

**Szennyvizek és folyékony halmazállapotú
melléktermékek környezetterhelésének csökkentése
membránszeparációs eljárásokkal**

Ph.D. értekezés

Kertész Szabolcs

Témavezetők:

Dr. Hodúr Cecilia

egyetemi tanár, PhD

Dr. Szabó Gábor György

egyetemi tanár, az MTA Doktora

Környezettudományi Doktori Iskola
SZTE TTIK

2011
SZEGED

Tartalomjegyzék

JELMAGYARÁZAT	4
BEVEZETÉS	7
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	9
1.1. Az ipari szennyvizek jellemzői.....	9
1.2. Detergensok jellemzői és környezeti hatásai	10
1.2.1. A kritikus micellaképző koncentráció jelentősége	11
1.3. Élelmiszeripari szennyvizek	12
1.3.1. A tejipari szennyvizek jellemzése és a kibocsátási határértékek.....	12
1.4. A bogyós gyümölcsök melléktermékei.....	14
1.5. A membránszeparáció.....	15
1.5.1. A membránszeparációs eljárások jellemzése	15
1.5.2. Előnyök, hátrányok.....	16
1.5.3. A membránok szerkezete, csoportosítása	17
1.5.4. A membrános műveletek mérőszámai.....	19
1.6. Nyomáskülönbségen alapuló eljárások.....	21
1.6.1. Mikroszűrés	21
1.6.2. Ultraszűrés	22
1.6.3. Nanoszűrés	23
1.6.4. Fordított ozmózis	24
1.7. Membránszeparációs eljárások terjedése Magyarországon.....	25
1.8. A membránszeparáció matematikai modellezése.....	26
1.8.1. Ellenállás-modell	26
1.8.2. Anyagátadási-modell	28
1.8.3. Ozmózisnyomás-modell	30
1.9. A membránok eltömődése és csökkentésének lehetőségei	32
1.9.1. Eltömődési index	32
1.9.2. Eltömődés csökkentése a modul kialakítással	33
1.9.3. Az eltömődés csökkenése ózonos előkezeléssel	34
1.9.4. Vibráció alkalmazása a polarizációs réteg csökkentésében	35
CÉLKITŰZÉS	37
2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	39

2.1. Felhasznált szennyvizek és folyékony halmazállapotú melléktermékek	39
2.2. Kísérleti berendezések és mérési, vizsgálati módszerek.....	41
2.2.1. Membránszűrő berendezések	41
Micellaképződéssel elősegített ultraszűrő berendezés	41
DDS és Millipore berendezések	42
3DTA laboratóriumi berendezés	43
Vibrációs membránszűrő berendezés	45
2.2.2. Ózongenerátor	46
2.2.3. További berendezések	46
Kémiai oxigénigény meghatározása	46
Biokémiai oxigénigény meghatározása	47
Vezetőkéesség- és pH meghatározása	48
Száranyag-tartalom meghatározás	48
Cink-tartalom meghatározás	48
Pektin-tartalom meghatározás	48
Nátrium-dodecil-szulfát-tartalom meghatározás	48
Butanol-tartalom meghatározás	48
CL80 detergens meghatározás	49
2.2.4. Statisztikai programok	49
2.2.5. Membránok tisztítása.....	50
3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	51
3.1. A membránszűrés hatékonyságát befolyásoló tényezők vizsgálata	51
3.1.1. A kritikus micellaképző koncentráció értékek	51
A NaDS koncentráció hatásának vizsgálata a <i>CMC</i> értékekre	52
Az elektrolit hatása a <i>CMC</i> értékekre	52
A hőmérséklet hatásának vizsgálata a <i>CMC</i> értékekre	54
3.1.2. Az ultraszűrés hatékonyságát befolyásoló tényezők	54
Fluxusok	57
Cink visszatartások	58
Membrán eltömődés vizsgálata	59
3.1.3. Nanoszűrés hatékonyságát befolyásoló tényezők	60
Nanoszűrés vizsgálata detergens modell oldatokkal	60
A fluxusok értékeinek alakulása	60
Az eltömődési indexek hatása	62
A detergens visszatartási értékek alakulása	64
3.2. Nanoszűrés és fordított ozmózis alkalmazása gyümölcs préslepenyekből extrahált levek sűrítésére	67
3.3. Pirosribizlilé extraktumok nanoszűréssel történő besűrítési folyamatának matematikai modellezése	71
3.4. Ózonos kezelések hatása a membránszűrés hatékonyságára	74
3.4.1. Vízfolyás értékeire normalizált fluxusok ANOVA eredményei	77
3.4.2. Eltömődési ellenállások	78
3.4.3. Visszatartási értékek	80
3.4.4. Valós szennyvizek vizsgálata	81
3.4.5. Biológiai bonthatóság változása az ózonkezelések hatására	84

3.5. Vibráció alkalmazása a membránszűrés során	87
3.5.1. Vibráció hatására bekövetkező fluxus növekedések	87
3.5.2. Eltömődési indexek és az ellenállások meghatározása.....	88
3.5.3. A vibráció amplitúdójának hatása a fluxusokra	90
3.5.4. A vibráció hatása a visszatartási értékekre	91
3.5.5. Fajlagos energiaigények összehasonlítása.....	92
V. Vibrációs membránszűrésekkel kapcsolatos új tudományos eredmények	97
3.6. Költségbecslés	99
3.6.1. Üzemi méretű vibrációs nanoszűrő berendezés költségének becslése	99
4. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	103
5. IRODALOMJEGYZÉK	104
6. ÖSSZEFOGLALÁS	118
SUMMARY	122
A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK	125
A DOKTORI TÉMÁJÁBAN MEGJELENT EGYÉB KÖZLEMÉNYEK	126

JELMAGYARÁZAT

<i>3DTA</i>	laboratóriumi membránszűrő berendezés	
<i>a</i>	az ozmózisnyomás modellben szereplő állandó	
<i>A</i>	vibrációs amplitúdó a membrán-modul peremén	[m]
<i>A'</i>	aktív membránfelület	[m ²]
<i>A_{mod.}</i>	modulok szűrőfelülete	[m ²]
<i>b</i>	bírságtétel	[Ft/év]
<i>B</i>	az egy évre fizetendő bírság a szennyezőanyag mennyiség után	[kg/év]
<i>BOI</i>	biokémiai oxigénigény	[mg l ⁻¹]
<i>BF</i>	tervezett biztonsági faktor	[%]
<i>c_B</i>	betáplált oldat koncentrációja	
<i>c_e</i>	az engedélyben szereplő, engedélyezett határérték	
<i>c_F</i>	oldat koncentráció a főáramban	
<i>c_P</i>	a polarizációs rétegben kialakuló koncentráció	
<i>CL80</i>	felületaktív anyag, anionos detergens	
<i>CMC</i>	(critical micelle concentration) kritikus micellaképző koncentráció	
<i>c_S</i>	a sűrítmény koncentráció értéke	
<i>c_{SZ}</i>	a szűrlet oldalon kialakuló koncentráció érték	
<i>c_t</i>	a ténylegesen mért koncentrációk éves átlaga	
<i>c_{tiszt.}</i>	tisztító oldat koncentrációja	[%]
<i>D</i>	diffúziós tényező	[m ² s ⁻¹]
<i>E</i>	ellenionok kötődésének mértéke	
<i>e</i>	fajlagos energiaigény	[kWhm ⁻³]
<i>ea</i>	elosztói alapidj	[Ft/csatl.pont/év]
<i>et</i>	elosztói teljesítménydíj	[Ft/kW/év]
<i>ef</i>	elosztói forgalmi díj	[Ft/kWh]
<i>eme</i>	elosztói meddő energia díj	[Ft/kVArh]
<i>e_{NV}</i>	vibráció nélküli szűrési fajlagos energiaigény	[kWhm ⁻³]
<i>e_V</i>	vibráció melletti szűrési fajlagos energiaigény	[kWhm ⁻³]
<i>ev</i>	elosztói veszteség díj	[Ft/kWh]
<i>E</i>	ellenionok kötődésének mértéke	[-]
<i>EC_{napi}</i>	napi energiaigény ára	[Ft/nap]
<i>ED_{sziv.}</i>	szivattyú energiaigénye	[kW]
<i>ED_{total}</i>	összes energiaigény	[kW]
<i>EDTA</i>	etiléndiamin-tetraecetsav	
<i>ED_{vibr.}</i>	vibrációs energiaigény	[kW]
<i>F</i>	vibrációs frekvencia	[Hz]
<i>J</i>	permeátum fluxus	[lm ⁻² h ⁻¹]
<i>J/J_V</i>	relatív fluxus	
<i>J₀</i>	kezdeti fluxus	[lm ⁻² h ⁻¹]
<i>J_{áll.}</i>	szennyvíz szűrések során állandósult fluxus értéke	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
<i>J_{átl.}</i>	tesztek átlagfluxusa	[lm ⁻² h ⁻¹]
<i>J_{norm..}</i>	nyomásra normalizált fluxus értékek	[lm ⁻² h ⁻¹ MPa ⁻¹]
<i>J_{terv.}</i>	tervezett fluxus	[lm ⁻² h ⁻¹]
<i>J_V</i>	a vibráció melletti fluxusok	[lm ⁻² h ⁻¹]
<i>J_{VN}</i>	a vibráció alkalmazása nélküli fluxusok	[lm ⁻² h ⁻¹]
<i>J_{VE}</i>	desztillált vizes fluxusok a szennyvízszűrések előtt tiszta membránnal	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]

J_{VU}	desztillált vizes fluxusok a szennyvízszűrések után eltömődött pórusú membránnal	$[m^3 m^{-2} s^{-1}]$
k	eltömődési index	$[-]$
k'	anyagátadási együttható	$[m^2 s^{-1}]$
KOI	kémiai oxigénigény	$[mg l^{-1}]$
$LT_{membr.}$	membránok élettartalma	$[év]$
mI	préslepényből extrahált pirosribizlilé melléktermék	
$MEUF$	(Micellar-Enhanced UltraFiltration) micellaképződéssel elősegített ultraszűrés	
$MC_{évi}$	évi membráncsere költség	$[Ft/év]$
$MC_{mod.}$	a membráncsere költsége egy modulra	$[Ft]$
MC_{napi}	napi membráncsere költség	$[Ft/nap]$
MC_{total}	membráncsere költségek az összes modulra vonatkoztatva	$[Ft]$
M_f	a határérték felett kibocsátott szennyezőanyag éves mennyisége	
MF	mikroszűrés	
n	anyagi állandó	
$n_{mod.}$	szükséges modul szám	$[db]$
$NaDS$	nátrium-dodecil-szulfát	
$NaOH$	nátrium-hidroxid	
NF	nanoszűrés	
$NF1$	poliamid 0,3 m ² felületű spiráltekerics membrán	
$NF2$	kompozit 0,0156 m ² felületű <i>DL</i> lapmembrán	
$NMWL$	(Nominal Molecular Weight Limit) membr. névleges vágási értéke	$[Da]$
q_{Vbe}	betáplált szennyvíz térfogat	$[m^3/nap]$
R	visszatartási érték	$[%]$
R'	az egyetemes gázállandó	$[J (kmolK)^{-1}]$
R_1	membrán külső sugara a <i>VSEP</i> berendezés moduljában	$[m]$
R_2	membrán belső sugara a <i>VSEP</i> berendezés moduljában	$[m]$
R_M	membrán saját hidrodinamikai ellenállása	$[m^{-1}]$
RO	fordított ozmózis	
ROI	poliamid 0,18 m ² felületű <i>ACM2</i> lapmembrán	
$RO2$	kompozit 0,0156 m ² felületű <i>SG</i> lapmembrán	
R_p	polarizációs réteg okozta ellenállás	$[m^{-1}]$
R_T	teljes vagy összes ellenállás	$[m^{-1}]$
R_F	pórusos eltömődés által okozott ellenállás	$[m^{-1}]$
S/M	detergens és a nehézfémion koncentrációjának aránya	
t	membránszűrés ideje	$[h]$
$t_{tiszt.}$	tisztítások közti időtartam	$[h]$
TMP	(TransMembrane Pressure) a membrán két oldala közti nyomáskülönbség	$[MPa]$
TSS	(Total Soluble Solid) szárazanyag-tartalom	$[°Brix]$
UF	ultraszűrés	
V_B	betáplált anyag térfogata	$[m^3]$
VEH	vibrációs energia hatékonyság	$[%]$
$v_{kev.}$	keverési fordulatszám	$[s^{-1}]$
$VOCs$	(Volatile Organic Compounds) illékony szerves vegyületek	
VRR	(Volume Reduction Ratio) sűrítési arány	
$VSEP$	(Vibratory Shear-Enhanced Processing) vibrációs membránszűrő berendezés	
V_{SZ}	szűrlet térfogata	$[m^3]$
$V_{tiszt.}$	tisztító oldat térfogata modulonként	$[l]$
Y	kihozatal	$[%]$

β	koncentráció polarizációs koefficiens	
δ	hidrodinamikai határréteg vastagsága	[m]
$\Delta\pi$	ozmotikus nyomáskülönbség	[Pa]
$\Delta\pi_S$	sűrítmény oldali ozmózis nyomáskülönbség	[Pa]
$\Delta\pi_{SZ}$	szűrlet oldali ozmózis nyomáskülönbség	[Pa]
η_R	pirosribizlilé dinamikai viszkozitása	[Pas]
η_{RSZ}	a pirosribizlilé szűrletének dinamikai viszkozitása	[Pas]
$\eta_{sziv.}$	szivattyú hatásfoka	[-]
η_{SZV}	szennyvíz viszkozitása	[Pas]
η_{SZ}	szűrlet viszkozitása	[Pas]
η_{VM}	vibrációs motor hatásfoka	[-]
η_V	víz viszkozitása	[Pas]
ν	kinematikai viszkozitás	[m ² s ⁻¹]
π_{CSZ}	a szűrlet oldal koncentrációjának ozmotikus nyomása	[Pa]
π_{CS}	a sűrítmény oldal koncentrációjának ozmotikus nyomása	[Pa]
π_{CP}	polarizációs réteg ozmotikus nyomása	[Pa]
γ_{max}	maximum nyíró feszültség	[s ⁻¹]
γ	átlagos nyíró feszültség	[s ⁻¹]

BEVEZETÉS

A globális környezeti problémák megoldásán belül a vízminőség-védelem, az elmúlt évtizedben egyre hangsúlyosabb szerepet kap. A tiszta, iható víz kincs, érték a világon mindenütt. Csökkenő vízkészleteink és vízforrásaink szennyeződése miatt annak minden formáját óvni kell. A felszíni és a felszín alatti vizeinkbe, gyakran nagy mennyiségben kerülnek az élővilágra és környezetre ártalmas anyagok vagy azok származékai. Mind a kommunális-, mind az ipari vízellátási és szennyvízkezelési rendszerek esetében törekednek a víztakarékos üzemeltetésre, ezért egyre nagyobb jelentősége van az elhasznált vizek minél nagyobb arányú tisztításának, visszaforgatásának. A különböző termelői és fogyasztói helyeken keletkező szennyvizek összegyűjtéséről, elvezetéséről és kezeléséről gondoskodni kell az emberi egészség és a környezetünk védelme érdekében.

Napjainkban a környezettudatosság és a fenntarthatóság a figyelem középpontjába került, ami új követelményeket támaszt az iparban és a szennyvíztisztítás gyakorlatában is. Növekvő igény mutatkozik a szennyvíztisztítás magasabb technológiai színvonalára, az alacsonyabb költségű, energiatakarékos megoldások és tisztább technológiák alkalmazására.

Az Európai Unió Országokban, így Magyarországon is, az egyre szigorodó egységes környezetvédelmi jogszabályok a szennyvíztisztításban megkövetelik a keletkezett szennyvizek (és melléktermékek) szennyezőanyag tartalmának a befogadóba eresztés előtti csökkentését. A különböző ipari szennyvízkezelési technológiákban világviszonylatban is, egyre szélesebb körben alkalmazzák a membránszeparációs műveleteket, kitűnő leválasztó képességük és gazdaságosságuk miatt. Ezek az eljárások környezetbarát megoldások, miután a membránszűrési technológia, valamint az alkalmazott membrán típusának megfelelő megválasztásával, a kezelési eljárásokban felhasznált vegyi anyagok mennyisége csökkenthető, illetve egyes esetekben nélkülözhetővé válnak. A nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárások közül az ultraszűrés (*UF*), nanoszűrés (*NF*) és a fordított ozmózis (*RO*) alkalmazása egyes iparágakban újdonságnak számít. Ma már egyre szélesebb körben alkalmazzák ezeket az eljárásokat a különböző eredetű szennyvizek tisztítására.

Doktori értekezésem célja szennyvizek és folyékony halmazállapotú melléktermékek környezetterhelésének csökkentése membránszeparációs eljárásokkal. A szigorú határértékek betartása miatt a membránszeparációs eljárások használata gyakran

megkívánja a különböző előkezelések alkalmazását is. Európában és Magyarországon számos területén jelentős problémát okoz a magas szerves anyag tartalommal terhelt szennyvizek befogadóba (élővízbe és/vagy csatornába) eresztése. A 2001-ben és 2006-ban kialakított és máig is érvényben lévő szabványok a csatornába eresztés esetén 1200 g/m^3 -t és az élővízbe eresztés esetén pedig az általános határértékként 150 g/m^3 dikromátos oxigénfogyasztást engedélyeznek kémiai oxigénigény küszöbértékeként.

Kísérleteimhez a vizsgálati 'alapanyagot' különböző szennyvizekből és ipari melléktermékekből választottam, hogy minél alaposabb tudományos ismeretet szerezzek a membránszeparációs technológiák ilyen célú felhasználhatóságáról és alkalmazhatóságáról. Munkám során vizsgáltam nehézfém-tartalmú modell szennyvizet, élelmiszeripari szennyvizeket (tejipari modell) és tejipari szennyvizet és folyékony halmazállapotú melléktermékként pirosribizli présleplenyek extraktumát. A tejipari szennyvizek kiemelt jellegét az magyarázza, hogy Magyarországon a tej, a napi szinten legnagyobb mennyiségben feldolgozott folyékony élelmiszer, és feldolgozása során a mosási, felület-tisztítási és fertőtlenítési ciklusok nagy száma miatt igen nagy mennyiségű tejipari szennyvíz keletkezik. Ez indokolja, hogy értekezésemben kiemelt jelentőségű a tejipari szennyvízkezelés.

A dolgozatomban a fentiekén túl vizsgáltam az oxidációs eljárásoknak a membránszűréssel való kombinálásának hatékonyságát is. Ózonos kezeléseket végeztem a membránszűrések előtt és vizsgáltam azok hatását a (tejipari szennyvizek) szűrhetőségre, valamint a visszatartási értékek változására. Mivel a membránszeparációs eljárások alkalmazásának legfontosabb korlátja a membránok eltömődése, munkám során a különböző kezelések eltömődést csökkentő hatásait is vizsgáltam.

Kutatási célkitűzésem volt továbbá a vibráció hatásának vizsgálata tejipari szennyvizek ultra-, nano- és hiperszűrése (vagy fordított ozmózis, *RO*) esetében. Ennek során tanulmányoztam a vibrációnak a fluxusra, a visszatartási és szűrési fajlagos energiaigény értékeinek változására kifejtett hatását.

Kutatási munkámban a tejipari szennyvizek membrános tisztítási eljárása üzemeltetési paramétereinek változásait leíró matematikai modell kidolgozására vállalkozom. Javaslatot kívánok tenni az általam kidolgozandó eljárás gazdaságos ipari alkalmazására. Az alkalmazás hatékonyságát költségbecsléssel, valamint megtérülési idő számításokkal kívánom igazolni.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. Az ipari szennyvizek jellemzői

A szigorodó környezetvédelmi jogszabályok megkövetelik a szennyvizek korszerű technológiákkal történő tisztítását, valamint a hatékonyságot növelő eljárások folyamatos fejlesztését. A keletkező szennyvíz többkomponensű szennyezői, a lehetséges kölcsönhatások miatt, lényeges hatással lehetnek az adott technológiával elérhető tisztítási hatásfokra.

A nehézfémek (cink, kadmium, réz), az illékony szerves vegyületek (*VOCs*: Volatile Organic Compounds) (mint például a diklórmétán, kloroform vagy normál butanol) jelenléte az ipari szennyvizekben veszélyezteti a környezetet és károsíthatja az emberi egészséget (Edwards és trs., 1991; Samet és trs., 1987). A nehézfémek által okozott levegő, talaj és vízszennyezés globális probléma, ami a környezetet károsítja és egészségügyi veszélye is jelentős. Ezen anyagok eltávolítása technológiai változtatásokat is követel mind az ipari alkalmazások, mind a környezetvédelem területén.

Az illékony szerves vegyületek többsége bizonyítottan rákkeltő és mutanogén hatású (Loper, 1980; Molhave, 1991). A nehézfémek közül a cink megtalálható számos iparág szennyvizében, mint például a bányászatban, elektronikában, petrokémiában és textiliparban (Chuah és trs., 2005). A cink felhalmozódhat a talajban és különböző élő szervezetekben, ahonnan az élelmiszerláncon keresztül tovább szállítódik. Kis koncentrációban nyomelem és az élőlények számára fontos alkotóelem, ami az inzulin szintézisében is fontos szerepet játszik (Enyedy és trs., 2006). Egy bizonyos koncentráció felett azonban veszélyessé válik és különböző tüneteket (pl. hasmenés) és (pl. gyomor-bélrendszeri) betegségeket okozhat (Meena és trs., 2005). A normál butanol (n-butil-alkohol vagy n-butanol: $C_4H_{10}O$) az illékony szerves vegyületekhez tartozik, és veszélyes anyagnak tekintik az emberre és környezetre gyakorolt káros hatásai miatt (szem- és bőrirritáló hatású, születési rendellenességeket okozhat) (García és trs., 2009a). Továbbá az ipari szennyvizek általában tartalmazhatnak különböző sókat, pl. nátrium kloridot, ami hatással van a kritikus micellaképző koncentráció (*CMC*: Critical Micelle Concentration) értékére is (Huang és trs., 2010).

Jelenleg az iparban a cink eltávolítását vizes oldatokból, szennyvizekből olyan fizikai-kémiai módszerekkel végzik, mint a csapadékképzés, ioncsere, oldószer extrakció és

adszorpció, bár ezek alkalmazása nem gazdaságos és sokszor nem elég hatékony (Coruh, 2008). A kémiai csapadékképző módszerek nagy mennyiségű iszapot termelnek, ami további iszap elhelyezési problémákhoz vezet, valamint a nehézfémek eltávolítása csak kis koncentrációk esetén hatékony. Az ioncsere hatékonyan távolítja el a fémionokat, de ennek legfőbb hátránya a gyanta magas költsége. Az illékony szerves vegyületek eltávolítása pedig aktív szenes adszorpcióval vagy levegőztetéssel oldható meg. Az adszorpció csak akkor igazán hatékony, ha kis szennyezőanyag koncentrációról van szó ($<100 \mu\text{g}$) (Lipnizki és trs., 1999). Magasabb koncentrációk esetén az aktív szén gyakori regenerációja miatt gazdaságilag nem hatékony. A levegőztetés pedig a vegyületeket a vizes fázisból a levegőbe juttatja, légszennyezési problémákat okozva (Ghoreyshi és trs., 2008). A membránszeparációs eljárások alkalmazásánál ezen problémák nem jelentkeznek.

1.2. Detergensek jellemzői és környezeti hatásai

A felületaktív anyagok, detergentek az oldószer felületi feszültségét csökkentik. Ezen amfipatikus jellegű vegyületeket (lío-fób és lío-fil jellegű atomcsoportokat is tartalmaznak) gyakran használják különböző berendezések tisztításánál, így a szennyvízbe jutva azok minőségét megváltoztatják. Nedvesítő-, emulgeáló és diszpergáló tulajdonságaik mellett mosóaktív anyagok és habképzők (Buzágh, 1995). Hatásmechanizmusuk azon alapul, hogy a felületi feszültség csökkentésével javítják a nedvesítő képességet, fedőképességet, növelik a kapillaritást és lehetővé teszik a zsíros, olajos és egyéb szerves víztaszító tulajdonságú szennyeződések eltávolítását.

Az asszociációs kolloidok gyártása az egyik legfontosabb kémiai iparok közé tartozik. Éves termelésük 17 millió tonna csak az Európai Unió országaiban (Patel, 2004). Elektromos töltésük (pozitív vagy negatív) és vízben való oldékonyságuk változó. Ezek alapján osztályozhatjuk őket:

- ✓ anionos detergentek szintetikus mosó-, mosogató- és tisztítószer (a hidrofíl végük negatív töltésű),
- ✓ kationos vegyületek, quaterner ammóniumok (a hidrofíl végük pozitív),
- ✓ nem ionos detergentek (a hidrofíl vége semleges) és
- ✓ amfoter detergentek (a hidrofíl vége semleges-gyengén pozitív) (Szántó, 1987; Shaw, 1986).

Tehát az anionos detergentek olyan amfifil (asszimmetrikusan poláris) vegyületek, amelyek hidrofób (pl.: alkil láncokat) és hidrofíl csoportokat (pl.: karboxilt) is

tartalmaznak. Mivel Magyarországon tisztítási célokra főként (az élelmiszeriparban kizárólag) anionos detergenseket használnak, ezért vízszennyezési szempontból főleg ezeket kell vizsgálnunk. Az elmúlt évtizedben mind az ipar, mind a háztartások egyre több detergenst használtak fel (Kowalska és trs., 2006). Elsősorban zsíroló és tisztító, valamint jelentős fertőtlenítő hatásukat és szennyoldó, lazító képességüket használják ki. Gyakran keverik fertőtlenítőszerrel, hogy könnyebben hozzáférjenek a mikrobákhoz. A savas detergensek, szervesen savakkal keverve, jó szennyoldó hatásúak.

Előnyös tulajdonságaik mellett a detergensek azonban nem kis terhelést jelentenek a környezetünkre (pl.: számos összetevőjük toxikus a vízi élet szempontjából). A szennyvizekből a természetes vizekbe jutva, a felületaktív tulajdonságaik miatt, lassítják a felszíni vizek öntisztulási folyamatait. Habképző tulajdonságuk miatt hátrányosan befolyásolják a vizek tisztulását, és zavarják a biológiai szennyvíztisztítást is. Egyes detergensek csak a legjobb hatásfokú tisztítási eljárás során bomlanak le (a felületaktív anyagot tartalmazó szennyvizek kezelése nem egyszerű), ezért egyes országokban már szabályozzák a biológiai lebonthatóságuk idejét (Kowalska és trs., 2006). Az anionos detergensek intenzív alkalmazása környezeti problémákat okozhat folyókban, tengerekben és felhalmozódik a szennyvíztisztítás melléktermékében a szennyvíziszapban is (Cserhádi és trs., 2002). A szennyvíziszapba jutva (annak további hasznosíthatóságát rontja) és biológiai kezelését pedig hátrányosan befolyásolja.

1.2.1. A kritikus micellaképző koncentráció jelentősége

Ha fémiontartalmú szennyezett vizes oldatokhoz felületaktív anyagot adunk, a kritikus micellaképző koncentráció értéke felett, amfifil aggregátumok, micellák keletkeznek (Király, 2009). Ha a fémionok kötődési hajlama a micellák felületéhez elegendően nagy, vagy a szerves molekulák micellákban történő oldékonysága erős, akkor a fémionok és/vagy az oldott szerves molekulák nagy részét a micellák 'befogják', megkötik (Tung és trs., 2002). A molekulák nagy része a micellák belsejében oldódik fel vagy kötődik meg.

A CMC jelentősége a membránszűrésnél abban rejlik, hogy a micellák belsejébe vagy felületére kötött szennyezések nagy része nagyobb pórusméretű membránokkal (ultraszűréssel) is leválaszthatóak, így alacsonyabb nyomáskülönbség alkalmazása is elegendő (a NF-hez és az RO-hoz képest), ami gazdaságosabb eljárást eredményez (Landaburu-Aguirre és trs., 2010). A magasabb szűrletfluxusok mellett továbbá a

visszatartási értékek is magasabbak lesznek az ugyanolyan pórusméretű membránokéhoz képest.

1.3. Élelmiszeripari szennyvizek

Az élelmiszeriparban speciális vízszennyező anyagok jutnak a szennyvizekbe. A keletkező szennyvizek tisztításának jelentősége nagy, mivel az egyes iparágak szennyvizeinek bizonyos paraméterei kiemelkedően magasak lehetnek. A magyar élelmiszeripar négy iparágában keletkező szennyvizekre vonatkozóan a kémiai oxigénigényét (*KOI*), biokémiai oxigénigényét (*BOI*), összes lebegőanyag és a zsír- és olajtartalmát adja meg az I. táblázat.

I. táblázat Élelmiszeripari szennyvizek legfőbb átlagparaméterei iparáganként (Kertész, 2006)

[mg/l]	Kémiai oxigénigény (dikromátos)	Biokémiai oxigénigény (5 napos: BOI ₅)	Összes lebegőanyag	Zsír- és olajtartalom
Húsipar	5000	2400	2000	600
Tejipar	6000	3000	600	550
Konzervipar	9000	5000	3500	150
Cukoripar	30 000	7500	4000	100

Doktori értekezésemben az élelmiszeripari szennyvizek közül a tejipari szennyvizeket vizsgáltam részletesebben, ezért a továbbiakban ezeket jellemzem.

1.3.1. A tejipari szennyvizek jellemzése és a kibocsátási határértékek

Az élelmiszeriparban a tejiparban keletkezik a legnagyobb mennyiségű szennyvíz egységnyi termékre vonatkoztatva, 1 liter tej feldolgozása során akár 10 liter szennyvíz is keletkezhet (Vourch és trs., 2008). Jellemző az évszakonkénti és napszakonkénti minőségi és mennyiségi ingadozás. A minőségi ingadozás változó szennyezettséget jelent. Jellemző a nagy oxigénigénnyel induló gyors rothadó képesség, mivel a könnyen bomló szerves anyagok, savó, író, vaj, sajt, túródarabok is az elcsurgó vizekbe kerülhetnek. Így ezek erősen higított tejnek tekinthetők, melyekbe só, cukor, laktóz, savak, lúgok, protein, tejszír is belekerül. A tejszír visszatartása fontos a technológiai

lépéseknél, mert egyrészt értékes alapanyag, másrészt csőszűkületet is okozhat. Ilyen körülmények között a fehérjékből könnyen kénhidrogén fejlődik, és a csatorna felső részén lekondenzálva kénsavvá oxidálódnak, ezzel betonkorróziót okoznak. A szerves szennyezők mellett igen gyakran és változó mennyiségben szilárd anyagok, ásványi anyagok és szervesetlen szennyezők is a szennyvíz alkotóiként jelennek meg. A tejtermékek gyártása során a felhasznált víz szennyezését a termékek maradványai, melléktermékei és öblítővizei okozzák (Román és trs., 2009). A tejipari szennyvizekben a szerves anyagok és a szárazanyag szintje általában meghaladja a kommunális szennyvizekben mérhető értékeket (Bick és trs., 2009). Legtöbbször nem tartalmaznak toxikus vegyületeket (Sakar és trs., 2006). A tejipari szennyvizek a rendkívül magas szerves anyag-tartalmuk miatt kitűnő baktérium-táplódzatok. Magas víztartalmuk miatt igen költséges a szállításuk is. A mikrobák megtelepedésével a szennyvíz gyors bomlásnak indul, majd az oxigénkészlet kimerülése után savas erjedésbe megy át. Ezért napjainkban a víztakarékos gyártástechnológia bevezetése a tejiparba szükségessé válik.

Mivel a szerves anyagok olyan sokfélék lehetnek, hogy mennyiségüket egyenként megadni igen nehézkes és drága, ezért az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer a szerves anyag lebontásához szükséges oxigénigény megállapítása, úgynevezett összegparaméterek segítségével. A szerves anyagok kémiai módszerekkel végzett oxidálását a kémiai oxigénigény (*KOI*) fejezi ki, biológiai úton történő bontását a biokémiai oxigénigény (*BOI*). A szerves anyagok összes széntartalmának meghatározását a teljes szerves széntartalom (*TOC*: Total Organic Carbon) fejezi ki. A szerves szennyezők a vizek oxigénháztartásán keresztül fejtik ki a hatásukat. A kémiai oxigénigényre Magyarországon négy különböző emissziós (kibocsátási) határérték létezik (II. és III. táblázat): A Balaton és a kiemelt vízgyűjtőkre 50 mg/l, egyéb védett területekre 75 mg/l. Általában a határérték 150 mg/l, míg közcatornába eresztés esetén 1200 g/m³. A detergenszerekre vonatkozó határértékek Magyarországon: 50 mg/l [27/2006. (II. 7.) és 204/2001. (X. 26.) KöM. Rendeletek].

II. táblázat Szennyvizek országos területi kibocsátási határértékei és a vízminőség-védelmi területi kategóriák (27/2006. (II. 7.) KöM-KöViM együttes rendelet)

Megnevezés	1. Balaton és vízgyűjtője [mg/l]	2. Egyéb védett területek [mg/l]	3. Általános [mg/l]
Dikromátos oxigénfogyasztás, KOI_k	50	75	150
Biokémiai oxigénigény, BOI_5	15	25	50

III. táblázat Kémiai oxigénigény és detergens küszöbérték és egységnyi bírságtétel
(204/2001. (X. 26.) Kormányrendelet)

Megnevezés	Küszöbérték [g/m ³]	Bírságtétel [Ft/kg]
Dikromátos oxigénfogyasztás, KOI _k	1200	10
Detergenssek	50	1000

1.4. A bogyós gyümölcsök melléktermékei

Az értékes anyagokat tartalmazó bogyós gyümölcsök közül a feketeribizli (*Ribes nigrum*) és a homoktövis (*Hippophae rhamnoides*) mellett a pirosribizli (*Ribes rubrum*) is igen magas beltartalmi, táplálkozási értékkel rendelkezik, mind a vitaminok, mind az ásványi anyagok, mind pedig a cellulóz- és a pektin-tartalom tekintetében (Bánvölgyi és trs., 2009; Vincze és trs., 2007). Flavonoidokat, antocianinokat és C-vitamint is tartalmaznak (Kammerer és trs., 2007). Természetes antioxidáns hatásuk kiváló (Garzon és trs., 2009). Ezen gyümölcsök feldolgozásakor azokat préselik, és a (préselt) levet használják a borkészítéshez vagy gyümölcslevek előállításához. Így igen nagy térfogatú értékes anyagokban még gazdag préslepeny keletkezik, amit állatok etetésére vagy biogáz gyártásra használhatnak. A préslepeny az eredeti gyümölcs polifenol tartalmának 70%-át és jelentős mennyiségű poliszacharidokat is tartalmaz (Meyer, 2002). Gazdaságosabb lenne azonban ezekből az értékes anyagokat például, a pektint kinyerni (Kiss és trs., 2009). A pektint zselésítő tulajdonsága miatt előszeretettel használja az élelmiszeripar (Losonczy és Csiszár, 2003).

Kutatásaim során célul tűztem ki a fentiekén túl a pirosribizli préslepenyek, mint melléktermékek további hasznosítását. A préslepenyeket extraháltam, majd az így kapott levet membránszűréssel sűrítettem be. Ezen kísérleteimhez nanoszűrést és fordított ozmózist alkalmaztam.

1.5. A membránszeparáció

A folyékony, többkomponensű rendszerek szétválasztása, töményítése korábban a következő műveletekkel történt: pl. bepárlás, desztilláció, extrakció, adszorpció, kristályosítás stb. Ezen eljárásoknak azonban számos hátránya van: bonyolult és drága berendezések, bonyolult technológia, magas üzemeltetési költségek, magas illetve alacsony hőmérsékletek alkalmazása stb. Az említett eljárások számos esetben nem adnak megfelelő megoldást. A folyékony, többkomponensű rendszerek membránszeparációs eljárással történő szétválasztása az élelmiszeriparban egyre szélesebb körben terjed (Békássyné és Vatai, 2001; Bélafi-Bakó és Koroknai, 2006). Egyes területeken nemcsak olcsóbbak lehetnek, mint a hagyományos vegyipari műveletek, hanem lehetővé teszik a feladatok újszerű megoldását kisebb energia és kevesebb alapanyag felhasználásával, valamint kevesebb hulladék keletkezésével (Judd és Jefferson, 2005).

A membránszeparációs eljárások alkalmazása átértékeli a hagyományos gyártástechnológiákat, alkalmazásuk új műszaki és gazdasági feltételeket teremtenek. Jelentősen racionalizálják az ipari technológiai folyamatokat, alapvetően hozzájárulnak az ipari szerkezetváltáshoz. A termelési kapacitások bővítéséhez, a termék minőségének növeléséhez, a korszerű biotechnológiai és környezetvédelmi eljárások meghonosításához nélkülözhetetlenek. Várható, hogy alkalmazásuk Magyarországon is intenzíven és széles körben terjed a közeli jövőben.

1.5.1. A membránszeparációs eljárások jellemzése

A membránszeparációs eljárások alapelve az, hogy az alkalmazott szintetikus membrán a szétválasztani kívánt betáplált folyadékáramot két részre osztja. Az 1. ábrán látható, hogy valamilyen hajtóerő következtében a membrán pórusméretétől függően bizonyos anyagokat visszatart, ezek alkotják a koncentrátumot vagy sűrítmenyt (retentát), míg másokat átereszt, ami a szűrlet vagy permeátum lesz. Ez azt jelenti, hogy a művelet célterméke, ha a célunk a sűrítés, akkor a sűrítmeny (pl. fehérjeoldatok töményítése), ha viszont a fázis tisztítása, pl. egy határérték teljesítése, akkor a szűrlet.

A hajtóerő többféle is lehet, ami alapján a membrános műveletek csoportosíthatók (Judd és Jefferson, 2005; Bélafi-Bakó, 2007):

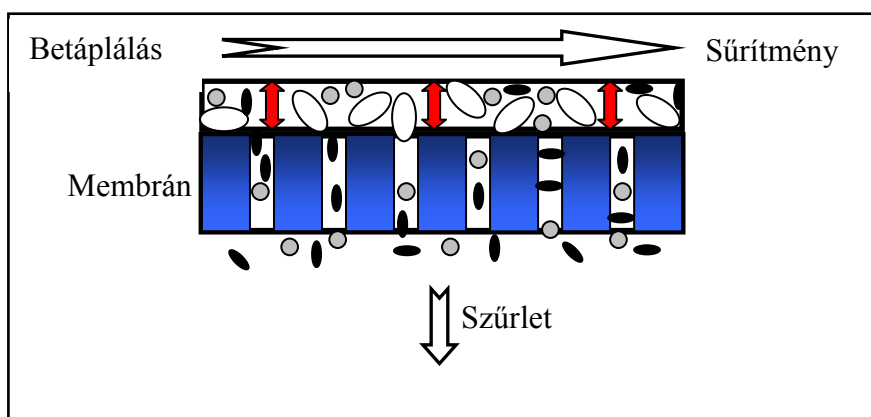
-nyomáskülönbség (pl. mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés és fordított ozmózis),

-koncentrációkülönbség (pl. dialízis, pervaporáció, gázszeparáció, ozmotikus desztilláció),

-elektromos potenciálkülönbség (pl. elektrodialízis),

-hőmérsékletkülönbség (pl. membrándesztilláció).

A nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárásoknál a hajtóerő az alkalmazott nyomáskülönbség a membrán két oldala között. Napjainkban a nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárások közül az ultraszűrés (*UF*), a nanoszűrés (*NF*) és a fordított ozmózis (*RO*) kerül az alkalmazási lehetőségek előterébe (különösen a víz- és szennyvíztisztítás területén), ezért dolgozatomban ezen eljárásokkal foglalkozom.



1.ábra A membránszűrés elve (saját készítés)

1.5.2. Előnyök, hátrányok

A membránszeparációs műveleteket nehéz a hagyományos elválasztás-technikai eljárásokkal összehasonlítani, de vitathatatlan előnyeik mellett természetesen hátrányaik is vannak (Fábry, 1995; Biacs és trs., 2010).

Előnyök:

- könnyen folyamatossá tehető,
- energiaigénye általában kicsi,
- könnyen kombinálható más műveletekkel (kémiai műveletekkel, pl. ózonkezelés ezeket együttesen hibrid eljárásoknak nevezzük),
- hőérzékeny anyagok hőkárosodás nélkül sűríthetők,
- a méretnövelés egyszerűen megoldható,
- könnyen kezelhető és

- környezetbarát (nincs hozzáadott vegyszer, kémiai anyag) (Biacs és trs., 2010).

Hátrányok:

- membrán eltömődés (polarizációs réteg kialakulása, pórusos eltömődés),
- koncentráció-polarizáció (a határrétegben),
- a membránok élettartama rövid,
- kicsi a szelektivitás, működtetés során csökkenő fluxusok és
- a keletkező tömény koncentrátum további kezeléseket igényelhet (Kümmel és Robert, 2000).

A membránszeparációs műveletek alapvetően az elválasztás-technikai eljárásokhoz sorolhatók. Ma már léteznek olyan membránszeparációs eljárások is, amelyek más területeken nyertek alkalmazást, mint például a membrán bioreaktorok, melyekben kémiai vagy biokémiai reakciókat lehet véghezvinni (Bélafi-Bakó és trs., 2007).

A membrántechnika fejlődése természetesen nem zárult le, sőt felhasználási területei gyorsuló ütemben bővülnek, és a kutatás-fejlesztés során újabb és újabb membránszeparációs eljárásokat, műszaki megoldásokat, modulokat fejlesztenek ki.

1.5.3. A membránok szerkezete, csoportosítása

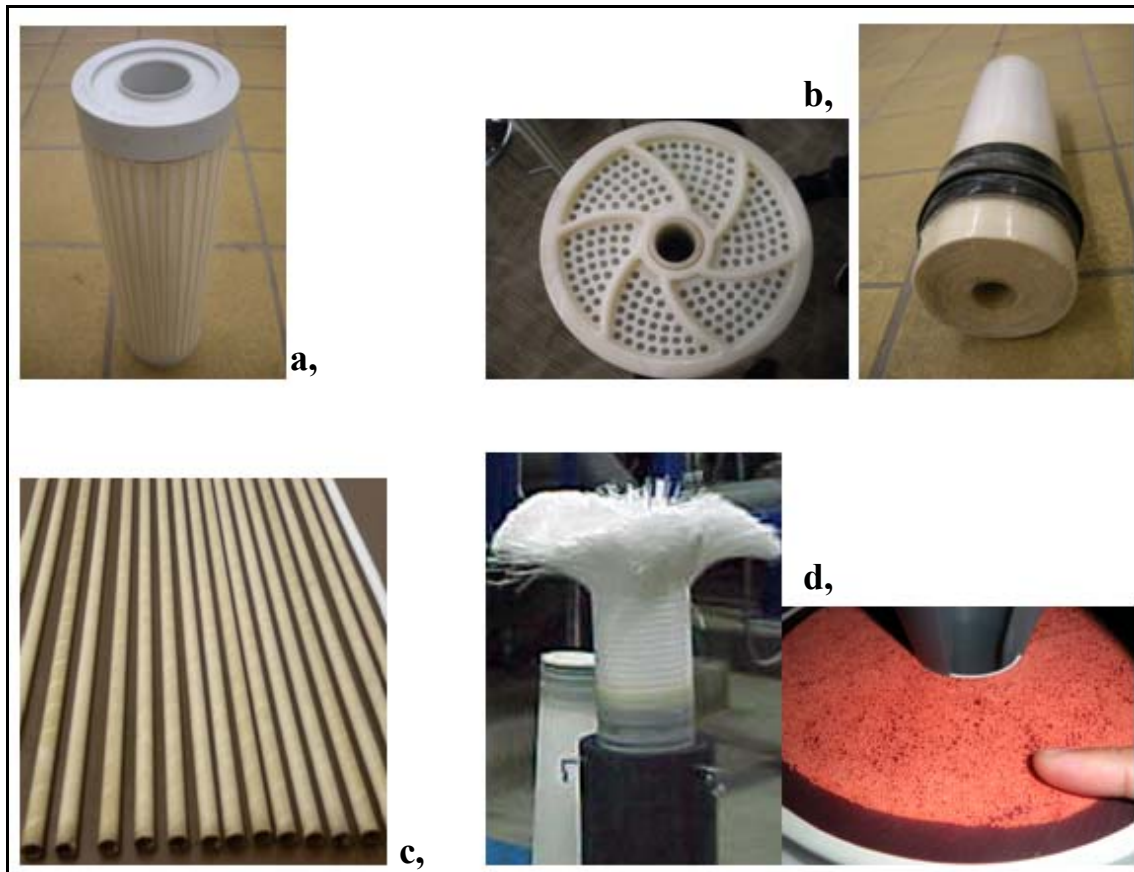
A membránokkal történő elválasztás elve, alig fél évszázados múltra tekint vissza. Az 1950-es évektől kezdve dinamikusán fejlődtek a membránok és membrántechnikák, míg a 1960-as években az USA több intézményében jelentős membránkutatások indultak meg (Bélafi-Bakó, 2002). A kezdetben alkalmazott egyszerű, természetes alapanyagú polimerekről, a 1970-es évektől áttértek a kémiaiilag és mechanikailag stabilabb szintetikus polimerekre (polivinilklorid, polikarbonátok, aromás aminok, stb.), amelyek az alkalmazás területeit is lényegesen kiszélesítették, a mai XXI. századi membrángyártók pedig szinte kizárólag az összes alap polimerből képesek porózus membránokat előállítani. A membrántechnika betörése az ipari alkalmazások körébe az aszimmetrikus membránok felfedezésének volt köszönhető, melyek igen vékony, sűrű, szelektív felső rétegből, és egy pórusos támasztórétegből állnak.

A membránok megjelenési formájukat, modulrendszerüket tekintve sokfélék lehetnek. A modulrendszer alkalmazásának legfőbb célja az adott modulba a lehető legnagyobb membránfelület beépítése és a membránok tisztíthatóságának javítása. A membránok osztályozása alapanyaguk szerint: gáz, folyadék, állati eredetű polimer vagy pergamen,

növényi eredetű polimer vagy cellulóz, szintetikus polimer, fém (ezüst, acél) üveg és kerámia. Előállításuk is változatos: készülhetnek öntéssel oldatukból vagy olvadékukból, extrudálással, sajtolással, kilúgozással, termikus kicsapással, lézersugárral, vagy elemi részecskékkel való bombázással (Ji és trs., 2010; Strathmann és trs., 2010). Konfigurációjuk szerint lehetnek lapmembránok, amelyek méretre és formára szabott membránlapok, ha szükséges, távtartókkal elválasztva. Ezek bordázata különleges, kiképzésük speciális, ami biztosítja az optimális áramlási viszonyokat egy úgynevezett műanyag spacer vagy terelőlap segítségével (2a. ábra). Ennek beépítése nem minden berendezésnél szükséges. Az általam használt berendezések legnagyobb részébe lapmembránok helyezhetők. Előnyük, hogy a membránok könnyen cserélhetők, a membránfelület könnyen hozzáférhető, a polarizációs réteg eltávolítható, hátrányuk viszont, hogy nagy szárazanyag-terhelés esetén nehéz tartani a megfelelő áramlási viszonyokat és a membránok eltömődésre hajlamosak. Ez a konstrukció mind a hagyományos (dead-end), mind a keresztáramú (cross-flow) szűréshez alkalmas (32. old., 9.-10. ábra).

A spiráltekeres modulok nagyobb fajlagos szűrőfelületűek, ahol a síkmembránokat és a közéjük helyezett távtartót és szűrletelvezető réteget egy perforált cső köré tekerik fel (2b. ábra). A csőmembrán-modulok különböző számú és átmérőjű membráncsővekből állnak (2c. ábra). Előnye hogy közel turbulens áramlás hozható létre, így nagy viszkozitású folyadékok szűrésére is alkalmasak. Hátrányuk viszont a kisebb fajlagos szűrőfelület és a viszonylag nagy helyigény.

Az üreges szál modulok igen kis átmérőjű csővekből állnak (0,8-1,5 mm-ig), nem tartalmaznak tartó- vagy hordozóréteget, hanem a speciálisan kialakított csőfal struktúrája adja a szükséges mechanikai stabilitást (2d. ábra).



2.ábra A membrán-modulok típusai a, lapmembrán-modul b, spiráltekercs modulok c, csőmembránok d, üreges szál modulok (saját fényképek)

A membránok falvastagsága 120-180 μm közötti érték és kb. 250-1000 db alkot egy-egy modult. Ez az elrendezés ötvözi a spiráltekercs, valamint a csőmodul előnyeit.

1.5.4. A membrános műveletek mérőszámai

Egy adott membrán teljesítménye, vagy hatékonysága több paraméter segítségével határozható meg. Az egyik legfontosabb az áteresztőképesség vagy fluxus, azaz a szűrlet térfogata, amelyet a membrán egységnyi felülete egységnyi idő alatt átereszt. A membránon keresztül megvalósuló szeparáció során a fluxus (J) az 1. egyenlettel adható meg (Henry Darcy 1856-ban készített egy tanulmányt a vizek mozgásáról porózus közegben, amiben leírta, hogy a kiáramló vízmennyiség arányos a nyomáskülönbséggel és fordítottan arányos a megtett úttal (Matteson és Orr, 1987).):

$$J = \frac{dV_{sz}}{dt} \cdot \frac{1}{A'} \quad [l/(m^2 \cdot h)] \quad (1)$$

ahol J a fluxus, A' aktív membránfelület [m^2], V_{SZ} szűrlet térfogata [l], t idő [h]. A membránszeparációs transzportfolyamatoknál a fluxus erősen függ a nyomástól, és a hőmérséklettől.

A fluxus helyett többször a nyomásra normalizált fluxus értékeket ($J_{norm.}$) használtam, azért hogy a különböző nyomásokon végzett kezelések eredményei könnyebben összehasonlíthatóak legyenek. Ezt a 2. egyenlettel fejeztem ki:

$$J_{norm.} = \frac{J}{TMP} \quad [\text{l}/(\text{m}^2\text{hMPa})] \quad (2)$$

ahol a TMP (TransMembrane Pressure) a membrán két oldala közti nyomáskülönbség [MPa], ami a folyamat hajtóereje.

Egy membrán szelektivitását egy adott anyagra vagy komponensekre vonatkozóan (pl. KOI -ra) a szűrendő oldatra az átlagos visszatartási értékkel lehet kifejezni (R) (3. egyenlet) (Brown, 2002):

$$R = \left(1 - \frac{c_{SZ}}{c_B} \right) * 100 \quad [\%] \quad (3)$$

ahol a c_{SZ} az oldat koncentrációja a szűrletben [KOI esetén mg/l], és a c_B az oldat koncentrációja a betáplálási oldalon.

A membránszűrések során gyakran a sűrítmény térfogatának minimalizálása a cél (pl. a szállítási költségek csökkentése miatt gyümölcslésűritésnél), amit a sűrítések során a 4. egyenlettel megadott sűrítési aránnyal (VRR : Volume Reduction Ratio) tudunk kifejezni (Green és Perry, 2007):

$$VRR = \frac{V_B}{V_B - V_{SZ}} \quad [-] \quad (4)$$

Ahol a V_B a betáplált anyag térfogata [l], V_{SZ} a szűrlet térfogata [l].

Ha a membránszűrés során a szűrlet a céltermék, akkor a szűrendő elegy és a kiindulási elegy hányadosát, a kihozatalt (Y) szoktuk megadni az 5. egyenlettel (Green és Perry, 2007):

$$Y = \frac{V_{SZ}}{V_B} * 100 \quad [-] \quad (5)$$

1.6. Nyomáskülönbségen alapuló eljárások

A nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárásoknál a hajtóerő a membrán két oldala között létrehozott nyomáskülönbség. Tehát az anyagtranszport elsősorban a nyomásgradiens hatására diffúziós mechanizmussal, bonyolult nemlineáris matematikai megközelítéssel írhatók le. Ezek az eljárások egyre nagyobb teret kapnak a víz- és szennyvíztisztítás területén is. A membránszűrés csoportosíthatjuk az IV. táblázatban található alkalmazott nyomás és az általuk leválasztott molekulatömegek szerint.

IV. táblázat Membránszeparációs eljárások csoportosítása (Fábry, 1995)

Megnevezés, rövidítés	Jellemző pórusméret [nm]	Nyomáskülönbség [MPa]	Kiszűrhető molekulák tömege [Da]
Mikroszűrés, <i>MF</i>	100-10000	0,2-0,6	$10^5 - 10^7$
Ultraszűrés, <i>UF</i>	10-100	0,2-1	$10^3 - 10^6$
Nanoszűrés, <i>NF</i>	1-10	1-4	$10^2 - 10^4$
Fordított ozmózis, <i>RO</i>	0,1-1	3-10	$10^1 - 10^2$

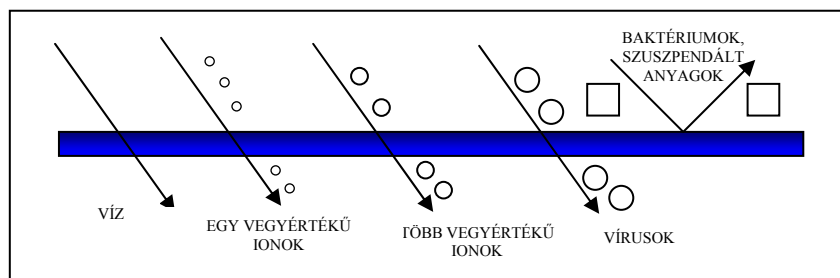
A membránszűrési alpműveletek nem választhatók el élesen egymástól, átlapoló intervallumokat találunk. Ez arra enged következtetni, hogy nem egyszerű mechanikus szitahatás érvényesül, hanem más mechanizmusok is érvényesítik hatásunkat (Fábry, 1995; Hodúr és trs., 2007).

A mikroszűréstől a fordított ozmózis felé haladva egyre csökken a leválasztható részecskék mérete és az alkalmazott membrán pórusmérete is. Minél kisebb a pórusméret, annál nagyobb a membrán anyagátadási (saját vagy hidrodinamikai) ellenállása, ugyanakkor nagyobb hajtóerőt, nyomást kell alkalmazni.

1.6.1. Mikroszűrés

A mikroszűrés az a membránszeparációs eljárás, mely a hagyományos értelemben vett szűréshez a legközelebb áll (3. ábra). A nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárások közül itt kell a legkisebb nyomást alkalmazni a viszonylag nagy pórusméretek miatt. A mikroszűrő membránon keresztüli térfogatáram egyenesen arányos a nyomással. A mikroszűrés ipari alkalmazása igen sokrétű, a tej

kezelésére, a gyümölcslevek tükrösítésére és bor derítésére is használják. A mikroszűrő membrán a tejben lévő összes mikrobát, baktériumot visszatartja (Guerra és trs., 1997).

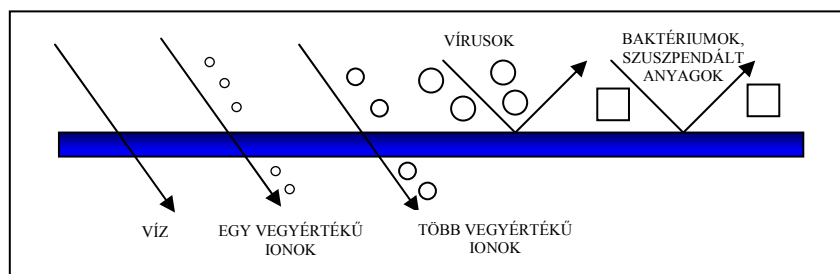


3. ábra A mikroszűrés elve (saját készítés)

1.6.2. Ultraszűrés

Az ultraszűrés, a mikro- és nanoszűrés közötti mérettartományban alkalmazható membránszeparációs eljárás. A mikroszűrő membránokhoz hasonlóan ezek is pórusosak, a visszatartást az oldott részecskék mérete és alakja határozza meg. Az ultraszűrő membránok már a kisebb mérettel jellemezhető molekulák (kolloidok, makromolekulák, fehérjék, polifenolok és poliszaharidok) leválasztására is képesek. A membránon már csak a vízmolekulák, a sók, és kisebb móltömegű anyagok képesek átjutni (4. ábra). A membránok vágási értékét (*NMWL*: Nominal Molecular Weight Limit, névleges molekulatömeg) fehérjemolekulára vonatkoztatva, gyakran Da-ban adják meg és ezt alkalmazzák a szétválasztási tartomány jelölésére.

Alkalmazásuk igen sok területen elterjedt, pl. az élelmiszeriparban, a gyógyszeriparban, textiliparban és vegyiparban. Ultraszűrést alkalmaznak például a tej sűrítésekor, sajtgyártásnál, a savó feldolgozásánál, gyümölcslevek polifenol-oxidáz enzimjének eltávolításánál (Atra és trs., 2005).



4. ábra Az ultraszűrés elve (saját készítés)

A membrán az oldószerre nézve átjárható, míg az oldott anyag molekuláinak csak egy része jut át (az alkalmazott membrántól függően a membrán felületén). Így a betáplált

oldat koncentrációja lényegesen nagyobb lehet a szűrlet koncentrációjánál. Az oldószer membránon keresztül való átáramlása miatt a falnál megnövekedhet az oldat koncentrációja. Ez folyamatosan növekszik, míg el nem éri a polarizációs réteg kialakulásának koncentráció szintjét. Egyensúlyi állapot esetében ez a koncentráció különbség, ami a membrán felülete és az oldat belseje között ily módon kialakul, ellentétes irányú diffúciónak lesz a hajtóereje. Amennyiben a koncentráció hányados állandó, a térfogatáram értékét az anyagátadási koefficiens fogja meghatározni. Ezekből következik, hogy az oldat tulajdonságai és az áramlási viszonyok nagy jelentőséggel bírnak az ultraszűrésnél.

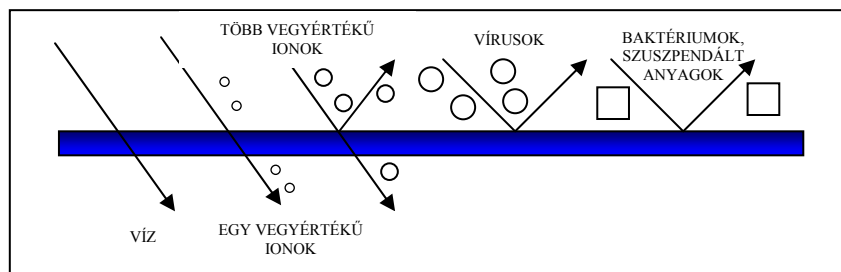
Micellaképzéssel megvalósított ultraszűrés:

A *MEUF* (Micellar-Enhanced UltraFiltration) egy membrán alapú membránszűrés eljárás, amivel egyszerre távolíthatók el nehézfémek és szerves anyagok is (Chandan és trs., 2008). A módszer elve, hogy a hozzáadott felületaktív anyag monomerjei micellákat képeznek a *CMC* értéke felett (Chi-Wang és trs., 2006; Danis és Aydiner, 2009). Azon anyagokat, melyek a micellában vagy annak felületén megkötődnek, az *UF* membrán visszatartja, míg a többit átengedi (Fillipi és trs., 1999). A szerves komponensek a micellák belsejében, míg a fémionok az ellenkező töltésű micella felületén elektrosztatikusan kötődnek meg (Lee és trs., 2005; Purkait és trs., 2005). A *MEUF* legfőbb előnyei az alacsony felvett teljesítménye az *RO*-hoz és az *NF*-hez képest, valamint nagy szűrlet fluxus és jó eltávolítási hatékonyság (Zeng és trs., 2008). A *MEUF* hatékony a nehézfémek (Samper és trs., 2009) és a szerves anyagok (Chung és trs., 2009; Nowak és trs., 2008) eltávolításában is. A fluxus csökkenése korlátozhatja a *MEUF* teljesítményét, és a felületaktív anyag monomerjeinek átjutása a membránon nem kívánatos. Utóbbi problémát a felületaktív anyag optimális adagolásával csökkenteni lehet. A micellaképzéssel elősegített ultraszűrés technológiát először Nguyen és trs. már a '80-as években alkalmazták 4-terc-butil-fenol és több vegyértékű ionok, kalcium és cink eltávolítására vizes oldatokból (Nguyen és trs., 1986; Lee és trs., 2005).

1.6.3. Nanoszűrés

A nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárások közül a nanoszűrést akkor alkalmazzák, ha kis molekulatömegű oldott anyagok, pl. szerves sók, vagy kicsiny szerves molekulák, mint pl. a glükóz oldószertől való elválasztását kell

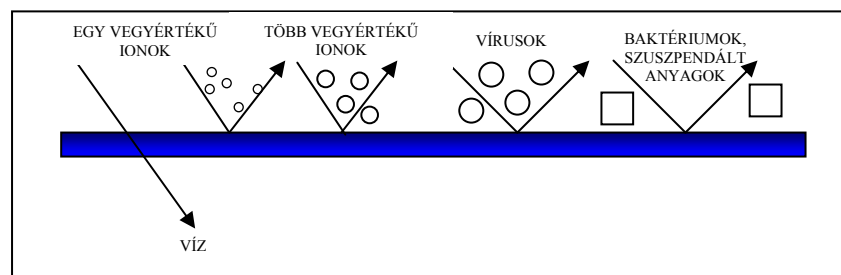
megoldani (5. ábra). Az ultraszűréshez képest tehát kisebb vegyületek szeparációjáról van szó, amihez kisebb pórusméretű és nagyobb ellenállású membránt kell használnunk. A megnövekedett membránellenállás miatt jóval nagyobb nyomást kell alkalmazni. Ráadásul e kis molekulatömegű anyagoknál az ozmózisnyomás mértéke is számottevő lehet, amit szintén le kell győzni.



5. ábra A nanoszűrés elve (saját készítés)

1.6.4. Fordított ozmózis

A membrán az oldott anyagot (pl. sót) nem engedi át, míg az oldószert (vizet) átterszti (6. ábra). Ha az alkalmazott nyomás kisebb, mint az oldat ozmózisnyomása, a víz a hígabb oldat (pl. tiszta víz) felől fog áramlani a töményebb felé. A fordított ozmózis esetében az ozmotikus nyomásértéknél nagyobb nyomást kell alkalmazni, hogy az oldószer áramlását előidézzük, azaz a víz a töményebb oldat felől áramlik a hígabb felé.



6. ábra A fordított ozmózis elve (saját készítés)

A művelet általában magas energiaigényű, aminek legnagyobb része a folyamat hajtóerejét jelentő nyomásérték biztosításához szükséges. A művelet hajtóerejének, az ozmotikus nyomáskülönbségnek limitáló hatása jelentős lehet, mivel hatékony technológiai megvalósítással is csak magas nyomásértékek biztosítása mellett érhetünk el magas koncentráció értékeket, valamint a megnövekedett viszkozitás is, egy ponton túl, erőteljesen megnehezíti a megkívánt áramlási sebességprofil fenntartását is.

1.7. Membránszeparációs eljárások terjedése Magyarországon

A membránszeparációs elválasztási módszereket manapság Európában és Magyarországon is az ipar sok területén alkalmazzák a legkülönbözőbb problémák megoldására, az élelmiszeripar, a metallurgia, a papír,- és textilipar, a gyógyszeripar, a vegyipar, illetve a biotechnológia szerteágazó területein (Kállai, 1990; Li és trs., 2008). A membrántechnika igen fontos szerepet játszik az ivóvíz és az ipari víz előállításánál is. Magyarországi példákat mutatok be a V. táblázatban az ultraszűrést alkalmazó víz- és szennyvíztisztítók terjedéséről. Napjaink leggyorsabban fejlődő területe a környezetvédelem, ahol a membrántechnika alkalmazható úgyis, mint tisztítási (szennyvízkezelés) eljárás, de ún. tiszta (hulladékszegény) technológia részeként is.

V. táblázat Magyarországi létesítmények víz- és szennyvíztisztításra (Várszegi, 2006)

	Balatonöszödi víztisztító	Lázbérci víztisztító	Oroszlányi szennyvízkezelő	Karcagi szennyvízkezelő
Üzembe helyezés éve	2002	2005	2004	2006
Kapacitás [m ³ /nap]	5000	17000	5000	4000

1.8. A membránszeparáció matematikai modellezése

A membránszűrések előrehaladtával a membrán felületén lerakódó anyagok és a pórusokban jelentkező eltömődések miatt az ellenállási értékek növekednek, ezért a membránok szűrletteljesítménye, áteresztőképessége csökken. A membránszűrés folyamatának a leírására már több matematikai modell is született (Gullien és Hoek, 2009; Picioreanu és trs., 2009).

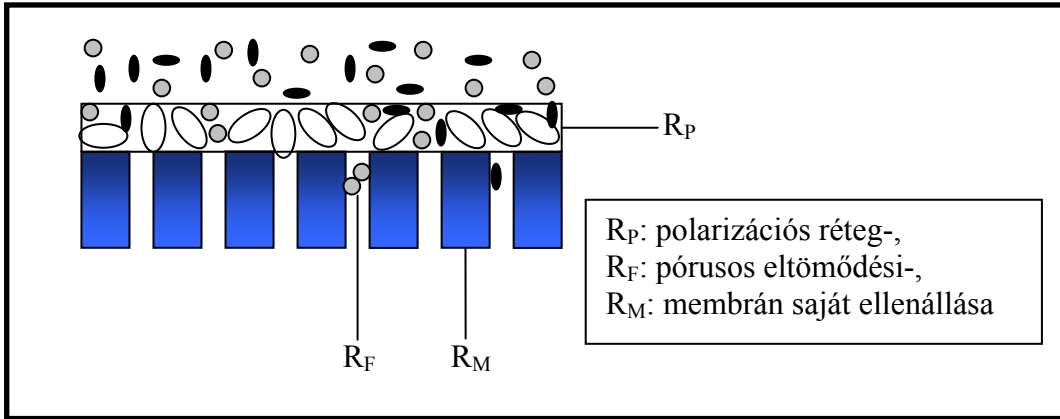
Az egykomponensű oldószer (pl. desztillált víz, etil-alkohol) akadálytalanul jut át a membránon és a fluxus egyenesen arányos a transzmembrán nyomáskülönbséggel (TMP). A fluxust csak a hőmérséklet befolyásolja, ha azonban oldatból próbálunk egy adott komponenst eltávolítani, a visszatartás miatt a membrán felületén (néha a membrán pórusaiban) megnő a szűrendő anyag koncentrációja, amely jelentős hatással van a szűrésre. Idővel a membránon a polarizációs rétegben felhalmozódó molekulák koncentrációja addig növekszik, míg kialakul a polarizációs réteg (aminek koncentrációja állandó). Ez a viselkedés leginkább az ultraszűrésre jellemző, és matematikai modellezésnél ennek műveletét általában kétféle modellel szokásos leírni:

- ellenállás modellel és
- anyagátadási, vagy film modellel.

A nyomás által irányított tartományban az ellenállás modell alkalmazható, míg az anyagátadási modell az anyagátadás sebességével szabályozott területen használható (Vatai Gy., 2009).

1.8.1. Ellenállás-modell

A membránszűrések elején, illetve a desztillált vizes méréseknél az ellenállást csupán a membrán saját hidrodinamikai ellenállása jelenti. A gyakorlatban azonban a teljes vagy összes ellenállás (R_T) sokféle tényezőből tevődik össze: a membrán ellenállásán (R_M) kívül még a membrán felületén kialakuló polarizációs réteg ellenállás (R_P) és a pórusos eltömődés okozta ellenállás (R_F) értékeiből (7. ábra). A membránok eltömődése, ami az ellenállási értékek növekedésével jár és a szűrés paramétereit befolyásolja (pl. a fluxust csökkenti) és több tényezőtől függ. Ezek rendre a membránfelület és az eltömődést okozó anyagok molekulái közötti kötések, hidrodinamikai erők mértéke, áramlási sebesség, nyomáskülönbség a membrán két oldala között, a betáplálási oldal szennyvíz koncentrációja, membrán pórusmérete és a hőmérséklet (Xu és trs., 2010).



7. ábra A membrán anyagtranszportja során fellépő ellenállások fajtái (saját készítés)

A tiszta membránon a desztillált vízfluxusát (J_{VE}) ki lehet fejezni a Darcy egyenlettel:

$$J_{VB} = \frac{TMP}{\eta_V \cdot R_T} \quad [\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}] \quad (6)$$

ahol TMP a nyomáskülönbség a membrán két oldala között, mint a szűrés hajtóereje [MPa], η_V víz viszkozitása [Pas], R_T teljes vagy összes ellenállás [m^{-1}], amit meg lehet adni az ellenállás modell szerint az ellenállások összegeként a 7. egyenlettel:

$$R_T = R_M + R_F + R_P \quad [\text{m}^{-1}] \quad (7)$$

A membrán hidrodinamikai ellenállása (R_M) desztillált vízzel végzett fluxus mérésekből számolható, mivel ebben az esetben nem alakul ki polarizációs réteg (R_P) a membrán felületén és a membránok pórusai sem tömődnek el (vagyis $R_P=0$, $R_F=0$). Így az $R_M=R_T$ értékek tiszta membránnal, desztillált vizes mérésekkel a 8. egyenlet segítségével adható meg (Li és trs., 2008):

$$R_M = \frac{TMP}{J_{VB} \cdot \eta_V} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (8)$$

A pórusos eltömődés okozta ellenállási értékek (R_F) meghatározhatók a modul szétszerelése után a membrán felületén lerakódott réteg eltávolításával (kémiai tisztítás mellőzése miatt a pórusos eltömődés megmarad), majd desztillált vízfluxus méréssel:

$$R_F = \frac{TMP}{J_{VB} \cdot \eta_V} - R_M \quad [\text{m}^{-1}], \quad (9)$$

ahol a J_{VU} a desztillált vizes fluxusok a szennyvízszűrések után eltömődött pórusú membránnal [$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$]. A polarizációs réteg ellenállásának (R_P) meghatározásához a szennyvíz szűrések során állandósult fluxus értékeket (J_{all}) használhatók:

$$R_P = \frac{TMP}{J_{\text{all}} \cdot \eta_{SZV}} - R_M - R_F \quad [\text{m}^{-1}], \quad (10)$$

ahol η_{SZV} a szűrlet viszkozitása [Pas].

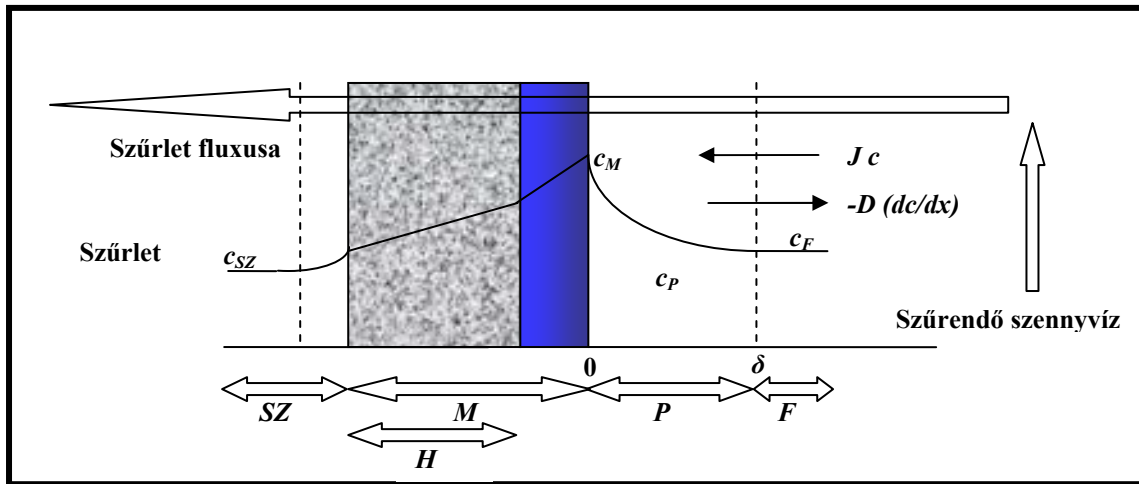
Az ellenállás modell előnye, hogy érvényessége kiterjed mind a nyomás, mind az anyagátadás által meghatározott területre, míg az anyagátadási modell az anyagátadás sebességével szabályozott területen használható. Továbbá az ellenállás modell az össze membránszűrési eljárásra alkalmazható (, bár az *RO* esetén az ozmotikus nyomással is számolni kell) (Cheryan, 1998).

1.8.2. Anyagátadási-modell

A keresztáramú membránszűrések során a szűrendő szennyvíz a membrán felületével párhuzamosan áramlik és a molekulák a membrán felé sodródnak. A membrán pórusméreténél kisebb molekulák átjutnak a membránon vagy megrekednek a pórusaiban, míg a nagyobbak lerakódnak a membrán felületén. A lerakódó anyagok, részecskék miatt koncentráció polarizáció alakul ki, azaz a koncentrációja bizonyos anyagoknak a membrán közelében jóval nagyobb lesz, mint a főáramban. Ezért a koncentráció kiegyenlítődés érdekében ellenirányú molekuláris diffúzió indul meg a főáram felé. Ez általában a membránszűrések elején alakul ki (Nigam és trs., 2008). Ha a membrán közelében a határrétegben növekvő koncentráció értéke állandósul, polarizációs réteg alakul ki. Ezen áramlások az állandósult viszonyok esetén kiegyenlítik egymást. Az ellenállási értékek növekednek, melyek a szűrlet áthaladási sebességét lényegesen csökkenthetik.

A főáramban az oldat koncentrációja c_F , amelynek értéke növekszik a membránhoz közeledve (8. ábra). A membrán felületén P vastagságú polarizációs réteg alakul ki, amely koncentrációja a membrán közelében c_M és tart a polarizációs réteg koncentrációjához (c_P). A szűrés folyamata a M vastagságú membránon zajlik. A H vastagságú hordozó réteg a membrán azon rétege, amely a membrán mechanikai alátámasztását, szilárdságát biztosítja. A szűrlet oldalon a membrántól távolodva

ugyancsak megfigyelhető egy kis koncentráció csökkenés, de a legnagyobb részében a koncentráció c_{SZ} .



8. ábra A membránszűrés anyagtranszportja (saját készítés)

Állandósult viszonyok (áramlási, hőmérsékleti és nyomásviszonyok) esetén a belépő és a kilépő anyagáramok megegyeznek, a két áramlás kiegyenlíti egymást, ezért felírható a következő 11. egyenlet (Judd és Jefferson, 2005):

$$J (c - c_{SZ}) = -D \frac{dc}{dx} \quad (11)$$

ahol D a diffúziós tényező [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] és a dc/dx a koncentráció-gradiens.

Az egyenletet rendezve, a határok az alábbiak szerint alakulnak: a diffúziós úthossz (x) 0-tól a határréteg vastagságáig δ -ig tart, a koncentrációt a főtömeg koncentrációja (c_F) és a membrán melletti koncentráció határozza meg (c_M):

$$J \int_0^\delta dx = -D \int_{c_M}^{c_F} \frac{1}{c - c_{SZ}} dC \quad (12)$$

Integrálás és rendezés után a következő 13. egyenletet kapjuk a fluxusra meghatározva

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_M - c_{SZ}}{c_F - c_{SZ}} = k' \ln \frac{c_M - c_{SZ}}{c_F - c_{SZ}} \quad (13)$$

ahol δ az anyagátadási határréteg vastagságát [m] jelöli, $D/\delta = k'$ az anyagátadási együttható [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] határozza meg.

Az áramoltatás sebességét csökkentve a határréteg ellenállása növekszik egészen addig, amíg a felületi koncentráció értéke nem éri el azt a határértéket, ahol az oldott anyag kirakódik a membrán felületére. Az ekkor kialakuló polarizációs réteg koncentráció (c_p) a kiüledett molekulára jellemző konstans, így a hajtóerőtől függetlenné és a folyamatban állandó értékévé válik. Az alkalmazott nyomás növelésével a fluxus egyenes arányban növekszik a tiszta víz esetén (TVF , tiszta víz fluxus). Amennyiben oldatot szűrünk, a fluxusgörbe felvesz egy bizonyos értéket és a fölé nem vihető, mivel a polarizációs réteg és az oldat főtömegének koncentráció-különbsége folytán kialakult ellenáramú diffúzió szabályozza azt. Erre az állandósult állapotra a következő összefüggés érvényes, feltételezve, hogy a polarizációs réteg koncentrációja jóval magasabb a permeátuméhoz viszonyítva, azaz $c_{sz} \sim 0$.

$$Jc = -D \frac{dc}{dx} \quad (14)$$

A változók szétválasztását követően, hasonlóan az előzőkhöz, határoknak a polarizációs réteg vastagságát, illetve a polarizációs réteg koncentrációját választjuk. A következő egyenletet kapjuk

$$J \int_0^{\delta} dx = -D \int_{c_F}^{c_M} \frac{dc}{c} \quad (15)$$

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_M}{c_F} = k \ln \frac{c_M}{c_F} \quad (16)$$

Amennyiben a betáplálás azonos koncentrációban történik, az egyenletben a koncentráció-hányados is állandó. Ebben az esetben a fluxus csak az áramlási viszonyoktól függ. Mivel a fizikai tulajdonságoktól függ az áramlás, ha adott állandó viszonyok mellett végezzük a szűrést, akkor csak a modul geometriájától függ a szűrlet teljesítmény.

1.8.3. Ozmózisnyomás-modell

A fluxusok a membrán két oldala közti nyomáskülönbség, a hajtóerő növelésével csak egy bizonyos kritikus nyomásérték eléréséig növelhetők lineárisan (kivéve a vízfluxust desztillált víz esetén). Ezen érték felett a további nyomásemelés hatására csak

kismértékű fluxus növekedés tapasztalható (a görbe elhajlik, ellaposodik). Ennek a tartománynak a leírására használjuk az ozmotikusnyomás-modellt (Rautenbach, 1997). A szűrlet fluxusa meghatározható a következő egyenlettel, ha a viszkozitás és a teljes ellenállás értékeit is figyelembe vesszük:

$$J = \frac{TMP - \Delta\pi}{\eta_{sz} \cdot R_T} \quad (17)$$

ahol η_{sz} a szűrlet viszkozitása [Pas], $\Delta\pi$ az ozmotikus nyomáskülönbség, amit a következő egyenlet segítségével írhatunk le:

$$\Delta\pi = \pi_{C_S} - \pi_{C_{SZ}} \quad (18)$$

ami a sűrítmény oldal és a szűrlet oldal koncentrációjának az ozmotikus nyomáskülönbsége.

$$\Delta\pi = c_S \cdot R \cdot T - c_{SZ} \cdot R \cdot T \quad [\text{Pa}] \quad (19)$$

ahol az R egyetemes gázállandó 8314,47 J/(kmolK).

Ha a szűrlet koncentrációja elhanyagolható, mert nagyságrendi különbség van a sűrítmény oldali koncentrációhoz képest, így $c_{SZ} \approx 0$, akkor a szűrletben levő koncentráció ozmotikus nyomáskülönbsége is elhanyagolható. Így az egyenlet a következőképpen módosul:

$$\Delta\pi = c_S \cdot R \cdot T \quad [\text{Pa}] \quad (20)$$

1.9. A membránok eltömődése és csökkentésének lehetőségei

A membránszeparációs műveletek alkalmazása során a legnagyobb problémát még napjainkban is az eltömődés okozza, aminek hatására a membránokon keresztüli anyagtranszport jelentősen lecsökken és a szeparációs művelet hatékonysága csökken. A membránok eltömődése miatt a membránszűrések során az úgynevezett ellenállási értékek megnövekednek. Ezért kutatásaim során az eltömődésekért felelős ellenállási értékek kialakulását is vizsgáltam.

A pórusok felületén a leválasztandó részecskék a pórusok bejáratánál úgynevezett hidakat képeznek, akadályozva a további elválasztást, részleges eltömődést okozva. Ha a pórusbejáratot valamely részecske teljes egészében elfedi, akkor ún. blokkolásról beszélünk. A pórusokban rekedő részecskék okozhatnak részleges és teljes eltömődést (Wang és Tarabara, 2008). Részleges eltömődésnél a szabálytalan alakú és mélységében változó méretű pórusba behatoló részecske megrekedhet a pórusban, ha mérete közel van a pórus adott helyen mérhető átmérőjéhez. Ekkor a részecske az adott helyen rögzül, eldugítja a pórust. Ha a részecske teljes mértékben kitölti a pórust, az adott helyen az eltömődés teljes lesz (Broeckmann és trs., 2006).

Sokszor bizonyos molekulák (pl.: makromolekulák) felcsavarodott állapotban lehetnek jelen a betáplálendő oldatban, szennyvízben. Ezek a tekercsszerű molekulák általában nem képesek behatolni a membrán pórusaiba, de ha a szálak valamiképpen széthajtódnak (pl.: előkezelések hatására), bekerülhetnek a pórusokba, a teljes molekula a membrán felületére adszorbeálódhat.

1.9.1. Eltömődési index

A szűrlet fluxusát az szűrési idő függvényeként is kifejezhetjük a 21. egyenlettel (Akoum és trs., 2002):

$$J = J_0 \cdot t^{-k} \quad \left[\text{l}/(\text{m}^2\text{h}) \right] \quad (21)$$

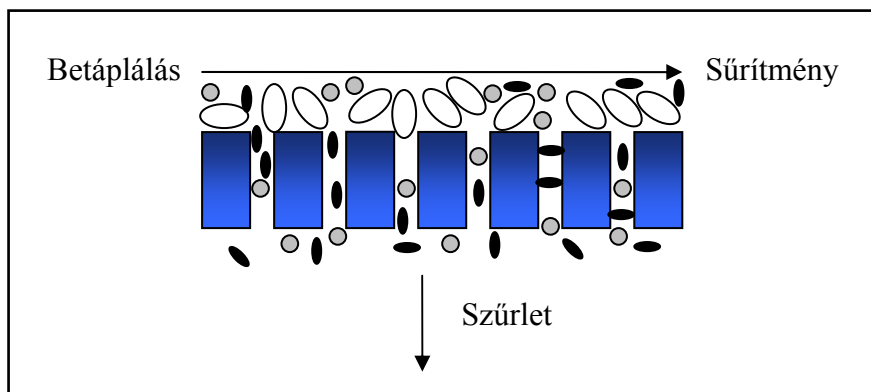
ahol	J_0	a kezdeti fluxus,
	t	a membránszűrés ideje [h], és
	k	az eltömődési index

Az eltömődési együttható vagy index (k), a mért adatokból a $J=f(t)$ függvény segítségével hatványfüggvény illesztésével számolható ki.

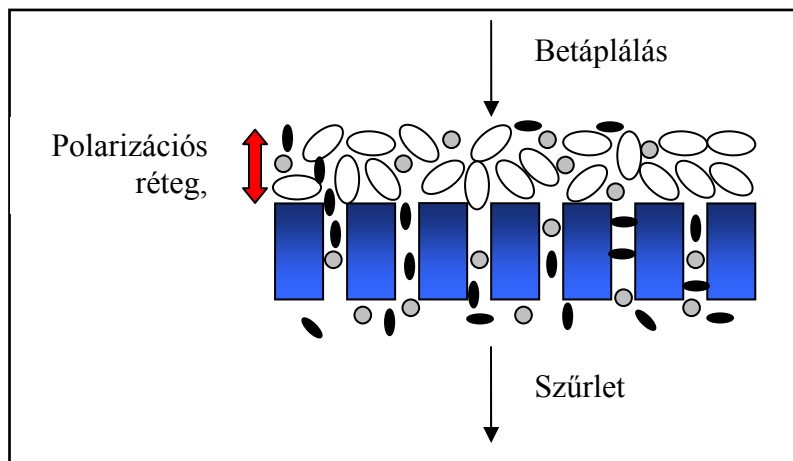
Újabban a membránok eltömődésének vizsgálatára és tisztítására egy új technikát, a konfokális pásztázó lézer mikroszkópiát (angolul: *CLSM*: Confocal Laser Scanning Microscope,) is alkalmaznak. Leggyakrabban fehérjék okozta lerakódások megszüntetésére, jellemzésére használják. Segítségével információk nyerhetők a membrán felületén és a pórusokban lerakódó anyagok mennyiségéről és minőségéről is (Zator és trs., 2009).

1.9.2. Eltömődés csökkentése a modul kialakítással

A membrántechnikában a keresztáramú membránszűrést gyakrabban ('cross-flow') alkalmazzák, mint a szakaszos ('dead-end') eljárást, mert a szennyvizet a membrán felületére tangenciális irányba vezetik rá (9. ábra), kihasználva ezzel a nagy áramlási sebesség miatt létrejött sodró hatást. Így a szűrés során a membrán felületét folyamatosan tisztítja az áramlás. A 10. ábrán látható a hagyományos szűrési elven működő szakaszos membránszűrési eljárás, ahol a membrán felületére merőlegesen történik a szennyvíz bevezetése. Az itt kialakuló polarizációs réteg másodlagos szűrőréteggént, mint szűrőlepeny funkcionál.



9. ábra Keresztáramú membránszűrési eljárás (saját készítés)



10. ábra Szakaszos membránszűrési eljárás (saját készítés)

1.9.3. Az eltömődés csökkenése ózonos előkezeléssel

Számos módszerrel próbálták már az eltömődések kialakulását csökkenteni vagy megakadályozni. Ilyen például a flokkulációs eljárások alkalmazása a membránszűrések előtt (Leiknes, 2009), vagy hibrid eljárások alkalmazása pl. kémiai módszerek és membránszűrés kombinálásával (Zhong és trs., 2003). A membránszűrések előtti ózonos kezelések alkalmazása is ilyen hibrid módszernek tekinthető (Benítez és trs., 2008). Az ózonkezelés olyan kémiai eljárás, amellyel a szennyvizek szerves anyag-tartalma csökkenthető. Mivel az ózon igen erős oxidáló reagens, képes darabolni a szerves molekulaláncot, szabad gyököket és hidroxil gyököket létrehozva ezzel. Az ózon reagálhat az oldott anyaggal közvetett, illetve közvetlen módon, direkt oxidáció esetén (Peleg 1976; Barredo-Damas és trs., 2005). Az ózon 6-os pH alatt a szerves anyag elektronokban gazdag helyein lép reakcióba, míg az indirekt oxidációnál 6-os pH felett hidroxil gyökök keletkeznek, amelyek erősen oxidálnak. Az ózonkezelés a szennyvizek szűrésénél az ipar bármely területén előnyösen alkalmazható, ugyanis az ózon könnyen előállítható és a kezelést követően további környezetszennyező melléktermékek nem keletkeznek.

Az ózonkezelést és membránszűrést, mint hibrid módszert többen is vizsgálták, hogy javítsák a membránszűrés fluxusát és hatékonyságát (Schlicter és trs., 2003, Mijatovic és trs. 2004). A membránok eltömődését vizsgálták Minhalma és trs. a parafa feldolgozás szennyvizének esetében (Minhalma és trs., 2006). Munkájuk során csökkentették a szennyvíz fenol, illetve a csersav anyag tartalmát és a membrán eltömődését, valamint javították az ultraszűrés fluxusát. A vizsgálatukhoz különböző ultraszűrő membránokat használtak. Kísérleteikkel bizonyították, hogy a kezelés jelentős mértékben csökkenti a szerves anyag tartalmat (11-51%).

Napjainkban a szennyvíztisztítás és víztisztítás területén terjednek az ózonkezelést, mint előzetes kezelést alkalmazó membránszeparációs eljárások (Sartor és trs., 2008; Mozia és trs., 2006). Ózonkezelés utáni ultraszűrést vizsgáltak még Benitez és trs., valamint ózonkezelés utáni nanoszűrést Bes-Piá és trs. (Benitez és trs., 2008; Bes-Piá és trs., 2004). Az ózonos kezelések célja többféle lehet:

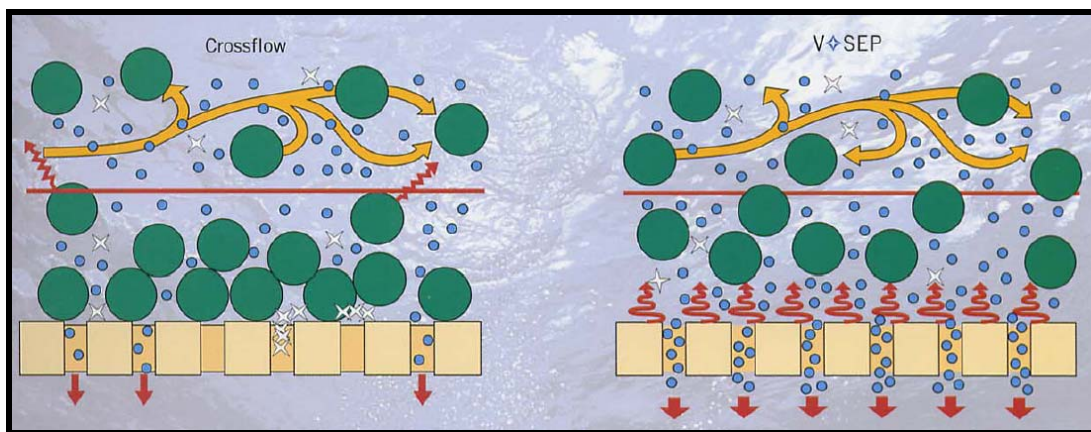
- ✓ a nagy molekulák degradációja révén csökkentheti a membránok eltömődését, jelentősen javíthatja a szűrhetőséget, ezáltal folyamatosan biztosítható a magasabb fluxus,
- ✓ a toxikus vegyületek lebontása végbemehet, így a szűrés során visszamaradó koncentrátum könnyebben kezelhető

- ✓ fertőtlenítő hatása révén megakadályozhatja a membránok felületén gyakran eltömődést okozó biofilm képződést.

1.9.4. Vibráció alkalmazása a polarizációs réteg csökkentésében

Tudományos munkámban egy viszonylag új membrános eljárást alkalmazok, a membrán-modul tengelymenti vibráltatásának hatásait vizsgálom a szűrési paraméterekre (fluxus, visszatartás és ellenállási értékekre).

Az eltömődés csökkentésének egy másik módszere lehet az előkezelések alkalmazásán túl a vibráció alkalmazása. A membrán felületén létrehozott nyíró feszültség növelhető a membrán-modul vibráltatásával (11. ábra).



11. ábra A membrán felületén kialakuló nyíró feszültség hatása hagyományos keresztáramú és vibrációs membránszűrés esetén (www.vsep.com)

A vibrációs membránszűrő berendezést 1985-ben Dr. J. Brad Culkin találta fel, bár akkor még hangfállal generálta a vibrációt (www.vsep.com). Az első alkalmazására 1992-ben került sor (Armando és trs., 1992). Azóta számos alkalmazása ismert, papírgyári szennyvizek (Huuhilo és trs., 2001) kezelésétől számos ipari szennyvíz tisztítására (www.vsep.com).

Vibrációs membránszűrővel történő (modell) tejipari szennyvizek kezelését csak néhányan végezték (Frappart és trs., 2008; Jaffrin és trs., 2008). Több példát találunk a tudományos szakirodalomban vibrációs membránszűrésre egyéb szennyvizek és melléktermékek hatékony kezelésére (pl. olajos szennyvizek: Ahmadun és trs., 2009; Kertész és trs., 2010b) (Hodúr és trs., 2009; Kertész és trs., 2010a). Méréseim során vizsgáltam a vibráció hatását a polarizációs réteg, pórusos eltömődés által létrehozott ellenállási értékekre és a vibrációs amplitúdó növelésének hatását a visszatartási értékek alakulására. A vibrációs membrán-modullal (VSEP) végzett kísérleteim során a

membránszűrések alatt a membrán felületén nyíró feszültség jön létre, amit számolhatunk a következő 22. és 23. egyenletekkel (Jaffrin, 2008):

$$\gamma_{max} = \sqrt{2} A (\pi F)^{3/2} \nu^{-1/2} \quad [s^{-1}], \quad (22)$$

$$\gamma = \frac{2^{3/2} (R_2^3 - R_1^3)}{3\pi R_2 (R_2^2 - R_1^2)} \gamma_{max} \quad [s^{-1}] \quad (23)$$

ahol γ_{max} a maximum nyíró feszültség, míg γ az átlagos nyíró feszültség $[s^{-1}]$. A vibrációs amplitúdó a membrán-modul peremén [m], F a vibrációs frekvencia [Hz] és ν a kinematikai viszkozitása a szennyvíznek $[m^2 s^{-1}]$. R_2 a belső sugara (0,047m) és R_1 a külső sugara (0,135m) a *VSEP* modul membránjának.

A tejiparban keletkező melléktermékek és szennyvizek kezelésére számos tudományos közleményt találni elsősorban a nemzetközi szakirodalomban. A nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárásokkal kezeltek már tejipari modell szennyvizeket (Balannec és trs., 2005) és valódi ipari szennyvizet (Chollangi és Hossain, 2007; Mustafa, 2004; Vourch és trs. 2008). Azonban vibrációs membránszűrővel történő valódi tejipari szennyvizek kezelését csak néhányan végezték (Kertész és trs., 2010 a). További kísérleti vizsgálatokra van szükség a szűrési paraméterek vonatkozásában ez is alátámasztja témaválasztásom aktualitását.

CÉLKITŰZÉS

A kísérleti munkám célja olyan, iparilag is alkalmazható, hatékony membránszűrési eljárásokat találni, melyek eredményeként kapott, vizek a környezetvédelmi előírásoknak megfelelnek, és lehetővé teszik a melléktermékek értékes anyagainak nagyobb mértékű kinyerését. Olyan szennyvíztisztítási technológia kidolgozására vállalkozom kutatásaimban, amely biztosítja a tisztított szennyvizek csatornába, megfelelő, előírt határértékek elérése esetén közvetlenül élővizekbe való bejuttatását, a szűrlet további célokra történő újrahasznosítását is. Fontos célkitűzés továbbá, hogy a melléktermékek még értékes anyagainak hatékonyabb kinyerése után membrános sűrítéssel az értékes koncentrátum tovább hasznosítható legyen. Az ipari megvalósíthatóság szempontjából fontos követelmény, hogy meghatározzuk a berendezések optimális üzemi paramétereit. Végezetül javaslataim hatékony alkalmazhatóságát gazdaságossági elemző számításokkal kívánom igazolni.

Vizsgálati anyagként modell ipari szennyvizeket és modell, valamint valódi élelmiszeripari szennyvizeket, és melléktermékeket használtam. Alapvető célkitűzésként fogalmaztam meg a szennyvizek és egyéb melléktermékek okozta környezetterhelés csökkentésének lehetőségét membrános eljárásokkal.

Munkám során a következő megoldandó feladatokat azonosítottam:

- ✓ Modell oldatok kritikus micellaképző koncentráció értékeinek vizsgálata a hőmérséklet függvényében. Ismert, hogy a felületaktív anyagot tartalmazó oldatok esetében, egy bizonyos koncentráció érték felett micellák alakulnak ki, amelyek képesek a szennyezőanyagokat megkötni. Ezen micellák mérete elegendően nagy ahhoz, hogy egy nagyobb pórusméretű, akár ultraszűrő membránnal is hatékonyan visszatartathatók legyenek, vagyis a szennyvizekből a szennyező anyagokkal együtt kiszűrhetők.
- ✓ Az egyes műveleti-, (hőmérséklet, nyomás), eljárás-, (oldat koncentráció) és berendezés (membrán pórusméret) jellemzők hatásainak vizsgálata az ipari modell szennyvizek szűrési paramétereinek (fluxus, visszatartási értékek és membrán eltömődés) változására ultraszűréssel. Detergens modell oldatok nanoszűrése esetében a nyomás, hőmérséklet és detergens koncentráció hatásának vizsgálata a fluxus és a visszatartás értékeire.

- ✓ Élelmiszeripari melléktermékből, gyümölcs préslepenyekből extrahált levek sűrítésének vizsgálata nanoszűrő és fordított ozmózis membránokkal. Eltömődés mértékének kísérleti meghatározása az ellenállási értékek és megoszlásuk összehasonlításával.
- ✓ Ózonkezelés és nanoszűrés, mint hibrid szétválasztási módszer alkalmazhatósága tejipari szennyvizek szerves anyag terhelésének csökkentésére. Kísérleti munkám során vizsgálni a membránok fluxus és eltömődési ellenállások változását az ózonozás időtartamának, gázáramlási sebességének és a detergens tartalomnak a hatására.
- ✓ Vibráció alkalmazása a membránszűrés során. Ennek során vizsgálni kívánom a vibráció hatását a fluxusok és visszatartási értékek változására. Különböző üzemmódú (vibrációval és nélkül) membránszűrési eljárások esetén vizsgálom az eltömődési ellenállások és a fajlagos energiaigények értékeinek változását.
- ✓ Matematikai modell kidolgozása a nanoszűrési anyagtranszport folyamat leírására. A modell alkalmazhatóságának vizsgálata.
- ✓ Javaslattevél ipari szennyvíztisztítóra membránszeparáció alkalmazásával. A berendezés megvalósításának és gazdaságos üzemeltetésének bizonyítása költségbecslésen alapuló számításokkal.

2. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

2.1. Felhasznált szennyvizek és folyékony halmazállapotú melléktermékek

Kísérleteim során modell ipari és élelmiszeripari szennyvizet, detergens oldatokat, valamint pirosribizli présleplenyek extraktumának membránszűrését vizsgáltam (VI. táblázat).

VI. táblázat Kísérleteimhez felhasznált szennyvizek, melléktermékek

Kísérletsorozat száma	Kísérletsorozat célja		Model oldatok, szennyvizek összetétele
1.	CMC értékek vizsgálata		Detergens (NaDS), szerves anyag (BuOH), és elektrolit (NaCl)
2.	Model oldatok és szennyvizek vizsgálata	UF hatékonyságát befolyásoló tényezők vizsgálata	Detergens (NaDS), szerves anyag (BuOH), elektrolit (NaCl) és nehézfémion (Zn^{2+})
		NF hatékonyságát befolyásoló tényezők vizsgálata	Detergens (CL80)
3.	Folyékony halmazállapotú melléktermékek térfogatcsökkentése NF és RO sűrítéssel		Pirosribizli présleplenyből extrahálással nyert extraktumok
4.	Hibrid eljárással (ózonkezelés és nanoszűrés) kapcsolatos mérések		Tejipari model szennyvíz: tejpor, detergens és Tejipari valós szennyvíz és detergens
5.	Vibrációs membránszűrésekkel kapcsolatos mérések		Tejipari valós szennyvíz

Ipari szennyvíznek detergens (nátrium-dodecil-szulfát, NaDS: $C_{12}H_{25}NaO_4S$, NaDS, tisztaság > 99%, Fisher Scientific), nehézfém (cink-klorid, $ZnCl_2$: tiszta 99,99% Fisher Scientific) és só (nátrium-klorid, NaCl) valamint normál butanol (n-butanol: Aldrich; Nátrium-klorid: Merck; Chemipur) tartalmú modell szennyvizet készítettem. A tejipari modell szennyvizet sovány tejporból (Milkquick instant tejpor, Instantpack Kft., Berettyóújfalu) és anionos detergensből (CL80) (Hungaro Chemicals Kft., Nagycserkesz) készítettem, míg a tejipari valós szennyvizet a Sole Hungária Rt. Szegedi üzeme biztosította. A mellékterméket, a pirosribizli présleplenyeket a Fitomark Kft.

üzem biztosította, amiből a pirosribizlilét extraháltam (Fitomark '94 Kft. Kiss István Pincészete, Tolcsva).

A vibrációs membránszűrésekhez a tejipari szennyvizet az Alföldi Garabonciás Kft. biztosította (Izsák). A kiskérődzők tejének különféle tejtermékké való feldolgozása során keletkezett szennyvíz jellemzőit az VII. táblázatban adtam meg 50°C-on. Ezt a hőmérsékletet választottam a vizsgálatokhoz. Előkísérletekkel, valamint a nemzetközi vonatkozó szakirodalmak tanulmányozása során megállapítottam, hogy:

- ✓ magasabb hőmérsékleten magasabb a membránok fluxusa (Hu és trs., 2002),
- ✓ az 50°C minden vizsgált membrán típus hőmérséklet-toleranciájának megfelel,
- ✓ a tejipari szennyvizek általában szobahőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten keletkeznek, így nincs szükség a mérés előtt hűtésre (Tawfik és trs., 2008).

VII. táblázat Tejipari szennyvíz jellemzői 50°C-on

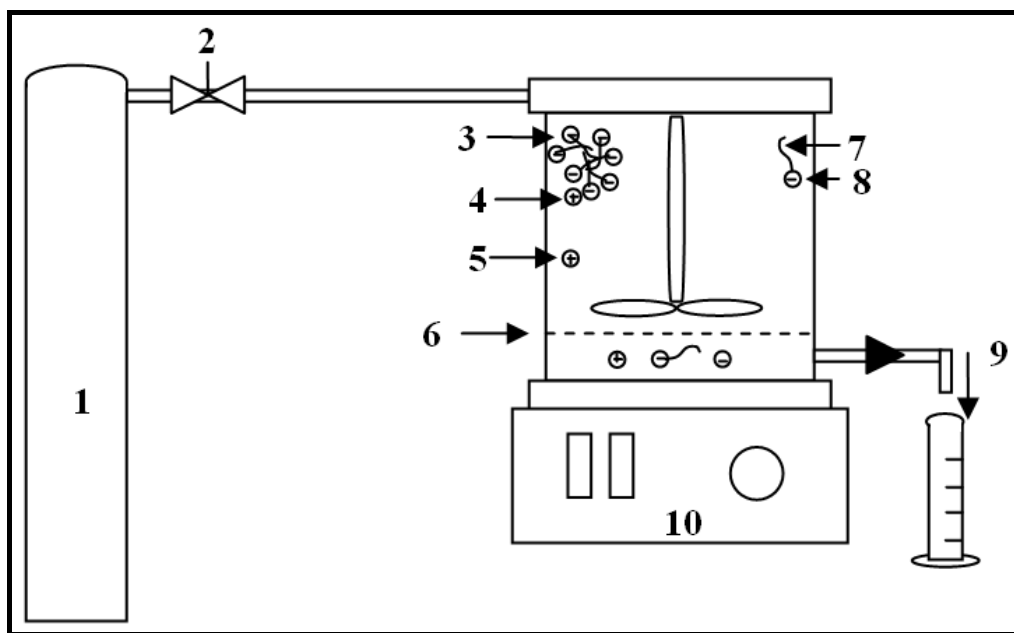
	Vezetőképesség [mS cm ⁻¹]	TSS [°Brix]	Zavarosság [NTU]	KOI [mg/l]	Viszkozitás [mPas]	pH [-]
Ipari szennyvíz	2,7	1,1	2170	8175	0,999	4,62

2.2. Kísérleti berendezések és mérési, vizsgálati módszerek

2.2.1. Membránszűrő berendezések

Micellaképződéssel elősegített ultraszűrő berendezés

A kísérleteim első felében *MEUF* (Micellar-Enhanced UltraFiltration) típusú, Model 8400 kevertetett, micellaképződéssel elősegített ultraszűrő laboratóriumi berendezést használtam (Millipore ultraszűrő cella, Svédország). Elrendezési vázlatát a 12. ábrán mutatom be. Az ultraszűrési kísérletekhez alkalmazott nyomáskülönbséget inert nitrogén gázzal palackból (1) biztosítottam. A kísérleteim során a betáplálási oldal kiindulási térfogatok 200 cm^3 és a kevertetés fordulatszáma ($v_{kev.}$) $8,33\text{ s}^{-1}$. A berendezés könnyen tisztítható, egyszerű felépítésű és alkalmas nehézfém tartalmú szennyvizek ultraszűrésére detergens jelenlétében.



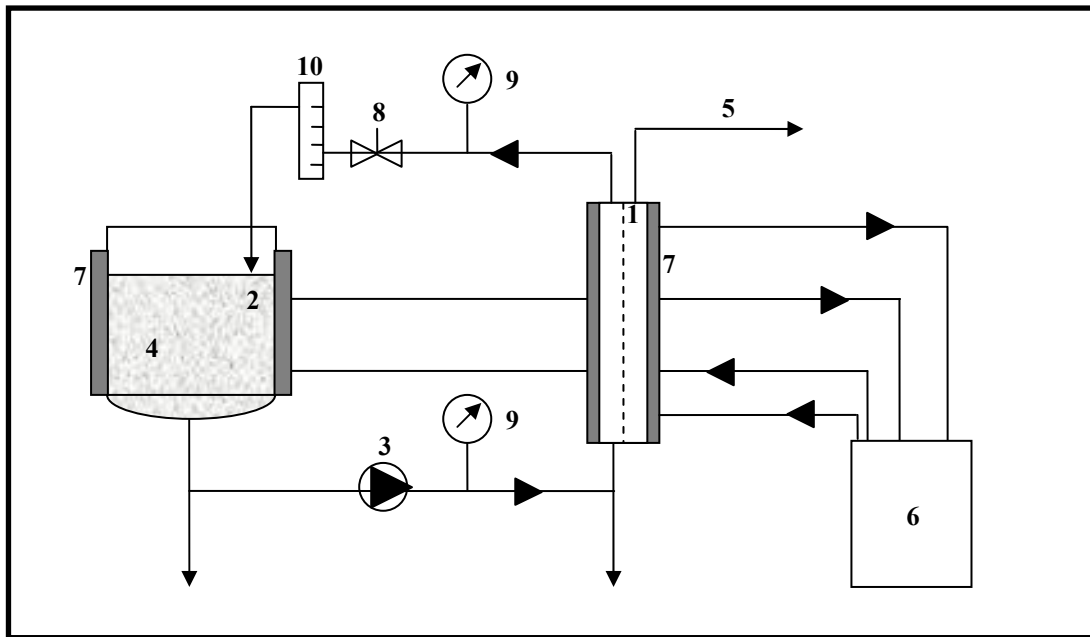
12. ábra *MEUF* berendezés (saját készítés): (1) N_2 gázipalack, (2) nyomást szabályozó szelep (3) micella, (4) kötött nehézfém, (5) kötetlen nehézfém, (6) ultraszűrő membrán, (7) hidrofób farok rész, (8) hidrofil fejrész, (9) szűrlet, (10) keverő szabályzó

A *MEUF* ultraszűrő berendezéshez felhasznált membránok (Millipore, Amicon PL sorozat, $0,0040\text{ m}^2$) regenerált cellulóz alapanyagú, 3, 5 és 10 kDa vágási értékűek (*NMWL*). A kísérleteim előtt a membránokat desztillált vízben áztattam regenerálás céljából 10 órán keresztül a gépkönyvben megadott előírásnak megfelelően. Az

ultraszűréseket 100 cm^3 szűrlet eléréséig végeztem (kétszeres sűrítési arány, *VRR*). 20 cm^3 szűrletek lefolyási idejét mértem, amiből pillanatnyi fluxusokat és átlag- fluxus értékeket is számoltam.

DDS és Millipore berendezések

A pirosribizlilé extraktumok sűrítését *DDS* Minilab 20, Millipore és *3DTA* membránszűrő berendezésekkel végeztem (utóbbit később jellemzem). A *DDS* és a Millipore berendezések egyszerűsített folyamatábrája a 13. ábrán látható.



13. ábra Millipore és *DDS* berendezések (saját készítés): (1) membrán, (2) betáplált szennyvíz, (3) szivattyú, (4) folyadék tartály, (5) szűrletgyűjtő cső, (6) termosztát, (7) hőcserélő köpeny, (8) nyomást szabályzó szelep, (9) nyomásmérők, (10) rotaméter

A pirosribizlilé extraktumok elválasztásához kétféle nanoszűrő és kétféle fordított ozmózis membránt (melyek jellemzőit a VIII. táblázatban adtam meg) használtam. Ezek közül egy nanoszűrés méréssorozatot (a Millipore berendezéssel, továbbiakban *NFI*) és egy fordított ozmózis kísérletsorozatot (*DDS* berendezéssel, továbbiakban: *ROI*) poliamid anyagú membránokkal végeztem. A további nanoszűrési és fordított ozmózis kísérleteket (*NF2* és *RO2*) *3DTA* berendezéssel végeztem.

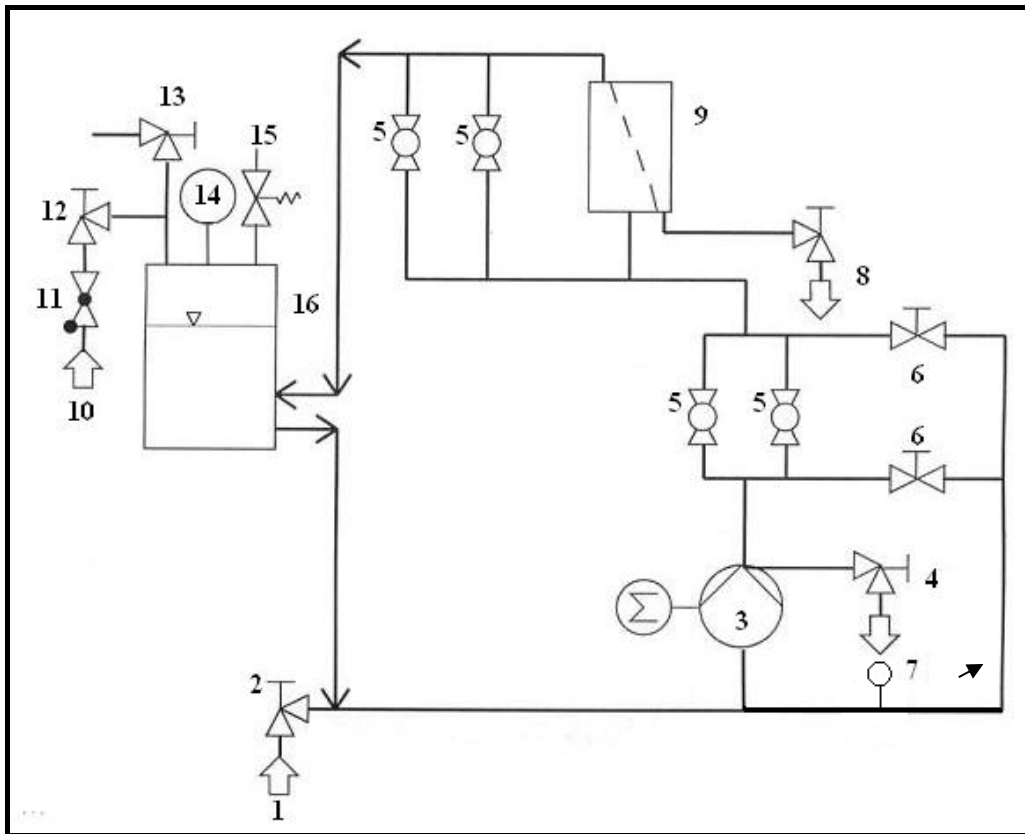
VIII. táblázat Pirosribizlilé extraktumok sűrítésére használt membránok jellemzése

membránszűrő berendezés	<i>NF1</i> (Millipore)	<i>NF2</i> (3DTA)	<i>RO1</i> (DDS)	<i>RO2</i> (3DTA)
membrán típusa	spiráltekercs	lapmembrán, <i>DL</i>	lapmembrán, <i>ACM2</i>	lapmembrán, <i>SG</i>
anyaga	poliamid	kompozit	poliamid	kompozit
aktív membránfelület [m ²]	0,3	0,0156	0,18	0,0156
max. nyomás [MPa]	4	4	7	7
pH-tűrés	2-11	2-11	2-11	2-11
NaCl visszatartás [%]	80	92	99,9	98,5
CaCl ₂ /MgSO ₄ visszatartás [%]	94	96	-	-
recirkulációs térfogatáram, (q_V) [l/h]	200*	500*	500	500*

* a berendezésre jellemző adat

3DTA laboratóriumi berendezés

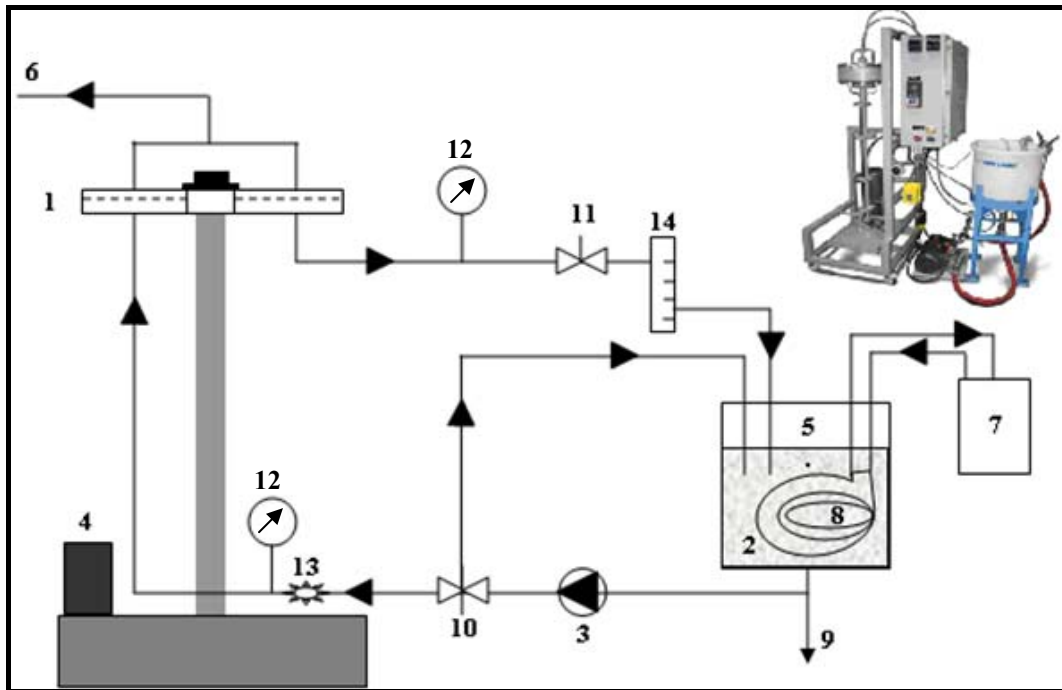
A pirosribizlilé extraktumok sűrítése közül egy nanoszűrést (továbbiakban: *NF2*) és egy fordított ozmózist (*RO2*) a VIII. táblázatban jellemzett kompozit lapmembránokkal, laboratóriumi membránszűrő berendezésben (Uwatech GmbH., Németország) végeztem (14. ábra), amely alkalmas membrántechnikai folyamatok laboratóriumi méretű, nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárások bármelyikének (*MF*, *UF*, *NF* vagy *RO*) megvalósítására. A membránok aktív szűrőfelülete 0,0156 m². A szűrések során lehetőség van a szűrletek folyamatos leválasztására, de a sűrítményt csak a berendezés leállítása után lehet eltávolítani, majd analizálni. A méréseket 1700 cm³ betáplálási oldal térfogatok mellett minden esetben szobahőmérsékleten (25±2°C-on) végeztem, 500 l/h térfogatárammal.



14. ábra 3DTA membránszűrő berendezés (saját készítés): (1) betáplálás, (2) betáp szelep, (3) szivattyú, (4) sűrítmény elvételi szelep, (5) térfogatáram beállító csapok, (6) differenciál nyomásmérő szelepek, (7) differenciál nyomásmérő (DM), (8) szűrlet elvezető, (9) membránegység, (10) gázbevezetés, (11) visszacsapószelep, (12) gázbevezető szelep, (13) légmentesítő szelep, (14) nyomásmérő, (15) biztonsági szelep, (16) betáp

Vibrációs membránszűrő berendezés

Vibrációs membránszűrési kísérleteimhez a 15. ábrán látható New Logic International (USA) által forgalmazott L-módba beállított (L: laboratóriumi mód: a modul egy darab körmembránt tartalmaz, 503cm² aktív szűrési felülettel) vibrációs membránszűrő berendezést használtam (New Logic International, Emeryville, CA, USA). A berendezéshez használt membránokat a IX. táblázatban adom meg. Ezen berendezés lehetővé teszi a membránt tartalmazó modul vízszintes irányú tengelymenti vibrációs mozgását egy asszinkron hajtómotor segítségével. A membrán-modul egy torziós rúdon helyezkedik el, és az osszillációs hajtómotor, a beállított frekvenciával rezegteti a membrán-modult. A berendezésen a frekvencia változtatásával a membrán-modul rezgési amplitúdóját növelni lehet maximum 0,0254 m-re. A vibráció a membrán felületén kialakuló nyíró feszültséget növeli.



15. ábra Vibrációs membránszűrő berendezés (saját készítés): (1) membrán, (2) betáplált szennyvíz, (3) szivattyú, (4) vibrációs motor, (5) folyadék tartály, (6) szűrletgyűjtő cső, (7) termosztát, (8) hőcserélő, (9) leeresztő csap, (10) áramlást szabályzó szelep, (11) nyomást szabályzó szelep, (12) nyomásmérő, (13) hőmérő, (14) áramlásmérő

IX. táblázat Tejipari szennyvíz vibrációs membránszűréséhez használt membránok jellemzése

	<i>UF</i>	<i>NF</i>	<i>RO</i>
membrán típusa	lapmembrán, <i>PES5</i>	lapmembrán, <i>NF-270</i>	lapmembrán, <i>BW-30</i>
<i>NMWL</i> [Da]	7000	240	50
anyaga	poliétterszulfon	<i>TFC</i> poliamid	<i>TFC</i> poliamid
aktív membránfelület [m ²]	0,0503	0,0503	0,0503
max. nyomás [MPa]	(200 psi) 1,379 MPa	(500 psi) 3,448 MPa	(1000 psi) 6,895 MPa
max. hőmérséklet [°C]	90	70	70
pH-tűrés	2-12	2-11	2-11
NaCl visszatartás [%]	-	37	96,7
MgSO ₄ visszatartás [%]	2,2	94,8	-

2.2.2. Ózongenerátor

Az ózonkezeléshez az ózont oxigénből állítottam elő (Linde, 3.0, Magyarország) egy korona-kisüléses ózongenerátor (Ozomatic Modular 4, Wedeco, Németország) segítségével. A kezelés során adott térfogatú mintán buborékolattam át ózontartalmú gázt. Az ózon koncentrációját a reaktorba bemenő és a kijövő gázban spektrofotometriás módszerrel követtem áramlásos kvarc-küvetákban, az ózon elnyelési maximumán, 254 nm-en, UV spektrofotométerrel (WPA Lightwave S2000, Németország).

2.2.3. További berendezések

Kémiai oxigénigény meghatározása

Kémiai oxigénigény (*KOI*): Azon oxigén mennyisége, amely szükséges az egységnyi térfogatú vízben levő szerves anyag oxidációjához, oxidálószer (kálium-permanganát vagy kálium-dikromát) alkalmazásával. Az oxidációt forrásban lévő oldószer oldattal végzik, savas közegben.

A minták kémiai oxigénigény meghatározásához roncsoló blokkot és fotométert (ET 108 roncsoló blokk és Lovibond PC CheckIt fotométer, Németország) használtam és a

DIN ISO 15705: 2003-01 vizsgálati módszer szerint mértem. A *KOI* szabványszerinti pontos, egyszerű meghatározását dikromátos módszerrel végeztem. A tesztsövekben levő (kénsav, higany szulfát, kálium dikromát tartalmú) reagensek méréstartománya 0-150; 0-1500 mg/l és 0-15000 mg/l-es.

Biokémiai oxigénigény meghatározása

Biokémiai oxigénigény (*BOI*): A vízben lévő szerves anyagot mikroorganizmusok (aerob mikroszervezetek) által történő biokémiai oxidálásához szükséges oldott molekuláris oxigén mennyiségét adja meg adott időintervallumra vonatkozóan (5 vagy 21 nap) állandó hőmérsékleten (leggyakrabban 20°C). A biológiai oxidálás azonban kevésbé hatékony (csak a szerves anyag egy részét méri) és lényegesen időigényesebb, mint a kémiai, ezért a gyakorlatban előtérbe került a kémiai úton történő roncsolás.

A minták *BOI* meghatározásához respirometriás *BOI* mérőt (*BOI OxiDirect*, Lovibond, Németország) használtam *APHA* (American Public Health Association) standard 5210D módszer alapján. A készülék állandó hőmérsékletét egy termosztátszekrény biztosította (20±1°C). Az eredményeket a készülék napra lebontva mg dm⁻³ egységben adja meg.

Felhasznált hígító oldat összetétele 100-100 cm³ desztillált vízben:

a: Foszfát puffer: 0,85 g KH₂PO₄+2,175 g K₂HPO₄+3,34 g Na₂HPO₄ × 7H₂O+0,17g NH₄Cl

b: 2,25 g MgSO₄×7H₂O

c: 2,75 g CaCl₂ és

d: 0,25 g FeCl₃×6H₂O 1000 ml desztillált vízben feloldva.

Ezekből 1-1 ml oldatrészt (a+b+c+d) hígítottam 1000 ml-re és így kaptam a törzsoldatot.

A mikrobakészítményből (*BOI seed*, Cole-Parmer, USA) feloldottam 1 kapszulát 50 ml törzsoldatban, aktiváltam 30 percig mágneses keverővel, majd centrifugáltam 3 percig 300 ford./perc-en. A méréshez az így kapott mikroba szuszpenzió tisztájából 1ml-t használtam. A *BOI* méréshez 9,4 ml mintát vettem majd 1 ml mikroba szuszpenzióval egy 94 ml-es lombika töltöttem, amit jelre töltöttem a törzsoldattal. A méréshez a *BOI* mérő palackba öntöttem ezt, majd egy „átjárható” dugasszal zártam 5 csepp KOH-ot adagolva, ami a mintába nem jutott bele, feladata a széndioxid megkötése volt. Az összehasonlíthatóság érdekében minden mintasorozat mellett két kontroll mérést végeztem. Az egyik kontrollnál standard glükóz-glutamin oldatot mértem (150 mg l⁻¹ glükóz+150 mg l⁻¹ glutaminsav) az előzőekben leírt eljárást követve. A másik kontrollnál a tiszta, szubsztrátot nem, csak mikroba szuszpenziót tartalmazó törzsoldat

oxigénfogyasztását követtem. A mérés termosztát szekrényben, 14 napon keresztül történt. A készülék naponta regisztrálta a fogyott oxigén mennyiségét.

Vezetőképesség- és pH meghatározása

A vezetőképesség és a pH meghatározásához (Model 20, Denver Instruments and Consort C535 SK10B cellás elektród, Belgium) multimétert használtam.

Szárazanyag-tartalom meghatározás

A minták szárazanyag tartalmát szárítószekrény és refraktométer segítségével határoztam meg Magyar szabványoknak megfelelő mérésekkel (MSZ EN 12145:1998; MSZ EN 12143:1998). Szárítószekrényben 105°C-on történő szárítás után mértem a szárítási tömegvesztiséget. A szárazanyag tartalmat Brix°-ban megadva (*TSS*: Total Soluble Solids) digitális refraktométerrel (PR-101α, Atago CO., LTD., Japán) határoztam meg.

Cink-tartalom meghatározás

A cink meghatározásához atom abszorpciós spektroszkópiát használtam (Perkin Elmer 4100). A mintákat levegő/acetilén lángba atomizáltam 2300°C-on (flame atomization method). Az analíziseket, Na/K üreges katódlámpával 589 nm-en határoztam meg (SFS 3047 és SFS 3044 módszer).

Pektin-tartalom meghatározás

A pektin-tartalmat az m-hidroxidifenillel való színreakció alapján fotometriás módszerrel 520 nm-en mértem. Az eredményeket galakturonsav egységekben kifejezve adtam meg (Xu és Wanf, 2005).

Nátrium-dodecil-szulfát-tartalom meghatározás

A Nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) meghatározását teljes szerves széntartalom meghatározó berendezéssel végeztem (Total Organic Carbon analyser (Sievers 900, GE)).

Butanol-tartalom meghatározás

A normál butanolt gázkromatográfiás (Agilent, 6890N) módszerrel mértem. Agilent 6890N gázkromatográf: lángionizációs detektor (*FID*), kapilláris kolonna (Agilent 123-9134 DB-ALC1). (A következő hőmérsékletprogramot használtam: 40°C 2 perc, majd 50°C/perc fűtési sebességgel 120°C-ra, tartási idő 2 perc (García és trs., 2009b)) A koncentráció meghatározást három párhozamosban végeztem. A mérés során a detektor hőmérséklete 250°C, a vivőgáz hélium és a nyomás 10,9 psi.

CL80 detergens meghatározás

A *CL80* detergens mennyiségét a foszfor-molibdenátkék színreakción alapuló UV spektrofotometriás módszerrel (WPA Lightwave S2000, Németország) határoztam meg kalibráció után 654nm-en (Clesceri és trs., 1989). (A metilénkékből és a detergensből lúgos közegben sókat képeztem, ezeket extraháltam, majd spektrofotometriás módszerrel határoztam meg. A színes oldat színintenzitása arányos a vizsgált minta detergens tartalmával. A mérés során felhasznált anyagok: fenolftalein indikátor, kloroform, metilénkék-oldat, NaOH-oldat és H₂SO₄-oldatok. Méréseim menete: 10 ml-es tiszta 3,3 mm átmérőjű kvarc-küvetába 2,5 ml kloroform, 2,5 ml metilénkék- oldat bemérése, majd 1- 2 csepp fenolftalein indikátor hozzáadása. A lúgot addig adagoltam, amíg az indikátor piros színe megjelent, majd H₂SO₄-oldattal a színt eltüntetem, majd 2 ml mintát adtam hozzá. Az így elkészített mérendő anyagunkat alaposan összerázzuk, megvárjuk, míg a két fázis különválnak majd $\lambda=654$ nm-en az abszorbanciát megmérjük.) Első lépésként kalibráló sort készítettem, majd hígítási sorozat segítségével felvettem a kalibrációs görbét és a szűrletek detergens-tartalmát meghatároztam. Az anionos detergens (továbbiakban *CL80* detergens) habzó, lúgos tisztító és fertőtlenítőszer a következő veszélyes alkotóelemekből áll: kálium-hidroxid (5-15 %), dikáliumszilikát (10-20 %), nátrium-hipoklorit (< 15 %), Alkil-dimetil-aminoxid a (10 %) (forrás: biztonsági adatlap).

2.2.4. Statisztikai programok

Az ultraszűrés hatékonyságát befolyásoló tényezők (3.1.2. fejezet) kísérletsorozatomban megtervezését és az adatok értékelését a *MODDE* 8.0 (Umetrics AB, Umeå, Svédország) programmal végeztem.

A nanoszűrés vizsgálata detergens modell oldatokkal (3.4. fejezet) és az ózonkezelések hatása a membránszűrés hatékonyságára (3.5. fejezet) kísérletsorozataim adatainak elemzését varianciaanalízissel végeztem. Az adatok értékelése a Statistica release 8 (StatSoft, Inc. , USA) programmal történt.

A varianciaanalízis több, azonos szórású, normális eloszlású sokaság átlagának az összehasonlítására szolgáló módszer. Használata *ANOVA* néven is elfogadott az angol elnevezés betűinek rövidítéseként (*Analysis Of Variance*). Azért hívják varianciaanalízisnek, mert az átlagokat hasonlítja, többféle módon definiált varianciák segítségével. A teljes adathalmaz összes varianciáját vizsgálja abból a szempontból,

hogyan azt csupán a véletlen ingadozás okozza-e, vagy ahhoz valamilyen más tényező is hozzájárul.

Az *ANOVA* alkalmazásához szükséges feltételek az adatok normális eloszlása és a szórások egyezése. Ezen feltételek közül a normális eloszlásra vonatkozó feltételek ellenőrzését Sharpio-Wilk teszttel, a szórások egyezésére vonatkozó feltétel pedig a Cochran teszttel végeztem. Ha az adatokra nem teljesülnek a normális eloszlás feltételei, akkor nem szabad alkalmazni a varianciaanalízist, ahol teljesülnek, ott a szórások egyezőségét kell vizsgálni Cochran teszttel. Ha nem teljesülnek a feltételek, akkor a Friedman teszttel lehet helyettesíteni az *ANOVA*-t.

A paraméterek összefüggésének vizsgálatát regressziós analízissel végeztem.

2.2.5. Membránok tisztítása

A membránok tisztítása igen fontos módszer a reverzibilis eltömődésük csökkentésére. A leggyakrabban kémiai tisztítást alkalmaznak, vegyi anyagokkal, savakkal és lúgokkal. Alkalmazásuk során mindig figyelembe kell venni a membrán kémiai anyaggal szembeni ellenálló képességét.

Kísérleteim során a következő tisztítási lépéseket követtem:

1. Desztillált vizes öblítés kis nyomással, nagy térfogatárammal.
2. 0,5 m/m %-os EDTA+NaDS+NaOH csapvizes oldat keringetése nagy térfogatárammal kis nyomással 20 percig, majd nagy nyomással 20 percig (Kazemimoghadam és Mohammadi, 2007)
3. Desztillált vizes öblítés kis nyomással, nagy térfogatárammal.
4. 0,5 m/m %-os citromsav csapvizes oldat keringetése nagy térfogatárammal kis nyomással 30 percig
5. Desztillált vizes öblítés
6. Fluxusmérés

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. A membránszűrés hatékonyságát befolyásoló tényezők vizsgálata

Az élelmiszeripari és ipari szennyvizekben szerves és szervesetlen szennyezők is előfordulnak, összetételük eléggé változatos képet mutathat. Ahhoz, hogy hatékony tisztítást tudjunk elérni, nem elegendő egy homogén rendszert vizsgálni, hanem (az iparra sokkal jellemzőbb) több komponens együttes eltávolíthatóságát is értelmezni kell. Ezért kísérleteim során heterogén összetételű modell oldatok tisztíthatóságának lehetőségét vizsgáltam.

Kísérleteim során modell oldatokat, detergens oldatokat (nátrium-dodecil-szulfátból (NaDS) és CL80 anionos detergensből) és különböző anyagok (NaDS, cinkklorid (ZnCl_2), nátrium-klorid (NaCl) és normál-butanol) koncentrációjának hatásait vizsgáltam a kritikus micellaképző koncentráció, ultraszűrés fluxusa és ultraszűrés visszatartási értékeire. NaDS-ot, mint felületaktív anyagot a micellaképzés céljából, cinket a nehézfémtartalom, NaCl-ot a szervesetlen szennyezés, sótartalom (mint elektrolit) és butanolt a szerves komponens biztosítása érdekében adtam az oldatokhoz (így illusztrálva heterogén rendszert).

3.1.1. A kritikus micellaképző koncentráció értékek

A kritikus micellaképző koncentráció (CMC) értékek meghatározása azért fontos, mert az ultraszűrés fluxus és visszatartási értékeit is befolyásolja.

Kísérleteimhez használt detergensok (NaDS és CL80) CMC értékeinek változását vezetőképesség mérésekkel határoztam meg. A CMC értékének meghatározása fontos, mert a felületaktív anyagok fizikokémiai tulajdonságai változnak a micellák kialakulásával. A tudományos szakirodalomban megszokott, hogy a fiziko-kémiai tulajdonságok közül az elektromos vezetőképességet használják az ionos felületaktív anyagok CMC értékeinek meghatározásához (Rosen, 1989; Mehta és Ram, 2010; Wang és Marques, 2008). NaDS esetén a koncentrációk hatását (szerves komponens és elektrolit jelenlétének hatásait) vizsgáltam a CMC értékeinek változására, míg CL80 esetén a hőmérséklet hatását.

A NaDS koncentráció hatásának vizsgálata a *CMC* értékekre

Kísérletsorozatomban első felében NaDS oldatok *CMC* értékeinek változását vizsgáltam a különböző komponensek koncentrációjának hatására. A *CMC* értékeket vezetőképesség mérésekkel határoztam meg és az eredményeket 16. ábrán ábrázoltam.

A 16. ábra a, részén látható, hogy $2,47 \text{ g dm}^{-3}$ *CMC*-értéket határoztam meg tiszta NaDS/víz esetén, ami a tudományos szakirodalomban talált $2,39$ és $2,36 \text{ g dm}^{-3}$ -es értékeket jól megközelíti (Huang és trs., 1994; Mohamed és Mahfoodh, 2006).

Vizsgáltam a szerves komponens és az elektrolit jelenlétének hatását is. A *CMC* értékek változása megmutathatja a micellákban történő kötődési folyamatokat, ami főként az adott anyagok szerkezetétől függ. A rövid láncú poláris anyagok (pl.: etanol) megkötődése inkább a micellák felszínén jön létre, míg azon molekulák, amik a micellák belső részén kötődnek meg, sokkal nagyobb mértékben csökkentik a *CMC*-t. Eredményeim azt mutatják, hogy a *CMC* értéke enyhén csökken ($2,47$ -ről $2,18 \text{ g dm}^{-3}$ -re) butanol hozzáadására a NaDS/víz rendszereknél, így a butanol a micellák külső részén, a felületükön kötődhet meg (16.b ábra). McGreevy és Schechter mérései hasonló kis mértékű csökkenést mutatnak butanol hozzáadásakor (McGreevy és Schechter, 1989). Az ábrán látható az is, hogy a kis mennyiségű elektrolit hozzáadása nagymértékben csökkenti ($2,47$ -ről $1,03 \text{ g dm}^{-3}$ -re) a *CMC* értékét, ami arra utalhat, hogy az elektrolit a micellák külső és belső részén is megkötődhet (16.c ábra). Elektrolit hozzáadása növeli a micellák aggregációjának hajlamát és méretüket is, így szerkezetük átalakul, csökken a negatív szabad kötődési helyek száma, ami a *CMC* értékek változásához vezethet (Maiti és trs., 2009).

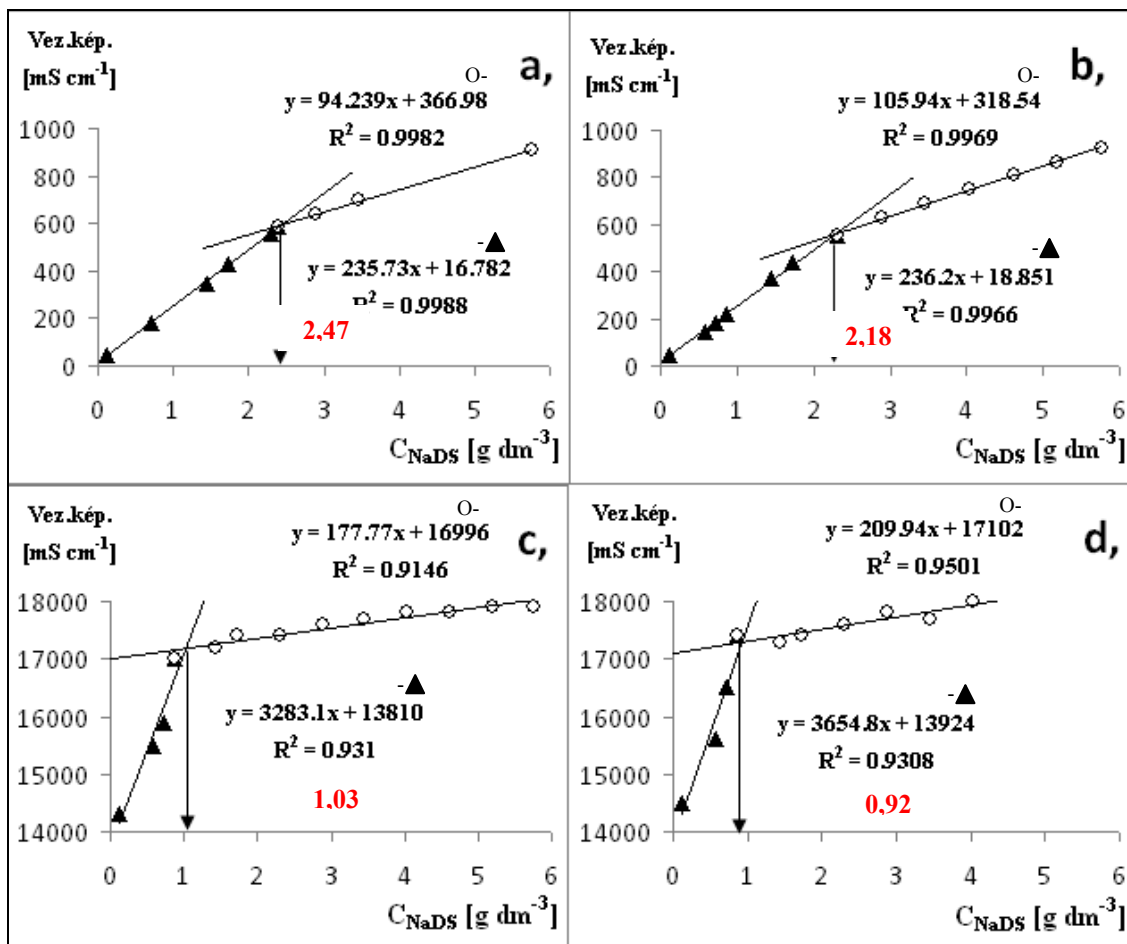
További méréseim során kiderült, hogy a butanol ultraszűréssel nem szűrhető ki az oldatból, így valószínűsíthető, hogy a butanol csak a micellák felszínén kötődik meg és elektrolit jelenlétében a Na^+ egy vegyértékű ionok a negatív töltésű helyekre erősebben kötődnek, ami alacsony butanol visszatartás eredményez a szabad kötődési helyek hiánya miatt.

Az elektrolit hatása a *CMC* értékekre

Méréseim során, ahogy a 16.c ábrán látható a NaCl hatására a *CMC* érték $1,03 \text{ g dm}^{-3}$ -re csökkent. Az ellenionok hatása a *CMC* értékek csökkentésére jelentős. Az ellenionok kötődésének mértéke (E) megmutatja, hogy a koncentráció növelés hatására a vezetőképesség értékei mennyire változnak meg. Értéke minél közelebb van egyhez, annál nagyobb mértékben változik a vezetőképesség a további koncentráció növelés hatására. Mértéke függhet az ionok méretétől és a hidrodinamikai sugártól is.

Értékét a következő 24. egyenlet segítségével adtam meg (Benrraou és trs., 2003):

$$E = \left(1 - \frac{\text{CMC utáni meredekség}}{\text{CMC előtti meredekség}} \right) \quad [-] \quad (24)$$



Jelmagyarázat	C_{NaCl} [g dm ⁻³]	C_{BuOH} [g dm ⁻³]	CMC [g dm ⁻³]	E
a,	0	0	2,47	0,60
b,	0	0,96 (13mM)	2,18	0,55
c,	10 (1wt%)	0	1,03	0,95
d,	10	0,96	0,92	0,94

16. ábra Különböző koncentrációjú oldatok CMC értékei:

a, NaDS/víz;

b, NaDS/butanol/víz oldat 0,96 g dm⁻³ butanol koncentrációjánál;

c, NaDS/NaCl/víz oldat 10 g dm⁻³ NaCl koncentrációjánál;

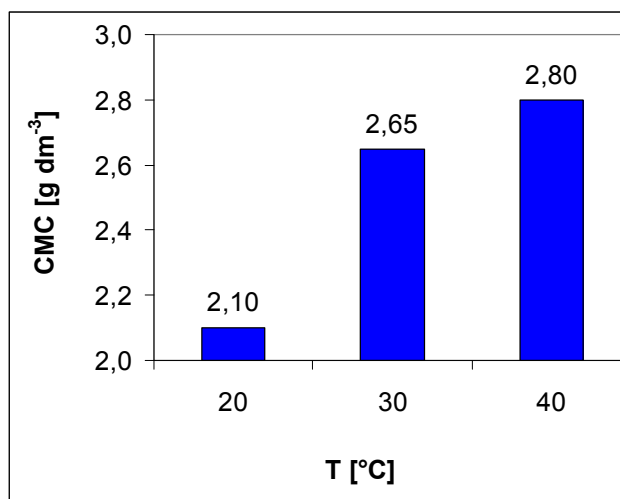
d, NaDS/butanol/NaCl/víz oldatok 0,96 g dm⁻³ butanol és 10 g dm⁻³ NaCl koncentrációknál

A tiszta NaDS/víz oldatok E értéke 0,6, ami jól megközelíti a Maiti és trs. által meghatározott 0,57-es értéket, azonban az elektrolit tartalmú oldat E értéke a jóval magasabb 0,95-ös értéknek adódott, ami azt jelenti, hogy az ábrákon a mérési pontok által meghatározott egyenesek egymáshoz viszonyított törési szöge nagy (Maiti és trs.,

2009). Az ellenionok kötődésének mértéke nagy az elektrolit és butanol tartalmú oldatoknál is (0,94), ahol a *CMC* értékek elérése után a további NaDS koncentráció növelésével a vezető képesség értékei kisebb mértékben változnak, mint a micellák kialakulása előtt. Az ellenionok kötődésének mértéke a micellákhoz függ az amfifil ionok és ellenionok típusától is. Az ellenionok a negatív töltésű helyekre erősen kötődnek, így magas *E* értékek alakulnak ki.

A hőmérséklet hatásának vizsgálata a *CMC* értékekre

A hőmérséklet hatását is vizsgáltam a *CMC* értékek változására *CL80* detergens-tartalmú oldatokkal. Eredményeimet a 17. ábrán ábrázoltam, ahol látható, hogy a *CMC* értéke 20°C-on 2,1; 30°C-on 2,65 és 40°C-on 2,8 g dm⁻³-nek adódott. Az adatokból kitűnik, hogy a micellák képződése hőmérsékletfüggő folyamat. A hőmérséklet növelésével a *CMC* értékeinek kialakulása magasabb koncentrációknál következik be. Ezen *CMC* értékek eredményei megfelelnek annak, hogy a hőmérsékletemelés hatására az értékek növekednek. Korábban vizsgálták NaDS *CMC* értékeit a hőmérséklet emelés hatására, ahol 25, 40 és 55°C-on 2,26; 2,45 és 2,71 g dm⁻³ *CMC* értékeket mértek (Kowalska és trs., 2006).



17. ábra Különböző koncentrációjú anionos detergens *CMC* különböző hőmérsékleten

3.1.2. Az ultraszűrés hatékonyságát befolyásoló tényezők

Az ultraszűrés hatékonyságának vizsgálata kísérletsorozathoz NaDS, butanol és cink tartalmú modell oldatokat (modell heterogén ipari szennyvizeket) készítettem.

Statisztikai módszerekkel teljes faktoriális kísérlettervet alkalmaztam, hogy vizsgáljam az egyes faktorok (*TMP*; *NMWL*; cink, NaDS, butanol és NaCl koncentráció) és azok együttes hatásait 2^n típusú kísérlettervvel. Kísérletsorozatomban megtervezését és az adatok értékelését a *MODDE* 8.0 programmal végeztem.

Előzetes tudományos szakirodalmi kutatómunka alapján a statisztikai program paramétereinek szintjeit a X. táblázatban megadott értékekben végeztem. A nyomáskülönbséget (*TMP*-t) MPa-ban, a membránok vágási értékét (*NMWL*) kDa-ban és a betáplálás oldali koncentráció értékeit (cink, NaDS, butanol és NaCl) g dm^{-3} mértékegységekben adtam meg.

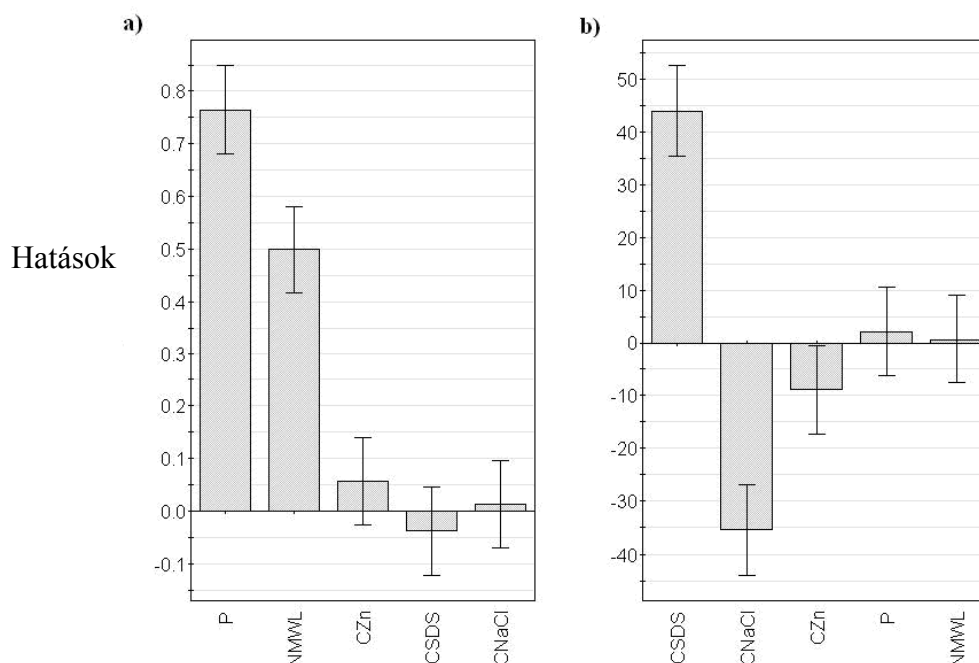
A statisztikai program segítségével vizsgáltam a paraméterek hatásait a membránszűrési fluxusokra és cink visszatartási értékekre. A centrális, középső pont nem esik teljesen középre az ultraszűrő membránok vágási értékét (*NMWL*) illetően, mivel 6,5 kDa-os vágási értékű membrán nem volt beszerezhető, ezért a hozzá közel eső 5 kDa-ost választottam a kísérletsorozatban. Ez a kiértékelésnél nem okozott problémát, mert a program tud ilyen vegyes kísérletterveket is kezelni.

X. táblázat A paraméterek szintjei

Paraméterek	alacsony (-1)	Szint középső (0)	magas (+1)
<i>TMP</i> [MPa]	0,14 (20 psi)	0,31	0,48
<i>NMWL</i> [kDa]	3	5	10
Cink konc. [g dm^{-3}]	0,04	0,14	0,24
NaDS konc. [g dm^{-3}]	1,01	3,39	5,77
n-butanol konc. [g dm^{-3}]	0,07	0,52	0,96
NaCl konc. [g dm^{-3}]	0	5	10

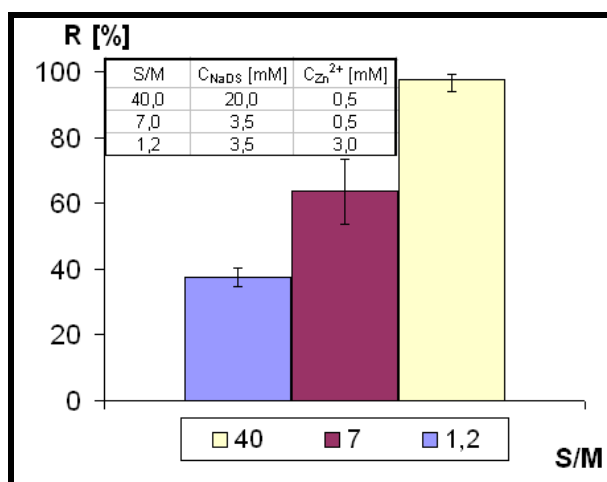
A 18. ábrán vizsgáltam az egyes paraméterek beállításából eredő főhatásokat és a több paraméter egyidejű beállításának eredményeképpen keletkező kölcsönhatásokat is. Az ábra a fluxus (a) és cink visszatartás (b) értékek változását mutatja, amikor a paraméterek az alacsony és magas szintek között változnak, míg a többi paramétert azok átlagértékeivel vesszük. Szignifikáns hatás ott van, ahol a konfidencia intervallum nem tartalmazza a nulla értéket. A nyomás és a vágási érték a fluxusokra, míg a betáplálás oldali NaDS, NaCl és Zn^{2+} koncentrációja a visszatartási értékekre van szignifikáns hatással. A nyomás és a vágási értékek pozitív hatással vannak a fluxus értékekre, ami azt jelenti, hogy növelve az értékeiket a fluxus növekszik. A cink, NaDS és a NaCl koncentráció hatása a fluxus értékekre elhanyagolható. A visszatartási értékekre a NaDS

koncentráció pozitív, míg a NaCl és a cink koncentráció negatív hatással van. Növelve a NaCl vagy a cink koncentrációját a betáplálás oldalon, a cink visszatartási értékei csökkeni fognak. A nyomásnak és a vágási értéknek nincs szignifikáns hatása a visszatartási értékekre.



18. ábra A paraméterek hatásai a relatív fluxus, J/J_v (a) és a cink visszatartás (b) értékeire

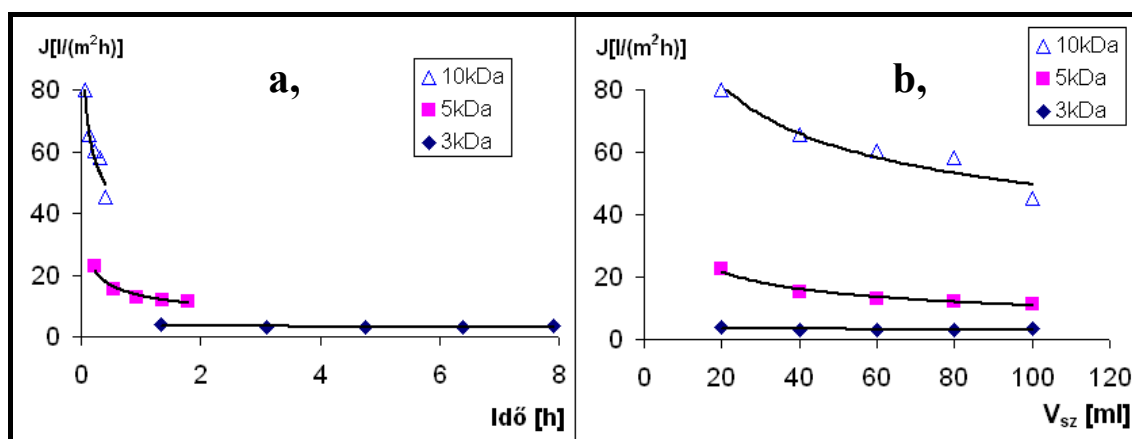
Az, hogy a betáplálás oldali detergens és nehézfémion koncentrációjának az aránya igen jelentős mértékben befolyásolja a visszatartási értékek alakulását már korábbi kutatók is bizonyították (Purkait és trs., 2005; Samper és trs., 2009). Hogy a részletesebb összehasonlítás lehetséges legyen a szakirodalomban megadott értékekkel, a koncentráció értékeket mol/dm^3 -ban adtam meg és a detergens (NaDS) és nehézfémion (Zn^{2+}) koncentrációjának arányát (S/M arány) fejeztem ki és ábrázoltam a 19. ábrán. Vizsgáltam, hogy az S/M arány milyen hatással lehet a cink visszatartási értékek alakulására. Az ábrából kiderült, hogy az S/M arány növekedésével javulnak a visszatartási értékek, ami azzal magyarázható, hogy magasabb NaDS koncentrációnál több micella alakul ki, amihez több cinkion tud kötődni, javítva a visszatartását ezzel. A 7-es S/M aránynál még 50-70%-os visszatartásokat mértem, 40-es-nél minden esetben 94% fölötti értékeket.



19. ábra A detergens (NaDS) és nehézfémion (Zn²⁺) koncentráció arányának (S/M=c_{NaDS}/c_{Zn²⁺}) hatása a cink visszatartásra

Fluxusok

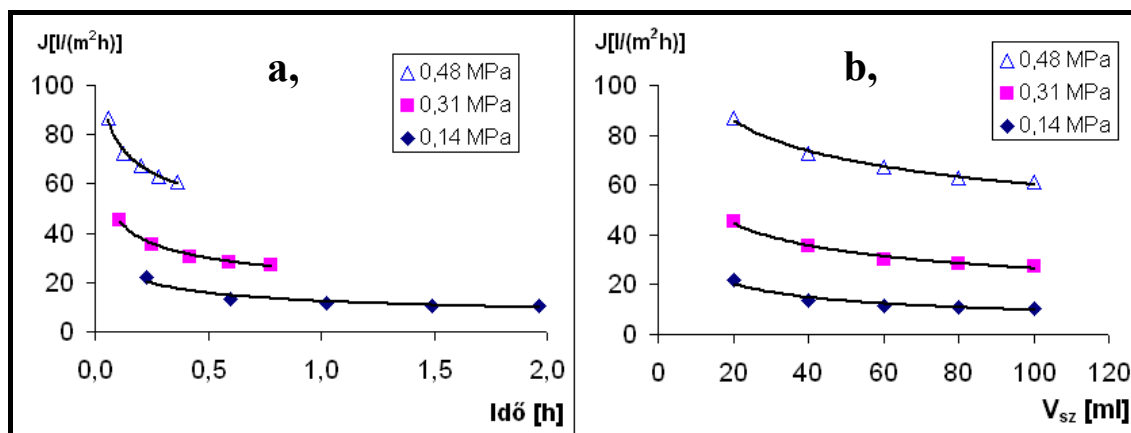
Mivel a méréseim alapján a fluxust főleg a nyomáskülönbség és a vágási érték befolyásolja (18.a ábra), a továbbiakban ezen műveleti paraméterek hatását részletezem. A méréseket állandó betáplálási koncentráció értékek (c_{Zn²⁺}=0,04 g/dm³, c_{BuOH}=0,07 g/dm³, c_{NaCl}=0 g/dm³, c_{NaDS}=1,01 g/dm³; S/M=c_{NaDS}/c_{Zn²⁺}=3,5 mM / 0,5 mM=7) mellett 0,14 MPa nyomáskülönbségen mértem. A 20. a és b ábrákon látható, hogy magasabb fluxus értékek nagyobb vágási értékű membránokkal érhetők el.



20. ábra A membrán vágási értékeinek hatása az ultraszűrés fluxusaira (a.) az ultraszűrés idejének és a (b.) szűrlet térfogatának függvényében (TMP=0,14 MPa-on, c_{Zn²⁺}=0,04 g/dm³, c_{BuOH}=0,07 g/dm³, c_{NaCl}=0 g/dm³, c_{NaDS}=1,01 g/dm³ betáplálási koncentráció értékek mellett)

A vágási értékek mellett a másik legfontosabb paraméternek az alkalmazott nyomáskülönbség adódott. A 21. ábrán ennek a hatását mutatom be a fluxus értékek változására. A méréseket állandó betáplált koncentráció értékek (c_{Zn²⁺}=0,04 g/dm³, c_{BuOH}=0,07 g/dm³, c_{NaCl}=0 g/dm³, c_{NaDS}=1,01 g/dm³) mellett a 10 kDa-os membránnal

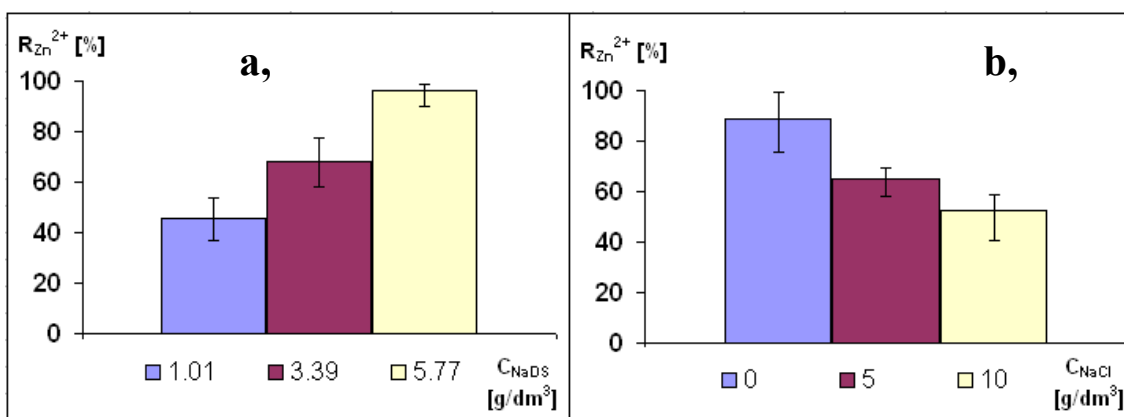
végeztem. Látható, hogy magasabb fluxus értékek nagyobb nyomáskülönbség alkalmazása mellett érhetők el, valamint az UF időtartalma is lényegesen lecsökkenthető nagyobb nyomásértékek megválasztásával.



21. ábra A nyomáskülönbség hatása az ultraszűrés fluxusaira (a,) az ultraszűrés idejének és a (b,) szűrlet térfogatának függvényében ($NMWL=10$ kDa, $c_{Zn^{2+}}=0,04$ g/dm³, $c_{BuOH}=0,07$ g/dm³, $c_{NaCl}=0$ g/dm³, $c_{NaDS}=1,01$ g/dm³ betáplálási koncentráció értékek mellett)

Cink visszatartások

A visszatartási értékek alakulására leginkább a NaDS és a NaCl koncentráció van szignifikáns hatással (18.b ábra), ezért ezeket ábrázoltam a 22. ábrán. A betáplálás oldali magasabb NaDS tartalma javította a cink visszatartás értékeit, hisz több micella tud kialakulni, így több cink tud megkötődni a micellák felületén. A 22.b ábrán látható, hogy a NaCl, mint elektrolit koncentrációját növelve a betáplálási oldalon, alacsonyabb visszatartási értékeket eredményez, ami részben a nátriumionok és a cinkionok közötti versengéssel magyarázható a szabad kötődési helyekért a micellák felületén (Ghezzi és trs., 2008).



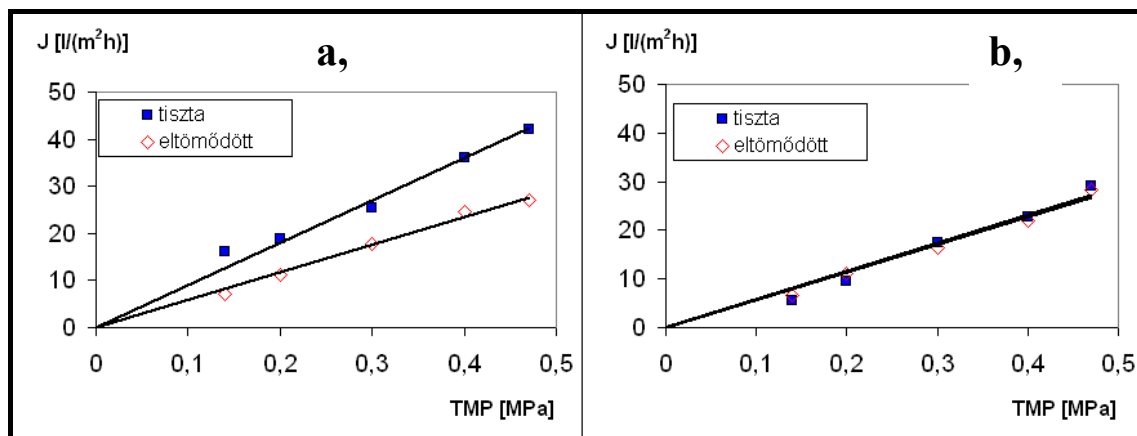
22. ábra A visszatartási értékek változása (a,) NaDS (ahol a $c_{NaCl}=0$ g/dm³) és (b,) NaCl (ahol a $c_{NaDS}=1,01$ g/dm³) koncentráció függvényében

Membrán eltömődés vizsgálata

Az ultraszűrések után a membránok eltömődések vizsgálatához a membrán felületéről eltávolítottam a polarizációs réteget, de a membrán pórusait nem tisztítottam. Desztillált vizes méréseket végeztem (a *TMP* folyamatos növelésével), melyek fluxusait összehasonlítottam a tiszta membrán vízfluxusaival. A regenerált cellulóz membrán (3 kDa) vízfluxusok a 23. ábrán láthatóak. Az ábrán a szennyvíz ultraszűrése előtti tiszta membrán vízfluxusai és az ultraszűrések utáni vízfluxusokat ábrázoltam (a részén a kis ($1,01 \text{ g/dm}^3$), míg b részén a nagy ($5,77 \text{ g/dm}^3$) NaDS; $0,04 \text{ g/dm}^3$ cink és $0,07 \text{ g/dm}^3$ butanoltartalmú szennyvizek ultraszűrése utáni fluxus értékeket ábrázoltam.)

Jól látható a 23.a ábrán, a membrán jelentősen eltömődött, míg a 23.b ábrán nem. Ez azért lehetett, mert a NaDS önmagában is tisztítja a membrán pórusait, csökkentve ezzel az eltömődést. A magasabb NaDS koncentráció hatására kisebb pórusos eltömődés alakul ki.

Azokban az esetekben, amikor az ábra a részre jellemző eltömődésre utaló görbéket kaptam, a membrán további tisztítása szükséges volt a (2.3.5. fejezetben leírt) tisztítási műveleteknek megfelelően.



23. ábra A tiszta és eltömődött membránok vízfluxusai
 ($NMWL=3\text{kDa}$;
 $C_{\text{Zn}^{2+}}=0,04 \text{ g/dm}^3$, $C_{\text{BuOH}}=0,07 \text{ g/dm}^3$
 (a,) $C_{\text{NaDS}}=1,01 \text{ g/dm}^3$ és (b,) $C_{\text{NaDS}}=5,77 \text{ g/dm}^3$
 betáplálási koncentráció értékű szennyvizek ultraszűrése után)

3.1.3. Nanoszűrés hatékonyságát befolyásoló tényezők

Nanoszűrés vizsgálata detergens modell oldatokkal

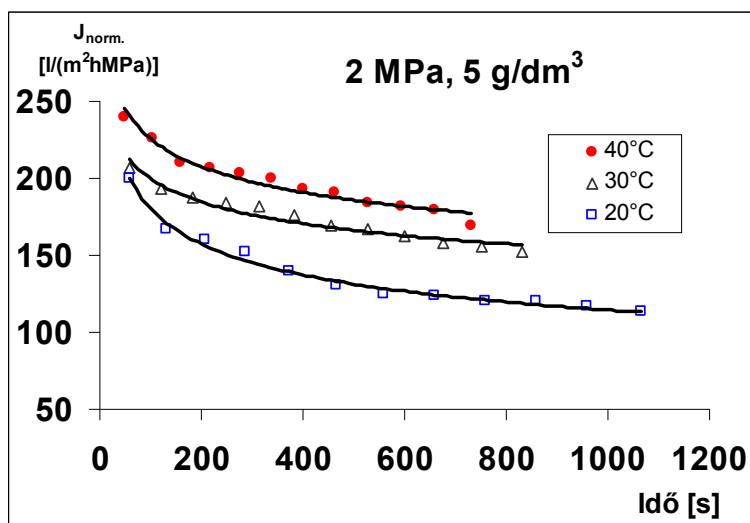
A nanoszűrés vizsgálatára kísérletsorozatban célom, hogy vizsgáljam, hogy miként befolyásolja membránszűrés paramétereit (elsősorban a fluxust, visszatartást és az eltömődési ellenállást) a hőmérséklet, nyomás és detergens koncentrációja.

A kísérletsorozatban detergens modell oldatok (*CL80* detergensből és desztillált vízből készített modell oldatok) membránszűrését nanoszűréssel végeztem a már részletezett *3DTA* membránszűrő laboratóriumi berendezéssel (14. ábra). A nanoszűrésekhez *DL* típusú kompozit lapmembránt használtam (jellemzői a VIII. táblázatban található).

Az adatok elemzését varianciaanalízissel (*ANOVA*-val) végeztem. Az *ANOVA* alkalmazásához szükséges feltételek közül a normális eloszlása vonatkozó feltételek ellenőrzését Sharpiro-Wilk teszttel, míg a szórások egyezésére vonatkozó feltételek ellenőrzését Cochran teszttel végeztem. Ha valamelyik feltétel nem teljesül, akkor a Friedman teszttel lehet helyettesíteni az *ANOVA*-t.

A fluxusok értékeinek alakulása

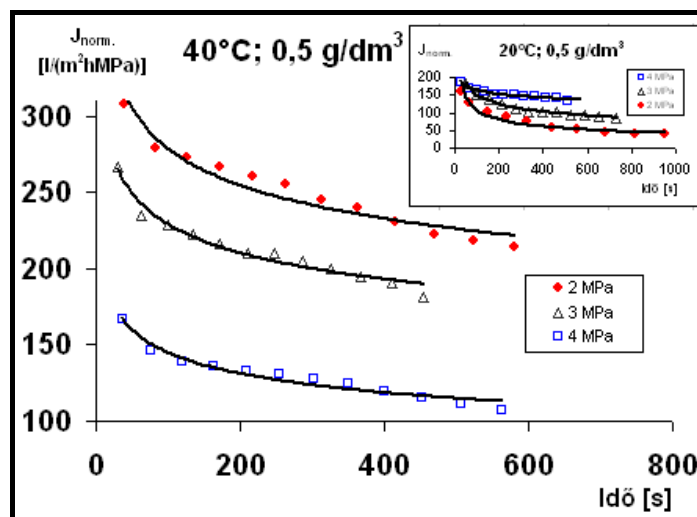
A nanoszűrés vizsgálatára kísérletsorozat első felében vizsgáltam a nyomás (2; 3 és 4 MPa), a hőmérséklet (20, 30 és 40°C) és a koncentráció (0,5; 1 és 5 g/dm³) hatását a nyomásra normalizált fluxus ($J_{norm.}$) értékeire. A normalizált fluxus értékeit a 24-26. ábrákon mutatom be. A magasabb hőmérsékleten egyértelműen magasabb fluxus értékeket értem el (24. ábra).



24. ábra A hőmérséklet hatása az *NF* normalizált fluxusaira
(a, $TMP=2$ MPa, $c_{det.}=5$ g/dm³)

A 25. ábrából az is kiderül, hogy a nyomásnövelés hatására a $J_{norm.}$ értékei 20 és a 40°C-on különbözőképpen viselkedtek. A 20°C-on végzett méréseknél értékei növekedtek, míg 40°C-on csökkentek. Valószínűsíthető, hogy ez a detergens hőmérséklet érzékenységevel és az eltömődési index nyomás függésével magyarázható.

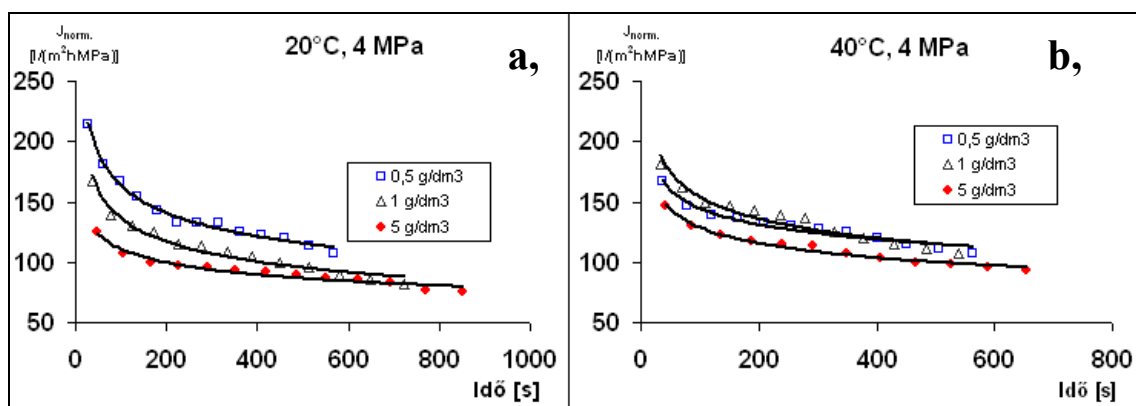
Bár maga az oldat koncentrációja nem éri el a CMC értékét, a membrán felületén a polarizációs rétegben valószínű igen, továbbá a nagyobb nyomáson a membrán közelében kialakult micellák magasabb hőmérsékleten kompaktabb, nagyobb ellenállású polarizációs réteget hoznak létre, illetve a magasabb nyomás miatt deformálódó micellák a pórusokba jutnak, magasabb eltömődést előidézve és csökkentve a fluxus értékeit. Alacsonyabb hőmérsékleten kevésbé kompakt polarizációs réteg alakul ki, így a micellák deformálódnak a nyomásnövelés hatására és magasabb fluxusokat eredményeznek.



25. ábra A nyomás hatása az NF normalizált fluxusaira
($T=40^\circ C$; $c_{det.}=0,5 \text{ g/dm}^3$)

Vizsgáltam továbbá a detergens koncentrációk hatásait a fluxusra, az eredményeket a 26. ábrán mutatom be. A magasabb koncentrációjú oldatok szűrése során alacsonyabb fluxus értékeket kaptam. A hőmérséklet emelkedésére a koncentráció változása kisebb fluxusváltozást eredményez.

A detergens koncentrációját növelve, csökken az oldatok felületi feszültsége, ami a fluxust növeli, mert kisebb ellenállást kell leküzdenie a membránon. A koncentráció további növelésével a CMC -érték fölé jutva csökken a fluxus, mert a micellák alakulnak ki és nagyobb mértékben okoznak eltömődést.



26. ábra A detergens-koncentráció hatása az NF normalizált fluxusaira
((a,) $T=20^{\circ}\text{C}$, (b,) $T=40^{\circ}\text{C}$)

Az eltömődési indexek hatása

Az *ANOVA* alkalmazásához szükséges feltételek közül a normális eloszlása vonatkozó feltételek ellenőrzését Shapiro-Wilk teszttel végeztem (XI. táblázat). A táblázatban bemutatott eredmények közül az eltömődési indexre vonatkozó adatok azt mutatják, hogy értékeik szignifikánsan nem különböznek a normális eloszlástól, így az *ANOVA* alkalmazásának első feltétele teljesült.

XI. táblázat A Shapiro-Wilk tesztek eredménye

	Faktor								
	nyomás			hőmérséklet			detergens koncentráció		
	2 MPa	3 MPa	4 MPa	20 °C	30 °C	40 °C	0,5 g/dm ³	1 g/dm ³	5 g/dm ³
Eltömődési index	0,942	0,902	0,858	0,893	0,918	0,917	0,876	0,907	0,899

* szignifikánsan különbözik a normális eloszlástól ($p<0,05$)

A második feltételnek, a szórások homogenitásának teljesülését a Cochran teszttel vizsgáltam (XII. táblázat). A p szint értéke néhány esetben meghaladta a 0,05 értéket, tehát nem teljesül a szórások homogenitása, így az *ANOVA* nem használható az eredmények értékeléséhez.

XII. táblázat Az adatok Cochran-teszt eredményei

	Faktor					
	nyomás		hőmérséklet		detergens konc.	
	C érték	szignifikancia szint	C érték	szignifikancia szint	C érték	szignifikancia szint
visszatartás	0,682	0,054	0,795	0,001	0,507	0,000
fluxus	0,445	0,736	0,612	0,098	0,461	0,062
eltömődési index	0,570	0,270*	0,499	0,138	0,511	0,335*

* szórások homogenitása nem teljesül

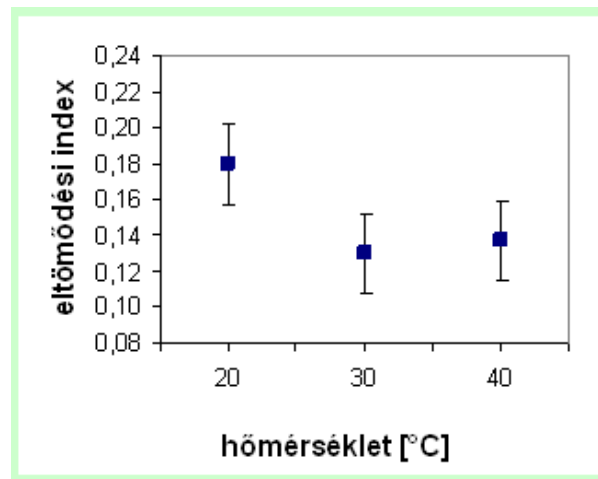
Így az adatokra a Friedman analízist lehet alkalmazni (XIII. táblázat). Vizsgáltam, hogy mely paraméterek befolyásolják az eltömődési indexek értékeit. Azt találtam, hogy a p szint eredményei alapján a hőmérséklet hatása a legjelentősebb ($p = 0,010$), növekedésével csökken az eltömődés. Itt a változás szignifikáns, mivel p szint $< 0,05$.

XIII. táblázat A Friedman analízis eredményei az eltömődési indexre

hatások	DF	F érték	p szint
nyomás	2	2,076	0,354
hőmérséklet	2	9,197	0,010
detergens koncentráció	2	3,857	0,145

Mivel a Friedman analízis eredménye azt mutatja, hogy az eltömődési ellenállást szignifikánsan befolyásolja a hőmérséklet, ezért elvégeztem a különböző hőmérsékleten mért értékek átlagának vizsgálatát. Megállapítottam, hogy a 20°C-on mért értékek szignifikánsan különböznek a 30 és a 40°C-on mért értékektől. A 27. ábrán ábrázoltam az eltömődési értékek különböző hőmérsékleteken mért értékeit a szignifikáns differenciával.

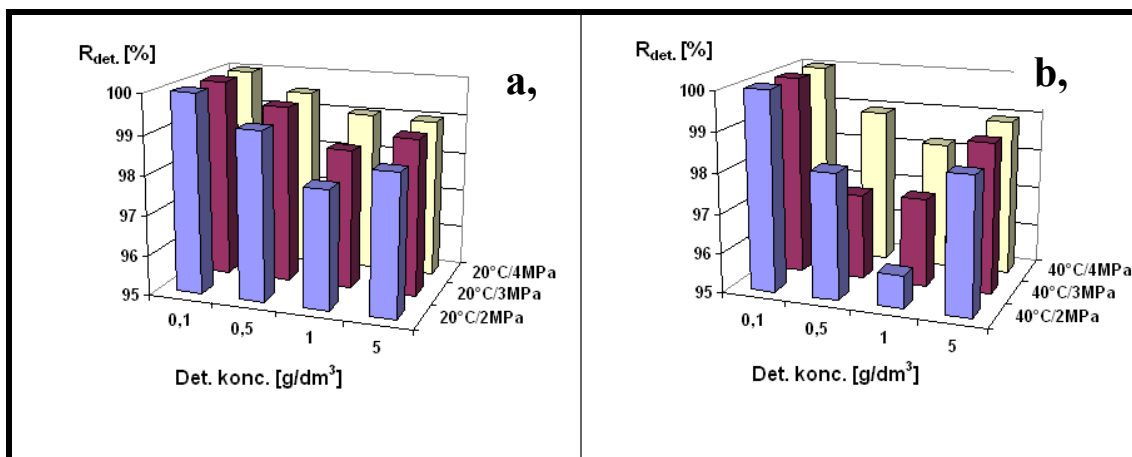
Magasabb hőmérsékleten nagyobb koncentráció értékeknél alakulnak ki a micellák. Valószínűsíthető, hogy magasabb hőmérsékleten kevésbé stabilak a micellák, ez összhangban van azzal, hogy magasabb hőmérsékleten kisebb visszatartási értékeket mértem (28. ábra).



27. ábra A hőmérséklet hatása az eltömődési indexek értékeire

A detergens visszatartási értékek alakulása

A detergens visszatartási értékeit a 28. ábrán adtam meg. Látható, hogy a 40°C-on (28.b ábra) mért visszatartási értékek alacsonyabbak, mint a 20°C-on mérték (28.a ábra), ami a korábban bemutatott fluxus értékeknek is megfelel. A legmagasabb fluxus érték 40°C-on az 1 g/dm³ koncentráció esetén mérhető, ami az ábra b, részén a legalacsonyabb visszatartási érték (95,8%) kialakulását eredményezi.



28. ábra A detergens *NF* visszatartási értékei 20 (a,) és 40 °C-on (b,)

A kis detergens koncentrációk esetén a polarizációs réteg koncentrációja is alacsonyabb, de a *CMC* értékéhez közeledve koncentrációja növekszik, majd eléri a *CMC* értékét. Kialakul a micellaképződéshez szükséges koncentráció érték, és a visszatartási értékek javulnak.

A visszatartási értékek minden esetben 95% fölött maradtak, sőt a legkisebb 0,1 g/dm³ koncentrációk esetén az *NF* szűrletekben detergens nem volt kimutatható, a visszatartás 100%-os volt. A legmagasabb visszatartási értékeket 20°C-on, 4 MPa-on tapasztaltam, mert nagyobb nyomáson nagyobb visszatartások mérhetők. Valószínűsíthető, hogy

kisebb koncentrációnál is kialakul a membrán felületén a polarizációs rétegben a micellák képződéséhez szükséges koncentráció érték, így javul a visszatartás.

I. A kritikus micellaképző koncentráció vizsgálatával kapcsolatos új tudományos eredmények:

Bizonyítottam, hogy az elektrolit jelenléte jelentős mértékben csökkenti a kritikus micellaképző koncentráció (*CMC*) értékét a nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) oldatoknál, míg normál butanol hozzáadása ezt a hatást csak kismértékben változtatja meg [1].

Megállapítottam, hogy az elektrolit tartalmú NaDS oldatoknál az ellenionok kötődésének értéke (*E*) jóval magasabb, mint az elektrolit mentes NaDS oldatoké. A NaDS koncentráció növelés hatására a *CMC* értéknél a vezetőképesség jelentős mértékben megváltozik [1].

II. A modell oldatok és szennyvizek vizsgálatával kapcsolatos új tudományos eredmények:

Bizonyítottam, hogy több komponensű, ipari modell szennyvíz ultraszűrése során a magasabb NaDS koncentráció hatására kisebb pórusos eltömődés alakul ki. Kimutattam, hogy az ipari szennyvíz ultraszűrése során a regenerált cellulóz membránok eltömődése nagyobb NaDS koncentrációknál kisebb mértékű, mint kisebb NaDS koncentrációjú szennyvizeknél.

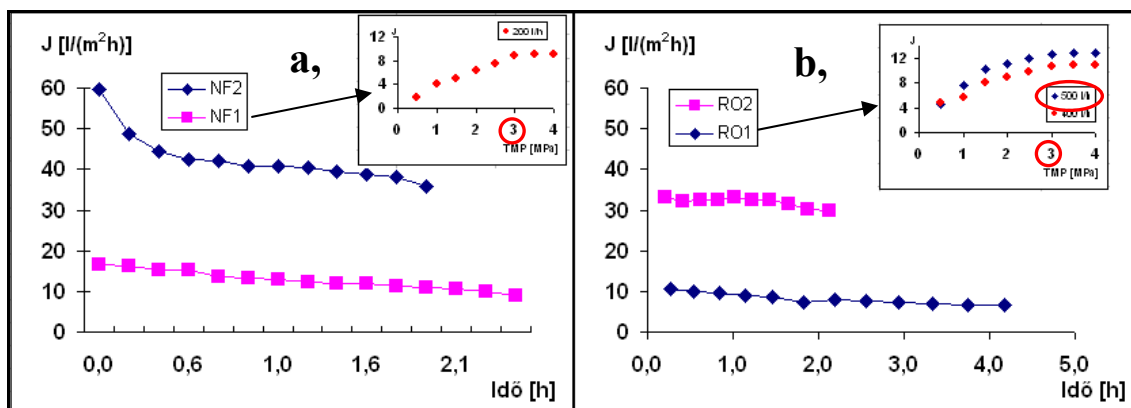
Bizonyítottam, hogy detergens tartalmú modell oldatok nanoszűrésénél az eltömődési indexek (*k*) értékeit legnagyobb mértékben a hőmérséklet befolyásolja, növekedésével az eltömődési index értékek csökkennek.

Az eltömődési indexek értékei között szignifikáns különbség van 20 és 30, valamint 20 és 40°C-on [2].

3.2. Nanoszűrés és fordított ozmózis alkalmazása gyümölcs préslepenyéből extrahált levek sűrítésére

Kutatásaimat kiterjesztettem a Dél-alföldi területeken jelentős mennyiségben keletkező pirosribizli préslepenyéből extrahált levek (folyékony halmazállapotú melléktermékek) sűrítésére, térfogatcsökkentésére nanoszűréssel és fordított ozmózissal. A vizsgálati eredményeimet ebben a fejezetben mutatom be. Az alkalmazott membránok jellemzését a VIII. táblázatban foglaltam össze.

A pirosribizlilé extraktumok *NF* és *RO* sűrítése során mért fluxusokat a 29. ábrán ábrázoltam az idő függvényében. A membránokra (gyártó által megadott) alkalmazható nyomástartományon belül a megfelelő nyomás kiválasztását előzetes fluxusmérések alapján végeztem. Ezek az eredmények az ábrák jobb felső részén láthatók. A nyomásemelés hatására növekedő fluxus értékeket kapunk, de egy bizonyos kritikus nyomás elérése után a fluxusok növekedése lelassul, a görbe nem követi a lineáris szakaszt. Méréseim alapján a kritikus nyomásértékeknek a 3MPa-t választottam. A sűrítésekhez a recirkulációs térfogatáramok *NF1* esetén 200 l/h, míg *NF2* esetén 500 l/h, a fordított ozmózis szűréseknél *RO1* és *RO2* esetén is 500 l/h. Ezen értékek a *RO1*-kivételével a berendezésre jellemző állandó értékek. Az *RO1* esetén a magasabb fluxusokat eredményező 500 l/h térfogatáramot választottam a membránszűrés műveleti paraméterének. A sűrítések során mind a *NF*, mind az *RO* esetekben a membránszűrés előrehaladtával a mérhető fluxus értékek csökkennek az eltömődés miatt, majd állandósulnak. A nanoszűrés és a fordított ozmózis mérések esetében is a magasabb recirkulációs térfogatáram alkalmazása magasabb fluxusok kialakulását eredményezte.

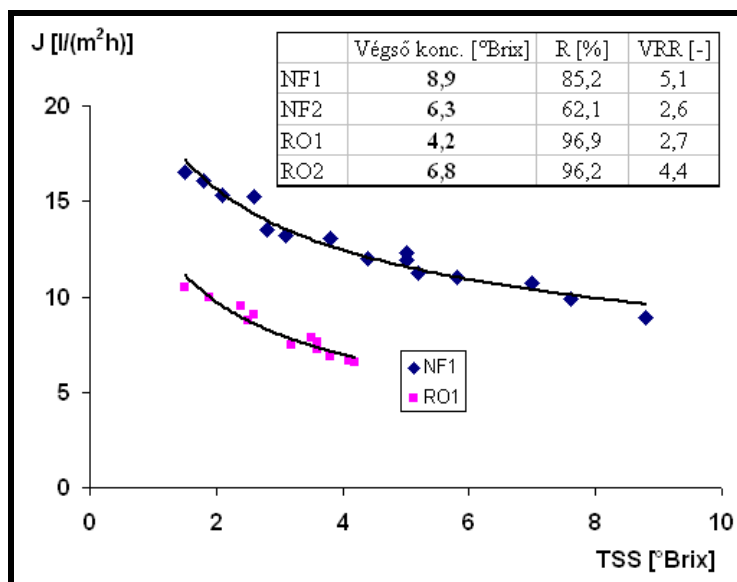


29. ábra Pirosribizlilé extraktumok (folyékony halmazállapotú melléktermékek) besűrítése során a fluxusok változása a szűrési idő függvényében (a.) *NF* és (b.) *RO* membránokkal

($TMP=3$ MPa, $T= 20\pm 1^\circ\text{C}$; $q_v= NF1$: 200 l/h, $NF2$, $RO1$, $RO2$: 500 l/h)

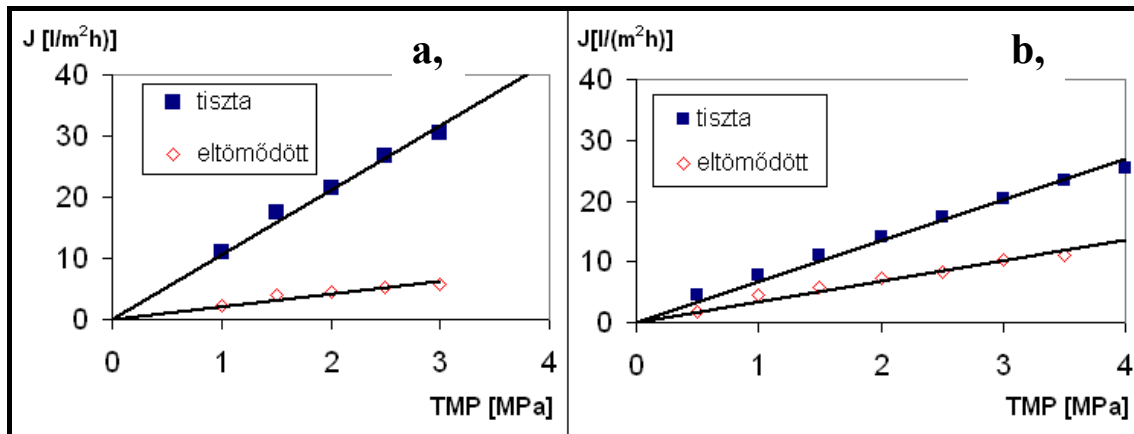
A 30. ábrán ábrázoltam a száraz anyag tartalom változását az $NF1$ és $RO1$ sűrítések során. Mivel a $3DTA$ berendezés használata közben nincs lehetőség a sűrítmény koncentrációjának követésére a berendezés kialakítása miatt, a $NF2$ és $RO2$ során kapott TSS értéket csak a sűrítések végén tudtam megadni. Látható, hogy a nanoszűrés a sűrítések alatt végig magasabb fluxus értékeket eredményezett ugyanakkora nyomáskülönbség mellett ($TMP=3$ MPa) és a végső koncentráció értéke is magasabb, $8,9^\circ\text{Brix}$ az RO $4,2^\circ\text{Brix}$ éhez képest. A $6,3^\circ\text{Brix}$ $NF2$ és a $6,8^\circ\text{Brix}$ $RO2$ értékeket 2,0 és 2,1 óra alatt sikerült elérni.

Az $NF1$ esetében is, ahol a legmagasabb végső száraz anyag tartalmat sikerült elérni ($8,9^\circ\text{Brix}$), 9 óráig működtettük a berendezést, ami azt mutatja, hogy a szűrési idő mindig a szűrendő mennyiség és a membránfelület függvénye. Általában laboratóriumi berendezéseknél a működtetés ideje magas, mert kicsi a membránfelület az adott tartályhoz viszonyítva. Továbbá ez a száraz anyag tartalom még nem elég a termék hűtés nélküli tárolásához, hanem további besűrítési eljárások alkalmazása szükséges (pl. ozmotikus desztilláció) (Balannec és trs., 2002; Kozák és trs., 2008).



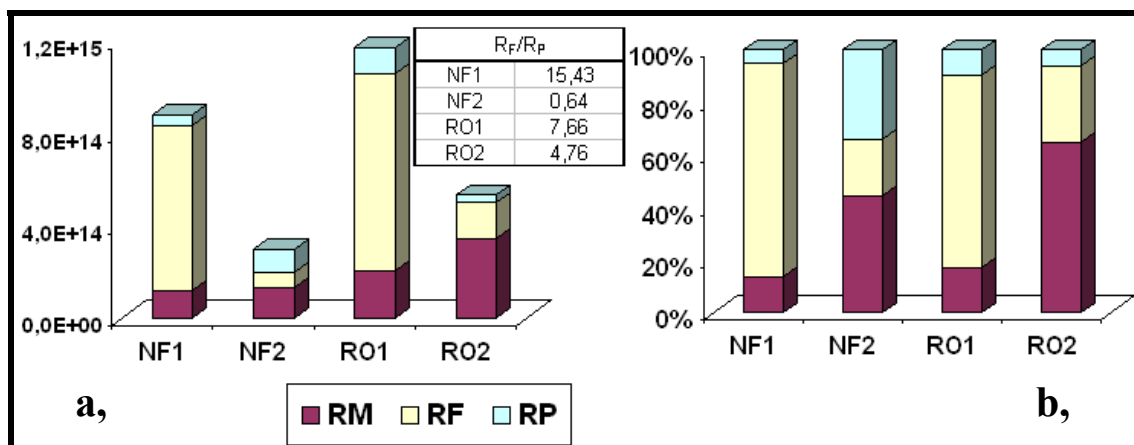
30. ábra Az $NF1$ és a $RO1$ TSS értékeinek alakulása a sűrítések során ($TMP=3$ MPa, $T= 20\pm 1^\circ\text{C}$; $q_v= (NF1)$ 200 l/h; ($RO1$) 500 l/h)

A 31. ábrán látható a pirosribizli extraktumok sűrítése előtti tiszta és a sűrítési utáni eltömődött membránok vízfluxusai az $NF1$ és $RO1$ esetekben. Mindkét esetben látható, hogy az extraktumok igen jelentős mértékben eltömítik a membránok pórusait, ahol ezért tisztítási eljárások alkalmazása szükséges.



31. ábra A tiszta és eltömődött membránok vízfuxusai (a, *NF1* és b, *RO1*)
($T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $q_v = (NF1) 200 \text{ l/h}$; (*RO1*) 500 l/h)

Vizsgáltam továbbá, hogy mi okozza a magas ellenállási értékek kialakulását alapvetően. A 32. ábrán ábrázoltam az ellenállási-modell (7-10 egyenletek) alapján meghatározott teljes ellenállás (R_T) értékeinek megoszlását. Az ábra a részén látható a tiszta membrán saját, hidrodinamikai (R_M), a pórusos eltömődés által okozott ellenállás (R_F) és a polarizációs réteg kialakulása által létrehozott ellenállások (R_P) értékeinek megoszlása [m⁻¹]. Az ábra b részén az ellenállási értékek százalékos eloszlása látható az R_T -n belül. Döntően az *NF1* és *RO1* esetben az R_F , az *NF2*-nél és az *RO2*-nél az R_M , és a *NF2*-nél az R_P értéke is meghatározó. Mivel az R_M értéke membránfüggő, főként az R_P és R_F értékeket tudjuk alakítani, esetleg csökkenteni.



32. ábra A pirosribizlilé extraktum sűrítése során kialakult ellenállási értékek [m⁻¹] (a.) és azok százalékos megoszlása [%] (b.)

Az elvégzett kísérletek alapján néhány fontos következtetést levonhatunk a pirosribizlilé extraktum membrános besűrítésével kapcsolatosan:

-Pirosribizlilé extraktum besűrítése mérősorozat során a nyomás-változtatásos előkísérletek alapján választott 3 MPa-t használtam az *NF* és *RO* esetén is. A nyomásnövelés hatására bekövetkező fluxus emelkedés itt beáll egy állandósult értékre.

-Az *NF1* esetén a maximum elérhető szárazanyag-tartalom 8,9 °Brix (míg *NF2*-nél ez 6,3 °Brix), de a kialakuló magas összes ellenállási érték ($8,82 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$) miatt az átlagfluxus értékei négyszer olyan alacsonynak adódtak, mint az *NF2* esetében (*NF1*: 12,44; *NF2*: $41 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$). *NF2*-nél azonban a magas fluxus értékek mellett a visszatartási értékek csak 62%-nak adódtak, ami elég alacsony és jelentős hátránnyá jelentkezik.

-A fordított ozmózissal történő besűrítések esetén az *RO2* esetén a maximálisan elérhető szárazanyag-tartalom 6,8 °Brix (míg az *ROI*-nél csak 4,2 °Brix), ahol az átlagfluxus értéke is magasabbnak adódott ($32,43 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$), mint *ROI* esetén ($8,17 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$).

-Az R_F és R_P arány (amit a 32. ábrán adtam meg) értéke a legkisebb az *NF2* esetén (0,64). Ez megfelel annak, hogy a legkisebb visszatartási értékeket itt mértük (62,1%; 30. ábra), hisz a pórusos eltömődés itt volt a legkisebb és a polarizációs réteg aránya is nagyobb volt az összes ellenálláson belül, de ez abszolút értékében nem tért el lényegesen a többi rendszernél kialakult polarizációs réteg ellenállási értékekhez képest. A legmagasabb R_F/R_P arány az *NF1* esetén alakult ki (15,43), ami azt jelenti, hogy ebben az esetben a kialakult polarizációs réteg ellenállásának az aránya a pórusos eltömődéshez képest elhanyagolható.

Az R_F és R_P arány értéke megadja a kialakult pórusos eltömődési ellenállás mértékét a polarizációs réteg ellenállásához képest. Ha az arány kicsi, a kialakult polarizációs réteg ellenállása magas a pórusos eltömődési ellenálláshoz képest.

-Az *RO* eljárások közül az *RO2* esetében az összes ellenállás értékei fele annyinak adódtak, mint az *ROI* esetben ($5,33 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$), továbbá az átlagfluxus értékei is magasak ($31,94 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$), a max. elérhető száraz anyag tartalma 6,8 °Brix, és a visszatartása is magas (96,2%). Az összes ellenállási értékeken belül a membrán ellenállási értékei magasak, a polarizációs réteg és az eltömődési ellenállás értékei mindössze 30%-ot tesznek ki. Mindezek következtében megállapíthatom, hogy az *RO2* adódott a leghatékonyabbnak a folyékony halmazállapotú melléktermékek sűrítését illetően.

3.3. Pirosribizlilé extraktumok nanoszűréssel történő besűrítési folyamatának matematikai modellezése

Az irodalmi részben már leírt ozmózisnyomás-modellt használva, a 17-20. egyenletek segítségével a pirosribizlilé extraktumok nanoszűréssel történő besűrítés folyamatainak matematikai modellezésére a van't Hoff összefüggést alkalmaztam. A kísérleteim közül az NF1-et vizsgáltam, mert itt volt a legmagasabb a végső sűrítmény koncentrációja (30. ábra).

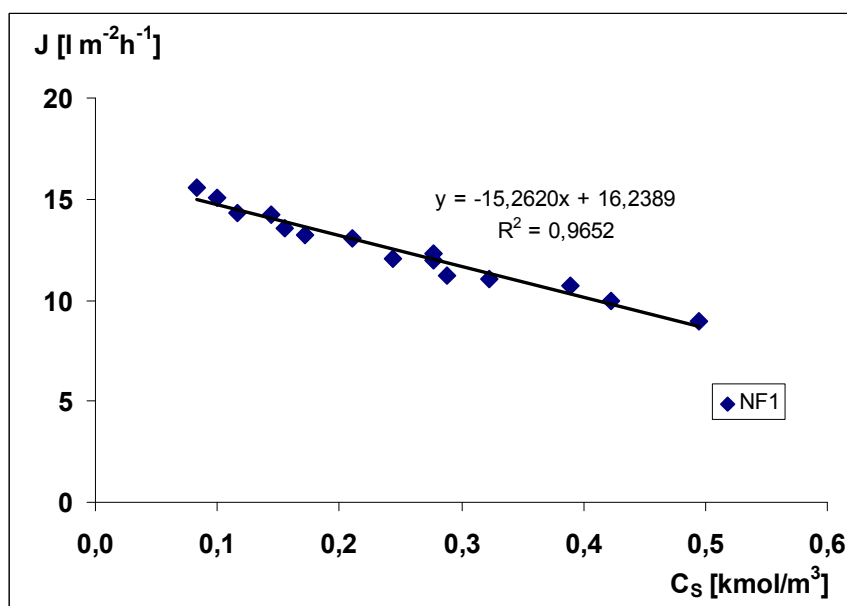
A szűrlet fluxus számolható a 17. egyenlettel. A kísérleteket állandó nyomáson és hőmérsékleten végeztem. A 20. egyenletet a 17. egyenletbe helyettesítve kapjuk a 25. egyenletet:

$$J = \frac{TMP - c_s \cdot R \cdot T}{\eta_{sz} \cdot R_T} = \frac{TMP}{\eta_{sz} \cdot R_T} - \frac{R \cdot T}{\eta_{sz} \cdot R_T} \cdot c_s \quad (25)$$

Feltételezem, hogy az összes ellenállás nem változik a folyamat során, így a 33. ábrán a szűrlet fluxusát ábrázolva a sűrítmény koncentrációja függvényében:

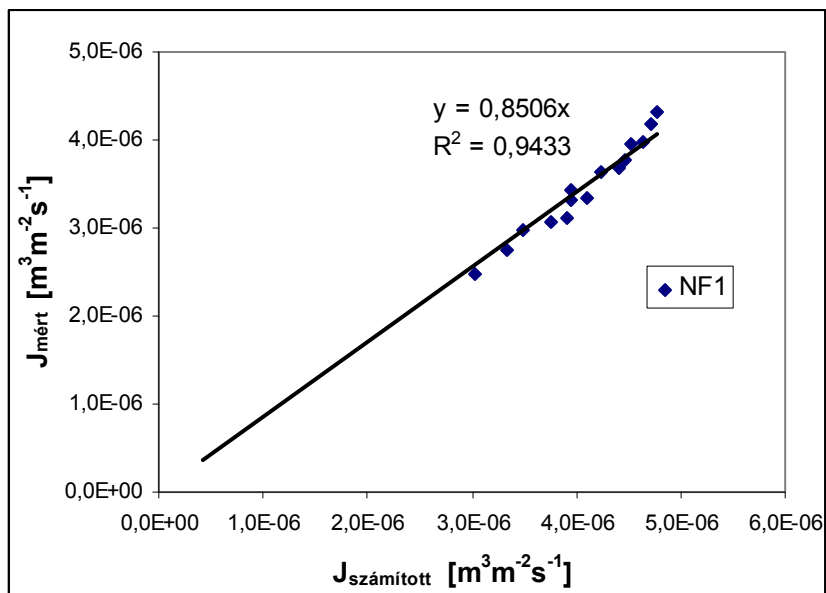
$$J = a - b \cdot c_s \quad (26)$$

ahol a pontokra illesztett egyenes tengelymetszete 'a' és iránytangense 'b'. Ezek segítségével az összes ellenállás értéke meghatározható, majd a 17. egyenletbe visszahelyettesítve a 34. ábrán ábrázolt $J_{számított}$ fluxus értékek is.



33. ábra A fluxusok változása a sűrítmény koncentrációjának függvényében.

Az ábrán látható, hogy a van't Hoff modellből számított mért és számított fluxus értékek jól illeszkednek az egyenesre, ami mutatja, hogy a modell alkalmas a folyamat leírására, valamint az ipari méretű *NF* berendezés méretezésére és tervezésére.



34. ábra A mért és számított fluxusok értékeinek összehasonlítása

III. Folyékony halmazállapotú melléktermékek térfogatcsökkentése NF és RO sűrítéssel kapcsolatos új tudományos eredmények

Bizonyítottam, hogy a poliamid membránok esetében az ellenállási tagok közül a pórusos eltömődési ellenállás járul hozzá legnagyobb mértékben a fluxus csökkenéshez, pirosribizli préslepenyéből extrahált levek sűrítésénél. Kompozit nanoszűrő lapmembrán (NF2) esetén a polarizációs réteg ellenállása a meghatározó az eltömődési ellenálláshoz képest, ami összhangban van azzal, hogy itt mérhető a legkisebb visszatartási érték is, hiszen az eltömődött pórusok nagyobb mértékben tartják vissza az anyagokat [3].

A pirosribizli préslepenyéből extrahált levek esetében nanoszűrésnél és a fordított ozmózis esetén egyaránt a membránszűréseket 3 MPa nyomáson végeztem. A fordított ozmózis esetében a maximálisan elérhető szárazanyag-tartalom 6,8 °Brix-nak, míg nanoszűrés esetén 8,9 °Brix-nek adódott.

Bizonyítottam, hogy a kialakult pórusos eltömődési ellenállás mértéke a polarizációs réteg ellenállásához képest (R_F/R_P arány) a legkisebb a kompozit nanoszűrő lapmembrán (NF2) esetén, ami egybecseng a mért legkisebb visszatartási értékekkel ($R\%=62,1\%$), de abszolút értékében nem tért el lényegesen a többi rendszernél kialakult polarizációs réteg ellenállási értékekhez képest. Ha az R_F/R_P arány kicsi, a kialakult polarizációs réteg ellenállása magas a pórusos eltömődési ellenálláshoz képest. A legmagasabb R_F/R_P arány (15,43) az NF1 - poliamid nanoszűrő spiráltekercs membrán - esetén tudott kialakulni, ami azt jelenti, hogy a kialakult polarizációs réteg ellenállásának az aránya a pórusos eltömődéshez képest elhanyagolható.

Kísérleteimmel bizonyítottam, hogy a kompozit összetételű, fordított ozmózis lapmembrán (RO2) a leghatékonyabb a folyékony halmazállapotú melléktermékek sűrítésénél. Az RO eljárások közül az RO2 esetében az összes ellenállás értékei fele akkorának adódtak, mint az RO1- poliamid fordított ozmózis lapmembrán - esetében ($5,33 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$), továbbá az átlagfluxus értékei is magasak ($31,94 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$), a maximálisan elérhető száraz anyag tartalma 6,8 °Brix, és a visszatartása is magas (96,2%). Az összes ellenállási értékeken belül a membrán ellenállási értékei magasak, a polarizációs réteg és az eltömődési ellenállás értékei mindössze 30%-ot tesznek ki.

3.4. Ózonos kezelések hatása a membránszűrés hatékonyságára

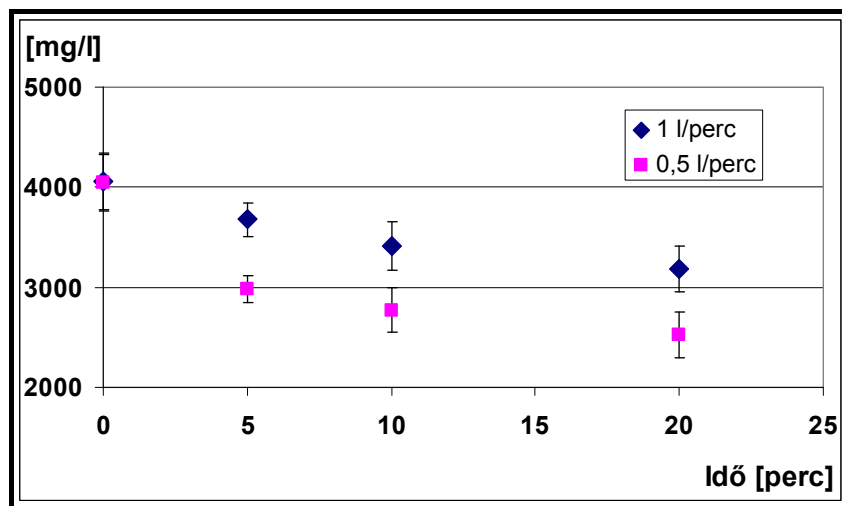
Az ózonkezelések hatásának vizsgálata kísérletsorozathoz a modell szennyvíz oldatokat instant sovány tejporból (3 g dm^{-3} koncentrációjú) és *CL80* detergensből készítettem (XIV. táblázat). A kísérletsorozat célja, hogy vizsgáljam az előzetes ózonkezelésnek a hatását a további nanoszűrésre. Ezért a minták egy részén előzetes ózonkezeléseket végeztem két különböző áramlási sebesség mellett (0,5 és 1 l/perc). Az összes mintát nanoszűrtem.

XIV. táblázat A vizsgálandó kísérletsorozat

kísérlet	tejpor koncentráció [g dm ⁻³]	detergens koncentráció [g dm ⁻³]	ózonkezelés áramlási sebessége [l/perc]
1	3	0	ózonkezelés nincs
2	3	0	0,5
3	3	0	1
4	3	0,1	ózonkezelés nincs
5	3	0,1	0,5
6	3	0,1	1

A modell szennyvizek nanoszűréseit *DL* kompozit lapmembránnal végeztem a *3DTA* laboratóriumi membránszűrővel (aktív membránszűrési felület: $0,0156 \text{ m}^2$) (membrán további jellemzői a VIII. táblázatban található) 4 MPa nyomáson $25 \pm 2^\circ\text{C}$ -on.

Vizsgáltam az ózonkezelés időtartamának a hatását a modell szennyvíz *KOI* értékeinek alakulására (a kiindulási modell szennyvíz *KOI*-ja 4050 mg/l). Az alacsonyabb ózon áramlási sebességnél nagyobb *KOI* érték csökkenések mérhetők az ózonozás idejének előrehaladtával (35. ábra).



35. ábra A KOI értékek változása modell szennyvíz ózonkezelés idejének függvényében. ($c_{tejpör}=3 \text{ g/dm}^3$; $c_{detergens}=0,1 \text{ g/dm}^3$)

Vizsgáltam továbbá az ózonkezelések idejének, az ózon gázáramlási sebességnek és a detergens-tartalomnak a hatását a nanoszűrő desztillált vízfluxus értékeire: normalizált fluxusaira (J/J_V), pórusos eltömődési (R_F) és polarizációs réteg ellenállásaira (R_P) és a KOI visszatartási értékek ($R_{KOI}\%$) alakulására.

Az adatok elemzését *ANOVA*-val vizsgáltam, hogy megtudjam az ózonkezelés idejének, áramlási sebességnek és a detergens-tartalomnak a hatását (a vizsgálandó paraméterek intervallumának kiválasztása előzetes kísérletek alapján történt). Az *ANOVA* alkalmazásához szükséges feltételek teljesülésének ellenőrzését Shapiro-Wilk teszttel és Cochran teszttel végeztem.

A XV. táblázatban megadott Shapiro-Wilk tesztek eredményei megmutatták, hogy az adatok normál eloszlásúak.

XV. táblázat A Shapiro-Wilk teszt eredményei

	szignifikancia szint							
	ózonkezelési idő				gázáramlási sebesség		detergens konc.	
	0 perc	5 perc	10 perc	20 perc	0,5 l/perc	1 l/perc	0 g/dm ³	0,1 g/dm ³
J/J_V	0,123	0,231	0,213	0,850	0,747	0,523	0,575	0,432
R_F	0,073	0,664	0,176	0,235	0,365	0,580	0,695	0,075
R_P	0,085	0,373	0,844	0,312	0,507	0,471	0,547	0,088
$R_{KOI}\%$	0,124	0,235	0,742	0,564	0,321	0,742	0,167	0,070

* szignifikánsan különbözik a normális eloszlástól $p < 0,05$

A szórások homogenitásának ellenőrzését Cochran-tesztel végeztem és eredményeit a XVI. táblázatban adtam meg. A p szint értéke egy esetben sem haladta meg a 0,05 értéket, tehát minden esetben teljesül a szórások homogenitása, így az *ANOVA* hatékonyan használható az eredmények értékeléséhez (XVII. táblázat).

XVI. táblázat Az adatok Cochran-teszt eredményei

	Faktor					
	ózonkezelési idő		gázáramlási sebesség		detergens konc.	
	C érték	szignifikancia szint	C érték	szignifikancia szint	C érték	szignifikancia szint
J/J_V	0,331	0,710	0,772	0,121	0,755	0,161
R_F	0,472	0,675	0,825	0,056	0,760	0,152
R_P	0,395	0,782	0,629	0,501	0,772	0,136
$R_{KOI}\%$	0,567	0,320	0,691	0,304	0,652	0,412

* szórások homogenitása nem teljesül $p < 0,05$

A XVII. táblázatból kiderül, hogy a normalizált fluxus (J/J_V) és a polarizációs réteg által okozott ellenállás értékeit (R_P) egyik tényező sem befolyásolta szignifikánsan, míg a pórusos eltömődés ellenállási értékeit (R_F) és a *KOI* visszatartás értékeit ($R_{KOI}\%$) az ózonkezelések időtartalma és a detergens koncentráció is szignifikánsan befolyásolja. Az értékek további elemzéséhez a 36-39. ábrákat használtam (feltüntettem a szintek átlagértékeit a szignifikáns differenciával).

XVII. táblázat A varianciaanalízis eredménye

	Faktor					
	idő		gázáramlási sebesség		detergens konc.	
	F érték	szignifikancia szint	F érték	szignifikancia szint	F érték	szignifikancia szint
J/J_V	1,055	0,411	3,229	0,103	2,753	0,129
R_F	3,818	0,047*	1,093	0,320	5,001	0,049*
R_P	2,231	0,147	3,376	0,096	1,379	0,267
$R_{KOI}\%$	7,259	0,007*	0,038	0,758	8,684	0,015*

* szignifikánsan befolyásolja a paraméter értékeit ($p < 0,05$)

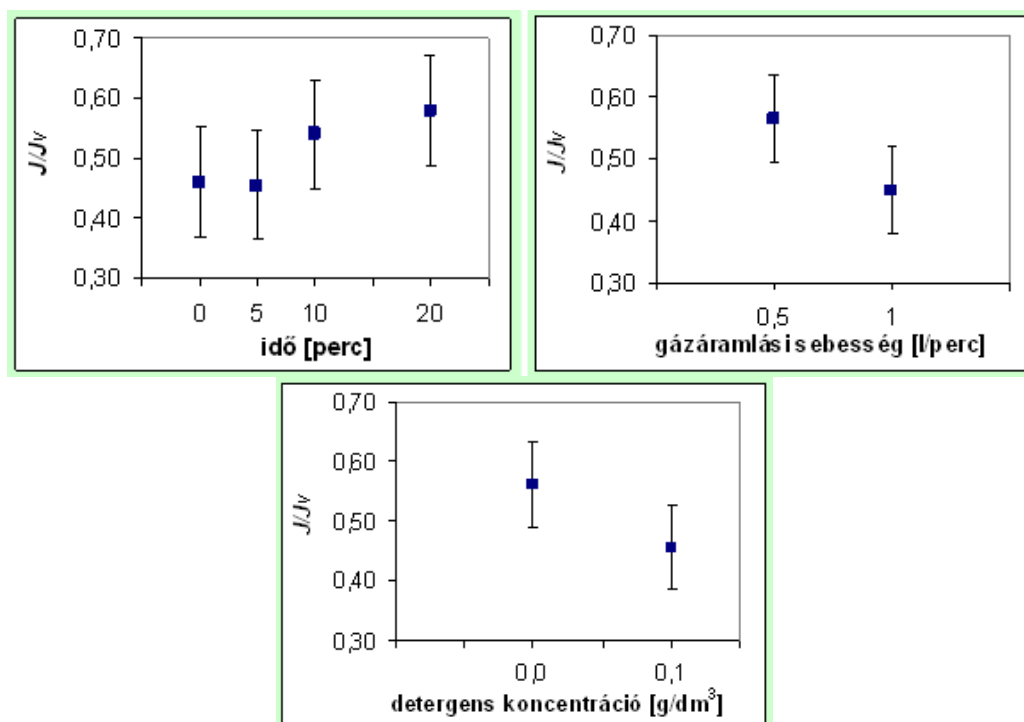
3.4.1. Vízfolyás értékeire normalizált fluxusok ANOVA eredményei

Vizsgáltam az ózonkezelés idejének, a detergens-tartalomnak és a gázáramlás sebességének hatását a vízfolyásra normalizált fluxusok értékeire, amit a 36. ábrán ábrázoltam.

A XVII. táblázatból kiderült, hogy a normalizált fluxus (J/J_V) értékeit egyik tényező (ózonkezelések időtartalma, ózon áramlási sebessége és a detergens koncentráció) sem befolyásolta szignifikánsan, ennek ellenére a 36. ábrán bemutatom a normalizált fluxus értékeinek változását a szignifikáns differenciával.

Az 5 perces ózonkezelés nem változtatja lényegesen, de a 10 és 20 perces kezelések növelik a fluxusok értékeit, ami Hyung és trs. által mért eredményeknek is jól megfelel és az ózon mikroflokuláló hatásával magyarázhatók (Hyung és trs., 2000; László és trs., 2007). A mikroflokulálás a kisebb molekulák, molekulaláncok összekapcsolódását, aggregálódását pelyhekké, micellákká alakulását jelenti. Az alacsonyabb gázáramlási sebesség magasabb fluxust eredményez, mert így több ózon oldódik az oldatban.

A detergens-tartalmú minták fluxusai alacsonyabbnak adódtak a detergens nélküli mintákhoz képest, ami valószínűleg azzal magyarázható, hogy a detergens destabilizálja a mikroflokulált részecskéket.



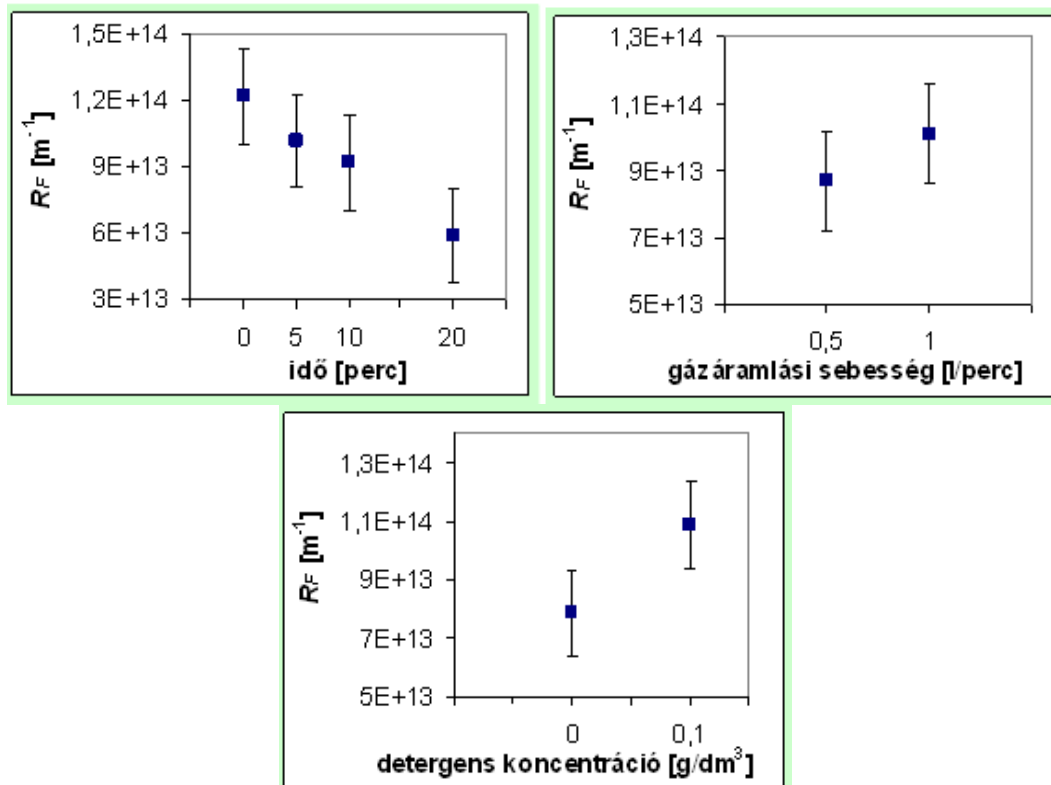
36. ábra A vízfolyásra normalizált fluxusok változása (J/J_V) ózonkezelés hatására, adott gázáramlási sebesség (0,5 l/perc vagy 1 l/perc) és detergens-tartalom (0 vagy 0,1 g/dm³) mellett

3.4.2. Eltömődési ellenállások

Vizsgáltam továbbá az ózonkezelés idejének, a detergens-tartalomnak és a gázáramlás sebességének hatását a pórusos eltömődés és a polarizációs réteg ellenállás értékeire is. A pórusos eltömődés ellenállási értékeinek (R_F) változását a 37. ábrán ábrázoltam.

A XVII. táblázatból kiderült, hogy a pórusos eltömődés ellenállási értékeit az ózonkezelések időtartalma és a detergens koncentráció is szignifikánsan befolyásolja.

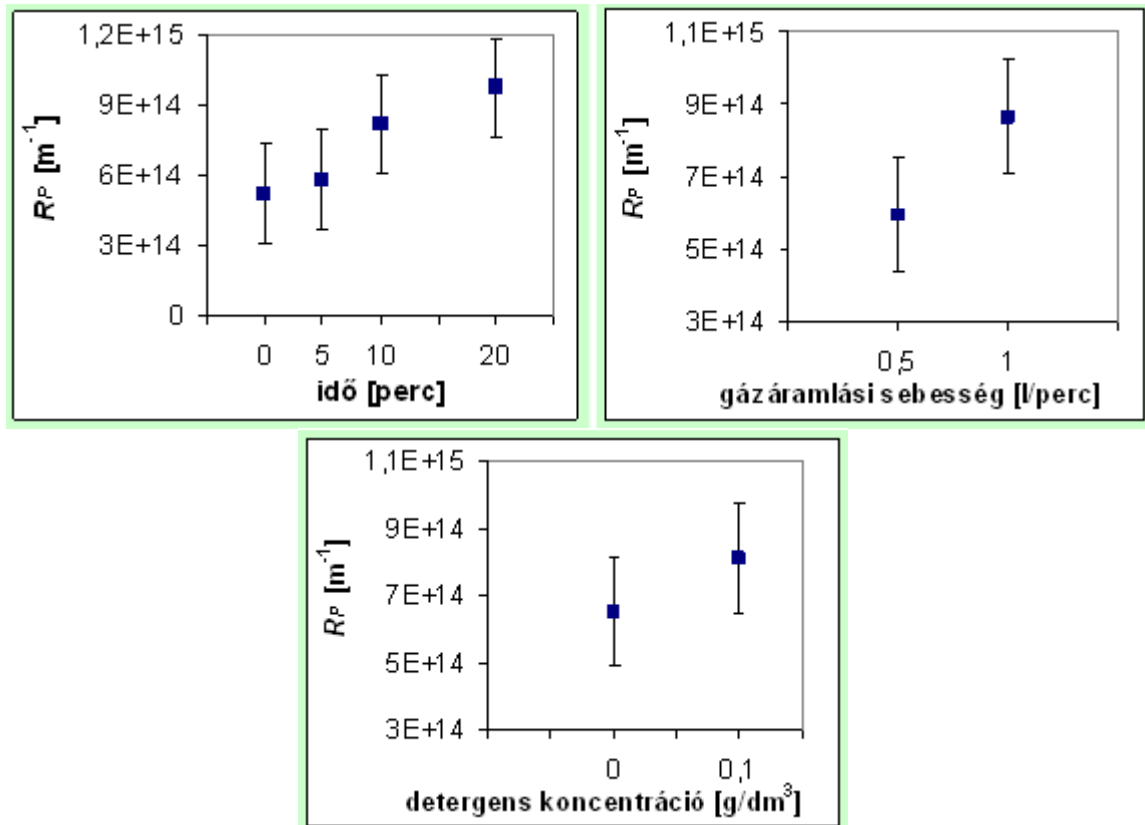
Az ábrán látható, hogy az ózonkezelés és a kisebb gázáramlási sebesség csökkentette a pórusos eltömődést, míg a detergens jelenléte növelte azt. Ezek az eredmények jól egyeznek a fluxus-változások eredményeivel, hisz pl. az ózonkezelés idejének 5-20 percre növelésével csökken a pórusos eltömődés, akkor a fluxus növekszik. Alacsonyabb gázáramlási sebességnél több ózon oldódik az oldatban, így mikroflukkuláló hatását jobban ki tudja fejteni, ami azt jelenti, hogy pórusos eltömődés csökken, így a fluxus növekedni fog. A detergens jelenléte destabilizálja a mikroflukkulált részecskéket, a kisebb részecskék könnyebben bejutnak a membrán pórusaiba, annak eltömítésével pedig csökken a fluxus (36. ábra).



37. ábra A pórusos eltömődés ellenállási értékeinek változása (R_F) ózonkezelés hatására, adott gázáramlási sebességnél (0,5 l/perc vagy 1 l/perc) és detergens-tartalom (0 vagy 0,1 g/dm^3) mellett

A polarizációs réteg ellenállási értékeinek (R_P) változását a 38. ábrán ábrázoltam. A XVII. táblázatból kiderült, hogy a polarizációs réteg ellenállási értékeit egyik tényező (ózonkezelések időtartalma, ózon áramlási sebessége és a detergens koncentráció) sem befolyásolta szignifikánsan, ennek ellenére az ábrán bemutatom az értékeinek változását a szignifikáns differenciával.

Az ózonkezelés csökkenti a pórusos eltömődés kialakulását, ugyanakkor növeli a polarizációs réteg ellenállást. Ez az ózon mikroflokkuláló hatásával magyarázható, mert a mikroflokkulumok nem tudnak a pórusokba jutni, így a membrán felületén rakódnak le a polarizációs réteg vastagságát, ellenállási értékét növelve ezzel. Ugyanakkor megfigyelhető, hogy a gázáramlási sebesség, illetve a detergens jelenléte az oldatban a pórusos ellenállás változásához hasonlóan hat a polarizációs réteg ellenállás értékeire is (38. ábra). Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy bár a detergens destabilizálja a mikroflokkulumokat, növelve így a pórusos eltömődés ellenállási értékeit is, a jelenlétében valószínűleg más szerkezetű kompaktabb polarizációs réteg alakul ki, így annak ellenállása is növekszik. Az alacsonyabb gázáramlási sebességnél kisebb polarizációs réteg ellenállás figyelhető meg, mert több ózon tud oldódni a mintában és így valószínűleg lazább szerkezetű, de ugyanakkor kompaktabb polarizációs réteg alakul ki. A nagyobb gázáramlási sebességnél a kialakuló micellák jobban töredezhetnek, amelyek ugyanakkor jobban bejuthatnak a membrán pórusaiba is.



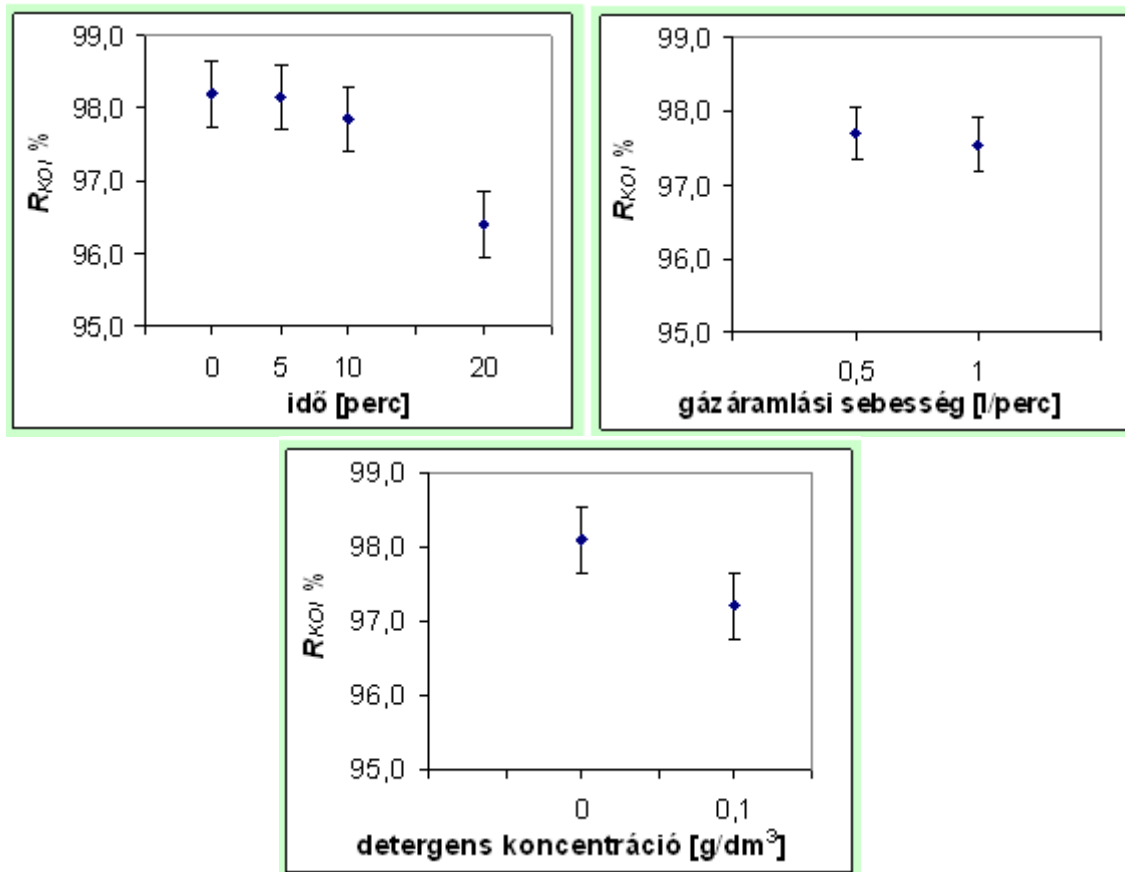
38. ábra A polarizációs réteg ellenállási értékeinek változása (R_p) ózonkezelés hatására, adott gázáramlási sebességnél (0,5 l/perc vagy 1 l/perc) és detergens-tartalom (0 vagy 0,1 g/dm^3) mellett

3.4.3. Visszatartási értékek

Vizsgáltam az ózonkezelés idejének, a detergens-tartalomnak és a gázáramlás sebességének hatását is a *KOI* visszatartási értékek alakulására is (39. ábra).

A XVII. táblázatból kiderült, hogy a *KOI* visszatartási értékeit az ózonkezelések időtartalma és a detergens koncentráció is szignifikánsan befolyásolja.

Az ábrán látható, hogy a gázáramlási sebességet csökkentve a visszatartás értékei kismértékben javulnak, mert a mikroflukkuláló hatását jobban ki tudja fejteni. Lazább szerkezetű, de ugyanakkor kompaktabb polarizációs réteg alakul ki, ami a visszatartási értékek javulását eredményezi. A detergens tartalom a micellák destabilizálásával a visszatartási értékek csökkenését eredményezi.



39. ábra A visszatartás értékeinek változása ($R_{KOI}\%$) adott gázáramlási sebességnél (0,5 l/perc vagy 1 l/perc) és detergens-tartalom (0 vagy 0,1 g/dm³) mellett

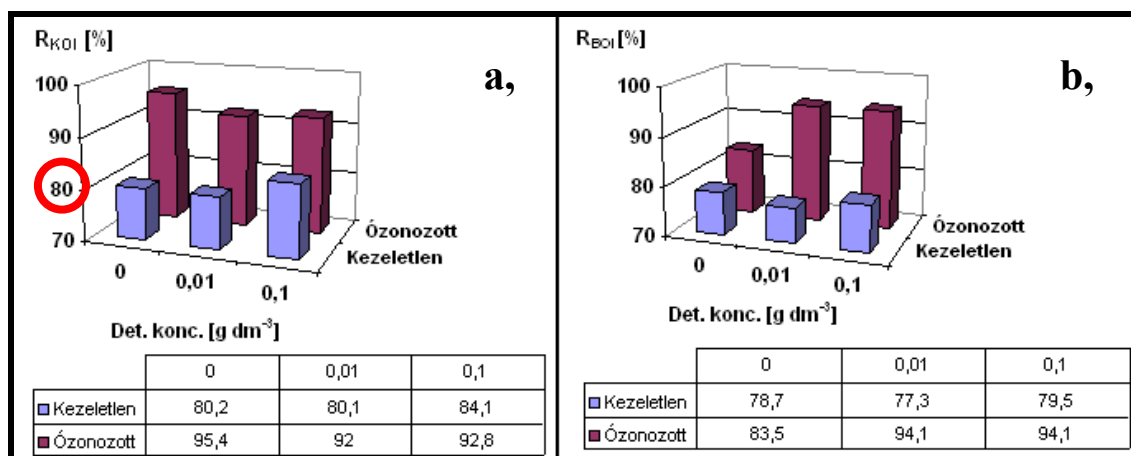
3.4.4. Valós szennyvizek vizsgálata

Az ózonkezelések hatásának vizsgálata kísérletsorozatban valós szennyvizek visszatartási értékeit is vizsgáltam a XVIII. táblázatban megadott valós szennyvízzel készített kísérletsorozattal. A szennyvizeket (tej)ipari szennyvízből és CL80 detergensből készítettem. A kísérletsorozat célja, hogy vizsgáljam az előzetes ózonkezelésnek a hatását a további nanoszűrés visszatartási értékeire. Ezért a minták egy részén előzetes ózonkezeléseket végeztem (0,5 l/perc áramlási sebesség mellett, mert a korábbi kísérletsorozatokban ez adódott a hatékonyabbnak: magasabb fluxus és visszatartás, alacsonyabb ellenállási értékeket eredményezve). Az összes mintát nanoszűrtem és vizsgáltam a KOI , BOI és detergens visszatartási értékeik alakulását.

XVIII. táblázat Valós szennyvízes kísérletsorozat

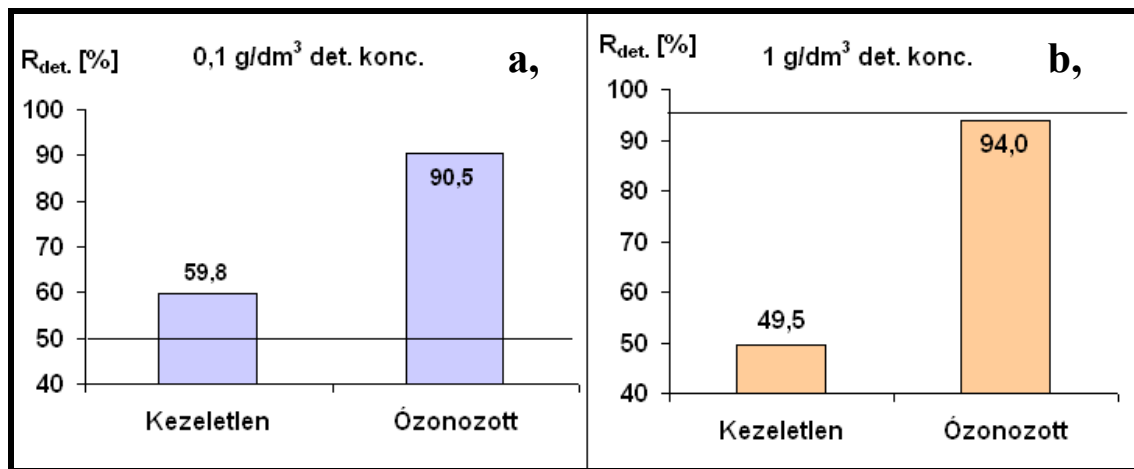
kísérlet	detergens koncentráció [g/dm ³]	ózonkezelés áramlási sebessége [l/perc]
1	0	ózonkezelés nincs
2	0	0,5
3	0,1	ózonkezelés nincs
4	0,1	0,5
5	1	ózonkezelés nincs
6	1	0,5

A detergens koncentráció és az ózonos előkezelés hatását vizsgáltam a *KOI*-n túl a víz- és szennyvíztisztításnál ugyancsak fontos *BOI* visszatartási értékek alakulására és a detergens visszatartásra is valós ipari szennyvízben. Ennek eredményeit a 40-41. ábrákon ábrázoltam (a nanoszűréseket az ózonkezelések után a már korábban jellemzett *3DTA* berendezéssel végeztem 20°C-on 4,5 MPa nyomással). A szennyvíz kiindulási *KOI* értéke 6100 mg/l volt, a közcsatorna határértékek tartásához (ami Magyarországon 1200 mg/l a III. táblázat alapján) minimum 80%-os tisztítás szükséges. A közcsatornába bocsáthatóságot biztosító tisztítási hatásfokot ózonnal nem kezelt mintáknál is sikerült elérni (40a. ábra). Bár a detergens hozzáadása kismértékben javította a visszatartási értékeket a kezeletlen mintáknál, ez nem volt szignifikáns. A *BOI* visszatartási értékek is javultak az ózonkezelés hatására, és az ózonozott mintáknál a detergens hatása is erőteljesebb. Mivel a *BOI*-ra közcsatorna határérték nincs megadva, ezért ennek betartását nem vizsgáltam.



40. ábra A kémiai (a.) és a biokémiai oxigénigény (b.) változása ipari szennyvíz nanoszűrése után

A detergensekre vonatkozó határérték Magyarországon 50 mg/l (204/2001. (X. 26.) KöM. Rend.), ezért a 0,1 g/l koncentrációjú szennyvizek 50%-os eltávolítása szükséges, míg a 1 g/dm³-nek a 95%-os eltávolítása szükséges. Az eredmények azt mutatják, hogy az ózonos kezelés jelentős mértékben megnöveli a detergens visszatartás mértékét. A 0,1 g/dm³-s oldatoknál (ahogy az a 41. ábrán látható) az *NF* hatékonysága elegendő volt előzetes ózonkezeléssel (90,5%) és anélkül (59,8%) is a csatornába eresztéshez. Az 1 g/dm³-s detergens koncentrációjú szennyvizek esetén az ózonkezelés esetén a szennyvíz bár közel volt a határérték betartásához (94%), nem érte el azt, mint ahogy a kezeletlen minta sem (49,5%).



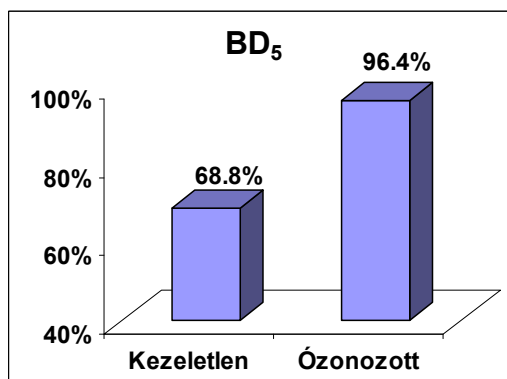
41. ábra Az ózonkezelés és *NF* hatása a detergens visszatartására két különböző detergens koncentrációk esetén (ipari szennyvízzel; a, 0,1 g/dm³; b, 1 g/dm³ koncentrációk)

3.4.5. Biológiai bonthatóság változása az ózonkezelések hatására

A sűrítmények további vizsgálata azért indokolt, mert a detergens és a szerves anyagok nagy része itt koncentrálódik. Kutatásaimban ennek lebonthatóságát is vizsgáltam. A biológiai bonthatóság mértékét a következő 27. képlettel adtam meg (Beszédes és trs., 2009):

$$BD_5 \% = \frac{BOI_5}{KOI} \cdot 100 \quad [\%] \quad (27)$$

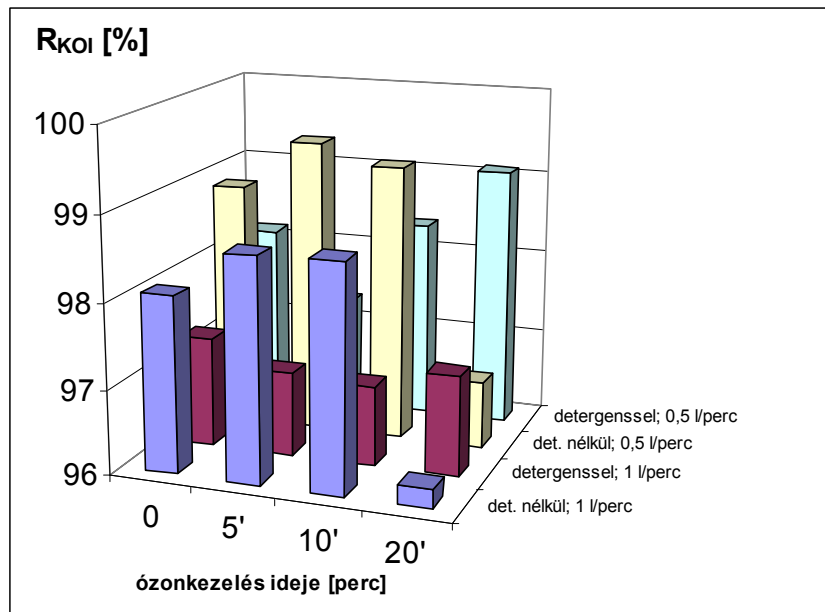
Összehasonlítottam ezen bonthatóságok értékeit az ózonozott és kezeletlen minták *NF* sűrítményének vizsgálatával és a 42. ábrán adtam meg. Látható, hogy az ózonkezelés jelentős mértékben javítja (69-ről 96%-ra) a biológia bonthatóságot, mivel a mikrobák a jobban feldarabolt molekulaláncot könnyebben illetve gyorsabban feldolgozzák.



42. ábra A nanoszűrés sűrítményeinek biológiai bonthatósága

Irodalmi adatok is alátámasztják, hogy az előzetes ózonkezelések javítják a biológiai bonthatóságot. Wang és társai bizonyították, hogy különböző eredetű szennyvizek biológia bonthatósága előzetes ózonkezeléssel jelentős mértékben javíthatók (Wang és trs., 2007).

Eredményeim alapján kiderült, hogy az alacsonyabb ózon gázáramlási sebességnél (0,5 l/perc) nagyobb méretű mikroflokulumok alakulnak ki, ami jobb visszatartási értékeket is jelent (43. ábra). A magasabb ózon gázáramlási sebességnél (1 l/perc) a kialakuló flokkulált részecskék jobban töredeznek, darabolódnak, ami azt eredményezi, hogy könnyebben bejutnak a membrán pórusaiba, nagyobb méretű pórusos eltömődést okozva, ugyanakkor egyes kis részecskék könnyebben átjutnak a membránon, csökkentve ezzel a visszatartási értékeket is.



43. ábra Az ózonkezelés idejének hatása a *KOI* visszatartási értékekre nanoszűrések után ($c_{det.}=0,1 \text{ g/dm}^3$).

IV. A hibrid eljárással (ózonkezelés és nanoszűrés) kapcsolatos új tudományos eredmények

Bizonyítottam, hogy a membránszűrés előtti ózonkezelés növeli a membrán kémiai oxigénigényre és biokémiai oxigénigényre vonatkoztatott visszatartási értékeit, ami az ózonkezelés mikroflokkuláló hatásával magyarázható. A gázáramlási sebességének csökkentésével a kémiai oxigénigényre vonatkoztatott visszatartási értékei kismértékben javulnak, mert a mintákban több ózon tud oldódni. Lazább szerkezetű, de ugyanakkor kompaktabb polarizációs réteg alakul ki, ami a visszatartási értékek javulását eredményezi. Továbbá bizonyítottam azt is, hogy a detergens tartalom a micellák destabilizálásával a visszatartási értékek csökkenését eredményezi [4].

Bizonyítottam, hogy a tejipari szennyvizeknél a membránszűrést megelőző, kisebb áramlási sebességgel végzett ózonkezelés esetében a mikroflokkuláló hatás jelentősebb, így membránszűrésénél magasabb fluxus értékek és kisebb ellenállási értékek mérhetők. Nagyobb ózon térfogatáram alkalmazása esetén a kialakuló flokkulált részecskék jobban töredeznak, darabolódnak, így könnyebben bejutnak a pórusokba, magasabb pórusos ellenállást kialakítva ezzel, ugyanakkor a kialakuló kompaktabb polarizációs réteg magasabb polarizációs réteg ellenállást okoz [5].

Bizonyítottam, hogy a nanoszűrések betáplálási oldalán a detergens jelenléte destabilizálja a mikroflokkulált részecskéket. A detergens-tartalmú minták nanoszűrés fluxusai alacsonyabbnak adódtak a detergens nélküli mintákhoz képest. A kisebb méretű destabilizált részecskék könnyebben bejutnak a membrán pórusaiba, annak eltömítésével pedig növekszik a pórusos letörmődés.

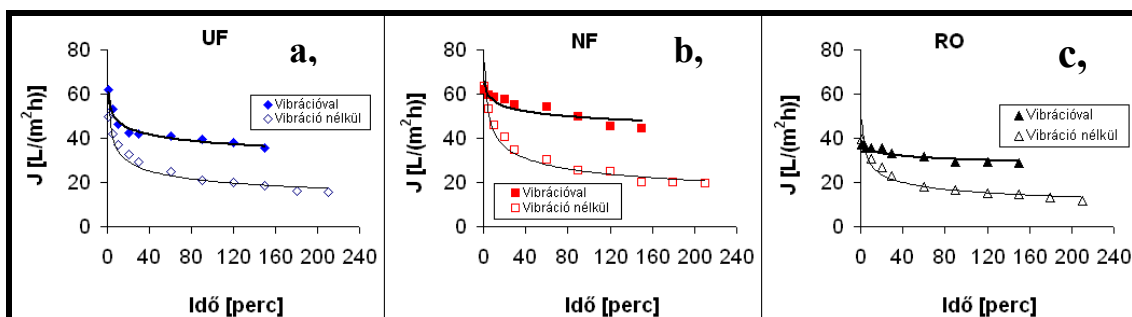
3.5. Vibráció alkalmazása a membránszűrés során

A vibrációs membránszűrővel végzett tejipari szennyvizes kísérletsorozatban ultraszűrést, nanoszűrést és fordított ozmózist alkalmaztam, hogy csökkentsem a szennyvíz szerves anyag terhelését és vizsgáljam a vibráció alkalmazásának hatását a fluxus és visszatartás értékeire. Számolóképlet határoztam meg a vibrációs fluxusnövekedésekre és képleteket vezettem be a szűrés fajlagos energiaigényeinek összehasonlítására, hogy megtudjam gazdaságilag megérheti-e a vibráció alkalmazása, és ha igen milyen esetekben.

A vibrációs membránszűrések kísérletsorozata esetében (a VII. táblázatban megadott) valós tejipari szennyvizet használtam, ahol a membrán-modul vibráltatásának hatásait vizsgáltam a szűrések fluxusára, visszatartására, eltömődési értékekre és a fajlagos energiaigények alakulására a vibráció alkalmazása nélküli üzemmódhoz képest. A hőmérsékletet minden esetben $50 \pm 1^\circ\text{C}$ -on, a (gyártó által javasolt maximálisan alkalmazható) vibrációs amplitúdót (A) 25,4 mm-en (frekvencia 55 Hz) és a recirkulációs térfogatáramot (q_V) is a maximális 900 l/h-án tartottam, azért hogy a legnagyobb nyíró feszültséget hozzam létre a membrán felületén és így a membrán eltömődése miatt kialakuló ellenállási értékeket minél jobban lecsökkentsem. A kiindulási szennyvíz térfogata 10 liter volt, amelyet minden esetben 2 l-ig, azaz 5-ös sűrítési arányig (VRR -ig) szűrtem (4. egyenlet).

3.5.1. Vibráció hatására bekövetkező fluxus növekedések

A 44. ábrán látható, hogy az UF , NF és RO esetekben is a vibráció alkalmazása magasabb fluxusok kialakulását eredményezte. A vibráció alkalmazása a membránszűrések során az irodalomban található tudományos közlemények alapján, bizonyítottan fluxusnövelő hatású (Shi és Benjamin, 2008).

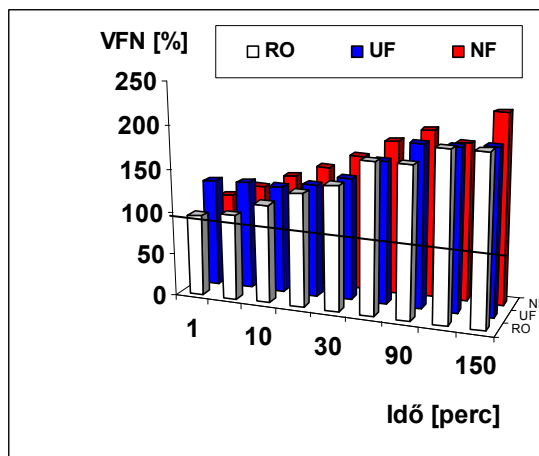


44. ábra A fluxusok változása vibráció hatására: $q_V=900$ l/h; $T=50^\circ\text{C}$
($TMP=0,8$ MPa (a, UF), 2 MPa (b, NF) és 3 MPa (c, RO))

Annak érdekében, hogy a vibráció hatására bekövetkező változások jól áttekinthetők legyenek a fluxus növekedésére bevezettem a következő paramétert, amelyet vibrációs fluxus növekedési rátának (VFN) neveztem el (28. egyenlet). A vibráció hatására bekövetkező fluxusnövekedéseket a 45. ábrán mutatom be.

$$VFN = \frac{J_V \cdot 100}{J_{VN}} \quad [\%] \quad (28),$$

ahol J_V a vibráció melletti és J_{VN} a vibráció alkalmazása nélküli fluxusok ugyanazon membránszűrési paraméterek alkalmazása mellett. Az ábrán a 100% azt jelenti, hogy a vibráció nélküli fluxusok éppen megegyeznek a vibráció mellett mért fluxusokkal. Nagyobb százalékos értékek minden esetben a vibráció mellett mért fluxusok növekedését jelentik. Az ötszörös sűrítési arány elérésekor minden esetben megközelítettük a 200%-értékeket, ami azt jelenti, hogy a vibráció alkalmazása ugyanazon paraméterek mellett kétszer akkora fluxusokat eredményezett a vibráció alkalmazása nélküli üzemmódhoz képest. Mivel a membránszűrések során az idő előrehaladtával a membránok eltömődnek, a fluxusok csökkennek, ami a vibráció esetén is megfigyelhető, de kisebb mértékben, így a VFN értékei fokozatosan növekedő tendenciát mutatnak.

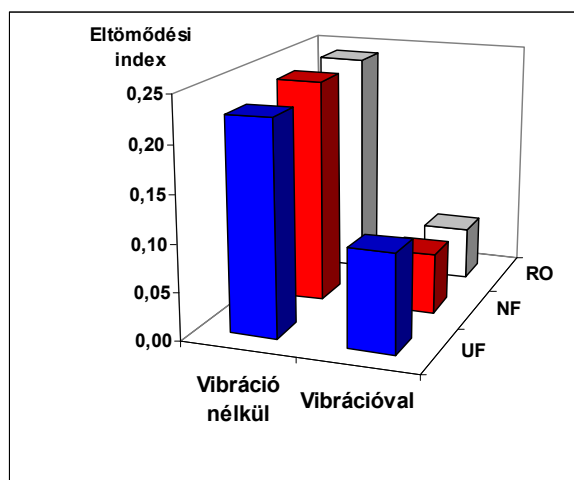


45. ábra A membránszűrések vibrációs fluxus növekedési rátái az idő függvényében
($T=50^{\circ}\text{C}$; $q_v=900 \text{ l/h}$; $TMP=0,8 \text{ MPa}$ (UF), 2 MPa (NF), 3 MPa (RO))

3.5.2. Eltömődési indexek és az ellenállások meghatározása

A 21. egyenlet segítségével meghatározott eltömődési indexek értékeit a 46. ábrán adtam meg. Látható, hogy értékei vibráció alkalmazása mellett jóval alacsonyabbak,

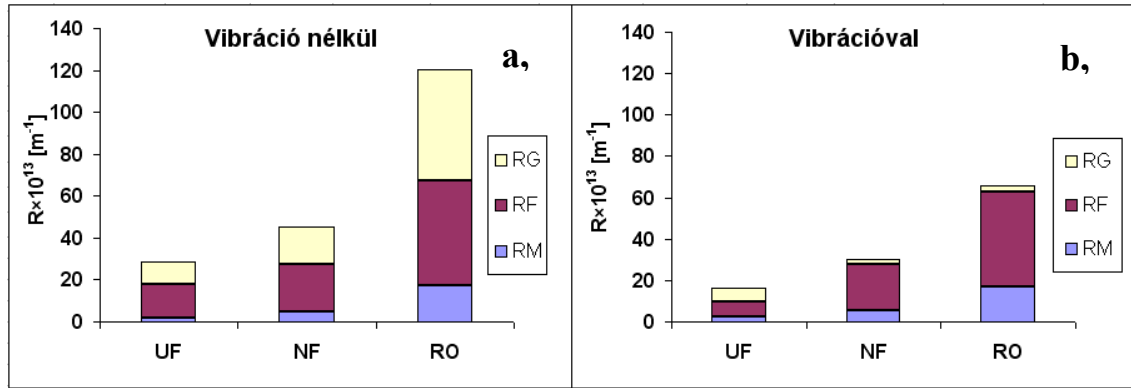
ami azt is megerősíti, hogy a szűrés kezdeti értékeihez képest a jellemző fluxus értékek nem csökkennek olyan gyorsan, mint vibráció alkalmazása nélküli esetekben. *NF* és *RO* esetén a *k* értékei 73 és 77%-kal csökkentek a vibráció hatására.



46. ábra Az eltömődési indexek értékei

Mivel az eltömődési ellenállás értékei jól mutatják a membrán eltömődését, ugyanakkor nem adnak információt arra vonatkozóan, hogy az milyen értékekből tevődnek össze, ezért vizsgáltam az ellenállási értékek megoszlását a membránszűrések során. Vizsgáltam továbbá, hogy vibráció alkalmazásával csökkenthetők-e az eltömődési értékek.

Az ellenállások meghatározásához a 7-10 egyenleteket használtam, aminek eredményeit a 47. ábrán mutatom be. Az ábrákon látható, hogy a legnagyobb összes ellenállás az *RO* esetén alakul ki és ez a pórusméret növekedésével az *NF* és az *UF* esetén csökken. A vibráció csökkentette a polarizációs réteg és a pórusos eltömődés ellenállási értékeit is, ami jól egyezést mutat a már bemutatott eltömődési indexek eredményeivel. Korábban különböző szerzők vizsgálták ezen összes ellenállás értékeit szerves anyagok ultraszűrésénél, vibrációs membránszűréssel, de ennek megoszlását nem részletezték (Shi és Benjamin, 2009). Vizsgálati eredményeimből látható, hogy az eltömődés megoszlásán belül a polarizációs réteg csökkentésében lényegesen nagyobb szerepe van a vibrációnak (az *NF* és az *RO* esetén), ami azt bizonyítja, hogy a vibráció alkalmazásának előnye leginkább a membrán felületén lerakódó anyagok csökkenésében rejlik, így a membrán élettartalmának a növelésében, és nem elsősorban a visszatartási értékek javításában (49. ábra).



47. ábra Az ellenállási értékek megoszlása vibráció nélkül (a,) és vibrációval (b,)

3.5.3. A vibráció amplitúdójának hatása a fluxusokra

Vizsgáltam a vibrációs amplitúdójának hatását a fluxusokra. A kísérleti eredményeket a 48.a ábrán adtam meg. A szűréseknél az amplitúdó növelésével minden esetben javultak a fluxusok, leginkább a *NF* esetén szembetűnő a javulás (70-ről 116 $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ -ra, ami 66%-os javulásnak felel meg).

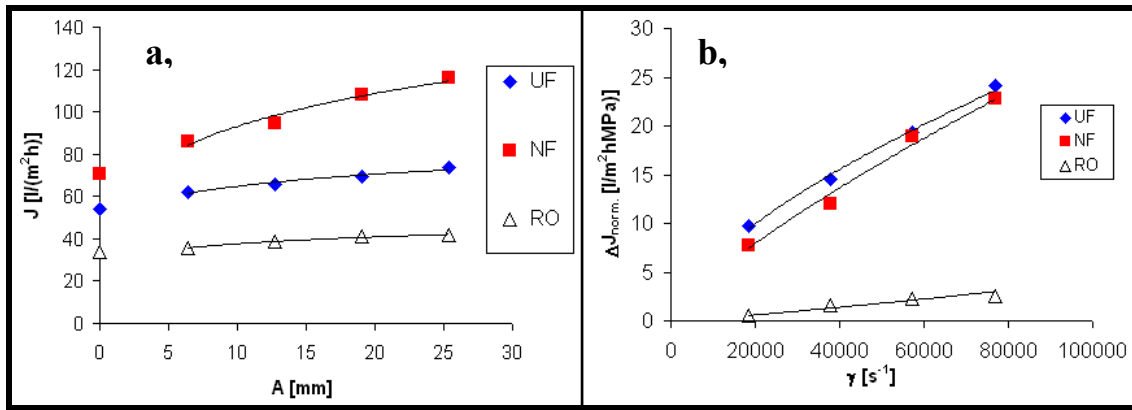
A membrán felületén a szűrések során fellépő nyíró feszültség az áramló fluidum membránfelülettel párhuzamos keresztáramából és a vibráció miatt kialakuló tehetetlenségből áll.

A 2. egyenlet segítségével, nyomásra normalizált fluxusokat határoztam meg a vibrációs üzemmódra és anélkül. A különbségüket a 29. egyenlettel határoztam meg és a 48/b. ábrán ábrázoltam a nyíró feszültségek függvényében .

$$\Delta J_{norm.} = J_{norm., V} - J_{norm., VN} \quad [Lm^{-2}h^{-1}MPa^{-1}] \quad (29),$$

ahol $J_{norm., V}$ a nyomásra normalizált fluxus vibráció alkalmazása alatt [$\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{MPa}^{-1}$] és

$J_{norm., VN}$ a nyomásra normalizált fluxus vibráció nélkül [$\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{MPa}^{-1}$].



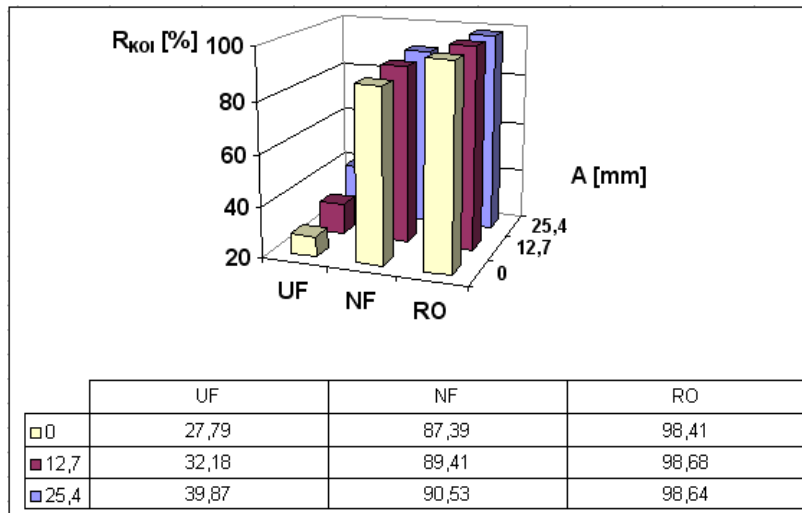
48. ábra (a,) Vibráció amplitúdójának hatása a fluxusokra, és a (b,) vibráció hatására jelentkező normalizált fluxusok az átlagos nyíró feszültség függvényében. ($T=50^\circ C$; $q_V=900$ l/h; $TMP=0,8$ MPa (UF), 2 MPa (NF), 3 MPa (RO))

Látható, hogy a ΔJ_{norm} értékei növekednek a növekvő nyíró feszültség hatására. UF és NF esetén a különbségek közel azonosak, de az RO esetén ez jóval alacsonyabb. Ez azzal magyarázható, hogy az RO-nál alkalmazott magasabb nyomásértékek hatására a membrán közelében kialakuló polarizációs réteg sűrűbb és tömörebb lesz, így a növekvő nyíróerő hatása is kevésbé tud érvényesülni.

Az UF (poliétterszulfon) és az NF (kompozit) membránok 7000 és 240 Da, míg az RO (poliamid) membrán 50 Da vágási értékű. A mechanikai vibráció alkalmazása nem változtatja meg lényegesen az RO membránok áteresztőképességét.

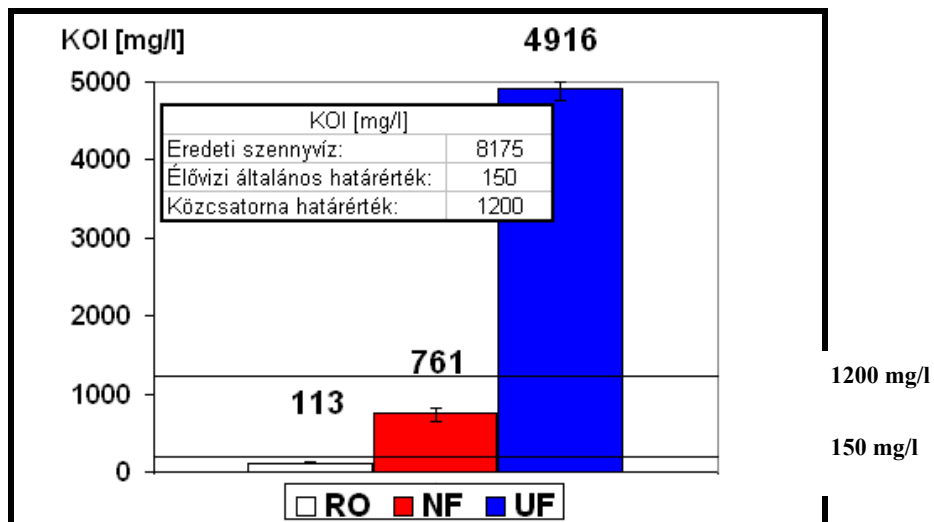
3.5.4. A vibráció hatása a visszatartási értékekre

Vizsgáltam a vibráció hatását a membránszűrések KOI visszatartási értékeire tejipari szennyvizek UF, NF és RO szűrésénél. Az eredményeket a 49. ábrán ábrázoltam. Látható, hogy az UF esetén a vibráció hatására (ha a 0 és a maximális 25,4mm-es vibrációs amplitúdójú esetet hasonlítom össze) a visszatartási értékek 27,8%-ról 39,9%-ra (12,1%), NF-nél 87,4-ről 90,5-re (3,1%) és RO-nál 98,4-ről 98,6-ra (0,2%) javultak. Ezen eredmények azt mutatják, hogy a nagyobb pórusméretű membránoknál a visszatartási értékek nagyobb mértékben javulnak, mint a kisebb pórusméretű membránok esetén.



49. ábra A vibráció hatása a visszatartási értékek alakulására
($T=50^{\circ}\text{C}$; $q_V=900$ l/h; $TMP=0,8$ MPa (UF), 2 MPa (NF), 3 MPa (RO))

Az 50. ábrán adtam meg részletesen a szűrletek KOI értékeit, hogy megtudjam, hogy a II. és III. táblázatban megadott Magyarországi határértékek tarthatók-e (az eredeti szennyvíz részletes jellemzői a VII. táblázatban található). Fordított ozmózissal az általános élővízi 150 mg/L-es határérték is tartható, míg nanoszűrőssel az 1200 mg/L-es csatorna határérték.



50. ábra A különböző membránszűrőkkel elért KOI eredmények a szűrletekben
($T=50^{\circ}\text{C}$; $q_V=900$ l/h; $A=25,4$ mm; $TMP=0,8$ MPa (UF), 2 MPa (NF), 3 MPa (RO))

3.5.5. Fajlagos energiaigények összehasonlítása

Hatékonysági szempontból igen fontos a membránszűrések során meghatározni az energiaigényeket. Annak érdekében, hogy a vibráció nélküli és a vibráció alkalmazása melletti energiaigényeket összehasonlíthassam mértem a membránszűrések során a

szivattyú és a vibrációs motor felvett teljesítmény értékeit (P_{SZ} és P_{VM}), majd a 30. és a 31. egyenletek segítségével a fajlagos energiaigényeket (e) meghatároztam.

Fajlagos energiaigények (e) fogalmát bevezettem, amit a következő képlettel adtam meg:

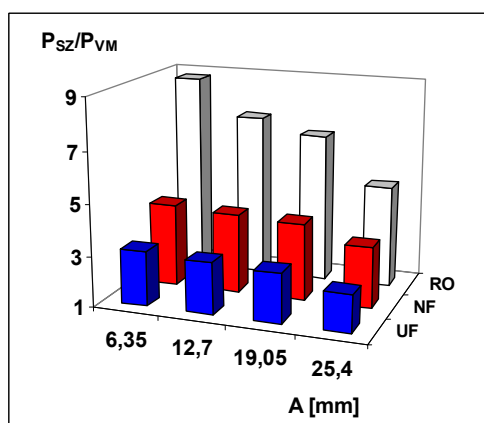
$$e_v = \frac{P_{VM} \cdot \eta_{VM} + P_{SZ} \cdot \eta_{SZ}}{A' \cdot J} \quad [\text{kWhm}^{-3}] \quad (30),$$

ahol e_v vibráció alkalmazása melletti fajlagos energiaigény, (az egységnyi térfogatú anyagba, a szűrletbe bevitt energia), P_{VM} vibrációs motor felvett teljesítménye [kW], η_{VM} vibrációs motor hatásfoka [-], P_{SZ} szivattyú felvett teljesítménye [kW], η_{SZ} szivattyú hatásfoka [-], A' membránfelület [m^2] és J a mért fluxus értéke [$\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$].

A vibráció nélküli fajlagos energiaigényt (e_{VN}) a következő 31. egyenlettel számítottam:

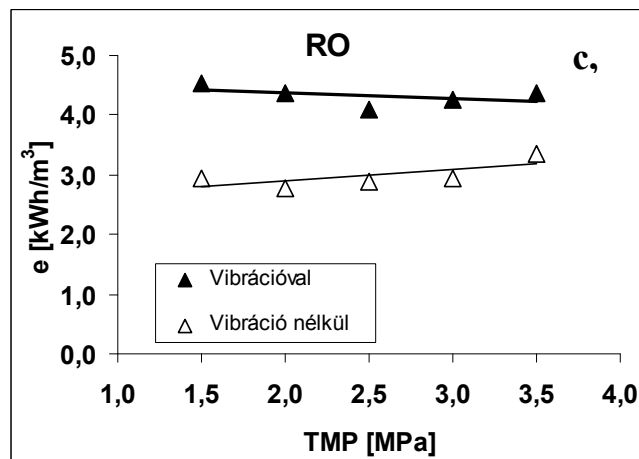
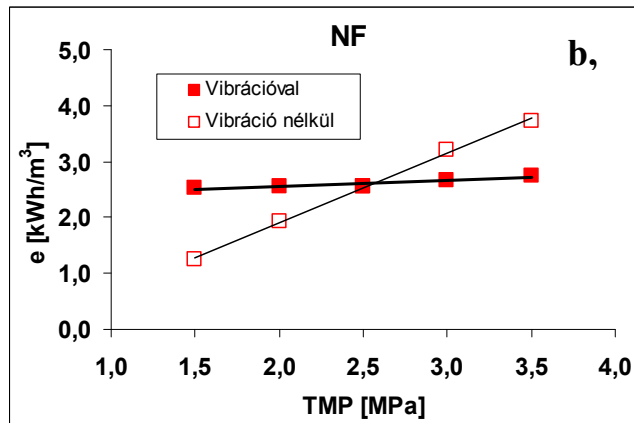
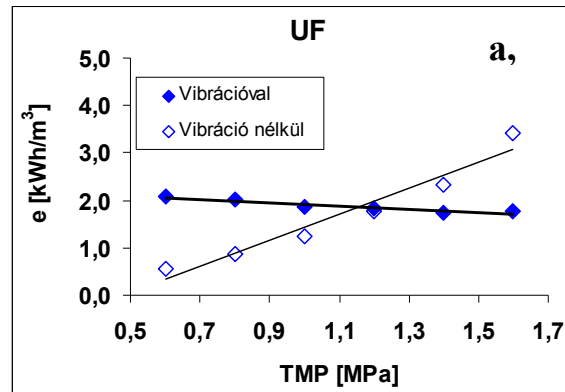
$$e_{VN} = \frac{P_{SZ} \cdot \eta_{SZ}}{A' \cdot J} \quad [\text{kWhm}^{-3}] \quad (31)$$

A vibrációs motor felvett teljesítménye növekszik a vibrációs amplitúdó növelésével, és független a nyomástól, míg a szivattyú felvett teljesítménye független az amplitúdó mértékétől, és a nyomástól függ. Az *RO* esetében a lényegesen magasabb nyomás (3 MPa) és alacsonyabb fluxus értékek magas felvett teljesítményértékeket eredményeztek. Az 51. ábrán a szivattyú és a vibrációs motor teljesítmény felvételének arányait ábrázoltam az amplitúdó függvényében. A szivattyú felvett teljesítménye lényegesen nagyobb a vibrációs motor fogyasztásához képest. Az *RO* esetben kis amplitúdóknál akár annak kilencszerese is lehet, míg *UF* esetén csak kettő, háromszoros eltérést tapasztaltam.



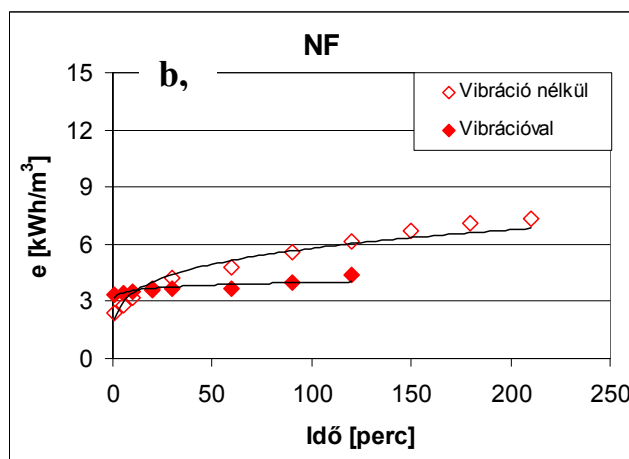
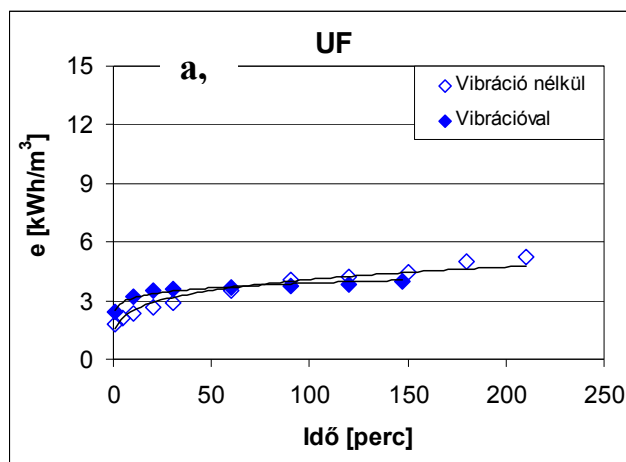
51. ábra A szivattyú és a vibrációs motor felvett teljesítményének aránya az amplitúdó függvényében

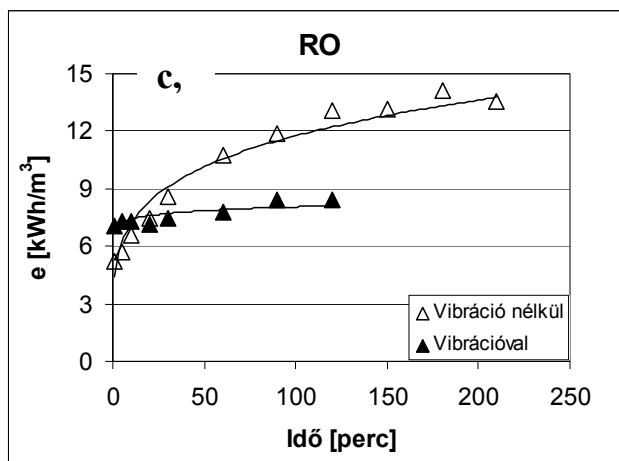
Az 52. ábrákon a szűrés fajlagos energiaigények értékeit ábrázoltam a nyomás függvényében. Az ábrákon látható, hogy vibráció nélkül a fajlagos energiaigények minden esetben növekedtek az alkalmazott nyomással, míg vibrációval többségében csökkentek a nyomásnövekedés hatására (kivéve az *NF* esetet). Az *RO* kivételével, amikor a vibrációs üzemmód fajlagos energiaigényeinek értékei magasabbak a vibráció nélküli üzemmódhoz képest, megfigyelhető egyfajta kritikus nyomásérték, ami fölött megéri vibrációt alkalmazni a kisebb fajlagos energiaigények miatt. *UF*-nél ez 1,2 MPa és *NF*-nél 2,5 MPa.



52. ábra A fajlagos energiaigények értékei a nyomáskülönbségek függvényében ($T=50^{\circ}\text{C}$; $q_V=900\text{ l/h}$; vibráció esetén: $A=19\text{ mm}$; a, UF ; b, NF ; c, RO)

A következő kísérletsorozatban azt vizsgáltam, hogy a membránszűrések előrehaladtával hogyan változik a fajlagos energiaigény. Ennek érdekében a fajlagos energiaigények értékeit ábrázolva a membránszűrés időtartamának a függvényében az 53. ábrákon látható, hogy egy rövid kezdeti szakasz után, a vibráció melletti fajlagos energiaigények alacsonyabb értékeken állandósulnak, mint a vibráció nélküliek. Ez az UF -től az RO felé haladva egyre szemléletesebb, a különbség jelentősebb. Az ábrákon az is látható még, hogy az idő előre haladtával az értékek egyre kisebb mértékben, de növekedő tendenciát mutatnak, mert növekszik a membránok ellenállási értékei, továbbá a szűrendő betáplálás oldali térfogatok folyamatosan csökkennek, valamint az áramlási viszonyok is megváltoznak, a sűrűség és a viszkozitási értékek növekedése miatt, amire a szivattyúnak egyre nagyobb munkát kell befektetnie, ehhez pedig több energia kell. Mivel az RO felé haladva nagyobb a TMP , ezek a tendenciák erősebben jelentkeznek.





53. ábra A fajlagos energiaigények értékei a membránszűrések idejének függvényében ($T=50^{\circ}\text{C}$; $q_V=900\text{ l/h}$; $TMP=0,8\text{ MPa}$ (a, UF), 2 MPa (b, NF), 3 MPa (c, RO))

A vibrációs membránszűrővel végzett eredményeim azt mutatják, hogy a vibráció nagymértékben gátolja a membrán felületén a polarizációs réteg kialakulását, csökkentve ezzel az összes szűrési ellenállás értékét is. A fluxusok növekednek a membrán felületi nyíró feszültség emelésével, amit a vibrációs amplitúdójának növelésével lehet elérni. A vibráció hatása a normalizált fluxusok változására ultraszűrés és nanoszűrés esetén közel azonos volt, míg fordított ozmózisnál kevésbé hangsúlyozott (48.b ábra). A vibráció a KOI visszatartás értékeit az ultraszűrés esetén javítja leginkább, míg nanoszűrés és fordított ozmózis esetén csak kis mértékben, mivel ezeknél vibráció nélkül magas visszatartási értékeket kaptam, az átlagos nyíró feszültségeket a membrán felületén, és a fajlagos energiaigény értékeit kiszámoltam és összehasonlítottam. Bár a membránszűrések kezdetekor a vibráció alkalmazása melletti szűrések fajlagos energiaigénye nagyobb, mint a vibráció nélkülieké, e tendencia megfordul és jóval hangsúlyosabban jelentkezik a fordított ozmózisnál, mint a nagyobb pórusméretű membránoknál. A nanoszűrés és az ultraszűrés esetén kis nyomásoknál a vibráció fajlagos energiaigénye magasabb, mint a vibráció nélküli módnak, de egy bizonyos kritikus nyomás elérése után, gazdaságilag jobban megéri a vibráció használata. Fordított ozmózis esetén a vibráció fajlagos energiaigénye végig magasabbnak adódott a nyomás emelésével, mint a vibráció nélküli üzemmódban.

V. Vibrációs membránszűrésekkel kapcsolatos új tudományos eredmények

Kidolgoztam egy, a vibrációs hatás kifejezésére szolgáló számológépet. A vibrációs fluxus növekedési ráta (*VFN*) százalékban adja meg a vibráció alkalmazására bekövetkező fluxus növekedés értékét:

$$VFN = \frac{J_V \cdot 100}{J_{VN}} \quad [\%], \text{ ahol a}$$

J_V a vibráció melletti fluxusok $[\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}]$ és

J_{VN} a vibráció alkalmazása nélküli fluxusok értékei $[\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}]$.

Bizonyítottam, hogy a vibráció alkalmazása a vibráció alkalmazása nélküli üzemmódhoz képest ugyanazon eljárás paraméterek mellett, kétszeres fluxus növekedést eredményez (a $VFN \approx 200\%$) a szűrések végére ($VRR=5$) az *UF* az *NF* és az *RO* esetében egyaránt.

Vizsgáltam a normalizált fluxusok értékeit a membrán felületén kialakuló emelkedő nyíró feszültségek függvényében, és bizonyítottam, hogy a nyíró feszültséget növelve a membrán felületén, növekvő fluxusok mérhetők [6]. *UF* és *NF* esetén a különbségek közel azonosak, de *RO* alkalmazása esetén jóval alacsonyabbak. A mechanikai vibráció hatása jelentős az *UF* és *NF*, kevésbé jelentős az *RO* műveletek esetében. Alkalmazása nem változtatja meg lényegesen az *RO* membránok fluxusait, de az alkalmazott *UF* és *NF* membránokét igen.

Bizonyítottam, hogy a vibráció nagymértékben csökkenti a membrán felületén kialakuló polarizációs réteget, csökkentve ezzel az összes ellenállás értékét. Kísérletileg igazoltam, hogy a polarizációs réteg csökkentésében játszik legnagyobb szerepet a vibráció, ami azt mutatja, hogy a vibráció alkalmazásának előnye leginkább a membrán felületén lerakódó anyagok csökkenésében rejlik [7]. A vibráció csökkentette a pórusos eltömődés ellenállási értékeit is, ami megfelel az eltömődési indexek eredményeinek.

Bizonyítottam, hogy a membránszűrések során alkalmazott vibráció hatására a membrán visszatartási értékei javulnak. Bizonyítottam továbbá, hogy a nagyobb pórusméretű membránoknál a visszatartási értékek nagyobb mértékben javulnak, mint a kisebb pórusméretű membránok esetén.

Gazdaságossági összehasonlításra alkalmas képleteket dolgoztam ki a vibrációs membránszűrések fajlagos energiaigényének meghatározására (e_V , e_{VN}):

$$e_v = \frac{P_{VM} \cdot \eta_{VM} + P_{SZ} \cdot \eta_{SZ}}{A' \cdot J} \quad [\text{kWhm}^{-3}]$$

$$e_{VN} = \frac{P_{SZ} \cdot \eta_{SZ}}{A' \cdot J} \quad [\text{kWhm}^{-3}] \quad , \text{ ahol}$$

e_v	vibráció melletti szűrési fajlagos energiaigény	$[\text{kWhm}^{-3}]$,
e_{VN}	vibráció nélküli szűrési fajlagos energiaigény	$[\text{kWhm}^{-3}]$,
P_{VM}	vibrációs motor felvett teljesítménye	$[\text{kW}]$,
η_{VM}	vibrációs motor hatásfoka	$[-]$
P_{SZ}	szivattyú felvett teljesítménye	$[\text{kW}]$,
η_{SZ}	szivattyú hatásfoka	$[-]$
A'	membránfelület	$[\text{m}^2]$ és
J	fluxus	$[\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}]$.

A fajlagos energiaigények értékei a vibrációs amplitúdó mértékétől függetlenek, az *RO* esetben a magasabb nyomás és az így kapott alacsonyabb fluxus értékek magas teljesítményértékeket eredményeztek. A szivattyú felvett teljesítménye lényegesen nagyobb a vibrációs motor fogyasztásához képest. Az *RO* esetben kis amplitúdóknál akár annak kilencszerese.

Bizonyítottam, hogy ultraszűrésnél és nanoszűrésnél egy kritikus nyomásérték felett a vibráció alkalmazása gazdasági szempontból előnyösebb a vibráció nélküli üzemmódú membránszűréshez képest. Az *RO* esetében a vibrációs üzemmód fajlagos energiaigényeinek értékei a nyomásemelés hatására minden esetben magasabbak a vibráció nélküli üzemmódhoz képest. A vibráció nélkül a fajlagos energiaigények minden esetben növekedtek, míg vibrációval általában csökkentek a nyomás emelés hatására.

Bizonyítottam, hogy a szűrési fajlagos energiaigények értékei az idő függvényében, vibráció alkalmazása mellett alacsonyabb értékeken állandósulnak, mint a vibráció nélkül. Ez az *UF*-től az *RO* felé haladva egyre szemléletesebb, a különbség egyre nagyobb mértékű. A fajlagos energiaigények az idő függvényében kismértékű, monoton növekvő tendenciát mutattak.

3.6. Költségbecslés

3.6.1. Üzemi méretű vibrációs nanoszűrő berendezés költségének becslése

A kísérleteim alapján a tejipar szennyvíz *VSEP* berendezéssel történő tisztítását *NF*-el és *RO*-val is elvégeztem, amelyek közül a költségbecsléshez az alacsonyabb nyomásigényű 2 MPa *TMP*-vel működtetett *NF*-et mutatom be, mert a magyarországi *KOI* csatorna határértékek (1200 g/m^3) ezzel is tarthatók (50. ábra). Így a kísérleteim alapján a költségbecslés üzemeltetési költségeit a XIX. táblázatban adom meg (laboratóriumi mérések és New Logic Int., USA alapján, 1\$=191Ft-tal számolva 2011.03.31.).

Céлом egy $1500 \text{ m}^3/\text{nap}$ szennyvízhozamú tejipari üzem szennyvizének tisztítására (mert ez a szennyvízhozam egy ipari méretű üzem átlagértéknek megfelel) költségbecslés kidolgozása és megtérülési idő számítása. A tisztítandó szennyvízhozam 75%-os kihozatalával számolva, a szűrlet mennyisége $1125 \text{ m}^3/\text{nap}$.

XIX. táblázat A költségbecsléshez felhasznált paraméterek

Adatok		
<i>TMP</i>	2000	kPa
<i>q_{vbe}</i>	1500,0	m^3/nap
<i>Y</i>	75	%
<i>V_{sz}</i>	1125,0	m^3/nap
<i>J_{átl.}</i>	53	$\text{l/m}^2\text{h}$
<i>BF</i>	30	%
<i>t_{öblítés}</i>	2	perc
<i>LT_{membr.}</i>	3	év
<i>A_{mod.}</i>	121	m^2
<i>η_{szív.}</i>	85	%

A szennyvíztisztításhoz szükséges *VSEP* modul szám kiszámolható a következő képlettel (Greg, 2011):

$$n_{mod.} = \frac{\frac{q_{vbe} \cdot Y}{J_{átl.} \cdot A_{mod.}} \cdot (1 + BF)}{(t_{tiszt.} - t_{öbl.}) / t_{tiszt.}} \quad (32)$$

A képlettel megadható, hogy az adott térfogatú kezelendő szennyvíz 10 darab 121 m^2 -es membrán-modullal kezelhető.

Összes költség:

A következő, 33. egyenlettel adtam meg az összes költséget ($\ddot{O}K$), a beruházási költségek (BK) és az üzemeltetési költségek ($\ddot{U}K$) összegeként:

$$\ddot{O}K = \sum BK + \sum \ddot{U}K \quad [Ft/\acute{e}v] \quad (33)$$

Beruházási költségek:

A *VSEP* berendezés árajánlatát dollárban kaptam meg így azt forintba átszámolva, az éves beruházási költséget megadtam. A *VSEP* berendezés költsége modulonként 250 000 USD, azaz 47,75 MFt, ami 10 modulra 477,5 MFt. 20 év amortizációs idővel (a komplett berendezésre) számolva ez 23,88 MFt/év (Greg, 2011).

Üzemeltetési költségek:

Az üzemeltetési költségek az energia költségekből, membráncsere költségekből és a tisztítási költségekből adódnak.

Energia költségek (Energy costs, EC):

Az energia költségek legnagyobb részét a nanoszűréshez használt szivattyú ($ED_{sziv.}$) és a vibrációs motor energiaigényei ($ED_{vibr.}$) adják. Ezek összege a teljes energiaigény (ED_{total}), aminek segítségével a napi energiaigény ára (EC_{napi}) megadható a villamosenergia árának kiszámolása után (rendszerhasználati díj + kereskedő által megadott ár) (XXI. táblázat). Mivel a csatlakozási teljesítmény 80kW-nál magasabb, a csatlakozási pontnak kiefeszűtségű hálózaton kell lennie, nem pedig közvetlenül a transzformátornál, ezért a kiefeszűtségű III. tarifával kell számolni (XX. táblázat) (Braun, 2011). Az elosztói meddő energia díjat a számolásánál a hatásos teljesítmény 5%-ával vettem figyelembe, hogy megfelelő kompenzálást érjek el.

XX. táblázat A kiefeszűtségű III. tarifa elosztási díjai ÁFA nélkül 2011.01.01-től (EDF DÉMÁSZ Hálózati Elosztó Kft.)

Elosztói alapidj, ea [Ft/csatl.pont/év]	Elosztói teljesítménydíj, et [Ft/kW/év]	Elosztói forgalmi díj, ef [Ft/kWh]	Elosztói meddő energia díj, eme [Ft/kVArh]	Elosztói veszteség díj, ev [Ft/kWh]	Kereskedő által megadott ár, ker [Ft/kWh]
35040	7788	4,29	3,52	3,08	20

Napi 22 órás működést feltételezve a mosás időtartalma miatt (Greg, 2011):

$$EC_{napi} = \left(\frac{ea + et \cdot EC_{total}}{365nap} + 22óra \cdot EC_{total} ((ef + ev) + eme \cdot 0,05 + ker) \right) \cdot 1,25$$

[Ft/nap] (34)

XXI. táblázat A költségbecsléshez felhasznált energia értékek

Energia költségek		
$ED_{vibr.}$	89,5	kWh
$ED_{sziv.}$	40,8	kWh
ED_{total}	130,4	kWh
EC_{napi}	102377,9	Ft/nap

(37,4 MFt/év)

Membráncsere költségek (Membrane replacement costs: MC):

Egy modulra a membráncsere költsége ($MC_{mod.}$) 13,37 MFt, ami 10 modulra 133,7 MFt.

De a membrán amortizációs ideje 3 év ($LT_{membr.}$), így az évi membráncsere költség ($MC_{évi}$) 44,57 MFt/év, ami 0,122 MFt/nap (XXII. táblázat).

$$MC_{évi} = \frac{MC_{total}}{LT_{membr.}} \quad (35)$$

XXII. táblázat A költségbecsléshez felhasznált membráncsere költségek

Membráncsere költségek		
$MC_{mod.}$	13,37	MFt/db
MC_{total}	133,7	MFt
$MC_{évi}$	44,57	MFt/év
MC_{napi}	122110	Ft/nap

Tisztítási költségek (Cleaning solutions costs: CC):

A napi tisztító oldat fogyás a tisztításhoz 15 l/nap/modul, azaz 151 liter a 10 modulra. A kémiai tisztító oldat ára 300 Ft/l. Így a napi tisztítás költsége: 45300 Ft/nap. A felhasznált tisztítófolyadék 2 m/m %-os.

Éves üzemeltetési költség

Az éves üzemeltetési költségek alakulása a napi energia költségekből, napi membrán költségekből és a napi tisztítás áraiból:

$$\begin{aligned} \ddot{U}K_{évi} &= (EC_{napi} + MC_{napi} + CC_{napi}) \cdot 365nap \\ &= (102378 + 122110 + 45300 \text{ Ft/nap}) \cdot 365nap = 98,473 \text{ MFt/év} \end{aligned} \quad (36)$$

Éves összes költség

A 33. egyenlet alapján az összes költség a beruházási költségek és az üzemeltetési költségek összegéből áll: $\ddot{O}K = 98,473 + 23,88 = \underline{122,353 \text{ MFt/év.}}$

Költségek megtérülése:

A fizetendő bírság csatornába eresztés esetén (a hatályos 204/2001.(X.26.) Korm. rendelet értelmében), ha a KOI nagyobb, mint 1200 g/m^3 : (bírságtétel, b) 10 Ft/kg (III. táblázat). A csatornabírság megállapításánál a rendelet szerint a károsító anyagok koncentrációja alapján a meghatározott bírságösszeget a folyamatos bírságolás második évében kétszeres, a harmadik évében háromszoros, a negyedik és további években négyszeres összegben kell meghatározni és kiszabni.

A határérték felett kibocsátott szennyezőanyag éves mennyisége:

$$M_f = (c_t - c_e) \cdot q_{vbe} \quad [\text{Ft/év}] \quad (37)$$

ahol a c_t a ténylegesen mért koncentrációk éves átlaga, a c_e az engedélyben szereplő, engedélyezett koncentrációs határérték.

A fizetendő bírság:

$$B(KOI) = (M_f \cdot b) \quad [\text{Ft/év}] \quad (38)$$

így a fizetendő bírság $38,188 \text{ MFt}$ évente, ha az üzem a tejipari szennyvizét tisztítatlanul engedné a csatornába. A $122,353 \text{ MFt/év}$ beruházási és üzemeltetési összes költségek a következő XXIII. táblázat szerint a negyedik évtől térülnek meg és évente: $30,4 \text{ MFt}$ megtérülést hoznak, amennyiben az energiaárak és a bírságtételek egymáshoz viszonyított értéke nem változik.

XXIII. táblázat A csatornabírság alakulása

Bírságolt évek száma	MFt/év
1.	38,188
2.	76,376
3.	114,564
4.	152,753
5.	152,753

4. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Legnagyobb köszönettel témavezetőimnek, Dr. Hodúr Ceciliának és Dr. Szabó Gábornak tartozom, akik döntően meghatározták egész eddigi pályafutásom, folyamatos támogatásuk, hihetetlen türelmük és legfőképpen a kitartásuk nélkül soha nem jutottam volna idáig. Mindent megtettek értem, amit csak tehetettek, és én hálás szívvel köszönöm ezt Nekik.

Köszönetet mondok a SZTE Mérnöki Kar dékánjának Dr. Véha Antalnak, aki lehetőséget biztosított kutatómunkám elvégzéséhez.

Köszönöm a támogatását az SZTE MK Folyamatmérnöki Intézet minden dolgozójának. Köszönöm a szakmai segítségét Dr. László Zsuzsannának, Hovorkáné Dr. Horváth Zsuzsannának, Forgács Endrének és Bodó Lászlónak. Köszönetemet fejezem ki 'irodatársaimnak', Ábel Mariettának, Szép Angélának és Beszédes Sándornak a barátságos, jóhangulatú hétköznapiokért és segítőkész bátorításukért.

Nem utolsó sorban hálával tartozom családomnak, testvéremnek, barátnőmnek és a barátaimnak a támogatásukért, és a sok szeretetért, amit tőlük kaptam.

Köszönöm a támogatást a kutatási munkámhoz a TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005 azonosító számú, „Kutatóegyetemi Kiválósági Központ létrehozása a Szegedi Tudományegyetemen” című projektnek, ami az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg. Köszönöm továbbá az anyagi támogatást az Oktatási és Kulturális Minisztérium (2010/2011 tanévi predoktori) Deák Ferenc Ösztöndíjnak.

5. IRODALOMJEGYZÉK

Ahmadun F.-R., Pendashteh A., Abdullah L. C., Biak D. R. A., Madaeni S. S., Abidin Z. Z. 2009. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials* 170 : 530–551.

Akoum O. A., Jaffrin M. Y., Ding L., Paullier P., Vanhoutte C. 2002. An hydrodynamic investigation of microfiltration and ultrafiltration in a vibrating membrane module. *Journal of Membrane Science* 197 : 37-52.

Armando A.D., Culkin B., Purchas D.B. 1992. New separation system extends the use of membranes. *Proceedings of Euromembrane* Vol. 6, Lavoisier, Paris, 459-462.

Atra R., Vatai Gy., Békássy-Molnár E., Bálint Á. 2005. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering* 67 : 325–332.

Balannec B., Guiziou G. G., Chaufer B., Baudry M. R., Daufin G. 2002. Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration. *Desalination* 147 : 89-94.

Balannec B., Vourch M., Rabiller-Baudry M., Chaufer B. 2005. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. *Separation and Purification Technology* 42 : 195-200.

Barredo Damas S., Iborra Clar M. I., Bes Pia A., Alcaina Miranda M. I., Mendoza Roca J. A., Iborra Clar A. 2005. Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater. *Desalination* 182 : 267–274.

Bánvölgyi Sz., Horváth Sz., Stefanovits-Bányai É., Békássy-Molnár E., Vatai Gy. 2009. Integrated membrane process for blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice concentration. *Desalination* 241 (1-3) : 281-287.

Beszédes S., Kertész Sz., László Zs., Szabó G., Hodúr C. 2009 Biogas production of ozone and/or microwave-pretreated canned maize production sludge, *Ozone: Science & Engineering* 31 : 1-6.

Biacs P., Szabó G., Szendrő P., Véha A. 2010. Élelmiszer-technológia mérnököknek. Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Kar, Szeged 2010, Generál Nyomda Kft., ISBN 978-963-306-017-9

Bick A., Plazas T. J. G., Yang F., Raveh A., Hagin J., Oron G., 2009. Immersed Membrane BioReactor (IMBR) for treatment of combined domestic and dairy wastewater in an isolated farm: An exploratory case study implementing the Facet Analysis (FA). *Desalination* 249 : 1217–1222.

Benítez F. J., Acero J. L., Leal A. I., Real F. J. 2008. Ozone and membrane filtration based strategies for the treatment of cork processing wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* 152 : 373-380.

Benrraou M., Bales B.L., Zana R. 2003. The Journal of Physical Chemistry B 2003. Effect of the Nature of the Counterion on the Properties of Anionic Surfactants. 1. Cmc, Ionization Degree at the Cmc and Aggregation Number of Micelles of Sodium, Cesium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropylammonium, and Tetrabutylammonium Dodecyl Sulfates. *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (48) : 13432-13440.

Bes Piá A., Iborra Clar A., Mendoza Roca J. A., Iborra Clar M. I., Alcaina Miranda M. I. 2004. Nanofiltration of biologically treated textile effluents using ozone as a pre-treatment. *Desalination* 167 : 387-392.

Békássyné Molnár E., Vatai Gy. 2001. A membrántechnika környezetvédelmi alkalmazásai, *Magyar Kémikusok Lapja*, 56 (10) : 369-371.

Bélafi-Bakó K. 2002. *Membrános műveletek*, Veszprémi Egyetemi Kiadó

Bélafi-Bakó K. 2007. Az ozmotikus erőműtől a lélegző esőkabátig – membránok, *Magyar Tudomány* 2007/8, 168 (HU ISSN 0025 0325) 1024-1033.

Bélafi-Bakó K., Eszterle M., Nemestóthy N., Gubicza L. 2007. Hydrolysis of pectin by *Aspergillus niger* polygalacturonase in a membrane bioreactor. *Journal of Food Engineering* 78 : 438–442.

Bélafi-Bakó K., Koroknai B. 2006. Enhanced water flux in fruit juice concentration: Coupled operation of osmotic evaporation and membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 269 : 187–193.

Buzágh A. 1995. *Kolloidika praktikuma*, Akadémia Kiadó Rt.

Braun J. (EDF DÉMÁSZ Hálózati Elosztó Kft., csatlakozási irodavezető) szóbeli közlés 2011.02.10.

Broeckmann A., Busch J., Wintgens T., Marquardt W. 2006. Modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment. *Desalination* 189 : 97–109.

Brown G. O. 2002. Henry Darcy and the making of a law. *Water Resources Research* 38 (7) : 1106, 10.1029/2001WR000727

Chandan D., Sunando D., Sirshendu D. 2008. Prediction of permeate flux and counterion binding during cross-flow micellar-enhanced ultrafiltration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 318 : 125–133.

Cheryan M. 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Company Inc.

Chi-Wang L., Chuan-Kun L., Wei-Shuen Y. 2006. Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) with mixed surfactants for removing Cu (II) ions. *Chemosphere* 63 : 353–358.

Chollangi A., Hossain M. M. 2007. Separation and lactose from dairy wastewater. *Chemical Engineering and Processing* 46 : 398-404.

Chuah T. G., Jumasiah A., Azni I., Katayon S., Choong S. Y. T. 2005. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination* 175 : 305–316.

Chung Y. S., Yoo S. H., Kim C. K. 2009. Effects of membrane hydrophilicity on the removal of a trihalomethane via micellar-enhanced ultrafiltration process. *Journal of Membrane Science* 326 : 714–720.

Clesceri L. S., Greenberg A. E., Trussel R. R. 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th edn., *American Public Health Association, Water Pollution Control Federation*.

Coruh, S. 2008. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites. *Desalination* 225 (1–3) : 41–57.

Cserháti T., Forgács E., Oros Gy. 2002. Biological activity and environment impact of anionic surfactants. *Environment International* 28 : 337–348.

Danis U., Aydiner C. 2009. Investigation of process performance and fouling mechanisms in micellar-enhanced ultrafiltration of nickel-contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials* 162 : 577–587.

Enyedy É. A., Horváth L., Gajda-Schranz K., Galbács G., Kiss T. 2006. An in vitro study of interactions between insulin-mimetic zinc(II) complexes and selected plasma components. *Journal of Inorganic Biochemistry* 100 : 1936–1945.

Edwards J., Kenyon C.E.M. 1991. *Air Toxics Risk Assessment* 256–307.

Fábry Gy. 1995. *Élelmiszer-ipari eljárások és berendezések*. Mezőgazda Kiadó

Fillipi B. R., Brant L. W., Scamehorn J. F., Christian S. D. 1999. Use of Micellar-Enhanced Ultrafiltration at Low Surfactant Concentrations and with Anionic–Nonionic Surfactant Mixtures. *Journal of Colloid Interface Science* 213 : 68–80.

Frappart M., Jaffrin M. Y., Ding L. H., Espina V. 2008. Effect of vibration frequency and membrane shear rate on nanofiltration of diluted milk, using a vibratory dynamic filtration system. *Separation and Purification Technology* 62 : 212-221.

Garzon G. A., Riedl K. M., Schwartz S. J. 2009. Determination of anthocyanins, total phenolic content, and antioxidant activity in Andes berry (*Rubus glaucus* Benth). *Journal of Food Science* 74 : 227-232.

García V., Pongrácz É., Muurinen E., Keiski R. L. 2009a. Recovery of n-butanol from salt containing solutions by pervaporation. *Desalination* 241 : 201-211.

García V., Landaburu Aguiere J., Pongrácz É., Peramaki P., Keiski R. L. 2009b. Dehydration of water/dichloromethane/n-butanol mixtures by pervaporation; optimisation and modelling by response surface methodology. *Journal of Membrane Science* 338 : 111–118.

Ghezzi L., Monteleone G., Robinson B., Secco F., Tiné M. R., Venturini M. 2008. Metal extraction in water/micelle systems: Complex formation, stripping and recovery of Cd(II). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317 : 717–721.

Ghoreyshi A. A., Jahanshahi M., Peyvandi K. 2008. Modeling of volatile organic compounds removal from water by pervaporation process. *Desalination* 222 (1–3) : 410–418.

Guerra A., Jonsson G., Rasmussen A., Nielsen E. W., Edelsten D. 1997. Low Cross-Flow Velocity Microfiltration of Skim Milk for Removal of Bacterial Spores. *International Dairy Journal* 7 : 849-861.

Guillen G., Hoek E. M. V. 2009. Modeling the impacts of feed spacer geometry on reverse osmosis and nanofiltration processes. *Chemical Engineering Journal* 149 : 221–231.

Green D. W., Perry R. H. 2007. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th edition, McGraw-Hill, ISBN: 978-0-07-142294-9

Greg J. (New Logic Research, Emeryville, *VSEP* vezérigazgató) szóbeli közlés 2011.03.06.

Hongliang L. 2007. Removal of Cd^{2+} from synthetic wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration with hollow fiber membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 294 : 140–146.

Hu X., Békássy-Molnár E., Vatai Gy. 2002. Study of ultrafiltration behaviour of emulsified metalworking fluids. *Desalination* 149 : 191-197.

Huang J.-H., Zhou C.-F., Zeng G.-M., Li X., Niu J., Huang H.-J., Shi L.-J., He S.-B. 2010. Micellar-enhanced ultrafiltration of methylene blue from dye wastewater via a polysulfone hollow fiber membrane. *Journal of Membrane Science* 365 : 138–144.

Huuhilo T., Vaisanen P., Nuortila-Jokinen J., Nystrom M. 2001. Influence of shear on flux in membrane filtration of integrated pulp and paper mill circulation water. *Desalination* 141 : 245–258.

Hyung H., Lee S., Yoon J., Lee C. H. 2000. Effect of preozonation of flux and water quality in ozonation-ultrafiltration hybrid system for water treatment. *Ozone Science and Engineering* 22 : 637-652.

Jaffrin M. Y., Frappart M., Ding L. H. 2008. Reverse osmosis of diluted skim milk: Comparison of results obtained from vibratory and rotating disk modules. *Separation and Purification Technology* 60 : 321-329.

Ji Y., An Q., Zhao Q., Chen H., Qian J., Gao C. 2010. Fabrication and performance of a new type of charged nanofiltration membrane based on polyelectrolyte complex. *Journal of Membrane Science* 357 : 80–89.

Jaffrin M. Y. 2008. Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems. *Journal of Membrane Science* 324 : 7–25.

Judd S., Jefferson B. 2005. *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*. Elsevier Ltd., ISBN 1 85617389 5

Kammerer D. R., Schillmoller S., Maier O., Schieber A., Carle R. 2007. Colour stability of canned strawberries using black carrot and elderberry juice concentrates as natural colourants. *European Food Research and Technology* 224 : 667–679.

Kazemimoghadam M., Mohammadi T. 2007. Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry. *Desalination* 204 : 213-218.

Kertész Sz. 2006. Az élelmiszeripari szennyvizek jellemzői. *Transpack VI/6* : 56-58.

Kertész Sz., Törteli J., László Zs., Kovács Róbertné V. P., Szabó G., Hodúr C. 2010a. Dairy wastewater purification by vibratory shear enhanced process. *Proceedings of the conference PERMEA 2010*, Tatranské Matliare, Slovakia, September 4-8, 2010, 48–58 p. CD-full article, ISBN: 978-80-227-3339-7

Kertész Sz., Erbası E., László Zs., Hovorka-Horváth Zs., Szabó G., Hodúr C. 2010b. Oily wastewaters separation by ultrafiltration. *IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology & Water Reuse* full paper, 18-22 October 2010 Istanbul-Turkey, 351-355.

Király Z. 2009. Asszociációs kolloidok

<http://koll1.chem.u-szeged.hu/colloids/staff/zoli/Uzenetek/Kolloidika%20Levelezo/>

Kiss K., Nemestóthy N., Gubicza L., Bélafi-Bakó K. 2009. Vacuum assisted membrane bioreactor for enzymatic hydrolysis of pectin from various agro-wastes. *Desalination* 241 : 29-33.

Kowalska I., Nowak K. M., Korbutowicz M. K. 2006. Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration. *Desalination* 198 : 124-131.

Kozák Á., Bánvölgyi Sz., Vincze I., Kiss I., Békássy-Molnár E., Vatai Gy. 2008. Comparison of integrated large scale and laboratory scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate. *Chemical Engineering and Processing* 47 : 1171–1177.

Kümmel R., Robert J. 2000. Application of membrane processes in food technologies, In: Bélafi-Bakó K., Gubicza L., Mulder, M. (eds.), *Integration of membrane processes into bioconversions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

Landaburu-Aguirre J., Pongrácz E., Perämäki P., Keiski R. L. 2010. Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation. *Journal of Hazardous Materials* 180 : 524–534.

László Zs., Kertész Sz., Mlinkovics E., Hodúr C. 2007. Dairy waste water treatment by combining ozonation and nanofiltration. *Separation and Science Technology* 42 (7) : 1627-1637.

Lee J., Yang J.-S., Kim H.-J., Baek K., Yang J.-W. 2005. Simultaneous removal of organic and inorganic contaminants by micellar enhanced ultrafiltration with mixed surfactant. *Desalination* 184 : 395–407.

Leiknes T. 2009. The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review. *Journal of Environmental Sciences* 21 : 8–12.

Li N. N., Fane A. G., Ho W. S. W., Matsuura T. 2008. *Advanced membrane technology and applications*. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, ISBN 978-0-471-73167-2

- Lipnizki F., Hausmanns S., Ten P.-K., Field R.W., Laufenberg G.** 1999. Organophilic pervaporation: Prospects and performance. *Journal of Chemical Engineering* 73 : 113–129.
- Loper J.C.** 1980. Mutagenic effects of organic compounds in drinking water. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology* 76 (3) : 241-268.
- Losonczi A., Csiszár E.** 2003. A pektinek jellemzői és enzimes degradációja, *Papíripar*, XLVII. Évfolyam, 3. szám, 96-100.
- Maiti K., Mitra D., Guha S., Moulik S. P.** 2009. Salt effect on self-aggregation of sodium dodecylsulfate (SDS) and tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB): Physicochemical correlation and assessment in the light of Hofmeister (lyotropic) effect. *Journal of Molecular Liquids* 146 : 44–51.
- Matteson M. J., Orr C.** 1987. Filtration Principles and Practices. Second Edition, Revised and expanded, *Chemical industries/27*, ISBN: 0-8247-7582-1
- McGreevy R. J., Schechter R. S.** 1989. Influence of n-butanol on the size of sodium dodecyl sulfate micelles. *Journal of Colloid and Interface Science* 127 (1) : 209-213.
- Meena A. K., Mishra G. K., Rai P. K., Rajagopal C., Nagar P. N.** 2005. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials* 122 : 161–170.
- Mehta S. K., Ram B. G.** 2010. Behavior of papain in mixed micelles of anionic–cationic surfactants having similar tails and dissimilar head groups. *Journal of Colloid and Interface Science* 344 : 105–111.
- Meyer A. S.** 2002. Enhanced extraction of antioxidant phenols from wine and juice press residues via enzymatic polysaccharide hydrolysis. *Fruit Processing* 12 (1) : 29–33.

Mijatovic I., Matosic M., Cerneha B. H., Bratulic D. 2004. Removal of natural organic matter by ultrafiltration and nanofiltration for drinking water production. *Desalination* 169 : 223-230.

Minhalma M., Domínguez J. R. Pinho M. N. 2006. Cork processing wastewaters treatment by an ozonization/ultrafiltration integrated process. *Desalination* 191 : 148-152.

Mohamed A., Mahfoodh A-S. M. 2006. Solubilization of naphthalene and pyrene by sodium dodecyl sulfate (SDS) and polyoxyethylenesorbitan monooleate (Tween 80) mixed micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 287 : 44–50.

Molhave L. 1991. Volatile organic compounds, indoor air quality and health. *Indoor Air* 4:357–376.

Mozia S., Tomaszewska M., Morawski A. W. 2006. Application of an ozonation-adsorption-ultrafiltration system for surface water treatment. *Desalination* 190 : 308-314.

Mustafa T. 2004. Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment. *Desalination* 170 : 83-90.

MSZ EN 12143:1998 Gyümölcs- és zöldséglevék. Az oldható szárazanyag-tartalom becslése. Refraktometriás módszer

MSZ EN 12145:1998 Gyümölcs- és zöldséglevék. Összes szárazanyag meghatározása. Gravimetriás módszer a szárítási tömegveszteség mérésével

Nguyen C. M., Rathman J. F., Scamehorn J. F. 1986. Thermodynamics of mixed micelle formation. *Journal of Colloid and Interface Science* 112 (2) : 438-446.

Nigam M. O., Bansal B., Chen X. D. 2008. Fouling and cleaning of whey protein concentrate fouled ultrafiltration membranes. *Desalination* 218 : 313–322.

Nowak K. M., Korbutowicz M. K., Winnicki T. 2008. Concentration of organic contaminants by ultrafiltration. *Desalination* 221 : 358–369.

Patel M. 2004. Surfactant based on renewable raw materials. Carbon dioxide reduction potential and policies and measures for the European Union. *Journal of Industrial Ecology* 7 : 46–62.

Rautenbach R. 1997. Membranverfahren, *Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany

Peleg M. 1976. The chemistry of ozone in the treatment of water. *Water Research* 10 : 361-365.

Picioreanu C., Vrouwenvelder J. S., Loosdrecht M. C. M. 2009. Three-dimensional modeling of biofouling and fluid dynamics in feed spacer channels of membrane devices. *Journal of Membrane Science* 345 : 340–354.

Purkait M. K., DasGupta S., De S. 2005. Separation of aromatic alcohols using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. *Journal of Membrane Science* 250 : 47–59.

Román A., Wang J., Csanádi J., Hodúr C., Vatai Gy. 2009. Partial demineralization and concentration of acid whey by nanofiltration combined with diafiltration. *Desalination* 241 : 288-295.

Rosen M. J. 1989. *Surfactants and interfacial phenomena*, second ed., Wiley, New York

Xu L., Wanf S. 2005. The Ginkgo Biloba extract concentrated by nanofiltration. *Desalination* 184 : 305-313.

Samper E., Rodríguez M., De la Rubia M. A., Prats D. 2009. Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl

sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS). *Separation and Purification Technology* 65 : 337-342.

Samet J.M., Marbury M.C., Spengler J.D. 1987. Respiratory effects of indoor air pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 79 (5) : 685-700.

Sarkar B., Chakrabarti P. P., Vijaykumar A., Kale V. 2006. Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse. *Desalination* 195 : 141–152.

Sartor M., Schlichter B., Gatjal H., Mavrov V. 2008. Demonstration of a new hybrid process or the decentralised drinking and service water production from surface water in Thailand. *Desalination* 222 : 528-540.

Schlieter B., Mavrov V., Chmiel H. 2003. Study of a hybrid process combining ozonation and membrane filtration – filtration of model solutions. *Desalination* 156 : 257-265.

Shaw D. J. 1986. *Bevezetés a kolloid és felületi kémiába*, Műszaki Kiadó, Budapest : 119-123.

Shi W., Benjamin M. M. 2008. Membrane interactions with NOM and an adsorbent in a vibratory shear enhanced filtration process (VSEP) system. *Journal of Membrane Science* 312 : 23–33.

Shi W., Benjamin M. M. 2009. Fouling of RO membranes in a vibratory shear enhanced filtration process (VSEP) system. *Journal of Membrane Science* 331 : 11–20.

Strathmann H., Giorno L., Drioli E. 2010. Basic Aspects in Polymeric Membrane Preparation. *Comprehensive Membrane Science and Technology*, Chapter 1.05, 91-112.

Szántó F. 1987. *A kolloidkémia alapjai*, Gondolat kiadó, Budapest : 76-86.

Tawfik A., Sobhey M., Badawy M. 2008. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS system). *Desalination* 227 : 167–177.

Tung C.-C., Yang Y.-M., Chang C.-H., Maa J.-R. 2002. Removal of copper ions and dissolved phenol from water using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed surfactants. *Waste Management* 22 : 695-701.

Vatai Gy. 2007. Mezőgazdasági alapanyagok és élelmiszerek kíméletes feldolgozása komplex membránműveletekkel, *MTA Doktori értekezés*

Vatai Gy., Máriás K., Mora M.J. 2001. Detergensek szűrhetőségének vizsgálata nanoszűrő membránokkal. *Olaj, Szappan, Kozmetika*, 50.évfolyam, 6.szám : 232-235.

Várszegi Cs. 2006. Ultraszűrés membránokkal. *Környezetvédelem* folyóirat. ISSN 1216-8610, 2006/5. szám, 37-38.

Vincze I., Bányai-Stefanovits É., Vatai Gy. 2007. Concentration of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) juice with membrane separation. *Separation and Purification Technology* 57 : 455-460.

Vourch M., Balance B., Chaufer B., Dorange G. 2008. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. *Desalination* 219 : 190-202.

Wang Y., Marques E. F. 2008. Non-ideal behavior of mixed micelles of cationic gemini surfactants with varying spacer length and anionic surfactants: A conductimetric study. *Journal of Molecular Liquids* 142 : 136–142.

Wang F., Tarabara W. W. 2008. Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids. *Journal of Colloid and Interface Science* 328 : 464–469.

Wang X., Wang L., Liu Y., Duan W. 2007. Ozonation pretreatment for ultrafiltration of the secondary effluent. *Journal of Membrane Science* 287 : 187-191.

Xu P., Bellona C., Drewes J. E. 2010. Fouling of nanofiltration and reverse osmosis membranes during municipal wastewater reclamation: Membrane autopsy results from pilot-scale investigations. *Journal of Membrane Science* 353 : 111–121.

Zator M., Ferrando M., López F., Güell C. 2009. Microfiltration of protein/dextran/polyphenol solutions: Characterization of fouling and chemical cleaning efficiency using confocal microscopy. *Journal of Membrane Science* 344 : 82–91.

Zeng G. M., Xu K., Huang J. H., Li H., Fang Y. Y., Qu Y. H. 2008. Micellar enhanced ultrafiltration of phenol in synthetic wastewater using polysulfone spiral membrane. *Journal of Membrane Science* 310 : 149–160.

Zhong J., Sun X. J., Wang C. L. 2003. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Separation and Purification Technology* 32 : 93-98.

204/2001. (X. 26.) Korm. Rendelet (http://www.driv.hu/driv/driv_files/File/jogszabalyok/204_2001%20korm.rend.pdf, 2010.06.03)

27/2006. (II. 7.) Korm. rendelet A vizek mezőgazdasági eredetű nitrátszennyezéssel szembeni védelméről.

(<http://www.fvm.gov.hu/main.php?folderID=2360&articleID=8319&ctag=articlelist&iid=1>, 2010.06.16.)

(<http://www.vsep.com/technology/faq.html> 2011.03.08.)

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám során vizsgáltam szennyvizek tisztíthatóságát, valamint élelmiszeripari melléktermék hasznosíthatóságát membránszeparációs eljárásokkal, továbbá a különböző paraméterek hatásait a membránszűrés műveletére. A nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárások közül az ultraszűrést, nanoszűrést és fordított ozmózist alkalmaztam. Modell szennyvizek és oldatok ultraszűrését és nanoszűrését végeztem, majd az adatokat statisztikai analízissel értékeltem, hogy pontos és megbízható leírást tudjak adni a paraméterek hatásairól, melyek az ipari alkalmazást megelőző tervezési feladatoknál elkerülhetetlenül fontos, megalapozó információkat jelentenek.

Doktori munkám során élelmiszeripari és ipari szennyvizek membránszűrését befolyásoló paraméterek hatását ultraszűrésekkel vizsgáltam. Kísérleteim során modell oldatok, detergens oldatok és különböző modell szennyvizek koncentrációjának hatásait vizsgáltam a kritikus micellaképző koncentráció (*CMC*), az ultraszűrés fluxusa és annak visszatartási értékeire. Vizsgáltam a *CMC* értékeinek alakulását különböző anyagok koncentrációjának és a hőmérséklet változásának hatására. Eredményeim azt mutatják, hogy a *CMC* értéke enyhén csökken szerves szennyező anyag hozzáadására, míg kis mennyiségű elektrolit nagymértékben csökkenti a *CMC* értékét. Növeli a micellák aggregációjának hajlamát és méretüket, így szerkezetük átalakul, csökken a negatív szabad kötődési helyek száma, ami a *CMC* értékek változásához vezet. Méréseim során kiderült, hogy a butanol ultraszűréssel nem szűrhető ki az oldatból. A micellák képződése erőteljesen hőmérsékletfüggő folyamat, melynek növelésével a *CMC* értékeinek kialakulása magasabb koncentrációknál következik be. Az ultraszűrések vizsgálata során kiderült, hogy a nyomás és a vágási értékek pozitív hatással vannak a fluxus értékekre, növelve az értékeiket a fluxus növekszik. A cink visszatartási értékekre a NaDS koncentráció pozitív, míg a NaCl és a cink koncentráció negatív hatással van. Növelve a NaCl vagy a cink koncentrációját a betáplálás oldalon, a cink visszatartási értékei csökkennek. Az ultraszűrések során a membránok eltömődését vizsgáltam. Méréseim során megállapítottam, hogy a magasabb NaDS koncentrációjú szennyvizek membránszűrése esetén a membránok csak kis mértékben tömödtek el, mert a NaDS tisztítja a membrán pórusait.

Kísérleteimet kiterjesztettem a Dél-alföldi területeken jelentős mennyiségben keletkező pirosribizli melléktermék préslepenyéből extrahált levek térfogatcsökkentésére

nanoszűrőssel és fordított ozmózissal. Az elvégzett kísérletek alapján levont legfontosabb következtetés, hogy a legtöbb esetben a pórusos eltömődés járul hozzá nagyobb mértékben a fluxusok csökkenéséhez. A legkisebb a kialakult pórusos eltömődési ellenállás és polarizációs réteg ellenállásának aránya (az R_F/R_P arány) a kompozit nanoszűrő lapmembrán esetén. Kísérleteim során bizonyítottam, hogy a kompozit fordított ozmózis lapmembrán adódott a leghatékonyabbnak a folyékony halmazállapotú melléktermékek térfogatcsökkentésében.

A detergens modell oldatok nanoszűrését vizsgálva kutattam, hogy miként befolyásolja a membránszűrés paramétereit (elsősorban a fluxust, visszatartást és az eltömődési ellenállást) a hőmérséklet, nyomás és detergens koncentráció hatása. Az adatok elemzését varianciaanalízissel végeztem. Bizonyítottam, hogy a hőmérséklet hatása a legjelentősebb, növekedésével szignifikánsan csökken az eltömődés: a 20°C-on mért értékek szignifikánsan különböznek a 30 és a 40°C-on mért értékektől. Magasabb hőmérsékleten nagyobb koncentráció értékeknél alakulnak ki a micellák, így valószínűsíthető, hogy itt kevésbé stabilak. A kis detergens koncentrációk esetén a polarizációs réteg koncentrációja is alacsonyabb, de a CMC értékéhez közeledve koncentrációja növekszik. Elérve a CMC értékét kialakul a micellaképződéshez szükséges koncentráció érték, és a visszatartási értékek javulnak. A visszatartási értékek minden esetben 95% fölött maradtak, sőt a legkisebb 0,1 g/dm³ koncentrációk esetén az NF szűrletekben detergens nem volt kimutatható, a visszatartás 100%-os volt. A legmagasabb visszatartási értékeket 20°C-on, 4 MPa-on tapasztaltam, mert nagyobb nyomáson nagyobb visszatartások mérhetők. Valószínűsíthető, hogy kisebb koncentrációnál is kialakul a membrán felületén a polarizációs rétegben a micellák képződéséhez szükséges koncentráció érték, így javul a visszatartás.

Mivel napjainkban a membránszeparációs eljárások legfőbb hátránya a membránok eltömődése, azaz a membránszűrések során az ellenállási értékek növekedése, ezért vizsgáltam ezek mértékét és megoszlását. A nanoszűrést ózonos előkezeléssel kombináltam és vizsgáltam a létrehozott hibrid módszer hatékonyságát a membránszűrésekre.

Bizonyítottam, hogy a membránszűrés előtti ózonkezelés növeli a membrán kémiai oxigénigényre (KOI) és biokémiai oxigénigényre (BOI) vonatkoztatott visszatartási értékeit. A gázáramlási sebesség csökkentésével a visszatartás értékei kismértékben javulnak. Lazább szerkezetű, de ugyanakkor kompaktabb polarizációs réteg alakul ki. A detergens tartalom hatására a micellák destabilizálódnak, ami a visszatartási értékek csökkenését eredményezi. Az alacsonyabb ózon áramlási sebességnél a mikroflokuláló

hatás jelenősebb és az ózonkezeléseket követő tejipari szennyvizek membránszűrésénél magasabb fluxus értékek és kisebb ellenállási értékek mérhetők. Magasabb ózon térfogatáram alkalmazása esetén a kialakuló flokkulált részecskék jobban töredeznek, darabolódnak, így könnyebben bejutva a pórusokba magasabb pórusos ellenállás alakul ki.

További célom volt vibrációs membránszűrés hatásának vizsgálata valós tejipari szennyvizek szerves anyag terhelésének csökkentésében. Vizsgáltam a vibráció alkalmazásának hatásait ultraszűrések, nanoszűrések és fordított ozmózis membránszűrések fluxainak, ellenállási, visszatartási és fajlagos energiaigény értékeik változására. Kísérleteim során arra kerestem a választ, hogy csökkenthető-e a membránok eltömődése a membrán felületén létrehozott nyíró feszültség növelésével. Kidolgoztam egy, a vibrációs hatás kifejezésére szolgáló számológépet, amit vibrációs fluxus növekedési rátának (*VFN*) neveztem, ami százalékban adja meg a vibráció alkalmazására bekövetkező fluxus növekedés értékét. A vibráció alkalmazása a vibráció alkalmazása nélküli üzemmódhoz képest ugyanazon eljárás paraméterek mellett, kétszeres fluxus-növekedést eredményez a szűrések végére ($VRR=5$) az *UF* az *NF* és az *RO* esetében egyaránt. A nyíró feszültséget növelve a membrán felületén, növekvő fluxusok mérhetők. *UF* és *NF* esetén a különbségek közel azonosak, de *RO* alkalmazása esetén jóval alacsonyabbak. A vibráció nagymértékben csökkenti a membrán felületén kialakuló polarizációs réteget, csökkentve ezzel az összes ellenállás értékét. Kísérletileg igazoltam, hogy a polarizációs réteg csökkentésében játszik legnagyobb szerepet a vibráció, ami azt mutatja, hogy a vibráció alkalmazásának előnye leginkább a membrán felületén lerakódó anyagok csökkenésében rejlik, bár csökkentette (de jóval kisebb mértékben) a pórusos eltömődés ellenállási értékeit is. A vibráció hatására a membrán visszatartási értékei is javulnak. A nagyobb pórusméretű membránoknál a visszatartási értékek nagyobb mértékben javulnak, mint a kisebb pórusméretű membránok esetén.

Gazdaságossági összehasonlításra alkalmas képleteket dolgoztam ki, hogy megtudjam gazdaságilag megérihet-e a vibráció alkalmazása, és ha igen milyen esetekben. Az *UF*-nél és *NF*-nél egy kritikus nyomásérték felett a vibráció alkalmazása gazdasági szempontból előnyösebb a vibráció nélküli üzemmódú membránszűrésekhez képest. Az *RO* esetében a vibrációs üzemmód fajlagos energiaigényeinek értékei a nyomásemelés hatására minden esetben magasabbak a vibráció nélküli üzemmódhoz képest. A vibráció nélkül a fajlagos energiaigények minden esetben növekedtek, míg vibrációval általában csökkentek a nyomás emelés hatására. A fajlagos energiaigények értékei az idő függvényében, vibráció alkalmazása mellett alacsonyabb értékeken állandósulnak, mint

a vibráció nélkül. Ez az *UF*-től az *RO* felé haladva egyre szemléletesebb, a különbség egyre nagyobb mértékű. A fajlagos energiaigények az idő függvényében kismértékű, monoton növekvő tendenciát mutattak.

A *VSEP* költségbecslés számolásom alapján bizonyítottam, hogy egy vibrációs nanoszűrő ipari szennyvíztisztító rendszerrel 1500 m³/nap betáplátum oldali kezelenő szennyvíz mennyiséget kb. 122 MFt/év összes költségből lehetne megvalósítani, ami 4 év alatt térülne meg.

SUMMARY

The water quality protection has got more attention in the last decade. The pure, drinkable water is a valuable treasure all over the world. Due to the decreasing supply of water and the contamination of water resources, all forms of water have to be protected. Nowadays, the environmental awareness has been in the spotlight, which introduces new requirements in the industry and wastewater practice. There are increasing demands of wastewater treatment technologies with higher quality, including energy saver and cheaper solutions, as well as cleaner technologies. In different industrial wastewater treatment techniques, membrane separation processes have been widely used all over the world, due to perfect separation ability with environmentally sound effects. In membrane operation processes the use of chemicals can be decreased by choosing an appropriate membrane. In many industries the pressure-driven membrane processes, especially ultrafiltration (*UF*), nanofiltration (*NF*) and reverse osmosis (*RO*) are novel techniques and they have been widely used all over the world for purification of wastewater with different origin.

In this dissertation, I propose such membrane separation processes that decrease the environmental load of wastewater and liquid by-products. Due to the stringent environmental legislations pretreatments must be utilized before the use of membrane separation techniques. In some regions of Europe and Hungary, wastewater has high organic contents, which makes it problematic for release without further treatment. In my experiments, I examined both synthetic and real wastewater and liquid by-products in order to gain wide scientific knowledge about membrane separation process utilization in this field. I utilized the following feeds for membrane filtrations: synthetic wastewater with heavy metal content, dairy wastewater and by-product extract obtained from red currant press residuum.

Critical micelle concentration (*CMC*) values of synthetic solutions as a function of concentration and temperature were examined. I proved that the critical micelle concentration (*CMC*) of sodium dodecyl sulfate (*SDS*) solutions are significantly decreased by the presence of electrolyte, and the presence of normal butanol only cause this effect slightly. I diagnosed that the counter ion binding (*E*) of electrolyte content *SDS* solutions is much higher than in electrolyte free *SDS* solutions. With increasing of *SDS* concentration at *CMC* value (and above) the conductivity significantly changes.

I performed the analysis of the effects of temperature, transmembrane pressure, solution concentrations and membrane nominal molecular weight limit (*NMWL*) on the ultrafiltration parameters (flux, retention and resistance values) change. I proved that

during the ultrafiltration of synthetic wastewater having more components, higher *SDS* concentration results lower porous membrane fouling. I demonstrated that the regenerated cellulose membranes have lower membrane fouling after membrane filtration of higher *SDS* concentration, and have higher membrane fouling after membrane filtration of synthetic wastewater having lower *SDS* concentration.

I also analyzed the effects of pressure, temperature and detergent concentration on the values of the flux and retention during nanofiltration of detergent synthetic solutions. I showed that the fouling index (k) values were most affected by temperature, and by increasing it the k values decrease. There is a significant difference between fouling index values at 20 and 30 or 40°C, but at the same time, there is no real difference at 30 and 40°C.

I examined food by-product extract concentration tests by nanofiltration and reverse osmosis membrane. I proved that during concentration tests porous fouling resistance has the highest ratio in the total resistance using polyamide membranes. Using composite nanofiltration flat-sheet membrane, the polarization layer resistance has the highest effect on the flux decreasing, which is in accordance with its lower retention values. I proved with my experiments that the composite reverse osmosis flat-sheet membrane (*RO2*) is the most effective for the liquid red currant extract concentration.

Since the biggest problem of membrane processes is the fouling phenomena, different fouling decreasing techniques were analyzed. I examined the efficiency of combining an advanced oxidation process and membrane filtration for decreasing organic load of dairy wastewater. To achieve this, I examined the membrane flux and resistance changes on the effect of ozone treatment time, ozone flow rate and detergent content. I proved that ozone pretreatment increases the retentions of chemical oxygen demand (*COD*) and biochemical oxygen demand (*BOD*), which is caused by the ozone microflocculation effect. The retentions of *COD* increase with a low extent by lower gas flow rate, because more ozone can dissolve into the sample. In this way, a looser structure with a more compact polarization layer is formed on the surface of the membrane, which increases retention values. On the contrary, using a detergent cause destabilized micelles, which decreases the retention values. I showed that using ozone pretreatment with lower ozone gas flow rate before membrane filtration of dairy wastewater, the microflocculation effect is more significant, resulting in higher fluxes and lower retention values. Using higher ozone gas flow rate, since the flocculated molecules are sensitive and fragile, they can go into the membrane porous easier

resulting higher porous membrane fouling. I showed that at the feed side of the nanofiltration, the presence of the detergent destabilized the microflocculated particles. The nanofiltration of detergent content solutions had lower fluxes, than the detergent free solutions. The smaller size destabilized particles can go into the porous easier, which increases the R_F value.

During dairy wastewater membrane filtrations, I analyzed the vibration effects on the changes of filtration parameters. I introduced a new formula to express and emphasize the vibration effect. The vibration flux increasing rate (VFN) tells the flux increasing rate by applying vibration. I showed that using vibration with the same parameters, results in a two times higher flux by the end of the filtrations. I proved that higher fluxes can be achieved by using higher shear rates. In cases of UF and NF the flux differences are both significantly high, but in case of RO there is only a little difference in fluxes of vibration and non-vibration techniques. I proved that the vibration significantly decreases the polarization layer formation on the surface of the membrane, and consequently the total resistance is also decreased. I showed that during vibratory membrane filtrations the membrane retentions were improved. This effect is more significant with higher pore size membranes, than with smaller pore size membranes. I introduced new formulas for the economic comparison of vibration and non-vibration techniques using specific energy demands. I proved that in cases of UF and NF , after a certain critical pressure value the vibration membrane filtration is more economical than the non-vibration mode.

I developed a mathematic model for the description of nanofiltration transport mechanisms and validated the applicability of the model. I made a proposal for an industrial vibratory shear-enhanced membrane processing technology. For the effective application, economical calculation formulas were introduced.

A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

1. **A statistical experimental design for the separation of zinc from aqueous solutions containing sodium chloride and n-butanol by Micellar-enhanced ultrafiltration**
Kertész, Sz., Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, É., Hodúr, C.*, Keiski, R. L.
Desalination and Water Treatment **9** (2009) 221-228
2. **Analysis of nanofiltration parameters of removal of an anionic detergent**
Kertész, Sz.*, László, Zs., Hovorkáné-Horváth, Zs., Hodúr, C.
Desalination **211** (2008) 303-311.
IF: 1,155
3. **Concentration of marc extracts by membrane techniques**
Hodúr, C.*, Kertész, Sz., Beszédes, S., László, Zs., Szabó, G.
Desalination **241** (2009) 265-271.
IF: 2,034
4. **Dairy waste water treatment by combining ozonation and nanofiltration**
László, Zs., Kertész, Sz., Mlinkovics, E., Hodúr, C.*
Separation Science and Technology **42** (2007) 1627–1637.
IF: 0,824
5. **Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration**
László, Zs., Kertész, Sz., Beszédes, S., Hovorkáné-Horváth, Zs., Szabó, G., Hodúr, C.*
Desalination **240** (2009) 170-177.
IF: 2,034
6. **Comparison of 3DTA and VSEP systems during the ultrafiltration of sweet whey**
Hodúr, C.*, Kertész, Sz., Csanádi, J., Szabó, G.
Desalination and Water Treatment **10** (2009) 265-271.
7. **Comparison between stirred and vibrated UF modules**
Kertész, Sz., Szép, A., Csanádi, J., Szabó, G., Hodúr, C.*
Desalination and Water Treatment **14** (2010) 239-245.

A DOKTORI TÉMÁJÁBAN MEGJELENT EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

8. **Nanofiltration and reverse osmosis of pig manure:
Comparison of results from vibratory and classical modules**
Kertész, Sz.*, Beszédes, S., László, Zs., Szabó, G., Hodúr, C.
Desalination and Water Treatment **14** (2010) 233-238.
9. **Concentration of blackcurrant juice by reverse osmosis**
Pap, N., Pongrácz, É., Kertész, Sz., Myllykoski, E.L., Keiski, R.L., Vatai, Gy.,
László, Zs., Beszédes, S., Hodúr, C.*
Desalination **214** (2009) 256-264.
IF: 2,034
10. **Investigation of Vibratory-shear Enhanced Processing System**
Hodúr, C.*, Kertész, Sz., Csanádi J., Szabó G., László Zs.
Progress in Agricultural Engineering Sciences **5** (2009) 97–110.

A DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ NEM KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK

11. **Thermophilic biotrickling filtration of a mixture of isobutyraldehyde and 2-pentanone**
Luvsanjamba, M., Sercu, B., Kertész, Sz., Langenhove, H.V.*
Journal of Chemical Technology and Biotechnology **82** (2007) 74-80.
IF: 1,426
12. **Élelmiszeripari szennyvíztisztítás membránszűrés és ózonkezelés hibrid
eljárással**
Kertész, Sz., László, Zs., Szabó, G., Hodúr, C.
Membrántechnika **X./3.** (2006) ISSN 2061-6392, 38-47.
13. **Az élelmiszeripari szennyvizek jellemzői**
Kertész, Sz.
Transpack **VI./6.** (2006) 56-58.
14. **Detergensek eltávolítása membrántechnikával**
Mlinkovics E., Kertész, Sz., László Zs., Hodúr C.
Élelmezési Ipar **LX./6-7.** (2006) ISSN: 2061-3954, 177-179.
15. **Tejipari szennyvíz terhelésének csökkentése hibrid módszerekkel**

Kertész Sz., Molnár A., László Zs., Szabó G.

Élelmiszer Tudomány Technológia **LXIV./4.** (2010) ISSN: 2061-3954, 14-18.

16. **Dairy wastewater purification by vibratory shear enhanced process**

Kertész Sz., Törteli J., László Zs., Kovács R. V. P., Szabó Sz., Hodúr C.

Proceedings of the conference PERMEA 2010, Tatranské Matliare, Slovakia,
September 4-8, 2010, CD-full article, ISBN: 978-80-227-3339-7, 48–58.