DOKTORI ÉRTEKEZÉS

ZAKAR MIHÁLY

MOSONMAGYARÓVÁR

2022

Wittmann Antal Növény-, Állat- és Élelmiszer- tudományi
Multidiszciplináris Doktori Iskola

Pulay Gábor Élelmiszertudományi Doktori Program

Doktori Iskola vezető:

Prof. Dr. Varga László

Tudományos vezetők:

Prof. Dr. Keszthelyi Szabó Gábor DSc.
Hanczné Dr. Lakatos Erika PhD

Konzulens

Dr. László Zsuzsanna PhD

# TEJIPARI SZENNYVIZEK TISZTÍTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA NAGYHATÉKONYSÁGÚ OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOK ÉS MEMBRÁNSZŰRÉS ALKALMAZÁSÁVAL

doktori értekezés

Készítette:

**Zakar Mihály**

Mosonmagyaróvár

2022

**Tejipari szennyvizek tisztíthatóságának vizsgálata nagyhatékonyságú oxidációs eljárások és membránszűrés alkalmazásával**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Készült Széchenyi István Egyetem Wittmann Antal Növény-, Állat- és Élelmiszertudományi Multidiszciplináris Doktori Iskola „Pulay Gábor Élelmiszertudományi Doktori programja keretében

Írta: Zakar Mihály

Témavezető: Prof. Dr. Keszthelyi-Szabó Gábor (PhD) DSc

Hanczné Dr. Lakatos Erika PhD

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton …..... % -ot ért el,

Mosonmagyaróvár ….....

a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)

Első bíráló (Dr. …..... ….....) igen /nem

Második bíráló (Dr. …..... ….....) igen /nem

(Esetleg harmadik bíráló (Dr. …..... ….....) igen /nem

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján….....% - ot ért el

Mosonmagyaróvár,

……..

a Bírálóbizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése….....

…….

Az EDT elnöke

Tartalomjegyzék

**Kivonat** ..... **10**

**Abstract** ..... **11**

**1. Bevezetés** ..... **12**

1.1 Vízszennyezés ..... 13

**2. Célkitűzés** ..... **15**

**3. Irodalmi áttekintés** ..... **16**

3.1. Magas szervesanyag-tartalommal rendelkező szennyvizek ..... 16

3.1.1. Ipari szennyvizek, tejipari szennyvizek ..... 16

3.2. Szennyvíztisztítási eljárások ..... 18

3.2.1. Membránszeparáció ..... 20

3.2.2. Membránszeparáció a tejiparban ..... 21

3.2.3. Membrántípusok ..... 23

3.2.4. Membránok eltömődése ..... 26

3.2.5. Membránszűrés modelljei ..... 28

3.2.6. Eltömődés tej, tejszármazék és tejipari szennyvizek szűrése esetén. ..... 29

3.2.7. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások ..... 32

3.2.8. Az ózon, mint előkezelési eljárás ..... 32

3.2.9. Fenton-reakció ..... 33

3.2.10. Fenton-reakció alkalmazása szennyvizek kezelésére ..... 34

3.2.11. Kombinált kezelések ..... 35

3.2.3. Visszamaradó anyagok hasznosítása, biogázképzés ..... 37

3.3.1 Biogázképzés ..... 39

3.3.2. Biogáz üzemek ..... 41

3.3.3. Depóniagáz ..... 41

3.3.4. A biogáz jellemző összetétele és szennyezőanyagai ..... 42

3.3.5. Biogáz minőségének feljavítása gyakorlati alkalmazás céljából ..... 44

3.3.6. Biogáz gázhálózati befecskendezés ..... 45

3.3.7. Biogáz a közlekedésben ..... 45

3.3.8. Biogáz által termelt hő/villamos energia gyakorlati alkalmazásai ..... 46

3.4. Körkörös gazdaság ..... 47

**4. Kísérleti anyag és módszer ..... 50**

4.1 Kísérleti anyagok ..... 50

4.1.1. Modellszennyvizek elkészítése ..... 50

4.1.2. Valós tejipari szennyvizek ..... 52

4.1.3 Általános tejipari nyers szennyvíz ..... 53

4.1.4 Mozzarella sajtgyári nyers szennyvíz) ..... 53

4.2. Kísérleti módszerek ..... 54

4.2.1. Fenton-reakció mint előkezelés ..... 54

4.2.2. Ózonos előkezelés ..... 56

4.2.3. Az oxidációs kapacitás meghatározása (oxygen-equivalent-chemical-oxidation-capacity) ..... 57

4.2.4. Membránszűrő berendezés ..... 58

4.2.5. A membránszűrés menete ..... 59

4.3. Analitikai módszerek ..... 59

4.3.1. Kémiai oxigénigény meghatározása ..... 60

4.3.2. Zavarosság ..... 61

4.3.3 Vezetőképesség, pH ..... 61

4.3.4 Biogáz meghatározás ..... 61

4.3.5. Metántartalom analízis ..... 62

4.3.6. Toxicitás ..... 62

4.3.7. Tisztítási hatékonyságok számítása ..... 63

4.3.8. Laktóz, ammónia és foszfáttartalom meghatározása ..... 63

4.3.9. A membráneltömődési modellek és számítások ..... 64

4.3.10. Statisztikai módszerek és szórások számítása ..... 66

**5. Eredmények és értékelésük ..... 68**

5.1. Előkészületek ..... 68

5.1.1 Az előkezelések optimalizálása modell tejipari szennyvizekre .. 68

5.2. Modell tejipari szennyvizek eredményei ..... 71

5.2.1. Az előkezelések hatása a szűrés mechanizmusára ..... 72

5.2.2. Tisztítási hatékonyság változása az előkezelések hatására a modell szennyvizekben ..... 74

5.2.3. [$H_2O_2$]:[Fe] arány módosításának hatása a szűrési mechanizmusra ..... 75

5.2.4. Laktóz hatása a szűrési mechanizmusra ..... 76

5.2.5. Az előkezelések oxidációs kapacitásának hatása a modell szennyvíz szűrhetőségére ..... 78

5.2.6. Oxigén-ekvivalens kémiai oxidációs kapacitás meghatározása modell szennyvízre ..... 80

5.2.7. Modell tejpiari szennyvizek eredményeinek összefoglalása ..... 81

5.3. Valós tejipari szennyvíz – mozzarella gyártásból származó szennyvíz ..... 83

5.3.1. A Fenton-reakció hatása a szűrés mechanizmusára ..... 83

5.3.2. Az ózonos előkezelés hatása a szűrés mechanizmusára ..... 84

5.3.3. A tisztítási hatékonyságok változása az előkezelések hatására . 86

5.3.4. Oxigén-ekvivalens kémiai oxidációs kapacitás meghatározása mozarella szennyvízre ..... 87

5.3.5. Az oxidációs előkezelések hatása a laktóztartalomra ..... 88

5.3.6. A visszamaradó melléktermék hasznosítása: biogáz ..... 89

5.3.7. Metántartalom meghatározása a keletkezett biogázban ..... 90

5.3.8. Mozzarella gyártásból származó szennyvíz eredményeinek összefoglalása ..... 91

5.4. Valós tejipari szennyvíz eredményei – általános tejtermékfeldolgozás ..... 92

5.4.1 Az oxidációs előkezelések hatása a szűrés mechanizmusára ..... 92

5.4.2. A tisztítási hatékonyságok változása az előkezelések hatására mozarella tejipari szennyvízben ..... 94

5.4.3. Oxigén-ekvivalens kémiai oxidációs kapacitás meghatározása tejipari szennyvízre ..... 96

5.4.4. Hasznosítható anyagok a permeátumban: foszfor és nitrogén .. 96

5.4.5. Az előkezelések hatása a tisztított szennyvíz toxicitására..... 98

5.4.6. A visszamaradó melléktermék hasznosítása: biogáz..... 99

5.4.7. Metántartalom meghatározása a keletkezett biogázban ..... 101

5.4.8. Általános tejpiari szennyvíz eredményeinek összefoglalása... 102

5.5. Eredmények összefoglalása..... 103

5.5.1. Modell szennyvizek eredményei ..... 103

5.5.2. Mozzarella termékfeldolgozásból származó szennyvíz eredményei..... 104

5.5.3. Általános tejtermék feldolgozásból származó szennyvíz eredményei..... 105

**6. Diszkusszió .....107**

6.1. Szűrési mechanizmusok változása az előkezelések hatására ..... 107

6.2. Kémai oxigénigény csökkenés ..... 108

6.3. Biogázhozam változás ..... 108

6.4. Oxidációs előkezelések hatása a toxicitásra ..... 108

**7. Következtetések és javaslatok .....110**

**8. Tézispontok összefoglalása, új tudományos eredmények 115**

**9. Megjelent közlemények.....118**

9.1 Értekezés témájához kapcsolódó folyóiratcikkek..... 118

9.2 Értekezés témájához kapcsolodó konferenciaközlemények..... 119

9.3 Értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények 122

**10. Referenciák .....126**
**11. Köszönetnyilvánítás .....138**

# Kivonat

Napjaink egyik legfontosabb megoldandó problémái és feladatai közé tartoznak vizek tisztítása és a vízkészletek megóvása. Éppen ezért élelmiszeripari szennyvizek tisztítása is kiemelt szerepet kap. Számos megoldás létezik azonban sok esetben szükség lenne egy olyan energiatakarékos, folyamatosan üzemeltethető módszerre, amely lehetővé tenné a szennyvizek tisztítását és a melléktermékek hasznosítását is. Jelen munka célja az, hogy gyakorlatban is alkalmazható módszert dolgozzak ki, amely egy ózonnal vagy Fenton-reakcióval kombinált membránszűréssel tisztítja a tejipari szennyvizeket. A munka során először modell tejipari szennyvizeken keresztül próbálom jobban megérteni a mechanizmusokat és szűrési ellenállásokat. Ezután pedig két különböző forrásból származó (általános és mozzarella) valódi, nyers tejipari szennyíz tisztítását végzem, ahol jellemzem többek között a szűrési ellenállások változásait, a tisztítási hatékonyságok alakulását, valamint a melléktermékből termeltethető biogázhozamot és annak metántartalmát.

# Abstract

One of the most important problems and tasks to be solved today is the purifying of waters and the protection of water resources. Therefore, the cleaning of food industry wastewater is given a special role. There are many solutions, however, in many cases, an energy-saving, continuously operable method would be needed, which enables the purification of waste water and the utilization of by-products. The aim of this work is to develop a method that can also be used in practice, which cleans dairy waste water using membrane filtration combined with ozone or Fenton-reaction. During the work, I first try to better understand the mechanisms and filtration resistances through model dairy wastewaters. Then, I perform the cleaning of real, raw dairy waste from two different sources (general and mozzarella), where I characterize, among other things, the changes in filtration resistances, the development of cleaning efficiencies, as well as the biogas yield that can be produced from the by-product and its methane content.

# 1. Bevezetés

Az agrárgazdaság, ezen belül az élelmiszeripar igen jelentős mennyiségű ivóvíz tisztaságú vizet használ fel, amelynek következménye a technológiai folyamatok végén a nagy mennyiségű, magas kémiai és biológiai oxigénigényű szennyvíz keletkezése is. A tejfeldolgozás során jellemző az időszakos terhelés ingadozás, így sok esetben előnyös lenne olyan technológia, ami szakaszos üzemben (pl. a csúcsterhelések időszakában) is megbízhatóan üzemel. Jelenleg a gyakorlatban részleges tisztítás jellemző, vagy pedig nem tisztítják hanem addig hígítják, amíg a határértékek elérik azt a szintet, hogy a szennyvizet közcsatornákba bocsájthassák, vagy egyszerűen elszállítják a keletkező szennyvizet. Egyik megoldás sem tökéletes, ráadásul mindkét megoldás költséges. Éppen ezért számos területen folynak kutatások korszerű, fenntartható szennyvíztisztítási megoldások iránt, amelyekkel akár egyszerűen a helyszínen is kezelni tudják a szennyvizeket. Ezek egyik ígéretes területe a membránszűrés alkalmazása. A membránszűrés egy egyszerűen alkalmazható, magas tisztítás hatékonysággal bíró eljárás. Az alkalmazás egyik korlátja azonban a membrán eltömődése, amely jelentősen megnöveli a szűrés energiaigényét, költségeit, illetve csökkenti a membrán élettartamát, így a kutatások napjainkban főként erre a területre fókuszálnak. A membránszeparáció és a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások kombinálása új lehetőségeket nyit meg, mivel az ózon, illetve a hidroxilgyök hatékonyan képesek oxidálni a membrán eltömődését okozó vegyületeket. Korábban sikerrel alkalmazták a módszert az ózonos előkezelés mikroflokkuláló hatásának kihasználásával olajipari

és geotermikus eredetű szennyvizek esetében, illetve szennyvíziszapok biológiai bonthatóságának növelésére.

## 1.1 Vízszennyezés

Földünk teljes vízkészletét 2 milliárd $km^3$-re becsülik. Ennek a mennyiségnek mintegy 30%-a kémiailag kötött formában van jelen. A Földünkön található szabad vízkészlet kb. 1,3 és 1,4 milliárd $km^3$ között van. Ennek a mennyiségnek a legnagyobb része (~97,5%) sós vízként fordul elő. A tengerek és óceánok sótartalma (32-38 g/L), közvetlen felhasználásra csak korlátozott esetekben alkalmas. Az édesvízkészletnek jelentős részét, kb. 70%-át, szilárd formában jelenlévő sarki hó és jég teszi ki, a fennmaradó ~30%-ot felszín alatti réteg- és talajvízvizek. Az emberiség számára könnyen hozzáférhető formában, felszíni vizeként (folyó, tó), csak a vízkészletek ~0,3%-0,4%-a van jelen. A Föld ipari és ivóvízkészletei végesek. [Rakonczay, 2004; Halász, 2012] Az emberiség fontos feladata az édesvízkészletek észszerűen történő felhasználása és megóvása a szennyeződésektől.

Az ENSZ 2015-ben készített jelentése szerint [WEB1] a vízgazdálkodásban jelentős változásoknak kell történnie ahhoz, hogy el tudjuk kerülni az ivóvízigény drasztikus emelkedését. A becslés szerint néhány évtizeden belül 40%-kal több ivóvízre lenne szüksége a Föld lakosságának. Ez a mennyiség meghaladja a rendelkezésre álló ivóvízkészleteket. Bolygónk számára további globális problémát jelent a túlnépesedés is. A „Worldometers” honlapja [WEB2] becslést mutat arra vonatkozóan, hogy másodpercenként hány fővel gyarapszik bolygónk népessége. Amennyiben a becslés helyesnek bizonyul, és a jelenlegi ütemben növekszik a lakosságszám, akkor 2025-re több, mint a 8 milliárd

ember él majd a Földön. A népességnövekedés és az ivóvíz felhasználás ütemének fennmaradása, vagy növekedése az egész társadalmat kihívások elé állítja. A gyakorlati vízfelhasználás (a csapadékvíz kivételével) felszíni és felszín alatti vizekből történik, melyek részben megújulnak, de fennáll a használatuk során az elszennyeződés veszélye. A lakossági, ipari és mezőgazdasági felhasználás után a víz egy része szennyvíz formájában ismét a felszíni, vagy felszín alatti vízkészletekbe kerül vissza. A környezet és vízkészleteink védelme érdekében a minél hatékonyabb és minél több paraméterre kiterjedő szennyvíztisztításra kell törekednünk. A feladata a szennyvíztisztításnak, hogy a kezelésre kerülő szennyvízből eltávolítson fizikai, biológiai, vagy kémiai úton minden káros és jelenlétével a víz újra felhasználását akadályozó anyagot [Halász, 2012].

A vízszennyezésre többféle definíció is adható. Vízszennyezésnek nevezünk minden, rendszerint mesterséges külső hatást, mely a felszíni, vagy felszín alatti vizek minőségét oly módon befolyásolja, hogy a víz alkalmassága a benne zajló természetes folyamatok biztosítására és az emberi használatra csökken, vagy alkalmatlanná válik [Barótfi, 2000]. Másik definíció szerint vízszennyezés minden olyan, a víz fizikai, kémiai, biológiai, biokémiai, bakteriológiai, illetve radiológiai tulajdonságában bekövetkező változás, melynek következtében a víz emberi használatra, illetve a természetes vízi élet számára való alkalmassága csökken vagy megszűnik, illetve alkalmassá tétele költséges, vagy nem gazdaságos. A szennyezések forrásai lehetnek a háztartások, a kereskedelem vagy az ipari tevékenység is [Pankratz, 2001]. A vízszennyezést okozó fő komponens lehet szerves, vagy szervetlen anyag. Az élelmiszeripari szennyvizek általában magas szerves és szervetlen anyag-tartalommal rendelkeznek.

## 2. Célkitűzés

Kutatási munkám alapvető célja a membránszűrés hatékonyságának növelése a membránszeparációval összekapcsolt kémiai módszerekkel, elsősorban nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal. A munka során azt vizsgálom, hogy az oxidációs előkezelés során milyen kémiai átalakulások játszódnak le a szűrendő anyagban, a szűrendő anyag hidrofil/hidrofób jellegének változása hogyan változtatja meg az anyag és a membrán közötti kölcsönhatásokat, illetve ezen ismeretek birtokában a membránszűrés folyamat- és eljárásparaméterei hogyan optimalizálhatóak. A kutatómunka várható eredményei olyan, a gyakorlatban is használható újszerű szennyvíztisztítási rendszerek kidolgozását alapozzák meg, amelyek hatékonyan, minimális hulladék keletkezése mellett, jó hatékonysággal, és nem utolsósorban rugalmasan üzemeltethetőek. Célom az, hogy egy olyan kombinált szennyvízkezelési technológiát vagy legalábbis annak egy részét dolgozzam ki, amely fenntarthatóan üzemeltethető és a körkörös gazdaságba is beilleszthető.

# 3. Irodalmi áttekintés

## 3.1. Magas szervesanyag-tartalommal rendelkező szennyvizek

A vizek jellegzetes és legelterjedtebb szennyezettségét a szerves anyagok jelentik. A szerves anyagok egy része könnyebben, más része nehezebben bontható le biológiai úton. A könnyebben lebontható szervesanyag-tartalmú vizek közé tartozik a kommunális eredetű szennyvíz, élelmiszeripari, mezőgazdasági szennyvizek egy része. A szennyvizek szervesanyag-tartalmát, típustól függően, általában fehérjék, zsírok, cukrok, zsírsavak, detergensek, papír, szervetlen anyag tartalmát ammónia, foszfátok, klorid, szulfátok alkotják oldott, vagy lebegő állapotban. A magas szervesanyag-tartalmú szennyvíz természetes vizekbe való bekerülése során megindul annak biológiai lebomlása és a természetes víz oldott oxigéntartalma csökkenni kezd. A lebontáshoz szükséges oxigént a mikroorganizmusok a vízben oldott oxigénből fedezik. A csökkenő oxigénkoncentrációhoz nem minden élőlény tud alkalmazkodni. Ez az adott vízi élővilág faj-, és egyedszám-összetételének megváltozásához vezethet. [Halász, 2012]

### 3.1.1. Ipari szennyvizek, tejipari szennyvizek

A Földön a vízfelhasználásból körülbelül 25%-ban részesül az ipar. Valamennyi iparág jelentős mennyiségű vizet igényel, de az egyes iparágak között számottevő különbségek vannak vízigényükben [Sumit, 2022]. Az élelmiszeripar különösen vízigényesnek számít, ezen belül a tejipar az egyik legnagyobb vízfelhasználó [Davarnejad, 2016]. A népesség növekedésével nő az élelmiszeripar termelési mennyisége,

ezáltal a keletkezett szennyvíz mennyisége is. Az Európai Unió prognózisa szerint a világ tejipari bővülése évente várhatóan 2,4% lesz 2025-ig [EC, 2015]. Vízkészleteink minőségének megőrzése érdekében a szennyvízkibocsátási-határértékek szigorítására volt szükség. A határértékeknek való megfelelés a vállalatok számára jelentős költséget jelent. [Sarkar, 2005]. A keletkező szennyvíz újrahasznosítása, vagy újra felhasználása, ezáltal mennyiségének csökkentése olyan lehetőség, amellyel környezetvédelmi és gazdasági szempontból is érdemes foglalkozni.

A tejiparban a víz kulcsfontosságú anyag. A vizet a tejipari technológiák minden lépése során használják, a termékek előállításán túl tisztításhoz, fertőtlenítéshez, fűtéshez, hűtéshez és padlómosáshoz [Sarkar, 2005]. A tejüzem működése során a feldolgozott mennyiség körülbelül 1%-a a csatornába kerül. Akkor kerül nagyobb mennyiségű szerves anyag a csatornába, amikor a termelést elindítják, a termelést megszakítják, vagy leállítják. Ezen lépesekkor átmossák a rendszert ivóvíz minőségű vízzel, illetve kiengedik a rendszerben maradt, kismennyiségű tejet, tejszármazékot. [Balannec, 2002]

A tejüzem termékprofiljától és a feldolgozás, előállítás során használt technológiától, mosási eljárástól függően 0,2-10 L szennyvíz keletkezik 1 L tejtermék előállításakor, az átlag 2,5 L víz / 1 L termék [Shete, 2013].

A tejipari szennyvizekben nincs olyan szennyezőanyag, amely az Amerikai Környezetvédelmi Hivatal Mérgező Anyagok Kibocsátási Jegyzékében (EPA Toxic Release Inventory) szerepelne. A tejipari szennyvizek a magas szervesanyag-tartalmuk miatt nem engedhetők kezelés nélkül természetes vizekbe, egyes esetekben a kommunális szennyvízhálózatba sem bocsáthatóak előkezelés nélkül. Magas kémiai

(Chemical Oxigen Demand) és biológiai oxigénigénnyel (Biological Oxigen Demand) rendelkeznek. Szerves anyag tartalmát tejfehérjék, zsírok, laktóz, szerves savak adják. Szervetlen komponensei közül a $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $NH_4^+$, $NO_3^-$, $PO_4^{3-}$, $Cl^-$ ionok jelentős mennyiségben lehetnek jelen. [A. K. Slavov, 2017]. A szennyvízben megjelenhetnek továbbá a berendezések, szűrők tisztításához használt vegyszerek, tisztítószerek, koaguláló-, flokkulálószerek is. Kémhatása széles tartományt ölel fel. (pH 5,5-11,5) közt változhat, amely szintén nagymértékben függ az előállított termékektől, termelési technológiától, tisztítási eljárástól. [ B. S. Shete, 2013, A. K. Slavov, 2017 ]. Leggyakoribb értéke 6.8–7.4 között van [A. K. Slavov, 2017].

A tejipari szennyvizeket fizikai szempontból viszonylag alacsony turbiditási érték (15-30 NTU), 250- 750 mg/L oldható szárazanyag-tartalom, 800-1200 mg/L oldott anyag tartalom jellemzi. Színe a szürkétől fehéren át a sárgás színig terjed. Általában kellemetlen szagúak. [Sarkar, 2005]. Kémiai oxigénigény értéke a szakirodalomban fellelhető adatok alapján jellemzően 1,500–3,900 mg $O_2$/L közt változik. [Gong, 2012; Sarkar, 2005]

## 3.2. Szennyvíztisztítási eljárások

A tejipari szennyvizek magas biológiai úton lebontható szerves anyag tartalma és toxikus anyagoktól való mentessége révén természetes eljárásokkal is ártalmatlaníthatók. Több kezelési technológia is ismert. Élővizes tisztítás esetén nincs szükség további kezelési eljárásokra, akár 5 nap alatt képes a betáplált víz biológiai oxigénigényét 85%-kal csökkenteni. Technológiailag egyszerű megvalósítani, azonban a befogadó medence sérülésekor érintkezhet a felszíni és felszín alatti

vizekkel, és elszennyezheti azokat. Területigénye relatíve nagy, ezért létesítésének lehetősége korlátozott. Ennél jobb megoldásnak tűnik az akár a gyár területén is megvalósítható biológiai kezeléssel történő lebontás. A termelési profil, a szennyvíz mennyisége és kémiai tulajdonságai befolyásolják, hogy aerob, anaerob, vagy a kombinált technológia kialakítása lesz-e a célszerűbb. Legelterjedtebb az aerob körülményeket alkalmazó eljárás, annak ellenére, hogy a levegőztetés igen energiaigényes és a nagy mennyiségű laktóz oxidációja során a pH gyorsan csökkenhet az optimális működési tartomány alá. Az anaerob mikroflórát alkalmazó technológia költséghatékonyabban üzemeltethető, kisebb helyet igényel, de a zsírok lebontása nehezebben megy végbe és a laktóz gyors oxidációja itt is probléma. Mindkét eljárástípus hatásfoka növelhető, ha a lebontás többlépcsős folyamatban valósul meg. [A. K. Slavov, 2017]. A biológiai kezelés általában hosszabb időt igényel a kémiai kezeléshez képest. A biológiai kezelést kombinálhatják egyéb tisztítási eljárásokkal, vagy membránszűréssel is, létrehozva a membránt tartalmazó bioreaktort. [Slavov, 2017; Davarnejad, 2016]. Vannak továbbá fizikai, fizikai-kémiai, kémiai, membránszeparációs, koagulációs-flukkulációs és nagyhatékonyságú oxidációs eljárások. [Davarnejad, 2016]. A növekvő lakosságszám, illetve az ebből következő növekvő ipari igények fenntartható módon történő kielégítésének egyik lehetséges megoldása a folyamatok intenzifikálásában rejlik. Ennek célja, hogy drasztikus javulást érjen el a gyártás és feldolgozás terén, lényegesen csökkentse a berendezések méretét és az energiafogyasztását, növelje a berendezés hatékonyságát és csökkentse a beruházási költségeket. Ezáltal növekszik a biztonság, minimalizálódik a hulladéktermelés és csökkennek a káros környezeti hatások [Drioli, 2011].

### 3.2.1. Membránszeparáció

Napjainkra a membrántechnológia alkalmazásával a fentebbi célok megvalósíthatókká váltak számos területen. Membránok jelenlegi felhasználási területe igen széles, például alkalmazzák őket ivóvíz előállítására, energiatermelésben, gyógyszer-, és élelmiszergyártás során, vegyszerek előállításakor és az elektronikai iparban is. [Drioli, 2011]. A tejipar, mint az élelmiszeripar egyik ága, szintén használ membrántechnológiát a különböző tejtermékek előállítása során [Corbatón-Báguena, 2014]. A tejüzemben keletkező szennyvíz tisztítására és más iparágak szennyvizének tisztítására is alkalmazható gazdaságosan és hatékonyan a membránszeparáció [R. V. Kumar, 2016].

A membrántechnológia óriási jelentőségre tett szert az elmúlt két évtized alatt. Versenyképessé vált más elválasztástechnikákkal szemben, köszönhetően energiahatékonyságának, nagy szelektivitási és elválasztási kapacitásának, illetve kedvező beruházási költségeinek. [E. Drioli, 2011]. A membránszeparációs műveletek lényege, hogy hajtóerő (hidrosztatikus nyomáskülönbség, koncentrációkülönbség, elektromos potenciálkülönbség, hőmérsékletkülönbség) hatására szelektív transzport megy végbe egy membránfelületen keresztül [Bélafiné, 2002]. A szűrendő anyag egyes komponensei átjutnak a membránon a permeátummal, másik részük visszamarad a koncentrátumban. A művelet legfőbb eleme maga a membrán, amely egy szelektív áteresztőképességgel rendelkező válaszfal, amely a megfelelő komponensek kémiai változás nélküli szétválasztását teszi lehetővé. „Két fázist szétválasztó közbülső fázis, ami aktív vagy passzív akadályként áll a két fázis közötti komponenstranszport útjába” . A membránnal történő elválasztás során a membrán eltérő oldalán létrejött

permeátum vagy szűrlet, vagy akár mindkettő is lehet céltermék. A technológia előnye, hogy környezetbarát, az elválasztást vegyszermentesen biztosítja. [Bélafiné, 2002]. Hátrányai között említhető, hogy az alkalmazott fizikai és kémiai paraméterektől (hőmérséklet, nyomás, pH), a szűrendő anyag paramétereitől (koncentráció, részecskék mérete, alakja) függően eltömődhet rövid idő alatt is. [Atra, 2005, Kenneth, 2017, Bouchoux, 2013].

### 3.2.2. Membránszeparáció a tejiparban

A sajtgyártással ellentétben, szennyvíztisztításnál nem a koncentrátum a céltermék.

A tejipari szennyvizek tisztítására a membránszeparációs eljárások közül alkalmas a mikroszűrés (MF:microfiltration), ultraszűrés (UF:ultrafiltration), nanoszűrés (NF:nanofiltration) és a fordított ozmózis (RO:reverse osmosis), illetve ezek kombinációi is. A mikroszűrés önmagában a zavarosság csökkentésére alkalmazható (-72%), de alkalmatlan a szervesanyag-tartalom eltávolítására (- 0-6% KOI) [Bortoluzzi, 2017]. UF/RO, NF/RO, RO/RO, NF/NF rendszerekkel végzett kísérletek eredményei fellelhetők a szakirodalomban. Ezek közül kis szennyezőanyag tartalmú vizek esetén a NF/RO és az UF/RO bizonyult hatékonynak újra felhasználható víz előállítására [Mavrov, 2000;. Gong, 2012.]. Balannec [2002] és munkatársai vizsgálták a NF és RO technológiákat külön-külön, melyekkel 98,9-99,8%, utóbbi esetben 99,88-99,96% volt a KOI értékbeli csökkenés.

Gong [2012] és munkatársai MF+UF+NF szűrőrendszerekkel tisztítottak szintén magas (2,5-3,9 g $O_2$/L) kémiai oxigénigényű valódi tejipari szennyvizet. A mikroszűrés permeátumát ultraszűrőn vezették keresztül,

végül az ultraszűrő permeátumát vezették át nanoszűrőn keresztül. Ultraszűréssel el tudták választani a fehérjék 98%-át, a laktóz azonban átjutott a membránon. Az ezt követő nanoszűréssel a laktóz 98.5 %-a (NF90 membrán) visszamaradt a koncentrátumban. A laktóz átjutásának mértéke nagyban függ a membrán áteresztő képességétől.

Tejiparban a legtöbbször ultraszűrőket alkalmaznak. [Kazemimoghadam, 2007]. Használják őket tej dehidratálása, tejkomponensek kinyerésére és frakcionálására is. Az UF lehetővé teszi a tejsavó komponensek arányának változtatását, hiszen a fehérjéket visszatartja, míg a laktózt, ásványi anyagokat és kis molekulatömegű szerves komponenseket átengedi. Az ultraszűrés nem igényel hőenergia befektetést, így a korábban alkalmazott termikus bepárlással szemben energiatakarékosabb [Baldasso, 2011]. Az UF előnye a nanoszűréssel és fordított ozmózissal szemben az elérhető nagyobb fluxus, kisebb nyomás mellett is. [Lee, 2005].

Atra [2005] valamint Chollangi [2007] és munkatársaik kísérleteikben vizsgálták a hőmérséklet hatását a fluxusra UF és NF esetén. Megállapították, hogy magasabb hőmérséklet alkalmazása esetén nagyobb membránfluxus érhető el. Ennek magyarázata, hogy a hőmérséklet növelésével csökken a tej viszkozitása, megnő a hajtóerő és a diffúziós sebesség. A fluxusok koncentrációfüggésének vizsgálatakor Chollangi és munkatársai, illetve Atra és munkatársai is azt tapasztalták, hogy azonos nyomást alkalmazva a koncentráció növelésével a fluxus csökkenni fog, mivel egyre vastagabb és nagyobb sűrűségű lerakódás képződik a membránon. A két cikk azonos megállapításra jutott az (egyik cikkben 5, másikban 6-8 kDa-os) membránok alkalmazásakor, hogy a nyomás növelésével nő a fehérje visszatartás. Az alacsony zsírtartalmú tej ultraszűrésével, és a permeátum nanoszűrésével a gyártás során újra

felhasználható minőségű vizet lehet visszanyerni. Chollangi és mtsi kísérleteikben összehasonlították a laktóz és protein elválasztási képességét a 3, 5 és 10 kDa-os UF membránoknak. Vizsgálták továbbá, hogy a szűrés paramétereinek és fehérje jelenlétének hatását a laktóz visszatartására. Csak laktózt tartalmazó oldat 3, 5, 10 kDa-os membránok esetén a pemeátumban rendre 70–80%, 90–95% és 100% volt a laktóz visszanyerésének aránya. Ezek az arányok megfelelnek az előzetes várakozásoknak, miszerint a nagyobb pórusátmérőn időegység alatt több laktóz jut át. A laktóz fehérjével együtt történő szűrése esetén a laktóz visszanyerési aránya 99%-ról 90%-ra csökkent 5 kDa-os membrán alkalmazása esetén. Egy következő kísérletben a nyomás növelésének hatását vizsgálták a fluxusra egy laktózt és fehérjét is tartalmazó modelloldat és egy valós szennyvízminta esetén. A membrán 10 kDa-os volt. Mindkét oldatnál a fluxus nőtt a nyomás 1 bar-ról 2 bar-ra történő növelése esetén, de 3 bar-ra történő további növelésével a fluxus csökkenni kezdett. A valós szennyvíz esetében a csökkenés sokkal jelentősebb volt, mint a modelloldat esetében. A csökkenés magyarázható azzal, hogy a membrán felületére folyamatosan rárakódó, főként fehérjékből álló gélréteg nagysága megnő, és egy szint elérése után képes ellensúlyozni a nyomás növelését. Ugyanezen membrán esetén a fehérje visszatartásának mértéke alacsony nyomáson (1 bar) csupán 60%, de ez jelentősen növelhető akár 95%-ig is a nyomás 3 bar-ra emelésével.

### 3.2.3. Membrántípusok

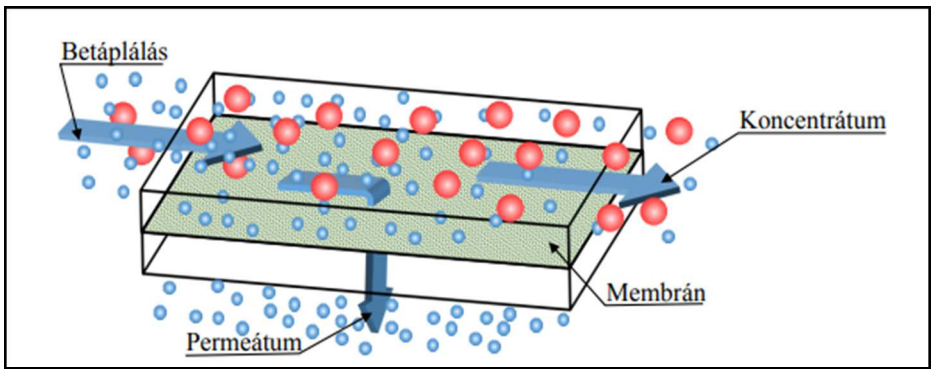
A membránok válaszfalat alkotnak, amelyeken keresztül, egyes komponensek igen, mások nem tudnak átjutni, ezért elválasztási műveletekre lehet őket alkalmazni.

Többféle szempontból is csoportosíthatjuk a membránokat, mint pórusátmérő, felépítés, anyag, töltés, stb.

A membrán anyaga készülhet természetes (pl.: cellulóz), vagy szintetikus anyagból (pl.: kerámiák, polimerek). A membrán felületének hidrofóbicitása alapján megkülönböztetünk hidrofób és hidrofil tulajdonságú membránokat. Néhány példa az előbbire példa a teflon (PTFE) és a polikarbonát (PCTE), utóbbira a poliéter-szulfon (PES), a poliészter (PETE), valamint a cellulóz-acetát (CA).

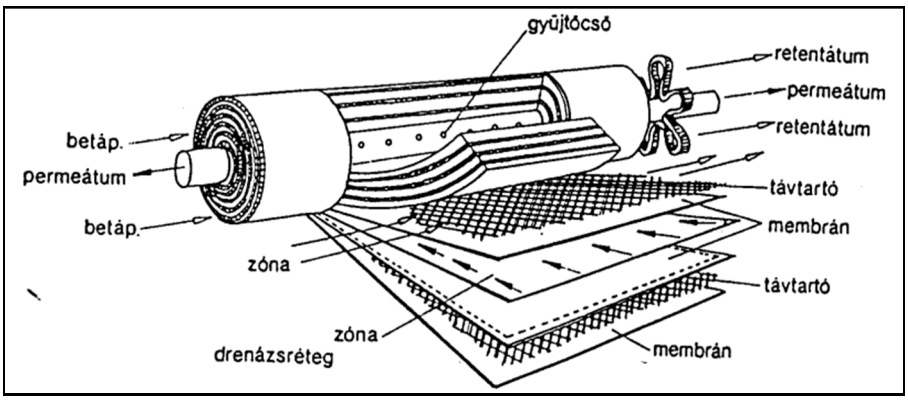
Csoportosíthatjuk a membránokat a modul típusa szerint is. A konfiguráció, más néven térbeli elrendeződés kialakításánál a legfontosabb tervezési szempont, hogy a lehető legnagyobb membránkitöltési sűrűséget érjék el. A membrán legkisebb funkcionális egysége a modul. Ez tartalmazza a membránt és a hordozóegységet is. A legnagyobb membránkitöltési sűrűség a modul a térfogatára vonatkoztatott effektív membránfelületnek a növelésével érhető el.

Lapmodul (1. ábra): a legrégebb óta használt membrántípus. A modul lapmembránokból és az azt tartó elemekből áll, ezek elhelyezkedése vízszintes vagy függőleges is lehet. Egyszerű felépítése ellenére helyigénye nagy. [Fonyó, 1998].



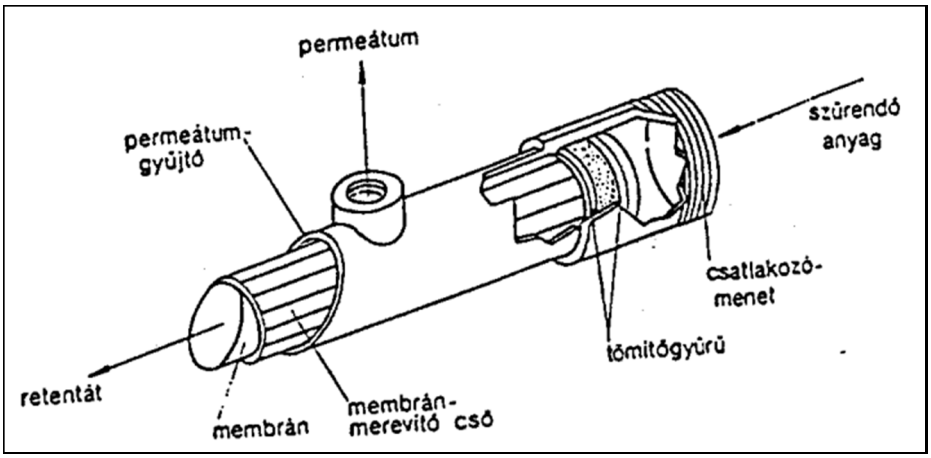

**1. ábra** Lapmodul [Bélafiné, 2002]

Spiráltekercses modul (2. ábra): a lapmoduloknál kisebb helyigényű. Egy csőre több lapmembránt tekernek fel, végül az egészet ellátják burkolattal. Tengelyirányban áramoltatják a szűrendő anyagot. A permeátum egy perforált gyűjtőcsövön keresztül jut ki a szűrőből. [Fonyó, 1998].




**2. ábra** Spiráltekercses modul [WEB3]

Csőmembrán modul (3. ábra): viszonylag egyszerű, köpenyébe 1-18 darab cső alakú membrán burkolnak. Turbulens áramlást megközelítő áramlási sebesség érhető el. Hátrányuk, a viszonylag nagy helyigény.

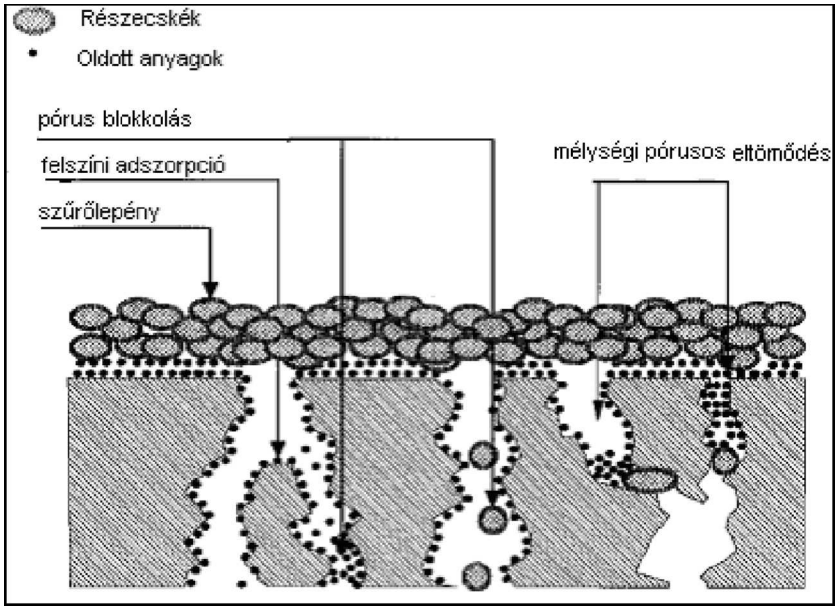



**3. ábra** Csőmembrán modul [WEB3]

### 3.2.4. Membránok eltömődése

A membránok eltömődése jelenti a membránszeparáció egyik legnagyobb problémáját. A fluxus csökken az eltömődés hatására, ennek következtében a szűrés akár teljesen le is állhat. Ennek megelőzésére a membránt rendszeres időközönként tisztítani kell, vagy ki kell cserélni. [Boerlage, 2001].

A membrán eltömődéseknek egyik fő típusa, amikor a részecskék a szűrőfelületre rakódnak, a másik, amikor a pórusok között rekednek meg és ezáltal csökken a fluxus.

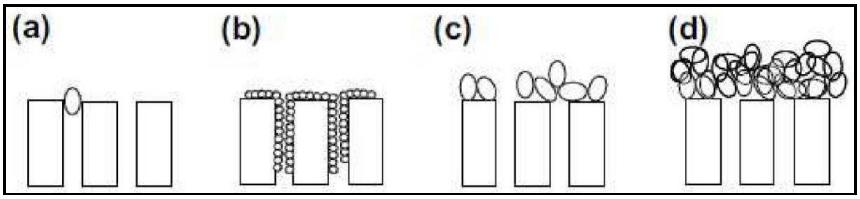



**4. ábra** Pórusos eltömődések [Fillaudeauatal, 1998]

Részleges és teljes eltömődés mind a két esetben lehetséges. A szűrendő közeg részecskéinek összetapadásával a membránfelületen képződhet úgynevezett szűrőlepény, amely önmaga is szűrőközegként viselkedhet.

Akárcsak a membrán, a szűrőlepény is eltömődhet teljesen. A pórusok közt akadt részecskék által okozott eltömődés lehet részleges, vagy teljes. Mélységi pórusos eltömődésről pedig akkor **(4. ábra)** beszélünk, ha a részecskék elegendő mélyre hatolva tömítik el a membránt.

2012-es publikációjukban Razi és munkatársai vizsgálták (5. ábra) a pórusos eltömődést, a teljes pórusos eltömődést, a pórusok közötti eltömődést, és az iszaplepény általi eltömődést, amely a membrán felületén alakul ki.




**5. ábra**

Eltömődések típusai: teljes pórusos eltömődés (a), pórusos eltömődés (b), pórusok közötti eltömődés (c), iszaplepény általi eltömődés (d) [Razi, 2012]

(a) Teljes pórus eltömődés akkor történik, ha az oldott részecskék mérete nagyobb, mint a membrán pórusai. Ez csak a pórus blokkolását okozza a membrán felületén, és nem tömíti el a membrán belső pórusait. (b) Pórusok közötti eltömődés következik be az egyenetlen pórusút miatt. Akkor fordul elő, ha az oldott részecskék kisebb átmérőjűek a membrán pórusainál. A membrán belső pórusai az oldott anyagok által eltömődnek. A permeátum szűrési térfogata a membrán pórustérfogatával arányosan csökken. c) Pórusok közötti eltömődés történik, ha az oldott részecskeméret és a membrán pórusmérete megközelítőleg azonos nagyságúak. Ebben az oldott részecskék nem tömítik el jelentős mértékben a membrán pórusait,

hanem a részecskék egymásra rakódhatnak. Ennek eredményeként az el nem tömődött membránfelület idővel csökkenni fog. d) Az iszaplepény általi eltömődés modellje szerint az átlagos pórustérfogatnál nagyobb részecskék felhalmozódnak a membrán felületén, létrehozva a szűrőlepényt. A réteg az idő előrehaladtával növekedni fog, és akadályt képez az áramló folyadék útjában. [Kumar, 2016]

### 3.2.5. Membránszűrés modelljei

Különböző modellek írják le a membránok eltömődését, függően a membrán és a szűrendő anyag tulajdonságaitól (1. táblázat) [Hermia, 1982].

**1. táblázat** Membránszűrés modelljei

| **Eltömődés modell** | **Egyenlet** | **Linearizált egyenlet (Állandó nyomáson végzett szűrés $J_0A$=konstans)** |
|---|---|---|
| **Teljes pórusos eltömődés** | $J = J_0 \cdot e^{-kb \cdot t}$ | $lnJ = lnJ_0 - k_b \cdot t$ |
| **Pórusos eltömődés** | $J = J_0 \cdot (1+0{,}5 \cdot K_S \cdot (A \cdot J_0)^{0{,}5} \cdot t)^{-2}$ | $1/\sqrt{J} = 1/\sqrt{J_0} + k_s \cdot t$<br>$k_s = 0{,}5 \cdot K_s \cdot A^{0{,}5}$ |
| **Pórusok közötti eltömődés** | $J = J_0 \cdot (1+K_i \cdot A \cdot J_0 \cdot t)^{-1}$ | $1/J = 1/J_0 + k_i \cdot t$<br>$k_i = K_i \cdot A$ |
| **Iszaplepény szűrés** | $J = J_0 \cdot (1+2 \cdot K_c \cdot (A \cdot J_0)^2 \cdot t)^{-0{,}5}$ | $1/J^2 = 1/J_0^2 + k_c \cdot t$<br>$k_c = 2 \cdot K_c \cdot A^2$ |

ahol $J$ az adott időponthoz tartozó fluxus, $J_{0a}$ kezdeti fluxus, $k$ az eltömődési együttható, $t$ az eltelt idő és $A$ a linearizált egyenletekből kifejezhető változó, $K$ az anyagátadási együttható.

Polidiszperz rendszerek estében a különböző fluxust csökkentő hatással bíró folyamatok (pórusok közötti eltömődés, pórusos eltömődés, iszaplepény képződés) közül csak egy valósul meg. Különböző mértékben ugyan, de az említett folyamatok mindegyike részt vehet a fluxus csökkentésében.

### 3.2.6. Eltömődés tej, tejszármazék és tejipari szennyvizek szűrése esetén.

A nyers tej egy összetett szuszpenzió, amely fehérjék vizes oldata, benne laktózzal és oldott ásványi anyagokkal. A tejfehérjék a tej mintegy 3,5 m/m%-át adják. A fehérjéknek 80%-a kazein, a maradék 20% pedig az úgynevezett savófehérje. Szobahőmérsékleten és semleges pH-n a kazein molekulák kb. 95%-a micellákat alkotva van jelen [Kenneth, 2017].

Ultraszűrők alkalmazásakor a membrán eltömődése gyakran okoz problémát a tejiparban. A membrán eltömődése kifejezés a membrán felülete és az arra rakódó részecskék közötti kölcsönhatások leírására szolgál. A membrán eltömődéséért felelős lerakódás a membrán felületétől eltérő fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkezik. Megváltozhat a felületi töltés, csökken a pórusátmérő, ennek következtében megváltozik a szűrési tulajdonsága a membránnak. Egy kutatás szerint a pórusok fehérjékkel történő eltömődéséért főként (~95%) a savófehérjék a felelősek PES membrán esetén, 30$^{o}$C üzemi hőmérséklet mellett [Tong, 1988]. A kazein-micellák inkább a membrán felületén kialakuló

iszaplepény kialakításában játszanak szerepet. Méretüket tekintve a tejfehérjék polidiszperzek. A kazein micellák kb. 60-300, míg a savófehérjék 3-8 nm nagyságúak.

Szűrés során a fehérjék közvetlenül a membrán felületére adszorbeálódnak, és eltömődést okozhatnak. A fehérjék adszorpciója összetett, általában termodinamikailag meghatározott folyamat, mely a szabadenergia csökkenésének irányába tart. A folyamat egyik hajtóereje a töltéseloszlás megváltozása a fehérje-membránfelület érintkezésekor. Hidrofób kölcsönhatások eredményeképpen a fehérje és a membrán felületén adszorbeálódott ionok és vízmolekulák disszociálnak, a fehérje szerkezeti átrendeződését okozva. Ez a másik hajtóereje a folyamatnak. A felületen már adszorbeálódott fehérjék további konformációs változásokon mehetnek keresztül, a szabadenergia tovább csökken, és a fehérje ennek eredményeképpen sokkal erősebben fog kötődni a membrán felületéhez.

A fehérjék membránon való adszorpciója során a hidrofób kölcsönhatások sokkal meghatározóbbak az elektrosztatikus kölcsönhatásoknál.

Megállapítást nyert az a tény, hogy a fluxus csökkenésében a pórusok eltömődésének szerepe sokkal meghatározóbb, mint az iszaplepényé. Ez valószínűleg azért van így, mert a pórusok eltömődése közvetlenül akadályozza a permeátum átjutását, míg az iszaplepény a membránfelület azon részén jön létre, ahol nincs pórus. A pórus felületére rárakódott iszaplepény egy részét mechanikailag, vizes mosással is el lehet távolítani, szemben a pórusokban lévő lerakódássokkal. A membrán felületén kialakult lerakódás vastagságát a turbulencia növelésével lehet csökkenteni, ezáltal kisebb lesz a fluxuscsökkenés mértéke. A gélesedési koncentráció fölött a kazein-micellák nagymértékben összenyomhatóvá

válnak, és további rárakódó rétegek hatására a gélréteg betömörödik, amely hosszú idejű áztatás alatt sem lesz képes visszaoldódni. Nátrium-kazeinát esetében azonban a teljes rediszperzió lehetséges [Bouchoux, 2009].

Ultraszűrés esetében a képződött iszaplepény nagy eséllyel mechanikailag eltávolítható. A kazein-micellák mérete és az tömörödés mértéke a szűrési körülmények változtatásával befolyásolható. [Kenneth, 2017]

**2. táblázat** A tejben található fehérjék és a membránok eltömődésének kapcsolata [Zakar, 2017]

| Fehérjék/membrán anyagok | Koncentráció a tejben (g/L) | Méret (kDa) | Méret (nm) | Izoelektro-mos pont | Töltés semlegés PH-n |
|---|---|---|---|---|---|
| Kazeinek | | | | | |
| $\alpha_{s1}$-kazein ($\alpha_{s1}$-CN) | 12–15 | 23.6 | kazein micellákat képeznek (50-300 nm) | 4.96 | negatív |
| $\alpha_{s2}$- kazein ($\alpha_{s2}$-CN) | 3–4 | 25.2 | | 5.27 | negatív |
| β- kazein (β-CN) | 9–11 | 24.0 | | 5.2 | negatív |
| κ- kazein (κ-CN) | 2–4 | 19.0 | | 5.54 | negatív |
| Tejsavó fehérjék | | | | | |
| β-laktoglobulin (β-LG) | 2–4 | 18.3 | 3-8 nm | 4.6 | negatív |
| α-laktoalbumin (α-LA) | 0.6–1.7 | 14.2 | | 5.35 | negatív |
| marhaszérum-albumin BSA | 0.4 | 66.4 | | 4.7 | negatív |
| Immunoglobulin G IgG | 0.4 | 150–1000 | | 6.1-8.5 | negatív / pozitív |
| Membrán anyag | | | | | |
| Poliszulfon (PS) | | | | 3.6 | negatív |
| Poliéterszulfon (PES) | | | | 2.2–2.4 | negatív |

### 3.2.7. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások olyan módszerek, melyek során a szerves szennyeződések lebomlása nagy reakcióképességű, oxidatív gyökök révén valósul meg. Ezen módszerek közé tartozik az UV vagy vákuum UV (VUV) fotolízis, a heterogén fotokatalízis, a gamma radiolízis, a Fenton reakció, és az ózonos kezelés is. A gyakorlatban legelterjedtebbek a heterogén fotokatalitikus módszerek, a hidrogén-peroxidra épülő, illetve az ózonon alapuló módszerek [Dombi, 2000].

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat csoportosíthatjuk aszerint, hogy a kezelés heterogén vagy homogén fázisban megy végbe, illetve a használt energiaforrásuk alapján is. Energiaforrásuk alapján megkülönböztetünk elektromágneses sugárzást (fény), termikus energiát (hő) és ultrahangot alkalmazó eljárásokat.

### 3.2.8. Az ózon, mint előkezelési eljárás

Az ózonos bontásnak kétféle hatásmechanizmusa lehet. Az egyik mechanizmus, amikor a molekuláris ózon közvetlenül a szerves anyaggal reagál és bontja el azt. A másik mechanizmus, amikor az ózon lúgos közegbe kerül, gyökös bomlása megy végbe, és az így keletkező, főként hidroxil gyökök vesznek részt a szerves anyag oxidációjában. [Hoigné, 1975].

Az ózonkezelést napjainkban egyre elterjedtebben alkalmazzák. Használják például ivóvíz előállítására, szennyvizek tisztítására. Alkalmazásának egyik hátránya a viszonylag magas beruházási költség. Üzemeltetési költsége azonban alacsony, és a beadagolás mennyisége könnyen szabályozható. Üzemeltetéséhez megfelelő szakértelem

biztosítása szükséges és további hátránya, hogy a reakció során változatos vegyületek képződhetnek, melyek azonosítása költséges lenne.

### 3.2.9. Fenton-reakció

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat alkalmaznak viszonylag alacsony kémiai oxigénigényű (COD < 1000 mg/L) [Hu, 2008] szennyvizek, tisztítására, amelyek biológiai úton nem lebontható, mikroorganizmusok számára mérgező szerves anyagokat tartalmaznak [Lee, 2008]. A Fenton-reakció alkalmazása egyszerű és költséghatékonyabb, mint az UV sugárzás /$H_2O_2$ kombinációjának alkalmazása. A Fenton-regens összetevői közül a technológia alkalmazásának költségét elsősorban a $H_2O_2$ ára szabja meg. Részben ezért is fontos a felhasználás mennyiségének optimalizálása. [Dutta, 2001].
A Fenton-reakció ciklikus folyamat, mely során vas ionok redukciója és oxidációja zajlik le hidrogén-peroxid jelenlétében. Négy részfolyamatból tevődik össze. Első lépésként a pH-t 3-5 körüli értékre kell csökkenteni. A fő oxidációs/redukciós reakció ebben a pH intervallumban megy végbe. A szennyvizek kémhatását semlegesítik, így a 7-8 körüli pH-n a vas ionok kicsapódhatnak, a reakció megállítható. A Fenton-reakció oxidációs mechanizmusa magába foglalja a reaktív hidroxil gyökök képződését savas körülmények között. A hidroxil gyökök a $H_2O_2$ katalitikus bomlása során keletkeznek, majd nem szelektív módon elreagálnak a szerves anyagokkal. A gyökös mechanizmusa miatt hasonlít az ózonos kezeléshez.

A reakciómechanizmus lehetséges lépései:

(1) $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH$

(2) $RH + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O$

(3) $R\bullet + Fe^{3+} \rightarrow$ termék $+ Fe^{2+}$

(4) $Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$

(5) $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2\bullet$

(6) $H_2O_2 + HO\bullet \rightarrow HO_2\bullet + H_2O$

A hidroxil gyök az egyik legerősebb oxidálóképességű részecske ebben a reakciósorozatban, és a szabadgyökök közül pedig az egyik legreakcióképesebb. A hidroperoxil-gyök nála kisebb oxidáló képességű. A Fenton-reakció használható önmagában, ami a $H_2O_2/Fe^{2+}$ megfelelő arányú adagolását jelenti, illetve kombinálva UV fényforrásokkal vagy elektromos áram alkalmazásával. Davarnejad és mtsi kísérleteikben 90% feletti mértékben tudták csökkenteni modellszennyvizük kémiai oxigénigényét, a reakció paramétereinek (időtartam, pH, áramsűrűség, $H_2O_2/Fe^{2+}$ arány, $H_2O_2$/szennyvíz arány) optimalizálásával [Davarnejad, 2016].

### 3.2.10. Fenton-reakció alkalmazása szennyvizek kezelésére

Lee [2008] és munkatársai állattartó telep szennyvizének kémiai oxigénigényét Fenton-reakció alkalmazásával csökkentették jelentősen. Kísérleteikben különböző $H_2O_2/Fe^{2+}$ és mg $H_2O_2$/szennyvíz $dm^3$ arányt, valamint pH-t alkalmaztak annak érdekében, hogy az optimális paramétereket találják meg. A $H_2O_2$ mg/ szennyvíz L optimális arányának meghatározására végzett 30 percig tartó kísérletben megállapították, hogy az el nem reagált $H_2O_2$ mennyisége kismértékben csökkenti (85%-ról 81,3%-ra) az eltávolítás hatásfokát. Ez azzal magyarázható, hogy a hidroxil gyökök és a $H_2O_2$ reakciója során keletkező hidroxiperoxil-

gyökök sokkal kisebb oxidációs képességgel rendelkeznek. Az optimális kiindulási pH-nak a COD csökkenés szempontjából a pH=3,5-4 érték adódott [Lee, 2008]. Altinbas [2007] és mtsi. méréseikben szintén a pH=4-es értéket találták optimálisnak, mivel pH=4,5 felett a $H_2O_2$ gyors bomlása tapasztalható. Altinbas és mtsi sütőipari élesztőt előállító üzem szennyvizének kémiai oxigénigényét aerob és anaerob biológiai kezelés után Fenton-reakcióval kívánták tovább csökkenteni. Három különböző kémiai oxigén igényű szennyvízmintán végezték el kísérleteiket. A vizsgált szennyvizek kémiai oxigénigénye (529-2006 mg $O_2$ /L) jól összemérhető a tejipari szennyvizek kémiai oxigénigényével. A kémiai oxigénigényt kísérleteikben 80-93%-kal tudták csökkenteni. Konklúzióként megállípítható, hogy a Fenton-reakció hatékonyan alkalmazható különböző KOI értékkel rendelkező szennyvizek esetében is. Az adagolt $H_2O_2/Fe^{2+}$ arányának és mennyiségének fontos szerepe van az eltávolítás hatékonyságában. Egy további hátránya azért még megemlítendő a technológiának, ugyanis a permeátumnak és a koncentrátumnak is magas lesz a vastartalma [Lee, 2008].

### 3.2.11. Kombinált kezelések

A szakirodalomban nagyon sok olyan publikáció található, ahol az ózonkezelést és a membránszűrést kombinálták különböző vízszennyezők eltávolítása érdekében. Az ózonkezelés és a Fenton-reakció gyökös jellegű mechanizmusuk révén hasonlítanak. Az ózonos előkezelés azonban sokkal gyakoribb.

Lehman [2009] és mtsi megfigyelték, hogy az ózonos előkezelés hatására a szerves vegyületek általi eltömődés csökkent, és a fluxus állandósulni tudott.

Nguyen és Roddick 2013-as publikációjukban ózonos előkezelést alkalmazták szennyvíz tisztítására. Kísérleteik eredményeként megállapították, hogy a szerves vegyületek felületi töltéseinek megváltozása egy másodlagos iszapszűrő lepény kialakulásához vezet a membrán felületén. A lepény is szűrőként viselkedik és csökkenti az eltömődés mértékét a membrán pórusaiban [Nguyen, 2013].

Tejipari modellszennyvíz tisztítási hatékonyságának növelésére szintén alkalmazható az ózonos előkezelés. 3 g tejpor/ szennyvíz L koncentráció alkalmazása mellett, felületaktív anyag jelenléte nélkül, az 5 percig tartó ózonkezelés hatására csökkent a fluxus. Ennél hosszabb ideig tartó kezelésnél a fluxus nőtt. A rövid idejű ózonos kezelés pozitív hatása az ózon mikroflokkulácót előidéző hatásával magyarázható. Hosszabb kezelés hatására azonban nagy molekulákból kisebbek jönnek létre, amelyek átjuthatnak a membránon, rontva a szűrés hatékonyságát. A mikroflokkulumok nem a membrán pórusait tömítik el, hanem a membrán felületén szűrőlepényt hoznak létre. Az ózon áramlási sebességének és a kezelés időtartamának vizsgálatakor azt tapasztalták, hogy mind a lassabb áramlás, mind a hosszabb kezelési idő az eltömődés csökkenését eredményezte. Kisebb áramlási sebesség esetén több ózon oldódott a szennyvízben, kisebb méretű részecskék keletkeztek, amelyek kevésbé tömítették el a membránt. [László, 2007]

Nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokon kívül kombinált előkezelésként hatékonyan alkalmazhatnak ultrahangot, szerves (chitosan) és szervetlen (vas-sók, alumíniumsók) koagulálószereket is [Lee, 2005; Sarkar, 2005]. A szonikálás pozitív hatása főként a hőkezeléssel kombinálva mutatkozott meg, ahol mind a membrán eltömődésének, mind az iszaplepény kialakulásának mértékét csökkenteni tudta. [Koh, 2012, Koh, 2014].

Az eltömődött membránok jelentős költséget jelentenek a tejfeldolgozó üzemek számára. Annak érdekében, hogy a membrán eredeti fluxusát visszanyerjék, a membránt meg kell tisztítani. A membrán tisztítása történhet fizikai, kémiai, vagy biológiai módszerekkel. Az élelmiszeriparban jellemzően kémiai tisztítást alkalmaznak a protein-lerakódások eltávolítására. A gyakori vegyszerhasználat a membrán életciklusának rövidülését okozhatja, valamint további környezeti problémákat generál. Membránok kémiai tisztítására klórt, klórtartalmú vegyszereket, NaOH-ot, HCl-ot, felületaktív anyagokat alkalmaznak. [Zhang, 2017]. A membránok kémiai tisztítása akár 2-3 órát is igénybe vehet, ami a termelésben jelentős időveszteségnek számít. [Rabiller-Baudry, 2002]

Az eddig felsorolt publikációk alapján mind a Fenton-reakció, mind a membránszeparácó alkalmas szennyvizek hatékony tisztítására. A membránszűrésnek Fenton-reakciót alkalmazó előkezeléssel történő kombinálása célszerű lehet tejipari szennyvizek kezelésére is.

### 3.2.3. Visszamaradó anyagok hasznosítása, biogázképzés

A szennyvíziszap-kezelés a szennyvízkezelés során keletkező szennyvíziszap kezelésére és ártalmatlanítására használt folyamatokat írja le. Az iszapkezelés az iszap tömegének és térfogatának csökkentésére összpontosít a szállítási és ártalmatlanítási költségek csökkentése érdekében, valamint az ártalmatlanítási lehetőségek lehetséges egészségügyi kockázatainak csökkentésére. A víz eltávolítása a súly- és térfogatcsökkentés elsődleges eszköze, míg a kórokozók elpusztítása gyakran melegítéssel történik termofil emésztés, komposztálás, vagy égetés során. Az iszapkezelési módszer kiválasztása a keletkező iszap

mennyiségétől, a rendelkezésre álló ártalmatlanítási lehetőségektől és a szükséges kezelési költségektől függ. A levegőn történő szárítás és a komposztálás vonzó lehet a vidéki közösségek számára, míg a korlátozott földterület az aerob rothasztást és a mechanikus víztelenítést előnyösebbé teheti a városok, valamint az ipari tevékenységek számára, a méretgazdaságosság pedig ösztönözheti az energia-visszanyerési alternatívákat a nagyvárosi területeken.

Az iszap magas víztartalmú (60-99%) anyag, amely a víz mellett a szennyvízből származó anyagcsere termékeket, szerves és szervetlen anyagokat tartalmazza. Káros nehézfémeket és mikroszennyezőket is tartalmazhat. Az elsődleges iszap az elsődleges derítőkben az elsődleges kezelés során eltávolított ülepedő szilárd anyagokat tartalmazza. A másodlagos iszap másodlagos derítőkben leválasztott iszap, amelyet másodlagos tisztító bioreaktorokban, vagy szervetlen oxidálószereket alkalmazó folyamatokban használnak. Az intenzív szennyvízkezelési folyamatok során a keletkező iszapot folyamatosan el kell távolítani a folyadékvezetékből, mert a folyadékvezetékben lévő tartályok térfogata nem elegendő az iszap tárolására [Le Mer, 2001]. Ez azért történik, hogy a kezelési folyamatok tömörek és egyensúlyban legyenek (az iszaptermelés megközelítőleg megegyezik az iszap eltávolításával). A folyadékvezetékről eltávolított iszap az iszapkezelő sorba kerül. Az aerob folyamatok (például az eleveniszapos eljárás) általában több iszapot termelnek, mint az anaerob eljárások. Másrészt az extenzív (természetes) kezelési eljárásokban, mint a tavak és a kiépített vizes élőhelyek, a keletkezett iszap a kezelőegységekben (folyadékvezetékben) felhalmozódva marad, és csak több éves működés után kerül eltávolításra [Appels, 2008].

Az iszapkezelési lehetőségek a keletkező szilárd anyagok mennyiségétől és egyéb helyspecifikus körülményektől függenek. A komposztálást leggyakrabban kisüzemeknél alkalmazzák, közepes méretű műveleteknél aerob, a nagyobb üzemeknél anaerob rothasztást alkalmaznak. Az iszapot néha egy úgynevezett elősűrítőn vezetik át, amely vízteleníti az iszapot. Az elősűrítők közé tartoznak a centrifugális iszapsűrítők, [Hedlund, 2018] a forgódobos iszapsűrítők és a szalagos szűrőprések [Obrecht, 2011]. A víztelenített iszap elégethető, vagy a telephelyen kívülre szállítható hulladéklerakóban történő ártalmatlanítás céljából, vagy a mezőgazdaságban használható fel [Hafner, 2017].

Az iszapból az anaerob rothasztás során metángáz előállításával vagy a szárított iszap elégetésével nyerhető vissza energia, de az energiahozam gyakran nem elegendő az iszap víztartalmának elpárologtatására, illetve a víztelenítéshez szükséges fúvók, szivattyúk vagy centrifugák működtetésére. A durva primer szilárd anyagok és a másodlagos szennyvíziszap tartalmazhat mérgező vegyszereket, amelyeket a folyékony szennyvízből a derítőiszapban lévő szilárd részecskékre szorpció útján távolítottak el. Az iszap mennyiségének csökkentése megnövelheti ezen mérgező vegyszerek némelyikének koncentrációját az iszapban [Richards, 1994].

### 3.3.1 Biogázképzés

A biogáz elsősorban metánból és szén-dioxidból álló gázkeverék, amelyet olyan nyersanyagokból állítanak elő, mint a mezőgazdasági hulladék, trágya, települési hulladék, növényi anyagok, szennyvíz, zöldhulladék és

élelmiszer-hulladék. A biogáz egy megújuló energiaforrás [Richards, 1991].

A biogázt anaerob mikroorganizmusokkal vagy metanogénnel végzett anaerob lebontással állítják elő anaerob rothasztóban, vagy bioreaktorban [Abatzoglou, 1991].

A biogáz elsősorban metánt, szén-dioxidot, kis mennyiségű hidrogén-szulfidot és sziloxánokat tartalmaz. A metán, a hidrogén és a szén-monoxid (CO) gázok oxigénnel elégethetők, vagy oxidálhatók. Ez az energiafelszabadulás lehetővé teszi a biogáz üzemanyagként történő felhasználását; üzemanyagcellákban és bármilyen fűtési célra, például főzéshez is használható. Gázmotorokban is használható a gázban lévő energia elektromos árammá és hővé alakítására [Tower, 2006].

A biogáz a szén-dioxid eltávolítása után sűríthető, ugyanúgy, mint a földgázt Compressed Natural Gas-á sűrítve, és gépjárművek meghajtására használható. Az Egyesült Királyságban például a biogáz a becslések szerint a járművek üzemanyagának körülbelül 17%-át képes helyettesíteni [Webber, 2008]. A világ egyes részein megújulóenergia-támogatásra jogosult. A biogáz tisztítható és földgázszabványra korszerűsíthető, ha biometánná válik. A biogáz megújuló erőforrásnak számít, mert termelési-felhasználási ciklusa folyamatos, nettó szén-dioxidot nem termel. Ahogy a szerves anyag növekszik, átalakítják és felhasználják. Ezután egy folyamatosan ismétlődő ciklusban újranövekszik. A szén szempontjából annyi szén-dioxid nyelődik el a légkörből az elsődleges bio-erőforrás növekedése során, amennyi felszabadul, amikor az anyag végül energiává alakul.

A biogázt olyan mikroorganizmusok állítják elő, mint a metanogének és a szulfátredukáló baktériumok, amelyek anaerob légzést végeznek. A biogáz természetben és ipari úton előállított gázra is utalhat.

Az ipari biogáz-termelés célja a biometán gyűjtése, általában üzemanyagként. Ipari biogázt is állítanak elő;

Depóniagázként (LFG), amely a hulladéklerakóban lebomló biológiailag lebomló hulladék kémiai reakciók és mikrobák hatására keletkezik, ill. Lebontott gázként, anaerob rothasztóban keletkezik.

### 3.3.2. Biogáz üzemek

Biogázüzemnek szokták nevezni azt az anaerob rothasztót, amely alapanyagként mezőgazdasági hulladékokat, vagy energianövényeket használ. Ezeket a rothasztókat energianövényekkel, például kukoricaszilázssal vagy biológiailag lebomló hulladékokkal, például szennyvíziszapokkal és élelmiszer-hulladékkal lehet "etetni". A folyamat során a mikroorganizmusok a biomassza hulladékot biogázzá (főleg metánná és szén-dioxiddá) és fermentátummá alakítják. Nagyobb mennyiségű biogáz állítható elő, ha a szennyvizet a tejipar, a cukoripar, vagy a sörfőzdék egyéb maradékaival együtt emésztik. Például, miközben a sörgyári szennyvíz 90%-át 10%-os tehéntejből készült sajtsavóval keverték össze, a biogáz termelése 2,5-szeresére nőtt ahhoz képest, amit csak a sörfőzdéből származó szennyvíz termel [Petersson, 2009].

### 3.3.3. Depóniagáz

A depóniagázt nedves szerves hulladékból állítják elő, amely anaerob körülmények között bomlik le, hasonlóan a biogázhoz [Wieland, 2003].

A hulladékot rétegekben rakják le és az így lerakott anyag súlya lefedi és mechanikusan összenyomja a rétegeket. Ez az anyag megakadályozza az oxigénexpozíciót, így lehetővé teszi az anaerob mikrobák szaporodását. A biogáz felhalmozódik, és lassan kikerül a légkörbe, ha a telephelyet nem úgy alakították ki, hogy a gázt felfogja. Az ellenőrizetlenül felszabaduló hulladéklerakó gáz veszélyes lehet, mivel robbanásveszélyessé válhat, amikor a hulladéklerakóból kiszabadul és oxigénnel keveredik. Az alsó robbanási határ 5% metán, a felső pedig 15% metán [Kanning, 2009].

A biogázban lévő metán 28-szor [Roubík, 2016] erősebb üvegházhatású gáz, mint a szén-dioxid. Emiatt a légkörbe kerülő, tartalom nélküli depóniagáz jelentősen hozzájárulhat a globális felmelegedés hatásaihoz. Ezenkívül a depóniagázban található illékony szerves vegyületek (Volatile Organic Compound) hozzájárulnak a fotokémiai szmog kialakulásához.

### 3.3.4. A biogáz jellemző összetétele és szennyezőanyagai

**3. táblázat** Biogáz jellemző összetétele [Kolombus, 2007]

| **Vegyület** | **Képlet** | **Százalékos eloszlás** |
|---|---|---|
| Metán | $CH_4$ | 50-80 |
| Szén-dioxid | $CO_2$ | 15-50 |
| Nitrogén | $N_2$ | 0-10 |
| Hidrogén | $H_2$ | 0-1 |
| Hidrogén-szulfid | $H_2S$ | 0-0,5 |
| Oxigén | $O_2$ | 0-2,5 |

A biogáz összetétele (3. táblázat) a szubsztrát összetételétől, valamint az anaerob reaktor körülményeitől (hőmérséklet, pH és szubsztrátkoncentráció) függően változik [Ghimire, 2013]. A depóniagáz metánkoncentrációja általában 50% körüli. A fejlett hulladékkezelési technológiák 55–75%-os metánnal képesek biogázt előállítani [Surendra, 2014], amely szabad folyadékot tartalmazó reaktorok esetén in situ gáztisztítási technikákkal 80–90%-ra növelhető [Vieland, 2006]. A biogáz előállítása során vízgőzt is tartalmaz. Egy tipikus rothasztó 1000 kg (nedves tömeg) bemeneténél az összes szilárdanyag a nedves tömeg 30%-a, míg az illékony lebegőanyag az összes szilárdanyag 90%-a lehet. A fehérje az illékony szilárd anyagok 20%-a, a szénhidrátok az illékony szilárd anyagok 70%-a, végül a zsírok az illékony szilárd anyagok 10%-a.

**Kénvegyületek**

A mérgező és bűzös hidrogén-szulfid a biogáz leggyakoribb szennyezője, de más kéntartalmú vegyületek, például tiolok is jelen lehetnek. A biogázáramban maradó hidrogén-szulfid maró hatású, és elégetve kén-dioxidot termel [Hu, 2015].

**Ammónia**

A nitrogént tartalmazó szerves vegyületekből, például a fehérjékben lévő aminosavakból állítják elő. Ha nem választják el a biogáztól égés során dinitrogén-oxid keletkezik [Deng, 2014].

**Sziloxánok**

Egyes esetekben a biogáz sziloxánokat tartalmaz. A szappanokban és mosószerekben általánosan előforduló anyagok anaerob lebomlásából

keletkeznek. A sziloxánokat tartalmazó biogáz égetése során szilícium szabadul fel, amely szabad oxigénnel vagy az égési gáz egyéb elemeivel egyesülhet. A lerakódások többnyire szilícium-dioxidot (SiO2) vagy szilikátok (SixOy) tartalmazhat kalciumot, ként, cinket, foszfort. Az ilyen fehér ásványi lerakódások több milliméteres felületvastagságig halmozódnak fel, és kémiai vagy mechanikai úton kell eltávolítani [Kolombus, 2007].

### 3.3.5. Biogáz minőségének feljavítása gyakorlati alkalmazás céljából

Az emésztés során előállított nyers biogáz nagyjából 60%-a metán és 39%-a $CO_2$ és 1%-a különböző kéntartalmú nyomelemek. Ennek elégetésekor korrozív anyagok keletkeznek, ami önmagában elegendő a gépi mechanizmusok tönkretételéhez.

Éppen ezért a biogázban lévő metán egy biogáz-feljavító segítségével a fosszilis földgázhoz hasonló szabványok szerint koncentrálható, amelynek önmagában is át kell mennie egy tisztítási folyamaton, és biometánná válik. Ha a helyi gázhálózat megengedi, a biogáz termelője használhatja az elosztó hálózatát. A gáznak megfelelő minőségűnek és összetételűnek kell lennie ahhoz, hogy az elosztóhálózat befogadja [Chen, 2010]. A szén-dioxidot, a vizet, a hidrogén-szulfidot és a részecskéket el kell távolítani, ha vannak. [He, 2010]

A korszerűsítésnek négy fő módja van: vízmosás, nyomásingadozásos abszorpció, szelexol abszorpció és amingázos kezelés Ezek mellett a membránszeparációs technológia alkalmazása a biogáz korszerűsítésére egyre növekszik, Európában és az USA-ban már több üzem működik.

A legelterjedtebb módszer a vizes mosás, ahol a nagynyomású gáz egy oszlopba áramlik, ahol a szén-dioxidot és más nyomelemeket a gázzal ellentétes irányú kaszkádos vízzel mossák. Ezzel az elrendezéssel 98%-os metánt lehetne szállítani, a gyártók pedig maximum 2%-os metánveszteséget garantálnának a rendszerben. A biogáz-feljavító rendszer működtetéséhez a gázban kibocsátott teljes energia nagyjából 3–6%-a szükséges. [Tembo2017]

### 3.3.6. Biogáz gázhálózati befecskendezés

A mikro kapcsolt hő és villamos energia áttöréséig a biogáz erőművek által megtermelt energia kétharmada (hőként) elveszett. A hálózat segítségével a gázt a fogyasztókhoz szállítják, az energiát helyszíni termelésre lehet felhasználni, ami csökkenti az energiaszállítás során fellépő veszteségeket. A földgázszállító rendszerek jellemző energiaveszteségei 1% és 2% között mozognak; a villamosenergia-átvitelben 5% és 8% között mozog.

A gázhálózatba való besajtolás előtt a biogáz egy tisztítási folyamaton megy keresztül, melynek során földgázminőségűvé válik. A tisztítási folyamat során eltávolítják a gázhálózatra és a végfelhasználókra káros nyomelemeket. [Abatzoglou, 2009]

### 3.3.7. Biogáz a közlekedésben

A sűrített biogázt széles körben használják Svédországban, Svájcban és Németországban. A Biogaståget Amanda (Biogázvonat Amanda) névre keresztelt biogázüzemű vonat 2005 óta áll szolgálatban Svédországban. 1974-ben egy brit dokumentumfilm, a Sweet as a Nut (Édes, mint dió) címmel részletezte a sertéstrágyából történő biogáz-előállítási folyamatot,

és bemutatta, hogyan táplálja az egyedileg adaptált belsőégésű motort. 2007-ben a becslések szerint 12 000 járművet hajtottak biogázzal világszerte, főleg Európában [Philippe, 2021].

A biogáz felhasználható villamosenergia-termelésre a szennyvíztelepeken, CHP gázmotorban, ahol a motor hulladékhőjét kényelmesen felhasználják a rothasztó vagy akár üzemi épületek fűtésére is. Sűrített állapotban helyettesítheti a sűrített földgázt a járművekben való használatra, ahol belső égésű motort vagy üzemanyagcellákat táplálhat. [Tembo, 2017].

### 3.3.8. Biogáz által termelt hő/villamos energia gyakorlati alkalmazásai

A biogáz különféle típusú belső égésű motorokban használható, mint például a Jenbacher vagy a Caterpillar gázmotorokban [Shane, 2020]. Más belső égésű motorok, mint például a gázturbinák, alkalmasak a biogáz villamos energiává és hővé történő átalakítására. A fermentátum a megmaradt szervetlen anyag, amely nem alakult át biogázzá, mezőgazdasági műtrágyaként használható.

A biogáz tüzelőanyagként használható a mezőgazdasági hulladékokból biogázt előállító rendszerben, valamint kapcsolt hő- és villamosenergia-termelő (CHP) erőműben. A többi zöld energiával, például szél- és napenergiával ellentétben a biogáz igény szerint gyorsan hozzáférhető. A globális felmelegedési potenciál is jelentősen csökkenthető, ha biogázt használnak üzemanyagként a fosszilis tüzelőanyag helyett [Shane, 2020].

A biogáz által termelt savasodási és eutrofizációs potenciál azonban 25-ször, illetve 12-szer nagyobb, mint a fosszilis tüzelőanyagoké. Ez a hatás

csökkenthető az alapanyagok megfelelő kombinációjával, a rothasztók fedett tárolójával és a felszabadult melléktermékek visszanyerésével. Összességében a biogáz életképes alternatíva lehet a fosszilis tüzelőanyagok mellett [Abatzoglou, 2009].

## 3.4. Körkörös gazdaság

A körkörös gazdaság (más néven circular economy, CE) [Geissdoerfer, 2020] „a termelés és fogyasztás olyan modellje, amely magában foglalja a meglévő anyagok és termékek megosztását, lízingelését, újrafelhasználását, javítását, felújítását és újrahasznosítását, ameddig csak lehetséges" [Brydges, 2021]. A CE célja az olyan globális kihívások kezelése, mint az éghajlatváltozás, a biodiverzitás csökkenése, a hulladék és a környezetszennyezés a modell három alapelvének tervezésen alapuló megvalósításának hangsúlyozásával. A körforgásos gazdaságra való átálláshoz szükséges három alapelv: a hulladék és a szennyezés megszüntetése, a termékek és anyagok körforgása, valamint a természet regenerálása. A CE meghatározása ellentétben áll a hagyományos lineáris gazdasággal [Geissdoerfer, 2017].

A lineáris gazdaságban a természeti erőforrások olyan termékekké alakulnak, amelyek végső soron hulladékká válnak a tervezés és gyártás módja miatt. Ezt a folyamatot gyakran a „take, make, waste" kifejezéssel foglalják össze. Ezzel szemben a körkörös gazdaság újrafelhasználást, megosztást, javítást, felújítást, újragyártást és újrahasznosítást alkalmaz, hogy egy zárt hurkú rendszert hozzon létre, minimálisra csökkentve az erőforrások felhasználását, valamint a hulladék-, szennyezés- és szén-dioxid-kibocsátást [Invernizzi, 2020]. A körkörös gazdaság célja, hogy a

termékeket, anyagokat, berendezéseket és infrastruktúrát hosszabb ideig használja, javítva ezzel ezen erőforrások termelékenységét. A hulladékanyagoknak és az energiának más folyamatok inputjává kell válnia a hulladék valorizálásával: akár egy másik ipari folyamat összetevőjeként, akár a természet regeneráló erőforrásaként (pl. komposzt). Az Ellen MacArthur Alapítvány (EMF) a körforgásos gazdaságot olyan ipari gazdaságként határozza meg, amely érték és tervezés szerint helyreállító vagy regeneratív [Morseletto, 2020].

A körkörös gazdaságnak számos meghatározása létezik. Kínában a CE-t felülről lefelé irányuló nemzeti politikai célként hirdetik, míg más területeken, például az Európai Unióban, Japánban és az Egyesült Államokban az alulról felfelé építkező környezetvédelmi és hulladékgazdálkodási politikák kialakításának eszköze. A CE előmozdításának végső célja a környezeti nyomás és a gazdasági növekedés szétválasztása [Nobre, 2021]. Egy átfogó definíció a következő lehetne: "A körkörös gazdaság egy olyan gazdasági rendszer, amely az anyagok teljes életciklusa során a hulladék- és szennyezésmentességet célozza meg, a környezeti kitermeléstől az ipari átalakulásig és a végső fogyasztókig, és minden érintett ökoszisztémára vonatkozik [Brydges, 2021].

Általánosabban fogalmazva, a körkörös fejlesztés a gazdasági, társadalmi és környezeti termelés és fogyasztás olyan modellje, amelynek célja egy autonóm és fenntartható társadalom felépítése, összhangban a környezeti erőforrások kérdésével. A körkörös gazdaság célja, hogy gazdaságunkat regeneratívvá alakítsa. Olyan gazdaság, amely azzal a szándékkal innovál, hogy csökkentse a hulladékot, valamint az iparágak ökológiai és

környezeti hatását, mielőtt megtörténne, ahelyett, utólag cselekednénk. Ez új folyamatok és megoldások tervezésével valósulhat meg az erőforrások optimalizálására, a véges erőforrásokra való támaszkodás szétválasztására [Ghisellini, 2016].

A körkörös gazdaság alapelvei: a hulladék és a szennyezés megszüntetése, hulladékok mennyiségének csökkentése, a termékek és anyagok újrahasznosítása és a természetes rendszerek regenerálása. Célja, hogy a gazdaság egy egyre inkább megújuló energiára és anyagokra épüljön, és amelyet felgyorsít a digitális innováció. Ez egy rugalmas, sokszínű és befogadó gazdasági modell. A körkörös gazdaság olyan gazdasági fogalom, amely gyakran kapcsolódik a fenntartható fejlődéshez, a Fenntartható Fejlődési Célok (Globális Fejlesztési Célok) biztosításához és a zöld gazdaság kiterjesztéséhez.

A közgazdasági irodalomban más definíciókat és pontos küszöbértékeket is kidolgoztak, amelyek elválasztják a lineáris és a körkörös tevékenységet [ García-Barragán, 2019].

# 4. Kísérleti anyag és módszer

## 4.1 Kísérleti anyagok

### 4.1.1. Modellszennyvizek elkészítése

Kísérleti munkám során minden esetben 600 ml térfogatú desztillált vízben oldottam fel a modellszennyvíz komponenseit és keverést valamennyi feloldás, pH-beállítás, pH-mérés, ionerősség mérés és pipettázás során alkalmaztam. A keveréshez mágneses keverőt használtam. Fordulatszáma a szűrések során, a pH mérés, vezetőképesség mérés és a KOI meghatározásra irányuló mintavétel esetén 350 rpm volt. A nátrium-kazeinát feloldásakor 650-800 rpm –et alkalmaztam 5-8 percen keresztül.

Az oldat laktózra nézve 1,53 g/L koncentrációjú lett. Az összehasonlíthatóság érdekében, a többi, nem csak laktózt tartalmazó modelloldatokban szintén 1,53 g/L laktóz koncentrációt alkalmaztam.

A kazeint tartalmazó, illetve laktózt és kazeint is tartalmazó oldat koncentrációját kazeinre nézve 1,12 g/L-nek választottam, ehhez a 600 ml desztillált vízhez 0,67 g-ot mértem ki a fehérjéből. A fehérjét folyamatos kevertetés mellett, kis részletekben adagoltam a 600 ml desztillált vízhez, hogy csökkentsem a kazein összecsomósodását. Az oldat pH-ját 1 M-os NaOH-dal 9-re állítottam. Az oldatot ezután ultrahanggal homogenizáltam (*Hielscher UP200S*) 10 perc időtartamig. Utána a körülbelül 45 $^{o}$C-ra felmelegedett oldatot hagytam visszahűlni szobahőmérsékletűre, mielőtt a szűrést megkezdtem volna. Megjegyzendő, hogy a nátrium-kazeinátot önmagában, illetve a laktózt is tartalmazó oldatok kazeinre nézve minimálisan, kb. 2%-kal, alacsonyabb koncentrációjúak a nátriumtartalom

miatt, mivel 600 ml desztillált vízhez szintén 0,67 g-nyi tömeg került kimérésre.

A nem előkezelt oldatok esetében a szűrendő oldatnak, a koncentrátumnak és a permeátumnak mértem a pH-ját, vezetőképességét, zavarosságát, kémiai oxigénigényének meghatározásához pedig mintát vettem a tesztcsövekbe. Azon oldatoknál, amelyeknél Fenton-kezelésre került sor, összekeverés után, de még az előkezelés előtt is megmértem a fent említett paramétereket, illetve kémiai oxigénigény meghatározás céljából vettem belőle mintát tesztcsövekbe.

Továbbá, hogy átmenetet képezzek a csak kazeint és laktózt tartalmazó egyszerű modellek és a valós szennyvizek között tejporból (Milkquick, Instantpack Kft., Magyarország) 0,3 tömeg%-os koncentrációjú modelloldatokat készítettem, amelyek 0,32 g/g fehérjét, 0,05 g/g zsírt és 0,5 g/g laktózt tartalmaztak. Ezt a modellt az oxidációs kapacitás és a fluxusok közötti kapcsolatok vizsgálatára használtam.

A modell szennyvizek jellemzőit a 4. táblázat tartalmazza.

**4. táblázat** A modell szennyvizek jellemzői

| | ***KOI (mg/L)*** | ***Zavarosság (NTU)*** | ***pH*** | ***Vezetőképesség (µS/cm)*** |
|---|---|---|---|---|
| **nátrium-kazeinát modell szennyvíz** | ~1200 | ~15 | ~7 | ~400 |
| **nátrium-kazeinát+laktóz modell szennyvíz** | ~2400 | ~20 | ~7 | ~700 |

### 4.1.2. Valós tejipari szennyvizek

Miután a modell tejipari szennyvizekkel az alapvető kísérleteket elvégzésre kerültek - és megvizsgáltam a szűrési mechanizmus működéseit és változásait - a modellt valós tejipari szennyvízre cseréltem, amely valódi termelési technológiai folyamatok végén keletkezik, mint kezelendő melléktermék, mely további problémát, költségeket jelent a cégeknek. Munkám során két különböző tejipari szennyvízzel is elvégeztem a kísérletsorozatokat.

### 4.1.3 Általános tejipari nyers szennyvíz

Az egyik tejipari szennyvíz egy általános feldolgozó üzemből származik, ahol tejet, tejitalt, savanyított termékeket, túrókat, tejszíneket és tej desszerteket gyártanak. A szennyvíz a gyártási technológiából közvetlenül kifolyó, a tisztítási folyamatokat megelőző, nyers szennyvíz volt.

A termelési egységek a hatósági előírásoknak megfelelően a következőkkel jellemezték a szennyvizeket (5. táblázat):

**5. táblázat** A Sole-Mizo nyers szennyvíz jellemzői

| | ***KOI (mg/L)*** | ***Zavarosság (NTU)*** | ***pH*** | ***Vezetőképesség (µS/cm)*** |
|---|---|---|---|---|
| **Nyers szennyvíz** | ~3200 | ~200–250 | 5.7–6.4 | ~1200–1400 |

### 4.1.4 Mozzarella sajtgyári nyers szennyvíz)

A másik szemmyvíz egy mozzarella termékgyártó termelési egységéből származik, ahol különböző mozzarellákat, mascarponét és ricottát gyártanak.

A szennyvíz a gyártási technológiából közvetlenül kifolyó, a tisztítási folyamatokat megelőző, nyers szennyvíz volt.

A termelési egységek a hatósági előírásoknak megfelelően a következőkkel jellemezték a szennyvizeket (6. táblázat):

**6. táblázat** A Szarvasi Mozzarella nyers szennyvíz jellemzői

| | ***KOI (mg/L)*** | ***Zavarosság (NTU)*** | ***pH*** | ***Vezetőképesség (µS/cm)*** |
|---|---|---|---|---|
| **Nyers szennyvíz** | ~4100 | ~300–350 | 5.2–6.7 | ~1400–1600 |

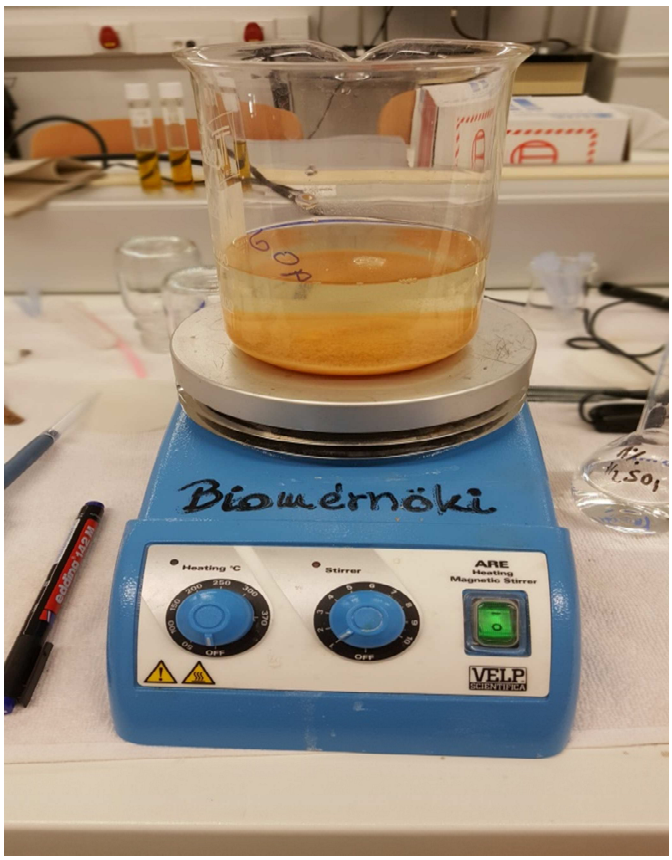
## 4.2. Kísérleti módszerek

A kísérleti módszereket a témavezetőim és konzulensem segítségével dolgoztam ki, amelyhez az alapokat a diplomadolgozatom, valamint a felhasznált irodalmak szolgáltatták. Előzetesen részben hasonló kutatónkát végeztem: olajtartalmú ipari szennyvizek tisztításásával foglalkoztam membránszeparáció és nagyhatékonyságú oxidációs eljárások kombinálásával. A folyamat kidolgozása közben igyekeztem megfelelni a körkörös gazdaság alapelveinek, valamint olyan területekre fókuszálni, amely még kevéssé ismert, mint például. az oxidációs előkezelések esetleges toxikus hatása.

### 4.2.1. Fenton-reakció mint előkezelés

A Fenton-reakcióhoz minden esetben az elkészített 600 ml oldatból 400 ml-t mértem ki. Az oldat pH-ját 1%-os $H_2SO_4$-oldattal pH = 4-re állítottam, majd 0,23 g $FeSO_4 \times 7\ H_2O$ került hozzáadásra. Egyedül a 0 perc előkezelési időtartamú, laktózt is tartalmazó oldat esetében került 0,57 g a kristályvizes sóból az oldatba. A só teljes feloldódása után a pH-t tovább

csökkentettem a sav adagolásával 3-ra, majd ezután 400 µl 30%-os hidrogén-peroxid oldatot adtam hozzá. A várakozási idő (0, 30, 60, 90) perc letelte után a pH-t 7-re állítottam 1M-os NaOH adagolásával. A 0 perces előkezelés azt jelenti hogy a reagensek hozzáadása után, oxidációs hatás (reaktív gyökök keletkezése) nélkül végeztem el a szűrést. Az oldatban jelenlévő, még el nem reagált hidrogén-peroxidot el kell távolítani, különben hibás kémiai-oxigénigény értéket kapunk, mivel a maradék reakcióba lép a tesztcsőben lévő oldattal. Eltávolítására 4 ml 0,2 mg/ml koncentrációjú kataláz (Sigma-Aldrich) enzim-oldat került beadagolásra. Az enzimoldat frissen került elkészítésre minden mérés napján, felhasználásáig hűtőszekrényben volt tárolva. Az enzim hozzáadása után további 10-15 perc várakozás következett az oldat szűrésének megkezdéséig (6. ábra).




**6. ábra** Fenton-reakcióval előkezelt modell tejipari szennyvíz

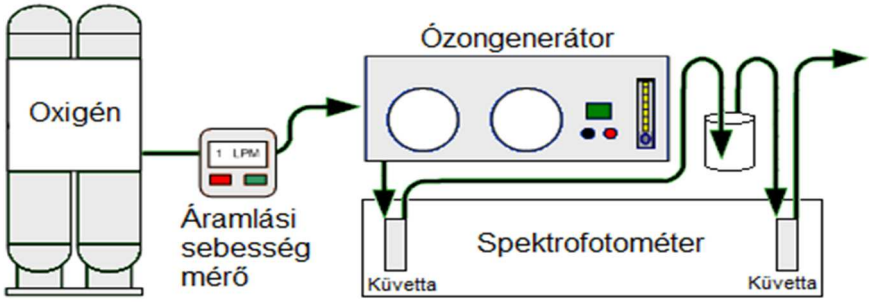
### 4.2.2. Ózonos előkezelés

Az ózont oxigénből (Linde, 3.0) állítottam elő egy koronakisülés elvén működő ózon generátorral (Ozomatic Modular 4). A keletkező ózont folyamatos kevertetés mellett, diffúzor alkalmazásával buborékoltattam keresztül a szűrendő oldaton, amelynek térfogata minden esetben 400 ml volt (7. ábra). Az előkezelés időtartama 5, 10 és 20 perc volt, az oxigén áramlási sebessége 1 L/perc. Az elnyelt ózon koncentrációjának a megállapítására UV/VIS spektrofotométert használtam (Nanocolor NUV 0113) 254 nm hullámhosszon. Az abszorbancia műszeres megállapítása

után a Lambert-Beer törvény alapján számoltam az ózon pontos koncentrációját.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

ahol ε a moláris abszorpciós koefficiens [$dm^3$/mol cm], c a koncentráció [mol $dm^{-3}$] és l az úthossz, azaz a vizsgált minta vastagsága [cm].




**7. ábra** Ózonos előkezelés folyamatábrája

### 4.2.3. Az oxidációs kapacitás meghatározása (oxygen-equivalent-chemical-oxidation-capacity)

A különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárások teljesítmények összehasonlítására oxigén-ekvivalens kémiai oxidációs kapacitást használtam. OCC: ($kgO_2/m^3$) Megadja, hogy mennyi oxigén „használódik el" 1 $m^3$ szennyvíz tisztításakor az oxidációs folyamatokhoz

$OCC=1.000[O_3] =0.471[H_2O_2]$

ahol az $[O_3]$ a szükséges ózon koncentráció (kg $O_3/m^3$), $[H_2O_2]$ a szükséges hidrogén-peroxid koncentráció (kg $H_2O_2$ /$m^3$) [35].

Ezek alapján az ózon mennyiségét az abszorbancia értékekek és a Lambert-Beer törvény segítségével, a $H_2O_2$ mennyiségét pedig egyszerű aránypárral számoltam ki.

### 4.2.4. Membránszűrő berendezés

A szűréshez 7,6 cm átmérőjű membránnal szerelhető szakaszos szűrést biztosító kevertetett cellás *Millipore* (USA) membránszűrőt használtam. (8. ábra).

**8. ábra** Millipore kevertethető cellás membránszűrő berendezés

Maximális kapacitása 300 mL, de a mérések során 250 mL oldatot töltöttem bele. Az alkalmazott membránt az eszköz alsó részébe lehet rögzíteni.

A szűrések során használt membrán egy a *New Logic Research Inc.* által forgalmazott 0.2 mikrométer porusméretű poliéter-szulfon (PES) anyagú hidrofil membrán volt. A membránokat minden mérés előtt 24 óráig desztillált vízben áztattam elő.

### 4.2.5. A membránszűrés menete

Minden alkalommal első lépésként az alaposan megtisztított berendezést szereltem össze, közben behelyeztem az előre kivágott és beáztatott membránt. Ezután következett a megfelelő nyomásérték és kevertetési sebesség beállítása. Ezt követte a desztillált víz fluxusának mérése. Kb. 250 $cm^3$ –t töltöttem a szűrőedénybe és a szűrést 50 g permeátum átfolyásáig végeztem. A szűrőben maradt desztillált vizet utána kiöntöttem és 250 $cm^3$ oldatot öntöttem a szűrőedénybe. Valamennyi szűrés esetén (kivéve a paraméter optimalizálásokat) az alkalmazott transzmembrán nyomás 3 bar volt, mely biztosítása nitrogénpalackból történt. Minden egyes kísérlet során ötszörös sűrítési arányig végeztem a szűréseket, vagyis 250 mL szennyvízből 200 g (~200 ml) permeátum keletkezéséig szűrtem. A permeátum tömegét egy számítógéppel összekötött mérleg regisztrálta, az eltelt időt pedig a számítógép. A méréshez phyScale programot használtam. A program előre beállított időközönként lejegyezte az eltelt időt és a permeátum aktuális tömegét. Az adatokat Microsoft Excel-ben kezelhető formátumban mentette el, amelyben a szükséges további számításokat el tudtam végezni. Ezt követően a membrán felületét desztillált vízzel alaposan leöblítettem és a membránt visszahelyeztem a megtisztított szűrőberendezésbe. Újra lemértem a desztillált víz fluxusát, szintén 50 g permeátum keletkezéséig folytattam a szűrést.

## 4.3. Analitikai módszerek

A készített oldatok, illetve a szűrés során keletkező permeátum és koncentrátum jellemzésére mértem azok pH-ját, vezetőképességét,

zavarosságát, kémiai oxigénigényét, illetve kísérleteket végeztem a pontos komponensanalízis megvalósítása érdekében.

### 4.3.1. Kémiai oxigénigény meghatározása

A kémiai oxigénigény (KOI) azt az $O_2$ mennyiséget adja meg, ami ahhoz szükséges, hogy egy egységnyi térfogatú mintában található szerves és szervetlen anyagot kémiai úton oxidáljuk. A kezelendő modellszennyvizek, illetve a szűrletek és permeátumok kémiai oxigénigényének [mg/L] jellemzéséhez kálium-dikromáttal történő oxidáción alapuló tesztcsöveket (Hanna Instruments), egy *Lovibond ET 108* roncsoló egységet (2 óra roncsolás 150°C-on), valamint egy *Lovibond COD Vario* spektrofotométert használtam.

Kémiai oxigénigény meghatározásához pedig automata pipettával kémiai oxigénigény meghatározására szolgáló tesztcsövekbe adagoltam az oldatból.

Kétféle tesztcsövet alkalmaztam párhuzamosan, egy 0-1500 mg/L KOI (mid range) és egy 0-15 000 mg/L KOI (high range) méréstartományút, a pontosabb eredmények érdekében.
Előbbi esetben 2×1000 µl, utóbbiban 2×100 µl került kipipettázásra.
A nem előkezelt és előkezelt mérések esetében is három párhuzamos mérést végeztem.

Az eredmények a szűrésre előkészített oldaté, a permeátumé és a koncentrátumé. Azon oldatoknál, ahol előkezelés alkalmazandó, eggyel több KOI mintavételre került sor az előbbieken túl. Az oldat komponenseinek feloldása után, de még a Fenton-reagens hozzáadása előtt is sor került mintavételre.

### 4.3.2. Zavarosság

A minták zavarosság egy *Hach 2100N* típusú zavarosságmérővel mértem meg, a zavarosság mértékegysége az NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

### 4.3.3 Vezetőképesség, pH

A vezetőképesség meghatározáshoz a *Denver Instruments* által gyártott multimétert használtam (*Consort C5010 S/N 100552*, Belgium). A pH-méréshez *Thermo Scientific Orion 5-Star-típusú műszert használtam.*

### 4.3.4 Biogáz meghatározás

A biogáz termelést három párhuzamos, szakaszos üzemmódban működő, mezofil körülmények között, 40°C-on és 40 napon keresztül, nyomásmérő fejjel ellátott anaerob laboratóriumi rothasztóban (Oxitop Control AN12 mérőrendszer, WTW Gmbh, Németország) végeztem (9. ábra). A rothasztóba egy települési szennyvíztisztító telep (Hódmezővásárhely, Magyarország) akklimatizált iszapját oltottam be, hogy kiküszöböljem az anaerob biológiai lebomlási folyamat esetleges késleltetési fázisát. Az inokuláció után nitrogéngázt áramoltattam át a reaktoron, hogy megakadályozzam a levegővel való érintkezést. A pH-t 7,2-re állítottam be 1 M NaOH és 1 M HCl oldattal.

A rothasztók teljes kapacitása 1000 ml, ezért a kevert minta térfogata 70 ml, a retentátumból 50 ml, az iszapból 20 ml volt, figyelembe véve korábbi munkánkat és a berendezés nyomástartományát. A nyomásértékeket a barometrikus fejek automatikusan tárolták 2 óránként.

**9. ábra** Biogáz minták a reaktorban

### 4.3.5. Metántartalom analízis

A metántartalom meghatározást S/SL bemenettel és lángionizációs detektorral felszerelt Agilent 6890 gázkromatográfon végeztem. Az analitikai oszlop egy HP-PLOT Q PT (30mx0,53mmx40um) volt. A megosztási arány 9:1 volt. A kemence hőmérsékletét állandó 80 °C-ra állítottam be, és az oszlop áramlási sebessége 4,5 ml/perc volt. A vivőgáz hidrogén volt (tisztasága 5.0). A minta injektálást manuálisan, szelep zárral ellátott, gáztömör Hamilton 1710SL fecskendővel végeztem.

### 4.3.6. Toxicitás

A kísérletben használt *Daphnia magnát* a laboratóriumi törzstenyészetből választottam ki, 2 l-es üvegpohárban tartottam 24±10 °C-on, és zöldalgával (*Scendesmus substpicatus*) tápláltam. Huszonnégy órával a vizsgálat előtt kifejlett *Daphnia magnát* tároltam, és az ezekből a kifejlett egyedekből előállított fiatalt (újszülötteket) használtam a kísérletben. A

hígítóvizet 25 ml KCl (kálium-klorid) és $CaCl_2$ törzsoldat felhasználásával készítettem (kalcium-klorid oldat), $NaHCO_3$ (nátrium-hidrogén-karbonát oldat) és $MgSO_4.7H_2O$ (magnézium-szulfát oldat) desztillált vízben (literenként kétszer). A kikelés után először különböző hígításokat (2,4,5,6,7,8,16x) készítettem a kezeletlen permeátumból, hogy meghatározzam az EC50-et vagyis azt a koncentrációt, melynél a tesztelt élőlények 50%-a 48 óra után elpusztul. A következő lépés az volt, hogy előkezelt mintákat használtunk a kezeletlen helyett, és összehasonlítottam eredményeinket.

### 4.3.7. Tisztítási hatékonyságok számítása

A kezelések után a tisztítási hatékonyságot (KOI elimináció) az alábbi képletek alapján számítottam ki (1):

$$R\% = 100 \cdot (1 - \frac{c}{c_0}) \qquad (1)$$

ahol c az oxidációs kezelés utáni KOI, a $c_0$ a nyers szennyvíz KOI A teljes tisztítási hatékonyságot az R% pedig a tisztítási hatékonyság.

### 4.3.8. Laktóz, ammónia és foszfáttartalom meghatározása

A laktóztartalmat a permeátumban a Merck által forgalmazott Spectroquant Nova 60 spektrofotométerrel mértem. A meghatározás DNSA (3,5-dinitroszalicilsav) alapú spektrofotometriás módszer alapján működik, λ=540 nm-en, és a koncentrációkhoz tartozó standard göbe értéke 0,9708 $R^2$ volt.

Az ammónia, nitrit és foszfáttartalmat is ezzel a műszerrel mértem előkészített tesztküvetták segítségével.

### 4.3.9. A membráneltömődési modellek és számítások

A membrán eltömődési mechanizmusok vizsgálatához a szűrési ellenállásokat a sorba kapcsolt ellenállások modellje (1-4) alapján határoztam meg.

A membránellenállásokat a következőképpen számoltam (2):

$$R_M = \frac{\Delta p}{J_W \cdot \eta_W} \qquad (2)$$

ahol $R_M$ a membrán ellenállás, $\Delta p$ a nyomáskülönbség a membrán két oldala között [MPa], $J_W$ a tiszta membrán vízfluxusa $\eta_W$ a víz viszkozitása [Pa·s].

$R_T$ a teljes ellenállás [$m^{-1}$], a sorba kapcsolt ellenállások modelljét használva számolható (3)

$$R_T = R_M + R_{irrev} + R_{rev} \qquad (3)$$

ahol $R_{irrev}$ az irreverzibilis ellenállás (főleg a pórusok eltömődése adja) and $R_{rev}$ a reverzibilis ellenállás, $R_M$ a membrán saját ellenállása [$m^{-1}$].

Az irreverzibilis ellenállást úgy tudjuk meghatározni, hogy a szűrés után a membrán felületének óvatos desztillált vizes mosása után megmérjük a víz fluxusát és megnézzük az eltérést a tiszta membránhoz képest (4):

$$R_{irrev} = \frac{\Delta p}{J_{WA} \cdot \eta_W} - R_M \qquad (4)$$

ahol $J_{WA}$ a víz fluxus a szűrés után.

A reverzibilis ellenállást a következőképpen számoljuk (5)

$$R_{rev} = \frac{\Delta p}{J_C \cdot \eta_{WW}} - R_{irrev} - R_M \qquad (5)$$

ahol $J_c$ az állandósult fluxus a szűrés végén és $\eta_{ww}$ a szennyvíz viszkozitása.

Az eltömődés mechanizmusának matematikai modellezését a Hermia-modell írja le. A Hermia-modellt minden egyes mérésre linearizálva alkalmaztam (7. táblázat). Az eredmények értékeléséhez ezeket a modelleket kísérleti adatokhoz igazítottam. A könnyebb és érthetőbb áttekinthetőség miatt a szűrési ellenállásokat ábráztoltam jellemzően, hiszen amikor az elérhető fluxus növekszik akkor csökken a szűrési ellenállás (és vica versa), fölöslegesnek éreztem a fluxusgörbék és az ellenállások ábráit is bemutatni.

**7. táblázat** A membránszűrés modelljei [Hermia,1982]

| **Eltömődés modell** | **Egyenlet** | **Linearizált egyenlet (Állandó nyomáson végzett szűrés $J_0A$=konstans)** |
|---|---|---|
| **Teljes pórusos eltömődés** | $J = J_0 \cdot e^{-kb \cdot t}$ | $lnJ = lnJ_0 - k_b \cdot t$ |
| **Pórusos eltömődés** | $J = J_0 \cdot (1+0{,}5 \cdot K_S \cdot (A \cdot J_0)^{0,5} \cdot t)^{-2}$ | $1/\sqrt{J} = 1/\sqrt{J_0} + k_s \cdot t$<br>$k_s = 0{,}5 \cdot K_s \cdot A^{0,5}$ |
| **Pórusok közötti eltömődés** | $J = J_0 \cdot (1+K_i \cdot A \cdot J_0 \cdot t)^{-1}$ | $1/J = 1/J_0 + k_i \cdot t$<br>$k_i = K_i \cdot A$ |
| **Iszaplepény szűrés** | $J = J_0 \cdot (1+2 \cdot K_c \cdot (A \cdot J_0)^2 \cdot t)^{-0,5}$ | $1/J^2 = 1/J_0^2 + k_c \cdot t$<br>$k_c = 2 \cdot K_c \cdot A^2$ |

ahol J a fluxus, $J_0$ a kezdeti fluxus, a különböző k a eltömődési együtthatók, és A állandó.

### 4.3.10. Statisztikai módszerek és szórások számítása

Minden mérést párhuzamosan háromszor végeztem és a szórásokat Microsoft Excel szórás függvényével számoltam, majd ahol releváns volt ott ábrázoltam.

Megjegyzések:

- A SZÓRÁS függvény az argumentumokat statisztikai sokaság mintájának tekinti.

- A függvény a szórást az „n-1” módszerrel számítja ki.
- Az argumentumok számok, nevek, tömbök vagy számokat tartalmazó hivatkozások lehetnek.
- A függvény figyelembe veszi az argumentumaként megadott számokat, logikai értékeket és szövegként megadott számokat is.
- Ha egy argumentum tömb vagy hivatkozás, a függvény csak a tömbben vagy hivatkozásban számokat számolja meg. A tömbben vagy hivatkozásban lévő üres cellákat, logikai értékeket, szöveget vagy hibaértékeket figyelmen kívül hagyja a függvény.
- Hibaüzenetet kap, ha argumentumként hibaértéket vagy számként nem értelmezhető szöveget ad meg.
- A SZÓRÁS a következő képletet használja:

$$\sqrt{\frac{\sum (x-\bar{x})^2}{(n-1)}}$$

ahol x az ÁTLAG(szám1,szám2,…) középérték, n pedig a minta mérete.

# 5. Eredmények és értékelésük

## 5.1. Előkészületek

A kísérleti munka első lépéseként megterveztem az előkezelések és a membránszűrés folyamatát, illetve azt, hogy mit és hogyan szeretnék szűrni. Először modell szennyvizeken keresztül terveztem jobban megérteni milyen mechanizmusok játszódnak le a membránszűrés során, ezért először Na-kazeinátból majd laktózt is hozzáadva készítettem modell szennyvizeket. Ezután, hogy átmenetet képezzek az egyszerű modellek és a valós tejpiari szennyvizek között tejport használtam, az oxidációs kapacitás és a fluxusok közötti kapcsolatok összefüggéseinek értelmezésére.

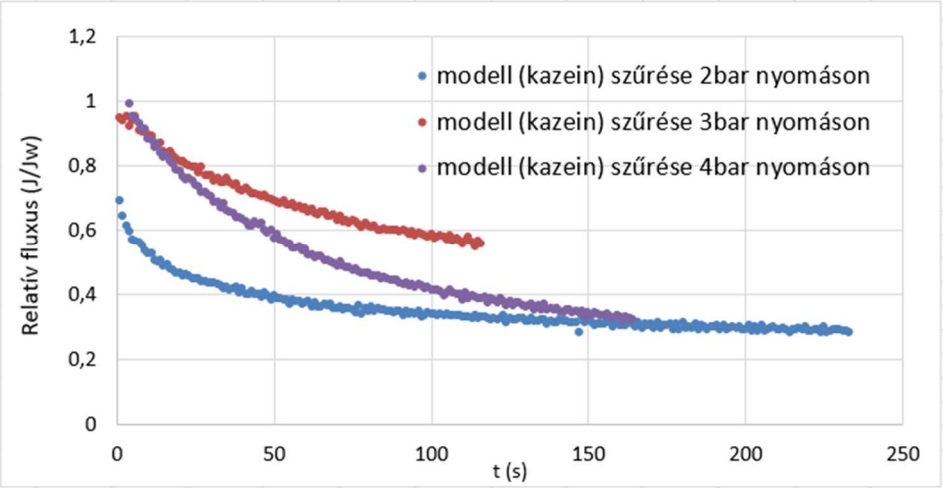
Ezt követően pedig a Szarvasi Mozzarella Kft. és a Sole-Mizo Zrt. által biztosított valódi, nyers tejipari szennyvízmintákat használtam méréseim elvégzésére.

A konkrét membrán kiválasztásához szintén előzetes kutatómunkámra és az irodalomra támaszkodtam. Ezután különböző anyagú és pórusátmérőjű membránokat is kipróbáltam, különböző nyomásértékeket és kevertetési sebességeket is megvizsgáltam, paraméter-optimalizálást végeztem modell, majd tejipari szennyvizek szűrésére.

### 5.1.1 Az előkezelések optimalizálása modell tejipari szennyvizekre

Ezen tapasztalatok (továbbá korábbi kutatómunka és szakdolgozat), illetve az irodalmi kutatómunka alapján esett a választás az ellenálló, olcsó, könnyen tisztítható PES 0.2 mikrométer pórusméretű membránra. Ez a

pórusméret már jelentős részét eltávolíthatja a szennyvíz szerves szennyezőinek, ugyanakkor a membrán még nem tömődik el túlságosan gyorsan vagy akár teljesen. 3 bar nyomáson, illetve 350 rpm-es kevertetés mellett sikerült a legnagyobb relatív fluxusértékeket kapnom (10.ábra).

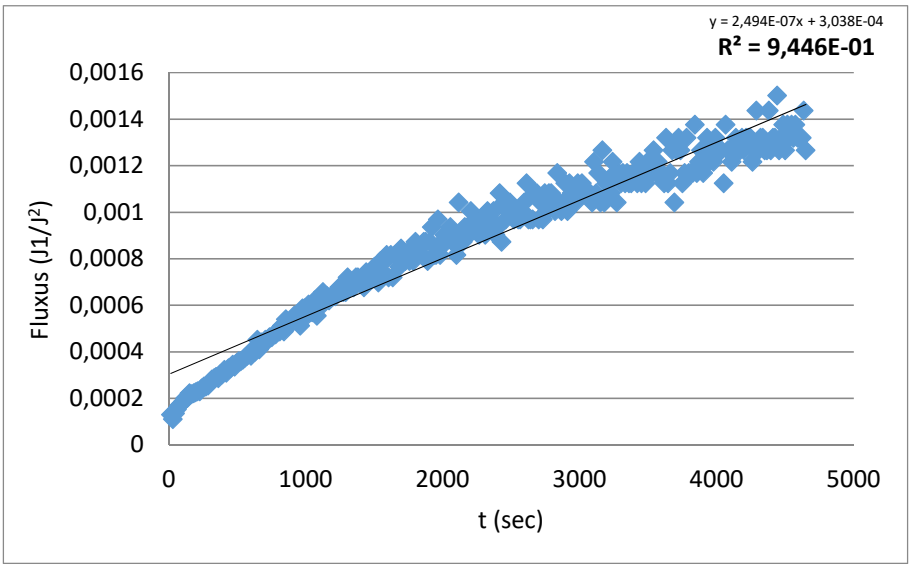



**10. ábra** Nyomás hatása a modell tejipari szennyvizek szűrési relatív fluxusaira

A fenti paraméterekkel a szűrés minden esetben elvégezhető volt, a membránok nem tömődtek el teljesen, viszonylag gyorsan (egymással összevetve) végbement a folyamat és a membrán könnyen, egy egyszerű desztiállt vizes palackos öblítéssel részelegesen tisztítható volt a szűrés után. A nyomás további növelésével (10. ábra) a hatékonyság nagymértékben romlott, 4 bar nyomáson már a túlságosan gyorsan eltömődött a membrán és lelassult a folyamat, 5 bar nyomáson pedig már 10 perc után teljesen eltömődött a membrán és a szűrés leállt. Az intenzív kevertetés azért is szükséges, mert segíthet abban, hogy a membránok felületén ne jöjjön létre (illetve csökkentse) túlságosan hamar egy gélréteg

ellenállás, ami egyrészt lassítja a szűrést, másrészt módosíthatja a szűrési mechanizmust, torzítva a szűrési ellenállások értékeit, következésképpen nehezíti a szűrési mechanizmus pontos megértését.

A méréseim értékelése során megállapítottam, hogy az adott szűrésekre milyen eltömődési modell illeszkedik a legjobban. (11.ábra)




**11. ábra** Jellegzetes ábra az iszaplepény eltömődési modell illeszkedésére modell tejipari szennyvizek membránszűrése során

A szűrések elvégzése után azt találtam, hogy a modell teipari szennyvizek szűrése során, függetlenül az előkezelések típusától jelentős részében a 4 eltömődési modell közül az iszaplepény eltömődés a leginkább jellemző, itt voltak a legmagasabbak az $R^2$ értékek, amely a modell illeszkedését adja meg. Ezen eredményeket táblázatba foglaltam és ez képezi az első új tudományos eredményemet. (8. táblázat)

**8. táblázat** A Hermia modellek százalékos illeszkedése a különböző a modell tejipari szennyvizek membránszűrésére

| | Teljes eltömődés modell | Standard eltömődés modell | Részleges eltömődés model. | Iszaplepény eltömődés modell |
|---|---|---|---|---|
| Kazein | 80,9 | 84,6 | 87,7 | **92,4** |
| Kazein + 5' ózon | 83,6 | 87,0 | 89,7 | **93,5** |
| Kazein + 10' ózon | 84,5 | 86,8 | 88,2 | **88,3** |
| Kazein + 20' ózon | 85,4 | 86,2 | 87,3 | **89,1** |
| Kazein + 0' Fenton | 95,3 | 96,5 | 97,4 | **98,6** |
| Kazein + 30' Fenton | 94,1 | 95,4 | 96,5 | **98,0** |
| Kazein + 60' Fenton | **92,7** | 92,5 | 92,3 | 91,7 |
| Kazein + 90' Fenton | 72,6 | 76,5 | 79,8 | **84,9** |
| Kazein+laktóz | 78,3 | 82,8 | 86,5 | **92,0** |
| Kazein+laktóz + 5' ózon | 87,4 | 89,6 | 87,4 | **90,9** |
| Kazein+laktóz + 10' ózon | 84,7 | 88,0 | 89,2 | **89,9** |
| Kazein+laktóz + 20' ózon | 87,9 | 91,2 | 93,4 | **94,9** |
| Kazein+laktóz + 0' Fenton | 88,8 | 91,5 | 93,7 | **96,2** |
| Kazein+laktóz + 30' Fenton | 84,7 | 87,9 | 90,4 | **93,6** |
| Kazein+laktóz + 60' Fenton | 77,7 | 81,6 | 84,7 | **88,9** |
| Kazein+laktóz + 90' Fenton | 86,4 | 89,2 | 91,5 | **94,5** |

## 5.2. Modell tejipari szennyvizek eredményei

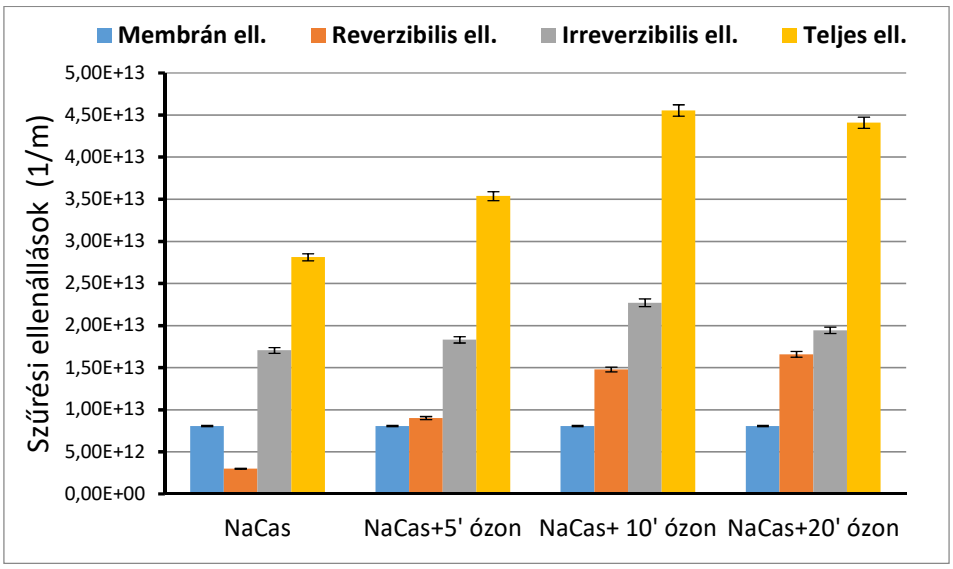
Miután optimalizáltam a szűrési körülményeket elkezdtem a konkrét méréseket. Általánosságban elmondható, hogy minden esetben (a modell és később a valós szennyvizek esetében is) legalább 3 párhuzamos kísérletsorozatot végeztem és azon mérések átlagait ábrázoltam, illetve számoltam és ábrázoltam szórásértékeket is.

### 5.2.1. Az előkezelések hatása a szűrés mechanizmusára

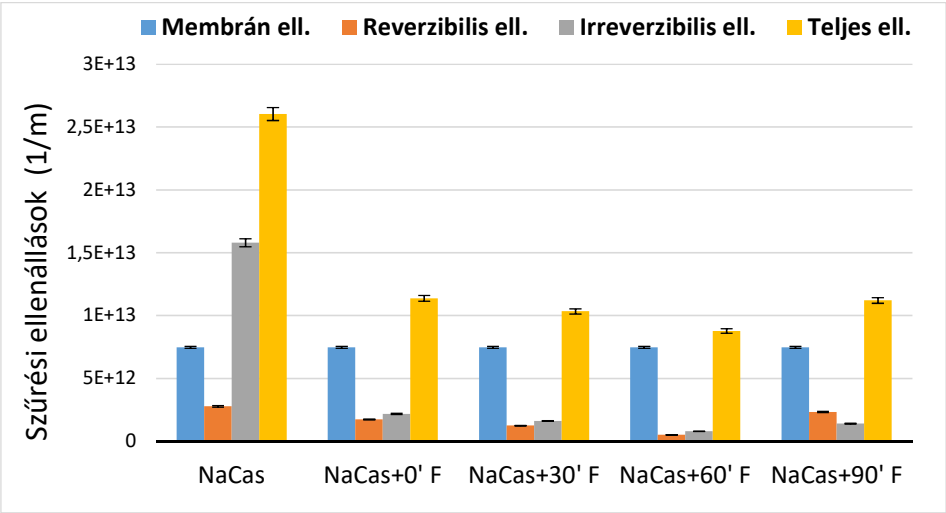
Miután összehasonlítottam a két eltérő előoxidációs kezelést megvizsgáltam, hogyan alakulnak a szűrési ellenállások és a szennyezőanyag visszatartások modell tejipari szennyvizekben. A modell szennyvizek elkészítéséhez nátrium-kazeinátot, majd később laktózt használtam. A kazeinfehérjék növelhetik a membránok eltömődését, ráadásul ez a hatás fokozódik amennyiben oxidáció hatására aprozódnak, a laktóz pedig a szűrési folyamat befolyásolása mellett a permeátumba kerülhet, így növelheti a kémiai oxigénigényét.

Az első kísérletsorozatban 1,2 g/L-es nátrium-kazeinát oldatot előkezeltem ózonnal 5, 10, 20 percig. A Fenton-reakcióval az előkezelések hossza 0, 30, 60 és 90 perc, a $[H_2O_2]$:[Fe] arány pedig 5:1 volt. A sorba kapcsolt ellenállások (Kísérleti anyag és módszer 4.3.9.) alapján megállapítottam, hogy az ózonkezelés növelte a szűrési (revezibilis és irreverzibilis) ellenállásokat, ezáltal csökkentette a fluxust. (12.ábra)

A Fenton-reakció mint előkezelés szignifikánsan csökkentette mind a reverzibilis, mind az irreverzibilis ellenállást (13. ábra); már oxidációs reakció nélkül, pusztán a Fenton-reagensek hozzáadásával. A rövid távú oxidáció tovább csökkentette a szűrési ellenállásokat, így növelte a fluxust, míg a hosszabb távú (90 perces) kezelés csökkentette a fluxust, valószínűleg a nagyobb molekulák aprózódása miatt, ami a membrán eltömődését okozhatja.



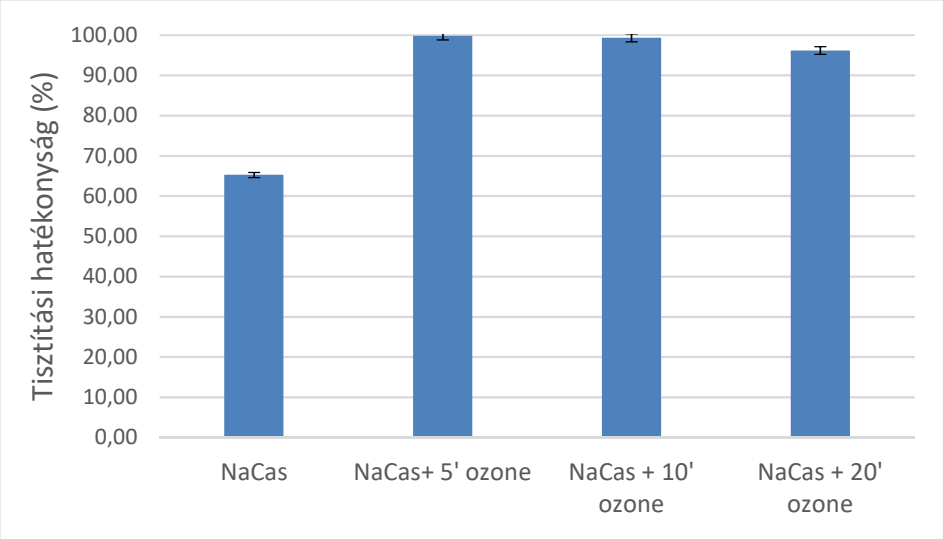

**12. ábra** Szűrési ellenállások a natrium-kazeinátot tartalmazó modell szennyvizek ózonos előkezelése esetében



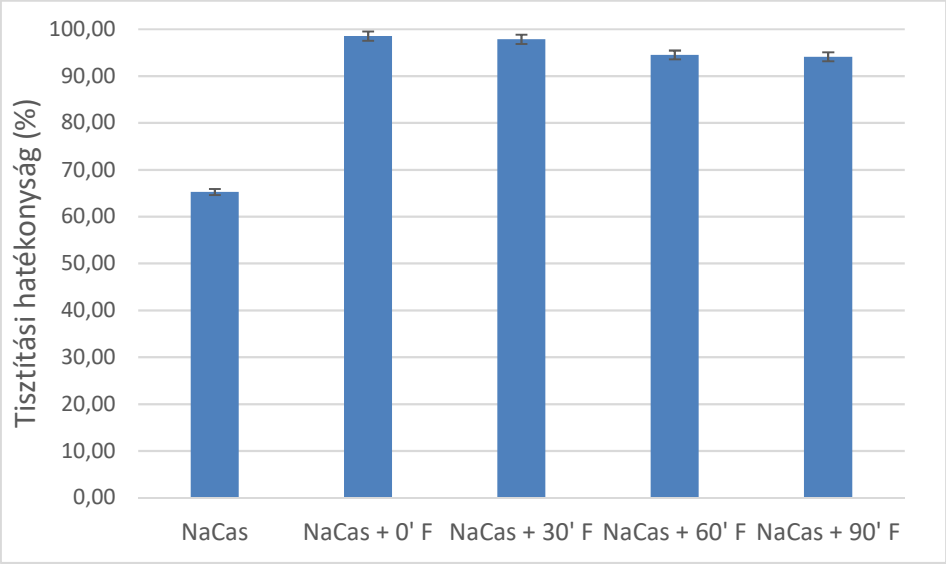

**13. ábra** Szűrési ellenállások a natrium-kazeinátot tartalmazó modell szennyvizek 5:1 [$H_2O_2$]:[Fe]Fenton-reakcóval történő előkezelése esetében

### 5.2.2. Tisztítási hatékonyság változása az előkezelések hatására a modell szennyvizekben

A szűrési ellenállások vizsgálata után azt mértem, hogy hogyan alakul a kémiai oxigénigény elimináció. Azt találtam, hogy mindkét előkezelés jelentősen javította a tisztítási hatékonyságot: 99%-os volt a fehérje eltávolítás. Ez azt jelenti, hogy a rövid távú ózonos előkezeléssel és a Fenton-reagensek hozzáadásával (mikro)koaguláló/ flokkuláló hatás érvényesül. Az előkezelések időtartamának növelésével ugyanakkor mindkét esetben csökkenni kezd a premeátum tisztasága, tehát a részecskék aprózódnak és megjelennek a szűrletben is. Az ózonkezelés során egyébként pH csökkenést is tapasztaltam, ami az olyan oxidációs melléktermékek megjelenésért indikálhatják, mint például a szerves savak. (14-15. ábra)




**14. ábra** KOI eltávolítási hatékonyság modell szennyvizekből ózonos előkezeléssel



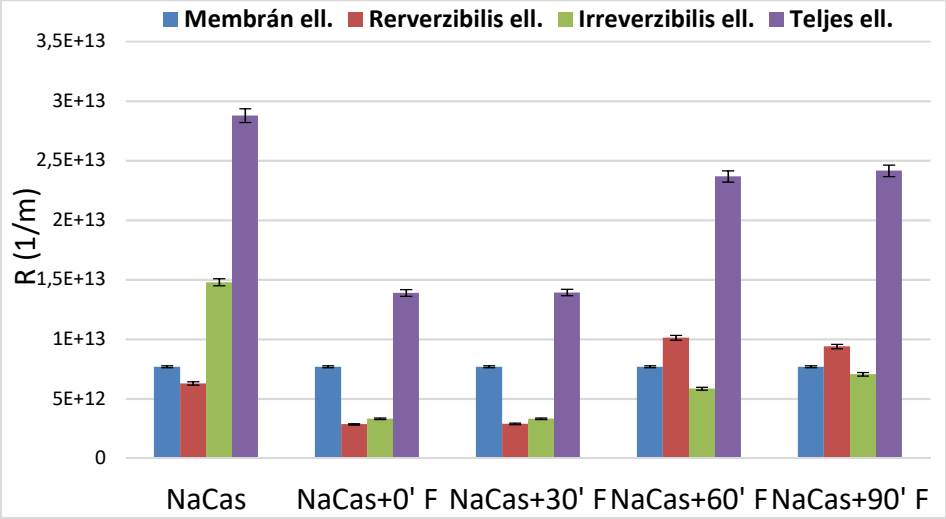

**15. ábra** KOI eltávolítási hatékonyság modell szennyvizekből Fenton-reakcióval történő előkezeléssel

### 5.2.3. $[H_2O_2]$:[Fe] arány módosításának hatása a szűrési mechanizmusra

A következő kísérletsorozatban azt vizsgáltam, hogy a hidrogén-peroxid: vas arányának változtatással milyen hatással van a szűrési mechanizmusokra. Arra voltam kíváncsi, hogy ha a reakció megfelelő (előzetes kísérletek és irodalom alapján) működéséhez szükséges 5:1-es arány 10:1-re módosítom, növelve a vas-szulfát mennyiségét hogyan befolyásolja a szűrési ellenállásokat. (16.ábra)

Mérésim alapján megállapítható, hogy magasabb Fe-koncentrációval a szűrési ellenállások magasabbak. Bár a kezeletlen oldat szűréséhez képest

itt is csökkentek a szűrési ellenállások, de kisebb mértékben. Illetve az is jól látszik az 18. ábrán, hogy az előkezelési időtartam növelésével növekednek a szűrési ellenállások. A tisztítási hatékonyságot nem befolyásolta a $H_2O_2$:Fe arány.

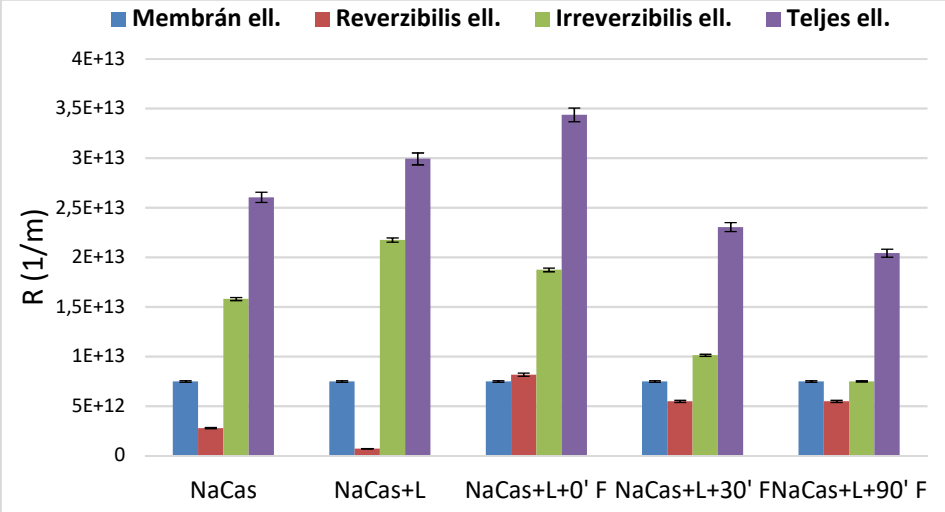



**16. ábra** Szűrési ellenállások a natrium-kazeinátot tartalmazó modell szennyvizek 10:1 [$H_2O_2$]:[Fe] Fenton-reakcóval történő előkezelése esetében

### 5.2.4. Laktóz hatása a szűrési mechanizmusra

Mivel a tejipari szennyvizek gyakran tartalmaznak laktózt, ami jelentősen befolyásolhatja a szűrhetőséget, a következő kísérletsorozatban a laktóz jelenlétében történő szűrési ellenállást vizsgáltam. (17. ábra) Megállapítottam, hogy a laktóz jelenléte növelte a nátrium-kazeinát oldat teljes ellenállását, amit csak a Fenton-reagensek hozzáadásával nem lehetett csökkenteni. Ebben az esetben a Fenton-reakció oxidáló hatása

csökkentete a teljes ellenállást mivel szignifikánsan csökkent az irreverzibilis ellenállás.




**17. ábra** Szűrési ellenállások a natrium-kazeinátot és laktózt tartalmazó modell szennyvizek 5:1 [$H_2O_2$]:[Fe] Fenton-reakcóval történő előkezelése esetében

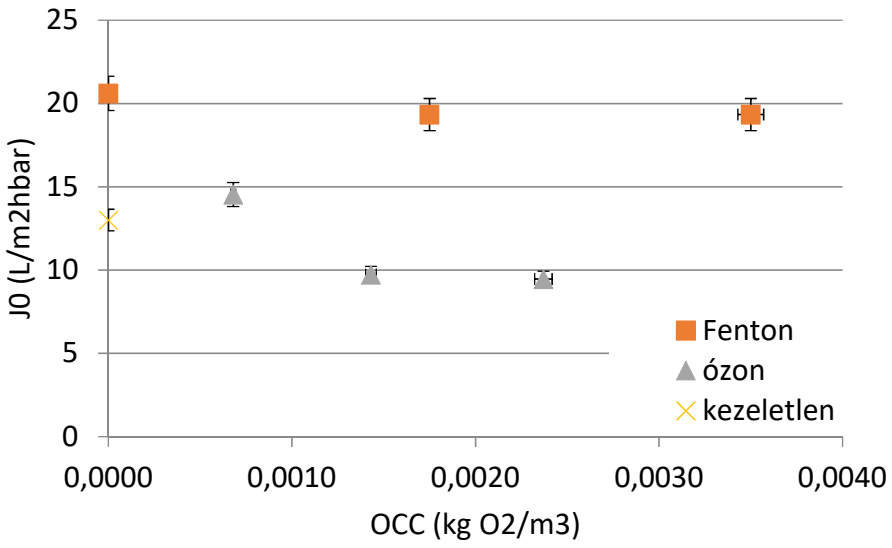
A kísérleti munka első felében azt vizsgáltam, hogy modell tejipari szennyvíz tisztítására alkalmas lehet-e a membránszűrés. A membránszűrés ismert problémáját, a membránok eltömődését, nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal, ózonos és Fenton-reakcióval történő előkezeléssel próbáltam csökkenteni. Megvizsgáltam a szűrési mechanizmusokat, a szűrési ellenállásokat, a tisztítási hatékonyságot, illetve azt, hogy az előkezelések hogyan változtatják ezeket. Azt találtam, hogy az oxidációs előkezelések befolyásolják a szűrési ellenállásokat és javítják a tisztítási hatékonyságot, illetve módosítják a szűrési mechanizmusokat. Az oxidáció önmagában is csökkenti a szervesanyag tartalmat, illetve a koaguláló (mikro)flokkuláló hatások segítenek a

szennyezőanyagok összetapadásában ezáltal hatékonyabbá teszik a szűrést. Ráadásul az összetapadó, nagyobb részecskék nem jutnak a membrán pórusai közé, így csökkentik az irreverzibilis ellenállást (növelhetik a reverzibiliset) és a membrán könnyebben tisztíthatóvá válik. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a szűrés után a membrán egyszerűen vízzel öblítve is tisztítható. Összességében elmondható, hogy a kidolgozott módszer alkalmas lehet valós tejipari szennyvizek tisztítására is.

### 5.2.5. Az előkezelések oxidációs kapacitásának hatása a modell szennyvíz szűrhetőségére

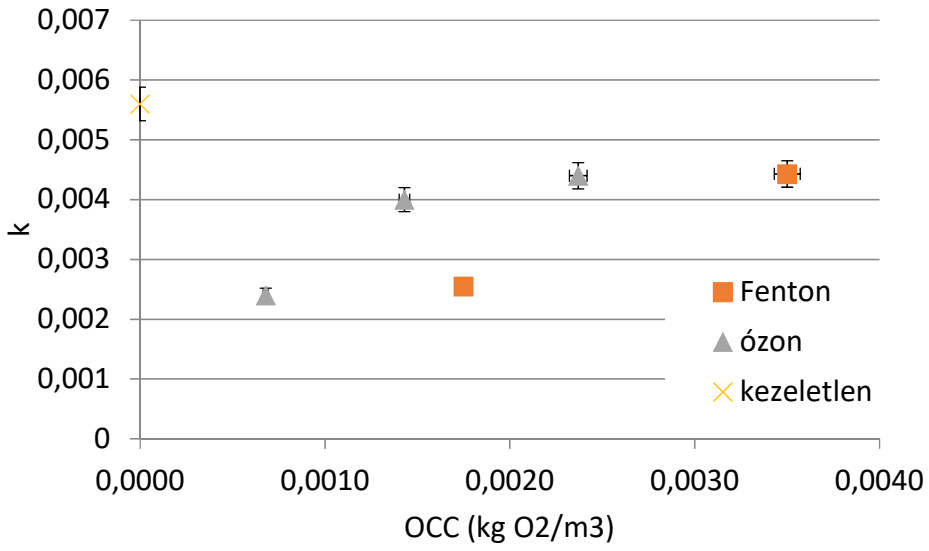
Azért, hogy két eltérő előkezelési módszert össze tudjak hasonlítani, illetve jellemezni tudjam egy közös nevezővel a két eljárást, oxidációs kapacitást (OCC) számoltam. Ennek a lényege, hogy megkapom (lásd anyag eszköz módszer fejezet) hogy egy köbméter szennyvíz tisztításához hány kg oxigén „használódik el" az oxidáció során.

A kísérletek első sorozatában (18. ábra) azt vizsgáltam, hogy hogyan változik a kezdeti fluxus eltérő oxidációs képességű eljárás esetében. Modellnek itt már tejport használtam, azért, hogy átmenetet képezzek az egyszerű modellek és a valós tejpari szennyvizek között. Azt találtam, hogy függetlenül az OCC-től a kezdeti fluxus a Fenton-reagensek hozzáadásával (az oxidációs hatás nélkül) a legnagyobb, a reagensek koaguláló/flokkuláló hatása miatt. A kezeletlen szennyvíz és az ózonnal előkezelt esetében pedig alacsonyabb, mivel a kezeletlen és ózonnal előkezelt szennyvízben található részecskék már a szűrés kezdetekor el tudják tömni a membrán pórusait.




**18. ábra** Kezdeti fluxusértékek változása az oxidációs kapacitás függvényében

Az (19. ábrán) azt mutatom be, hogy hogyan változik az eltömődési index az oxidációs kapacitás függvényében. Azt találtam, hogy az OCC növelésével növekszik az eltömődési index. Ez alátámasztja az 20. ábrán bemutatottakat, hogy az OCC növelésével az oxidáció hatására a récsecskék aprózódnak és el tudják tömni a membrán pórusait így nő az eltömődési index és csökken a kezdeti fluxus. Ezen megállapítások a második új tudományos eredményemet képezik.




**19. ábra** Az eltömődési index változása az oxidációs kapacitás függvényében

### 5.2.6. Oxigén-ekvivalens kémiai oxidációs kapacitás meghatározása modell szennyvízre

A kazeint tartalmazó modell szennyvízben az abszorbeált ózon mennyisége 54, 69 és 81 mg között változott (5-10-20 perc alatt).

A kazeint és laktózt tartalmazó modell szennyvízben az abszorbeált ózon mennyisége 95, 119 és 144 mg (5-10-20 perc alatt) között változott. Tehát minél magasabb a szennyvíz szervesanyag tartalma, egységnyi idő alatt annál arányosan több ózon nyelődik el. Ez alapján kiszámoltam, hogy az ózonos előkezelés oxidációs kapacitása 0,054 kg/m$^3$, 0,069 és 0,081 kg/m$^3$ a kazeint, 0,095 kg/m$^3$, 0,119 és 0,144 kg/m$^3$ a kazeint és laktózt tartalmazó modell szennyvíz esetében. Az ózonos előkezelést nem érdemes 20 percnél tovább folytatni, hiszen az ózon elnyelése a

szennyvízben telítődik, az ózonkoncentráció nem növekszik tovább, így a 20 perces előkezelést állapítottam meg maximális kezelési időnek.

A Fenton-reakcióval kezelt szennyvizek tisztítása során az oxidációs kapacitás 0-0,038 kg/m$^3$ és a kazeint, 0-0,068 kg/m$^3$ között változott a kazeint és laktózt tartalmazó modell szennyvíz esetében.

### 5.2.7. Modell tejpiari szennyvizek eredményeinek összefoglalása

A szakmai irodalom, az előzetes kísérletek és a tervezési előkészületek során meghatároztam, hogy a modell tejipari szennyvizek szűrése során várhatóan a legjobb eredményeket 0.2 mikrométeres pórusátmérőjű PES membrán segítségével fogom elérni, 3 bar nyomáson és folyamatos 350 rpm kevertetés közben.

Számításaim alapján (és Hermia-modellek illesztése segítségvel) elmondható, hogy modell tejipari szennyvizek membránszűrése során a legjobban az iszaplepény szűrés jellemző, függetlenül az előkezelések típusától, amelyek eredményeit a 8. táblázatba foglaltam és az első tézispontomat képezik.

Ezt követően megállapítottam, hog, az ózonos előkezelés növelte a Fenton-reakció pedig csökkentette a szűrési ellenállásokat. A tisztítási hatékonyságok mindkét esetben nőttek. A Fenton-reagensek önmagukban is koaguláló/flokkuláló hatással rendelkeznek, ami segíti a szennyezők szűrését. Az ózon bár rendelkezik mikroflokkuláló hatással, de a modell szennyvizekben ez a hatás még nem elegendő az ellenállások csökkentésére, ráadásul az oxidáció hatására aprozódó fehérjéből keletkező melléktermékek eltömítik a membrán pórusait.

Megállapítottam, hogy a Fenton-reakció lezajlásához szükséges vas-koncentráció növelésével nem sikerült tovább csökkenteni az ellenállásokat, illetve azt is, hogy a laktóz jelenlétében már szükség van a Fenton-reakcó oxidációs hatására is az ellenállások csökkentésére.

Az ózon és a Fenton előkezelés oxidációs kapacitásának hatását vizsgálva megállapítottam, hogy a szennyező anyagok membránt eltömítő hajlama nem az előkezelési módszertől, hanem az előkezelési módszer oxidációs kapacitásától (OCC) függ. Az előkezelés módja azonban befolyásolja a fluxust, a Fenton előkezelés hatékonyabbnak bizonyult a fluxus növelésében. Ez a második tézispontom.

Ezután oxidációs kapacitástokat számoltam (amely részét képezi az ötödik tézispontnak, a 7. fejezetben), amellyel megadható, hogy a kidolgozott módszer során 1 $m^3$ vízben mennyi oxidálószerre van szükség a modell szennyvizek tisztításához.

## 5.3. Valós tejipari szennyvíz – mozzarella gyártásból származó szennyvíz

A munka második felében két különböző tejipari szennyvizet használtam a modell szennyvíz helyett. Először a Szarvasi Mozzarella Kft. majd a szegedi Sole-Mizo Kft termelési folyamatai végén keletkező, nyers tejipari szennyvizeket használtam.

### 5.3.1. A Fenton-reakció hatása a szűrés mechanizmusára

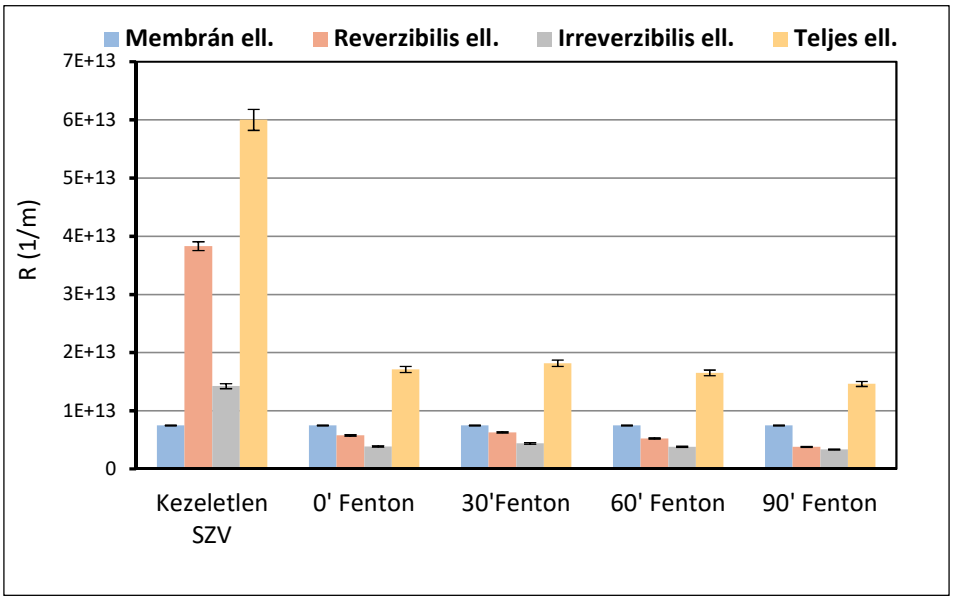
Először azt viszgáltam, hogyan alakulnak a szűrési ellenállások valós tejipari szennyvizek esetében, így pontosabb képet kaphatok a szűrés mechanizmusáról.

Mérésim alapján megállíptható, hogy a Fenton reagensek oxidációs reakció nélkül történő szennyvízbe juttatásával a szűrési ellenállások csökkentek, valószínűleg a reagensek koaguláló-pelyhesítő hatása miatt.

Ahogy növeltem a Fenton-reakciós előkezelés idejét (már aktív oxidáló gyökök jelenlétében), először az ellenállások kis mértékben növekedni kezdtek (30 perc) és ahogy folytattam az előkezelési reakcó időtartamának növelését, a szűrési ellenállások csökkenni kezdenek (90 perc). (20.ábra)

Az oxidáció során a fehérjék aprózódni kezdenek és a degradációs termékek bejuthatnak a membrán pórusaiba. Továbbá valószínűsíthető, hogy a koagulált részecskék is kezdenek szétesni. Az előkezelés hosszának növelésével azonban az oxidációs folyamat elkezdi lebontani ezeket a részecskéket, és az ellenállás ismét csökkenhet. Összességében a Fenton-reakció során minden esetben, szignifikánsan csökkentek a szűrési

ellenállások. Eztáltal a relatív fluxusok nőttek, az egységnyi idő alatt a membránon keresztül áramló tisztított szennyvíz mennyisége nőtt, így a szűrés ideje csökkent. Továbbá a kezeletlen szennyvíz szűrése során tapasztalt viszonylag magas irreverzibilis ellenállás is nagy mértékben csökkent, így a membrán könnyebben tisztítható.

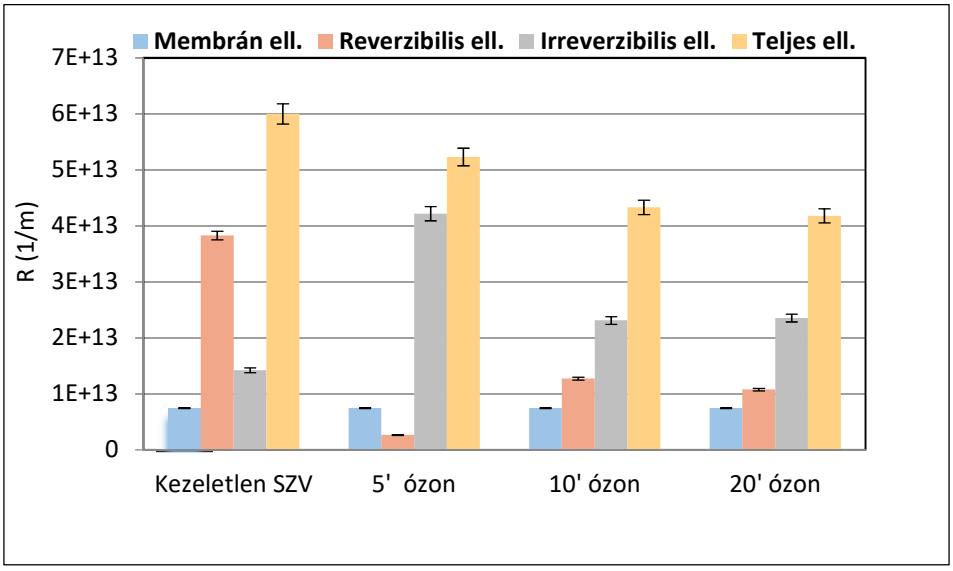



**20. ábra** Szűrési ellenállások változása a Fenton-reakció hatására valós tejipari szennyvízben

## 5.3.2. Az ózonos előkezelés hatása a szűrés mechanizmusára

Hasonló méréseket és számításokat végeztem az ózonos előkezeléseknél is. Az egyes előkezelések hossza 5, 10 és 20 perc volt. Az ózon is csökkentette az ellenállásokat (21.ábra), méghozzá úgy, hogy minél hoszabb volt az előkezelés időtartama, annál jobban csökkentek az ellenállások. Ennek az oka az, hogy az ózon mikroflokkuláló hatása sokkal

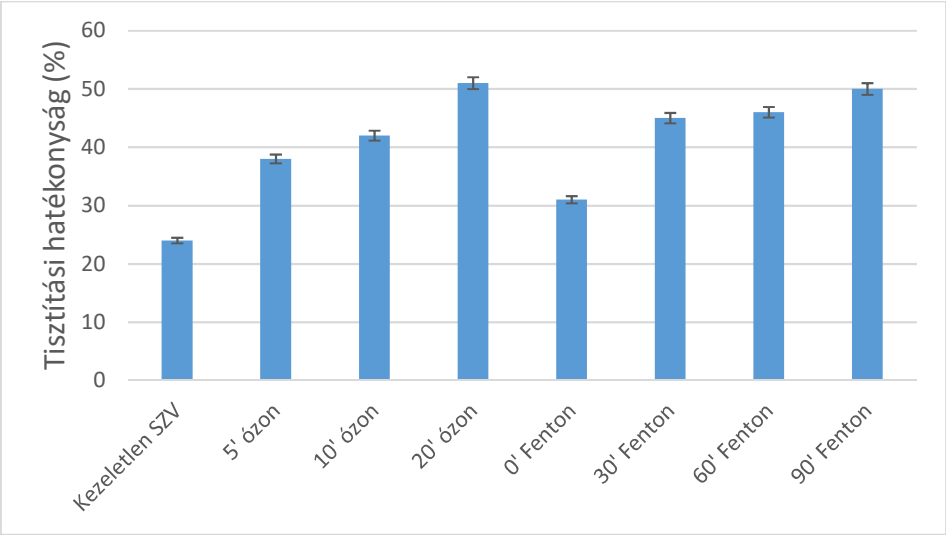
kevésbé intenzív, mint a Fenton-reagenseké. Az ellenállásokat összehasonlítva az előzőekkel azt tapasztaltam, hogy az ózon kevésbé csökkentette a szűrési ellenállásokat a Fenton-reakcióhoz képest. Az ózon esetében az előkezelés nem volt olyan hatékony, mint a Fenton-reakció, de az ózon is növelte a relatív fluxusokat és csökkentette a szűrési ellenállásokat is. A modell szennyvizekkel ellentétben tehát (ahol a szűrési ellenállások nőttek az ózonkezelés hatására) a valós tejipari szennyvíz esetében az ózon is kedvező hatással volt a szűrési ellenállásokra. Ennek az lehet az oka, hogy a valós szennyvízben több és könnyebben bontható anyagok vannak, amiket az ózon oxidálni tud és kevésbé tömődik el a membrán.




**21. ábra S**zűrési ellenállások változása az ózon hatására valós tejipari szennyvízben

### 5.3.3. A tisztítási hatékonyságok változása az előkezelések hatására

A szűrési ellenállások vizsgálata után a tisztítási hatékonyságot számoltam és hasonlítottam össze. A kiindulási KOI a szennyvíz esetében ~3200 mg/l volt. Előkezelés nélkül a membránszűrés után a permeátum kémiai oxigénigénye 24%-kal csökkent, ez kb 2400 mg/l szervesanyagot jelent a permeátumban, amelynek nagy része valószínűsíthetően laktóz (Cuartas-Uribe, 2009). Az ózonos előkezelés szignifikánsan növelte a tisztítási hatékonyságot (22.ábra), ahogy növeltük az időtartamot és az OCC-t úgy nőtt a hatékonyság. 20 perces előkezelés esetében a tisztítási hatékonyság 51% volt, ami kb. 1600 mg/L-es szervesanyag tartalmat jelent a permeátumban. A Fenton-reakcióval történő előkezelés hasonló volt. A Fenton-reagensek hozzáadása önmagában, az oxidációs reakció nélkül is javítani tudott a tisztítási hatékonyságon (kb. 31% a 24%-ról). Ahogy növeltem az oxidáció időtartamát (ezáltal az OCC-t) nőtt a tisztítási hatékonyság is, a 90 perces előkezelés pedig elérte az 50%-ot, ami kb 1600 mg/L KOI-t jelent. Tehát ebben az esetben hasonlóan "teljesített" mindkét előkezelés.




**22. ábra** KOI eltávolítási hatékonyság mozzarella szennyvízből ózonnal és Fenton-reakcióval történő előkezeléssel

### 5.3.4. Oxigén-ekvivalens kémiai oxidációs kapacitás meghatározása mozarella szennyvízre

A valós mozzarella termékfeldolgozás során keletkező tejipari szennyvízben az abszorbeált ózon mennyisége 187,235 és 283 mg között változott (5-10-20 perc alatt).

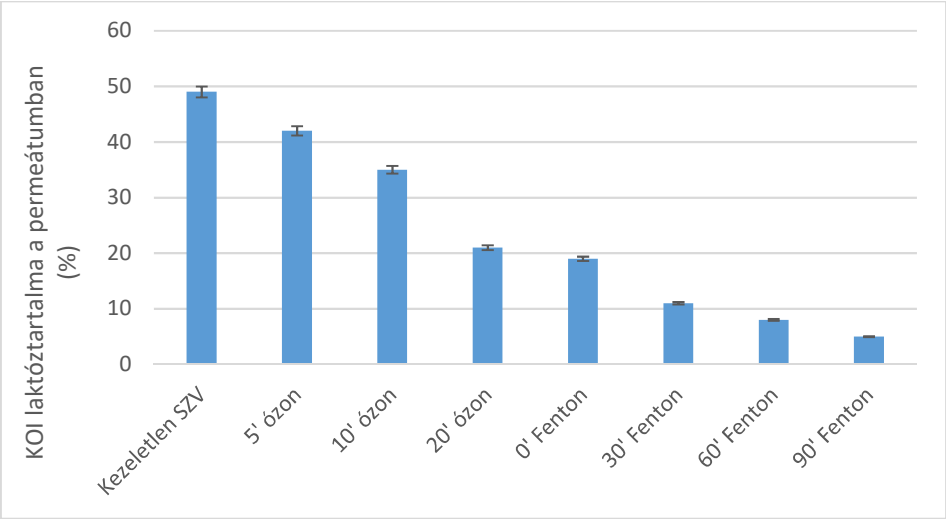
Ebből kiszámoltam, hogy az ózonos kezelés oxidációs kapacitása 0,187, 0,235 és 0,283 kg/m$^3$ között változott.

A Fenton-reakcióval kezelt szennyvizek oxidációs kapacitása 0-0,133 kg/m$^3$ között változott.

### 5.3.5. Az oxidációs előkezelések hatása a laktóztartalomra

A tejipari szennyvizek jellemzően nagy mennyiségben tartalmaznak laktózt is, mely kis mérete miatt átjut a membrán pórusain és megtalálhatóak a permeátumban is Éppen ezért megvizsgáltam és összehasonlítottam, hogy milyen hatása van az előkezeléseknek a laktóztartalomra a permeátumban.

A nyers szennyvízből készült méréseim (23.ábra) alapján kijelenthető, hogy az előkezelés nélküli szűrés esetében a kémiai oxigénigény 49 %-ban a laktóz felelős. Az oxidációs előkezelések minden esetben csökkentették a laktóztartalmat. A laktóztartalom folyamatosan csökken, ahogy növeljük az oxidáció időtartamát ezáltal az OCC-t. A két előkezelést összehasonlítva az ózon kisebb mértékben csökkentette a laktóztartalmat. Ennek az oka az lehet, hogy az ózon mikroflokkuláló hatása következtében nem alakulnak ki megfelelő méretű pelyhek, illetve, ha ki is alakulnak, valószínűleg az oxidáció hatására lebomlanak. A Fenton-reakció esetében azonban a pelyhek nagyobbak, jobban összetapadnak (ez egyébként szabad szemmel is jól látható a visszamaradó koncentrátumban), illetve a Fenton-reagensek adszorbeálják a laktózt is, így kevesebb jut a permeátumba.

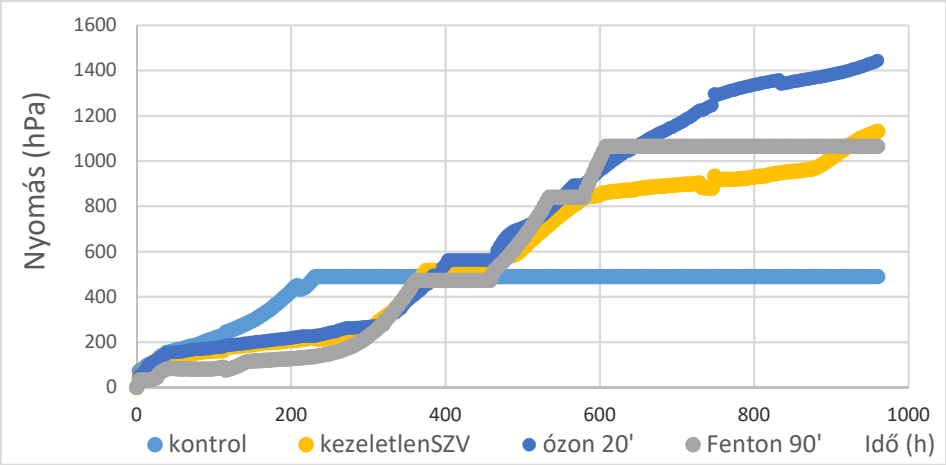



**23. ábra** Laktóztartalom változása mozzarella szennyvízben ózonnal és Fenton-reakcióval történő előkezelés hatására

### 5.3.6. A visszamaradó melléktermék hasznosítása: biogáz

Membránszűrés után a koncentrátum tartalmazza a szennyvíz szervesanyag tartalmának jelentős részét. A magas szervesanyag tartalom és várhatóan a toxikus anyagok hiánya miatt a koncentrátum alkalmas lehet biogáz termelésére. A visszamaradó anyag nem tartalmaz anaerob mikroorganizmust így kommunális szennyvíziszappal kevertem össze, amelyet már korábban sikerrel alkalmaztak biogáz termelésre (Beszédes, 2009). A biogáz reaktor nyomásértékeit 40 napon keresztül folyamatosan mértem, illetve készítettem kontrollt is, amely csak szennyvíziszapot tartalmazott, azonos térfogattal, hogy összehasonlíthatóak legyenek az eredmények. Azt tapasztaltam (24. ábra), hogy az ózonos előkezelés szignifikánsan növelte a biogáz nyomását (tehát a mennyiségét). A Fenton-reakció hasonló eredményt hozott, mint a kezeletlen minta. A fentiek oka az lehet, hogy bár az oxidációs előkezelések biológiailag

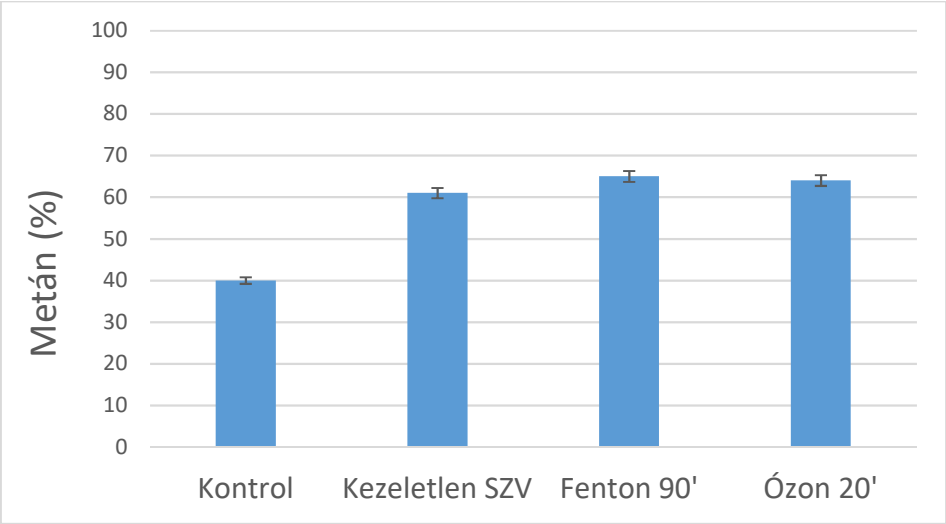
jobban hozzáférhetővé teszik a koncentrátumot, viszont a Fenton-reakcióhoz használt reagensek nem ideálisak a mikroorganizmusok számára.




**24. ábra** Az oxidációs előkezelések hatása a biogázhozamra

### 5.3.7. Metántartalom meghatározása a keletkezett biogázban

A megnövekedett biológiai lebonthatóságot az ózonos és Fenton-előkezelések oxidációs hatása okozta. Az ózon oxidációs hatása erősebb, mint a Fenton-reakció, ezért az ózon hatására több biogáz termelődik. A biogáz azonban csak akkor használható energetikai célra, ha a metántartalom elég magas. Így a biogázminták tényleges metántartalmát is megmértem (25.ábra). Megállapítást nyert, hogy a metántartalom még a kezeletlen mintákban is magas volt, és az előkezelések enyhén növelték azt. Az ózonos előkezeléssel elérte a 64%-ot, a Fenton-reakció 65%-ot, a kezeletlen pedig 61%-ot eredményezett. Ilyen magas metántartalommal (50% fölött) energetikai célokra használható, hiszen a metánt elégetve energiát nyerhetünk.




**25. ábra** A szennyvíz koncentrátumból előállított biogáz metántartalmának változása oxidációs előkezelések hatására

### 5.3.8. Mozzarella gyártásból származó szennyvíz eredményeinek összefoglalása

Ebben a fejezetben azt vizsgáltam, hogy a mozzarella termék feldolgozási folyamataiból származó szennyvíz tisztítására alkalmas lehet-e a modell szennyvizeken kidolgozott, membránszűréssel kapcsolt nagyhatékonyságú oxidációs eljárás. Azt találtam, hogy az előkezelések csökkentették a szűrési ellenállásokat, növelték a tisztítási hatékonyságot és a keletkező melléktermékekből magas metántartalmú biogázt lehet termeltetni anaerob mikroorganizmusokkal.

A laktóztartalom csökkent az oxidációs előkezelések hatására, a Fenton-reagensek pelyhesítő hatása miatt több laktóz marad a koncentrátumban az ózonos előkezeléshez képest.

Oxidációs kapacitástokat is számoltam (amely részét képezi az ötödik tézispontnak, a 7. fejezetben), amellyel megadhatjuk, hogy a kidolgozott módszer során 1 $m^3$ vízben mennyi oxidálószerre van szükség a szennyvizek tisztításához.

## 5.4. Valós tejipari szennyvíz eredményei – általános tejtermékfeldolgozás

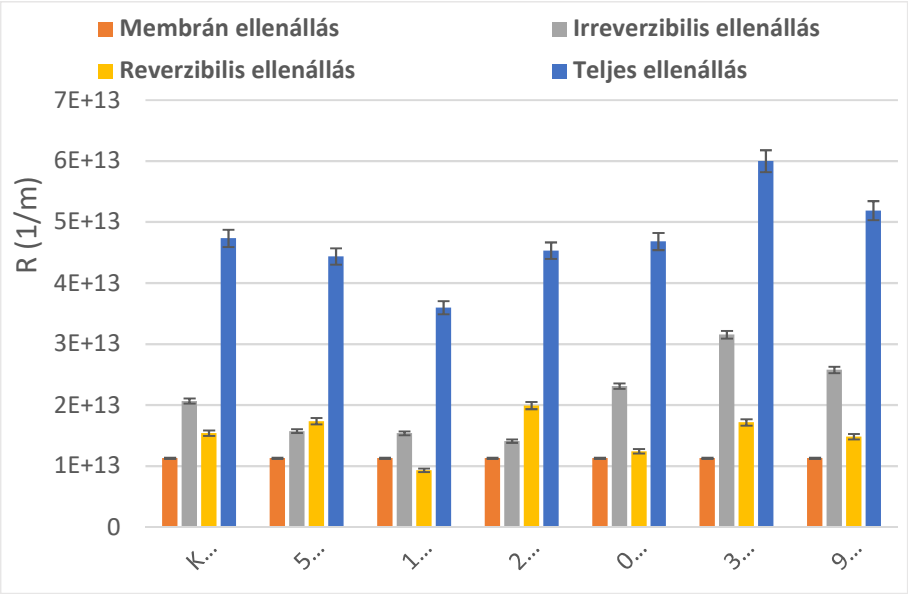
A következő lépés az volt, hogy egy másik forrásból származó szennyvízen, nevezetesen általános tejtermékfeldolgozásból származó szennyvíz tisztítására is alkalmas lehet-e a kidolgozott módszer.

### 5.4.1 Az oxidációs előkezelések hatása a szűrés mechanizmusára

A Sole-Mizo-ból származó tejipari szennyvizzel (hasonlóan az előző fejezetekhez) végzett kísérletek első sorozatában a mintákat ózonnal 5, 10 vagy 20 percig, illetve Fenton-reakcióval 0, 30 vagy 90 percig kezeltem elő. Ezután az előkezelt mintákat membránszűrtem, és a mért fluxusok alapján kiszámítottam a szűrési ellenállásokat. Ezekből a számításokból kiderült, hogy az ózonos előkezelés minden esetben növelte a relatív fluxusokat, és a 10 perces előkezelés eredményezte a legmagasabb értékeket. Ugyanakkor a Fenton-reakcióval végzett előkezelések csökkentették a relatív fluxusokat. Az előtömődés természetéről további információk megszerzése és vizualizálása érdekében a szűrési ellenállásokat ábrázoltam és összehasonlítottam (26. ábra).

Megállapítottam, hogy a 10 perces ózonos előkezelés csökkentette legnagyobb mértékben a a szűrési ellenállásokat. A Fenton-reakcióval

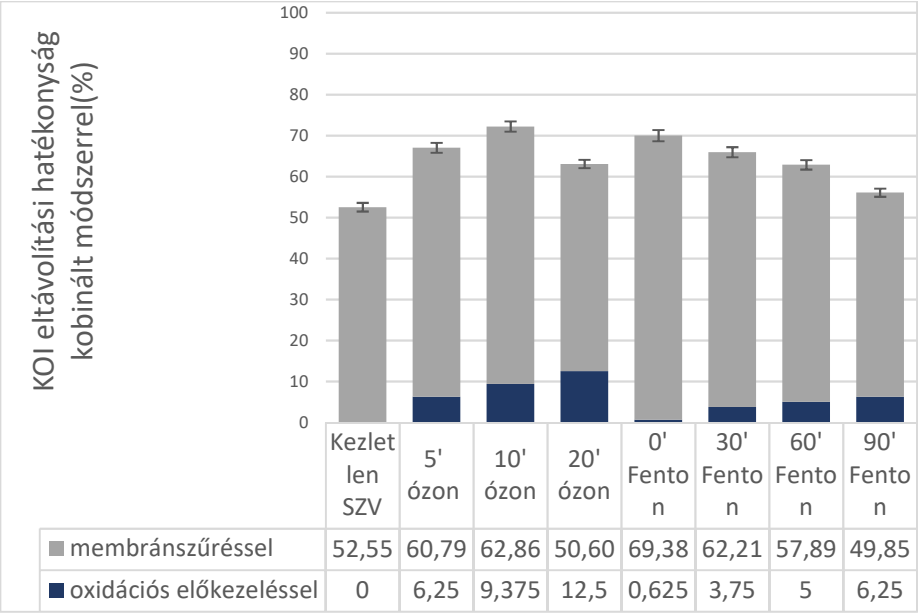
történt előkezelés növelte a teljes ellenállást az irreverzibilis ellenállás növelésével. Ennek oka az lehet ebben a szennyvízben még jobban érvényesül az, hogy a Fenton-reagensek segítségével képződött összetapadt részecskék az oxidációs előkezelés hatására aprózódnak, membrán pórusait részlegesen vagy teljesen eltömítik, amelyek megnehezíthetik, vagy akár lehetetlenné is tehetik a membrán szűrését és tisztítását is. Ebben a szennyvízben jobban érvényesül a laktóz és a Fenton-reagensek membránellenállás növelő hatása, amelyet a modell szennyvizeknél is tapasztaltam.




**26. ábra** Az oxidációs előkezelések hatásai a szűrési ellenállásokra

### 5.4.2. A tisztítási hatékonyságok változása az előkezelések hatására mozarella tejipari szennyvízben

A szűrések elvégzése után megmértem és összehasonlítottam a tisztítási hatékonyságot (27. ábra). Az oxidációs kezelés önmagában (szűrés nélkül) is csökkentette a szennyvíz KOI-ját, de csak kis mértékben (6-12%), míg a szennyező anyagok nagy részét membránszűréssel távolítható el. A legmagasabb tisztítási hatékonyságot a 10 perces előkezelésnél tapasztaltam (72%), és az ózonkezelés időtartamának további növekedésével a tisztítási hatékonyság csökkent. A Fenton-reakcióknál a 0 perces (oxidáció nélküli) Fenton-reakció volt a leghatékonyabb (70%), ami a Fenton-reagensek koagulációs-flokkulációs hatásának köszönhető. Ennek ellenére az ózonkezelés és a rövid távú Fenton-reakció érte el a legmagasabb (62,5%) tisztítási hatékonyságiot. A permeátum kémiai oxigén igényét így sikerült 1200 mg/L kémiai oxigénigény alá csökkenteni. Az így kezelt tejipari szennyvizek alkalmasak lehetnek kommunális szennyvízzel történő további tisztításra, vagy egy második membránszűrési lépéssel (nanoszűrés vagy fordított ozmózis) újrahasznosítható víz előállítására.




**27. ábra** KOI eltávolítási hatékonyság tejipari szennyvízből ózonnal és Fenton-reakcióval történő előkezeléssel

A rövid idejű (10 perces) ózonos előkezelés pozitív hatása a szűrés hatékonyságára az ózon jelenléte okozta mikroflokkulációval magyarázható. A Fenton-reakció hasonló (koagulációs/flokkulációs) hatású, mint a vas(II)-szulfát ($FeSO_4$) reagens jelenléte által okozott koagulációs/flokkulációs hatás, amelyet a Fenton-reakció végrehajtásához használtam, ami megnövelt tisztítási hatékonyságot eredményez. Ha azonban növeljük az oxidációs előkezelések időtartamát, akkor a nagyobb részecskék lebomlanak, aprózódnak és a kisebb részecskék átjutnak a membránon, és növelik a KOI-t a permeátumban, ezzel csökkentve a tisztítási hatékonyságot. A kisebb részecskék bejuthatnak a membrán pórusaiba, növelve az irreverzibilis ellenállásokat, csökkentve a membrán tisztítási lehetőségeit és élettartamát.

### 5.4.3. Oxigén-ekvivalens kémiai oxidációs kapacitás meghatározása tejipari szennyvízre

A valós tejipari termelési folyamatokból származó szennyvízben az abszorbeált ózon mennyisége 261, 328 és 395 mg között változott (5-10-20 perc alatt).

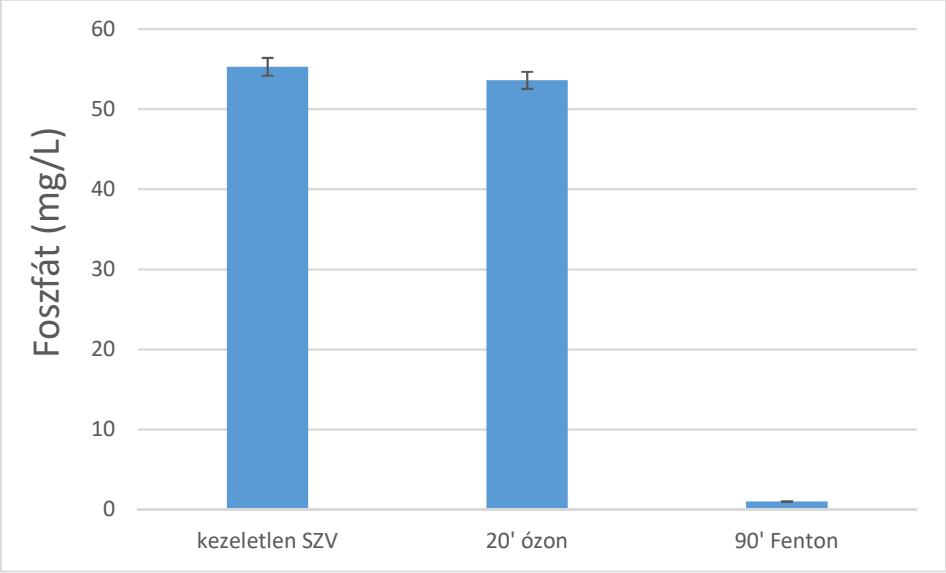
Ebből kiszámoltam, hogy az ózon oxidációs kapacitása 0,261, 0,328 és 0,395 kg/m$^3$ között változott.

A Fenton-reakcióval kezelt szennyvizek oxidációs kapacitása 0-0,186 kg/m$^3$ között változott.

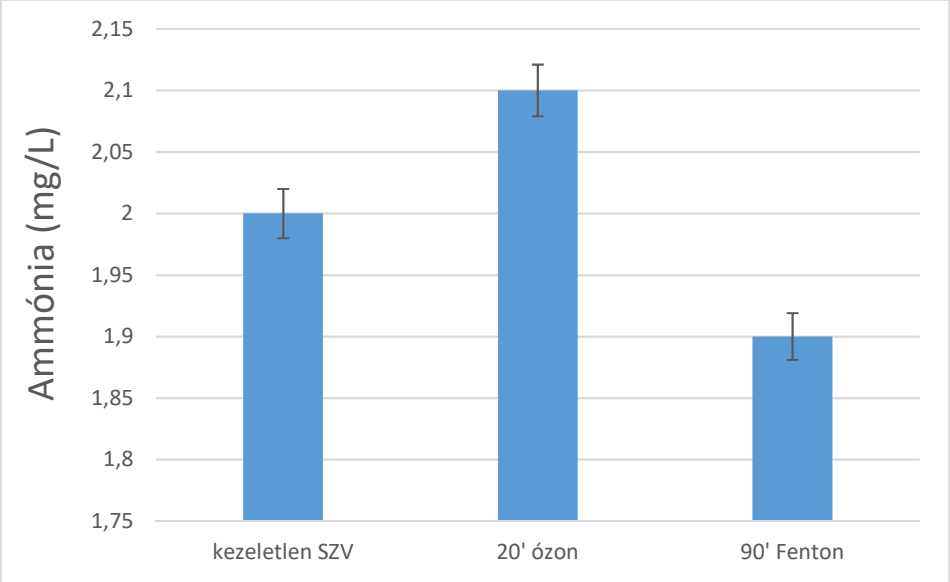
### 5.4.4. Hasznosítható anyagok a permeátumban: foszfor és nitrogén

A tejtermékek szennyvizei általában különböző típusú tápanyagokat, például foszfátokat vagy ammóniát tartalmaznak. Annak megállapítására, hogy ezek a tápanyagok felszabadíthatók vagy visszanyerhetőek-e, a permeátum foszfát- és ammónia tartalmát hosszú távú ózonos (20 perc) vagy Fenton-reakcióval történő (90 perc) előkezelések után vizsgáltam. Megállapítottam, hogy az ózonos előkezelés nem befolyásolta szignifikánsan a foszfáttartalmat, míg a Fenton előkezelés radikálisan 55,3 mg/L-ről 1 mg/L-re csökkentette a foszfáttartalmat (28.ábra). Ez a vas-foszfát kiválással magyarázható, ami egyben a korábban tapasztalt megnövekedett szűrési ellenállások oka is lehet (26. ábra). Érdemes megjegyezni, hogy az ózonkezelés kismértékben növelte a permeátum ammóniatartalmát (29.ábra), valószínűleg az ózon biolgógiai lebontást elősegítő hatása miatt. A Fenton-reakció kismértékben csökkentette az ammóniatartalmat, valószínűleg a szennyező anyagoknak a kicsapódott

reagensekhez való adszorpciója miatt. A permeátumok nitrittartalmát is mértem, de az minden esetben 0,1 mg/l alatt volt.



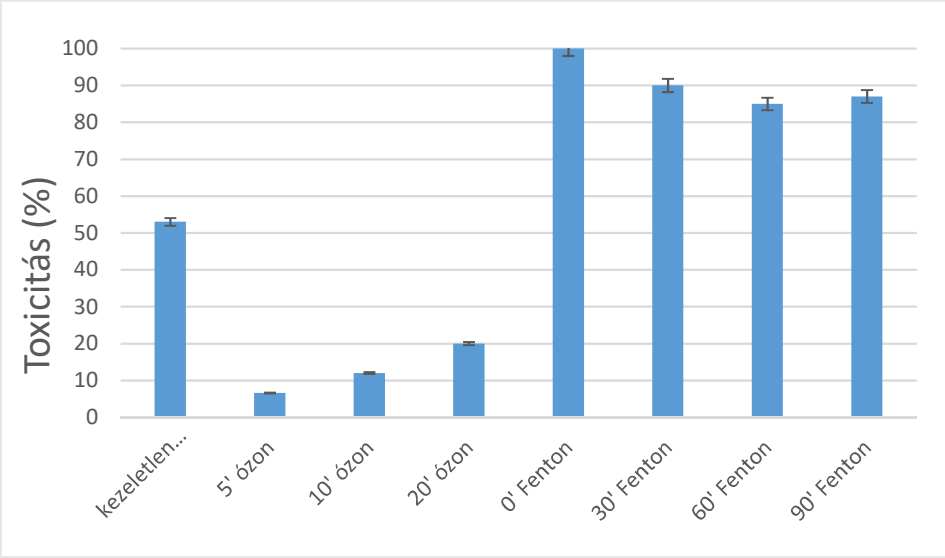

**28. ábra** Foszfáttartalom a permeátumban




**29. ábra** Ammóniatartalom a permeátumban

### 5.4.5. Az előkezelések hatása a tisztított szennyvíz toxicitására

A szűrések elvégzése után a tisztított szennyvizek toxicitását is mértem. Bár a tejipari szennyvizek jellemzően nem tartalmaznak toxikus anyagokat, az oxidációs előkezelések hatására keletkező melléktermékek esetleges toxikus hatása nem ismert [Varga és Szigeti, 2016]. A Fenton-reakciónak a toxicitásra gyakorolt hatásáról csak néhány vizsgálat található az irodalomban, míg az ózon esetében irodalmat erre egyáltalán nem találtam. A toxicitási méréseket *Daphnia magna* tesztszervezettel végeztem (30. ábra). A kezeletlen szennyvíz permeátumában az alanyok több mint 50%-a eplusztult 48 óra elteltével. Általában elmondható, hogy a Fenton-előkezelés szignifikánsan növelte a toxicitást, feltehetően a Fenton-reagensek szennyvízhez való hozzáadása következtében (függetlenül az oxidációs hatás következtében létrejövő melléktermékektől). Ezt követően azonban a Fenton-reakció csökkentette a toxicitást, amely az idő múlásával ismét növekedett. Az ózonos előkezelés kezdetben szintén csökkentette a toxicitást, majd idővel növelte, valószínűleg a mérgező oxidációs melléktermékek megjelenése miatt. Az ózonos előkezlés következtében a permeátum minden esetben kevésbé volt toxikus, mint a kezeletlen és a Fenton-reakció következtében.



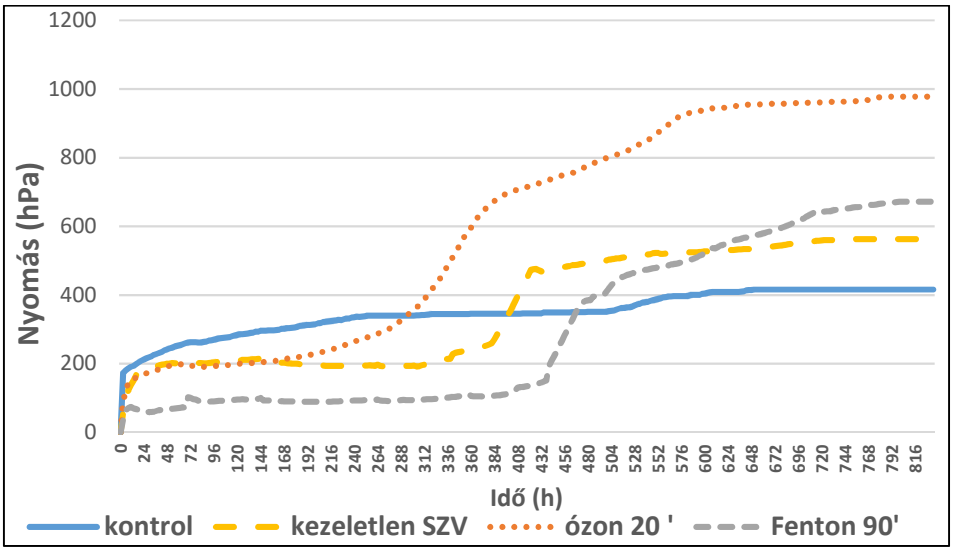

**30. ábra** Toxicitás változása az oxidációs előkezelések hatására a tisztított szennyvízben

### 5.4.6. A visszamaradó melléktermék hasznosítása: biogáz

Szűrés után a koncentrátum tartalmazza a szennyvíz szervesanyag tartalmának nagy részét. A magas szervesanyag-tartalom miatt a tisztított szennyvizet biogáz termelésre is fel lehet használni. Az előkezelt minták koncentrátumának biogáz termelésre való felhasználhatóságának vizsgálatára azt anaerob szennyvíziszappal kevertem össze, amelyet korábban már sikerrel használtak biogáz előállítására. (Beszédes, 2009). A biogáz reaktorokban 40 napon keresztül állandó, 40 °C hőmérsékleten mértem a nyomást. Referenciaként a kommunális szennyvíziszapot használtam. A kezeletlen, az ózonnal és Fentonnal előkezelt kontentrátumot is beoltottam anaerob iszappal.

Megállapítottam (31. ábra), hogy az ózonos előkezelés jelentősen megnövelte a nyomást a biogáz reaktorban, és a 40 nap alatt folyamatosan biogáz keletkezett. Az oxidációs előkezelések a szennyvíziszap biológiai bonthatóságát növelik. így a szerves anyag könnyebben hozzáférhetővé válik az anaerob mikroorganizmusok számára [Varga és Szigeti, 2016].

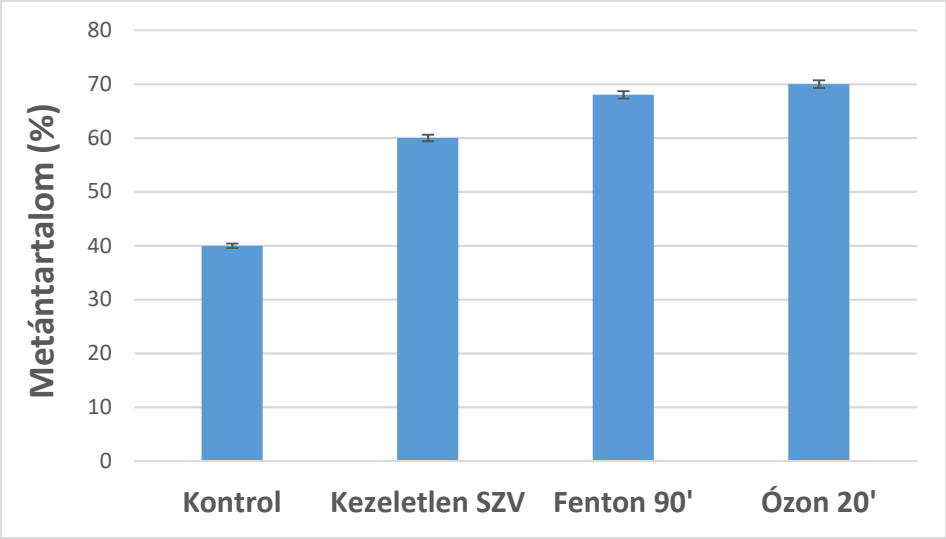
A Fenton-reakcióval történő előkezelés szintén növelte a biogáz termelést, de ez csak valamivel nagyobb nyomást eredményezett a kezeletlenhez képest. Ennek a magyarázata az lehet, hogy bár a szennyvíziszap organizmusai ellenállóbbak a Fenton-reagensekkel szemben a *Daphnia magnához* képest, azonban még mindig nem ez az ideális körülmény a lebontó folyamatok végbemeneteléhez.




**31. ábra** Az oxidációs előkezelések hatása a biogázhozamra

### 5.4.7. Metántartalom meghatározása a keletkezett biogázban

Ahhoz, hogy a termelt biogáz energetikailag hasznosítható legyen, szükséges megvizsgálni a metántartamát is, hiszen minél magasabb a metántartalom, annál nagyobb része hasznosítható ténylegesen a biogáznak (32. ábra). Megállapítottam, hogy a metántartalom még a kezeletlen mintákban is magas volt, és az előkezelések tovább növelték azt. A kezeletlen keverékben a biogáz 60%-a metán volt. Ez az érték az ózonos előkezelés után 70%-ra, a Fenton-reakció után 68%-ra nőtt. Elmondható tehát hogy az oxidációs előkezelések növelik nemcsak a biogáz mennyiségét, hanem a metántartalmát is a koncentrátumból előállított biogáznak




**32. ábra** A szennyvíz koncentrátumból előállított biogáz metántartalmának változása oxidációs előkezelések hatására

### 5.4.8. Általános tejpiari szennyvíz eredményeinek összefoglalása

Ebben a fejezetben azt vizsgáltam, hogy az előzetesen kidolgozott módszer, amely a modell és mozzarella termékgyártási folyamatokból származó szennyvíz tisztítására alkalmas lehet hogyan viselkedik egy más forrásból, nevezetesen általános tejtermékfeldolgozásból származó szennyvíz tisztítására. Azt találtam, hogy ebben a szennyvízben csak az ózon tudta csökkenteni a szűrési ellenállásokat. Ennek az oka az lehet, hogy az ózon oxidáló/mikroflokkuláló hatása, továbbá a Fenton-reagensek és a laktóz membránellenállások növelő hatása (amelyet a modell szennyvízél is tapasztaltam) is hatékonyabban érvényesül az általános tejipari szennyvizekben a mozzarella szennyvízhez képest.

Továbbá a tisztítási hatékonyságok növekedtek, a melléktermékből magas metántartalmú biogázt lehet előállítani, amely energetikai célokra alkalmas lehet. Vizsgáltam az előkezelések hatását a toxicitásra, amely során azt találtam, hogy az ózonkezelés során keletkező melléktermékek kevésbé toxikusak mint a Fenton-reagensek.

Oxidációs kapacitástokat is számoltam (amely részét képezi az ötödik tézispontnak, a 7. fejezetben), amellyel megadhatjuk, hogy a kidolgozott módszer során 1 $m^3$ vízben mennyi oxidálószerre van szükség a szennyvizek tisztításához.

## 5.5. Eredmények összefoglalása

A kísérleti munkát témamegközelítéssel, irodalmi kutatómunkával és korábbi hasonló kutatási eredmények értékelésével kezdtem. Ezután megterveztem a munkafolyamatokat, modell szennyvizet készítettem és paraméteroptimalizálást végeztem, amely alapjául szolgált a valódi szennyvizek későbbi tisztításának.

### 5.5.1. Modell szennyvizek eredményei

1. Az ózonnal előkezelt modell szennyvíz szűrési ellenállásai növekednek
2. A Fenton-reakcióval előkezelt modell szennyvíz szűrési ellenállásai csökkennek
3. A tisztítási hatékonyság 99%-os is lehet oxidációs előkezelések hatására
4. A kezdeti fluxus az oxidációs kapacitástól független
    a. A Fenton-reagensek oxidáció nélkül is koaguláló/flokkuláló hatásuk miatt növelik a fluxust
    b. A kezeletlen szennyvíz és az ózonnal előkezelt szennyvíz részecskéi könnyebben eltömítik a membrán pórusait ezért csökken a fluxus
5. Oxidációs kapacitások alakulása a modell szennyvizekben:
    a. ózonos előkezelés oxidációs kapacitása 0,054 kg/m$^3$, 0,069 és 0,081 kg/m$^3$ a kazeint, 0,095 kg/m$^3$, 0,119 és 0,144 kg/m$^3$ a kazeint és laktózt tartalmazó modell szennyvíz esetében.

b. A Fenton-reakcióval kezelt szennyvizek tisztítása során az oxidációs kapacitás 0-0,038 kg/m$^3$ és a kazeint, 0-0,068 kg/m$^3$ között változott a kazeint és laktózt tartalmazó modell szennyvíz esetében.

6. A laktóz jelenléte növeli a szűrési ellenállásokat

### 5.5.2. Mozzarella termékfeldolgozásból származó szennyvíz eredményei

1. Valós szennyvizek esetében az ózonos előkezelés és a Fenton-reakcióval történő előkezelés is csökkenti a szűrési ellenállásokat és növeli az elérhető fluxust
2. A tisztítási hatékonyságok növekednek
    a. Az ózonos előkezelés hatására 24%-ról 51%-ra
    b. A Fenton-reakció hatására 24%-ról 50%-ra
3. Oxidációs kapacitások alakulása a mozzarella szennyvízben:
    a. az ózonos kezelés oxidációs kapacitása 0,187,0,235 és 0,283 kg/m$^3$ között változott.
    b. A Fenton-reakcióval kezelt szennyvizek oxidációs kapacitása 0-0,133 kg/m$^3$ között változott.
4. A lakóztartalom csökkent az oxidációs előkezelések hatására
    a. az ózon oxidációs hatása miatt
    b. a Fenton-reakció kettős hatásával csökkenti a laktóztartalmat
        i. a reagensek koaguláló/flokkuláló hatása miatt
        ii. valamint az oxidációs hatása miatt
5. Biogázhozam
    a. az ózonos előkezelés növelte a biogázhozamot

b. a Fenton-reakcó hasonló biogázhozamot eredményezett, mint a nem előkezelt koncentrátum

6. A biogáz metántartalma
    a. a kezeletlen mintából származó biogáz metántartalma 61% volt
    b. az ózonnal előkezelt mintából származó biogáz metántartalma 64% volt
    c. a Fenton-reakcióval előkezelt mintából származó biogáz metántartalma 65% volt

### 5.5.3. Általános tejtermék feldolgozásból származó szennyvíz eredményei

1. Valós szennyvizek esetében az ózonos előkezelés csökkenti a szűrési ellenállásokat és növeli az elérhető fluxust
    a. A Fenton-reakció növeli a szűrési ellenállásokat
2. A tisztítási hatékonyságok növekednek
    a. Az ózonos előkezelés hatására 52%-ról 72%-ra
    b. A Fenton-reakció hatására 52%-ról 70%-ra
3. Oxidációs kapacitások alakulása a mozzarella szennyvízben:
    a. az ózon oxidációs kapacitása 0,261, 0,328 és 0,395 kg/m$^3$ között változott
        i. ennyi oxidálószerrel a teljes KOI eltávolítás 6-12%-a érhető el
    b. a Fenton-reakcióval kezelt szennyvizek oxidációs kapacitása 0-0,186 kg/m$^3$ között változott.

        i. ennyi oxidálószerrel a teljes KOI eltávolítás 6-12%-a érhető el

4. Foszfát és ammóniatartalom a tisztított szennyvízben
    a. a Fenton-reagensek nagymértékben csökkentették a permeátum foszfáttartalmát (55,3 mg/L-ről 1 mg/L) az ózon nem befolyástolta jelentősen
    b. Az ammóniatartalom nem változott jelentősen
5. A tisztított szennyvíz toxicitása
    a. az ózonos előkezelés hatására csökkent a permeátum toxicitása
    b. A Fenton-reagensek növelték a permeátum toxicitását
6. Biogázhozam
    a. az ózonos előkezelés nagymértékben növelte a biogázhozamot
    b. a Fenton-reakcó kis mértékben növelte biogázhozamot
7. A biogáz metántartalma
    a. a kezeletlen mintából származó biogáz metántartalma 60% volt
    b. az ózonnal előkezelt mintából származó biogáz metántartalma 70% volt
    c. a Fenton-reakcióval előkezelt mintából származó biogáz metántartalma 68% volt

# 6. Diszkusszió

## 6.1. Szűrési mechanizmusok változása az előkezelések hatására

László [2007] és munkatársai hasonló eredményre jutottak a tejporból készült modell szennyvíz ózonos előkezeléssel kombinált membránszűrésének vizsgálatakor. A rövid idejű ózonos előkezelés növelte az elérhető fluxusokat, csökketve a szűrési ellenállásokat. Az ózon mikroflokkuláló hatásával magyarázták ezen eredményt, amelyet énis megfigyeltem a vizsgálataim során. Az ózon mikroflokkuláló hatása következtében sikerült csökkenteni az általam vizsgált két valós tejipari szennyvíz szűrési ellenállásait.

Nguyen [2013] és munkatársai azt állapoították meg hogy az ózonos előkezelés hatására iszapszűrő lepény alakul ki a membrán felszínén amely egy másodlagos szűrőként viselkedik csökkentve az eltömődés mértékét. Ezt én is tapasztaltam továbbá a modell tejipari szennyvízben az esetek nagy részében (egy kivételével) a modell illesztéskor is az iszaplepény szűrés modellje írta le a legjobban a lejátszódó folyamatot.

Sarkar [2005] és munkatársai koagulálószereket alkalmazva csökkentették a szűrési ellenállásokat. Jelen munkában bár a Fenton-reakciót elsősorban oxidációs hatása miatt alkalmaztam, azt tapasztaltam hogy a vas-szulfát hozzáadása oxidációs hatása nélkül is (0 perces Fenton-előkezelés) csökkenti a szűrési ellenállásokat, ez pedig a reagens koaguláló/flokkuláló hatásának tulajdonítható.

## 6.2. Kémai oxigénigény csökkenés

Lee [2008] és munkatársai egy állattartó telep szennyvizének kémiai oxigénigényét csökkentették Fenton-reakcióval 85%-ról 81,3%-ra. Bár az általam vizsgált tejipari szennyvíz összetétele és az állattartó telep szennyvizének összetétele eltérő, hasonló eredményeket kaptam, hiszen a Fenton-reakció oxidációs hatásával az általános tejipari szennyvízben 6,25%-os kémiai oxigénigény csökkentést tudtam elérni.

## 6.3. Biogázhozam változás

Beszédes [2009] és munkatársai ózonos és mikrohullámú előkezeléssel növelték a biológiai hozzáférhetőségét konzervipari hulladéknak amelyből az előkezelések hatására nagyobb mennyiségű biogázt tudtak előállítani. Hasonló módszert alkalmazva, jelen munkában azt találtam, hogy az ózonos előkezelés növelte a biológiai hozzáférhetőséget a tejipari szennyvizek membránszűrése után visszamaradó szennyvíz koncentrátumban, amelyből nagyobb mennyiségű biogázt tudtam termeltetni. Továbbá a keletkező biogáz metántartalma 60% fölötti volt, így energetikai célokra is felhasználható.

## 6.4. Oxidációs előkezelések hatása a toxicitásra

Varga és Szigeti [2016] azt találták összefoglaló cikkükben hogy az oxidációs előkezelések esetleges toxikus hatása nem ismert. Ezen (is) fellelkesülve megvizsgáltam jelen munkában, hogy az általam alkalmazott előkezelések milyen hatással lehetnek a toxicitásra. Azt találtam, hogy a Fenton-előkezelés szignifikánsan növelte a toxicitást, feltehetően a Fenton-reagensek szennyvízhez való hozzáadása következtében

(függetlenül az oxidációs hatás következtében létrejövő melléktermékektől). Ezt követően azonban a Fenton-reakció csökkentette a toxicitást, amely az idő múlásával ismét növekedett. Az ózonos előkezelés kezdetben szintén csökkentette a toxicitást, majd idővel növelte, valószínűleg a mérgező oxidációs melléktermékek megjelenése miatt. Az ózonos előkezlés következtében a permeátum minden esetben kevésbé volt toxikus, mint a kezeletlen és a Fenton-reakció hatására.

# 7. Következtetések és javaslatok

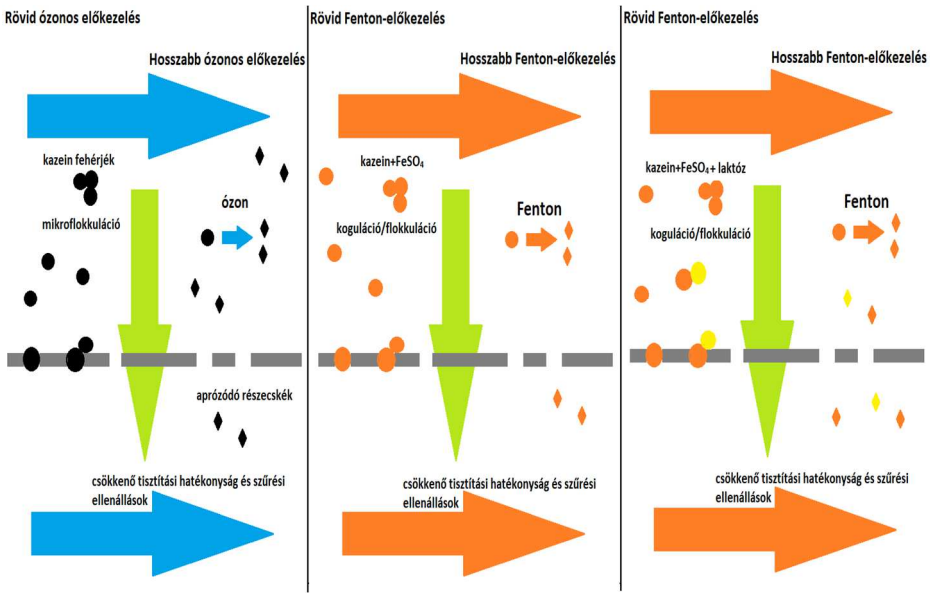
Összességében elmondható az oxidációs előkezelésekkel kapcsolt membránszeparáció alkalmas módszer lehet a tejipari szennyvizek tisztítására.

A kezdeti fluxus az oxidációs kapacitástól független. A Fenton-reagensek oxidáció nélkül is koaguláló/flokkuláló hatásuk miatt növelik a fluxust. A kezeletlen szennyvíz és az ózonnal előkezelt szennyvíz részecskéi könnyebben eltömítik a membrán pórusait ezért csökken a fluxust.

Az eredmények értékelése során azt tapasztaltam, hogy rövidebb ózonos előkezelésnél (5-10 perc) először az ózon mikroflokkuláló hatás érvényesül. Ennek következtében a szennyező részecskék összetapadnak és a membrán felszínéhez préselődnek, esetleg a pórusok közé jutnak. Ez növeli az ellenállást (reverzibilis és/vagy irreverzibilis) viszont a permeátumba nem kerül szennyezőanyag, így magas lesz a tisztítási hatékonyság. Az ózonos előkezelés idejét növelve (20 perc) a nagyobb részecskék aprózódnak, amelyek átjutnak a membránon, növelve a permeátum kémiai oxigén igényét. Továbbá csökken az ellenállás is, a részecskék kevésbé tapadnak a membránhoz, illetve tömítik el a pórusokat.

Hasonló hatás figyelhető meg a Fenton-reakcióval történő előkezelésnél is, a $FeSO_4$ reagens koaguláló/pelyhesítő hatása miatt. Ebben az esetben nagyobb részecskék (pelyhek) képződnek, ami nagyobb mértékben csökkenti a szűrési ellenállást, míg a tisztítási hatékonyság is magas marad.

Amint laktózt is adtam a modell szennyvízhez, megnő a szűrési ellenállás. Ráadásul mivel magas lesz az irreverzibilis ellenállás valószínűsíthető, hogy a laktóz gátolja a nagyméretű pelyhek képződését és a szennyező részecskék a membrán pórusaiba jutva eltömítik azt. A laktózt is tartalmazó modell szennyvíz esetében a szűrési ellenállások csökkentéséhez már a Fenton-reakció oxidációs hatása is szükséges (60,90perc), azonban így az oxidáció hatására a részecskék aprózódnak és megjelennek a permeátumban csökkentve a tisztításai hatékonyságot. (33.ábra)

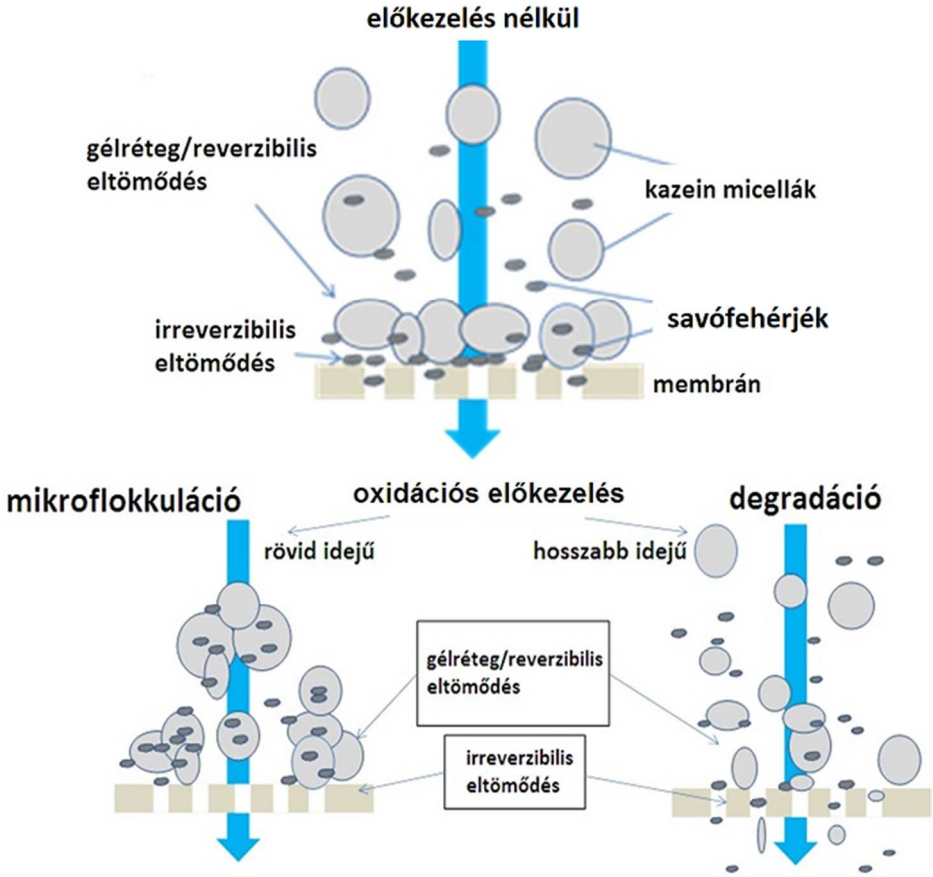



**33. ábra** Az előkezelések hatása modelltejipari szennyvizek membránszűrésére I eset (a) rövid távú ózonkezelés, (b) rövid távú laktózmentes Fenton-kezelés, (c) rövid távú Fenton-kezelés laktóz jelenlétében

A modell tejipari szennyvíz előoxidációjának hatására két tipikus folyamatot figyeltem meg, amelyek befolyásolják a membránszűrés paramétereit:

(1) a mikroflokkuláló hatást, amely a szennyezőanyagok (jelen esetben kazein fehérjék és az ebből keletkező oxidációs melléktermékek) felületi töltésének csökkentését jelenti. Az így keletkezett részecskék egymáshoz tapadnak (nem taszítják egymást) és nagyobb részecskék képződnek, amelyek a membrán pórusaiba nem tudnak bejutni, ezáltal a szűrés könnyebben végbemegy. Ez a folyamat csak rövid távú ózonos vagy Fenton kezelésnél figyelhető meg. Az oxidációs idő és kapacitás növelésével a nagyméretű részecskék aprózódnak, a részecskék a pórusokba kerülnek és eltömítik azt, irreverzibilis ellenállást okozva (60 perces Fenton, 20 perces ózon).

(2) a szerves anyagok lebomlását az oxidáció hatására (34. ábra).

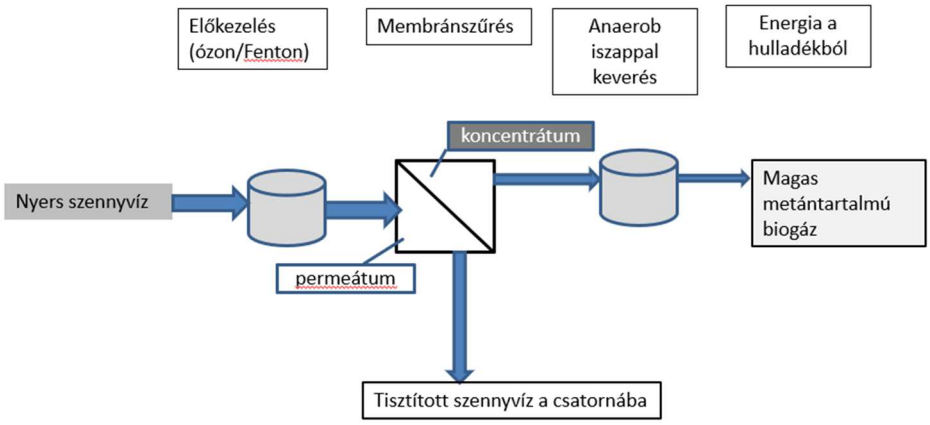



**34. ábra** Oxidációs mechanizmusok a membránszűrés során

Azon túl, hogy a szűrési ellenállásokat sikerült csökkenteni és a tisztítási hatékonyságot növelni, a keletkező melléktermékет, a koncentrátumot is sikerült hasznosítani.

Az oxidációs előkezeléseknek köszönhetően az anaerob mikroorganizmusoknak biológiailag könnyebben hozzáférhetőek a koncentrátum vegyületei így könnyebben le tudják azokat bontani. Ennek eredményeképpen biogáz keletkezik. Továbbá a keletkező biogáz

metántartalma is magas, 60% fölötti, így elégetve energiát lehet belőle termelni.




**35. ábra.** Egy lehetséges szennyvízkezelési mód hulladékhasznosítási céllal

A kidolgozott módszer tehát alkalmas lehet arra, hogy egy komplett, kapcsolt, többlépcsős szennyvíztisztítási eljárás alapját képezze.

# 8. Tézispontok összefoglalása, új tudományos eredmények

1. Bebizonyítottam, hogy ezen munkában a bemutatott körülmények és szűrési paraméterek mellett a modell tejipari szennyvizek szűrése során, függetlenül az előkezelések típusától és időtartamától jelentős részében (egy kivételével) a 4 eltömődési modell közül az iszaplepény eltömődés a leginkább jellemző, itt voltak a legmagasabbak az $R^2$ értékek, amely a modell illeszkedését adja meg. (5.1.1. fejezet). Az illeszkedések javíthatóak amennyiben a kezdeti mérési pontokat elhagyjuk, azonban a mechanizmus teljes egészét az iszaplepény szűrés modellje írja le a legjobban.
2. Bebizonyítottam, hogy a kezdeti fluxus az oxidációs kapacitástól független. A Fenton-reagensek oxidáció nélkül is koaguláló/flokkuláló hatásuk miatt növelik a fluxust
   a. nyers és az ózonnal előkezelt szennyvíz részecskéi könnyebben eltömítik a membrán pórusait ezért csökken a fluxust. (5.2.6. fejezet)
3. Bebizonyítottam, hogy a Fenton-reagensek önmagukban is szignifikánsan csökkentik a szűrési ellenállásokat a csak kazeint tartalmazó modell szennyvíz szűrésekor. Azonban, ha a modellhez laktózt is adunk, akkor a szűrési ellenállások növekedni kezdenek és a Fenton-reakció oxidációs hatására is szükség van, hogy újra csökkenteni tudják az ellenállásokat.
      i. a kezeletlen szennyvízhez képest 40% csökken a teljes ellenállás már a Fenton-reagensek

hozzáadásával ha csak kazeint tartalmaz a modell szennyvíz

ii. ha laktózt is tartalmaz a modell szennyvíz akkor először növekedni kezdenek az ellenállások, más méretűek lesznek a flokkulátumok, megváltozik a szűrés mechanizmusa és az iszaplepény valamint a pórusokba jutó részecskék eltömítik a membránt

iii. ahogy a reakció oxidációs hatása is érvényesül ismét csökkenni kezd az ellenállás, a flokkulátumok és a membrán eltömítő részecskék méretét kedvező módon befolyásolja a reakció

4. Bebizonyítottam, hogy az általános tejipari szennyvíz esetében a 10 perces előkezelés (0,328 kg/m$^3$ ózon) adta a legkisebb szűrési ellenállásokat és a legnagyobb tisztítási hatékonyságot (62,86%) mindemellett pedig a keletkező biogáz metántartalma 64% volt, így energetikai célokra hasznosítható lehet.
5. Bebizonyítottam, hogy (5.2.6. és 5.3.4. és 5.4.3. fejezet)
    a. a kidolgozott módszerrel jelen körülmények mellett a legkisebb ellenállás és legmagasabb tisztítási hatékonyság eléréséhez a szükséges oxidálószerek mennyisége a következők:
    b. kazein tartalmú modell szennyvizekre
        i. 5 perces ózonos előkezelés esetében 0,069 kg/m$^3$
        ii. 60 perces Fenton-reakcióval történő előkezelés esetében 0,325 kg/m$^3$

c. mozzarella szennyvízre
    i. 20 perces ózonos előkezelés esetében 0,283 $kg/m^3$
        1. a 20 perces előkezelést állapítottam meg maximumként, hiszen az ózon elnyelődése telítődik a szennyvizekben így nem érdemes növelni az időtartamát
    ii. 60 perces Fenton-reakcióval történő előkezelés esetében 0,154 $kg/m^3$
d. általános tejipari szennyvízre
    i. 10 perces ózonos előkezelés esetében 0,328 $kg/m^3$
    ii. 0 perces Fenton-reakcióval történő előkezelés esetében 0 $kg/m^3$ (itt a reagensek hozzáadása oxidáció nélkül adta a legjobb értékeket)

# 9. Megjelent közlemények

## 9.1 Értekezés témájához kapcsolódó folyóiratcikkek

1. Mihály Zakar, Sándor Beszédes, Erika Hanczné Lakatos, Gábor Keszthelyi-Szabó, Zsuzsanna László – Dairy wastewater utilization by combination of oxidation pre-treatment and ultrafiltration - Environmental Engineering and Management Journal September (2021) Vol. 20, No. 11.Q3
2. Zakar, Mihály ; Farkas, Dániel Imre ; Hanczné Lakatos, Erika ; Keszthelyi-Szabó, Gábor ; László, Zsuzsanna - Purification of Model Dairy Wastewaters by Ozone, Fenton Pre-treatment and Membrane Filtration – Periodicapolytechnica Chemical Engineering – (2020) 64 : 3 pp. 357-363., 7 p. Q3
3. M, Zakar ; E, Lakatos ; G, Keszthelyi-Szabó ; Zs, László - Purification of dairy wastewaters by advanced oxidation processes and membrane filtration – Analecta Technica Szegedinensia (2017) 11 : 1 pp. 32-38., 7 p.
4. Mihály, Zakar ; Ildikó, Kovács ; Péter, Muhi ; Erika, Hanczné-Lakatos ; Gábor, Keszthelyi-Szabó ; Zsuzsanna, László - The effect of advanced oxidation pre-treatment on the membrane filtration parameters of dairy wastewater – Hungarian Journal of Industry and Chemistry (2017) 45 : 2 pp. 23-27. , 5 p.

Impakt faktorok összesen: **2,536**

## 9.2 Értekezés témájához kapcsolodó konferenciaközlemények

1. Mihály, Zakar ; Dániel, Imre Farkas ; Sándor, Beszédes ; Erika, Hanczné-Lakatos ; Gábor, Keszthelyi-Szabó ; Gábor, Veréb ; Zsuzsanna, László
    a. Real dairy wastewater treatment by coupled advanced oxidation processes and membrane filtration
    b. Book of Abstracts - 6th European Conference on Environmetal Applications of Advanced Oxidation Processes - Portorose, Slovenia, 26-30 June 2019
    c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos
2. Zakar, Mihály ; Farkas, Dániel Imre ; Szabó, Anna ; Hanczné-Lakatos, Erika ; Keszthelyi-Szabó, Gábor ; László, Zsuzsanna ✉
    a. A Fenton-reakció és az ózonos előkezelés hatásának vizsgálata modell tejipari szennyvíz membránszűrése során
    b. XXI. Századi vízgazdálkodás a tudományok metszéspontjában : II. Víztudományi Nemzetközi Konferencia
    c. Szarvas, Magyarország : Szent István Egyetem Agrár- és Gazdaságtudományi Kar (2019) 380 p. pp. 186-192. , 7 p.

3. Mihály, Zakar ; Imre, Dániel Farkas ; Szabolcs, Kertész ; Erika, Hanczné-Lakatos ; Gábor, Keszthelyi-Szabó ; Zita, Šereš ; Zsuzsanna, László
    a. Investigation of the effect of ozone pretreatment in the membrane filtration of real dairy wastewater
    b. International Conference on Science, Technology, Engineering and Economy : ICOSTEE 2018 : Book of Abstracts
    c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos
4. Zakar, Mihály ; Farkas, Dániel Imre ; Hanczné-Lakatos, Erika ; Keszhelyi-Szabó, Gábor ; László, Zsuzsanna
    a. A Fenton-reakció előkezelésként való alkalmazásának hatása valós tejipari szennyvizek membránszűrése során
    b. XXXVII. ÓVÁRI TUDOMÁNYOS NAPOK 'FENNTARTHATÓ AGRÁRIUM ÉS KÖRNYEZET AZ ÓVÁRI AKADÉMIA 200 ÉVE – MÚLT, JELEN, JÖVŐ' Összefoglalói
    c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos
5. Zakar, Mihály ; Hanczné-Lakatos, Erika ; Keszthelyi-Szabó, Gábor ; László, Zsuzsanna
    a. Fenton-reakció és ózonos előkezelés összehasonlítása kazein tartalmú modell tejipari szennyvizek membránszűrése során

b. Műszaki, technológiai és gazdasági kihívások a 21. században : Nemzetközi magyar nyelvű konferenciasorozat : Program és absztrakt kötet
c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos

6. Mihály, ZAKAR ; Gábor, VERÉB ; Ildikó, KOVÁCS ; Cecília, HODÚR ; Zsuzsanna, LÁSZLÓ
    a. APPLYING OZONIZATION AS PRE- OR PRO-TREATMENT COMBINED WITH MEMBRANE FILTRATION FOR THE PURIFICATION OF OIL CONTAMINATED WATERS
    b. International Conference on Science and Technique Based on Applied and Fundamental Research : Book of Abstracts
    c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos
7. Zakar, M ; Veréb, G. ; Hodúr, C. ; Keszthelyi-Szabó, G. ; Lakatos, Erika ; László, Zs.
    a. Élelmiszeripari szennyvizek kezelése ózonkezelés és membránszeparáció kombinálásával
    b. XXXVI. Óvári Tudományos Nap : Hagyomány és innováció az agrár- és élelmiszergazdaságban I-II
    c. Könyvrészlet/Konferenciaközlemény (Könyvrészlet)/Tudományos
8. Zakar, Mihály ; Veréb, Gábor ; Hodúr, Cecília ; Keszthelyi-Szabó, Gábor ; Lakatos, Erika ; László, Zsuzsanna ✉

a. Purification of Industrial Wastewater with the Combination of Ozonation and Membrane Separation
b. Proceedings of the 22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems : October 10, 2016
c. Könyvrészlet/Konferenciaközlemény (Könyvrészlet)/Tudományos

9. M, Zakar ; D I, Farkas ; E, Hanczné Lakatos ; G, Keszthelyi-Szabó ; Zs, László

   Purification of Model Dairy Wastewaters by Fenton Pretreatment and Membrane Filtration

   10th Eastern European IWA Young Water Professionals Conference

   Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos

## 9.3 Értekezés témájához közvetlenül nem kapcsolódó közlemények

1. Zsuzsanna, László ; Mihály, Zakar ; Ákos, Fazekas ; Elias, Jigar Sisay ; Gábor, Veréb
   a. Effect of Advanced Oxidation Pretreatments on Membrane Filtration of Protein Containing Waste Waters
   b. Könyvrészlet/Konferenciaközlemény (Könyvrészlet)/Tudományos
2. Gábor, Veréb ; Ákos, Fazekas ; Viktória, Kálmán ; Fanni, Redenczki ; Tünde, Dobó ; Mihály, Zakar ; Ildikó, Kovács ; Szabolcs, Kertész ; Sándor, Beszédes ; Cecilia, Hodúr

a. Utilization of advanced oxidation processes for advanced membrane separation of oil contaminated waters
b. International Conference on Science, Technology, Engineering and Economy : ICOSTEE 2018 : Book of Abstracts
c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos

3. Szabolcs, Kertész ; Dzsenifer, Garai ; Mihály, Zakar ; Cecilia, Hodúr ; József, Csanádi ; Gábor, Veréb ; Sándor, Beszédes ; Zita, Šereš ; Zsuzsanna, László
    a. Pretreatment methods for model dairy wastewater organic load decreasing
    b. 4th International Congress Food Technology, Quality and Safety Abstract Book
    c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos
4. Szabolcs, Kertész ; Dzsenifer, Garai ; Mihály, Zakar ; Cecilia, Hodúr ; Gábor, Veréb ; Sándor, Beszédes ; Zita, Šereš ; Zsuzsanna, László
    a. Examination of different pretreatment methods treating model wastewater
    b. International Conference on Science, Technology, Engineering and Economy : ICOSTEE 2018 : Book of Abstracts
    c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos

5. Veréb, G ✉ ; Kovács, I ; Zakar, M ; Kertész, S ; Hodúr, C ; László, Z
    a. Matrix effect in case of purification of oily waters by membrane separation combined with pre-ozonation
    b. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH 25 : 35 pp. 34976-34984. , 9 p. (2018)
    c. Folyóiratcikk/Szakcikk (Folyóiratcikk)/Tudományos

6. Gábor, Veréb ✉ ; Mihály, Zakar ; Ildikó, Kovács ; Katalin, Pappné Sziládi ; Szabolcs, Kertész ; Cecilia, Hodúr ; Zsuzsanna, László
    a. Effects of pre-ozonation in case of microfiltration of oil contaminated waters using polyethersulfone membrane at various filtration conditions
    b. DESALINATION AND WATER TREATMENT 73 pp. 409-414. , 6 p. (2017)
    c. Folyóiratcikk/Szakcikk (Folyóiratcikk)/Tudományos
7. Ildikó, Kovács ; Gábor, Veréb ; Mihály, Zakar ; Szabolcs, Kertész ; Cecilia, Hodúr ; Zsuzsanna, László
    a. MATRIX EFFECT IN CASE OF PURIFICATION OF OILY WATERS BY MEMBRANE SEPARATION COMBINED WITH PRE-OZONIZATION
    b. 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP5) : Book of abstracts

c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos

8. Gábor, Veréb ; Renáta, Bozóki ; Mihály, Zakar ; Ildikó, Kovács ; Cecília, Hodúr ; Zsuzsanna, László
    a. Purification of oil contaminated water by different advanced oxidation processes combined with membrane filtration
    b. International Conference on Science and Technique Based on Applied and Fundamental Research : Book of Abstracts
    c. Könyvrészlet/Absztrakt / Kivonat (Könyvrészlet)/Tudományos
9. Gábor, Veréb ; Mihály, Zakar ; Ildikó, Kovács ; Katalin, Pappné Sziládi ; Szabolcs, Kertész ; Cecilia, Hodúr ; Zsuzsanna, László
    a. Effects of pre-ozonation in case of microfiltration of oil contaminated waters using polyethersulfone membrane at various filtration conditions
    b. Desalination for the Environment Clean Water and Energy
    c. Egyéb konferenciaközlemény/Absztrakt / Kivonat/Tudományos

# 10. Referenciák

Internetes hivatkozások


1. WEB1 https://www.undp.org/saudi-arabia/publications/un-world-water-development-report-2015?utm_source=EN&utm_medium=GSR&utm_content=US_UNDP_PaidSearch_Brand_English&utm_campaign=CENTRAL&c_src=CENTRAL&c_src2=GSR&gclid=Cj0KCQjwguGYBhDRARIsAHgRm4_fJ7sRjO4prdpYBv5tcaXQ3m6IYU_ElNC5z-UrxfaQwZGD_1OIKWwaAkcEEALw_wcB
2. WEB 2 https://www.worldometers.info/world-population/
3. WEB 3 http://kkft.bme.hu/attachments/article/88/Prakt812.pdf
4. Briefing June 2015 EPRS | European Parliamentary Research Service Author: Francesco Tropea Members' Research Service PE 564.359 ENThe future of the EU dairy sector after the end of milk quotas
5. PhilippeSteyeraNicolasBernetaHélèneCarrerea (2021) A vision of European biogas sector development towards 2030: *Trends and challenges* https://doi.org/10.1016/j.jclepro.
6. https://support.microsoft.com/hu-hu/office/sz%C3%B3r%C3%A1s-f%C3%BCggv%C3%A9ny-51fecaaa-231e-4bbb-9230-33650a72c9b0

7. Halász, J. Hannus I. (2012) *Környezetvédelmi technológia* JATE Press, Szeged
8. Raknoczay Z.(2004) *Környezetvédelem*, Szaktudás Kiadó Ház, Budapest
9. Barótfi I. (2000) *Környezettechnika*, Mezőgazda Kiadó, Budapest
10. Pankratz M.T. (2001) *Environmental Engineering Dictionary and Dirctory*. USA:Lewis Publishers, ISBN 1-56670-543-6
11. Sumit D., Santosh K. S., Kumar G. 2022 Sec. Water and *Wastewater Management Economics of advanced technologies for wastewater treatment*: Evidence from pulp and paper industry https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.960639
12. Davarnejad, R. M. Nikseresht (2016) Dairy wastewater treatment using an electrochemical method: Experimental and statistical study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (775) 364-373.
13. Sarkar, B.; P.P. Chakrabarti (2006) Wastewater treatment in dairy industries — possibility of reuse, *Desalination* (195) 141–152
14. Balannec, B. G. Gésan-Guizioub (2002) Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration, *Desalination* (147) 89-94.
15. Bharati S. Shete and N. P. ShinkarḂ (2013) *Dairy Industry Wastewater Sources*, Characteristics & its Effects on Environment International Journal of Current Engineering and Technology ISSN 2277 – 4106
16. Aleksandar Kolev Slavov (2017) General Characteristics and Treatment Possibilities of Dairy Wastewater - A Review *Food*

*Technol Biotechnol* Mar; 55(1):14-28. doi: 10.17113/ftb.55.01.17.4520.

17. E. Drioli, L.Giorno, E. Fontananova (2017) *Comprehensive Membrane Science and Engineering 2nd Edition* - ISBN: 9780444637758
18. Corbatón-Báguena, M.J. S.Á.-Blanco ( 2014) Cleaning of ultrafiltration membranes fouled with BSA by means of saline solutions, *Separation and Purification Technology*, (125) 1–10.
19. R. Vinoth Kumar, L. Goswami, Pakshirajan, G. Pugazhenthi (2016) Dairy wastewater treatment using a novel low cost tubular ceramic membrane and membrane fouling mechanism using pore blocking models journal ISSN :2214-7144 DOI10.1016/j.jwpe.2016.08.012
20. Bélafiné, B. K. (2002) *Membrános Műveletek*,Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém
21. Atra, R. Gy. Vatai (2005) Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose, *Journal of Food Engineering* (67) 325–332
22. Kenneth S.Y. Ng, M. Haribabu, (2017) Mechanisms of flux decline in skim milk ultrafiltration: A review, *Journal of Membrane Science*, (523) 144–162.
23. M, Zakar ; E, Lakatos ; G, Keszthelyi-Szabó ; Zs, László (2017) - Purification of dairy wastewaters by advanced oxidation processes and membrane filtration – *Analecta Technica Szegedinensia* 11 : 1 pp. 32-38., 7 p.

24. Bouchoux, A. P. Qu (2013) A general approach for predicting the filtration of soft and permeable colloids: the milk example, *Langmuir*, (30) 22-34.
25. Bortoluzzi, A. C. Julio A. (2017) Dairy wastewater treatment using integrated membrane systems, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (5) 4819–482
26. Mavrov, V.; E. Béliéres (2000) Reduction of water consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes, *Desalination* (131) 75-86.
27. Gong, Yan-Wen, Hong-Xun Zhang, (2012) Treatment of dairy wastewater by two-stage membrane operation with ultrafiltration and nanofiltration, *Water Science & Technology*, (5) 915-919
28. Kazemimoghadam, M. T. Mohammadi (2007) Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry, *Desalination*, (204) 213–218.
29. Baldasso, C. T.C. Barros (2011) Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration, *Desalination* (278) 381–386
30. Lee, C.W. S.D. Bae (2005) Application of ultrafiltration hybrid membrane processes for reuse of secondary effluent, *Desalination* (202) 239–246
31. Chollangi, A. Md. M. Hossain (2007) Separation of proteins and lactose from dairy wastewater, *Chemical Engineering and Processing* (46) 398–404.
32. Fonyó, Z.,& Fábry, G. (1998) *Vegyipari Művelettani Alapismeretek*, Tankönyvkiadó, Budapest

33. Boerlage, S. E. (2001) Scaling and pariculate fouling in membrane filtration systems,Ph.D.Thesis. Wageningen University and UNESCO-IHE.
34. Razi B., Aroujalian A., Fathizadeh M. (2012) Modeling of fouling layer deposition in cross flow microfiltration during tomato juice clarification, *Food and Bioproducts Processing* (90) 841-848.
35. Hermia, J (1982).: Constant pressure blocking filtrationlaw: Application to power law non-newtonianfluids, *Trans. Ind. Chem. Eng*., 60(3), 183–187 web: http://hdl.handle.net/2078.1/57489
36. Kenneth S.Y. Ng, M. Haribabu, (2017) Mechanisms of flux decline in skim milk ultrafiltration: A review, *Journal of Membrane Science*, (523) 144–162
37. Tong, P.S., D.M. Barbano, (1988) Characterization of proteinaceous membrane foulants and flux decline during the early stages of whole milk ultrafiltration,. *Journal of Dairy Science*, (71) 604–612.
38. Bouchoux, A. P.-E. Cayemitte (2009) Casein micelle dispersions under osmotic stress, *Biophysical Journal* (96) 693–706.
39. Dombi; A. I. Ilisz (2000) *Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában*, Akadémia Kiadó, Budapest
40. Hoigné, J. H. Bader (1975) The role of hydroxylradicalreactionsin ozonation processes in aqueous solutions, *Waterresearch* 10.
*41.* Hu, Xi-Quan, Zhao-Hua Li (2008) Operational Characteristics of an Anaerobic Baffled Reactor Treating Low Strength Wastewater, *Bioinformatics and Biomedical Engineering*

42. Lee, H., M. Shoda (2008) Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method, *Journal of Hazardous Materials* (153) 1314–1319
43. Dutta, K., S. Mukhopadhyay (2001) Chemical oxidation of methylene blue using a Fentonlike reaction*, Journal of Hazardous Materials* (B84) 57–71
44. Altinbas, M. A. F. Aydin (2007) Advanced Oxidation of Biologically Pretreated Baker's Yeast Industry Effluents for High Recalcitrant COD and Color Removal, *Journal of Environmental Science and Health,* (38:10), 2229-2240.
45. Geno Lehman, S. Liu L. (2009) Application of ceramic membranes with pre-ozonation for treatment of secondary wastewater effluent, *Water Research* (43) 2020-2028.
46. 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* (103) 313–320.
47. László Zsuzsanna and Fehér László: Effect of ozone and vuv light in the presence of food components. In: Review of faculty of engineering : *Analecta technica Szegedinensia*. pp. 67-73. (2007)
48. Koh, L.L.A., M.Ashokkumar (2012) The Effect of Feed Pre–treatment by Ultrasound on Dairy Ultrafiltration Membranes, *Procedia Engineering*, (44) 1910-1912.
49. Koh, L. L. A. H. T. H. Nguyen (2014) The use of ultrasonic feed pre-treatment to reduce membrane fouling in whey ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* (453) 230–239.

50. Zhang, W., L. Ding (2017) Membrane cleaning assisted by high shear stress for restoring ultrafiltration membranes fouled by dairy wastewater, *Chemical Engineering Journal* (325) 457–465.
51. Rabiller-Baudry, M. M. Le Maux (2002) Characterisation of cleaned and fouled membrane by ATR-FTIR and EDX analysis coupled with SEM: application to UF of skimmed milk with a PES membrane, *Desalination* (146) 123-128
52. Le Mer, Jean; Roger, Pierre (January 2001). "Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review". *European Journal of Soil Biolog*y. 37 (1): 25–50. doi:10.1016/S1164-5563(01)01067-6.
53. Le Mer, Jean; Roger, Pierre (January 2001). "Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review". *European Journal of Soil Biology*. 37 (1): 25–50. doi:10.1016/S1164-5563(01)01067-6.
54. Appels, Lise; Baeyens, Jan; Degrève, Jan; Dewil, Raf (2008). "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge". *Progress in Energy and Combustion Science*. 34 (6): 755–781. doi:10.1016/j.pecs.2008.06.002. ISSN 0360-1285.
55. Hedlund, FH; Madsen, M (2018). "Incomplete understanding of biogas chemical hazards – Serious gas poisoning accident while unloading food waste at biogas plant" (PDF). *Journal of Chemical Health & Safety*. 25 (6): 13–21. doi:10.1016/j.jchas.2018.05.004.

56. Obrecht, Matevz; Denac, Matjaz (2011). "Biogas – a sustainable energy source: new measures and possibilities for SLovenia" (PDF). *Journal of Energy Technology* (5): 11–24.
57. Hafner, Sasha (2017). "Predicting methane and biogas production with the biogas package" (PDF). CRAN.
58. Richards, B.; Herndon, F. G.; Jewell, W. J.; Cummings, R. J.; White, T. E. (1994). "In situ methane enrichment in methanogenic energy crop digesters". *Biomass and Bioenergy*. 6 (4): 275–282. doi:10.1016/0961-9534(94)90067-1. hdl:1813/60790.
59. Richards, B.; Cummings, R.; White, T.; Jewell, W. (1991). "Methods for kinetic analysis of methane fermentation in high solids biomass digesters". *Biomass and Bioenergy*. 1 (2): 65–73. doi:10.1016/0961-9534(91)90028-B. hdl:1813/60787.
60. Abatzoglou, Nicolas; Boivin, Steve (2009). "A review of biogas purification processes". Biofuels, *Bioproducts and Biorefining*. 3 (1): 42–71. doi:10.1002/bbb.117. ISSN 1932-104X.
61. Tower, P.; Wetzel, J.; Lombard, X. (March 2006). "New Landfill Gas Treatment Technology Dramatically Lowers Energy Production Costs". *Applied Filter Technology*.
62. Webber, Michael E and Amanda D Cuellar. (2008) "Cow Power. In the News: Short News Items of Interest to the Scientific Community." *Science and Children* os 46.1
63. Petersson A., Wellinger A. (2009). Biogas upgrading technologies – developments and innovations. *IEA Bioenergy Task 37* at the Wayback Machine

64. Wieland, P. (2003). "Production and Energetic Use of Biogas from Energy Crops and Wastes in Germany". *Applied Biochemistry and Biotechnology.* 109 (1–3): 263–274. doi:10.1385/abab:109:1-3:263. PMID 12794299. S2CID 9468552.
65. Kanning, H.; et al. (2009). "Erneuerbare Energien – Räumliche Dimensionen, neue Akteurslandschaften und planerische (Mit)Gestaltungspotenziale am Beispiel des Biogaspfades". *Raumforschung und Raumordnung*. 67 (2): 142–156. doi:10.1007/BF03185702.
66. Roubík, Hynek; Mazancová, Jana; Banout, Jan; Verner, Vladimír (20 January 2016). "Addressing problems at small-scale biogas plants: a case study from central Vietnam". *Journal of Cleaner Production*. 112, Part 4: 2784–2792. doi:10.1016/j.jclepro.2015.09.114.
67. Ghimire, Prakash C. (1 January 2013). "SNV supported domestic biogas programmes in Asia and Africa". *Renewable Energy*. Selected papers from World Renewable Energy Congress – XI. 49: 90–94. doi:10.1016/j.renene.2012.01.058.
68. Surendra, K. C.; Takara, Devin; Hashimoto, Andrew G.; Khanal, Samir Kumar (1 March 2014). "Biogas as a sustainable energy source for developing countries: Opportunities and challenges". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 31: 846–859. doi:10.1016/j.rser.2013.12.015. ISSN 1364-0321.
69. Wieland, P. (2006). "Biomass Digestion in Agriculture: A Successful Pathway for the Energy Production and Waste

Treatment in Germany". *Engineering in Life Sciences.*. 6 (3): 302–309. doi:10.1002/elsc.200620128. S2CID 54685767.

70. Hu, Die (2015). "Hebei Province Qing County Straw Partnerships Biogas Application and Promotion Research". Proceedings of the 2015 International Conference on Mechatronics, Electronic, *Industrial and Control Engineering*. Paris, France: Atlantis Press. doi:10.2991/meic-15.2015.260. ISBN 9789462520622.
71. Deng, Yanfei; Xu, Jiuping; Liu, Ying; Mancl, Karen (2014). "Biogas as a sustainable energy source in China: Regional development strategy application and decision making". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 35: 294–303. doi:10.1016/j.rser.2014.04.031. ISSN 1364-0321.
72. Chen, Yu; Yang, Gaihe; Sweeney, Sandra; Feng, Yongzhong (2010). "Household biogas use in rural China: A study of opportunities and constraints". Renewable and Sustainable *Energy Reviews.* 14 (1): 545–549. doi:10.1016/j.rser.2009.07.019. ISSN 1364-0321. S2CID 154461345.
73. He, Pin Jing (2010). "Anaerobic digestion: An intriguing long history in China". *Waste Management*. 30 (4): 549–550. doi:10.1016/j.wasman.2010.01.002. ISSN 0956-053X. PMID 20089392.
74. Tembo, J.M.; Nyirenda, E.; Nyambe, I. (2017). "Enhancing faecal sludge management in peri-urban areas of Lusaka through faecal sludge valorisation: challenges and opportunities". IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*. 60 (1): 012025. Bibcode:2017E&ES...60a2025T. doi:10.1088/1755-1315/60/1/012025.

75. Shane, Agabu; Gheewala, Shabbir H (2020). "Potential, Barriers and Prospects of Biogas Production in Zambia" (PDF). *Journal of Sustainable Energy & Environment*. 6 (2015) 21-27.
76. Geissdoerfer, M., Pieroni, M.P., Pigosso, D.C. and Soufani, K. (2020). "Circular business models: A review" (PDF). *Journal of Cleaner Production.* 277: 123741. doi:10.1016/j.jclepro.2020.123741. S2CID 225282542.
77. Brydges, Taylor (2021). "Closing the loop on take, make, waste: Investigating circular economy practices in the Swedish fashion industry". *Journal of Cleaner Production*. 293: 126245. doi:10.1016/j.jclepro.2021.126245. ISSN 0959-6526. S2CID 233577453.
78. Geissdoerfer, Martin; Savaget, Paulo; Bocken, Nancy M. P.; Hultink, Erik Jan (2017). "The Circular Economy – A new sustainability paradigm*?"*. *Journal of Cleaner Production*. 143: 757–768. doi:10.1016/j.jclepro.2016.12.048. S2CID 157449142.
79. Invernizzi, Diletta Colette; Locatelli, Giorgio; Velenturf, Anne; Love, Peter ED.; Purnell, Phil; Brookes, Naomi J. (2020). "Developing policies for the end-of-life of energy infrastructure: Coming to terms with the challenges of decommissioning". *Energy Policy.* 144: 111677. doi:10.1016/j.enpol.2020.111677. S2CID 225307513.
80. Morseletto, Piero (2020). "Restorative and regenerative: Exploring the concepts in the circular economy". *Journal of Industrial Ecology.* 24 (4): 763–773. doi:10.1111/jiec.12987. ISSN 1530-9290. S2CID 203500060.

81. Nobre, Gustavo Cattelan; Tavares, Elaine (2021). "The quest for a circular economy final definition: A scientific perspective". *Journal of Cleaner Production*. 314: 127973. doi:10.1016/j.jclepro.2021.127973. ISSN 0959-6526.
82. Ghisellini, Patrizia; Cialani, Catia; Ulgiati, Sergio (2016). "A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems". Journal of Cleaner Production. Towards Post Fossil Carbon Societies: *Regenerative and Preventative Eco-Industrial Development*. 114: 11–32. doi:10.1016/j.jclepro.2015.09.007. ISSN 0959-6526.
83. García-Barragán, Juan F.; Eyckmans, Johan; Rousseau, Sandra (2019). "Defining and Measuring the Circular Economy: A Mathematical Approach". *Ecological Economics*. 157: 369–372. doi:10.1016/j.ecolecon.2018.12.003. S2CID 158885640.
84. Beszédes S. (2011): Biogas production of ozone and/or microwave-pretreated canned maize production sludge. *Ozone Science & Engineering*, 31 (3). pp. 257-261. ISSN 0191-9512

# 11. Köszönetnyilvánítás

A munka nem készülhetett volna el a témavezetőim, Hanczné Dr. Lakatos Erika, Ph.D és Prof. Dr. Keszthelyi-Szabó Gábor DSc. valamint a külső konzulensemnek Prof. Dr. László Zsuzsanna Ph.D nélkül, akik mindenben támogattak.

Köszönöm az opponensek munkáját és javaslataikat!

Köszönöm a Mérnöki Kar és a Természettudományi Kar dolgozóinak, akik részt vettek az analitikai mérésekben, külön kiemelve Beszédes Sándort aki a biogáz termelésben segített.

Köszönöm továbbá a feleségemnek, Katának akik végig erőt adott és a kisfiamnak, Leventének aki születésével megadta az utolsó lökést a munka befejezéséhez.