



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
UNIVERSITAS SCIENTIARUM SZEGEDIENSIS
MÉRNÖKI KAR

***CUKORIPARI SZENNYVÍZ TISZTÍTÁSA
MEMBRÁNSZŰRÉSSEL***

DIPLOMADOLGOZAT

Vigchert Gábor

II. évfolyamos okleveles élelmiszermérnök MSc

hallgató

Témavezető:

Dr. László Zsuzsanna

Egyetemi docens

SZEGED

2014.

ÖSSZEFOGLALÁS

Diplomamunkám során cukoripari szennyvíz ózonos kezelését és mikroszűrését végeztem el, és vizsgáltam, hogy az ózonos előkezelés hogyan befolyásolja a membránszűrési paramétereket, mint a fluxus, a membránellenállás és a membrán visszatartási értékei. A munka során mértem a szennyvíz ózon elnyelését és megvizsgáltam az ózonos kezelés hatását a szűrhetőségre, membrán eltömődésére. A kísérletek során megvizsgáltam, hogy milyen a cukorgyári szennyvíz szűrhetősége, illetve a kémiai oxigénigénye a szennyvíz előkezelése nélkül, ózonos előkezeléssel, illetve a pH beállítása után ózonos előkezeléssel és anélkül. Eredményeim azt mutatták, hogy az adagolt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ és az ózonos kezelés hatására nagyobb fluxusok és nagyobb sűrítési arány érhető el a szennyvíz szűrése során. Különböző mérési paraméterek alkalmazása mellett a mérések igazolták, hogy $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hozzáadásával és ózonozással intenzifikálható a mikroszűrés művelete.

ABSTRACT

In my thesis, my purpose was to treat sugar industrial wastewater with a microfiltration combined with ozone pre-treatment. During the process, the effect of ozone pre-treatment on the microfiltration parameters, such as flux, filtration resistance and the retention of the membrane were investigated. The ozone absorption of wastewaters was also investigated, and the effect of the treatment on filterability and membrane fouling was examined. During the experiments, the sugar industrial wastewater's filterability, and chemical oxygen demand was measured with and without ozone pre-treatment, and after pH set and ozone pre-treatment. My results showed that the ozone pre-treatment and the added calcium-hydroxide resulted higher fluxes and water reduction ratio during the filtration. The results verified that the microfiltration can be intensified with ozone pre-treatment and added calcium-hydroxide.

BEVEZETŐ	3
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
1.1. Cukoripari szennyvíz	4
1.1.1. A szennyvíz környezetszennyezés szempontjából fontos összetevői	5
1.1.2. A szennyvíz átlagos jellemzői	6
1.1.3. A szennyvíz felhasználása	6
1.1.4. Tisztítási módszerek	7
1.2. Membránszeparáció	8
1.2.1. Mikroszűrés	10
1.3. A membránszűrés alkalmazásának tartománya	10
1.4. A membrán szeparáció módjai	11
1.4.1. Statikus (dead end)	11
1.4.2. Keresztáramú (cross flow)	11
1.5. Membrán szeparáció ipari alkalmazásai	12
1.6. Membránműveletekkel kapcsolatos alapfogalmak	13
1.7. Membránok nedvesíthetősége	13
1.8. Eltömődés	14
1.8.1. A membrán eltömődésnek négy fajtája	14
1.8.2. Szűrési ellenállások	17
1.9. Eltömődés csökkentése	19
1.10. Eltömődés csökkentése ózonnal	20
2. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	22
2.1. Anyagok	22
2.2. Ózongenerátor	23
2.3. Membránszűrő berendezés	24
2.4. Vizsgálati módszerek	25
3. EREDMÉNYEK	29
3.1. Szennyvíz jellemzői, szűrhetősége	29
3.1.1. A szennyvíz kémiai tulajdonságai	29
3.1.2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolása, előüleptetés	29
3.1.3. A kezeletlen és a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolás után előüleptített szennyvíz szűrhetősége	29
3.1.4. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolás optimalizálására végzett kísérletek	32
3.2. Ózonos előkezelés hatása a szűrhetőségre	33

3.2.1.	<i>Előkísérletek</i>	33
3.2.2.	<i>Az ózonnal előkezelt szennyvíz mikroszűrése</i>	34
3.2.3.	<i>Az optimális $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolással előkezelt szennyvíz ózonozása</i>	36
3.3.	Különböző alkalmazott módszerek összehasonlítása a célkitűzések alapján 40	
3.3.1.	<i>Zavarosság visszatartások</i>	40
3.3.2.	<i>KOI eltávolítási hatékonyság</i>	41
3.4.	Kontaktszög vizsgálat.....	42
4.	ÖSSZEFOGLALÁS.....	43

BEVEZETŐ

Manapság az emberi tevékenység okozta környezetszennyezés csökkentése és az egyre szigorodó előírások teljesítése érdekében minden területen szükséges a hulladékok, és a szennyvizek kezelése. A szennyvíz tisztítása során célunk, hogy csökkentsük az eutrofizációs folyamatokat gyorsító szerves és szervetlen anyagok kibocsátását természetes vizeinkbe. A víz felhasználását tekintve az élelmiszeripar, ezen belül a cukoripar jelentős mennyiségű és jó minőségű ivóvizet használ fel a termékek előállítására. A cukorrépa feldolgozása során a jelentős vízfelhasználó lépések a cukorrépa tisztítása úsztató vályúban, majd a cukorrépa mosása teknős vagy forgódobos rendszerben. A mosást szállító szalagra való szétterítés, zuhanyoztatás követi. A cukorgyári szennyvízben a répatörmelékéből adódó szervetlen és szerves mechanikus szennyezések, a répából kioldódó szerves anyagok, és a cukorrépa elválasztása során a tisztítóvízbe kerülő és az úsztatóvízben visszamaradó föld, kő, és gyomnövényekből eredő növényi maradványok találhatók.

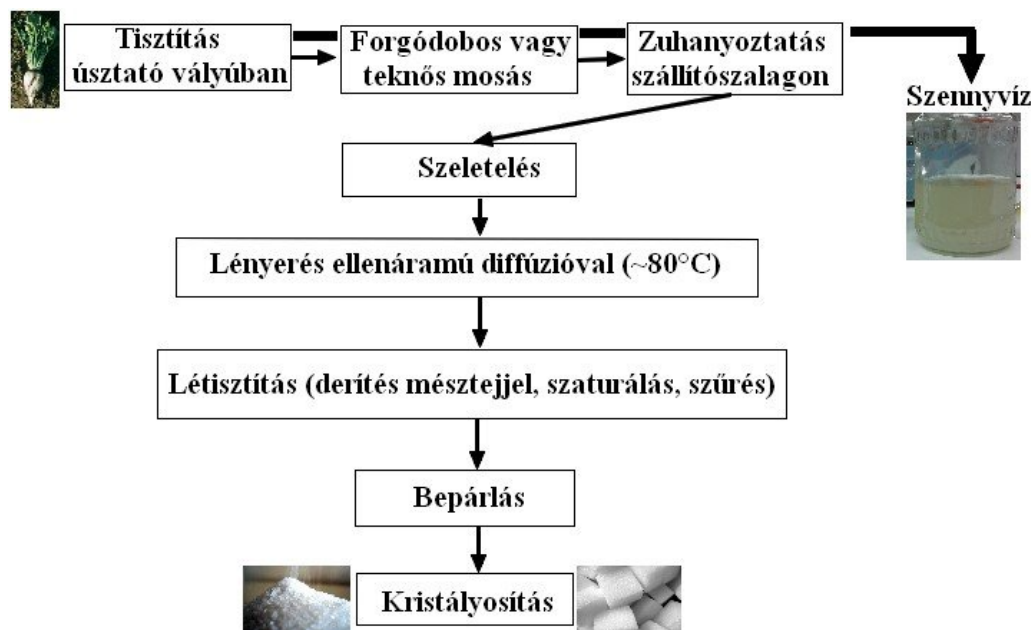
Összetett szennyvízről lévén szó, a hagyományos szennyvíztisztítási módszerek hatékonyságát javító módszerek vizsgálata fontos, így dolgozatomban a cukorgyári szennyvíz tisztíthatóságát vizsgáltam egy hibrid eljárással, ami a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (ózon) és a membránszűrés kombinációja. Az előkezelések során alkalmazott ózonos eljárás egy kémiai módszer, amely során ózonnal hidroxil-gyököket állítunk elő, és a keletkezett gyökök, illetve maga az ózon végzik a szerves anyag lebomlást. Az előkezelések után membránszűrést végeztem, amely során vizsgáltam, hogy az előkezelés milyen hatással van a szűrés paramétereire.

A kísérletek során célom volt a folyamathoz legjobban alkalmazható membrán kiválasztása, és az előkezelések hatására a szennyvíz szűrhetőségének javítása és a kémiai oxigénigény csökkentése a fluxusok számottevő változása nélkül.

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. Cukoripari szennyvíz

A cukoripari szennyvíz a cukorrépa feldolgozásból származó cukorgyári szennyvíz. A modern üzemekben a cukorrépa szállítása vízben úsztatással történik, ezért már a répa mozgatásához nagymennyiségű vízre van szükség. Mivel nagy mennyiségekről beszélünk, így mind környezetvédelmi, mind vízfelhasználási szempontok alapján fontos a víz tisztítása és visszaforgatása. Első lépés a cukorrépa tisztítása úsztató vályúban ~10-25 perc, majd a cukorrépa mosása teknős vagy forgódobos rendszerben. Itt célszerű ellenáramban bevezetni a vizet, 6-10 percet igény szerint. A mosó m³-enként 400-440 kg répát tud feldolgozni. Ezután a cukorrépa szállító szalagra kerül, amit zuhanyoztatás követ, majd a cukorrépa elválasztása a szennyvíztől. A szennyvíz legnagyobb hányada ezekből a lépésekből adódik. A folyamat további lépései az 1. ábrán láthatók. Másik hányada pedig magából a cukorrépából jön, melynek víztartalma 75 % (Cukorrépa feldolgozásból származó cukorgyári szennyvíz, www.mokkka.hu adatbázis).



1. ábra: Cukorrépa feldolgozás folyamatára
(Halász et al., 2006)

A cukorrépa szállítása és tisztítása során az úsztatóvízbe kerülő szennyezőanyag tartalom jelentős, például a répára tapadt föld miatt. Továbbá gaz és levélmaradványok, kő, homok is előfordul a vízben. A répára tapadt föld mennyisége függ a betakarítás módjától és az időjárástól is. Ezeken kívül a répatörmelékéből adódó szervesetlen és szerves mechanikus szennyezések, továbbá részben a répából kioldódó szerves anyagok is találhatóak a cukorgyári szennyvízben. Az előbb felsoroltak miatt a technológiai folyamatok során keletkező szennyvizek magas szervesanyag terhelésűek és magas lebegőanyag tartalmúak (Babcsány, Nyári, 2005).

Az úsztatott répát a további munkák előtt el kell választani a víztől, majd a vizet mechanikus eszközökkel tisztítják meg, melyek lehetnek:

- ❖ Törmelékfogók
- ❖ Foszlányfogó
- ❖ Homokfogók
- ❖ Ülepítők

Az így megtisztított vizet már vissza lehet forgatni az úsztatócsatornába, de felszíni vizekbe nem, mivel szervesanyag tartalma még jelentős, csak megfelelő mértékű tisztítás után lehet a befogadóba engedni.

(Babcsány, Nyári, 2005)

1.1.1. A szennyvíz környezetszennyezés szempontjából fontos összetevői

- Föld
- Homok
- Kő
- Gaz
- répatörmelékéből adódó szervesetlen és szerves mechanikus szennyezések
- répából kioldódó szervesanyagok
- ülepítőről távozó zagy

(Cukorrépa feldolgozásból származó cukorgyári szennyvíz, www.mokkka.hu adatbázis)

1.1.2. A szennyvíz átlagos jellemzői

- KOI (kémiai oxigénigény): 2000-3000 mg/l, néhol 5000 mg/l
- BOI₅ (5 napos biokémiai oxigénigény): 600 mg/l
- pH 6,0 és 11,2 közötti értékeket mutat
- NH₄-tartalom 20-50 mg/l között van
- Szilárd lebegő anyagtartalom: 200 mg/L
- Összes nitrogén: 53,23 mg/l
- Összes foszfor tartalom: 4,77 mg/l
- Ca: 900 mg/l

(Dilek et al., 2003)

1.1.3. A szennyvíz felhasználása

- Hasznosítható termőföld öntözésre, nyárfás öntözésre mivel javítja a talaj hidrológiai jellemzőit, de szennyvízbírságot kell fizetni.

Az ártalmatlanítási módszer alapja a tápanyagok csapadékként történő kimosódása a szennyvízből a talajba és ezen tápanyagok közvetlen felszívódása a növényekben a következő vegetációs időszakban. A folyamat így egy kiterjesztett élő szennyvízszűrő rendszerként működik. A nem oldódó vegyületek, mint a kalcium és a magnézium-karbonátokat a felső talajréteg kiszűri, míg az oldhatóbb sók nagyobb mélységbe jutnak. Annak ellenére, hogy az elmúlt 10 évben történő folyamatos működés során a különböző alkotók felhalmozódása nyilvánvaló károkat okozott a felső talajrétegekben, bizonyított, hogy ezek a talajok kultiválhatók egy viszonylag egyszerű kezelés után (Shayegan, Sanai, 1980).

- Cukrokkal keverve bioetanol gyártás

A cukorgyáraknak új lehetőséget teremtett - alkalmazkodva az új piaci körülményekhez - , hogy a működés optimalizálása érdekében felhasználják a gyártás során keletkező melléktermékeket, és kombináltan gyártanak cukrot és etanolt egyszerre (Krajnc et al., 2007).

- Hidrogén előállításra

Az alacsony pH-jú etanol fermentáció használható szennyvízkezelésre és biohidrogén gyártásra savas cukoripari szennyvíz esetén 9,6 literes hasznos térfogatú folyamatos kevertetett tankreaktorban (CSTR) anaerob kevert mikrobakultúrák alkalmazásával. A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a CSTR rendszernek jó volt a működési stabilitása és a mikrobaaktivitása, melynek eredményeként magas volt a szubsztrát átalakítási arány és a hidrogén termelő képesség (Zhu et al. 2013).

1.1.4. Tisztítási módszerek

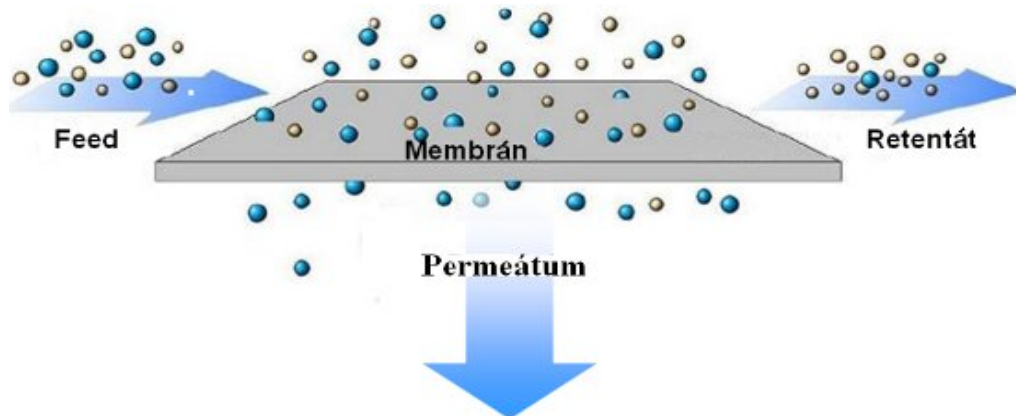
Biológiai szennyvíztisztítási módszerek alkalmazhatók leghatékonyabban a szennyvíz tisztítására, típusai:

1. Tavas, természetes lebomlás útján
 - ❖ aerob
 - ❖ fakultatív
 - ❖ anaerob
 - ❖ levegőztetett
2. Tavas tisztítás hagyományos eleveniszapos technológiával kombinálva
 - aerob
 - anaerob
 - kombinált

Magyarországon anaerob és kombinált aerob/anaerob rendszert nem alkalmaznak, mert az anaerob lebontás lassú és a szennyvíz jelentős mennyisége nagyméretű reaktort igényelne. Léteznek olyan nagy térfogati produktivitású intenzív anaerob reaktorok, kisebb méretű reaktorban is kezelhető lenne a szennyvíz, ezek hátránya, hogy elég drágák. Ezen tisztítási eljárások folyamán a gyárakban általában nem bomlik le a szennyvíz határérték alá. A többlet szennyvíz leengedése napjainkban egyedi engedély alapján, hígító víz hozzávezetésével történik, melynek alkalmazását szigorú törvények szabályozzák, így az alternatív technológiák keresése az érintett gyáraknak kulcsfontosságú (Babcsány, Nyári, 2005).

1.2. Membránszeparáció

A membrán lényegében egy permszelektív - nem feltétlenül szilárd - gát két fázis között. Latin eredetű szó, melynek jelentése hártya, héj. A permszelektivitás jelentése, hogy a membrán egyszerre permeábilis és szelektív, vagyis a szűrendő oldat bizonyos komponensei számára átjárható, a többit pedig visszatartja. Az áthaladó komponensek összességét permeátumnak (permeátnak), míg a visszamaradó komponensek összességét retentátumnak (retentátnak), de magyarul legtöbb esetben egyszerűen sűrítménynek hívják. A szeparáció célterméke változó, a folyamat céljától függően változik. Például ha koncentrátum előállítás a cél, ez esetben a céltermék a retentát, ezzel szemben szennyvíztisztításnál pedig a permeát (Cséfalvay, Mika, 2008).



2. ábra: Membránszeparáció

Forrás: <http://www.beilstein-journals.org>

Az ipari definíció szerint a membrán egy olyan technológiai válaszfal, amely szelektív áteresztőképessége miatt a kezelendő anyagok alkotóinak szétválasztását az esetek többségében kémiai átalakulás nélkül teszi lehetővé.

A membrán szeparációs műveletek alapelve, hogy a szétválasztandó folyadékelegyet a membrán egyik oldalára tápláljuk be, majd kémiai potenciálkülönbséget hozunk létre a membránon keresztül, és e hajtóerő hatására az elegy bizonyos komponensei képesek keresztülhaladni a membránon és a permeát, vagyis szűrlet oldalra kerülnek. Létezik nyomás-, koncentráció-, elektrokémiai potenciál- és hőmérsékletkülönbség által létrehozott membrán szeparációs művelet attól függően, hogy a kémiai potenciál melyik összetevője meghatározó szerepű a folyamatban (Cséfalvay, Mika, 2008).

Az elterjedten használt membránszeparációs műveleteket, és a velük elválasztható részecskék típusait az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat Membránszeparációs műveletek alkalmazása,
és a velük kiszűrhető részecskék

Forrás: Fonyó, Fábry (2004),

Cséfalvay, Mika (2008)

Műveletek	Kiszűrhető részecskék illetve alkalmazási terület
Mikroszűrés MF	Keményítő, pigmentek baktériumok, kiszűrésére; steril szűrés
Ultraszűrés UF	Makromolekulák, kolloidok, vírusok, proteinek
Nanoszűrés NF	Nagyobb molekulák, cukrok, kétértékű ionok; sűrítés, betöményítés
Fordított ozmózis v. Reverz ozmózis RO	Egyértékű ionok, (tengervízből ivóvíz) Sók elválasztása oldatban
Dialízis	Sók és kisméretű molekulák elválasztása makromolekuláktól
Elektrolízis ED	Ionos oldatok sómentesítése
Gőzpermeáció GP	gőz komponenseinek elválasztása
Gázszeperáció GS	gázelegyek elválasztása
Pervaporáció PV	azeotróp elegyek szétválasztása
Membránsztiláció MD	vizes oldatok sómentesítése
Folyadékmembránon alapuló eljárások	fémionok szelektív eltávolítása, gázszeperáció

1.2.1. Mikroszűrés

Pórusméret:	0,05-10 μm
Visszatartott egységek	baktérium, élesztők, keményítő, pigmentek (mólsúly>1000)
Nyomáskülönbség Δp_{TM}	1-3 bar
Alkalmazás	víz tisztítás, sterilizálás, emulziók szétválasztása

A mikroszűrés során szitahatás érvényesül, így lényegében mechanikai leválasztás történik, ahol a pórusméret a meghatározó szeparációs tényező.

A mikroszűréssel ellentétben az ultraszűrés egy olyan anyagátadási művelet, ahol a nyomáskülönbség mellett más paraméterek is befolyásolják az anyagátadás sebességét. Ultraszűrés esetén az a tiszta oldószerekkel mért értékek mindig nagyobbak, mint az oldatok térfogatáram-értéke, és az áteresztett térfogatáram független lehet az alkalmazott nyomáskülönbségtől, ezért más mechanizmusok hatását is fel kell tételeznünk. Az ultraszűrő membrán képes kiszűrni a szubmikron méretű kolloid részecskéket, továbbá mikroorganizmusokat, iszapot és a nagy molekulatömegű vegyületeket, pl. vírusokat és fehérjéket is. Ultraszűrésnél a membránok pórusméretének jellemzésére a vágási értéket (cut off) alkalmazzák, amely az a globuláris fehérje móltömeg értéke, amelyet a membrán az anyagtranszport során 90%-ban visszatart ($R=0,90$), a jellemző tartomány 1-200 kD között van. A pórusméret megadható nm-ben vagy μm -ben is (Fonyó, Fábry, 2004).

1.3. A membránszűrés alkalmazásának tartománya

Az 1. táblázatban sorba szedett műveletek folyadékok, emulziók, szuszpenziók, kolloid oldatok elválasztására alkalmasak. Ezen eljárások nagy előnye, hogy a folyamat során a membrán idézójelben véve „öntisztuló”, azaz a koncentráció áramlása a visszatartott részecskéket a folyamat során lesodorja a membrán felszínéről, így fizikailag is tisztíthatja a membránt. Ezzel megakadályozza a membrán pórusainak idő előtti elzáródását. Továbbá fontos megjegyezni, hogy a folyamatra kis energia költség és a pontos elválasztás jellemző, ami komoly előny más eljárásokkal összehasonlítva (Cséfalvay, Mika, 2008).

1.4. A membrán szeparáció módjai

1.4.1. Statikus (*dead end*)

E szűrés esetén a szűrendő anyag merőlegesen jut a membránra. A hajtóerő hatására a szűrendő anyag komponenseinek egy része átjut a membránon, és a permeátba kerül, míg a nagyobb méretű molekulák, melyek nem férnek át a membrán pórusain, visszamaradnak, és felhalmozódnak a membrán felszínén. Ennek hatására kialakul egy koncentráció-polarizációs réteg. A folyamat során a lerakódó réteg maga is egy különleges szűrőréteget képez, ami a membrán hatásfokát csökkenti (csökkenti a fluxust), de egyben növelheti is (pl. a visszatartást). Ennek az ellentétnek a magyarázata, hogy a koncentráció-polarizációs rétegben is megkötődhetnek bizonyos komponensek, ami növeli az elválasztás hatékonyságát, de ugyanakkor a felületen átáramlott szűrlet térfogata csökken (Cséfalvay, Mika, 2008).

1.4.2. Keresztáramú (*cross flow*)

Ha az elválasztandó folyadék a membrán felületével párhuzamos irányból érkezik, viszont a hajtóerő hatására a szűrendő komponensek merőlegesen haladnak át a membránon, akkor úgynevezett cross-flow (keresztáramú) eljárásról beszélünk. Mivel a szűrendő fluidum a membrán felületével párhuzamosan érkezik, ezért az áramlás a membrán felületére esetlegesen lerakódott komponenseket elsodorja, így csökkentve a koncentráció-polarizációt, és a membrán eltömődésének esélyét (Cséfalvay, Mika, 2008).

A legtöbb membrán szeparációs műveletben cross-flow szűrés történik. A szeparációs módok közül akkor használhatunk dead-end mikroszűrést, ha kevés a szűrendő fluidum szilárdanyag-tartalma, és az így kialakuló „lepény” ellenállása még nem csökkenti drasztikusan az áramlási sebességet, például ha baktériumok szűrése a cél. Ha az előbb említett feltételek nem állnak fenn, akkor keresztáramú szűrést célszerű alkalmazni (Fonyó, Fábry, 2004).

1.5. Membrán szeparáció ipari alkalmazásai

Mikroszűrés:

- ❖ Oldatok sterilizése hőközlés nélkül
- ❖ Oldatok szilárdanyag mentesítése

Ultraszűrés, nanoszűrés

- Elektroforetikus fémfestékek visszanyerése
- Olaj-víz emulziók kezelése
- Tejfehérje koncentráció (protein)
- Szennyvíztisztítás: KOI csökkentés

Reverz ozmózis

- ❖ Kazántápvíz sótalanítása
- ❖ Ivóvíz nitrátmentesítés
- ❖ Ultratiszta vizek előállítása

Elektrodialízis

- vízkeménység csökkentése (kationcserélő membrán)

Pervaporáció

- ❖ azeotróp elegyek bontása
- ❖ szerves oldószerek víztelenítése

Gázpermeáció

- Szuperkritikus extrakciónál alkalmazott CO₂ tisztítása
- Szerves oldószergőzők visszanyerése levegőből

Dialízis

- ❖ vesebetegség esetén

(Fonyó, Fábry, 2004; Cséfalvay, Mika, 2008)

1.6. Membránműveletekkel kapcsolatos alapfogalmak

Fluxus: a membránon egységnyi idő alatt áthaladó permeátum mennyisége a membrán felületére vonatkoztatva.

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

Sűrítési arány (VRR): a modelloldatok sűrítésénél használjuk ezt a mutatószámot.

A sűrítési arányt a következő egyenlettel fejeztük ki:

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

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

A membrán szelektivitását az adott komponensre a visszatartással ($R\%$) tudjuk kifejezni.

A *visszatartások* kiszámítása a következő képlettel történhet:

$$R\% = \left[1 - \frac{z}{z_0} \right] * 100 \quad (3)$$

Ahol z a permeátum koncentrációja, z_0 a kezdeti oldat koncentrációja.

1.7. Membránok nedvesíthetősége

A vízkezelésben használt hidrofíl membránokról elmondható, hogy általában kevésbé érzékenyek az eltömődésre. Ez annak tulajdonítható, hogy a membrán felületét hidratálják a vízmolekulák, ami megakadályozza, hogy a szűrendő anyag közvetlenül érintkezzen a membrán felületével. Valójában a hidrofíl membránoknak bizonyos funkcionális csoportjai magas polaritású membrán felszín hoznak létre, amelyek vonzzák poláris molekulákat, mint például a vizet. Ezzel szemben, a hidrofób membránok és a víz közötti gyenge elektrosztatikus kölcsönhatás önmagában nem elég ahhoz, hogy megtartsa a vízmolekulákat a membrán felületén, így nincs akadálya a makromolekuláknak, hogy a membrán felületén adszorbeálódjanak.

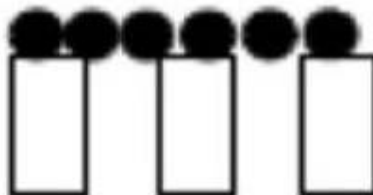
A kontaktszög a leggyakrabban használt paraméter a membrán hidrofilitás vagy hidrofóbitás megállapítására, minél magasabb a kontaktszög, annál nagyobb a hidrofóbitás. 90° -nál kisebb kontaktszög esetén a víz nyomáskülönbség alkalmazása nélkül is bejut a pórusokba. Ha a kontaktszög nagyobb, mint 90° , akkor túlnyomásra van szükség a permeációhoz. Azonban a membrán felülete nem tökéletesen sima, se nem egyenletes molekuláris szinten. Ennek eredményeként egy kis időt vesz igénybe, hogy megnedvesítsük a pórusokat, még ha a kontaktszög kisebb is, mint 90° . Ugyanakkor, ha a kontaktszög nagyobb, mint 90° , a pórusok végül átnedvesednek a membrán felületén lévő hibák és a pórusokban történő vízgőz lecsapódás miatt. A membrán kontaktszöge függ a membrán anyagától, de ez széles körben változhat a kémiai adalékanyagok, oldószerek, gyártási eljárás, felületi érdesség, stb sajátosságai miatt is (<http://onlinembr.info/Principles/ContactAngle.htm>).

1.8. Eltömődés

Az eltömődés jól ismert a kritikus problémák között, amelyek korlátozták a membránok szélesebb körű alkalmazását folyadék elválasztási folyamatokban. Jobb megértése érdekében szükség van az eltömődött réteg kialakulásának vizsgálatára, és hogy javítsuk a meglévő tisztítási technikákat (Sanderson et al., 2002). A membráneltömődés a membránszeparációs víz- és szennyvíztisztítási eljárások egyik legnagyobb korlátja. A membrán eltömődésnek négy fajtája létezik.

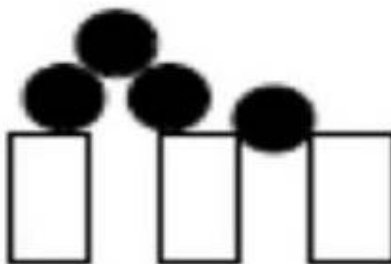
1.8.1. A membrán eltömődésnek négy fajtája

- Teljes pórusos eltömődés, ahol a visszatartott részecskék teljesen eltömik a membrán pórusait, így a permeátum térfogatárama drasztikusan lecsökken, vagy meg is áll, így az elválasztás nem folytatható tovább, a membrán tisztításra szorul.



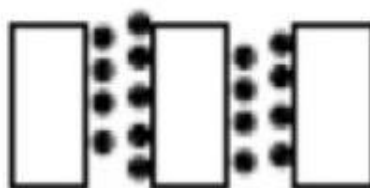
3. ábra: Teljes pórusos eltömődés

- Standard pórusos eltömődés, ahol a visszatartott részecskék mérete nagyobb, így egyes részecskék beleülnek a pórusokba, de a szűrés némi fluxus csökkenés mellett folytatható.



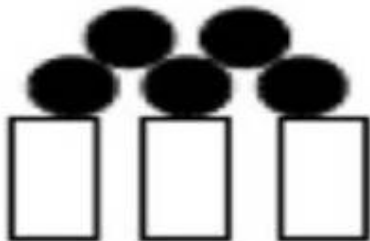
4. ábra: Standard pórusos eltömődés

- Pórusok közötti eltömődés, amely lényegében a mélységi szűrés elvét követi, vagyis a kisméretű részecskék bejutnak a membrán pórusaiba, és ott irreverzibilisen megkötődnek. A folyamat során a fluxus ebben az esetben is jelentősen lecsökken, és a membrán cserére szorul.



5. ábra: Pórusok közötti eltömődés

- Iszaplepény szűrés, ahol a jellemzően nagyobb méretű részecskék a membrán felületén laza réteget, vagyis iszaplepenyt képeznek. Ez a permeátum térfogatáramát csökkenti, viszont az elválasztás hatékonyságát növelni is képes, mivel a membrán felületén egy második szűrőréteget képez, ahol bizonyos komponensek képesek megkötődni.



6. ábra: Iszaplepeny szűrés

A fent bemutatott eltömődési mechanizmusokra vonatkozó szűrési törvények az 2. táblázatban láthatóak.

2. táblázat: Modellezésnél használt szűrési törvények

Forrás: Hu, Scott (2008)

Kiss et al., (2013)

Eltömődési mechanizmus	Szűrési törvény	Állandó nyomású szűrés $J_0 A = \text{const.}$
Teljes pórusos eltömődés	$J = J_0 e^{-k_b t}$ (4)	$\ln J = \ln J_0 - k_b \cdot t$ (8)
Standard pórusos eltömődés	$J = J_0 (1 + \frac{1}{2} K_s (A \cdot J_0)^{0.5} \cdot t)^{-2}$ (5)	$\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + k_s \cdot t$ (9) $k_s = 0.5 K_s A^{0.5}$
Pórusok közötti eltömődés	$J = J_0 \cdot (1 + K_i \cdot A \cdot J_0 \cdot t)^{-1}$ (6)	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + k_i \cdot t$ (10) $k_i = K_i A$
Iszaplepleny szűrés	$J = J_0 (1 + 2 K_c (A \cdot J_0)^2 \cdot t)^{-0.5}$ (7)	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_c \cdot t$ (11) $k_c = 2 K_c A^2$

Az egyenletekben (4-11), J a fluxus, J_0 a kezdeti fluxus, a különböző k értékek az eltömődési együtthatók, és az A pedig egy konstans.

Megállapítást nyert, hogy azon keresztáramú szűréseknél, ahol kolloidok vagy makromolekulák vannak jelen, az elsődleges membrán felszínén egy úgynevezett második membrán vagy gélréteg képződik (Hodúr et al., 2000).

Gélrétegből három típus létezik:

1. típusú gélréteg

A szűrésben résztvevő makromolekulákat a membrán felé haladó térfogatáram magával ragadja, ezek egy része átjuthat a membránon. A membránon átáramló oldószer miatt a szűrő berendezés falánál növekszik az oldat koncentrációja, amíg el nem éri a gélképződési koncentráció szintjét. Kellően nagy térfogatáram és kis anyagátadási tényező mellett a membrán felületén kialakult koncentráció eléri a határértéket, és az oldott anyag kiüledik a membránon.

2. típusú gélréteg

Ha egy kolloidális szuszpenziót szűrünk egy, a leválasztandó anyagok méreténél egy nagyságrenddel is nagyobb pórusméretű membránon keresztül, akkor a pórusok fölött egy kolloidréteg képződik. Ez olyan sűrű lehet, amely már visszatartja az oldott molekulák membránon keresztül történő áramlását.

3. típusú gélréteg

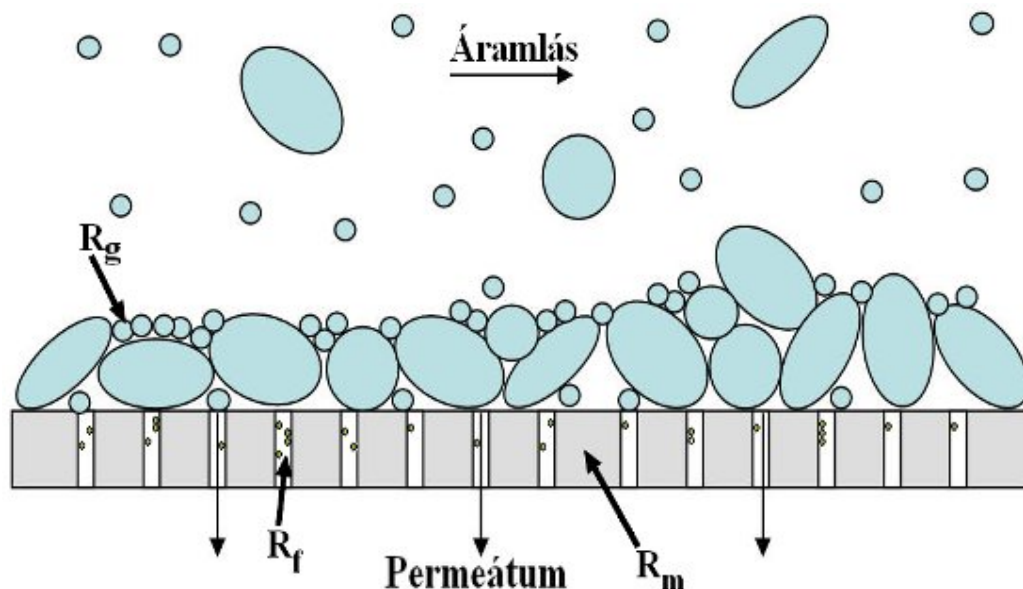
A 3. típusú gélréteg cross-flow szűréseknél ritkán alakul ki, mivel kialakulásának feltétele, hogy közel essen egymáshoz a leválasztandó komponens mérete és a membrán pórusmérete. A molekula bejuthat a membrán pórusaiba, de onnan nem tud kijutni, és nem képes átáramolni valamilyen interakciós hatás miatt. A permeátum térfogatáram-értéke az elfoglalt pórusok számának növekedésével fordított arányban csökken (Hodúr et al., 2000).

1.8.2. Szűrési ellenállások

A membrán eltömődésénél használatos fogalmak még a membrán ellenállások, avagy szűrési ellenállások (7. ábra). Ezeknek három típusát különböztetjük meg:

- ❖ a membrán saját ellenállása (R_m): amit a membrán kölcsönhatása okoz a szűrendő anyaggal
- ❖ a fouling, vagy eltömődési ellenállás (R_f): a szűrendő anyag azon apró részecskéi okozzák, melyek a pórusok közötti eltömődésért felelősek
- ❖ a gélréteg okozta ellenállás (R_g): a membrán felületén kialakuló koncentráció-polarizációs réteg okozza

Ezen három ellenállás összege adja a membrán teljes ellenállását (R_T).



7. ábra: Membránellenállások

Forrás: <http://onlinembr.info/Principles/DynamicMembrane.jpg>

A membrán modellszennyvíz fluxusain kívül megvizsgáltam a szűrések során kialakuló ellenállási értékeket is. Mivel az ultraszűrés egy nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárás igen nagy jelentősége van a szűrések során kialakuló eltömődéseknek, és az ezek által létrejött ellenállási értékeknek.

A szűrések végére kialakuló teljes ellenállás értékei (R_{Total}), a 12. egyenletnek megfelelően tiszta membrán saját ellenállásából (R_M), a pórusokban kialakuló eltömődési ellenállásból (R_F) és a membrán felületén kialakuló gél-réteg ellenállásból (R_G) tevődik össze.

$$R_{Total} = R_M + R_G + R_F \quad [1/m] \quad (12)$$

A membrán ellenállásokat a következő képletekkel számolhatjuk ki:

$$R_M = \frac{\Delta p}{J_v \eta_v} \quad [m^{-1}] \quad (13)$$

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

R_F a gélréteg nélküli vagy „eltömődési” ellenállás, amelyet a gélréteg eltávolítása után a desztillált vízre adott fluxusokból határozzuk meg, és ebből az összegből kivonjuk a membrán ellenállást.

$$R_F = \frac{\Delta p}{J_v \eta_v} - R_M \quad [m^{-1}] \quad (14)$$

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

A gélréteg ellenállását desztillált vízzel mérhetjük, és az arra kapott fluxusokból vagy a szűrés alatt beállt fluxusból kerül meghatározásra. Ehhez ki kell vonnunk a tiszta membrán ellenállását és a pórusokban kialakuló eltömődési ellenállást az összegből:

$$R_G = \frac{\Delta p}{J_v \eta_{szv}} - R_F - R_M \quad [m^{-1}] \quad (15)$$

Ahol J_v a desztillált víz fluxusa, η_{szv} a modelloldat viszkozitás [Pas], Δp pedig a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség.

(Kertész et al., 2011)

1.9. Eltömődés csökkentése

A membrán eltömődés megelőzése, vagy csökkentése céljából számos eljárást lehet alkalmazni, például a visszamosást, különböző detergensok adagolását, a betáplálási irány változtatását, pulzáló nyomás alkalmazását, megnövelt tangenciális térfogatáramot, ultrahangos kezelést, vibráltatott membránmodulokat, elektromágneses tér alkalmazását illetve a betáplált oldatba gázbuborékok diszpergálását. Az előzőek közül a változó polaritású elektromágneses tér ionos oldatok esetében-, a gázbuborékok pedig csak csöves konfigurációjú membránmodulok esetében volt hatékonyan alkalmazható. A felületaktív anyagok-, illetve a savas vagy lúgos tisztítás pedig sok esetben a membránszerkezetet károsította és környezetszennyező folyékony hulladék keletkezésével jár (Chen et al., 2006).

Az eltömődés elméletileg a membrán alapanyagának megválasztásával, elsősorban annak hidrofób vagy hidrofil jellegével is csökkenthető lenne, azonban valós mátrixokban - mint például a szennyvíz - az eltömődést okozó komponensek kémiai szerkezet és tulajdonságai eltérőek (Chen et al., 2006).

1.10. Eltömődés csökkentése ózonnal

Az ózon az egyik legerősebb oxidálószer ezért számos reakcióra képes mind szerves, mind szervetlen anyagokkal. Egyrészt az ózon maga közvetlen reakcióban és az ózonozás során képződött hidroxil-gyökök által közvetett reakcióban. Az ózon (O_3) egy gáz halmazállapotú, három oxigénatomból álló instabil molekula, mely az egyik legerősebb fertőtlenítő, és oxidáló anyag. Fertőtlenítő hatása jóval nagyobb a klórénál, mivel az ózon, ha kapcsolatba kerül bármiféle mikroorganizmussal, szerves anyagokkal, és kellemetlen szagot okozó illékony anyagokkal, akkor teljesen oxidálja azokat. Az ózonnal történő fertőtlenítés olyan eredményes, hogy a mikroorganizmusok nem tudnak immunissá válni ellene, mint ami a hagyományos vegyszerekkel előfordulhat, mivel az ózon károsítja a baktériumok sejthártyáját. Az ózonos fertőtlenítés vegyszermentes, környezetbarát módszer. A nagykoncentrációjú ózont ózongenerátorral állítják elő, ami a folyamat során oxigénné alakul, így semmilyen egészségre káros anyag nem marad vissza (<http://ozonclean.hu/ozon.html>).

Ózonos kezelést már széles körben használnak az ivóvíztermelésben szín, ízek és illatok eltávolítására.

Ugyanakkor az alkalmazása szennyvízkezelésben továbbra is meglehetősen korlátozott, de egyre szélesebb körben használják a fejlett víztisztító vagy szennyvízkezelő rendszerekben, ahol a nagy oxidációs képességet felhasználva képesek vagyunk kezelni az egyre aggasztóbb tápvíz minőséget vagy az igényt, hogy javítsuk a keletkező tisztított víz minőségét (Nguyen, Roddick, 2013).

Az ózonos kezelés és a membránszűrés összekapcsolása egy ígéretes lehetőséget jelenthet a membránszűrés hatékonyságának növelésére. A nanoszűrés és az ózonos előkezelés összekapcsolásával csökkenthető a szennyvíz KOI értéke gyógyszeripari szennyvizek esetén. Továbbá bizonyítást nyert, hogy a kisebb dózisu ózonos kezelések hatására kisebb mértékben tömődött el a membrán, és nagyobb fluxusok és szerves anyag visszatartás érhető el. Magasabb ózon dózisoknál viszont megkezdődik a mikroflokkulumok felbomlása, így csökken a fluxus és gyorsabban eltömődik el a membrán (Szép, 2013).

Hollow-fiber membránoknál az ózon és a mikroszűrés egyidejű alkalmazásával magasabb permeátum fluxusokat és jobb minőségű terméket sikerült elérni, maradék ózon jelenlétében még erősen zavaros víz esetén is (Mori et al., 1998).

Korábbi vizsgálatok szerint az ózonozás csökkenti a membrán eltömődést a mikro és ultraszűrésnél, mivel a membránon fennakadt részeket kisebb molekulatömegű anyagokra bontja. Azonban, (Zhu et al., 2009) szerint kerámia membránoknál az ózonos előkezelés rontott a membrán eltömődésén dead-end mikroszűrésnél (Nguyen, Roddick, 2013).

Más kutatók (Song et al. 2010) a Huangpu folyóból származó minták vizsgálatai során azt tapasztalták, hogy a szerves anyagok 2,0 - 7,0 kDa molekulatömegig nagyon jól eltávolíthatók megfelelő mennyiségű ózonnal. Az ózonos oxidáció biztosítja a szerves anyag makromolekuláinak lebontását (melyek felelősek a membrán eltömődésért) kis molekulájú szerves anyagokká. A tanulmány az eltömődött membrán vegyi tisztításáról szintén igazolja, hogy a membrán eltömődést a nagy molekulatömegű szerves anyagok okozzák (Song et al., 2010).

Az ózon hozzáadása csökkentheti szűrési ellenállást a szennyvíz szűrés során. Minél hosszabb az érintkezési idő, annál kisebb ellenállás értéke. Az ózon a nagy részecskéket elaprózza, így a részecskeméret-eloszlás szűkebb és egy kisebb tartományba esik 15 perces érintkezési idő alatt (Zhu et al., 2008).

2. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

2.1. Anyagok

A vizsgált szennyvíz a Zentai TE-TO Cukorgyár Rt. (Zenta, Szerbia) szennyvízgyűjtő medencéjéből származik. A szennyvíz kémiai oxigénigénye 10100 mg/dm^3 , pH-ja 4,25 volt. A kezelendő szennyvíz semlegesítése érdekében 300 cm^3 szennyvízhez $0,5 \text{ g Ca(OH)}_2$ -t adtam.

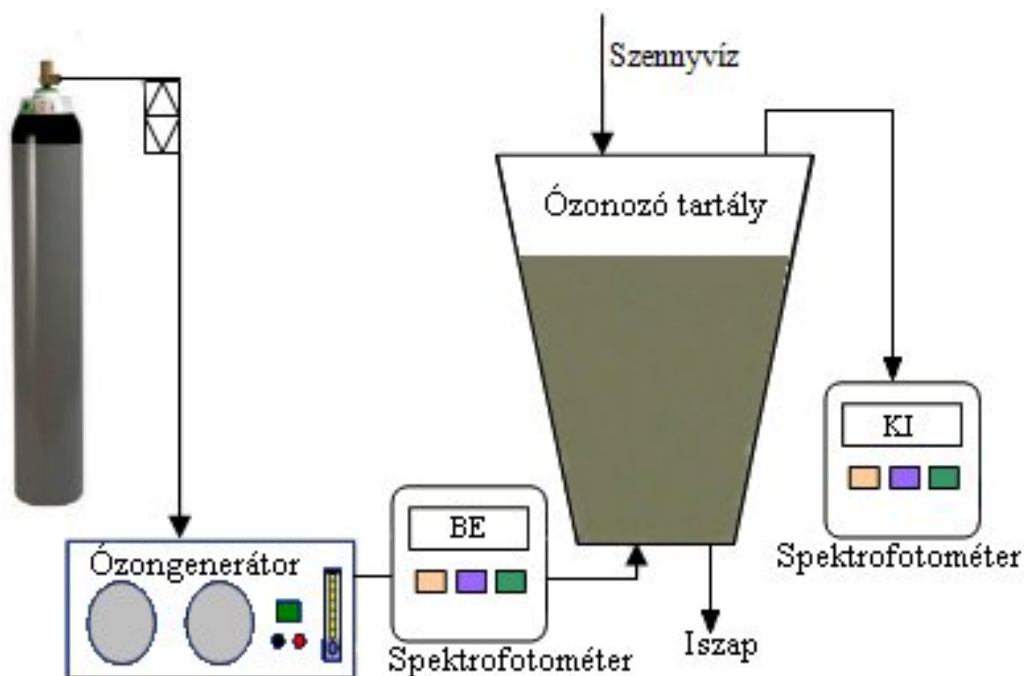


8. ábra: Zentai TE-TO Cukorgyár

Forrás: www.secerana-senta.com/kontakt

2.2. Ózongenerátor

A kísérletek során az ózonozás és a mikroszűrés szakaszosan történt. A szennyvíz kezeléséhez szükséges ózont oxigénből (Linde, 3.0) egy BMT 802X ózongenerátorral állítottam elő. Az ózontartalmú gázt 10 percig buborékolttam a 300 cm³ kezelendő oldaton. Mivel az ózongenerátor nem méri a termelt ózon mennyiségét, így ezt a bemenő és kimenő gáz ózonkoncentrációját egy UV spektrofotométerrel (WPA Biowave) 254 nm-en mértem. A gázáramlási sebesség 0,4 L min⁻¹ volt. Az elnyelt ózon mennyisége a 300 cm³ szennyvízben **981,28 mg/dm³**, illetve az oltott mésszel előkezelt esetben **1236,76 mg/dm³** volt.



9. ábra Ózonozás folyamatára

2.3. Membránszűrő berendezés

Méréseimhez az 10. ábrán látható fűthető laboratóriumi oldószerálló kevertetett ultraszűrő berendezést használtam (Solvent-resistant Stirred Ultrafiltration Cell, Millipore, USA).



10. ábra MEUF készülék

Forrás: <http://www.millipore.com/catalogue/module/C3260#0>

Készülék adatai: 316L rozsdamentes acél fedő- és alaplemez; boroszilikát üveghenger PTFE keverővel, fluoroelasztomer O-gyűrű; nylon nyomásálló cső, szilikon gumis szűrlet cső; HDPE tölcser. Maximum üzemi nyomás: 6,2 bar. A kísérletek során a túlnyomást nitrogéngázzal hoztuk létre.

2.4. Vizsgálati módszerek

A mérésekhez használt mikroszűrő membránok pórusméretei 0,1 μm , anyaga poliéterszulfon (SterlitechTM). A kör alakú membránok átmérője 76 mm, aktív membránszűrési felületük 45,24 cm^2 . Mikroszűréseink során 250 ml térfogatú szennyvizet szűrtem szobahőmérsékleten (25°C), keveréssel és keverés nélkül. Az alkalmazott nyomáskülönbség (Δp_{TM} a megfelelő hajtóerő biztosítására) a membrán két oldala között: 1 bar.

Folytattam kísérleteket 10 kDa-os ultraszűrő membránnal (UltracellTM PL Ultrafiltration Disc, Millipore, USA) is. Ennél a membránnál az elválasztást 3 bar nyomáson végeztem, mivel 1 bar nyomáson a desztillált víz fluxus gyakorlatilag 0 volt. A szűrletet egy táramérlegre helyezett petricsészében gyűjtöttem össze, a fluxust, illetve a szárazanyagtartalmat minden 5 gramm átjutása után mértem.

Méréseim során a modell-szennyvíz permeátumának térfogatáram sűrűségét, egységnyi membránfelületen egységnyi idő alatt átáramlott anyag mennyiségét, azaz a fluxusokat (J), $\text{dm}^3/(\text{m}^2\text{h})$ -ba számoltam át, és ezeket ábrázoltam az idő, térfogat vagy a sűrítési arány (VRR) függvényében.

A szűrési ellenállásokat a következő képletekkel számoltam:

- a membrán saját ellenállása: $R_M = \frac{\Delta p}{J_v \eta_v} \quad [\text{m}^{-1}] \quad (16)$

- az eltömődési ellenállás: $R_F = \frac{\Delta p}{J_v \eta_v} - R_M \quad [\text{m}^{-1}] \quad (17)$

- a gélréteg ellenállása: $R_G = \frac{\Delta p}{J_v \eta_{szv}} - R_F - R_M \quad [\text{m}^{-1}] \quad (18)$

- összes ellenállás: $R_{\text{Total}} = R_M + R_G + R_F \quad [1/\text{m}], \quad (19)$

ahol J_v a desztillált víz fluxusa, a gélréteg lemosása után mérhető, illetve az állandósult fluxusok, ebben a sorrendben, Δp a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség, η_v pedig a viszkozitás.

A *Brix-fok* mérése egy Atago gyártmányú PR-101α típusú mobil refraktométerrel történt.



11. ábra: Brix-mérő

A *vezetőképesség mérése* egy Consort C535 elektrokémiai multiméterrel történt. A készülék által használt mértékegység a siemens, mérési tartománya μS -tól S-ig terjed.



12. ábra: Vezetőképesség mérő

A *zavarosság mérése* a Hach cég által gyártott 2100N típusú laboratóriumi zavarosságmérővel történt, a zavarosságot NTU egységekben (nefelometriás zavarosság) mértem.



13. ábra: Zavarosságmérő

A *pH-t* a Consort C535 elektrokémiai multiméter üvegelektrodájával, illetve egy Testo pH mérővel mértem.

A *kémiai oxigénigény* meghatározása kálium-dikromátos módszerrel, standard KOI tesztsövekkel (Merck GmbH, Németország) történt, 2 óra roncsolást követő spektrofotometriás (Lovibond ChecIn) meghatározás után.



14. ábra: KOI roncsoló

A *viszkózitást* egy japán gyártmányú AND SV-10 vibrációs viszkoziméterrel mértem, viszkózitás értékekre a membránellenállások kiszámításánál volt szükségem.



15. ábra: Vibrációs viszkoziméter

A *flokkulálást* egy laboratóriumi FP4 Portable Jar test (VELP Scientifica) berendezéssel végeztem el. Az oltott mésszel előkezelt 400 cm^3 mintákat különböző idő- és fordulatszám programokon kevertettem, majd a keverés leállítása után 5 percig ülepítettem. Ezután megmértem a zavarosságokat, melyekből ismétlés nélküli kéttényezős varianciaanalízissel meghatároztam az optimális idő-fordulatszám paramétert, ahol a legalacsonyabb a zavarosság érték.



16. ábra: Flokkuláló berendezés

A membránok nedvesíthetőségét egy Dataphysics OCA 15EC készülékkel mértem. A mérés során azt vizsgáltam, hogy új száraz, új desztillált vízben előáztatott, illetve előkezelés nélküli és előkezelésen átesett szennyvizes szűrés után a membránokra cseppentett desztillált vízcsepp mekkora szöggel illeszkedik a membrán felületéhez.



17. ábra: Kontaktszög mérő berendezés

3. EREDMÉNYEK

3.1. Szennyvíz jellemzői, szűrhetősége

3.1.1. A szennyvíz kémiai tulajdonságai

A kísérletek során megvizsgáltam, hogy milyen a cukorgyári szennyvíz szűrhetősége, kémiai oxigénigénye, illetve a mikroszűrés során a KOI visszatartás a szennyvíz előkezelése nélkül.

Vizsgálataim során a következőket tapasztaltam:

- pH: 4,25
- Zavarosság: a szennyvíz színe barnásszürke volt, zavarossága jelentős, 410 NTU
- Kémiai oxigénigény: a kapott szennyvíz kezdeti KOI értéke nagyon magas volt, 10100 mg/dm³
- Vezetőképeség: 1,8 mS

3.1.2. Ca(OH)_2 adagolása, előülepítés

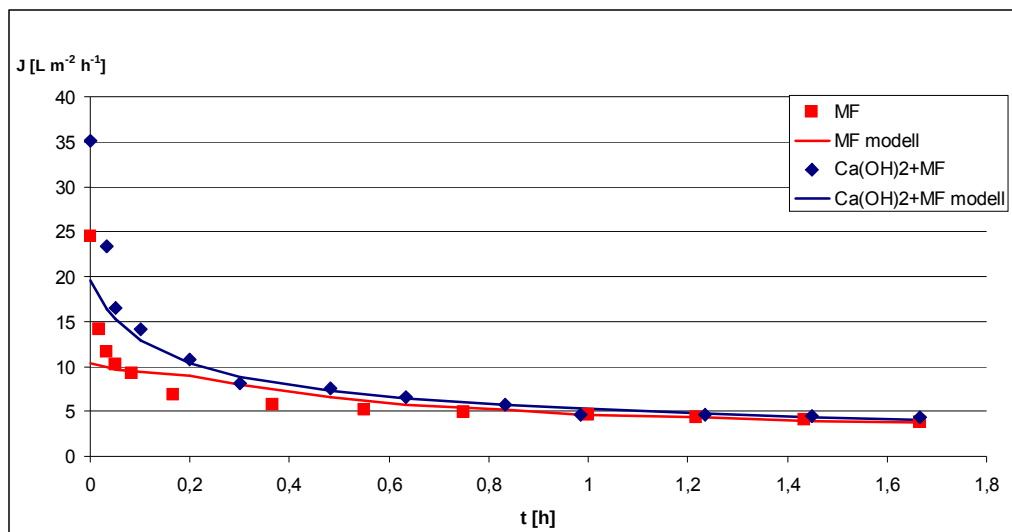
Kezdeti vizsgálataim eredménye után, mivel a szennyvíz pH-ja savas volt, ennek semlegesítésére Ca(OH)_2 -ot, vagyis oltott meszet adtam a mintához, majd ülepítettem a keletkező csapadékot, az előülepített minta pH-ja 7,56 lett. .

A szennyvíz zavarossága is növekedett, 506 NTU, illetve a vezetőképességet is növelte bizonyos mértékben (1,86 mS), mivel több ion került a rendszerbe az oltott mészs adagolás miatt.

A kémiai oxigénigényt megvizsgálva azt tapasztaltam, hogy a KOI értéke csökkenthető Ca(OH)_2 adagolással, értéke 10100 mg/dm³-ről 8000 mg/dm³-re csökkent.

3.1.3. A kezeletlen és a Ca(OH)_2 adagolás után előülepített szennyvíz szűrhetősége

Az előzetes vizsgálatok után a kapott kezelt és kezeletlen szennyvizek mikroszűrését végeztem el. A Ca(OH)_2 hozzáadása után gravitációs ülepítést alkalmaztam a szűrés hatékonyságának javítása érdekében. A kapott eredmények azt mutatják, hogy az oltott mésszel előkezelt szennyvízzel magasabb fluxusokat sikerült elérni, mint a kezelés nélküli szennyvízzel (18. ábra).

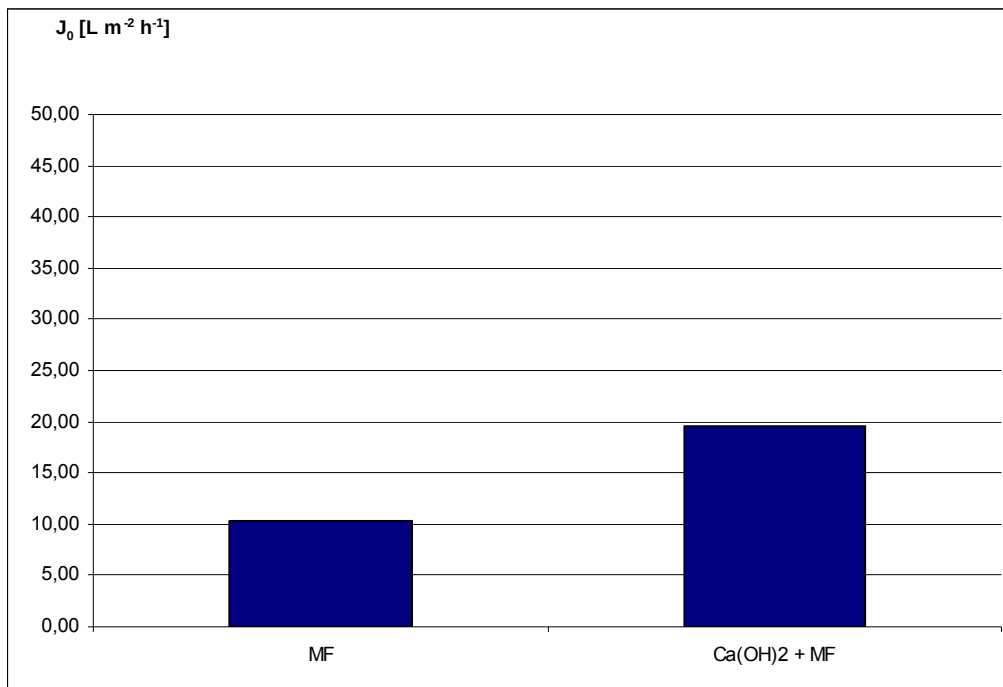


18. ábra: Kezeletlen és Ca(OH)_2 -dal kezelt szennyvíz szűrhetőségének összehasonlítása (MF – mikroszűrés)

A kapott fluxus-idő görbékre az alábbi függvényt illesztettem (Hu és Scott, 2008). A modellek tanulmányozása során azt tapasztaltam, hogy a szűrést legjobban az iszaplepeny szűrés írja le.

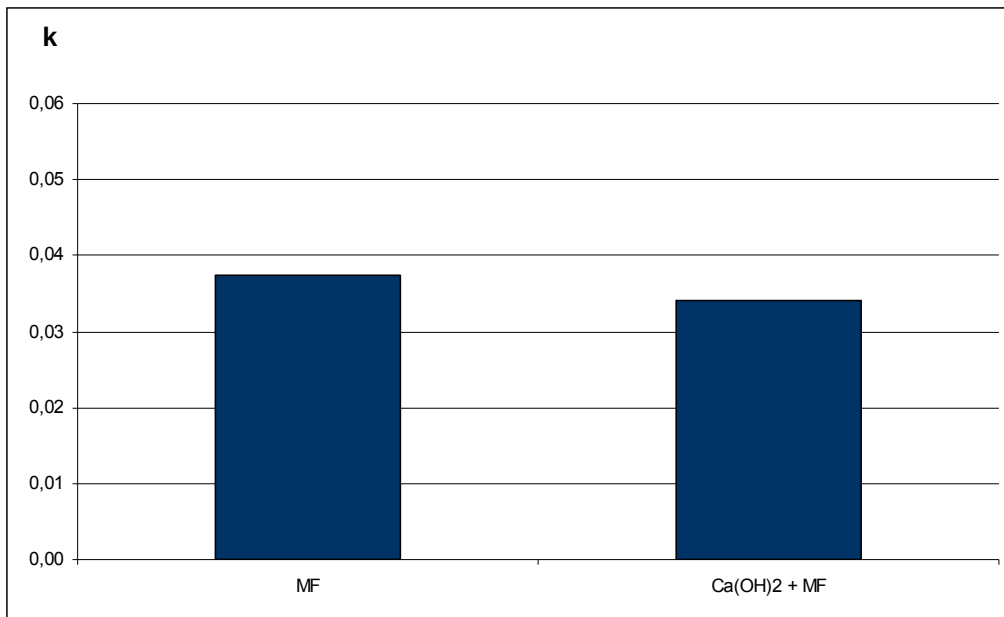
$$J = J_0 (1 + k \cdot J_0^2 \cdot t)^{-0,5} \quad (20)$$

Az illesztés eredményéből meghatároztam a kezdeti fluxusokat (J_0), és az eltömődési együtthatót (k) (19.-20. ábra).



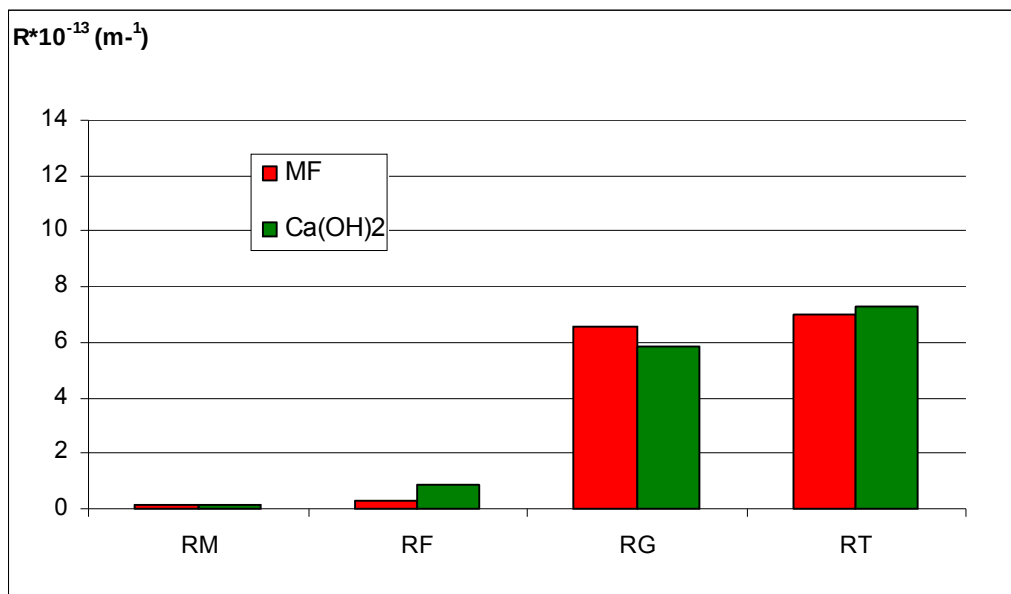
19. ábra: Kezdeti fluxusok: előkezelés nélküli, Ca(OH)_2 előkezeléses mikroszűrés

Az oltott mésszel kezelt minta szűrése esetén a kezdeti fluxusok jóval magasabbak, mint az előkezelés nélküli esetben. Erre az eltömődési együttható vizsgálata magyarázatot is ad, mivel az előkezelt szennyvíz szűrésénél kisebb az értéke.



20. ábra: Eltömődési együtthatók: kezeletlen, Ca(OH)₂ előkezelt mikroszűrés

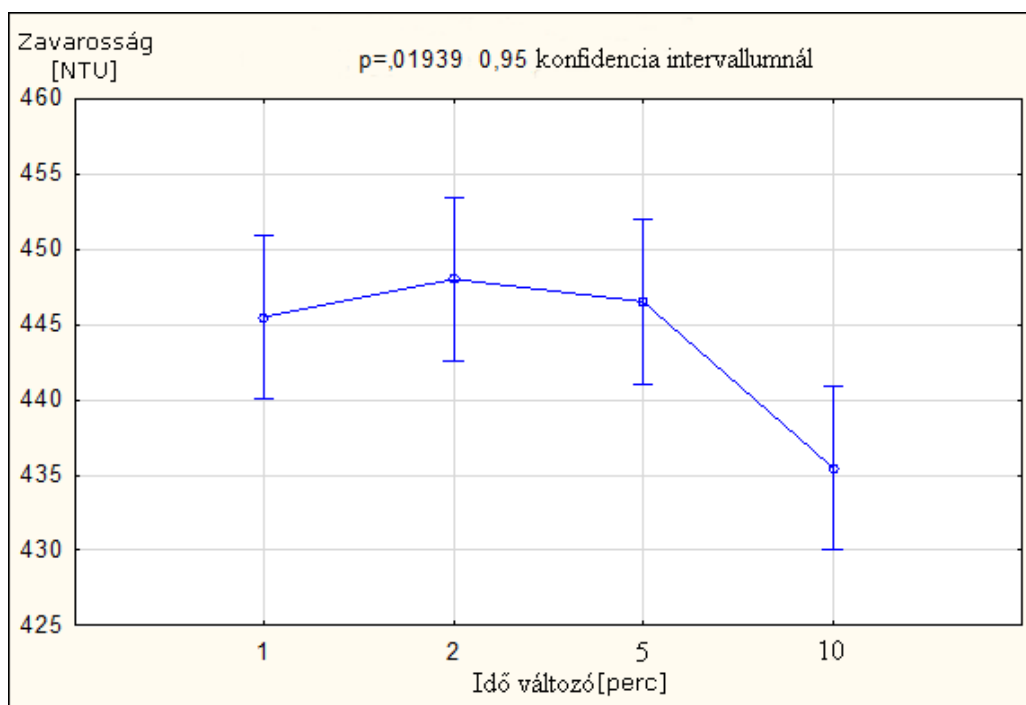
Az *szűrési ellenállásokat* is kiszámoltam, az eredmények a 21. ábrán láthatók. Az ábra alapján észrevehető, hogy a Ca(OH)₂ adagolása nagyobb eltömődési ellenállást (R_F) eredményez, de a gélréteg ellenállást (R_P) képes csökkenteni.



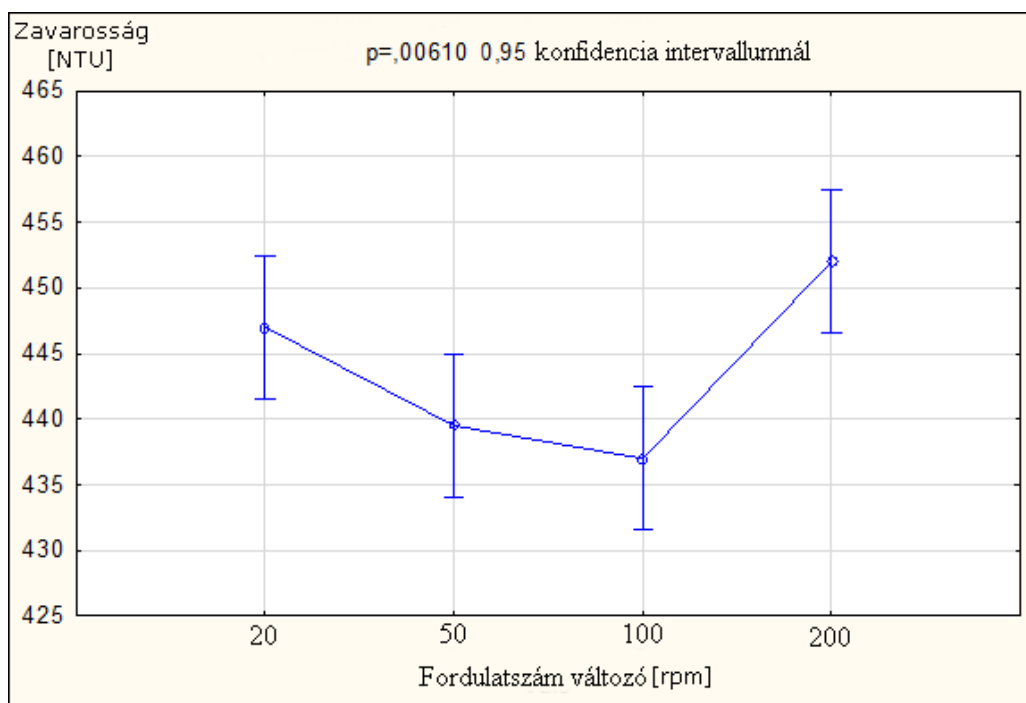
21. ábra: Kezeletlen és Ca(OH)₂-dal kezelt szennyvíz szűrési ellenállásai

3.1.4. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolás optimalizálására végzett kísérletek

Az előkísérletek után azt vizsgáltam, hogy mely flokkulálási beállításokkal csökkenthető legnagyobb mértékben a szennyvíz zavarossága. Az eljárás optimalizálására varianciaanalízist alkalmaztam, amely során a pH 7-7,5-ös értékre való beállításához szükséges $\text{Ca}(\text{OH})_2$ adagolás mellett vizsgáltam, hogy az eltelt idő és a kevertetés hogyan befolyásolja az oltott meszes előkezelés hatékonyságát. E célból négy különböző idő- és fordulatszám értéken flokkuláltam a szennyvíz mintákat, majd a zavarosság értékek függvényében kéttényezős varianciaanalízissel megvizsgáltam, hogy a beállított paraméterek befolyásolják-e szignifikánsan a zavarosság értékek változását. A kevertetés végén 5 percig ülepítettem a mintákat, ezután történt a zavarosság mérése.



22. ábra: Időtényező hatása a zavarosság értékekre



23. ábra: Fordulatszám hatása a zavarosság értékekre

A fenti (22 és 23) ábrákon a kapott p értékek alapján beigazolódtott, hogy mind az idő, mind a fordulatszám szignifikánsan befolyásolja a zavarosság értékek változását. A varianciaanalízis alapján később a 10 perc kevertetési időt és a 100 rpm fordulatszámot alkalmaztam, mivel ezekkel érhető el a legkisebb zavarosság.

3.2. Ózonos előkezelés hatása a szűrhetőségre

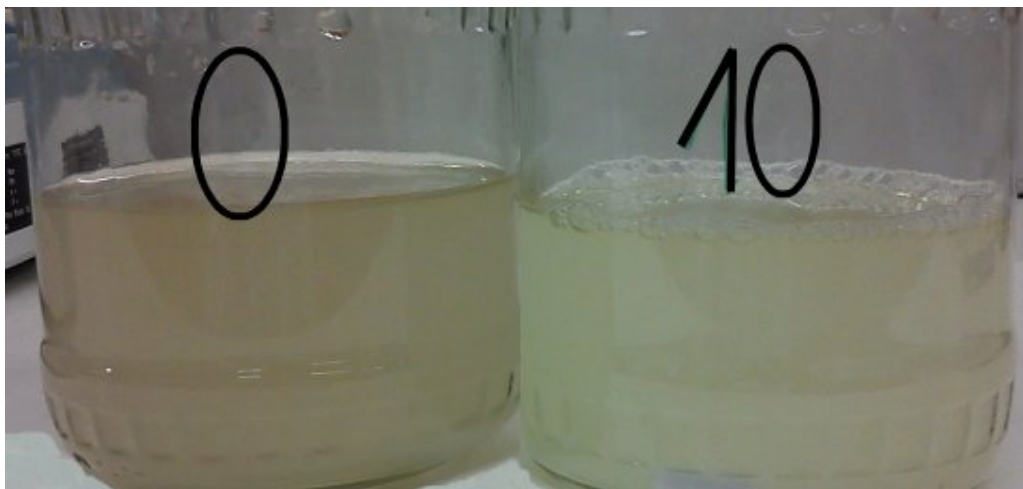
3.2.1. Előkísérletek

Az ózon rendkívüli oxidáló hatása révén képes eloxidálni a vízben lévő szerves anyagokat, így hatékonyan csökkenthető a kémiai oxigén igény. Jelen esetben a cukoripari szennyvízben lévő répatörmelék, és a répából kioldódó szerves anyagok hatékony csökkentése is elvégezhető vele. A szakirodalmak, illetve az előzetes vizsgálatok után 10 perces ózonos kezelést alkalmaztam a szennyvízen. Az ózon, mint erős oxidálószer, hatással volt a szennyvíz színére, kémiai oxigénigényére és az edény alján csapadék gyűlt össze (24. ábra).

A szennyvíz előkezelés utáni jellemzőit megvizsgálva a következőket tapasztaltam:

- pH kismértékben csökkent a kezelés után, pH 4,25-ről 4,05-re
- Kémiai oxigénigény kezeletlen szennyvízhez viszonyítva csökkent, 7780 mg/dm³-re, ami alacsonyabb, mint amit az oltott meszes kezeléssel elértem
- A zavarosság 410-ről 57 NTU-ra csökkent, ami jelentős változás

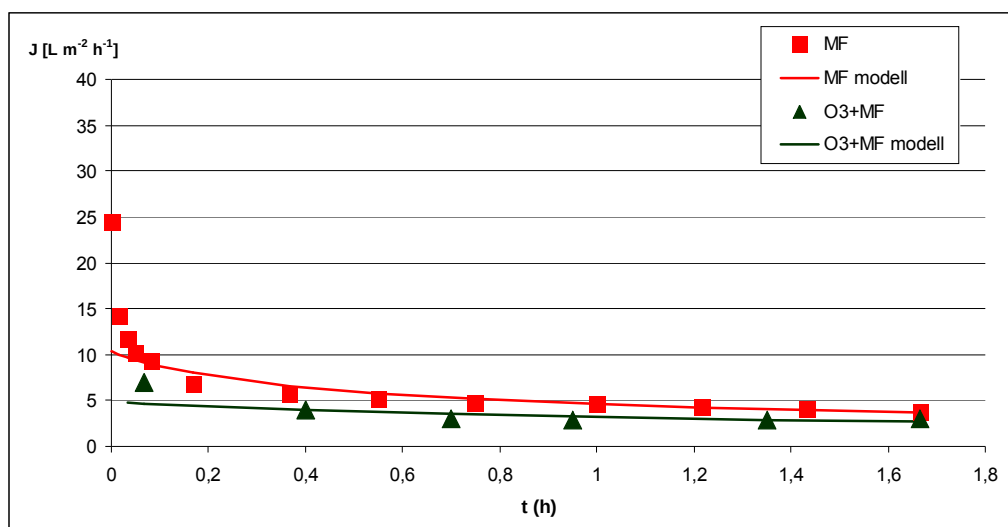
- A vezetőképesség szintén növekedett, 1,8 mS-ről 1,9 mS-re emelkedett, ami betudható annak, hogy az ózonozás során a szerves anyagokból szerves savak keletkeztek, melyek ionokra esnek szét, és növelik a vezetőképességet



24. ábra: Kezeletlen és a 10 perc ózonozással előkezelt szennyvíz színének eltérése

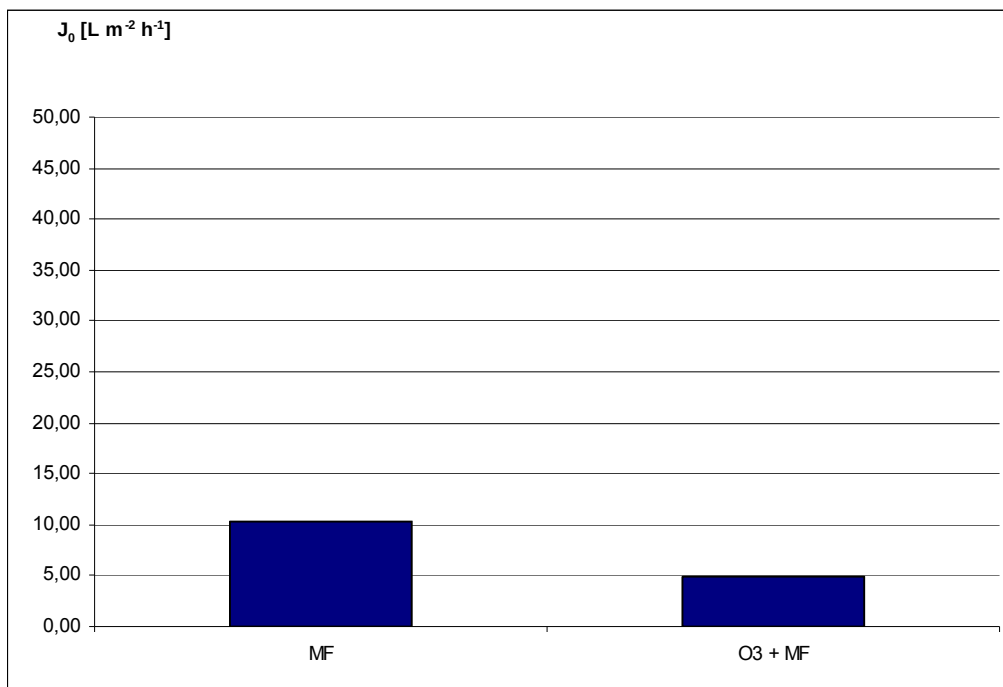
3.2.2. Az ózonnal előkezelt szennyvíz mikroszűrése

A mikroszűrés során azt tapasztaltam, hogy az ózonnal előkezelt szennyvíz fluxusa alacsonyabb, mint az előkezelés nélküli szennyvízé, vagyis az ózonozás önmagában való alkalmazása ennél a szennyvíznél nem célszerű. A kapott eredmények egyeznek a modellezett szűrés eredményeivel.



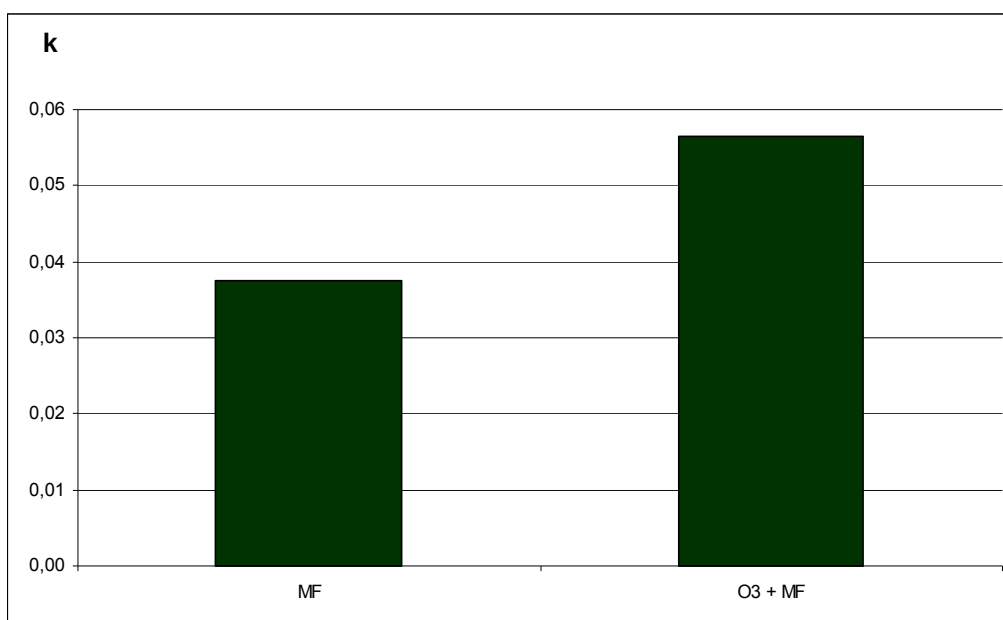
25. ábra: Kezeletlen és ózonnal kezelt szennyvíz szűrhetőségének összehasonlítása

A kezdeti fluxusok (26. ábra), mint azt a szűrhetőségek összehasonlításánál (25. ábra) is tapasztaltam, feleakkorák az előkezelés nélküli szűréshez viszonyítva.



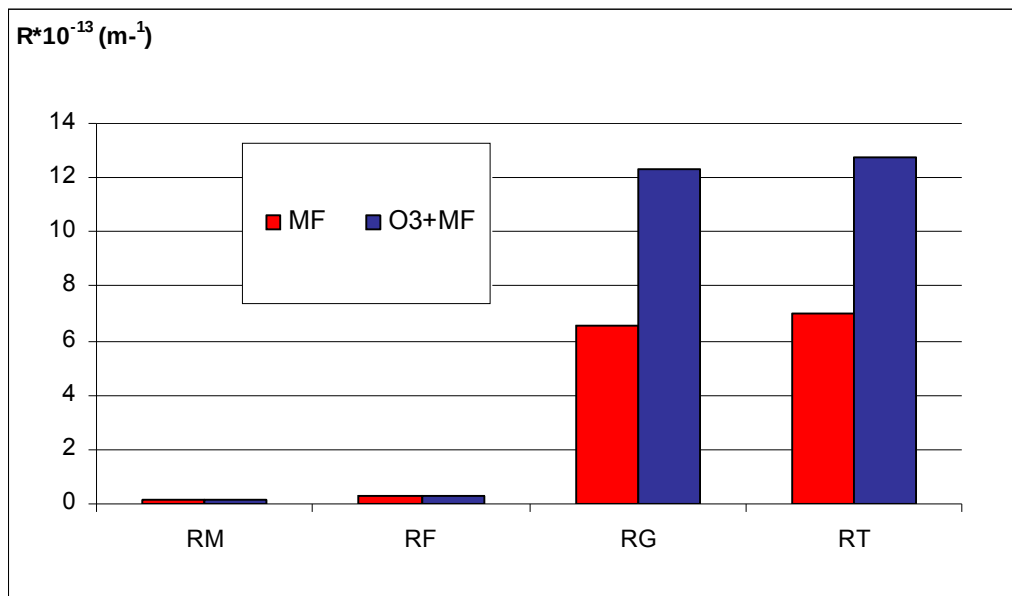
26. ábra: Kezdeti fluxusok: előkezelés nélküli, O₃ előkezeléses mikroszűrés

Az eltömődési együtthatókat (27. ábra) összehasonlítva is látható, hogy az ózonos előkezelés után értéke jóval magasabb, így nem meglepő, hogy alacsonyabb fluxusokat mértem.



27. ábra: Eltömődési együtthatók: kezeletlen, O₃ előkezelt mikroszűrés

A szűrési ellenállásokat megvizsgálva a membrán saját ellenállását és az eltömődés okozta ellenállást nem befolyásolta jelentősen az előkezelés, de mint az a 28. ábrán látható, majdnem a duplájára növelte a gélréteg okozta ellenállást, ez lehet a magyarázata a kapott alacsony fluxus értékeknek.



28. ábra: Kezeletlen és ózonnal kezelt szennyvíz szűrési ellenállásai

3.2.3. Az optimális Ca(OH)_2 adagolással előkezelt szennyvíz ózonozása

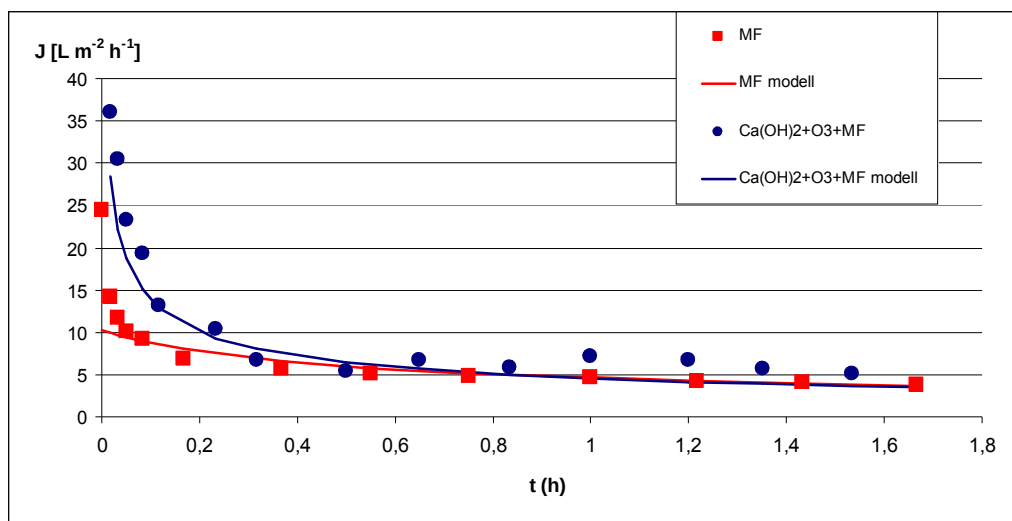
A külön-külön elvégzett ózonos és oltott meszes kísérletek után a következő lépés az volt, hogy mindkét előkezelést alkalmazom a szennyvízmintán, amit az is indokolt, hogy a szakirodalmim alapján az ózon hatékonyabban működik lúgos tartományban, mint savas közegben. E célból a szennyvíz 300 cm^3 részletét oltott mésszel pH 7,5-re beállítottam, majd a szennyvizet betöltöttem az ózonozó tartályba, és 10 percig ózontartalmú gázt buborékolattam át rajta.

Az ózonozás utáni jellemzők vizsgálata során legelső tapasztalatom az volt, hogy a beállított pH 7,5-höz képest csökkent a szennyvíz pH-ja 7,26-ra. Ennek az oka valószínűleg az, hogy az ózonozás során szerves savak is keletkeznek, és ennek van pH befolyásoló hatása.

A minta zavarossága a kezeletlen és az oltott mésszel előkezelt mintához hasonlítva jelentősen csökkent, értéke 208 NTU, ami viszont meg sem közelíti az önmagában ózonozással elért 57 NTU-t. Szárazanyag tartalomban és vezetőképességben jelentős változást nem tapasztaltam, az előbbi értéke 0,8%, utóbbi pedig 1,98 mS értéket mutatott.

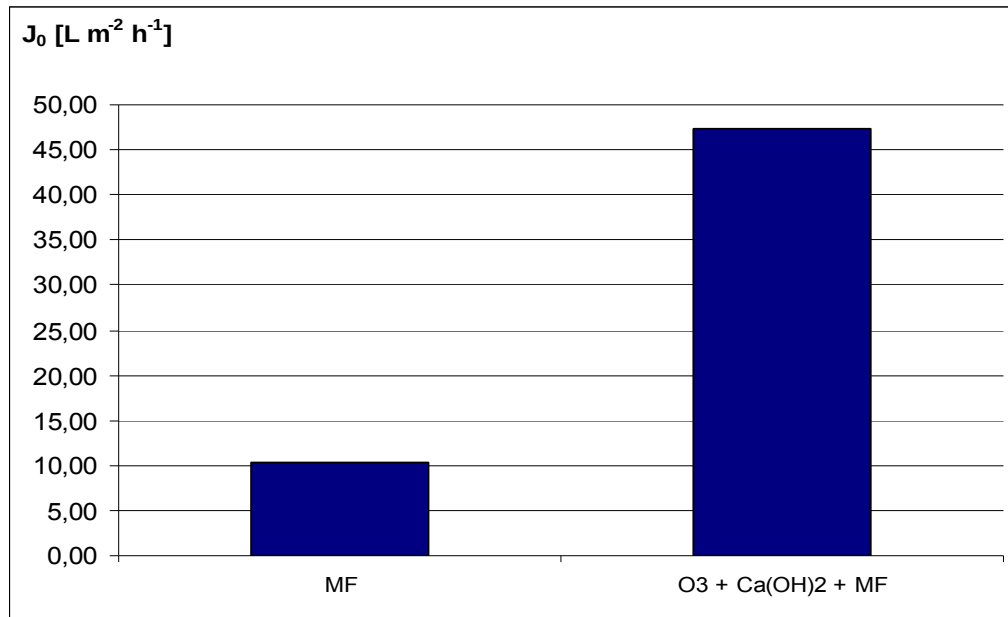
A kombinált kezelés utáni KOI alacsonyabb volt (7420 mg/dm^3), mint az eddigi előkezelések során mért értékek, az eredményekből látható, hogy a kombinált kezelések hatására csökkenthető a szennyvíz kémiai oxigénigénye. Ezért ha célunk pusztán a kémiai oxigénigény csökkentése, azt ezzel a kombinált eljárással érhetjük el leghatékonyabban.

A szűrhetőséget megvizsgálva (29. ábra) a legnagyobb fluxusokat és legnagyobb sűrítési arányt az ózonnal és Ca(OH)_2 -dal előkezelt szennyvíz szűrése során tapasztaltam. Mint az ábrán látható, a csak ózonnal előkezelt mérés eredményezte a legkisebb fluxusokat a gélréteg ellenállás szignifikáns növekedése miatt. A Ca(OH)_2 adagolása önmagában is eredményez fluxus növekedést. Az értékeket összehasonlítva a kezeletlen szennyvízzel tisztán látszik, hogy a mért fluxusok mindegyike magasabb volt a kombinált eljárás esetében.

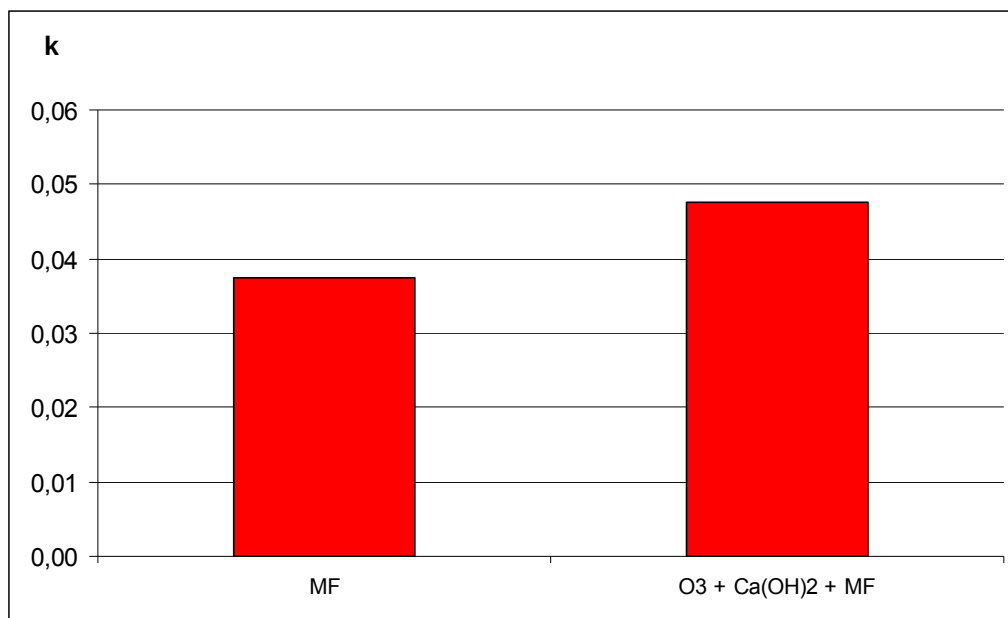


29. ábra: Kezeletlen és a kombinált kezelésen átesett szennyvíz szűrhetőségének összehasonlítása

A kezdeti fluxusokat, és az eltömődési együtthatót a 30.-31. ábrán mutatom be. A kapott eredmények pontosan tükrözik a permeátum fluxusoknál tapasztaltakat, vagyis kezdeti fluxusok között a legnagyobb értéket a kombinált eljárás mutatta, legnagyobb eltömődési együtthatója pedig az ózonos előkezelésnek volt (27. ábra). A Ca(OH)_2 -dal előkezelt szennyvíz eltömődési együtthatója a legkisebb, ezért fluxus növelő hatása itt is igazolódik (20. ábra).



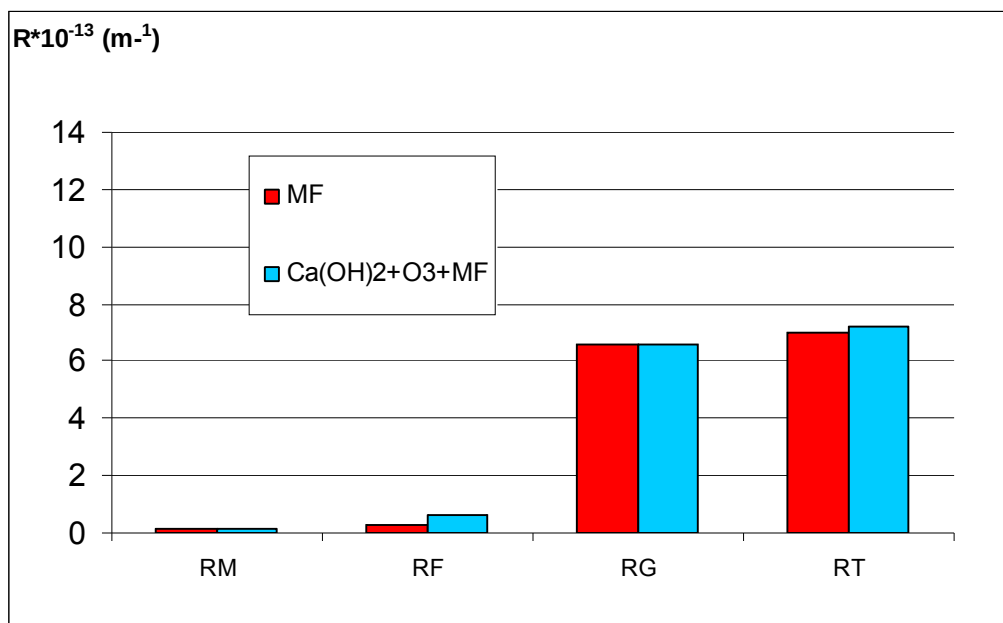
30. ábra: Kezdeti fluxusok: előkezelés nélküli, kombinált előkezeléses mikroszűrés



31. ábra: Eltömődési együtthatók: kezeletlen, kombináltan előkezelt mikroszűrés

A kombinált eljárás szűrési ellenállásait megvizsgálva (32. ábra), és összehasonlítva az eddigi eredményekkel azt tapasztaltam, hogy a membrán saját ellenállása (R_M) és a pórusokban fellépő eltömődés (R_F) nem volt jelentős, bár a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -os kezelés kismértékben növeli az eltömődési ellenállást mind magában, mind a kombinált eljárás során. Jelentős változást a csak ózonnal kezelt minták esetében a gélréteg ellenállás (R_G) növekedése képvisel (28. ábra), ugyanakkor a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -dal való előkezelés csökkent a gélréteg-ellenállást (21. ábra), így a kombinált kezelés során a két hatás kiegyenlíti egymást.

Összességében megállapítható, a kombinált kezelés során azonos szűrési ellenállások mellett magasabb fluxusok érhetőek el.



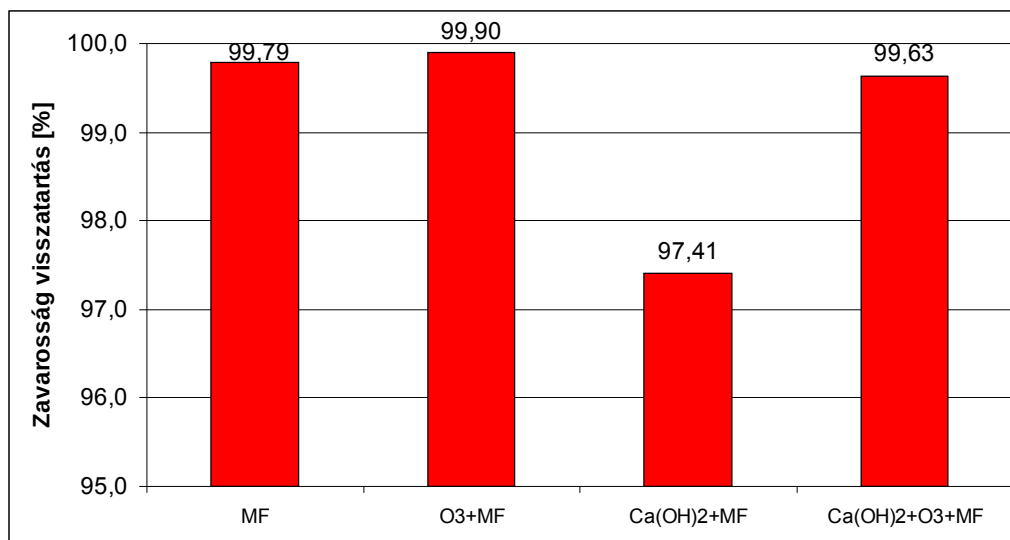
32. ábra: Kezeletlen és kombináltan kezelt szennyvíz szűrési ellenállásai

3.3. Különböző alkalmazott módszerek összehasonlítása a célkitűzések alapján

Az alkalmazott eljárások hatékonyságát a kezdeti szennyvíz, és az egyes eljárásokon átesett szennyvíz minták kiválasztott jellemzőinek az összehasonlításával állapíthatjuk meg.

3.3.1. Zavarosság visszatartások

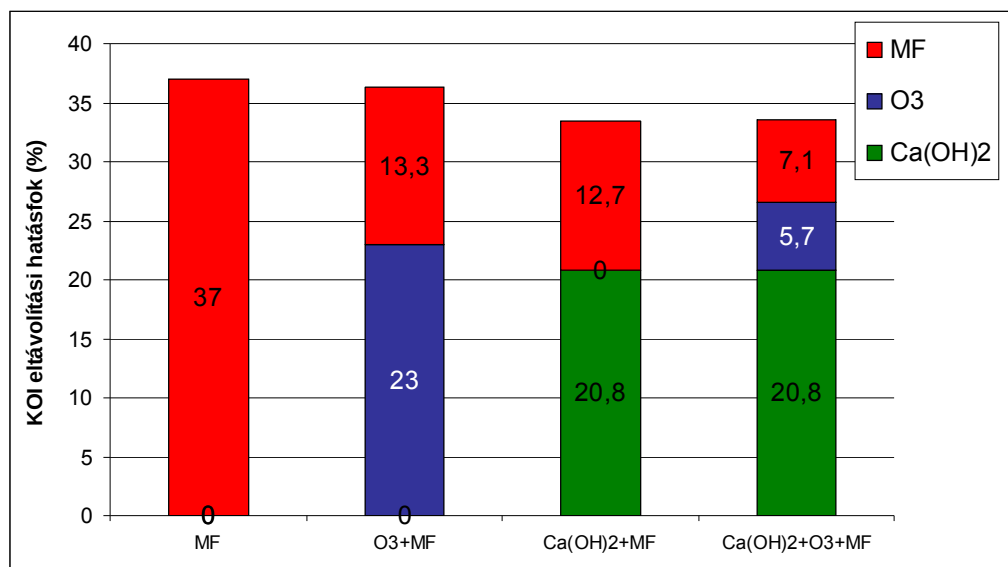
A kezeletlen szennyvíz zavarossága 410 NTU volt, melyet leghatékonyabban az ózonos előkezeléssel sikerült csökkenteni, mikroszűrés után a visszatartásokban is ez hozta a legmagasabb értéket, melyet az előkezelés nélküli minta követ. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a vízben várákosoknak megfelelően növelte a zavarosságot, a visszatartási értékek itt a legrosszabbak. A kombinált eljárásnál a visszatartás növekedés valószínűleg az ózon hatásának tudható be (33. ábra).



33. ábra: Zavarosság értékek összehasonlítása

3.3.2. KOI eltávolítási hatékonyság

Összehasonlítottam a kezdeti szennyvíz, a különböző eljárások során előkezelt szennyvíz, valamint a kezeletlen és előkezelt szennyvíz mikroszűrés utáni permeátumának KOI tartalmát, majd ez alapján számítottam ki a KOI eltávolítás hatásfokát. A kapott eredmények a 34. ábrán láthatók.

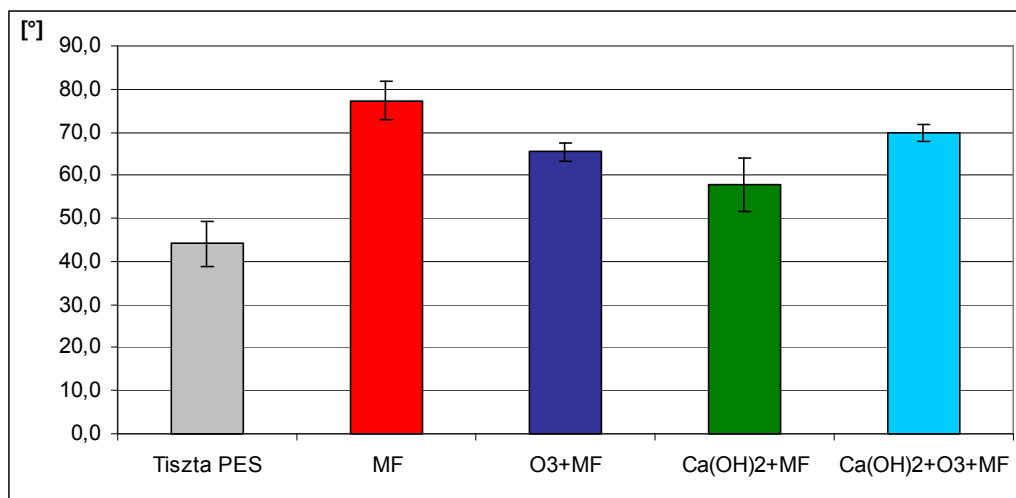


34. ábra: KOI visszatartások

Eredményeim alapján látható, hogy a szennyvíz kémiai oxigénigénye csökkenthető az előkezelések során, bár a mikroszűrést követően a nem előkezelt minta adta a legnagyobb visszatartásokat. Ezt valószínűleg az okozza, hogy az előkezelések során képződő vegyületek hatással vannak a membrán anyagára, és mivel azonos típusú membránt alkalmaztam az összes szűrés során, így a membrán és a szürendő oldat kölcsönhatása határozzák meg a végleges KOI visszatartást. Az előkezelt szennyvizek közül – mikroszűrés előtt – a legnagyobb KOI eltávolítási hatékonyságot a kombinált eljárásnál sikerült elérni, ezt követi az ózonos előkezelés, majd az oltott meszes kezelés eredménye.

3.4. Kontaktszög vizsgálat

Megvizsgáltam a felhasznált membránok kontaktszögeit (35. ábra) annak igazolására, hogy a különböző előkezelések során a membrán és az oldat közötti kölcsönhatások hogyan befolyásolják a szűrési tulajdonságokat és a visszatartást. Azt tapasztaltam, hogy a membrán kontaktszöge az előkezelés nélküli szűrés után a legnagyobb, így legkevésbé nedvesíthető az új membránhoz képest (kontroll). Az előkezelések során is nőtt a kontaktszög, de az eltérés mértéke kisebb, mint az előkezelés nélküli esetben.



35. ábra: Membránok kontaktszögei

A kontaktszög eredmények az eltömődési együtthatók változásával párhuzamosan változnak, ami azzal magyarázható, hogy az eltömődést okozó szerves vegyületek jelenléte csökkenti a membrán hidrofíl jellegét, azaz nedvesíthetőségét. Az a membrán, amelyik jobban eltömődött, valószínűleg az eltömődést okozó anyagok kémiai jellege miatt is kevésbé nedvesíthetővé válik.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleteim során a zentai cukorgyári szennyvíz ózonos előkezelését és mikroszűrését végeztem el, mely során célom volt a kémiai oxigénigény csökkentése és a zavarosságot okozó anyagok eltávolítása a membrán tulajdonságainak a számottevő rontása nélkül. Kísérleteim első sorozatában elvégeztem a szennyvíz mikroszűrését, hogy megtudjam milyen permeátum fluxusok érhetőek el, és hogy a vizsgált paraméterek mennyire csökkenthetők. Az itt mért adatok szolgáltak összehasonlítási alapként az ezt követő kísérletek eredményeihez. Ezután a szennyvíz előkezeléses kísérletek következtek, mely során pH beállítás és ózonos előkezelés után történt a szennyvíz mikroszűrése.

Eredményeim azt mutatták, hogy az adagolt Ca(OH)_2 és az ózonos kezelés hatására nagyobb fluxusok és nagyobb sűrítési arány érhető el a szennyvíz szűrése során. Különböző mérési paraméterek alkalmazása mellett a mérések igazolták, hogy Ca(OH)_2 hozzáadásával és ózonozással intenzifikálható a mikroszűrés művelete. A szűrési ellenállások alakulása, és a folyamatot leíró modellek alapján megállapítottam, hogy az iszaplepleny szűrés írja le legpontosabban az alkalmazott szeparációt. Az alkalmazott eljárásokkal a szennyvízben lévő zavarosságot okozó anyagok mennyisége is jelentősen csökkenthető, ennél a pontnál a kombinált eljárással szemben az ózonos előkezelés bizonyult leghatékonyabbnak. A KOI visszatartásokat megvizsgálva megállapítottam, hogy a szennyvíz kombinált kezelésével csökkenthető legnagyobb hatékonysággal a kémiai oxigénigény. A kísérletek végeztével a felhasznált membránok nedvesíthetőségét is megvizsgáltam kontaktszög mérésekkel, mely során azt tapasztaltam, hogy a kontaktszög a membrán eltömődési együtthatójával párhuzamosan változott, ami azzal magyarázható, hogy az eltömődést okozó szerves anyagok csökkentik a membrán nedvesíthetőségét, így végeredményben a folyamat során romlik a szerves anyagok visszatartásának hatékonysága is. Mivel a kombinált eljárás hatékonysága a várakozások alatti volt visszatartás szempontjából, ezért további vizsgálatok szükségesek az optimalizáláshoz.

IRODALOMJEGYZÉK

- Babcsány Ildikó, Nyári Eszter (2005) Útmutató az elérhető legjobb technika meghatározásához a cukorgyártás terén, Budapest
- Chen D., Weavers L.K., Walker H.W. Ultrasonic control of ceramic membrane fouling by particles: Effect of ultrasonic factors. *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006), 379-387.
- Cséfalvay Edit, Mika László Tamás (2008) Vegyipari Művelettan jegyzet ELTE Kémia intézet, Budapest 116-124
- Dilek F. B., Yetis U., Gökçay C. F., (2003) Water savings and sludge minimization in a beet-sugar factory through re-design of the wastewater treatment facility, *Journal of Cleaner Production* 11(3), pp. 327-331.
- Fonyó Zsolt, Fábry György (2004) Vegyipari művelettan alapismeretek NEMZETI TANKÖNYVKIADÓ ZRT. 980-1002
- Halász János, Hannus István, Kiricsi Imre, (2006) Kémiai technológia Szegedi Egyetem Kiadó JATEPress, Szeged 190-196
- Hodúr Cecília, Szabó Gábor, Rajkó Róbert (2000) Élelmiszeripari műveletek I. Szegedi Élelmiszeripari Főiskolai Kar, Szeged 57-64
- Hu B. and Scott K. (2008) Microfiltration of water in oil emulsions and evaluation of fouling mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 210-220.
- Kertész Szabolcs, László Zsuzsanna, Forgács Endre, Szabó Gábor, Hodúr Cecília (2011) Dairy wastewater purification by vibratory shear enhanced processing, *Desalination and Water Treatment* 195-201
- Kiss Zs. L., Kertész Sz., Beszédes S., Hodúr C., László Zs., Investigation of parameters affecting the ultrafiltration of oil-in-water emulsion wastewater, *Desalination and Water Treatment*. (2013) 1–7
- Krajnc D., Mele M., Glavič P. (2007) Improving the economic and environmental performances of the beet sugar industry in Slovenia: increasing fuel efficiency and using by-products for ethanol, *Journal of Cleaner Production* 15(13–14), pp. 1240-1252.
- Mori Y., Oota T., Hashino M., Takamura M., Fujii Y., (1998) Ozone-microfiltration system, *Desalination* 117 (1998) 211-218
- Nguyen S.T., Roddick F.A., (2013): Pre-treatments for removing colour from secondary effluent: Effectiveness and influence on membrane fouling in subsequent microfiltration, *Separation and Purification Technology* 313–320
- Sanderson R., Li J., Koen L.J., Lorenzen L. (2002): Ultrasonic time-domain reflectometry as a non-destructive instrumental visualization technique to monitor inorganic fouling

- and cleaning on reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science* 207 (2002) 105–117
- Shayegan, J., and Sanai, M., "Land Disposal of Wastewater from a Beet Sugar Factory and Its Effect on Soil." *Environ. Pollut. (GB), Series B: Chemical and Physical*, 1, 61 (1980). 26
- Song Y., Dong B., Gao N., Xia S. (2010): Huangpu River water treatment by microfiltration with ozone pretreatment, *Desalination* 250 (2010) 71–75
- Szép Angéla (2013) *Membránszűrés hatékonyságának javítása kombinált módszerek alkalmazásával ipari szennyvizek tisztítása során*, Szegedi Tudományegyetem, Szeged
- Zhu H., Wen X., Noguchi M., Li Y., (2009): Membrane fouling in the reclamation of secondary effluent with an ozone-membrane hybrid system, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 121–130.
- Zhu H. T., Wen X. H., Huang X., (2008): Pre-ozonation for dead-end microfiltration of the secondary effluent: suspended particles and membrane fouling, *Desalination* 231 (2008) 166–174
- Zhu Gefu, Liu Chaoxiang, Li Jianzheng, Ren Nanqi, Liu Lin, Huang Xu, (2013) Fermentative hydrogen production from beet sugar factory wastewater treatment in a continuous stirred tank reactor using anaerobic mixed consortia, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 143-150.
- http://technologia.chem.elte.hu/hu/korny_techn_lab/Szennyvizminosites.pdf (2012. 11. 25.)
- <http://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/figures/1860-5397-6-86-1.png?scale=3.0&max-width=1024&background=FFFFFF> (2014. 10. 30.)
- <http://www.millipore.com/catalogue/module/C3260#0> (2012. 11. 25.)
- http://www.mokkka.hu/db1/rec_list.php?db_type=mysql&lang=hun..&sheet_type=36&datasheet_id=1199&sorszam=1199&order=sorszam&sheet_type_filter=36&sheet_lang_filter=HU&alluser_filter= (2014. 03. 15.)
- <http://onlinembr.info/Principles/ContactAngle.htm> (2014. 10. 23.)
- <http://onlinembr.info/Principles/DynamicMembrane.jpg> (2014. 10. 30.)
- <http://ozonclean.hu/ozon.html> (2014. 10. 23)
- <http://www.secerana-senta.com/kontakt> (2014. 10. 10.)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom dr. László Zsuzsanna témavezetőmnek és Kiss Zsolt konzulensemnek a dolgozat készítése során kapott sok segítségért és hasznos tanácsaikért.

Jelen munkát „Zöld Energia Felsőoktatási Együtműködés (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 szerző köszönetet mond az Országos Tudományos Kutatási Alapprogram pénzügyi támogatásáért. A projekt azonosító száma: K 105021.

NYILATKOZAT

Kijelentem, hogy a szakdolgozat saját munkám, minden felhasznált forrásmunkát az irodalomjegyzékben megneveztem.

Szeged, 2014. december 5.

.....
aláírás