eljárás pl. emulziók létrehozásánál, sejtek roncsolásánál, vagy gyümölcs extraktumok kinyerésénél, ahol az aktív ultrahangos eljárásokat alkalmazzák (Maa & Hsu, 1999; W. Ellwart, et al., 1988; d'Alessandro, et al., 2012; Plaza, et al., 2012). Megfelelő paraméterek alkalmazása mellett szabadgyökök létrehozására is képes, így a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások során is alkalmazzák (Mahamuni & Adewuyi, 2010; Rayaroth, et al., 2017).

Folyadékokban az aktív ultrahang a hullámtermészetéből adódó gyors nyomásváltozásoknak köszönhetően kavitációt hoz létre, azaz miközben az ultrahang terjed buborékok jönnek létre. Az ultrahang által létrehozott periodikus mozgás energiát juttat a folyadékokba, miközben periodikusan változik a nyomás is. Az alacsony nyomású szakaszban buborékok jönnek létre. Ezeknek a buborékoknak a mérete növekszik, majd egy kritikus állapotban a buborékok nagy sebességgel összeroppannak, ezt szokás mikro-robbanásoknak is nevezni. Az összeroppanás során a buborékban nagy nyomás és hőmérséklet jön létre (Maa & Hsu, 1999).

A kavitációnak két típusát különböztetjük meg a stabil és az átmeneti kavitációt (Scherba, et al., 1991). A stabil kavitációról akkor beszélhetünk, ha a létrejött általában kisebb méretű buborék számos hullámperióduson keresztül fennmarad összeomlás nélkül. Mérete folyamatosan változik: a nagyobb nyomású szakaszban mérete lecsökken, míg az alacsonyabb nyomású hullámszakaszban mérete megnő, ami vibrációt eredményez. Az így rezgő buborékok vonzzák a többi kis buborékot, miközben maguk is hullámokat hoznak létre, így létrejönnek helyi

áramlások (Hughes, 1962). A vibráció során kipukkanó hullámok nagy energia felszabadulást okoznak. A stabil kavitáció kisebb ultrahangos nyomású, azaz kisebb amplitúdójú besugárzás esetén jön létre.

Az átmeneti kavitáció során nagyobb buborékok, úgynevezett kavitációs üregek jönnek létre, mely néhány hullámperiódus alatt szétrobbannak. A buborékok szétrobbanásakor nagyobb energia szabadul fel nagyobb nyomásváltozások kíséretében mely molekularészletek lehasításával is járhat (Earnshaw, et al., 1995; Li, 2001). A molekulák degradációja a mikroáramlásoknak, az összeomlásakor létrejövő extrém magas hőmérsékletnek (akár több 10000 K) és nyomásnak (több 100 MPa) tulajdonítható (Schnett-Abraham, et al., 1992).

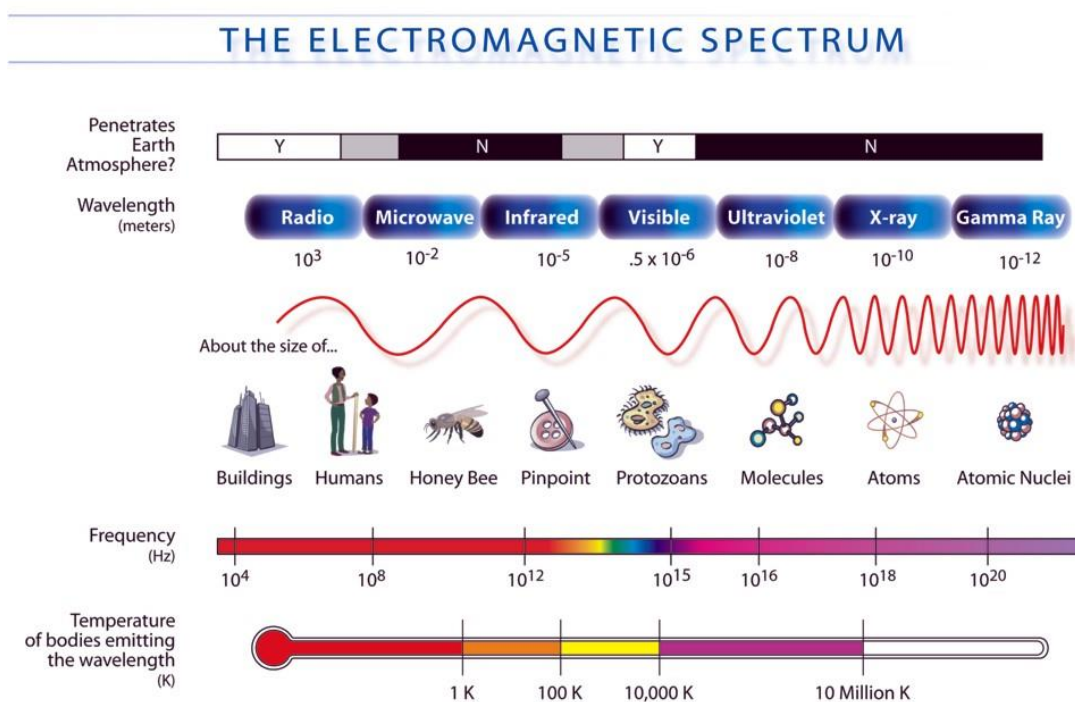
Szonikációt alkalmazhatunk sejtfalak lignocellulóz struktúrák előkezelésére, roncsolására is. A kavitáció okozta nyíróerők segítségével a sejtfalak roncsolásához hasonlóan lignocellulóz részleteket képes lehasítani az ultrahang, ezzel megbontva és az enzimek számára hozzáférhetőbbé téve rideg, kristályos szerkezetet (Filson & Dawson-Andoh, 2009; García, et al., 2011; Rehman, et al., 2013).

Egyes kutatások beszámoltak az ultrahang enzimaktivitásra gyakorolt pozitív hatásáról (Subhedar & Goagate, 2014), ugyanakkor más kutatások épp ellenkező eredményre jutottak (Lee, et al., 2008), de az enzim-szubsztrát rendszeren végzett kezeléseknek pozitív hatást tulajdonítottak (Szabó & Csiszár, 2013).

Az ultrahangot membránszeparációs műveletekben alkalmazva képes csökkenteni az ellenállások mértékét, ezzel a fluxus növekedését eredményezve, ami a folyamatot hatékonyabbá teszi. Az eddigi kutatások a jelenséget a kavitációval és a mikroáramlásokkal magyarázzák (Chemat, et al., 2011; Muthukumaran, et al., 2006; Ábel, et al., 2013; N.Gondrexon, et al., 2015; Liu, et al., 2008).

2.5. Mikrohullámú energiaközlés és alkalmazásának lehetőségei

A mikrohullámú eljárások az elmúlt évtizedekben egyre nagyobb figyelmet kapnak. A mikrohullámú sugárzás tartománya az elektromágneses spektrum infravörös és rádiófrekvenciás tartománya között található (2.5-1. ábra), ez frekvenciatartományát tekintve a 300 MHz-től 300 GHz-ig terjedő frekvenciatartományt jelenti, míg hullámhossz tekintetében 1 m-től 0,01 m-ig terjed (Almássy, 1961; Almássy, 1985).



2.5-1. ábra: Az elektromágneses spektrum (<https://myasadata.larc.nasa.gov/>)

A mikrohullámú sugárzást először a radartechnikában kezdték el használni, így a polgári (melegítési célú) használatát csak két frekvenciára engedélyezték: 915 ± 13 MHz és 2450 ± 30 MHz (Sun, et al., 2012; Terigar, et al., 2010).

A mikrohullámú sugárzással szembeni viselkedésük alapján az anyagokat három csoportba sorolhatjuk: abszorbensek, szigetelők és vezetők.

A mikrohullámú sugárzást abszorbeálni képes anyagokat dielektrikumoknak nevezik, a mikrohullámú melegítés egyik elnevezése (dielektromos melegítés) is innen ered. A keletkező hő függ az anyag dipólmomentumától, veszteségi tényezőjétől, a térerősségtől és az alkalmazott frekvenciától is (Géczi & Sembery, 2005; Appleton, et al., 2005).

Poláris molekulák esetén permanens dipólus momentumról beszélhetünk, mely besugárzás nélkül jelen van az anyagban. A hőkeltést a dipólusmomentummal rendelkező molekulák elektromágneses tér hatására létrejövő mozgása okozza (Menéndez, et al., 2010; Metaxas & Meredith, 1993).

A fentiekből következik, hogy a különböző anyagok más-más mértékben melegednek fel a mikrohullámú térben. Az anyagokat a komplex permittivitás valós és imaginárius összetevőjével, vagyis a dielektromos állandóval és veszteségi tényezőkkel jellemezhetjük. A dielektromos állandó (ϵ') az anyag molekuláinak polarizálhatóságát mutatja, míg a veszteségi tényező (ϵ'') mikrohullám melegítőképességét (Metaxas & Meredith, 1993).

Az elektromágneses sugárzások, így a mikrohullám minden anyagban való haladása során csillapodik, a csillapodás mértéke az anyag tulajdonságainak függvényében változik, ezért az anyagban mikrohullámú melegedés csak egy meghatározott mélységig történik. Azt a távolságot, melyen az anyag felületén tapasztalható térerősség $1/e$ részére csökken, behatolási, vagy penetrációs mélységnek nevezzük (Anguelova & Gaiser, 2011).

A mikrohullámú energiaközlésnél a penetrációs mélységen belül a konvencionális melegítéssel szemben gyorsabb melegedés tapasztalható, a dielektromos tulajdonságok különbözősége miatt szelektív hőközlés is megvalósítható (Szabó, 1994).

A biológiai anyagok inhomogén összetétele és a mikrohullámú sugárzás szinuszos terjedése miatt hot-spot-szerű felmelegedés és így az anyag belsejében létrejövő hőmérsékletgrádiens és víz-gőz fázisváltozások folytán bekövetkező áramlások miatt sejtfal roncsoló hatása van, mely jelenség kiaknázható lignocellulóz rendszerek előkezelésében is (Zhang & Zhao, 2009; Beszédes, et al., 2011).

A mikrohullám, különösen folytonos anyagtovábbítású rendszerek esetén alkalmas az élelmiszeripari felhasználásra. Korzenszky és munkatársai nyers tej átfolyós rendszerű mikrohullámú pasztörözése esetén megállapították, hogy mikrohullámmal a tej csíraszama ugyanolyan hatékonyan csökkenthető, mint hagyományos hőközléssel (Korzenszky, et al., 2013). Géczi és munkatársai vizsgálták az átfolyós mikrohullámú hőkezelés, valamint a hagyományos hőkezelés során tapasztalható eltéréseket narancslé és tej minták kezelése során. Narancslé esetén nem találtak sem ízbeli, sem műszeresen mért színbeli, sem pedig C-vitamin tartalombeli eltérést a hagyományos hőkezelés és a

mikrohullámmal végzett hőkezelés között, azonban tejminták esetében a két hőkezelés esetén eltérő színváltozást tapasztaltak (Géczi, et al., 2013).

Sejtfalroncsoló hatása miatt a szennyvizek kezelésénél a patogén mikrobák mennyiségének csökkentésére is alkalmazható a mikrohullámú kezelés (Ahn, et al., 2009). A mikrohullámú sugárzás a szennyvizekben és iszapokban jelenlévő lebegőanyagok oldatható fázisbaba vitelét is képes elősegíteni, ezzel a biológiai bonthatóságot növelni (Chan, et al., 2011). A mikrohullámú kezelés önmagában vagy kémiai kezeléssel kiegészítve alkalmas a biogáztermelés intenzifikálására is (Saha, et al., 2011; Yang, et al., 2013). Hasonló eredményről számoltak be Kuglarz és munkatársai a szennyvíziszap forráspont alatti mikrohullámú kezelése során, ami a biogázhozam szempontjából hatásosabbnak bizonyult, mint a hagyományos hőközlés, melyet az iszap komponenseinek oldatba vitelével hozott összefüggésbe (Kuglarz, et al., 2013).

3. CÉLKITŰZÉS

A doktori értekezésem célja a biomassza alapú hulladékok és melléktermékek hasznosítása során alkalmazható hatékonyságnövelő technológiai eljárások vizsgálata.

Kísérleti munkám során két jelentős területre fókuszáltam:

- ❖ az élelmiszeripari szennyvíziszapok kezelésére-hasznosítására, melynek során elsősorban a mikrohullámú technikát alkalmaztam és
- ❖ a lignocellulóz hidrolízise során felhasznált enzimek visszanyerésére, ahol az ultrahang erőter és a keresztáramoltatás alkalmazásának hatását elemeztem.

A kitűzött célokat az alábbi lépésekben közelítettem:

- A kombinált kezelések (mikrohullám és NaOH adagolás) hatékonyságának vizsgálata a szennyvíziszap szervesanyag tartalmának biológia bonthatósága szempontjából.
- A mikrohullámú-alkalikus kezelések szennyvíziszapok oldhatóságára gyakorolt hatásának elemzése.
- A kombinált kezelések hatékonyságának nyomon követésére alkalmas gyors módszer kidolgozása és validálása.
- Az alkalmazott keresztáram hatása a lignocellulóz hidrolízisből származó fermentlevek ultraszűréssel végzett szeparációjának hatékonyságára.
- Az ultraszűrés permeátum-fluxusának növelése céljából alkalmazott ultrahang alkalmazhatóságának vizsgálata.
- A valós fermentlevek ultraszűrése során kialakuló eltömődések modellezése különböző modellek segítségével.
- A kevertetés és ultrahang az eltömődések jellemzőire gyakorolt hatásának elemzése.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Kísérleti munkám során különböző műveleti eljárásokat alkalmaztam biomassza alapú hulladékokon annak érdekében, hogy az energiatermelési és ártalmatlanítási folyamatok hatásfokát növelni tudjam. Ezeket az anyagokat és módszereket a következőkben mutatom be részletesen.

4.1. A kísérletek során alkalmazott alapanyagok

4.1.1. Élelmiszeripari szennyvíziszap

Az élelmiszeripari primer iszap minták egy húsfeldolgozó üzem szennyvízrendszeréből származnak. A mintavétel a helyi szennyvízkezelés során alkalmazott flokkulációs lépést követően történt. Az ipari szennyvíztisztítási rendszerben vas(III)-klorid alkalmazásával végezték a pehelyképzést, ahol az alkalmazott flokkulálószer koncentráció $0,03 \pm 0,003 \text{ mol m}^{-3}$ -nek megfelelő volt. A flokkulálószer hozzáadása után 12 órás ülepitési fázis következik. Az iszapmintát felhasználásig 4°C -on polietilén mintatároló edényekben tároltam. A szennyvíziszap főbb tulajdonságait a 4.1-1. táblázat tartalmazza.

4.1-1. táblázat: húsipari szennyvíziszap főbb jellemzői

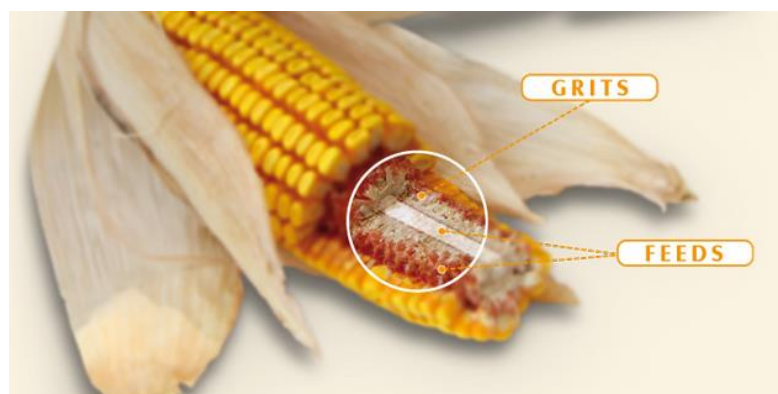
Szárazanyag tartalom	$53 \pm 3,5 \text{ gdm}^{-3}$
Illóanyag tartalom	$6560 \pm 281 \text{ mgdm}^{-3}$
Teljes kémiai oxigénigény (TKOI)	$28300 \pm 690 \text{ mgdm}^{-3}$
Szolubilis kémiai oxigénigény SKOI	$3250 \pm 212 \text{ mgdm}^{-3}$
5 napos biokémiai oxigénigény (BOI₅)	$724 \pm 51 \text{ mgdm}^{-3}$

Az igen magas KOI és BOI értékek mutatják az alapanyag magas szervesanyag tartalmát, ami egyértelműen jó alapot szolgál vizsgálatainkhoz, vagyis a bioenergia termeléséhez felhasználható biogáz előállításához.

1.1.1. Lignocellulóz-alapú alapanyagok és fermentlevek

A lignocellulóz alapú biomassa hidrolíziséből származó fermentlevek a Cobex Hungária Kft. által gyártott kukoricacsutka őrlemények enzimes hidrolíziséből származtak.

A Cobex Hungária Kft. által gyártott két fő termékcsoporthoz a Grits és a Feeds (4.1-1. ábra). Előbbit a kukoricacsutka fásabb részéből nyerik, ezért nagyobb keménység és sűrűség jellemzi. A Feeds nevű termék ezzel szemben a csutka külső részéből és a belső szivacsos állományból készül, jellemzői a magasabb nedvszívóképesség és a jobb hidratálhatóság.



4.1-1. ábra: Cobex termékcsoporthoz (http://www.cobexhungaria.hu)

A Cobex Feeds termékeket több jellemző szemcseméretben forgalmazzák. Az általam használt változat a 12/30 jelöléssel rendelkezik, mely maximális szemcsemérete 2000 μm . A Cobex Feeds 7%-os nedvességtartalommal kerül forgalomba. Dolgozatom szempontjából fontos a 34,7%-os cellulóz és 37%-os lignocellulóz tartalom. Az alapanyag kiválasztása során fontos tényező volt továbbá az alacsony, 5,4%-os lignintartalom is.

Membránszeparációs kísérleteim során a fent bemutatott Cobex Feeds kukoricacsutka-őrlemény enzimes hidrolízise során keletkezett fermentleveket használtam fel. A kísérletek egyik részében celluláz (*Trichoderma reesei*, Sigma-Aldrich C2730) és cellobiáz (*Aspergillus niger*, Sigma-Aldrich, Novozyme 188) enzimek keverékével előállított fermentleveket használtam fel, míg másik részében β -1,4-xilanáz (*Aspergillus*

oryzae, Sigma-Aldrich X2753) enzimmal végzett hidrolízisből származó fermentlevekkel végeztem kísérleteimet. A celluláz enzim 85 kDa, a cellobiáz 26 kDa, míg a xilanáz enzim 25kDa molekulatömeggel rendelkezett.

A fermentleveket 5400 perc^{-1} fordulaton 30 percig centrifugáltam, majd az így keletkezett felülúszót használtam fel a további munkám során. Az így megtisztított fermentlevek $1,9 \pm 0,07 \text{ m/m\%}$ szárazanyag tartalommal rendelkeztek.

4.2. A kísérleti és értékelési módszerek

4.2.1. Mikrohullámú-alkalikus kezelések

A mikrohullámú kezeléseket egy folytonos anyagtovábbítású mikrohullámú kezelő berendezéssel végeztem (4.2-1. ábra).



4.2-1. ábra: Folytonos anyagtovábbítású mikrohullámú kezelő berendezés

Az anyagtovábbítást egy perisztaltikus pumpa biztosítja, mely segítségével a térfogatáram $6 \text{ és } 35 \text{ dm}^3\text{h}^{-1}$ között állítható. A mikrohullámú kezelőtérben a kezelendő anyag a tefloncsövekben áramlik. A mikrohullámú teret egy speciálisan kialakított 2450 MHz-es magnetron generálja. A magnetron teljesítménye 100 és 850 W között

fokozatmentesen állítható, a beállított teljesítményt folyamatos módban adja le, nem impulzusokban.

A fajlagos mikrohullámú energiamennyiség értékének számítását a Yang és munkatársai által leírt metodika alapján végeztem (Yang, et al., 2013). Az általuk leírt módszer szakaszos mikrohullámú kezelésre alkalmazható, azonban módosítás után a térfogatáramot és a kezelőtérben jelenlévő anyag mennyiségét figyelembe véve a 4.2-1. összefüggést kapjuk:

$$E_f = \frac{P_m}{m_{sza}Q_v}V \quad (4.2-1)$$

ahol E_f a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség [Jg^{-1}], P_m a magnetron teljesítménye [W], m_{sza} a kezelt anyag szárazanyagra vonatkoztatott tömege [g], Q_v a kezelt anyag térfogatárama [dm^3s^{-1}], V pedig a teflonspirál hossza és belső átmérője által meghatározott azon anyag térfogata, amely a kezelőtérben tartózkodik [dm^3].

A kezelés alkalikus részét a mikrohullámú kezelések előtt az iszaphoz adagolt Nátrium-hidroxiddal (NaOH) biztosítottam. A NaOH koncentráció jellemzésére a NaOH tömegének és a kezelt anyag szárazanyagtartalmának hányadosát használtam [g/g_{sza}].

A kezelési paraméterek meghatározásához és elemzéséhez központi kompozit faktortervet alkalmaztam, majd az eredmények alapján válaszfelület modellezést és varianciaanalízist végeztem Statistica programcsomag segítségével.

4.2.2. A szennyvíziszap vizsgálati módszerek és jelzőszámok

A teljes kémiai oxigénigényt (TKOI) a teljes iszapmátrix hígítása után kolorimetriás módszer segítségével határoztam meg. A szolubilis, vagyis az iszap oldható fázisának kémiai oxigénigényét (SKOI) az iszap hígítását követő, 20 perces, 10 000 perc⁻¹ fordulaton végzett centrifugálása során keletkezett felülúszóból ISO 6060:1989-nek megfelelő Hanna tesztküvetákkal, fotometriás módszerrel mértem. Az egyes minták TKOI és SKOI eredményeinek segítségével számítottam ki a dezintegrációs fokot a 4.2-2. összefüggés segítségével (Zhang, et al., 2007).

$$DF = \frac{SKOI_1 - SKOI_0}{TKOI - SKOI_0} 100 [\%] \quad (4.2-2)$$

DF a dezintegrációs fok [%], $SKOI_1$ és $SKOI_0$ a kezelt és kezeletlen minta szolubilis KOI értéke.

A minták biokémiai oxigénigényét (BOI) respirometrikus mérőrendszer segítségével mértem (BOD Oxidirect, Lovibond, Németország). A mintákat az 5 napos (BOI_5) mérés során 20 fokos légtermosztátban tároltam. Az aerob biodegradációs képesség jellemzésére a biodegradációs indexet (BDI) használtam (Beszédes, et al., 2017), melyet a 4.2-3. összefüggés segítségével határoztam meg:

$$BDI = \frac{(BOI_5 SKOI^{-1})_1 - (BOI_5 SKOI^{-1})_0}{SKOI_{max}^{-1}} \quad (4.2-3)$$

Ahol 0 és 1 indexek kezdeti és a kezelt szennyvíziszapnál mért értékeket jelöli. A BOI_{5max} és $SKOI_{max}$ értékek a maximálisan elérhető BOI és SKOI értékeket jelentik, melyeket az iszap hígítása után 2 moldm⁻³ NaOH koncentráció mellett, 24 órán át 60°C-on végzett előkezelést követően végzett mérésekkel határoztam meg.

A dielektromos állandót (ϵ') egy, speciálisan a folytonos anyagtovábbítású mikrohullámú kezelő berendezéshez tervezett, átfolyós rendszerű dielektrométer segítségével határoztam meg. A mérőműszer saját magnetronnal rendelkezik, melynek működési frekvenciája a kezelő berendezéssel azonos, 2450 MHz. A berendezés mérő-tápvonalában egy NRVD teljesítménymérő berendezéshez (Rohde&Schwarz, Németország) NRV-Z típusú teljesítményszenzorok kapcsolódnak. A szenzorok $\lambda/8$ távolságra helyezkedtek el egymástól.

A szenzorok által mért teljesítmény DC feszültségjelekké való konvertálás után a maximális (U_{max}) és minimális (U_{min}) feszültség [V] segítségével az állóhullám-arány (VSWR) az alábbi összefüggéssel kiszámítható:

$$VSWR = \frac{U_{max}}{U_{min}} \quad (4.2-4)$$

Az állóhullám-arány segítségével a reflexiós tényező (Γ) a 4.2-5. összefüggéssel számítható ki.

$$|\Gamma| = \frac{\text{VSWR}-1}{\text{VSWR}+1} \quad (4.2-5)$$

A fáziseltolás (φ) a csőtápvonalban detektált minimum feszültséghez tartozó távolság (d) és a hullámhossz alapján számítható:

$$\varphi = \frac{d\pi}{\lambda} \quad (4.2-6)$$

A dielektromos állandót (ϵ') a 4.2-7. és 4.2-8. összefüggés segítségével határoztam meg:

$$\delta = 2 \left\{ \arctan \left[\frac{|\Gamma| \sin \varphi}{1 - |\Gamma| \cos \varphi} \right] - \arctan \left[\frac{|\Gamma| \sin \varphi}{1 + |\Gamma| \cos \varphi} \right] \right\} \quad (4.2-7)$$

$$\epsilon' = \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2 \frac{\delta}{2}}} \left(\frac{1 + |\Gamma|^2 + 2|\Gamma| \cos \varphi}{1 + |\Gamma|^2 - 2|\Gamma| \cos \varphi} \right) \quad [-] \quad (4.2-8)$$

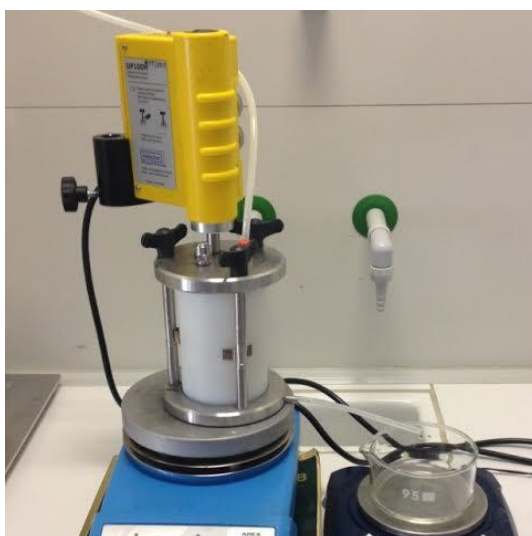
4.2.3. Membránszeparáció

A membránszeparációs kísérleteim során egy szakaszos laboratóriumi szűrőcellát alkalmaztam (Millipore), melybe 76 mm átmérőjű membránkorong helyezhető. A szűrőcellában mágneses keverőbaba segítségével kevertetés is megvalósítható. A szűrés során a 0,3 MPa transzmembrán nyomást (TMP) nitrogénpalack segítségével biztosítottam. A permeátum mennyiségét a szűrőcellából távozó permeátum tömegének számítógéphez csatlakoztatott mérleg segítségével történő mérésével rögzítettem. Az alkalmazott elrendezésben a permeátum tömegének mérése mellett a rendszer hőmérsékletének rögzítésére is lehetőség volt. A permeátum tömegének és sűrűségének ismeretében a térfogat számítható volt. A berendezést a 4.2-2. ábra szemlélteti.



4.2-2. ábra: Az összeszerelt szűrőcella szűrés és adatgyűjtés közben

A szűrőcellához egy egyedi gyártású záróelem segítségével ultrahang generátor illeszthető. Az ultrahanggal segített membránszeparációs kísérletek során Hielscher UP100H 30 kHz-es ultrahang generátort alkalmaztam. A berendezésen az intenzitás, azaz a generátor bekapcsolt állapotának időaránya 0 és 1 között fokozatmentesen állítható, vizsgálataim során 0,5 és 1 értéken használtam a berendezést. A berendezés teljesítményét az amplitúdó állításával szabályozhatjuk, kísérleteim során 60%-os amplitúdót állítottam be. Az ultrahang generátorral kiegészített szűrőcellát a 4.2-3. ábra mutatja be.



4.2-3. ábra: Ultrahang generátorral kiegészített szűrőcella

A szűrési kísérletek alatt gyűjtött adatok kiértékelése során minden esetben először a permeátum fluxusát határoztam meg a 2.3-1 összefüggés segítségével, majd a 2.3-2 egyenlet felhasználásával a 20°C-ra normált fluxus értékeket számítottam ki. A további kiértékelések során a fluxus helyett a 20 °C-ra normált fluxus értékeket használtam fel, hogy minimalizáljam az ultrahang termikus hatásai miatt bekövetkező hibákat.

A membránszeparációhoz minden esetben Sterlich UF PW jelű, 10 kDa vágási értékű poliéterszulfon ultraszűrő membránt használtam

A különböző fluxus növelési eljárásokkal vizsgálataim során a kevertetéssel és az ultrahanggal előidézett fluxus változás jellemzésére a fluxus növelési index, (enhancement factor, E) alkalmaztam, melyet a 4.2-9 összefüggés ír le (Simon, et al., 2000).

$$E = \frac{J_{kezelt}}{J_{kezeletlen}} \quad (4.2-9)$$

Ahol E a fluxus növelési index [-], J_{kezelt} az állandósult fluxus értéke a kevertetett és/vagy ultrahanggal segített esetben, $J_{kezeletlen}$ pedig az állandósult fluxus értéke a sem ultrahanggal sem kevertetéssel nem segített szeparáció esetében [$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$].

4.2.4. A kevertetés és az ultrahang teljesítménye

A keverő által felvett teljesítményt az alábbi összefüggések segítségével számítottam ki (Green & Perry, 2007):

$$P_{kev} = N_e d^5 n^3 \rho \quad (4.2-10)$$

$$N_e = k Re_{kev}^m \quad (4.2-11)$$

$$Re_{kev} = \frac{d^2 N \rho}{\eta} \quad (4.2-12)$$

Ahol P_{kev} a keverés teljesítmény felvétele [W], N_e az ellenállás tényező, (keverési Euler szám) [-] d a keverő átmérője [m] ρ a folyadék sűrűsége [kgm^{-3}], k és m állandók, melyet (White, et al., 1932) alapján határoztam meg, Re_{kev} a keverési Reynolds szám [-]; n a keverő fordulatszáma [másodperc^{-1}] η pedig a folyadék dinamikai viszkozitása [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

A szonikáció közben disszipált teljesítményt (P_{UH}) kalorimetrikusan határoztam meg az ultrahang generátor által keltett hőmérsékletemelkedés alapján a következő összefüggés szerint:

$$P_{UH} = mc_p \frac{dT}{d\tau} \quad [\text{W}] \quad (4.2-13)$$

Ahol a m a folyadék tömege [kg], c_p a folyadék fajhője [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$], T a hőmérséklet [K], τ az idő [s].

A membránszeparáció alatt a betáplálási oldalon a folyadék mennyisége folyamatosan csökken, ezért az átlagos fajlagos teljesítményt (P_{fajl}) a 4.2-14. összefüggés szerint határoztam meg:

$$P_{fajl} = \frac{P}{V_{kezd} - V_{vég}} \quad [\text{Wcm}^{-3}] \quad (4.2-14)$$

Ahol P a keverés vagy az ultrahang teljesítménye [W], V_{kezd} és $V_{vég}$ a betáplálási oldal térfogata a szeparáció kezdetén és befejeztével [cm^3].

4.2.5. Fehérjetartalom meghatározása

A membránszeparáció során betáplált permeátum és elvett koncentrátum és permeátum fehérjetartalmát Kjeldahl módszer szerint határoztam meg. A mintákból 5 cm^3 térfogatot mértem ki, majd a roncsolás előtt a cukortartalom miatt bekövetkező intenzív habzás elkerülése érdekében 2 cm^3 30%-os hidrogén-peroxidot adagoltam minden mintához. A roncsolást 190°C -on Kjeldahl-katalizátor tabletta és 5 cm^3 kénsav segítségével végeztem 2 órán át. A további lépéseket egy Kjeltex 2300 automata desztilláló és titráló berendezés segítségével végeztem el, mely vízgőz-desztilláció után bórsav segítségével végzett titrálással meghatározza a minta nitrogéntartalmát. A

nitrogéntartalom és a készülékbe bevitt minta mennyisége alapján megadja a minta fehérjekoncentrációját.

4.2.6. Enzimaktivitás mérése

Az enzimaktivitás méréséhez a szeparációkkal létrejövő mintákat használtam fel. A koncentrátumokból desztilláltvizes hígítással 100 cm³ végtérfogatú elegyeket készítettem úgy, hogy az egyes elegyekben azonos Kjeldahl-fehérjekoncentrációk legyenek. A fermentlevek összetételét tekintve elmondható, hogy a fehérjék meghatározó hányadát az enzimek alkották, ezért ezzel a módszerrel jó közelítéssel azonos enzimkoncentrációk voltak elérhetőek. A permeátumokat hígítás nélkül használtam fel.

Minden egyes mintába bemértem 5 g kukoricacsutka őrleményt és 2 napig kevertetéssel ellátott termosztát szekrényekbe helyeztem azokat folyamatosan biztosítva az enzimeknek optimális pH-t és hőmérsékletet. A kísérlet alatt többször mintát vettem az elegyekből és DNSA módszer segítségével, fotometriás módszerrel mértem a redukáló cukortartalmat.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az élelmiszeripari és mezőgazdaságú eredetű hulladékok és melléktermékek hasznos anyag kinyerését, hasznosítását célzó vizsgálataim eredményeit a vizsgálat alapanyagok szerinti csoportosításban mutatom be.

5.1. Szennyvíziszap előkezelése kombinált módszerekkel

A szennyvíziszapon kombinált előkezeléseket hajtottam végre, melyek kémiai (NaOH adagolás) és mikrohullámú kezelésből álltak, annak érdekében, hogy az iszapot alkotó extracelluláris mátrix lebontását, így a szerves komponensekhez történő hozzáférést a biogáztermelő mikroorganizmusok számára elősegítsem. A szubsztrát hozzáférést indirekt mutatóval – a szervesanyag vízzoldhatósággal összefüggő dezintegrációs fok – valamint a lebontást közvetlenül jellemző biodegradációs indexszel egyaránt vizsgáltam. A kezelések hatására ezen indikátorok értékének a növekedése a biológiai eljárásokon alapuló hasznosítási eljárások (pl. biogáz előállítás, komposztálás) hatékonyságának növekedését jelezni.

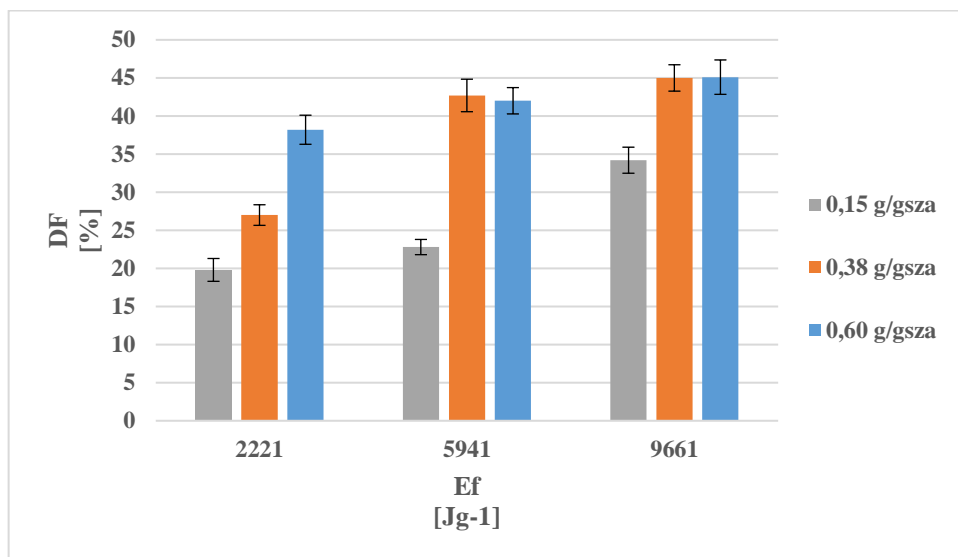
5.1.1. A kombinált előkezelések hatása a dezintegrációs fokra

A kísérletek első részében azt vizsgáltam, hogy a kombinált kezelések miként hatnak a lebonthatóságra, azaz a dezintegrációs fok (DF) értékének változására. A DF értékeket a 4.2-2. összefüggés szerint határoztam meg.

Azonos NaOH adagolás, azaz azonos pH mellett azt tapasztaltam, hogy a közölt fajlagos mikrohullámú energia növelésével a dezintegrációs fok is növekedett. Az 5.1-1. ábrán bemutatott eredmények a különböző NaOH adagolás mellett meghatározott dezintegrációs fokokat mutatják. Jól látható, hogy a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség növelésével a dezintegrációs fok nem lineárisan változik, de minden esetben növekszik.

Kismértékű, $0,15 \text{ g/g}_{\text{szs}}$ NaOH adagolás esetén a 2221 és a 5941 Jg^{-1} fajlagos besugárzási energiaszint között mindössze 3% növekedés volt tapasztalható a dezintegrációs fokban, ugyanakkor $9,4\%$ további növekedés volt elérhető a besugárzási energiaszint 9661 Jg^{-1} -ra növelésével.

Közepes, 0,38g/g_{sza} NaOH adagolás mellett a fajlagos besugárzási energiát 2221 Jg⁻¹ értékről 5941 Jg⁻¹ értékre növelve a dezintegrációs fok 27%-ról 42,7%-ra növekedett, ugyanakkor a fajlagos besugárzási energiát 9661 Jg⁻¹ értékre tovább növelve csak 45%-ra növekedett a dezintegrációs fok.



5.1-1. ábra: Dezintegrációs fokok (DF) változása a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség (Ef) függvényében különböző NaOH adagolás mellett

Magas NaOH adagolás (0,60 g/g_{sza}) mellett már alacsony fajlagos besugárzási energiaszint mellett is magas, 38% feletti volt a dezintegrációs fok értéke. Ezt az értéket a magas fajlagos energiaszint alkalmazása is kevesebb, mint 7%-kal tudta növelni. Vagyis a lúgadagolási koncentráció növelésével a mikrohullámú energiaközlés mértéke egyre kisebb mértékben befolyásolta a szervesanyag vízdoldhatósággal összefüggő dezintegrációs fok növekményét.

Ha az 5.1-1. ábrán az azonos fajlagos besugárzási energiaszint alkalmazásával, de eltérő NaOH adagolással elért dezintegrációs fok értékeket tekintjük megállapítható, hogy alacsony fajlagos energiaszint mellett volt a legjelentősebb a NaOH adagolás növelésének hatása. Míg 0,15 g/g_{sza} NaOH adagolás mellett 19,8%-os dezintegrációs fok volt tapasztalható, a NaOH adagolás 0,38-ra történő emelésével 27%-ra növekedett ez az érték, de ennél a növekedési léptéknél nagyobb volt tapasztalható az adagolás 0,60-ra történő emelésénél, ahol a dezintegrációs fok meghaladta a 38%-ot.

A közepes és magas mikrohullámú energiaközlés alkalmazása mellett jelentős növekedés csak alacsony és közepes NaOH adagolás között volt tapasztalható, míg közepesről magas szintre történő emelés mellett érdemi növekedés már nem volt kimutatható a dezintegrációs fok értékében.

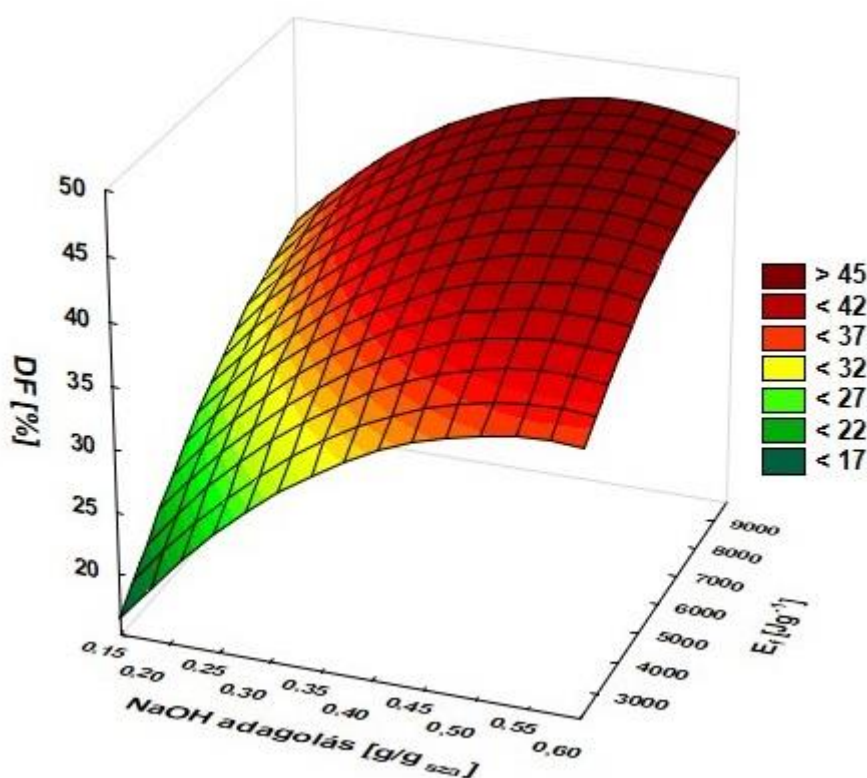
Az eredmények további értékelésére varianciaanalízist és válaszfelület elemzést végeztem. Célom a mikrohullám specifikus műveleti paraméter, illetve a lúgadagolási koncentráció hatás-erősségének és a hatások szignifikanciájának statisztikai módszerrel történő vizsgálata és az optimális kezelési paraméterek meghatározása volt. A varianciaanalízis során megkapott F értékek az adott kezelési eljárásnak a vizsgált kontrollparaméterre gyakorolt hatását mutatják meg, míg a p-értékek a megalkotott másodrendű függvények szignifikanciáját mutatják meg. A kezelések (x_1 és x_2) elsőrendű kifejezései a felszint leíró polinom függvény lineáris tagját jelölik, míg a négyzetes kifejezések a függvény másodfokú tagjait. Az elsőrendű, lineáris tagok írják le a kezelés fokozásával bekövetkező y értékek, azaz a mért értékek növekedését. A négyzetes tagok a kezelési paraméter fokozásával egy kritikus pontig az y értékeket növekvő, majd ezt követő csökkentő hatást írják le.

5.1-1. táblázat: A NaOH adagolás és a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség dezintegrációs fokra gyakorolt hatásának varianciaanalízisének eredményei (x_1 : NaOH adagolás, x_2 : fajlagos mikrohullámú energiamennyiség)

forrás	Négyzetes összeg	szabadsági fok	variancia	F-érték	p-érték
x_1	270,68	1	270,68	22,50	0,0032
x_1^2	87,02	1	87,02	7,24	0,0361
x_2	444,93	1	444,93	36,99	0,0009
x_2^2	50,75	1	50,75	4,22	0,0858
$x_1 x_2$	1,78	1	1,78	0,15	0,7138
hiba	52,17	6	12,03		
R^2	0,9279				

A dezintegrációs fokra gyakorolt hatások varianciaanalízisének eredményeit az 5.1-1. táblázat foglalja össze. A varianciaanalízis alapján megállapítható, hogy a dezintegrációs fok változására legnagyobb hatással a fajlagos mikrohullámú

energiamennyiség (a táblázatban x_2 jelöli) volt. A NaOH adagolásról (táblázatban x_1 -gyel jelölve) is elmondható, hogy szignifikáns hatást gyakorolt a szennyvíziszap degradációjára 95%-os szignifikanciaszintet figyelembe véve. A varianciaanalízis továbbá megmutatta, hogy a NaOH adagolás első és másodfokú tagja egyaránt, valamint a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség lineáris tagja is szignifikáns hatást gyakorol a dezintegrációs fok változására, míg utóbbi nem lineáris tagja, valamint a két kezelés interakciója nem rendelkezik szignifikáns hatással. A determinációs koefficiens magas értéke ($R^2=0,9279$) azt mutatja, hogy az alkotott modell jól illeszkedik a mérési pontokra.



5.1-2. ábra: A dezintegrációs fok (DF) a NaOH adagolás és a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség (Ef) függvénykapcsolatának válaszfelülete

Az analízis alapján, az 5.1-1. egyenletet kaptam a megalkotott matematikai modellre, ahol Y_1 a dezintegrációs fokot jelöli.

$$Y_1 = -10,2 + 135,8x_1 - 15,77x_1^2 - 0,05x_2 \quad (5.1-1.)$$

Az egyenlet értelmezési tartománya: NaOH adagolás: 0,15-0,6 g/g_{szs} között, fajlagos mikrohullámú energiaszint: 2221-9661 Jg⁻¹.

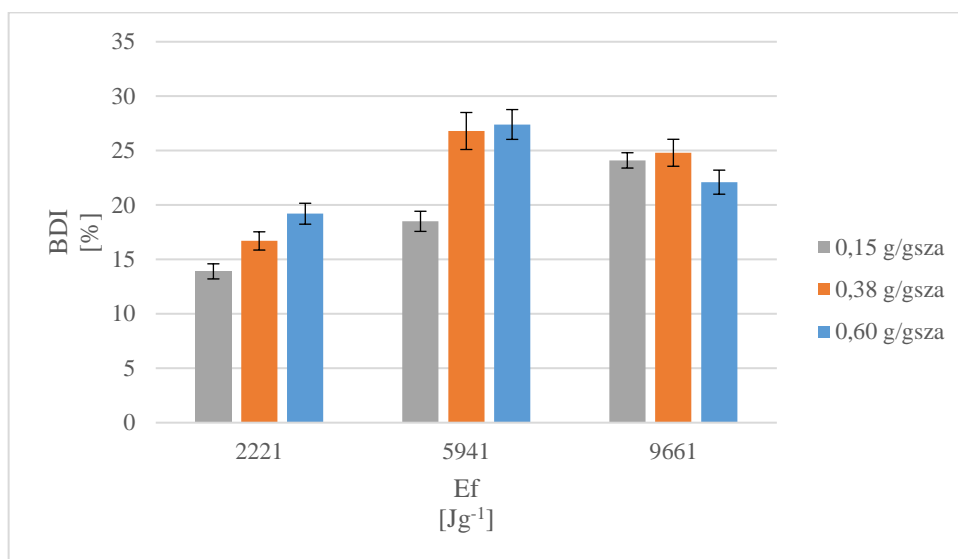
Az illesztett válaszfelületet az 5.1-2- ábra szemlélteti. Jól látható a két típusú előkezelés kombinációjának hatása. A felszín ellaposodik egy adott NaOH adagolási és DF értékek után, ez alapján megállapítható, hogy a dezintegrációs fok növelése 0,15-0,60 g/g_{szs} NaOH adagolás és 2221-9661 Jg⁻¹fajlagos energia bevitel között csak bizonyos mértékig lehetséges. Ez a határérték 45-50% közé esik. Ezt az értéket az általam vizsgált összetételű iszap esetén sem nagyobb fajlagos mikrohullámú energiamennyiség, sem további NaOH rendszerhez történő adagolásával nem lehet meghaladni.

Yang és munkatársai részben hasonló eredményre jutottak, de esetükben a dezintegrációs mutatót nem a lúg adagolása, hanem az azzal elérhető pH függvényében vizsgálták. A kombinált módszer esetében megállapították, hogy az előkezelés pH-ja jelentősebb hatással volt a dezintegrációs fok változására, mint a mikrohullámú energiaközlés. Kutatásukban alkalikus és mikrohullámú kezeléseket kombináltak szintén, de a vizsgált iszap alacsonyabb teljes szervesanyag tartalommal, azonban magasabb oldott szervesanyag tartalommal rendelkezett, mint az általam vizsgált iszap. Yang és munkatársainak vizsgálata során 70% körüli dezintegrációs fok is elérhető volt, szemben az általam elért 45% feletti értékkel (Yang, et al., 2013). Az eltérés hátterében az általuk vizsgált iszap eltérő eredete (kommunális eredetű fölösiszap), már eleve a nyersiszap oldott szervesanyag tartalmának nagyobb mivolta állhat, aminek köszönhetően kevésbé érvényesülhetett a mikrohullámú kezelés oldott komponensek arányát növelő hatása.

Az alkalikus és mikrohullámú kezeléseket több tanulmányban is bizonyították hatásosságukat a szennyvizek és iszapok anaerob bonthatóságában ez által segítve a magasabb biogázhozamok elérését is. Az előkezelések során az izsappelyhek, illetve szilárd fázisú részecskék dezintegrációja elsősorban az anaerob lebontási folyamat hidrolízis szakaszának elősegítésére alkalmas, rövidítve a rothasztási időszükségletet és növelve a biogázkihozatait (Erden, 2013; Chi, et al., 2011; Doğan & Sanin, 2009; Alqaralleh, et al., 2019; Neyens, et al., 2003).

5.1.2. A kombinált előkezelések hatása a biodegradációs indexre

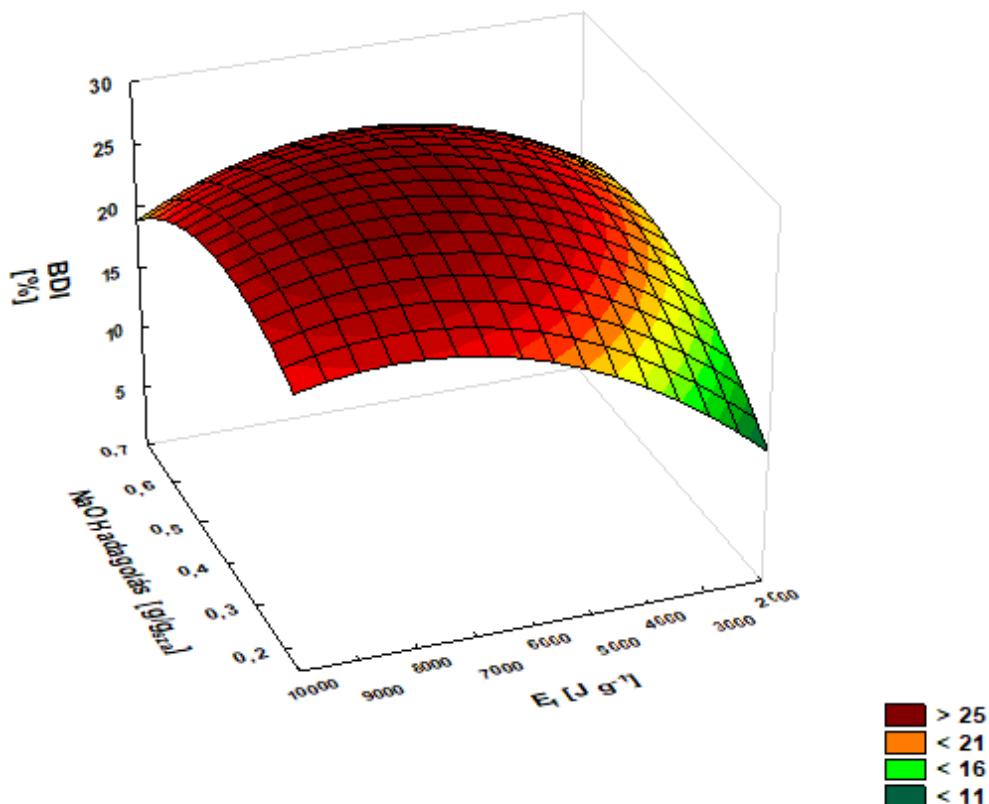
A kémiai oxigénigény mérésén alapuló dezintegrációs fok az anaerob rothasztás eredményességére, azaz a keletkező biogáz hozamára vonatkozóan ad információkat. Szennyvizek és iszapok kezelésénél azonban az aerob bontás is egy lehetséges eljárás. Az aerob bonthatóság szempontjából a biokémiai oxigénigényt is magában foglaló biodegradációs index (BDI) ad a kezelések értékelése, összehasonlítására lehetőséget. A biodegradációs index értékeit a 4.2-3. összefüggés segítségével határoztam meg.



5.1-3. ábra: Biodegradációs index (BDI) változása a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség (E_f) függvényében különböző NaOH adagolás mellett

Méréseim alapján (5.1-3. ábra) megállapítható, hogy a biodegradációs index szűkebb tartományban, 13 és 27% között változott a különböző kezelések hatására. Kimondható továbbá, hogy a biodegradációs index változása a NaOH adagolás és a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség függvényében részben hasonló tendenciákat mutat, mint a dezintegrációs fok változása. A NaOH adagolás növelésével és a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség növelésével egy szintig emelhető a BDI értéke, azonban –a dezintegrációs fok változási tendenciájától eltérően ez után a szint után a BDI értékekben már csökkenés következik be. Alacsony szintről közepesre emelve a fajlagos mikrohullámú energiamennyiséget minden NaOH adagolás mellett növekedett a BDI értéke, azonban tovább emelve a besugárzás mértékét már erős csökkenés

figyelhető meg a közepes és magas NaOH adagolás esetén, egyedül 0,15 g/g_{szs} NaOH mennyiségesetén volt növekedés megfigyelhető.



5.1-4. ábra: Biodegradációs index (BDI) a NaOH adagolás és a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség (E_f) függvényében

Ennek magyarázata valószínű abban rejlik, hogy a túl intenzív kezeléseknek köszönhetően olyan termékek és közti termékek jöhetnek létre a meglehetősen heterogénnek tekinthető rendszerben, melyek bár vízben oldhatóak, az aerob bonthatóság szempontjából inhibáló képességgel rendelkeznek. A jelenség hátterében pl. a Maillard reakció állhat, melyet több kutatásban is vizsgáltak (Dwyer, et al., 2008; Takashima & Tanaka, 2014). Az élelmiszeripari eredetű szennyvizek és iszapok esetében már a kiindulási anyagokban jelen vannak a kis molekulatömegű cukrok és szabad aminosavak, amelyek koncentrációja a termikus, illetve kombinált termikus-kémiai előkezelések hatására tovább növekszik (Xiao, et al., 2017). A lúgos kémhatás, a magas hőmérséklet mellett a Maillard reakciókat tovább erősíti (Ellis, 1959). A nyitott

mikrohullámú kezelőrendszerek esetében azonban, még fedett kezelőedény esetén is, az illékony komponensek egy része veszteséget okoz. A kommunális és élelmiszeripari iszapok esetében az illékony komponensek jó biológiai lebonthatósággal rendelkeznek, ezért a nagy energiaintenzitású és hőmérsékletű kezelések esetében már nem minden esetben érhető el az iszapstruktúra roncsolásával, illetve a sejtfalak felszakításával olyan mértékű koncentráció növekedés a biológiailag könnyen lebontható komponensek koncentrációjában, amely meghaladja az illékony komponensek távozása okozta veszteségeket. A nagy fehérje tartalmú alapanyagok (mint például húsipari, tejipari eredetű szennyvíz és iszap), a mikrohullámú kezelések során kialakuló magas hőmérséklet, illetve a lokálisan kialakuló magas hőmérséklet (hot spot) a fehérjék denaturációjához vezet, amely a rövid idejű (5 nap) aerob lebonthatóságot már jól érzékelhető módon rontja.

A biodegradációs index esetén is elvégeztem a varianciaanalízist és a válaszfelület elemzést. Az 5.1-4. ábrán a válaszfelület modell is igazolja a mérési eredményekből levont következtetéseket. A felszín csökkenő tendenciát mutat egy kritikus NaOH adagolás és E_f érték felett. A fentebb leírt jelenségen túl a csökkenés oka az is lehet, hogy az aerob bonthatóság szempontjából a kémiai kezeléssel, azaz az iszap kémhatásának lúgos irányba történő változtatásával, majd a pH értékének a mikrobaközösség számára optimális értékre történő visszaállításával olyan mennyiségű só halmozódik fel a rendszerben, mely már meghaladja a mikrobák sótűrő képességének határát. Kutatások megállapították, hogy a magas sókoncentráció miatt a mikrobasejteken kívüli tér már rendelkezik akkora kémiai potenciállal és ozmózisnyomással, hogy képes legyen a sejtmembránokat károsítani, ezzel előidézve a citoplazma kiáramlását, mellyel együtt a baktériumok DNS-e vagy annak egy része is távozhat (Mendis, et al., 2000). Ez a károsodás a mikrobiológiai aktivitást is rontja (Wang, et al., 2016).

A modell varianciaanalízisének eredményét az 5.1-2. táblázat mutatja be. 95%-os szignifikanciaszinten mindkét kezelés elsőfokon, valamint fajlagos mikrohullámú energiamennyiség másodfokon is szignifikánsnak bizonyult. Ezeket a megállapításokat megerősíti a kezelések hatásának Pareto diagramja is (5.1-5. ábra), mely a hatások nagyságát is szemlélteti. Meg kell azonban jegyezni, hogy kisebb determinációs

koefficienszt kaptam a biodegradációs index eredményeire illesztett modell esetén, de a közel 0,9-es R^2 érték jónak tekinthető.

5.1-2. táblázat: A NaOH adagolás és a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség biodegradációs indexre gyakorolt hatásának varianciaanalízis eredményei (x_1 : NaOH adagolás, x_2 : fajlagos mikrohullámú energiamennyiség)

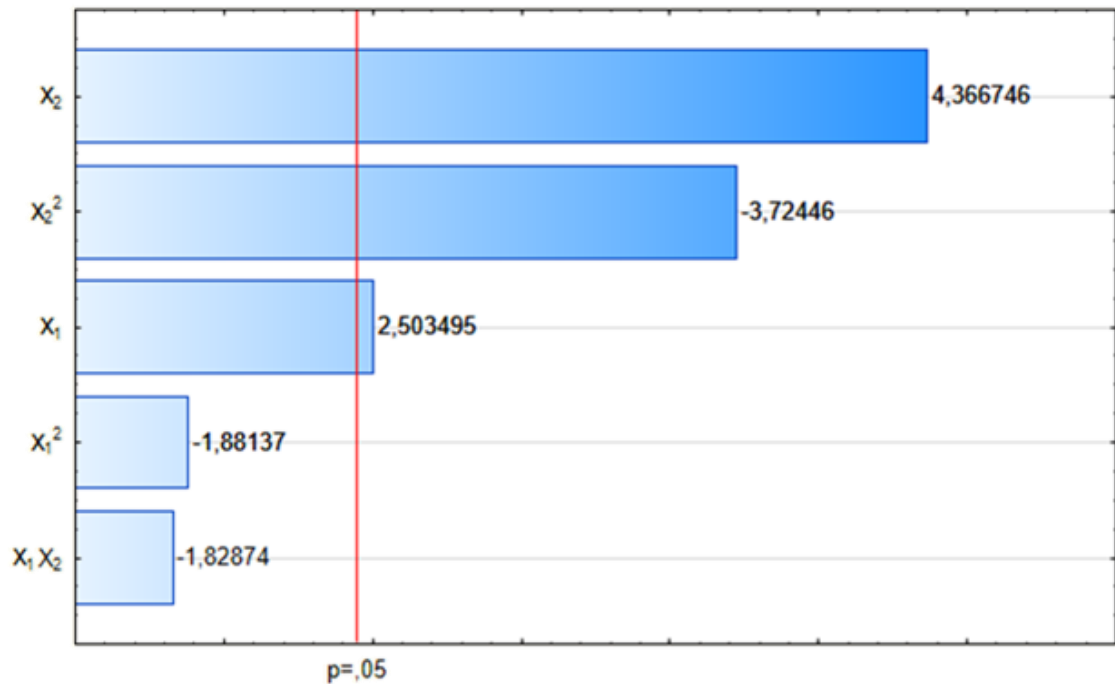
forrás	Négyzetes összeg	szabadsági fok	variancia	F-érték	p-érték
x_1	24,81	1	24,81	6,27	0,0463
x_1^2	14,01	1	14,01	3,54	0,1089
x_2	75,47	1	75,47	19,07	0,0047
x_2^2	54,90	1	54,90	13,87	0,0098
$x_1 x_2$	13,24	1	13,24	3,34	0,1172
hiba	16,75	6	3,96		
R^2	0,8994				

A kezelési típusok biodegradációs indexre gyakorolt hatásának erőssége szempontjából nagyobb hatással, azaz nagyobb F-értékkal a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség rendelkezett.

A modellezés eredményeképpen az 5.1-2. egyenlet kaptam, mely leírja a biodegradációs index és a kombinált kezelések eredményét, ahol Y_2 a biodegradációs index jelöli.

$$Y_2 = -5,6 + 55,9x_1 - 0,005x_2 - 0,00011x_2^2 \quad (5.1-2.)$$

Az egyenlet értelmezési tartománya: NaOH adagolás: 0,15-0,6 g/g_{szs} között, fajlagos mikrohullámú energiaszint: 2221-9661 Jg⁻¹.



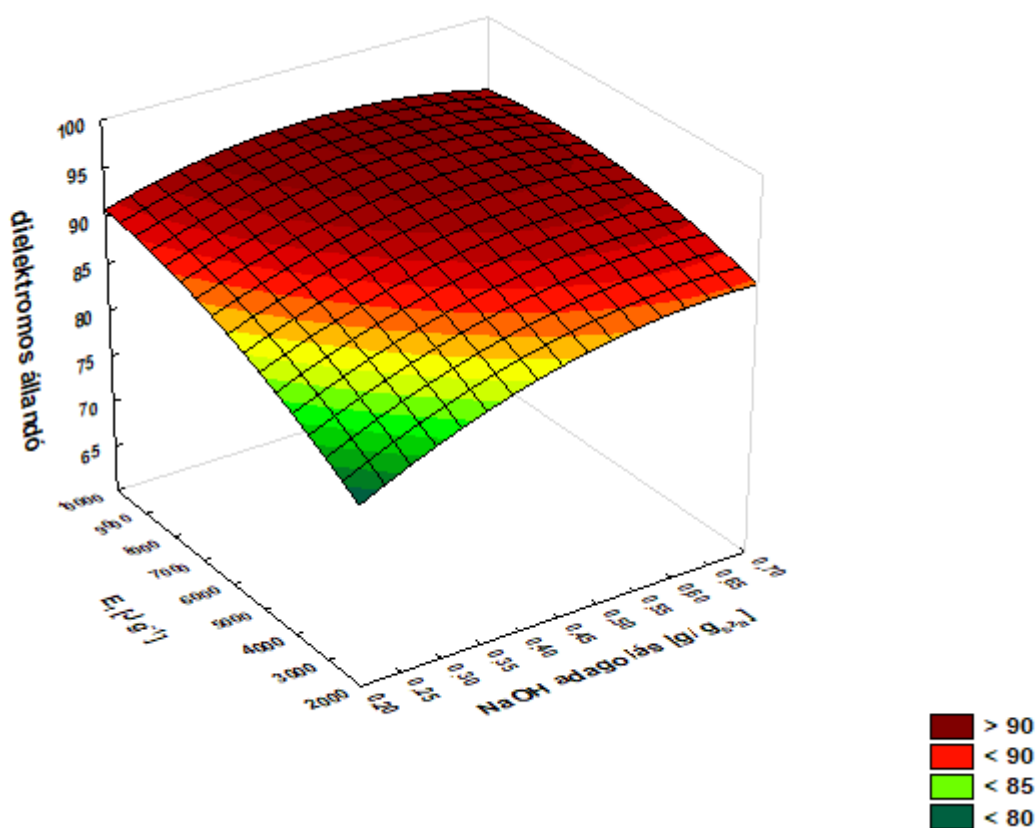
5.1-5. ábra: A NaOH adagolás és a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség biodegradációs indexre gyakorolt hatásának Pareto diagramja
(x_1 : NaOH adagolás, x_2 : fajlagos mikrohullámú energiamennyiség)

Összehasonlítva a dezintegrációs fok és a biodegradációs index vizsgálatok tapasztaltakat megállapítottam, hogy az azonos kezelési paraméterek a dezintegrációs fokra és a biodegradációs indexre, azaz az anaerob és aerob bonthatóságra nem ugyanolyan hatást gyakorolnak és nincs köztük szoros összefüggés.

5.1.3. A kombinált kezelések hatása a dielektromos állandóra

A dielektromos tulajdonságok mérése egyre nagyobb figyelmet kap. Alkalmazzák az étolajok minőségének ellenőrzésére, alma érettségének és szárazanyagtartalmának mérésére, valamint talajok és vizek vizsgálatára is (Venkatesh & Raghavan, 2004; Castro-Giráldez, et al., 2010). A dielektromos paraméterek a mikrohullámú kezelések termikus hatékonysága és a disszipálódott energia mértéke miatt is fontosak lehetnek, akár léptéknövelési kísérletek esetén is. Ezért a dielektromos állandó vizsgálatát rendkívül fontosnak találtam a kombinált kezelések függvényében.

A dielektromos állandó jelentős hőmérséklet-függése miatt a méréseket minden esetben a minták 20°C-ra történő hűtését követően végeztem el. Az irodalomban nem található olyan adat, vizsgálat, mely a valódi élelmiszeripari szennyvíziszapok dielektromos jellemzőivel foglalkozna. A szakirodalom szerint a tiszta víz dielektromos állandója 20°C-on 80,2, az általam vizsgált iszap esetében ez az érték a poláros és ionos komponensek jelentős mennyisége miatt magasabb volt ennél: 81,3. A dielektromos állandó értékének szervesanyag tartalomtól való függését azonban a szakirodalom már leírta sűrített kommunális iszapok esetében (Bobowski, et al., 2012).



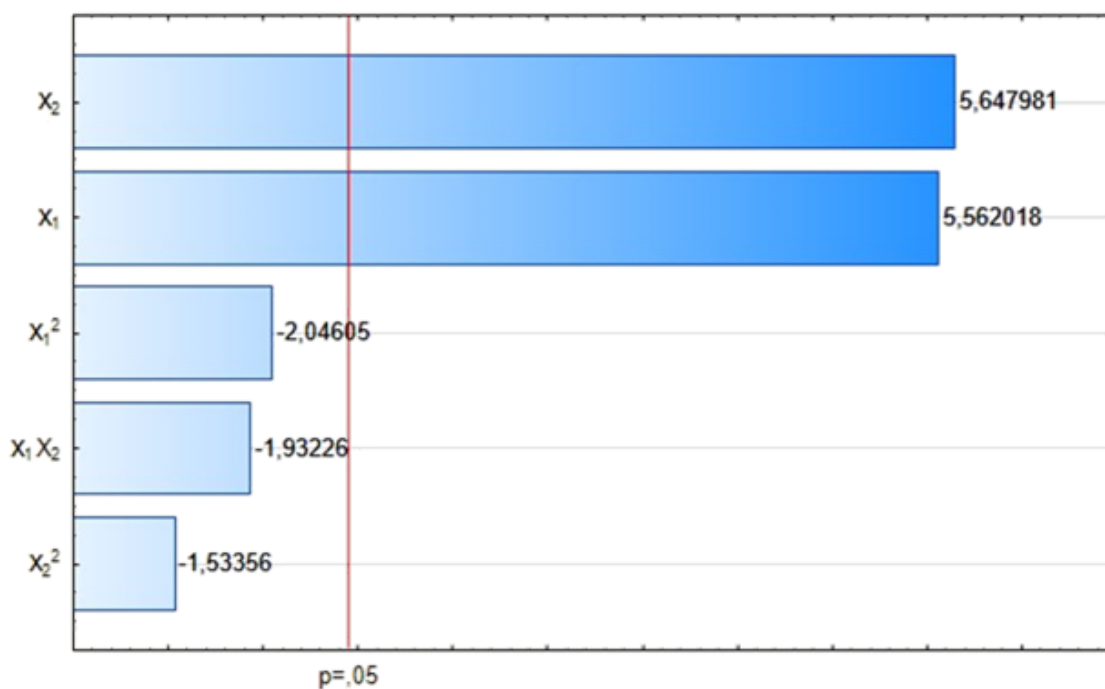
5.1-6. ábra: A dielektromos állandó értéke ($f=2450$ MHz) a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség (E_f) és a NaOH adagolás függvényében

A válaszfelület modell segítségével a dielektromos állandó változásait is elemeztem. A dielektromos állandó értékére a kétféle kezelés intenzitásának függvényében illesztett válaszfelületet a 5.1-6 ábra szemlélteti. A NaOH adagolás és a mikrohullámú

energiaközlés növelésével a felszín egy kritikus értékig magasabb értékeket vesz fel, ez után ellaposodik, ahogy azt a dezintegrációs fok esetében tapasztaltuk.

5.1-3. táblázat: A NaOH adagolás és a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség dielektromos állandóra gyakorolt hatásának varianciaanalízis eredményei (x_1 : NaOH adagolás, x_2 : fajlagos mikrohullámú energiamennyiség)

forrás	Négyzetes összeg	szabadsági fok	variancia	F-érték	p-érték
x_1	98,42	1	98,42	30,94	0,0014
x_1^2	13,32	1	13,32	4,19	0,0867
x_2	101,48	1	101,48	31,90	0,0013
x_2^2	7,48	1	7,48	2,35	0,1760
$x_1 x_2$	11,88	1	11,88	3,73	0,1015
hiba	19,09	6	3,18		
R^2	0,7513				



5.1-7. ábra: A NaOH adagolás és a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség dielektromos állandóra gyakorolt hatásának Pareto diagramja (x_1 : NaOH adagolás, x_2 : fajlagos mikrohullámú energiamennyiség)

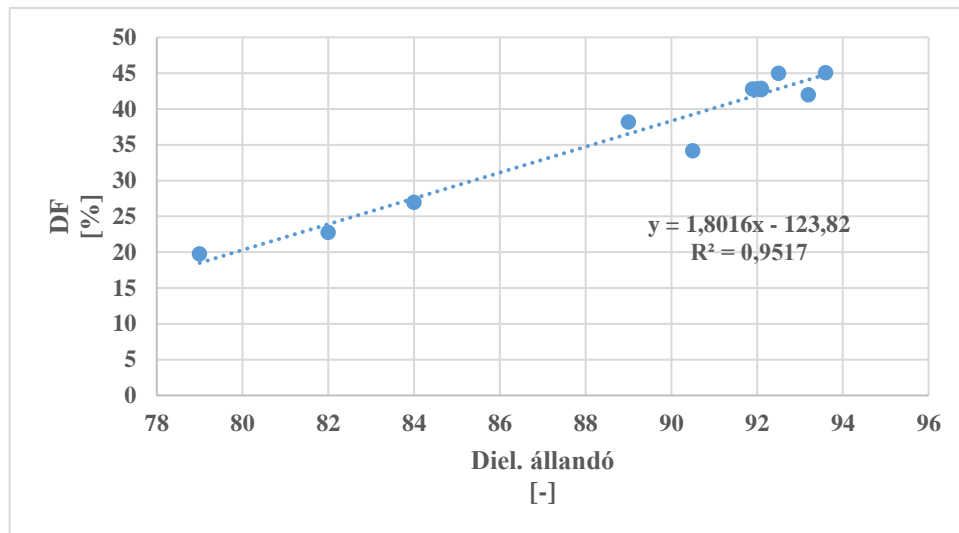
A modell varianciaanalízisének eredményeit az 5.1-3. táblázatban mutatom be. Az F értékeket tekintve elmondható, hogy kismértékben ugyan, de a fajlagos mikrohullámú energiaközlés rendelkezett nagyobb hatással a dielektromos állandó változására. A varianciaanalízis alapján a modellben csak az elsőfokú tagok rendelkeztek, 95%-os szignifikanciaszint mellett, szignifikáns hatással. A két kezelés interakciója, és a négyzetes tagok sem rendelkeztek szignifikáns hatással. Ezeket a megállapításokat szemlélteti az 5.1-7. ábra, melyen jól látszik, hogy közel azonos hatással bír a két elsőfokú tag, melyek egyértelműen jelentősebbek a többi tag hatásához viszonyítva. A modellezés eredményeként megkapott felszín egyenletét az 5.1-3. összefüggés mutatja be, ahol Y_3 a dielektromos állandót ($f=2450$ MHz) jelöli:

$$Y_3 = 62,84 + 63,35x_1 + 0,0033x_2 - 44,17x_2^2 \quad (5.1-3.)$$

Az egyenlet értelmezési tartománya: NaOH adagolás: 0,15-0,6 g/g_{sza} között, fajlagos mikrohullámú energiaszint: 2221-9661 Jg⁻¹.

A dielektromos állandó és a dezintegrációs fok változásának azonos tendenciái alapján egy in-line és/vagy on-line folyamatközi méréssel becsülhető a folyamat eredményessége, mellyel a kezelés akár valós időben kontrollálhatóvá válnának és egy gyors beavatkozás lehetőségét teremtenék meg. A dielektromos állandó és a dezintegrációs fok kapcsolatának vizsgálatára lineáris regressziót alkalmaztam a kapcsolat megerősítésére (5.1-8. ábra).

A magas determinációs együttható ($R^2=0,9517$) alapján kimondható, hogy az általam vizsgált húsipari szennyvíziszap esetén a NaOH adagolás, valamint a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség változása és a dielektromos állandó változása erős korrelációt mutat. Ezek alapján kijelenthető, hogy a dielektromos állandó mérésével jó becslést kaphatunk az elérhető dezintegrációs fokra vonatkozólag.



5.1-8. ábra: A dezintegrációs fok (DF) a dielektromos állandó (f=2450 MHz) függvényében

5.2. Xilanáz enzim visszanyerése fermentléből

A fermentációs lebontások gazdaságosságának egyik sarkalatos tényezője a felhasznált enzim költsége, továbbá fontos és közvetetten szintén gazdaságossági kérdés az enzimek a környezetbe történő kijuttatásának környezetterhelése. Ha az enzimek visszanyerése és újbóli felhasználása megvalósítható, ezzel újabb enzim mennyiségek előállításának energia és vegyszer felhasználása is csökkenthető.

A visszanyeréshez célszerű olyan módszert választani, mely nem változtatja meg az enzimek aktivitását, kis termékvesztéssel végezhető, valamint kevés vegyszerfelhasználás mellett is végezhető. Ilyen enzim-visszanyerési módszer lehet a membránszeparáció, melynél azonban az egyik jelentős korlátozó tényező az eltömődés jelensége. Kísérleteim során potenciális, szűrési hatékonyságnövelő eljárások, a kevertetés és az ultrahang alkalmazásának a hatását vizsgáltam.

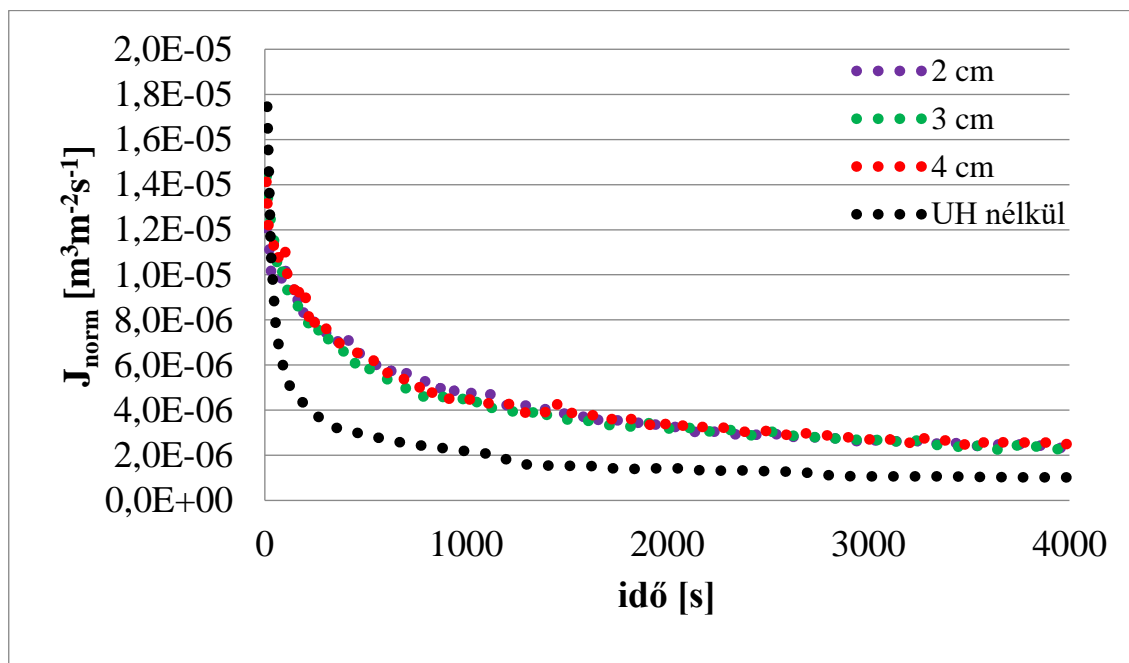
5.2.1. Membrán-szonotróda távolság hatása

Az enzimek ultraszűréssel történő visszanyerését célzó kísérleteim első részében xilanáz enzimet tartalmazó, centrifugával szeparált fermentlevet használtam fel. Vizsgáltam a membrán és a szonotróda közötti távolság, valamint a kevertetéssel kombinált szonikáció hatását. Három szonotróda-membrán távolságot választottam vizsgálataim elvégzésére; a kiválasztás során az eszköz geometriai sajátosságait vettem figyelembe, így 2, 3 és 4 cm-ben határoztam meg a membrán-szonotróda távolságokat. A kísérleteim során az ultrahang generátort 0,5 intenzitáson használtam. Az esetleges hőmérsékleti eltérésekből adódó hibák kiküszöbölésére minden esetben a 20°C-ra normalizált fluxus értékeket (J_{norm}) adtam meg.

A háromféle szonotróda távolság beállítása mellett végzett szeparációs kísérletek eredményeit az 5.2-1. ábra mutatja be. A fluxusgörbék közül egyértelműen elkülönül a kontrollként, ultrahang nélkül végzett szeparáció görbéje. Ez a függvény egy rendkívül intenzív csökkenést mutat, valamint az állandósult fluxus értéke is mindössze $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

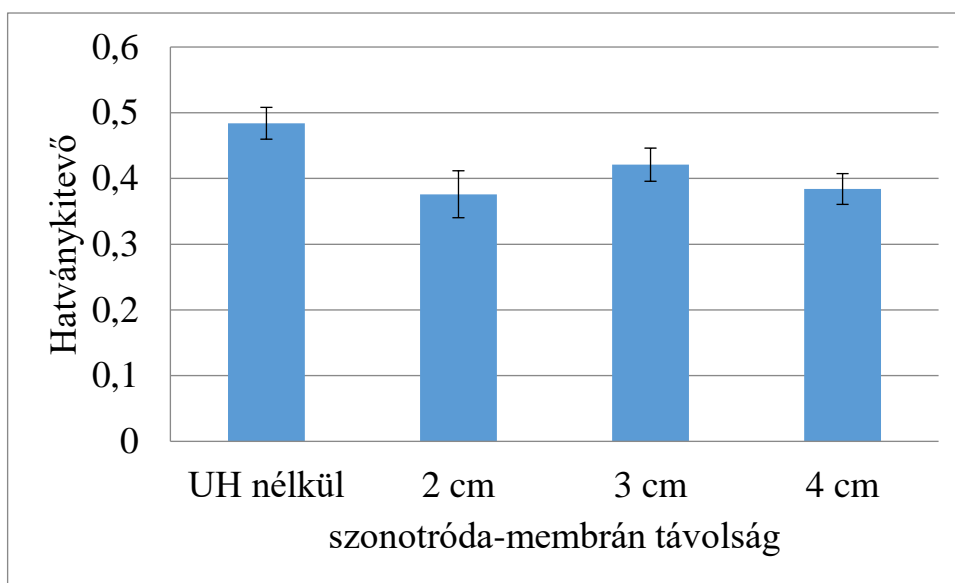
Minden más esetben, vagyis a szonikációval végzett szeparációknál a permeátum fluxusok megközelítőleg azonos kezdeti értéket vettek fel, és a későbbiek során is azonos lefutásúak. A kezdeti fluxus értékek egy intenzíven csökkenő tendenciát követve

jelentősen lecsökkentek. Az intenzív csökkenő szakasz kezdetben együtt halad a kontrollszűrés fluxus görbéjével, ám a szonikációs beállítások görbéi magasabb fluxus értéknél váltanak egy kevésbé meredek szakaszra, mely után egy közel állandósult szakasz következett, ami megközelítőleg $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ fluxus értéket jelent a szonikált esetekben. Ez több, mint kétszerese a szonikáció nélküli szeparáció állandósult fluxusának.



5.2-1. ábra: A 20 °C-ra normált permeátum fluxusok értéke az idő függvényében különböző membrán-szonotróda távolság alkalmazása mellett (TMP= 0,3 Mpa)

A különböző szonotróda-membrán távolságok által előidézett különbségek és a fluxuscsökkenés mértékének meghatározása érdekében hatványfüggvényt illesztettem minden adatsorra. Az illesztett függvény hatványkitevő értékei arányosak a fluxuscsökkenés intenzitásával. Jól láthatóan közel azonos lefutásúak a fluxusgörbék a membrán-szonotróda távolságától függetlenül (5.2-1. ábra), ezt megerősítik az illesztett hatványfüggvények kitevői is (5.2-2. ábra), melyek között szignifikáns különbség nem határozható meg. Szignifikánsan intenzívebb csökkenést egyedül a kontroll szeparáció hatványkitevője mutat, mely szintén összhangban van az 5.2-1 ábránál megállapítottakkal.

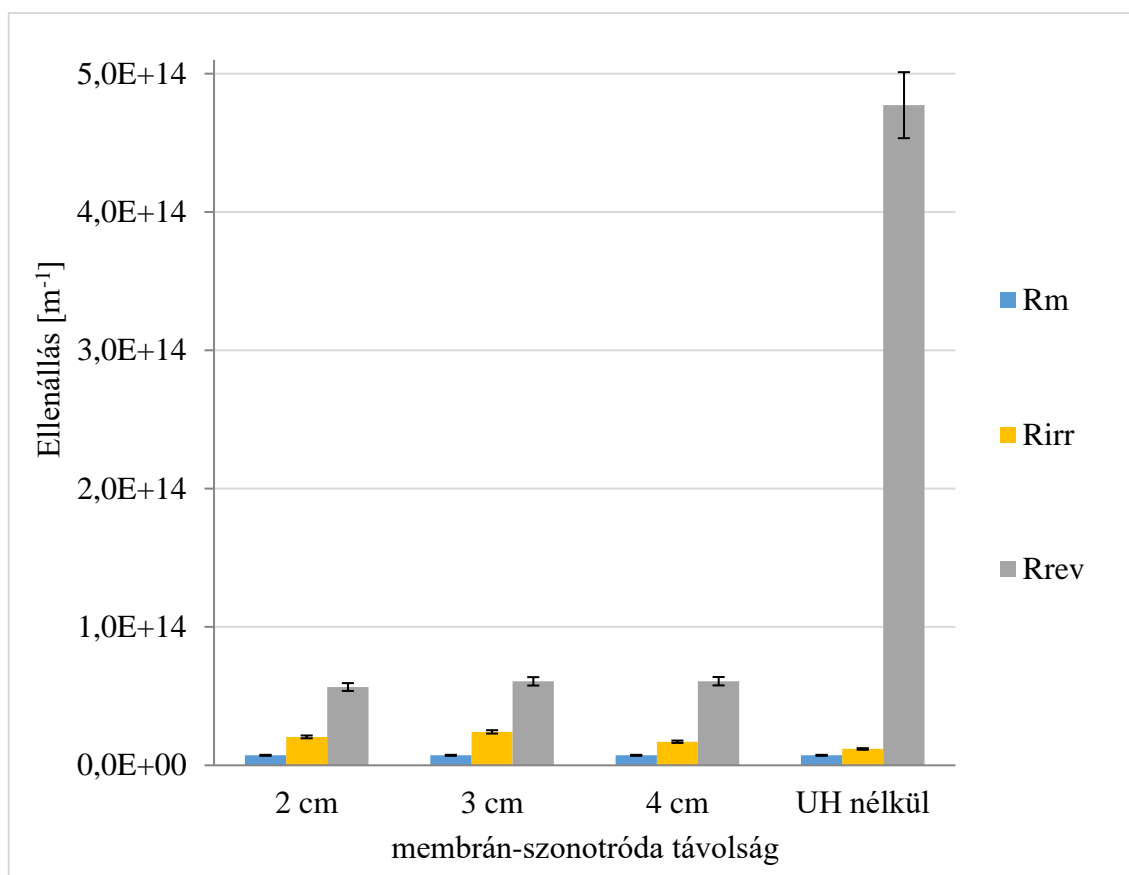


5.2-2. ábra: A fluxusgörbékre illesztett hatványfüggvények kitevőinek abszolút értéke a membrán-szonotróda távolság függvényében

További vizsgálataim során a sorba kapcsolt ellenállásmodellt alkalmaztam a különböző szonotróda-membrán távolság alkalmazása során fellépő különbségek meghatározására. A membrán- (R_m), az irreverzibilis- (R_{irr}), és a reverzibilis- (R_{rev}) ellenállást, valamint az ezek összegéből adódó teljes ellenállást (R_t) a 2.3-6. – 2.3-9. számú összefüggések segítségével határoztam meg.

Az ellenállásértékek alapján (5.2-3. ábra), jelentős különbség nem volt megállapítható az egyes szonotróda távolságok esetén. A membránellenállás minden esetben azonosnak és alacsonynak tekinthető. A membránellenállás minden elrendezésben jelentősen alacsonyabbnak bizonyult, mint a többi ellenállás értéke, ami azt mutatja, hogy nem a membrán jelenti a fő fluxus korlátozó tényezőt.

A kontroll szeparációk esetén extrém magas reverzibilis ellenállásérték tapasztalható, míg a membrán és irreverzibilis ellenállások közel esnek az ultrahanggal végzett szeparációknál meghatározható értékhez. Meg kell jegyezni azonban, hogy az irreverzibilis ellenállás értéke kisebb szonikáció használata nélkül. E jelenség hátterében a reverzibilis ellenállást létrehozó, membrán felett elhelyezkedő iszaplepeny hatása állhat, mely szűrőréteggént megakadályozza az irreverzibilis ellenállást létrehozó részecskék eljutását a membránhoz.

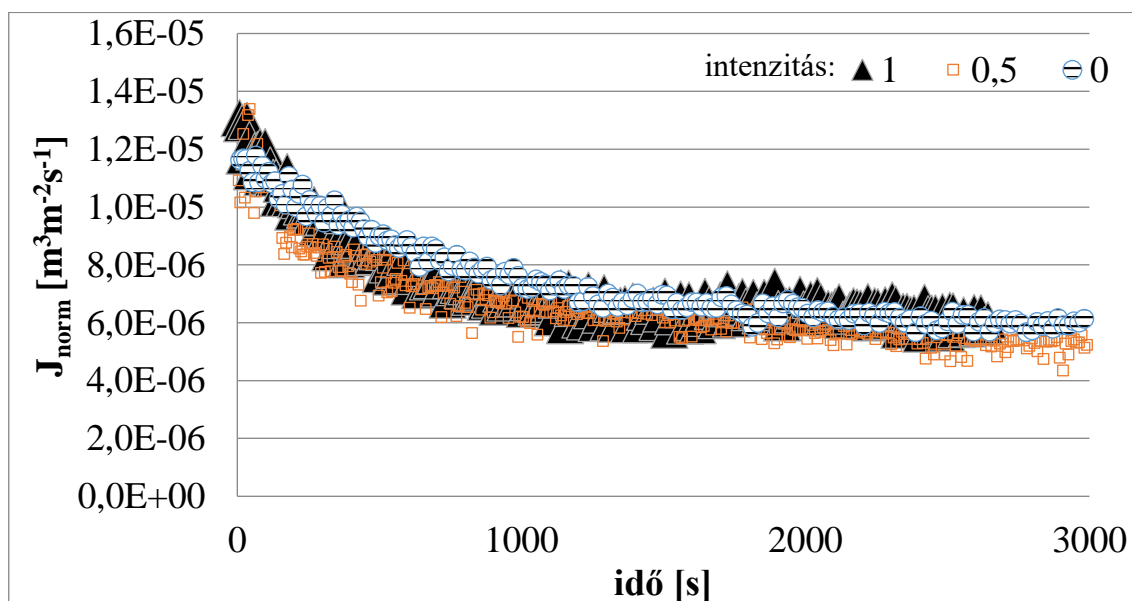


5.2-3. ábra: Ellenállásértékek az alkalmazott szonotróda-membrán távolságok esetén

A különböző membrán-szonotróda távolságnál kiszámított ellenállásértékek közül az irreverzibilis ellenállás értéke a legnagyobb a 3 cm-es távolság alkalmazása esetén volt, míg 4 cm távolságnál volt a legalacsonyabb mértékű. A reverzibilis ellenállás esetén szignifikáns különbség nem figyelhető meg, értéke legalacsonyabb a 2 cm-es távolság alkalmazásakor volt. A három ábrázolt ellenállástípus összege, azaz a teljes ellenállás (melyet a jobb ábrázolhatóság végett nem jelenítettem meg az ábrámon) legnagyobb értéket 3cm távolság esetén mutatott, azonban a vizsgált membrán-szonotróda távolságok alkalmazásánál szignifikáns különbség nem volt megállapítható a teljes ellenállás értékek között. Ezek alapján megállapítottam, hogy az ultrahang erőter pozitív hatással van a permeátum fluxusára, ám a membrán és a szonotróda közötti távolságnak az általam alkalmazott szűrési elrendezés esetén nincs számottevő hatása a membráneltömődésre a fermentlevek ultraszűrésénél.

5.2.2. Keresztáramoltatás és szonikáció együttes alkalmazása

Mivel a keresztáramlás alkalmazása nélkül, csak UH erőterben végzett fermentlé ultraszűrések esetében számottevő különbséget nem tapasztaltam a membrán-szonotróda távolság függvényében, ezért a kísérleteim további részében 350 perc^{-1} fordulatszámon kialakuló keresztáramlás mellett végeztem ultraszűrési kísérleteket és vizsgáltam a szonikáció hatását 0,5 és 1 intenzitásértékek alkalmazásával 3 cm membrán-szonotróda távolság beállítása mellett.



5.2-4. ábra: A 20°C-ra normált fluxusok kevertetés mellett, különböző ultrahang intenzitások (0; 0,5; 1) alkalmazásakor (TMP=0,3 MPa)

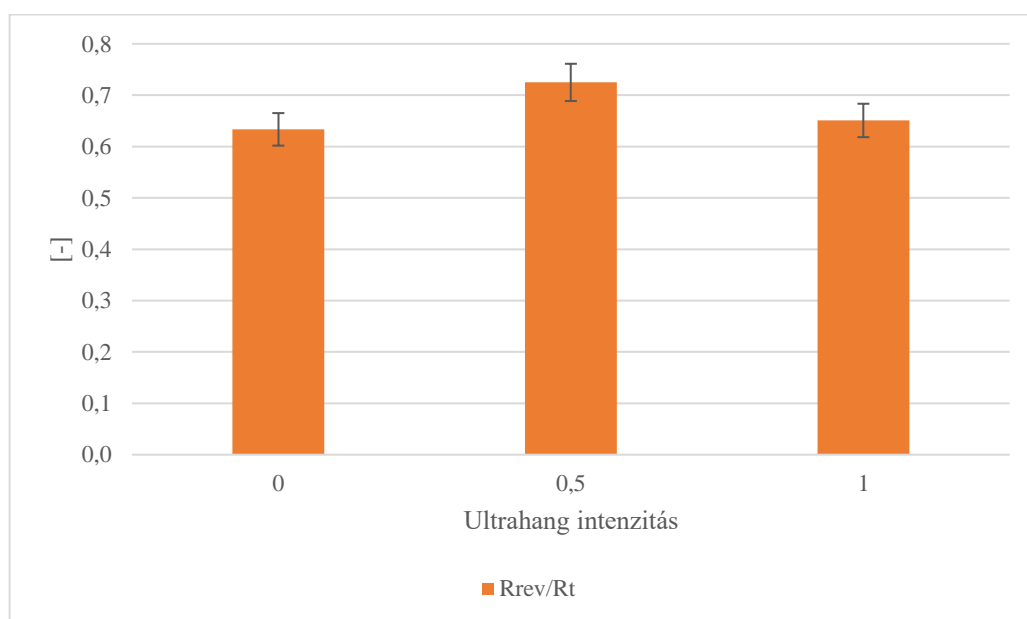
Az 5.2-4. ábra alapján elmondható, hogy a fluxusgörbék egymással közel átfedésben futnak, tehát a fluxusértékekre az ultrahangnak nem volt szignifikáns hatása a kevertetés használata mellett. Azonban, ha az ábra értékeit összevetjük az 5.2-1. ábrán szemléltetett kevertetés nélkül végzett szűrések fluxusgörbéivel, akkor megállapíthatjuk, hogy kevertetéssel az ultrahang paramétereiktől függetlenül magasabb fluxusértékek voltak elérhetőek. Továbbá, a kevertetés nélkül végzett szűrésekhez képest a kezdeti fluxuscsökkenés mértéke jelentősen kisebb és a fluxusok is egy nagyobb, $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ átlagos értéken állandósultak.

Simon és munkatársai dextrán modell oldatok ultraszűrése során vizsgálták a kevertetés és a szonikáció hatását a szűrési tulajdonságokra. Megállapításuk szerint a szonikáció

ugyanúgy alkalmas a permeátum fluxusának növelésére, mint a kevertetés, azonban esetükben egy kevésbé összetett rendszer szeparációja történt, valamint nem végeztek együttesen kevertetést és szonikációt (Simon, et al., 2000).

Többen beszámoltak keresztáramoltatott membránszeparációhoz kapcsolt szonikáció esetén a permeátum fluxus növekedéséről, de ezekben az esetekben az egész szűrőmodult helyezték ultrahangos erőterbe (Kobayashi, et al., 1999; Kyllönen, et al., 2006; Hengl, et al., 2014). Olyan eredményeket, ahol a betáplálási áram szonikációja történt keresztáramoltatás mellett azonban nem találtam az irodalmi kutatómunkám során.

A sorba kapcsolt ellenállás modell segítségével kevertetés és ultrahang együttes alkalmazása mellett is meghatároztam az ellenállások értékeit. A membránellenállások nem mutattak eltérést, a kevertetés nélkül végzett mérésekhez képest, valamint itt is ezek bizonyultak a legalacsonyabbnak. A reverzibilis és irreverzibilis ellenállásértékek közel estek egymáshoz, ezért a reverzibilis és teljes ellenállás arányát szemléltettem az 5.2-5. ábrán.



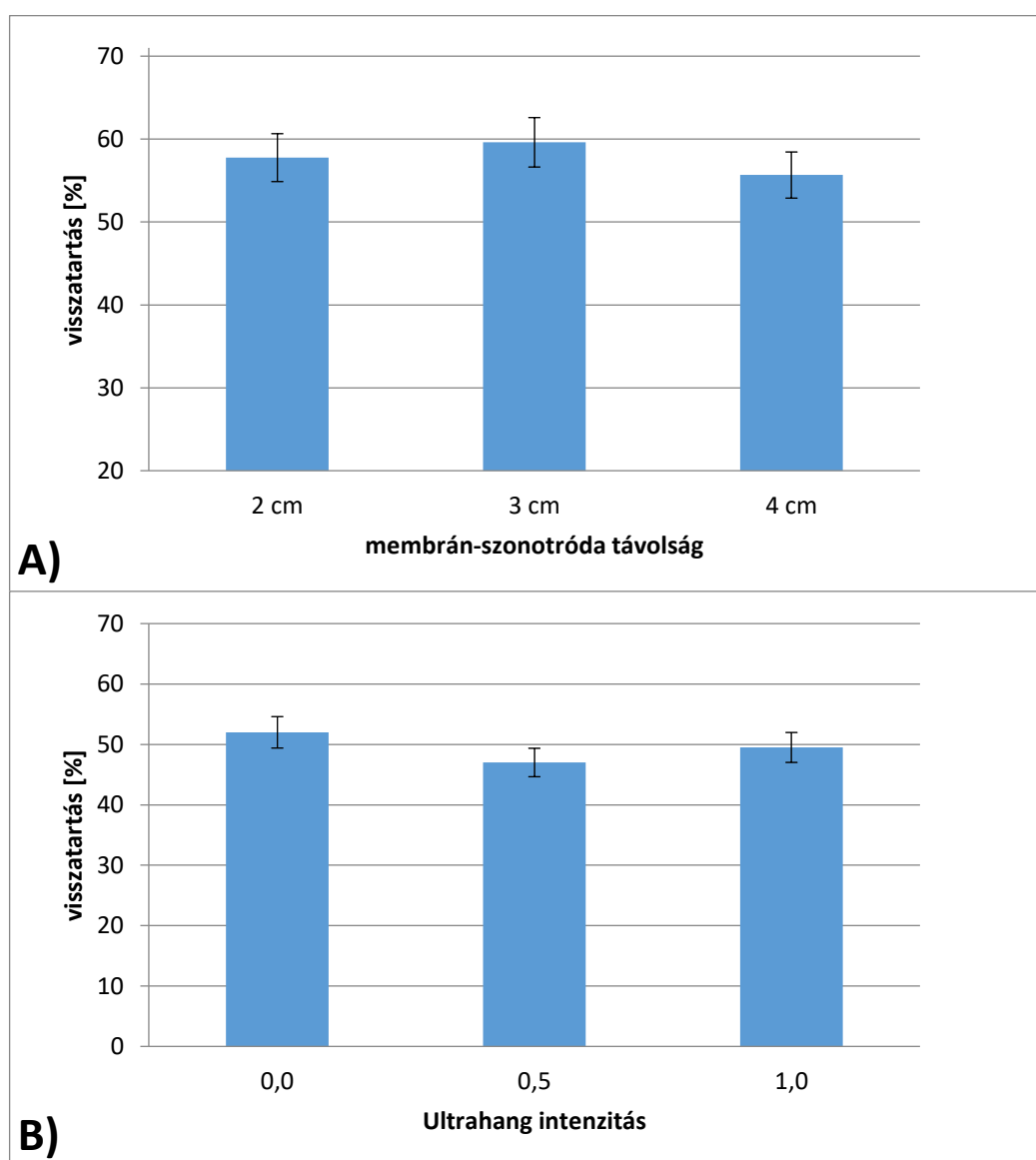
5.2-5. ábra: A reverzibilis (Rrev) és teljes (Rt) ellenállások aránya kevertetés és különböző ultrahang intenzitások használata mellett

Megállapítható, hogy minden esetben, hasonlóan a csak ultrahang erőterben végzett ultraszűrés eredményeihez (5.2-3. ábra) a reverzibilis ellenállás részaránya a legmagasabb a teljes ellenállást alkotó három ellenállástípus közül. A két ellenállás aránya 0 intenzitás (azaz szonikáció nélkül) és 1 intenzitás mellett 0,6 fölötti és megközelítőleg azonosnak tekinthető. Az ellenállásértékeket összevetve csak egy szignifikáns különbség állapítható meg a beállított kezelések között; a 0,5 intenzitású szonikáció mellett kevertetéssel végzett szűrésnél a reverzibilis és a teljes ellenállások aránya eltérő, a reverzibilis ellenállás részaránya nagyobb, ami a szűrés mechanizmus eltérő voltára, a működtetés szempontjából kedvezőbb tulajdonságára utal, de a reverzibilis és teljes ellenállás aránya kedvezően befolyásolható 0,5 UH intenzitással.

Megállapítottam, hogy kukoricacsutka őrlemény xilanáz enzim bontásából származó fermentlevek ultraszűrése esetén a keresztáramoltatás hatékonyabban képes megakadályozni a permeátum fluxus csökkenését, valamint az ultrahang és a keresztáramoltatás szinergikus hatása nem igazolható.

5.2.3. Fehérjevisszatartások és a visszanyert xilanáz enzim aktivitása

Az enzimvisszanyerés szempontjából a művelet sikerességét az elválasztás hatékonysága határozza meg ezért a Kjeldahl módszerrel mért fehérjekoncentráció értékek felhasználásával, a 2.3-5. összefüggés segítségével, meghatároztam a fehérjevisszatartási értékeket (5.2-6. ábra). A módszer ugyan nem specifikus, hiszen nem csak az enzim eredetű fehérjét mutatja ki, de elsődleges megközelítésre megfelelő, mert az egyéb fehérjekomponensek mennyisége állandónak vehetőek a frakciókban.

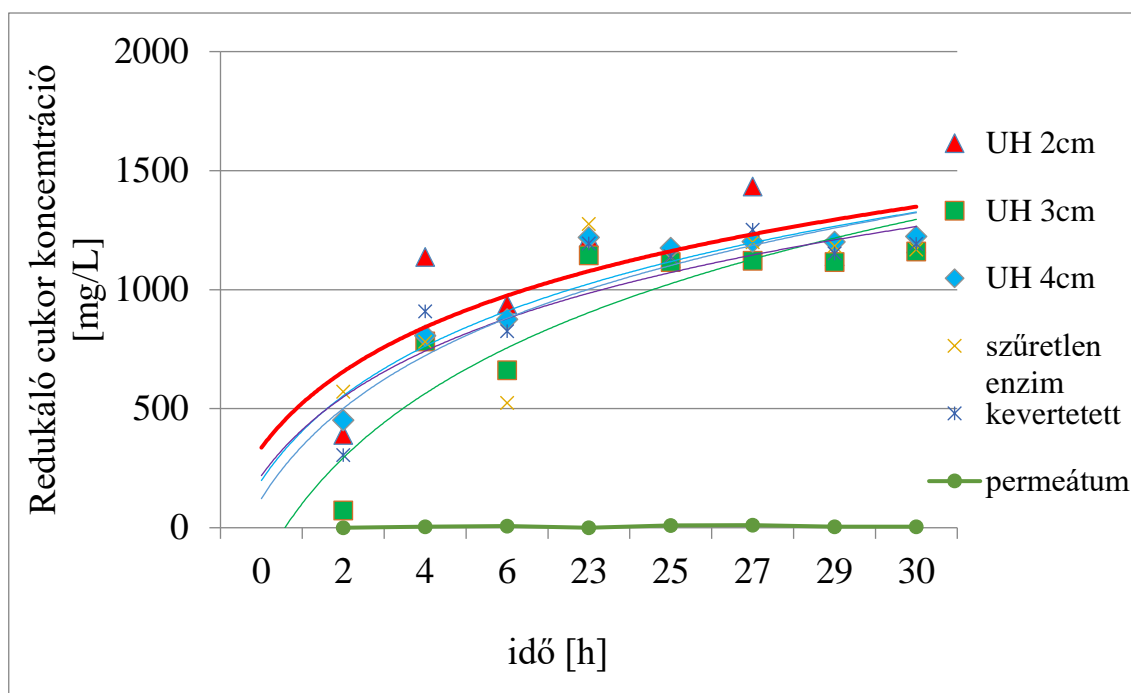


5.2-6. ábra: A) kevertetés nélkül és B) kevertetéssel végzett szeparációk visszatartás értékei

Kevertetés nélkül, csak ultrahanggal végezve a szeparációt 55 - 60% közötti fehérje visszatartás volt elérhető, azonban szignifikáns eltérést nem találtam a különböző szonotróda távolságok alkalmazása során. Kevertetéssel a visszatartás lecsökkent 47 és 52% közé, de a szignifikáns eltérést itt sem találtam az ultrahang intenzitásának függvényében.

Megállapítottam, hogy sem az ultrahang generátor szonotródjának membrántól mért távolsága, sem a besugárzás intenzitása nincs szignifikáns hatással az általam vizsgált összetételű fermentlevek esetén az ultraszűrés fehérjevisszatartására. A keverés alkalmazása azonban kis mértékben csökkenti a fehérjevisszatartás értékét. Ennek oka feltehetően az, hogy a szonikáció nem képes olyan mértékben eltávolítani a membrán felszínén kirakódó részecskéket, mint a kevertetés. A kirakódott részecskék egy másodlagos szűrőréteget alkotva megnövelik a folyamat során mérhető visszatartás értékét.

A csupán fehérjetartalomra alapozott visszatartás nem ad pontos információt az aktív enzimek mennyiségéről a vizsgált mintákban, ezért enzimaktivitás teszt segítségével teszteltem a keletkezett koncentrátumok és permeátumok enzimaktivitását (5.2-7. ábra). Az eredményeket a kezdeti pillanatban mért redukáló cukortartalommal korrigált formában, azaz az ábrán a cukorhozamokat mutatom be.



5.2-7. ábra: Az enzimaktivitási tesztek során mért redukáló cukortartamok az idő függvényében

A permeátumok egyikénél sem volt redukáló-cukor hozam kimutatható, ezért az ábrán csak egy permeátum értékeit tüntettem fel, vagyis a permeátumban enzim nem található, a permeátum Kjeldahl-fehérje koncentrációja nem enzim eredetű. A koncentrátumok esetén kimutatható volt az enzimek aktivitása, és ezen értékek nem voltak alacsonyabbak a natív, a folyamatokban (hidrolízis-szűrés-szonikáció) részt nem vett enzimmél mért értékeknél. Ezek alapján megállapítottam, hogy a vizsgált, az ultraszűrést hatékonyabbá tevő eljárásokkal az enzimvisszatartás 100%-nak tekinthető, valamint sem a keresztáramoltatásnak sem pedig a szonikációnak nincs negatív hatása a xilanáz enzim aktivitására.

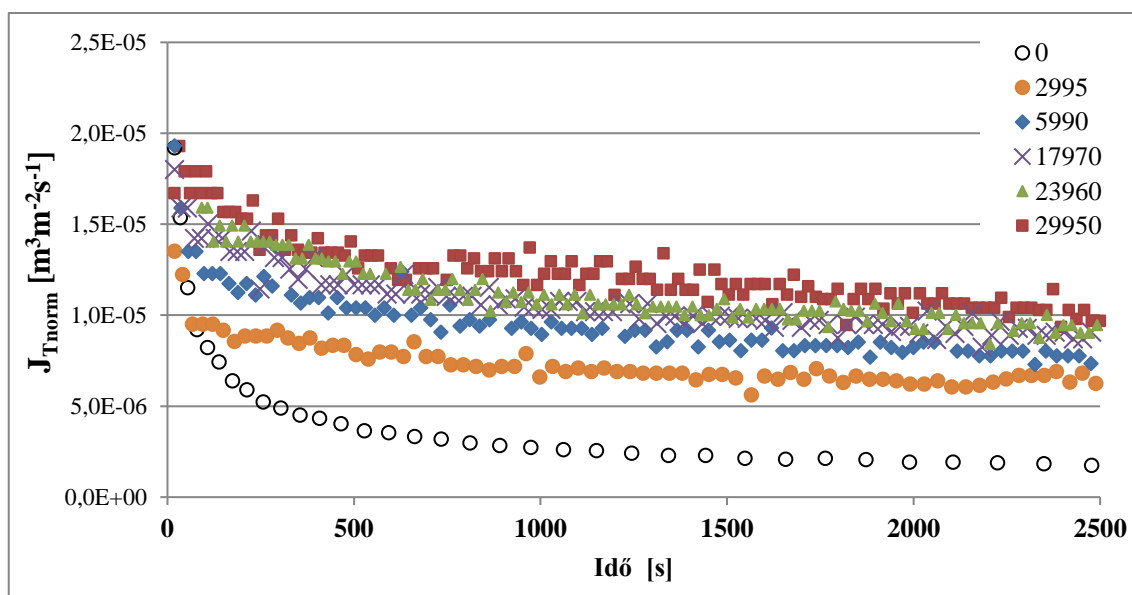
5.3. Celluláz és cellobiáz enzimek visszanyerése valós fermentléből

A xilanáz enzimet tartalmazó fermentlevek ultraszűrésénél megállapítottam, hogy a keresztáramoltatás hatékony a fluxus csökkenés mérséklésére, ezért következő kísérletsorozatomban a keresztáramoltatás mértékének változtatásával végeztem ultraszűrési kísérleteket. Az áramoltatás mértékét a keverési Reynolds számmal jellemeztem. Kísérleteimben az ipari alkalmazásokat modellezően, enzimkeveréket (celluláz és cellobiáz) tartalmazó fermentlevet használtam fel, mely azonos alapanyag, azaz kukoricacsutka őrlemény hidrolíziséből származott. A kísérletek során vizsgáltam a kevertetés fordulatszámának (keverési Reynolds számnak) és az ultrahangnak a hatását a szűrési paraméterekre.

5.3.1. A keresztáramoltatás intenzitásának hatása az enzimek ultraszűrésére

A celluláz és cellobiáz enzimek visszanyerését célzó kísérleteim első részében a kevertetés fordulatszámának, azaz a keresztáramoltatás intenzitásának ultraszűrési paraméterekre gyakorolt hatását vizsgáltam, ebben a kísérletsorozatban ultrahangot még nem alkalmaztam.

Az 5.3-1. ábrán látható, hogy kevertetéssel és kevertetés nélkül is megközelítőleg azonos, $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ normalizált kezdeti fluxus volt elérhető. A szűrés kezdetén és az első rövid szakaszában jelentős fluxus csökkenés volt megfigyelhető, majd egy átmeneti szakasz után már minden fluxusgörbe egy enyhén csökkenő meredekségű, közel állandósult értéket vesz fel, vagyis a membrán felé irányuló impulzustranszport és a főtömeg felé irányuló anyagtranszport dinamikus egyensúly irányába mozdul el a rendszer.



5.3-1. ábra: Különböző keverési Reynolds értékek mellett, ultrahang alkalmazása nélkül mért normalizált fluxusértékek a szűrési idő függvényében

A többi kísérleti beállítástól egyértelműen elkülönül a kevertetés nélkül végzett szűrés fluxusgörbéje. Itt tapasztalható a legintenzívebb fluxuscsökkenés és az állandósult szakaszban mért egyensúlyi fluxusérték is jelentősen alacsonyabb, $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ átlagos érték. Jól megfigyelhető továbbá, hogy a legkevésbé intenzív kevertetés is, vagyis a legkisebb Reynolds szám ($Re_{kev} = 2995$) is jelentős növelő hatással volt az állandósult fluxus értékére, ami $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ körül alakult.

A fordulatszám emelésével egyre magasabb fluxus értékek mérhetőek, azonban 5990 és 29950 keverési Reynolds között már a fluxus emelkedés nem volt jelentős. A fordulatszám további emelésével a szűrőcellában lévő fermentlében szívótölcsér alakult ki, mely az aktív szűrőfelület csökkenését, és ezzel a fluxus jelentős csökkenését vonta maga után, így az általam vizsgált rendszerben további fordulatszám-növelés nem volt megvalósítható. A fluxusváltozások jobb megismerése céljából a fluxusgörbékre hatványfüggvényt illesztettem, ahol a hatványfüggvény kitevője jellemzi a fluxus csökkenés dinamikáját, azaz a kisebb érték (amely a negatív hatványkitevő miatt abszolút értékben nagyobb számértéket eredményez), intenzívebb fluxus csökkenést jelent. Az illesztett függvények adatait az 5.3-1. táblázat foglalja össze.

5.3-1. táblázat: Különböző keverési Reynolds mellett tapasztalt fluxusokra illesztett hatványfüggvények adatai

Re_{kev}	0	2995	5990	17970	23960	29950
hatványkitevő	-0,493	-0,147	-0,169	-0,159	-0,173	-0,149
metszéspon	$8,26 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$3,11 \cdot 10^{-5}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-5}$
korrelációs koefficiens	0,999	0,919	0,9157	0,9299	0,9037	0,8569

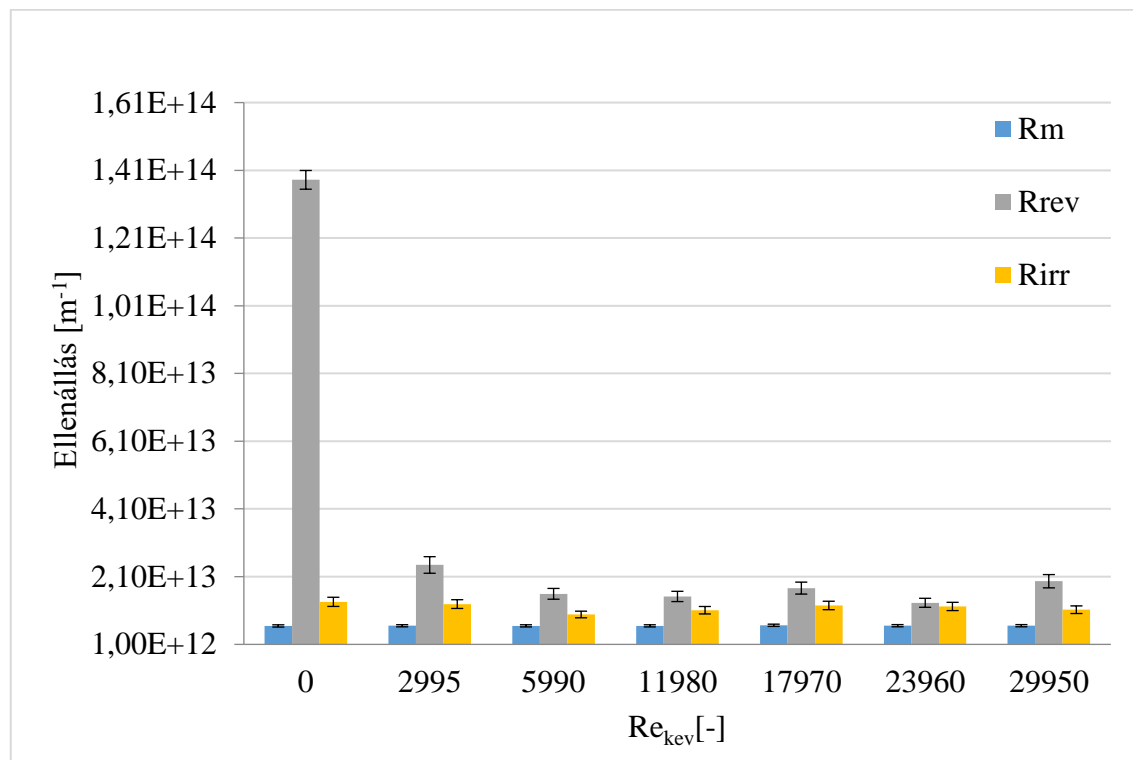
A hatványkitevő a legkisebb értéket, legnagyobb abszolút értéket, a kevertetés nélküli esetben veszi fel, amely a kevertetett esetekhez képest körülbelül háromszoros különbséget jelent. A kevertetés alkalmazása mellett a hatványkitevők értékei szignifikánsan nem különböznek egymástól, ezek alapján megállapítottam, hogy az általam vizsgált rendszerben a szuszpenzió membránfelület feletti áramoltatása a permeátum csökkenés mérséklése szempontjából bizonyíthatóan hatékony, azonban a keverési Reynolds szám 2995 érték fölé növelése már nem okoz további szignifikáns javulást.

Razaei és munkatársai a keresztáramoltatás Reynolds számának emelésével szintén magasabb fluxus értékeket kaptak tejsavó mikroszűrésénél, de az általuk vizsgált tartomány 750 és 2500 közötti volt, ahol az egyre magasabb Reynolds értékeknél nem tapasztalták a különbségek csökkenését (Rezaei, et al., 2011).

A függvények metszéspontja a kezdeti fluxus elméleti értékeit mutatja meg. Jelentős eltérés a kevertetés nélküli esetben mutatható ki, ahol az érték $8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ volt, a kevertetett elrendezések esetében $1,98 \cdot 10^{-5}$ és $3,60 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ között alakult. A relatíve magas korrelációs koefficiensek az illesztett függvények helyességét igazolják.

5.3.1.1. Ellenállások és a keverési Reynolds szám összefüggései

A szűrési adatok további elemzéséhez a sorba kapcsolt ellenállásmodellt alkalmaztam, mely segítségével a fluxuscsökkenést okozó rész-ellenállások értékéről nyerhetünk bővebb információt. A meghatározott ellenállási értékeket az 5.3-2. ábra mutatja be.



5.3-2. ábra: A sorba kapcsolt ellenállások modelljével meghatározott ellenállások értékei különböző kevertetési Reynolds számok mellett

Az ellenállásértékben mutatkozó különbségek egyezést mutatnak a fluxusgörbék elemzésénél tett megállapításokkal. Az 5.3-2. ábrán különösen kiemelkedő ellenállás értéket a kevertetés nélkül végzett szeparáció reverzibilis ellenállásánál tapasztalhatunk, mely a 10^{14} nagyságrendű. Kevertetés mellett a szórásterjedelmeket is figyelembe véve megközelítőleg azonos reverzibilis ellenállás értékeket kaptam, egyedül a 2995 keverési Reynolds esetén kapott érték esetén jelenthető ki, hogy az szignifikánsan eltér a többi reverzibilis ellenállás értéktől.

A membránellenállásokat tekintve nem állapítható meg számottevő eltérés az értékek között, ami arra utal, hogy nem volt számottevő eltérés az egyes kísérletek során

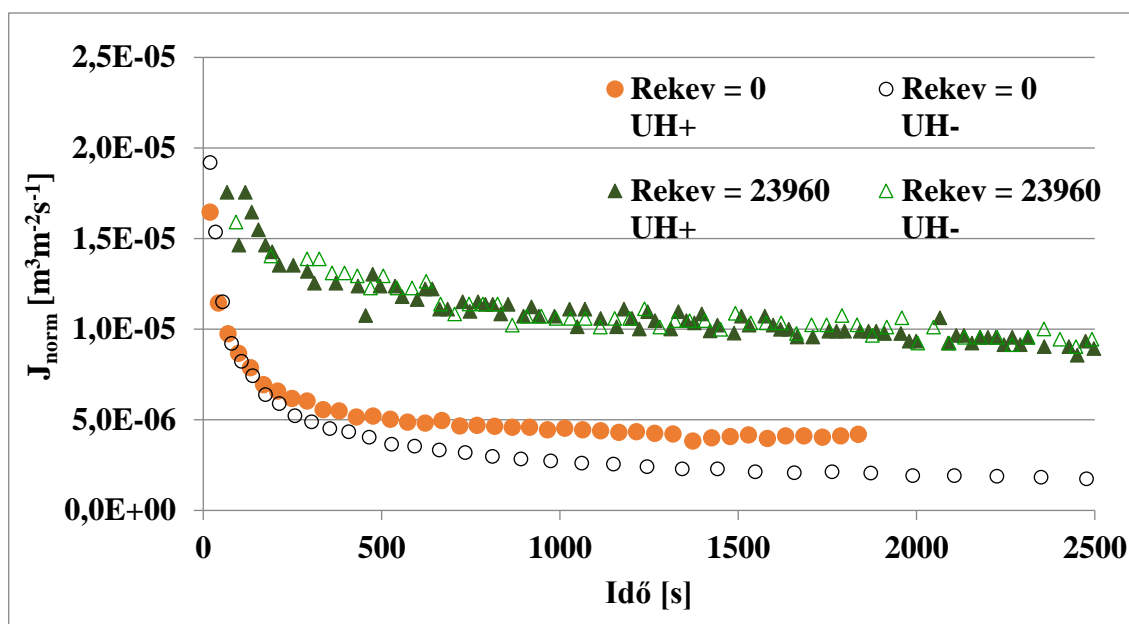
felhasznált membránok minőségében, valamint bizonyítja, hogy a kísérletek elvégzése során az azonos körülmények biztosítottak voltak. Az irreverzibilis ellenállások esetében minden esetben közel azonos értékeket kaptam kevertetés nélkül és bármely fordulatszámot alkalmazva is.

A sorba kapcsolt ellenállásmodell alapján megállapítottam, hogy az általam vizsgált rendszerben a kevertetés meglétének és fordulatszámának egyedül a reverzibilis ellenállás értékére van szignifikáns hatása, és ezzel természetesen a teljes ellenállás értékére is, de ez a hatás $Re_{kev} = 5990$ felett már nem rendelkezik további ellenállás csökkentő hatással.

5.3.2. Szonikált és szonikált-kevertetett rendszerek szűrési paraméterei

A következő vizsgálataim során az ultrahang szűrési paraméterekre gyakorolt hatását vizsgáltam celluláz és cellobiáz enzimek visszanyerésénél is, ezért szonikáció alkalmazása mellett is végeztem szeparációs kísérleteket kevertetés alkalmazása nélkül és 23960 keverési Reynolds mellett is. Az előző fejezetben már bemutatott adatokat ezúttal a csak kevertetéssel végzett szeparációk során kapott értékekhez hasonlítottam, és így végeztem el az elemzéseket. A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében ezeket az értékeket is feltüntettem az ábráimon. A szűrési kísérletek fluxus-idő diagramjait a 5.3-3. ábra mutatja be.

A fluxusgörbék lefutása hasonló, mint az 5.3-1. ábrán látható fluxusgörbéké. Minden esetben egy intenzíven csökkenő szakasszal indulnak (cc. 250 másodperc), melyet egy lassuló csökkenés követ (cc. 750 másodpercig), mígnem beáll a közel állandósult fluxusérték szakasza. Az ábrán jól elkülönülnek azok a minták/görbék, melyek esetében a szeparációt nem segítette kevertetés.



5.3-3. ábra: Fluxus-idő diagramok és/vagy kevertetés és/vagy ultrahang használata mellett.

UH+ és UH- az ultrahang alkalmazását és annak hiányát jelzik.

A csak ultrahanggal segített és a sem ultrahangnak sem kevertetésnek ki nem tett szeparációk fluxusgörbéi kezdetben teljesen együtt futnak, de a még intenzíven csökkenő szakaszban különválnak és ultrahang alkalmazása mellett magasabb állandósult fluxus értékek adódnak: kevertetés és ultrahang nélkül $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ átlagos fluxusérték volt tapasztalható a közel állandósult fluxussal jellemzett szakaszban, míg ez az érték ultrahang alkalmazása mellett előbbinek csaknem duplája, $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

A kevertetett, valamint a kevertetett és ultrahanggal segített szeparációk esetében a fluxusgörbék csaknem teljesen egybeesnek, köztük különbség nem állapítható meg. Azért, hogy az ábrázolás során nem egyértelműen kimutatható, de esetlegesen meglévő eltérések egyértelművé váljanak és számszerűsíthetők legyenek, ebben az esetben is függvényanalízist végeztem (5.3-2. táblázat). A jobb összehasonlíthatóság érdekében a táblázatban a korábban már az 5.3-1. táblázatban bemutatott értékeket is feltüntettem.

5.3-2. táblázat: Ultrahanggal és kevertetéssel végzett szeparációk fluxusaira illesztett hatványfüggvények adatai

R_{kev}	0		23960	
Ultrahang	-	+	-	+
hatványkitevő	-0,493	-0,282	-0,173	-0,194
metszéspont	$8,26 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-5}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$4,08 \cdot 10^{-5}$
korrelációs koefficiens	0,999	0,9665	0,9037	0,919

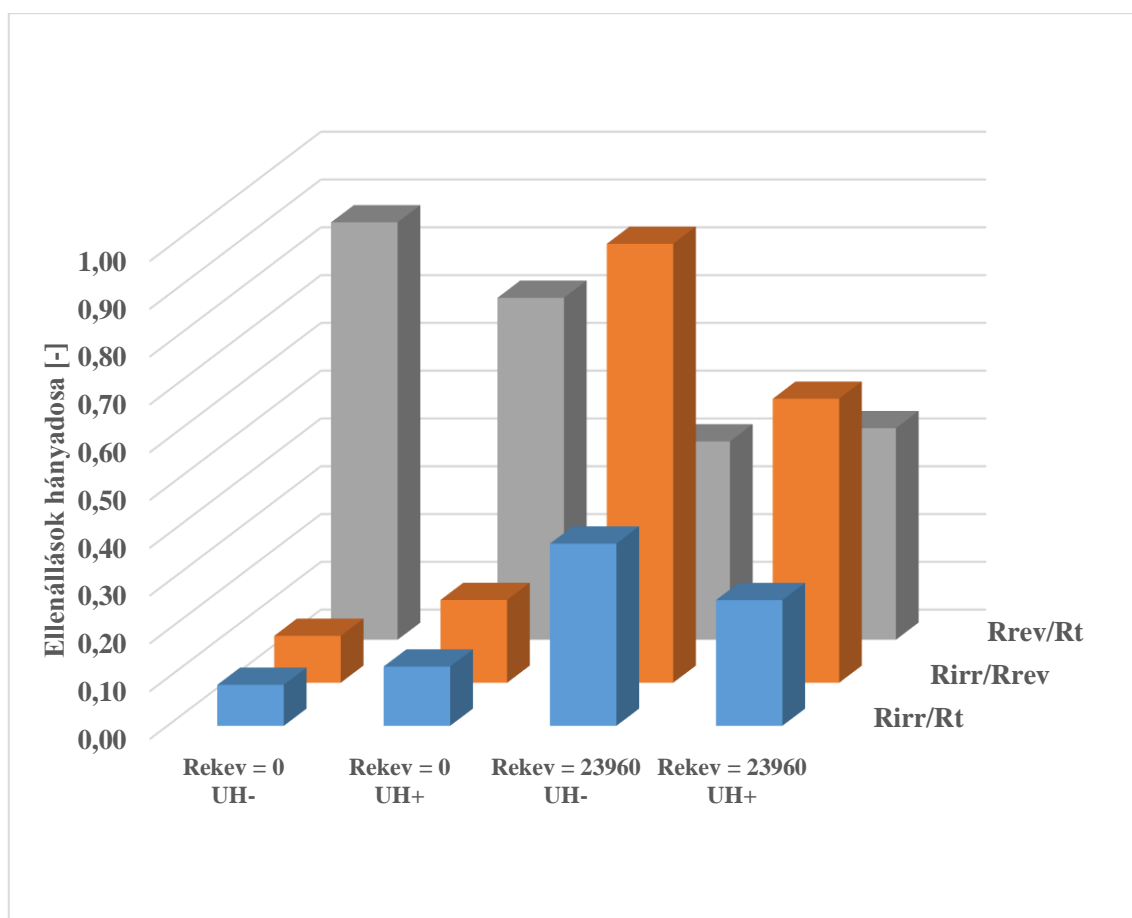
Legnagyobb fluxuscsökkenést, azaz a legkisebb hatványkitevő értéket (-0,493) a kevertetés és ultrahang nélküli szűrés mutatta. Ez az érték 60%-os változást (-0,282) mutat ultrahang alkalmazása mellett, kevertetést továbbra sem alkalmazva. Kevertetés mellett, ultrahangot alkalmazva kismértékű további növekedést mutatott a hatványkitevő értéke.

Kevertetés és ultrahang nélkül ebben az összehasonlításban is kiemelkedő az elméleti kezdeti fluxus értéke. Ez a magas érték a szeparáció kezdetén tapasztalható jelentős fluxuscsökkenés miatti függvényillesztési-extrapolálási algoritmusok következménye, azaz a kiemelkedően nagy érték az intenzív fluxuscsökkenési dinamikából ered. Második legnagyobb értéket kevertetés és ultrahang alkalmazása esetén kaptam, ezt követte a csak kevertetett, majd a csak ultrahanggal segített szeparáció. A korrelációs koefficiens minden esetben jónak mondható, 0,9 fölötti, azaz a választott függvény jól illeszkedik a mérési pontokra.

Az általam használt ultrahang generátor frekvenciája 30 kHz, mely frekvenciánál a kavitáció és a folyadékban létrejövő nyíróerők hatására a fluxuscsökkenés kevésbé intenzív. Ezek alapján megállapítottam, hogy az ultrahang képes a fluxuscsökkenés mértékét mérsékelni kevertetés alkalmazása nélkül is. Ugyanakkor a kevertetés dominánsabb hatással rendelkezik a fluxuscsökkenés mérséklése szempontjából, így kevertetés alkalmazása mellett a fluxus változására nincs szignifikáns hatással az ultrahang.

5.3.2.1. Ellenállások elemzése a sorba kapcsolt ellenállás modell segítségével

A következőkben eredményeimet a sorba kapcsolt ellenállások modelljével további elemzésnek vettem alá, hogy a fluxuscsökkenést okozó ellenállásokról részletesebb információt nyerjek. A modell segítségével meghatározott ellenállások arányait az 5.3-4. ábra mutatja be.



5.3-4. ábra: Ellenállások hányadosa kevertetés és ultrahang alkalmazása mellett

Az 5.3-4. ábrán látható, hogy az irreverzibilis és a teljes ellenállás hányadosa a legalacsonyabb (0,09), mikor sem ultrahangot, sem kevertetést nem alkalmaztam. Vagyis az intenzifikáló módszerek alkalmazása nélkül a teljes ellenállásban csak kis szerepe van az irreverzibilis tagnak. Az ultrahang alkalmazásával ez a hányados kis mértékben növekedett 0,12-re, de a kevertetés sokkal jelentősebb változást

eredményezett, ugyanis arány 0,38-ra emelkedett. Ha ultrahangot és kevertetést is alkalmaztam az arány lecsökkent 0,26-ra.

A reverzibilis és a teljes ellenállás hányadosa pont fordított trendet mutat, mint a fentebb leírt reverzibilis és teljes ellenállás hányadosa. Kevertetés és ultrahang nélkül 0,87, mely lecsökken ultrahang hatására 0,72-re, de csak kevertetéssel 0,42-re csökken ez az érték. Kevertetés és ultrahang együttes alkalmazása esetén ugyan kis mértékben, de magasabb értéket (0,44) kaptam, mint kevertetés esetén.

Az irreverzibilis és reverzibilis ellenállás hányadosa legalacsonyabb (0,1) kevertetés és ultrahang nélkül, az arányt megnöveli 0,17-re az ultrahang alkalmazása. Kevertetés mellett kiugróan magas 0,92-es értéket kaptam, míg kevertetés és ultrahang alkalmazásával az érték lecsökken 0,59-re.

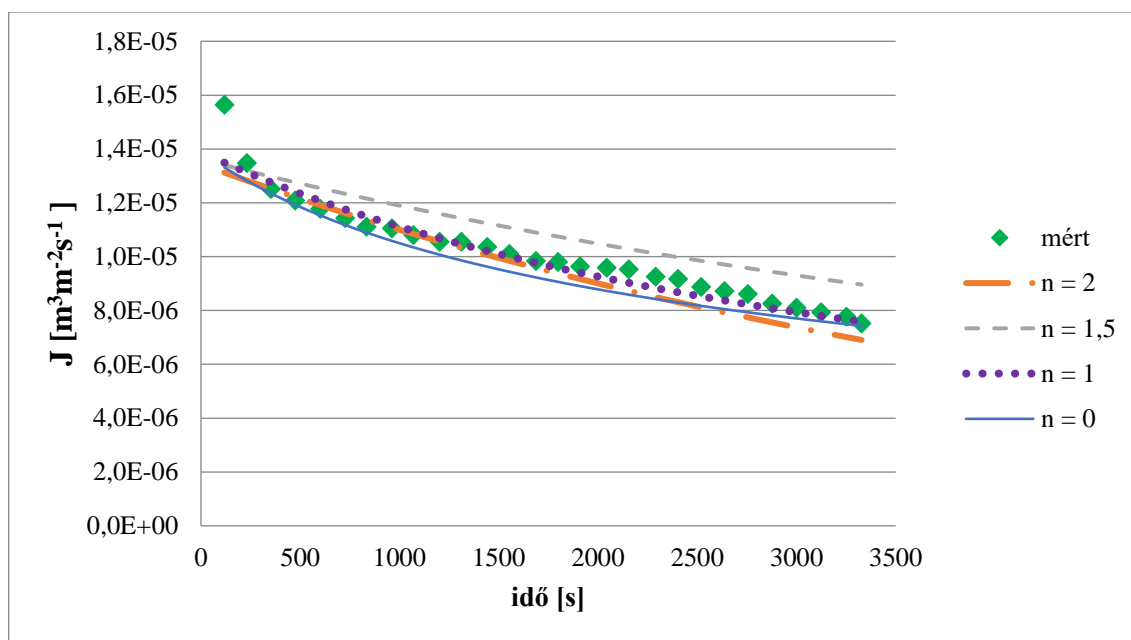
Az ellenállások és azok arányának változása mögött az állhat, hogy a kevertetéssel a reverzibilis ellenállást létrehozó iszaplepleny vastagsága csökken, ezzel azonban a fermentlé más, a membrán pórusméretével összemérhető mérettartományú részecskék képesek elérni a membrán felszínét és ott a pórusokban megragadni, ezzel növelve az irreverzibilis ellenállást. Vagyis a másodlagos szűrőrétegnek a szűrési fluxusra, illetve a visszatartásra gyakorolt hatása kevésbé lesz meghatározó.

A kevertetés mellett ultrahang használatával lecsökkenő irreverzibilis ellenállás hátterében az állhat, hogy az ultrahanggenerátor által keltett hullámok és kavitáció segítségével képes a membrán pórusaiban megrekedt részecskék egy része átjutni a membránon ezzel csökkentve az irreverzibilis ellenállás mértékét. Ezt a feltételezést alátámasztják a Kjeldahl módszer segítségével meghatározott fehérje visszatartási eredmények is, melyeket az 5.3.2.1 alfejezetben mutatok be.

5.3.2.2. Eltömődési típusok modellezése Hermia-féle modellek segítségével

A szeparációs kísérleteim során kapott adataimat a Hermia féle modellekbe is beillesztettem, hogy jobban értelmezni tudjam a szeparáció során bekövetkező eltömődések kialakulásának mechanizmusát. A négy modellbe való beillesztés után a legjobban illeszkedő modell lesz a legjellemzőbb eltömődési mechanizmus (Bolton, et al., 2006).

Példaként az ultrahanggal és kevertetéssel végzett mérések adataival végzett modellezést mutatom be részletesen. Az kapott fluxus-idő függvényeket szemléltetem az 5.3-5. ábrán; a mért fluxus értékeket a 5.3-3. ábrán már bemutattam, azonban az összehasonlítás miatt szerepeltettem ismét. A kapott modell-függvények közel futnak egymáshoz is, valamint a mérési pontokhoz is, így az ábrázolás alapján nem lehet kiválasztani a legjobban illeszkedő modellt, ezért azok korrelációs koefficiensét (R^2) használtam az illeszkedés pontosságának eldöntésére. Az illesztett függvények R^2 értékeit az 5.3-3. táblázatban mutatom be.



5.3-5. ábra: Az ultrahanggal és keresztáramoltatás ($Re_{kev}=23960$) mellett végzett szeparáció adataira illesztett Hermia modellek
($n=0$: iszaplepény szűrés; $n=1$: közbenső blokkolás modell)

A korrelációs együttható legtöbb esetben igazolta, hogy a fluxusváltozási dinamika leírására az iszaplepény szűrés modell ($n=0$) alkalmas. Egyetlen esetben, mikor kevertetést és ultrahangot is alkalmaztam a legjobb illeszkedést a közbenső blokkolás modellje ($n=1$) adta, de az iszaplepény szűrés modellje csak kicsivel adott rosszabb korrelációs értéket. Megállapítható az is, hogy legkevésbé a teljes blokkoló modell ($n=2$) volt jellemző az általam vizsgált szeparációk során.

A fermentlé, összetételéből adódóan, igen különböző méretű molekulákat tartalmaz, feltételezhető tehát, hogy a teljes szűrési folyamatban valamennyi eltömődési

mechanizmusnak szerepe volt. Azonban a szűrési folyamat előrehaladtával az egyes szakaszokban a mechanizmusok dominanciája változott. Hasonló eredményre jutott Ho és Zydney, valamint Bovan és munkatársai is, akik fehérjeoldatok szeparációjánál megállapították, hogy a szeparáció különböző szakaszaiban más-más mechanizmusok a legjellemzőbbek (Bowen, et al., 1995; Ho & Zydney, 2000). Bolton és munkatársai IgG és BSA mikro- és ultraszűrésénél jutottak hasonló eredményre; miszerint a különböző eltömődési mechanizmusok egyszerre lehetnek jelen a rendszerben, ezért öt további kombinált modellt is megalkottak az eltömődések jellemzésére (Bolton, et al., 2006). A Hermia modellezésnél kapott eredmények összhangban vannak a sorba kapcsolt ellenállások modelljénél tapasztaltakkal. Az iszaplepleny szűrési modell minden esetben jó illeszkedést mutatott, ennek megfelelően a sorba kapcsolt ellenállások modellje esetén a reverzibilis ellenállás volt domináns. A reverzibilis ellenállás ilyen magas mivoltát az eredmények alapján az iszaplepleny okozza.

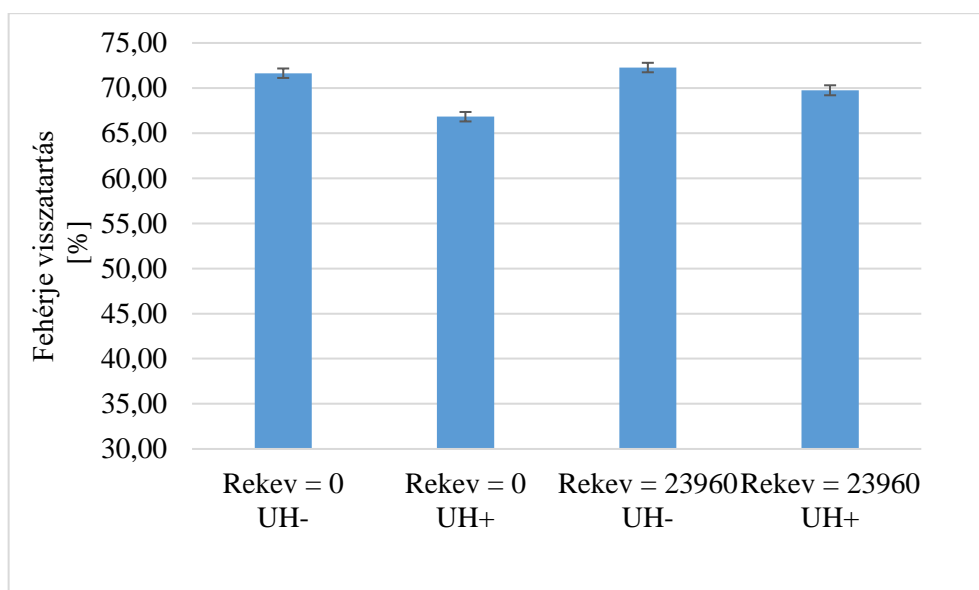
5.3-3. táblázat: A különböző módokon végzett szeparációk esetén illesztett Hermia modellek R^2 értékei

	Teljes blokkoló modell n = 2	Standard blokkoló modell n = 1,5	Közbenső blokkolás modellje n = 1	iszaplepleny szűrés modellje n = 0
Re_{kev}=0 UH-	0,7494	0,8862	0,9465	0,9931
Re_{kev}=0 UH+	0,6650	0,7189	0,7665	0,8379
Re_{kev}=23960 UH-	0,8953	0,9153	0,9320	0,9554
Re_{kev}=23960 UH+	0,9442	0,9599	0,9683	0,9655

Az egyes ellenállások közötti különbség a kevertetés alkalmazásával csökkent, ahogy az illesztett modellek korrelációs együtthatói (R^2) is egyre közelebb kerültek egymáshoz. Kevertetés alkalmazásával az irreverzibilis ellenállás aránya megnövekedett, ezzel párhuzamosan a Hermia modellek esetén a közbenső blokkolás modelljénél is magas korrelációs együtthatók jellemzőek.

5.3.2.3. Celluláz és cellobiáz enzimek visszatartása és a visszanyert enzimek aktivitása

A rendszer fehérjetartalmának jelentős részét az enzimek adják, ezért ezek az értékek jól felhasználhatóak a visszatartás vizsgálatához. A visszatartási értékeket a 2.3-5. összefüggés segítségével határoztam meg. A képletben szereplő koncentrációk a Kjeldahl fehérjemeghatározási módszerben kapott koncentrációkat jelentik.



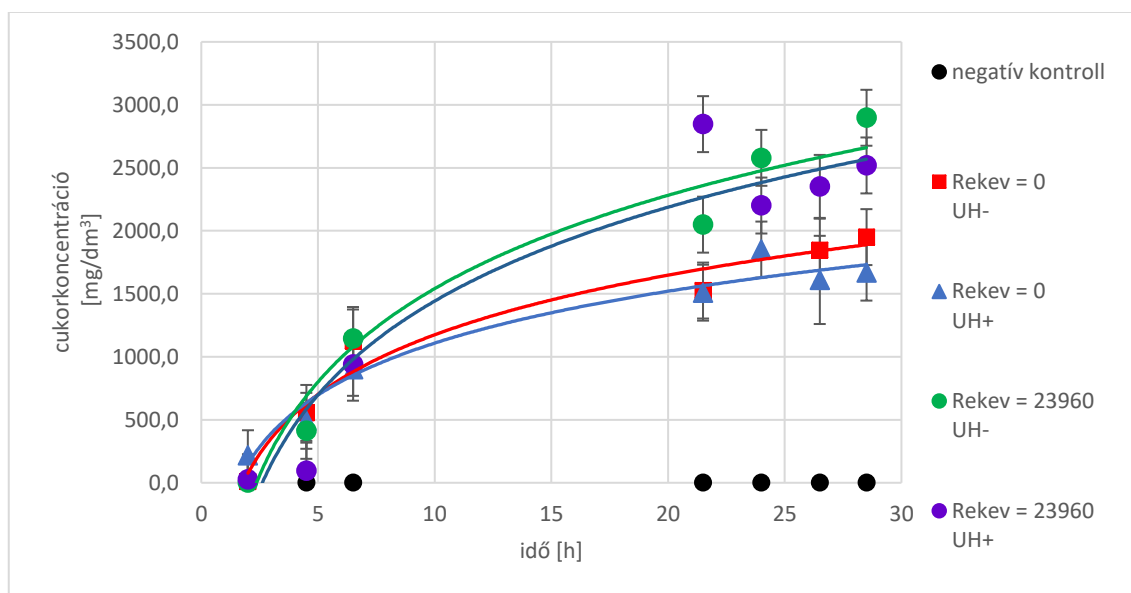
5.3-6. ábra: Fehérjevisszatartási értékek kevertetés és/vagy ultrahang használata mellett (UH+) és azok hiányában (UH-)

Látható, hogy ultrahang alkalmazása nélkül kevertetve és keverés nélkül is közel azonos és szignifikánsan nem különböző, 70% fölötti fehérjevisszatartási értékeket kaptam. Ultrahang alkalmazásával kevertetés nélkül a visszatartás csaknem 5%-kal csökkent, kevertetés mellett a csökkenés ultrahang alkalmazásával 2,5 százalékpontnyi (5.3-6. ábra). A visszatartás alacsonyabb értéke azt jelenti, hogy a membránon több komponens tudott átjutni.

A visszatartás értékeken túl fontos szempont az enzimek további használhatósága is, ezért enzimaktivitási tesztet végeztem a szeparációk során keletkezett koncentrátumokkal (5.3-7. ábra). Az értékeket korrigáltam a kezdetben mért

cukorkoncentrációkra történő kalibrálással, azaz a kezdeti cukortartalom értékeit kivontam a később mért cukorkoncentrációs értékekből.

Megállapítottam, hogy sem az ultrahangos besugárzás az általam használt energiaszinten ($4,08 \cdot 10^{-5} \text{ W/cm}^3$), sem a kevertetés nem okozta a celluláz és cellobiáz enzimek aktivitásának romlását. Szignifikáns eltérést nem tapasztaltam a redukáló cukorhozamokra nézve a vizsgált minták esetén. A negatív kontroll (enzimet nem tartalmazó rendszer) és a permeátumok redukálócukor-hozama egyaránt nem volt kimutatható, ezért az ábrán csak a negatív kontroll adatsorát tüntettem fel.



5.3-7. ábra: Enzimaktivitás tesztek eredménye az ultrahang alkalmazása és kevertetés mellett (UH- és UH+ a szonikáció hiányát vagy meglétét jelölik)

5.3.3. A keverés és ultrahang teljesítmény szükséglete

Meghatároztam a különböző szeparációs módok esetében a fluxus növelési index (E) értékeit a 4.2-5. összefüggés segítségével, valamint kiszámítottam a kevertetés és szonikáció fajlagos teljesítményét is (P_{fajl}) a 4.2-13. egyenletet alkalmazva. A kevertetés már a legkisebb vizsgált fordulatszámon is nagyobb fluxus növelési indexet eredményezett, mint az ultrahang. Magasabb fordulatszám alkalmazásával ez a különbség tovább fokozódik. A kevertetés és a szonikáció együttes alkalmazása nem térül meg, ugyanis a fluxus növelési index még kisebb értéket mutat, mintha azonos fordulatszám mellett csak kevertetést alkalmaztam volna. Ezek alapján megállapítottam, hogy szonikáció használata csak olyan esetekben indokolt, a mintáimhoz hasonló összetételű oldatok szeparációja során, amikor kevertetés, azaz keresztáramú folyadékmozgatás, nem megvalósítható.

5.3-4. táblázat: A különböző eljárásokkal segített szeparációs módok teljesítménye fajlagos energiaszükséglete és fluxus növelési indexe (E)

Re_{kev} [-]	ultrahang [+/-]	P_{fajl} [W/cm ³]	E [-]
2995	-	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,28$
5990	-	$8,56 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \pm 0,43$
11980	-	$6,43 \cdot 10^{-4}$	$4,39 \pm 0,39$
17970	-	$2,08 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \pm 0,37$
23960	-	$4,78 \cdot 10^{-3}$	$4,94 \pm 0,41$
29950	-	$8,61 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \pm 0,42$
0	+	$4,08 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \pm 0,29$
23960	+	$4,78 \cdot 10^{-3} + 4,08 \cdot 10^{-5}$	$4,43 \pm 0,35$

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A Föld népessége folyamatosan növekszik, mellyel együtt jár a megnövekedett agrár és élelmiszeripari termelés, valamint az infrastruktúra működését és a közlekedést kiszolgálni képes energiamennyiség növekedése is. A környezet kímélése és fenntarthatóság szempontjából fontos olyan technológiák kidolgozása és fejlesztése, melyek a rendelkezésre álló erőforrásokat képesek minél hatékonyabban hasznosítani. Ezen célok elérésében a biomassza hasznosítását lehetővé tevő, vagy ezen eljárások hatékonyságát növelő módszerek fejlesztése, illetve kritikai vizsgálata folyamatos kihívásokat jelent a kutatás-fejlesztési tevékenység során. A potenciális alapanyagok közül egy növényi melléktermék biomassza feldolgozása során enzimes hidrolízis lépés hatékonyságát növelő és költségeinek csökkentésére alkalmas membránszeparációs művelet kritikai vizsgálatával; illetve az élelmiszeripari szennyvíziszapok biológiai hasznosítását elősegítő mikrohullámú energiaközlésen alapuló módszer műveleti paramétereinek hatás-vizsgálatával foglalkoztam.

Dolgozatom első felében a húsipari szennyvíziszap kombinált, folytonos anyagáramú mikrohullámú és lúgos kezelésével kapcsolatos kutatómunkámat és ennek eredményeit mutattam be. Vizsgáltam a NaOH adagolás és a közölt fajlagos mikrohullámú energiamennyiség hatását

- a kémiai oxigénigény változása alapján számított dezintegrációs fok (DF),
- az aerob bonthatóságot jellemző, biokémiai oxigénigény meghatározáson alapuló biodegradációs index (BDI) és
- a dielektromos állandó (ϵ') változásaira.

Megállapítottam, hogy mind a DF, mind pedig a BDI növelésére alkalmas a kombinált alkalikus-mikrohullámú kezelés. A vizsgált kezelési tartományban (0,15-0,6 g/g_{szs} közötti NaOH adagolás, és 2221-9661 Jg⁻¹ fajlagos mikrohullámú energiaszint között) a dezintegrációs fok értéke alacsony besugárzási energiaszint mellett a NaOH növelésével emelkedett. Legmagasabb dezintegrációs (DF) érték magas fajlagos mikrohullámú fajlagos energia és közepes és nagy mennyiségű NaOH adagolás mellett érhető el: előbbinél 45 %, utóbbinál. 45,1%, mely értékek a szórásterjedelmet figyelembe véve nem jelentenek számottevő különbséget.

A biodegradációs index (BDI) esetén alacsony és közepes fajlagos mikrohullámú energia bevitel esetén hasonló tendenciák figyelhetők meg, mint a dezintegrációs foknál, azonban a magas energiamennyiség alkalmazása mellett növekedés egyedül kis mennyiségű ($0,15 \text{ g/g}_{\text{sz}}$) NaOH adagolás mellett mutatható ki, ezzel egyidejűleg közepes és nagy mennyiségű ($0,6 \text{ g/g}_{\text{sz}}$) NaOH adagolás esetén csökkenés figyelhető meg. Legmagasabb BDI érték ($27,4 \%$) közepes fajlagos mikrohullámú energiaszint és NaOH adagolás mellett érhető el.

A dielektromos állandó mérésével egy gyorsan elvégezhető, valós idejű monitorozási lehetőség nyílik, mellyel a kezelés folyamat hatékonysága becsülhetővé válhat, illetve lehetőség nyílik az azonnali beavatkozásra is. Ezért vizsgáltam a dielektromos állandó változásának összefüggését a dezintegrációs fokkal, valamint a biodegradációs index értékkel párhuzamosan. A dielektromos állandó és a dezintegrációs fok változásánál azonos trendeket figyeltem meg, a kapcsolat vizsgálatára lineáris regressziót alkalmaztam. A kapott függvény magas determinációs együtthatója ($R^2=0,9517$) alapján kimondható, hogy az általam vizsgált húsipari szennyvíziszap esetén a NaOH adagolás, valamint a fajlagos mikrohullámú energiamennyiség változása és a dielektromos állandó változása erős korrelációt mutat. Ezek alapján kijelenthető, hogy a dielektromos állandó mérésével jó becslést kaphatunk az iszapkezelésekkel elérhető dezintegrációs fokra vonatkozólag.

Munkám második részében a lignocellulóz alapú biomassza enzimes hidrolízise során felhasznált enzimek visszanyerésével foglalkoztam. Ezen enzimek beszerzése a teljes költséghányad jelentős részét teszi ki, előállításuk során energia és vegyszerigény jelentkezik, valamint a környezetbe történő kijuttatásuk is aggályos lehet. Ezek a hatások csökkenthetőek az enzimek ismételt felhasználásával.

Az enzimek centrifugált fermentlé felülúszójából történő elválasztására ultraszűrést alkalmaztam. A szeparációs kísérletekre egy egyedileg átalakított, kevertethető Millipore szűrőcellában került sor. Az átalakításnak köszönhetően a szűrőcellához csatlakoztatható egy ultrahang generátor is. Az általam használt membrán minden esetben 10 kDa vágási értékű poliéter-szulfon membrán volt. A membránszeparációs eljárások, így az ultraszűrés esetén is akadályt jelent a technológia alkalmazásának a permeátum fluxusának csökkenése, melyeket a különböző eltömődések okoznak.

Az eltömődések mérséklésére, kialakulásuk késleltetésére két módszert alkalmaztam: a membrán felett a szűrendő anyag kevertetésével előállított keresztáramú áramlást, valamint szonikációt.

Vizsgáltam a keresztáramoltatás, az ultrahang, valamint ezek szimultán hatását

- a permeátum fluxusára
- az ellenállás értékekre
- az eltömődési mechanizmusokra.

Xilanáz enzim visszanyerése során vizsgáltam a membrán-szonotróda távolság hatását. Megállapítottam, hogy a permeátum fluxus szempontjából nincs szignifikáns eltérés az alkalmazott 2, 3 és 4 cm távolságnak, azonban minden esetben magasabb fluxusérték mérhető a kontroll értékhez képest. A sorba kapcsolt ellenállásmodell segítségével meghatározott ellenállások esetében sem volt jelentős ellenállásbeli különbség kimutatható a különböző membrán-szonotróda távolságok között. Kevertetés és szonikáció kombinált alkalmazása esetén a kevertetés nagyobb hatást képes gyakorolni a fluxusértékekre, így az ultrahang nem képes a fluxust tovább növelni szimultán kevertetés mellett, azonban a reverzibilis és irreverzibilis ellenállások aránya kedvezőbb 0,5 intenzitás mellett végzett szonikáció és kevertetés együttes alkalmazásánál.

A szeparációk után meghatározott Kjeldahl fehérje visszatartási értékek alapján megállapítottam, hogy kevertetéssel, valamint kevertetés és ultrahang együttes alkalmazásával alacsonyabb visszatartás értékek érhetőek el, mint csak ultrahang használata mellett. A vizsgált ultrahangos paramétereknek nem volt szignifikáns hatásuk a visszatartásokra. Az enzimaktivitás mérés során a permeátumok nem mutattak enzimaktivitást, ugyanakkor a szűrésen átesett enzimek kevertetéstől és ultrahang beállításoktól függetlenül megtartották aktivitásukat, azaz az általam használt $4,08 \cdot 10^{-5}$ W/cm³ fajlagos ultrahang teljesítmény nem csökkentette a xilanáz enzim aktivitását.

Celluláz és cellobiáz enzimeket tartalmazó fermentlevek ultraszűrésénél vizsgáltam a keresztáramlás Reynolds számának (azaz a kevertetés fordulatszáma) változtatásának hatásait. Megállapítottam, hogy már alacsony Reynolds szám mellett is jelentősen növelhetők a fluxusértékek, azonban a Reynolds szám cc. 6000 fölé történő emelésével már további, jelentős fluxusnövekedés nem érhető el.

Kevertetés és szonikáció együttes hatását vizsgálva celluláz és cellobiáz enzimek visszanyerésénél hasonló eredményre jutottam, mint xilanáz enzim elválasztásánál. A szonikáció képes volt növelni a permeátum fluxusát, de kevertetés mellett már szignifikáns hatás nem kimutatható. Kevertetés és ultrahang alkalmazásával az irreverzibilis ellenállás és reverzibilis ellenállás aránya csökkenthető.

A Hernia féle eltömődési modellezés segítségével meghatároztam, hogy milyen eltömődési mechanizmusok jellemzőek az egyes szűrési elrendezésben. Minden esetben jó illeszkedést adott a közbenső blokkolás és az iszaplepényszűrés modellje. Az iszaplepényszűrés modellje mutatta azonban a legjobb illeszkedést, a szimultán, azaz egyidőben kevertetett és szonikált rendszer kivételével, ahol a legjellemzőbb a közbenső blokkolás modellje volt.

Az Kjeldahl fehérjevisszatartási értékek tekintetében 66% és 73% közötti visszatartások voltak meghatározhatóak, melyek közül a szonikációval segített rendszerek esetén kisebb visszatartások voltak jellemzőek. A celluláz és cellobiáz emzimkeverék, akárcsak a xilanáz enzim, nem veszítette el aktivitását, azaz nem volt káros hatással a szonikáció és a szeparáció sem az enzimek aktivitására.

A kevertetés és szonikáció hatását összevetve a fluxus növelési indexszel, megállapítottam, hogy a szonikáció jótékony hatása a fluxusnövelés szempontjából energetikailag nem térül meg.

Összességében tehát, a doktori értekezésem kitűzött célját, a biomassza alapú hulladékok és melléktermékek hasznosításánál alkalmazható hatékonyságnövelő technológiai eljárások, vagyis a mikrohullámú energiaközlés és az ultrahang hatás vizsgálatát elvégezve azt a megállapítást tehetem, hogy mindkét technika megfelelő paraméterek mellett szignifikánsan megnöveli a biomassza hasznosítást célzó feldolgozás hatékonyságát.

7. SUMMARY

The continuous growth of the Earth's population goes together with the increased agricultural and food production, as well as with extending amount of energy that is sufficient for the proper functioning of infrastructure and transport. In regards of environmental sustainability, it is really important to develop various technologies that are capable to utilize the available resources as effectively as possible. The improvement of the efficiency, and the critical investigation of such technologies that can be used to exploit biomass sources presents constant difficulties in the R&D sector. During my research work I investigated the possibilities of increasing the efficiency and decreasing the cost requirement of the enzyme-based hydrolytic step during the utilization of a plant-originated by-product biomass source with membrane filtration processes; and my research also aimed at the effects of the operational parameters of microwave irradiation on the biological degradability of food industry waste activated sludge.

In the first part of my thesis I presented my research work and its results that focused on the combined, continuously-flow microwave and alkaline-based treatment of meat industry waste activated sludge. I investigated the effects of NaOH-dosage and the amount of applied specific microwave energy in respect of

- disintegration degree (DD), calculated by the change in chemical oxygen demand (COD),
- biodegradation index (BDI) based on the biochemical oxygen demand (BOD), which characterizes the aerobic degradability, and
- the change of the dielectric constant (ϵ').

I determined that the alkaline-combined microwave treatment is capable of increasing both DD and BDI.

In the examined treatment range (0.15-0.6 g/g_{rm} NaOH-dosage, 2221-9661 Jg⁻¹ specific microwave energy) the value of disintegration degree - at low irradiated energy level – enlarged with the increasing of NaOH-dosage. The highest DD value could be achieved with the application of high specific microwave energy, and moderate and high level of NaOH-dosage: during the former DD was calculated to be 45%, whilst during the latter

the value is 45.1%, which – considering the SD range – does not represent a significant difference.

Regarding the BDI values, a tendency similar to the disintegration degree can be observed when applying low and moderate specific microwave energy, however using higher amounts of MW energy, the increment can only be detected if the used NaOH-dosage is low (0.15 g/g_{rm}), moreover, by applying moderate and high amount of NaOH (0.6 g/g_{rm}), the value of BDI decreased. The highest BDI value (27.4%) was obtained by using moderate specific microwave energy and moderate NaOH-dosage.

The measurement of the dielectric constant provides a quick, real-time monitoring opportunity, with which the efficiency of the treatment process can be estimated, and allows immediate intervention if necessary. Because of this, I investigated the correlation between the change in dielectric constant and both the disintegration degree and biodegradation index. In the change of the dielectric constant and the disintegration degree identical tendencies could be observed, and in order to investigate the connection between them, I used linear regression method. Based upon the high determination coefficient ($R^2=0.9517$) of the obtained function, it can be stated that there is a strong correlation between the NaOH-dosage, as well as between the applied specific microwave energy and the change in the dielectric constant. Based on these observations it can be also concluded that by measuring the dielectric constant, the disintegration degree regarding the treatment of waste activated sludge can be well estimated.

In the second part of my research I investigated the recoverability of the enzymes that had been used for the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. The procurement of these enzymes makes up a remarkable proportion of the total costs, their production demands both energy and various chemicals, and at last but not least, discharging them to natural reservoir can be problematic. By recovering and then reusing these enzymes, most of these effects can be reduced.

I used ultrafiltration to separate the enzymes located in the supernatant of the centrifuged fermentation broth. For the separation experiments, I used a modified, stirred Millipore ultrafiltration cell. Owing to the modification, an ultrasound generator can be attached to the filtration cell. The applied membrane was a polyether-sulfone

membrane with a molecular weight cut-off value of 10 kDa in every experiment. During membrane separation processes, so during ultrafiltration, the decreasing in the permeate flux presents which occurs due to certain membrane fouling mechanism, presents an undoubted obstacle. In order to moderate and/or to delay its occurring, I used two different methods: creating crossflow current by stirring the material above the surface of the membrane, and sonication.

I investigated the effects of the crossflow, sonication, and the combination of these two on the

- permeate flux
- value of filtration resistance
- fouling mechanisms.

During the recovery of xylanase enzyme, I examined the effects of the membrane-sonotrode distance. I determined that in regards of the permeate flux, the difference in distance (2, 3 and 4 cm) has no significant effects, however the overall extent of the permeate flux was always higher compared to the control process. In terms of resistances (calculated by the use of resistance-in-series model) the differences created by distinct membrane-sonotrode distances were also negligible. With the combination of stirring and sonication the stirring had a more significant effect on the values of permeate flux, therefore the ultrasound could not increase the flux to a greater extent during simultaneous stirring, however the ratio of the reversible and irreversible resistances was found to be better during the combined application of sonication and stirring with an intensity of 0.5.

Based on the values of protein retention (determined by Kjeldahl method after the filtration) I concluded that with the use of stirring and combined stirring-sonication lower retention values could be obtained, compared to the use of standalone ultrasound irradiation. The different ultrasound parameters had no significant effects on the retention. During the enzyme activity measurement, the permeates showed no enzyme activity, however the enzymes that had been filtered kept their enzyme activity, regardless of the parameters of stirring and ultrasound, i.e. the applied sonication with a specific power of $4.08 \cdot 10^{-5} \text{ W/cm}^3$ did not decrease the activity of the xylanase enzyme. During the ultrafiltration of cellulase and cellobiase-containing fermentation broth I investigated the effects of the change in the crossflow's Reynolds-number (i.e. the

revolution of stirring). I concluded that even with low Reynolds-numbers the rate of flux rose considerably, however increasing the value of Reynolds over cc. 6000 did not result in any more significant increase in the flux.

Investigating the combined effects of stirring and sonication during the recovery of cellulase and cellobiase I obtained similar results to the separation of xylanase. The sonication was able to enlarge the permeate flux, but with stirring, the significant effect was no longer detectable. With the application of stirring and ultrasound together, the ratio of irreversible and reversible resistance can be lowered.

By using Hermia's model for fouling I determined which fouling mechanisms are typical during each filtration setup. The model of intermediate fouling and cake-layer filtration showed great fit in every case. The model of cake-layer filtration had the greatest fit amongst all, except for the simultaneous, i.e. combined stirred-sonicated systems, where the intermediate blocking model was more fitting.

The protein retention values based upon Kjeldahl method were found out to be 66%-73%, of which the sonication-aided systems had the lower retention rates. The cellulase and cellobiase enzyme blend, just like the xylanase, did not lose its enzyme activity, thus neither the sonication, nor the separation had any adverse effects on the activity of the enzymes.

Comparing the effects of stirring and sonication with the flux-increment index I concluded that the beneficial effects of sonication in regards of the increase of flux show no return energetically.

Overall, based upon the investigation of efficiency-enhancing technological processes that can be used in the treatment of waste and by-products (i.e. the effects of microwave irradiation and ultrasound) – which was the aim of my doctoral thesis – I can state that both techniques, with adequate operating parameters can enhance significantly the efficiency of the biomass-utilization process.

8. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

T1) Megállapítottam, hogy a húsipari primer iszap kombinált, folytonos anyagáramú mikrohullámú-lúgos kezelésével az iszap dezintegrációja javítható, ez a javulás azonban 45 % fölé nem növelhető.

A kombinált mikrohullámú és lúgos előkezelések hatására az húsipari primer iszap dezintegrációja a fajlagos mikrohullámú energia és a lúgadagolás növelésével 45,1% mértékig növelhető. Közepes és magas (0,38 és 0,6 g/g_{sza}) NaOH adagolási koncentráció mellett közepes fajlagos mikrohullámú energiaszint (5941 Jg⁻¹) alkalmazásával már 42,35 % átlagos dezintegráció volt elérhető, ez magas fajlagos mikrohullámú energiaszint (9661 Jg⁻¹) alkalmazásánál 45,05 % átlagértékre volt növelhető, azonban ez a növekedés 95%-os szignifikanciaszint mellett már nem szignifikáns a közepes energiaszintnél meghatározott értékekhez képest.

T2) Megállapítottam, hogy az aerob bonthatóságot jellemző biodegradációs index a folytonos anyagáramú kombinált mikrohullámú-lúgos előkezelések műveleti paramétereinek függvényében vizsgálva maximumot mutat. Az elérhető aerob biodegradációs index változása azonban elmarad az iszap szervesanyag oldhatósági növekmény mértékétől.

A biodegradációs index 13 és 27% között, míg a dezintegrációs fok ennél tágabb tartományban: 19,8 - 45,1 %, változott.

Legmagasabb biodegradációs értéket közepes fajlagos mikrohullámú energiamennyiség (5941 Jg⁻¹) esetén, magas (0,6 g/g_{sza}) NaOH adagolási koncentráció szintjén kaptam, mely azonban 95%-os szignifikanciaszint mellett nem különbözött a közepes (0,38 g/g_{sza}) NaOH esetén meghatározott értéktől. Mindkét esetben a magas (9661 Jg⁻¹) fajlagos mikrohullámú energiamennyiségnél már csökkenés volt megfigyelhető a biodegradáció mértékében.

T3) Megállapítottam, hogy a húsipari primer iszap esetén mind az oldhatóságra, mind pedig a biológiai bonthatóságra a folytonos anyagáramú kezelőrendszerben végzett mikrohullámú-lúgos kombinált

előkezeléseknél nagyobb hatást gyakorolnak az alkalmazott fajlagos mikrohullámú energiaközlés paraméterei, mint az ezzel egyidőben alkalmazott lúgos kezelés paraméterei.

A központi elrendezésű kompozit faktorterv segítségével végzett 2221 és 9661 Jg⁻¹ közötti fajlagos mikrohullámú energiamennyiséggel, valamint a 0,15 és 0,6 g/g_{szs} közötti NaOH adagolással végzett kombinált kezelések függvényében meghatározott iszap oldhatóságot jellemző dezintegrációs fok és az aerob biológiai bonthatóságot jellemző biodegradációs index értékek esetén is elvégeztem a varianciaanalízist, mely a mikrohullámú előkezelések lineáris tagjánál mutatta a legnagyobb F értékeket igazolva ezzel a legnagyobb hatásérősséget

T4) Megállapítottam a húsipari iszap kombinált lúgos-mikrohullámú kezelése esetén a dezintegrációs fok és a dielektromos állandó változásának összefüggését, a dielektromos állandó értéke alkalmas az iszap oldhatóságának jellemzésére, vagyis a kezelés hatékonyságának előrejelzésére.

A kombinált mikrohullámú-lúgos előkezelések során kapott iszap dezintegrációs fok és a 2450 MHz-en mért dielektromos állandó értékeket lineáris regresszió segítségével vettem össze, megállapítottam, hogy köztük szoros kapcsolat van, melyet a magas determinációs együttható ($R^2=0,9517$) is igazol.

T5) Igazoltam, hogy celluláz és cellobiáz enzimek keverékét tartalmazó, valamint xilanáz enzimet tartalmazó fermentlevek ultrahang erőterében végzett ultraszűrésénél a végzett szonikáció alkalmas a permeátum fluxus növelésére. A fluxusnövelési hatás azonban nem kimutatható, ha a rendszerben egyidejűleg keresztáramú áramlás a jellemző.

Mindkét általam vizsgált kukoricacsutka-őrlemény hidrolíziséből származó, centrifugálással megtisztított fermentlé ultraszűrése esetén a 30 kHz frekvenciájú ultrahanggal segített szeparációknál magasabb fluxusértékek voltak elérhetőek a kontrollhoz képest. Ha azonban kevertetést alkalmaztam a szonikáció alkalmazása nem növelte a permeátum fluxusát.

T6) Igazoltam, hogy a lignocellulóz struktúrák bontásában legjelentősebb enzimek, a celluláz, cellobiáz és xilanáz, ultraszűréssel visszanyerhetők, aktivitásukat nem vesztik el a folyamat során, még a szeparációval együttesen alkalmazott szonikáció hatására sem.

A szeparációkat követő enzimaktivitási tesztek igazolták, hogy a visszanyert enzimek képesek újabb szubsztrátok bontására, aktivitásuk megegyezik a szeparációs és 30kHz frekvencián $4,08 \cdot 10^{-5}$ és $8,16 \cdot 10^{-5}$ W/cm³ átlagos fajlagos teljesítménnyel végzett szonikációs folyamatoknak ki nem tett enzimekével, így az elválasztott enzimek újabb hidrolizációs eljárásban felhasználhatóak.

T7) Megállapítottam, hogy celluláz és cellobiáz enzimeket tartalmazó kukoricacsutka őrlemény hidrolizációjából származó valós fermentlevek szeparációja során, az eltömődési mechanizmus leírására ultraszűrés, illetve az ehhez kapcsolt keresztáramoltatás, vagy szonikáció esetén, az iszaplepenyszűrés (cake) modell alkalmas, azonban a kétféle szűrést intenzifikáló eljárás egyidejű alkalmazásakor a permeátum fluxus a közbenső blokkoló modellel leírható dinamika szerint változik.

Az ultraszűrés folyamat leírására általam alkalmazott Hermia-féle eltömődési modellek azt mutatták, hogy a legjobban illeszkedő eltömődési modell az iszaplepenyszűrés modellje. Ez a modell mutatta a legjobb illeszkedést mind kevertetés és szonikáció nélkül, mind pedig csak ultrahang, vagy csak kevertetés alkalmazása esetén. Szonikáció és kevertetés együttes alkalmazásakor azonban a közbenső blokkoló modell mutatta a legjobb illeszkedést.

9. IRODALOMJEGYZÉK

1. 27/2005. (XII. 6.) KvVM rendelet a használt és szennyvizek kibocsátásának ellenőrzésére vonatkozó részletes szabályokról.
2. Ábel, M. és mtsai., 2013. Enzyme recovery and fouling mitigation by ultrasound enhanced ultrafiltration. *Desalination and water treatment* , 51. , pp. 4921-4926.
3. Aghajani, M. és mtsai., 2018. Influence of support-layer deformation on the intrinsic resistance of thin film composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 567. , pp. 49-52.
4. Ahn, J., Shin, S. & S, H., 2009. Effect of microwave irradiation on the disintegration and acidogenesis of municipal secondary sludge. *Chemical Engineering Journal*, 153. , pp. 145-150.
5. Almássy, G., 1961. *Mikrohullámú mérőműszerek és mérések*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó.
6. Almássy, G., 1985. *Mikrohullámú berendezések tervezése*. Budapest: Tankönyvkiadó Vállalat.
7. Alqaralleh, R. M., Kennedy, K. & Delatolla, R., 2019. Microwave vs. alkaline-microwave pretreatment for enhancing Thickened Waste Activated Sludge and fat, oil, and grease solubilization, degradation and biogas production. *Journal of Environmental Management*, 233. , pp. 378-392.
8. Anguelova, M. D. & Gaiser, P. W., 2011. Skin depth at microwave frequencies of sea foam layers with vertical profile of void fraction. *Journal Of Geophysical Research*, 116. , pp. 1-15.
9. An, J. M. és mtsai., 2005. Evaluation of a novel bifunctional xylanase–cellulase constructed by gene fusion. *Enzyme and Microbial Technology*, 36(7), pp. 989-995.
10. APHA, 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC: American Public Health Association.
11. Appleton, T. és mtsai., 2005. Microwave technology for energy efficient processing of waste. *Applied Energy*, 81. , pp. 85-113.
12. Arend, G. D. és mtsai., 2017. Concentration of phenolic compounds from strawberry (*Fragaria X ananassa* Duch) juice by nanofiltration membrane. *Journal of Food Engineering*, 201. , pp. 34-41.
13. Arora, A. és mtsai., 2009. Thin stillage fractionation using ultrafiltration: resistance in series model. *Bioprocess and Biosystems Engineering* , 32(2), pp. 225-233.
14. Atra, R., Vatai, G., Bekassy-Molnar, E. & Balint, A., 2005. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering*, 67(3), pp. 325-332.
15. Baker, R. W., 2012. *Membrane Technology*. 3rd szerk. Newark, California: John Wiley & Sons, Ltd.

16. Baral, P. és mtsai., 2020. Augmented hydrolysis of acid pretreated sugarcane bagasse by PEG 6000 addition: a case study of Cellic CTec2 with recycling and reuse. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 43(3), pp. 473-482.
17. Basu, P., 2013. Chapter 13 - Analytical Techniques. In: *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Second Edition) Practical Design and Theory*. hely nélkül: Academic Press, pp. 439-455.
18. Behroozi, A. H., Kasiri, N. & Mohammadi, T., 2019. Empirical modeling coupled with pore blocking for predicting cake. *Journal of Membrane Science*, 584. , pp. 120-136.
19. Bélafiné, d. B. K., 2002. *Membrános műveletek*. Veszprém: Veszprémi Egyetemi Kiadó.
20. Beszédes, S. és mtsai., 2011. pre-treatment, Enhanced enzymatic saccharification of agrifood solid wastes by microwave. *ANNALS of Faculty Engineering Hunedoara*, 3. , pp. 453-458.
21. Beszédes, S., Ludányi, L., Szabó, G. & Hodúr, C., 2017. Microwave Enhanced Biodegradability Of Meat Processing Wastewater Sludge. *Environmental Engineering and Management Journal* , 16(1), pp. 149-155.
22. Bhattacharjee, C. & Datta, S., 2003. Analysis of polarized layer resistance during ultrafiltration of PEG-6000: an approach based on filtration theory. *Sep. Purif. Technol*, 33. , pp. 114-126.
23. Bhattacharya, P., Agarwal, S., S. De, U. & Rama, G., 2001. Ultrafiltration of sugar cane juice for recovery of sugar: analysis of flux and retention. *Sep. Purif. Technol.* , 21. , pp. 247-259.
24. Biacs, P., Szabó, G., Szendrő, P. & Véha, A., 2010. *Élelmiszer-technológia mérnököknek..* Szeged: Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Kar.
25. Bobowski, J. S., Johnson, T. & Eskicioglu, C., 2012. Permittivity Of Waste-Activated Sludge By An Open-Ended Coaxial Line. *Progress In Electromagnetics Research Letters*, 29. , pp. 139-149.
26. Bolton, G., LaCasse, D. & Kuriyel, R., 2006. Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids. *Journal of Membrane Science*, 277. , pp. 75-84.
27. Boudet, A. M., Kajita, S., Grima-Pettenati, J. & Goffner, D., 2003. Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. *Trends in Plant Science*, 8(12). , pp. 576-581.
28. Bowen, W., Calvo, J. & Hermindez, A., 1995. Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration. *Journal of Membrane Science*, 101. , pp. 153-165.
29. Bräutigam, K.-R., Jörissen, J. & Priefer, C., 2014. The extent of food waste generation across EU-27: Different calculation methods and the reliability of their results. *Waste Management & Research*, 32(8). , pp. 683-694.

30. Cassano, A., Conidi, C., Ruby-Figueroa, R. & Castro-Muñoz, R., 2018. Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-Food By-Products. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(2), p. 351.
31. Castro-Giráldez, M., Fito, P. J., Chenoll, C. & Fito, P., 2010. Development of a dielectric spectroscopy technique for the determination of apple (Granny Smith) maturity. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(4), pp. 749-754.
32. Chai, X., Kobayashi, T. & Fujii, N., 1998. Ultrasound effect on cross-flow filtration of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 148(1), pp. 129-135.
33. Chang, I.-S. & Su-NaKim, 2005. Wastewater treatment using membrane filtration—effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochemistry*, 40(3-4), pp. 1307-1314.
34. Chan, W. I., Wong, W. T., Liao, P. H. & Lo, K. V., 2011. Sewage sludge nutrient solubilization using a single-stage microwave treatment. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42(1), pp. 59-63.
35. Chemat, F., Zill-e-Huma & Khan, M. K., 2011. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18. , pp. 813-835.
36. Chi, Y. és mtsai., 2011. Enhancement of thermophilic anaerobic digestion of thickened waste activated sludge by combined microwave and alkaline pretreatment. *Journal of Environmental Sciences*, 23(8), pp. 1257-1265.
37. Collins, T., Gerday, C. & Feller, G., 2005. Xylanases, xylanase families and extremophilic xylanases. *Xylanases, xylanase families and extremophilic xylanases*, 29. , pp. 3-23.
38. Cossu, R., Fantinato, G., Pivato, A. & Sandon, A., 2017. Further steps in the standardization of BOD5/COD ratio as a biological stability index for MSW. *Waste Management*, 68. , pp. 16-23.
39. d'Alessandro, L. G., Kriaa, K., Nikov, I. & Dimitrov, K., 2012. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry. *Separation and Purification Technology*, 93(1), pp. 42-47.
40. Dai, Z. D., Heidrich, E. S., Dolfing, J. & Jarvis, A. P., 2019. Determination of the Relationship between the Energy Content of Municipal Wastewater and Its Chemical Oxygen Demand. *Environmental Science Technology Letters*, 6. , pp. 396-400.
41. Dajun, Y., Fengqi, Y. & Seth W., S., 2014. Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. *Computers and Chemical Engineering*, 66. , pp. 36-56.
42. De Meis, D., 2017. Overview on porous inorganic membranes for gas separation, hely nélk.: ismeretlen szerző

43. Di Maria, F., Federico, S. & Stefano, C., 2018. Are EU waste-to-energy technologies effective for exploiting the energy in. *Applied Energy*, 230. , pp. 1557-1572.
44. Dinya, L., 2010. Biomassza-alapú energiatermelés és fenntartható energiagazdálkodás. *Magyar Tudomány*, pp. 912-925.
45. Doğan, I. & Sanin, F. D., 2009. Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method. *Water Research*, 43(8), pp. 2139-2148.
46. Dolatowski, Z. J., Stadnik, J. & Stasiak, D., 2007. Applications of ultrasound in food technology. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment*, 6(3), pp. 89-99.
47. Dwyer, J. és mtsai., 2008. Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour, without decreasing degradability. *Wat. Res.*, 42(18), pp. 4699-4709.
48. Earnshaw, R., Appleyard, J. & R.M.Hurst, 1995. Understanding physical inactivation processes: combined preservation opportunities using heat, ultrasound and pressure. *International Journal of Food Microbiology*, 28(2), pp. 197-219.
49. Ebringerová, A., Hromádková, Z. & Heinze, T., 2005. Hemicellulose. In: H. T., szerk. *Polysaccharides I. Advances in Polymer Science*., Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 1-67.
50. Ellis, G., 1959. The Maillard reaction. *Adv Carbohydr Chem.*, 14. , pp. 63-134.
51. Elwell, M. & Barbano, D., 2006. Use of Microfiltration to Improve Fluid Milk Quality. *Journal of Dairy Science*, 89, Supplement. , pp. E20-E30.
52. EPA, 2005. *Membrane Filtration Guidance Manual*, USA: United States Environmental Protection Agency.
53. Erden, G., 2013. Combination of alkaline and microwave pretreatment for disintegration of meat processing wastewater sludge. *Environmental Technology*, 34(6), pp. 711-718.
54. Eremenko, V., Cherepanov, A. & Tararkov, A., 2019. Semi-empirical model for the evaluation of protein retention during tangential filtration of whey using ceramic membrane elements. hely nélk., ismeretlen szerző
55. Fetzer, A., Herfellner, T. & Eisner, P., 2019. Rapeseed protein concentrates for non-food applications prepared from pre-pressed and cold-pressed press cake via acidic precipitation and ultrafiltration. *Industrial Crops and Products*, 132. , pp. 396-406.
56. Field, R., WU, D., Howell, J. & Gupta, B., 1995. Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, 100. , pp. 159-272.
57. Filson, P. B. & Dawson-Andoh, B. E., 2009. Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials. *Bioresource Technology*, 100(7), pp. 2259-2264.

58. Fonyó, Z. & Fábry, G., 2004. Vegyipari művelettani alapismeretek. hely nélkül.:Nemzeti Tankönyvkiadó.
59. García, A., María, G. A., Llano-Ponte, R. & Labidi, J., 2011. Ultrasound-assisted fractionation of the lignocellulosic material. *Bioresource Technology*, 102(10), pp. 6326-6330.
60. Géczi, G., Horváth, M., Kaszab, T. & Alemany, G. G., 2013. No Major Differences Found between the Effects of Microwave-Based and Conventional Heat Treatment Methods on Two Different Liquid Foods. *PLOS ONE*, 8(1), pp. 1-12.
61. Géczi, G. & Sembery, P., 2005. Mikrohullám az élelmiszeriparban. *Aram és technológia*, pp. 19-21.
62. Ghadikolaei, K. K., Noghabi, K. A. & Zahiri, H. S., 2017. Development of a bifunctional xylanase-cellulase chimera with enhanced activity on rice and barley straws using a modular xylanase and an endoglucanase procured from camel rumen metagenome. *Applied Microbiology and Biotechnology* volume, 101. , pp. 6929-6939.
63. Ghorai, S. és mtsai., 2010. Enhanced activity and stability of cellobiase (beta-glucosidase: EC 3.2.1.21) produced in the presence of 2-deoxy-D-glucose from the fungus *Termitomyces clypeatus*. *Carbohydr Res.*, 345(8), pp. 1015-1022.
64. Goudédranche, H., Fauquant, J. & Maubois, J.-L., 2000. Fractionation of globular milk fat by membrane microfiltration. *Lait*, 80(1), pp. 93-98.
65. Green, D. W. & Perry, R. H., 2007. *Chemical Engineers' Handbook*. 8 szerk. New York: McGraw-Hill Professiona.
66. Greenlee, L. F. és mtsai., 2009. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research*, 43(9), pp. 2317-2348.
67. Gregg, D. & Saddler, J., 1996. Factors Affecting Cellulose Hydrolysis and the Potential Enzyme Recycle to Enhance the Efficiency on fan Integrated Wood to Ethanol Process. *Biotechnology and Bioengineering*, 51. , pp. 375-383.
68. Hamawand, I. és mtsai., 2017. Waste management in the meat processing industry: Conversion of paunch and DAF sludge into solid fuel. *Waste Management*, 60. , pp. 340-350.
69. Heitner, C., Dimmel, D. & Schmidt, J., 2016. *Lignin and Lignans : Advances in Chemistry*. hely nélkül.:CRC Press.
70. Hengl, N. és mtsai., 2014. A new way to apply ultrasound in cross-flow ultrafiltration: Application. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), pp. 1018-1025.
71. Hermia, J., 1982. Constant pressure blocking filtration law: Application to power law non-Newtonian fluids. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 60. , pp. 183-187.
72. Ho, C.-C. & Zydney, A. L., 2000. A Combined Pore Blockage and Cake Filtration Model for Protein Fouling during Microfiltration. *Journal of Colloid and Interface Science* , 232. , pp. 389-399.

73. <https://myNASAdata.larc.nasa.gov>, . my NASA data. [Online] Available at: <https://myNASAdata.larc.nasa.gov/basic-page/electromagnetic-spectrum-diagram>
74. Hua, L., Y. C., Wu, W. & Ma, H., 2011. Microorganism communities and chemical characteristics in sludge-bamboo charcoal composting system. *Environmental Technology*, 32(6), pp. 663-672.
75. Hughes, D. a. N. W., 1962. Cell disruption by ultrasound. *Science*, 138. , pp. 108-144.
76. Hur, J., Lee, B.-M., Lee, T.-H. & Park, D.-H., 2010. Estimation of Biological Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Combined Sewer Systems Using Synchronous Fluorescence Spectra. *Sensors*, 10(4), pp. 2460-2471.
77. ISO 6060:1989, . Water quality — Determination of the chemical oxygen demand. hely nélk.:ismeretlen szerző
78. Jama-Rodzeńska, A. és mtsai., 2016. e influence of communal sewage sludge on the content of macroelements in the stem of selected clones of willow (*Salix viminalis* L.). *Ecological Engineering*, 87. , pp. 212-217.
79. Jorgensen, H., Kristensen, J. & Felby, C., 2007. Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinery*, 1. , pp. 119-134..
80. Jönsson, L. J., Alriksson, B. & Nilvebrant, N.-O., 2013. Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification. *Biotechnology for Biofuels*, 6(16). .
81. Juang, u.-S., Chen, H.-L. & Chen, Y.-S., 2008. Resistance-in-series analysis in cross-flow ultrafiltration of fermentation broths of *Bacillus subtilis* culture. *Journal of Membrane Science*, 323. , pp. 193-200.
82. Jung, Y. H. & Kim, K. H., 2015. Chapter 3 - Acidic Pretreatment. In: A. Pandey, S. Negi, P. Binod & C. Larroche, szerk. *Pretreatment of Biomass Processes and Technologies*. hely nélk.:Elsevier, pp. 27-50.
83. Karlsson, J., Medve, J. & Tjerneld, F., 1999. Hydrolysis of steam-pretreated lignocellulose Synergism and adsorption for cellobiohydrolase I and endoglucanase II of *trichoderma reesei*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 82. , pp. 243-258.
84. Karmakar, M. & Ray, R., 2011. Current Trends in Research and Application of Microbial Cellulases. *Research Journal of Microbiology*, 6(1), pp. 41-53.
85. Kim, B. & Dale, S., 2004. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy*, 64(4), pp. 361-375.
86. Kim, H. és mtsai., 2017. Enhanced production of xylitol from xylose by expression of *Bacillus subtilis* arabinose:H⁺symporter and *Scheffersomyces stipitis* xylose reductase in recombinant *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*, 107. , pp. 7-14.

87. Kim, J. S., Lee, Y. & Kim, T. H., 2016. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199. , pp. 42-48.
88. Knutsen, J. S. & Davis, R. H., 2004. Cellulase Retention and Sugar Removal by Membrane Ultrafiltration During Lignocellulosic Biomass Hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113-116. , pp. 585-599.
89. Kobayashi, T., Chai, X. & Fujii, N., 1999. Ultrasound enhanced cross-flow membrane filtration. *Separation and Purification Technology*, 17(1), pp. 31-40.
90. Koltuniewicz, A., Field, R. & Arnot, T., 1995. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline. *Journal of Membrane Science*, 102. , pp. 193-207.
91. Kong, Q. és mtsai., 2017. Pollutant removal and microorganism evolution of activated sludge under ofloxacin selection pressure. *Bioresource Technology*, 241. , pp. 849-856.
92. Kontturi, E., Tammelin, T. & Österberg, M., 2006. Cellulose—model films and the fundamental approach. *Chemical Society Reviews*, 35(12). , pp. 1287-1304.
93. Koris, A. & Vatai, G., 2002. Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. *Desalination*, 148. , pp. 149-153.
94. Korzenszky, R., Sembery, P. & Géczi, G., 2013. MICROWAVE MILK PASTEURIZATION WITHOUT FOOD SAFETY RISK. *Potravinarstvo*, 7(1), pp. 45-48.
95. Kraszimir, K., 2016. Enzimek. In: Á. Veronika, szerk. *Orvosi Biokémia (Negyedik, átdolgozott kiadás)*. Budapest: Semmelweis Kiadó, pp. 21-48.
96. Kristensen, G. H., Jørgensen, P. E. & Henze, M., 1992. Characterization of Functional Microorganism Groups and Substrate in Activated Sludge and Wastewater by AUR, NUR and OUR. *Water Science & Technology*, 25(6), pp. 43-57.
97. Kruus, K., Wang, W. K., Ching, J. & Wu, J. H. D., 1995. Exoglucanase activities of the recombinant *Clostridium thermocellum* CelS, a major cellulosome component.. *Journal of Bacteriology*, 177(6), p. 1641–1644.
98. Kuglarz, M., Karakashev, D. & Angelidaki, I., 2013. Microwave and thermal pretreatment as methods for increasing the biogas potential of secondary sludge. *Bioresource Technology*, 134. , pp. 290-297.
99. Kumar, R. & Wyman, C. E., 2009. Effects of cellulase and xylanase enzymes on the deconstruction of solids from pretreatment of poplar by leading technologies. *Biotechnology Progress*, 25. , pp. 302-314.
100. Kyllönen, H. és mtsai., 2006. Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(4), pp. 295-302.

101. Lee, J., Lee, S., Yu, S. & Rhew, D., 2016. Relationships between water quality parameters in rivers and lakes: BOD₅, COD, NBOPs, and TOC. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188. , p. 252.
102. Lee, S. H., Nguyen, H. M., Koo, Y.-M. & Ha, S. H., 2008. Ultrasound-enhanced lipase activity in the synthesis of sugar ester using ionic liquids. *Process Biochemistry*, 43(9), pp. 1009-1012.
103. Li, C., Ma, Y., Li, H. & Peng, G., 2017. A convenient method for the determination of molecular weight cut-off of ultrafiltration membranes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(1), pp. 62-67.
104. Li, S., 2001. *Cavitation of Hydraulic Machinery*. Verlag: Imperial College Press.
105. Liu, L. és mtsai., 2008. Progress in membrane separation enhanced by ultrasound. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 1. .
106. Liu, L. és mtsai., 2019. Promoting hydrolysis of apple pomace by pectinase and cellulase to produce microbial oils using engineered *Yarrowia lipolytica*. *Biomass and Bioenergy*, 126. , pp. 62-69.
107. Luostarinen, S., Luste, S. & Sillanpää, M., 2009. Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant. *Bioresource Technology*, 100(1), pp. 79-85.
108. Luste, S. & Luostarinen, S., 2010. Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge – Effect of hygienization and organic loading rate. *Bioresource Technology*, 101(8), pp. 2657-2664.
109. Maa, Y.-F. & Hsu, C. C., 1999. Performance of Sonication and Microfluidization for Liquid–Liquid Emulsification. *Pharmaceutical Development and Technology*, 4(2), pp. 233-240.
110. Mahamuni, N. N. & Adewuyi, Y. G., 2010. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17. , pp. 990-1003.
111. Martín, C. & Thomsen, A. B., 2007. Wet oxidation pretreatment of lignocellulosic residues of sugarcane, rice, cassava and peanuts for ethanol production. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(2), pp. 174-181.
112. Martínez-Lapuente, L., Guadalupe, Z. & Ayestarán, B., 2017. Effect of egg albumin fining, progressive clarification and cross-flow microfiltration on the polysaccharide and proanthocyanidin composition of red varietal wines. *Food Research International*, 96. , pp. 235-243.
113. Mendis, D., Rosenberg, M. & F. Azam, 2000. A note on the possible electrostatic disruption of bacteria. *IEEE Trans. Plasma Sci*, 28(4), pp. 1304-1306.
114. Menéndez, J. és mtsai., 2010. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1), pp. 1-8.

115. Metaxas, A. C. & Meredith, R. J., 1993. Industrial Microwave Heating. London, UK: Peter Peregrinus Ltd..
116. Mohd Azhar, S. H. és mtsai., 2018. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. *Biochemistry and biophysics reports*, 10. , pp. 52-61.
117. Mores, W. D., Knutsen, J. S. & Davis, R. H., 2001. Cellulase Recovery via Membrane Filtration. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 91-93. , pp. 297-309.
118. Mulder, M., 1992. Basic Principles of Membrane Technology. Germany: Springer-Science+Business Media, B.v. .
119. Muthukumar, S., Kentish, S. E., Stevens, G. W. & Ashokkumar, M., 2006. Application of ultrasound in membrane separation processes: a review. *Reviews in chemical engineering*, 22(3), pp. 155-194.
120. N.Gondrexon, és mtsai., 2015. Intensification of heat and mass transfer by ultrasound: Application to heat exchangers and membrane separation processes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 25. , pp. 40-50.
121. Neyens, E., Baeyens, J. & Creemers, C., 2003. Alkaline thermal sludge hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1-3), pp. 295-314.
122. Plaza, M. és mtsai., 2012. Comprehensive characterization of the functional activities of pressurized liquid and ultrasound-assisted extracts from *Chlorella vulgaris*. *LWT - Food Science and Technology*, 46(1), pp. 245-253.
123. Prade, R. A., 1996. Xylanases: from Biology to BioTechnology. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 13(1), pp. 101-132.
124. Qi, B. és mtsai., 2012. Application of ultrafiltration and nanofiltration for recycling cellulase and concentrating glucose from enzymatic hydrolyzate of steam exploded wheat straw. *Bioresource Technology*, 104. , pp. 466-472.
125. Rai, P. és mtsai., 2006. Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) juice in a stirred continuous mode. *Journal of Membrane Science*, 283(1-2), pp. 116-122.
126. Ralph, J., Lapierre, C. & Boerjan, W., 2019. Lignin structure and its engineering. *Current Opinion in Biotechnology*, 56. , pp. 240-249.
127. Rayaroth, M., Aravind, U. & Aravindakumar, C., 2017. Ultrasound based AOP for emerging pollutants: from degradation to mechanism.. *Environmental Science and Pollution Research* , 24. , p. pages6261–6269.
128. Rehman, M. S. U., Kim, I., Chisti, Y. & Han, J.-I., 2013. Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research* , 30(2), pp. 1391-1410.
129. Rektor, A. & Vatai, G., 2004. Membrane filtration of Mozzarella whey. *Desalination*, 162. , pp. 279-286.

130. Rezaei, H., Ashtiani, F. Z. & Fouladitajar, A., 2011. Effects of operating parameters on fouling mechanism and membrane flux in cross-flow microfiltration of whey. *Desalination*, 274(1-3), pp. 262-271.
131. Rinaldi, R. & Schth, F., 2009. Acid Hydrolysis of Cellulose as the Entry Point into biorefinery schemes. *ChemSusChem*, 2. , pp. 1096-1107.
132. S.Y.Ng, K. és mtsai., 2017. Mechanisms of flux decline in skim milk ultrafiltration: A review. *Journal of Membrane Science*, 523. , pp. 144-162.
133. Saha, B., 2003. Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 30. , pp. 279-291.
134. Saha, M., Eskicioglu, C. & Marin, J., 2011. Microwave, ultrasonic and chemo-mechanical pretreatments for enhancing methane potential of pulp mill wastewater treatment sludge. *Bioresource Technology*, 102(17), pp. 7815-7826.
135. Salehi, F., 2014. Current and future applications for nanofiltration technology in the food processing. *Food and Bioproducts Processing*, 92(2), pp. 161-177.
136. Sales, G., 2012. *Ultrasonic Communication by Animals*. hely nélk.:Springer Science & Business Media.
137. Santos, E. N. és mtsai., 2020. Investigation of the applicability of TiO₂, BiVO₄, and WO₃ nanomaterials for advanced photocatalytic membranes used for oil-in-water emulsion separation. *Asia-Pac J Chem Eng*, pp. 1-15.
138. Sassner, P., Galbe, M. & Zacchi, G., 2008. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials. *Biomass and Bioenergy*, 32. , pp. 422-430.
139. Scherba, G., Weigel, R. M. & W. D. O'brien, J., 1991. Quantitative Assessment of the Germicidal Efficacy of. *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY*, 57(7), pp. 2079-2084.
140. Schnett-Abraham, I., Trommer, E. & Levetzow, R., 1992. Ultrasonics in sterilisation sinks.Applications of ultrasonics on equipment for cleaning and disinfection of knives at the workplace in slaughter and meat cutting plants. *Fleischwirtschaft*, 72. , pp. 864-867.
141. Simon, A. és mtsai., 2000. Low frequency ultrasound to improve dead-end ultrafiltration performance. *Sep. Sci. Technol.*, 35. , pp. 2619-2637.
142. Simon, A. és mtsai., 2000. A comparative study between classical stirred and ultrasonically-assisted dead-end ultrafiltration. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7(4), pp. 183-186.
143. Strathmann, H., 2001. Membrane Separation Processes: CurrentRelevance and Future Opportunities. *AIChE Journal*, 47(5), pp. 7077-1087.
144. Strathmann, H., 2011. *Introduction to Membrane Science and Technology*. 1. szerk. Weinheim: Wiley-VCH.
145. Subhedar, P. B. & Goagate, P. R., 2014. Enhancing the activity of cellulase enzyme using ultrasonic irradiations. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 101. , pp. 108-114.

146. Sun, Y. és mtsai., 2012. Comparison of temperature curve and ablation zone between 915- and 2450-MHz cooled-shaft microwave antenna: Results in ex vivo porcine livers. *European Journal of Radiology*, 81(3), pp. 553-557.
147. Susanto, H., Feng, Y. & Ulbricht, M., 2009. Fouling behavior of aqueous solutions of polyphenolic compounds during ultrafiltration. *Journal of Food Engineering*, 91(2), pp. 333-340.
148. Szabó, G., 1994. A mikrohullámú melegítés hőtranszport modelljének kidolgozása dimenzió analízissel. *Tudományos közlemények*, 17. , pp. 23-30.
149. Szabó, O. E. & Csiszár, E., 2013. The effect of low-frequency ultrasound on the activity and efficiency of a commercial cellulase enzyme.. *Carbohydrate Polymers*, 98(2), pp. 1483-1489.
150. Takashima, M. & Tanaka, Y., 2014. Acidic thermal post-treatment for enhancing anaerobic digestion of sewage sludge. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2(2), pp. 773-779.
151. Terigar, B. G., Balasubramanian, S. & Boldor, D., 2010. An analysis of the microwave dielectric properties of solvent-oil feedstock mixtures at 300–3000 MHz. *Bioresource Technology*, 101(16), pp. 6510-6516.
152. Thuy, N. T. H. & Boontawan, A., 2017. Production of very-high purity succinic acid from fermentation broth using microfiltration and nanofiltration-assisted crystallization. *Journal of Membrane Science*, 524. , pp. 470-481.
153. Tsai, L.-C. és mtsai., 2015. Structures of exoglucanase from *Clostridium cellulovorans*: cellotetraose binding and cleavage. *Acta Crystallogr F Struct Biol Commun*, 71(10), pp. 1264-1272.
154. Vela, M. C. V., Blanco, S. Á., García, J. L. & Rodríguez, E. B., 2008. Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. *Separation and Purification Technology*, 62. , pp. 489-498.
155. Venkatesh, M. & Raghavan, G., 2004. An Overview of Microwave Processing and Dielectric Properties of Agri-food Materials. *Biosystems Engineering*, 88(1), pp. 1-18.
156. Veréb, G. és mtsai., 2020. Intensification of the ultrafiltration of real oil-contaminated (produced) water with pre-ozonation and/or with TiO₂, TiO₂/CNT nanomaterial-coated membrane surfaces. *Environmental Science and Pollution Research*, 27. , p. 22195–22205.
157. Volynets, B., Ein-Mozaffari, F. & Dahman, Y., 2017. Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing. *Green Processing and Synthesis*, 6. , pp. 1-22.
158. W. Ellwart, J., Brettel, H. & Kober, L. O., 1988. Cell membrane damage by ultrasound at different cell concentrations. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 14(1), pp. 43-50.
159. Wang, R. és mtsai., 2016. Effects of inorganic salts on denitrifying granular sludge: The acute toxicity and working mechanisms. *Biores. Techn.*, 204. , pp. 65-70.

160. Wen-qiong, W., Lan-wei, Z., Xue, H. & Yi, L., 2017. Cheese whey protein recovery by ultrafiltration through transglutaminase (TG) catalysis whey protein cross-linking. *Food Chemistry*, 215. , pp. 31-40.
161. White, A. M., Sumerford, S. D., Bryant, E. O. & Lukens, B. E., 1932. Studies in Agitation. *Ind. Eng. Chem.*, 24(10), pp. 1160-1161.
162. Wojciechowska, E., 2005. Application of microwaves for sewage sludge conditioning. *Water Research*, 39(19), pp. 4749-4754.
163. Xiao, K. és mtsai., 2017. Comparison of different treatment methods for protein solubilisation from waste activated sludge. *Water Research*, 122. , pp. 492-502.
164. Xu, Z., Liu, Z., Song, P. & Xiao, C., 2017. Fabrication of super-hydrophobic polypropylene hollow fiber membrane and its application in membrane distillation. *Desalination*, 414. , pp. 10-17.
165. Yang, Q. és mtsai., 2013. Improving disintegration and acidification of waste activated sludge by combined alkaline and microwave pretreatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 91(6), p. 521–526.
166. Yang, Q. és mtsai., 2013. Improving disintegration and acidification of waste activated sludge by combined alkaline and microwave pretreatment. *Proc. Safety Environ. Protect*, 91(6), pp. 521-526.
167. Yu, J., Paterson, N., Blamey, J. & Millan, M., 2017. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of. *Fuel*, 191. , pp. 140-149.
168. Zeman, L. J. & Zydney, A. L., 2017. *Microfiltration and ultrafiltration: Principles and applications*. hely nélkül.:CRC Press.
169. Zhang, M. és mtsai., 2013. A new insight into membrane fouling mechanism in submerged membrane bioreactor: Osmotic pressure during cake layer filtration. *Water REsearch*, 47(8), pp. 2777-2786.
170. Zhang, P., Zhang, G. & Wang, W., 2007. Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation. *Bioresource Technology*, 98(1), pp. 207-210.
171. Zhang, Z. & Zhao, Z. K., 2009. Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Research*, 344(15), pp. 2069-2072.
172. Zheng, Y. és mtsai., 2020. In-situ determination of the observed yield coefficient of aerobic activated sludge by headspace gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1610. , pp. 460-560.

10. A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

1. **Microwave–alkaline treatment for enhanced disintegration and biodegradability of meat processing sludge**
Balázs, Lemmer; Petra, Veszelyovszki-Kovács; Cecilia, Hodúr; Sándor, Beszédes
Desalination And Water Treatment (2017) 98: 130-136. (IF: 1,38, Q2)
2. **The effect of sonication and stirring on ultrafiltration of fermentation broth**
Lemmer, Balázs; Jákói, Zoltán; Gulyás, Nikolett; Kertész, Szabolcs; Beszédes, Sándor; László, Zsuzsanna; Hodúr, Cecilia
Environment Protection Engineering (2020) 46(1). 49-62. (IF:0,812, Q3)
3. **Sonicated Membrane Separation**
Balázs, Lemmer; Szabolcs, Kertész; Gábor, Keszthelyi-Szabó; Kerime, Özel; Cecilia, Hodúr
Progress In Agricultural Engineering Sciences (2018)14: 89-99 (Q3)

EGYÉB FOLYÓIRATCIKKEK

1. Petra, Veszelyovszki Kovács, Lemmer Balázs, Keszthelyi-Szabó Gábor, Hodúr Cecilia, And Beszédes Sándor. 2018. “Application Of Dielectric Constant Measurement In Microwave Sludge Disintegration And Wastewater Purification Processes.” *Water Science And Technology* 77 (9): 2284–2291. (IF: 1,24, Q2)
2. S., Beszédes, Jákói Z., Lemmer B., Czupy I., And Hodúr C. 2020. Detection Of The Efficiency Of Enzymatic Hydrolysis And Fermentation Processes By Dielectric Measurement. *Hungarian Agricultural Engineering* 37: 21–26.
3. Sz.Gulyás, Nikolett, Balázs Lemmer, And Cecilia Hodúr. 2019. “Gabona Italok Ultraszűrésének Vizsgálata Hermia Modellel.” *Membrántechnika És Ipari Biotechnológia* 10 (1): 2–9.
4. Beszédes, Sándor, Balázs Lemmer, Gábor Keszthelyi-Szabó, And Cecilia Hodúr. 2018. “Effect Of Microwave Assisted Alkali And Acidic Pretreatment On The Biodegradability Of Dairy Sludge.” *Hungarian Agricultural Engineering* (34): 35–38.
5. Sándor, Beszédes, Jákói Zoltán, Lemmer Balázs, And Hodúr Cecilia. 2018. “Enhanced Biodegradability Of Dairy Sludge By Microwave Assisted Alkaline And Acidic Pre-Treatments.” *Review On Agriculture And Rural Development* 7 (1–2): 92–97.
6. Balázs, Lemmer, Hodúr Cecilia, And Beszédes Sándor. 2017. “Continuously Flow Microwave Pre-Treatment For Enhanced Anaerobic Biodegradability Of Dairy Industry Sludge.” *Ijoear: International Journal Of Environmental & Agriculture Research* 3 (6): 12–18.

7. Lemmer, Balázs, And Nikolett Szpisják-Gulyás. 2017. "Membrán Eltömődés Modellezése." *Membrántechnika És Ipari Biotechnológia* 8 (3): 34–41.
8. Kübra, Keçeci, Lemmer Balázs, Kertész Szabolcs, Keszthelyi-Szabó Gábor, László Zsuzsanna, And Hodúr Cecilia. 2015. "The Effect Of The Implementation Of Ultrasound In Enzyme Separation." *Review Of Faculty Of Engineering Analecta Technica Szegedinensia* 9 (2): 34–41.
9. Lemmer, Balázs, Keceri Kübra, Szabolcs Kertész, László Zsuzsanna, And Cecilia Hodúr. 2015. "Szonikációval Segített Enzim-Visszanyerés." *Membrántechnika És Ipari Biotechnológia* 6 (3): 42–51.
10. Marietta, Ábel, Drenda Kinga, Lemmer Balázs, Beszédes Sándor, Keszthelyi-Szabó Gábor, And Hodúr Cecilia. 2015. "Combined Pre-Treatment For Saccharification." *Acta Technica Corviniensis – Bulletin Of Engineering* 8 (4): 111–114.
11. S, Beszédes, Veszelo vszki P, Lemmer B, Ludányi L, Keszthelyi-Szabó G, And Hodúr C. 2015. "Correlation Between Dielectric Properties And Aerobic Biodegradability Of Meat Processing Sludge." *Hungarian Agricultural Engineering* (28): 44–47.
12. Sándor, Beszédes, Tachon Aurelie, Lemmer Balázs, Ábel Marietta, Szabó Gábor, And Hodúr Cecilia. 2012. "Bio-Fuels From Cellulose By Microwave Irradiation." *Annals Of Faculty Of Engineering Hunedoara - International Journal Of Engineering* 10 (2): 43–48.

KONFERENCIAKÖZLEMÉNYEK

1. Lemmer, Balázs, Zoltán Jákói, Sándor Beszédes, Imre Czupy, Dávid Somfai, And Cecilia Hodúr. 2019. "Lignocellulóz Hidrolizátumok Membránszeparációja." In *Iii. Ring – Fenntartható Nyersanyag-Gazdálkodás - Iii. Sustainable Raw Materials Konferenciakötet - Proceedings*, 225–230.
2. Lemmer, Balázs, Zoltán Jákói, Márk Stefán, József Deák, And Cecilia Hodúr. 2019. "Cellulózfermentumok Szeparációja Membrántechnikával." In *Xxi. Századi Vízgazdálkodás A Tudományok Metszéspontjában*, 128–133.
3. Balázs, Lemmer, Kertész Szabolcs, Keszthelyi-Szabó Gábor, Özel Kerime, And Hodúr Cecilia. 2016. "Sonicated Membrane Separation." In *Proceedings Of 1st International Conference On Biosystems And Food Engineering*. 8 p.
4. Bányai, Gréta, Nikolett Gulyás, Balázs Lemmer, Zoltán Jákói, And Cecilia Hodúr. 2019. "Ultrahangos Előkezelés Hatása Az Enzimkinetikára." In *Xxi. Századi Vízgazdálkodás A Tudományok Metszéspontjában*, 10–15.
5. Beszédes, Sándor, Zoltán Jákói, Balázs Lemmer, Viktória Papp, Andrea Vágvölgyi, Laura Haranghy, Sándor Nagy, And Cecilia Hodúr. 2019. "Szennyvíz És Iszap Szervesanyagfrakciók Biológiai Hasznosíthatóságának Fokozása Mikrohullámú Eljárásokkal." In *Iii. Ring – Fenntartható Nyersanyag-Gazdálkodás - Iii. Sustainable Raw Materials Konferenciakötet - Proceedings*, 57–64.

6. Czakó-Vér, Klára, Csilla Zsuzsanna Szörös, Erzsébet Suhajda, Dávid Somfai, Balázs Lemmer, Kovács Anita Dolgosné, And Ernő* Dittrich. 2019. "Szennyvíziszap És Élelmiszeripari Hulladék Biogáz Szubsztrátként Való Hasznosításának Tesztelése Oxitop Reaktorban." In *Iii. Ring – Fenntartható Nyersanyag-Gazdálkodás - Iii. Sustainable Raw Materials Konferenciakötet - Proceedings*, 255-260.
7. Jákói, Zoltán, Balázs Lemmer, Cecilia Hodúr, Andrea Vágvölgyi, Ernő Dittrich, And Sándor Beszédes. 2019. "Vízszennyező Anyagok Lebontása Mikrohullámmal Intenzifikált Fenton-Reakció Alkalmazásával." In *Iii. Ring – Fenntartható Nyersanyag-Gazdálkodás - Iii. Sustainable Raw Materials Konferenciakötet - Proceedings*, 78–83.
8. Ördög, Dorottya, Zoltán Jákói, Balázs Lemmer, And Cecilia Hodúr. 2019. "Cukoroldatok Fermentálása." In *Xxi. Századi Vízgazdálkodás A Tudományok Metszéspontjában*, 165–170.
9. Sándor, Beszédes, Jákói Zoltán, Tanács Rebeka, Szalay Dóra, Lemmer Balázs, And Hodúr Cecilia. 2019. "Application Of Dielectric Measurements In Sludge Utilization Process." In *Ii. Sustainable Raw Materials Conference Book - International Project Week And Scientific Conference*, 283–286.
10. S., Beszédes, Jákói Z., Lemmer B., Czupy I., And Hodúr C. 2019. "Detection Of The Efficiency Of Enzymatic Hydrolysis And Fermentation Processes By Dielectric Measurement." In *Synergy - Engineering, Agriculture And Green Industry Innovation : Papers Of The Vi. International Conference Of Cigr Hungarian National Committee And The Szent István University, Faculty Of Mechanical Engineering And The Xxxix. R&D Conference Of Hungarian Academy Of Sciences, Committee Of Agricultural And Biosystems Engineering Gödöllő, Hungary, 4 – 6. November 2019 (Electronical Issue)*. 6p
11. Somfai, Dávid, László Bicsák, Klára Czakó-Vér, Erzsébet Suhajda, Dániel Kósa, Balázs Lemmer, Kovács Anita Dolgosné, And Ernő Dittrich. 2019. "Szennyvíziszap Szubsztráttal Üzemelő Biogáz Üzem Fermentációs Folyamatainak Jellemzése Dehidrogenáz Enzim Aktivitás Alapján." In *Iii. Ring – Fenntartható Nyersanyag-Gazdálkodás - Iii. Sustainable Raw Materials Konferenciakötet - Proceedings*, 242-248
12. Sz.Gulyás, Nikolett, Balázs Lemmer, Dávid Somfai, A.Tahir Chenar, And Cecilia Hodúr. 2019. "Makardij Modell Alkalmazása Ultraszűrés Jellemzésére." In *Ii. Sustainable Raw Materials Conference Book - International Project Week And Scientific Conference*, 281–286.
13. Szpisják-Gulyás, Nikolett, Balázs Lemmer, Imre Czupy, And Cecilia Hodúr. 2019. "Ultraszűrés Modellezése." In *Xxi. Századi Vízgazdálkodás A Tudományok Metszéspontjában*, 213–218.
14. Zoltán, Jákói, Lemmer Balázs, Beszédes Sándor, And Hodúr Cecilia. 2018. "Comparison Of The Efficiency Of Microwave Assisted Acidic- And Alkaline Pretreatment On The Aerobic And Anaerobic Biodegradability Of Sludge." In *Researched Risk Factors Of Food Chain*, 83–86.

15. Sándor, Beszédes, Lemmer Balázs, Keszthelyi-Szabó Gábor, And Hodúr Cecilia. 2017. "Effect Of Microwave Assisted Alkali And Acidic Pre-Treatment On The Biodegradability Of Dairy Sludge." In *Synergy - Engineering, Agriculture And Green Industry Innovation*. 5p.
16. Sándor, Beszédes, Lemmer Balázs, Jákói Zoltán, Keszthelyi-Szabó Gábor, And Hodúr Cecilia. 2017. "Detection Of Sludge Disintegration Process By Dielectric Constant Measurement." In *Proceedings Of The 23rd International Symposium On Analytical And Environmental Problems*, 512–516.
17. S, Beszédes, Kertész Sz, Lemmer B, Kovács I, Keszthelyi-Szabó G, And Hodúr C. 2017. "Dielectric Constant Measurements In Wastewater Treatment Processes." In *Conference Proceedings Of 9th Eastern European Young Water Professionals Conference*, 382–389.
18. Beszédes, S, P Veszelo vszki, B Lemmer, L Ludányi, G Keszthelyi-Szabó, And C Hodúr. 2015. "Correlation Between Dielectric Properties And Aerobic Biodegradability Of Meat Processing." In *"Synergy Engineering, Agriculture, Waste Management And Green Industry Innovation,"* 6p.

ELŐADÁSOK, POSZTEREK

1. B., Lemmer, Bányai G., Gulyás N., Beszédes S., And Hodúr C. 2019. "Modelling Of Ultrasound-Aided Enzymatic Degradation Of Lignocellulosic Biomass." In *"Synergy - Engineering, Agriculture And Green Industry Innovation" : Abstracts Of The Vi. International Conference Of Cigr Hungarian National Committee And The Szent István University, Faculty Of Mechanical Engineering And The Xxxix. R&D Conference Of Hungarian Academy Of Sciences, Committee Of Agricultural And Biosystems Engineering, Gödöllő, Hungary, 4 – 6. November 2019.,* 71–71.
2. Lemmer, Balázs, Sándor Beszédes, Imre Czupy, And Cecilia Hodúr. 2019. "Lignocellulóz Tartalmú Biomassza Biológiai Hasznosítása Mikrohullámú Energiaközléssel Intenzifikált Eljárással." In *Műszaki, Technológiai És Gazdasági Kihívások A 21. Században Című Konferencia*, P28–P28.
3. Lemmer, Balázs, Zoltán Jákói, Dorottya Ördög, Sándor Beszédes, And Cecilia Hodúr. 2019. "Biomassza Alapú Fermentumok Hasznosítása Az Etanolfermentációban Biomass-Based Fermentation Liquids In Ethanol Fermentation." In *25th International Conference On Chemistry = Xxv. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, 95–95.
4. Balázs, Lemmer, Szpisják-Gulyás Nikolett, Jákói Zoltán, Bányai Gréta, Beszédes Sándor, And Hodúr Cecilia. 2018. "Enzyme Recovery From Real Fermentation Broth." In *Book Of Abstracts - International Conference On Science, Technology, Engineering And Economy (Icostee 2018)*, 61–61.
5. Balázs, Lemmer, Jákói Zoltán, Erdeg Doroca, Beszédes Sándor, Keszthelyi-Szabó Gábor, And Hodúr Cecilia. 2018. "Ethanol From Concentrated Broth." In *2nd International Conference On Biosystems And Food Engineering In Memory Of Professor András Fekete*.

6. Beszédes, Sándor, Balázs Lemmer, Zoltán Jákói, Andrea Vágvölgyi, Gábor Keszthelyi-Szabó, And Cecilia Hodúr. 2018. "Application Of Microwave Treatments And Dielectric Measurements In Wastewater And Sludge Utilization Processes." In *Book Of Abstracts - International Conference On Science, Technology, Engineering And Economy (Icostee 2018)*, 40–40.
7. Lemmer, B., N. Szpisják-Gulyás, D. Ördög, J. Csanádi, And C. Hodúr. 2018. "Szonikáció És Enzimkezelés Hatása A Savófehérjék Biológiai Aktivitására = The Effect Of Proteolysis And Sonication On The Biological Activity Of Whey Protein." In *Xxxvii. Óvári Tudományos Napok "Fenntartható Agrárium És Környezet Az Óvári Akadémia 200 Éve – Múlt, Jelen, Jövő" Összefoglalói*, 199–199.
8. Lemmer, Balázs, Nikolett Szpisják-Gulyás, Zoltán Jákói, Szabolcs Kertész, And Cecilia Hodúr. 2018. "Makardij-Modell Fermentlevek Ultraszűrésénél = Makardij-Model Of Ultrafiltered Fermentation Liquids." In *Xxiv. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, 104–104.
9. Balazs, Lemmer, Kertesz Szabolcs, Beszedes Sandor, Laszlo Zsuzsanna, And Hodur Cecilia. 2017. "Enzyme Recovery From Tobacco Fermentation Liquids." In *3rd International Conference On Food And Biosystems Engineering*, 55–55.
10. B, Lemmer, Gulyás N, Beszédes S, László Zs, Keszthelyi-Szabó G, And Hodúr C. 2017. "Ultrasound Assisted Ultrafiltration In Enzyme Separation." In *"Synergy - Engineering, Agriculture And Green Industry Innovation,"* 64–64.
11. B, Lemmer, Jákói Z, Beszédes S, Keszthelyi-Szabó G, And Hodúr C. 2017. "Microwave Enhanced Enzymatic Hydrolysis Of Corncob Residues." In *"Synergy - Engineering, Agriculture And Green Industry Innovation,"* 28–28.
12. Lemmer, Balázs. 2017. "Makardij-Modell Fermentlevek Szűrésénél." In *Műszaki, Technológiai És Gazdasági Kihívások A 21. Században*.
13. Lemmer, Balázs, Nikolett Szpisják-Gulyás, And Cecilia Hodúr. 2017. "Makardij Modell A Membránszeparációnál." In *Xxiii. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, 104–104.
14. Balázs, Lemmer, Kerényi Gábor, Kertész Szabolcs, And Hodúr Cecilia. 2016. "Fehérje Elválasztás Ultrahanggal Segített Membránszűréssel." In *Műszaki Kémiai Napok 2016*, 159–160.
15. Balázs, Lemmer, Paczuk Nikolett, Csanádi József, Szélpál Szilárd, And Hodúr Cecília. 2016. "Separation Of Whey Proteins." In *International Conference On Science And Technique Based On Applied And Fundamental Research (Icostaf'16)*, 31b.
16. Balázs, Lemmer, Lénárt Petra, Keszthelyi-Szabó Gábor, And Hodúr Cecília. 2016. "Enzyme Saving By Membrane Techniques." In *International Conference On Science And Technique Based On Applied And Fundamental Research (Icostaf'16)*, 31a–31a.
17. B., Lemmer, Farkas D., Kerényi G., Beszédes S., László Zs., Keszthelyi-Szabó G., And Hodúr C. 2016. "Ultrasound Assisted Ultrafiltration In Enzyme Separation." In *Permea - Internatinal Conference On Membrane Processes*, 171–171.

18. Lemmer, B, Sz Kertész, Kerime Ö, Zs László, And C Hodúr. 2016. "Enzimszeparáció Valós Fermentlé Mátrixból." In *Xxxvi. Óvári Tudományos Nap*, 62–63.
19. Lemmer, B, S Beszédes, G Keszthelyi-Szabó, And C Hodúr. 2015. "Microwave Pre-Treatment For Biofuels." In *"Synergy Engineering, Agriculture And Green Industry Innovation,"* 60–60.
20. Lemmer, Balázs. 2013. "Lignocellulóz Tartalmú Hulladékokból Történő Bioetanol Előállítás Intenzifikálása Termikus Előkezelésekkel." In *Xxxi. Országos Tudományos Diákköri Konferencia Agrártudományi Szekció. Pályaművek Összefoglalói*, 197–197.
21. Lemmer, Balázs 2012. "Lignocellulóz Tartalmú Hulladékokból Történő Bioetanol Előállítás Intenzifikálása Termikus Előkezelésekkel." In *Xix. Országos Méte Tudományos Diákköri Konferencia*, 89–89.

11. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetemet szeretném kifejezni első sorban témavezetőimnek, Prof. Dr. Hodúr Cecilia intézetvezető egyetemi tanárnak, a disszertációm megírása során nyújtott segítségével, továbbá Dr. Beszédes Sándor főiskolai docensek, aki a szakmai munkámat a kezdetektől támogatta és jelentős segítséget nyújtott a kísérleti munkám tervezésében, értékelésében. Köszönöm Prof. Dr. Keszthelyi-Szabó Gábor egyetemi tanárnak, hogy a Folyamatmérnöki Intézetben folyó kutatási munkákban részt vehettem 2010 óta.

Külön köszönet illeti Szpisják-Gulyás Nikolett és Jákói Zoltán tanszéki mérnököket, akik segítségével a mindennapok feladatait tették könnyebbé, sokszor vidámabbá is.

Szeretném megköszönni továbbá Dr. László Zsuzsának, Pappné Dr. Sziládi Katalinnak Dr. Veréb Gábornak, Dr. Kertész Szabolcsnak és Veszeloyszki Petrának, Kovács Ildikónak, és az SZTE Mérnöki Kar többi munkatársának, hogy hozzájárultak munkám sikeréhez hasznos tanácsaikkal, segítségével.

Köszönetet mondok a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH, K115691, és az EFOP-3.6.2-16-2017-00010 azonosító számú „Fenntartható nyersanyag-gazdálkodás tematikus hálózat fejlesztése – RING 2017, valamint Az Új Nemzeti Kiválóság Program UNKP-18-3-IV-SZTE-29 számú projekteknek a kutatómunkám során és eredményeim bemutatásában nyújtott pénzügyi támogatásért.