DOKTORI (PhD) TÉZISEK

Összefoglaló

TEJIPARI SZENNYVIZEK TISZTÍTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA NAGYHATÉKONYSÁGÚ OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOK ÉS MEMBRÁNSZŰRÉS ALKALMAZÁSÁVAL

ZAKAR MIHÁLY

Mosonmagyaróvár

2022

Tartalomjegyzék

1. Célkitűzés 3
2. Kísérleti anyag és módszer 4
3. Eredmények 16
3.1. Az eltömődési modellek illeszkedése modell tejipari szennyvizek esetében 16
3.2. Az oxidációs kapacitás hatása a membránszűrésre 18
3.3. Az előkezelések hatása a szűrés mechanizmusára 19
3.4. Laktóz hatása a szűrési mechanizmusra 21
3.5. Általános tejipari szennyvíz kombinált kezelésével elért eredmények 22
3.6. A tisztítási hatékonyságok változása az előkezelések hatására mozzarella tejipari szennyvízben 24
3.7. Metántartalom meghatározása a keletkezett biogázban 25
3.8. Eredmények összefoglalása 26
4. Tézispontok összefoglalása, új tudományos eredmények 27
5. Megjelent közlemények az értekezés témájában – IF: 2,536 29
6. Értekezés témájához kapcsolodó konferenciaközlemények 29

1. Célkitűzés

Kutatási munkám alapvető célja a membránszűrés hatékonyságának növelése a membránszeparációval összekapcsolt kémiai módszerekkel, elsősorban nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokkal valós és modell tejipari szennyvizek esetébene.

A munka során azt vizsgálom, hogy az oxidációs előkezelés során milyen kémiai átalakulások játszódnak le a szűrendő anyagban, a szűrendő anyag 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.

2. Kísérleti anyag és módszer

2.1. 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 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 1. táblázat tartalmazza.

1. 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

2.2. 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.

2.2.1. 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 (2. táblázat):

2. táblázat Az általános tejipari szennyvíz jellemzői

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

2.2.2. Mozzarella nyers szennyvíz

A másik szennyvíz 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 (3. táblázat):

3. táblázat A mozzarella nyers szennyvíz jellemzői

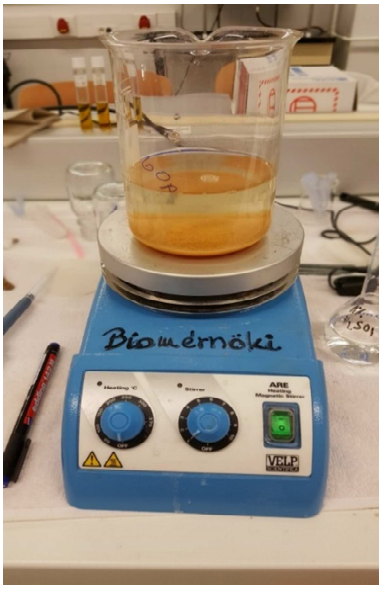
	KOI (mg/L)	***Zavarosság (NTU)***	***pH***	***Vezetőképesség (µS/cm)***
Nyers szennyvíz	~4100	~300–350	5.2–6.7	~1400–1600

2.3. 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.

2.3.1. 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 (1. ábra).



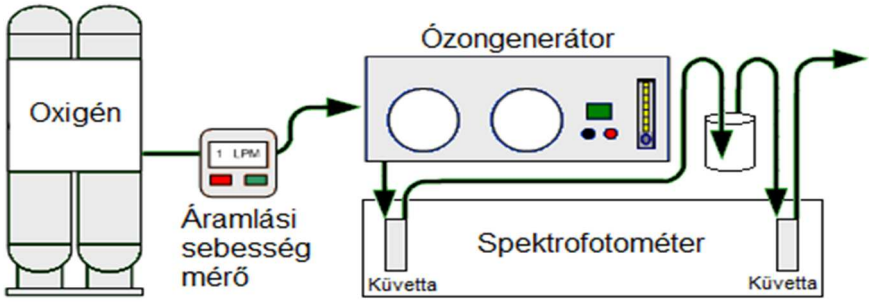
1. ábra Fenton-reakcióval előkezelt modell tejipari szennyvíz

2.3.2. 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 (2. 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 (1)

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \qquad (1)$$

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].



2. ábra Ózonos előkezelés folyamatábrája

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

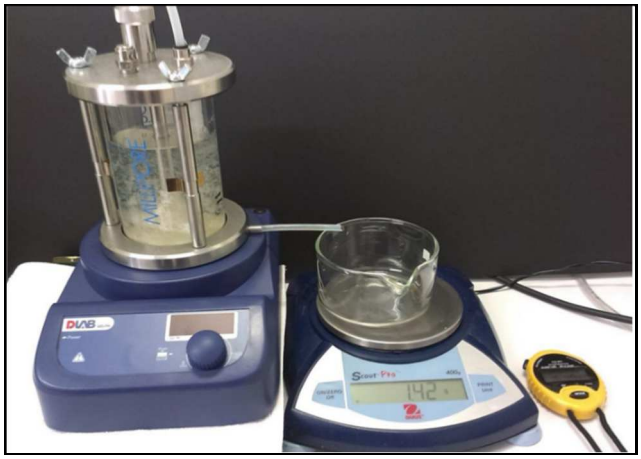
A különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárások teljesítmények összehasonlítására oxigén-ekvivalens kémiai oxidációs kapacitást használtam. OCC: (kgO_2/m^3) Megadja, hogy mennyi oxigén „használódik el" 1 m^3 szennyvíz tisztításakor az oxidációs folyamatokhoz (2):

$$OCC=1.000[O_3] =0.471[H_2O_2] \qquad (2)$$

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

2.3.4. Membránszűrő berendezés

A szűréshez 7,6 cm átmérőjű membránnal szerelhető szakaszos szűrést biztosító kevertetett cellás *Millipore* (USA) membránszűrőt használtam. (3. ábra).



3. 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 pórus méretű poliéter-szulfon (PES) anyagú hidrofil membrán volt. A membránokat minden mérés előtt 24 óráig desztillált vízben áztattam elő.

2.3.5. 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.

2.3.6. 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.

2.3.7. 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.

2.3.8. 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 (4. 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.

4. ábra Biogáz minták a reaktorban

2.3.9. 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.

2.3.10. 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 (3):

$$R_M = \frac{\Delta p}{J_W \cdot \eta_W} \qquad (3)$$

ahol R_M a membrán ellenállás, Δp a nyomáskülönbség a membrán két oldala között [MPa], J_W a tiszta membrán vízfluxusa η_W a víz viszkozitása [Pa·s].

R_T a teljes ellenállás [m^{-1}], a sorba kapcsolt ellenállások modelljét használva számolható (4)

$$R_T = R_M + R_{irrev} + R_{rev} \qquad (4)$$

ahol R_{irrev} az irreverzibilis ellenállás (főleg a pórusok eltömődése adja), 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 (5):

$$R_{irrev} = \frac{\Delta p}{J_{WA} \cdot \eta_W} - R_M \qquad (5)$$

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

A reverzibilis ellenállást a következőképpen számoljuk (6)

$$R_{rev} = \frac{\Delta p}{J_C \cdot \eta_{WW}} - R_{irrev} - R_M \qquad (6)$$

ahol J_c az állandósult fluxus a szűrés végén és η_{ww} a szennyvíz viszkozitása.

Az eltömődés mechanizmusának matematikai modellezését a Hermia-modell írja le. A Hermia-modellt minden egyes mérésre linearizálva alkalmaztam (4. 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.

4. 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	$J = J_0 \cdot (1+0,5 \cdot K_S \cdot (A \cdot J_0)^{0,5} \cdot t)^{-2}$	$1/\sqrt{J} = 1/\sqrt{J_0} + k_s \cdot t$ $k_s = 0,5 \cdot K_s \cdot A^{0,5}$
Pórusok közötti eltömődés	$J = J_0 \cdot (1+K_i \cdot A \cdot J_0 \cdot t)^{-1}$	$1/J = 1/J_0 + k_i \cdot t$ $k_i = K_i \cdot A$
Iszaplepény szűrés	$J = J_0 \cdot (1+2 \cdot K_c \cdot (A \cdot J_0)^2 \cdot t^{-0,5}$	$1/J^2 = 1/J_0^2 + k_c \cdot t$ $k_c = 2 \cdot K_c \cdot A^2$

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

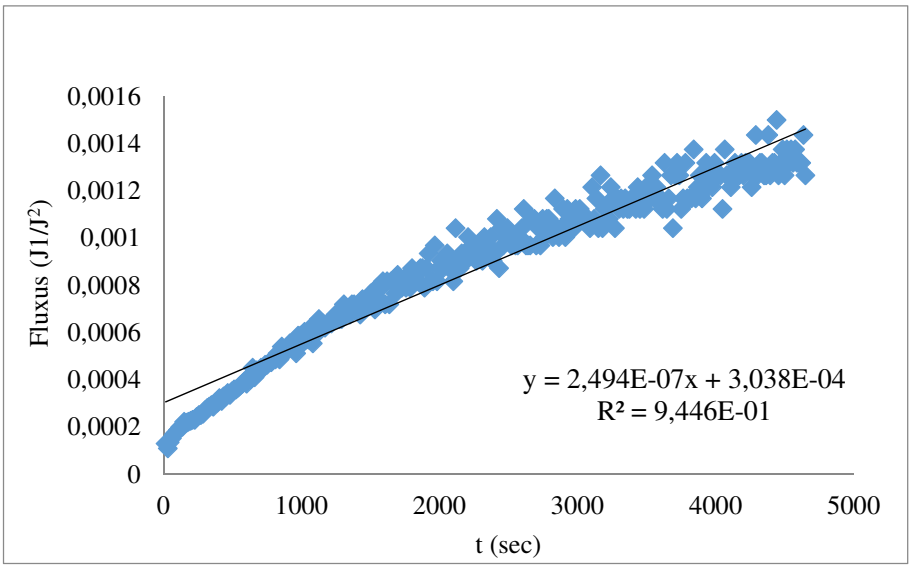
2.3.11. Statisztikai módszerek és szórások számítása

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

3. Eredmények

3.1. Az eltömődési modellek illeszkedése modell tejipari szennyvizek esetében

A méréseim értékelése során megállapítottam, hogy az adott szűrésekre milyen eltömődési modell illeszkedik a legjobban. (5. ábra)



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

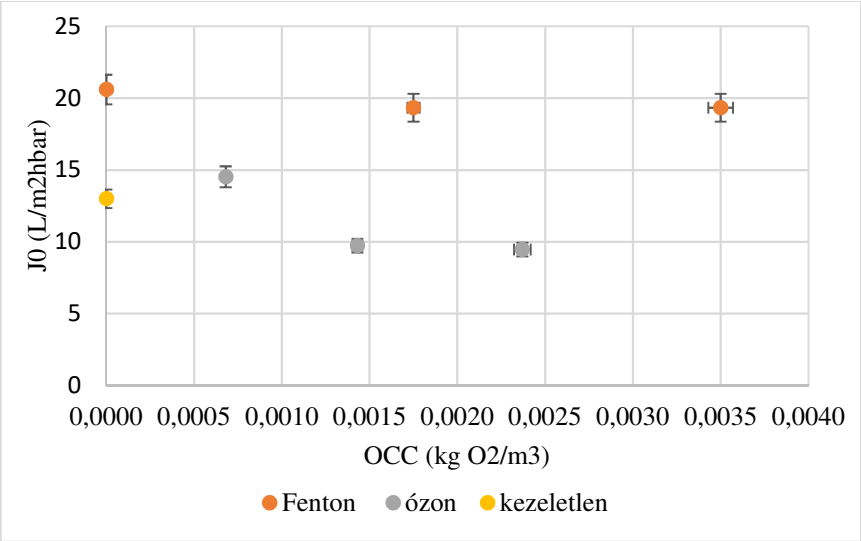
A szűrések elvégzése után azt találtam, hogy a modell tejipari szennyvizek szűrése során, függetlenül az előkezelések típusától jelentős részében a 4 eltömődési modell közül az iszaplepény eltömődés a leginkább jellemző, itt voltak a legmagasabbak az R^2 értékek, amely a modell illeszkedését adja meg. Ezen eredményeket táblázatba foglaltam az egyszerűbb áttekinthetőség kedvéért (5. táblázat).

5. 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**

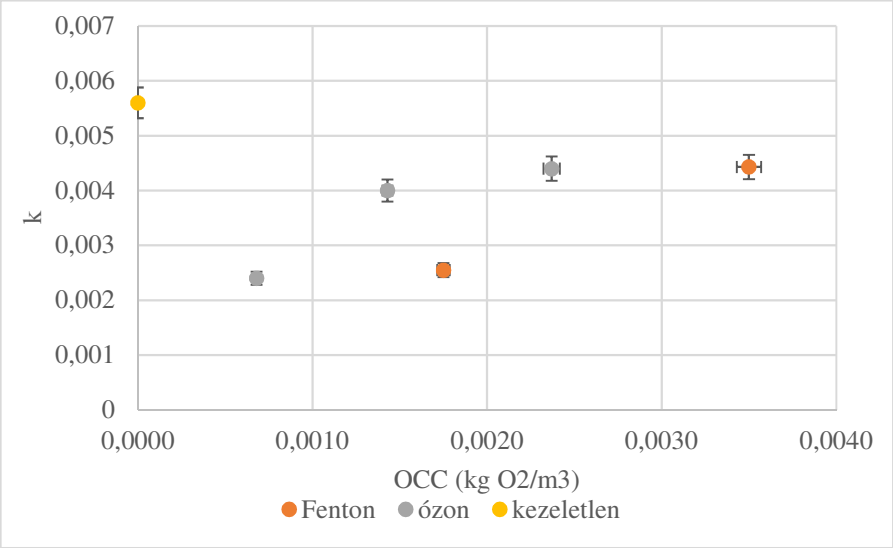
3.2. Az oxidációs kapacitás hatása a membránszűrésre

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 (6. 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.



6. ábra Kezdeti fluxusértékek változása az oxidációs kapacitás függvényében

A 7. 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 2. 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.

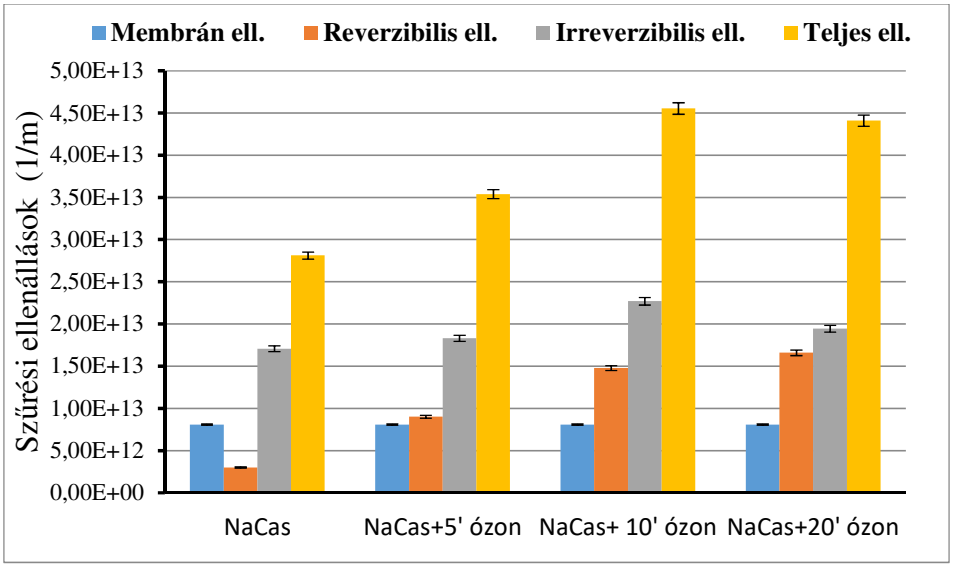


7. ábra Az eltömődési index változása az oxidációs kapacitás függvényében

3.3. Az előkezelések hatása a szűrés mechanizmusára

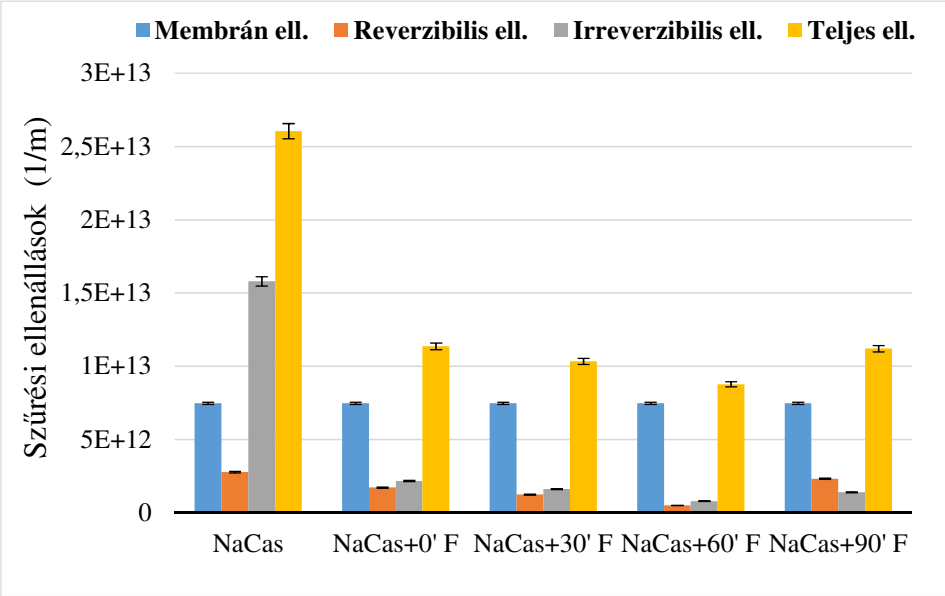
Miután összehasonlítottam a két eltérő előoxidációs kezelést megvizsgáltam, hogyan alakulnak a szűrési ellenállások és a szennyezőanyag visszatartások modell tejipari szennyvizekben. A modell szennyvizek elkészítéséhez nátrium-kazeinátot, majd később laktózt használtam. A kazeinfehérjék növelhetik a 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. (8. ábra)



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

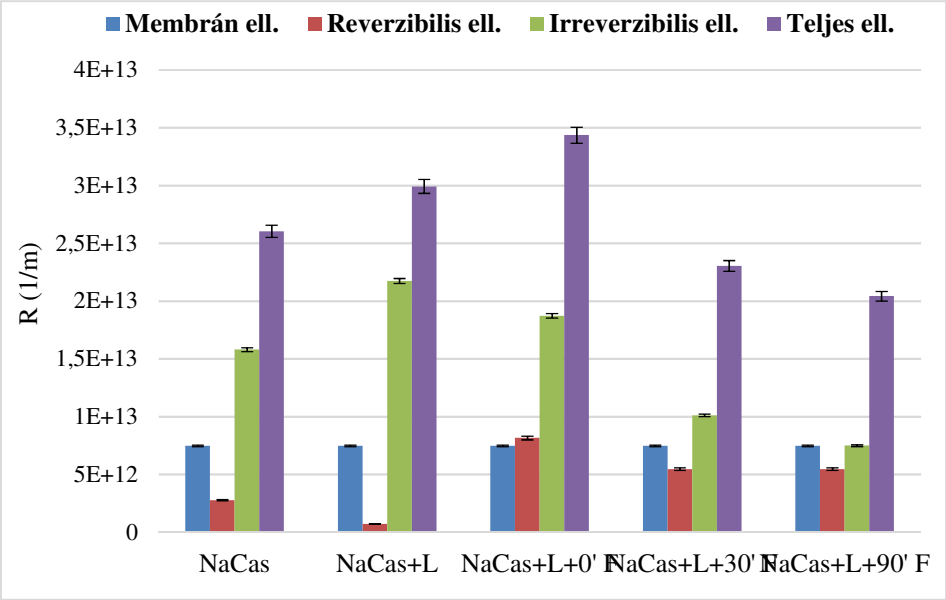
A Fenton-reakció mint előkezelés szignifikánsan csökkentette mind a reverzibilis, mind az irreverzibilis ellenállást (9. ábra); már oxidációs reakció nélkül, pusztán a Fenton-reagensek hozzáadásával. A rövid távú oxidáció tovább csökkentette a szűrési ellenállásokat, így növelte a fluxust, míg a hosszabb távú (90 perces) kezelés csökkentette a fluxust, valószínűleg a nagyobb molekulák aprózódása miatt, ami a membrán eltömődését okozhatja.



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

3.4. 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. (10. 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.

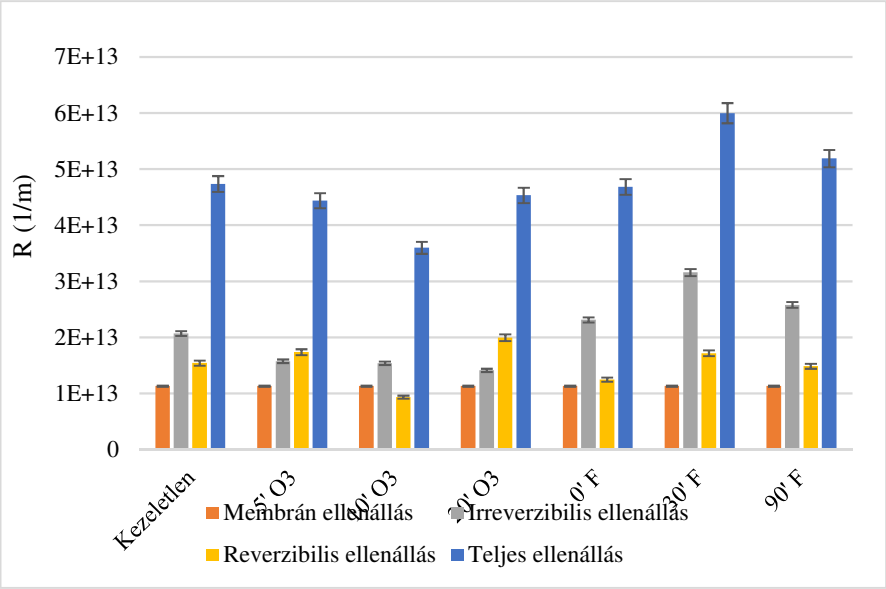


10. ábra Szűrési ellenállások a natrium-kazeinátot és laktózt tartalmazó modell szennyvizek 5:1 [H_2O_2]:[Fe] Fenton-reakcóval történő előkezelése esetében

3.5. Általános tejipari szennyvíz kombinált kezelésével elért eredmények

Az valós, általános tejfeldolgozási technológiából származó tejipari szennyvízzel (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 (11. ábra).

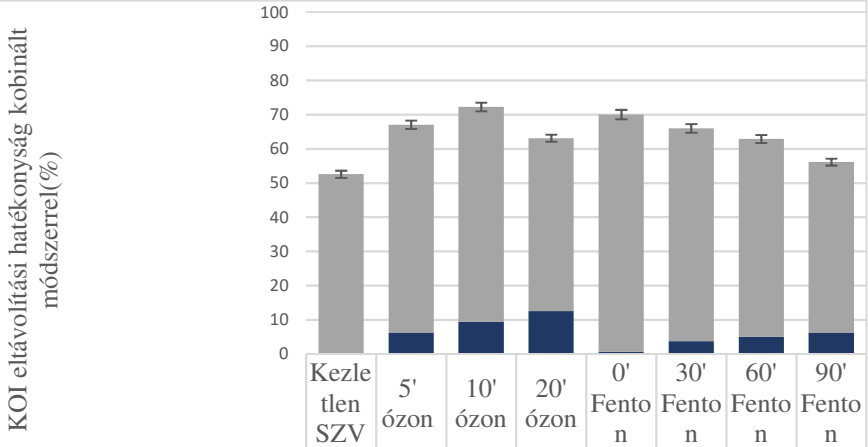
Megállapítottam, hogy a 10 perces ózonos előkezelés csökkentette legnagyobb mértékben a a szűrési ellenállásokat. A Fenton-reakcióval történt előkezelés növelte a teljes ellenállást az irreverzibilis ellenállás növelésével. Ennek oka az lehet ebben a szennyvízben még jobban érvényesül az, hogy a Fenton-reagensek 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.



11. ábra Az oxidációs előkezelések hatásai a szűrési ellenállásokra

3.6. A tisztítási hatékonyságok változása az előkezelések hatására mozzarella tejipari szennyvízben

A szűrések elvégzése után megmértem és összehasonlítottam a tisztítási hatékonyságot (12. 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.



	Kezletlen SZV	5' ózon	10' ózon	20' ózon	0' Fenton	30' Fenton	60' Fenton	90' Fenton
membránszűréssel	52,55	60,79	62,86	50,60	69,38	62,21	57,89	49,85
oxidációs előkezeléssel	0	6,25	9,375	12,5	0,625	3,75	5	6,25

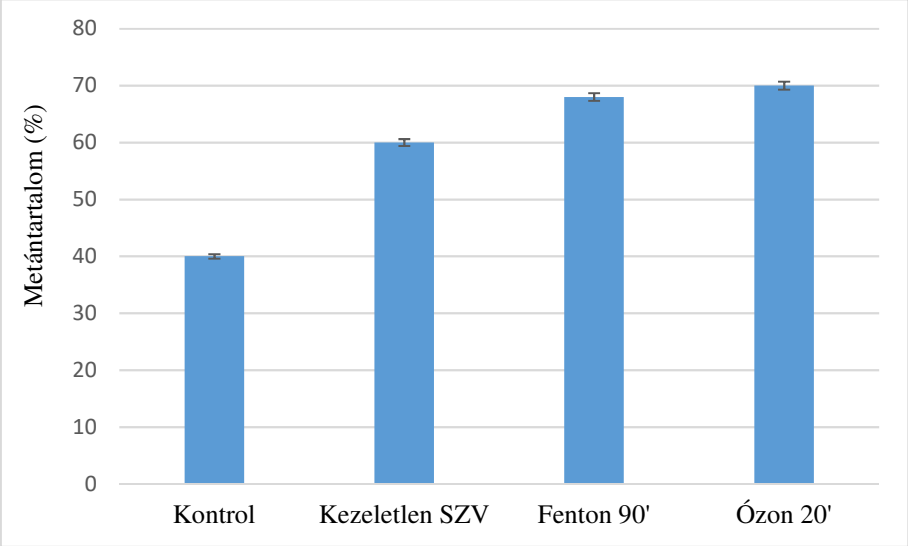
12. ábra KOI eltávolítási hatékonyság tejipari szennyvízből ózonnal és Fenton-reakcióval történő előkezeléssel

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.

3.7. 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 (13. 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



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

3.8. Eredmények összefoglalása

Összességében elmondható, hogy a tejipari szennyvizek ózonos és Fenton-reakcióval történő előkezelést követő membránszűrése során az iszaplepény szűrés a jellemző. A szűrési mechanizmusokat segíti az előkezelések koaguláló/(mikro)flokkuláló hatása, amely megfelelő oxidációs kapacitással a tisztítási hatékonyságot is növelheti. Azonban az oxidációs előkezelések növelésével a részecskék aprózódnak, eltömítik a membránt ronthatják a szűrési és tisztítási hatékonyságot is. Ezen hatás a laktóz jelenlétében, valamint a valós szennyvizekben az egyéb szennyezők jelenlétében fokozódik. A valós szennyvíz koncentrátumából magas metántartalmú biogáz fejleszthető, amely energetikai célokra hasznosítható lehet, így a folyamat a körkörös gazdaság témakörébe illeszkedik és további vizsgálatok után ipari hasznosítása is lehetséges.

4. 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
      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)

5. Megjelent közlemények az értekezés témájában – IF: 2,536

1. Zakar M., Beszédes S., Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G., László Zs. (2021): Dairy wastewater utilization by combination of oxidation pre-treatment and ultrafiltration. Environmental Engineering and Management Journal. Vol. 20, No. 11.Q3
2. Zakar M., Farkas D.I., Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G.,László ZS. (2020): Purification of model dairy wastewaters by ozone, Fenton pre-treatment and membrane filtration. Periodicapolytechnica Chemical Engineering. Vol. 64 : 3 pp. 357-363., 7 p. Q3
3. Zakar M., Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G., László Zs. (2017): Purification of dairy wastewaters by advanced oxidation processes and membrane filtration. Analecta Technica Szegedinensia Vol. 11 : 1 pp. 32-38., 7 p.
4. Zakar M.; Kovács I., Muhi P.; Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G., László Zs. (2017): The effect of advanced oxidation pre-treatment on the membrane filtration parameters of dairy wastewater. Hungarian Journal of Industry and Chemistry Vol. 45:2 pp. 23-27.

6. Értekezés témájához kapcsolodó konferenciaközlemények

1. Zakar M., Farkas D.I., Beszédes S., Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G., László Zs. (2019): Real dairy wastewater treatment by coupled advanced oxidation processes and membrane filtration Book of Abstracts - 6th European Conference on Environmetal Applications of Advanced Oxidation Processes - Portorose, Slovenia, 26-30 June
2. Zakar M., Farkas D.I., Szabó A., Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G., László Zs. (2019): A Fenton-reakció és az ózonos előkezelés hatásának vizsgálata modell tejipari szennyvíz membránszűrése során XXI. Századi vízgazdálkodás a tudományok metszéspontjában : II. Víztudományi Nemzetközi Konferencia Szarvas, Magyarország : Szent István Egyetem Agrár- és Gazdaságtudományi Kar (2019) 380 p. pp. 186-192., 7 p.

3. Zakar M., Farkas I.D., Kertész Sz., Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G., Šereš Z., László Zs. (2018): Investigation of the effect of ozone pretreatment in the membrane filtration of real dairy wastewater. International Conference on Science, Technology, Engineering and Economy : ICOSTEE 2018
4. Zakar M., Farkas I.D., Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G., László Zs. (2018): A Fenton-reakció előkezelésként való alkalmazásának hatása valós tejipari szennyvizek membránszűrése során XXXVII. Óvári Tudományos Napok Összefoglalói
5. Zakar M., Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G., László Zs. (2018) Fenton-reakció és ózonos előkezelés összehasonlítása kazein tartalmú modell tejipari szennyvizek membránszűrése során Műszaki, technológiai és gazdasági kihívások a 21. században : Nemzetközi magyar nyelvű konferenciasorozat. Absztrakt kötet
6. Zakar M., Veréb G., Kovács I., Hodúr C., László Zs. (2018): Applying ozonization as pre pr pro treatment combined with membrane filtration for the purification of oil contaminated waters International Conference on Science and Technique Based on Applied and Fundamental Research : Book of Abstracts
7. Zakar M., Veréb G., Hodúr C., Keszthelyi-Szabó G., Lakatos E., László, Zs.(2018): Élelmiszeripari szennyvizek kezelése ózonkezelés és membránszeparáció kombinálásával XXXVI. Óvári Tudományos Nap : Hagyomány és innováció az agrár- és élelmiszergazdaságban I-II
8. Zakar M., Farkas I.D., Lakatos E., Keszthelyi-Szabó G., László Zs. (2018): Purification of model dairy wastewaters by Fenton pretreatment and membrane filtration. 10th Eastern European IWA Young Water Professionals Conference. Croatia
9. Zakar M., Veréb G., Hodúr C., Keszthelyi-Szabó G., László Zs. (2016): Purification of industrial wastewater with the combination of ozonation and membrane separation. Proceedings of the 22nd International Symposium on Analytical and Environmental Problems. Szeged