



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
MÉRNÖKI KAR

ULTRAIBOLYA SUGÁRZÁSSAL ÉS HETEROGÉN FOTOKATALÍZISSEL KAPCSOLT MEMBRÁNSZŰRÉS VIZSGÁLATA

TDK DOLGOZAT

Készítette:

Kéri Albert

Környezetmérnök (BSc)
SZTE - TTIK

Témavezető:

Dr. László Zsuzsanna
Egyetemi docens

**SZEGED
2013**

Tartalomjegyzék

TARTALMI ÖSSZEFOGLALÓ.....	3
BEVEZETÉS.....	4
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
1.1. A MEMBRÁNELJÁRÁSOK ALAPJAI ÉS ÁLTALÁNOS JELLEMZŐI.....	6
1.2. NYOMÁSKÜLÖNBSÉGEN ALAPULÓ MEMBRÁNELJÁRÁSOK.....	7
1.3. MIKROSZŰRÉS	8
1.4. MEMBRÁNELJÁRÁSOK ELŐNYEI, HÁTRÁNYAI.....	8
1.5. ANYAGTRANSPORT A MEMBRÁNON KERESZTÜL	9
1.6. MEMBRÁNELTÖMÖDÉSI MECHANIZMUSOK.....	10
1.6.1. <i>Teljes eltömődés</i>	10
1.6.2. <i>Közepes (intermediate) eltömődés</i>	10
1.6.3. <i>Standard eltömődés</i>	11
1.6.4. <i>Iszaplepeny-kialakulás</i>	11
1.7. A MEMBRÁNELTÖMÖDÉS VIZSGÁLATA	12
1.8. MEMBRÁNELJÁRÁSOK ALKALMAZÁSA MIKROORGANIZMUSOK ELVÁLASZTÁSÁRA	12
1.9. A MEMBRÁNOK TISZTÍTÁSA	13
1.10. NAGYHATÉKONYSÁGÚ OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOK	13
1.11. HETEROGÉN FOTOKATALÍZIS	14
1.12. A HETEROGÉN FOTOKATALÍZIS LÉPÉSEI.....	15
1.13. FOTOKATALIZÁTOROK.....	15
1.14. A TiO_2 FELHASZNÁLÁSÁVAL MEGVALÓSÍTOTT HETEROGÉN FOTOKATALÍZIS REAKCIÓMECHANIZMUSA ..	16
1.15. UV-SUGÁRZÁS ALKALMAZÁSA.....	18
1.16. FOTOKATALITIKUS MEMBRÁNREAKTOROK.....	19
1.17. A MEMBRÁNREAKTORBAN MEGVALÓSÍTOTT SZUSZPENZIÓS FOTOKATALÍZIS JELLEMZÉSE.....	19
1.18. A SZUSZPENZIÓBA JUTTATOTT FOTOKATALIZÁTOR KONCENTRÁCIÓJÁNAK MEGVÁLASZTÁSA	20
2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK, BERENDEZÉSEK	22
2.1. FOTOKATALITIKUS MEMBRÁNREAKTOR	22
2.2. ANYAGOK.....	24
2.3. TOVÁBBI ALKALMAZOTT MÓDSZEREK.....	27
2.4. SZÁMOLÁSI MÓDSZER.....	28
3. AZ EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA ÉS ÉRTÉKELÉSE.....	30
3.1. ELŐKÍSÉRLETEK	30
3.2. DESZTILLÁLT VÍZ SZŰRÉSE AZ UV-LÁMPA ALKALMAZÁSA MELLETT	32
3.3. FLUXUS VÁLTOZÁSA A FOTOKATALIZÁTOR-SZUSZPENZIÓ SZŰRÉSE SORÁN.....	33
3.4. SŰRÍTÉSI FLUXUSÉRTÉKEK	33
3.5. AZ ELLENÁLLÁSOK VIZSGÁLATA	34
3.5.1. <i>A fotokatalizátor – desztillált víz szuszpenzió ellenállásainak vizsgálata</i>	35
3.5.2. <i>Eltömődési ellenállások vizsgálata</i>	36
3.5.3. <i>Gélréteg ellenállások vizsgálata</i>	37
3.5.4. <i>Teljes (total) ellenállások vizsgálata</i>	38
3.6. VISSZATARTÁS ÉRTÉKEK	39
3.6.1. <i>Összcsíraszám-csökkentés és -visszatartás értékek</i>	39
3.6.2. <i>Zavarosságcsökkentés</i>	40
4. ÖSSZEFOGLALÁS	42
5. IRODALOMJEGYZÉK.....	43
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	47

Tartalmi összefoglaló

A modern környezetvédelmi technológia egyik legfontosabb ága a szennyvíztisztítás. Mivel a szennyezőanyagok egy részének eltávolítására a hagyományos, mérsékelt költségekkel járó biológiai eljárások nem vagy csak részben alkalmasak, az utóbbi időben egyre nagyobb teret kapnak a membrános, illetve a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a szennyvíztisztítás területén. Az elmúlt évek kutatásai ezen eljárások kombinációjával megvalósított különböző hibrid módszereket vizsgálva számos eredményt értek el. Újabban vizsgálni kezdték a membrán-eljárások fotokatalízissel való összekapcsolásának lehetőségét, amely során bizonyos fotokatalizátort (leggyakrabban TiO_2 -ot) visznek fel a membrán felületére, juttatnak a szerkezetébe vagy a kezelendő szennyvízben eloszlatnak (szuszpenziót létrehozva), majd UV-fény besugárzásával igyekeznek az eltömődést és gélréteg kialakulását okozó anyagok lebontásával a membrán eltömődöttségét csökkenteni, amely egy komoly korlátozója a membránszűrések alkalmazásának.

Munkám célja egy ilyen ultraibolya sugárzással és heterogén fotokatalízissel kapcsolt membránszűrés vizsgálata volt. Tudományos diákköri munkám során első feladatomban a membránszűrő berendezés és az UV-lámpa összeépítése volt, ezáltal létrehoztam egy fotokatalitikus membránreaktort. Továbbá előkísérleteket folytattam az alkalmas membrán és az ideális körülmények kiválasztása érdekében. A hibrid eljárással kapcsolatos kísérleteim során mikroorganizmus-kultúrát tartalmazó (Microcat UASB) 5 g/L-es modellsuszpenziót sűrítettem, majd ezt UV-lámpa alkalmazása mellett megismételtem. 0,5 g/L koncentrációjú fotokatalizátor-desztillált víz szuszpenziót készítettem és ezzel is végrehajtottam membránszeparációs műveletet. Ezt követően desztillált víz, a mikroorganizmus kultúra és a TiO_2 által képzett szuszpenzió szűrésére került sor, végül pedig utóbbi kísérletet megismételtem mesterséges fényforrásom működtetése mellett, annak érdekében, hogy heterogén fotokatalitikus eljárást hozzak létre.

Vizsgáltam ezen kísérletek során a fluxusértékek változását, számoltam a membránellenállást illetve a sűrítések hatására kialakuló eltömődési és gélréteg ellenállásokat illetve a teljes ellenállásokat. Megfigyeltem ezek alakulását az egymást követő szűréseink folyamán. Továbbá megmértem az UV-lámpa összcsíraszám csökkentő hatását, és számoltam a visszatartást az összcsíraszámok tekintetében az egyes kísérletek esetén a bevezetett modell szennyvíz és a permeátum összcsíraszámának változása alapján. A betáplált modell szennyvizek és a szűrletek mérési eredményeiből számoltam az egyes sűrítések zavarosságcsökkentési képességét.

Bevezetés

Már az ipari forradalom kora óta egyre jelentősebb tényezővé nőtte ki magát a környezetszennyezés, amelyet közvetlenül illetve közvetetten az ember életkörülményeinek, életfeltételeinek romlásával kapcsolunk össze. A különböző szennyezések a természetben mindig komplex módon jelentkeznek.

Ezen téma egyik sarkalatos pontját képezi a vizek helyzete. A víz a földi élet létrejöttének és fennmaradásának elengedhetetlen feltétele, alapja a társadalmi, kulturális és tudományos fejlődésünknek, azaz magának az emberi civilizációnak. Ugyanakkor a technikai fejlődés nemkívánatos velejárójaként bolygónk természetes vizeinek szennyeződése egyre nagyobb mértéket öltött a 20. század végére. A döntően antropogén hatásra keletkező kommunális és ipari szennyvíz elhelyezése általánosan természetes vizekbe, ún. befogadókba történik, az elvárásoknak megfelelő bizonyos víztisztítási folyamatokat követően. A vízminőségi követelményeket szem előtt tartó környezetvédelmi előírások köteleznek ezen tisztítási technológiák alkalmazására, amelyek feladata, hogy egyrészt biztosítsák azt, hogy emberi szempontból ne veszítsen értékéből a víz, továbbra is felhasználható maradjon céljainkra, másrészt a vízi ökoszisztémákat se tegyük ki az öntisztulást meghaladó súlyos szennyezésnek. A legjelentősebb vízszennyező maga az ipar, ahol napjainkban jelentős anyag- és energiaforgalommal járó tömegtermelés valósul meg, az ehhez kapcsolódó potenciális ágazatok lehetnek a vegyipar, élelmiszeripar, stb. Óriási vízigénnyel rendelkeznek, a termelés során közvetlenül juthatnak a felhasznált vízbe szennyezőanyagok (a természetben előfordulnak közvetett szennyezések is, pl. levegőből beoldódás), amelyek jelenléte gyakran a szennyvíz közcatornába bocsáthatóságát megelőző tisztítási eljárások végrehajtását igénylik. Ugyanis mind a csőhálózatban, mind a szennyvíztisztító telepeken problémát okozhatnak a kifejezetten adott ágazatra, esetleg technológiára jellemző feldúsult szennyezőanyagok. Ennek következtében a szabályozás eszközeként már ezen esetekben is határértékeket állapítanak meg az egyes környezetszennyező anyagokra. A szennyezők lehetnek toxikus, esetlegesen az eutrofizációt nagymértékben fokozó tápanyagok, továbbá egyéb szempontból nem kívánatos szennyvíz-komponensek. (Halász, Hannus, Kiricsi, 2007)

A szennyvízkibocsátás mérséklésére több lehetőség is adódik (természetesen a termelés fenntartása mellett). Ennek egyik triviális módszere a technológiaváltás, illetve az eljárásaink fejlesztése, létrehozva hulladékszegény ipari technológiákat, amelyek során az eredetihez képest mennyiségben csökkenthetjük, illetve minőségileg mérsékelhetjük a víz szennyezettségének mértékét, könnyebben bontható vagy kevésbé veszélyes anyagok

keletkezését promotáljuk.

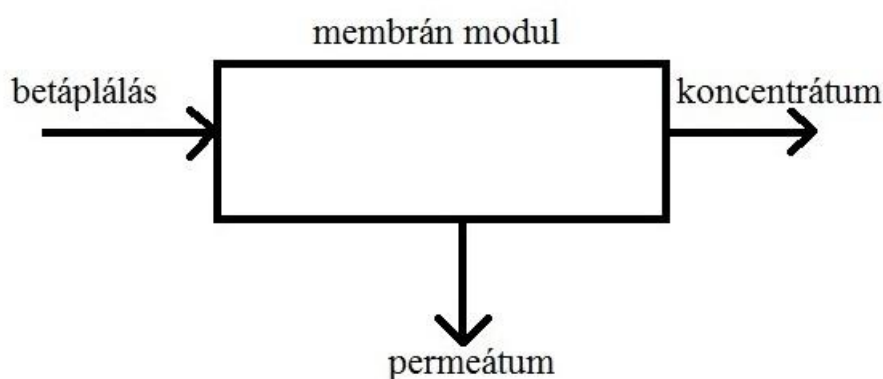
Amennyiben ezen technológiai fejlesztések megvalósítása az adott körülmények között nem lehetséges illetve párhuzamosan velük, kézenfekvő megoldásnak adódik a szennyvízből történő szennyezőanyag-eltávolítás elválasztási műveletek alkalmazásával. Az elválasztási műveletek között napjaink kutatásaiban egyre nagyobb figyelem övezi a különböző membrán eljárásokat.

1. Irodalmi áttekintés

1.1. A membráneljárások alapjai és általános jellemzői

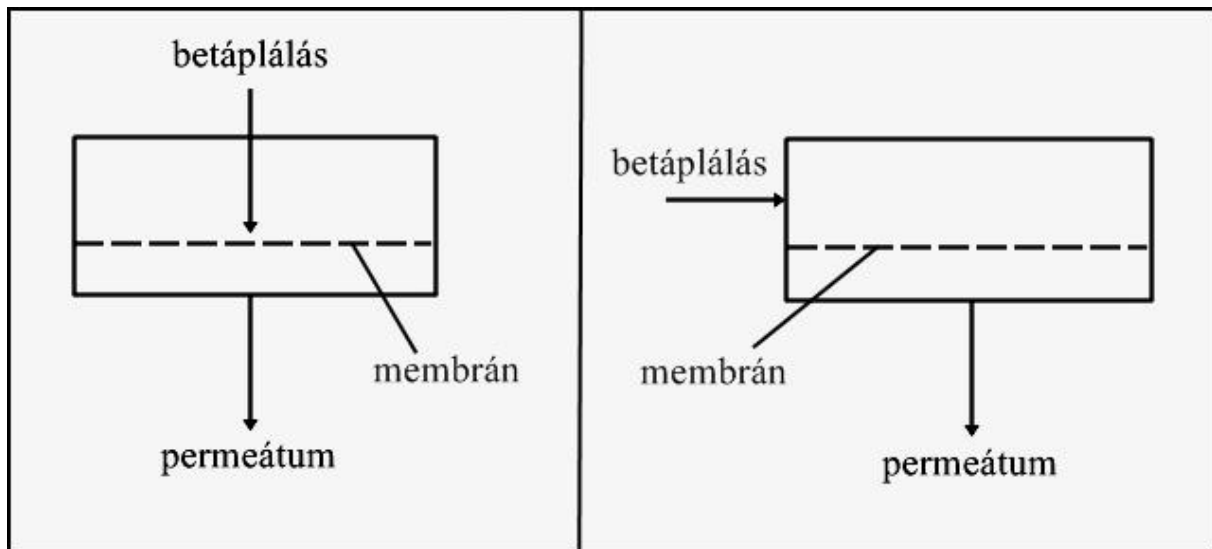
A membrán szó hártát jelent, egy féligáteresztő válaszfal, amelynek két oldala között szelektív komponenstranszport valósulhat meg többnyire kémiai átalakulás nélkül. A permszelektív képességnek köszönhetően (amennyiben az áteresztő képesség az általunk betáplált elegy vagy keverék összetevőire nézve eltér) lehetőségünk nyílik elválasztás megvalósítására, a membrán felületén végbemenő szűréssel. (Fonyó, Fábry, 2004)

A membránokkal megvalósított eljárások lényege, hogy a betáplálásra kerülő és elválasztani kívánt folyadékáramot két részre osztja (1.1. ábra). Az elválasztás segítségével visszatartott komponensek összességét sűrítménynek vagy koncentrátumnak (bennük feldúsulva helyezkednek el az általunk eredetileg leválasztani szándékozott anyagok), az áteresztett fluidumot pedig permeátumnak, más néven szűrletnek nevezzük, amelynek összetétele természetesen eltér az általunk korábban betáplált fluidum összetételétől. (Bélafiné, 2002)



1.1. ábra A membránszeparációs műveletek alapelve (Bélafiné, 2002)

A membránszeparációs eljárások esetén a folyadékbetáplálás jellemzően kétféle módon történhet. Az egyik lehetőség, amikor a folyadékáramot a membrán felszínére merőleges vezetjük rá, ezt a külföldi szakirodalom dead-end szűrésnek nevezi. A hagyományos szűrési eljárásokkal szemben a membránszeparációs műveletek esetén elterjedt még a fluidum párhuzamos áramoltatása a membránfelülettel (cross-flow) a szelektív elválasztás érdekében. A kétféle rávezetés sematikus rajza az 1.2. ábrán látható.



1.2.ábra Dead-end és cross-flow rávezetés (Bélafiné, 2002)

A membránok pórusméretének jellemzésére általánosan a vágási értéket alkalmazzuk, mértékegysége a Dalton [D], amely egy vonatkoztatott móltömegérték, melyet a membrán a 90%-ban visszatart az anyagtranszport során. Ugyanakkor magas értékek esetén elterjedt a μm alkalmazása is. (Hodúr, László, Szabó 2007)

1.2. Nyomáskülönbségen alapuló membrán eljárások

A membránokkal megvalósított szeparáció hajtóereje lehet a nyomás, a koncentráció, az elektromos potenciál vagy a hőmérséklet gradiense. (Bélafiné, 2002) Legelterjedtebbnek a nyomáskülönbség alkalmazásával végrehajtott szelektív elválasztási műveletek mondhatók. Az alkalmazott nyomás illetve a leválasztott részecskék mérete alapján csoportosítva a membránműveleteket klasszikusan megkülönböztetünk mikroszűrést, ultraszűrést, nanoszűrést illetve reverz ozmózist (a membránszeparációs művelet során alkalmazott nyomásértékeket és a jellemző leválasztási tartományokat az 1.3. ábra tartalmazza). (Fonyó, Fábry, 2004)

Művelet	Jellemző nyomás [Bar]	Leválasztási tartomány
Mikroszűrés (MF)	0,1-5	0,1-10 μm
Ultraszűrés (UF)	1-10	5-500 nm
Nanoszűrés (NF)	6-40	1-10 nm
Fordított ozmózis (RO)	20-100	szinte csak a tiszta oldószermolekulák jutnak át a membránon

1.3. ábra A legfontosabb membránszeparációs műveletek (Fonyó, Fábry, 2004 ; Hodúr, László, Szabó 2007)

1.3. Mikroszűrés

A mikroszűrés esetén a leválasztási tartomány 0,1-10 μm részecskeméret közé tehető, a leválasztást szigorúan a pórusméret határozza meg (mechanikus leválasztás). A mikroszűrés megvalósítására alkalmazandó nyomás, amely a hajtóereje az elválasztásnak, 0,1-5 bar. Mindezen tulajdonságai a klasszikus szűrési műveletekhez kapcsolják a mikroszűrést. Ezt tovább erősíti, hogy a folyadékrávezetés a mikroszűrő membránok esetén gyakran merőlegesen történik a szűrőfelületre (dead-end), amely a kezelt fluidum összetételétől függő vastagságú szűrőlepleny-réteget hoz létre a membrán felületén. Fontos megjegyezni, hogy ezen a rávezetési módszer alkalmazásának (dead-end) csak az elválasztandó komponensek relatív kis koncentrációja esetén van racionalitása a fellépő ellenállások miatt. (Hodúr, László, Szabó 2007)

1.4. Membráneljárások előnyei, hátrányai

A membrán-szeparációs műveletek elterjedéséhez hozzájárult, sokrétű elválasztási céljaink megvalósítására való alkalmazhatóságuk mellett, hogy könnyű kezelhetőség és kis energiaigény jellemzi őket. A környezettechnológia szempontjából nem hagyható figyelmen kívül környezetbarát jellegük, ugyanis ezen eljárások során nem termelődik veszélyes hulladék. Ahhoz, hogy a membrántechnológia napjaink tudományos kutatásainak egyik kiemelt területe lett és ezen pozícióját fenntartotta, hozzájárult még a membráneljárások azon tulajdonsága, hogy variálhatóság jellemzi őket, továbbá könnyen kombinálhatók más műveletekkel (például nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal), így hozva létre hibrid eljárásokat. (Bélafiné, 2002)

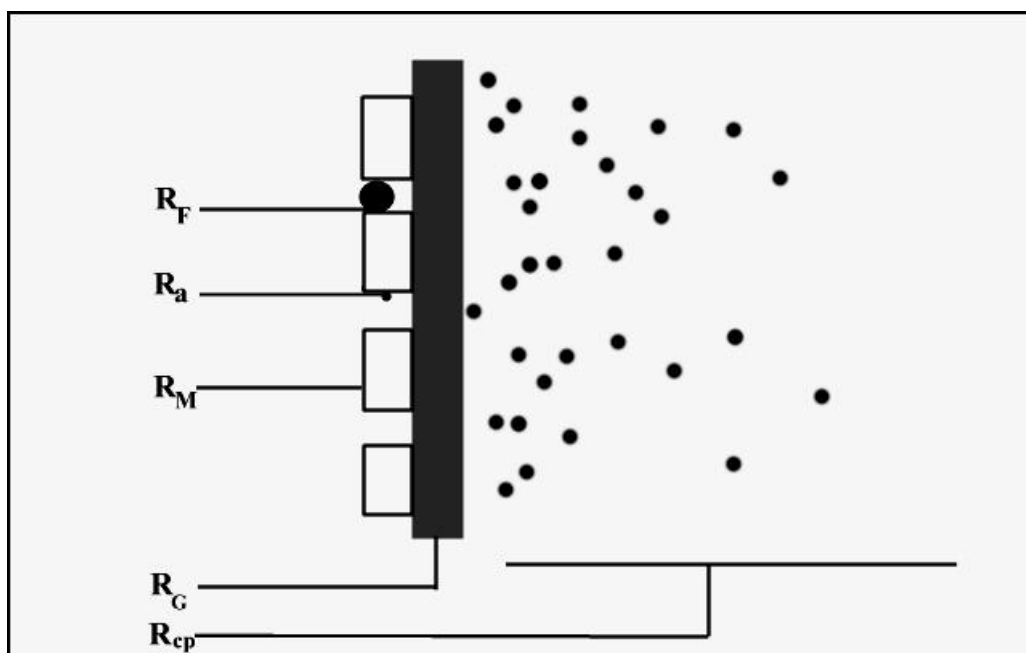
Ezen vitathatatlan előnyök dacára komoly hátrányokkal is számolnunk kell a

membránműveleteket esetén. Ezek közé tartozik, hogy a szelektivitás és fluxus legtöbbször csak egymás kárára növelhető. Továbbá az összes membránszűrést alkalmazó műveletre igaz, de a mikroszűrésre, ismertetett tulajdonságaiból (amelyek a klasszikus elválasztási műveletekhez kötik) adódóan, fokozottan érvényes, hogy legnagyobb hátrányként, a szűrés során a pórusok eltömődése vetődik fel. (Lévárdi, 2009)

1.5. Anyagtranszport a membránon keresztül

Egy membrán hatékonysága döntően két paraméter függvénye, ezek az áteresztőképesség (fluxus, permeációs sebesség) és a szelektivitás. A fluxus azon fluidumtérfogat, amelyet a membrán egységnyi felületén egységnyi idő alatt átereszt. A szelektivitást pedig az átlagos visszatartási értékkel fejezzük ki, ahol vizsgálunk kell az oldat koncentrációját mind a permeátumban, mind a betáplálás (feed) esetén. (Lévárdi, 2009)

A membránok hatékonyságának vizsgálatakor fontos tényezőként szereplő fluxus nagysága a megvalósított elválasztási művelet során egyenesen arányos a hajtóerővel és fordítottan arányos a viszkozitással illetve a szeparáció során fellépő teljes ellenállással. Ideális esetben ezen ellenállás csak a membrán egyéni karakterisztikájából adódik. Ezzel szemben a membránszeparáció gyakorlati megvalósítása során a membránellenálláson (R_M) kívül a teljes ellenállás a koncentráció polarizációból (R_{cp}), az iszaplepleny vagy más néven gélréteg ellenállásból (R_G), az adszorpcióból (R_a) illetve az eltömődési ellenállásból (R_F) tevődik össze (Bélafiné, 2002), ezt szemlélteti az 1.4. ábra.



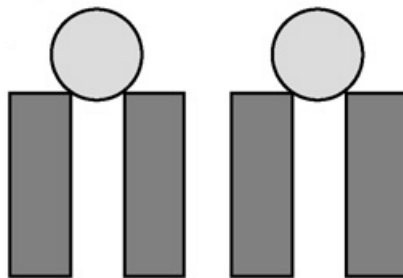
1.4. ábra A membránszeparáció során fellépő ellenállások fajtái (Bélafiné, 2002)

1.6. Membráneltömődési mechanizmusok

Állandó nyomáson végzett szűrés esetén a fluxuscsökkenést kiváltó eltömődéseknek négyféle feltételezett mechanizmusa létezik a szakirodalomban: teljes eltömődés, közepes (intermediate) eltömődés, standard eltömődés és iszaplepleny-kialakulás. (Blankert, Betlem, Roffel, 2006 ; Hu, Scott, 2008) Kísérleti megfigyelések alapján elmondható, hogy ezen eltömődési mechanizmusok egymagukban is előfordulhatnak, de a nyomáskülönbségen alapuló membránműveletek végrehajtása során tipikusan kombinációikban jelentkeznek. (Razi, Aroujalian, Fathizadeh, 2012)

1.6.1. Teljes eltömődés

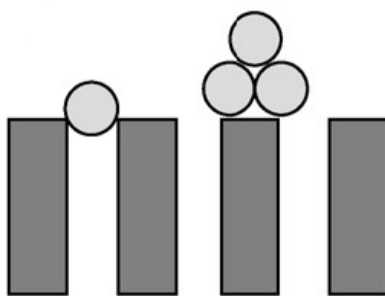
Az 1.5. ábrán látható teljes eltömődés esetén minden a membrán felszínére érkező részecske elzár bizonyos számú pórust, ugyanakkor az eltömődést okozó részecskék nem halmozódnak egymásra.



1.5. ábra Teljes eltömődés sematikus rajza

1.6.2. Közepes (intermediate) eltömődés

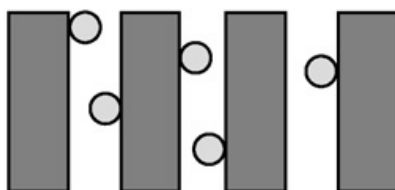
Ezen eltömődési mechanizmus esetén a membrán felületére érkező részecskék elzárhatnak pórusokat, de feltételezhetően egymásra is halmozódhatnak, ezáltal kisebb mértékben csökkentik a fluxust, mint a teljes eltömődés. Ennek sematikus vázlatát láthatjuk az 1.6. ábrán.



1.6. ábra Közepes (intermediate) eltömődés sematikus rajza

1.6.3. Standard eltömődés

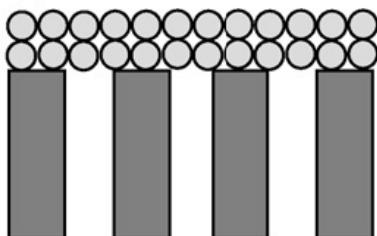
Az 1.7. ábrán látható standard eltömődéskor a részecskék átmérője jelentősen kisebb, mint a membrán pórusainak átmérője, ezért képesek azokba belépni és a pórusok falán rögzülve eltömődést okozni, ezáltal a lehetséges áramlási teret csökkentik.



1.7. Standard eltömődés sematikus rajza

1.6.4. Iszaplepleny-kialakulás

Amennyiben a szűrés során a membrán felületére érkező részecskék átmérője nagyobb a pórusokénál, a pórusokat elfedik, a membrán felszínén iszapleplenyt (gélréteget) hoznak létre, ezt láthatjuk az 1.8. ábrán. A szűrés előrehaladtával ezen réteg vastagsága növekszik, ezáltal a fluxus egyre inkább csökken. Ugyanakkor az iszaplepleny eltávolítható a membrán felületéről, mivel az alkotórészecskék nem lépnek be a membrán pórusaiba.



1.8. ábra Iszaplepleny-kialakulás sematikus rajza

(Vela et al., 2008)

1.7. A membráneltömődés vizsgálata

A membráneljárások egyik legnagyobb hátrányaként említhető eltömődést teljes mértékben eltérő összetételű szennyvizek kezelése is kiválthatja, az ismertett mechanizmusok következtében az ellenállások megnövekednek, csökken az alkalmazott membrán áteresztőképessége (a fluxus). Eltömődés, illetve gélréteg-képződés jöhet létre az olajtartalmú szennyvizek (Ahmad et al., 2006), a fehérjetartalmú pl. élelmiszeripari szennyvizek (Chan, Chen, 2004), festékekkel szennyezett vizek (Lau, Ismail, 2009), a biofilmképző mikroorganizmusokat (Mutamim, et al. 2012) tartalmazó szuszpenziók, stb. szűrése következtében. A mikroorganizmus-kultúrákat tartalmazó modellszennyvizek az eltömődések vizsgálatára kiemelkedően alkalmasak (McCarthy, Walsh, Foley, 2002), amennyiben nagy ellenállást képviselő iszaplepenyt (gélréteget) alakítanak ki a nyomáskülönbségen alapuló dead-end szűrések során amellet, hogy még hozzájárulnak egyéb eltömődési mechanizmusok lejátszódásához.

1.8. Membráneljárások alkalmazása mikroorganizmusok

elválasztására

Mivel édesvíz-készleteink korlátozottak, egyre inkább stratégiai fontosságúvá válnak. Ebből kifolyólag igyekszünk megtalálni a módszerét, hogy a szennyezettebb vizekből (tipikusan a szürke vizekből), esetleg már a tengervízből is ivóvizet állítsunk elő. (Ljubas, 2005) A megoldási lehetőségek között egyre nagyobb figyelmet kapnak a membránokkal megvalósított eljárások, ugyanis kis pórusméretüknek köszönhetően képesek visszatartani a szennyezők jelentős részét (reverz ozmózis végrehajtásával a sók is kiszűrhetők a tengervízből).

A szennyezett vizek, de akár a természetes vízbázisokból kitermelt víz is jelentős mennyiségben tartalmazhat mikroszervezeteket, pl. algákat, amelyek az ivóvízben nemkívánatosak (Heng et al., 2008), ugyanakkor a membránszeparációs eljárások segítségével eltávolításuk megvalósítható. Ezt bizonyítja Castaing és társai (2010) kísérlete, amely során mikroszűrő membránnal sikeresen tartottak vissza mikroorganizmusokat (mikroalgákat).

A membrán eljárások ezen területen történő alkalmazhatóságát nagyban korlátozza, hogy maguk a mikroorganizmusok és az általuk kiválasztott anyagok alkotta biofilm a szűrés előrehaladtával az ellenállások megnövekedését okozza, ezáltal csökkenti az áteresztőképességet. Pusztán a nyomás növelésével fenntartani az állandó fluxust nagy

mértékben megnöveli a membránszűrés energiaigényét. (Liang et al., 2008) Ezért különböző előkezelésekkel próbálkoznak ezen fludiumok tisztítása során.

1.9. A membránok tisztítása

A nyomáskülönbségen alapuló membránszeparációs eljárások esetén a megfelelő fluxusértékek fenntartásának érdekében fontos az eltömődés csökkentése, ugyanakkor általánosan elmondható, hogy a membránok rendszeres tisztítása minden membránművelet esetén fontos.

A membránok tisztítására (regenerálására) a lehetőségek korlátozottak: klasszikusan hidraulikus, mechanikai, kémiai, esetleg elektromos tisztítási módszereket alkalmazhatunk. (Bélafiné, 2002) Ezen lehetőségeink közül a kémiai módszerekkel történő tisztítás a legfontosabb. Az erre a célra alkalmazott vegyi anyagok között találunk detergenset, savakat, lúgokat, stb. Azonban ezek alkalmazása során mindig figyelemmel kell lennünk a kérdéses membrán ellenálló-képességére a tisztításra szánt kémiai anyaggal szemben. (Lévárdi, 2009)

A klasszikus membrántisztítási lehetőségek szűkössége következtében az elmúlt években megkezdődött az új, nagyobb hatékonyságú tisztítási módszerek keresése. Ezen kutatások során egyre jelentősebb figyelem szereződik a membráneltömődés csökkentésében biztató eredményeket szolgáltató nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokra.

1.10. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A környezeti elemek, és ezáltal az emberi egészség megóvása szempontjából kiemelkedő fontosságú az antropogén tevékenységből származó szennyezőanyag-kibocsátások minimalizálása, ennek egyik sarokpontja a környezetbe visszajutó anyagok (víz, levegő) megfelelő mértékű megtisztítása. Kézenfekvő lehetőségként adódik – főleg szerves szennyezők eltávolításának esetén – a biotechnológiai eljárásokkal véghezvitt bioremediáció, biodegradáció, amelyek mikroszervezetekkel megvalósított megtisztítást illetve lebontást jelentenek. Ezen eljárások legnagyobb előnye, hogy viszonylag egyszerűek, olcsók és „bio” jellegüknél fogva környezetbarát karakterűek. Azonban alkalmazásukat korlátozzák az olyan esetek, amelyeknél a szennyezőanyag pusztítja a biotechnológiai eljárás során alkalmazott mikroorganizmusokat (toxikus számukra), nem áll rendelkezésünkre alkalmas mikroszervezet, amely képes a szennyeződés lebontására, nem preferáltak ezen biotechnológia eljárások, továbbá olyan esetekben sincs lehetőségünk az alkalmazásukra,

amelyek során a mikroorganizmusok életfeltételei nem biztosíthatók. (Dombi, 2006)

Amennyiben az előbbieken felsorolt körülmények valamelyike is fennáll, lehetséges kezelési alternatívaként a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (angol néven Advanced Oxidation Processes, röviden AOP) alkalmazása merül fel. Ezen eljárások közös sajátossága, hogy szabad gyököket (legtöbbször hidroxilgyököket) hozunk létre a reakciók lejátszatására. A szabad gyökök párosítatlan elektronnal rendelkező rövid élettartamú részecskék. A párosítatlan elektronjuk miatt rendkívüli elektrofil hajlamot mutatnak, azaz nagy reakcióképességűek, erős oxidálószerként viselkednek. Szabad gyök generálás az O_2 vagy H_2O molekulák kötésfelszakításával (a létrejövő gyök a lebontandó szennyezéssel fog reagálni) illetve a szerves szennyezők molekuláinak aktiválásával történhet (amely esetén a képződött szerves gyök oxigén molekulát fog befogni). A szennyezőanyagokból képződő gyökök átmeneti peroxigyökökön és peroxidokon keresztül történő degradálódása a mineralizációig (víz, szén-dioxid, stb.) tart. (Dombi, 2006)

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egy speciális alkalmazási területe a fertőtlenítés, amely során az emberi egészség szempontjából káros mikroszervezetek számát igyekszünk csökkenteni szabadgyökök generálásával. Ezen eljárások szerepet kapnak az ivóvízkezelés során is, mind az ózonozás, mind a fotokatalízis alkalmas a mikroorganizmusokkal szennyezett víz fertőtlenítésére. (Rémy, et al. 2012)

Az évek során számos gyökgenerálási módszert fejlesztettek ki a szakemberek, ezek közé tartoznak a fotokémiai eljárások, a szonolízis, a Röntgen-sugárzás alkalmazása, elektronok besugárzása, bizonyos elektrokémiai eljárások illetve a fotokatalitikus eljárások is.

1.11. Heterogén fotokatalízis

Ezen nagyhatékonyságú oxidációs eljárás nevében a heterogén jelző arra utal, hogy a reakciórendszerben szereplő komponensek nem azonos fázisban vannak jelen, ugyanis a szilárd fotokatalizátort szennyvízkezelés esetén egy folyékony fázisba helyezzük. A katalitikus reakció során átmeneti komplexek jönnek létre a katalizátor kitüntetett helyein, az úgynevezett aktív centrumokon. A katalizátor szerepe, hogy az eredeti reakció, amelynek aktiválási energiája nagy, több kisebb aktiválási energiával jellemezhető lépésben játszódik le, amely közbenső lépéseknél a katalizátor optimális reakciópartnerként viselkedik. (Halász, 2012) Ezáltal meggyorsítja a kémiai reakció lejátszódását, de a katalizátort illetőleg nem történik irreverzibilis változás.

1.12. A heterogén fotokatalízis lépései

A hagyományos heterogén katalízis lépései (kis kiegészítéssel) megegyeznek a külföldi szakirodalomban leírt heterogén fotokatalízis lépéseivel, amelyek a következők (Dombi, 2006 ; Mozia, 2010):

1. A reaktánsok diffúziója (transzportja) a kezelendő folyadékfázisból a katalizátor-oldat határfelületéhez
2. A reaktáns részecskék diffúziója a katalizátoron keresztül és/vagy a katalizátorban az aktív centrumokhoz
3. A reaktánsok legalább egyikének (oxigén/víz-molekula illetve a szennyező) kemisorpciója
4. Felületi kémiai reakció (a fotokatalizátoron elektron-lyuk pár képződik, majd töltésszeparáció, részleges rekombináció megy végbe, végül töltésátadás történik az adszorbeálódott komponensek részére)
5. A termékmolekulák deszorpciója, a felület rekonstrukciója
6. A termékek transzportja a felület környezetéből az oldatba, a deszorbeált részecskék esetleges folyadékfázisú reakciói

1.13. Fotokatalizátorok

Fotokatalízis esetén a katalizátor az adott fotokémiai reakció sebességét növeli. (Mills, Le Hunte, 1997) Heterogén fotokatalizátorként félvezető anyagok használata terjedt el, amelyek közös tulajdonsága, hogy bizonyos körülmények között vezetőként, más körülmények között pedig szigetelőként viselkednek.

A megfelelő ipari felhasználhatóság érdekében számos követelményt támasztunk a katalizátorokkal, így a fotokatalizátorokkal szemben is. Ilyenek a magas aktivitás, a katalizátormérgekkel szembeni ellenállás, a stabilitás megtartása magas hőmérsékleteken lejátszódó reakciók esetén is, mechanikai, fizikai, kémiai stabilitás, (ezáltal) újrafelhasználhatóság stb. Ezzel szemben a vizes fázisban végrehajtott (foto)katalízis esetén nehézséget jelent olyan (foto)katalizátort találni, amely aktív marad és megtartja stabilitását. Többek között ennek egyik oka, hogy a folyadékfázisban véghezvitt reakciók hőmérsékletét gazdasági megfontolásokból igyekszünk minél alacsonyabban tartani. (Pirkanniemi, Sillanpää, 2002)

Egy fotokatalizátor legfontosabb tulajdonságaként azt említhetjük meg, hogy fotostabilis legyen, fény hatására ne játszódjon le irreverzibilis változás anyagában, szerkezetében, katalitikus képességében, stb. További alapvető elvárásunk a fotokatalizátorral (ahogy az

iparban felhasznált más anyaggal) szemben, hogy olcsó legyen, nagy mennyiségben rendelkezésre álljon és könnyen hozzáférhető legyen. Ugyanakkor egészség- és környezetvédelmi szempontból fontos, hogy ne legyen mérgező anyag. A félvezető anyaggal szemben követelmény még, hogy megfelelő helyzetű vegyérték- és vezetési sávval rendelkezzen. (Dombi, Ilisz, 2000)

A nemzetközi kutatások számos félvezető anyagot alkalmaztak fotokatalizátorként, ilyen oxidok a TiO_2 , a ZnO , a CeO_2 , a ZrO_2 , WO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 illetve szulfidok a CdS , a ZnS , stb.. Ezek közül az egyik legjobb fotokatalitikus teljesítménnyel a TiO_2 rendelkezik (Mozia, 2010), ez lehet a magyarázat rá, hogy ezen félvezető az egyik leggyakrabban alkalmazott katalizátor a fotokatalízissel kapcsolatos kutatásokban. (Augugliaro, et al., 2006)

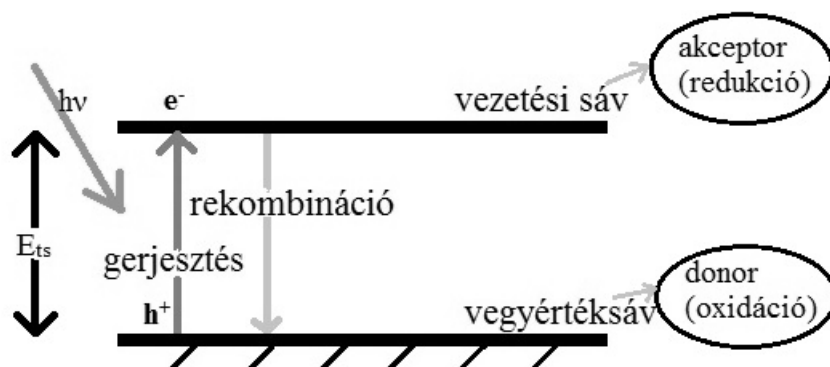
1.14. A TiO_2 felhasználásával megvalósított heterogén fotokatalízis reakciómechanizmusa

Munkám során TiO_2 -ot használtam, mint heterogén fotokatalizátor. A szerves anyagok TiO_2 jelenlétében lejátszódó fotokatalitikus oxidációját leíró mechanizmus röviden a következő pontokban foglalható össze (Augugliaro, 2006 ; Dombi, 2006 ; Mozia, 2010 ; Qmar, Saquib, Muneer, 2005):

- (1) $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^- + h^+)$
- (2) $\text{TiO}_2(h^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$
- (3) $\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet$
- (4) $\text{TiO}_2(e^-) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2^{\bullet-}$
- (5) Szerves komponens + $\text{OH}^\bullet \rightarrow$ degradációs termékek
- (6) Szerves komponens + $\text{TiO}_2(h^+) \rightarrow$ oxidációs termékek
- (7) Szerves komponens + $\text{TiO}_2(e^-) \rightarrow$ redukált termékek

A lejátszódó folyamatokat és reakciókat az 1.9. ábra szemlélteti. Fény, pontosabban megfelelő energiájú foton ($h\nu$) abszorpciójának hatására gerjesztett állapotba kerül a fotokatalizátor. Az ehhez szükséges energiának (amely függ az elnyelt foton hullámhosszától) legalább akkorának kell lennie mint, amekkora a band gap (vagy magyarul a tiltott sáv) energiája az adott molekulapályák szintjén, ugyanis ez az anyagi minőségre jellemző energiaszélességű tiltott sáv választja el a betöltött vegyértéksávot a betöltetlen vezetési sávtól. Az (1) lépésben a megfelelő energiájú foton elnyelődésének hatására a vegyértéksávból a vezetési sávba elektron (e^-) lép át, a helyén pozitív töltéssel rendelkező hibahely („lyuk”) jön létre (h^+ , az

angol hole szóból eredő rövidítés), amely valójában egy mozgékony, pozitív töltéshordozó. Az elektron és a lyuk a katalizátor felületére vándorol, ahol redoxi reakcióban vehetnek részt, amely során az elektron egy akceptorra kerül (redukció), továbbá megtörténik a pozitív hibahely „feltöltése” egy elektron donor által, amely így oxidálódik. Ezen reakciók következtében a katalizátor végül visszakerül alapállapotába.



1.9. ábra Heterogén fotokatalízis során lejátszódó redoxireakciók sematikus vázlata (Dombi, 2000 ; Mozia, 2010)

Gyökgenerálásra példa a felületen kötött H_2O -ból (2), esetleg OH^- -ből (3) keletkező hidroxilgyök ($OH^\bullet$) illetve az O_2 -ből (4) létrejövő szuperoxid gyök ($O_2^{\bullet-}$). A fotokatalitikus oxidációs reakciók fő reaktív gyökfelesége a hidroxilgyök (Qmar, Saquib, Muneer, 2005), amely a szerves szennyezők degradálódását indukálja, végzi (5). A fotokatalizátor felületén maguk a szerves anyagok is oxidálódhatnak (ők töltik be az elektrondonor szerepét) (6) vagy redukálódhatnak (7). Ezen redoxireakciók során keletkező reaktív (közti)termékek további gyökös láncreakciót végezhetnek a környezetükben található szerves anyagokkal.

A fotonabszorpció által indukált gerjesztést követő redoxireakciók végbemenetelének egyik alapvető feltétele, hogy a fotokatalizátor vegyértéksáv potenciáljának pozitívabbnak, a vezetési sáv potenciáljának negatívabbnak kell lennie a redoxi rendszer akceptor illetve donor szintje potenciáljánál. Másrészt pedig az elektron-lyuk rekombinációjánál (az elektron befog egy lyukat, hő leadása történik, és a félvezető visszakerül eredeti állapotába (Dombi, Ilisz, 2000)) gyorsabbnak kell lennie a töltésátmenetnek.

1.15. UV-sugárzás alkalmazása

A heterogén fotokatalízis nevében a foto szó utal arra, hogy fény jelenlétére van szükség a katalitikus reakció lejátszódásához, ezen fény hullámhossza az UV-tartomány közelébe kell eszen. A Napból érkező sugárzás is tartalmaz az UV-hullámhossz tartományába eső fotonokat (amelyek energiája azonban – önmagában - nem elegendő a természetes szerves anyagok degradálásához). Ennek köszönhetően a modern környezettechnológia egyik jelentős kutatási céljává vált a napsugárzás hatékony felhasználása fotokatalitikus reakciók véghezviteléhez. (Ljubas, 2005) Azonban a jelenlegi technológiai szinten a leghatékonyabb és legelterjedtebb a mesterséges fényforrások, az UV-lámpák alkalmazása ezen nagyhatékonyságú oxidációs eljárások megvalósításakor.

A röntgensugárzásnál nagyobb, de a látható fénynél kisebb, 200 és 400 nm-es hullámhossz-tartományba eső elektromágneses sugárzást nevezzük ibolyán túli sugárzásnak. Mesterséges fényforrásaink az UV-A (355-365 nm maximális hullámhosszig) illetve UV-C (254 nm a jellemző maximális hullámhossz) tartományokban képesek fényt kibocsátani. Ezen utóbbiak a germicid (baktériumölő) lámpák. (Mozia, 2010) Az UV-sugárzást előállító lámpákat számos területen felhasználja a környezetvédelmi technológia, például fertőtlenítési célból történő alkalmazás, továbbá fontos szerephez jutnak a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokban, többek között hozzájárulnak a fény által indukált katalitikus-reakciók lejátszódásához. A fotokatalízis esetén kulcsszerepet játszanak, ugyanis az általuk kibocsátott sugárzás hatására keletkeznek a redoxi reakciókban résztvevő reaktív gyökök.

Mindezekén túl a membrános eljárások esetén, már az egyes membránok tulajdonságait is igyekeznek javítani UV besugárzással, a változások vizsgálatával már több kutatás is foglalkozott az elmúlt években. Az áteresztőképesség javulására és romlására is találhatunk példát. Habár a szakirodalomban különböző kezelési módszerek, felhasznált segédanyagok és szűrendő oldatok alkalmazása mellett történtek a megfigyelések, az UV besugárzás hatására megfigyelték mind a pórusok méretének növekedését (Rupiasih et al., 2013), mind olyan fotoindukált változások lejátszódását a membrán felületén, amelyek a fluxus csökkenését okozták. (Kaeselev, Kingshottb, Jonsson, 2002)

Mindezen kísérletekről általánosan elmondható, hogy a szűrés előtt történt a kezelés, vagyis a membrán besugárzása UV-fénnyel, a vizsgálatok középpontjában nem a sűrítés közben történő hatások megfigyelése állt.

1.16. Fotokatalitikus membránreaktorok

Az ultraibolya sugárzással és fotokatalízissel kapcsolt membránszűrés hibrid eljárása a fotokatalitikus membránreaktorokban (PMR = photocatalytic membrane reactor) hajtható végre. Két fő csoportra oszthatók ezen reaktorok: az első csoportba azok tartoznak, amelyeknél a fotokatalizátor a membrán felületén rögzítve illetve a membránban immobilizálva van jelen, a második csoportjuk sajátosága pedig, hogy a fotokatalizátorral és a szűrendő oldattal szuszpenziót képzünk.

A PMR-okban végrehajtott hibrid eljárás előnye, hogy megfelelő pórusméretű membrán segítségével a fotokatalízis során keletkezett bomlástermékek elválasztására is lehetőségünk nyílik. Azonban ezeket igen kis molekulaméret jellemzi, így erre leginkább a nanoszűrők és a reverz ozmózis membránjai alkalmasak.

A fotokatalitikus membránreaktor konfigurációjának kialakítása során figyelembe kell venni a szűrés módját (cross flow, dead end, stb.) és az alkalmazott membránszeparációs műveletet (mikro-, ultra-, nanoszűrés, reverz ozmózis), az egyéb körülmények mellett. Azon eljárások során, amelyeknél a membrán felületén vagy a belsejében immobilizáljuk a fotokatalizátort egyértelmű, hogy a fényforrást a módosított membrán fölé kell helyezzük. Amennyiben szuszpenzió formájában kívánjuk megvalósítani a fotokatalízis és a membránszűrés összekapcsolását, a fényforrást elhelyezhetjük a szuszpenziót tartalmazó tartályban (külföldi szakirodalomban feed tank), a membrán modulban (azon egység vagy rendszer, amelybe beépítve membránunk vagy membránjaink funkcionális egységet alkotnak (Bélafiné, 2002)) vagy akár a két egység (a feed tank és a membrán modul) közé is beszerelhetünk egy fotoreaktort.

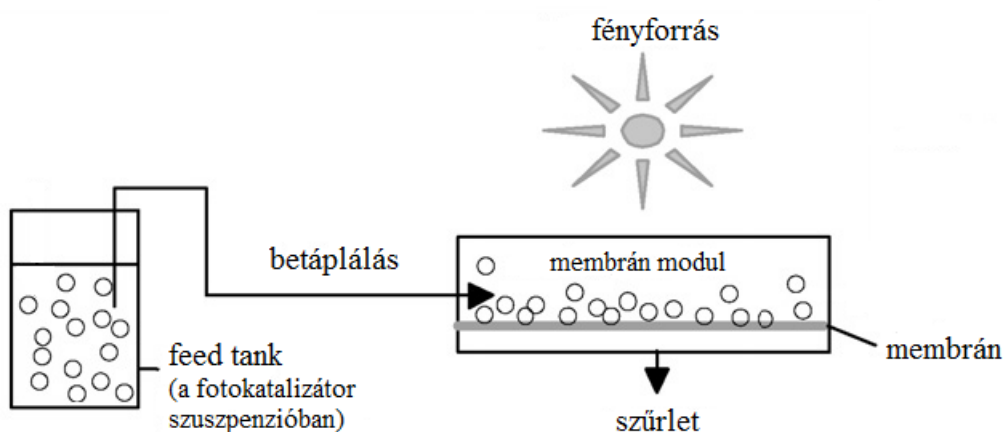
(Mozia, 2010)

1.17. A membránreaktorban megvalósított szuszpenziós fotokatalízis jellemzése

Amennyiben membránreaktorban szuszpenziós heterogén fotokatalízist (sematikus vázlata az 1.10. ábrán látható) valósítunk meg, a már említett keletkező bomlástermékeken kívül maga a fotokatalizátor is visszatartható a permeátumból a membrán segítségével, ezáltal a koncentrátumból kinyerve újra felhasználhatóvá válik. (Augugliaro, et al., 2006) Ezen eljárási mód egyik legnagyobb előnyének az egyszerűsége tekinthető, ugyanis nincs szükség a fotokatalizátor speciális kezeléssel történő membránfelületi illetve a membrán szerkezetébe való rögzítésére, ehelyett a kezelendő oldatba való bekeverését végezzük el. További előnye

még a módszernek, hogy a katalizátor és a membrán is eltávolítható, cserélhető külön-külön, ugyanis a fotokatalizátor nincs rögzítve a felületen illetve a membrán szerkezetében. Általános megfigyelés továbbá, hogy mivel a szuszpenzióként a lebontandó szennyeződés és a fotokatalizátor nagyobb felülettel képes érintkezni, mint amikor immobilizáljuk utóbbit, ezáltal magasabb lebontási hatásfok érhető el.

A fluxus tekintetében, ha szuszpenzióként juttatjuk a reaktorba a fotokatalizátort, a kiváltott hatás kettős. Egyrészt magának a TiO_2 -nak is van membráneltömő hatása, hozzájárul mind az eltömődési, mind a gélréteg ellenálláshoz. Másrészt, ha segítségével megvalósítjuk a heterogén fotokatalízist, a fluxus növelhető az eltömődést okozó nagyobb természetes szerves anyagok bomlásának következtében.



1.10. ábra Fotokatalitikus membránreaktor szuszpenziós fotokatalizátorral (Mozia, 2010)

Ugyanakkor meg kell említeni, hogy számolnunk kell azzal a jelenséggel, hogy mikro- és ultraszűrés esetén a permeátumunk alacsonyabb tisztaságú lesz, mint ami a kis pórusméretű membránok (nanoszűrők, reverz ozmózis) alkalmazásának esetén tapasztalható, amelynek a (korábbiakban már említett) oka, hogy a bomlástermékek kis molekulaméretüknél fogva képesek átjutni a nagyobb pórusokon.

(Mozia, 2010)

1.18. A szuszpenzióba juttatott fotokatalizátor koncentrációjának megválasztása

A szuszpenziós fotokatalízis esetén felhasznált a fotokatalizátor ideális koncentrációjának megválasztására jelenleg is folynak a kutatások. A heterogén katalitikus reakciókkal

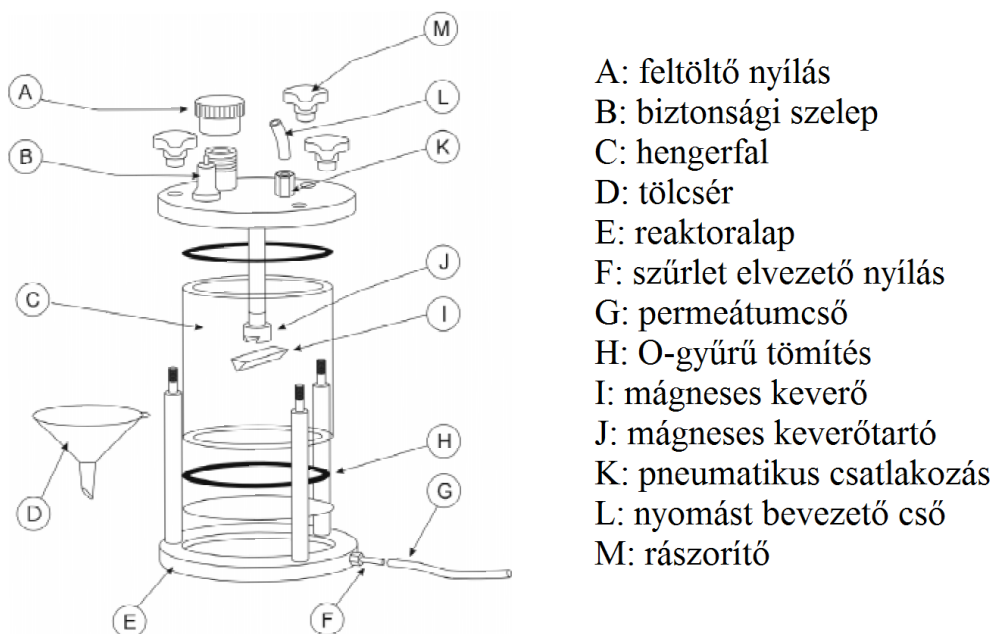
kapcsolatban elmondható, hogy a felület növelésével növekszik az aktív centrumok száma, ezáltal nő a katalizátor hatékonysága. (Halász, 2012) Azonban, amikor szuszpenziót hozunk létre a fotokatalizátorunkból és az adott szennyvízből, a fotokatalizátor koncentrációjának növelésével csökken az UV-fotonok áthatolási képessége a zavaros fluidumon. Továbbá egy bizonyos koncentráció fölött a katalizátor részecskék agglomerációja folytán a fajlagos felület csökken vagy nem növekszik tovább, a foto-degradáció hatékonyságával egyetemben. (Mozia, 2010 ; Kaneco, et al. 2004)

Kertész és társai (2013.) festékekkel szennyezett vizek hibrid fotokatalitikus tisztítása során vizsgálták az ideálisan alkalmazandó TiO_2 koncentrációt. Kutatásaik eredménye szerint a 0,5 g/L-es fotokatalizátor-koncentráció volt legalkalmasabb víztisztítási céljaikra, ugyanis ez tette lehetővé kísérleteik során a leggyorsabb lefutású lebontást.

2. Kísérleti módszerek, berendezések

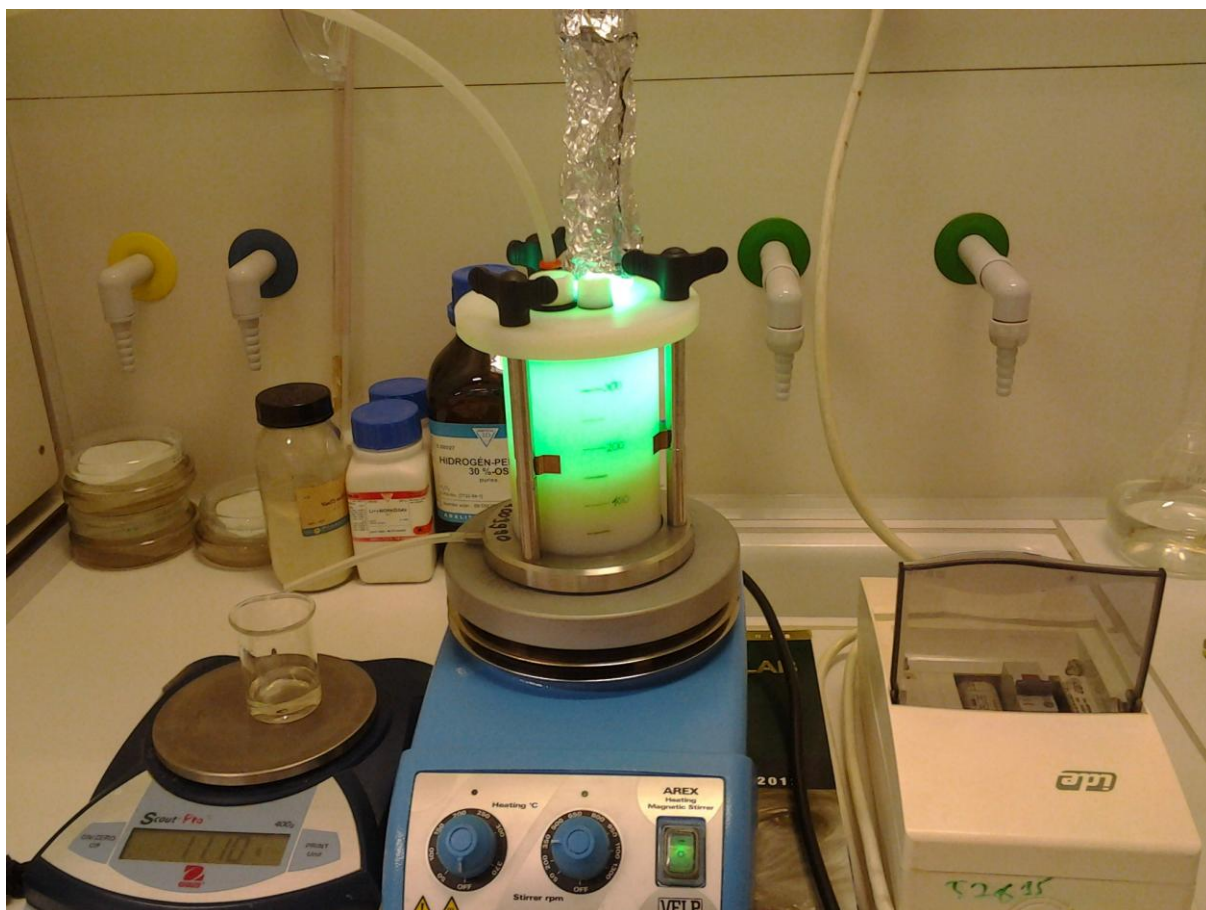
2.1. Fotokatalitikus membránreaktor

A mikroszűrést egy szakaszos laboratóriumi ultraszűrő berendezéssel (MEUF: Ultrafiltration Cell, Millipore, USA) hajtottam végre, amelynek felépítése a 2.1. ábrán látható.



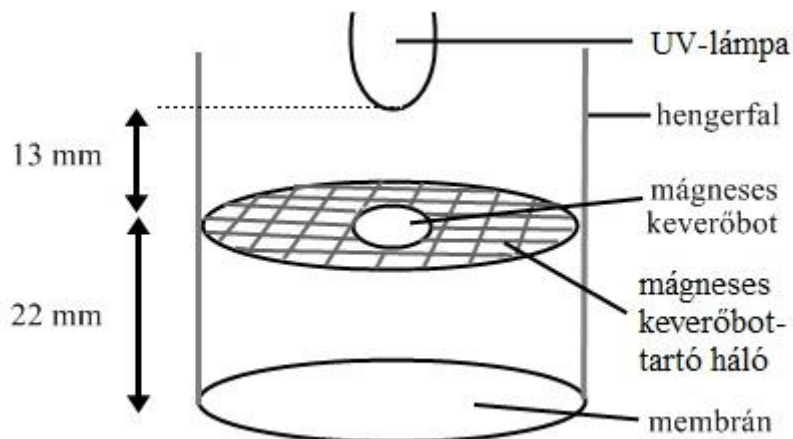
2.1. ábra A membránszűrő berendezés felépítése

Tudományos diákköri munkám során első feladatomban egy fotokatalitikus membránreaktor megtervezése és összeállítása volt. Egyéni fedelet készítettem a reaktorra, hogy a MEUF membránszűrő berendezést és az UV-lámpát összeépíthessem. Ezáltal létrehoztam egy fotokatalitikus reakció lejátszatására alkalmas membránreaktort (2.2. ábra), amelyben a fényforrást a membrán modulban helyeztem el, a TiO_2 fotokatalizátort pedig szuszpenzió formájában juttattam a rendszerbe.



2.2. ábra A kísérletek elvégzéséhez alkalmazott fotokatalitikus membránreaktor

A szuszpenziós fotokatalízis megvalósításához elengedhetetlen volt a sűrítendő szuszpenzió kevertetése a megfelelő fotokatalitikus hatás eléréséhez. Mivel az UV-lámpa beszerelése és a reaktorfedél módosítása miatt nem volt lehetőség az eredeti reaktorkialakítás nyújtotta kevertetés megvalósítására, egyedi megoldást alkalmaztam. A membrán felszínétől 22 mm távolságra egy szövethálót rögzítettem, amelyre felhelyezve a mágneses keverőbotot megvalósíthatóvá vált a kevertetés. Ezen háló és az UV-lámpa között 13 mm volt a távolság, amely biztosította, hogy a keverőbot ne ütközzön a lámpa üvegének. A háló nem akadályozta a szuszpenzió áramlását, továbbá nem jött létre gélréteg a felületén, a kevertetésnek köszönhetően a diszperz részecskék a felületéről visszajutottak a szuszpenzióba. Ezen megoldás sematikus rajzát mutatja a 2.3. ábra.



2.3. ábra Vázlatos rajz a kevertetés megvalósításáról a fotokatalitikus membránreaktorban

2.2. Anyagok

Az előkísérleti membránszűrések véghezviteléhez $0,2\ \mu\text{m}$ pórusméretű poliéter-szulfon mikroszűrő membránokat (V-SEP PES-MF JX, gyártó: New Logic Research Inc.) használtam fel, majd a heterogén fotokatalízis és membránszűrés összekapcsolását vizsgálандó $0,3\ \mu\text{m}$ -es polivinilidén fluorid (PVDF-MF, gyártó: Sterlitech Corp.) mikroszűrő membránokat alkalmaztam. (2.4. ábra)

A nagy kémiai stabilitású PVDF membrán alkalmasnak bizonyult a hibrid eljárás véghezviteléhez, ugyanis Chin és társai (2006) bebizonyították, hogy nagymértékben ellenáll a heterogén fotokatalízis degradáló hatásainak.

Mindkét mikroszűrő membránfajta esetén kör alakú membránjaim átmérője $76\ \text{mm}$ volt, az aktív membránszűrési felület a reaktorban pedig $45,34\ \text{cm}^2$. Az általam alkalmazott nyomáskülönbségnek (TMP) a membrán két oldala között $1\ \text{bart}$ választottam (mikroszűrés), az előkísérletek során nem kevertettem a szűrendő fluidumokat, a hibrid eljárás vizsgálatakor az alkalmazott (mágneses) kevertetés $200\ \text{rpm}$ volt. A kísérleti mérések során $250\ \text{cm}^3$ desztillált vizet illetve szuszpenziókat sűrítettem $125\ \text{cm}^3$ -es térfogatig ($\text{VRR}=2$) 20°C -on.



2.4. ábra Az alkalmazott PVDF és PES membránok

Az általam felhasznált Microcat-UASB egy, a szennyvízkezelés során alkalmazott, mikroorganizmus-kultúrát (barna alga), tápanyagokat, a mikroorganizmusok növekedését/szaporodását stimuláló agyagokat (ásványi anyagok, vitaminok) tartalmazó készítmény. Desztillált vízbe szuszpendálva a készítményből $20,0^{\circ}\text{C}$ -on $0,9987 \text{ kg/m}^3$ sűrűségű, $0,98 \text{ mPas}$ viszkozitású szuszpenziót hoztam létre (fénykép: 2.5. ábra). Kísérleteim során bármely felhasználásával készített sűrített szuszpenzió 5 g/L -es koncentrációban tartalmazta a Microcat-UASB készítményt. Minden alkalommal a felülűszót használtam vizsgálódásaimhoz, ugyanis a gyártó által javasolt mikroorganizmus kultúra készítésénél fontos szempont, hogy az aktív mikroszervezetek felülűszóként jelennek meg.



2.5. ábra 5 g/L-es Microcat UASB szuszpenzió

Fotokatalizátorként TiO_2 -ot (PRETIOX AV-01 FG, gyártó: Precheza a.s.) alkalmaztam, amelyet az összes belőle készített szuszpenzió 0,5 g/L-es koncentrációban tartalmazott. A koncentráció kiválasztásakor Kertész és társai (2013.) eredményeit vettem irányadónak. Desztillált vízzel készített szuszpenziója $20,0^\circ\text{C}$ -on $0,9991 \text{ kg/m}^3$ sűrűségű és $0,77 \text{ mPas}$ viszkozitású, a mikroorganizmus kultúrát tartalmazó fluidummal alkotott szuszpenzióját $0,9996 \text{ kg/m}^3$ sűrűségűnek és $1,11 \text{ mPas}$ viszkozitásúnak mértem, az így képzett szuszpenziók fényképét a 2.6. ábra szemlélteti.



2.6. ábra TiO_2 -Microcat UASB és TiO_2 -desztillált víz szuszpenziók képe

2.3. További alkalmazott módszerek

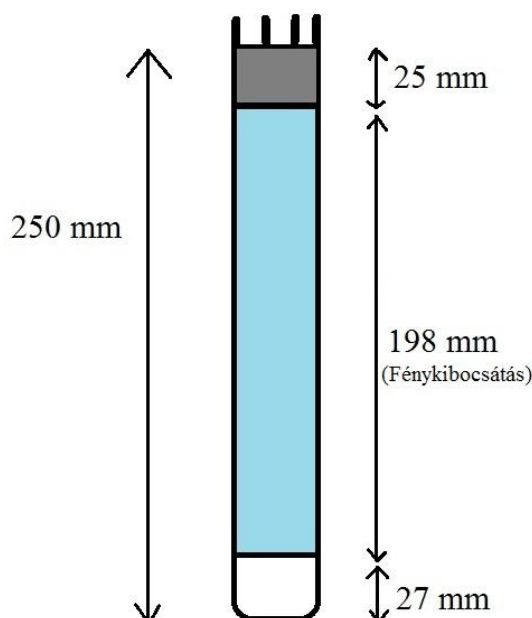
A betáplált fluidumok és a szűrletek zavarosságát (EPA 180 NTU) egy Orion AQ 4500 zavarosságmérő készülék (Thermo Scientific, Singapore) felhasználásával mértem. Vizsgáltam az összcsíraszám változását Incubator/Autoanalyzer 2042 (Ime Inc, USA) berendezés segítségével a betáplálásra kerülő felülúszó illetve a permeátum között, amelyhez Ime Test TM (Ime Inc, USA) reagenst használtam. Az egyes szuszpenziók viszkozitását AND vibrációs viszkoziméterrel (A&D Company, Japan) határoztam meg az ellenállások kiszámításához. Ezen készülékek a 2.7. ábrán láthatók.



2.7. ábra Kísérleti berendezéseink (balról jobbra): Orion zavarosságmérő, Incubator/Autoanalyzer 2042 összcsíraszámmérő, AND vibrációs viszkoziméter

Az mesterséges fényforrás egy 3 W teljesítményű UV-lámpa (kisnyomású higanygőzlámpa, GERMIPAK LightTech, Magyarország) volt, amely az általam alkalmazott nyomással (1 bar)

szemben toleranciát mutatott. Geometriáját a 2.8. ábra mutatja. A membrán felületétől 35 mm távolságra állítottam be. A membránreaktor konfigurációjából adódóan az UV-lámpa 88 mm-es szakasza lógott bele a reaktorba, azonban ebből csak 61 mm volt a fénykibocsátó rész hossza, ugyanis a 27 mm-es orr rész nem bocsátott ki UV-fotonokat.



2.8. ábra. Az UV-lámpa geometriája

2.4. Számolási módszer

Munkám során számoltam a mikroszűrésre jellemző fluxust (J) (a különböző oldatok és szuszpenziók sűrítése esetén), amely az egységnyi membránfelületen egységnyi idő alatt átáramlott permeátum térfogatával egyezik meg:

$$J = \frac{dV}{Adt} \quad [l/(m^2h)]. \quad (1)$$

Továbbá a (kezdeti) desztillált víz fluxus értékkel korrigálva a mért fluxusokat megkapjuk a relatív fluxust: J/J_w .

Számoltam továbbá sűrítési arányt (VRR), amelyet megkapunk, ha a betáplált folyadéktérfogatot elosztjuk a betáplált fluidum és a szűrlet térfogatának különbségével, melyet a következő összefüggés ír le:

$$VRR = \frac{V_{betáp}}{V_{betáp} - V_{sz}} \quad [-], \quad (2)$$

ahol a $V_{betáp}$ a betáplált modellszennyvíz térfogata és a V_{sz} a szűrlet térfogata.

Továbbá vizsgáltuk a különböző ellenállásokat, amelyek közül a legalapvetőbb, amit maga a membrán természeténél fogva képvisel (membránellenállás, R_M):

$$R_M = \frac{\Delta p}{J_v \eta_v} \quad [m^{-1}], \quad (3)$$

ahol J_v a desztillált víz fluxusa, η_v a viszkozitás [Pas], Δp pedig a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség.

Ehhez adódik hozzá a (membráneljárások hátrányai közül a gélrétegből származó ellenállás mellett a legjelentősebbet képviselő) fouling vagy magyarul eltömődési ellenállás (R_F):

$$R_F = \frac{\Delta p}{J_v \eta_v} - R_M \quad [m^{-1}]. \quad (4)$$

Ezen általunk nemkívánatosnak értékelhető folyamat az áteresztőképességgel szemben fellépő ellenállások köréhez kapcsolódik. Hatásukra a fluxus értékében jelentős csökkenés következik be, amely folytán az elválasztási hatékonyság negatív irányba változik, és végül a művelet leállítását eredményezheti. Az eltömődési ellenállást nevezhetjük gélréteg nélküli ellenállásnak is, ugyanis kiszámításához előbb megmérjük a membránra jellemző fluxusértékeket gélréteggel, majd azt lemosva ismét vizsgáljuk az áteresztést, és ezen értékeket használjuk fel számításainkkor.

Az elválasztandó anyagrészekké alakíthatják ki a már említett gélréteget, amelyhez tartozó ellenállás (R_G) a következőképp számolható:

$$R_G = \frac{\Delta p}{J_v \eta_{szv}} - R_F - R_M \quad [m^{-1}], \quad (5)$$

ahol J_v a fluxus, η_{szv} a modelloldat viszkozitás [Pas], Δp pedig a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség.

A membrán természetéből adódó membránellenállás, az eltömődés illetve a gélréteg által képviselt ellenállások szummázásaként adódik a szűrés végére kialakuló teljes ellenállás:

$$R_{Total} = R_M + R_G + R_F \quad [1/m]. \quad (6)$$

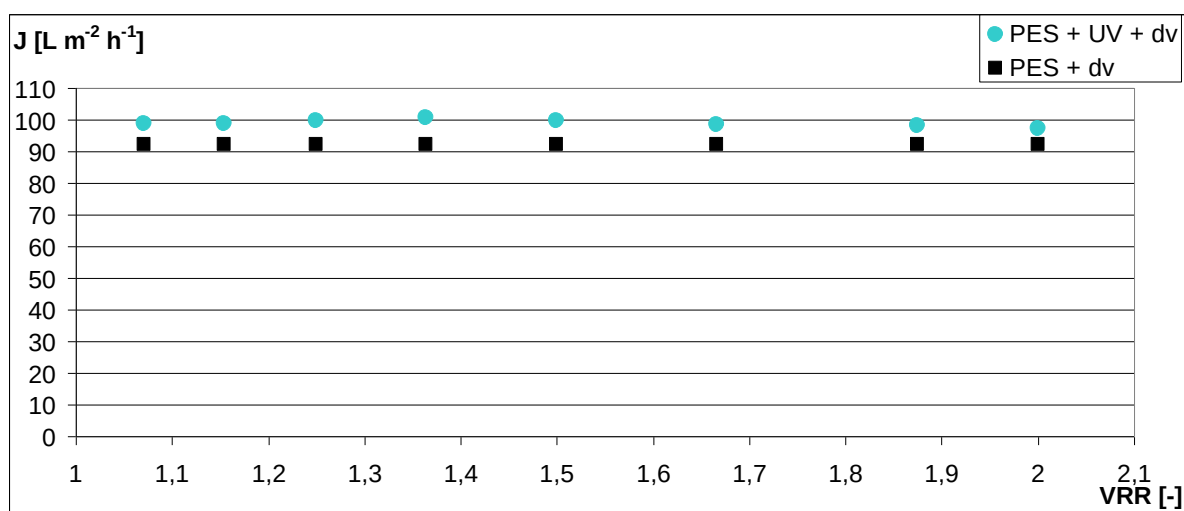
(Lévárdi, 2009)

3. Az eredmények bemutatása és értékelése

3.1. Előkísérletek

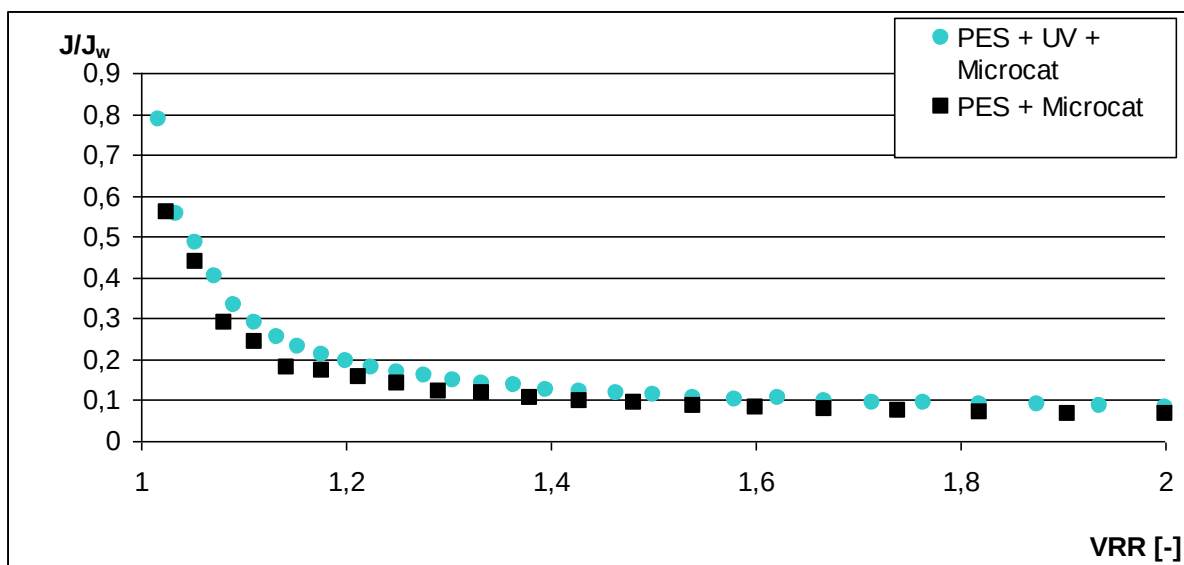
Az előkísérletek során előbb desztillált vízzel, majd pedig egy biofilm-képző mikroorganizmus-kultúra (Microcat-UASB) szuszpenziójának felhasználásával hajtottam végre mikroszűrést (0,2 μm pórusméretű PES-MF membránt alkalmaztam) a membránreaktorban. Ezt követően az elkészült új reaktorfedél segítségével az UV-lámpát beépítettem a reaktorba és megismételtem méréseimet a lámpa működtetése mellett is. Vizsgáltam a lámpa hatását a fluxusra illetve az összcsíraszám-változására a betáplált fluidum és a permeátum között.

A desztillált vízzel végzett kezdeti szűrések során az UV-lámpa alkalmazásának hatására magasabb fluxusértékeket mértem, a kontroll (PES + dv) értékek végig az UV-lámpa működtetése mellett mért fluxusértékek alatt maradtak, ezt mutatja a 3.1. ábra. A szűrések állandó 20°C-on történtek.



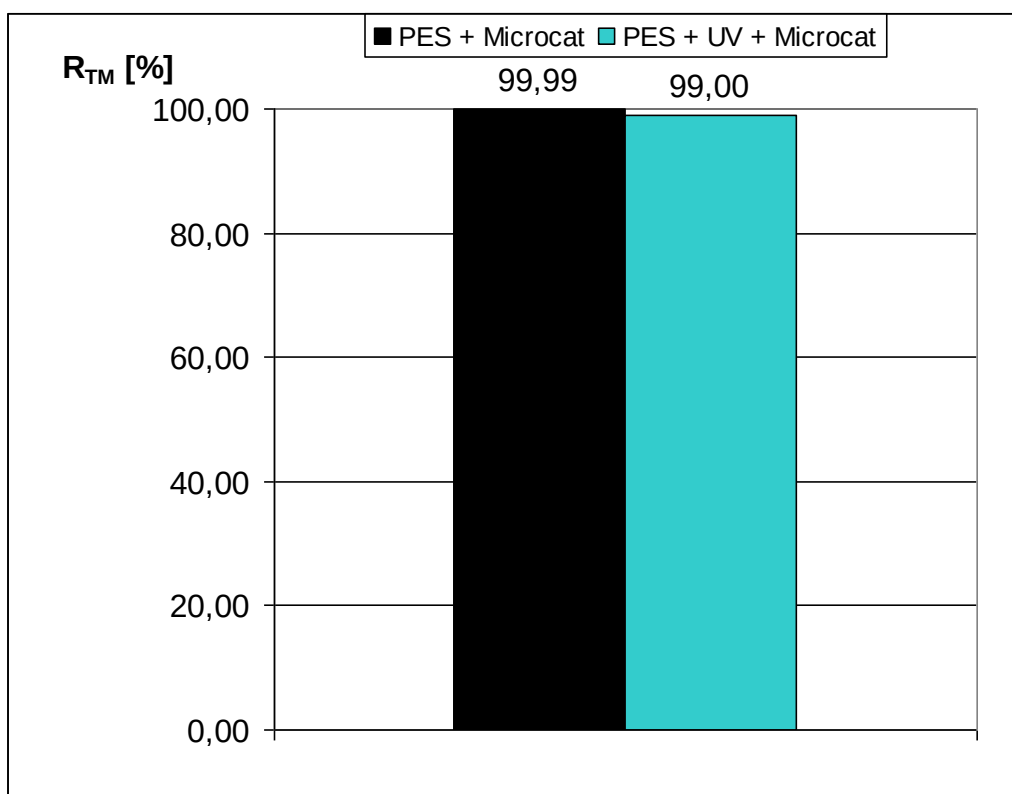
3.1. ábra UV-lámpa hatása desztillált víz fluxusok esetén

Ugyanezen tendenciát követték a fluxusértékek, amikor a Microcat UASB mikroorganizmus kultúrát tartalmazó szuszpenzió sűrítése közben működtettem az UV-lámpát a reaktorban (3.2. ábra). Az UV-lámpás mérés fluxusértékei végig meghaladták a kontroll mérés értékeit.



3.2. ábra Az UV-lámpa hatása Microcat UASB szuszpenzió sűrítési relatív fluxusértékeire

A visszatartásokat vizsgálva az összcsíraszám tekintetében, azt tapasztaltam, hogy az UV-kezelés hatására a fényforrás üzemeltetése nélkül elvégzett sűrítés esetén elért 99,99%-os visszatartás lecsökkent 99,00%-ra a permeátumot illetően, ez látható a 3.3. ábrán.



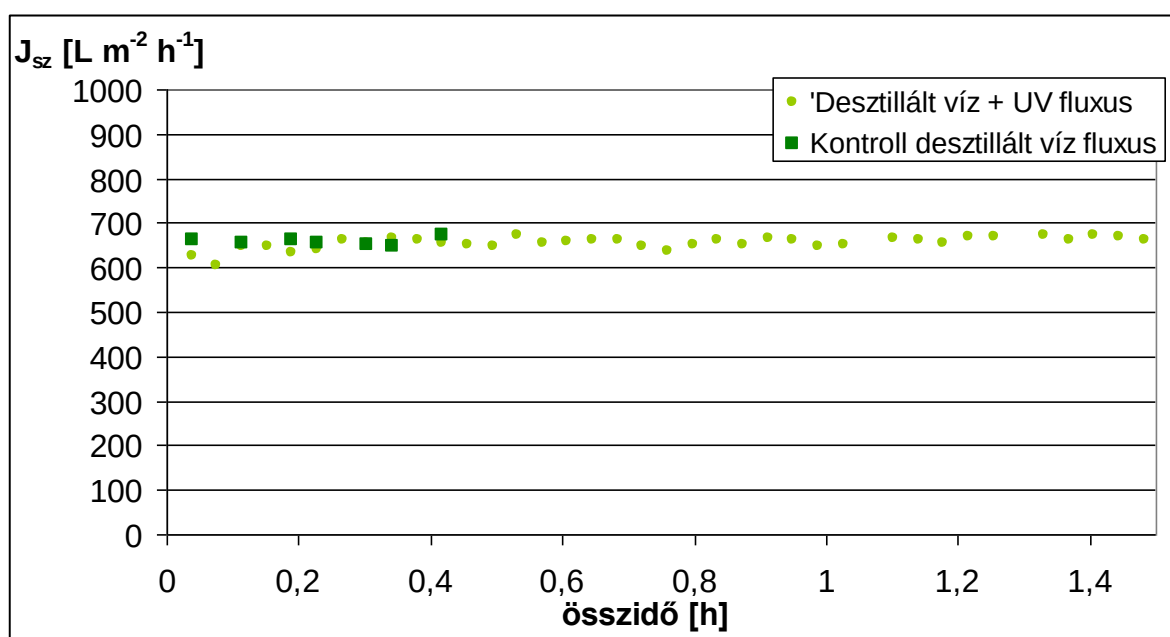
3.3. ábra Az összcsíraszám-csökkentés hatékonysága

Ezen eredmények alapján azt a következtetést vontam le, hogy az UV-fény hatására a membrán szerkezete megváltozik (feltételezhetően a pórusok tágulása okozza a megemelkedett fluxusértékeket és a lecsökkent összcsíraszám-visszatartást), a célként kitűzött fotokatalízissel kapcsolt membránszűrés vizsgálatára ezen PES mikroszűrő membrán nem alkalmas, más membránt kellett választanom későbbi méréseimhez.

3.2. Desztillált víz szűrése az UV-lámpa alkalmazása mellett

Kísérletem célja az volt, hogy megvizsgáljam, az általam választott 0,3 μm -es pórusméretű PVDF mikroszűrő membrán esetén is jelentkezik-e a PES-MF membrán alkalmazása során megfigyelt feltételezett pórusméret növekedés.

Megvizsgáltam, hogy amennyiben szűrés közben tesszük ki UV-sugárzásnak a PVDF membránt, történik-e olyan felületi változás, amely hatással lesz a fluxusra. A sűrítések időtartamával megegyező ideig (1,5 óra) szűrtem desztillált vizet az UV-lámpa működtetése mellett, és azt tapasztaltam, hogy a fluxus nem változott jelentős mértékben a szűrés során.



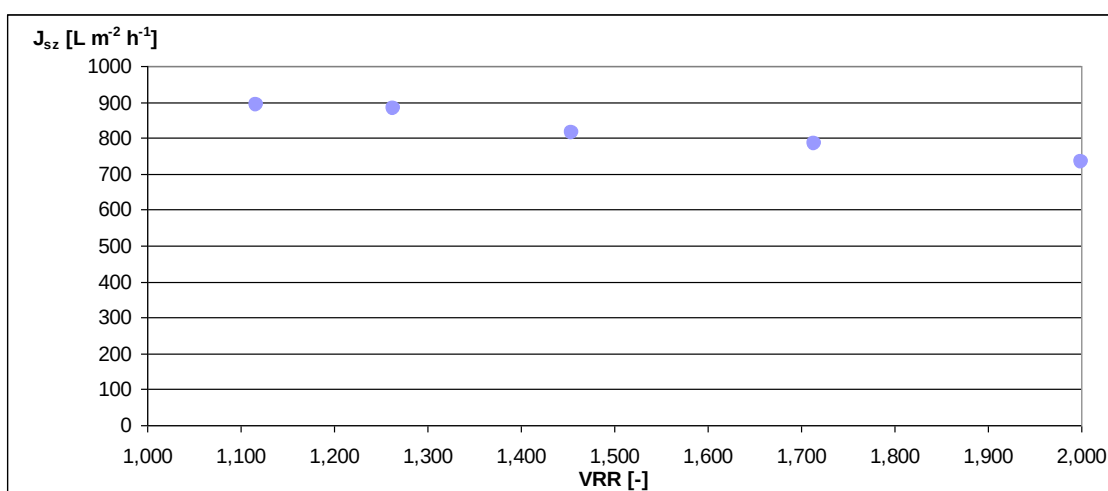
3.4. ábra Mért desztillált víz fluxusok az UV-lámpa működtetése mellett

A 3.4. ábrán látható, hogy a kezelést követően mért vízfluxusok megegyeztek a kezelést megelőző kontroll desztillált víz fluxusértékekkel, ezért a PVDF mikroszűrő membrán esetén a pórusméret-növekedés lehetőségét megcáfoltam fluxusméréseim alapján. Ezen megfigyelésem a későbbi hibrid eljárás vizsgálatának szempontjából azért volt kiemelkedően fontos, mert szuszpenziós fotokatalízis esetén a membrán roncsolódásából adódó pórusméret-

növekedéssel a membrán elvesztette volna azon képességét, hogy a fotokatalizátort nagy mértékben visszatartsa a permeátumból.

3.3. Fluxus változása a fotokatalizátor-szuszpenzió szűrése során

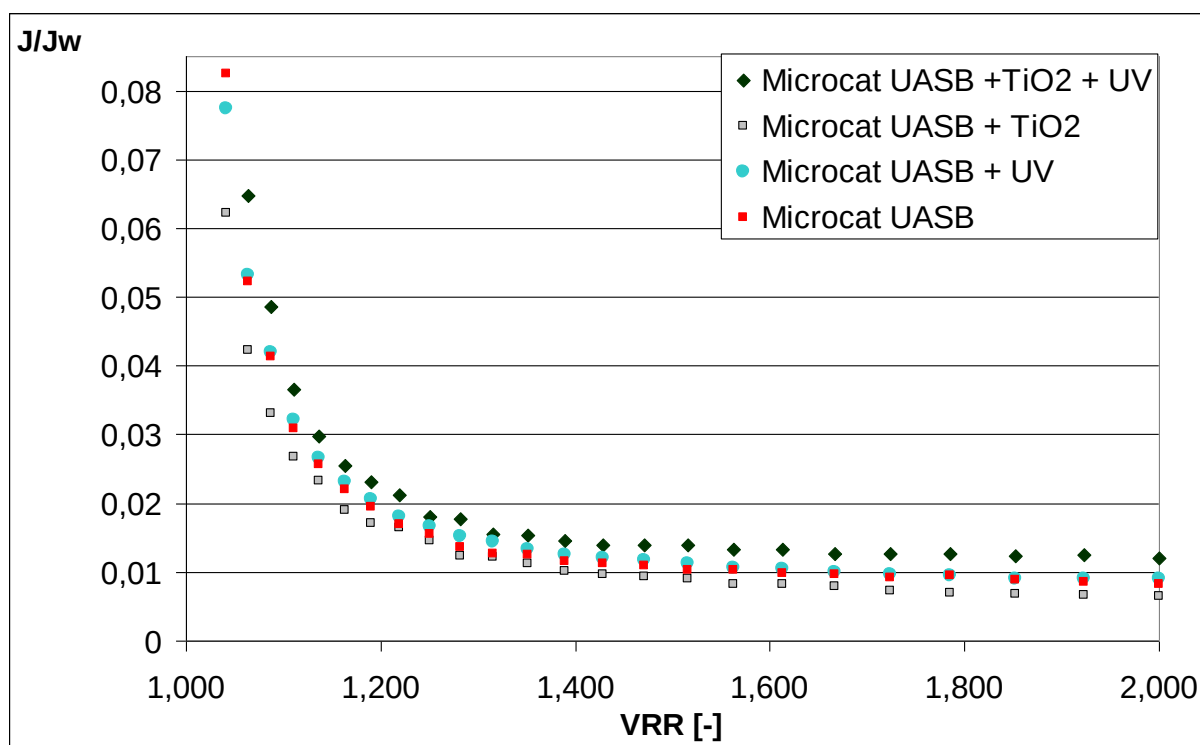
A következő ellenőrző kísérlet során a fotokatalizátort desztillált vízben szuszpendáltam, majd vizsgáltam, hogy a fotokatalizátor-szuszpenzió milyen mértékű fluxuscsökkenést okoz a membránszűrés során, illetve, hogy a membrán visszatartja-e a katalizátor részecskéket. A 3.5. ábra mutatja eredményeimet, azaz, hogy maga a TiO_2 szűrése során is jelentkezik egy csökkenő tendencia a fluxusértékeket illetően (tehát növekedtek az ellenállások) kis mértékben.



3.5. ábra Fotokatalizátor szűrési fluxusértékei

3.4. Sűrítési fluxusértékek

Kísérletem során előbb Microcat UASB 5 g/L-es modellszuszpenziót sűrítettem (microcat), majd ugyanezen fluidumot UV-lámpa alkalmazása mellett (microcat+UV), azt követően a mikroorganizmus kultúra és TiO_2 szuszpenzió szűrésére került sor (microcat+ TiO_2), végül utóbbi kísérletet ismételtam meg szintén a mesterséges fényforrás működtetése mellett, annak érdekében, hogy vizsgáljam a heterogén fotokatalízis hatását (microcat+ TiO_2 +UV). Eredményeimet a 3.6. ábra szemlélteti.



3.6. ábra A mért relatív fluxusértékek a VRR függvényében

A szűrt mikroorganizmus-fluidumok illetve azok TiO_2 -dal alkotott szuszpenziói esetén is elmondható (UV-fényforrás alkalmazása mellett és hiányában), hogy a sűrítés során az ellenállások növekedésének következtében a fluxusok rendre csökkennek, kezdenek egy állandósult fluxusértékhez közelíteni.

A legmagasabb fluxusértéket a heterogén fotokatalízis feltételezett lejátszódása esetén, azaz akkor mértem, amikor a mikroorganizmus és a TiO_2 szuszpenzióját UV-lámpával világítottam meg (microcat+ TiO_2 +UV). A fotokatalizátor és a Microcat UASB szuszpenzió mesterséges fényforrás nélküli sűrítése (microcat+ TiO_2) esetén kaptam a legalacsonyabb relatív fluxusértékeket, ennek okát a szuszpenzió által kiváltott magas ellenállásértékek adják.

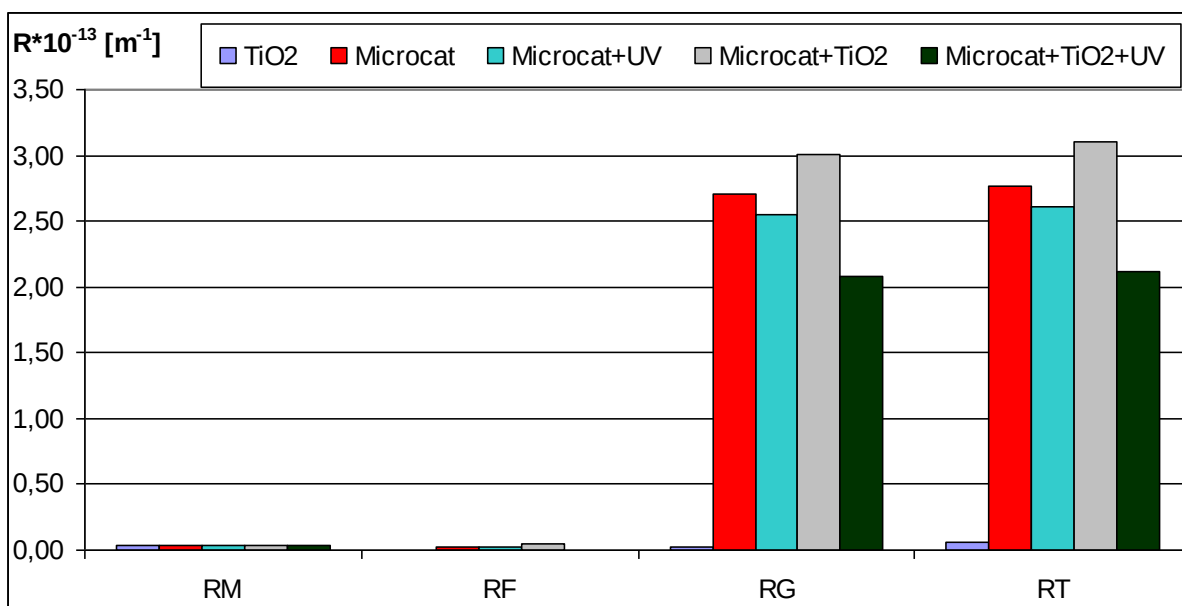
Amikor csak a mikroorganizmus kultúrát tartalmazó szuszpenziót szűrtem magasabb fluxusokat tapasztaltam az UV-fénnyel történő besugárzás mellett (microcat+UV), mint nélküle (microcat), azonban itt a különbség nem szignifikáns (főleg a sűrítés végéhez közeledve).

3.5. Az ellenállások vizsgálata

Munkám során megvizsgáltam az ellenállásokat (a '3.4. Sűrítési fluxusértékek' alfejezetben részletesen leírt egyes sűrítések esetén), amelyek kiszámolásához a 'Kísérleti módszerek, berendezések' rész 'Számolási módszer' fejezetében feltüntetett számolási képleteket

használtam. A méréseim alapján számolt összes ellenállásértéket a 3.7. ábra összegzi. Ezen diagram alapján több egyszerű megállapítás is tehető.

A membrán ellenállás a membrán saját karakterisztikájából adódik, mivel ezen sűrítések során ugyanazt a membránt (0,3 μm -es pórusméretű PVDF mikroszűrő) alkalmaztam, ezért ezen értékek megegyeznek. Az ábráról szembetűnően látszik, hogy a membrán ellenállási érték nagyon kis mértékben járul hozzá a teljes ellenállásokhoz. Megfigyelhető, hogy az eltömődési ellenállások értéke is jellemzően alacsony a teljes ellenálláshoz viszonyítva, amely utóbbi nagyságát döntően a gélréteg ellenállás határozza meg.



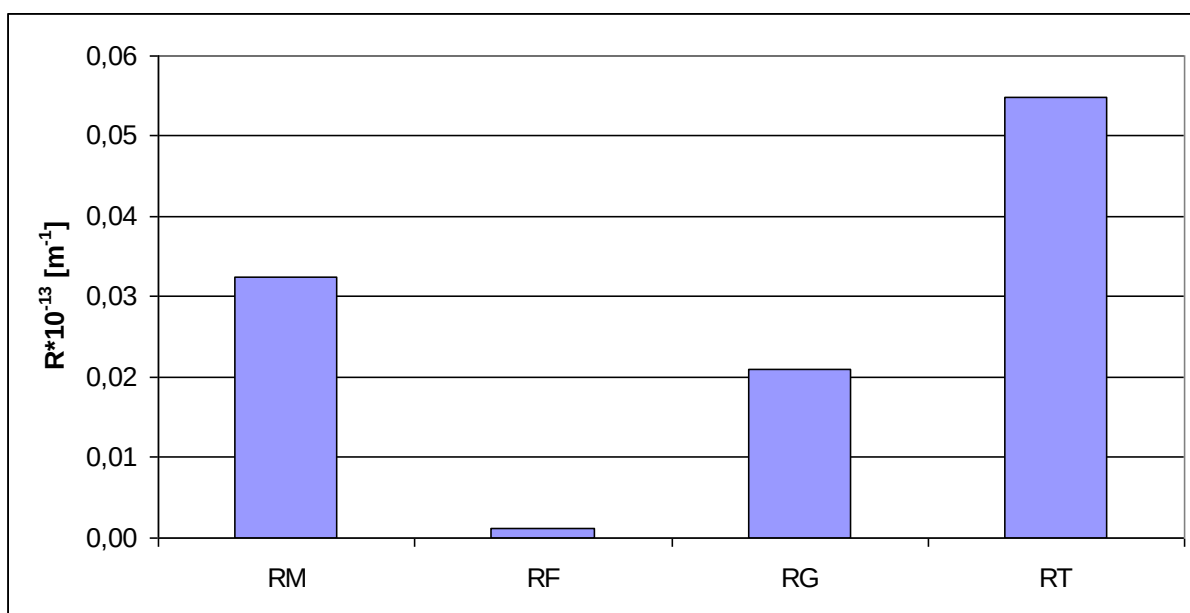
3.7. ábra Az összes mért ellenállást összegző ábra

3.5.1. A fotokatalizátor – desztillált víz szuszpenzió ellenállásainak vizsgálata

A 3.7. összesítő ábrán feltüntettem a TiO_2 – desztillált víz szuszpenzió szűrésére jellemző ellenállásértékeket is. Látható, hogy ezen sűrítés esetén jelentkező ellenállásértékek (beleértve a teljes ellenállást is) messze alatta maradnak a többi szűrés esetében mért ellenállásoknak (kivéve természetesen a membrán ellenállást). A fotokatalizátorral kapcsolatban ez alátámasztja a mért fluxusok alapján levonható következtetéseket, ugyanis ezen értékek sokkal magasabbak voltak a desztillált vízben szuszpendált TiO_2 szűrése esetén mint a többi sűrítés során, ennek oka, hogy sokkal alacsonyabb ellenállásértékek alakulnak ki ezen szuszpenzió szűrése során.

A fotokatalizátor – desztillált víz sűrítés során mért ellenállásokat önmagukban a további

értékelés céljából a 3.8. ábrán jelenítettem meg. Jól látszik, hogy ebben az esetben ugyan megfigyelhető egy minimális eltömődési és gélréteg ellenállás, de a teljes ellenállás értékéhez ezen esetben már nagyban hozzájárul maga a membrán által kifejtett ellenállás is. (Ezen ellenállások és a membránellenállás által összegződő total ellenállás $5,48 \cdot 10^{11} \text{ [m}^{-1}\text{]}$ értéke szignifikánsan alacsonyabb mint a kísérleteim közül legalacsonyabb teljes ellenállást adó Microcat - TiO_2 szuszpenzió UV-fénybesugárzással történő kezelése esetén számolt érték: $2,12 \cdot 10^{13} \text{ [m}^{-1}\text{].}$)

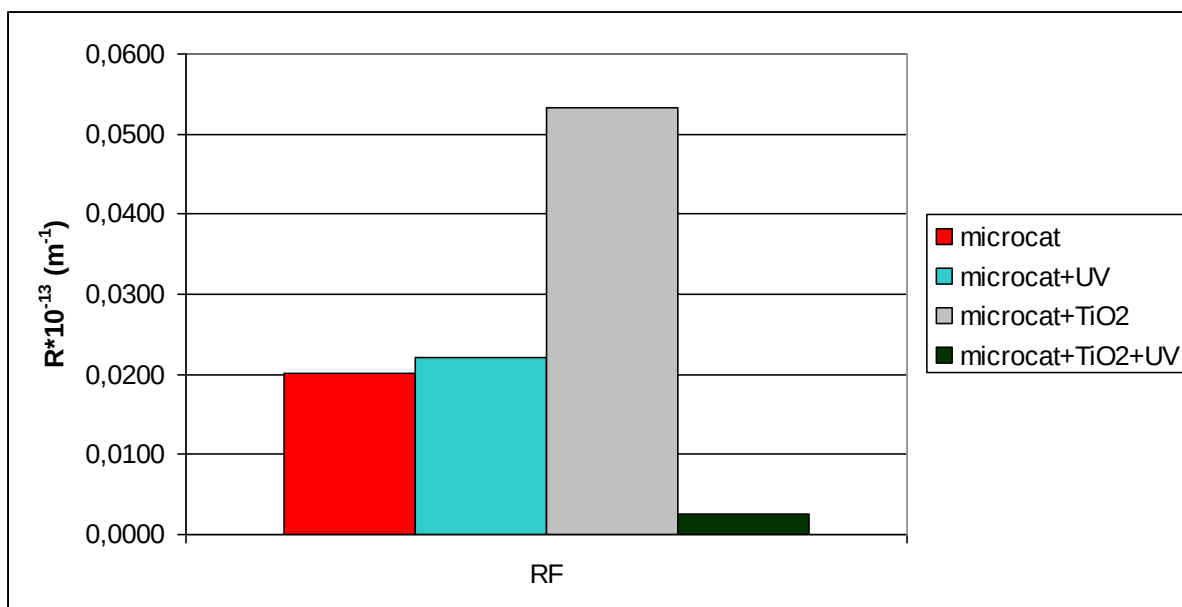


3.8. ábra A fotokatalizátor – desztillált víz szuszpenzió szűrésének ellenállásértékei

Az ezt követő ellenállással kapcsolatos ábrákon nem szerepelnek ezen szuszpenzió ellenállásainak értéke, mivel ezen alfejezetben megtörtént értékelésük, és (a membránellenállás kivételével) a többi sűrítés ellenállás értékeinél jelentős mértékben alacsonyabbak.

3.5.2. Eltömődési ellenállások vizsgálata

Bár a teljes ellenálláshoz való hozzájárulása az eltömődési ellenállásoknak nem túl nagy, változásuk a 3.9. ábrán önállóan szemléltetve mégis fontos összefüggésekre hívja fel a figyelmet.



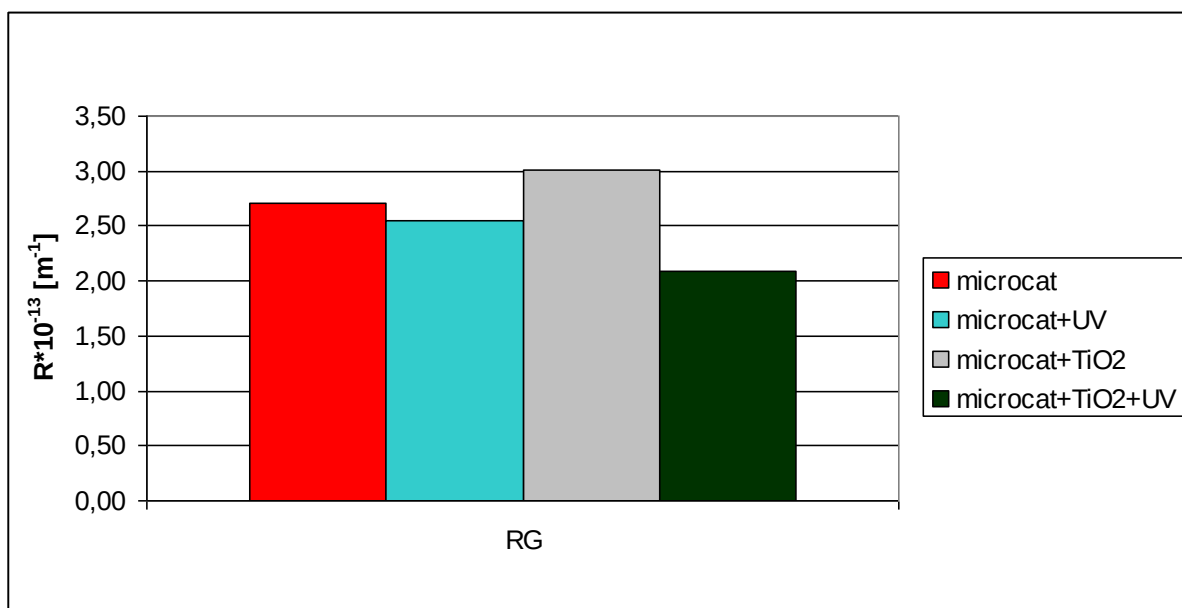
3.9. ábra Eltömődési ellenállások

Az ábrán látható, hogy a legnagyobb eltömődési ellenállást akkor tapasztaltam, amikor a Microcatet és TiO₂-ot tartalmazó szuszpenziót UV megvilágítás nélkül szűrtem (microcat+TiO₂). Ezzel szemben a legkisebb eltömődési ellenállást annál a kísérletnél tapasztaltam, amikor a mikroorganizmus kultúrát és TiO₂-ot tartalmazó szuszpenziót készítettem és UV-fényt alkalmaztam (microcat+TiO₂+UV). Ezáltal az eredeti Microcat UASB-t tartalmazó szuszpenzió sűrítésénél számolt eltömődési ellenálláshoz képest sikerült 87,4%-kal csökkenteni az eltömődési ellenállást. Amikor csak a Microcat szuszpenziót szűrtem, azt tapasztaltam, hogy mesterséges fényforrás hatására (microcat+UV) kis mértékben növekedett az eltömődés, szemben azzal a kísérlettel amikor nem alkalmaztam UV-megvilágítást (microcat).

3.5.3. Gélréteg ellenállások vizsgálata

A gélréteg ellenállás szintén a mikroorganizmus kultúrát és a fotokatalizátort tartalmazó szuszpenzió UV-megvilágítás nélküli kísérlete (microcat+TiO₂) esetén adódott a legmagasabbnak, legalacsonyabbnak pedig, amikor a mesterséges fényforrást is alkalmaztam ezen szuszpenzió kezelésére (microcat+TiO₂+UV). A csak Microcat UASB-t tartalmazó szuszpenzió sűrítése esetén kis mértékben csökkent (5,90%-kal) a gélréteg ellenállás UV-fényforrás alkalmazása mellett (microcat+UV), viszonyítva azon kísérlethez, amelynél ezen eszköz használata nélkül hajtottam végre a mikroorganizmus kultúrát és desztillált vizet tartalmazó szuszpenzió mikroszűrését (microcat). A gélréteg ellenállások értékeit a 3.10. ábra szemlélteti.

A heterogén fotokatalízis megvalósításával a gélréteg ellenállást is sikerült csökkenteni a (microcat) jelű sűrítéshez képest 23,25%-kal.

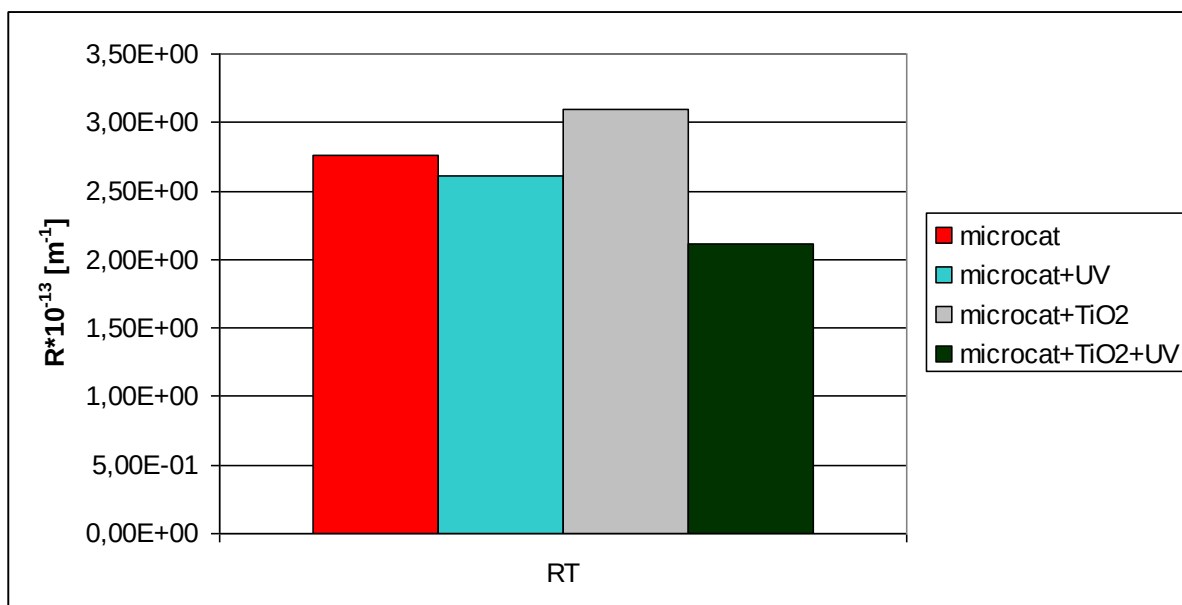


3.10. ábra Gélréteg ellenállások

3.5.4. Teljes (total) ellenállások vizsgálata

Az teljes ellenállás tekintetében, amelyeket a 3.11. ábra mutat, az eddigi eredményeknek megfelelően az UV-fénnyel nem megvilágított desztillált víz-Microcat UASB-fotokatalizátor szuszpenzió sűrítésekor kapott érték a legmagasabb (microcat+TiO₂). A korábban ismertetett relatív fluxusértékek is ezt támasztják alá, ugyanis ebben az esetben tapasztaltam a legalacsonyabb fluxusokat. A legalacsonyabb összes ellenállást ugyanezen fluidum UV-kezelése (microcat+TiO₂+UV) mellett kaptam, amely összefügg az ezen kísérlet során mért legmagasabb fluxusértékekkel. A (microcat) jelű sűrítés teljes ellenállásához képest ezen eljárás esetén 23,19%-os csökkenést tapasztaltam a teljes ellenállás értékében. Ezen megfigyeléseim alapján arra következtethetünk, hogy a heterogén fotokatalízis lejárásodott a membránreaktorban.

További megfigyelésem még, hogy a Microcat mikroorganizmus kultúrát tartalmazó szuszpenzió sűrítése esetén UV-fény besugárzása nélkül (microcat) magasabb összellenállás értéket kaptam mint amikor a fényforrást működtettem (microcat+UV).



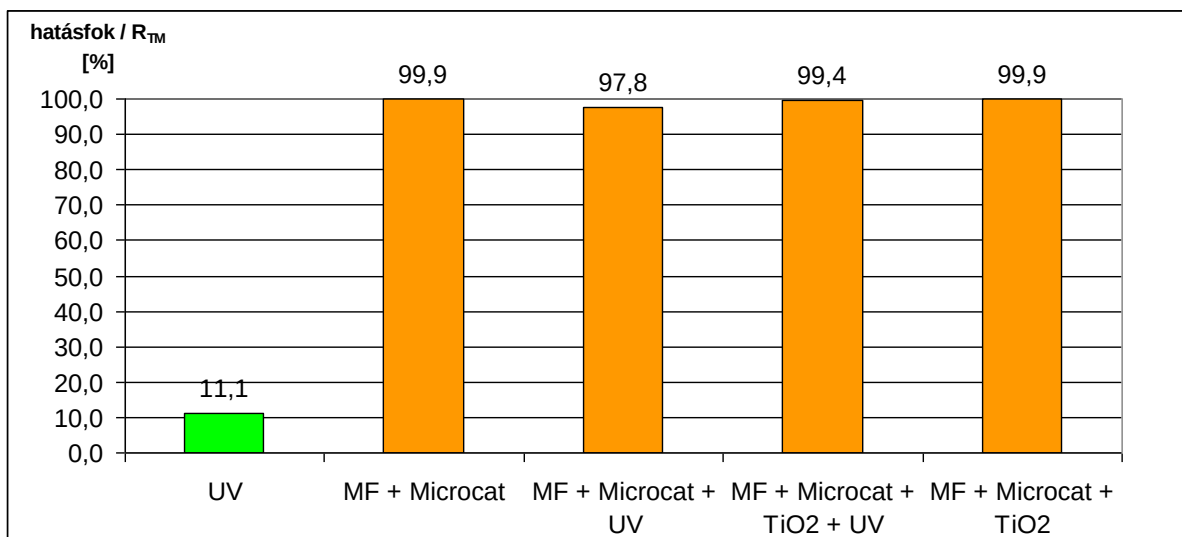
3.11. ábra Teljes ellenállások

3.6. Visszatartás értékek

Kísérleteim során összcsíraszámot és zavarosságot mértem a betáplált szuszpenziókban és a membránreaktort elhagyó szűrletekben, majd ezen eredmények felhasználásával visszatartás-értékeket, zavarosságcsökkentést számoltam.

3.6.1. Összcsíraszám-csökkentés és -visszatartás értékek

Ellenőrző kísérletként megvizsgáltam, hogy az alkalmazott UV-lámpa milyen mértékben csökkenti a betáplált Microcat UASB és desztillált víz szuszpenzió összcsíraszámát (milyen hatásfokkal pusztítja a mikroorganizmusokat). Ezt követően az egyes kísérleteim során a permeátumok által tartalmazott összcsíraszámokat összevetettem a betáplált modell szennyvíz összcsíraszámával, ezen értékekből összcsíraszám-visszatartást (R_{TM}) számoltam. Kontroll kísérletként vizsgáltam, milyen változás tapasztalható, ha a szűréseknek megfelelő időtartamra (1,5 óra) besugározom az 5 g/L-es mikroorganizmus szuszpenziót. Eredményem a 3.12. ábra UV oszlopáról leolvasható: az összcsíraszám csökkentés hatásfoka 11,1 %. Ezen érték a visszatartás értékeknek jelentősen alatta marad. Ugyanakkor ezen mikroorganizmus-pusztító hatás állhat a csökkent gélréteg ellenállás hátterében az (MF+Microcat+UV) jelű sűrítés esetében az (MF+Microcat)-hez képest.



3.12. ábra Összcsíraszám pusztítás hatásfoka illetve visszatartások

Az egyes sűrítési kísérletekhez tartozó összcsíraszám visszatartásokat (3.12. ábra) vizsgálva elmondható, hogy az (MF+Microcat), az (MF+Microcat+TiO₂+UV) és az (MF+Microcat+TiO₂) jelű szűrések esetén is a visszatartás-értékek egyaránt 99% fölöttiek. Csak az UV-kezelés hozzáadásával a mikroorganizmus kultúrát tartalmazó szuszpenzió (MF+Microcat+UV) szűrése esetén a visszatartás csökkent (MF+Microcat)-hoz képest, 97,8%-ra. Itt az alacsonyabb iszapleány ellenállás áll feltételezhetően a visszatartás-csökkenés mögött.

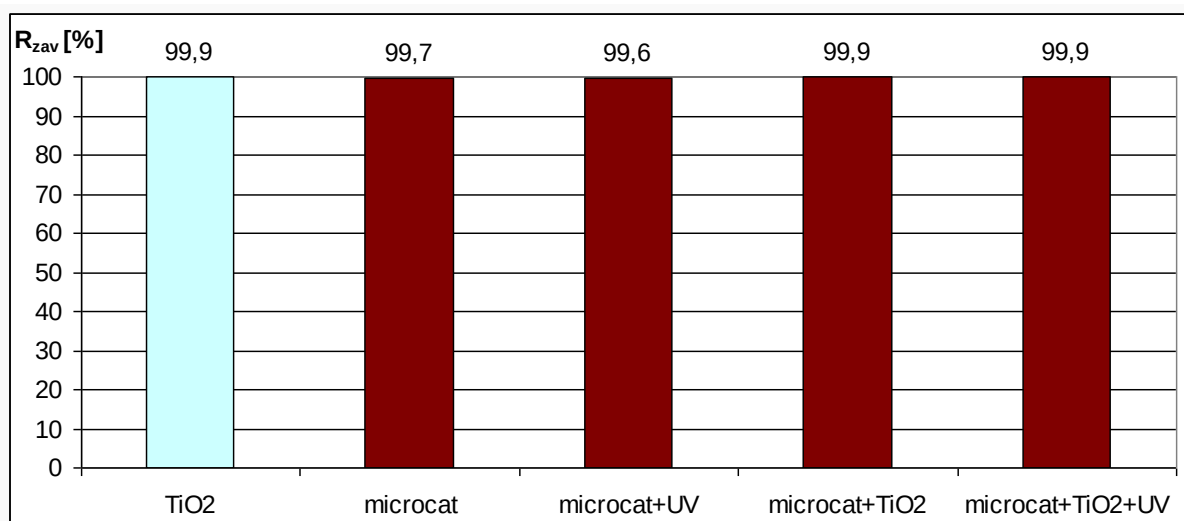
3.6.2. Zavarosságcsökkentés

Az egyes sűrítéseim során mértem a betáplált fluidumok és a permeátumok zavarosság értékeit Orion AQ 4500 zavarosságmérő készülékkel, és ezek alapján zavarosságcsökkentési értékeket számoltam, amelyeket a 3.13. ábra szemléltet.

Megvizsgáltam a mikroszűrő membrán TiO₂ fotokatalizátorra vonatkozó zavarosságcsökkentését, ez 99,9 %-nak adódott. Mivel ezen szuszpenzió a desztillált víz mellett egyedül TiO₂-ot tartalmazott, ez utóbbi volt egyértelműen a fő zavarosságot okozó komponens a szuszpenzióban, ezáltal elmondható, hogy a 0,3 µm-es pórusméretű PVDF membrán magát a TiO₂-ot is jellemzően 99,9%-ban tartotta vissza (ezt erősíti a gyakorlati tapasztalat: a kicsepegő szűrlet vízáttetsző volt).

Elmondható, hogy a (microcat), a (microcat+UV), a (microcat+TiO₂) és a (microcat+TiO₂+UV) jelű kísérletek, azaz minden sűrítés esetén a zavarosságcsökkentési érték 99% felettinek adódott. Az egyik legjobb zavarosságcsökkenést (a mikroorganizmus szuszpenziót is tartalmazó sűrítések közül) a (microcat+TiO₂+UV) jelű szűréssel értem el,

ennek értéke 99,9%. Ehhez feltehetően hozzájárult a heterogén fotokatalízis hatása (amely így a (microcat+TiO₂+UV) sűrítési kísérlet esetén jelentkező csökkent iszaplepeny-szűrést ellensúlyozta): a keletkező gyökök a nagyobb molekulatömegű anyagokat oxidálhatják, ami révén kisebbek keletkeznek belőlük, melynek során megváltoznak a kölcsönhatások a szerves anyagok között. Ezt ózonos kezelés során figyelték meg, amely rokonítható a heterogén fotokatalízissel abból a megfontolásból, hogy mindkettő a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások családjába tartozik. Az ózon gyökös láncbomlást végez, melynek következtében hidroxilgyökök is keletkeznek. (Lévárdi, 2009)



3.13. ábra Zavarosságcsökkentés az egyes sűrítések esetén

A zavarossággal kapcsolatban egy érdekes megfigyelést tettem, amely bizonyítja a kialakuló iszaplepeny-szűrés hatását. A sűrítés kezdeti szakaszában az első zavarosság-ellenőrzés céljából vett minták zavarossága minden esetben nagyobbak adódott, mint a későbbi minták értékei, amelyek a második mintától kezdődően adott sűrítésenként nagyjából állandó értéken mozognak. A membránszűrés kezdeti szakaszában jelentkező magasabb fluxusok által következtethetünk az ekkor alacsonyabb ellenállási értékekre. Mivel a gélrétegből származó volt sűrítéseink során a legmarkánsabbnak adódó ellenállás, ezért élhetünk azon feltételezéssel, hogy ekkor még nem alakul ki a későbbi sűrítési arányokra jellemző masszív gélréteg, amely az iszaplepeny-szűrést végezné, és ezáltal a zavarosságot okozó komponenseket hatékonyabban kiszűrné.

4. Összefoglalás

Munkám során a membránreaktorba UV-fényforrást építettem (ezáltal létrehozva egy fotokatalitikus membránreaktort) és előkísérleteket végeztem. A fluxusértékeket és az összcsíraszám-visszatartásokat vizsgálva megállapítottam, hogy a 0,2 μm -es PES membrán pórusai kitágulnak az UV-fény hatására. Kísérletekkel bizonyítottam, hogy ezen jelenség a 0,3 μm pórusméretű PVDF mikroszűrő membrán esetén nem jelentkezik, ezért ezen membránt alkalmaztam munkám során az ultraibolya sugárzással és heterogén fotokatalízissel kapcsolt membránszűrés vizsgálatára.

A hibrid eljárással kapcsolatos sűrítéseket megelőzően olyan szűrési kísérletet végeztem, amely során a TiO_2 fotokatalizátort desztillált vízben szuszpendáltam 0,5 g/L-es koncentrációban, és ezt a szuszpenziót szűrtem. Ezt követően előbb Microcat UASB 5 g/L-es szuszpenziót sűrítettem (fényforrás nélkül), majd ezt UV-lámpa alkalmazása mellett megismételtem. Ezután a desztillált víz, a mikroorganizmus kultúrát tartalmazó készítmény és a 0,5 g/L koncentrációjú TiO_2 alkotta szuszpenzió szűrésére került sor, végül pedig utóbbi kísérletet megismételtem UV-fényforrás működtetése mellett, annak érdekében, hogy heterogén fotokatalitikus eljárást valósítsak meg.

A fluxusok vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy amikor a mikroorganizmus kultúrát és a fotokatalizátort tartalmazó szuszpenziót UV-fényforrás alkalmazása mellett sűrítettem, a relatív fluxusértékek javultak az eredeti, csak Microcat-UASB-t tartalmazó, modellsuszpenzió szűréséhez viszonyítva.

Az ellenállásokat tekintve azáltal, hogy összekapcsoltam a mikroszűrést a heterogén fotokatalízissel, sikerült csökkenteni a membrán eltömődési ellenállását 87,4%-kal, a gélréteg ellenállását 23,25%-kal, ezek által a teljes ellenállást 23,19%-kal. Ezen eredményeim alapján bizonyítottnak látom, hogy sikerült heterogén fotokatalízist membránszeparációs eljárással és ultraibolya sugárzással kapcsoltan megvalósítani. Elmondható, hogy a külföldi kutatások eredményét, azaz, hogy az ultraibolya sugárzással és heterogén fotokatalízissel kapcsolt membránszeparáció alkalmas az eltömődés illetve a teljes ellenállás csökkentésére, bebizonyítottam. Továbbá ezen eredményeim magyarázatot adnak a hibrid eljárás megvalósítása során tapasztalt fluxus növekedésre is.

Az összcsíraszám-visszatartás tekintetében a hibrid eljárás alkalmazásával sikerült az összcsíraszámot a permeátumban 99,4%-kal csökkenteni (közelítőleg három nagyságrendű csökkenés). A zavarosság értéke 99,9%-kal csökkent.

5. Irodalomjegyzék

Ahmad A.L., Chong M.F., Bhatia S., Ismail S.: *Drinking water reclamation from palm oil mill effluent (POME) using membrane technology* ; Desalination (2006) 35-44.

Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J.: *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance* ; Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews (2006) 127-144.

Bélafiné Bakó Katalin (2002): *Membrános műveletek*, Veszprémi Egyetemi Kiadó 7-23, 45-68, 135-143.

Blankert B., Betlem B. H.L., Roffel B.: *Dynamic optimalization of a dead-end filtration trajectory: Blocking filtration laws* ; Journal of Membrane Science (2006) 90-95.

Castaing J.-B., Massé A., Pontié M., Séchet V., Haure J., Jaouen P.: *Investigation of submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae* ; Desalination (2010) 71-77.

Chan R., Chen V.: *Characterization of protein fouling on membranes and challenges* ; Journal of Membrane Science (2004) 169-188.

Chin S. S., Chiang K., Fane A. G.: *The stability of polymeric membranes in a TiO₂ photocatalysis process* ; Journal of Membrane Science (2006) 202-211.

Dombi András (2006) *Vizekben és levegőben előforduló szerves szennyezők lebontása nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal*, MTA Doktori értekezés 3-5., 30-45.

Dombi András, Ilisz István (2000): *Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 46-86.

- Fonyó Zsolt, Fábry György (2004): *Vegyipari művelettani alapismeretek*, Nemzeti Tankönyvkiadó ZRT. 980-1011.
- Halász János, Hannus István, Kiricsi Imre (2007): *Környezetvédelmi technológia*, JATEPress Kiadó, Szeged 335-358.
- Halász János, Hannus István, Hernádi Klára, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán, Tasi Gyula, Kiricsi Imre (2012): *Kémiai és környezetvédelmi technológiai gyakorlatok*, JATEPress Kiadó, Szeged 153 – 167.
- Heng L., Yanling Y., Weijia G., Xing L., Guibai L.: *Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system* ; Desalination (2008) 74-80.
- Hodúr Cecília, László Zsuzsanna, Szabó Gábor (2007): *Élelmiszeripari műveletek I.*, JATEPress Kiadó, Szeged 82-87.
- Hu B., Scott K.: *Microfiltration of water in oil emulsions and evaluation of fouling mechanism* ; Chemical Engineering Journal (2008) 210-220.
- Kaeselev B., Kingshottb P., Jonsson G.: *Influence of the surface structure on the filtration performance of UV-modified PES membranes* ; Desalination 146 (2002) 265-271.
- Kaneco S., Rahman M. A., Suzuki T., Katsumata H., Ohta K.: *Optimalization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide* ; Journal of Photochemistry and Photobiology (2004) 419-424.
- Kertész Sz., Jiří C., Hana J.: *Submerged hollow fiber microfiltration as a part of hybrid photocatalytic process for dye wastewater treatment* ; 1st International Conference on Desalination Using Membrane Technology, 2013. Április 7-10. Sitges, Spanyolország
- Lau W.-J., Ismail A.F.: *Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance, evaluation, transport modelling, and fouling control – a review* ; Desalination (2009) 321-348.

- Lévárdi Tamás (2009) *Nanoszűrés, ultraszűrés és ózonozás, mint hibrid módszerek hatásai tejipari szennyvizek szennyezéseinek csökkentésére*, TDK Dolgozat 5-20.
- Liang H., Gong W., Chen J., Li G.: *Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algae during reservoir water treatment* ; Desalination (2008) 267-272.
- Ljubas D.: *Solar photocatalysis – a possible step in drinking water treatment* ; Energy (2005) 1699-1710.
- McCarthy A.A., Walsh P.K., Foley G.: *Experimental techniques for quantifying the cake mass, the cake and membrane resistances and the specific cake resistance during crossflow filtration of microbial suspensions* ; Journal of Membrane Science (2002) 31-45.
- Mills A., Le Hunte S. *An overview of semiconductor photocatalysis* ; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 108 (1997) 1-35.
- Mozia S.: *Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment* ; Separation and Purification Technology 73 (2010) 71-91.
- Mutamim N. S. A., Noor Z. Z., Hassan M. A. A., Olsson G.: *Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review* ; Desalination (2012) 1-11.
- Pirkanniemi K., Sillanpää M.: *Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review* ; Chemosphere (2002) 1047-1060.
- Qmar M., Saquib M., Muneer M.: *Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide* ; Dyes and Pigments 65 (2005) 1-9.
- Razi B., Aroujalian A., Fathizadeh M.: *Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification* ; Food and Bioproducts Processing (2012) 841-848.

Rémy S. P., Simonet F., Atlan D., Lazzaroni J.C., Guillard C.: *Bactericidal efficiency and mode of action: A comparative study of photochemistry and photocatalysis* ; Water research (2012) 3208-3218.

Rupiasih N. N., Suyanto H., Sumadiyasa M., Wendri N.: *Study of Effects of Low Doses UV Radiation on Microporous Polysulfone Membranes in Sterilization Process* ; Open Journal of Organic Polymer Materials (2013) 12-18.

Vela V. C.M., Blanco Á. S., García L. J., Rodríguez B. E.: *Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG; Separation and Purification Technology* (2008) 489-498.

Köszönetnyilvánítás

Hálával tartozom témavezetőmnek, Dr. László Zsuzsannának, aki kezdetektől fogva egyengette utamat: segített a szakdolgozati témám kiválasztásában, a tudományterület alapjainak megismerésében. A későbbiekben is számíthattam iránymutatására, tanácsaira kísérleti munkámmal kapcsolatban, szintúgy ahogy a dolgozatom összeállításában és az eredményeim értelmezésében is készségesen segítségemre volt.

Köszönetemet szeretném kifejezni Kiss Zsolt László PhD. hallgatónak, akihez a tervezési és laboratóriumi munkám során aktuálisan felmerülő kérdéseimmel bármikor fordulhattam.

Szeretném megköszönni a Folyamatmérnöki Intézet munkatársainak segítségét, amivel hozzájárultak munkámhoz és szakmai fejlődésemhez.

Külön köszönettel tartozom a Műszaki Intézet két munkatársának, Tóth Jánosnak és Bodó Lászlónak, akik segítettek a fotokatalitikus membránreaktor fedlapjának elkészítésében.

Köszönöm családomnak, hogy támogattak és biztosították számomra a szükséges feltételeket a dolgozatom elkészítéséhez.

Végül, de nem utolsó sorban szeretném megköszönni Orosz Tímeának a segítségét a dolgozat ábráinak elkészítésében, de legfőképp állandó támogatását, amivel hozzájárul céljaim eléréséhez az életben.

Köszönetnyilvánítás

Jelen eredmények megjelenését „Zöld Energia Felsőoktatási Együttműködés (ZENFE)” című, TÁMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-2012-0012 azonosítószámú projekt támogatja. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alapprogram pénzügyi támogatásáért. A projekt azonosító száma: K 105021.

A kutatási eredmények megjelenítése az Európai Unió pénzügyi támogatásával valósult meg. A dolgozat tartalmáért teljes mértékben az IPA határon átnyúló együttműködési program keretében a HUSRB 1203/221/196 azonosító számú projekt vállalja a felelősséget, és az semmilyen körülmények között nem tekinthető az Európai Unió és / vagy az Irányító Hatóság állásfoglalását tükröző tartalomnak.