

dc_757_13
MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

**ÉLELMISZERIPARI MELLÉKTERMÉKEK ÉS HULLADÉKOK
HASZNOSÍTÁSÁNAK ÚJ IRÁNYAI**

HODÚR CECILIA

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
MÉRNÖKI KAR
FOLYAMATMÉRNÖKI INTÉZET**

2013

dc_757_13

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	5
2. IRODALMI HÁTTÉR	8
2.1. Membrános szétválasztás	8
2.1.1. Membránok jellemzői	10
2.1.2. Membrántranszport folyamatok modellezése	13
2.2. Kapcsolódó műveletek és eljárások	19
2.2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárás - ózonozás	19
2.2.2. Mikrohullámú kezelés	22
2.2.3. Enzimes folyamatok	26
3. ELMÉLETI MEGFONTOLÁSOK, KÍSÉRLETI ESZKÖZRENDSZER	28
3.1. Alapanyagok	28
3.1.1. Gyümölcslevek	28
3.1.2. Szennyvizek	29
3.1.3. Tejsavó	31
3.1.4. Bakelit	31
3.1.5. Szennyvíziszapok	31
3.2. Membránszűrő berendezések	32
Alkalmazott membránok	35
3.3. Ózon kezelés	36
3.4. Mikrohullámú berendezés	37
3.5. Enzimes lebontások	38
3.5.1. Bogyós gyümölcsök enzimes kezelése	38
3.5.2. Anaerob lebontási teszt – biogáz termelés vizsgálata	39
3.6. Analitikai módszerek	39
3.7. Statisztikai alkalmazások	41
4. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK, ADATFELDOLGOZÁS	42
4.1. Kombinált membránszeparációs eljárások	42
4.1.1. Enzimes előkezelés hatásának vizsgálata	42
4.1.1.1. Gyümölcslevek besűrítése	42
4.1.2. Élelmiszeripari szennyvizek, melléktermékek membránszeparációja	49
4.1.2.1. Húsipari eredetű szennyvíz membránszeparációjának modellezése	50
4.1.2.2. Felületaktív anyagok eltávolításának elemzése	52
4.1.2.3. Micellaképzéssel segített membránszeparáció	54
4.1.3. Nyíróerő fokozása mikrorészecskék és vibráció alkalmazásával	56
4.1.3.1. Mikrorészecskékkel történő nyíróerő növelés	56
4.1.3.2. Vibrációval növelt nyíróerő hatásának vizsgálata	58
4.1.4. Ózonozással kombinált membránszeparációs műveletek	67

4.2. Membránszeparációval nyert frakciók mikrohullámú kezelésének modellezése	72
4.2.1. Savófrakciók mikrohullámú kezelése	73
4.2.2. Szennyvíziszapok hasznosíthatóságának vizsgálata	75
4.3. Teljes körű hulladékhasznosítás kombinált eljárással	83
4.3.1. Pektin kinyerés	83
4.3.2. Anthocianin kinyerés	86
4.3.3. Biogáz termelés	88
4.3.4. Húsipari szennyvizek koncentrátum frakciója	90
5. ÖSSZEFOGLALÁS – ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	91
5.1. Membránszeparációs mérések	91
5.2. A membránszeparációs nyíróerő növelésére vonatkozó megállapítások	93
5.3. Ózonos előkezelésre vonatkozó megállapítások	94
5.4. A zagyok mikrohullámú kezelésére vonatkozó megállapítások	94
IRODALOMJEGYZÉK	100
MELLÉKLETEK	108
JELMAGYARÁZAT	116
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	120

1. Bevezetés és Célkitűzés

A mezőgazdaságban és az élelmiszeriparban, - hasonlóan a többi iparághoz, és a gazdasági élet egyéb területeihez, az energiagazdálkodás mellett a hulladékkezelés, vízgazdálkodás, a víz- és szennyvíztisztítás egyre nagyobb prioritást élvez mind gazdasági, mind pedig környezetgazdálkodási szempontból. Az Európai Unió hulladékok kezelésével kapcsolatos direktívái nagy kihívást jelentenek a tagállamok számára; a cél a Közösség VI. Környezetvédelmi Akcióprogramja értelmében, 2002-2012 között a hulladék mennyiségének 20%-os, 2050-ig 50%-os csökkentése.

2010-ben a gazdasági tevékenységekből és a háztartásokból származó hulladék teljes mennyisége - az EU hivatalos honlapja alapján (<http://epp.eurostat.ec.europa.eu>) - az Európai Unió 27 tagállamában 2 570 millió tonna volt, ami csökkenő tendenciát mutat a 2006 óta jegyzett értékek tekintetében. Ez a viszonylag alacsony érték, legalább részben, a gazdasági és pénzügyi válság miatt bekövetkezett visszaesést tükrözi. Magyarországon a keletkezett hulladék mennyisége 2010-ben 15,7 millió tonnát tett ki, míg a vízgazdálkodásból, szennyvíztisztításból eredő hulladék mennyisége 540 ezer tonna. A tagállamokban egy lakos átlagosan 5,1 tonna hulladékot termel, Magyarországon 1,2 tonnát, amelyből a nem ásványi eredetű hulladék egy lakosra jutó mennyisége 1 tonna.

Az Európai Területfejlesztési Perspektíva hangsúlyozza a helyi erőforrások alkalmazásának fontosságát és ezen erőforrások között az ipari, kommunális hulladékokat és a biomasszát tartják a lehetséges energiaforrások legnagyobb feltáratlan potenciáljának. Ezeknek a forrásoknak energiaforrásként történő kiaknázása kis- és közepes vállalkozásokhoz illeszkedően, újszerű technikai megoldások alkalmazásával kiváló lehetőségeket jelent (<http://epp.eurostat.ec.europa.eu>).

Az agrárgazdaságban, az élelmiszerfeldolgozás során keletkező szennyvizek, folyékony hulladékok és melléktermékek különösen gazdagok olyan szerves alkotókban, melyek hasznosítása környezetgazdálkodási, környezetvédelmi szempontból is előnnyel jár. Magyarországon az élelmiszeripari üzemek általában kétlépcsős szennyvíztisztítási technológiát alkalmaznak. Az első fázisban a szuszpendált részecskék kiülepítése történik, a második fázisban a szervesanyag tartalom mennyiségének csökkentését, részleges eltávolítását végzik kémiai ágensek segítségével. A biológiai tisztítási lépés hiánya miatt sok szennyvíziszap keletkezik és az elfolyó tisztított szennyvíz kémiai oxigénigénye igen magas.

Kisméretű élelmiszer feldolgozó üzemek szennyvíz kibocsátási fluktuációja mind mennyiségileg, mind összetétel tekintetében nagy megoldandó gondot jelent. Esetükben alkalmazott módszer az öntözésre történő felhasználás. A szennyvíz nitrogén és foszfor tartalma előnyössé teszi ezt a felhasználási módot, de a kation tartalma ellene szól. Luo és munkatársai (2004) publikálták, hogy hosszú ideig, húsipari szennyvízzel történő öntözés, jelentős mértékben megváltoztatta a termőföld kation-cserélő képességét, így rontotta annak minőségét, és ez a tény mindenképpen kétségessé teszi a szennyvizek öntözővízként történő, hosszú távú alkalmazásának fenntarthatóságát.

Az élelmiszeriparban termelődő szennyvizek mellett a savó, mint melléktermék, képviseli az egyik legjelentősebb mennyiséget. Világszerte mintegy 150 millió tonna savó termelődik évente, ennek túlnyomó része elsősorban a fejlődő országokban (Leite, 2000; Saddoud, 2007). Ez a mennyiség jelentős anyagmérleg hiányt jelent az üzem, és jelentős terhelést a környezet számára, elsősorban a savó és a savó tartalmú szennyvizek magas szerves anyag tartalma miatt. A hagyományos szennyvíztisztítási módszerek nem megfelelőek a savó stabilizációjához (Siso, 1996). A savót magas kalcium és kálium tartalma, valamint főként

vízoldható fehérje, aminosav és tejcukor tartalma (I.melléklet) viszont igen értékes melléktermékké teszi (Homonnay és Koncz, 2005).

A keletkező szennyvíziszap mennyiségének csökkentésére Eskicioglu és munkatársai szerint (2008) három lehetőség is adódik, oxidációsszerekkel csökkenteni a szervesanyag tartalmat, előkezelési technikát beiktatni a nyersiszap feldolgozásába, biológiai stabilizációt alkalmazni az utolsó lépésnél. Az iszapok ún. extracelluláris polimer szerkezetének kialakításában a szénhidrátok, fehérjék, zsírok, nukleinsavak mellett többértékű kationok, más szerves és szervetlen molekulák és mikrobiális sejtek vesznek részt (Neyens, 2004). Ez a zárt struktúra igen ellenálló minden közvetlen hatással szemben, mert zárt szerkezete nem teszi hozzáférhetővé az egyes komponenseket az alkalmazott, fizikai, kémiai, mikrobiológiai vagy enzimes lebontás számára, tehát a harmadik generációs biomassza források olyan rendszereket képeznek, amelyek feltárása csak komplex módon történhet és mind műveletti, mind energetikai szempontból jelentős kihívást képviselnek.

A tudományterület művelői felismerték a harmadik generációs biomassza források feldolgozásában rejlő lehetőséget és számos kutatás indult a melléktermék- és hulladékhasznosítás területén a klasszikus eljárásokra alapulva. A kidolgozott eljárások azonban túlnyomó részt csak egy-egy célfolyamatra irányulnak és többségüknél hiányzik az elméleti alapok tisztázása és igazolása.

Mindezek figyelembe vételével tudományos munkám célja a ma még hulladékként, melléktermékként számon tartott, de a jövő szempontjából második, ill. harmadik generációs bioenergia források hasznosításának elméleti megalapozása és gyakorlati kimunkálása, elsősorban a membrános szétválasztási műveleteken alapuló kombinált eljárások segítségével.

A hulladék- és vízgazdálkodásban új irányzat a membrántechnika alkalmazása, amely az élelmiszeripar, gyógyszeripar vagy a klasszikus vegyipar gyártási folyamatainál már bevált, régóta alkalmazott módszer. Különösen ígéretes azon törekvés, amelyeknél a membránszeparáció további technológiának szolgáltató alanyagforrást, energiatermelésre használható biomasszát.

A membránszeparáció az elmúlt 25 évben terjedt el az élelmiszeriparban. A felhasználás volumenét jellemzi, hogy világviszonylatban a membrántechnológiára költött 250 milliárd dollárnyi forgalomból mintegy 20-30 %-val részesül az élelmiszeripar (Mohammad és mtsi., 2012). Az élelmiszeriparon belüli növekedési részaránya 7,5 % ami főként a tejipari, italipari és tojázipari fejlesztésekből áll össze. A tejiparban felhasznált membránfelület jelentős hányada a savófeldolgozásban kerül felhasználásra (Timmer és Van der Horst, 1998).

A membránszeparációs technikák (nem csak) élelmiszeripari gyors elterjedését alátámasztó előnyök: jobb minőségű végtermék, versenyképesség és gazdasági megfontolások szempontjából kedvezőbb környezeti hatás, lényegesen kisebb öko-lábnyom (Lim és Mohammed, 2011). A számos előnyt időnként az eltömődés, a „fouling” jelensége lecsökkenti, sőt időnként felül is írja. Az eltömődést a biológiai szuszpenziók, makromolekulák, kolloid részecskéknek a membrán felületén illetve a membrán pórusaiban történő lerakódása okozza. Ez a jelenség a szűrési sebesség, a fluxus, csökkenéséhez vezet, ami a fenntartási és a működési költségeket megnöveli, szükségessé teszi az előkezelések alkalmazását, a gyakoribb tisztítást és membráncserét.

Tudományos munkáimban a membránszeparációs technikák valamint a különböző előkezelésekkel kombinált membrános technikák termékgyártási, hulladék feldolgozási lehetőségeivel összekapcsolva, a membrán-eltömődés okozta, csökkenő membrán teljesítmény mérséklésének lehetőségeit kutattam. Az eltömődés csökkentésének lehetőségei közül megvizsgáltam mechanikai módszereket, valamint előkezeléseknek a szeparációs folyamatra kifejtett hatását. Az alkalmazott előkezelések közül a magas kémiai

oxigénigénnyel jellemezhető anyagok esetében az ózonkezelés bizonyult igen alkalmas eljárásnak. Az ózon, mint erélyes oxidálószer jól ismert, és egyre gyakrabban alkalmazott fertőtlenítő szer. Az ózon oxidációs erélyét a membránszűrést megelőzően használtam ki, és vizsgáltam az így átalakult szennyvízstruktúra szűrhetőségi, szeparációs tulajdonságait. Előkezelő műveletként még olyan klasszikusnak számító eljárást is alkalmaztam, mint amilyen az enzimes kezelés.

A mechanikai megoldások közül a membrán felszínén kialakuló nyíró erő fokozásának hatását elemeztem meg két különböző módon; a helyi turbulencia fokozását előidéző szilárd részecskék felhasználásával, illetve vibráció alkalmazásával.

A mikrohullámú hőközlés egyrészt az időegység alatt a tömegegységnyi anyagba bevihető energiaáram lehetséges mennyisége, másrészt pedig a hőközlés hatására az anyagban kialakuló egyenletesebb hőmérséklet-eloszlás szempontjából alkalmazható előnyösen műveletek intenzifikálására. A hagyományosnak tekinthető módszerek többségét, pl. a kontakt hőközlést, az infravörös sugárzással történő hőközlést, a konvekciós hőközlést az jellemzi, hogy a hőáramot a „felületen” át juttatja az anyagba. A kezelt anyagok többsége rossz hővezető, ezért ezek csak igen intenzív hőközléssel kezelhetők hatékonyan, a nagy hőáram viszont minőségrontó helyi túlmelegedést okoz. A hátrányos hatások elkerülhetők, ha a hőkeltés nem a felületen keresztül, hanem az anyag belsejében történik és így a disszipált hőáram az anyagban egyenletesen oszlik el.

Az egyidejű impulzus- és komponenstranszporttal jellemezhető membránszeparációs eljárásokkal, azok hatékonyságát növelő módszerek értelmezésével, a különböző előkezelésekkel kombinált membránszűrési és a kapcsolt mikrohullámú energiaközlési eljárások során lejátszódó transzportfolyamatok modellezésnek vizsgálatával, az energiatakarékos, teljeskörű feltárási- és hasznosítási lehetőségek kimunkálása volt a célom az élelmiszeriparban és a mezőgazdaságban keletkező hulladékok és melléktermékek esetében. Az impulzus-, hő- és komponens transzportfolyamatok modellezése, az eljárás-, a folyamat- és a berendezés paraméterek optimális értéktartományának meghatározására, alapvető jelentőségű minden feldolgozási technológiában és az így kimunkált paraméterek, optimum értékek képezik az alapját az ipari technológia kidolgozásának.

2. Irodalmi háttér

A mezőgazdasági és élelmiszeripari rendszerek feldolgozásánál, ártalmatlanításánál, hasznosításukat elősegítő eljárásoknál kombinált műveleteket alkalmaztam, ezért kitérek az alpműveletnek tekintett membránszűrés és mikrohullámú energiaközlés ismertetése mellett, az enzimes lebontás és az ózonozás elméleti részleteire is.

2.1. Membrános szétválasztás

A membrános szétválasztás művelete igen nagy mérettartományt ölel fel, és ebből adódóan igen széles a leválasztható anyagok típusa is, az akár szabad szemmel látható részecskéktől a só molekuláig (1. ábra). A széles spektrum sokféle mechanizmust és elméletet takar.

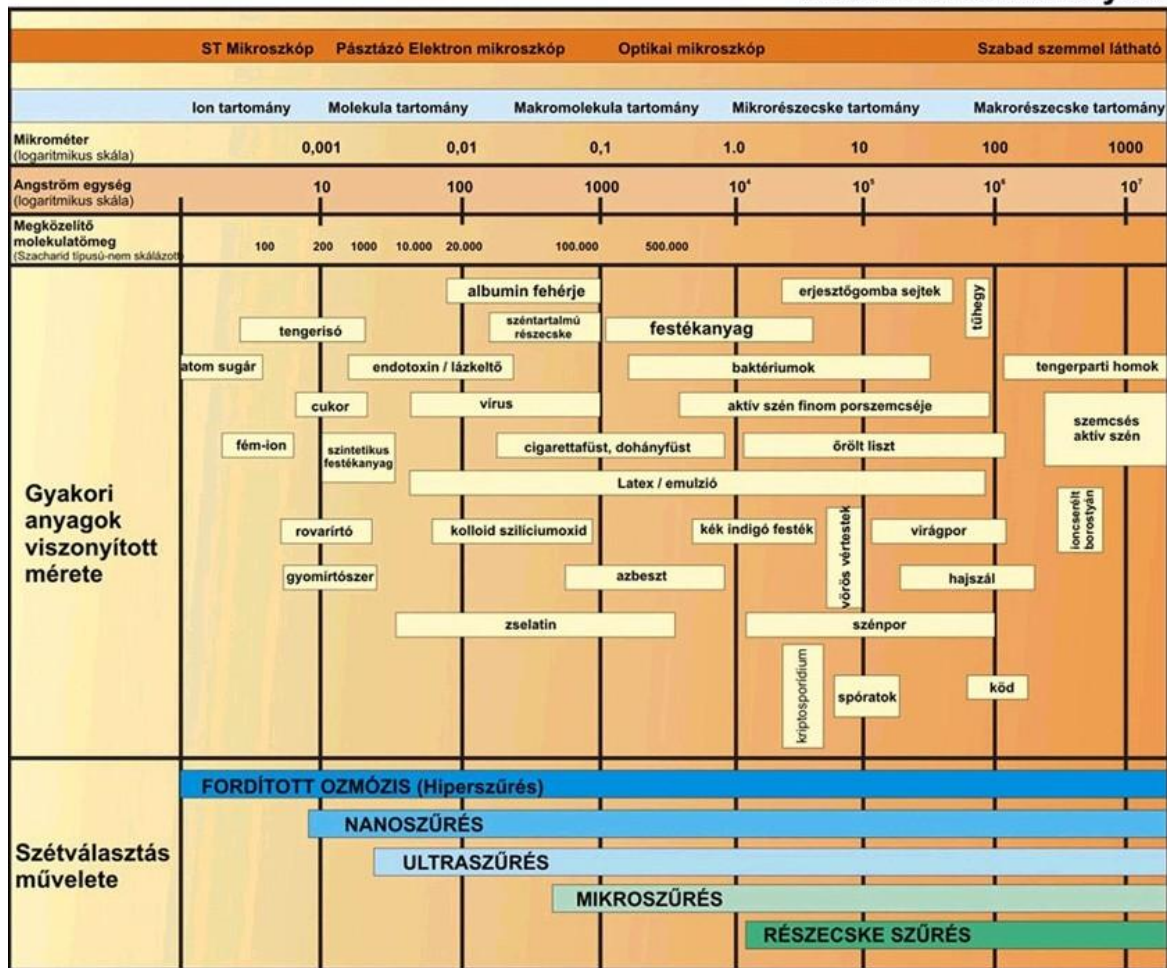
Minden membránszeparációs művelet alapeleme a membrán maga. Technikai értelemben a membrán egy vékony – többnyire, de nem minden esetben – szintetikus polimerből készült film, melynek átteresztőképessége az érintkező közeg nem minden komponensére nézve egyforma. A vonatkozó szakirodalmakban elterjedt meghatározása: „permselective barrier”, azaz szelektív átteresztőképességgel rendelkező akadály (Bélafiné, 2002).

Számos egyéb definíció is ismert:

- „Két fázist szétválasztó közbülső fázis, ami aktív vagy passzív akadályként áll a két fázis közötti komponenstranszport útjába” – European Society of Membrane Science and Technology,
- „Két homogén fázist összekapcsoló felület, amely nagyon speciálisan működik közre a kémiai komponensek transzportjában.” – Prof. Heine Strathmann, Univ. of Twente,
- „Olyan anyag, melyen keresztül egyes anyagok sokkal készségesebben haladnak át, mint más anyagok, és ez jelenti a szeparációs művelet alapját.” – Prof. George Solt, School of Water Science, Cranfield,

ám ezek mindegyike ugyanazt fogalmazza meg, hogy a membrán nem más, mint két fázis között egy harmadik, melyen keresztül a két fázis szelektív érintkezésre képes.

A szűrési tartományok



Megjegyzés: 1 mikron (1×10^{-6} méter) = 4×10^{-5} hüvelyk (0,00004 hüvelyk) 1 Ångström egység = 10^{-10} méter = 10^{-4} mikrométer (mikron)

1. ábra: Szűrési, membránszűrési tartományok

(http://westland.hu/index.php?route=product/category&path=51_54)

A membránszeparáció hajtóereje leggyakrabban a hidrosztatikus nyomáskülönbség, de a hőmérsékletkülönbség, a koncentrációkülönbség vagy az elektromos potenciálkülönbség is lehet hajtóerő. A membránszeparációs eljárások az alkalmazott gradiens mellett a membrán tulajdonságai – pórusos, pórusmentes, pórusméret – alapján is csoportosíthatók (1. táblázat).

1. táblázat: Membránseparációs műveletek csoportosítása

Hajtóerő	Membrán pórus			
	Szimmetrikus makropórusos	Aszimmetrikus mezopórus	Aszimmetrikus mikropórus	Pórusmentes
	(50 - 10.000 nm)	(2- 50 nm)	(< 2 nm)	
Hidrosztatikus nyomás különbség	0,01–0,5 MPa	Mikroszűrés (MF)		Gáz szeparáció (GS)
	0,1–1 MPa	Ultraszűrés (UF)		
	0,6–4 MPa			Nanoszűrés (NF)
	2-10 MPa			Reverz ozmózis (RO)
Koncentráció gradiens	Ozmotikus desztilláció (OD)	Dialízis (D)	Dialízis (D)	Pervaporáció (PV)
Hőmérséklet gradiens	Membrán desztilláció (MD)			
Elektromos potenciál				Elektrodialízis (ED)

2.1.1. Membránok jellemzői

A membránok különleges szelektivitásukat szerkezetüknek és alapanyaguknak köszönhetik. A szintetikus polimer membránokat két részre oszthatjuk, a hidrofób és hidrofil tulajdonságú membránok csoportjára. A hidrofil polimerek közül a legáltalánosabb a cellulóz és származékai, pl. a cellulóz acetát, annak ellenére, hogy érzékeny a savas és lúgos hidrolízisre, valamint a biológiai lebontásra egyaránt. A poliszulfon és poliéterszulfon membránok szintén a hidrofil csoportba tartoznak. A hidrofób membránok – politetrafluoretilén, polivinilidénfluorid, polietilén, polipropilén – esetében legtöbbször egy hidrofil polimer hozzáadásával érik el az eltömődés csökkentését (Li és mtsi., 2008).

Szervetlen alapanyagokból – alumínium ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) cirkónium-oxid (ZrO_2), ezüst, rozsdamentes acél, üveg (SiO_2), szénzálak – is készítenek membránokat, ezeket elsősorban a nehézszerkezetű ipar, hadiipar, atomenergia ipar alkalmazza. A szénnanocsövekből készített membránok kiemelkedően jó hőmérséklet és kémhatás tűrők, kiváló szelektivitással rendelkeznek, de mechanikai szilárdságuk gyenge (Majeed és mtsi, 2012).

Az új membránutalások elsősorban a kémiai-, hő- és biológiai behatásoknak ellenálló, de nagy átteresztőképességű alapanyagokat részesítik előnyben. A legnagyobb figyelmet az eltömődési ellenállás csökkentésének lehetősége kapja, ezért a fejlesztések azokra az anyagokra irányulnak, amelyek a legkisebb affinitást mutatják a várható, eltávolítandó szennyezőanyagokhoz. Ezek a komponensek azonban igen széles skálán mozognak, ezért valami általános tulajdonságukra nézve kell az új membránfejlesztéseket

végrehajtani. A legtöbb természetes anyag negatív töltést hordoz, így a membránok felszíne is negatív töltésű, taszítja a természetes szennyeződések. A Pall cég nylon alapú membránja „Posidyne” pozitív töltésű felülettel rendelkezik, magukhoz vonzzák és megtartják az ellenétes töltésű részecskéket.

A mikroszűrő membránokat a pórusok jellemző méretével jellemzik, annak ellenére, hogy ez az adat jelentősen függ attól, hogy milyen módszerrel mérik. A mikroszűrő membránok általában szimmetrikus, mikropórusos (10 – 0,5 μm) szerkezetűek (Mulder, 1996) vastagságuk 10 - 150 μm közötti. Elsősorban szitahatáson alapul a szétválasztási mechanizmus a mikroszűrés (MF) műveleténél, a térfogatáram sűrűség, azaz a fluxus értékét (J) ezért Darcy törvényével írhatjuk le:

$$J = \frac{dV}{dt} \frac{1}{A} = K \cdot \Delta p = \frac{\Delta p}{\eta \cdot R_T} \quad (\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (1)$$

vagyis a fluxus (J , ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)) értéke a hajtóerővel - hidrosztatikus nyomáskülönbség Δp (Pa) - egyenesen arányos. Az arányossági tényező a permeabilitás (K), olyan paramétereket foglal magába, mint a viszkozitás (η), a porozitás (ε), pórusméret eloszlás. A permeabilitás az ellenállás tag (R_T , (m^{-1})) reciprokaként is kifejezhető. Lamináris áramlás esetén mind a Hagen-Poiseuille, mind pedig a Kozeny-Carman egyenlet alkalmazható a térfogatáram sűrűség meghatározására. Egyenes, Δx hosszúságú, r sugarú, kapillárisok esetében, ahol a membrán porozitása: ε , és a pórusok kacskaringóssága: τ , a Hagen-Poiseuille összefüggés a helytálló a fluxus (J) értékének kifejezésére a nyomáskülönbség (Δp) és a dinamikai viszkozitás (η , (Pas)) felhasználásával:

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \Delta p}{8\eta \cdot \tau \cdot \Delta x} \quad (\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (2)$$

Csomós szerkezetű membránok esetében a Kozeny-Carman összefüggést célszerű alkalmazni:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{B\eta S^2} \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (3)$$

Ebben az összefüggésben $B = \frac{8\tau\varepsilon^2}{S^2 r^2}$ a pórus geometriájától függő állandó, és S a fajlagos felület (Lee és mtsi., 2008).

Mivel a nanoszűrő (NF) és reverz ozmózis (RO) membránok alapvetően nem pórusos membránok, így nem a szitahatás a szeparáció meghatározója. Jellemző értéküket, ami a pórusos membránoknál a leválasztási érték, vagy vágási érték, bizonyos, gyakori, jellemző komponensre (NaCl, CaCl₂) mutatott, százalékban kifejezett visszatartó képességükkel adják meg. Különösen figyelemre méltó például, hogy a nanoszűrő membránok nagyobb áteresztőképességgel rendelkeznek az egyértékű ionokra nézve, mint a két/többértékűekre. A reverz ozmózis membránokat úgy fejlesztették, hogy csak a vízmolekulákat engedjék át, minden más molekulát visszatartsanak, de ez a tulajdonság a gyakorlatban nem teljesül maradéktalanul, például az oldott gázokat és bizonyos kisebb méretű szerves molekulákat is átengednek.

Mivel a reverz ozmózis membránon csak a vízmolekulák képesek áthaladni, az oldatot alkotó anyagok a membrán felszínén rekednek, felhalmozódnak és növelik a membrán betáplálási oldalán mért ozmózisnyomás (π_R , (Pa)) értékét, amely csökkenti a hajtóerőként alkalmazott hidrosztatikus nyomáskülönbség (Δp_{TM}) vízfluxusra (J_w) kifejtett hatását:

$$J_w = K(\Delta p_{TM} - \Delta \pi_{TM}) \quad (\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (4)$$

dc_757_13

Az oldott anyagra számított fluxus érték (J_s) pedig a következő összefüggéssel számolható:

$$J_s = K_s \Delta c_s \quad (m^3 m^{-2} s^{-1}) \quad (5)$$

K a víz, K_s pedig az oldott anyag permeabilitási együtthatója, Δc_s a koncentráció különbség, $\Delta \pi_{TM}$ az ozmózisnyomás különbség a membrán két oldala között.

Az ultraszűrő membránok aszimmetrikusak, pórusosak, pórusméretük 1 és 100 nm közötti érték, így ezt a műveletet szuszpenziók, kolloid oldatok, makromolekulák, baktériumok és vírusok szétválasztására alkalmazzák. Az ultraszűrő (UF) membránokat a pórusméret helyett azzal a Daltonban ($g \cdot mol^{-1}$) kifejezett molekulatömeggel jellemzik, amely molekulákat még visszatart a membrán. Az ultraszűrés esetében is a membrán és a leválasztandó részecske méretének viszonya szabja meg alapvetően a visszatartás értékét, és mivel az oldószer membránon keresztül történő transzportja az alkalmazott nyomáskülönbséggel egyenesen arányos, így az (1) összefüggést alkalmazhatjuk az UF esetére. Az ultraszűrés műveletének a nyomás függvényében történő vizsgálata három egymástól jól elkülöníthető szakaszra osztható: a) lineárisan növekvő fluxus, b) átmeneti tartomány, c) limitált fluxus. A lineárisan növekvő szakaszban a fluxus értékét meghatározó ellenállást a membrán ellenállása jelenti csupán, a c) szakaszban viszont már csak a membrán felületén, az oldott anyag molekuláiból kialakult réteg a felelős, ebben a szakaszban a nyomás már nem meghatározó paraméter a fluxus szempontjából. Tekintettel arra, hogy az élelmiszeriparban, a mezőgazdasági termékek feldolgozásánál, ebből adódóan a tudományos munkáimban is, az ultraszűrés kiemelt szerepet tölt be, ezért ennek részletes jellemzésére a modellezés kapcsán térek majd ki.

A membrán konfigurációja, vagyis geometriai elrendezése, betáplálási- és a szűrletáramot biztosító kialakítása kritikus szerepet tölt be a folyamat teljesítményében. Az optimális membrán-konfigurációt a következő tulajdonságok jellemzik:

- nagy membrán felület/térfogat arány,
- nagyfokú turbulencia az anyagtranszport fokozása érdekében,
- fajlagosan alacsony energiaráfordítás (egységnyi szűrletre vonatkoztatva),
- alacsony ár,
- könnyű tisztíthatóság,
- összekapcsolható, modulokból álló szerkezet.

Alapvetően öt különböző konfigurációt alkalmaznak a membrántechnikában:

- Hajtogatott (pliszírozott) membránú gyertya: a legolcsóbb konfigurációs alak, kizárólag a mikroszűrésnél alkalmazzák a relatívan tiszta levek tükrösre szűrésénél. A hajtogatott elrendezés igen magas felület/térfogat arányt biztosít minimális tömítési szükséglettel.
- Síklap: szögletes vagy kerek formájú sík-membránok illesztéséből állíthatók össze. A tömítés szerepét a nyomás végzi. Többnyire csak alacsony nyomáson működtethetők, ezért leginkább ultraszűrésnél vagy mikroszűrésnél alkalmas ez az elrendezés, ill. a szintén nem túl nagy nyomáson működő membránbioreaktorok esetében vagy az elektrodialízist szolgáló berendezéseknél.
- Spiráltekercs: nagy előnyük az egyszerűségük és az erősségük is ez egyben. Jó felület/térfogat arányt biztosítanak. A membránok közötti távtartók szerepe nem csak a membránok szétválasztásában, a szűrlet gyűjtésében rejlik, hanem jelentősek a turbulencia növelésében is.
- Csöves: szerény felület/térfogat arányt biztosít ezért ezeket a konfigurációkat jellemzi a legnagyobb, egységnyi felületre vonatkoztatott ár, de kétségtelenül a legnagyobb turbulencia is itt ébred. Itt a

legjobb a membrán felületéhez történő hozzáférés lehetősége, és ha elég nagy a csövek átmérője a membránfelület tisztítása is a legkönnyebben megoldható.

- Kapilláris: a kapillár-csöves membránok is önhordozók. A membrán kapillárisok átmérője akár 10 μm is lehet, tehát vékony, kapilláriscsövekből kialakított modulokkal érhetjük el a legnagyobb felület/térfogat arányt, így a legalacsonyabb az ár/szűrőfelület arány. A csöves membránoknál a szűrési irány bentől kifelé irányul, míg a kisebb átmérőjű kapillármembránok esetében fordított, kívülről befelé történik.

2.1.2. Membrántranszport folyamatok modellezése

Valamennyi membránszeparációs művelet kulcseleme az a kérdés, hogy a különböző paraméterek, úgymint a membrán ellenállás, az egységnyi membránfelületre eső műveleti hajtóerő, a membrán - folyadék határfelület hidrodinamikai körülményei, valamint a membránfelület eltömődését követő tisztítás, milyen hatással vannak a permeátum fluxusára. Sok kísérletnél, ahol különböző membránnal, különböző berendezéssel vagy különböző paraméterek mellett, esetleg eltérő előkezeléssel előkészített fluidumok összehasonlítását végezzük, célszerű a relatív fluxus és/vagy a fajlagos fluxus értékének az alkalmazása.

Relatív fluxus (J/J_0) az az arány, ami az adott időpillanatban mért fluxus érték, J , és a zero időpontra extrapolált fluxus érték arányából számítható.

Fajlagos fluxus (J_n) az egységnyi nyomáskülönbség hatására kialakuló térfogatáram sűrűség értéke, mértékegysége: $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$.

A fluxus és a membránfelület együttesen határozzák meg a műveleti áramok nagyságát és viszonyát, vagyis a tömegmérleget és a komponensmérleget. A membránszeparáció anyagmérlege, amennyiben q_m a tömegáramot (kg s^{-1}), c (kg/kg) pedig a választott komponens koncentrációját jelenti a c_{be} betáplálási oldalon, c_p a permeátumban és a c_{konc} koncentrátumban, az alábbi összefüggésekkel számolható:

$$\begin{aligned} q_m &= q_p + q_{konc} \quad (\text{kg s}^{-1}) \\ q_m c_{be} &= q_p c_p + q_{konc} c_{konc} \end{aligned} \quad (6)$$

A membránok szelektív átteresztőképességét a visszatartás (R) jellemzi. Értékét százalékban fejezzük ki, és a vizsgált komponens, komponens csoportnak a permeátumban mért (c_p), és a koncentrátum/retentátum oldalon mért (c_r) koncentrációjának megoszlása segítségével fejezhető ki:

$$R = 100 \left(1 - \frac{c_p}{c_r} \right) \quad (\%) \quad (7)$$

A visszatartás akár negatív értéket is felvehet, amennyiben a membrán egyik komponensre nézve különösen átteresztő. Ez a tulajdonság, ez a negatív visszatartás kerül felhasználásra például a membránextrakciós műveleteknél.

Koncentrációpolarizációs modell

Koncentrációpolarizáció annak a jelenségnek a leírására használt kifejezés, hogy az oldott anyag az oldat-membrán határfelületen, vagyis a koncentrációs határrétegben feltorlódik, felhalmozódik. A határrétegben a folyadékáramlás sebessége a zéróhoz közelít, tekinthetjük álló rétegnek. Ez maga után vonja azt a tényt, hogy a határrétegen belüli transzportfolyamat csak molekuláris diffúzióval történhet, amelynek sebessége két nagyságrenddel kisebb, mint az oldat fő tömegében kialakuló konvektív transzport. A visszatartott

dc_757_13

anyagok a membrán közelében felhalmozódnak, így a réteg koncentrációja meghaladja a főtömegben mért koncentrációt, mégpedig a fluxus növelésével exponenciális arányban (Sutzkover és mtsi., 2000).

A határréteg vastagságát (δ) teljes mértékben a hidrodinamikai körülmények határozzák meg, ahogy azt a Prandtl film-elmélete (8) is kimondja. A turbulencia növelésével, a Reynolds szám (Re) növekedésével, a d jellemző geometriai méretű rendszerben, a határréteg vastagsága csökken.

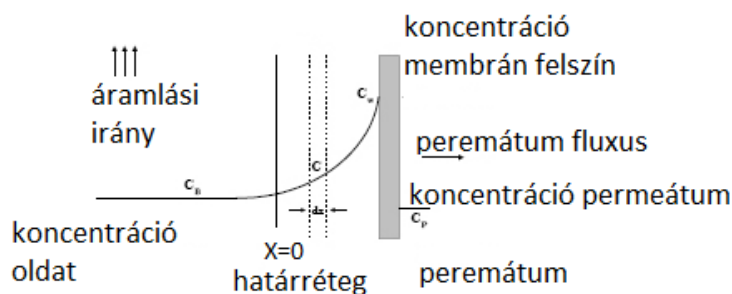
$$\frac{\delta}{d} = \frac{8}{\lambda Re} \quad (-) \quad (8)$$

Azoknál a membránszeparációs műveleteknél, melyeknél a nyomáskülönbség jelenti a hajtóerőt, minél nagyobb a fluxus értéke, annál nagyobb a határfelületen felhalmozódott oldott anyag mennyisége, annál nagyobb a koncentráció gradiens, annál gyorsabb a diffúzió a határrétegből az oldat főtömegének irányába, vagyis az ellenirányú transzport (Harussi és mtsi., 2001).

Állandósult állapotú esetben egyensúly alakul ki a membrán irányába ható, és a membrán irányából ható transzportfolyamatot előidéző erők között. Ezt az egyensúlyt a koncentrációpolarizáció mértéke határozza meg. A koncentrációpolarizáció a membrán-oldat határfelület ozmózisnyomását is növeli, csökkentve ezzel a műveleti transzmembrán nyomás hajtóerejét. Mindezek a hatások a koncentrációpolarizáció csökkentésének szükségességét mutatják, amely a turbulencia növelésével vagy a fluxus értékének határérték alatt történő tartásával érhető el (Chang és mtsi., 2001).

Az ionoknak és molekuláknak az álló rétegbe történő beépülésének sebességét a fluxus és a visszatartás határozza meg. Ezek alapján, a koncentrációpolarizáció mértéke kiszámítható, mert arra a membránszeparáció műveleti paraméterei vannak hatással. A matematikai leírás megalkotásához a membránnál felvett anyagmértégből indulhatunk ki és felállításához négy áramot kell figyelembe vennünk (2. ábra):

- az oldott anyag membrán felé irányuló konvektív transzportja,
- az oldott anyag membránon keresztül történő konvektív diffúziója,
- az permeátum membránon keresztül történő konvektív diffúziója,
- az oldott anyag Fick első törvényét követő, ellenirányú diffúziója, a membrántól az oldat irányába.



2. ábra: Koncentrációpolarizáció áramai

(http://www.idswater.com/common/paper/paper_66/reducing%20costs%20in%20seawater.htm)

Állandósult állapotú egydimenziós rendszer estében a longitudinális, azaz a membránfelülettel párhuzamos irányú diffúziót kizárva, a határréteg vastagságát (δ) pedig állandó értéknek feltételezve, a

dc_757_13

rendszerben kialakult koncentrációpolarizáció matematikai leírása a filmelméleten alapulva közelíthető meg. A peremátum fluxusát (J , $m^3m^{-2}s^{-1}$) kiegyenlíti az oldott anyag ellenirányú diffúziója:

$$J(c - c_p) = -D \frac{dc}{dx} \quad (mól \cdot s^{-1}) \quad (9)$$

Az összefüggésben c a betáplálási áramban mért, c_p a permeátumban mért koncentráció ($molm^{-3}$), D a diffúziós állandó (m^2s^{-1}), dc/dx pedig a membrán felszínétől a főtömeg irányába mért koncentráció gradiens (2. ábra). A differenciál egyenletet rendezve, a határok az alábbiak szerint alakulnak: a diffúziós úthossz (x) 0-tól a határreteg vastagságáig δ -ig tart, a koncentrációt a főtömeg koncentrációja (c_b) és a membrán felszínén kialakult réteg koncentrációja határozza meg (c_m):

$$J \int_0^{\delta} dx = -D \int_{c_m}^{c_b} \frac{1}{c - c_p} dc \quad (10)$$

Integrálás és rendezés után a következőket kapjuk:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = k \cdot \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \quad (ms^{-1}) \quad (11)$$

Itt δ az anyagátadási határreteg vastagságát [m] jelöli, a $D/\delta = k$ az anyagátadási együtthatót [m/s] határozza meg.

A filmelmélet alapján, amennyiben a membrán felszínén történő áramlás sebessége csökken, a határreteg ellenállása növekszik, mivel növekszik annak vastagsága. Ez a növekedés addig tart, amíg a felületi koncentráció értéke nem éri el azt a határértéket, ahol az oldott anyag kirakódik a membrán felületére. Az ekkor kialakuló gélréteg-koncentráció (c_g) a kiülepedett molekulára jellemző konstans, így a hajtóerőtől függetlenné és a folyamatban állandó értékévé válik. Erre az állandósult állapotra tehát a (9) összefüggésből kiindulva és feltételezve hogy a gélréteg koncentrációja jóval nagyobb, mint a permeátumé, azaz $c_p \sim 0$:

$$Jc = -D \frac{dc}{dx} \quad (ms^{-1}) \quad (12)$$

A változók szétválasztását követően, határoknak a gélréteg vastagságát illetve a gélréteg koncentrációját választva, a következő egyenlethez jutunk:

$$J \int_0^{\delta} dx = -D \int_{c_g}^{c_m} \frac{dc}{c} \quad (13)$$

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_g}{c_b} = k \ln \frac{c_g}{c_b} \quad (ms^{-1}) \quad (14)$$

Amennyiben a betáplált oldat koncentrációja állandó, úgy az egyenletben a koncentrációhányados is állandó. Ebben az esetben csak az áramlási viszonyoktól és a modul geometriájától függ a szűrletteljesítmény (Cheryan, 1998).

A fluxus (14) egyenletből történő meghatározása az oldott anyagok diffúziós együtthatójának, a határreteg vastagságának és a membrán felszínén kialakuló koncentráció értékének ismeretét feltételezik.

dc_757_13

Pórusmentes membrán alkalmazása esetén, amennyiben az oldott anyag kisméretű molekula vagy ion, a diffúziós állandó kiszámítható a Stokes-Einstein egyenlet segítségével:

$$D = \frac{2k_B T}{3\pi \cdot \mu \cdot r_p} \quad (m^2 s^{-1}) \quad (15)$$

Konvencionálisan a $\frac{D}{\delta}$ hányados az anyagátadási együttható, k , értékét jelenti, melynek számértékét a Sherwood- (Sh), a Reynolds- (Re) és a Schmidt- (Sc) dimenziómentes számok segítségével tudjuk meghatározni:

$$J = k \ln \frac{c_g}{c_b} \quad (ms^{-1}) \quad (16)$$

$$k = \frac{Sh \cdot D}{d} (ms^{-1}) \quad (17)$$

$$Sh = a Re^b Sc^c \left(\frac{d}{L}\right)^n \quad (18)$$

$$Re = \frac{d \cdot v \cdot \rho}{\eta} \quad (-) \quad (19)$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad (-) \quad (20)$$

Newtoni folyadékok esetében az a , b , c és n konstansok értékeit a II. mellékletben adom meg, néhány gyakori áramlási elrendezés esetére.

Ellenállás modell

Az eltömődés jelensége számos fizikai-kémiai és biológiai mechanizmus alapján zajlik. Ezek a mechanizmusok különböző módon és eltérő hatásossággal, de az ellenállás növekedését és kolloid anyagoknak a membrán felületére vagy éppen a membrán belsejében történő lerakódását segítik (Machado és mtsi., 2000). Az eltömődés lehet ideiglenes, ami egyszerű mosással eltávolítható, illetve állandó, ami csak kémiai ágensek segítségével szüntethető meg. A különböző komponensek eltömődést okozó, így ellenállás növelő hatása erősen függ a membrán alapanyagától és az alkalmazás módjától. A membrán ellenállás értéke állandó, kivéve azokat az eseteket, amikor a betáplált oldatból a membrán felületén vagy a belsejében egy/néhány komponens tartósan adszorbeálódik.

Az elektromosságból jól ismert, sorba kötött ellenállások modelljét alkalmazzák az ellenállás modell esetében, vagyis ez a megközelítés feltételezi mind a membrán, mind az iszaplepleny - koncentrációpolarizációs határréteg-, gélréteg ellenállásának ismeretét. Porózus membránok esetében, a szétválasztási művelet előtt és után, tiszta víz segítségével mért fluxusok mérésével, a hidrodinamikai törvények alkalmazásával a membrán ellenállása meghatározható. Amennyiben tehát, az iszaplepleny (eltömődési határréteg) ellenállása meghatározható kísérleti úton, és jó közelítéssel meghatározható a műveleti paraméterek hatása is a membrán áteresztőképességére, akkor az ellenállás elmélet kiválóan alkalmazható a folyamat modellezésére. Ezt az elvet alkalmazta a trágyalé koncentráálásánál Masse és mtsi.,

(2010), olaj a vízben emulzió szeparálása esetében Mohammadi és mtsi., (2003) vagy Rai és mtsi., (2006); Arora és mtsi., (2009).

A sorbakapcsolt ellenállás modell esetében a tiszta víz fluxus értéke (J_w) a transzmembrán nyomás (Δp_{TM} , (Pa)) valamint a membrán ellenállás (R_m , (m^{-1})) értékének és a víz viszkozitásnak (η_w , (Pas)) a viszonyával írható le. (Cassano és mtsi., 2007; Kiss és mtsi., 2004).

$$J_w = \frac{\Delta p_{TM}}{R_m \cdot \eta_w} \quad (m^3 m^{-2} s^{-1}) \quad (21)$$

A membrán eltömődési ellenállása (R_f , (m^{-1})) a szeparációt követően, a gélréteg eltávolítását követően mért vízfluxus értékéből (J_f , ($m s^{-1}$)) számítható ki:

$$R_f = \frac{\Delta p_{TM}}{J_f \cdot \eta_w} - R_m \quad (m^{-1}) \quad (22)$$

A teljesellenállás értéke a membrán ellenálláson (R_m , (m^{-1})), a membrán eltömődési ellenállásán (R_f , (m^{-1})) kívül a polarizációs-, vagy gélréteg ellenállását (R_p , (m^{-1})) is tartalmazza:

$$R_T = R_m + R_f + R_p \quad (m^{-1}) \quad (23)$$

Makardij model

A Makardij és munkatársai által kidolgozott (2002) modell szintén a Darcy összefüggésből indul ki, és feltételezi, hogy az ultraszűrési műveletek esetében a kezdeti, igen nagymértékű fluxus csökkenés a koncentrációpolarizációval magyarázható. Az ezt követő fokozatos fluxus csökkenés a membránon vagy a membránban felhalmozódó részecskéknek, és a keresztáramú áramlás részecskéket eltávolító hatásának tulajdonítható. Tehát a fluxus csökkenésének sebessége megegyezik a részecskéknek a membrán felszínén történő felhalmozódási sebességével, csökkentve azt azzal a sebességgel, amivel a recirkuláció eltávolítja a részecskéket a membrán felszínéről. Ezért a fluxus változásának (dJ) időbeli megváltozása ($d\tau$) az alábbi összefüggéssel írható le:

$$-\frac{dJ}{d\tau} = k_1 c_0 J - k_2 Re^n \quad (24)$$

Itt c_0 a betáplált oldat koncentrációja, k_1 a fluxus csökkenés sebesség konstansa ($m^3 kg^{-1} s^{-1}$), k_2 a lerakódás eltávolításának sebesség konstansa ($m^3 m^{-2} s^{-2}$). A Reynolds szám (Re) hatványkitevő értékét – n – kísérleti úton kell meghatározni.

A kezdeti időpillanatra érvényes, hogy a lerakódás hatása lényegesen nagyobb, mint az elhordási hatás:

$$t = 0 \quad J = J_0, \quad \text{és} \quad k_1 c_0 J \gg k_2 Re_n \quad (25)$$

k_1 értékét ebből a kiindulási helyzetből számíthatjuk.

$$k_1 = \frac{\left(\frac{dJ}{d\tau}\right)_{\text{kezdeti}}}{c_0 J_0} \quad (26)$$

Az állandósult állapotot feltételezve pedig igaz, hogy:

dc_757_13

$$\frac{dJ}{d\tau} \Rightarrow 0, \text{ így } k_2 = k_1 \left(\frac{c_0 J}{Re^n} \right)_{\text{egyensúlyi}} \quad (27)$$

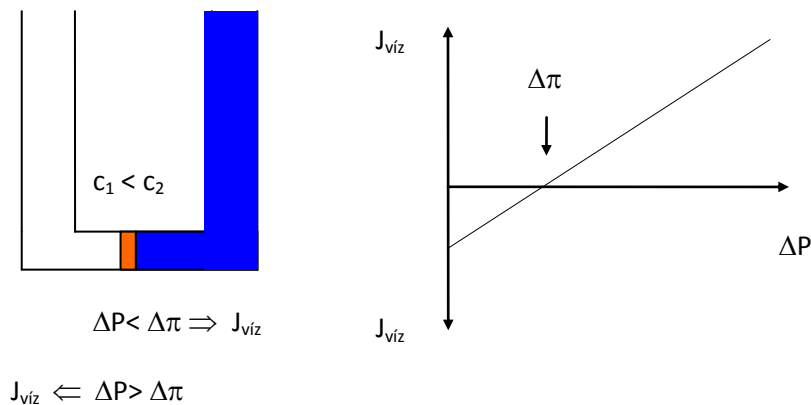
Keverős berendezés esetében a Reynolds' szám értéke a keverésre módosított Reynolds számból nyerhető:

$$Re_{mix} = \frac{d^2 \eta \rho}{\eta} \quad (-) \quad (28)$$

Ebben az összefüggésben d a keverőlapát jellemző méretét (m), n a keverő fordulatszámát (s^{-1}), ρ a kevert anyag sűrűségét (kgm^{-3}), η a dinamikai viszkozitást (Pas) jelenti.

Ozmózis-nyomás modell

A membránszűrési folyamat egyik megbízható leíró modellje az ozmózisnyomás modell. A 3. ábra sematikusabban ábrázolja a víz elválasztását membrán segítségével só-oldatból. A membrán az oldószer (víz) számára átjárható, míg az oldott anyag (só, cukor) nem képes áthaladni rajta. Ahhoz, hogy a tiszta víz átáramoljon a sűrítendő anyagból a membrán másik oldalára, az alkalmazott nyomásnak nagyobbnak kell lennie az ozmotikus nyomásnál ($\Delta P_{TM} > \Delta \pi$), viszont ha kisebb nyomást alkalmazunk, mint az ozmotikus ($\Delta P_{TM} < \Delta \pi$), akkor a víz a sűrítmény felé áramlik. A 3. ábrán jól látható jelölések szerint a folyamat a koncentráció kiegyenlítődére törekedne, azaz víz áramlana a nagyobb koncentrációjú térbe.



3. ábra: Ozmotikus jelenség és szűrési modell

Amennyiben a transzmembrán nyomáskülönbséget megnöveljük az ozmotikus nyomás értéke fölé, az oldószer elhagyja a nagyobb koncentrációjú teret és az így létrejött effektív víz fluxus (permeatum fluxus) kifejezhető a membrán permeabilitásának (K) és a hajtóerőnek (transzmembrán nyomáskülönbség (Δp_{TM} , (Pa)) és ozmózisnyomás különbség ($\Delta \pi$, (Pa)) különbségének) a szorzatával:

$$J_{v\acute{z}} = K(\Delta P_{TM} - \Delta \pi) \quad (m^3 m^{-2} s^{-1}) \quad (29)$$

Az ozmózisnyomás modell alapja tehát a transzmembrán nyomás (Δp_{TM} , (Pa)), és az ozmózisnyomás különbség ($\Delta \pi$, (Pa)), valamint a teljes ellenállás viszonya (R_T , (m^{-1})). A hőmérséklet hatását a permeátum (lényegében a víz) viszkozitásával (η_w , (Pas)) vesszük figyelembe.

$$J = \frac{\Delta P_{TM} - \Delta \pi}{R_T \cdot \eta_w} \quad (m^3 m^{-2} s^{-1}) \quad (30)$$

dc_757_13

A van't Hoff törvény alkalmazható az ozmózisnyomás értékének kiszámításához, melyben R az egyetemes gázállandó ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T a hőmérséklet (K).

$$\Delta\pi = (c_r - c_p)RT \quad (\text{Pa}) \quad (31)$$

A permeátum oldalon általában minimum két nagyságrenddel kisebb a koncentráció érték (c_p), mint a retentátum oldalán mérhető koncentráció (c_r), tehát elhanyagolható nagyságú. A koncentrációpolarizációs együttható fogalmát bevezetve: $\beta = c_M/c_R$, a (31) összefüggés egyszerűsíthető:

$$\Delta\pi = \beta \cdot c_R RT \quad (\text{Pa}) \quad (32)$$

Amennyiben a (31) és (32) egyenleteket visszavezetjük a (30) egyenletbe, akkor az alábbi összefüggést kapjuk:

$$J = \frac{\Delta p_{TM}}{R_T \cdot \eta_w} - \frac{\beta RT}{R_T \cdot \eta_w} c_R \quad (\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}) \quad (33)$$

Az ultraszűréssel (UF) és mikroszűréssel (MF) ellentétben a reverz ozmózis és a nanoszűrés eljárásokban a membránok anyaga közvetlenül hat az anyagátadási együtthatókra. A membránok anyaga jobban befolyásolja az oldószer anyagáramát, mint az oldott anyagét.

2.2. Kapcsolódó műveletek és eljárások

Az energiatakarékos feldolgozás igénye felvetette a membránszeparáció más műveletekhez kapcsolt felhasználását. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, különösen az ózonnal végzett oxidáció nagyon ígéretes előkezelési módszer a szakirodalmak szerint. A szennyvizek, csurgalék vizek membrános kezelése esetében (Hyung és mtsi., 2000; Watanabe és mtsi., 1997; László és mtsi., 2007; Ntampou és mtsi., 2006) az előzetes oxidációs eljárás megnöveli a permeabilitást, lecsökkenti az ellenállás értékét, elősegíti a permeátum környezetbiztonsági értékhatárainak elérését, megkönnyíti annak biztonságos betartását.

A membránszeparáció eredményeként kapott koncentrátum vagy éppen a permeátum további hasznosításánál, ártalmatlanításánál pedig a mikrohullámú energiaközlést publikálták néhány esetben ígéretes lehetőségként (Jones és mtsi., 2002; Eskicioglu és mtsi., 2007; Beszédes és mtsi., 2007, 2009).

Ezért megvizsgáltam az ózonozás és a mikrohullámú energiaközlés alkalmazási lehetőségeit is, akár mint kiegészítő, akár mint fő eljárási műveleteket.

2.2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárás - ózonozás

Az ózon szó görög eredetű: „ozein” – szagolni kifejezésre vezethető vissza, mivel a zivatarok után érezhető „friss” levegőillat a villámások nyomán keletkező ózon miatt érezhető. Az ózon, a jól ismert, kétatomos oxigénből hő és fény jelenlétében előállítható, három oxigénatom összekapcsolódásából keletkező gáz. Az ózon színe gázfázisban sötétkék, folyadék alakban kékesfekete és szinte átlátszatlan, kristályai, pedig ibolyakék színűek. Jellemző szaga még 500 ezerszeres hígításban is érezhető, rendszerint a klóréhoz hasonlónak találják, de koncentrációjától függően szegfű, széna, kén-dioxid vagy nitrozusgáz illatúnak is érezhető. Rendkívül mérgező. Toxikus hatását elsősorban a telítetlen zsírsavak oxidatív bontása

dc_757_13

okozza, ami különösen E-vitamin hiány esetén erőteljes (Horváth és mtsi., 1976). Az ózon szilárd-, gáz- és folyadék fázisban is nyomásingadozásra, ütésre rendkívül érzékeny és robbanásszerűen bomlik. Megfelelő stabilizáló anyag hozzáadásával és megfelelő körülményeket biztosítva az ózon veszély nélkül tárolható és kezelhető.

Az ózon a klórhoz viszonyítva 52 %-ban hatékonyabb oxidálószer viszont igen hamar elbomlik, felezési ideje desztillált vízben, 20°C-n 20-30 perc (Ratanadecho és mtsi., 2002).



Az ózon kémiai reakcióit a sajátos molekulaszervezete és az ebből adódó reakcióképessége határozza meg. Az ózonmolekulának dipólusszerű töltéseloszlása van, és ebben a két oxigénatom jóval távolabb van egymástól, mint a harmadik a másik kettőtől. Így egyrészt az egyik oxigénatom viszonylag könnyen lehasad és ez a naszcensz oxigén teszi az ózont gyakorlatilag a legerősebb oxidálószerre. Szerves vegyületekkel az ózon háromféleképpen reagálhat, vagy közösleges oxidáció játszódik le, vagy peroxidvegyületek képződnek, vagy pedig az ózon a kettős, illetve hármas kötésekre addicionálódik és ozonidok alakulnak ki, sok esetben csak átmeneti reakciótermékként. 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 erőlyesen oxidálják a szerves anyagokat.

Három alapvetően elterjedt módja ismert az ózon előállításának: UV sugárzás, koronakisülés és elektrokémiai eljárás. A koronakisüléses módszer a legelterjedtebb, és a relatívan legnagyobb hatékonyságú (20-30%) ózon előállítási eljárás. A koronakisüléses ózongenerátorokban a tökéletesen száraz, és mindenfajta részecskétől mentes levegő, vagy oxigén gáz áramlik keresztül az egymástól dielektromos anyaggal, rendszerint üveggel elválasztott, nagyfeszültségű elektróda között (Mathukumarappan és mtsi., 2000). A koronakisülés egy olyan fizikai jelenség, amelyet a két fegyverzet között kialakított nagyfeszültségű töltéskülönbség hoz létre atmoszferikus nyomású gázokban. A feszültség-gradiens az elektromosan töltött felület egy pontján meghaladja a gáz ionizációjához szükséges, az adott konkrét körülmények között érvényes értéket, de nem haladja meg az átütési feszültséget (ez utóbbi esetben „hangos” kisülés: szikrázás). A koronakisülés során a közvetlen környezetben lévő gáz ionizálódik, elektromosan vezetővé válik, ún. „hideg plazma” jön létre; a kétatomos oxigén molekula atomjaira esik és az oxigén atomok, a távolabbi, eredeti állapotú gázmolekulákkal reakcióba lépve létrehozza az ózon molekulát.

Az ózon széleskörű alkalmazása a közelmúltra tekint csak vissza, de az ózonozás előnyeit már az 1840-es években felfedezték. Franciaországban 1900-ban ivóvíz fertőtlenítésére használták, inen ez a módszer átterjedt Európa más országaiba is. 100 évvel később ismét a figyelem előterébe került, és megszülettek azok a szabályozások, melyek az ózon felhasználását lehetővé teszik, nem csak az ivóvíz előállításánál, de a mezőgazdasági termékek mikrobaszámának csökkentésénél is (FDA, 1995).

Az ózon legrégebbi, és ma is legjelentősebb felhasználási területe a víztisztítás. Ezen belül alkalmazzák az ivóvizek csírátlánítására, íz- és szagtalanítására, színtelenítésre, toxikus anyagok lebontására, szerves ionok (pl. vas- és mangánionok) eltávolítására. Alkalmazható palackozott vizek, úszómedencék, akváriumok, gyógyvizek fertőtlenítésére. A szennyvíztisztítás gyakorlatában is használják fertőtlenítésre, illetve különböző mérgező vagy káros vegyületek, például fenolos vegyületek, cianidok eltávolítására. Az óriás molekulák kisebb frakciókra szakadhatnak az ózonos kezelés következtében, így a szervesanyag tartalom könnyebben hozzáférhetővé válik a mikroorganizmusok számára (Hyung, 2000).

Munkám során alkalmazott ózonos előkezelés célja elsősorban az volt, hogy a nagy molekulák degradációjával csökkentsem a membránok eltömődését, javítsam a szűrhetőséget, ezáltal biztosítsak egy nagyobb és állandó értékű fluxust. Az ózon hatására a toxikus vegyületek lebontása is végbemegy, így a

szűrés során visszamaradó koncentrátum könnyebben kezelhető, továbbá fertőtlenítő hatása révén az ózon megakadályozza a membránok felületén gyakran eltömődést okozó biofilm képződést.

Az ózonozást, mint membrános műveletek előtti kezelést (előkezelést) Minhalma és munkatársai (2006) a parafaszennyvíz kezelésénél vizsgálták. Ezzel a módszerrel csökkentették a szennyvíz fenol illetve a cersav tartalmát és csökkentették a membrán eltömődést, valamint javították az ultraszűrés fluxusát. Kísérleteikben kimutatták, hogy az elő-ózonozás jelentős mértékben csökkenti a szerves anyag tartalmat (11-51%). Az ózon vízzel érintkezve hidroxilgyököket generál, a hidroxilgyökök pedig számos mikro szennyeződést támadnak meg; más biocid vegyületekkel, akár a klórral is összehasonlítva hatékonyabbnak bizonyult az ózonos kezelés.

A gyakorlatban az ózont alkalmazzák baromfiipari hűtővizek visszaforgatása során fertőtlenítésre, illetve baromfi testek csíramentesítésére. Az amerikai előírások szerint a visszaforgatott vizekben legalább 60%-kal kell csökkenteni az összcsíraszámot, illetve hasonló mértékű csökkenést kell elérni a *coliform*, *E. coli* és *Salmonella* számában is. A tapasztalatok azt mutatták, hogy az ózonos kezelés után a visszaforgatott baromfiipari hűtővizekben nem mutatható ki *E. coli*, illetve *coliform* baktérium, emellett az ózonos kezelés az összcsíraszám csökkentésében is teljesíti az előírásokat (Güzel-Seydim, 2004).

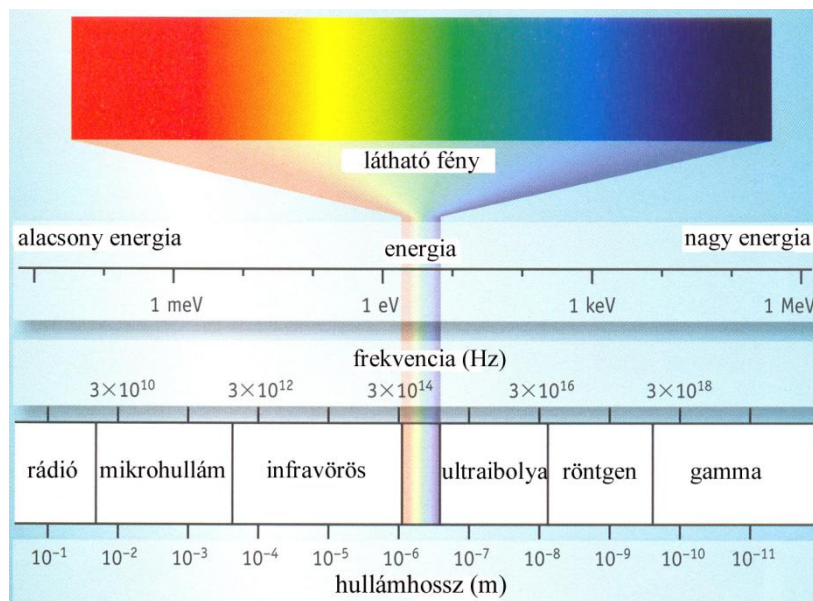
Bizonyos termékek ózonos kezelése során azonban esetenként nemkívánatos mellékhatásokkal is számolnunk kell. Kimutatták, hogy a feketebors ózonos kezelése az illékony alkotórészek kismértékű oxidációját okozhatja. Bár az egész borsok esetében ez a hatás nem volt kimutatható, felhívja a figyelmet arra, hogy bizonyos esetekben az ózon károsíthatja a fontos élelmiszeralkotókat, pl. vitaminokat is (Kim és Dave, 1999).

Mindent egybevetve, csak nagyon kevés példát találhatunk az ózon élelmiszeripari alkalmazására. Ennek oka kizárólag az eddigi szabályozás, nem pedig az ózon technológiájával kapcsolatos. Az Egyesült Államokban 1997-ben az ózont "általában biztonságosnak ismert (GRAS)" kategóriába sorolták, mint élelmiszer fertőtlenítőszer, „amennyiben a bevált gyártási gyakorlatnak megfelelő mennyiségben és módszerek szerint alkalmazzák” (Graham 1997; Rip és Rice, 2002). Bár az ózon mikrobaölő tulajdonsága az egyes fajtákkal szemben általában specifikus, a tapasztalatok azt mutatták, hogy a gombák ellen mégis hatásosabb, mint baktériumokkal szemben. Megállapították, hogy a kis koncentrációban jelen levő ózon (kb. $0,2 \text{ mgm}^{-3}$) a baktériumokra azért nem olyan hatásos, mert bizonyos ideig tartó expozíció után akklimatizálódnak. Hasonlóan viselkednek egyes penészgombafajták is. A gombákkal szembeni elsődleges hatás az, hogy megakadályozza növekedésüket, ami már kisebb ózonkoncentráció esetén is gyorsan bekövetkezik. Az ózon mikrobaölő hatása azon alapul, hogy közvetlenül roncsolja a mikroorganizmusok sejtfalát a sejtfalet alkotó vegyületek oxidálása révén. A sejtfalet áttörésével a sejt anyaga a környezetbe kerül, szinte azonnal a mikroorganizmus pusztulását okozva. Az ózonnal szemben a klór, illetve más csírátlentítő és sterilizáló szerek a sejtmembránon keresztül bejutnak a sejtbe, és ott a szaporodási, illetve az életfolyamatokat szabályozó enzimikus folyamatok blokkolása és gátlása révén fejtik ki hatásukat (Horváth és mtsi., 1976).

2.2.2. Mikrohullámú kezelés

A mikrohullámú energiaközlés az elektromágneses sugárzás, azaz az oszcilláló elektromos és mágneses terekből álló, fény sebességével terjedő hullámokkal történik. A jellemző hullámhosszúságuk a $10^9 - 10^6$ nm, frekvenciájuk a 300 MHz-től a 300 GHz-ig terjed. Az esetleges interferenciák elkerülése érdekében, a különböző felhasználási területek - telekommunikáció, rádió, televízió, haditechnika - között felosztották az alkalmazható frekvenciákat. Az ipari mikrohullámú berendezések a 896, 915 és 2450 MHz frekvencián üzemelhetnek.

Az elektromágneses hullámok létezését J. C. Maxwell jósolta meg 1864-ben, a híres egyenleteinek megoldásából, majd 1888-ban Hertz bizonyította valós létezésüket, mert elsőként Ő detektált elektromágneses hullámokat egy rádióhullámokat kibocsátó szerkezetből.



4. ábra: Elektromágneses spektrum külön kiemelve a látható fény tartományát

(http://astro.u-szeged.hu/ismeret/urtavcsovek/03abra_spectrum_hun.jpg)

Mikrohullámokat sokféleképpen lehet gerjeszteni, de két alapvető formára vezethető vissza valamennyi: szilárd állapotú eszközök segítségével, ill. vákuumcsöves módszerekkel történő előállítás. A mikrohullámot előállító, szilárd állapotú eszközök mindegyikének lényegi eleme egy félvezető, pl. szilícium, gallium-arszenid. A vákuumcsöves eszközök az elektronok ballisztikus mozgásán alapulnak, amelyeket irányított elektromos- vagy mágneses mezők gerjesztenek. Az ipari berendezésekben megtalálható mikrohullámú forrás, a magnetron is ezen az elven működik.

A létrehozott elektromágneses tér két fő mechanizmussal képes hőt termelni, dipól polarizációval és áramvezetés révén. A dipól polarizáció alapján az anyagokat három fő csoportra oszthatjuk: valódi dipól (víz), indukálható dipól (klór), apoláris (metán) molekulák csoportjára. Debye elmélete szerint a hőhatás a molekulákat rezgettetik, forgatják, a statisztikus fizika a molekulák rendezetlen rezgéseit hőmérsékletként értelmezi. Az 1936-ban kémiai Nobel díjat kapott Peter Debye elmélete (1945) szerint a hőátadás a molekulákban keletkező, nagyfrekvenciájú energiaközlés által okozott intenzív súrlódással magyarázható. Az anyagok elektromos vezetőképességük szempontjából három csoportra oszthatók: fémes vezetők, elektrolitok és dielektrikumok. A dielektrikumok, azaz elektromos áramot nem vezető anyagok külső

elektromos erőtérbe helyezve a saját, vagy az indukált polaritásuknak megfelelően, az erőtér által meghatározott módon rendeződnek.

Az anyagok dielektromos tulajdonsága dielektromos állandójukkal jellemezhető (ϵ) (Akyel és mtsi., 1983). A dielektromos állandó a mérési frekvenciától is függ. Debye (1945) szerint a dielektromos állandó frekvenciafüggése a komplex dielektromos állandóval (ϵ^*) adható meg:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (35)$$

ahol ϵ' – az ϵ^* reális része; ϵ'' – az ϵ^* imaginárius része, ez az érték fejezi ki a dielektrikum energia felvételét az elektromos térben, amelyet szokásos abszorpciós tényezőnek vagy veszteségi számnak is nevezni.

Az ϵ' , ϵ'' viszonyát kifejező érték, a veszteségi tényező, $\text{tg}\delta$:

$$\text{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (36)$$

A veszteségi tényező nagyságából egy anyag abszorpciós tulajdonságára következtethetünk.

Azt a csillapítási mértéket, ahol a behatoló hullám teljesítménysűrűsége 37%-ra csökken, (azaz 1/e-ad részére), - d- behatolási mélységnek nevezik. A behatolási mélység meghatározható úgy, mint a frekvencia ($f = 1/\lambda$) és a veszteségtényező ($\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$) függvénye (Turner és mtsi., 1984):

$$d = \frac{1}{2\alpha} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\epsilon'}{\epsilon''}} = \frac{c}{2\pi f} \frac{1}{\sqrt{\text{tg}\delta}} \quad (37)$$

A poláris dielektrikum hőmérsékletének növekedését a mikrohullámú térben lévő energia disszipációja okozza. Ez az energia-disszipáció maximum értéke annál a frekvencia értéknél érhető el, amelynél az ϵ'' - abszorpciós tényező – a legnagyobb. Maga a hőkeltési folyamat összetett, komplex molekuláris mechanizmusokkal jön létre, és súrlódásos jelenségként írható le, amelyben a dipólusok rotációját a molekulák közti kötések gátolják. Makroszkopikus szinten a hő formájában disszipált teljesítmény (P_d) mennyisége arányos a belső elektromos térerő (E) négyzetével:

$$\frac{P_d}{V} = \sigma_d E_B^2 \quad (38)$$

ahol $\sigma_d = \omega\epsilon'' = \omega\epsilon'\text{tg}\delta$ a dielektromos konduktivitás. Az állandókat behelyettesítve kapjuk:

$$\frac{P_d}{V} = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r' \text{tg}\delta E_b^2 = 55,63 \cdot 10^{-12} f \epsilon_r'' E_b^2 \quad (39)$$

Optimális felmelegítés az abszorpciós tényező (ϵ'') maximumánál érhető el, és nem a veszteségi tényező ($\text{tg}\delta$) maximumánál. Ez az oka, hogy az ϵ'' maximumához tartozó rezonancia-frekvenciánál a dielektromos állandó (ϵ') csökken (Szabó, 1994). A mikrohullámú hevítésnél fontos szempont, hogy az anyagban lévő belső elektromos térerő nem azonos a külső, beeső térerővel. Attema és munkatársai (1978) valamint Becker és Schön (1984) a dielektromos állandó hőmérséklet függésével kapcsolatban két csoportot állapítottak meg. Az apoláris anyagokban a keletkező dipólus mindig a tér irányába mutat, s ezt a hőmozgás nem zavarja, tehát az apoláris anyagok dielektromos állandója független a hőmérséklettől. A poláris anyagok esetén viszont a növekvő hőmérséklettel csökkenő dielektromos állandó értéket kapunk. Poláris anyagok polarizációja eltolódási és orientációs polarizációból tevődik össze. Orientációs polarizációnál az elektromos tér beállító hatása a molekulák hőmozgása miatt akadályozva lesz és ez annál nagyobb minél magasabb a hőmérséklet. A polarizáció függ a dipólusok mozgás-intenzitásától (Hippel, 1964; Nagy, 1970).

dc_757_13

A gyakorlatban többnyire olyan anyagokat melegítenek mikrohullámmal, melyek mikrohullámú szempontból elsőrendű dielektrikumok, vagyis hőmérsékletfüggők, az anyagban elnyelődött és hővé alakult teljesítményt befolyásolják, amely ugyanakkor visszahat az anyagban fejlődő hőre is. Például vízre ezek az összefüggések a következők (Jordan és Blamain, 1968):

$$\begin{aligned}\varepsilon'(T) &= 87 - 0,36T \\ \varepsilon''(T) &= \frac{283}{T} - 1,17 \\ \operatorname{tg}\delta(T) &= \frac{1}{T} (1,82 \cdot 10^{-9} f - 1,2)\end{aligned}\quad (40)$$

A disszipált teljesítmény Whittington, Milestone (1980) szerint a P_M - magnetron (vagy generátor) teljesítményből számolható (Metaxas és Meredith, 1983):

$$P_d = 0,516 \sqrt{\varepsilon'(T) \operatorname{tg}\delta(T) P_M} \quad (41)$$

Az élelmiszerek nagy többsége, azok magas víztartalma miatt, dielektrikumnak tekinthetők (Géczy és Sembery, 2005). Az erőtérben kialakuló hőfejlődés mértéke nagyban függ a kezelt anyag nedvességtartalmától és a vízkötés energiaszintjétől. Az elektromágneses térben ugyanis a dipólus momentummal rendelkező molekulák megpróbálnak igazodni a váltakozó áramú mezőhöz, miközben egymással ütköznek, súrlódnak és így a mikrohullámú energia végül is hővé alakul (Neményi és mtsi., 2000; Lakatos és mtsi., 2005). Hasonló jelenséget tapasztalhatunk különböző töltésű ionoknak a váltakozó áramú elektromos pólusok felé történő áramlása során is. A nagyfrekvenciával jellemezhető elektromágneses terek, mint amilyen a mikrohullámú tér is, a dipólusos molekulák orientációját erősen befolyásolják, és ez elvezethet az oldalláncok polarizálásához és a hidrogén kötések felszakadásához, mely változások jelentősen befolyásolják a rendszer biológiai lebonthatóságát, anaerob erjeszthetőségét (Hong és mtsi., 2004; Toreci és mtsi., 2009). Ezek a „nem-termikus” hatások nem elválaszthatók a termikus hatásoktól és természetesen magasabb hőmérsékletek kialakulása mellett is megjelennek (Ahn és mtsi., 2009; Eskicioglu és mtsi., 2007).

A térfogategységben fejlődő (volumetrikus) hőáram (Φ_V) és az instacioner hőmérsékletemelkedés ($dt/d\tau$) meghatározására az alábbi empirikus összefüggéseket alkalmazhatjuk (Goldblith 1967):

$$\begin{aligned}\phi_V &= C \cdot f \cdot E_{eff}^2 \cdot (\varepsilon' \operatorname{tg}\delta) \quad (kWm^{-3}) \\ \frac{dt}{d\tau} &= 14,32 \cdot \frac{\phi_V}{\rho \cdot c_p}\end{aligned}\quad (42)$$

A volumetrikus hőáram tehát az erőtér frekvenciájával (f), az elektromos térerősség négyzetével (E_{eff}^2), az anyag relatív dielektromos állandójával (ε') és a veszteség tangensével ($\operatorname{tg}\delta$) arányos. Számptalan probléma nehezíti ugyanakkor a fenti összefüggések alkalmazását. Ezek közül a legfontosabb, hogy a dielektromos tulajdonságok az anyag nedvességtartalmának függvényei és így azok a kezelés során változnak (Rajkó és mtsi., 1994; Szabó és mtsi., 1998; Sembery és mtsi., 1999).

A mikrohullámú hőkezelések esetében a hatékonyság leginkább a disszipálódó energia nagyságától és a behatolási mélységtől függ (Gabriel és mtsi., 1998). A poláris molekulákat, ionokat tartalmazó oldatok és általában a savak jó mikrohullámú abszorbeáló képességgel rendelkeznek, a nem-poláris oldószerek, mint például a hexán a mikrohullámú térben csak kevéssé melegednek fel (Eskilsson és mtsi., 2000). A mikrohullámú sugárzás energiája nem elegendő az elsőrendű kémiai kötések bontásához, de a makromolekulák esetében a másodrendű kötésekben bekövetkezhetnek változások. (Laurence és mtsi., 2000; Stasta és mtsi., 2006).

A mikrohullámú hőkezelés (MW) igen régóta tanulmányozott és alkalmazott eljárás a hulladékok kezelésénél és az analitikában is. Jól alkalmazható a talajok remediációjánál, az aktív szén regenerálásánál csak úgy, mint a cellulóz alapú hulladékok feltárásánál (Jones és mtsi., 2002; Appleton és mtsi., 2005). Budarin és mtsi. (2010) azt találták, hogy a MW kezeléssel előállított faszén kalorikus értéke 10%-val nagyobb, mint a hagyományos eljárással készített terméké. A műanyagok és a veszélyes hulladékok kezelésénél a mikrohullámú energiaközlésen alapuló pirolízises eljárások is terjedőben vannak, amely során az értékes és értékesíthető fémek is visszanyerhetőek és energia-előállítás céljára használható gázok is keletkeznek (Ludlow és mtsi., 2001). Az elégetéssel szemben a pirolízisnél nem keletkeznek dioxinok és nitrogén-oxidok, és az esetlegesen jelen lévő nehézfém-tartalom a folyamat következtében szilárd széntartalmú reziduumban marad vissza, és a nem szükséges azt a salakból kivonni (Menéndez, 1999). Az ásványok és kőzetek feldolgozásánál kimutatták, hogy a kristályszerkezet módosulása miatt a mikrohullámmal előkezelt anyagok esetében a törési és őrlési energiaszükséglet csökkenthető (Haque, 1999).

A mikrohullámú energiaközlésen alapuló gyors roncsolási módszerek az analitika gyakorlatban is elterjedtek (Szabó és mtsi., 2000; Szabó és Rigó, 2000). A poláris molekulák, ionokat tartalmazó oldatok és általában a savak jó mikrohullámú abszorbeálóképességgel rendelkeznek, a nem-poláris oldószerek, mint például a hexán a mikrohullámú térben a gyenge abszorpciós képességük miatt csak kevésbé melegednek (Eskilsson és Bjorklund, 2000). A mikrohullámmal intenzifikált kioldás az utóbbi években a magas hőmérsékletű vizes és szerves oldószeres extrakciós módszerek egyik alternatívája lett. Például a hagyományos savas kémhatású forróvizes módszerrel történő pektin-extrakciós eljárás meggyorsítása és a kinyert pektin minőségének javítása céljából a mikrohullámú energiaközlés hatását is vizsgálták a narancshéj esetében, amellyel a szükséges extrakciós idő tizedére volt csökkenthető, jelentősen kisebb oldószerigény mellett (Zhongdong és mtsi., 2005).

Tekintettel arra, hogy az iszap egy nagy víztartalmú, többfázisú rendszer, ezért a MW energia rendkívül jól elnyelődik mind az elsődleges-, mind a másodlagos-, mind pedig a nyers iszapok esetében (Wojciechowska, 2005) és a célhőmérséklet is gyorsabban elérhető, mint a hagyományos hőközlési módszer alkalmazásánál és bizonyos esetekben a kezelés energia igénye is kisebb (Eskicioglu és mtsi., 2006; Park és mtsi., 2004). Sok esetben, az azonos hőmérsékleten termelődő biogáz mennyiségét nagyobb mérték a mikrohullámú kezelést követően (Bougrier és mtsi., 2008; Pino-Jelcic és mtsi., 2006). A makromolekulák esetében tehát az elnyelt energia egyes esetekben elegendő az oldalláncok polarizálásához, illetve a hidrogénkötések bontásához, amely a térszerkezet módosulásával és a vízzoldhatóság, illetve a biológiai lebonthatóság változását okozza (Bougrier és mtsi., 2006; Eskicioglu és mtsi., 2008; Hong és mtsi., 2004; Toreci és mtsi., 2009). A fehérjék másodlagos, harmadlagos és negyedleges térszerkezetének változása az anaerob lebontás sebességét növeli, így a metanogén baktériumok szubsztrát hasznosítási határfoka javul, ami a biogáz termelést növeli (Banik és mtsi., 2003). A MW kezelést lúgos közegben végezve még erőteljesebb biogáz hozamot tudtak elérni valamint a lag-fázis hosszának csökkenését is kimutatták (Dogan és Sanin, 2009; Guo és mtsi., 2008). Eskicioglu és munkatársai munkáikban (2009) bizonyították, hogy a hőmérséklet lineáris hatással bír a kinyerhető biogáz mennyiségére az 50 – 175 °C intervallumban, de nem vizsgálták a kezelés többi paraméterének hatását, mint pl. a mikrohullámú teljesítmény, kezelési idő, disszipált energia, fajlagos disszipált teljesítmény hatását.

A mikrohullámú iszapkondicionálás előnyösnek tekinthető a víztelenítési eljárások előkezeléseként is. Az iszappelyhet strukturális változásai nemcsak az egyes összetevők biológiai bonthatóságára hatnak, hanem előnyösen befolyásolják az ülepedési tulajdonságaikat is (Yu és mtsi., 2010).

2.2.3. Enzimes folyamatok

A többnyire mikrobák által termelt enzimek ipari felhasználása mára igen elterjedt és nem csak a gyógyszergyártásban, de számos egyéb területen az élelmiszergyártástól a talajszennyezők lebontásáig. Az enzimek, mint speciális katalizátorok nagyon hatékonyan alkalmazhatók egyes kémiai összetevők célzott lebontására; ezért a lékinyerés, illetve a szűrhetőség szempontjából nem előnyös pektin molekulák lebontásánál fontos szerepet tölthetnek be pektinázok, illetve a cellulázok.

A növényi sejtek falában a legnagyobb mennyiségben megtalálható szénhidrát molekulák a cellulóz, hemicellulóz és a pektin. A sejtfa legkisebb szerkezeti elemének tartott micellumban kb. 100 lécszerűen egymás mellett elhelyezkedő cellulózlánc található, és kb. 20 micellum alkot egy mikrofibrillumot. A mikrofibrillumokat hemicellulóz pántok rögzítik és ez a cellulóz-hemicellulózháló pektinbe ágyazódik be a sejtfaiban. Ezeket pektinhidak rögzítik egymáshoz. A pektinek a hemicellulózokkal és fehérjékkel együtt a középlemez és a sejtfaik alapállományát – *mátrixát* – képezik. A mátrixképző fehérjék oldható és oldhatatlan glikoproteinek. A hemicellulózok a pektinnel együtt a sejtfaik nem cellulóz jellegű poliszacharidjai (Hu és mtsi, 2011).

Az enzimes kezelés célja ennek az egységes szerkezetnek a megbontása, a sejtek feltárása, hogy a sejt belsejében lévő biomassza, sejtnedv felhasználhatóvá váljon. A pektináz enzimmel végzett kezelés a gyümölcslebe került pektin részecskék lebontását célozza meg, így megelőzhető a pektin molekulák okozta membrán eltömődés, ill. a pektin molekulák viszkozitás növelő hatása is kiküszöbölhető vagy mérsékelhető. Almalé ultraszűrésénél Alvarez és (1998), ananászle esetében pedig Barros Sueli és (2004) alkalmazták ezt a módszert.

A pektin az egyik legfontosabb és az egyik legösszetettebb növényi sejtfaikalkotó polimer ($n=300 - 800$) molekula (Mohnen, 2002). A pektint egymással α 1-4 kötéssel kapcsolódó D-galakturonsav egységek építik fel. A poligalakturonsav karboxilcsoportjainak egy része metanollal van észterezve. A pektin a pektinsav metilésztere, blokk-kopolimernek tekinthető, ahol az észterezett és a nem-észterezett galakturán láncok váltják egymást. A hat, egymáshoz kovalens kötéssel kapcsolódó alapelem képezi a molekula gerincét, melyhez számos oldallánc kapcsolódhat. A növények primer sejtfaikából három jellemző alapelemet izoláltak, a lineáris homogalakturont, az elágazó rhamnogalakturon-l-t és a szubsztituált galakturonokat (Visser és Varagen, 1996). Ridley (2001) Wong (2008) szerint a homogalakturon lánc és a rhamnogalakturon lánc mellett a haramadik alapelem a xylogalakturon lánc, az egymással jellemzően, β 1-3 kötéssel kapcsolódó D-xyloz molekulák lánc. A molekula gerince tehát főként az α 1-4 kötéssel kapcsolódó D-galakturonsavmaradékból álló lánc, amihez észterkötéssel metil csoport, vagy helyettesítéssel acetil csoport kötődik.

A pektinmolekula szerkezete faj és szövet függő (Vincken és mtsi., 2003, Coenen és mtsi., 2007). A különböző eredetű pektinmolekulák legállandóbb részlete a homogalakturon lánc, a legnagyobb változatosság pedig a poliszacharid láncokon elhelyezkedő karboxil-csoportok mennyiségében és eloszlásában mutatkozik meg (Ridley és mtsi., 2001). A különböző poliszacharidok közötti, lehetséges keresztkötések és kapcsolódások rendszere még nincs teljesen feltárva, számos modell ismert a leírásukra, sőt nem csak poliszacharidok, de fehérjemolekulák is kapcsolódhatnak a pektinhez, mint ahogy az jól ismert a cukorrépa pektinhez kapcsolódóan az arabinogalaktan fehérjék esetében (Nunez és mtsi., 2009).

A pektin molekula enzimes hidrolízise előnyösebb a kémiai hidrolízishez képest, hiszen az enzimek alkalmazásával speciális kötések felbontását tudjuk elérni, míg a kémiai hidrolízis sokkal inkább egy általános-lebontó kinetikát követ (Benen és mtsi., 2002). A pektináz összefoglaló név alatt, a pektin molekulát lebontó enzimek együttesét értjük. A hasított kötések alapján megkülönböztethetők a pektin észterázok, melyek a metil-észter csoport lehasítását végzik; hidrolázok, melyek a poligalakturonsav α 1-4

dc_757_13

glikozidos kötését hasítják; liázok, melyek az α 1-4 glikozidos kötést katalizálják transzeliminációval. A pektinmolekula gerincének lebontása két enzimtípust igényel. Az endo- és exogalakturonáz a váz nem elágazó részeinél hasít, a sűrű elágazást tartalmazó részeket pedig az endo- és exorhamnogalakturonáz, xylogalakturonáz, α -rhamnózidáz, telítetlen glükoronil hidroláz, és a telítetlen rhamnogalakturon hidroláz bontja (van den Brink és de Vries, 2011).

Az alkalmazott és kereskedelmi forgalomban is kapható pektinbontó enzimkeverékeket fonalas gombákból állítják elő. Ezek az organizmusok nagyon hatékonyak a növényi sejtfal poliszacharidjainak bontásában és enzimek széles körét alkalmazzák a tápanyagukként szolgáló monoszacharidokká történő átalakításuknál. Az egyes gombák enzimmészete eltérő, amíg például a *Rhizopus* fajok pentináz együttese a pektin molekula homogalakturonát részét bontja, addig az *Aspergillus* fajok által termelt enzimek valamennyi pektinalkotó elemet hidrolizálja (Battaglia, 2011). A homogalakturon lánc észtermentes része az endopoligalakturonáz számára elérhető szubsztrát. A pektinmolekula lebontásának egyik alapvető szabályozó eleme a karboxil csoportok metilészterezése, melyet a pektin-metilészteráz enzim hajt végre.

Hulladékok esetében biológiai stabilizáció szerepet tölthet be egy enzimaktivitáshoz köthető, anaerob lebontás, ami egyre népszerűbb módszer, hiszen ez egyúttal bioenergia termelést is szolgálhatja. Az anaerob lebontás négy fő lépésből áll: hidrolízis, savképződés, acetát képződés, és a metántermelődé (Gavala, 2003; Kim, 2003). Hidrolízis – az egyszerű szerves molekulák képződésének szakasza, fakultatív anaerob mikroorganizmusok segítségével történik. Savképzés – savképző baktériumok a szerves savak mellett széndioxidot és hidrogént termelnek. Acetát képződés – elsősorban ecetsav képzés periódusa. Metánképződés – a metanogén baktériumok metánt és széndioxidot termelnek. Elméletileg a szennyvíziszapok, különösen az élelmiszeriparban termelő szennyvíziszapok rendkívül jó alapot szolgáltatnak a biogáz termeléshez, de a rendkívül erős, a hidrolízisnek ellenálló extracelluláris polimer szerkezetük (EPS) megnehezíti anaerob lebontásukat, és így a biogáz termelésnek is határt szabnak (Higgins és Novak, 1997).

3. Elméleti megfontolások, kísérleti eszközrendszer

A kutatómunkám során felhasznált legfontosabb és legjellemzőbb alapanyagok, berendezések és módszerek ismertetését foglalom össze, célirányosan a célkitűzések alátámasztása érdekében. A részletes leírások a vonatkozó publikációkban találhatóak meg.

3.1. Alapanyagok

Tekintettel arra, hogy tudományos munkáimban alapvetően a mezőgazdasági és élelmiszeripari hulladék és melléktermékek további felhasználását, az összetételükben rejlő potenciál kiaknázását tekintetem alapvető célkitűzésnek, ezért disszertációmban az alapanyagok igen széles skálája található meg a gyümölcslevektől, a szennyvizeken át, a valós rendszerek vizsgálatát előkészítő, segítő modell oldatokon keresztül a sertés hígtrágyáig.

3.1.1. Gyümölcslevek

A bogyós termésűek, így a piros és fekete ribiszke, bodza, málna, stb. az egészségre igen kedvező hatással bíró flavonokban nagyon gazdag gyümölcsök (Häkkinen és mtsi., 1999; Törrönen és mtsi., 1997). Néhány flavon típusú vegyület, például a quercetin, kaempferol és myricetin, számos krónikus betegség kialakulását csökkentik (Knekt és mtsi., 2002).

Az antocininok egészségmegőrző szerepét többen vizsgálták és bebizonyosodott, hogy a hőkezelés nagymértékben csökkenti az antocianin tartalmat, ahogy azt szőlőnél és a földiepernél is bizonyították (Talcott és mtsi., 2003; Bakker és mtsi., 1992).

Ezért a kíméletes, membrános besűrítési eljárások alkalmazása kézenfekvő megoldásnak adódik: homoktövisnél Vincze és mtsi. (2006), szőlőnél Rektor és mtsi. (2004), mustnál Kiss és mtsi. (2004), acerolánál Matta és mtsi. (2004), paradicsomnál pedig Bottino és mtsi. (2002) vizsgálták ennek lehetőségét. Az antocinánokban és fenolokban gazdag bogyós gyümölcsök teljes körű feldolgozását célzó projekt munkák okán számos változatban és formában került akár maga a gyümölcslé, akár a présmaradék vizes extraktumának membrános szétválasztása, besűrítése a tudományos érdeklődésem előterébe.

A 2. táblázat az vizsgált gyümölcslevek és azok különböző enzimekkel, különböző módon kezelt változatainak jellemző paramétereit foglalja össze.

dc_757_13

2. táblázat: Gyümölcsleveket és enzimmel kezelt gyümölcsleveket fizikai jellemzői

Megnevezés	Szárazanyagtar- talom (°Bx)	Dinamikai viszkozitás (mPas)	Sűrűség (kgm ⁻³)
Pirosribiszke extraktum	4,1	1,03	993
Feketeribiszke lé kezeletlen		3,95	1095
PSE enzimmel kezelt, 55°C, 3 óra		4,63	1080
PSE enzimmel kezelt, 25°C, 12 óra		3,73	1079
Trenolin enzimmel kezelt 25 °C, 1 nap	16,7	4,88	1080
Trenolin enzimmel kezelt 6°C, 4 nap		4,74	1079
Feketeribiszke lé kezeletlen		1,82	
Cellulázzal kezelt 25 °C, 24 óra		1,61	
Pektinázzal kezelt, 25 °C, 24 óra	13,9	1,84	
Novozym és Pektinázzal együttesen kezelt, 25 °C, 24 óra		2,20	

3.1.2. Szennyvizek

A mezőgazdasági-, de főként az élelmiszeripari üzemek nagy vízigénye jól ismert, így a szennyvízkibocsátásuk is jelentős. Az élelmiszeriparon belül a tejparban keletkezik a legnagyobb mennyiségű szennyvíz egységnyi termékre vonatkoztatva. 1 liter tej feldolgozása során akár 10 liter szennyvíz is keletkezhet (Vourch és mtsi., 2008). Jellemző az évszakonkénti és napszakonkénti minőségi és mennyiségi ingadozás. A tejtermékek gyártása során a felhasznált víz szennyezését a termékek maradványai, melléktermékei és öblítvizei okozzák (Vatai és mtsi., 2001). A tejipari szennyvizek szervesanyag és a szárazanyag szintje általában meghaladja a kommunális szennyvizekben mérhető értékeket (Bick és mtsi., 2009). Mivel a szervesanyagok olyan sokfélék lehetnek, hogy mennyiségüket egyenként megadni igen nehézkes és drága, ezért az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer mennyiségük meghatározására a lebontásukhoz szükséges oxigénigény megállapítása. A szervesanyagok kémiai módszerekkel végzett oxidálását a kémiai oxigénigény (KOI) fejezi ki, biológiai úton történő bontását a biológiai (biokémiai) oxigénigény (BOI) jellemzi.

A kémiai oxigénigényre Magyarországon négy különböző szennyvízkibocsátási határérték létezik: a Balaton és a kiemelt vízgyűjtőkre 50 mg/l, egyéb védett területekre 75 mg/l. Általában a határérték 150 mgdm⁻³, míg közcatornába eresztés esetén 1200 gm⁻³.

A biológiai oxigénigényre nézve ezek az értékek: a Balaton és a kiemelt vízgyűjtőkre 15 mg/l, egyéb védett területekre 25 mg/l. Általában a határérték 50 mgdm⁻³.

A detergensekre vonatkozó határértékek Magyarországon: 50 mgdm⁻³ [27/2006. (II. 7.) és 204/2001. (X. 26.) KöM. Rendeletek].

A membrántechnika, amely a kiváló flexibilitásáról ismert, jól alkalmazható az ilyen, erősen változó mennyiséget, ill. változó összetételű szennyvizet kibocsátó üzemek esetében (van der Bruggen és mtsi., 2002). A fordított ozmózis például még a magas szerves anyag és detergestartalmú szennyvizeknél is megfelelő minőségű, újból felhasználható vizet képes előállítani. Bohdziewicz és munkatársai (1995; 2005) például húsipari szennyvíz kicsapatásos kezelését követő reverz ozmózissal a szervesanyag tartalom 99,8%-át el tudták távolítani; az ammónium és a nitrogén tartalmú vegyületek visszatartása 97% és 99% volt. Vourch és munkatársai (2005) tanulmányukban az egylépcsős reverz ozmózis, a nanoszűrőssel kombinált reverz ozmózis, valamint a kétlépcsős reverz ozmózis tisztítási hatásfokát vizsgálták meg és hasonlították össze, tejipari szennyvizek esetében. Vezetőképesség és teljes szerves-szén tartalomra vonatkozóan nem tudtak kimutatni szignifikáns különbséget az eljárások között.

Számos technológia ismert, amely alkalmas a szennyvizek, a tejipari szennyvizek tisztítására, pl. a koaguláció (Sengil és Ozacar, 2006), ökológiai kezelési rendszerek (Lansing és Martin, 2006), aerob és anaerob reaktorok (Demirel és mtsi., 2005). Valamennyi technológia a gyakorlatban is alkalmazott módszer, ismertek hátrányaik: az igen magas energia igényük, vagy a nagyon szigorú alkalmazási követelményeik (Kaewsuk és mtsi., 2010; Kushwaha és mtsi., 2010).

Tudományos munkáimban az elsősorban élelmiszeripari területről származó szennyvizek mellett más eredetű, más szennyezési jellemzőkkel rendelkező elfolyó leveket, melléktermékeket és a modellezésükre szolgáló oldatokat is felhasználtam. A mérésekhez alkalmazott szennyvizek jellemzőit a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat: A kísérletekhez használt szennyvizek jellemzői

	Vezetőképesség [μScm^{-1}]	KOI_{Cr} [mg/L]	Zavarosság [NTU]
Húsipari szennyvíz (a)	997	667	1071
Húsipari szennyvíz (b)	983,2	834,1	760
Húsipari szennyvíz (c)	1001	955	530
Tejipari szennyvíz	2700	8175	2170
Tejipari szennyvíz (a)	1300	6175	1150
Sertés hígtrágya	560	3500	-

A szennyvízmintákat a többnyire dobszűrős szeparálást követően vettem, így az 1 mm-nél nagyobb méretű szennyeződések már eltávolításra kerültek.

Tejipari szennyvíz modell oldat esetében Chemipur CL80 anionos detergenst és sovány tejpport használtam. A modell-oldatok tejpör koncentrációja 3 g dm⁻³, detergens koncentrációja 0,01 g dm⁻³.

3.1.3. Tejsavó

A tej savas alvasztásakor (túró gyártásánál), illetve oltós- vagy vegyes alvasztásakor (sajtgyártás) keletkező kolloid rendszer szétválasztásakor kapott folyadékot nevezzük savónak, melynek mennyisége a feldolgozott tej térfogatának 70-90 százalékát is kiteheti.

A savó gyógyászati alkalmazásáról már a 17. és 18. században születtek feljegyzések. Svájci szanatóriumok írták le a gyógyító hatásait és ivókúra szerű használatát (Bounous és mtsi., 1991). Legnagyobb mennyiségben kezelés nélkül hasznosítják, folyékony formában állati takarmányozásra, ám a magas laktóz és ásványi anyag tartalom ezt az alkalmazás módot visszaveti. Szintén folyékony állapotban használható műtrágyaként a mezőgazdaságban, de a nagy sótartalom előnytelen ebben az esetben is.

A savó felhasználható savófehérje-koncentrátumként. A tej fehérjetartalmának 20%-át tartalmazza, így versenyképes más fehérjeforrásokkal, például a szójával szemben. A koncentrátumot leggyakrabban szűrési eljárásokkal állítják elő az alacsony költségek, gyors feldolgozási lehetőség miatt, így nem denaturálódnak vagy módosulnak a fehérjék és a kapott sómentes fehérje-koncentrátum már bármilyen típusú emberi táplálékhoz hozzáadható.

Az édes és a savanyú savó a helyi tejipari vállalat tejüzeméből származott (Sole-Mizo ZRt., Szeged). Az édes savó a sajtgyártás, a savanyú savó a túrógyártás mellékterméke. Felhasznált savó zsírtartalma 0,16 %, fehérjetartalma 0,93 %, tejcukor tartalma 4,2 %.

3.1.4. Bakelit

A felületi nyíróerő növelését célzó kísérletekhez bakelit részecskék kerültek felhasználásra. A bakelit a legrégebben használt valódi szintetikus, a fenol és a formaldehid között végbemenő kondenzációs folyamat eredményeként létrejövő, hőre nem lágyuló műanyag.

A kereskedelmi forgalomból beszerzett heterodiszperz bakelithalmazt szitasorozaton homodiszperz frakciókra bontottam. Az alkalmazott mérettartományok: 125-160 μm , 160-200 μm és 200-400 μm . Adagolt mennyiség 20 g/dm^3 .

3.1.5. Szennyvíziszapok

Összetételük tekintetében a szennyvíziszapok jelentős biogáz termelő potenciállal rendelkeznek, de az extracelluláris polimer anyagok lassú és nem tökéletes hidrolízise, valamint más, biológiailag nem lebomló komponensek jelenléte erősen befolyásolja az anaerob fermentáció sebességét (Higgins és Novak, 1997). Az extracelluláris polimer anyagok megszabják az iszap és a beágyazódó részecskék szerkezetét, és meghatározó jelentőségűek a rendszer fiziko-kémiai és biológiai tulajdonságainál, valamint a bio-fouling és bio-korróziós jelenségeknél is (Flemming és Windgender, 2001; Neyens és mtsi., 2004). A tejipari és húsipai szennyvizekből származó iszap magas fehérjetartalma különösen erős extracelluláris polimer matrix kialakulásának kedvez, és emiatt ezekben az esetekben alacsonyabb biogáz hozomra számíthatunk (Müller és mtsi. 2004); de az iszapok összetétele és a szervesanyag-tartalmuk mennyisége mindenképpen indokolja, hogy a legváltozatosabb fizikai-kémiai, mechanikai, biológiai eljárásokkal elérhetővé, hasznosíthatóvá tegyük ezt a biomasszát (Flemming and Windgender, 2001; Neyens és mtsi., 2004, Bougrier és mtsi., 2006; Müller és mtsi., 1998; Weemaes és Verstrete, 1998; Zhu és Beland, 2006). Az iszapok kémiai-, thermo-kémiai kezelésével, vagy éppen oxidációjával elérhető lebonthatóságuk a komponensek oldékonyságának

növelésével (Park és mtsi., 2004). A termikus kezelések és azok különböző pH érték mellett történő alkalmazása az egyik legszélesebb körben alkalmazott módszer az iszapkezelésben. A hőkezelés egyrészt csökkenti az iszapok víztartalmát, módosítja az iszapok szerkezetét, és roncsolja a baktériumok sejtfalát tehát a fehérjéket sokkal elérhetőbbé teszi a biológiai lebontás számára (Stasta és mtsi., 2006; Houdkova és mtsi., 2008).

Az alkalmazott szennyvíziszap minták a kémiai flotációs tisztítást követő üleptető tartályból kerültek begyűjtésre. A flotációhoz vas (III)-kloridot, vas-aluminium-szulfátot és anionos poli-akrilimidet alkalmaztak. A mérések előtt a szennyvíziszap mintákat ultrahangos készülékkel homogenizáltam.

4. táblázat: Tejipari és húsipari eredetű szennyvíziszapok tulajdonságai

	Tejipari	Húsipari
	szennyvíziszap	
Szárazanyagtartalom (m/m%)	25,30±7,21	27,24±1,80
Teljes kémiai oxigénigény (kgm ⁻³)	398,52±7,21	478,38±6,60
Szénalapú kémiai oxigénigény (kgm ⁻³)	25,55±5,84	27,09±3,78
Oldható kémai oxigényigény (kgm ⁻³)	38,44±6,03	39,27±2,40
Oldható/teljes kémiai oxigénigény (%)	9,66±1,21	29,94±1,67
Szénalapú/teljes kémai oxigénigény (%)	6,39±1,54	7,31±1,66
Biológiai oxigénigény/oldható kémiai o.i. (%)	6,39±1,54	23,53±2,87

3.2. Membránszűrő berendezések

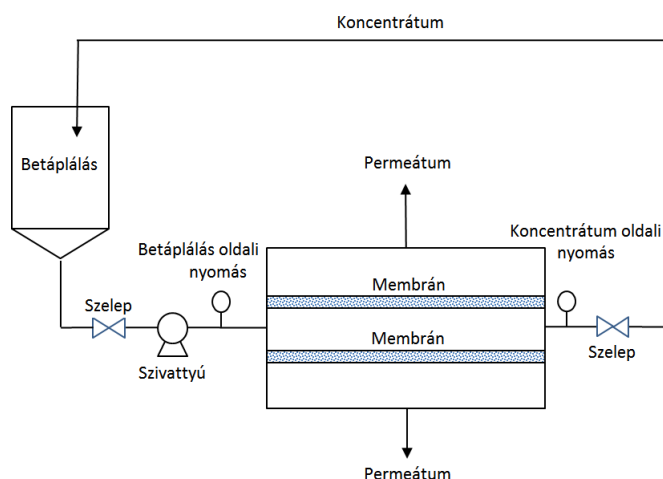
A Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Kar Folyamatmérnöki Intézetének Membrántechnikai laboratóriumában található szakaszos és folyamatos működésű membránszűrő berendezések mellett felhasználtam partner intézményeink (Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Kar, Oului Egyetem Transzportfolyamatok Laboratóriuma) rendelkezésére álló berendezéseket is. Ezzel, a berendezéstípusok szempontjából nagyon széles alkalmazási tartománnyal alapvető célom az volt, hogy magára a membrántranszport folyamatra jellemző összefüggéseket és modelleket tudjak alkotni, a berendezés működési értékhatáraitól, a membrán konfigurációjától függetlenül; illetve bizonyíthassam a berendezés szerkezetéből, a modul konfigurációjából adódó eltéréseket.

Az alkalmazott szakaszosan működtethető membránszűrő berendezések gyors teszteléseket tesznek lehetővé, akár a membrán tulajdonságaira, akár a fluidum – membránalanyag kölcsönhatásra vonatkozóan. A folyamatos működésű berendezések segítségével az elválasztások időfüggését vizsgáltam, az állandósult állapot kialakulását követő jellemzők meghatározását végeztem.

Valamennyi alkalmazott berendezés a membránszeparációnál egyeduralkodó keresztáramú elrendezésű, így a membránszűrésre jellemző felületi szűrés negatív hatása első megközelítésben kivédhető. A felépítésében „dead end” rendszerű berendezésünkénél (keveretett membránszűrő) a membrán felszínén keverővel előidézett intenzív áramlás már ezt az elrendezést is a keresztáramú kialakítású berendezések közé helyezi a hidrodinamikai hatások miatt.

dc_757_13

A keresztáramú elrendezéssel működő membránszűrők működési elvét az 5. ábra szemlélteti, a méréseknél alkalmazott berendezések fotóit a III. mellékletben mutatom be.



5. ábra: Keresztáramú membránszűrés elve

(<http://www.desmech.com/?p=29>)

Kerámicsöves mikroszűrő - MK/K1

A kísérletek során alkalmazott berendezés egyedi tervezésű és kivitelezésű. A kerámia mikroszűrő modul cserélhető, 0,45 μm vagy 0,2 μm pórusméretű szűrővel. Mindkét modul aktív felülete 0,125 m^2 . A beépített nyomásmérőórák, rotaméter és hőmérő a tervezett kísérleti paraméterek beállítását teszik lehetővé a rozsdamentes csővezetékbe épített szelepek segítségével.

Cirkulációs-szakaszos berendezés -3DTA

A belső cirkulációs, laboratóriumi membránszűrő berendezés (Uwatech GmbH., Németország), alkalmas a nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárások mindegyikének (MF, UF, NF vagy RO) megvalósítására, a berendezés magas nyomástűrése miatt. A membránok felülete 0,0156 m^2 . A művelet során a permeátum folyamatosan eltávolítható, de a sűrítményből csak a folyamat leállítása után lehet mintát venni vagy mennyiségét pótolni. A tesztberendezésben a membrán hengerpalást-szerűen helyezkedik el. A szükséges üzemi nyomást külső palackból, reduktoron keresztül bevezetett inert gáz (nitrogén, levegő) biztosítja, a keringtetési térfogatáramot a beépített keringtető szivattyú. A keringtető szivattyú mágnes kuplungos kialakítása miatt a korróziós veszély gyakorlatilag nincs, ezért magas sótartalmú, korrozív közegek tesztelése is lehetséges. A megfelelő térfogatáram a szivattyú jelleggörbe alapján állítható be.

Csőves membránszűrő - Duplo

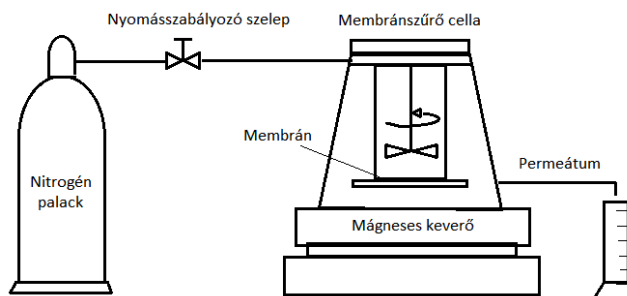
A berendezés egy MICRO 240 (Xylem Co.) csöves konfigurációjú dupla-csőves membrán betétet tartalmazó ($A = 0,024 \text{ m}^2$) egyedi tervezésű és kivitelezésű berendezés. A szétválasztásra szánt oldat egy 10 literes tartályból szivattyú segítségével juttatható a membrán felszínére. A szivattyú bekapcsolása után szelepekkel szabályozható a transzmembrán nyomáskülönbség. A szelepek másik szerepe a recirkulációs térfogatáram beállítása, mely rotaméterről olvasható le. A tartályban levő folyadék hőmérséklete a tartály falába áramoltatott hidegvízzel állítható be, a beépített hőmérő segítségével.

Csőköteges membránszűrő - PCI

Az alapberendezés egy 1,2 mm hosszú, 18 db 1,2 mm átmérőjű rozsdamentes acél csövekből álló csőköteg modul, melyben cserélhetőek a behelyezett membránok. A szétválasztandó oldat a csövek belsejében áramlik, a permeátum pedig a csőkötegfalon át távozik. A torló nyomás változtatásával szabályozható a transzmembrán nyomás értéke, így a berendezés alkalmas a membránszűrés teljes spektrumának elvégzésére. Maximális nyomásérték 7,0 MPa. A nagy nyomás értékeknél fellépő hőmérsékletnövekedés szabályozására egy csőköteges hőcserélő került beépítésre (<http://www.pcimembranes.pl/B1.html>).

Kevertetett membránszűrő berendezés - MILLIPORE-MEUF

Millipore cég, oldószereknek ellenálló, kevertetett mikroszűrő cellája (XF UF 04701), egy olyan szakaszos ultraszűrő laboratóriumi berendezés melynél az alkalmazott nyomáskülönbséget nitrogén gáz biztosítja. Az berendezés oldószer, nyomás és hőmérséklettel szembeni ellenállóságát a boroszilikát üveg tartály és a rozsdamentes acél alkatrészek biztosítják elsősorban. A betáplálási oldal kiindulási térfogata 200 cm³, a holt-térfogat nagysága elhanyagolható (1 cm³), a keverés fordulatszáma a beépített mágneses keverő segítségével könnyen változtatható. A berendezés könnyen tisztítható, egyszerű felépítésű és alkalmas mikro- és ultraszűrési feladatok végrehajtására egyaránt (6. ábra).



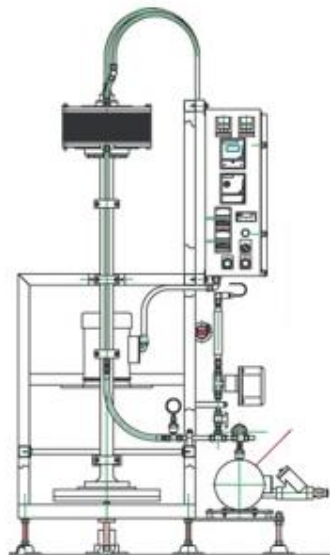
6. ábra: Kevertetett membránszűrő

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389403000633>)

Vibrációs membránszűrő berendezés – VSEP

Vibrációs membránszűrési kísérleteimhez a New Logic International által forgalmazott (503cm² szűrési felület) vibrációs membránszűrő berendezést alkalmaztam (New Logic International, Emeryville, CA, USA). A berendezés lehetővé teszi a kör alakú, síklap membránt tartalmazó modul vízszintes irányú, torziós rúd körüli vibrációs mozgását egy aszinkron hajtómotor segítségével. A berendezésen a frekvencia változtatásával a membránmodul rezgési amplitúdója változtatható. A kísérletek során a fluidum állandó hőmérsékletét egy hozzáépített hűtőrendszer biztosítja.

dc_757_13



Series P50

7. ábra: Vibrációs membránszűrő

(<http://www.wuenschsales.com/products/profile.asp?pid=5231&headerbar=1>)

Alkalmazott membránok

Az alkalmazott membránok főbb jellemzőit az 5. táblázatban foglaltam össze, a későbbi fejezeteknél történő azonosítás érdekében megkülönböztető jelöléseket is megadok a szűrési tartományok jelzésénél.

5. táblázat: A mérések során alkalmazott membránok jellemzői

szűrési tartomány	membrán típusa	alapanyag	konfiguráció	pórusméret/ jell.visszatartás	nyomás MPa	Berendezés	Szeparált alapanyag
MF		Kerámia	Csőves	0,45 µm	0,1-0,3	MF/K1	kréta
	PLBC	Regenerált cellulóz	Síklap		0,45	Millipore - MEUF	tej és húsiipari szennyvíz
	PLCC			3 kDa	savó		
UF	PLGC			5 kDa			Zn - SDS oldat
				10 kDa			
	PW PES	Poliéter-szulfon	Síklap	5 kDa	0,45	Millipore - MEUF	húsiipari szennyvíz
UF1	P3CO100	Poliéter-szulfon	Síklap	100 kDa	0,2	Pellicon Prosc ale	fekete ribiszke lé
UF2	CQ	Regenerált cellulóz	Síklap	30 kDa	0,4	VSEP	édes savó

dc_757_13

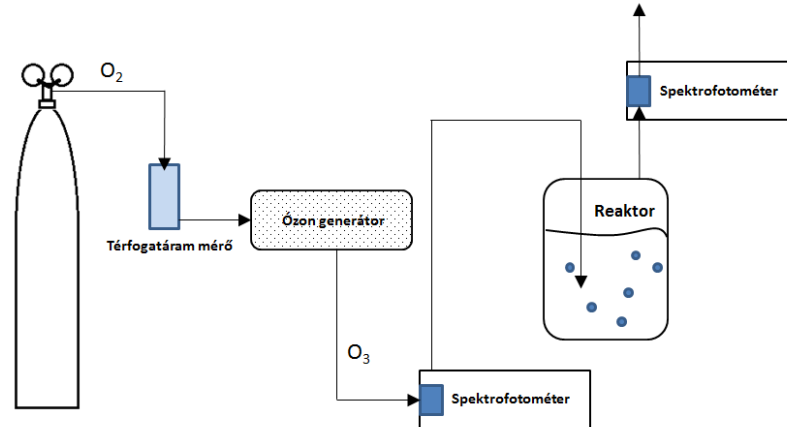
UF3	CQ	Regenerált cellulóz	Síklap	30 kDa	0,4	3DTA	édes savó
NF	NF-270	Poliamid	Csőves	75% CaCl ₂	4	PCI	szennyvíz
NF1	NF-270	Poliamid	Spirálteker cs	94% CaCl ₂	4	Milop ore	pirosribiszke lé
NF2	DL	Kompozit	Síklap	96% MgSO ₄ CaCl ₂	4	3DTA	pirosribiszke lé tejipari szennyvíz sertés hígtrágya
NF3	XN45	Poliamid-urea	Síklap	96% Cukor	2	DDS Lab20	édes savó
NF4	NF-270	Poliamid	Síklap	94,8% MgSO ₄ 240 Da	3	VSEP	tejipari szennyvíz sertés hígtrágya
NF4	PW PES	Poliéter-szulfon	Síklap	7000 Da	0,8	VSEP	tejipari szennyvíz
NF5	DL	Kompozit	Lap			3DTA	sertéshígtrágya
RO1	ACM2	Poliamid	Lap	99,9% NaCl	7	DDS	pirosribiszke lé
RO2	SG	Kompozit	Lap	98,5% NaCl		3DTA	pirosribiszke lé
RO3	AFC80	Poliamid	Csőves	80% NaCl	6	PCI	feketeribiszke lé
RO4	LFC	poliamid	Lap	96,7% NaCl 50Da	7	VSEP	tejipari szennyvíz
RO5	SG	Kompozit	Lap	40 Da		3DTA	sertés hígtrágya

3.3. Ózon kezelés

Az ózonos előkezelés során az ózont oxigénből (Linde, 3.0 oxigénpalack) állítottam elő korona kisüléssel elven működő ózon generátorral (Ozomatic Modular, Wedeco Ltd., Germany). A koronakisülés során, a kisülés közvetlen környezetben lévő gáz ionizálódik, elektromosan vezetővé válik, ún. „hideg plazma” jön létre. A távolabb lévő gázmolekulák eredeti állapotában maradnak. A koronakisülés (vagy csendes kisülés) az elektromos áram egy megjelenési formája, amely normál atmoszferikus nyomású gázokban jön létre, erős, inhomogén elektromos tér jelenlétében. Ha a feszültséggradiens az elektromosan

töltött felület egy pontján meghaladja a gáz ionizációjához szükséges, az adott konkrét körülmények között érvényes értéket, de nem haladja meg, az átütési feszültséget akkor beszélünk koronakisülésről.

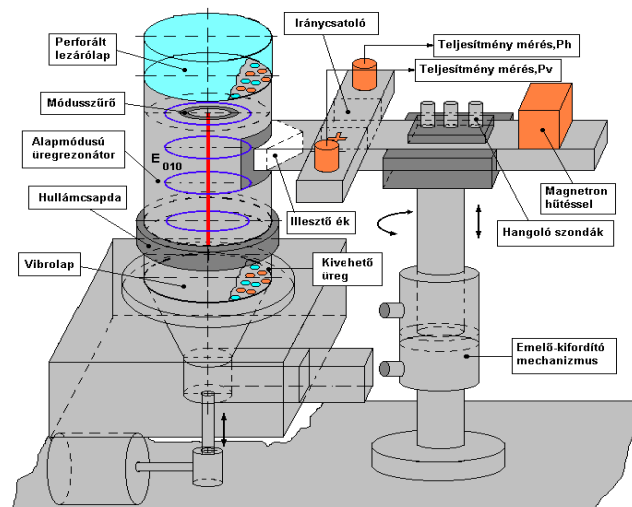
Az ózont folyamatosan buborékolat át egy 6 dm³-es reaktoron. A kezelési idő és a buborékolatott gáz térfogatárama változott a mérések során. A folyadék által elnyelt ózon koncentrációját UV spektrofotométerrel (WPA Lightwave S2000, Németország) határoztam meg úgy, hogy a reaktorba bemenő és kimenő gáz abszorbanciáját mennyiségét átáramlásos küvetta segítségével folyamatosan mértem 254 nm-en, az ózon elnyelési maximumán (8. ábra).



7. ábra: Ózonozás folyamatábrája

3.4. Mikrohullámú berendezés

A mikrohullámú kezeléseket egy változtatható teljesítményű folyamatosan sugározó magnetronnal felszerelt, monomódusú üregrezonátorral rendelkező berendezésben hajtottuk végre. A berendezésben található 2450 MHz frekvenciájú magnetron teljesítménye egy toroid transzformátor segítségével 100-700 W között fokozatmentesen változtatható. A berendezés üregrezonátora a minta cserélhetőségének megkönnyítése céljából két részből állítható össze, a felső rész egy hidraulikus mechanizmussal emelhető, a két rész illesztésénél az elektromágneses sugárzás kijutásának megakadályozására hullámcsapda került beépítésre.



8. ábra: A tápvonal, üregrezonátor és a minta behelyezését lehetővé tevő emelőmechanizmus

dc_757_13

A mérőrendszer működése a következő: a 2,5 GHz-es mikrohullámú energia a H10 terjedést biztosító négyoszlopes csőtápvonalon és a méretezett teflon illesztőeken át jut be az alapmódusú (E010) hengeres üregrezonátorba. Ekkor az elektromos tér (\vec{E}) párhuzamos a henger szimmetriatengelyével, amely nem gerjeszti a hosszanti vizsgálónylásokat, a lezáró perforációt és az anyag könnyű cserélhetőségét is biztosító hullámcsapdát. A méretezett hangoló szondák a csőtápvonal és az üregrezonátor illesztésére szolgálnak, megakadályozva a magnetronra jutó káros visszaverődést. Az iránycsatoló a kereszt alakú méretezett csatolórésen keresztül a terjedési iránytól függően P_h -haladó irányú, illetve P_v -visszavert irányú mikrohullámú teljesítményeket csatol ki a teljesítménymérők szondáira. A mért teljesítménnyel arányos analóg kimenő jelek interfészen keresztül a mérő számítógépre kerülnek. A rendszer 100 W-ól 700 W-ig folyamatosan és szakaszosan változtathatja a magnetron teljesítményét, így érdekesek lehetnek a nagy teljesítménnyel, de rövid idővel illetve a kis teljesítmény szintű és hosszú idejű besugárzások kapott eredményei.

Az üregrezonátor alsó és felső lezárása perforált, a hőkeltés során elpárolgó vízgőz itt tud távozni. Az üregrezonátor egy változtatható teljesítményű ventilátorhoz csatolható, így a levegő kényszeráramlása is biztosítható. A lezáró lemezek perforáció nagyságának megválasztásánál figyelembe kellett venni, hogy a $\lambda/4$ szabadtári hullámhossznál nagyobb átmérők a perforációknál gerjesztést okoznak.

A mikrohullámú kezelések intenzitását a kezelt minta térfogatára vonatkozó magnetron teljesítménnyel jellemeztem, az értékeket Wcm^{-3} egységben adtam meg. Az azonos kísérleti körülmények biztosítása érdekében minden mérésnél 1000 cm^3 térfogatú szuszpenziót kezeltem és a fajlagos kezelési intenzitás alapján választottam meg a magnetron teljesítményét.

A készülékben található 2,45 GHz frekvenciájú magnetron teljesítménye 50-700 W tartományban, a fűtőfeszültség változtatásával fokozatmentesen, előzetes kalibráció alapján beállítható. Impulzus üzemmód esetében továbbá a teljes kezelési idő (τ) mellett figyelembe vettem a magnetron egységnyi időperiódusra eső sugárzási időhányadát (I).

A kezelések során a magnetron teljesítményéből ($P_{\text{magnetron}}$ (W)) és a minta tömegéből (m (g)) számítható fajlagos mikrohullámú teljesítményszintet (MWPL (Wg^{-1})) és a besugárzott mikrohullámú energia értékét (IMWE (Jg^{-1})) változtattam, amelyeket a következő összefüggések segítségével adtam meg:

$$MWPL = \frac{P_{\text{magnetron}}}{m_{\text{min ta}}} \quad [Wg^{-1}] \quad (44)$$

$$IMWE = \frac{P_{\text{magnetron}} \times \tau \times I}{100 \times m_{\text{min ta}}} \quad [Jg^{-1}] \quad (45)$$

τ - teljes kezelési idő (s), I - a magnetron egységnyi időperiódusra eső sugárzási időhányada, $P_{\text{magnetron}}$ - a magnetron teljesítménye (W), $m_{\text{min ta}}$ - a minta tömegéből (g) MWPL - fajlagos mikrohullámú teljesítményszintet (Wg^{-1}), IMWE - a besugárzott mikrohullámú energia értéke (Jg^{-1})

3.5. Enzimes lebontások

3.5.1. Bogyós gyümölcsök enzimes kezelése

A bogyós gyümölcsök ultraszűrését megelőző az enzimes kezeléshez a Panzym Super E (PSE) folyékony ill. Trenolin enzimekészítményt (E.Begerow GmbH & Co., Germany) alkalmaztam $150\text{ cm}^3 - 250\text{ cm}^3 / 100\text{ kg}$

gyümölcsle koncentrációban. Az enzimes lebontás során alkalmazott hőmérséklet és időtartam értékeket a 2. táblázatban összegeztem. A pektinlebontás folyamatát alkoholos (94,2%, alkohol – gyümölcsle arány 1:2) kicsapatás-tesztel ellenőriztem, majd ezt követően hőkezeléssel, 85°C-on, történt az enzim inaktiváció.

A Panzym Super E egy olyan hatásos enzimkoncentrátum, melyet speciális pektináz enzimekből készítettek, 3000 pektin egység cm^{-3} lebontási értékkel. Az enzim komplexet *Aspergillus niger*ből nyerték, az enzimkomplexben a pektináz mellett hemicelluláz, celluláz, arabináz is található.

Szintén Panzyme Super E enzimkészítményt alkalmaztuk a reverz ozmózist megelőző pektinlebontásoknál 8 $\text{cm}^3/20\text{kg}$ gyümölcsle koncentrációban, illetve a Trenolin enzimmel is végeztünk vizsgálatokat, megegyező koncentrációban adagolva. A pektináz és a celluláz enzimek, szűrésre kifejtett hatásának, összehasonlító vizsgálata esetében a feketeribizli levét *Aspergillus aculeatus*ból nyert pektináz (Sigma Aldrich, 9500 Ucm^{-3}) enzimkomplexxel, ill. *Aspergillus niger*ből kinyert cellobiáz bontó enzimkomplexxel (Novozyme, Sigma Aldrich enzyme complex, 200 Ucm^{-3}) végeztük.

3.5.2. Anaerob lebontási teszt – biogáz termelés vizsgálata

Az anaerob lebontási teszthez folyamatosan kevertetett laboratóriumi reaktort alkalmaztam, mely Oxitop C (WTW Inc.) barometrikus mérőfejjel volt felszerelve. A lebontás mezofil körülmények között, 35 ± 0,2°C-on 30 napon keresztül történt. A biogáz termelés szakaszos üzemmódban, pH 7,2 értéken került kivitelezésre. A kettős minta beállítások egyike KOH-t tartalmazott, így a keletkező CO_2 megkötésével a biogáz CO_2 -mentes részaránya mérhetővé vált. Az alkalmazott inokulumot egy működő szennyvíztisztító üzem biológiai tisztító telepéről kaptam, inkubációt követően 10 m/m %-ban adagoltam a rendszerhez. A termelő biogáz nyomásából a normál térfogatra számított mennyiségét az alkalmazott szubsztrát szárazanyagtartalmára vonatkoztatva adtam meg.

3.6. Analitikai módszerek

A műveleti paraméterek hatásának kimutatásához alkalmazott analitikai módszerek bemutatásánál a praktikus rövidegre törekedtem. A legfontosabb jellemzők és mérési alapelvek bemutatását követően csak azokban az esetekben ismertetek néhány speciális részletet, ha az alapvetően fontos a mért adat felhasználásának szempontjából.

Tej-analizátor - Bentley

A tejipari minták fő összetevőinek mennyisége a Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Kar Élelmiszermérnöki Intézetében került meghatározásra Bentley 150 Infrared Milk Analyzer (Bentley Instruments, Inc., Chaska, Minnesota, USA) tej-analizátorral. A műszer az összes N-tartalomból számított fehérje, a valódi tejfehérje, tejcukor és szárazanyag mérésére alkalmas. A készülék a középső infravörös elektromágneses sugárzás (2-15 μm hullámhossz) tartományban, ismert abszorpciós csúccsal rendelkező szerves molekulák mennyiségi meghatározására képes.

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 Checklt fotométer, Németország) használtam és a DIN ISO 15705: 2003-01 vizsgálati módszer szerint mértem.

dc_757_13

A palackokban képződő szén-dioxid megkötésére túltelített kálium-hidroxid oldatot használtam, a nitrifikáció gátlása érdekében pedig nitrifikációs inhibitor (n-allylthiurea $12 \mu\text{mol dm}^{-3}$ koncentrációban). A mérések összehasonlíthatósága miatt a lebontáshoz BOD Seed (Cole Parmer, USA) típusú standard mikrobakészítményt használtam.

Biológiai oxigénigény meghatározása

Biológiai, több közleményben biokémiai oxigénigény (*BOI*), a vízben lévő szerves anyagnak mikroorganizmusok (aerob mikroorganizmusok) által történő, biokémiai oxidálásához szükséges oldott, molekuláris oxigén mennyiségét adja meg adott időintervallumra vonatkozóan (5 vagy 21 nap), állandó hőmérsékleten (leggyakrabban 20°C).

A minták biológiai oxigénigényének meghatározásához respirometriás BOI mérőt (BOI OxiDirect, Lovibond, Németország) használtam *APHA* (American Public Health Association) standard 5210D módszer alapján. A készülék állandó hőmérsékletét egy termosztát szekrény biztosította ($20 \pm 1^{\circ}\text{C}$). Az eredményeket a készülék napra lebontva mg dm^{-3} egységben adja meg.

Vezetőképesség- és pH meghatározása

A vezetőképesség és a pH meghatározása (Model 20, Denver Instruments and Consort C535 SK10B cellás elektród, Belgium) multiméterrel történt.

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 tömegvesztést.

Cink-tartalom meghatározás

A cink meghatározása atomabszorpciós spektroszkópiával történt (Perkin Elmer 4100). A mintákat levegő/acetilén lángba atomizáltuk 2300°C -on. Az analíziseket, Na/K üreges katódlámpával 589 nm-en végeztük (SFS 3047 és SFS 3044 módszer).

Pektin-tartalom meghatározás

A pektin-tartalmat az m-hidroxidifenilrel való színreakció alapján fotometriás módszerrel 520 nm-en mértem. Az eredményeket galakturonsav egységekben kifejezve adtam meg (Wang, 2007).

Nátrium-dodecil-szulfát-tartalom meghatározás

A Nátrium-dodecil-szulfát (SDS) meghatározását teljes szervesszéntartalom 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). (Az alkalmazott hőmérsékletprogram: 40°C 2 perc, majd $50^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel 120°C -ra, tartási idő 2 perc (García és mtsi., 2009). A mérés során a detektor hőmérséklete 250°C , a vivőgáz hélium és a nyomás értéke pedig: $7,51 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.

CL80 detergens meghatározás

A CL80 detergens mennyiségét a foszfor-molibdentátek színreakción alapuló UV spektrofotometriás módszerrel (WPA Lightwave S2000, Németország) határoztam meg kalibráció után 654nm-en (Clesceri és mtsi., 1989).

Anthocianin tartalom mérése

A minták antocianin és flavonol tartalmát HPLC kromatográfiával mértük (Agilent 1100 series), DAD és MSD detektorral, Hypersil ODS oszloppal, acetonitril és hangyasav oldószerekkel.

Teljes szerves-szén tartalom - TOC

A teljes szerves eredetű széntartalom hordozható Sievers 900 típusú, membrán vezetőképességmérő detektorral (GE Analytical Instruments, USA) analizátorral került meghatározásra.

Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket (SEM) Hitachi S-4700 mező kibocsátású berendezéssel készítettük. A berendezést 10 kV gyorsító feszültséggel, ultra-érzékeny felbontással működtettük. A felvételek 250 és 10000 szeres nagyítással készültek.

3.7. Statisztikai alkalmazások

A statisztikai elemzéseket különböző statisztikai programok és módszerek segítségével végeztem el. A Statistica release 8 (StatSoft, Inc., USA) programcsomag alkalmazása mellett, elsősorban a variancia analízisekhez, az ANOVA programot használtam. Az ANOVA alkalmazásához szükséges feltételek az adatok normális eloszlása és a szórások egyezése. Ezen feltételek közül a normális eloszlásra vonatkozó feltételek ellenőrzését Shapiro-Wilk teszttel, a szórások egyezésére vonatkozó feltétel pedig a Cochran teszttel végeztem. Azokban az esetekben pedig, amikor a műveleti paraméterek optimalálásának meghatározása volt a cél, a MODDE 8 válasz-felület statisztikai elemző módszert alkalmaztam.

4. Vizsgálati eredmények, adatfeldolgozás

Téziseim bizonyításául szolgáló eredményeim bemutatását, értékelését három nagy csoportra bontva teszem. Az első csoportba tartoznak azok a munkák, melyek esetében a hulladék- és melléktermékek feldolgozásánál, hasznosításánál a membránszeparációval, ill. a membránszeparációs eljárás ellenállás értékeinek csökkentését célzó, kombinált membránszeparációs eljárások alkalmazásával függenek össze.

A második fejezetbe csoportosítottam azokat a tudományos vizsgálatokat és eredményeket, melyekben a mikrohullámú energiaközlés tölt be meghatározó szerepet a hasznosítási eljárásokban.

A harmadik alfejezetbe pedig azokat a kísérleti eredményeimet fogalom össze, melyek a hulladékok, melléktermékek teljeskörű feldolgozását célozták meg.

4.1. Kombinált membránszeparációs eljárások

Az mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés és reverz ozmózis már régen ismert és alkalmazott eljárás a termékek gyártásánál, de a hulladék- és melléktermék feldolgozásnál is kezd egyre elterjedtebbé válni. A membránszűrés alkalmazásának legnagyobb gátja a fluxus csökkenését okozó ellenállás értékének folyamatos növekedése a szeparáció során. Tudományos munkáimban elsősorban az ellenállás csökkenését szolgáló, különböző előkezelési módszerek és technikák alkalmazási lehetőségét és azoknak a membránszűrésre kifejtett hatását vizsgáltam mind a hosszabb idejű, mind a nagyobb szűrés sebességű szeparációk érdekében.

4.1.1. Enzimes előkezelés hatásának vizsgálata

A membránszeparációs eljárásokat mind a főtermék gyártása (gyümölcsle), mind a melléktermék (extraktumok) hasznosítása szempontjából alkalmaztam. Vizsgáltam a különböző enzimes előkezelések mellett a többi műveleti paraméter – hőmérséklet, nyomáskülönbség, recirkulációs térfogatáram – hatását is a térfogatáram sűrűség (fluxus) illetve a visszatartás értékére vonatkoztatva.

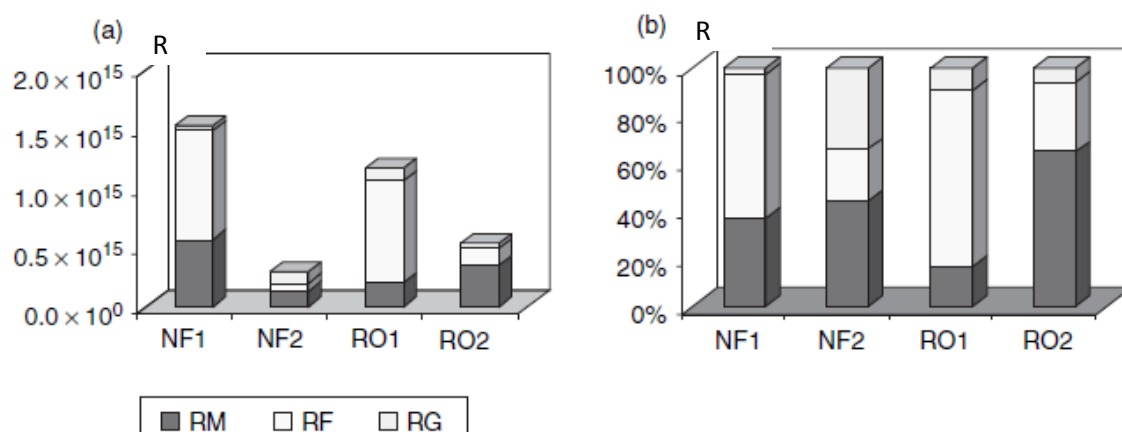
4.1.1.1. Gyümölcslevek besűritése

Pirosribiszke (*Ribes rubrum*) energiatakarékos, teljes körű feldolgozása során a törkölyből történő pektin kinyerés határfokát kívántam megnövelni az extraktum besűritésével. A sűritési műveletet nanoszűréssel és reverz ozmózissal végeztem, mindkét esetben egy-egy poliamid (NF1, RO1), ill. kompozit alapú membránnal (NF2, RO2) mind magának a szeparációs módszernek, mind pedig a membrán típusának tesztelése céljából.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a kompozit alapú membránok négyszer nagyobb átlagos fluxust eredményeztek azonos hőmérséklet, nyomáskülönbség és recirkulációs térfogatáram mellett, mint a poliamid alapú membránok, jóllehet a NaCl-ra ill. a CaCl₂-ra vonatkoztatott visszatartási értékeik közel megegyeztek: poliamid membránoknál. 99,9 illetve 94%; kompozit membránoknál: 98,5 illetve 96% volt a visszatartási az érték (SP1).

Az eredmények alapján az is igazolást nyert, hogy a pirosribiszke extraktum besűritése esetében kompozit alapú és a poliamid alapú membránoknál, a sorba kapcsolt ellenállás modell segítségével számított ellenállás értékek között a legnagyobb különbség, az eltömődési ellenállásoknál mutatható ki, míg a gélréteg

ellenállások közel azonos nagyságúak. Az eltömődési ellenállás értékei lényegesen kisebbek a kompozit alapú membránoknál, mint a poliamid membránoknál számított érték (10. ábra)



10. ábra: Ellenállások (R) abszolút értékei és százalékos megoszlása pirosribiszke extaktum nanoszűrési (NF) és reverz ozmózis (RO) szeparációja esetében (SP1)

(RM – membrán ellenállás, RF – eltömődési ellenállás, RG – gélréteg ellenállás, az 1 – poliamid membrán, 2 – kompozit membrán)

Nem egy híg extraktum, hanem a préseléssel nyert gyümölcslével, pl. a fekete ribizlivel kapcsolatos szakirodalomban a mikroszűréssel történő tisztításra, (Castano és mtsi., 2007; Jorgensen 2003) és nanoszűréssel történő sűrítésre egyaránt találunk példát (Bánvölgyi és mtsi., 2006). A flavonokban gazdag gyümölcslévek ultraszűréssel történő részleges és reverz ozmózissal történő teljes koncentráálásának vizsgálatára azonban nagyon kevés példát közöl a szakirodalom.

Kísérleti munkámban ezeket az alkalmazási lehetőségeket vizsgáltam meg, és ezzel párhuzamosan azt, hogy milyen különbségek tapasztalhatók a membránszűrési jellemzőkben, ha nem extraktumot, tehát egy meglehetősen híg ($4,2^\circ\text{Bx}$), kevés polimer molekulát tartalmazó oldatot, hanem magát az eredeti gyümölcslévet ($16,1^\circ\text{Bx}$) sűrítjük poliamid alapanyagú, csöves elrendezésű (PCI) fordított ozmózis membránnal (RO3).

Eredményeim azt mutatták, hogy a gyümölcslé szeparálásánál az eltömődési ellenállás elveszti meghatározó szerepét, és a gélréteg ellenállás veszi át azt (SP2), ám a fluxus értékek jelentősen lecsökkennek.

A gélréteg kialakulásáért feltételezetten felelős pektin lebontása érdekében enzim előkezelést alkalmaztam, amitől a besűrítési hatékonyságának és a fluxus értékének növekedését vártam. A lebontás eredményeként a pektin vízkötő és konzisztencia növelő, azaz áramoltathatóságot csökkentő szerepe kisebb lesz a folyamat során, nagyobb permeátum hozamra és nagyobb szűrési sebességre számíthatunk. Az enzimkezelés módját és az alkalmazott enzimeket a 3.5.1. fejezetben adom meg.

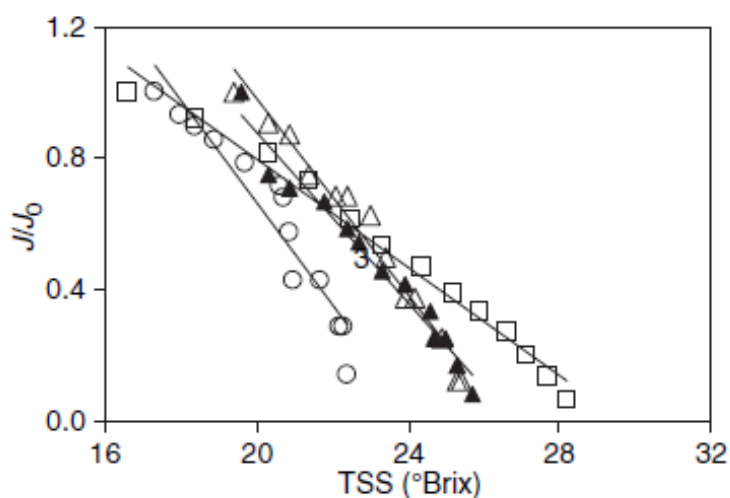
Mérési eredményeinkből (7. táblázat) egyértelműen kimutatható, hogy a gyümölcsléveknél alkalmazott enzimkezelés hatására jelentősen lecsökken a gélréteg ellenállás értéke, míg az eltömődési ellenállás értékének csökkenése csak a Panzyme Super E pektin bontó enzim-komplex (PSE) alkalmazásával érhető el, a Trenolin Rot DF pektinbontó enzim esetében nem mutatható ki jelentős változás.

dc_757_13

7. táblázat: Enzimmel kezelt gyümölcsle minták membránszűrési ellenállás értékei (SP2)

Minta	Membrán ellenállás		Eltömődési ellenállás		Gélréteg ellenállás		Teljes ellenállás	
	$\times 10^{-14} \text{ m}^{-1}$	%	$\times 10^{-14} \text{ m}^{-1}$	%	$\times 10^{-14} \text{ m}^{-1}$	%	$\times 10^{-14} \text{ m}^{-1}$	%
Kezeletlen gyümölcslé	2,92	41,9	0,199	2,9	3,85	55,3	6,97	100
PSE enzim 25°C, 12h	2,92	58,3	0,11	2,5	1,96	39,2	5,02	100
Trenolin enzim 6°C 4 nap	2,9	66,1	0,15	3,6	1,33	30,3	4,41	100
Trenolin enzim 25 °C 1 nap	2,9	50,4	0,19	3,4	2,67	46,2	5,79	100

A gyümölcslé magas glükóz tartalma a sűrítés során tovább növeli a membrán két oldala közötti ozmózisnyomás különbséget, ami csökkenti a transzmembrán nyomás által kifejtett hajtóerőt. Így az amúgy is alacsony fluxus értékeket tovább csökkenti, vagyis csökkenti a relatív fluxus értékeket.



11. ábra: Relatív fluxus értékek a minták oldható szárazanyagtartalmának (TSS) függvényében

(□ – PSE enzim 12 óra, 25°C, Δ - Trenolin enzim 1 nap, 25°C, o – kontroll, ▲ – Trenolin enzim 4 nap, 6°C)

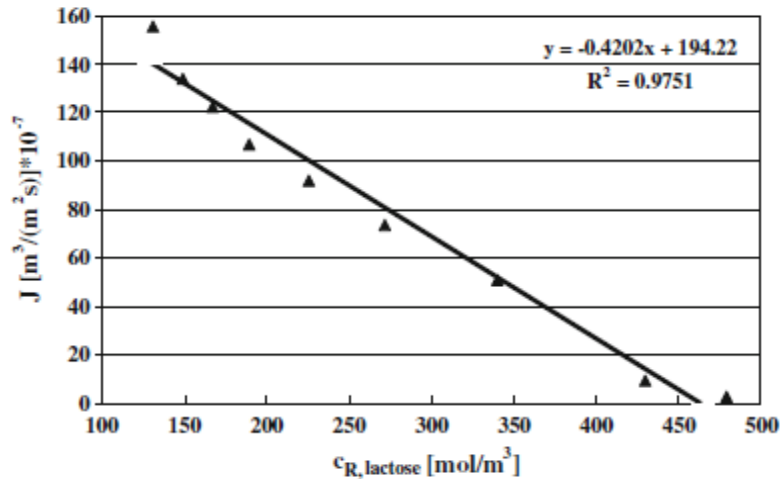
Ez a koncentrációpolarizációs hatás jól kifejezhető a koncentrációpolarizációs együttható értékével. A koncentrációpolarizációs együttható meghatározásának menetét a nanoszűréssel (NF3) végzett édes savó besűrítési kísérletek modellezésével mutatom be, a 2.1.2 fejezetben leírt ozmózis nyomás modell alapján (SP3).

A számított fluxus a (30) összefüggéssel határozható meg, amennyiben az ozmózisnyomás értéke nem elhanyagolható. A membrán két oldalán, a koncentráció különbségből származó ozmózisnyomás különbség a van't Hoff törvényből számítható (31), ám mivel a permeátum oldali koncentráció még a

dc_757_13

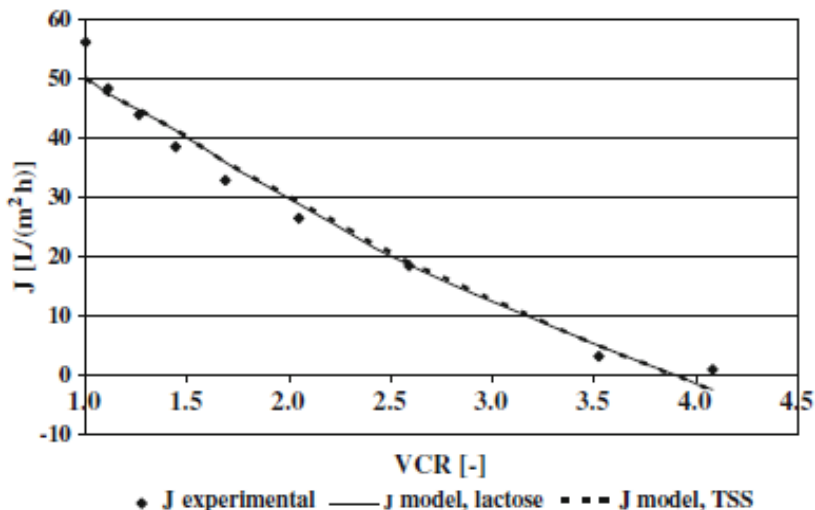
nanoszűrés esetében is nagyságrendekkel kisebb, mint a koncentrációmoldali, ezért elhanyagolható az értéke.

A Mulder (1996) által bevezetett koncentrációpolarizációs együttható $\beta = \frac{c_M}{c_R}$ segítségével az ozmózisnyomást meghatározó összefüggés egyszerűsödik (32). Ezt visszavezetve a fluxust kifejező (30) egyenletbe, lineáris összefüggéshez jutunk (33), amelynek iránytangenséből a koncentrációpolarizációs index meghatározható (12. ábra).



12. ábra: A fluxus értéke a retentátum tejcukor koncentrációjának (c_R) függvényében

A koncentrációpolarizációs együttható értéke a tejsavó szeparálásánál 1,68, vagyis a membrán felszínén a laktóz koncentrációja 1,68-szor nagyobb, mint az retentátum oldali oldat főtömegében. A vizsgálatot a teljes oldott szárazanyag koncentrációjának felhasználásával is elvégezve ugyan ezen eredményhez jutottam (SP3).

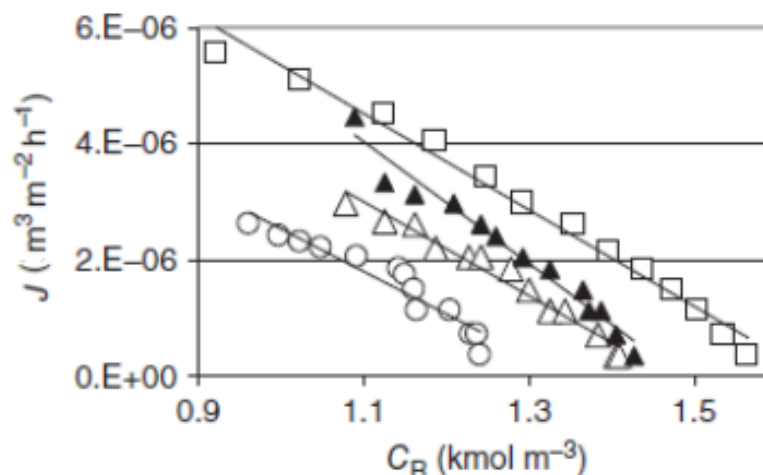


13. ábra: A mért (J experimental), a laktózra alkotott (J model lactose) és a teljes szárazanyagtartalomra (Jmodel, TSS) alkotott modellel számított fluxus értékek a besűrítési arány függvényében.

dc_757_13

Mérések és számítások is igazolták egyrészt az alkalmazott modell helyességét (13. ábra), másrészt azt a feltevést, miszerint a komponenstranszport folyamatát alapvetően a tejcukor mennyisége határozza meg, vagyis beigazolódott a feltevés, miszerint a tejsavó nanoszűrőssel végzett szeparációjánál az ozmózisnyomásért felelős komponens a tejcukor (SP3).

A gyümölcslelésűritéseknél alkalmazott, ozmózis nyomás modell alapján számított, koncentrációpolarizációs együttható értékei is azt támasztották alá, hogy membrános művelet során igen jelentős a koncentrációpolarizációs hatás. A legnagyobb koncentrációpolarizációs index, a kezeletlen, kontroll mintáknál adódott, míg a koncentrációpolarizáció legkisebb értékét a PSE enzimmel kezelt, a legjobban szeparálható mintáknál tapasztaltuk (SP2), de minden ezimkezelés 30 % (PSE) ill. 20 % körüli csökkenést okozott a koncentrációpolarizációs index értékében (8. táblázat).



14. ábra: Gyümölcslé minták fluxus értékei a retentátum koncentrációjának (c_R) függvényében.

(□ – PSE enzim 12 óra, 25 °C, Δ - Trenolin enzim 1 nap, 25°C, ○ – kontroll, ▲ – Trenolin enzim 4 nap, 6°C)

8. táblázat: Különböző módon enzimmel előkezelt gyümölcslé minták koncentrációpolarizáció értékei

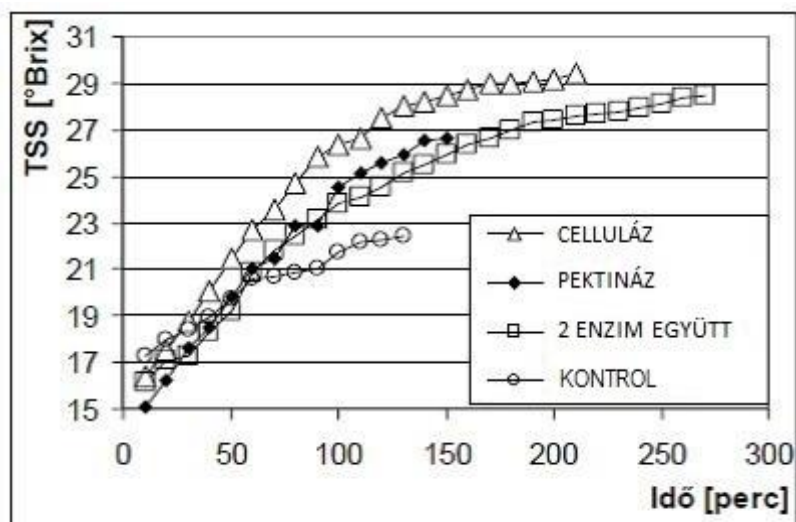
Minta	Illesztett függvény	Determinációs együttható	Koncentrációpolarizációs index β
Kontroll	$-7,25 \cdot 10^{-6} x + 9,87 \cdot 10^{-6}$	0,910	2,035
PSE enzim 25°C 12 óra	$-8,21 \cdot 10^{-6} x + 1,36 \cdot 10^{-5}$	0,984	1,467
Trenonin enzim 4 nap 6 °C	$-1,04 \cdot 10^{-5} x + 1,54 \cdot 10^{-5}$	0,969	1,627
Trenolin enzim 1 nap 25 °C	$-7,97 \cdot 10^{-6} x + 1,18 \cdot 10^{-5}$	0,972	1,640

A 8. táblázatban közölt „illesztett függvények” meredeksége arra utal, hogy milyen intenzitással, sebességgel növekszik az összes ellenállás a művelet során, a tengelymetszet pedig arra utal, hogy mekkora az összes ellenállás értéke a kezdeti időpillanatban. A nagyobb tengelymetszet értékek kisebb kezdeti

dc_757_13

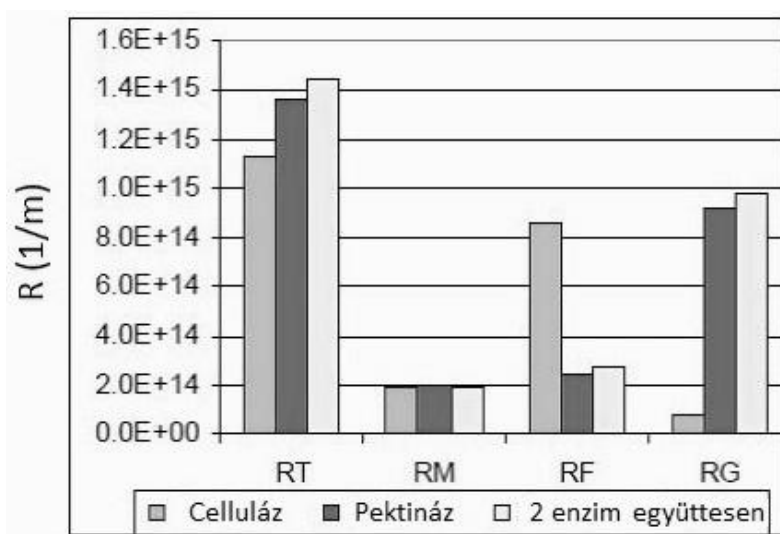
ellenállás értéket takarnak, jól bizonyítva az enzimes lebontás sikerességét. A meredekség értékek pedig a PSE enzimkezelés előnyét mutatják a másik két, enzimes kezelési módszerhez viszonyítva.

A pektinbontó enzimek mellett a cellulózbontó enzimek hatását is vizsgáltam a feketeribiszke lé reverz ozmózissal (RO1 és RO3) történő besűrítésénél. A Novozym, cellulózbontó enzim hatására a fluxus értékek növekedtek mind a kontroll, mind a pektinbontó enzimmel előkezelt gyümölcslevekhez viszonyítva, és az azonos körülmények között, azonos ideig végzett sűrítés során a cellulózbontó enzimmel kezelt mintákat 28 °Brix fokra, a pektinázzal kezelt mintát 26 °Brix fokra, míg a kontroll mintákat csupán 22 °Brix fokra sikerült sűríteni (15. ábra) azonos műveleti idő alatt (SP4).



15. ábra: Az oldható szárazanyagtartalom (TSS) változása az idő függvényében különböző enzimekkel előkezelt feketeribiszke lé RO sűrítése esetében

A cellulózbontó enzim erőteljesebb működését igazolja az is, hogy a membránszeparációs ellenállás értéke ezeknél a mintáknál lényegesen kisebbnek adódott, mint a másik két enzimkezelt minta esetében (16. ábra).



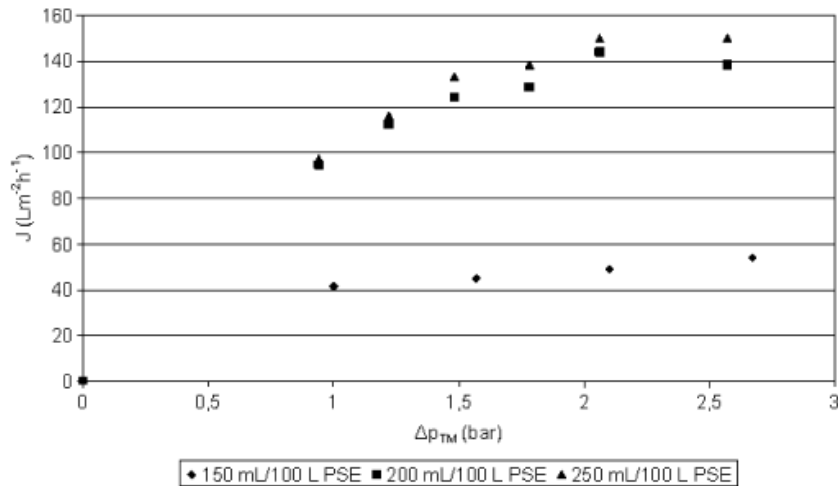
16. ábra: A teljes- (RT), a membrán- (RM), az eltömődési- (RF) és a gél réteg (RG) ellenállási értékei az pektináz és celluláz enzimmel előkezelt mintáknál.

dc_757_13

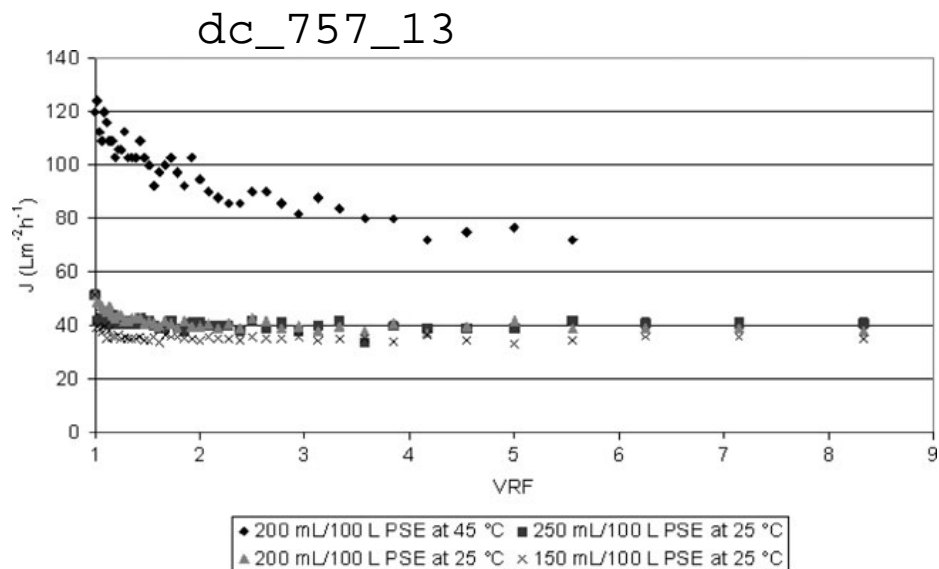
A celluláz enzim erősebb bontási hatékonyságát, és az eltérő lebontási mechanizmusát az is alátámasztja, hogy a teljes ellenállást felépítő részellenállások közül az eltömődési ellenállás adódott nagyobbak a gélréteg ellenálláshoz viszonyítva, tehát a kisméretű, kis móltömegű molekulák mennyisége jelentősen megnövekedett. A pektináz enzim alkalmazása esetén ez a tendencia nem volt tapasztalható, a legjelentősebb ellenállás komponens a gélréteg ellenállás maradt (SP4).

A cellulózbontó enzim-komplex alkalmazásánál tapasztalt gélréteg ellenállás csökkenésének és az eltömődési ellenállás növekedésének magyarázata, hogy a gyümölcsök sejtfal struktúrájának felépítésében jelentős cellulóz és hemicellulóz meghatározóbb a membránszűrés szempontjából, mint a pektinek. A gyümölcslébe kerülő sejtfal eredetű cellulóz mikrofibrillumok a gélréteg felépítésében jelentős szerepet játszanak, mert megbontásukkal ez a szerkezet jelentősen gyengül, a gélréteg ellenállás csökken, és az eltömődési ellenállás megnövekedése bizonyítja a kisebb molekulatömegű komponensek, feltehetőleg a cellulóz lebontásából származó kisebb molekulatömegű komponensek megjelenését.

A feketeribiszke lé ultraszűréssel (UF1) történő szeparálását megelőzően is célszerűnek látszott enzimes előkezelést alkalmazni. Az alkalmazott enzim ebben az esetben is Panzym Super E (PSE), vagyis pektinbontó enzimmészítmény volt.



17. ábra: A permeátum fluxus a transzmembrán nyomás függvényében feketeribiszke lé ultraszűrésénél, eltérő mennyiségben adagolt enzimmennyiség (PSE) esetében



18. ábra: Eltérő enzimmennyiséggel (PSE) előkezelt és eltérő hőmérsékleten szeparált gyümölcsle fluxusai a besűrítési arány (VRF) függvényében

A 17. és 18. ábrákon bemutatott eredmények összevetésével megállapíthatjuk, hogy a szeparációs hőmérséklet lényegesen nagyobb hatással van a fluxus értékére, mint az enzimmennyiségének változtatása. Jelentős különbséget jelent az is, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten végzett enzim előkezelést követő membránszeparáció fluxus értéke gyakorlatilag, a kilences sűrítési arányig folytatott művelet során változatlan, míg a magasabb hőmérsékleten végzett enzimbontást követő membránművelet fluxusa jelentős és rohamos csökkenést mutat nagyobb abszolút értéke mellett. Ennek magyarázata az enzim bontások folyamán keletkező termékek eltérő tulajdonságából adódik. A magasabb hőmérsékleten végzett enzimbontás gyorsabban megy végbe, intenzívebb, tehát a termékek rövidebb polimerek, esetleg monomerekig is lejátszódik. Ezért tapasztalható a nagyobb fluxus érték, de a kisebb molekulatömegű komponensek nagyobb eltömődési ellenállás növekedést okoznak. Ez a magyarázata a fluxus érték rohamos csökkenésének, hiszen a membrán kapillárisainak falára abszorbeálódó anyagok okozta pórusetömődés akkor fordul elő, ha az eltömítő anyag mérete közel azonos a kapilláris méretével (Meng, 2009).

Az enzimkezelt gyümölcsle permeátumának teljes antocianin tartalma átlagosan az $1018,9 \text{ mgdm}^{-3}$ értékről $1096,6 \text{ mgdm}^{-3}$ értékre növekedett, bár ez a növekedés nem mondható szignifikánsnak ($F=1.73$, $p=0.25$), de mindenképpen összefüggésbe hozható az alkalmazott pektinbontó enzim kezelésével, ahogy azt Landbo és Meyer (2004) valamint Buchert és munkatársai (2005) is publikálták. Az enzim előkezelésnek, a fluxust növelő hatáson túl, rendkívül jelentős a flavonoknak, kisebb mértékben az antocianinoknak a komplex biológiai struktúrákból történő felszabadítására kifejtett hatása is (SP5).

4.1.2. Élelmiszeripari szennyvizek, melléktermékek membránszeparációja

Sok tudományos munka állítja, hogy a membrántechnika alkalmazása nagyon ígéretes módszer lehet a tejipari szennyvizek tisztítási technológiájában (Vourch és mtsi., 2008). Néhány munka pedig azt bizonyítja, hogy az NF és RO lehetnek azok a módszerek melyek alkalmasak a szennyvíz kezelésére és segítségével a kívánt határértékek elérhetőek (Balannec és mtsi., 2002; Luo és mtsi., 2011). A koncentrátum fázisból, kicsapatással takarmány nyerhető (Dyrset és mtsi., 1998), vagy felhasználható a biogáz anaerob fermentációjánál (Mohan mtsi., 2008).

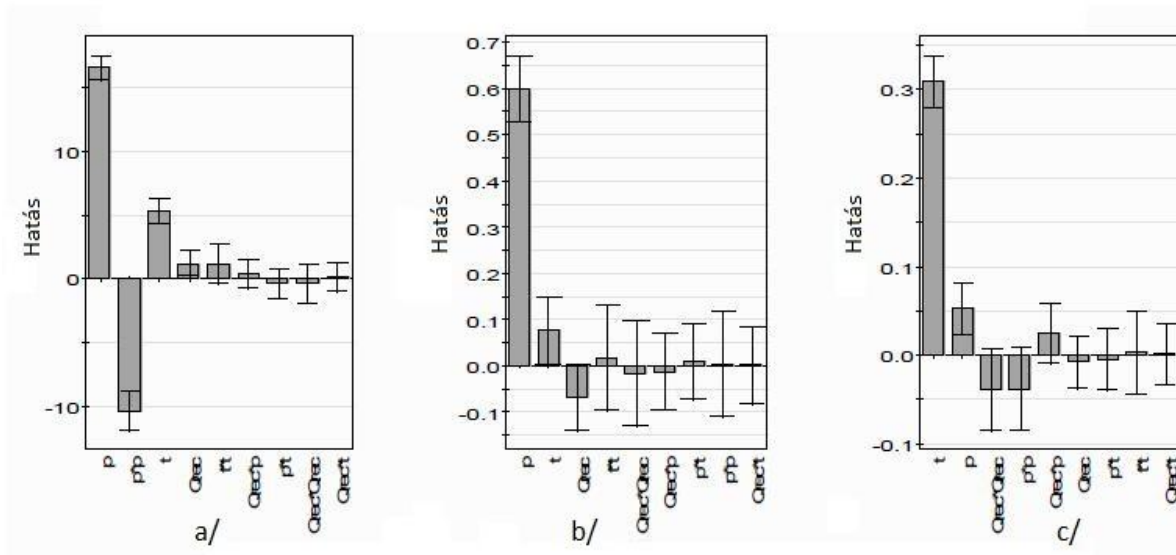
4.1.2.1. Húsipari eredetű szennyvíz membránseparációjának modellezése

Szerves anyagokban igen gazdag húsipari szennyvíz, teljeskörű hasznosítási lehetőségeit vizsgáltam meg. Az alkalmazott feldolgozási technológia lényeges eleme a membránseparáció, amelynek permeátum frakciója technikai vízként, mosóvízként, öntözővízként hasznosítható, koncentrátuma pedig hígtrágyázáshoz, ill. biogáz termeléshez alkalmazható.

Kísérleteimben a membránseparáció modellezését, adott szennyvízre vonatkoztatott optimum paraméterek meghatározását tűztem ki célul, melyek megfelelő alapot szolgáltatnak egy kisüzemi berendezés tervezéséhez; illetve megvizsgáltam a koncentrátum biogáz termelő képességét.

Húsipari szennyvíz (szennyvíz (a)) esetében, a reverz ozmózissal (RO6) történő szeparálás modellezéséhez; a visszatartás értékére, a teljes ellenállás és a polarizációs réteg ellenállás értékére valamint a permeátum fluxusra vonatkoztatott optimális műveleti paraméterértékek meghatározásához, a MODDE 8.0 statisztikai szoftvert használtam.

A modellezés és az optimalizálás során alkalmazott faktorok értékei és szintjei: nyomás – p (0,25-0,45MPa), recirkulációs térfogatáram – q_{rec} (600-1000 dm³m⁻²h⁻¹), hőmérséklet – t (30, 40°C), a modell illesztése többszörös MULTIPLIED lineáris regresszióval történt (SP7).



19. ábra: A vizsgált faktorok és interakcióik hatásai
a) permeátum fluxusára, b) teljes ellenállás értékére, c) polarizációs réteg ellenállására
(p-nyomás, t-hőmérséklet, Q_{rec} -recirkulációs térfogatáram)

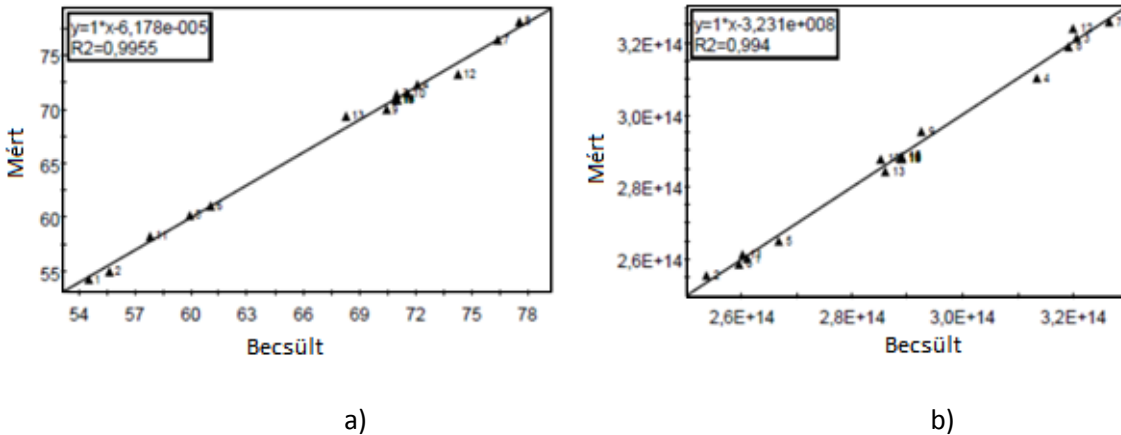
Mérési eredményekből jól látható, hogy a fluxus értékének optimalizálásához egyértelműen alkalmas a válaszparaméterekre alapuló modellezés. A nyomás növelésével növekszik a fluxus értéke is, de a teljes ellenállás értéke is. A hőmérséklet és a recirkulációs térfogatáram értékének növelésével a fluxus értékének növekedését, a teljes ellenállás értékének viszont a csökkenését tudjuk elérni.

$$J_p = 71,02 + 8,25p + 0,56q_{rec} + 2,71t - 4,98p^2 \quad (43)$$

$$R_t = 2,90 \cdot 10^{14} + 2,98 \cdot 10^{13}p - 3,65 \cdot 10^{12}q_{rec} - 3,95 \cdot 10^{12}t + 3,10 \cdot 10^{10}p^2 \quad (44)$$

dc_757_13

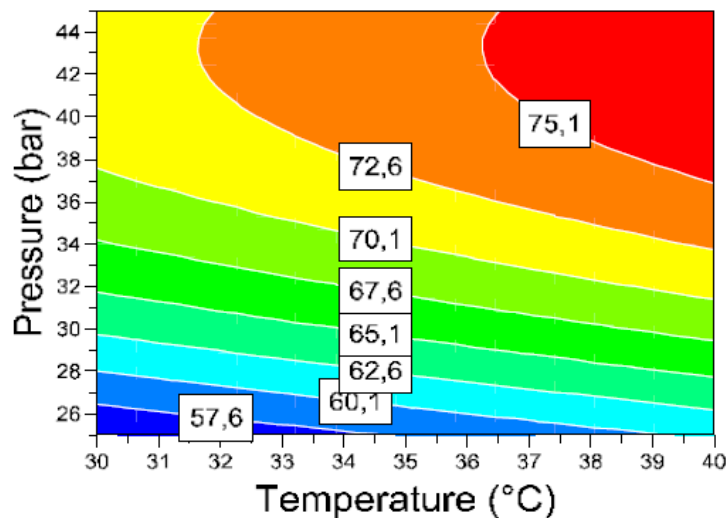
A modell becsült értékei jó egyezést adtak a mért értékekkel, amit a determinációs együttható magas, 0,9955 ill. 0,994 értékei is jól mutatnak, (az első a fluxus értékek, a második az ellenállás értékekre vonatkozik).



20. ábra: A becsült és a mért értékek a fluxus (a) és a teljes ellenállás (b) értékeinek esetében

A modell illesztési megfelelősége a fluxus és az ellenállásra vonatkoztatva 0,991 ill. 0,998. Ezek az értékek mutatják a model kiváló becslési erélyét. Az ismételhetőség 99,9 % fölötti értéknek adódott.

A válasz-felület módszer adatai alapján látható, hogy a permeátum fluxusra a nyomás és hőmérséklet bír meghatározó hatással. Az alkalmazott nyomás és az ozmózisnyomás különbsége csökken a besűrítés folyamán, ezért egy nem-lineáris összefüggéshez jutottunk a fluxus és a nyomás összefüggésének vizsgálata során.



21. ábra: A nyomás (pressure) és a hőmérséklet (temperature) kombinált hatása a permeátum fluxusára

Ezt a nem lineáris korrelációt erősíti a membrán felszínén kialakuló, fokozatosan növekvő határreteg által okozott, a koncentrációpolarizációsréteg irányából a betáplált oldat főtömegének irányába mutató diffúzió is. A hőmérséklet növelésével az oldat viszkozitása csökken, amely így nagyobb fluxus értékeket eredményez, és a hőmérséklet növelése a hajtóerőt csökkentő ozmózis nyomás csökkenését idézi elő. Az alkalmazott nyomáskülönbség értékének 2,5 MPa-ról 4,5 MPa-ra történő emelése ugyan 17 % ellenállás érték növekedést okoz, de ezt a hatást ellensúlyozhatjuk magasabb hőmérséklet és/vagy nagyobb recirkulációs térfogatáram alkalmazásával. A modellenél és a gyakorlati méréseknél tapasztalt, a nyomás

növelésének a fluxusra és az ellenállásra kifejtett antagonisztikus hatása a koncentrációpolarizációs réteg szerkezetének megváltozásával magyarázható (Agashichev, 2004).

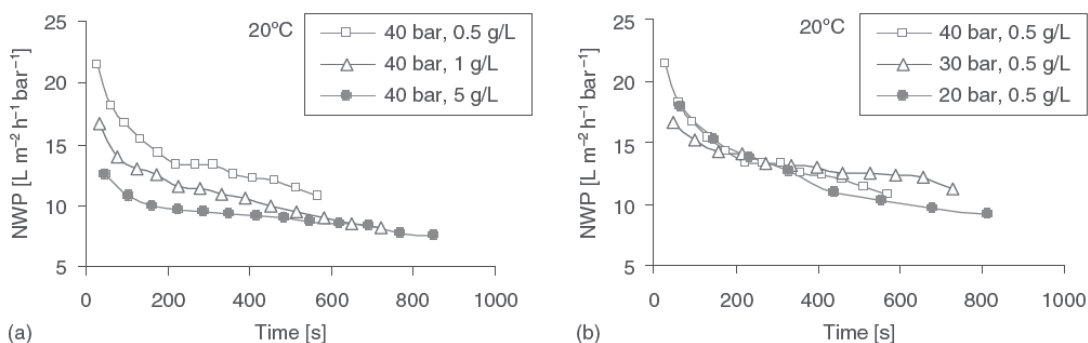
Esetünkben az optimális paraméter értékek az alábbiak: nyomás: 0,385 MPa, hőmérséklet: 40°C, recirkulációs térfogatáram: 1000 dm³h⁻¹. Ezen paraméterek esetén a permeátum teljes szerves-szén tartalma (TOC) kisebb volt, mint 5 ppm, vezetőképesség értéke pedig: 20 µScm⁻¹. Ezek az értékek már alkalmassá teszik az így előállított vizet hűtővízként, mosóvízként történő felhasználásra a szennyvíz keletkezésének helyszínén (SP7).

4.1.2.2. Felületaktív anyagok eltávolításának elemzése

Némelyik iparági technológiánál, így a tejiparban vagy a húsiparban is igen jelentős a kibocsátott szennyvíz detergens tartalma, mely újabb környezetszennyezési kihívást jelent. A detergensnek olyan felületaktív anyagok, poláros és apoláros egységekből felépülő molekulák, amelyeket oldás növelésre, szolubilizálásra, szilárd részecskék nedvesítésére, emulziókészítésre alkalmaznak. A felületaktív anyagok a határfelületen adszorbeálódnak és a határfelületi feszültséget erősen lecsökkentik. Híg oldataik valódi oldatként viselkednek. A detergensre vonatkozó határértékek Magyarországon: 50 mgdm⁻³ [27/2006. (II. 7.) és 204/2001. (X. 26.) KöM. Rendeletek].

Ez kettősség, vagyis a tejipari szennyvízben található szerves anyagok hasznosíthatóságának kérdése, valamint a detergens koncentráció határértékre történő csökkentése szabta meg elsősorban a tejipari szennyvizekkel végzett kísérleti munkám irányát, határozta meg célját.

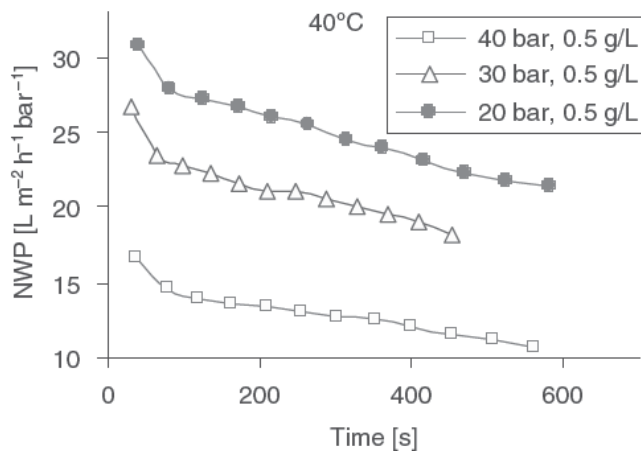
A következő eredményekkel a felületaktív anyagok tejipari szennyvízből történő eltávolítását, mennyiségük csökkentését, az eltávolítást számottevően befolyásoló paraméterek meghatározását mutatom be. Elsőként a tejiparban gyakran alkalmazott, CL80 kereskedelmi jelölésű, anionos detergensből készített különböző koncentrációjú (0,1, 0,5, 1 és 5 g dm⁻³) modell oldatok nanoszűrését vizsgáltam a hőmérséklet (20, 30, 40°C) és a nyomás (2,0, 3,0, 4,0 MPa) függvényében. Mérésekhez a 3DTA berendezést és nanoszűrő membránokat (NF2) alkalmaztam.



22. ábra: A fajlagos fluxus (NWP) értékei az idő függvényében; a) eltérő detergens koncentráció, b) eltérő nyomásértékek esetében 20 °C-on.

A 22 a) és b) ábráról jól látható, hogy 20 °C-on a detergens koncentráció nagyobb mértékben csökkenti az egységnyi nyomáskülönbségre számított fluxus értékét, mint a transzmembrán nyomások változtatása. A hőmérséklet hatását a 23. ábrán mutatom be, és ezen jól nyomon követhető, hogy a 40 °C-on végzett

méréseknél a transzmembrán nyomás változtatása már sokkal jelentősebb hatással bír a fajlagos fluxus értékére.



23. ábra: A fajlagos fluxus (NWP) értékei az idő függvényében, 40 °C-on, eltérő transzmembránnnyomás értékek esetében.

Az eredmények statisztikai elemzése alátámasztja ezt a jelentős hőmérsékletfüggést, mert a statisztikai próbák (ANOVA) is a hőmérséklet meghatározó, szignifinás szerepét adták eredményül (9. táblázat) az ellenállás index – vagyis a fluxus értéket alapvetően befolyásoló, gélréteg ellenállás – értékére vonatkozóan.

9. táblázat: Ellenállás indexre vonatkozó statisztikai próba (ANOVA) eredményei

Hatás	Szabadsági fok	F érték	p szint
Nyomás	2	2,077	0,3540
Hőmérséklet	2	9,198	0,0101
Detergens koncentráció	2	3,857	0,1454

Mérési eredményeink esetében a fluxus- idő függvény kapcsolatok ($J = (t)$) modellezésére az

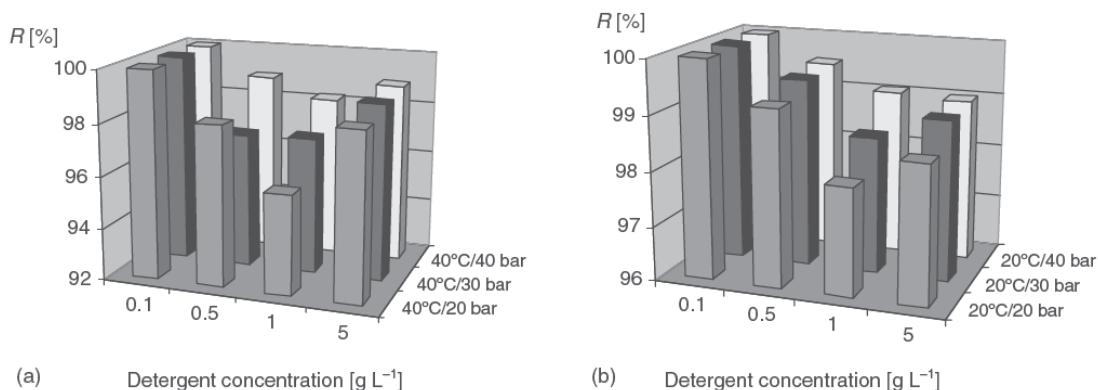
$$J = J_0 \cdot t^{-k} \quad [\text{dm}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}] \quad (45)$$

összefüggést alkalmaztam, mely összefüggésben k – az ellenállás index. Statisztikai elemzések segítségével bebizonyosodott, hogy a mérési adatokból, függvényillesztéssel számított ellenállás index alkalmas a membránszeparációs folyamatoknál jelentkező általános fluxuscsökkenési mérték gyors és megbízható jellemzésére.

A kísérleteim során nyert adatok statisztikai feldolgozása varianciaanalízissel (ANOVA program) illetve Fiedman analízissel történt a Hartley, Cochran és Bartlett tesztek eredményeinek függvényében. Az adatok Gaus görbe mentén történő eloszlását a Shapiro-Wilk teszttel ellenőriztem (IV. melléklet) és kimondható, hogy a fluxus és az ellenállás index kielégíti a Gausi eloszlás követelményeit, de a visszatartásra számított értékek nem teljesítik azt. A különböző csoportok változóinak homogenitását a Harley, Cochran és Bartlett tesztekkel ellenőriztem (V. melléklet) és igazoltam.

Az eredmények azt bizonyították, hogy az eltömődésre csak a hőmérséklet bír szignifikáns hatással ($p=0,01$), a nyomás és a detergens koncentrációja nem befolyásolja azt szignifikáns módon (SP8).

Az eltávolítás sikerességének, azaz a visszatartás értékeinek alakulását a 24. ábra mutatja eltérő detergens koncentrációjú oldatok esetében, eltérő nyomás- és eltérő hőmérséklet értékeknél.



24. ábra: A visszatartás értékek (R %) a detergens koncentráció és a nyomás függvényében a) 40 °C illetve b) 20 °C-on.

Valamennyi kísérleti beállításnál a visszatartás értéke 94% feletti. A 40 °C-on végrehajtott kísérleteknél kapott alacsonyabb visszatartási értékek összecsengenek a fluxus vonatkozásában kapott hőmérséklet-hatással. Minél alacsonyabb volt az alkalmazott hőmérséklet, annál nagyobb volt a visszatartás értéke, és az ellenállás indexre is ez a fordított arányosság az érvényes a hőmérséklettel kapcsolatban, viszont a fluxus értéke és a hőmérséklet értéke között egyenes arányosságot tudtunk kimutatni (SP8).

A detergens koncentrációjának a visszatartásra kifejtett hatása minimum függvényel írható le, hiszen a 0,1 – 1,0 g dm^{-3} koncentrációs intervallumban monoton csökkenést tapasztalunk, majd az 5 g dm^{-3} oldatnál növekedést. Az 1 g dm^{-3} koncentráció a detergens kritikus micella koncentrációjánál (CMC) kisebb tartományba esik, míg az 5 g dm^{-3} érték már meghaladja azt.

A vezetőképesség mérésen alapuló, különböző hőmérsékleten és pH értéken végzett CMC-t meghatározó méréseink alapján ugyanis, a CMC értéke a CL80 anionaktív detergens esetében: pH 7 értéknél 20 °C-on: 2,1 g dm^{-3} ; 30 °C-on: 2,65 g dm^{-3} ; 40 °C-on pedig: 2,8 g dm^{-3} . Ezek az értékek jó egyezést mutatnak Kowalska és munkatársai (2006) által mért értékekkel. Tehát mind a fluxus, mind a visszatartás értékeinél a kritikus micella koncentráció és annak hőmérséklet függése a meghatározó tényező. A leghatékonyabb eltávolítást a 20°C-on 0,4 MPa nyomás alkalmazásánál tapasztaltam (SP8).

4.1.2.3. Micellaképzéssel segített membránszeparáció

A felületaktív anyagok kicsit más vonatkozásban is előtérbe kerültek a munkám során. Az anionos felületaktív anyagként igen elterjedten alkalmazott nátrium-dodecilszulfát (SDS) kritikus micellaképző hatását kihasználva, cink ionok eltávolítását hajtottam végre n-butanol és nátrium kloridot is tartalmazó oldatból (SP9) micellaképzést segítő, kevertetett ultraszűrő (Millipore-MEUF) berendezés segítségével.

A nehézfémek jelenléte a különböző szennyvizekben mind környezetszennyezési, mind humán egészségügyi szempontból figyelmet érdemel. A cink pl. az üledékben felhalmozódva beépül az ott élő organizmusokba és azokon keresztül bekerülhet az élelmiszer láncba is. Eltávolítása, mennyiségének csökkentése tehát rendkívül fontos, melyre klasszikusan jónéhány fizikai-kémiai módszert ismert: kicsapás, ioncsere, oldószer extrakció, adszorpció. Ám ezek a módszerek igen kevésbé alkalmazhatóak olyan bonyolult

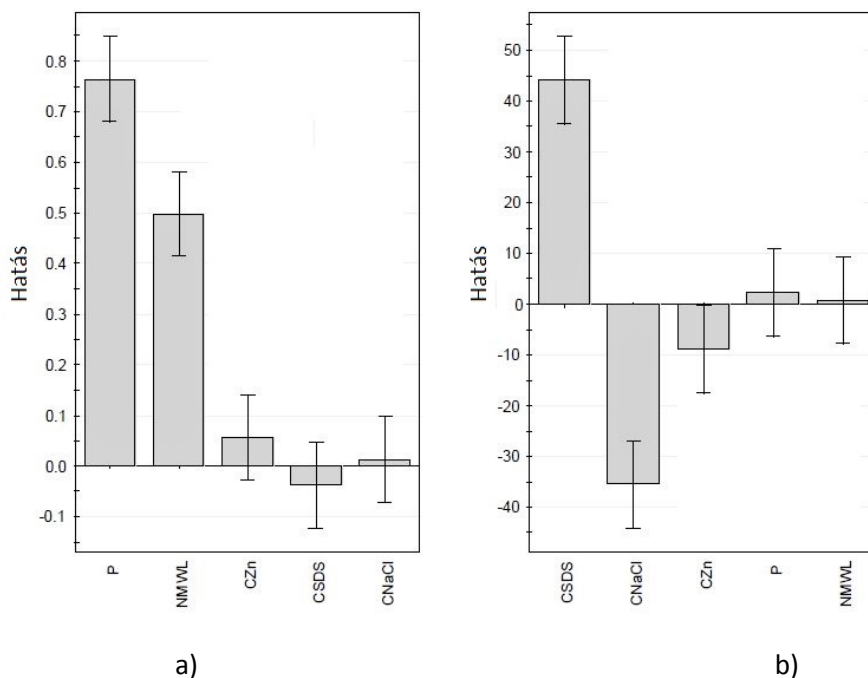
összetételű rendszereknél, mint pl. a szennyvizek (Coruh, 2008), és további környezetterheléssel járó művelet igényük is van; pl. a kémiai kicsapás egy még nagyobb mennyiségű iszapot eredményez, ami iszap-elhelyezési gondot jelent. Tovább nehezíti a klasszikus megoldásokat az, ha a szennyező elem csak kis koncentrációban van jelen, mert ez rontja az eltávolítás hatásfokát (Cochrane, 2006).

A micellaképzéssel végrehajtott membránszeparáció (Millipore-MEUF) egy ígéretes, az előző problémáktól mentes technikát jelent a nehézfémek eltávolítására (Samper és mtsi., 2009; Nowak és mtsi., 2008; Chung és mtsi., 2009). A szétválasztás alapelvét az képezi, hogy egy bizonyos koncentráció érték (kritikus micella koncentráció) felett, a felületaktív anyag monomerjei összekapcsolódnak cellákká (Danis és Aydiner, 2009), melyekhez az oldat egyes komponensei kötődnek, „csapdába esnek”, és így visszamaradnak a membrán betáplálási oldalán, míg a többi komponens áthatolhat a membránon (Samper és mtsi., 2009). A módszer legfőbb előnye, az egyszerű működés, alacsony energiaigény és magas eltávolítási hatékonyság, ahogy azt, Ke és munkatársai (2007) publikációjában olvashatjuk.

Természetesen a hátrányaként fel kell sorolnunk a fluxus csökkenését, és azt, hogy a monomer állapotban maradt detergens molekulák átkerülhetnek a permeátum oldalra.

Kísérleteimmel célom, a cink ionok eltávolíthatóságán túl, különböző paramétereknek – nyomás, a membrán vágási értékének, a betáplált oldat kezdeti Zn^+ koncentrációjának, nátrium-dodecil-szulfát (SDS) koncentrációjának, NaCl koncentrációjának – a művelet hatékonyságára kifejtett hatásának vizsgálata volt.

A teljes faktoriális kísérletterv (VI. melléklet) alapján elvégzett elemzésből (ANOVA) kitűnik, hogy a nyomás, a membrán pórusmérete (NMWL), továbbá a konyhasó, valamint a nátrium-dodecil-szulfát (SDS) kezdeti koncentrációja bír a legnagyobb befolyásoló hatással a permeátum fluxusára és a cink ionok visszatartására egyaránt (25. a) és b) ábrák).



25. ábra: A nyomás (P), a membrán pórusmérete (NMWL) a cink ionok koncentrációja (CZn), a nátrium-dodecil-szulfát koncentráció (CSDS), és a NaCl koncentráció (CNaCl), mint meghatározó faktorok hatása: a) a permeátum fluxusára, b) és a cink ionok visszatartására

A fluxus értékét, az elvárt módon, a nyomás pozitívan befolyásolja, csak úgy, mint a NMWL értéke, vagyis nagyobb pórusméretű membránt alkalmazva nagyobb nyomásértékek mellett a fluxus értéke is

nagyobb. Ugyanakkor az ábrából az is kiderül, hogy sem a cink ionok, sem a SDS, sem a konyhasó koncentrációja nem befolyásolja jelentősen a fluxus értékét.

A cink ionok visszatartás értékére viszont a nyomás és a NMWL értékek hatása elhanyagolható, míg az SDS koncentráció, jelentős pozitív hatással bír. A nagyobb kezdeti SDS koncentráció több micella képződését eredményezi, mely negatív töltésű felületeihez kötődő cink ionok az ultraszűrő membrán pórusain nem jutnak át, vagyis megnő a visszatartás értéke. A NaCl koncentráció viszont negatív hatással van a cink ionok visszatartására. Egyértékű ionként a nátriumion könnyebben tud kötődni a micellák negatív töltésű helyeire, hátrányba szorítva a két-értékű fém iont, ahogy ezt Samper és munkatársai (2009) is tapasztalják. A cink ion koncentráció is negatívan befolyásolja a visszatartás értékét, hiszen a micellák negatív töltésű kötőhelyeinek száma véges, az ezen felüli ionmennyiség rontja a visszatartás értékét, ez a magyarázata annak, hogy híg cinkoldatok esetében miért hatékonyabb az micellás - ultraszűrés más eljárásokhoz, pl. a kicsapáshoz, viszonyítva (SP9).

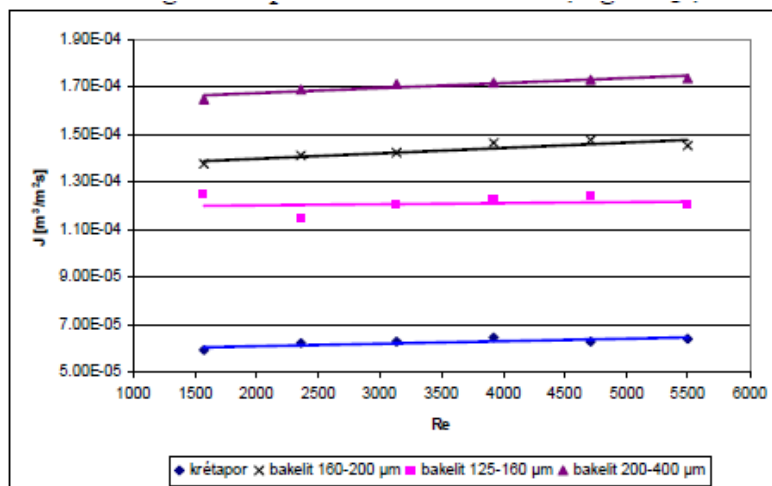
4.1.3. Nyíróerő fokozása mikrorészecskék és vibráció alkalmazásával

Az előző fejezetekben is nagy figyelmet kapott a membrán ellenállás értéke, mint a fluxust alapvetően meghatározó faktor. A teljesellenállást felépítő főbb tényezők közül a gélréteg által kifejtett ellenállást jelentősebb mértékben, az eltömődési ellenállást kisebb mértékben csökkenthetjük a membrán felületén kialakuló vagy kialakított nyíróerő növelésének segítségével. Tudományos munkáimban az ellenállás értékét csökkentő nyíróerő növelésének kétféle módját vizsgáltam meg. Az egyik a mikrorészecskékkel történő, helyi turbulencia növelés hatásának vizsgálata, a másik módszer pedig a vibráció alkalmazása a membrán felszínén ébredő nyíróerő fokozására.

4.1.3.1. Mikrorészecskékkel történő nyíróerő növelés

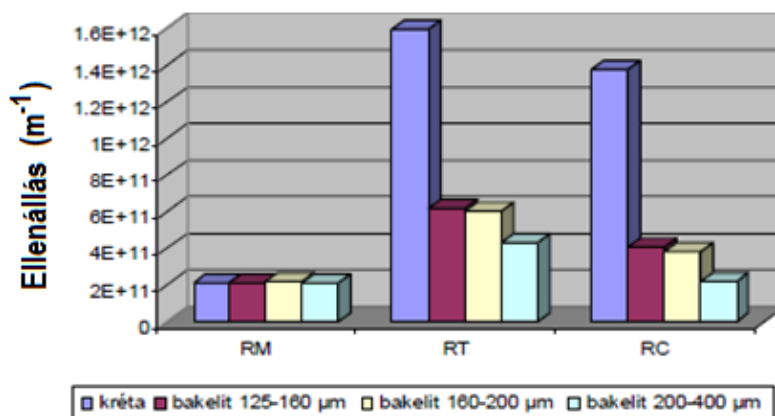
A recirkulációs térfogatáram fluxus növelő hatása, többek között a nyírófeszültségre kifejtett hatása miatt jól ismert. A nyírófeszültség növelése történhet kisméretű, szilárd részecskék, az úgynevezett „dolly” részecskék alkalmazásával, ugyanis ezek a membrán felületén a helyi turbulenciát, így a nyíróerőt jelentős mértékben növelik.

Kísérleteket 0,45 μm pórusméretű, csököteges kerámia mikroszűrő (MK/K1) berendezéssel, krépor szuszpenzió modellt oldattal végeztem. Az alkalmazott bakelit szemcséket három mérettartományra osztottam (125-160 μm , 160-200 μm , 200-400 μm) és eltérő mennyiségben (1 $\text{gdm}^{-3}_{\text{szuszp}}$, 1,5 $\text{gdm}^{-3}_{\text{szuszp}}$, 2 $\text{gdm}^{-3}_{\text{szuszp}}$, 2,5 $\text{gdm}^{-3}_{\text{szuszp}}$) adagoltam a krépor szuszpenzióhoz. A legnagyobb fluxus értéket a 2 $\text{gdm}^{-3}_{\text{szuszp}}$ mennyiségben adagolt, 200-400 μm méretű bakelit részecskékkel értem el. Ez a fluxus érték a kontroll érték négyszerese volt. A bakelit részecskék nyírófeszültség növelő hatása összehasonlíthatatlanul jelentősebb, mint a Reynolds szám növelésével elért fluxus növekedés (26. ábra), (SP10).



26. ábra: A fluxus értékek változása a Reynolds szám függvényében különböző méretű bakelit részecskék hatására

A nagyobb méretű részecskék alkalmazásánál kapott, a fluxus növekedésre kifejtett erőteljesebb hatás igazolja feltevésünket, miszerint a nagyobb méretű részecskék nagyobb helyi turbulenciát gerjesztve megnövelik a pillanatnyi nyíróerőt a membrán felszínén, ezzel növelve a permeációt. A kisebb méretű részecskék kisebb impulzussal rendelkeznek ahhoz, hogy jelentősen eltérjenek a főtömeg áramvonalától és saját trajektóriát alakítsanak ki (Shah és mtsi., 2006).



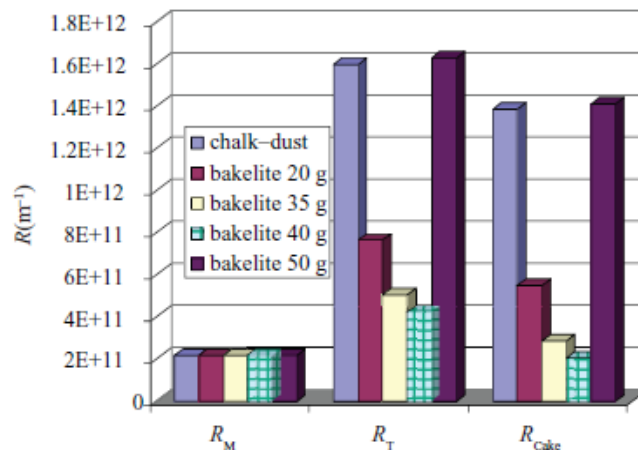
27. ábra: Ellenállásértékek a különböző méretű bakelit részecskék adagolása esetén krétapor szuszpenzió mikorszűrésénél

(RM: membránellenállás, RT: teljesellenállás, RC: lepényellenállás)

Ahogy az a 27. ábráról leolvasható, az eltérő részecskeméret okozta fluxus értékeket természetesen az eltérő ellenállás, ezen belül főként eltérő lepényellenállás értékek okozták.

Az adagolt mikrorészecske mennyiség függvényében vizsgált fluxus értékek egy maximum görbét írnak le. A kontrol értékét meghaladó fluxus értékek mutatkoznak a bakelit hozzáadását követően, de a 2 gdm³ szuszp³ mennyiséget meghaladó bakelit adagolás hatására már a kontrol minták fluxus értékénél kisebb értékeket mértünk, mely értékváltozásokat a 28. ábrán, az ellenállás értékek változása segítségével mutatom be.

dc_757_13



28. ábra: Az ellenállás értékek a bakelit részecskék mennyiségének függvényében

(R_M - membránellenállás, R_T -teljesellenállás, R_{cake} -lepényellenállás, chalk dust: krétapor) (SP11)

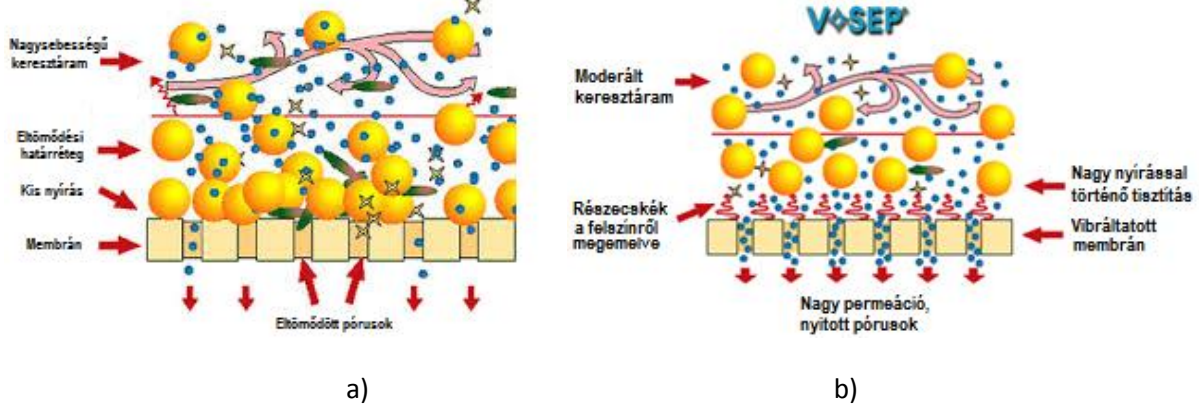
A megfelelő mennyiségben adagolt, megfelelő méretű bakelit részecskék a fluxus értékét akár négyszeresére is megnövelhetik. Ez a módszer nemcsak a mikroszűrésnél, de a berendezések tisztítási folyamatában is felhasználható, egyszerű, csupán mechanikai hatásokon alapuló, kémiai ágenst nem igénylő, hatásos módszer. Különösen olyan szűrési mechanizmusoknál eredményes, ahol az iszaplepény/gélréteg kialakulása jelentős, pl. biológiai szennyvíztisztítás membrán bio-reaktorokban.

4.1.3.2. Vibrációval növelt nyíróerő hatásának vizsgálata

A membrántechnológiában a megbízhatóság és a költséghatékonyságban elért jelentős javulás megnövelte az újrahazsnosítási eljárások kiterjesztését és az újrahazsnálát lehetőségét. A fluxus csökkenését okozó membrán eltömődés azonban sajnálatos módon még mindig a legszűkebb keresztmetszet a széleskörű elterjedés útjában. Ennek a hatásnak a kiküszöbölésére számos kutatás történt és történik, melyek különböző módokon próbálják meg elkerülni, csökkenteni az eltömődést. Ilyen kutatott módszer a rotáció és a vibráció lehetősége (Szendrő, 1973; Akoum és mtsi., 2004; Shi and Benjamin, 2011). Az oszcilláló vibráció alkalmazása nagy nyírófeszültség kialakítását teszi lehetővé a membrán felszínén. Ez a nyíróerő szignifikánsan csökkenti a szűrési ellenállást, pl. a tejipari szennyvizek membránszeparációjakor bekövetkező fluxus csökkenés elkerülése, vagy minimalizálása érdekében ez a vibrációs módszer kiválóan alkalmazható (Akoum és mtsi., 2004; Luo és mtsi., 2010).

A 29. ábrán a vibráltatott membrán felszíne körül áramló fluidumban ébredő jellemző erőhatások sematikus ábráját mutatom be és hasonlítom össze a vibráció mentes helyzetben kialakult jellemzőkkel.

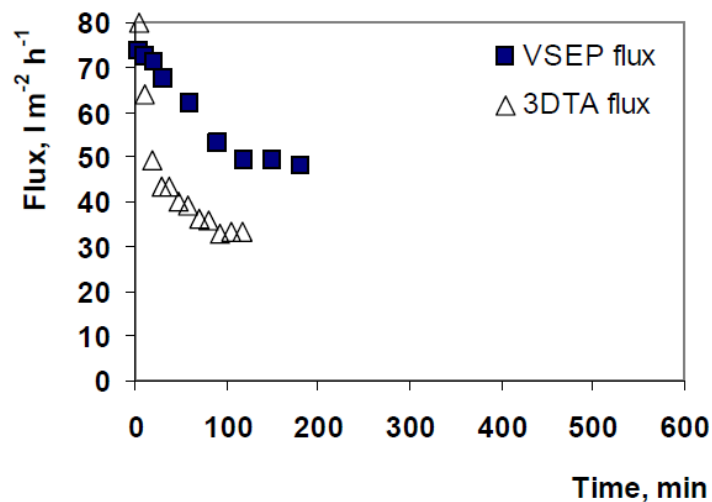
dc_757_13



29. ábra: A klasszikus a) és a vibrációs membránszűrésnek b) a határreteg kialakulására kifejtett hatása

(http://www.grenex.co.kr/product/ee_vsep.htm)

A fluxus értékének alakulása az idő függvényében már jól mutatja a kétféle módszer különbözőségét a 30. ábrán. A kísérletek eltérő hossza a két berendezés eltérő betáplálási tartály méretéből adódik.



30. ábra: Fluxus – idő függvények az édes savó hagyományos (3DTA) és vibrációs (VSEP) szűrésénél

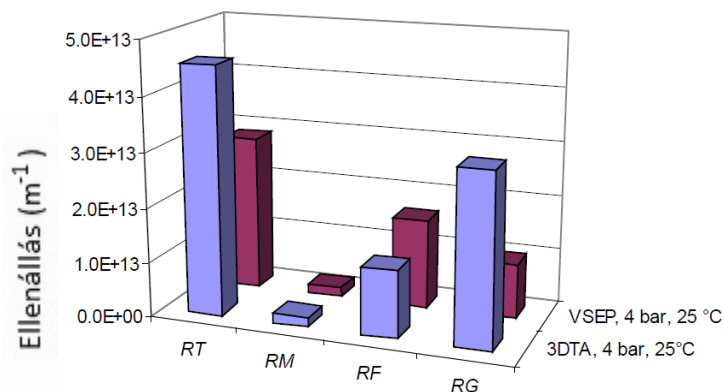
A vibráció alkalmazása mellett az átlagos fluxus érték növekedés is jelentős, $54 \text{ dm}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$, a klasszikusnak számító keresztáramú szűrésnél mért $31 \text{ dm}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$ értékhez képest. A vibráció okozta fluxus növekedés összhangban áll más kutatók azonos berendezéssel, de eltérő membránokkal végzett mérési eredményeivel. Takata és munkatársai 1999-ben 50 %-os fluxus növekedést írtak le 100 kDa ultraszűrő membrán alkalmazásánál humin anyagoknál. Az esetünkben kimutatható 57 %-os növekedés erre az értékre megfelelően összecseng.

A hagyományos módon végrehajtott ultraszűrési műveletnél meghatározott ellenállás típusok megoszlása összhangban van a szakirodalomban közölt értékekkel (Castro és Gerla, 2005), vagyis a gélréteg ellenállás nagyobb, mint az eltömődési ellenállás, még akkor is, ha más konfigurációjú membrán modullal történt (kapilláris, ill. spiráltekercs) a szeparáció.

Vibráció alkalmazása mellett azonban, túl azon, hogy a folyamat összes ellenállása csak 63 %-a a klasszikus keresztáramú szűrés értéknek, az eltömődési ellenállás értéke jelentősen nagyobb, 133 %-a

dc_757_13

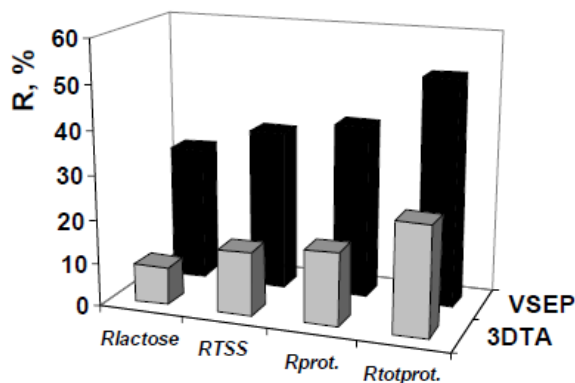
3DTA-val mért értékhez képest, és a gélréteg ellenállás kisebb, csak 31,7 %-a a klasszikus szeparációs módszerrel mért értéknek (31. ábra).



31. ábra: Ellenállás értékek vibrációs (VSEP) és hagyományos (3DTA) ultraszűrés esetén

(RT – teljes ellenállás, RM – membrán ellenállás, RF – eltömődési ellenállás, RG – gél réteg ellenállás)

Valószínű ez a különbség – az eltérő eltömődési mérték és eltérő gélréteg szerkezet – okozta a jelentősen különböző visszatartási értékeket, amelyek a két módszernél kimutathatóan jelentkeztek (32. ábra).



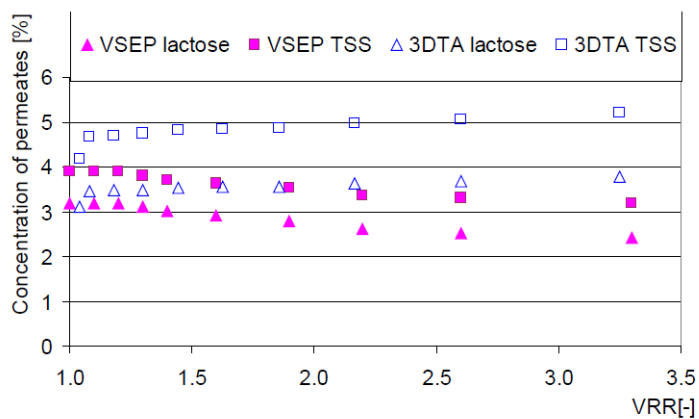
32. ábra: Visszatartási értékek (R%) a hagyományos (3DTA) és vibrációs (VSEP) szűrés esetén

(Rlactose – tejcukor visszatartása, RTSS – összes oldható szárazanyag visszatartása, Rprot. – fehérje visszatartás, Rtotprot. – összes nitrogén tart anyag visszatartása)

A savófehérjék mennyiségére vonatkoztatott visszatartási érték a vibrációs membránszűrésnél 40 %, míg a hagyományos membránszűrésnél csupán 10 %, az azonos alapanyagú és vágási értékű membrán alkalmazásának ellenére. A különbség a tejcukor visszatartására vonatkozóan is hasonló mértékű: vibráció esetén 29 %, hagyományos módon pedig 7 % a visszatartás értéke.

Ez a jelenség, vagyis a teljesellenállás felépítésében résztvevő ellenállás típusok közötti arányok eltérése az oka annak is, hogy amíg a hagyományos membránszűrésnél az idő előre haladtával nő a permeátum szárazanyagtartalma, egy bizonyos besűrítési arányt követően – azaz csökken a visszatartás értéke, addig a vibrációs membránszűrésnél folyamatosan növekedett mind a laktóz, mind az összes oldottanyag tartalom visszatartása (33. ábra, SP13).

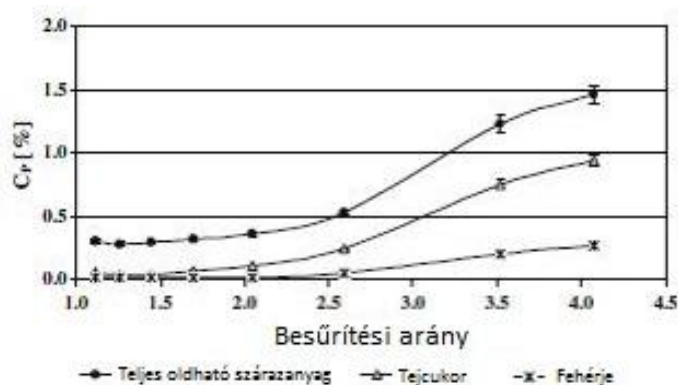
dc_757_13



33. ábra: A permeátum koncentrációjának (m/m%) változása az besűrítési arány (VRR) függvényében

(lactose – tejcukor, TSS- összes oldható szárazanyagtartalom)

Nem vibráltatott, más alapanyagú membránnal, más berendezéssel végzett, de szintén édes savó nanoszűrésénél is kimutattuk a háromszoros besűrítési arány feletti értékeknél, a jelentős visszatartás csökkenést (SP3).

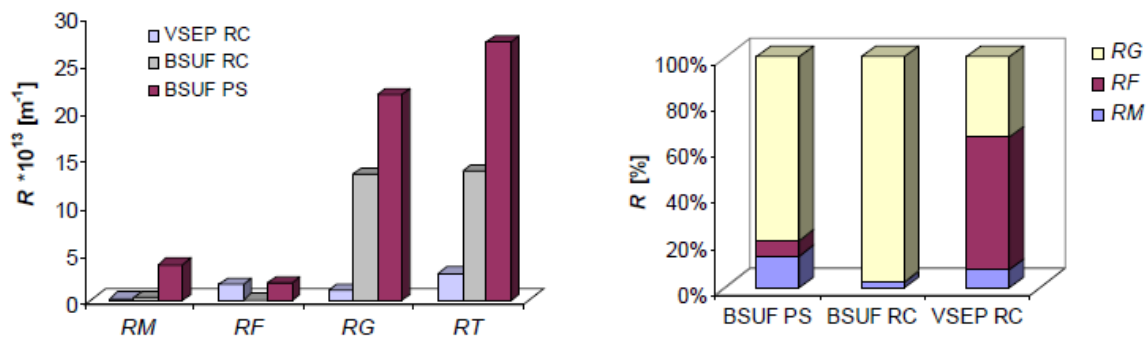


34. ábra: Édes savó nanoszűrése alatt nyert permeátum minták koncentrációja (C_p) a besűrítési arány függvényében (SP3)

Teljesen hasonló eredményekhez jutunk akkor is, ha az édes savó szeparálását vibrációs membránszűréssel, ill. szakaszos üzemi, kevertetett membránszűrő (Millipore-MEUF) berendezéssel végezzük, azonos vágási értékű és azonos alapanyagú membrán-regenerált cellulóz- alkalmazása mellett.

Ezeknél a méréseknél is az összes ellenállás értéke jelentősen csökkent, ezen belül az eltömődési ellenállás növekedett, de a gélréteg ellenállásának csökkenése jelentősen meghaladta azt (SP14). A megfigyelt tendenciák a poliszulfon alapanyagú (PS) membránokra is igaznak bizonyultak.

dc_757_13



35. ábra: Az ellenállások abszolút értékei és százalékos megoszlása a vibráltatott (VSEP) és keveretett (BSUF) ultraszűrés esetén regenerált cellulóz (RC), ill. poliszulfon (PS) alapú membránoknál

(RG- gélréteg ellenállás, RF – eltömődési ellenállás, RM membrán ellenállás)

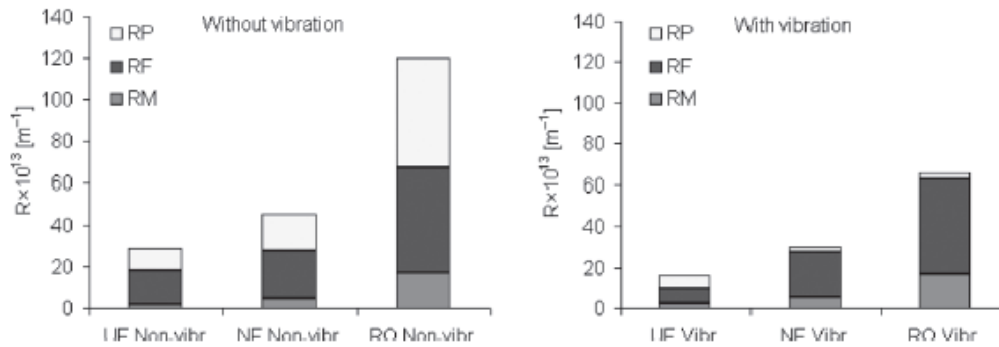
A visszatartási értékek is jobbak a vibráció alkalmazása mellett mind fehérjére (< 3%), mind összes szárazanyagtartalomra (< 26%), mind kémiai oxigénigényre (< 14%) nézve. A vibrációval nyert permeátum fehérjetartalma szignifikánsan kisebb a kevertetett eljárással nyert permeátumhoz képest. Az egységnyi transzmembrán nyomáskülönbségre számított fluxus értékek szintén háromszoros értéket mutatnak a kevertetett membránszűrési értékekhez viszonyítva (SP14).

A vibrációval kísért membránszeparációnál, az oldat kis molekulatömegű komponenseinek nem szokványos nagyságú visszatartási értékeinek magyarázata a vibrációs eljárás okozta ellenállás megoszlás változásában rejlik. A kisebb vibrációs-gélréteg ellenállások ugyan a visszatartás csökkenését jelentenék, de ezt a hatást felülírja, éppen a gélréteg ellenállás, azaz gélréteg vastagságának csökkenése miatt megnövekedő eltömődési ellenállás, leszűkül a pórusok keresztmetszete, és ez idézi elő a kisebb méretű molekulák erőteljesebb visszatartását.

Az ultraszűrésnél tapasztaltakat kibővítettem nanoszűrésre és reverz ozmózisra is, vagyis megvizsgáltam, hogy milyen változást okoz a vibráció a tejipari szennyvíz nanoszűréssel és reverz ozmózissal végzett szeparálásánál.

A műveleteket értelemszerűen más és más vágási értékű membránokkal (7000 Da, 240 Da, 50 Da) (UF4, NF4, RO4) más és más transzmembrán nyomás alkalmazása mellett (0,8 MPa, 2 MPa, 3 MPa) végeztük el, ezért az adatok összehasonlíthatósága érdekében a fajlagos, egységnyi nyomáskülönbségre vonatkoztatott fluxus értékeket alkalmaztam minden esetben $J_{norm} (dm^3 m^{-2} h^{-1} Pa^{-1})$.

Az édes savó ultraszűrésénél tapasztalt tendenciák itt is nyomon követhetőek mind a fluxus, mind az ellenállás értékeinél. A nanoszűrés és ultraszűrés esetében a fluxus növekedés mintegy háromszoros értékű, míg reverz ozmózisnál duplájára növekedett a vibráció hatására. Az ellenállás értékeknél a teljes ellenállás értékének és a gélréteg ellenállás értékének jelentős csökkenését mértem mindhárom esetben (36. ábra). Az eltömődési ellenállás változása kisebb mértékű, ami a pórusok nagyságrendileg kisebb mivoltával magyarázható (SP15).

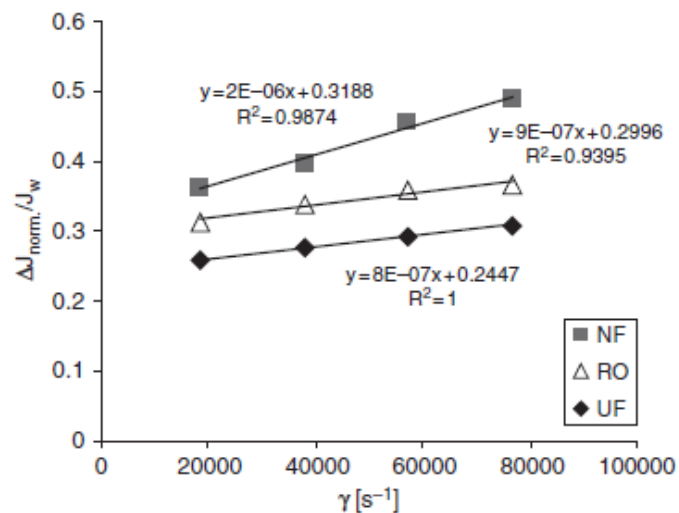


36. ábra: Ellenállás értékek megoszlása vibráltatott (with vibration) és nem vibráltatott (without vibration) üzemmódnál ultraszűrés (UF), nanoszűrés (NF) és reverz ozmózis (RO) esetében.

(RP- polarizációsréteg ellenállás, RF – eltömődési ellenállás, RM membrán ellenállás)

A vibrációs jellemzők egyes membránszűrés módra kifejtett hatását is megvizsgáltam. A vibrációs amplitúdó növelése mindene esetben megnövelte a fluxus értékét, de legjelentősebb hatással a nanoszűrésre bírt.

A nyírófeszültség növelésének hatására a víz esetében mért fluxus értékhez (J_w) viszonyított, a vibráció hatásából származó relatív fluxus növekedés ($\Delta J_n = J_{nV} - J_{nNV}$ [$\text{dm}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{MPa}^{-1}$]) lineáris, monoton emelkedő összefüggést mutat mindhárom esetben (37. ábra). Azonban, az egyenes meredeksége közel egy nagyságrenddel nagyobb a nanoszűrés esetében, ez is jól kifejezi a vibráció nanoszűrésre kifejtett jelentős hatását (SP15).



37. ábra: Fajlagos fluxusértékek különbsége a vízfluxus értékeihez viszonyítva a nyírófeszültség függvényében.

Kiszámítottam a vibrációs (e_v) és a nem vibrációs üzemmódnál (e_{NV}) tartozó fajlagos, egy m³ permeátum átáramlásához szükséges, energia értékeket - e [kWhm⁻³] - is.

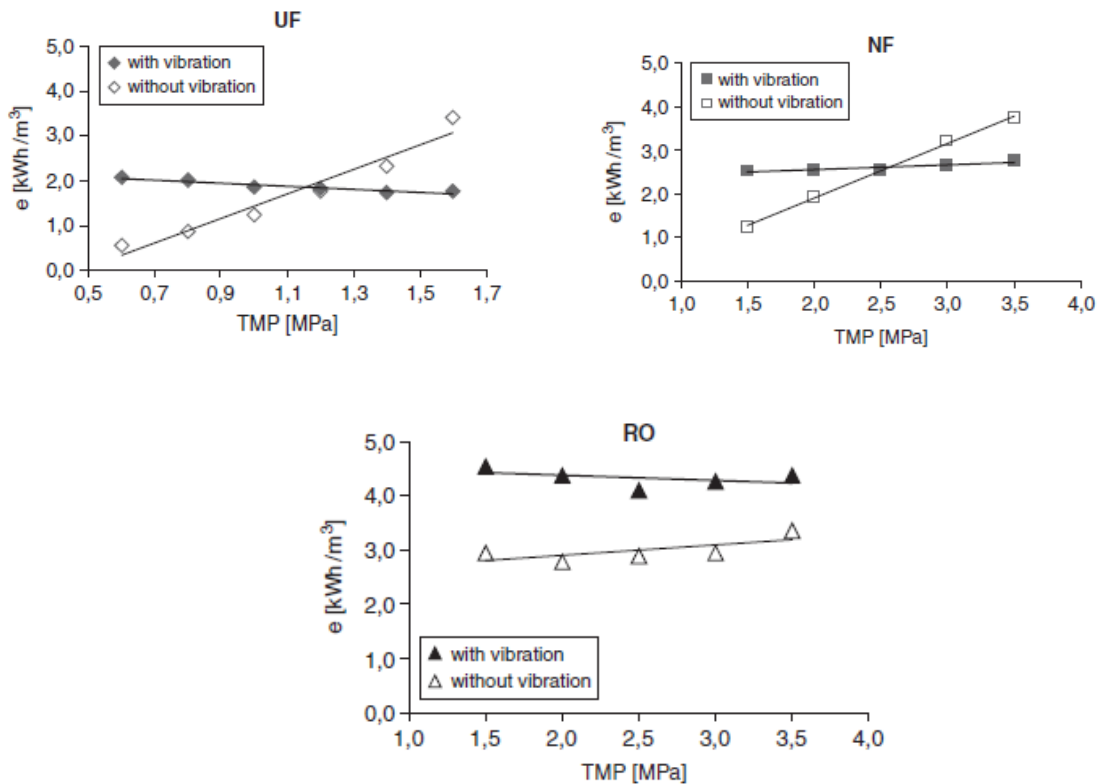
A fajlagos értékek meghatározásánál az üzemeltető motorok energiafogyasztását és hatásfokát vettem figyelembe alapvetően.

dc_757_13

$$e_V = \frac{P_{VM} \cdot \eta_{VM} + P_{FP} \cdot \eta_{FP}}{A \cdot J_V} \quad [\text{kWhm}^{-3}] \quad (46)$$

$$e_{NV} = \frac{P_{FP} \cdot \eta_{FP}}{A \cdot J_{NV}} \quad [\text{kWhm}^{-3}] \quad (47)$$

Az összefüggésekben P_{VM} a vibrációs motor energiafogyasztása [kWh], P_{FP} a betápláló szivattyú energiafogyasztása [kWh], η_{VM} a vibrációs motor hatásfoka [-], η_{FP} a betápláló szivattyú hatásfoka [-], a membránszűrő felülete [m^2], és J_V és J_{NV} a permeátum fluxusa a vibrációs, ill. a nem vibráltatott üzemmódban [$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$].

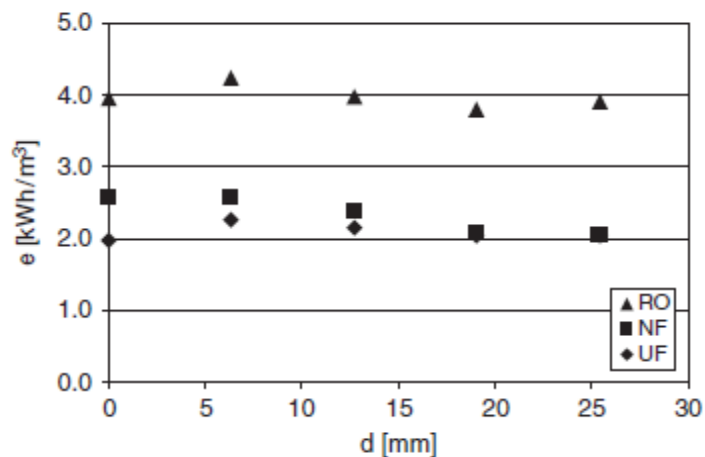


38. ábra: Fajlagos energiaigény vibráció és vibráció nélküli üzemmódban.

Mind az ultraszűrés, mind a nanoszűrés esetében található (38. ábra) egy olyan kritikus transzmembrán nyomás érték (1,1 MPa, 2,5 MPa), amely fölött a vibráció nélküli mód fajlagos energia értéke meghaladja a vibrációs mód fajlagos energia értékét. Reverz ozmózisnál ilyen kritikus nyomásértéket nem mértünk az általunk alkalmazott nyomástartományban; extrapolációval ez az érték 7,5 MPa-ra tehető (SP15).

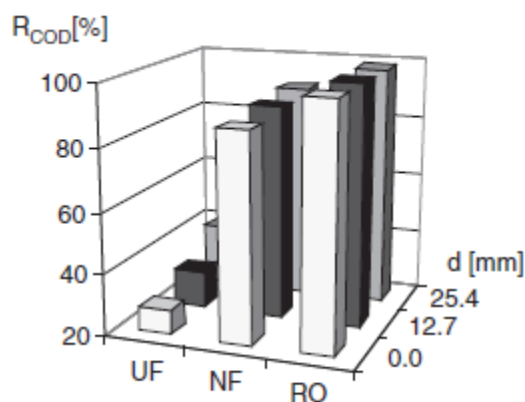
A vibráció amplitúdójának és fajlagos energiaigénynek az összefüggése mindhárom esetben kismértékű monoton csökkenést mutat, a nagyobb amplitúdó előállításához szükséges energiatöbbletet közel kiegyenlíti az általa előidézett fluxus érték növekedés (39. ábra).

dc_757_13



39. ábra: A vibráció fajlagos energia igénye a vibrációs amplitúdójának függvényében

A szennyvizek esetében a kémiai oxigénigény az első számú analitikai tényező. Ezért a visszatartási értékeket szennyvizes méréseimnél erre a paraméterre vizsgáltam meg. A vibráció amplitúdójának, a nyíróerőnek a növelése minden esetben növelte a visszatartást, és természetesen a visszatartás értékei jelentősen növekedtek a membrán pórusméretének csökkenésével. A nanoszűrésznel és reverz ozmózisnál ezek a visszatartásnál mért értéknövekedések nem olyan látványosak, mint az ultraszűrésznel, hiszen már az eredeti érték is igen magasnak adódott, 87, ill. 98 %.



	UF	NF	RO
□ 0.00	27.79	87.39	98.41
■ 12.70	32.18	89.41	98.68
▣ 25.40	39.87	90.53	98.64

40. ábra: A pórusméret és a vibrációs amplitúdó hatása a kémiai oxigénigényből számolt visszatartási értékre (R_{COD}) (SP15).

Az Európai és a Magyar Környezetvédelmi Szabályozás megfelelően szigorú a szennyvízkibocsátási határértékek tekintetében (Sarkar és mtsi., 2006). A tejipar számára ezek az előírások nagy kihívást

jelentenek, nem csak a keletekező szennyvíz mennyisége, de a benne található magas szerves anyag tartalom miatt is (Farizoglu és Uzuner, 2011).

Tekintettel arra, hogy a tejiparban is jelentős a felhasznált technológiai víz mennyisége, célszerű a membránszeparációs szennyvíztisztításnál keletkező permeátumot erre a célra, vagyis első tisztítási lépéseknél, padozat tisztításánál, esetleg hűtővízként visszaforgatni (Luo és mtsi., 2011).

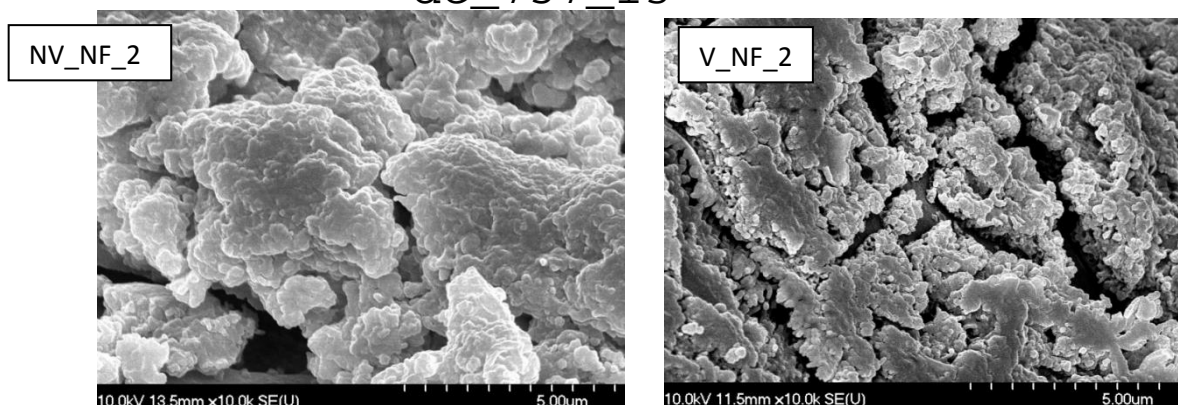
Midezek tehát még indokoltabbá teszik a membrános szennyvíztisztítási módszerek bevezetését, különösen annak energia ráfordítás szempontjából is kedvező, vibrációval segített módszerét. A vibrációval végzett, más időpontban, más tejipari üzem szennyvízével (tejipari szennyvíz (a)), végzett kísérleteink, melyekhez ultraszűrőt (UF4), nanoszűrőt (NF6), és reverz ozmózis (RO7) membránt alkalmaztuk szintén megerősítették az előzőekben bizonyított eredményeket. Valamennyi membrános módszer csökkentette a szennyvíz permeátumának szerves anyag terhelését, de a vibráltatott nanoszűrés és reverz ozmózis esetében a csökkentés eredményeként kapott kémiai oxigénigény érték, a magyar előírási értékhatár, a $150 \text{ mgO}_2\text{dm}^{-3}$ -nél kisebb volt, minden egyéb kémiai ágens adagolása nélkül is, míg a vibráció nélküli alkalmazási módnál nem értük el ezt a határértéket.

10. táblázat: Tejipari szennyvíz-permeátumok kémiai oxigénigény értékei

Kémiai oxigénigény [$\text{mgO}_2\text{dm}^{-3}$]			
Módszer	UF permeátum	NF permeátum	RO permeátum
Vibráció nélkül	1181,9	134,6	16,1
Vibrációval	380,0	22,1	3,0

A vibráció ezeknél a mintáknál is jelentősen csökkentette a gélréteg által okozott ellenállás értékeket, és a készített pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek láthatóvá is teszik ezt a hatást. Ugyan mind az UF mind az NF membránok felületét látszatra egyenletesen bevonja egy gélréteg, de az NF membránoknál ez a bevonat nem folytonos, inkább darabos, csomós, számos helyen szabadon hagyva a membrán felszínét.

A nagyobb nagyítású felvételeknél a vibráltatott és nem vibráltatott módszernél keletkező NF gélréteg különbsége is jól kirajzolódik. A nem vibráltatott réteg folyamatos, halmozott, aggregált réteg, míg a vibráltatott réteg felvételén jól látszik, kisebb és kevesebb, közel kör alakú plakk fedi a membránt, több szabad hozzáférést engedve a membrán felszínéhez (41. ábra).



41. ábra: Gél réteg SEM felvételei a nem vibráltatott (NV_NF) ill a vibrációval (V_NF) végzett nanoszűrés követően (vibrációs amplitúdó 2,54 cm, a minták helye 10 cm a membrán középpontjától, nagyítás mértéke 10 000) (SP16).

A vibráció nanoszűrésre (NF4, NF5) és reverz ozmózisra (RO4, RO5) kifejtett hatását sertés hígtrágya sűrítése során is megvizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy eltérő betáplált fluidum és membrán alapanyagok esetében is a vibrációs hatás azonos, vagyis jelentősen csökken a teljes ellenállás, csökken a gélréteg ellenállás és növekszik a fluxus értéke (11. táblázat).

11. táblázat: A teljes ellenállás (m^{-1}) és a részellenállások értékei (%) sertés hígtrágya vibrációs és nem vibráltatott szeparációjánál (SP17).

Módszer	Membrán	Teljes ellenállás 10^{13} [m^{-1}]	Membrán ellenállás [%]	Eltömődési ellenállás [%]	Gélréteg ellenállás [%]
3DTA, NF	DL	27,8	31,2	12,1	56,7
3DTA, RO	SG	38,1	49,9	25,4	24,7
VSEP, NF	NE90	5,6	87,2	7,7	5,1
VSEP, RO	LFC	11,7	75,9	6,6	17,5

A koncentráció eredményeként kapott 10 ill 14 m/m% töménységű trágyalé már hatékonyan alkalmazható a biogáz üzemekben, ill. már ezen a mikrohullámú kezelés biológiai anyagok lebonthatóságra kifejtett hatását is érdemes alkalmazni (SP17).

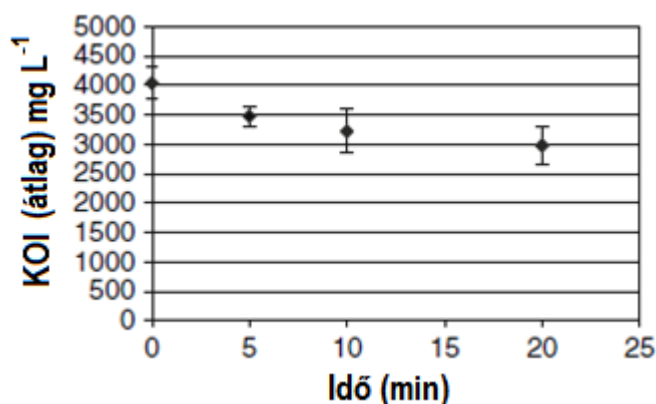
4.1.4. Ózonozással kombinált membránszeparációs műveletek

A tejipari szennyvizek magas koncentrációban tartalmazhatnak a fehérje, szénhidrát és zsír összetevők mellett és mosó- és tisztítószer maradványokat is. Ezek a detergens maradékok tovább növelik az amúgy is magas kémiai oxigénigényt (KOI), és az esetek túlnyomó többségében klasszikus, azaz nem vibráltatott nanoszűréssel nem tudjuk elérni az előírásoknak megfelelő határértékeket ezekben az esetekben. A szakirodalomban azonban több példát találunk hibrid módszerek alkalmazására (Galambos és

mtsi., 2004; Balannec és mtsi., 2002), melyekkel hatékonyan lehet csökkenteni a kémiai oxigénigényt úgy, hogy esetenként kisebb pórusméretű, nagyobb teljesítményű membrán is megfelelőnek bizonyul a szeparációhoz.

Az ózonkezelés műveleti paramétereinek, azaz az ózonozási időnek és az ózongáz áramlási sebességének, a kémiai oxigénigényre, a fluxusra, az ellenállásra és a visszatartási értékekre kifejtett hatását vizsgáltam meg NF2 membrán segítségével 3DTA berendezéssel tejipari modell szennyvíz és valós szennyvízmintákon egyaránt. Az adatok statisztikai elemzését az ANOVA programmal végeztem (Shapiro-Wilk teszt VII. melléklet, Cochran teszt VIII. melléklet).

A tejipari modell-szennyvíz oldatok kémiai oxigénigénye szignifikánsan csökkent 5 perces ózonozást követően, az annál hosszabb kezelési idő további csökkenést okozott, de nem szignifikáns módon. Szintén nem szignifikáns hatással bír a kémiai oxigénigény csökkenésére a gáz buborékoltatási sebessége valamint a minta detergens tartalma (42. ábra).



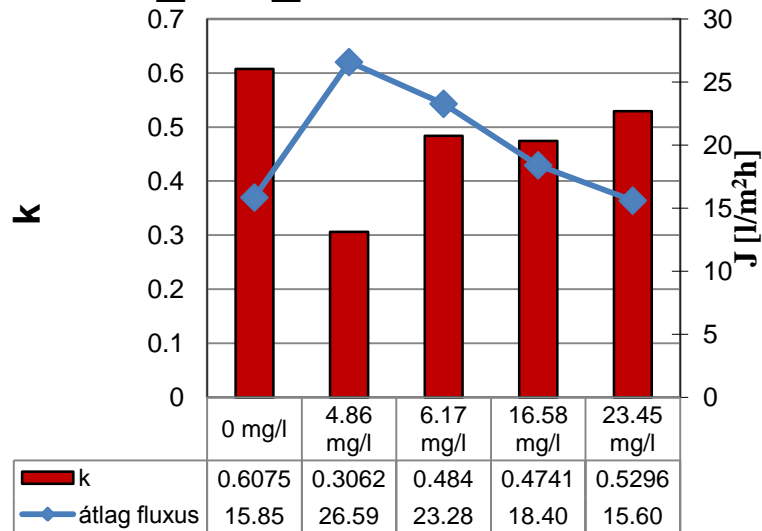
42.ábra: Az ózonkezelés idejének hatása a kémiai oxigénigényre tejipari szennyvíz modell oldatok esetében

Az 5 perces ózonkezelés a detergensmentes oldatoknál csökkentette a relatív fluxus értékét, a mikro-flokkuláló hatásának köszönhetően, ahogy azt Hyung és munkatársai (2000) is tapasztalták.

Húsipari szennyvizek ózonozását követő membránszűrési műveletnek az ultraszűrést választottuk. Az ultraszűrés önmagában közel sem eredményez az előírásoknak megfelelő tisztaságú vizet, de kétségtelenül olcsóbb eljárás nagyobb fluxus értékkel, mint a nanoszűrés, ezért ózonozással egybekötve remélhetően gazdaságilag hatékonyabb, minőségileg kielégítő eljáráshoz jutunk.

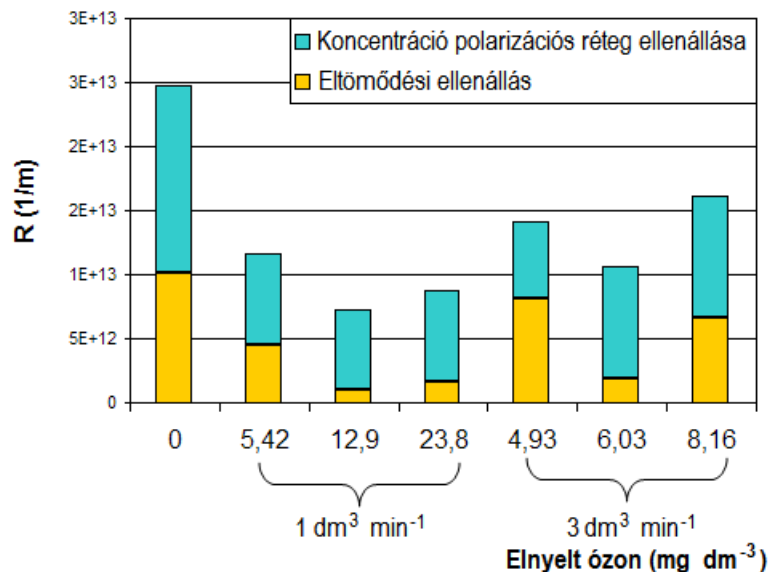
Húsipari modell szennyvízmintákon végzett vizsgálatoknál a legmagasabb átlagos fluxus értéket a $4,86 \text{ mgdm}^{-3}$ mennyiségű ózon dózist követő membránszűrésnél mértük, tehát a legkisebb mennyiségű ózon dózissal sikerült legnagyobb mértékben javítani a fluxust (43. ábra), ami megfelel a korábbi szakirodalmi eredményeknek. Paode és mtsi. (1995) azt tapasztalták, hogy a részecske aggregáció kisebb ózon dózisok mellett figyelhető csak meg. Magasabb ózon dózissal megkezdődik a diszperz kolloid aggregátumok felbomlása, szétesése.

dc_757_13



43. ábra: Az ellenállás index és az átlagos fluxus érték a kezeletlen és az eltérő ózonozású húsipari modell szennyvízek nanoszűrésénél

Az ellenállás index (k) értéke az ózonos előkezelés nélkül végzett nanoszűrésnél a legnagyobb. A legkisebb érték a $3 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ térfogatáramon 10 percig tartó előkezelést követően, a $4,86 \text{ mg dm}^{-3}$ mennyiségű ózont elnyelt mintánál volt mérhető. Tehát minél magasabb ózondózissal kezeltük a szennyvizet annál nagyobb az ellenállás index. A kezelt mintánál számított eltömődési index értékek mindegyike alatta marad a kezeletlen mintánál mért értékeknek. Az eltérő ózonozású minták eltérő eltömődési index értéke az ózonozás hatásmechanismusából következik. A nagyobb ózondózis hatására felbomlanak a szennyvízben található szerves anyagok, amelyek könnyebben bejutnak a membrán pórusaiba, jelentősen növelve ezzel az eltömődési ellenállás értékét. Méréseink alátámasztották feltételezés helyességét (44. ábra).

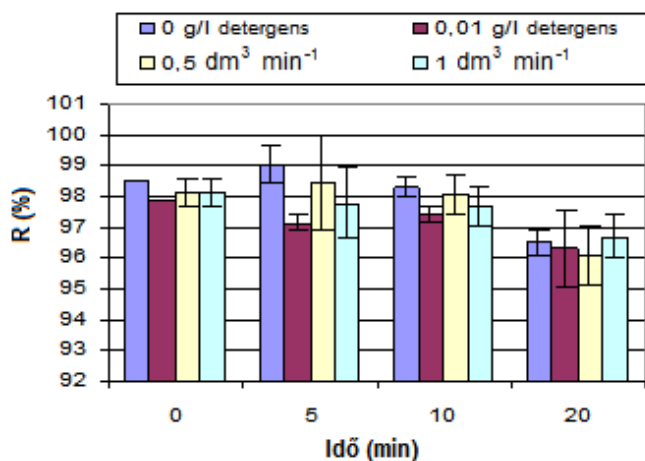


44. ábra: Az eltömődési ellenállás és a koncentrációpolarizációsréteg ellenállás eltérő sebességgel végzett ózonozás (eltérő elnyelt ózonneménység) esetében

dc_757_13

Az alacsonyabb gázáramlási sebesség ($1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) esetében az eltömődésiellenállás értéke jelentősen csökkent, míg a nagyobb sebességeknél a koncentrációpolarizációsréteg ellenállás növekedése volt kifejezett. Ezeket a hatásokat az ózon mikro-flokkuláló hatásával magyarázhatjuk, tehát a kialakuló mikro-flukkulumok nem képesek bejutni a membrán pórusaiba, mert nagyobb méretük miatt a membrán felületén rakódnak le, a gél réteg kialakulását növelve ezzel. Detergens jelenléte önmagában csökkenti a gélréteg ellenállását, de ezt a hatást az ózon negatív irányba szinergizálja.

Ezek az eredmények jól illeszkednek az ózonozás utáni ultraszűrés során mért visszatartási értékekhez (45. ábra).



45. ábra: A kémiai oxigénigényre számított visszatartás (R) változása az ózon térfogatáramának és az ózonkezelés idejének függvényében modell szennyvíz ultraszűrése esetében

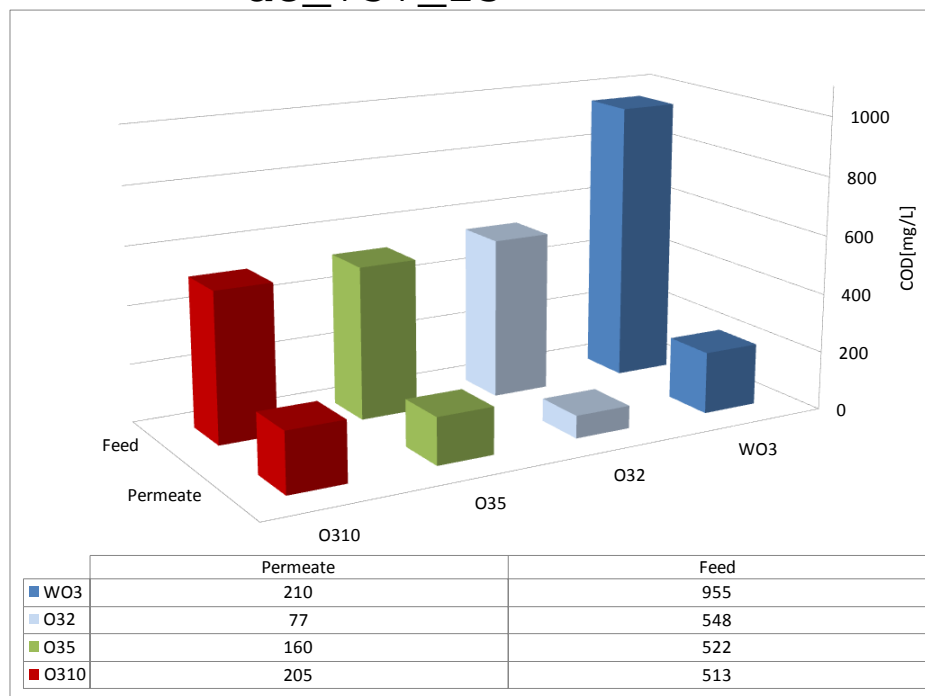
A modell oldatoknál mért tendencia és hatás volt tapasztalható a húsipari szennyvízminták esetében is. A poliéterszulfon alapanyagú 5 kDa vágási értékű membránokkal végzett ultraszűrést megelőzően a húsipari szennyvíz mintákon (c) $3 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ áramlási sebességgel 2, 5 és 10 percig buborékolattuk át a koronakisüléses ózongenerátor segítségével előállított gázt.

A kezdeti fluxus érték és az eltömődést jellemző ellenállás index is meredeken és monoton csökken az ózónási idő növelésével, ami itt is a flokkuláló hatásra vezethető vissza (12. táblázat).

12. táblázat: Az ellenállás index és a kezdeti fluxus értékek

	Ózonozás ideje [min]			
	0	2	5	10
Kezdeti fluxus – J_0 [$\text{l}/\text{m}^2\text{h}$]	145,56	62,25	63.85	42,96
Ellenállás index – k [-]	-0,1986	-0,1244	-0,1318	-0,0858

dc_757_13



46. ábra: Különböző ideig ózonozott és ultraszűrt, valamint csak ultraszűrt szennyvízminták minták kémiai oxigénigénye

(WO3 – ózonozás nélkül, O32 – 2 percig ózonozott, O35 – 5 percig ózonozott O310 – 10 percig ózonozott, permeate – permeátum, feed- kezdeti minta)

Az ózonozás hatását Makardij modell alapján is elemeztem. A modell két fő sebesség konstans határoz meg, k_1 , a fluxus csökkenésének a sebességét, és k_2 a membrán felületéről történő réteg eltávolításának a sebességét fejezi ki (13. táblázat).

13. táblázat: Fluxus csökkenésének (k_1) és a lerakódott réteg eltávolításának sebesség konstans (k_2) értékei

	Ózonozás ideje [min]			
	0	2	5	10
k_1	2,67E-05	3,61E-05	4,46E-05	1,55E-04
k_2	1,02E-11	6,56E-12	7,95E-12	2,68E-11

A k_1 értéke, azaz az fluxus csökkenés sebességére jellemző érték monoton nő az ózonozás idejének növelésével, míg a k_2 – réteg elhordási sebesség együtthatója, az ózonozás idejének növekedésével csökken.

Az ózon tehát, mint erőteljes oxidálószer oxidálja a szerves anyagokat a szennyvízben. Az ózonozás, mint előkezelés javíthatja a teljes szerves-széntartalom, a kémiai oxigénigény és a zavarosság értékének csökkentését a további szűrési vagy flokkulálási műveletek alatt és kísérleteim is ezt támasztották alá, ahogy azt Ntampou és munkatársai (2006) tapasztalták. A szennyvíz szűrését megelőző nagyhatékonyságú oxidációs eljárással a kémiai oxigénigényre vonatkoztatott visszatartási érték megnövelhető, ami az ózonozás mikro-flokkuláló hatásának köszönhető. Az ózonnal kezelt minták nanoszűrésénél visszamaradó koncentrációjának biológiai lebonthatósága sokkal könnyebbé vált, mint a kezeletlen koncentrátumoké (SP18, SP19, SP20).

4.2. Membránszeparációval nyert frakciók mikrohullámú kezelésének modellezése

Az utóbbi években a mezőgazdasági iparok, az élelmiszeripar is egyre elterjedtebben alkalmazza a mikrohullámú kezelést fagyasztott termékek kiolvasztására, szárítására, sütésére csakúgy, mint az élelmiszerekben található mikroorganizmusok inaktiválására (Beke, 1997; Rosenberg és Bogl, 1987). A mikrohullámú energiaközlés során az anyagban lévő dipólus molekulák és/vagy szabad ionok intenzív mozgása belső súrlódást tehát hőfejlődést eredményez, amely az anyagon belül hőforrásként jelenik meg. Ilyen esetekben a hőtranszport folyamatot leíró Fourier-Kirchoff differenciálegyenletben ezzel a taggal számolni szükséges. Miután az anyag magközepétől a felület felé mutat a hőtranszport irányvektora, így az egybeesik a komponens transzport irányvektorával, ami a folyamat intenzifikálását okozhatja. A belső hőkeltés mellett gyakran tapasztalható a mikrohullámú energiaközlésnek olyan hatása is, amely önmagában a termikus hatással nem magyarázható, ill. a hatás mértéke túlhaladja a csupán hőkeltés okozta hatás mértékét, amelyet kísérleti munkám során én is tapasztaltam.

A biológiai eredetű szennyvíziszapokra jellemző polimer-jellegű, hálószerű szerkezet a vízben oldható vegyületek és a szervesanyag tartalom közrezárásával az iszapot ellenállóvá teszi a biológiai és enzimes lebontással szemben. A hálószerű szerkezet, a szennyvízből bekerülő mikroorganizmusok extracelluláris anyagcseretermékei és az iszapba kerülő kétértékű kationok által determináltak (Higgins és Novak, 1997; Barótfi, 2000; Neyens és mtsi., 2004). Tehát a polimerszerű iszapszerkezetnek a termikus eljárások következtében történő bomlása, az iszapot alkotó flokkulumok méretének csökkenése a szerves anyagok hozzáférhetőbbé válásával, a biológiai bonthatóságot is fokozhatja (Müller és mtsi., 1998; Ahn és mtsi., 2009). A mikrohullámú előkezelések továbbá a magas kezdeti szervesanyag tartalmú, de biológiailag kevésbé bontható iszapok esetében az anaerob fermentáció ütemét és a biogáz kitermelést is fokozzák. Ezek között a vizsgált módszerek között található mechanikai eljárásokat, ahol a sejtfalakat roncsolták nyíróerő vagy ultrahang alkalmazásával (Bougrier és mtsi., 2006; Müller és mtsi., 1998; Weemaes és Verstrete, 1998; Zhu és Beland, 2006). A kémiai, termo-kémiai ill. oxidációs eljárások szintén hatékonyan alkalmazhatók az iszap szerkezetének megbontására, és így megnövelhető az oldékonysága és a makromolekulák lebonthatósága (Park és mtsi., 2004). A legáltalánosabban használt eljárás a termikus kezelés savas, illetve lúgos kémhatás mellett alkalmazva. A hőközlés az iszap állomány szerkezetének megváltoztatásával, és a sejtfalak fetárásával segíti a víztartalom csökkentését és a fehérje komponensek biológiai lebonthatóságát (Stasta és mtsi., 2006; Houdkova és mtsi., 2008).

A mikrohullámú energiaközléssel előkezelte iszapok biogáztermelése nagyobb, mint az ugyan azon a hőmérsékleten hagyományosan hőkezelt mintáké, mivel a mikrohullámú kezelés hatására megnövekszik az illékony, azaz oldható komponensek aránya (Bougrier és mtsi., 2008; Pino-Jelcic és mtsi., 2006; Dogan és Sanin, 2009) sőt, Guo és munkatársai (2008) a lag fázis lecsökkenésének tényét is leközlötték. Eskicioglu és munkatársai (2009) megvizsgálták 50-175 °C értéktartományban a MW hőkeltések hatását és közel lineáris összefüggést mutattak ki az alkalmazott hőmérséklet és a szennyvíziszap minták oldhatósági értékei között. A 175 °C-ra melegített mintáknál mérték a legnagyobb mértékű (54%) oldékonyság növekedést és a legnagyobb mértékű (31%) biogáz termelésnövekedést is. Yu és munkatársai (2009) bizonyították, hogy a nagyobb MW energiabevitel és a rövidebb kezelési idő elősegíti az iszapok szárítását, de csak szűk kölcsönhatási intervallumon belül, azon túl pedig romlott a száríthatóság értéke. Az iszap szerkezet roncsolási hatásának növelése az iszapalkotó részecskék roncsolását is jelentheti, ami nagyobb MW kezelés esetében már egy nem-kívánatos mértéket is ölthet. Optimális értéknek a 900 W és 60 s kezelési időt mutatták ki vizsgálataik során. Park és munkatársai (2000) a MW teljesítmény, az iszapok hőmérsékletének és összes oldható szárazanyagtartalmának hatását vizsgálták aktivált szennyvíziszapok esetében. Azt

tapasztalták, hogy valamennyi paraméter szignifikáns hatással van az iszapok oldékonyságára és alacsony oldható szárazanyagtartalom mellett, 102°C cél-hőmérséklet elérésével, 400 W MW teljesítmény alkalmazásával maximális – 6,9 % -ról, 17,9 %-ra történő – oldhatósági növekedést értek el.

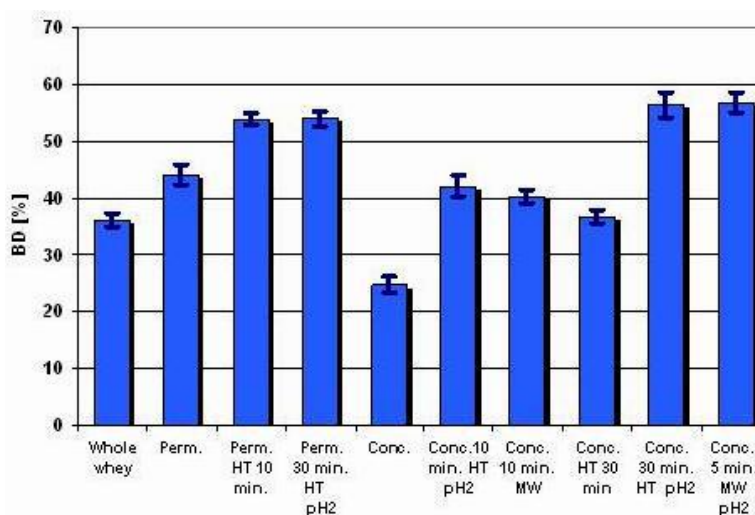
4.2.1. Savófrakciók mikrohullámú kezelése

A tejipari melléktermék, az édes és savanyú tejsavó, vagyis a túró és a sajtgyártásban keletkező savó is rejt magában potenciális bioenergia termelő kapacitást. A tejsavó ultraszűréssel történő besűrítéséből származó koncentrátum, permeátum, ill. magának a tejsavó biológiai lebonthatóságát és biogáz termelő képességét vizsgáltam meg mikrohullámú, termikus, valamint savas (pH2) előkezelést követően (SP25).

Az első lépésként a keletkezett savót ultraszűréssel szeparáltuk, majd a kisebb szárazanyagtartalmú, monomerekben, könnyebben lebonthatónak számító molekulákban gazdagabb permeátum frakciót és a nagy szárazanyagtartalmú, polimerekben gazdag sűrítmény frakciót külön-külön megvizsgáltuk, mind a biológiai lebonthatóság, mind a biogáz termelő képesség szempontjából.

Az eredmények alapján látható, hogy a savókoncentrátum 5 napos vizsgálattal mért biológiai lebonthatósága kisebb, mint a savóé, és lényegesen kisebb, mint a savó-permeátumé, ami jól magyarázható az egyes frakciók összetételével. A permeátumban a 30 kDa-nál kisebb méretű molekulák találhatóak csak meg, hiszen a membránszeparáció egy 30 kDa vágási értékű regenerált cellulóz membránnal történt. Ezeknek a kis molekuláknak a lebonthatósága lényegesen gyorsabb és könnyebb, mint a nagyméretű, polimer molekulákban feldúsult sűrítmény frakcióé.

A frakciókban lévő szervesanyag lebonthatóságának növelése érdekében előkezeléseket alkalmaztam: klasszikus hőközlés, mikrohullámú hőkeltés, és mindezek alkalmazása savas kémhatás mellett. Az előkezelésként alkalmazott 10 perces tartó konvektív hőkezelés önmagában is, és savas közegben is egyforma mértékben növelte meg a lebonthatóságot, és ez az érték nem mutatott szignifikáns különbséget a lényegesen hosszabb idejű (30 perc), eredeti pH értéken, klasszikus módon végrehajtott kezelés esetén. A lebonthatóság további növelésére a 30 perces melegítés savas kémhatás mellett történő elvégzése, illetve a mikrohullámmal végzett 5 perces energia bevitel adott lehetőséget (SP25).

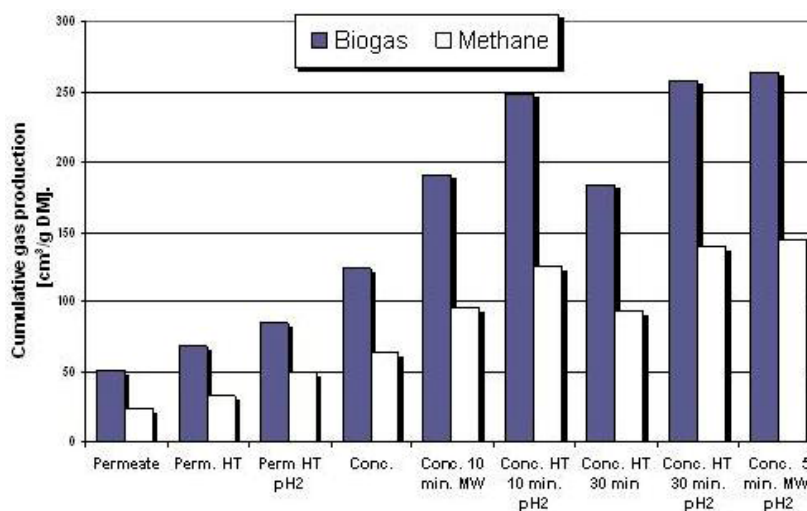


47. ábra: A savó és permeátumának ill. sűrítményének biológiai lebonthatósága különböző előkezelések alkalmazásakor

(Whole whey: savó, Perm: permeátum, HT: konvektív melegítés, Conc.: sűrítmény, MW: mikrohullámú hőközlés)

A biológiai lebonthatóság mérése, nemcsak az egyes frakcióknál mért biológiai és a kémiai oxigénigény arányának számításából történhet, hanem az egyes kezelések által vízdoldhatóvá tett molekulák, makromolekula fragmentek biogázzá történő átalakításával is.

A különböző módon előkezelt savófrakciók 30 napos, mezofil körülmények között vizsgált biogáz termelő kapacitásának eredményeit mutatja be az 48. ábra. A kapott eredmények közel megegyeznek a biológiai lebonthatóság vizsgálatánál kapott értékekkel. A permeátumnál alkalmazott előkezelések ugyan megnövelték a biogáz hozamot, de minden esetben messze alatta maradtak a koncentrátum biogáz hozamának. A permeátumban lényegesen több az alacsony szénatomszámú, könnyebben lebontható molekula, mint a sűrítmény frakcióban, de ez a vizsgálat a 30 napos hosszúsága miatt elegendő időt ad a polimerek lebontására, ezért a szerves anyagban lényegesen dúsabb frakció legtöbb komponense hozzáférhetővé válik, válhat a biogáz termelő baktériumok számára.

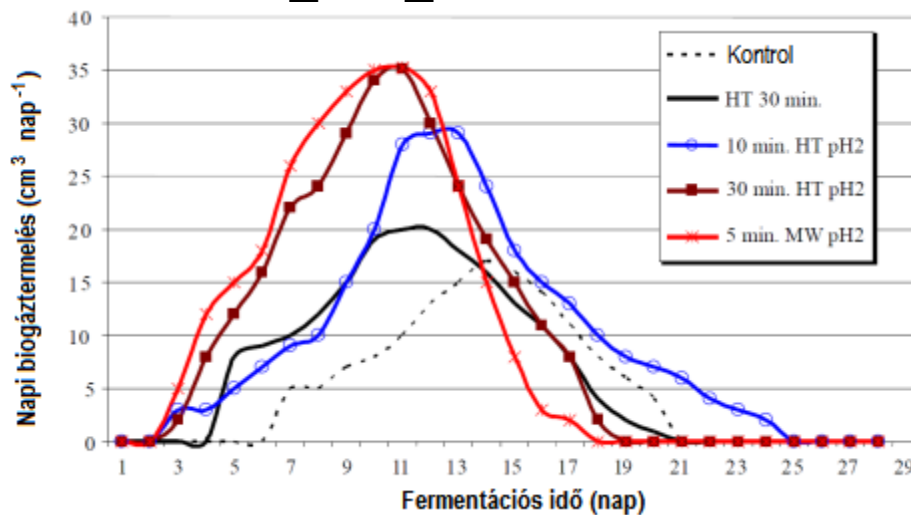


48. ábra: Szárazanyagra számított kumulatív biogáz- és metán hozam az előkezelt savófrakcióknál (Perm: permeátum, HT: konvektív melegítés, Conc. : sűrítmény, MW: mikrohullámú hőközlés)

A 48. ábrán nem csupán a biogáz hozamot, hanem a metán mennyiségét is feltüntettem és jól látható, hogy a metán – biogáz arány is és a metán, biogáz összes mennyiség is jelentősen változik az egyes előkezelések hatására. A biológiai lebonthatósághoz hasonlóan itt sem tudtam kimutatni szignifikáns különbséget az 5 perces mikrohullámmal kezelt és a 30 perces, pH 2 értékre savanyított, hagyományos módon hőkezelt minták gáztermelésében (SP25).

Az előkezelések jótékony hatását mutatja a biogáz termelés napi mennyiségeinek elemzése is (49. ábra).

dc_757_13



49. ábra: Savó-sűrítmenyből keletkező napi biogáz mennyiség eltérő előkezelések hatására (HT: konvektív melegítés, MW: mikrohullámú hőközlés)

Az alkalmazott előkezelések mindegyike megnövelte a napi biogáz termelést, a 30 perces savas hőkezelés és az 5 perces savas hőkezelés pl. egyaránt kétszeres ($35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ nap}^{-1}$) mennyiségű gázt adott, mint a kezeletlen savó-sűrítmeny ($17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ nap}^{-1}$). Ám ezen a számottevő mennyiségi növekményen túl még azt a jelentős különbséget is ki kell emelni, ami a kezelt minták esetében az adaptációs idő (lag fázis) lecsökkenésében nyilvánul meg. A gáztermelés minimum 3 nappal korábban indul meg az előkezelt minták esetében.

Mind a kumulált biogáz kihozatalra, mind a biogáz metán tartalmára ($> 60\%$) nézve a legjobb eredményt az 5 perces mikrohullámú (pH2) előkezelést ($260 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ sz.a.}$) ill. a 30 perces hagyományosan hőkezelt (pH2) mintánál ($255 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ sz.a.}$) mértem. Mindkét előkezelés nagymértékben lerövidítette az anaerob fermentáció adaptációs fázisát, 3 nappal, ami szintén jelentős előny az üzemi termelésben (SP25).

4.2.2. Szennyvíziszapok hasznosíthatóságának vizsgálata

A szennyvízkezelési technológiák egyik „terméke” a szennyvíziszap, ami eredetétől függően számos olyan összetevőt, komponenst tartalmaz, amely értékes alapanyagként szolgálhatna akár a mezőgazdaság, akár a környezetgazdálkodás, vagy akár az energiagazdálkodás szempontjából. Ezek anyagok felhasználást leginkább a szennyvíziszapok bonyolult struktúrája nehezíti meg, mely struktúra zárt, kompakt rendszer, és nagymértékben megakadályozza az összetevők kioldását, mikrobák számára történő hozzáférést. Érthető tehát, hogy számos olyan tudományos közlemény jelent meg a szakirodalomban, melynek célja a szennyvíziszap struktúrájának anaerob módon történő lebontása, ill. a lebontás hatékonyságának és sebességének a növelése annak érdekében, hogy a szennyvíziszapok környezetterhelését csökkentsék, ill. az alkalmazhatóságukat elősegítsék. A szakirodalomban közölt mérési eredményekből kiindulva saját méréseimnél a bevitt mikrohullámú teljesítmény (1 g szárazanyagra vonatkoztatott fajlagos teljesítmény) és disszipált energia biológiai lebonthatóságra, ill. biogáz termelésre kifejtett hatásának vizsgálatát tűztem ki célul, valamint a folyamatok energiamérlegének megajzolásával a kezelések energetikai elemzését kívántam elvégezni.

Feltételezésem szerint a mikrohullámú kezelés hatására kimutatható biológiai lebonthatóság növekedése a vízdoldhatóság növekedésével magyarázható. Ezért megvizsgáltuk a kezelés hatására bekövetkező vízdoldhatóság növekedésének mértékét. A vízdoldhatóság értékének növekedése azonban rendkívül nagymértékben függ a vizsgált alapanyagban jelenlévő komponensektől, azok tulajdonságaitól és mennyiségi viszonyaitól. Ezért az oldékonyság változásának nyomonkövetésére kidolgoztam egy olyan

mérőszámot, mely az elméletileg lehetséges, az elméletileg elérhető oldékonysághoz viszonyítja az adott kezelés hatására kialakult oldékonyságot.

$$\Delta S_{OM} = \frac{\frac{sKOI - sKOI_{kezd}}{pKOI - pKOI_{kezd}}}{\frac{sKOI_{max}}{pKOI_{min}}} \times 100 \quad [\%] \quad (48)$$

sKOI – vízdékony frakció kémiai oxigénigénye a kezelést követően; pKOI - a szilárd fázis kémiai oxigénigénye a kezelést követően; sKOI_{kezd} – vízdékony frakció kémiai oxigénigénye a kezelést megelőzően, pKOI_{kezd} - a szilárd fázis kémiai oxigénigénye a kezelést megelőzően, sKOI_{max} – vízdékony frakció kémiai oxigénigénye lúgos roncsolást követően, pKOI_{max} - a szilárdfázis kémiai oxigénigénye lúgos roncsolást követően. A maximálisan vízdékható szerves anyagok (sKOI_{max}) mennyiségének meghatározás esetén Eskicioglu és mtsi. (2009) által leírt módszert adaptálva előzetesen 2 moldm⁻³ koncentrációban NaOH oldatot adagoltam a mintákhoz, amelyeket 50°C-on 48 óráig kevertettünk.

A vízdékonyság változásának abszolút kifejezésére kidolgozott összefüggéssel analóg a biológiai lebonthatóság (ΔBD) változásának kifejezését szolgáló összefüggés:

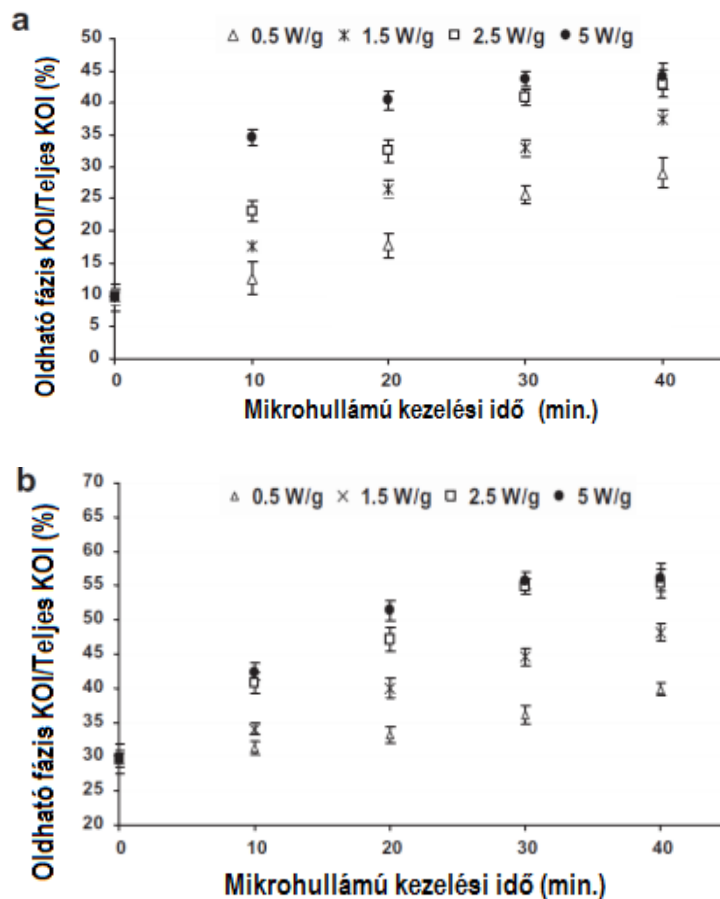
$$\Delta BD = \frac{\frac{BOI_5 - BOI_{5krzd}}{tKOI - tKOI_{krzd}}}{\frac{BOI_{5max}}{sKOI_{max}}} \times 100 \quad [\%] \quad (49)$$

BOI₅ – az 5 napos biológiai lebontás biológiai oxigénigénye, BOI_{5max} – a lúgost roncsolást követő biológiai oxigénigény, tKOI - a teljes minta kémiai oxigénigénye, sKOI_{max} – vízdékony frakció kémiai oxigénigénye lúgos roncsolást követően. Tehát az összefüggésben a biológiai lebonthatóság, és annak változása a minták eredeti kémiai oxigénigényének viszonyában kerül kifejezésre, így elkerülhető az, hogy minta eredeti összetétele miatt az alkalmazott módszer hatását alul vagy fölül értékeljük.

A hőenergiának az oldékonysági értékre gyakorolt hatásának kiköszöbölése érdekében, mintáinknál minden esetben klasszikus, azaz konvektív hőközlést is végeztünk a mikrohullámú hőkeltéssel párhuzamosan.

Eskicioglu (2006, 2007), és Dogan és Sanin (2009) által közölt, szennyvíziszapok biogáz termelésével kapcsolatos vizsgálatok során csak a minták hőmérsékletének alakulását követték nyomon meghatározó paraméterként, az alkalmazott mikrohullámú teljesítmény hatását azonban nem vizsgálták. Ezért ezirányú kísérleteimnél a fajlagos teljesítményszintnek és a kezelési idő, azaz közvetetten a bevitt energia mennyiségnek, a biológiai lebonthatóságra, ill. a biogáz termelésre kifejtett hatását vizsgáltam.

Az 50. ábra a fajlagos MW teljesítménynek (0,5 – 5 W/g) és a kezelési időnek (0 - 40 min) a kémiai oxigénigényre vonatkoztatott oldhatósági értékre (sKOI/tKOI (%)) kifejtett hatását mutatja be.



50. ábra: A különböző intenzitású MW előkezelés oldékonyság növelő hatása a) tejipari, b) húsipari szennyvíziszapok esetében (SP27)

Az 50. ábrán jól látható, hogy a fajlagos mikrohullámú teljesítmény növelésével és a hosszabb előkezelési idővel növekszik az oldékonyság, de ennek maximális értéke 44 % a tejipari és 57 % a húsipari szennyvizek esetében. A növekedés a makromolekulák hidrolízisével, a sejtfal lebomlásával és az izsapszerkezet megbontásával magyarázható. Mivel a tejipari szennyvíziszap eredetileg is kevesebb oldható komponenst tartalmazott, mint a húsiparból származó, és a tisztítási, valamint szennyvízkezelési technológiák során hozzáadott detergensok és vegyszerek mennyisége rendkívül kompakt iszapstruktúrát, ellenállóbb extracelluláris polimerhálót (EPS) eredményeztek (Neyens és mtsi., 2004), ezért tapasztalható a jelentős eltérés a két iszapfajta között (SP26, SP27).

Az oldékonyság növekedése a biogáztermelő képesség növekedését eredményezte mind a két szennyvíziszap esetében. 5 Wg^{-1} fajlagos MW teljesítmény alkalmazásával a maximális napi biogáz hozam közel azonos volt mindkét iszaptípus esetében, kb. $33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ nap}^{-1}$, de a hagyományosan hőkezelt, a különböző MW fajlagos teljesítmény szinteken kezelt és kezeletlen iszampinták biogáz hozama közötti különbség a húsiparból származó mintáknál kisebb volt, mint a tejipari mintáknál (IX. melléklet).

A termelődő biogáz mennyisége a kezelt mintáknál szignifikánsan több, mint a hagyományosan hőkezelt vagy a kezeletlen mintáknál mért érték (14. táblázat). A képződő mennyiség más szerzőknél mért értékekkel összehasonlítva (Eskicioglu és mtsi., 2007, 2009) lényegesen nagyobb, de azokban az esetekben nem élelmiszeripari, hanem kommunális szennyvíziszapokat vizsgáltak, melyek kiindulási kémiai oxigénigénye, vagyis összes szerves anyag tartalma lényegesen alacsonyabb volt. A mikrohullámmal végzett előkezelések

nemcsak a biogáz összes mennyiségét, de a metán részarányát is megnövelték, pl. az 5 Wg⁻¹ előkezelés alkalmazásánál az eredeti 48% metántartalom 60% -ra növekedett mindkét iszaptípus esetében.

14. táblázat: előkezelt iszapok lebonthatóságának jellemzése. Energia tartalom a metán égéshőjéből került kiszámításra (SP27)

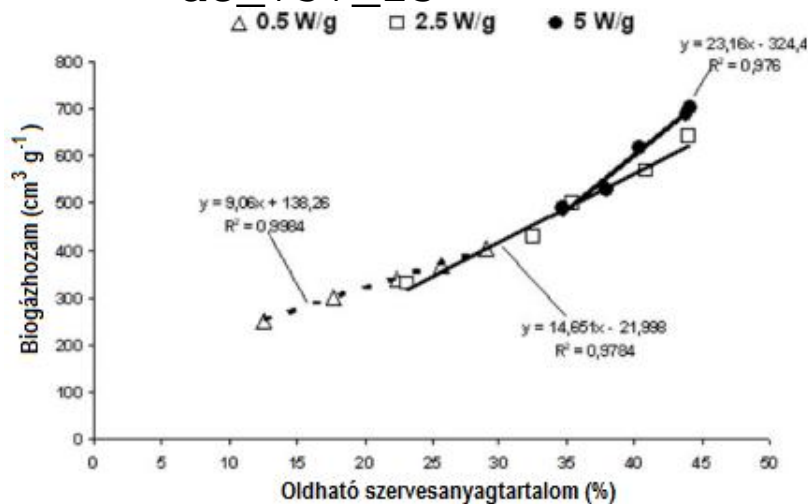
Pre-treatment	Time [min]	Specific MW energy cons. [J mL ⁻¹]	Biogas production [mL g _{SS} ⁻¹]		Methane/Biogas [%]		Energy cont. [MJ m ⁻³]		ΔE [J g ⁻¹]	
			Dairy sludge	Meat-proc. sludge	Dairy sludge	Meat-proc. sludge	Dairy sludge	Meat-proc. sludge	Dairy sludge	Meat-proc. sludge
Untreated	–	–	110.2 ± 5.3	211.4 ± 9.3	48.3 ± 1.4	48.1 ± 0.3	19.32	19.24	–	–
CH	60	–	160.1 ± 5.1	293.1 ± 9.1	50.1 ± 0.9	54.9 ± 0.8	20.04	21.96	–123.96	–52.09
	10	375	160.2 ± 3.8	261.8 ± 4.2	50.7 ± 0.6	52.1 ± 0.9	20.28	20.84	–136.08	–25.39
MW 0.5 Wg ⁻¹	20	750	173.5 ± 3.5	266.3 ± 9.1	50.2 ± 0.4	54.7 ± 0.5	20.08	21.88	–189.59	–10.63
	30	1125	180.1 ± 4.3	278.5 ± 9.3	53.8 ± 0.7	57.1 ± 0.7	21.52	22.84	–294.82	–287.18
	40	1500	196.8 ± 3.6	314.5 ± 5.4	55.9 ± 1.1	56.3 ± 0.6	22.36	22.52	–692.11	–614.21
	10	1125	240.1 ± 4.3	291.9 ± 5.7	52.8 ± 1.1	58.7 ± 0.9	21.12	23.48	–12.71	191.85
MW 1.5 Wg ⁻¹	20	2250	293.4 ± 3.9	318.8 ± 9.8	54.1 ± 0.7	60.1 ± 0.5	21.64	24.04	–22.43	20.49
	30	3375	370.3 ± 3.8	359.6 ± 7.1	55.4 ± 0.4	60.5 ± 0.5	22.16	24.20	–236.47	254.65
	40	4500	383.0 ± 4.6	392.7 ± 4.3	56.1 ± 1.3	60.2 ± 0.8	22.44	24.08	–498.23	103.51
	10	1875	300.2 ± 4.1	319.6 ± 5.1	57.7 ± 0.7	60.4 ± 0.8	23.08	24.16	18.63	–7.65
MW 2.5 Wg ⁻¹	20	3750	334.6 ± 3.9	383.2 ± 5.4	59.6 ± 0.5	60.1 ± 0.5	23.84	24.04	332.96	–27.07
	30	5625	387.3 ± 4.4	434.5 ± 7.2	59.8 ± 0.2	60.8 ± 0.7	23.92	24.32	406.42	–335.87
	40	7500	397.9 ± 2.8	487.8 ± 4.7	60.6 ± 0.4	61.0 ± 1.3	24.24	24.40	391.40	–436.8
	10	3750	370.1 ± 5.1	405.2 ± 4.1	58.9 ± 0.5	60.5 ± 0.2	23.56	24.20	126.53	–269.32
MW 5 Wg ⁻¹	20	7500	397.2 ± 2.9	481.3 ± 2.8	60.1 ± 0.5	61.5 ± 0.6	24.04	24.60	–257.87	–622.45
	30	11250	400.2 ± 6.1	493.2 ± 2.3	60.7 ± 0.7	61.2 ± 0.3	24.28	24.48	–615.03	–1598.63
	40	15000	406.4 ± 4.8	495.1 ± 3.8	60.5 ± 0.3	61.3 ± 0.6	24.20	24.52	–1037.12	–1921.86

A bemutatott eredmények alapján elmondható, hogy a kémiai oxigénigényre vonatkoztatott biogáz mennyisége (cm³) nagymértékben függ az előkezelés módjától, időtartamától és az alkalmazott fajlagos mikrohullámú teljesítménytől is. (SP26).

Az 1 órás konvektív hőközlés eredményeként keletkező biogáz mennyiség megegyezik a 0,5 Wg⁻¹ teljesítmény szinten, 5 percig tartó mikrohullámú hőközlés hatásával, és ezek az értékek nem különböznek szignifikánsan a kezeletlen minta biogáz termelő képességétől. A többi kezelés mindegyike viszont szignifikánsan megnövelte a termelő biogáz mennyiségét. Mind a mikrohullámú kezelési idő hossza, mind a teljesítmény megnövelte a biogáz hozamot. 5 Wg⁻¹ teljesítménynél 30 perc után érték el a maximálisan kitermelhető biogáz mennyiséget.

Mérési eredményeink lineáris összefüggést mutatnak a biogáz hozam és az oldható szerves anyag tartalom között, valamennyi alkalmazott mikrohullámú teljesítményszint esetén.

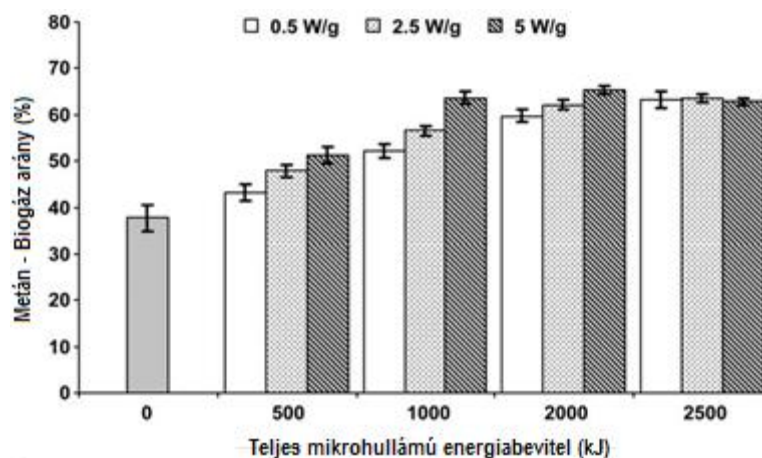
dc_757_13



51. ábra: Az oldható szerves anyag tartalom és a biogáz hozam korrelációja mikrohullámmal eltérően előkezelt tejpari szennyvíziszap mintáknál.

Természetesen a lineáris kapcsolatot kifejező egyenes meredeksége eltérő a három kezelési szint esetében. Az 5 Wg^{-1} teljesítmény szinten kezelt minták biogáz hozama magasabb minden esetben, az alacsonyabb teljesítményszinten ($2,5 \text{ Wg}^{-1}$) kezelt mintákhoz képest, az azonos oldható szerves anyag tartalom ellenére (SP26).

Még informatívabb adatokhoz juthatunk, ha a teljes biogáz kihozatalban a metán-biogáz részarányt a bevitt energia (kJ), és azon belül a különböző módon, eltérő teljesítmény szinten, eltérő ideig kezelt minták esetében vizsgáljuk. Az általában elmondható, hogy a disszipált energia növekedésével növekedett a metán részaránya a termelődő biogáz elegyben, a kezdeti 30 %-os szintről 60 %-os szintre. Ezen belül azonban az alkalmazott mikrohullámú teljesítmény is befolyásolta a metán kihozatali százalékot, nagyobb teljesítményszinten végzett előkezelések nagyobb metán részarányt jelentett. Mérési eredményeink alapján azt is megállapíthattuk, hogy az összes bevitt energia függvényében a metán/biogáz részarány telítési görbét ír le, és a 1000 kJ bevitt energia érték fölött az alkalmazott teljesítménynek kisebb a metán arányát befolyásoló szerepe.



52. ábra: A metán részaránya a biogázban a mikrohullámú kezeléssel bevitt energia, valamint a fajlagos teljesítmény függvényében.

dc_757_13

Tejipari és húsipari szennyvizek biológiai lebonthatóságának, ill. biogáz termelésének vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy itt is kimutatható a mikrohullámú kezelés szerves anyagokra kifejtett oldékonyság növelő, és így biogáz termelést elősegítő hatása, csak úgy, mint az a savó esetében tapasztalható volt. Ennek a hatásnak modellezését, az optimum függvény meghatározását elvégeztem. A kijelölt, a mikrohullámú kezelésre jellemző paraméterek: a fajlagos mikrohullámú teljesítmény – MWPL (Wg^{-1}), és a közölt mikrohullámú energia – IMWE (kJg^{-1}).

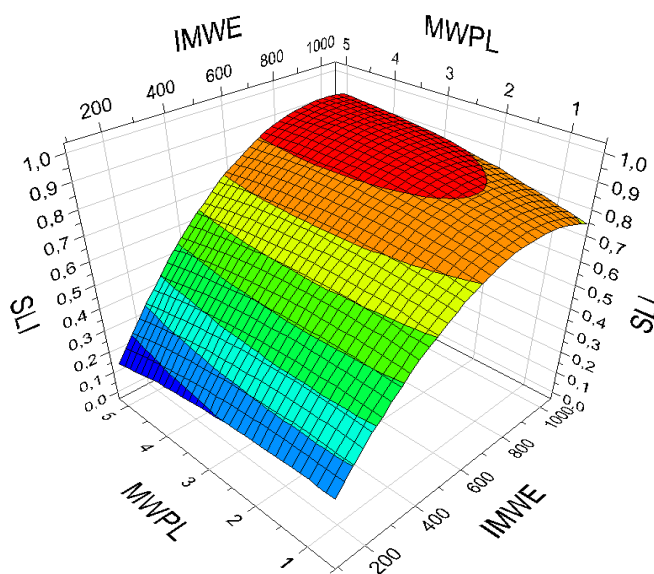
A fajlagos mikrohullámú teljesítmény a kezelt minta 1 g mennyiségére vonatkoztatott magnetron által bevitt teljesítmény értéke, a mikrohullám útján közölt energia értékét pedig a magnetron teljesítményéből (P_m), a kezelési időből (t_{irr}) számítottam ki, és a minta egységnyi tömegére vonatkoztatva adtam meg (m_{minta} - minta tömege (g)).

A két műveleti paraméter, tehát a fajlagos mikrohullámú teljesítmény (MWPL) és a mikrohullámú energia (IMWE), szerves anyagok oldékonyságára kifejtett hatását vizsgálva a válasz felület módszert alkalmaztam. A többszörös lineáris regressziós analízissel nyert másodrendű polinom pedig a következő:

$$\Delta S_{OM} = 0,8085 + 0,301x_1 + 0,14x_2 + 0,0706x_1 \cdot x_2 - 0,237x_1^2 - 0,036x_2^2 \quad (50)$$

x_1 jelöli az IMWP és x_2 jelöli az IMWE értékét (Statisztikai próbák eredményét a IX. mellékletben közlöm).

A függvény által határolt háromdimenziós körvonal területet az 53. ábrán mutatom be, mely jól szemlélteti mérési eredményeinket. Oldhatósági érték növekedést akkor kaptunk a kezelést követően, ha a közölt MW energia értéke elérte a 650 kJ értéket, és a MW fajlagos teljesítmény meghaladta az 1 Wg^{-1} értéket. Az eljárás optimum paraméterei pedig: 741 kJ és $1,7 \text{ Wg}^{-1}$.



53. ábra: A mikrohullámú energia (IMWE) és fajlagos teljesítmény szint (MWPL) hatása a szerves anyag oldhatóságára (SLI) az élelmiszeripari szennyvíziszap mikrohullámú kezelése során (SP30)

A tejipari szennyvíziszapoknál mérhető oldékonysági növekedés, 9,8%-ról 50%-ra, lényegesen nagyobb, mint a szénhidrátban, keményítőben gazdag, a kukorica feldolgozási dömpingből származó, konzervgyári szennyvíziszapnál mérhető érték, 7,2%-ról 14%-ra. Mindkét esetben a kezelés 10 Wg^{-1} fajlagos teljesítmény szinten történt 30 perces időtartamban. Azonban, ha a mikrohullámú kezelést savas kémhatású közegben végezzük el, akkor 38%-ra növelhető az oldékonyság a kukoricakonzerv gyártásánál keletkezett

szennyvíziszap esetében, sőt ezt az értéket 2Wg^{-1} fajlagos teljesítményszint mellett is elérjük a 30 kezelési időtartam alatt (SP31).

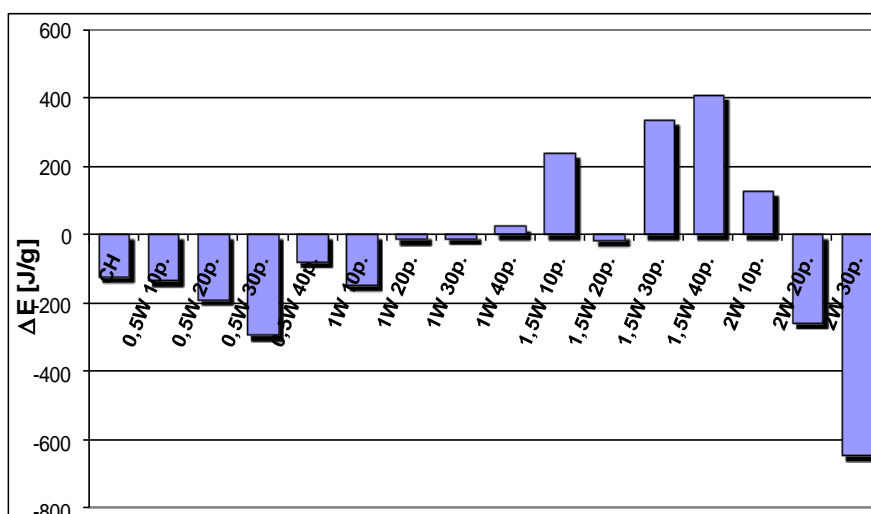
A tejipari szennyvízminták a különböző előkezelésekre alig eltérő biogáz termeléssel válaszoltak, míg a keményítőben gazdag konzervipari szennyvíziszapoknál már jelentősebb eltérés adódott a savas ($270\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), ill. semleges pH-n ($28\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) végzett mikrohullámú előkezelések eredményeként (SP31).

Kísérleteink energiamérlegének felállításánál a disszipált energia érték helyett a kinyert biogáz, azaz metán égéshőjéből (q_{comb}) és mennyiségéből ($m_{\text{metán}}$) származó energiaértéket és a leadott mikrohullámú teljesítményből ($P_{\text{magnetron}}$) és kezelési időből ($\tau_{\text{kezelés}}$) számított energia értéket vettem figyelembe:

$$\Delta E = \frac{(q_{\text{comb}} \cdot m_{\text{metán}}) - (P_{\text{magnetron}} \cdot \tau_{\text{kezelés}})}{m_{\text{sz.a}}} \quad (\text{Jg}^{-1}) \quad (51)$$

Így egy lényegesebb hatékonyabb gazdasági jelzőszámot alkottaam meg.

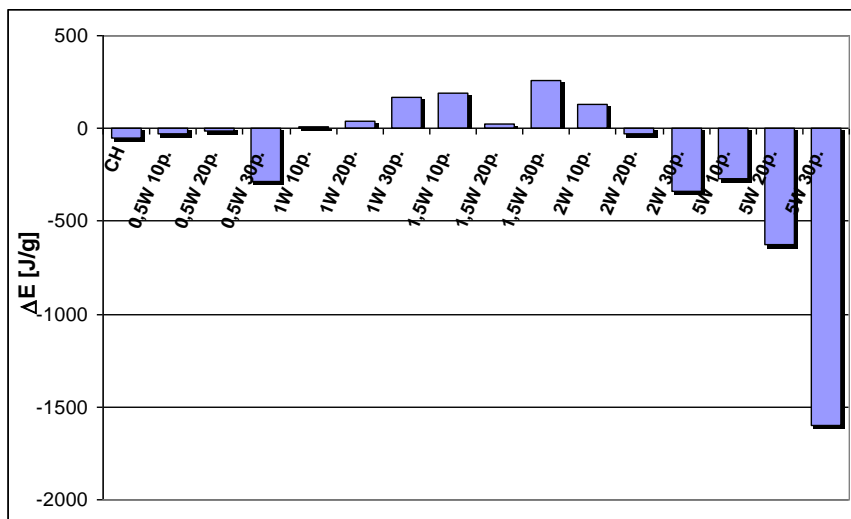
Pozitív ΔE értékek esetében a termelődött biogáz energiataralma nagyobb, mint a befektetett MW energia.



54. ábra: Különböző módon előkezelt tejipari szennyvíziszap biogáz termelésének energia hozama

CH – konvektív hőközlés, 0,5 - 2,0 W – a mikrohullámú kezelés teljesítményszintje, 10p -30p – mikrohullámú kezelés időtartama percben)

Kísérleti beállításaink közül pozitív energia mérleget a tejipari szennyvíziszapok lebontásánál, a 1,5 ill. 2,0 Wg^{-1} fajlagos energia bevitelnél tapasztaltam. A többi esetben a termelt metán mennyisége nem kompenzálta a bevitt MW energia nagyságát.



55. ábra: Különböző módon előkezelt húsipari szennyvíziszap biogáz termelésének energia hozama

(CH – konvektív hőközlés, 0,5 -5,0 W – a mikrohullámú kezelés teljesítményszintje, 10p -30p – mikrohullámú kezelés időtartama percben)

A húsipari szennyvíziszap minták esetében pozitív energia mérleg szintén csak az alacsony, 1,0 ill. 1,5 Wg^{-1} fajlagos energiaértéken kezelt mintáknál volt kimutatható, és ez a hozam lényegesen kisebb, mint a tejipari szennyvizeknél számított érték.

A MW előkezelésekben meghatározó szerepet játszó paraméterek, vagyis a fajlagos teljesítmény szint és a kezelési idő hatásának tanulmányozása érdekében a kísérleti adatok Statistika 8.0 szoftver segítségével, Kruskal-Wallis módszerrel elemeztem. A Kruskal-Wallis statisztika módszer rangsorolt mérési adatok segítségével történik (Montgomery, 1984; Di Bucchianico és van de Wiel, 2005), azokban az esetekben, amikor a változók, ill. a kísérleti hibák nem-normál eloszlásúak. Ezt a módszert elsősorban az élőtermészettudományok területén alkalmazzák, de a környezettudomány területén is (Pala és Tokat, 2002; Kolpin és mtsi., 2004), és a műszaki tudományokban is (Walker és Rollins, 1997) egyre gyakrabban találkozunk alkalmazásával.

Esetünkben a nulla-hipotézisként azt feltételeztük, hogy a MW módszer energia hatékonyságát a MW teljesítmény és a kezelési idő szabja meg (X. melléklet). A kísérleti adatok nagy szórásértékének ellenére elmondható, hogy mindkét iszaptípusnál a MW előkezelés energiahatékonyságát egyértelműen befolyásolta az adott MW teljesítmény szintje, jelentős mértékben, 0,05 szignifikancia szinten. A statisztikai analízis megerősítette előzetes megállapításainkat, miszerint a számított ΔE medián értékek a tejipari és húsipari eredetű szennyvíziszapok esetében az 1,5 és 2,5 Wg^{-1} fajlagos teljesítmény esetében volt a legnagyobb, tehát ebben a MW kezelési tartományban az energia hatékonyság szignifikánsnak tekinthető (SP27).

Ahogy az oldékonyság tekintetében megvizsgáltuk a fajlagos mikrohullámú teljesítmény – MWPL (Wg^{-1}), és a közölt mikrohullámú energia – IMWE (kJg^{-1}) befolyásoló szerepét, úgy a nettó energiamérleg szempontjából (ΔE) is megvizsgáltam a paraméterek hatását, ill. kölcsönhatását, MODDE 8 szoftver felhasználásával.

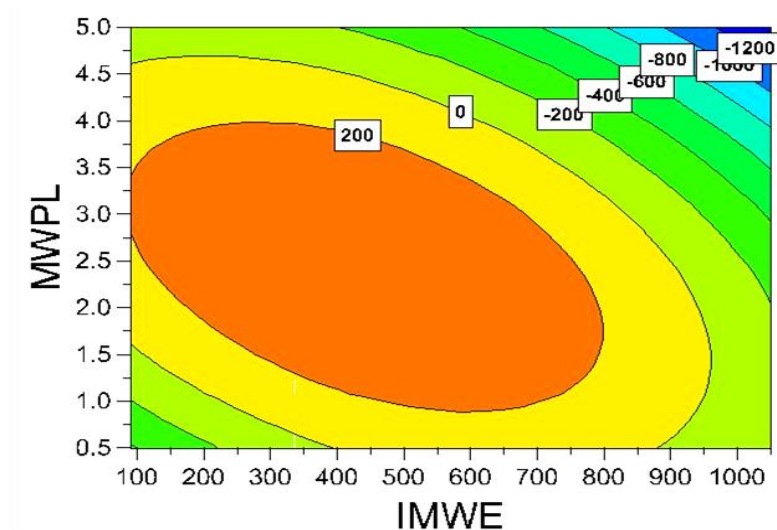
dc_757_13

A kapott célfüggvény:

$$\Delta E = 326.12 - 27.29X_1 - 237.74X_2 - 4.017X_1^2 - 470.79X_2^2 - 385.9X_1X_2 \quad [J] \quad (52)$$

x_1 – közölt mikrohullámú energia (IMWE (kJg^{-1})), x_2 – fajlagos mikrohullámú teljesítmény (MWPL (Wg^{-1})) R^2 és Q^2 értéke ΔE -re számított összefüggés esetében 0,851 ill. 0,793, a reprodukálhatóság értéke 0,822, mely értékek a változók közötti megfelelő korrelációra utalnak.

Az összefüggés alapján látható, hogy a fajlagos mikrohullámú teljesítmény (MWPL) és közölt mikrohullámú energia (IMWE) bizonyos értékei esetében keletkező biogáz energiatartalma nem fedezi az intenzívebb mikrohullámú kezelés energiaigényét. Az analízis eredményéből adódó optimális kezelési érték a közölt mikrohullámú energia tekintetében a 621,9 kJ –nál és a fajlagos teljesítmény esetében pedig a 2,684 Wg^{-1} -nál állapítható meg.



56. ábra: A mikrohullámú energia (IMWE) és fajlagos teljesítmény szint (MWPL) hatása a nettó energiamérlegre az élelmiszeripari szennyvíziszap mikrohullámú kezelése során (SP30)

4.3. Teljes körű hulladékhasznosítás kombinált eljárással

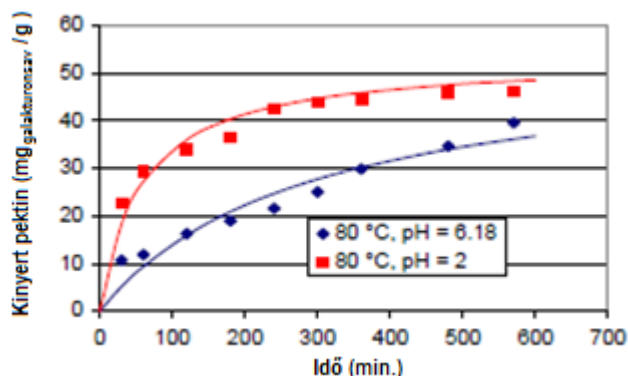
A bogyós gyümölcsök teljes körű, energiatakarékos feldolgozási technológiájának kidolgozásánál a gyümölcslé koncentrátum membránszeparációs, enzimmel segített membránszeparációs besűrítésén túl a törköly feldolgozásának, további hasznosítási lehetőségét is megvizsgáltam, valamint a húsipari szennyvizek membránszeparációs sűrítményének biogáz hozamát.

4.3.1. Pektin kinyerés

A bogyós gyümölcsök törkölyének, présmaradékának legfontosabb komponense a cukor mellett a pektin és anthocianin tartalom. Megvizsgáltam, hogy a pektintartalom kinyerésének hatásfokát milyen paraméterek befolyásolják, illetve, hogy a mikrohullámú kezeléssel végzett extrakció előnyös-e a kihozatal szempontjából a hagyományos, a törkölyre nézve 40-szeres mennyiségű forró vízzel végzett extrakcióhoz viszonyítva.

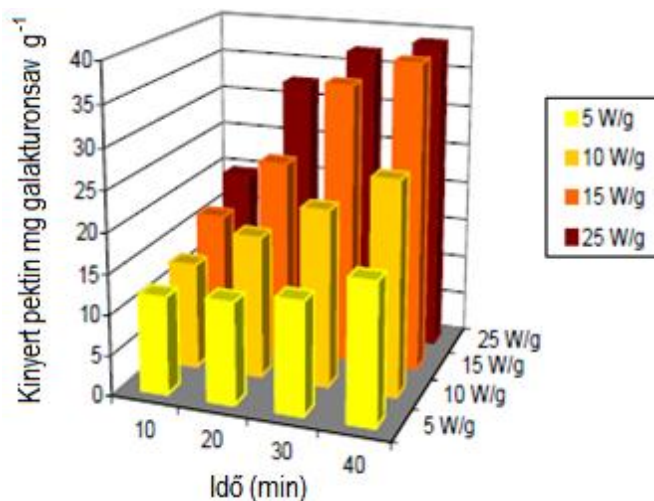
dc_757_13

A 80°C-on pH 6 és pH 2 értéken, a bogyós gyümölcsök présmaradékából a savas extrakciós folyamat nagyobb pektinkihozatalt eredményezett, lényegesen rövidebb idő alatt (57. ábra). A savas kémhatásnál a sejtfal hidrolízise sokkal gyorsabb és erőteljesebb, tehát több pektin szabadul fel a hemicellulóz mátrixból.



57. ábra: A kinyert pektin galakturonsav egységekből kifejezett értékei az extrakciós idő függvényében

A mikrohullámú energia bevitellel kísért pektin extrakciónál az oldószerarány 10-szeres volt csupán, ami jelentősen megkönnyíti a pektin kinyerését az extraktumból. Az alkalmazott mikrohullámú teljesítmény 5 – 25 Wg⁻¹, pH 6 kémhatás esetén. A pektin kihozatal az alkalmazott mikrohullámú teljesítmény bevitel növelésével nő, alacsonyabb teljesítmény értékeknél lineárisan, nagyobb teljesítmény beviteli értékeknél (15-25 Wg⁻¹) logaritmikus összefüggéssel (SP21).



58. ábra: Különböző fajlagos teljesítményű mikrohullámú extrakcióval kinyert pektin mennyisége

Hasonló eredményekhez jutottam más bogyós gyümölcs törkölyének feldolgozásánál is, 10-22 %-os kihozatal növekedést figyeltem meg mindegyik gyümölcs mikrohullámmal segített extrakciójának esetében, ahogy ezt a 15. táblázatban összefoglaltam (SP22).

dc_757_13

15. táblázat: Présmaradékból kivont pektin mennyisége

	Össz.vízoldható pektintartalom [%]	
	MW extrakció	Vizes extrakció
Piros ribiszke	68,3±0,22	50,1±0,34
Fekete ribiszke	64,1±0,34	41,4±0,13
Málna	83,7±0,19	73,8±0,07
Bodza	59,4±0,51	41,3±0,24

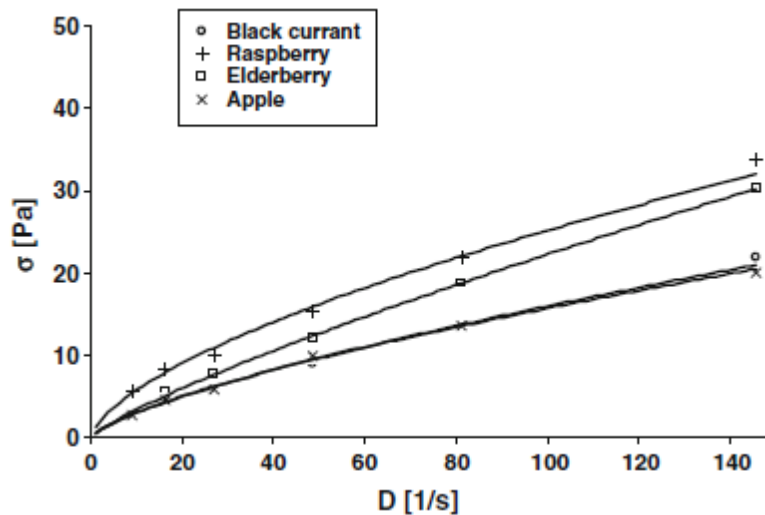
Ám nem csupán a kinyert pektin mennyisége, de annak minősége is más, ha mikrohullámú energia bevitt alkalmazunk. A pektin leggyakrabban állománymódosító adalék, ezért a reológiai tulajdonságai alapvető fontosságúak. A mikrohullámú kezeléssel kinyert pektin viszkozussága szignifikánsan nagyobb a forróvizes extrakcióval kinyert pektinéhez képest, konzisztencia értéke 0,55 szemben a 0,082 értékkel, folyásindexe pedig 0,737, szemben a 0,939 értékkel (SP21).

16. táblázat: Pektingélek aktiválási energia, konzisztencia és folyásindex értékei

Pektin gél	aktiválási energia	konzisztencia	folyásindex
	[kJmol ⁻¹]	(k)	(n)
Fekete ribiszke MW	39,1	0,55	0,737
Fekete ribiszke Vizes	32,2	0,082	0,939
Alma	33,3	0,626	0,699
Bodza	32,6	0,533	0,811
Málna	33,1	1,284	0,653
Citrus	35,4	41,158	0,556
Piros ribiszke	34,4	14,752	0,556

A konzisztencia és a folyásindex értékeinek jellemzését a folyásgörbék bemutatásával tehetjük még kifejezőbbé. A nyírősebesség függvényében ábrázolt nyírési feszültség értékekre illesztett függvények egyértelműen nem-Newtoni, pszeudoplasztikus folyadékokra utalnak, sokkal kifejezettebben, mint az almapektinből készített oldat esetében.

dc_757_13



59. ábra: Bogyós gyümölcsök és az almából kinyert pektinek folyásgörbéi (SP21)

4.3.2. Anthocianin kinyerés

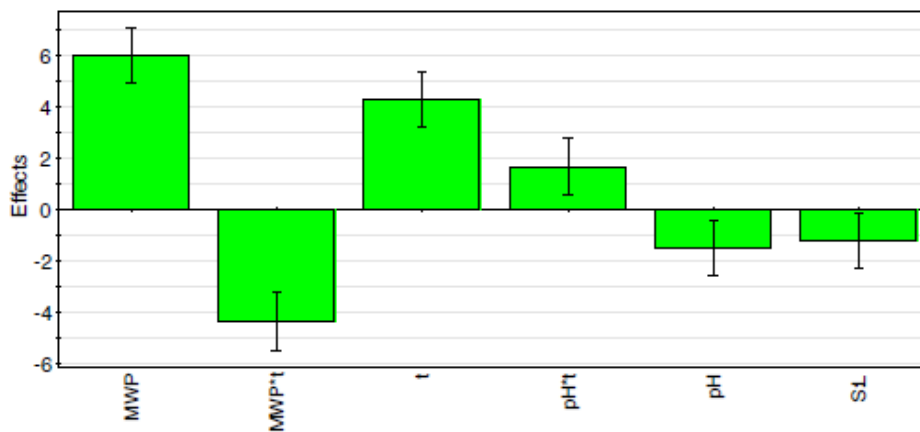
A pektin mellett a törkölyök anthocianin tartalma is jelentős értéket képvisel. Meghatároztam a feketeribiszke törkölyből történő anthocianin kinyerés maximumához tartozó műveleti optimum értékeket. Az anthocianin extrakció optimális paramétereinek meghatározását válasz-felület módszer segítségével, a maximális anthocianin monomer kihozatalra (mgg^{-1}), mint válaszparaméterre vonatkoztatva végeztem MODDE 8 kísérleti tervezőprogram alkalmazásával. A megvizsgált faktorok: mikrohullámú teljesítmény, törköly-oldószer arány, (S/L), pH, extrakciós idő (t). A kísérleti adatok elemzéséből a program segítségével egy polinom összefüggés volt illeszthető, és az összefüggés pontosítása során a nem-szignifikáns paraméterek kivezetésre kerültek az egyenletből. A lineáris összefüggést mutató együtthatók, úgymint: törköly-oldószer arány, pH, extrakciós idő, mikrohullámú teljesítmény, szignifikáns hatást fejtenek ki az extrahált anthocianin mennyiségére. A kölcsönhatások vizsgálatánál, a mikrohullámú teljesítmény és az extrakciós idő, a pH és a törköly-oldószer arány szorzata bír szignifikáns hatással.

A polinom összefüggés tehát (SP23):

$$Y = 18,71 + 2,99X_1 - 0,61X_2 - 0,73X_3 + 2,15X_4 - 2,19X_1X_4 + 0,83X_3X_4 \quad (53)$$

X_1 - mikrohullámú teljesítmény; X_2 – törköly-oldószer arány, (S/L); X_3 – pH; X_4 – extrakciós idő (t);

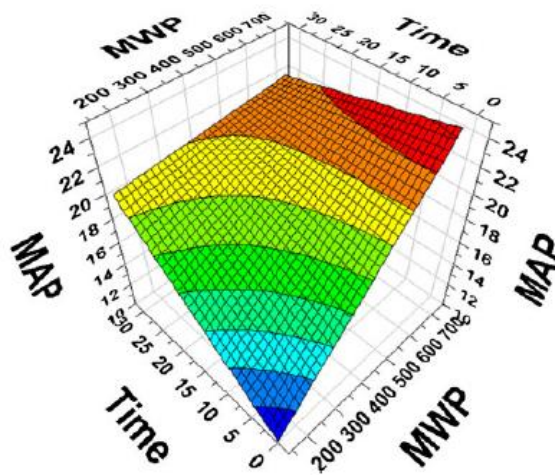
dc_757_13



60. ábra: Műveleti paraméterek hatása a mikrohullámmal segített anthocianin extrakció során feketeribiszke törkölyből.

(MWP – mikrohullámú teljesítmény, t – extrakciós idő, S/L – törköly-oldószer arány)

A modell összefüggés segítségével megalkottuk a határoló területeket, annak érdekében, hogy megbecsüljük a műveleti faktorok hatását az anthocianin kihozatal nagyságára. Az alacsony törköly – oldószer arány esetében (0,05) fajlagosan nagyobb mennyiségű anthocianin pigmentet kaptunk, legnagyobb értéket a pH2 kémhatás alkalmazása mellett értük el. Eredményeink összecsengenek Pinelo (2005) méréseivel, vagyis a nagyobb oldószer mennyiség nagyobb hajtóerőt képvisel az anyagtranszport folyamat során, és a festékanyag színe, azaz a kémiai alakja elsősorban az közeg kémhatásától függ (Castañeda-Ovando és mtsi., 2009).



61. ábra: Válasz-felület határterületek a mikrohullámmal segített feketeribiszke törköly extrakciója során

(MWP – mikrohullámú teljesítmény, t – extrakciós idő, MAP – monomer anthocianin festékanyag mennyisége (mgg^{-1})).

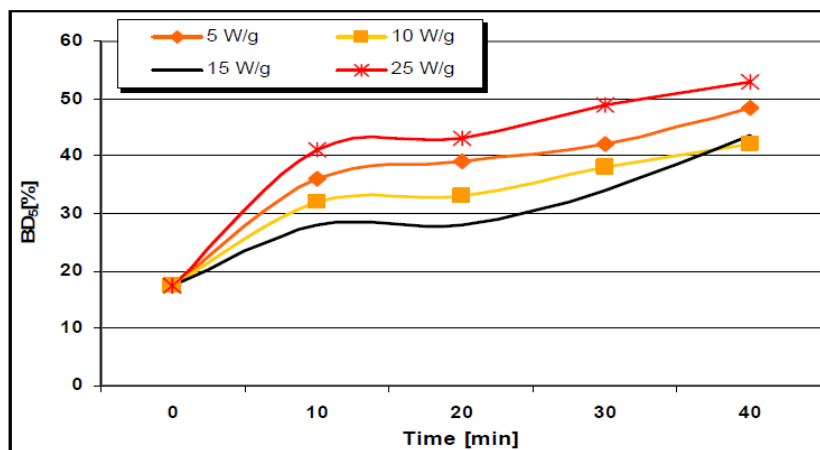
A válasz-felület határok elemzését követően elmondhatjuk, hogy az anthocianin kihozatal növekszik az extrakciós idő hosszával és az alkalmazott mikrohullámú teljesítménnyel. Magasabb teljesítmény alkalmazása esetén rövidebb extrakciós idő is elegendő volt a maximális kihozatali érték eléréséhez. Ez teljes összhangban áll a létrehozott modellel, mely szerint a mikrohullámú teljesítmény és az extrakciós idő pozitív hatással bír a kihozatali értékre, de kölcsönhatásuk már negatív hatást mutat.

Az optimális paramétereken végrehajtott antocianin kihozatal, a forróvízes extrakcióval nyert kihozatali értékekhez viszonyítva 20% növekedést mutatott, és a maximális kihozatal extrakciós ideje 300 percről 10 percre csökkent. A rövidebb extrakciós időt, a kisebb oldószer igényt és nagyobb kihozatali értékeket figyelembe véve kijelenthetjük, hogy a mikrohullámú extrakció előnyösen alkalmazható módszer a hőérzékeny bioaktív komponensek kinyerésénél (SP23, SP24).

4.3.3. Biogáz termelés

Az extrakció maradéka változatlanul gazdag szénhidrátokban, különösen lignocellulózban. A lignocellulóz komplex struktúrájának köszönhetően rendkívül ellenálló a biológiai lebontási folyamatoknak. Ám a mikrohullámú energiaközlés szerkezetroncsoló, így oldékonyság növelő és biológiai lebontást segítő hatása ismeretében, a pektin, ill. anthocianin extrakció segítése érdekében végrehajtott kezelés várhatóan hatással van a szilárd fázisú maradék tulajdonságaira is. Kísérleteinkhez ezt a hatást vizsgáltam meg a biológiai lebonthatóság (BD_5) és a metán termelés szempontjából.

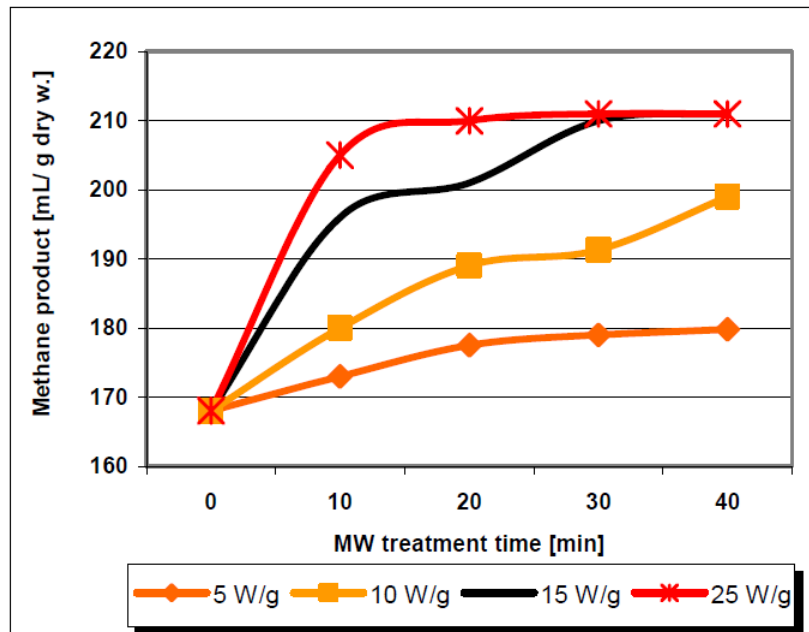
A 62. ábrán az eltérő fajlagos mikrohullámú teljesítményszinten kezelt minták 5 napos lebontást követő biológiai oxigénigényének és kémiai oxigénigényének viszonyát ábrázoltam.



62. ábra: Különböző mikrohullámú teljesítményszinten kezelt törkölyminták biológiai lebonthatósága a MW kezelési idő függvényébe

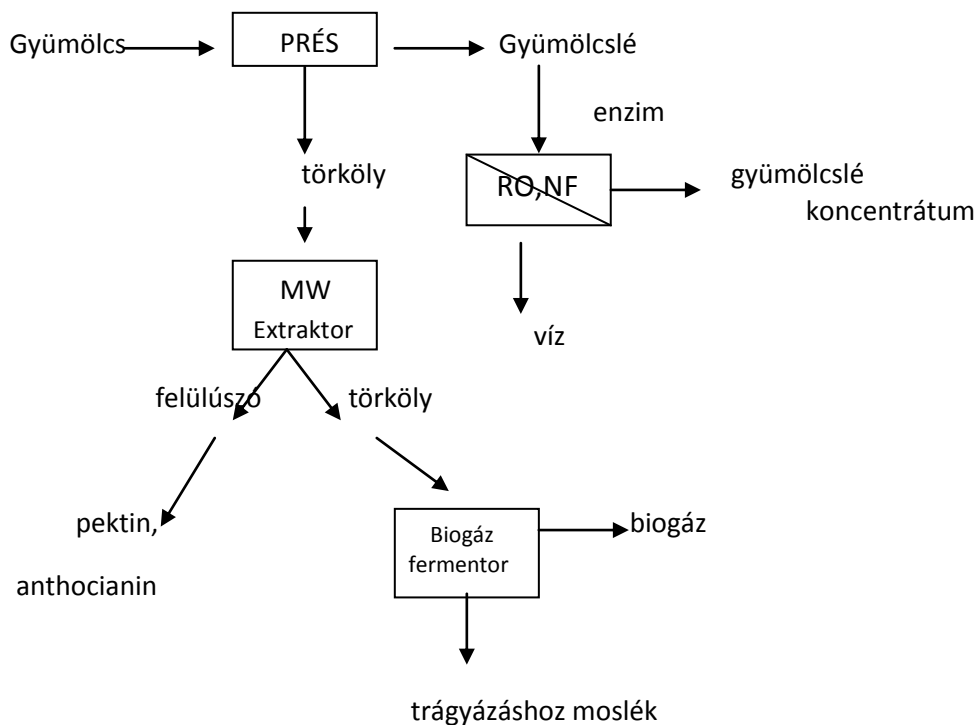
A legerőteljesebb biológiai lebontási értéket a legnagyobb teljesítményszinten (25 Wg^{-1}) kezelt mintáknál mértem, ám a kisebb fajlagos szinteknél a hatás fordított. Ezt a látszólagos ellentétet könnyen feloldhatjuk, ha a biológiai lebontás szempontjából rövid idejű vizsgálatot kiterjesztjük egy hosszabb időtartamú, 30 napos biogáz termelés vizsgálatára (63. ábra).

dc_757_13



63. ábra: Különböző mikrohullámú teljesítményszinten kezelt törkölyminták metán termelése a MW kezelési idő függvényében

Ezeknél a vizsgálatoknál már jól látszik, hogy hosszabb idejű biológiai lebontás esetében már kifejezésre jut, érvényesül a magasabb teljesítményen történő besugárzás hatása, mert ebben az esetben a bonyolultabb szerkezetű polimer vegyületek lebontásából származó egyszerű vegyületek is bekerülnek a biológiai lebontás, így a biogáz – metán termelés alapanyagai közé.

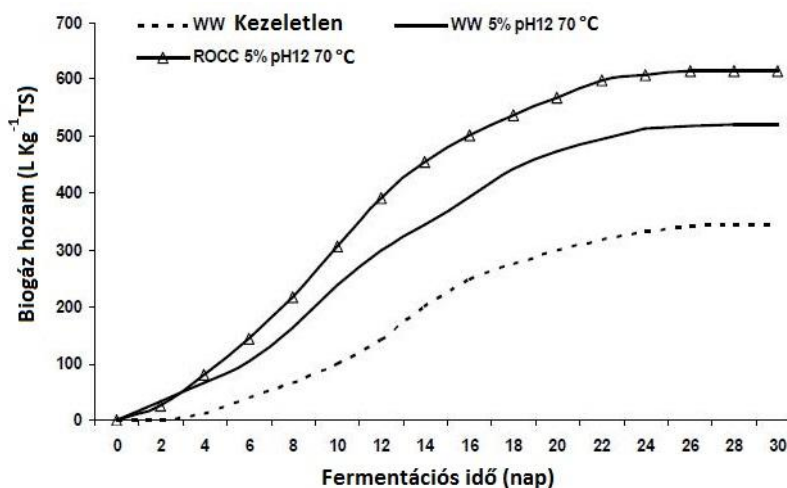


64. ábra: Bogyógyümölcsök teljeskörű hasznosításának folyamatábrája

Bogyós gyümölcsök feldolgozása, teljes körű hasznosításon alapuló technológiával lehetséges tehát. A préselést követően nyert gyümölcslé membránszeparációs besűrítése hatékonyabbá tehető enzim előkezeléssel. A préslepenyből mikrohullámú extrakciót követően hatékonyan tudunk pektint, ill. anthocianinokat kivonni, majd az extakciós maradékot sikerrel használhatjuk biogáz termelésre, melyet szintén pozitívan befolyásol a mikrohullámú előkezelés. A biogáz termelés maradéka pedig a talaj tápanyag utánpótlására, vagy komposztálásra alkalmazható, amely felhasználási területeken szintén előnyös a gyorsabb biodegradáció lehetősége, melyet a mikrohullámú előkezeléssel értünk el.

4.3.4. Húsipari szennyvizek koncentrátum frakciója

A teljes körű hasznosítás érdekében a húsipari szennyvíz-koncentrátum felhasználási lehetőségét is megvizsgáltam. A membránszeparáció alatt a koncentrátum teljes szárazanyagtartalma 9%-ra nőtt a kezdeti 0,325 %-ról, ezen belül a teljes szerves eredetű széntartalom (TOC) értéke $0,8 \text{ gdm}^{-3}$ -ról $2,8 \text{ gdm}^{-3}$ -re növekedett, amiből a fehérjetartalom $1,2 \text{ gdm}^{-3}$ a zsírtartalom pedig $0,35 \text{ gdm}^{-3}$ -re változott. A reverz ozmózis során keletkezett sűrítmény továbbra is alkalmas hígtrágyázásra, de megfelelő alapanyagul szolgálhat biogáz gyártáshoz is, hiszen 10 perces, 70°C -on történő lúgos vagy savas előkezelést követő anaerob fermentációval a keletkező biogáz mennyisége a kiindulási szennyvíz biogáz termelő képességének közel a duplája (183 %), előkezelések nélkül a koncentrátum biogáz termelő képessége több mint másfélszeresére (168 %) nőtt.



65. ábra: A különböző kezelések hatása a biogáz kihozatalra a fermentációs idő függvényében

(WW – szennyvíz, ROCC reverz ozmózis koncentrátum)

Ez a membránszeparáción alapuló eljárás alkalmas tehát állattartó/feldolgozó üzemek, de még inkább kis- és közepes méretű állattartó/feldolgozó vállalkozások teljes körű, energiatakarékos szennyvíz feldolgozására (SP5).

5. Összefoglalás – új tudományos eredmények

Tudományos munkám célja, a ma még hulladékként, melléktermékként számon tartott, de a jövő szempontjából második-, ill. harmadikgenerációs biomassza, bioenergia források hasznosításának elméleti megalapozása és gyakorlati kimunkálása; elsősorban a membrános szétválasztási műveleteken alapuló kombinált eljárások valamint mikrohullámú hőközlés alkalmazásával.

Az agrárműszaki tudományos tématerülethez tartozó kutató munkám elején elősorban a membránszeparációs műveletek vizsgálatára fókuszáltam. Mind a „dr. univ” mind pedig a PhD munkám témája a membránszűrés volt, leszűkítve a borászati alkalmazásokra, ill. kiterjesztve az élelmiszeripari felhasználási területekre.

A PhD fokozat megszerzése (1997) óta eltelt időszak alatt olyan kiegészítő eljárások és műveletek vizsgálatával folytattam kutató munkámat, melyek egyrészt jól kiegészítik a membrántechnikát, és azokkal közösen, olyan új eljárásokat eredményeznek, melyek sikeresen alkalmazhatók a mezőgazdaságban és az élelmiszeriparban nagy mennyiségben keletkező, szerves anyagban gazdag hulladékok és melléktermékek, azaz potenciális biomassza források feldolgozásában, hasznosításában.

A vizsgált, kapcsolt műveletek közül különösen a mikrohullámú energiaközléssel keltett hőtranszport folyamat, és a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül az ózonozás műveletének alkalmazásával értem el a gyakorlat és az elmélet szempontjából egyaránt újdonság értékű eredményt.

Disszertációmban bemutatott eredmények két fő tématerületre csoportosíthatók. Az első csoportba sorolom azokat a kutatásaimat, melyek alapját a membrántechnika alkotja, és azt egészítettem ki olyan műveletekkel és eljárásokkal melyek segítségével a membrántechnika szűk keresztmetszetét jelentő fluxus csökkenés valamilyen módon lecsökkenthető. A második csoportba pedig azokat a kutatásaimat sorolom, melyekben a mikrohullámú energiaközlés jelenti a központi műveletet kiegészítve más, pl. a membránszeparációs eljárásokat az alapanyagok bio-energia potenciáljának kinyerése érdekében.

5.1. Membránszeparációs mérések

A klasszikus membránszeparációs kutatásaimnál arra kerestem a választ, hogy milyen módszerekkel és technikákkal lehet a szűrési teljesítményt növelni, ill. a membránszűrésekre jellemző szűrési sebesség – fluxus – csökkenésének mértékét lassítani, vagy kiküszöbölni.

Gyümölcslevek sűrítésénél az enzim előkezelés lehetőségét és hatását vizsgáltam meg. Pektin és cellulózbontó enzimekkel végzett előkezeléseket követő ultra-, nano- és hiperszűrés esetében. Mértem az alkalmazott enzim mennyiségének és a kezelési paramétereknek a hatását. A gyümölcsle préseléskor visszamaradó törkölyök vizes extrakciójából nyert fluidum membránszeparációval történő koncentrációját is elvégeztem és összehasonlítottam a fluxus csökkenését előidéző hatásmechanizmusokat az ellenállás típusok arányának változása segítségével.

- 1. Bizonyítottam, hogy a gyümölcslevek membránszeparációjánál, ultra-, nanoszűrés és reverz ozmózis esetében, mind pektinbontó, mind cellulózbontó enzimekkel történő előkezelés hatására tapasztalható hatékonyságnövekedés oka a koncentrációpolarizációs réteg ellenállásának csökkenése. Igazoltam, hogy a szeparációs folyamatot a hőmérséklet jelentősebben javítja, mint az enzim mennyiség. (SP2, SP3, SP4, SP5).**

- 2. Igazoltam, hogy gyümölcslevek sűrítésénél a koncentrációpolarizációs réteg ellenállása, törköly-extraktumok sűrítésénél pedig az eltömődési ellenállás a meghatározó ellenállásfoma. (SP1).**

A membránszeparációs feldolgozás és alkalmazás területén a szennyvizek még nem képviselnek jelentős volumet, különösen hazánkban nem, de az EU szabályozás és a vízkészleteink, a környezetünk védelme mihamarabb a legfókuszáltabb területté teszi ezeknek a „rendszereknek” a vizsgálatát. Kísérleteimben elsősorban hús- és tejipari szennyvizet vizsgáltam részint a termelői jelentős mennyiségük, részint pedig a gazdag szervesanyag tartalmuk miatt. A szennyvizek szervesanyag tartalma hasznosításának, illetve a technológiai mosóvíz nyerésének első lépése a membrános eljárással történő szétválasztás. Az üzemi, kisüzemi méretekben történő műszaki megvalósításhoz szükséges adatokat és összefüggéseket modellezés segítségével határoztam meg. A modell becsült értékei jó egyezést adtak a mért értékekkel, amit a determinációs együttható magas, 0,9955, ill. a 0,994 értékei is jól mutatnak. A modell illesztés megfelelősége a fluxus és az ellenállásra vonatkoztatva 0,991, ill. 0,998, amely adatok bizonyítják a modell kiváló becslési erősségét. Az ismételhetőség 99,9 % fölötti értéknek adódott.

Megvizsgáltam a koncentrált szennyvízfázis alkalmazhatóságát a biogáz termelésre vonatkoztatva. A membránszeparációval nyert koncentrátum lúgos vagy savas előkezelést követően mintegy kétszeres (183 %) biogáz kihozatalt eredményez az eredeti szennyvíz biogáz kihozatalához képest.

- 3. Bizonyítottam, hogy a húsipari és a tejipari eredetű szennyvizek membránszeparációjánál a műveleti paraméterhatások megegyeznek. Megalkottam a húsipari szennyvizek reverz ozmózissal történő sűrítését leíró, mind a permeátum fluxusára (J_p), mind pedig a teljesellenállás (R_t) értékére vonatkozó modell egyenleteket, amelyekből kitűnik, hogy a permeátum fluxusra a nyomás és hőmérséklet van a legnagyobb szignifikáns hatással, a visszatartás értékére pedig a hőmérséklet fordított arányú hatással bír.**

$$J_p = 71,02 + 8,25p + 0,56q_{rec} + 2,71t - 4,98p^2 \quad (4)$$

$$R_t = 2,90 \cdot 10^{14} + 2,98 \cdot 10^{13}p - 3,65 \cdot 10^{12}q_{rec} - 3,95 \cdot 10^{12}t + 3,10 \cdot 10^{10}p^2 \quad (5)$$

(p - nyomás (MPa), q_{rec} - recirkulációs térfogatáram (m^3s^{-1}), t - hőmérséklet ($^{\circ}C$), (SP7, SP8)

Valamennyi membránszűrési eljárás legszűkebb keresztmetszete a művelet közben tapasztalható fluxus csökkenés, amelyet az ellenállás értékének növekedése okoz. Egy egyszerű, gyorsan meghatározható és az azonos hőmérséklet értékeken végzett szeparációk összehasonlítását lehetővé tevő mutatót, az ellenállás indexet vezettem be a szétválasztások jellemzésére.

- 4. Bizonyítottam, hogy a fluxus - idő ($J=(\tau)$) függvénykapcsolatok analíziséből kifejezett ellenállás index (k) csak a hőmérséklettől függ szignifikáns módon, és alkalmas a membránszeparációs folyamat alatt lejátszódó fluxus csökkenést okozó mechanizmusuk jellemzésére. (SP8)**

A szennyvizek pl. öntözésre történő felhasználásának egyik legfőbb akadálya a szennyvízben megtalálható ionok, sok esetben fémionok nagy mennyisége. Az ionok eltávolítása hagyományos kémiai

módszerekkel kidolgozott, de híg oldatokból, mint amilyeneknek a szennyvizek tekinthetők, nem gazdaságos és nem hatékony. Reverz ozmózissal lehetséges a leválasztásuk, de nem célravezető, mert drága, és az összes, kívánatos, szén-, ill. nitrogénforrást adó komponens is leválasztásra kerül a művelet során. Az ultraszűrés, amely a lényegesen nagyobb fluxus értékei okán gazdaságosabb eljárás, nem ad lehetőséget a kisméretű ionok eltávolítására. Amennyiben azonban a fém ionokat egy, a membránok vágási értékénél nagyobb méretű rendszerhez, pl. kolloid micellákhoz kapcsoljuk, akkor bizonyos ionokat akár szelektíven is leválaszthatunk az egyéb ionokat is tartalmazó rendszerekből.

5. Bizonyítottam, hogy a kolloid micellákkal segített ultraszűrés hatékonyan alkalmazható módszer híg oldatokból történő cink ionok eltávolítására, konyhasó jelenlétében is. (SP6, SP7)

Sem a cink ionok, sem a Na-dodecil-szulfát, sem a konyhasó koncentrációja nem befolyásolja jelentősen a fluxus értékét. A nagyobb kezdeti Na-dodecil-szulfát koncentráció több micella képződését eredményezi, amelyek negatív töltésű felületeihez kötődő cink ionok az ultraszűrő membrán pórusain nem jutnak át, vagyis megnő a visszatartás értéke. A NaCl koncentráció növelése negatív hatással van a cink ionok visszatartására. A cink ion koncentráció növekedése is negatívan befolyásolja a visszatartás értékét, hiszen a micellák negatív töltésű kötőhelyeinek száma véges, az ezen felüli ionmennyiség rontja a visszatartás értékét, ez a magyarázata annak, hogy híg cinkoldatok esetében miért hatékonyabb a micellás-ultraszűrés más eljárásokhoz viszonyítva.

5.2. A membránszeparációs nyíróerő növelésére vonatkozó megállapítások

A fluxus csökkenés mérséklésére mechanikai, ill. kémiai előkezelési módszereket is alkalmaztam. A mechanikai módszerek közös jellemzője a membrán felszínén kialakuló nyíróerő növelése. Ezt két különböző módon közelítettem meg, az első, a helyi turbulenciát okozó mikro-részecskék adagolásának vizsgálata.

6. Bizonyítottam, hogy a betáplált oldathoz adagolt mikro-részecskék fluxus növelő hatását jelentősen befolyásolja az adagolt részecskék mérettartománya és mennyisége. A kiváltott hatás oka a részecskék által kiváltott helyi turbulencia, helyi nyíró erő megnövekedése. (SP10, SP11)

A membrán oszcilláló mozgásával kialakított nyírásnak a szeparációs műveletre kifejtett hatását vibrációs elv alkalmazásával tanulmányoztam. A vibrációs berendezés segítségével elsőként tudtam ezeket a vizsgálatokat elvégezni hazánkban. Azonos membránok felhasználásával a hagyományos keresztáramú, ill. a kevertetett rendszereknél mért értékekkel a vibráció által előidézett hatást hasonlítottam össze. A vibráció hatására a fluxus értéke megnő, a gélréteg ellenállás lecsökken, az eltömődési ellenállás aránya a teljes ellenálláson belül viszont relatívan megnő, mind a hagyományos keresztáramú, mind a kevertetett áramlású rendszerekben végzett ultraszűréseknél kialakuló ellenállás arányokhoz viszonyítva. Ezek az arányváltozások pozitívan befolyásolják a visszatartási értékek alakulását is.

7. Elsőként igazoltam, hogy vibráció hatására a vizsgált fluidumtól függetlenül, nem csak lecsökken az összesellenállás értéke, hanem a rész ellenállások aránya is megváltozik. (SP12, SP13, SP16, SP17)

8. Kísérleteimmel elsőként bizonyítottam, hogy a vibrációs membránszűrés esetében a hagyományos membrános eljárásokkal szemben, a besűrítési arány növekedésével nem nő, a peremeátum koncentrációja, azaz nem csökken a visszatartás értéke. (SP 13, SP 14)

A nagyobb teljesítményt és jobb elválasztást eredményező vibráció, az oszcilláló mozgás fenntartása miatt, többlet energiaköltséggel jár. Megvizsgáltam ennek fajlagos, egységnyi permeátumra vonatkoztatott energiaigényét és összehasonlítottam a nem vibráltatott szeparációk energiaigényével.

- 9. Új mérőszám, a fajlagos energiaigény segítségével bizonyítottam, hogy az ultraszűrés, nanoszűrés és reverz ozmózis esetében is van olyan transzmembránnnyomás határérték mely felett a vibrációs membránszűrés fajlagosan kevesebb energiát igényel, mint a nem vibráltatott rendszerű szeparáció. (SP15)**

A vibráció amplitúdójának és a fajlagos energiaigénynek az összefüggése mind az ultraszűrés, mind a nanoszűrés, mind a reverz ozmózis esetében kismértékű monoton csökkenést mutat. A nagyobb amplitúdó előállításához szükséges energiátöbbletet közel kiegyenlíti az általa előidézett fluxus érték növekedés.

5.3. Ózonos előkezelésre vonatkozó megállapítások

Az élelmiszeripari szennyvizek gazdag szervesanyag tartalma miatt csak a drágább membránszeparációs műveletekkel, reverz ozmózissal sikerül a hatásági határértékeket elérni. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal, ezek közül az ózonos előkezelést követő nanoszűréssel, vagy akár ultraszűréssel is elérhető az előírt kibocsátási határérték a betáplált szennyvíz kezdeti értékétől függően.

Mind a hosszabb idejű ózonozás, mind az ózonreaktorban kialakított kisebb gázáramlási sebesség növelte a relatív fluxus értékét, mert a hosszabb reakcióidő már a molekulák oxidációs lebontását is lehetővé teszi, és a képződő kisebb molekulák át tudnak jutni a membrán pórusain. 20 perces ózonozás már szignifikánsan csökkentette a visszatartási értékeket. Az alacsonyabb gázáramlási sebesség ($0,5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$) esetében az eltömődési ellenállás értéke jelentősen csökkent, míg a nagyobb sebességeknél a gél réteg növekedése volt meghatározó; ezek magyarázata az ózon mikro-flokkuláló hatásában rejlik. Mindezeket a tapasztalati értékeket és elméleteket igazolja a húsiipari szennyvíz ózonozást követő ultraszűrésére alkalmazott Makardij modell eredménye is, mely szerint a kezdeti fluxus érték és az eltömődést jellemző ellenállás index is meredeken és monoton csökken az ózonási idő növelésével, k_1 azaz a fluxus csökkenés sebesség indexe monoton nő az ózonozás idejének növelésével, míg a k_2 – réteg elhordási sebesség együtthatója, az ózonozás idejének növekedésével csökken.

- 10. Bizonyítottam, hogy az ózonozással kombinált nanoszűrésű illetve ultraszűrésű művelettel nyert élelmiszeripari szennyvíz-permeátum kémiai oxigénigénye az előírási határérték alá csökkenthető. A rövid idejű ózonozás hatására flokkuláció, a hosszabb idejű ózonozás esetében a nagymolekulájú anyagok oxidációja idézi elő a relatívfluxus növekedését (SP18, SP19, SP20).**

5.4. A zagyok mikrohullámú kezelésére vonatkozó megállapítások

Kísérleti munkám során a mikrohullámú kezeléseket más, a melegítéssel közvetlenül kapcsolatba nem hozható, illetve azon túlmutató hatását vizsgáltam meg és alkalmaztam hulladékok és melléktermékek hasznosítása során. Azért, hogy a hőmérsékleti hatást kizárjam, konvektív hőközlést is végeztem mintáimmal.

A mikrohullámú energiabevitel hulladékok és melléktermékek esetében szignifikánsan megnövelte azok biológiai lebonthatóságát és biogáz termelő képességét. Ezek a hatások bizonyítottan szignifikáns összefüggésben állnak a vizsgált alapanyagok komponenseinek oldékonyság-növekedésével.

11. A mikrohullámú kezelések szervesanyag lebontó hatásának kifejezésére kidolgoztam két jelzőszámot, amelyek a kiindulási anyag összetételétől függetlenül, csak az alkalmazott módszer hatásosságát jellemzik. Ezek a szerves anyagok oldékonyságának jellemzésére szolgáló jelzőszám (ΔS_{OM}), ill. a biológiai lebonthatóság (ΔBD) kifejezésére szolgáló jelzőszám (SP30):

$$\Delta S_{OM} = \frac{\frac{sKOI_{kezd} - sKOI}{pKOI_{kezd} - pKOI} \times 100}{\frac{sKOI_{max}}{pKOI_{min}}} \quad (6)$$

$$\Delta BD = \frac{\frac{BOI_5 - BOI_{5krzd}}{tKOI - tKOI_{5krzd}} \times 100}{\frac{BOI_{5max}}{sKOI_{max}}} \quad (7)$$

sKOI – vízdékony frakció kémiai oxigénigénye a kezelést követően, pKOI - a szilárd fázis kémiai oxigénigénye a kezelést követően; sKOI_{kezd} – vízdékony frakció kémiai oxigénigénye a kezelést megelőzően, pKOI_{kezd} - a szilárd fázis kémiai oxigénigénye a kezelést megelőzően, sKOI_{max} – vízdékony frakció kémiai oxigénigénye lúgos roncsolást követően, pKOI_{max} - a szilárdfázis kémiai oxigénigénye lúgos roncsolást követően.

BOI₅ - 5 napos lebontást követő biológiai oxigénigény, tKOI – teljes minta kémiai oxigénigénye, BOI_{5kezd} – a minta kezelését megelőző biológiai oxigénigénye, BOI_{5max} - lúgos roncsolást követő 5 napos lebontást követő biológiai oxigénigény, sKOI_{max} – vízdékony frakció, lúgos roncsolást követő kémiai oxigénigénye.

12. Elsőként vizsgáltam a bevitt mikrohullámú energia és a fajlagos teljesítmény oldékonyságra kifejtett hatását és meghatároztam az oldékonysági indexre vonatkozó optimum függvényt élelmiszeripari szennyvíziszapok mikrohullámú kezelése esetén.

$$\Delta S_{OM} = 0,8085 + 0,301x_1 + 0,14x_2 + 0,0706x_1 \cdot x_2 - 0,237x_1^2 - 0,036x_2^2 \quad (8)$$

Az összefüggésben x_1 jelöli a fajlagos teljesítményszintet (Wg^{-1}) és x_2 jelöli a közölt mikrohullámú energia (kJg^{-1}) értékét.

A mikrohullámú kezeléseknél a biológiai lebonthatóság növelésére és a biogáz termelés fokozására kifejtett hatását már néhányan leírták, de vizsgálataik az alkalmazott hőmérséklet függvényében történtek. Kísérleteimnél a mikrohullámú energiabevitel és az alkalmazott fajlagos mikrohullámú teljesítménynek a hatását vizsgáltam meg.

- 13. Bizonyítottam, hogy a mikrohullámú energiaközlés biológiai lebontást, és metántermelést növelő hatása a mikrohullámú energia bevitel és a mikrohullámú fajlagos teljesítmény értékétől együttesen függ. (SP27, SP31)**

Az anaerob lebontásoknál termelődő biogáz mennyisége egy jelentős paraméter, de a legmeghatározóbb annak metántartalma. A mikrohullámú térben kezelt mintáknál a termelődő metán részaránya szignifikánsan nagyobb.

- 14. Meghatároztam a mikrohullámmal kezelt élelmiszeripari szennyvíziszapok esetében termelődő biogáz által képviselt kihozatali energia érték és a mikrohullámú kezeléssel közölt beviteli energia érték különbségét leíró függvényt. (SP30)**

$$\Delta E = 326.12 - 27.29X_1 - 237.74X_2 - 4.017X_1^2 - 470.79X_2^2 - 385.9X_1X_2 \quad [J] \quad (9)$$

melyben: x_1 jelöli a fajlagos teljesítmény szintet (Wg^{-1}) és x_2 jelöli a közölt mikrohullámú energia (kJg^{-1}) értékét.

A mikrohullámú energiaközlés roncsoló hatását a bioenergia termelésen túl a hulladékhasznosítás más területein is kimutattam. Gyümölcstörkölyök feldolgozásánál a mikrohullámmal végzett extrakciós művelet számos előnnyel jár a hagyományos vizes kivonási eljáráshoz viszonyítva.

- 15. Bizonyítottam, hogy atmoszférikus nyomáson a mikrohullámú extrakcióval, gyümölcstörkölyből kinyert pektin és anthocianin kihozatali értéke nagyobb, mint azonos hőmérsékleten végzett vizes extrakció esetében. A mikrohullámú extrakcióval kinyert pektin minősége jobb, a konzisztencia értéke nagyobb, a folyásindex értéke pedig kisebb, mint a hagyományosan kivont pektin esetében mért értékek. (SP21, SP22, SP23, SP24)**

- SP1 **Hodúr C.**, Kertész Sz., Beszédes S., László Zs., Szabó G., (2009), Concentration of marc extracts by membrane techniques, *Desalination*, 241 (1-3), 265-271, IF: 2,034.
- SP2 Pap N., Kertész Sz., Pongrácz É., Myllykoski L., Keiski R., L., Vatai Gy., László Zs., Beszédes S., **Hodúr C.**, (2009), Concentration of blackcurrant juice by reverse osmosis, *Desalination*, 241 (1-3), 256-264, IF: 2,034.
- SP3 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, IF: 2,034.
- SP4 Szép A., Kertész Sz., Beszédes S., László Zs., **Hodúr C.**, (2009), Effects of pectinase and cellulase enzymes on the blackcurrant juice by reverse osmosis, *Journal on Processing and energy in Agriculture*, (3), 271-273.
- SP5 Pap N., Mahosenaho M., Pongrácz É., Mikkonen H., Jaakkola M., Virtanen V., Myllykoski L., Horváth-Hovorka Zs., **Hodúr C.**, Vatai G., Keiski R., L., (2012), Effect of Ultrafiltration on Anthocyanin and Flavonol Content of Black Currant Juice (*Ribes nigrum* L.), *Food and Bioprocess Technology*, 5 (3), 921-928, IF: 3,703.
- SP6 Beszédes S., Pap N., Pongrácz É., **Hodúr C.**, Keiskki R., L., (2010), Concentration of meat processing industry wastewater by reverse osmosis and anaerobic digestion of the concentrate. 3rd International Symposium on Energy from Biomass and Waste, *Proceedings, Venice, Italy*, 8-11 November 2010.
- SP7 Beszédes S., Pap N., Pongrácz É., Keiskki R., L., **Hodúr C.**, (2011), Development of membrane wastewater purification process for meat industry SME's, *Annals of Faculty of Engineering Hunedoara*, (1), 133-139.
- SP8 Kertész Sz., László Zs., H-Horváth Zs., **Hodúr C.**, (2008), Analysis of nanofiltration parameters on removal of an anionic detergent, *Desalination*, 221, 303-311, IF: 1,155.
- SP9 Kertész Sz., Aguirre J., L., Garcia V., Pongrácz É., **Hodúr C.**, Keiski R., L., (2009), A statistical experimental disign for the separation of zinc form aqueous solutions containing sodium choloride and n-butanol by micellar enhanced ultrafiltration, *Desalination and Water Treatment*, 9, 221-228.
- SP10 Szép A., Kertész S., László Zs., **Hodúr C.**, (2010), The hydrodynamic effect of microparticles on membrane resistance, *Desaination and Water Treatment*, 14, (1-3) 227-232, IF: 0,752.
- SP11 Szép A., Kertész Sz., László Zs., **Hodúr C.**, (2009),The effect of microparticles for the membrane resistance, *Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara*, 7 (4).

- SP12 **Hodúr C.**, Kertész Sz., Csanádi J., Szabó G., (2009), Comparison of 3DTA and VSEP systems during the ultrafiltration of sweet whey, *Desalination and Water Treatment*, 10, 265-271.
- SP13 **Hodúr C.**, Kertész Sz., Csanádi J., Szabó G., László Zs. (2009a), Investigation of vibratory shear-enhanced processing system, *Progress in Agricultural Engineering Sciences*. 5, (1), 97-110.
- SP14 Kertész Sz., Szép A., Csanádi J., Szabó G., **Hodúr C.**, (2010), Comparison between stirred and vibrated UF modules, *Desalination and Water Treatment*, 14, 240-246. IF:0,752.
- SP15 Kertész Sz., László Zs., Forgács E., Szabó G., **Hodúr C.**, (2011), Dairy wastewater purification by vibratory shear enhanced processing, *Desalination and Water Treatment*, 35 (1-3), 195-201. IF: 0,614.
- SP16 Kertész Sz., László Zs., Tunca S.,H., Szabó G., **Hodúr C.**, (2012), Treatment of industrial wastewater by VSEP filtration system, *IWA Regional Conference on Wastewater Purification & Reuse 2012, Heraklion, Crete, Greece, 28th, 29th &30th of March, CD-full article*, ISBN 978-960-99889-2-6
- SP17 Kertész Sz., Beszédes S., László Zs., Szabó G., **Hodúr C.**, (2010a), Nanofiltration and reverse osmosis of pig manure: Comparison of results from vibratory and classical modules, *Desalination and Water Treatment*, 14 (1-3), 233-238, IF: 0,752.
- SP18 Kertész Sz., László Zs., Szabó G., **Hodúr C.**, (2006), Élelmiszeripari szennyvíztisztítás membránszűrés és ózonozás hibrid eljárással, *Membrántechnika*, 10 (3), 38-47.
- SP19 László Zs., Kertész Sz., Beszédes S., H-Hovorka Zs., Szabó G., Hodúr C., (2009), Effect of preozonation on the filterability of model dairy waste water in nanofiltration, *Desalination*, 240, 170-177, IF: 2,034.
- SP20 **Hodúr C.**, Ábel M., Kiss Zs., László Zs., (2012), The effect of ozonation on the ultrafiltration of meat industrial wastewater, , IWA 4th Eastern European Young and Senior Water Professionals Conference, StPeterburg, 4-5. 10. 2012 XVI (2), 6-15.
- SP21 **Hodúr C.**, Beszédes S., Kertész Sz., László Zs., Szabó G., (2009), Maximum recovery of different types of berry byproducts, *Journal on Processing and Energy in Agriculture*, 13 (4), 312-314.
- SP22 Bélafi-Bakó K., Cserjési P., Beszédes S., Csanádi Zs., **Hodúr C.**, (2012), Berry Pectins: Microwave-Assisted Extraction and Rheological Properties, *Food and Bioprocess Technology*, 5, 1100-1105, IF: 4,115.
- SP23 Pap N., Beszédes S., Pongrácz É., Myllykoski L., Gábor M., Gyimes E., **Hodúr C.**, Keiski R., L., (2012a), Microwave-Assisted Extraction of Anthocyanins from Black Currant Marc, *Food and Bioprocess Technology*, 5 (3), 921-928, IF: 4,115.
- SP24 Cserjési P., Bélafi-Bakó K., Csanádi Zs., Beszédes S., **Hodúr C.**, (2011). Simultaneous recovery of pectin and colorants from solid agro-wastes formed in processing of

colorful berries, *Progress in Agricultural Engineering Sciences*, 7(1), 65-80.

- SP25 Beszédes S., László Zs., Szabó G., **Hodúr C.**, (2010), The possibilities of bioenergy production from whey, *Journal of Agricultural Science and Technology USA*, 4 (1), 486-492.
- SP26 Beszédes S., László Zs., Szabó G., **Hodúr C.**, (2011), Effects of microwave pretreatments on the anaerobic digestion of food industrial sewage sludge, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30 (3), 486-492, IF: 1,649.
- SP27 Beszédes S., László Zs., Horváth Zs., Szabó G., **Hodúr C.**, (2011), Comparison of the effects, of microwave irradiation with different intensities on the biodegradability of sludge from the dairy and meat industry, *Bioresource Technology*, 102 (2), 814-821, IF.: 4,980.
- SP28 Beszédes S., László Zs., Szabó G., **Hodúr C.**, (2008), Enhancing of biodegradability of sewage sludge by microwave irradiation, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 36 (1-2), 11-16.
- SP29 Beszédes S., László Zs., Kertész Sz., Szabó G., **Hodúr C.**, (2008), Increasing the soluble organic matter content and biogas product of sewage sludge by microwave pretreatment, *Hugarian Agricutual Engineering*, 21, 27-30.
- SP30 Beszédes S., Ábel M., László Zs., Szabó G., **Hodúr C.**, (2011), Application of response surface methodology to optimize microwave sludge conditioning for enhanced biogas production, *Annals of Faculty of Engineering Hunedoara*, 9 (2), 189-193.
- SP31 Beszédes S., Szép A., Kertész Sz., László Zs., Szabó G., **Hodúr C.**, (2009), Microwave pre-treatment for enhancing of biogas product and biodegradability of food industrial sewage sludge, *Journal on Processing and Energy in Agriculture*, 13 (1), 71-74.

Irodalomjegyzék

- Agashichev S., P., (2004), Modelling the influence of temperature on resistance of concentration layer and trans membrane flux in reverse osmosis system, *Separation Sci.Tech.*, 39 (14), 3215-3236.
- Ahn J., H., Shin, S. G., Hwang S., (2009), Effect of microwave irradiation on the disintegration and acidogenesis of municipal secondary sludge, *Chem. Eng. J.*, 153, 145–150.
- Akoum O., Jaffrin M., J., Ding L., H., Frappart M., (2004), Treatment of dairy process waters using a vibrating filtration system and NF and RO membranes, *J. Membr. Sci.*, 235, 111-122.
- Akyel C., Bosisio R., Chahine R., Bose T., (1983), Measurement of the Complex Permittivity of Food Products During Microwave-power Heating Cycles, *J. Microw. Power*, 18 № 4. 355-360.
- Alvarez H., L., Garriz P., I., Colavita G., M., (1998), Fruit and spur leaf growth and quality as influenced by low irradiance levels in pear *Scientia Horticulturae*, (77), 3–4, 195-205.
- APHA, (1995), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th ed., *American Public Health Association, Washington, DC*.
- Appleton T., J., Colder R., I., Kingman S., W., Lowndes I., S., Read A., G., (2005), Microwave technology for energy-efficient processing of waste. *Appl. Energy*, 81, 85–113.
- Arora A., Dien S., Belyea R., L., Wang P., Singh V., Tumbleson M., E., Rausch K., D., (2009), Thin stillage fractionation using ultrafiltration: resistance in series model, *Bioprocess Biosystem Eng.*, 32 (2), 225-233.
- Attema E., Haan C., Krul L., (1978), Modelling of Microwave Heating Processes, *Proceedings of the IMPI Symposium, Ottawa*. 77-79.
- Bakker J., & Bridle P., (1992), Strawberry juice color: The effect of sulphur dioxide and EDTA on the stability of anthocyanins, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60, 477–481.
- Balanec B., Gesan-Guiziu G., Chaufer B., Rabiller-Baudry M., Daufin G., (2002), Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration, *Desalination*, 147, 89-94.
- Banik S., Bandyopadhyay S., Ganguly S., (2003), Bioeffects of microwave –a brief review, *Bioresource Technology*, 87, 155-159.
- Battaglia E., Benoit I., van den Brink J., Wiebenga A., Coutinho PM., Henrissat B., de Vries RP., (2011), Carbohydrate-active enzymes from the zygomycete fungus *Rhizopus oryzae*: a highly specialized approach to carbohydrate degradation depicted at genome level. *BMC Genomics*, 12:38.
- Bánvölgyi Sz., Horváth Sz., Békássy-Molnár E., Vatai Gy., (2006), Concentration of blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice with nanofiltration, *Desalination*, 200, 535-536.
- Barros, Sueli T., D., Mendes Elisabete, S., & Peres L., (2004), Influence of depectinization in the ultrafiltration of west indian cherry (*Malpighia glabra* L.) and pineapple (*Ananas comosus* (L.) Meer) juices, *Ciência e Tecnologia de Alimentos Campinas*, 24, 94–201.
- Barótfi I., (2000), Környezettechnika, *Mezőgazda Kiadó Budapest*.
- Becker S., Schön G., (1984), Investigation of phase transitions of solid ionic conductors by automatic impedance spectroscopy *Solid State Ionics*, 13(2), 141-146.
- Beke J., (1997), Terményszárítás, *Agroinform, Budapest*.
- Bélafiné Bakó K., (2002), Mmembrános műveletek, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém,
- Benen J., A., E., Vincken J., P., van Alebeek G., J., W., M., In G.B. Seymour, J. P. Knox., (2002), *Pectins and their manipulation*. In *Microbial pectinases*. Blackwell Publishing, Ltd, Oxford, 174-221.
- Beszédes S., Gécz G., László Zs., Hodúr C., Szabó G., (2007), Sewage sludge treatment by microwave energy, *Review of Faculty of Engineering*, 11-17 p (ISSN 1788-6392).
- 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 Journal* 31,(3), 257-261.
- 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.

- Bohdziewicz J., Sroka E., Lobos E., (1995) Application of the system which combines coagulation, activated sludge and reverse osmosis to the treatment of the wastewater produced by the meat industry, *Desalination*, 144 (3), 393-398.
- Bohdziewicz J., Sroka E., (2005), Treatment of wastewater from the meat industry applying integrated membrane systems, *Process Biochemistry*, 40 (3), 339-1346.
- Bonneville C., Smith DW., (2001), Effects of preozonation and selected advanced water treatment processes on Mount Seymour impoundment water, *Water Sci.&Tech.*, 1, 83-90.
- Bougrier C., Delgenes J., P., Carrere H., (2006), Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield, *Process Saf. Environ*, 84, 280–284.
- Bougrier C., Delgenes J.P., Carrere H., (2008), Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion, *Chem. Eng. J.*, 139, 236–244.
- Bottino A., Capannelli G., Turchini A., Della Valle P., & Trevisan M., (2002), Integrated membrane processes for the concentration of tomato juice, *Desalination*, 148 (1–3), 73–77.
- Bounous G., Batist G., Gold P., (1991), Whey proteins in cancer prevention, *Cancer letters*, Vol. 57, 91-94.
- van den Brink J., de Vries, R.P. (2011), Fungal enzyme sets for plant polysaccharide degradation. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 91(6), 1477–1492.
- van der Bruggen B., Vandecasteele C., (2002), Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination, *Desalination*, 143 (3), 207-218.
- Buchert J., Koponen J., M., Suutarinen M., Mustaranta A., Lille M., Törrönen R., et al., (2005), Effect of enzyme-aided pressing on anthocyanin yield and profiles in bilberry and blackcurrant juices, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85 (15), 2548–2556.
- Budarin V., L., Clark J., H., Lanigan B., A., Shuttleworth P., Macquierre D., J., (2010), Microwave assisted decomposition of cellulose: a new thermochemical route for biomass, *Bioresour. Technol.*, 101, 3776–3779.
- Cassano A., Donato L., Drioli E., (2007), Ultrafiltration of kiwifruit juice: operation parameters, juice quality and membrane fouling, *J. Food Eng.*, 79, 613-621.
- Castañeda-Ovando A., de Lourdes Pacheco-Hernández M., Páez-Hernández E., Rodríguez J., A., & Galán-Vidal C., A., (2009), Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chemistry*, 113 (4), 859–871.
- Castaño M., P., Osorio C., Franco M., S., González-Miret M., L., Heredia, F., J., Morales A., L., (2007), Colour and flavour changes during osmotic dehydration of fruits, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8 (3), 353-359,
- Castro B., N., Gerla P., E., (2005), Hollow fiber and spiral cheese ultrafiltration: minimizing controlling resistances, *Journal of Food Engineering*, 69, 495-502.
- Chang I., S., Bag S., O., Lee C., H., (2001), Effects of membrane fouling on solute rejection during membrane filtration of activated sludge, *Process Biochemistry*, 36 (8-9), 855-860.
- Cheryan M., (1998), Ultrafiltration and microfiltration handbook, *Technomic. Basel*, 138-152.
- Cochrane E.L., Lu S., Gibb S.W., Villaescusa I. (2006), A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media, *J. Hazard. Mater.*, 137, 198–206.
- 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, *J. Membr. Sci.*, 326, 714–720.
- Clesceri, L., S., Fraleigh, S., P., Bungay, H., R., Lenore S. (1989), Continuous culture, feedback control and auxostats, *Trends in Biotechnology*, 7, (6), 159-164
- Coenen G.J., Bakx E.J., Verhoef R.P., Schols H.A., Voragen A.G.J., (2007), Identification of the connecting linkage between homo- or xylogalacturonan and rhamnogalacturonan type I, *Carbohydrate Polymers*, 70(2), 224-235.
- Coruh, S., (2008), The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites, *Desalination*, 225 (1–3), 41–57.
- Csapó J., Csapóné K., Zs., (2001), A tej ásványi anyagai és élettani-táplálkozási vonatkozásai, *Tejgazdaság*.

- Danis U., Aydiner C., (2009), Investigation of process performance and fouling mechanisms in micellar-enhanced ultrafiltration of nickel-contaminated waters, *J. Hazard. Mater.*, 162, 577–587.
- Dave H. A., Guus J.H.M., Rijnders, Gertjan K., Horst R., (1999), *In-situ monitoring by reflective high energy electron diffraction during pulsed laser deposition Applied Surface Science*, 138–139, 17-23.
- Debye P., (1945), Polar molecules, *New York, Chemical Catalog Co., 1929 et New York, Dover Publications.*
- Demirel B., Yenigun O., Onay T., T., (2005), Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review, process, *Biochem.*, 40, 2583–2595.
- Di Bucchianico A., van de Wiel M., A., (2005), Exact null distributions of distributionfree quadratic t-sample statistics., *J. Stat. Plan. Infer.*, 127, 1–21.
- Dogan I., Sanin F., D., (2009), Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method, *Water Res.*, 43, 2139–2148.
- Drusch S., (2007), *Sugar beet pectin: A novel emulsifying wall component for microencapsulation of lipophilic food ingredients by spray-drying. Food Hydrocolloids*, 21, 1223-1228.
- Dyrset N., Selmer-Olsen E., Havrevoll O., Ratnaweera H., Storro I., Birkeland S., E., (1998), Feed supplement recovered from dairy wastewater by biological and chemical pretreatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 175–182.
- Eskilsson C., S., Bjorklund E., (2000), Analytical-scale microwave assisted extraction, *Journal of Chromatography*, 84, 59-70.
- Eskicioglu C., Kennedy K., J., Droste R., L., (2006), Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment, *Water research*, 40, 3725-3736.
- Eskicioglu C., Terzian N., Kennedy K., J., Droste R., L., Hamoda M., (2007), Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge, *Water Res.*, 41, 2457–2466.
- Eskicioglu C., Prorot A., Marin J., Droste R., L., Kennedy K., J., (2008), Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H₂O₂ for enhanced anaerobic digestion, *Water Res.*, 42, 4674–4682.
- Eskicioglu C., Kennedy K., J., Droste R., L., (2009), Enhanced disinfection and methane production from sewage sludge by microwave irradiation, *Desalination*, 278, 279–285.
- Eskilsson C., S., Bjorklund E., (2000), Analyticalscale microwave assisted extraction, *Journal of ChromatographyA*, 902, 227-250.
- FDA. Beverages: bottled water; final rule, (1995), *Food and Drug Admin., Fed. Reg.*, 60, 570-575.
- Flemming H., C., Windgenger J., (2001), Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs). Part I. Structural and ecological aspects, *Water Sci. Technol.*, 43, 1–8.
- Farizoglu B., Uzuner S., (2011), The investigation of dairy industry wastewater treatment in a biological high performance membrane system, *Biochem. Eng.*, 57, 46–54.
- Gabriel C., Gabriel S., Grant E., Halstead B., Mingos D., (1998), Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, *Chemical Society Reviews*, 27, 213-223.
- Galambos I., Mora M., J., Jaray P., Vatai Gy., Bekassy-Molnar E., (2004), High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration, *Desalination*, 162, 117-120.
- García V., Pongrácz É., Muurinen E., Keiski R., L. (2009) Recovery of n-butanol from salt containing solutions by pervaporation, *Desalination*, 241, 201-211.
- Gavala H., N., Yenal U., Skiadas I., V., Westerman P., Ahring B., K., (2003), Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge, Effect of pre-treatment at elevated temperature, *Water research*, 37, 5461-4572.
- García, V., Pongrácz, É., Muurinen, E., Keiski, R., L., (2009), Pervaporation of dichloromethane from multicomponent aqueous systems containing n-butanol and sodium chloride *Journal of Membrane Science*, 326, (1), 92-102
- Gécsi G., (2002), Összefüggések mezőgazdasági termények dielektromos jellemzőinek meghatározására, *Mezőgazdasági Technika*, 43. (4), 2-4.
- Gécsi G., Sembery P., (2005), Mikrohullám az élelmiszeriparban, *Áram és technológia*, 19-21.
- Goldblith S., A., (1967), Basic principles of microwaves and recent developments, *Adv. Food Res.*, 15, 277-301.

- Grace H., P., (1956), Resistance and compressibility of filter cakes, *Chem.Eng.Prog.*, 49, 303-318.
- Graham D. M., (1997), Use of ozone for food processing, *Food Technology*, 51 (6), 72-75.
- Guo L., Li X., M., Bo X., Yang Q., Zeng G., M., Liao D.X., Liu J., J., (2008), Impacts of sterilization, microwave and ultrasonication pretreatment on hydrogen producing using waste sludge, *Bioresour. Technol.*, 99, 3651–3658.
- Güzel-Seydim Z., B., Greene A., K., Seydim A., C., (2004), Use of Ozone in the Food Industry *Lebensm.-Wiss.u Technol.*, 37, 453-460.
- Häkkinen S., Heinonen M., Kärenlampi S., Mykkänen H., Ruuskanen J., & Törrönen R., (1999), Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries, *Food Resource International*, 32 (5), 345–353.
- Haque K., E., (1999), Microwave energy for mineral treatment processes - brief review, *International Journal of Mineral Processing*, 57 (1), 1-24.
- Harussi Y., Rom D., Galil N., and Semiat R., (2001), Evaluation of Membrane Processes to Reduce the Salinity of Reclaimed Wastewater, *Desalination*, 137, 71-89.
- Higgins M., J., Novak J., T., (1997), Characterization of exocellular protein and its role in bioflocculation, *J. Environ. Eng.-ASCE*, 123, 479–485.
- Hippel A., R., (1964), Dielectrics and Waves, *The MIT Press. Cambridge*.
- Homonnay Zs., Koncz K., (2005), A tejsavóról másképpen 3. rész, *Élelmészeti ipar*, Vol. 59, pp. 278-285.
- Hong M., Park J., K., Lee Y., O., (2004), Mechanisms of microwave irradiation involved in the destruction of fecal coliforms from biosolids, *Water Research*, 38, 1615-1625.
- Horváth M., Bilitzky L., Dr. Hüttner J., (1976), Az Ózon, *Műszaki Könyvkiadó, Budapest*, pp. 190-196.
- Houdkova L., Boran J., Ucekaj V., Elsasser T., Stehlik P., (2008), Thermal processing of sewage sludge, *II. Appl. Therm. Eng.*, 28, 2083–2088.
- Hu H.L., van den Brink J., Gruben B.S., Wösten H.A.B., Gu J.-D., de Vries R.P., (2011), Improved enzyme production by co-cultivation of *Aspergillus niger* and *Aspergillus oryzae* and with other fungi, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(1), 248-252.
- Hyung H., Lee S., Yoon J., (2000), Effect of preozonation of flux and water quality in ozonation and ultrafiltration hybrid system for water treatment, *Ozone Sci. Eng.*, 22, 637.
- Jin-Ming K., Lian-Sai C., Ngoh-Khang G., Tet-Fatt Ch., Brouillard R., (2003), Analysis and biological activities of anthocyanins *Phytochemistry*, 64 (5), 923-933.
- Jones D., A., Lelyveld T., P., Mavrofidis S., D., Kingman S., W., Miles N., J., (2002), Microwave heating applications in environmental engineering, *Resour. Conserv., Recycl.*, 34, 75–90.
- Jordan E., Blamain K., (1968), *Electromagnetic Waves and Radiating Systems*, 2nd ed. Englewood Cliffs (New Jersey) Prentice-Hall, Inc. p. 753.
- Jorgensen B., Meyer A., S., Gunnar C., V., (2003), Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation, *J. Food Eng.*, 64, 23-31.
- Judd S., (2003), Membrane technology, In Judd S., Bruce J., (eds) *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use*, Elsevier, Norfolk, 14-70.
- Kaewsuk J., Thorasampan W., Thanuttamavong M., Seo G., T., (2010), Kinetic development and evaluation of membrane sequencing batch reactor (MSBR) with mixed cultures photosynthetic bacteria for dairy wastewater treatment, *J. Environ Manage*, 91, 1161–1168.
- Ke X., Guang-ming Z., Jin-hui H., Jiao-yi W., Yao-yao F., Guohe H., Jianbing L., Beidou X., Hongliang L., (2007), Removal of Cd²⁺ from synthetic wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration with hollow fiber membrane, *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects*, 294, 140–146.
- Kim L.,-G., Youshef A., E., Dave S., (1999), Application of Ozone for Enhancing the Microbiological Safety and Quality of Foods, *J. Food Protection*, 62 (9), 1071-1087.
- Kim J., Park C., Kim T., H., Lee M., Kim S., Kim S., W., Lee J., (2003), Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge, *J. Biosci. Bioeng.*, 95, 271–275; *Conservation and Recycling*, 75-90.
- Kiss I., Vatai Gy., & Bekassy-Molnar E., (2004), Must concentrate using membrane technology, *Desalination*, 162, (1–3), 295–300.
- Knekt P., Kumpulainen J., Järvinen R., Rissanen H., Heliövaara M., Reunanen A., et al., (2002), Flavonoid intake and risk of chronic diseases, *The American Journal of Clinical Nutrition*, 76 (3), 560–568.

- Kolpin D., W., Skopec M., Meyer M., T., Furlong E., T., Zaugg S., D., (2004), Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions, *Sci. Total Environ.*, 328, 119–130.
- 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.
- Kushwaha J., P., Srivastava V., C., Mall I., D., (2010), Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies, *Bioresour. Technol.*, 101, 3474–3483.
- Lakatos E., Kovács A., J., Neményi M., (2005), Homogenous microwave field creation, *Hungarian Agricultural Engineering*, 18, 80-81.
- Landbo A., K., & Meyer A., S., (2004), Effects of different enzymatic maceration treatments on enhancement of anthocyanins and other phenolics in black currant juice, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 5 (4), 503–513.
- Lansing S. L., Martin J. F., (2006), Use of an ecological treatment system (ETS) for removal of nutrients from dairy wastewater, *Ecological Engineering*, 28 (3), 235-245.
- Laurence JA., French P., W., Lindner R., A., McKenzie D., R., (2000), Biological effects of Electromagnetic Fields-Mechanisms for the Effects of Pulsed Microwave Radiation on Protein Conformation, *Journal of theoretical Biology*, 206, 291-298.
- László Zs., Kertész Sz., Mlinkovics E., Hodúr C., (2007), Dairy waste water treatment by combining ozonation and nanofiltration, *Sep. Sci. Technol.*, 42 (7), 1627-1637.
- Lee E., K., Chen V., Fane A., G., (2008), Natural organic matter (NOM) fouling in low pressure membrane filtration-effect of membranes and operation modes, *Desalination*, 218, 257-270.
- Li N., N., Fane A., G., Ho W., S., W., Matsuura T., (2008), Advanced Membrane technology and applications, *John Wiley and sons, Inc., Publication Hoboken, New Jersey* 9780-471-73167-2.
- Lim Y., P., Mohammed A., W., (2011), Physicochemical properties of mammalian gelatin in relation to membrane process requirement, *Food and Bioprocess Technology*, 4 (2), 304-311.
- Luo J., Lindsey S., Xue J., (2004), Irrigation of meat processing wastewater onto land, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 103, 123-148.
- Luo J., Ding L., Wan J., Paullier P., Jaffrin M., J., (2010), Application of NF-RDM (nanofiltration rotating disk membrane) module under extreme hydraulic conditions for the treatment of dairy wastewater, *Chem. Eng.*, 163, 307–316.
- Luo J., Ding L., Qi B., Jaffrin M., J., Wan J., (2011), A two-stage ultrafiltration and nanofiltration process for recycling dairy wastewater, *Biores. Tech.*, 102, 7437–7442.
- Leite A., R., Guimaraes W., V., de Araujo (2000), Fermentation of sweet whey by recombinant E. coli KO11, *Journal of Microbiology*, 31, 1517-1532.
- Ludlow-Palafox C., (2001), Microwave Induced Pyrolysis of Plastic Wastes, *The Chemical Engineer (London, UK)*.
- Machado D., R., Hasson D., and Semiat R., (2000), Effect of Solvent Properties on Permeate Flow through Nanofiltration Membranes. Part II: Transport Model", *Journal of Membrane Science*, 166, 63-69.
- Majeed S., Fierro D., Buhr K., Wind J., Du B., Boschetti-de-Fierro A., Abetz V., (2012), Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) mixed polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 403–404, 101-109.
- Makardij, A., Farid, M., Chen, X.D., (2002), A simple and effective model for cross flow microfiltration and ultrafiltration. *Can. J. Chem. Eng.*, 80, 28-36.
- Masse L., Massé D., I., Pellerin Y., Debreuil J., (2010), Osmotic pressure and substrate reinitence during the concentration of manure nutrients by reverse osmosis membrane, *J. Membr. Sci.*, 348, 28-33.
- Mathukumarappan K., Halaweish F., Naidu A., S., (2000), Ozone, *Natural Food Anti-microbial Systems*, A.S. Naidu (ed) CRC Press, Boca Raton, FL, 783.
- Matta V., M., Moretti R., H., & Cabral L., M., C., (2004), Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice, *Journal of Food Engineering*, 61 (3), 477–482.
- Menendez J., A., Menendez E., M., Garcia A., Parra J., B., Pis J., J., (1999), Thermal Treatment of Active Carbons: a comparison between microwave and electric heating, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 34 (3), 137-143.

- Meng F., Chae S., R., Drews A., Kraume M., Shin H., S., Yang F., (2009), Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Research*, 43 (6), 1489-1512.
- Metaxas A., C., Meredith R., J., (1983), Industrial microwave heating, *IEE Power Engineering Appendix VIII*, 4, 335-339.
- Metaxas A., C, Meredith E., M., (1993), Industrial Microwave Heating, *Power Engineering Series 4. Peter Peregrinus Ltd.*
- Minhalma M., Domínguez R., J., (2006), Cork processing wastewaters treatment by an ozonation ultrafiltration integrated process, *Desalination*, 191, 148-152.
- Mohammad M. M., Sudipta De, M. A., Breuhaus P., (2012), An EU initiative for future generation of IGCC power plants using hydrogen-rich syngas: Simulation results for the baseline configuration, *Applied Energy*, 99, 280-290.
- Mohammadi T., Kazemimoghdam M., Saadabadi M., (2003), Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions, *Desalination*, 157, 369-375.
- Mohan S., V., Babu V., L., Sarma P., N., (2008), Effect of various pretreatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate, *Bioresour. Technol.*, 99, 59–67.
- Mohnen D: In G.B. Seymour, J. P., (2002), Knox. Pectins and their manipulation. In *Biosynthesis of pectins*. Blackwell Publishing, Ltd, Oxford; 52-68.
- Montgomery D., C., (1984), Design and Analysis of Experiments, *Wiley, New York*.
- Mulder M., (1996), Basic principles of Membrane Technology, *Kluwer Academic Publishers., London*.
- Müller J., Lehne G., Schwedes J., Battenberg S., Naveke R., Kopp J., (1998), Disintegration of sewage sludges and influence on anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.*, 38, 425–433.
- Müller J., Winter A., Strükmann G., (2004), Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes, *Water Sci. Technol.*, 49, 97–104.
- Nagy B., S., (1970), Dielektrometria, *Budapest, Műszaki Könyvkiadó*, pp. 20-23.
- Neményi M., Czaba I., Jáni T., (2000), Investigation of simultaneous heat and mass transfer within the maize kernels during drying, *Computers and Electronics in Agriculture*, 26, 123-135.
- Neyens E., Baeyens J., Dewil R., Deheyder B., (2004), Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering, *J. Hazard. Mater.*, 106, 83–92.
- Nowak K., M., Korbutowicz M.K., Winnicki T., (2008), Concentration of organic contaminants by ultrafiltration, *Desalination*, 221, 358–369.
- Ntampou X., Zouboulis A., I., Samaras P., (2006), Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates, *Chemosphere*, 62, 722-730.
- Nunez A., Fishman ML., Fortis LL., Cooke PH., Hotchkiss AT., (2009), Identification of extensin protein associated with sugar beet pectin. *Agric Food Chem*, 57 (22), 10951-10958.
- Pala A., Tokat E., (2002), Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water Res.*, 36, 2920–2925
- Paode Rd., Chandrakanth Ms., Amy Gl., (1995), Ozone versus ozone peroxide-induced particle destabilization and aggregation – a pilot study, *Ozone Sci.&Eng.*, 17 (1), 25-51.
- Park B., Ahn J., H., Kim J., & Hwang S., (2004), Use of microwave pretreatment for enhanced anaerobiosis of secondary sludge, *Water Science and Technology*, 50, 17–23.
- Park W., J., Ahn J., H., Hwang S., Lee C., K., (2000), Effect of output power, target temperature, and solid concentration on the solubilization of waste activated sludge using microwave irradiation, *Bioresour. Technol.*, 101, 13–16.
- Pinelo, M., Rubilar, M., Sineiro, J., (2005), A thermal treatment to increase the antioxidant capacity of natural phenols; catechin, resveratrol and grape extract cases, *European Food Research and Technology*, 221, (3-4), 284-290.
- Pino-Jelcic S., A., Hong S., M., Park J., K., (2006), Enhanced anaerobic biodegradability and inactivation of fecal coliforms and salmonella ssp. In wastewater sludge by using microwaves, *Water Environ. Res.*, 78, 209–216.
- Qiu S., Wu L., Pan X., Zhang L., Chen H., Gao C., (2009), Preparation and properties of functionalized carbon nanotubes/PSF blend ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 342, (1–2), 165-172.

- Rai P., Rai C., Majumdar G., C., DasGupta S., De S., (2006), Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) juice in a stirred continuous mode, *J.Membr.Sci.*, 283, 116-122.
- Rajkó R., (1994), Lineáris és linearizált függvénykapcsolatok kiértékelése, *Élelmiszeripari Főiskola, Tudományos Közlemények*, pp. 17-23.
- Ratanadecho R., Aoki K., Akahori M., A., (2002), A numerical and experimental investigation of the modeling of MW heatin for liquid layers using a rectangular waveguides, *Appl.Math.Model.*, 26, 449.
- Rice, R. G., Robson, C. M., Miller, G. W., & Hill, A. G. (1981), Using of Ozone in Drinking Water Treatment, *Journal American Water Works Associations*, 73, 1-44.
- Ridley, B. L., O'Neill, M. A., and Mohnen, D. (2001) *Phytochemistry*, 57, 929–967.
- Rip G., Rice., Ph.D.¹ és Dee M., Graham., Ph.D. (2002), Certification of Ozone in USA Food Industries, *Proceedings of IOA 16th World Congress, Amsterdam*.
- Rektor A., Pap N., Kókai Z., Szabó R., Vatai Gy., & Békássy- Molnár E., (2004), Application of membrane filtration methods for must processing and preservation, *Desalination*, 162 (1–3), 271–277.
- Rosenberg, U., Bogl W., (1987), Microwave pasteurization, sterilization, blanching and pest-control int he food industry, *Food Technology*, 41, (6), 92-99.
- Rosenberg, U., Bogl W., (1987), Microwave thawing, drying and baking int he food-industry, *Food Technology*, 41, (6) 85-91.
- Sarkar B., Chakrabarti P., P., Vijaykumar A., Kale V., (2006), Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse, *Desalination*, 195, 141–152.
- Saddoud A., I., Hassairi and Sayadi S., (2007), Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey, *Bioresource Technology*, 98, 2102-2108.
- Samper E., Rodriguez M., De la Rubia M., A., Prats D., (2009), Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced utrafiltration using sodium dodecyl sulfate and lienar alkylbenzene sulfonate, *Separation and Purification Technol.*, 65, 337-342.
- Sengil I., A., Ozacar M., (2006), Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 137, 1197–1205.
- Sembery P., et al. (1999), High frequency and microwave dielectric properties of basic food material, *Hungarian Agricultural Engineering*, 12, 15-19.
- Shah U., Zhang C., Zhu J., (2006), Comparison of electrostatic fine powder coating and coarse powder coating by numerical simulations, *J.of Electrostaics*, 64, 345-354.
- Shi W., Benjamin M., M., (2011), Effect of shear rate on fouling in a Vibratory Shear Enhanced Processing (VSEP) RO system, *J. Membr. Sci.*, 366, 148-157.
- Siso G., M., I., (1996), The biotechnological utilization of cheese whey. A review., *Bioresource Technology*, 57, 1-11.
- Sourirajan S., (1958), Sea Water Demineralization by the'Surface Skimming'Process, *Sea Water Research Quarterly Progress Repts.*, 46, 48, 50, 51, 58.
- Stasta P., Boran J., Bebar L., Stehlik P., Oral J., (2006), Thermal processing of sewage sludge, *Appl. Therm. Eng.*, 26, 1420–1426.
- Sutzkover I., Hasson D., and Semiat R., (2000), Simple Technique for Measuring the Concentration Polarization Level in a Reverse Osmosis System, *Desalination*, 131 (1-3), 117-127.
- Szabó G., (1994), A mikrohullámú melegítés hőtranszport modelljének kidolgozása, *SZÉF Tudományos Közlemények*, 17, 12-23.
- Szabó G., Rajkó R., Hodúr C., (1998), Combined Energy Transfer (Microwave-Convective) by Drying of Agriculture Materials, *Hung. Agric. Eng.*, 11, 23-25.
- Szabó G., Kovács E., T., Maráz-Szabó L., Varga J.,(2000), Influence of Variety Emulsifier and Microwave Heat Treatment for the Quality of Amarant Based Pasta Products, *11th International Cereal and Bread Congress (CHL2000) 8-15 September 2000. Greenacre Australia. Proceeding*, 156-157.
- Szabó G., Rigó K., (2000), Predictive modelling of fungal contamination in plant products using microwave assisted ergosterol extraction method, *3rd International Conference on Predictive Modelling in Foods. Leuven, Belgium. September 12-15. Conference Proceeding*, 126-129.
- Szendró P., (1973) Rázó szállítógépek, Műszaki Könyvkiadó Budapest, 167

- Takata K., Yamamoto K., Brian R., Watanabe Y., (1999), Removal of humic substances with vibratory shear-enhanced processing membranes filtrations, *Water Supply*, 17, 93-102.
- Talcott S., T., Brenes C., H., Pires D., M., & Del Pozo-Insfran D., (2003), Phytochemical stability and color retention of copigmented and processed muscadine grape juice, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (4), 957–963.
- Timmer J., M., Van der Horst H., C., (1998), Whey processing and separation technology state-of-art and developments, *Whey: Bulletin 9804*, pp. 40-65, Brussels, Belgium: International Dairy Federation.
- Toreci I., Kennedy K., J., Droste R., L., (2009), Evaluation of continuous mesophilic anaerobic sludge digestion after high temperature microwave pretreatment, *Water Res.*, 43, 1273–1284.
- Törrönen R., Häkkinen S., Kärenlampi S., & Mykkänen H., (1997), Flavonoids and phenolic acids in selected berries, *Cancer Letters*, 114 (1–2), 191–192.
- Turner R., Voss W., Tinga W., Baltes H., (1984), On the Counting of Modes in Rectangular Cavities, *J. Microw., Power*, 19 (3), 199-208.
- Vatai Gy., Máriás K., Mora M., J., (2001), Detergensek szűrhetőségének vizsgálata nanoszűrő membránokkal, *Olaj, Szappan, Kozmetika*, 50. évfolyam, 6.szám, 232-235.
- Vincze I., Bányai-Stefanovits É., & Vatai Gy., (2006), Using nanofiltration and reverse osmosis for the concentration of seabuckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) juice, *Desalination*, 200 (1-3), 528–530.
- Vincken JP, Schols HA, Oomen RJFJ, McCann MC, Ulvskov P, Voragen AGJ, (2003), If homogalacturonan were a side chain of rhamnogalacturonan I. Implications for cell wall architecture. *Plant Physiol* 132 (4), 1781-1789.
- Visser J, Voragen AGJ: *Progress in Biotechnology 14: Pectins and Pectinases*. Elsevier, Amsterdam; 1996.
- Wong D. Enzymatic deconstruction of backbone structures of the ramified regions in pectins. *Protein J.* 2008, 27(1), 30–42.
- Vourch M., Balannec B., Chaufer B., Dorange G., (2005), Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse, *Desalination*, 172 (3), 245-256.
- Vourch M., Balannec B., Chaufer B., Dorange G., (2008), Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse, *Desalination*, 219, 190–202.
- Wang J., Huang G., (2007), Progress of Extraction Methods of Pectin in Citrus Skin, *Sichuan Food and Fermentation*, 63 (2), 68-73.
- Walker J., J., Rollins D., K., (1997), Detecting powder mixture inhomogeneity for nonnormal measurement errors, *Powder Technol.*, 92, 9–15.
- Watanabe H., Kitamura T., Ochi S., Ortega S., and Ozaki M., (1997), Inactivation of Pathogenic Bacteria under Mesophilic and Thermophilic Conditions, *Water Sci. Technol.*, 36 (6–7), 239–246.
- Weemaes M., P., J., Verstrete W., H., (1998), Evaluation of current wet sludge disintegration techniques, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 83–92.
- Wojciechowska E., (2005), Application of microwaves for sewage sludge conditioning, *Water Res.*, 39, 4749–4754.
- Yu Q., Lei H., Yu G., Feng X., Li Z., Wu Z., (2009), Influence of microwave irradiation on sludge dewaterability, *Chem. Eng. J.*, 155, 88–93.
- Yu Q., Lei H., Li Z., Li H., Chen K., Zhang X., Liang R., (2010), Physical and chemical properties of waste activated sludge after microwave treatment, *Water Research*, 44 (9), 2481-2489.
- Zhu H., Beland M., (2006), Evaluation of alternative methods of preparing hydrogen producing seeds from digested wastewater sludge, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 1980–1988.
- Zhongdong L., Guohua W., Yunchang G., Kennedy J., F. (2005), Image study of pectin extraction from orange skin assisted by microwave, *Carbohydrate Polymers*, 15, 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.)

Mellékletek

I. melléklet Az édes tejsavó és a savanyú tejsavó összetevői (Csapó és Csapóné Kiss, 2002)

Összetevők		Édes savó	Savanyú savó
Összes szárazanyag	[%]	5,40-6,35	5,60-6,70
Laktóz	[%]	4,1-5,0	3,8-4,6
Összes fehérje	[%]	0,8-1,0	0,8-1,0
Savófehérjék	[%]	0,6-0,7	0,6-0,7
Tejzsír	[%]	0,2	0,2
Ásványi anyagok	[%]	0,50-0,85	0,50-0,85
Cl	[ppm]	1000-1640	1000
Na	[ppm]	300-460	450-600
K	[ppm]	1050-1700	1200-1800
Ca	[ppm]	250-500	800-1100
Mg	[ppm]	40-100	80-120
P	[ppm]	350-550	500-700
Vitaminok			
Tiamin	[ppm]	0,4	0,4
Riboflavin	[ppm]	1,4	1,4
Piridoxin	[ppm]	0,5	0,5
Kobalamin	[ppm]	0,002	0,002
Nikotinsav	[ppm]	0,85	0,85
Folsav	[ppm]	0,05	0,05
Pantoténsav	[ppm]	3,4	3,4
C- vitamin	[ppm]	2,2	2,2
Tejsav	[%]	Nyomokban	max. 0,8
pH		5,6-6,5	4,35-5,1
Fajlagos vezetőképesség	[mS/cm]	4,7-6,44	8,4

dc_757_13

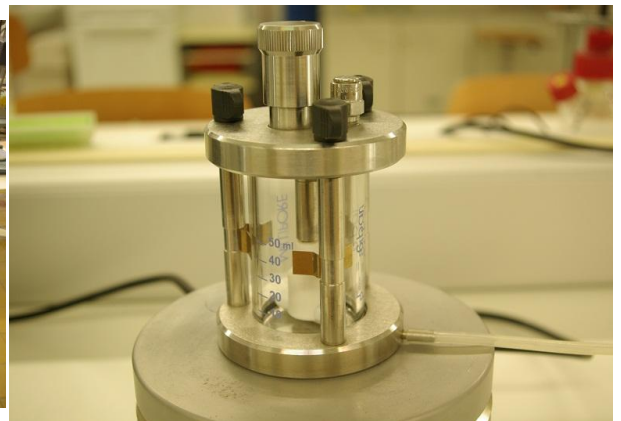
II. melléklet: Sherwood függvények empirikus és félempirikus állandói (Judd, 2003)

áramlás	jellemző konstans			
	a	b	c	N
nyitott csatorna				
turbulens	0,023	0,875	0,25	0
lamináris	1,62	0,33	0,33	0,33
elárasztott csatorna				
átmeneti	1,065	0,5	0,33	0,5

III. melléklet: A membránszűrő berendezések fotói



Csöves membránszűrő



Kevertetett membránszűrő – Millipore-MEUF

dc_757_13



Kerámicsöves mikroszűrő



Csőköteges membrászűrő



Cirkulációs-szakaszos berendezés



Spirálcöves ultraszűrő



Vibrációs membránszűrő

IV. melléklet: Shapiro-Wilk teszt

	Factor								
	Pressure (bar)			Temperature (°C)			Detergent concentration (g L ⁻¹)		
	20	30	40	20	30	40	0.5	1	5
Retention	0.798*	0.745*	0.703*	0.942	0.858	0.892	0.817*	0.785*	0.801*
Flux	0.925	0.899	0.902	0.912	0.984	0.951	0.911	0.926	0.936
Fouling index	0.942	0.902	0.858	0.893	0.918	0.917	0.876	0.907	0.899

V. Hartley, Cochran és Bartlett tesztek eredményei

Factor	Hartley	Cochran	Bartlett	DF	<i>p</i> level
<i>Retention</i>					
Pressure	4.533	0.6821	5.834	2	0.0540
Temperature	20.566	0.7953	15.022	2	0.0005
Det. conc.	48.619	0.5071	20.264	2	0.0000
<i>Flux</i>					
Pressure	1.694	0.4451	0.612	2	0.7363
Temperature	4.916	0.6119	4.633	2	0.0984
Det. conc.	5.920	0.4611	5.587	2	0.0618
<i>Fouling index</i>					
Pressure	2.823	0.5701	2.619	2	0.2698
Temperature	4.388	0.4992	3.954	2	0.1384
Det. conc.	2.996	0.5112	2.187	2	0.3349

dc_757_13

VI. Melléklet: fracionált faktoriális kísérletterv és eredmények konyhasót, butanol és SDS-t is tartalmazó oldatból történő cink ionok eltávolítására

Run number	Factors				Responses			
	C_{SDS} [mM]	$C_{\text{n-BuOH}}$ [mM]	$C_{\text{Zn}^{2+}}$ [mM]	C_{NaCl} [wt%]	Pressure [psi]	NMWL [kDa]	J_V [L m ⁻² h ⁻¹]	R [%]
1	3.5	1	0.5	0	20	3	3.26	73.38
2	20	1	0.5	0	70	3	17.51	99.22
3	3.5	13	0.5	0	70	10	69.51	53.70
4	20	13	0.5	0	20	10	13.15	95.98
5	3.5	1	3	0	70	10	60.81	37.83
6	20	1	3	0	20	10	11.36	96.86
7	3.5	13	3	0	70	3	3.46	36.98
8	20	13	3	0	20	3	20.15	90.02
9	3.5	1	0.5	1	70	10	10.34	17.52
10	20	1	0.5	1	70	10	63.31	57.70
11	3.5	13	0.5	1	20	3	18.60	23.19
12	20	13	0.5	1	70	3	2.64	56.75
13	3.5	1	3	1	70	3	34.10	9.91
14	20	1	3	1	20	3	4.17	42.29
15	3.5	13	3	1	20	10	12.88	13.42
16	20	13	3	1	70	10	54.30	54.87
17	11.75	7	1.75	0.5	45	5	12.21	65.36
18	11.75	7	1.75	0.5	45	5	12.88	65.68
19	11.75	7	1.75	0.5	45	5	12.76	65.05

VII. Melléklet: A Shapiro-Wilk teszt eredménye az ózonozott detergens tartalmú mintáknál
The results of Shapiro–Wilk test for data

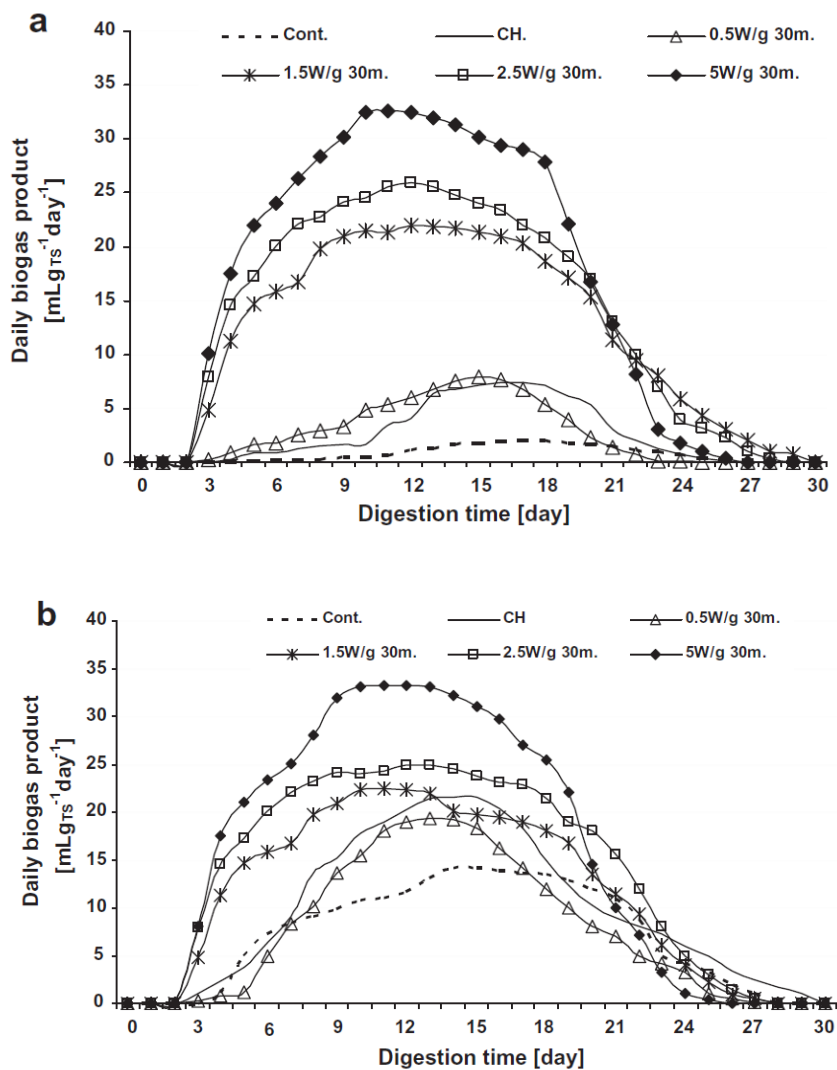
	<i>p</i> -Level							
	Time				Flow rate of bubbling gas		Detergent content	
	0 min	5 min	10 min	20 min	0.5 LPM	1 LPM	0.0 g L ⁻¹	0.01 g L ⁻¹
J/J_W	0.123	0.231	0.213	0.850	0.747	0.523	0.575	0.432
R_F	0.073	0.664	0.176	0.235	0.365	0.580	0.695	0.075
R_G	0.085	0.373	0.844	0.312	0.507	0.471	0.547	0.088
$R\%$	0.124	0.235	0.742	0.564	0.321	0.742	0.167	0.070

VIII. Melléklet: Cochran teszt eredménye az ózonozott, detergens tartalmú mintáknál

The results of the Cochran test

	Factor					
	Time		Flow rate of bubbling gas		Detergent content	
	<i>C</i> value	<i>p</i> -Level	<i>C</i> value	<i>p</i> -Level	<i>C</i> value	<i>p</i> -Level
J/J_W	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_G	0.395	0.782	0.629	0.501	0.772	0.136
$R\%$	0.567	0.320	0.691	0.304	0.652	0.412

IX. melléklet: Mikrohullámmal kezelt minták napi biogáz hozama, a) tejipari, b) húsipari szennyvizek esetében



X. melléklet: Az oldékonysági index regressziós modelljének varianciaanalízis eredménye

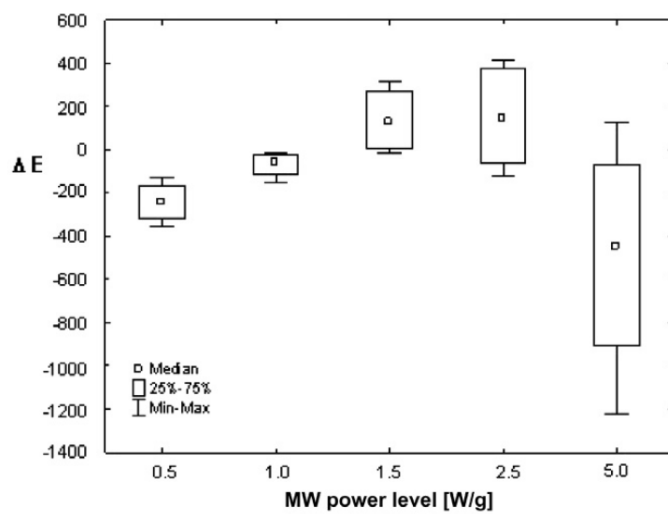
Variance analysis of regression model for SLI Source

	Degree of freedom	Sum of squares	Mean of squares	F	P
Model	21	147.31	70.02	12.4	0.004
Residual	16	46.34	2.896		
Lack of fit	9	38.76	1.29	10.3	0.093
Pure error	7	7.68	0.583		
$R^2 = 0.917$ $R^2(\text{adj}) = 0.894$ $R^2(\text{pred}) = 0.904$					

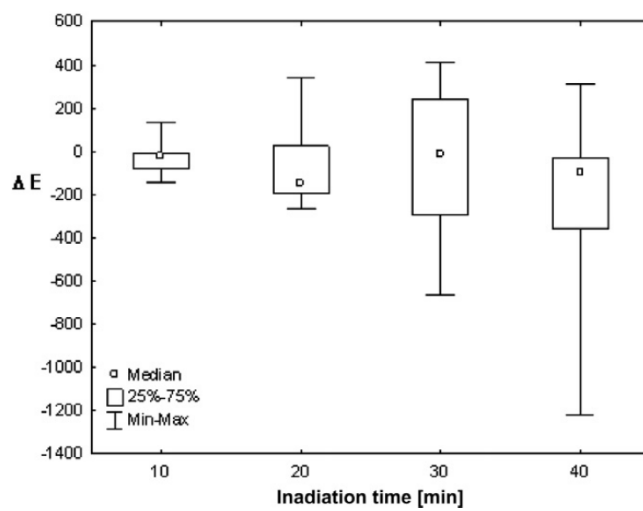
dc_757_13

XI. melléklet: MW előkezelésre vonatkozó Kruskal-Wallis statisztikai elemzés eredményei tejipari szennyvíziszapok esetében, a MW teljesítmény és b) a kezelési idő vontakozásában.

a)



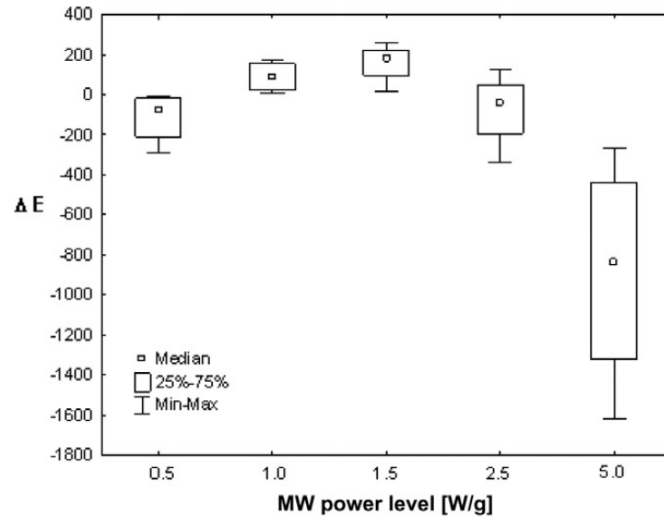
b)



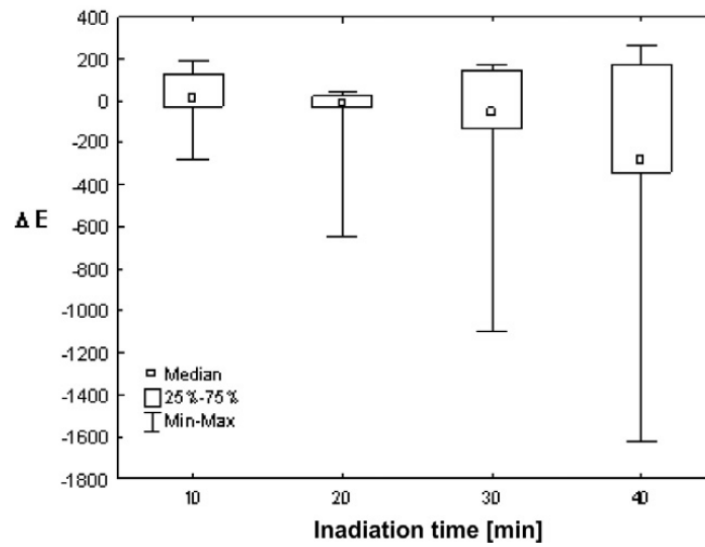
dc_757_13

XII. melléklet: MW előkezelésre vonatkozó Kruskal-Wallis statisztikai elemzés eredményei húspari szennyvíziszapok esetében

a) MW teljesítmény vonatkozásában



b) a kezelési idő vonatkozásában



Jelmagyarázat

a	az ozmózisnyomás modellben szereplő állandó	[-]
A	vibrációs amplitúdó a membránmodul peremén	[m]
A	szűrőfelület	[m ²]
A'	aktív membránfelület	[m ²]
$A_{mod.}$	modulok szűrőfelülete	[m ²]
B	állandó	[-]
BOI	biokémiai oxigénigény	[mg dm ⁻³]
c_B	betáplált oldat koncentrációja	[kmól m ⁻³]
c_{be}	betáplált oldat koncentrációja	[kmól m ⁻³]
c_F	oldat koncentráció a főáramban	[kmól m ⁻³]
c_P	a permeátumban koncentrációja	[kmól m ⁻³]
c_H	hordozó réteg koncentráció értéke	[kmól m ⁻³]
$CL80$	felületaktív anyag, anionos detergens	
CMC	kritikus micellaképző koncentráció	
c	sűrítmény koncentrációja	[kmól m ⁻³]
c_S	oldat koncentrációja	[kmól m ⁻³]
c_{SZ}	a szűrlet oldalon kialakuló koncentráció érték	[kmól m ⁻³]
$c_{tiszt.}$	tisztító oldat koncentrációja	[%]
d	rendszer jellemző mérete, csőátmérő	[m]
D	diffúziós tényező	[m ² s ⁻¹]
E	az elektromos erőtér nagysága	
E	ellenionok kötődésének mértéke	
e	fajlagos energia igény	[kWhm ⁻³]
e_{NV}	vibráció nélküli szűrési fajlagos energia igény	[kWhm ⁻³]
e_V	vibráció melletti szűrési fajlagos energia igény	[kWhm ⁻³]
E	ellenionok kötődésének mértéke	[-]
$ED_{sziv.}$	szivattyú energia igénye	[kW]
ED_{total}	összes energia igény	[kW]
$EDTA$	etiléndiamin-tetraecetsav	
$ED_{vibr.}$	vibrációs energia igény	[kW]

dc_757_13

f	elektromos erőtér frekvenciája	[Hz]
F	vibrációs frekvencia	[Hz]
FDU	fermentációs lebontási egység	[-]
J	permeátum fluxus	[m ³ m ⁻² s ⁻¹ , ms ⁻¹]
J/J_0	relatív fluxus	[-]
J_0	kezdeti fluxus	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
$J_{áll.}$	szennyvíz szűrések során állandósult fluxus értéke	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
J_F	gélréteg eltávolítása utáni vízfluxus	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
J_n	fajlagos fluxus	[m ³ m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]
$J_{terv.}$	tervezett fluxus	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
J_V	a vibráció melletti fluxusok	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
J_{VN}	a vibráció alkalmazása nélküli fluxusok	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
J_{VE}	desztillált vizes fluxusok tiszta membránnal	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
J_{VU}	desztillált vizes fluxusok szűrést követően	[m ³ m ⁻² s ⁻¹]
k	ellenállás index	[-]
k'	anyagátadási együttható	[m ² s ⁻¹]
K'	empírikus konstans	[-]
k_B	Boltzmann konstans	
K_s	oldott anyag permeabilitási értéke	
K_w	víz permeabilitási értéke	
KOI	kémiai oxigénigény	[mg dm ⁻¹]
l_m	membrán vastagsága	[m, μ]
MF	mikroszűrés	
n	anyagi állandó	
n	fordulatszám	[s ⁻¹]
$n_{mod.}$	szükséges modul szám	[db]
$NaOH$	nátrium-hidroxid	
NF	nanoszűrés	
$NMWL$	membrán névleges vágási értéke	[Da]
OR	betáplált gyümölcslé	
P_{in}	belépési nyomás	[Pa]

dc_757_13

P_{out}	<i>kilépési nyomás</i>	[Pa]
P_p	<i>permeátum oldali nyomás</i>	[Pa]
r	<i>kapilláris sugara</i>	[m]
q_m	<i>tömegáram</i>	[kgm ⁻³]
q_p	<i>permeátum tömegárama</i>	[kgm ⁻³]
q_{konc}	<i>sűrítmény tömegárama</i>	[kgm ⁻³]
P''	<i>elektromos tér térfogati energia sűrűsége</i>	[Wm ⁻³]
R	<i>visszatartási érték</i>	[%]
R', R	<i>az egyetemes gázállandó</i>	[J (kmolK) ⁻¹]
R_1	<i>membrán külső sugara a VSEP berendezés moduljában</i>	[m]
R_2	<i>membrán belső sugara a VSEP berendezés moduljában</i>	[m]
R_c	<i>lepényellenállás</i>	[m ⁻¹]
R_M	<i>membrán saját hidrodinamikai ellenállása</i>	[m ⁻¹]
Re	<i>Reynolds szám, $Re = \frac{l \cdot v \cdot \rho}{\eta}$</i>	[-],
RO	<i>reverz ozmózis</i>	
R_p	<i>polarizációs réteg okozta ellenállás</i>	[m ⁻¹]
R_T	<i>teljes vagy összes ellenállás</i>	[m ⁻¹]
R_F	<i>pórusos eltömődés által okozott ellenállás</i>	[m ⁻¹]
S_m	<i>pórus felület/térfogat arány</i>	[m ⁻¹]
S/M	<i>detergens és a nehézfémion koncentrációjának aránya</i>	
SDS	<i>nátrium-docecil-szulfát</i>	
t	<i>membránszűrés ideje</i>	[h]
t	<i>hőmérséklet</i>	[°C]
$tg\delta$	<i>dielektromos veszteségi tényező</i>	[-]
T	<i>hőmérséklet</i>	[K]
TMP	<i>a membrán két oldala közti nyomáskülönbség</i>	[MPa]
TSS	<i>oldható szárazanyag-tartalom</i>	[°Brix]
UF	<i>ultraszűrés</i>	
V	<i>térfogat</i>	[m ³]
VB	<i>betáplált anyag térfogata</i>	[m ³]

dc_757_13

VEH	vibrációs energia hatékonyság	[%]
$VOCS$	illékony szerves vegyületek	
VRR	sűrítési arány	
$VSEP$	vibrációs membránszűrő berendezés	
V_{SZ}	szűrlet térfogata	[m ³]
γ	kihozatal	[%]
β	koncentrációpolarizációs koefficiens	[-]
δ	hidrodinamikai határreteg vastagsága	[m]
$\Delta\pi$	ozmotikus nyomáskülönbség	[Pa]
$\Delta\pi_S$	sűrítmény oldali ozmózis nyomáskülönbség	[Pa]
$\Delta\pi_{SZ}$	szűrlet oldali ozmózis nyomáskülönbség	[Pa]
ϵ_0	vákuumra vonatkoztatott permittivitás	[-]
γ_{max}	maximum nyíró feszültség	[s ⁻¹]
γ	átlagos nyíró feszültség	[s ⁻¹]
η_R	pirosribizlilé dinamikai viszkozitása	[Pas]
$\eta_{sziv.}$	szivattyú hatásfoka	[-]
η_{SZV}	szennyvíz viszkozitása	[Pas]
η_{VM}	vibrációs motor hatásfoka	[-]
η_V	víz viszkozitása	[Pas]
λ	surlódási együttható	[-]
ν	kinematikai viszkozitás	[m ² s ⁻¹]
π_{CF}	betáplált oldat ozmotikus nyomása	[Pa]
π_{CG}	polarizációs réteg ozmotikus nyomása	[Pa]
ϵ	porozitás,	
ρ	sűrűség	[kg m ⁻³]

Köszönetnyilvánítás

Megköszönöm mindenki segítségét, aki ha csak egy mozdulattal, egy szóval, egy kedves mosollyal, de segített nekem, bízott bennem és biztatott, hogy menjek végig a magam választotta úton!

Köszönet a családomnak és barátaimnak a szeretetért, kitartásért és a türelemért, amivel a hiányomat elviselték; a kollegáimnak, társszerzőimnek a munkájukért, az ötletadó gondolataikért, mestereimnek és mentoraimnak a bátorításért biztatásért, hogy hittek bennem; a tanárainak, hogy elindítottak és tanítványaimnak, hogy megtartottak ezen a pályán.