



**Élelmiszertudományi Kar
Élelmiszeripari Műveletek
és Gépek Tanszék**

Ipari szennyvizek tisztítása membránszűréssel és pervaporációval

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Jesús Mora Molina

Témavezető:

Dr. Vatai Gyula

**Budapest
2003**

TARTALOMJEGYZÉK

<u>JELMAGYARÁZAT</u>	6
<u>1. BEVEZETÉS</u>	9
<u>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS</u>	11
<u>2.1. A szennyvizek általános kérdései</u>	11
<u>2.1.1. A vízszennyezés és hatása</u>	11
<u>2.1.2. Az ipari szennyvizek szennyezettségének főbb csoportjai</u>	11
<u>2.1.3. Áttekintés az ipari szennyvizek minőségi paramétereiről</u>	12
<u>2.1.3.1. A szerves anyag-tartalom legfontosabb paraméterei</u>	13
<u>2.1.3.2. A szervesetlen anyagok fontosabb jellemzői</u>	13
<u>2.1.4. Jelenlegi szennyvíztisztítási technológiák</u>	14
<u>2.1.5. Ipari szennyvizek tisztítása</u>	16
<u>2.1.6. Élelmiszeripari szennyvizek és azok tisztítása</u>	17
<u>2.1.7. Tisztíthatósági vizsgálatok</u>	18
<u>2.1.8. A jogi szabályozás rendszere</u>	18
<u>2.1.9. A vízszennyezés elleni védekezés egyéb lehetőségei</u>	19
<u>2.2. Membránszeparációs műveletek</u>	20
<u>2.2.1. A membránszűrési műveletek csoportosítása</u>	22
<u>2.2.1.1. Mikroszűrés (MF)</u>	22
<u>2.2.1.2. Ultraszűrés (UF)</u>	22
<u>2.2.1.3. Nanoszűrés (NF)</u>	23
<u>2.2.1.4. Fordított ozmózis (RO)</u>	23
<u>2.2.2. A membránszűrés kivitelezése</u>	24
<u>2.2.3. A membránszűrés jellemző mutatói</u>	25
<u>2.2.4. Membránszeparációs műveletek matematikai modellezése</u>	28
<u>2.2.4.1. Membránszűrés modellezése</u>	28
<u>2.2.4.2. Az ellenállásmodell</u>	28
<u>2.2.4.3. Anyagátadási-modell</u>	29
<u>2.2.4.4. Ozmózisnyomás-modell</u>	32
<u>2.2.4.4.1. Az új H-R modell</u>	33
<u>2.2.4.4.2. A permeátum fluxusa ozmózisnyomás esetén</u>	33
<u>2.2.5. Pervaporáció</u>	33
<u>2.2.5.1. A pervaporáció elve</u>	33
<u>2.2.5.2. A pervaporációs eljárás előnyei</u>	34
<u>2.2.5.3. A pervaporáció mechanizmusa</u>	34

2.2.5.4. A pervaporáció megvalósítása	35
2.2.5.5. Pervaporációs membránok jellemzői	39
2.2.5.6. Pervaporáció matematikai modellezése	40
2.2.6. A membránszeparációs műveletek alkalmazása szennyvizek tisztításában	42
2.2.6.1. A membránszűrés alkalmazásának lehetőségei a szennyvíztisztításban	43
2.2.6.2. A pervaporáció alkalmazásának lehetőségei a szennyvíztisztításban és az ipari egyéb területein	46
3. CÉLKITŰZÉSEK	49
4. ANYAG ÉS MÓDSZER	51
4.1. A vizsgált anyagok és membránok	51
4.1.1. Felhasznált alkoholok kémiai tulajdonságai	51
4.1.2. Felhasznált szennyvizek fizikai és kémiai tulajdonságai	51
4.1.3. Pervaporációs kísérletek	52
4.1.4. Az alkalmazott pervaporációs membránok	52
4.2. Kísérleti berendezések	53
4.2.1. Laboratóriumi pervaporációs berendezés	53
4.2.2. Laboratóriumi nanoszűrő berendezés 1	54
4.2.3. Laboratóriumi nanoszűrő berendezés 2	56
4.2.4. Laboratóriumi fordított ozmózis berendezés	57
4.2.5. Laboratóriumi ultraszűrő berendezés	59
4.2.6. Membrántisztítási módszerek	59
4.3. A kísérleti minták analízise	60
4.3.1. Az alkoholtartalom meghatározása relatív sűrűség mérésével	60
4.3.2. Fémion tartalom meghatározása induktív csatolású plazma-emissziós spektrometriával (ICP)	60
4.3.3. A vezetőképesség mérése	61
4.3.4. A szárazanyagtartalom meghatározása	61
4.3.5. A kémiai oxigén igény (KOI) meghatározása	61
4.4. Membrántechnikai és szennyvíztisztítási eljárások	61
4.4.1. Híg etanol-víz modellelegy szétválasztása só jelenlétében	61
4.4.2. Alkoholok szétválasztása modelloldatokból és szennyvízből pervaporációval	62
4.4.3. A Mol Rt-től származó metanol- és sótartalmú (METASÓ) ipari szennyvíz vizsgálata nanoszűréssel és pervaporációval	62
4.4.4. A Mol Rt-től származó metanol- és sótartalmú (METASÓ) ipari szennyvíz tisztítása fordított ozmózissal	62

4.4.5. Hidrofilt Kft-ből származó két különböző összetételű élelmiszeripari szennyvíz keverék (Hidrokever A. és Hidrokever B.) vizsgálata nanoszűrőssel és fordított ozmózissal	63
4.4.6. Hidrofilt Kft-től származó glükóz polimert tartalmazó élelmiszeripari szennyvíz.....	64
(GLÜKÓZ POLIMER) vizsgálata közvetlen nanoszűrőssel és kombinált vizsgálattal	64
4.4.7. A Chemitechnik Kft-ből származó sót tartalmazó fermentációs (FERMENTSÓ) élelmiszeripari szennyvíz vizsgálata nanoszűrőssel és komplex eljárással (fordított ozmózis+bepárlás)	65
5. EREDMÉNYEK	66
5.1. Pervaporációs kísérletek alkoholt és sót tartalmazó modelloldatokkal	66
5.1.1. A hőmérséklet és az alkohol polaritásának hatása	66
5.1.2. Az alkohol koncentrációjának hatása a pervaporációs jellemzőkre.....	74
5.1.3. Sóhozzáadás hatása a pervaporációs fluxusra és szelektivitásra	77
5.1.4. Áramlási viszonyok	79
5.2. Pervaporációs kísérletek alkoholt és sót tartalmazó szennyvizekkel.....	80
5.2.1. Etanol és só tartalmú szennyvíz (ETASÓ) pervaporációs szétválasztása.....	80
Etanol-víz.....	81
5.2.2. Metanol- és sótartalomú (METASÓ) ipari szennyvíz tisztítása pervaporációval.....	82
5.3. Membránszűrési kísérletek ipari szennyvizekkel	83
5.4. Élelmiszeripari szennyvizek tisztítása membránszűrőssel.....	91
5.4.1. Hidrofilt Kft-ből származó két különböző összetételű élelmiszeripari szennyvíz tisztítása nanoszűrőssel és fordított ozmózissal.(Hidrokever A. és Hidrokever B.)	91
5.4.2.Hidrofilt Kft-ből származó glükóz polimert tartalmazó élelmiszeripari szennyvíz.....	94
(GLÜKÓZ POLIMER) vizsgálata közvetlen nanoszűrőssel és kombinálteljárással.	94
5.4.3. Sót tartalmazó fermentációs (FERMENTSÓ) szennyvíz vizsgálata Nanoszűrőssel és Fordított ozmózissal.....	97
5.5. Pervaporáció matematikai modellezése	102
5.5.1. A hőmérséklet hatása az anyagátadásra	102
5.5.2. Aktiválási energia számítása különböző betápkoncentráció mellett.....	105
5.6. Modellezési eredmények.....	107
5.6.1. Sóoldat modellezési eredményei a van't Hoff modell alapján	107
5.6.2. Szennyvíz modellezésének eredményei a H-R- modell alapján:	109
5.7. Optimálás dinamikus programozással: komplex szennyvíztisztítási eljárás (fordított ozmózis + bepárlás).....	111
5.7.1. Bepárlás.....	112
5.7.2. Dinamikus programozás	113

5.7.3. Fordított ozmózis berendezés költségfüggvények becslése	114
5.7.4. Bepárló berendezés költségfüggvények becslése	116
5.7.5. A költség-optimumok meghatározása	118
5.7.5.1. A fordított ozmózis berendezés saját optimuma	118
5.7.5.2. A bepárló berendezés saját optimuma	118
5.7.5.3. A komplex eljárás optimuma	118
5.8. Új tudományos eredmények	119
6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK	125
7. ÖSSZEFOGLALÁS	127
CONCLUSIONS	128
PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK	129
MELLÉKLETEK	131
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	150

JELMAGYARÁZAT

A	A membrán aktív felülete	[m ²]
A _{membrán}	A szükséges membránfelület	[m ²]
A _{bepárló}	A bepárló felület	[m ²]
a,b,c	Konstansok	-
B	A permeabilitás	[L/m ² ·h·bar]
BK _{5év}	Az 5 éves amortizációjú berendezések beruházási költsége	[Ft/év]
BK _{10év}	A 10 éves amortizációjú berendezések beruházási költsége	[Ft/év]
C	Betáplált elegy vizsgált komponens koncentrációja	[tömeg %]
C'	A permeátumban vizsgált komponens koncentrációja	[tömeg %]
C _B	A szűrendő anyag főáramának koncentrációja	-
C _F	A betáplált elegy koncentrációja	-
C _G	Gélkoncentráció	-
C _{G,i}	Az (i) komponens moláris koncentrációja a gőz fázisban	[mol/m ³]
C _{L,i}	Az (i) komponens moláris koncentrációja a folyadék fázisban	[mol/m ³]
C _M	Membrán felületi koncentráció	-
C _P	A permeátum koncentrációja	-
C _R (C _R)	A retentátum sűrítmény koncentrációja	[m/m %, (g/L)]
D	A gélréteget képező molekula diffúziós együtthatója	[m ² /s]
D _{AB}	Az (A) komponens diffuzivitása a B oldószerben	[m ² /s]
d _e	A modul jellemző átmérője	[m]
ΔP _{TM}	Transzmembrán nyomás különbség	[Pa], [bar]
E ₀	A membrán aktiválási energiája	[kJ/mol]
f	Sűrítési arány	-
f ₁	A bepárló ráfordításának minimuma	-
f ₂	A két elemből álló rendszer ráfordításának minimuma	-
f _{bep}	Bepárlási kísérletek sűrítési aránya	-
f _{RO}	Fordított ozmózis kísérletek sűrítési aránya	-
G	A fűtőgőz tömegárama	[kg/h]
H _G	A fűtőgőz entalpiája	[kJ/kg]
h _k	A kondenzvíz entalpiája	[kJ/kg]
h _{Sbe}	A bepárlandó folyadék entalpiája	[kJ/kg]
i _{l1}	A távozó anyag hőtartalma	[kJ/kg]
H _{p1}	A páragőz entalpiája	[kJ/kg]
h _{Ski}	A távozó anyag entalpiája	[kJ/kg]
J	A permeátum/szűrlet fluxusa	[L/m ² h], [m/s]
J _i	Az (i) komponens mólárama a membránon keresztül	[mol/s]
J ₀	Elő-exponenciális faktor	[-]
J ₂₀	Számított fluxus állandó hőmérsékleten	[L/m ² h], [kg/m ² h]
J _{perm}	A permeátum fluxusa	[kg/m ² h]
J' _{perm}	A permeátum fluxusa	[m ³ /m ² h]
J _{szennyvíz}	A szennyvíz mennyisége	[kg/m ² h],[m ³ /nap]
J _T	Fluxus adott nyomáson és hőmérsékleten	[L/m ² h]
J _w	Tisztavíz fluxus	[m/s]
k	Hőátbocsátási tényező	[W/m ² K]
k	A membrán permeabilitása	[L/m ² hbar]
k _L	A folyadék anyagátadási együtthatója	[m/s]
K _{membrán}	A membrán beépítési költsége	[Ft/m ²]
K _{OV,I}	Az (i) komponens anyagátbocsátási együtthatója koncentráció hajtóerő mellett	[mol/m ² s(mol/m ³)]
m	Az adott idő alatt átfolyt permeátum	[kg]
n	Exponenciális kitevő	-
P	Az elegy össznyomása a gőz-illetve a permeátum oldalon	[Pa]

P_i^o	Az (i) komponens telített gőznyomása	
$p_{L,i}$	Az (i) komponens parciális gőznyomása a folyadék oldalon	[Pa]
$p_{G,i}$	Az (i) komponens parciális gőznyomása a permeátum (vagy gőz) oldalon	[Pa]
$q_{bruttó}$	A fűtéshez használt bruttó hőáram	[Pa]
Q_L	A parciális gőznyomás hajtóereje mellett a folyadék anyagátadási együtthatója	[W]
$Q_{OV,i}$	A parciális gőznyomás hajtóereje mellett az (i) komponensnek az anyagátbocsátási együtthatója	[mol/m ² ·Pa·s]
Q_{Mem}	A parciális gőznyomás hajtóereje mellett a membrán anyagátadási együtthatója	[mol/(m ² ·s (Pa))]
R	Gázállandó = 8,314	[mol/m ² ·Pa·s]
R_M	A membrán ellenállása	[kJ/mol·K]
R_N	Célfüggvény	[Pa·s/m], [1/m]
R_P	Polarizációs réteg ellenállása	-
R_G	Gélréteg ellenállása	[Pa·s/m], [1/m]
R_H	Határréteg ellenállása	[Pa·s/m], [1/m]
R_K	A membrán visszatartása	[Pa·s/m], [1/m]
r_v	Párolgáshő	[%]
Re	Reynolds-szám	[kJ/kg]
S_{be}	A bepárlandó oldat tömegárama	-
S_{ki}	A bekonzentrált állapotú oldat tömege	[kg/h]
T	Hőmérséklet	[kg/h]
$T_{bepárló}$	A forró oldat hőmérséklete	[K]
$t_{amortizáció}$	Az amortizációs idő	[°C]
t_p	A keletkező páragőz hőmérséklete	[év]
u_i	Irányító változók	[°C]
u_{Nopt}	Optimális irányítási stratégia	-
Sc	Schmidt-szám	-
Sh	Sherwood-szám	-
V	Az elpárolgott vízmennyiség	-
V_A	Az oldat moláris térfogata normál forrásponton	[kg/h]
$V_{bepárló}$	Az elgőzölögtetett pára mennyisége	[m ³ /kmol]
V_F	A betáplált elegy térfogata (a permeátum teljes térfogata)	[kg/h]
v_L	A folyadék áramlási sebessége	[m ³]
V_P	A permeátum teljes térfogata	[m/s]
V_R	A retentátum térfogata	[L], [m ³]
x	Diffúziós út	[m ³]
Y	Kihozatal	[m]
		[%]

Görög betűk, szimbólumok

α	Disszociációs állandó	-
α	Szeperációs tényező, szétválasztási tényező	-
α_{G-F}	Gőz-folyadék szétválasztási tényező, relatív illékonyság	-
α_{PV}	Pervaporációs szétválasztási tényező	-
β	A forráspont emelkedés	[°C]
β'	Koncentráció polarizáció mértéke	-
v	Disszociációs szám, NaCl esetében $v = 2$	-
ΔT	A fűtőgőz és a forrásban lévő oldat hőmérséklet-különbsége	[K]

δ	Anyagátadási határréteg vastagság	[m]
$\Delta\pi$	Ozmózisnyomás-különbség a membrán két oldal között	[Pa], [bar]
γ_i	Az (i) komponens folyadék oldali aktivitási együtthatója	-
ϕ	Az oldószer asszociációs állandója	-
η_L	Az oldat viszkozitása	[Pa·s]
η_i	Az (i) komponens viszkozitása	[Pa·s]
ρ_L	A folyadék moláris sűrűsége	[mol/m ³]
ρ'_L	A folyadék sűrűsége	[kg/m ³]
ρ_G	A gáz moláris sűrűsége	[mol/m ³]
τ	Permeációs idő	[s]

Rövidítések

BK	Beruházási költség	[Ft/év]
BOI	Biokémiai oxigénigény	[mgO ₂ /L]
BTX	Benzol-Toluol-Xilol	-
CA	Cellulóz acetát	-
ESMST	Európai membrántudományi és technológiai társaság	-
GAC	Granulált aktív szén	-
IFM	Inside-flow-module (Belső áramú modul)	-
KOI	Kémiai oxigénigény	-
MF	Mikroszűrés	[mgO ₂ /L]
NF	Nanoszűrés	-
NTU	Nefelometrikus zavarosági egység	-
PA	Poliamid	-
PAC	Poralakú aktív szén	-
PV	Pervaporáció	-
PSI	Pervaporációs szeparációs index	-
ÖK	Összköltség	[kg/m ² h]
RO	Fordított ozmózis	[Ft/év]
SZAT	Szárazanyagtartalma	-
SWM	Spiral-wound-module (Spiráltekercs modul)	[%]
TCE	Triklóretán	-
TFM	Transverse-flow-module (Keresztáramú modul)	-
TOC	Total Organic Compound (Összes szerves szén)	-
UF	Ultraszűrés	-
ÜK	Üzemeltetési költség	-
VOC _s	Volatile organic compounds (Illékony szerves komponensek)	[Ft/év]
		-

1. BEVEZETÉS

Napjaink egyik legfontosabb problémaköre természetes vizeink és vízkészleteink minőségének védelme. A víz életfenntartó anyag az ember, az állat és a növényvilág részére, valamint szükséges nyersanyag az ipari termelési folyamatokhoz. A vízszükséglet állandóan növekszik, ami egyrészt a lakosság számának, a kulturális, szociális és higiéniai igényeknek a növekedésére, másrészt az ezzel kapcsolatos és párhuzamosan végbemenő gyors ütemű ipari fejlődésre vezethető vissza. A víz az ember megjelenésének időszakában korlátlan mennyiségben állt rendelkezésre. A civilizáció terjedésével párhuzamosan fokozódtak a vízzel szemben támasztott mennyiségi és minőségi követelmények. Az igények kielégítése elvileg még ma sem lenne mennyiségi kérdés, ha a vízkészletek jelentős része nem szennyeződött volna el [PASTEL 2000].

A természetes vizek szennyeződését főleg az ipari, például az élelmiszeripari üzemek okozzák. Nem lebecsülendő az a veszély sem, amit a mezőgazdaság nagyfokú gépesítése, kemikalizálása jelent. Egyre nagyobb nehézségeket okoznak a háztartási szennyvizek is, amelyek különböző szintetikus mosó- és mosogatószerket tartalmaznak. A vízminőség romlása a természetes készletek nem megfelelő, sokszor átgondolatlan használatából, a használat során keletkezett hulladék (szennyezett) víz kezelés nélküli, befogadóba történő bevezetésének következménye. E probléma megoldásában igen nagy szerepet játszik a vízgazdálkodás optimalizálása, valamint a keletkezett szennyvizek megfelelő minőségű kezelése [ABROMOVITZ 1996].

A szennyvíz tisztítása aktuális, hiszen az előírásaiban és azok betartásában is egyre szigorúbb környezetvédelem arra kényszeríti a különböző ipari szennyező anyag kibocsátókat, hogy az új technikákat ne csak értékes termékeik kinyerésére, hanem szennyező anyag kibocsátásuk csökkentésére is felhasználják. Az iparban alkalmazott különböző szerves anyagok (pl. alkoholok) és szervetlen anyagok (pl. sók) leválasztása ipari szennyvizből a környezetvédelem egyik fontos feladata. Az élelmiszeripari üzemekben keletkező szennyvizek mind a csatorna, mind a szennyvíztisztítás üzeme szempontjából káros és veszélyes anyagokat is tartalmazhatnak. Ezek egy része pl. a savak vagy lúgok megtámadják a csatornák építőanyagát, más részük robbanóképes elegyet alkot, pl. benzin és benzol, de vannak olyanok is, amelyek az emberre, valamint a makro- és mikroszervezetekre mérgező hatásúak, pl. a ciánvegyületek, kromátok. A szennyvizek szükséges tisztítási fokát a befogadó viszonyai, a tisztítandó szennyvíz mennyisége, a tisztított szennyvízzel a befogadóba engedhető szennyező anyagok mennyisége, a gazdaságossági szempontok, valamint az egyes országokban érvényben lévő vízvédelmi jogszabályokban meghatározott tisztítási határértékek befolyásolják [PASTEL 2000].

Az utóbbi években az élelmiszeriparban kiemelkedő szétválasztóképességüknek és kis energiafelhasználásuknak köszönhetően kezdenek egyre nagyobb teret nyerni a membránműveletek. A membrán rendszerek előnyösebbek a hagyományos eljárásoknál, mivel jóval alacsonyabb az energia költségük a termikus elválasztással szemben, kisebb a helyigényük, az eljárások folyamán a szerves anyagok, mikrobák jobban kezelhetők és a termék minősége is jobb. A membránrendszerek kiépítésére fordított összeg gyorsan megtérül. A membrán-alkalmazások területe és típusa gyorsan fejlődött az utolsó évtizedben a szennyvízkezelésben és vízellátásban. A membránfolyamatoknak egyedül vagy hagyományos folyamatok egységeivel közösen vehetik hasznát a vízellátásban.

A sótalánítás és só tartalmazó szennyvizek kezelése területén a fordított ozmózis és nanoszűrő modulok alkalmazása terjed, különösen kis méretű üzemek esetén. Az illékony szerves vegyületek eltávolítása vizes oldatból a hagyományos elválasztási technikákkal általában nem gazdaságos, ha a szerves vegyületek alacsony koncentrációban vannak jelen. Ezekben az esetekben a pervaporáció jó módszer lehet az illékony szerves vegyület eltávolítására és vizes közegből való visszanyerésére, valamint visszaforgatására.

Mint szennyvízkezelési lehetőség, a membránműveletek lehetőséget adnak az eredeti anyagok visszanyerésére. A membránműveletek általában nem igénylik agresszív kémiai anyagok hozzáadását, környezeti hőmérsékleten működtethetőek, abszolút gátat szabnak a szennyeződések átfolyásának és különösképpen hatékonyak. Mindezen jellemzők teszik alkalmazásukat gazdasági és környezeti szempontból vonzóvá [MALLEVIALLE et al. 1998].

Összefoglalva, Földünk véges vízkészlete és a fokozatosan növekvő vízigény újabb kihívás elé állította az ipar és a mezőgazdaság minden területét melyek a hatékonyabb vízfelhasználást mozdították elő. Az élelmiszeripari víz újrahasznosításának a legnagyobb lökést a szennyezést szabályozó törvények adták. Bebizonyosodott, hogy a követelmények teljesítésének leghatékonyabb és leggazdaságosabb módja a víz kezelése és újrahasznosítása, vagyis a kisebb kibocsátás. Az élelmiszeripari víz újrafelhasználásában kulcsfontosságú szerepet játszik a membrántechnológia. Ezért munkám célja olyan, iparilag alkalmazható membránok és eljárások kiválasztása, amelyek jó hatásfokkal képesek szétválasztani a szerves, illetve a szervetlen anyagokat a szennyvízektől, és nemcsak környezetvédelmi céloknak megfelelő, hanem lehetőleg gazdaságilag is megtérülő beruházások. Vizsgálataim során membránszeparációs műveleti rendszerek ilyen célú alkalmazhatóságát műveleti és gazdaságossági szempontból is elemeztem.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A szennyvizek általános kérdései

2.1.1. A vízszennyezés és hatása

Vízszennyezés minden olyan hatás, amely felszíni és felszín alatti vizeink minőségét úgy változtatja meg, hogy a víz alkalmassága emberi használatra és a benne zajló természetes életfolyamatok biztosítására csökken vagy megszűnik. Ma már nemcsak a rendelkezésre álló vízmennyiség korlátozott, hanem az ember ipari, mezőgazdasági és háztartási tevékenysége következtében a természetes vízkészletbe jutó szennyező anyagok a vízminőséget is károsítják.

Közvetlen károk származnak abból, hogy

- a szennyezett víz hasznosítási lehetősége tovább korlátozódik;
- a víz felhasználását megelőző kezelés költségei növekednek.

Emellett számtalan közvetett kár jelentkezik:

- a természeti környezet leromlása, a víz élővilágának pusztulása;
- egészségi károsodás;
- halpusztulás, halászati lehetőségek csökkenése;
- vízgazdálkodási vagy a szennyezett vízzel érintkező egyéb létesítmények fokozott korróziója;
- a szennyvízzel elvezetett hasznos anyagok;
- az üdülési lehetőségek csökkenése;
- a rosszabb vízminőség okozta minőségromlás az előállított termékben, stb.

2.1.2. Az ipari szennyvizek szennyezettségének főbb csoportjai

Az ipari üzemekben keletkező szennyvizek mind a csatorna, mind a szennyvíztisztítás üzeme szempontjából káros és veszélyes anyagokat is tartalmazhatnak. Ezek egy része pl. a savak vagy lúgok megtámadják a csatornák építőanyagát, más részük robbanóképes elegyet alkot, pl. benzin és benzol, de vannak olyanok is, amelyek az emberre, valamint a makro- és mikroszervezetekre mérgező hatásúak, pl. a ciánvegyületek, kromátok.

Azokat az ipartelepeket, vagy egyedi üzemeket, amelyek a gyártástechnológiájuk során keletkező szennyvizet közcsatornába bocsátják, meg kell vizsgálni és amennyiben szennyvizük a háztartási szennyvíz szennyezettségétől erősen eltérő, a közcsatornába való bevezetés előtt kötelezni kell őket szennyvizük ártalmatlanítására. A közcsatornába ugyanis csak olyan szennyvizek vezethetők be, amelyek nem károsak a csatornahálózatra, nem akadályozzák annak üzemét és a szennyvíztisztító telepen a háztartási szennyvizekkel azonos módon, azokkal együtt tisztíthatók. Az ipari szennyvizek minősége, a benne lévő anyagok milyensége és összetétele változatos képet mutat, nemcsak különböző iparágak összehasonlításánál, hanem azonos iparágakon belül a különböző gyártástechnológiák esetében. Mielőtt az ipari üzem engedélyt kapna szennyvizeinek a közcsatornába való bevezetésére, alaposan fel kell tární az üzem technológiáját is, mivel gyakran, az üzemi technológia kismértékű módosítása révén nagyobb összeget igénylő csatornázási vagy szennyvíztisztítási beruházások küszöbölhetők ki.

Az ipari szennyvizek egy részében értékesíthető anyagok is vannak, ezeket már az üzem területén ki kell fogni. A mérgező, tűzveszélyes, nehezen ülepszíthető anyagokat, textil és egyéb rostos hulladékot tartalmazó szennyvizet már az üzem területén, a közcsatornába való bevezetés előtt megfelelően tisztítani kell. Egyrészt a csatornahálózat üzemére, másrészt a szennyvíztisztítási technológiára veszélyes minden olyan szennyvíz, amely:

- a) káros mennyiségben tartalmaz zsíradékot, olajat vagy kátrányokat,
- b) olyan szilárd és vízben oldhatatlan hordalékanyagot tartalmaz, amelyek könnyen ülepednek, de a csatornából vagy a tisztítótelep műtárgyaiból nehezen távolíthatók el,
- c) tűzveszélyes anyagokat tartalmaz, melyek a levegővel robbanóelegyet képeznek,

- d) mérgező gázokat tartalmaz, vagy a benne lévő anyagok kémiai átalakulása hoz létre ilyeneket,
- e) mérgező anyagokat tartalmaz,
- f) káros mennyiségben tartalmaz patogén fertőző baktériumokat,
- g) hőmérséklete 50 °C-nál magasabb,
- h) előírt határértékeknél magasabb vagy alacsonyabb pH értékű, 6,5-nél kisebb vagy 7,5-nél nagyobb,
- i) radioaktív anyaggal a megengedett határon (10^{-6} mikro Curie/cm³) túl szennyezett [ILLÉS 1993].

2.1.3. Áttekintés az ipari szennyvizek minőségi paramétereiről

A különböző célú vízhasználatok vízminőségével kapcsolatos kérdések fontosságának növekedése miatt számos alapvető víz- és szennyvíz minőségi paraméter definiálására került sor. Ezek:

- a BOI (biokémiai oxigénigény), amely a szennyvíz biológiai úton lebontható szerves anyag tartalmát képviseli,
- a KOI (kémiai oxigénigény), amely az összes szerves anyag tartalmát képviseli, beleértve a lebontható és a bonthatatlan anyagokat is,
- szuszpendált és illékony szuszpendált anyagok,
- összes szárazanyag,
- pH, lúgosság és savasság,
- nitrogén és foszfor,
- néhány fémion és szervesetlen szilárd anyagok.

Bizonyos ipari szennyvizek speciális anyagokat, mint pl. fenol, vagy cianid, is tartalmaznak. Az egyes szennyezőanyagok szerepe a vízfolyások élővilágának és a környezetnek a kímélése szempontjából nem azonos súllyal bír. Ezt kívánja meg szemléltetni az olvasó számára a következő felsorolás különböző jellegzetességű ipari szennyvizek káros hatását példázva. Az ipari szennyvizekben előforduló szennyező anyagok és kedvezőtlen hatásaik (ILLÉS 1993):

1. Oldható szerves anyagok: az oldott oxigén hiányának növekedése felszíni vizekben.
2. Oldható szerves anyagok: amelyek a vízellátásban íz-és szaganyagokat okoznak (pl. fenol).
3. Toxikus anyagok és nehézfém-ionok (pl. cianid, Hg, Cr, Pb, Cu és Zn).
4. Szín és zavarosság: esztétikailag kellemetlenek, a víztisztító telepeken többletterhelést okoznak (pl. papíripar).
5. Tápanyagok (nitrogén és foszfor): felszíni vizek eutrofizációja, kritikus helyen áll elő, különösen az üdülőkörzetekben.
6. Bonthatatlan anyagok (pl. szerves mikroszennyezők): potenciális karcinogének.
7. Olaj és úszó anyagok: esztétikailag kellemetlenek, rendszerint teljes eltávolításuk ad megoldást.
8. Savak és lúgok: neutralizálásuk szükséges legtöbbször.
9. A légkörbeli szaganyagok: például a börgyárakból származó szulfidok.
10. Szuszpendált anyagok: pl. folyók partvonala mentén lerakódó iszap.

Hőmérséklet: hőszennyezés, aminek következtében az oldott oxigénkoncentráció csökken (a telítettség értéke kisebbé válása miatt).

Az előbbi felsorolásból jól látható, hogy az ipari szennyvizek minőségi paraméterei tisztíthatósági szempontból alapvetően két csoportra oszthatók: a szerves anyag tartalomra és a szervesetlen anyagokra vonatkozó paraméterekre. A következőkben ezek közül a legfontosabbakat foglalom össze.

2.1.3.1. A szerves anyag-tartalom legfontosabb paraméterei

A szennyvíz szerves anyag tartalmának meghatározásához sok gyakorlati módszert alkalmaznak, közülük is leggyakrabban a biokémiai oxigénigényt (BOI), a kémiai oxigénigényt (KOI) és az összes szerves szén tartalmat (TOC).

Biológiai oxigénigény (BOI)

A legszélesebb körben elterjedt módszer, amely a vízben, illetve a szennyvízben lévő szerves anyagok baktériumok általi, aerob oxidációjához szükséges oldott oxigén mennyiségét (mg/L) fejezi ki. Bizonyos időtartamra (rendszerint 5 nap, BOI₅) bizonyos hőmérsékletre (rendszerint 20 °C) és bizonyos állapotra (pl. toxikus hatásoktól mentes állapotra) vonatkozik. A biológiailag oxidálható szerves anyag a baktériumok számára táplálék. A baktériumok az oxidáció révén jutnak energiához. Kvantitatív kapcsolat létezik a szerves anyag, az oxigénigény, a keletkező szén-dioxid, víz és ammónia között.

Kémiai oxigénigény (KOI)

Szintén elterjedten alkalmazott eljárás a víz és a szennyvíz szerves anyag tartalmának kifejezésére. A kémiai úton oxidálható szerves anyaggal ekvivalens oxigén mennyiségét erős kémiai oxidáló vegyszer (kálium-bikromát vagy a gyors meghatározást biztosító kálium-permanganát) segítségével mérik savas közegben.

Összes szerves szén (TOC)

Ez az eljárás a szerves anyagban levő széntartalom meghatározásán alapul. Különösen a kis szerves anyag koncentráció meghatározására alkalmas. Mérése: ismert mennyiségű szennyvízmintát magas hőmérsékletű kemencébe injektálva a szerves anyag katalizátor jelenlétében széndioxiddá oxidálódik. Ennek mennyisége mérhető. Gyors eljárás, ezért alkalmazása kiterjedt. Bizonyos szerves anyagok azonban ez esetben sem oxidálódnak, ezért a mért TOC (Total Organic Carbon) kissé kevesebb, mint a mintát képviselő teljes érték.

2.1.3.2. A szerves anyagok fontosabb jellemzői

Elviekben nagyon sok szerves mutatóra lehet szükség, hogy a káros, szélső esetben a toxikus hatások vizsgálatát a szennyvízben, és az érintett élővízben egyértelműen jellemezni lehessen. Közülük a leglényegesebbek az alábbiak:

Savasság: A szennyvíz savasságának ismerete azért fontos, mert a biológiai tisztításhoz semleges, vagy közel semleges állapot szükséges. A befogadóba vezetett tisztított szennyvíz pH értékére is szigorú pH határérték adott. A savasság a gyengén disszociáló savak, a hidrolizáló sók és a szabad ásványi sók nem ionizált részének tulajdonított. Az utóbbi valószínűleg a legfontosabb. A mikrobiális rendszerek is redukálhatják a savasságot egyes esetekben, a szerves savak biológiai lebontásakor.

Lúgosság: A lúgosság a savassághoz hasonlóan fontos paraméter, bár a biológiai lebontási folyamatok bizonyos mértékű pufferkapacitást biztosítanak azáltal, hogy végtermékként széndioxidot szolgáltatnak a rendszernek.

Oldott anyagok: Az oldott anyagok számos tisztítási művelet szempontjából kimondottan káros hatásúak. A kritikus oldott sókoncentráció a hatékony biológiai tisztításhoz például kb. 16.000 mg/L. A kritikus kloridkoncentráció 8.000-15.000 mg/L (mint Cl⁻). Ezen túli koncentrációtartományban nemcsak a biológiai lebontás sebessége csökken, hanem az iszap ülepedési tulajdonságai is romlanak.

Ammónia, nitrogén és szulfidok: Az ammónianitrogén-koncentrációja a természetes vizekben rendszerint kicsi (100 mg/L), az ipari szennyvizekben azonban gyakran nagy 1600 mg/L

koncentráció felett az eleveniszapos biológiai medencékben a mikroorganizmusokra már inhibitor hatásának bizonyul.

A szulfidok számos szennyvízben a HS^- - H_2S , szulfonált szerves vegyületek, vagy fémszulfidok keverékeként vannak jelen (a pH-tól függően). Néha szaganyagok már néhány század mg/L szulfidkoncentráció esetében is jelentkeznek, de 100 mg/L (mint S^{2-}) koncentrációig sem inhibitor, sem biotoxikus hatás nem jelentkezik a baktériumokra. Számos algafajtára viszont már a 7-10 mg/L szulfidkoncentráció is káros hatású.

Nehézfémek: A biológiai folyamatokra nézve a Cu, Zn, Cd, Cr, stb. kb. 1 mg/L koncentrációja már káros, bár egyes kutatások szerint ennél nagyobb koncentráció esetében sem csökken a lebontás hatásfoka. Például a Zn-koncentráció 10 mg/L felett sem károsítja a petrokémiai szennyvíz biológiai tisztítását [ILLÉS 1993].

2.1.4. Jelenlegi szennyvíztisztítási technológiák

Nagyon sok módszer létezik a szennyvizek környezetterhelésének csökkentésére. Különbséget kell tenni a szennyvíz forrásának csökkentése és a kezelési eljárások között.

Kezelési eljárások

Ide tartoznak azok a technológiák és eljárások, amelyekkel a szennyvizeket kezelik, hogy csökkentsék a szennyezettség szintjét, megkönnyítsék az újrafelhasználást.

A manapság alkalmazott hagyományos kezelési eljárások:

a. Fizikai tisztítás

A fizikai tisztítás általában előtisztítással kezdődik, amikor a szennyvízrácsok a nagyobb úszó anyagokat, növényi részeket kiszűrlik. A rácsszemeket időnként tisztítani szükséges. Előfordulhat, hogy növényi anyagok mosásánál homokfogókat alkalmaznak. A homokfogók általában vízszintes, két kamrás, lapos, szűk medencék. A szennyvizekből a zsíros anyagokat mindenképpen el kell távolítani. Ezek az anyagok egyébként gazdasági szempontból még értékes, felhasználható nyersanyagok lehetnek. A zsírfogó aknában a szennyvíz áramlási sebességének csökkenésével a zsírok könnyebb sűrűségük következtében a felszínre emelkednek és ott visszatartathatók. Amikor ez a felső rétegvastagság a szennyvíz magasságának az 1/10-1/6 részét elérte, a zsírrészt el kell távolítani. Ezt rendszerint kézi erővel végzik. A szennyvízben lévő nagyobb sűrűségű anyagokat az ülepítőkben üledék formájában gyűjtik össze. Ehhez az áramlási sebességet le kell csökkenteni. Ha az ülepítőket nagyméretűekre építik és 2-3 napos átfolyást (tartózkodást) biztosítanak benne, abban a kiülepedett anyag rothadása is végbemegy. Az üledéket vagy iszapot az ülepítőkből időnként el kell távolítani.

1. Centrifugálás: 1-5000 mikron méretű részecskék leválasztására alkalmazzák. 5000 mikronnál nagyobb részecskénél előkezelés szükséges (por leválasztás, őrlés). A kezelés költsége 3-114 Ft/m³ [PHILIPS et al 1997, web oldal: www.foodsci.unl.edu].

2. Bepárlás: Elsősorban a szervesen sokat tartalmazó szennyvizeknél alkalmazzák. Két típusa terjedt el:

- bepárlás
- tavas párologtatás

A bepárláshoz energia szükséges, de a kinyert vizet újra lehet hasznosítani. Az eljárást a habosodás, rétegeképződés és zavarosodás nehezíti, ezért általában szükség van egy segéd kezelő berendezésre. Az eljárás költsége széles skálán mozog: 1-568 Ft/m³.

3. Szűrés: Legfontosabb alkalmazási területe a lebegő szilárd, olaj, zsír szennyeződések csökkentése. Rendszerint vagy előkezelési eljárásaként, vagy végső tisztítási lépésként alkalmazzák, mielőtt a szennyvizet kibocsátanák. Az élelmiszeripari alkalmazásban a legáltalánosabb az oszlopos, tányéros, töltetes nyomásszűrők, hidroszűrők, vákuumszűrők alkalmazása. A szűrés az 1 mikronnál nagyobb részecskénél hatásos. A költsége 1-6 Ft/m³ között változik.

4. Flotáció: Szintén a lebegő szilárd, olaj, zsír részecskék leválasztására alkalmas. A szennyvízen keresztül gázt áramoltatnak, a buborék megköti a vízben lévő szennyeződések és a felszínre emeli, habot képezve. Költsége 1–6 Ft/m³ között változik.

5. Gravitációs szétválasztást ülepítő tavakban, vagy speciális tartályokban végzik. A víz sűrűségétől jelentősen eltérő anyagok esetében alkalmazzák. Költsége 3-28 Ft/m³ [PHILIPS et al 1997, web odal: www.foodsci.unl.edu].

b. Biológiai tisztítás

A szerves anyagok lebontását biokémiai oxidáció során mikroorganizmusok végzik. Ez a folyamat természetes viszonyok között a talajban megy végbe. A talaj szemcséi megszűrlik a szennyvizet és a szemcséken a mikroorganizmusokból egy biológiai hártya képződik, amelyben a talaj levegőjének a felhasználásával a hártárhoz tapadó szerves anyagokat a mikroorganizmusok elbontják. Ezeket a természetben spontán lejátszódó folyamatokat felgyorsítva alkalmazzák a biológiai szennyvíztisztításkor. Ilyen a biológiai csepegtető test és az eleven iszapos biológiai tisztító berendezés.

1. A biológiai csepegtető test működése azon alapszik, hogy lassú permetezéssel a szennyvizet egy szűrő rétegre viszik. A szűrő réteg kő, salak, koks lehet, amelynek szemcséin kialakul a biológiai hártya. Ez zömében baktériumokból, más egysejtűekből, férgek, rovarlárvák áll. A szennyvíz szerves anyagai a hártán adszorbeálódnak, lebomlanak, elvesztik szerves jellegüket, a szennyvíz mineralizálódik. A biológiai csepegtető test előtt a szennyvizet szűrni és ülepíteni kell. A folyamat bőséges levegőt igényel és ügyelni kell arra, hogy a szűrő réteg ne tömődjön el. Ezért a szűrő réteget időnként meg kell vizsgálni és eltömődés esetén azt ki kell emelni, át kell mosni és újra rétegesen elhelyezni a kialakított szűrőtérben.

2. Az eleven iszapos szennyvíztisztítás folyamatai azonosak a csepegtető testeknél végbemenő változásokkal. A mikroorganizmusok a tevékenységüket iszappelyheken végzik el, amelyek az állandó levegőztetés következtében a vízben keringenek. A tisztított szennyvizet utóülepítőbe kell vezetni és az iszappelyheket itt felfogni, amelyet vissza lehet táplálni a tisztító medencébe [BIRÓ 1999].

3. A biokezelés a bioreaktorok használatát foglalja magában, amiben a szuszpendált vagy kötött anaerob (biogázosítás) mikroorganizmusok magas koncentrációval vannak jelen. Ahogy a szennyvíz keresztülhalad a reaktoron, a mikroorganizmusok aerob, vagy anaerob körülmények között a szennyezőket lebontják [PHILIPS et al 1997, web odal: www.foodsci.unl.edu].

4. Fermentáció során az alkotóelemek átalakulnak jobban kezelhető, értékes anyaggá. Mivel az eljárás nagyon helyigényes, alkalmazása határokhoz kötött, de az ilyen típusú konverziók alkalmazása növeli a melléktermékből előállított végtermék mennyiségét.

c. Kémiai tisztítás

Általános kémiai tisztítást csak előzetesen fizikai vagy biológiai módszerrel tisztított szennyvizeknél végeznek. A tisztítatlan szennyvíz ugyanis nagy szerves anyag tartalmánál fogva a fertőtlenítőszer leköti és nem érvényesül annak mikrobaölő hatása. Kémiai tisztítás szükségessége akkor merül fel, ha állati vagy emberi kórokozóval masszívan fertőzött szennyvíz keletkezik. Ilyen lehetőség járványok idején áll elő. Egyes állatjárványoknál (vírus, leptospirák) nemcsak állategészségügyi, hanem közegészségügyi szempontból is szükséges a szennyvizek fertőtlenítése. A fertőtlenítés történhet klórral vagy lúggal. A klór adagolását aktív klórtartalomban szoktuk megadni. Felhasználható a klórmész-, hipoklorit oldatok (kalcium-, magnézium-, nátrium-hipoklorit). Az aktív klórtartalom klórmésznél 20 %, hipoklorit oldatoknál 9 %. Az aktív klórszükséglet a szennyvíz állapota szerint 10-30 g/m³ között változhat. A klórozás akkor hatásos, ha az elfolyó szennyvíz legalább 0,2 mg/L szabad klórt tartalmaz. Állatjárványok kórokozóinak a megsemmisítésére szükséges lehet lúggal, vagy kivételes esetekben hőkezeléssel fertőtleníteni a szennyvizet. Lúgos fertőtlenítésre általában 1 %-os nátrium-hidroxidot használnak.

Új létesítmények, különösen járványvédelmi jellegű vágóhidak esetében szükséges lehet hőkezeléssel fertőtleníteni a szennyvizet. Erre forró gőz bevezetésével való felfőzést alkalmazhatnak. Természetesen a kémiai úton és hőkezeléssel történő szennyvíz-fertőtlenítéshez külön tartály, berendezés létesítése szükséges. Szükség esetén mérlegelni lehet, hogy az üzem meglévő létesítményei, ülepítők, derítők, egyéb gyűjtőaknak mennyiben alkalmasak kémiai fertőtlenítés elvégzésére. A fehérjék és zsírok kicsapására vegyszerek (lignoszulfonsav, glükóz-triszulfát) is alkalmazhatók. Az ilyen kicsapás során nyert iszap értékes takarmány alapanyag lehet megfelelő kezelés után. Hatékonyan megnöveli a tisztítás hatásfokát a húsiparban a vér gondos felfogása, a bél és bendőtartalom különválasztása. Mindezek a tevékenységek jelentősen csökkenthetik a szennyvíz mennyiségét és szennyezettségét. Egy üzem szennyvíz problémáinak a megoldásához elengedhetetlen tehát, hogy az egész üzem munkafolyamatait felülvizsgálják és a csökkentett szennyvíz termelés mellett oldják meg a szennyvíz tisztítását [BIRÓ 1999].

Hamvasztás: Legtöbbször egyéb kezelési eljárással párosul (flotáció, szűrés, stb.). Általában ez az utolsó lépése az élelmiszeripari szennyvizek kezelésének. A hamvasztásos kezelés az összes szennyeződés esetén alkalmazható. Az eljárás hátránya, hogy nagyon magas költséggel jár. Több, mint 56848 Ft/m³ [PHILIPS et al 1997, web oldal: www.foodsci.unl.edu].

2.1.5. Ipari szennyvizek tisztítása

Az ipari tevékenység során keletkezett, különféle módon szennyezett használtvíz vagy szennyvíz, amelynek komponensei lehetnek oldható szerves anyagok, toxikus anyagok, nehézfémek, olajok és zsírok (zsírtartalom), növényi tápanyagok, savak és lúgok, fertőző anyagok stb. Az ipari szennyvizeket általában származásuk szerint különböztetjük meg. Jellegzetes szennyezettségűek pl: az élelmiszeripari szennyvizek, a vegyipari, a papírgyári, a bőripari szennyvizek, a kőolajipari, a szénfeldolgozási, a bányaiipari, a vaskohászati, az alumíniumipari, a cukoripari, a textilipari és a galvanipari szennyvizek. [<http://www.kornyezetunk.hu/belso/i.html>]

Az ipari szennyvizek összetétele olyan, hogy a káros szennyezések eltávolítására speciális (gyakran a technológiához közvetlenül kapcsolódó) berendezéseket kell alkalmazni, ezért az ipari szennyvíztisztításban a mélyépítési műtárgyak mellett az adott technológiától és szennyező anyagtól függően a legváltozatosabb vegyipari műveletek és készülékek is szerepet játszanak: ezek fizikai (flotáció, oldószeres extrakció, sztrippelés, adszorpció, mikroszűrés, bepárlás, fordított ozmózis stb.) és kémiai (semlegesítés, emulzióbontás, oxidáció és redukció, kicsapás, flokkuláció stb.) módszerek. A legfontosabb szennyező anyagokat és kezelési mód típusokat a 2. mellékletbe foglaltam. A különböző, rendkívül káros anyagok (pl. nehézfémek, fenolok, cianid) eltávolítására a technológiához közvetlenül kapcsolódó tisztítási eljárást célszerű alkalmazni, így a település vagy az üzem központi szennyvíztisztító telepére azonos jellegű szennyvizek jutnak. Az előtisztított szennyvizek további tisztítására ugyanis előnyös az egyesített biológiai kezelés megvalósítása, mert a fajlagos kezelési költségek így kisebbek, továbbá az egyes technológiákban jelentkező zavar miatt az egyesített szennyvíz minősége, ezáltal a biológiai tisztító terhelése kevésbé változik. Adott szennyezés eltávolítására használandó eljárás kiválasztásakor mindenekelőtt azt kell megvizsgálni, hogy azzal a kívánt vízminőség (vízügyi hatóság által előírt határkoncentráció) elérhető-e. Például fluortartalmú szennyvizekből mésztejjel CaF₂ alakjában történő kicsapással nem mindig biztosítható a fluorid-ionok koncentrációjának az adott vízminőségi kategóriájú területen előírt érték alá csökkentése [MOSER et al 1999].

2.1.6. Élelmiszeripari szennyvizek és azok tisztítása

Az élelmiszer készítése során szinte minden egyes lépésnél használnak vizet, beleértve a tisztítást, hámozást, főzést, hűtést. Alkalmazzák a vizet élelmiszert szállító közegként és a technológiai eszközök tisztítására is. Mindent egybevetve, az élelmiszer készítése intenzív vízfogyasztó eljárás. Az élelmiszeripari szennyvizek tulajdonságai nagyon eltérnek más ipari tevékenységekből eredő szennyeződésektől. Valójában az élelmiszeriparban keletkező szennyvizek "barátságosnak" mondhatóak, mivel általában nem tartalmaznak mérgező kémiai anyagokat. Ezek a szennyvizek nagyrészt baktérium tartalmúak, ami speciális újrahasznosítást követel [PHILIPS et al 1997, web oldal: www.foodsci.unl.edu].

Általánosságban elmondható, hogy a szennyvizek technológiai szempontból mennyiségi és minőségi jellemzők alapján értékelhetők. Az élelmiszeriparban keletkező szennyvizek mennyisége és minősége nagymértékben függ az üzem méretétől, típusától, az alkalmazott technológiától és általában a helyi adottságoktól.

Az ipari, ezen belül az élelmiszeripari szennyvizek osztályozása különböző szempontok szerint történhet:

1. A szennyvizek keletkezési helye szerint
2. A szennyvizekben lévő szennyezőanyagok szerint:
 - szerves anyagot
 - szervetlen anyagot
 - mindkettőt tartalmazó szennyvizek.
3. A szennyvíztisztításra gyakorolt hatás szerinti osztályozás:
 - előkezelés szükséges, vagy nem szükséges
 - közüzemi tisztítótelepre bevezethető, vagy nem bevezethető szennyvizek
4. További hasznosítás szempontjából:
 - újra felhasználható
 - értékes kivonható anyagot tartalmazó
 - öntözésre hasznosítható
 - tovább nem hasznosítható szennyvizek

Az élelmiszeripari szennyvizei közül tisztítás-technológiai és környezetvédelmi szempontból az ipari feldolgozó-üzemi szennyvizeknek, illetve a főként szerves anyagot tartalmazó szennyvizeknek van a legnagyobb jelentőségük [HORVÁTH 1993].

Az új üzemek, rekonstrukciók terveiben az élelmiszer-higiéniai hatóság a szennyvízrendszer üzemén belüli hármass megosztottságát követeli meg: az esővíz, technológiai szennyvíz és a szociális helyiségek szennyvizének elkülönítését. Ahol szükséges, a technológiai szennyvíz különválasztását a tiszta és a szennyes, illetve fertőzött területekre vonatkozóan is legalább a gyűjtőaknáig előírják, mivel esetenként szükséges a szennyes és a fertőzött üzemszám szennyvizét külön kezelésnek, tisztításnak, fertőtlenítésnek alávetni. Ez egyben arra irányuló törekvés is, hogy csökkentsük az üzemekben keletkező súlyosan kifogásolt szennyvíz mennyiségét. Az élelmiszeripari szennyvíz alkotórészeinek általában 60%-a szerves anyag, amely biokémiai úton lebomlik. Mennyiségüket a biokémiai bontáshoz szükséges biológiai oxigén igénnyel fejezik ki. Ez átlagosan 350 mg/L. A szennyvíz az eredetétől, összetételétől függően magas baktériumszámmal rendelkezik. Általában a grammonként milliós nagyságrendű mikrobaszámban 100 ezres coli-szám található. Közegészségügyi szempontból nagy figyelmet érdemel, hogy számos vizsgálat a házi szennyvizekből enteriális kórokozókat, salmonellákat, shigellákat mutatott ki. Ezeken kívül gyakran különböző paraziták petéit és ritkábban kórokozó vírusokat is kimutatnak szennyvizekből. A szerves anyagokat a mikroorganizmusok bontják el. Általában a bomlás függ a szerves anyag mennyiségétől, minőségétől, a körülményektől; főként a hőmérséklet-, fény- és oxigén viszonyoktól. Természetes viszonyok között a mikrobák először az oldott oxigén felhasználásával aerob oxidációs úton bontják el a szerves anyagokat. Ilyenkor szén-dioxid, nitrátok, nitritek,

szulfátok, foszfátok, stb. keletkeznek. Az oldott oxigén felhasználása után a baktériumok a szerves anyagok anaerob bomlását használják fel energiaforrássul. Az anaerob folyamatok első fázisa a savas erjedés, amelynek során szén-dioxid, kén-hidrogén, zsírsavak és ammónia keletkezik. Ezek bűzös termékek. A második fázisban a lúgos rothadás megy végbe, főleg metán keletkezésével, amely nem jár különösebb bűzképződéssel.

A mesterséges szennyvíz-tisztításnál általában arra törekednek, hogy a savas erjedés folyamatait minél gyorsabban végigvigyék és így a bűzképződés rövid időre korlátozódjon. Az élelmiszeripari szennyvizekre jellemző, hogy általában sok szerves anyag kerül a szennyvízbe, így a vágóhidak, tejüzemek, konzerv üzemek szennyvizeibe. Különösen veszélyes járványügyi szempontból az állatokból származó kórokozókat tartalmazó szennyvíz. Külön kérdést jelent a szennyvizeknek a mezőgazdasági terület öntözésére való felhasználása. Ezt csak az illetékes (közegészségügyi és állategészségügyi) hatóságok engedélyezésével lehet alkalmazni, amelyek megszabják az utolsó öntözéstől a betakarításig eltelt időt a biológiai öntisztulás céljából.

A szennyvíztisztító eljárások közül ma még sokszor a természetes módszereket vagy ezek kombinációját alkalmazzák. Ezek általában a hígítás, a halastavakban való tisztítás, a szennyvíz elhelyezése a talajban és öntözésre való felhasználás. Az élelmiszeripari üzemek szennyvizét valamilyen módon ma már tisztítani kell és csak ezután vezethető be természetes befogadóba, vagy használható a továbbiakban valamilyen természetes tisztítási módszer. Ezért célszerű röviden ismertetni az általános mesterséges szennyvíztisztítás komplex eljárását.

2.1.7. Tisztíthatósági vizsgálatok

Ipari szennyvizek tisztíthatóságával kapcsolatos tervezési adatokat általában kísérleti úton határozzák meg. Bár néhány esetben a szakirodalmak és különösen a kézikönyvek is adnak bizonyos információkat, ezeknek konkrét esetekre történő alkalmazása számottevő hibák forrása lehet.

Számos alapvető tervezési adat szükséges, pl. a lebegő szennyeződések mennyisége, a leválasztás sebessége, a semlegesítés mértéke, az iszapsűrítés, iszap-víz-telenítés szükséges hatékonysága, oxigénszükséglet, oxigénfelvétel sebessége. Ezek a mennyiségek általában nagyon jól meghatározhatóak laboratóriumi méretű kísérletekkel. Bizonyos esetben a modellkísérletek félüzemi kísérletekkel egészíthetők ki, vagy helyettesíthetők. Az a kérdés, hogy konkrét esetekben milyen típusú vizsgálat alkalmazása lehet indokolt, a helyi adottságok és igények figyelembevételével dönthető el.

A tisztíthatósági folyamatok elsődleges célja, hogy megállapítsuk valamely szennyvízről, hogy egyáltalán tisztítható-e, esetleg milyen mértékig, és milyen módszerrel. A tisztíthatóság bizonyos esetekben csak kvalitatív módon értékelhető. A laboratóriumi modellvizsgálatok lehetnek szakaszos, vagy folyamatos üzeműek. Szakaszos üzemű kísérletekkel eldönthető például, hogy valamely szennyvíz biológiailag lebontható-e vagy sem. A laboratóriumi kísérletekre alapozva végezhetőek a félüzemi kísérletek, ahol már megközelíthetőek a nagyüzemi viszonyok.

2.1.8. A jogi szabályozás rendszere

A vizek minőségi védelmének legfontosabb eszköze a szennyvízbírság, amelynek az a rendeltetése, hogy anyagi hátrány okozásával szorítsa rá az üzemet a károsítás felszámolására. A rendelet értelmében akkor szabnak ki bírságot, ha a szennyvízben levő szennyező és mérgező anyagok koncentrációja a rendelet mellékletében a vízminőség-védelmi területenként megállapított vagy egyedileg meghatározott határértéket túllépi.

A szennyvízelhelyezésre és vízminőségvédelemre vonatkozó magyar jogszabályok:

- 7/2002.(III.1.) Köm. rendelet
- 203/2001.(X.26.)Korm. Rendelet
- 204/2001.(X.26.)Korm. Rendelet
- 9/2002.(III.22.) Köm-KöVIM együttes rendelet

A felszíni vízi környezetbe közvetlenül bevezetett szennyizek országos területi kibocsátási határértékei és a vízminőség-védelmi területi kategóriák az 1. táblázat, "közcsatornába vezetéssel" a 2. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: Szennyizek országos területi kibocsátási határértékei és a vízminőség-védelmi területi kategóriák

Sor-szám	Megnevezés	1. Balaton és vízgyűjtője	2. Egyéb védett területek	3. Általános
1.	pH	6,5-8,5	6,5-9	6-9
Szennyező anyagok		Határérték mg/L		
2.	Dikromátos oxigén-fogyasztás, KOI _k	50	75	150
3.	Biokémiai oxigénigény, BOI ₅	15	25	50
4.	Szerves oldószer extrakt (olajok, zsírok)*	2	5	10

* Állati és növényi zsiradék a határérték háromszoros

Forrás: <http://www.ktm.hu/jogsz/kv/0404101.htm>

2. táblázat: Közcsatorna károsító küszöbértékei és egységnyi bírságtételei

Megnevezés	Küszöbértékei (g/m ³)	Bírságtétel (Ft/kg)
1. Dikromátos oxigénfogyasztás	1200	10
2. Szerves oldószer extrakt (olaj-zsír)	50	200
3. Szerves oldószer	0,1	2000
4. Összes só		
-természetes eredetű	2500	0,1
-technológiai eredetű	2500	1
5. Detergensek	50	1000

A kibocsátott szennyvíz mikrobiológiai minősége nem befolyásolhatja a befogadóban az ivóvízkivételre vagy fürdésre történő használathoz kötődő, külön jogszabályban meghatározott mikrobiológiai követelmények teljesülését. A határértékeket koncentrációra, de legalább a százalékban megadott mértékig való csökkentésre kell alkalmazni. Az élővizeknek és közcsatornának megengedett kémiai oxigénigény határértéke a 3. táblázatban látható.

3. táblázat: Élővizekbe és közcsatornába bocsátható tisztított szennyvizek megengedett KOI határértékei

Befogadó	KOI koncentráció (mgO ₂ /L)	Minimális csökkentési hatásfok (%)
Élővíz	125	75
Közcsatorna	800	70-90

2.1.9. A vízszennyezés elleni védekezés egyéb lehetőségei

A vízszennyezés csökkentésére használható eszközök közül a szennyvíztisztítás nem egyedüli -bár legfontosabb- lehetőség. A kívánatos vízminőség elérésének útja nem a szennyező anyagok minden áron való távoltartása vizeinktől, hanem a különböző megoldások kombinálásával olyan gazdasági optimum (minimális költség) keresése, amelynek eredményeként a szennyező anyagok koncentrációja olyan értékre csökken, hogy a felszíni vizekben lejátszódó életfolyamatokat károsan nem befolyásolja, és a társadalom számára a legkülönbözőbb igényeknek megfelelő vízminőséget biztosítani lehet.

A szennyvizek nemcsak élővizekben, hanem a talajban is elhelyezhetők. Bizonyos terhelhetőségi határ felett a szennyvizet kezelni kell. A víztakarékosság érdekében végrehajtott technológiai változtatás általában a szennyvíztisztítás lehetőségeit is kedvezőbbé teszi. Gyakran lehetséges olyan technológiai módosítás, amely kevésbé káros anyagok kibocsátásával jár együtt. Különösen előnyös a szennyvízből értékes anyagok visszanyerése, ez jelentős költségcsökkenést is eredményezhet. Fel lehet használni a szennyvizek időszakos tározását és leeresztését, továbbá más vízgyűjtő területről hígítóvíz átvezetését [MOSER et al 1999].

1. Pneumatikus szállítás: az élelmiszeripari eljárásoknál hagyományos szállító eszköz a víz, ezzel nagy mennyiségű szennyvizet okozva. Manapság egyre több a nem vizes közeget alkalmazó szállítási eljárás. Ilyen a pneumatika is, ahol a levegő a szállító közeg.

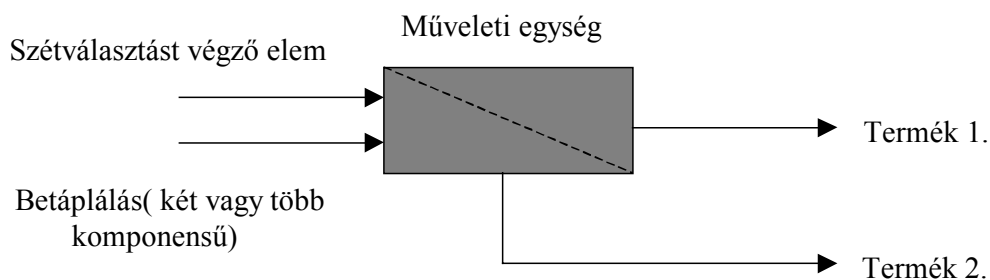
2. Eljárások modellezése és optimalizálása: a szennyvíz jelentős mennyisége az eljárások helytelen alkalmazásából ered, ez termék-vesztéssel is jár. Az eljárások modellezése egy olyan technika, amivel az eljárás feltételeit optimalizálják. A modellezés segítségével megkereshetjük a megfelelő bemenő paramétereket, mint az anyag-, vízáram sebességét, hőmérsékletet, megfelelő kémiai koncentrációt, a berendezés méreteit, a teljes eljárás kialakítását.

3. Folyamat-érzékelők és -irányítók: az eljárások pontosságát nagy mértékben befolyásolják, munkánkat megkönnyítik. Használatukkal a termelés menete könnyebben ellenőrizhető [PHILIPS et al 1997, web oldal: www.foodsci.unl.edu].

2.2. Membránszeparációs műveletek

A membránszeparációs művelet lényegét jelentő membrán olyan válaszfal, amely szelektív áteresztőképességénél fogva az anyagok szétválasztását többnyire kémiai átalakulás nélkül teszi lehetővé. Az Európai Membrántudományi és Technológiai Társaság (ESMST) terminológiája szerint: a membrán közbenső fázisként szolgál két fázis elválasztásakor, aktív és/vagy passzív válaszfalként résztvevője a vele érintkezésben lévő fázisok közötti anyagátvitelnek. A membránoknak azt a tulajdonságát, miszerint a különböző anyagokat különböző mértékben engedik át, permszelektivitásnak nevezzük. A permszelektív kifejezés magába foglalja a membránszeparáció szempontjából fontos legjellemzőbb tulajdonságokat: a permeabilitást (az áteresztőképességet) és a szelektivitást [FONYÓ et al. 1998].

A membránszeparációs műveletek általános elvét az 1. ábra mutatja be. A szétválasztandó elegyet a membrán betáplálási oldalára vezetjük és nyomáskülönbséget hozunk létre a membránon keresztül. A kémiai potenciálkülönbség – mint hajtóerő – hatására az elegy komponensei keresztülhaladnak a membránon és annak átellenes ún. permeátumoldalára kerülnek. Ha az adott membránon az elegy komponenseinek permeabilitása különböző, akkor a permeátum összetétele eltér a betáplált anyag összetételétől. A membránon keresztül az általános hajtóerő a komponensek kémiai potenciálkülönbsége, de az változhat attól függően, hogy melyik változó játsza a meghatározó szerepet a kémiai potenciálkülönbség létrehozásában (nyomás-, koncentráció-, elektrokémiai potenciál- és hőmérséklet-különbség) [SCOTT, 1995].



1. ábra: A membránszeparációs eljárások elvi vázlata

Szétválasztást végző elem lehet:

- Energia (pl. nyomás a membránszűrésnél; hőáram a bepárlásnál, pervaporációnál)
- Anyag (pl. oldószer az extrakciónál vagy abszorpciónál)

A membránműveletek két nagy csoportba oszthatók:

Ha a szétválasztó elem az energia, azt nyomáskülönbség formájában (membránszűrés: fordított ozmózis, nanoszűrés, ultraszűrés, mikroszűrés) vagy hőenergia (pervaporáció, gőzpermeáció, membránesztilláció) formájában vezetjük a rendszerhez. Membránabszorpció és membránextrakció esetén a szétválasztáshoz a membránon kívül szükség van még egy anyagáramra (abszorbens, extragens) a sikeres szétválasztáshoz. A membránműveletek hajtóereje lehet a membrán két oldala közti nyomáskülönbség, a gőznyomáskülönbség, a koncentrációkülönbség vagy a hőmérsékletkülönbség. A membránok különböző szétválasztásoknál használhatók: gázelegyek és gőzelegyek, folyadék-elegyek, oldatok, valamint szilárd-folyadék szuszpenziók, folyadék-folyadék diszperziók szétválasztására. A különböző típusú és halmazállapotú elegyek szétválasztására különböző membránműveletek alkalmazhatók. A legfontosabb membránszeparációs műveleteket a 4. táblázatban soroltam fel.

4. táblázat: Membránműveletek csoportosítása

Művelet	Hajtóerő	Anyagátadási mechanizmus	Membránon áthaladó komponens
Fordított ozmózis (RO)	Nyomáskülönbség	Diffúzió	Víz (oldószer)
Nanoszűrés (NF)	Nyomáskülönbség	Konvekció, szitahatás	víz, ionok
Ultraszűrés (UF)	Nyomáskülönbség	Konvekció, szitahatás	víz, ionok, molekulák
Mikroszűrés (MF)	Nyomáskülönbség	Konvekció, szitahatás	víz, ionok, molekulák, makromolekulák
Pervaporáció (PV)	Gőznyomás-különbség	Diffúzió	Oldószer
Membrán-desztilláció	Hőmérséklet-különbség	Diffúzió	Oldószer
Membrán-abszorpció	Koncentráció-különbség	Diffúzió	Oldott komponens
Membrán-extrakció	Koncentráció-különbség	Diffúzió	Oldott komponens

2.2.1. A membránszűrési műveletek csoportosítása

A legegyszerűbb definíció alapján a membránszűrő egy pórusos réteg, amely két vagy több komponensből álló elegy egyes molekuláit, komponenseit átereszt, másokat pedig részben vagy teljesen visszatart [VATAI et al. 1998].

Folyadékkelegyek esetén a membrán előtti és mögötti nyomás különbségének, mint hajtóerőnek következtében az oldószer (amely legtöbbször víz) konvektív áram formájában halad keresztül a membránon, míg az elegyben szuszpendált, a membrán pórusméreténél nagyobb részecskék ill. molekulák a szitahatás miatt nem képesek azon áthaladni. Az ilyen eljárást membránszűrésnek nevezzük. A membránszűrés jól alkalmazható technológia, amelynek tudományos alapjait még a múlt században fektették le. Általános elterjedése a hatvanas évekre tehető a fordított ozmózisnak köszönhetően. Azóta az ultra- és mikroszűrés vált elterjedtebbé [JOHARI et al. 1996].

A membránszűrés széles körben alkalmazható biológiai és nem biológiai rendszerekre egyaránt [MADENI, 1999], ilyenek például:

- Ivóvíz-gyártás tengervízből
- Ipari szennyvizek tisztítása
- Hőérzékeny anyagok gyártása, tisztítása, frakcionálása (élelmiszer- és italipar)
- Urea és más toxikus anyagok eltávolítása a véráramból

A membránműveletek körébe tartozó membránszűrés hajtóereje a membrán két oldala között kialakított nyomáskülönbség. BILSTAD [1997] a membránszűrőket az alábbiak szerint rendszerezi:

5. táblázat: Membránszűrők csoportosítása [BILSTAD, 1997]

Fordított ozmózis	Ultraszűrő	Mikroszűrő
0,1-1 nm	1-100 nm	100-1000 nm

Két évvel később MADENI [1999] csoportosítási rendszere ettől jelentősen eltér:

6. táblázat: Membránszűrők csoportosítása MADENI [1999]

Reverz ozmózis	Nanoszűrés	Ultraszűrés	Mikroszűrés
Nem átmérővel jellemzik	2-5 nm	5-20 nm	20 nm-1 μ m

2.2.1.1. Mikroszűrés (MF)

Átmenetnek tekinthetjük a klasszikus- és a membránszűrési módszerek között. Ennél a műveletnél mechanikai elválasztás történik, szitahatás érvényesül. Az alkalmazott membrán pórusmérete körülbelül 0,1–10 μ m. Ebben a tartományban a membrán csak a nem oldott állapotban lévő részecskéket tartja vissza (baktériumok, gombák). Hajtóerőként a nyomáskülönbség a meghatározó tényező, melynek értéke 1-3 bar. A (szimmetrikus) mikroszűrő membrán elsősorban az iparban alkalmazott nyersvizek minőségének nagymértékű ingadozásakor a zavarosság megszüntetésére, azaz a 0,1 NTU (nefelometrikus zavarossági egység) szint alá csökkentésére hivatott [OLIVIERI et al. 1991].

2.2.1.2. Ultraszűrés (UF)

Az ultraszűrő membrán pórusmérete körülbelül 10-100 nm közötti értékű, amelyen csak a vízmolekulák, sók és kisebb méretű molekulák haladnak át. Az ultraszűréssel az olyan makromolekulákat szűrhetjük ki az oldatokból, amelyeknek a molekulatömege 1-1000 kDa között van, attól függően, hogy milyen alakú molekuláról (gömb, lánc, kereszt) van szó. A szűrésnél alkalmazott nyomáskülönbség 3-8 bar.

Az (aszimmetrikus) ultraszűrő membránt is elsősorban az iparban alkalmazzák az oldatban levő makromolekulák szeparálásához, valamint a zavarosság eltávolítására [KOTOWSKI, 1999].

2.2.1.3. Nanoszűrés (NF)

A nanoszűrést (NF) gyakran kis nyomású reverz ozmózisnak nevezik, az alkalmazott kis műveleti nyomás miatt, és az NF membránt néha vízlágyító membránként említik, mert jellemzője, hogy jobban megköti a többértékű ionokat, mint az egyértékűeket. Pórusmérete körülbelül 1-10 nm.

Az irodalom alapján elmondható, hogy a nanoszűrés nagyon „fiatal” ága a membránszűrésnek, hiszen a nyolcvanas évek végén említette ERIKSSON [1988], hogy egy érdekes, általa néha hibrid membránnak nevezett felületet találtak, amely a többértékű ionok visszatartására alkalmas, és mind az ultra- mind a fordított ozmózis szűrésre hasonlít. Még az évtized közepén sem kategorizálták egyértelműen, mert vagy meg sem említették, vagy nem ezen a néven hivatkoztak az eljárásra. A membránszűrés vízkezelésben történő alkalmazása az utóbbi évek műszaki fejlődésének köszönhetően szép ívet futott be, hiszen eleinte gazdaságtalannak minősítették, később csak kis üzemek esetében javasolták [MOHAN et al. 2002]. A vízkezelésben a fordított ozmózist már az évtized elejétől ipari méretekben alkalmazták. A nanoszűrés alkalmazása a vízkezelésben, ahogy maga az eljárás is, szintén a kilencvenes évek közepétől jelentkezik az irodalomban. Az arzénmentesítésre pedig az elmúlt két évben történtek nanoszűrés mérések [PHILIP et al. 1998].

2.2.1.4. Fordított ozmózis (RO)

A fordított ozmózishoz alkalmazott membránok a nanoszűrésnél nagyobb nyomáson (10-60 bar) üzemeltethetők. Elsősorban a tengervíz sóatlanításához alkalmazzák [YAACOV et al. 2001]. Az alacsony nyomású fordított ozmózis membránok a sóatlanításon túlmenően a szerves anyagok szeparálására is alkalmasak. A magas nyomású membránokat általában fordított ozmózis membránoknak nevezik. Pórusméretük körülbelül 0,1-1 nm.

Ismert az ozmózis jelensége: ha az oldószert átengedő, de az oldott anyagot visszatartó hártya (pl. sejtfal) két oldalán különböző koncentrációjú oldat van, a hígabb oldatból mindaddig oldószert áramlik a töményebb felé, amíg az ozmotikus nyomások különbsége ki nem egyenlítődik. A tömény oldalon az egyensúlyinál nagyobb nyomást alkalmazva a folyamat megfordul, s a tömény oldatból (szennyvízből) oldószert (tisztá víz) áramlik a másik oldal felé, ahová tiszta vizet helyezhetünk. A fordított ozmózisnál az oldott anyag fajtájától és koncentrációjától függően 30-110 bar nyomást alkalmaznak. A 7. táblázatban láthatók a fordított ozmózis alkalmazási lehetőségei különböző szennyvizek tisztításában. A fordított ozmózis emellett használható:

a) a víztisztításban

- vízlágyításra;
- szupertiszta víz előállítására (elektronikai ipar és különleges kazánok számára);

b) a szennyvíztisztításban

- a maradék tápanyagok (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-}) eltávolítására;
- biológiailag lebonthatatlan szerves anyagok (pl. mosószerek) eltávolítására;
- fémek (Cr, Cu, Zn, Ni, Au, Ag stb.) visszanyerésére;
- fertőtlenítésre (baktériumok és vírusok kiszűrése) [ABDEL et al. 2002; MOSER et al. 1999].

7. táblázat: Fordított ozmózis alkalmazása szennyvizek tisztításában

Anyag	Koncentráció, mg/L		Eltávolítás mértéke %
	Kiindulási oldatban	Tisztított szennyvízben	
Galvánüzemi szennyvizek (p = 70 bar)			
Cr ₂ (SO ₄) ₃	500	9	98,2
ZnSO ₄	535	48	91
CuSO ₄	500	8	98,4
NiCl ₂	500	14	97,2
Vegyipari szennyvizek (p = 70 bar)			
NaF	505	26	94,8
NH ₄ NO ₃	487	97	80,1
Na ₃ PO ₄	480	3	99,3
Felületaktív anyagokat tartalmazó szennyvizek (p = 70 bar)			
Hexametáfoszfát PO ₄ ³⁻ -ban	24	0,08	99,6
Szulfanol NP-1 KOI-ben	1680	30,4	98,4

Forrás: MOSER et al. 1999.

A membránszűrés előnyei:

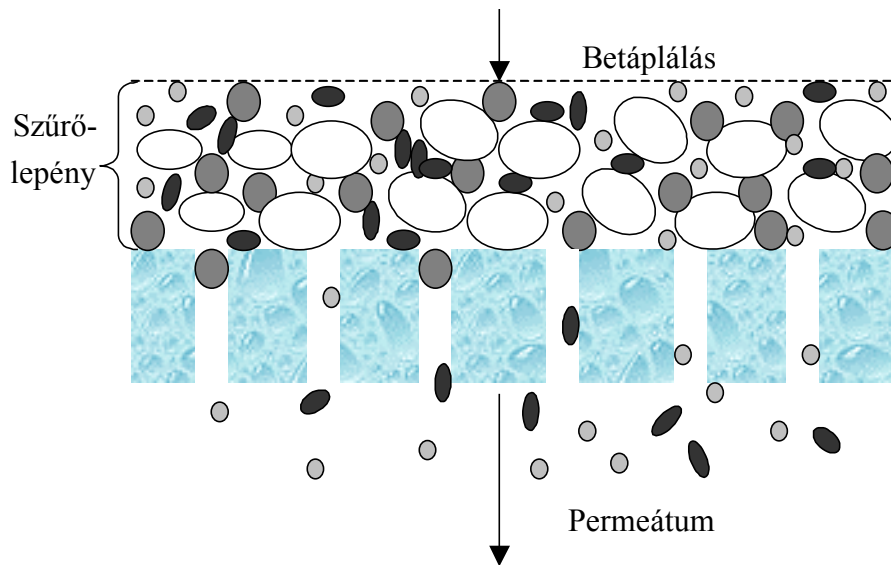
- A membránszűrések legfőbb előnye, hogy fázisátmenet nélküli elválasztást tesznek lehetővé, ezáltal energiaigényük jelentősen kisebb, mint a hagyományos elválasztási módszereké.
- Mivel nincs hőhatás, elkerülhető a hőérzékeny anyagok károsodása.
- Adalékanyag nélkül vagy csökkentett mennyiségű adalékanyaggal működő műveletek.
- Jó minőségű a végtermék, gyors eljárás, kicsiny tárolási kapacitást igényel.

2.2.2. A membránszűrés kivitelezése

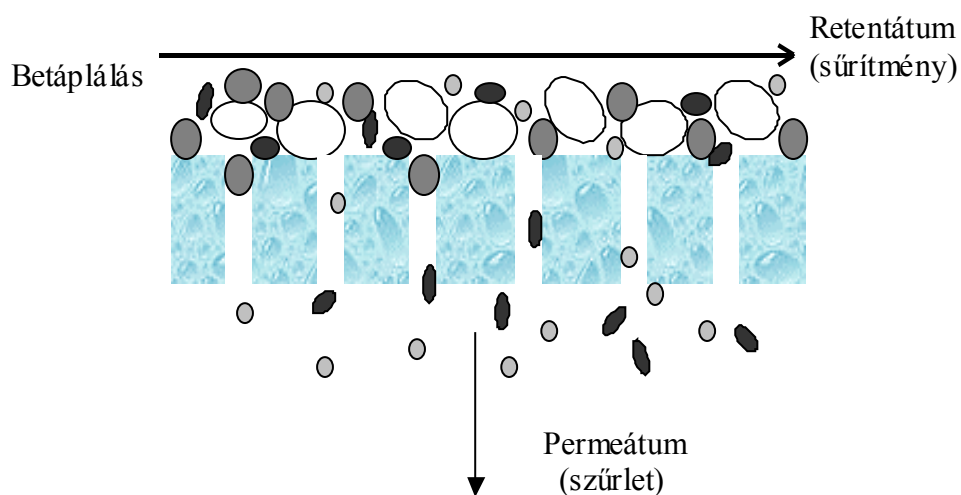
Az eljárást a kiszűrni kívánt komponens koncentrációja alapján többféleképpen is végezhetjük. Amennyiben a kivonni kívánt összetevő koncentrációja viszonylag alacsony, azaz 0,1%-nál kisebb, akkor a membránszűrést a hagyományos vagy ún. „dead-end” módszer szerint végezzük. Ekkor a folyadékáramot a megfelelő transzmembrán nyomáskülönbség biztosítása mellett merőlegesen vezetjük a membránra. A folyadékfázis konvektív árama áthalad a membránon, míg a pórusméretnél nagyobb részecskék azon fennakadnak. A folyamat során így a klasszikus szűréshez hasonlóan szűrőlepleny képződik.

A membrán felületén a szuszpendált részecskékből kialakuló réteg a továbbiakban részt vesz a szűrésben egészen addig, míg a membrán pórusai teljesen el nem tömődnek. A „dead-end” (2. ábra) membránszűrési megoldást így kizárólag szakaszos működés esetén alkalmazhatjuk, valamint a hagyományos szűrési eljáráshoz hasonlóan modellezhetjük.

Magasabb koncentráció esetén a membrántechnikában elterjedtebb megoldásként alkalmazzák az ún. keresztáramú vagy „cross-flow” (3. ábra) membránszűrési módszert.



2. ábra: A „dead-end” eljárás



3. ábra: A „keresztáramú” eljárás

A folyamat során a szűrendő folyadékot nagy áramlási sebességgel a felülettel tangenciálisan áramoltatjuk, miközben a membrán előtt és mögött nyomáskülönbséget létesítünk.

A hajtóerő hatására a folyadékfázis egy része átáramlik a membránon, míg a főáram a membrán felületén fennakadt molekulákat magával sodorja, minek következtében nem képződik szűrőlepény. Így az eljárást folyamatos üzemben is végezhetjük, tekintve, hogy a membrán felülete mindvégig tiszta marad, miközben az elegy retentátum részének recirkuláltatása folytán a sűrítmény koncentráltabbá válik.

2.2.3. A membránszűrés jellemző mutatói

Szűrés esetén a kísérleti eredmények értékelésének, valamint a membrántechnikai folyamat tervezésének megkönnyítésére a következő alapfogalmak bevezetését tekinthetjük indokoltnak.

a. Szűrletfluxus:

A szűrletfluxus az egységnyi membránfelületen egységnyi idő alatt átjutott permeátum. Szakaszos üzemmódban végzett töményítésnél a bizonyos idő alatt lefolyt szűrlet mennyisége. Az eltelt idő, a lefolyt szűrlet térfogata és a membrán aktív felületének ismeretében kiszámítható a szűrletfluxus $L/m^2 \cdot h$ vagy m/s mértékegységben az alábbi képlet szerint:

$$J = \frac{V_P}{A \cdot \tau} \quad (1)$$

ahol J – a permeátum teljes fluxusa $(L/m^2 \cdot h)$ vagy (m/s)
 V_P – a permeátum teljes térfogata (L) vagy (m^3)
 τ – szűrési idő (h) vagy (s)
 A – a membrán aktív felülete (m^2)

b. Membránvisszatartás

Mivel a membrán a különböző anyagokat különbözőképpen tartja vissza, így adott membrán esetén másféle anyagokra más-más retenciót állapíthatunk meg.

$$R_K = \left(1 - \frac{C_P}{C_R} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

ahol R_K – a membrán visszatartása (%)
 C_R – a retentátum koncentrációja
 C_P – a permeátum koncentrációja

c. Sűrítési arány

Szakaszos szűrés esetén az eljárást sűrítési aránnyal jellemezhetjük. A sűrítési arány megmutatja, hogy a folyamat során a betáplált elegy kiindulási térfogatához képest mennyire sűrítettük be a retentátumot (sűrítményt).

$$f = \frac{V_F}{V_R} \quad (3)$$

ahol f – sűrítési arány
 V_R – a retentátum térfogata (m^3) vagy (L)
 V_F – a betáplált elegy térfogata (m^3) vagy (L)

Ha a membránszűrési folyamatra olyan komponensmérleget írunk fel, amelyben a membrán által visszatartott komponens szerepel:

$$V_F \cdot c_F = V_P \cdot c_P + V_R \cdot c_R \quad (4)$$

akkor az összefüggést a következőképpen alakíthatjuk át:

$$\frac{V_F}{V_R} \cdot c_F = \frac{V_F}{V_R} \cdot c_P - \frac{V_R}{V_R} \cdot c_P + \frac{V_R}{V_R} \cdot c_R \quad (5)$$

f-et behelyettesítve és az összefüggést rendezve:

$$f = \frac{c_R - c_P}{c_F - c_P} \quad (6)$$

ahol V_P – a permeátum térfogata (m^3)
 C_F – a betáplált elegy koncentrációja

a sűrítési arányt a rendszer visszatartott komponensének koncentrációviszonya alapján kaphatjuk meg.

d. Kihozatal

A folyamat során permeátumként keletkező termék, valamint a szűrendő elegy térfogatának egymáshoz viszonyított arányát kihozatalként definiálhatjuk:

$$Y = \frac{V_P}{V_F} \cdot 100 \quad (7)$$

Y – kihozatal (%)

Amennyiben a folyamatra azon komponens mérlegét írjuk fel, amelyet a membrán visszatart, valamint a sűrítési aránynál tapasztalt módon járunk el, akkor a kihozatalt a visszatartott összetevő koncentrációviszonyával is jellemezni tudjuk:

$$Y = \frac{C_R - C_F}{C_R - C_P} \quad (8)$$

ahol C_F – a betáplált elegy koncentrációja
 C_R – a retentátum koncentrációja
 C_P – a permeátum koncentrációja

a visszatartott komponens esetén.

A visszatartás és a kihozatal kapcsolatáról az anyagmérlegből levezethető összefüggést írhatjuk fel:

$$Y = 1 - \frac{1}{f} \quad (9)$$

2.2.4. Membránszeparációs műveletek matematikai modellezése

2.2.4.1. Membránszűrés modellezése

Keresztáramú membránszűrés esetén a membrán szűrletteljesítménye mind a szűrési idő, mind a szűrlettérfogat, mind a szűrendő oldat összetétele függvényében először gyorsan majd egyre kisebb mértékben csökken a membránszűrőn fokozatosan növekvő ellenállás következtében [TEKIC et al. 1996].

A keresztáramú ultra- és nanoszűrés esetén az oldószer a kisméretű molekulákkal együtt átdiffundál a membrán másik oldalára, míg a membrán a nagyméretű molekulákat visszatartja. Ekkor közvetlenül a membrán felületén kialakul egy gélréteg, amelyben a makromolekulák vagy részecskék koncentrációja növekszik, ezáltal növekszik az oldószer áthaladási sebességét csökkentő ellenállás és csökken a szűrletfluxus (ld. 4. ábra) [FONYÓ et al. 1998; NOBLE et al. 1995].

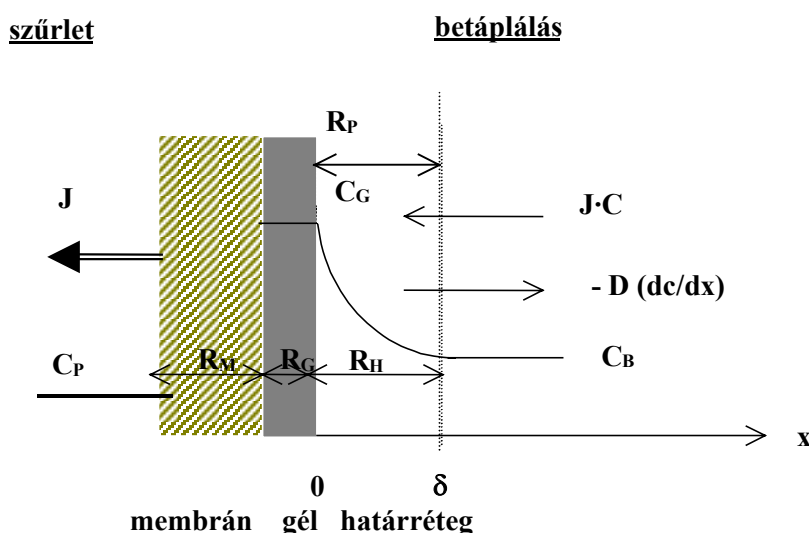
A keresztáramú szűrés során keletkező pórusedény, illetve az áramlási (hidrodinamikai) határréteg ellenállása lecsökkenti a membrán szűrletteljesítményét.

A membrán előtt áthaladó szűrendő oldat áramlási sebességének növekedése részben csökkenti a membrán felületén kialakuló gélréteg ellenállását, de az ismert elméletek szerint egy bizonyos nyomáson túl a szűrletteljesítményt a – gélréteg és az oldat tömegében lévő koncentrációkülönbség következtében – kialakult ellenáramú diffúzió szabályozza [WUCHERPFENING et al. 1989].

A membrán szűrletteljesítményének leírására a szakirodalomban több modellt állítottak fel az idő, a membránon áthaladó szűrlet térfogata és a szűrendő oldat összetétele függvényében [TEUBNER, 1997].

2.2.4.2. Az ellenállásmodell

Az ultra- és nanoszűrés folyamán a membrán (R_M) és a polarizációs réteg (R_P) ellenállásának hatására a szűrletfluxus csökken. Ahogy a 4. és 6. ábrán látható, a polarizációs réteg ellenállása a gélréteg (R_G) és a határréteg (R_H) ellenállásából tevődik össze, de mindkettőre jellemző, hogy függenek az áramlási viszonyoktól, a nyomáskülönbségtől, a hőmérséklettől és az oldat fizikai tulajdonságaitól.



4. ábra: Az ellenállásmodell ábrázolása

Tehát egy bizonyos állandó koncentrációnál állandó hőmérsékleten és recirkulációs áramlási sebességnél az ellenállások csak a nyomás függvényében változnak. A modell alapegyenlete a következő:

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{R'_M + R'_P} \quad (10)$$

$$R'_P = R'_G + R'_H \quad (11)$$

ahol ΔP_{TM} – transzmembrán nyomás (Pa)
 R'_M, R'_P, R'_G, R'_H – a membrán, a polarizációs réteg, a gélréteg
és a határréteg ellenállása (Pa·s/m)

Amennyiben a (10) összefüggésbe bevezetjük a szűrlet viszkozitását (η), akkor a membrán ellenállásának mértékegysége 1/m lesz és tovább nem függ a hőmérséklettől. Visszavezetve a klasszikus szűrési egyenletre, a mértékegysége és jelentése hasonló lesz a szűrőlepeny ellenállásához, valamint a szűrővászon ellenállásához.

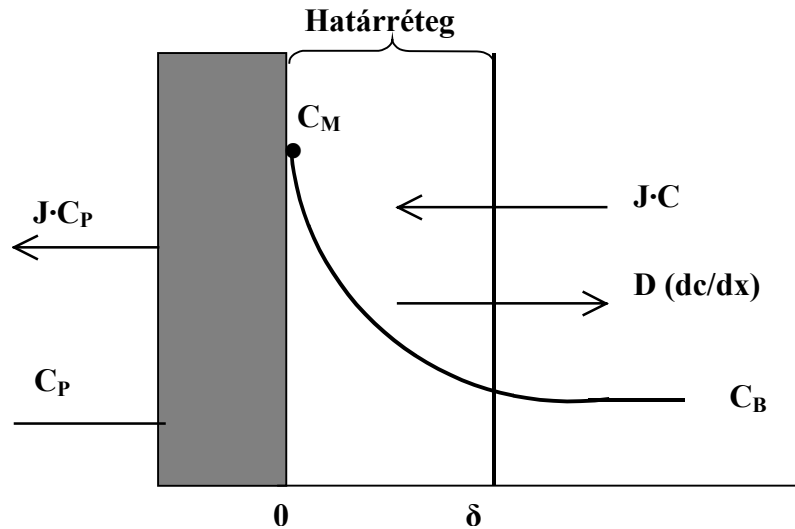
$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{\eta(R_M + R_P)} \quad (12)$$

ahol η – a szűrlet viszkozitása (Pa·s)

R_M, R_P (1/m)

2.2.4.3. Anyagátadási-modell

A keresztáramú szűrés folyamán az oldószer konvektív áramlása a membrán felé sodorja az oldatban szuszpendált részecskéket, és közülük a pórusméretnél kisebb komponenseket a membránon keresztül magával is viszi.



5. ábra: A keresztáramú szűrés ábrázolása

Mivel a szitahatás miatt a nagyobb részecskék nem képesek a membránon áthaladni, így a membrán felületén a nagyobb molekulák koncentrálnak. A koncentráció polarizáció folytán növekszik a permeátum áthaladási sebességét csökkentő ellenállás is. Viszont ezzel párhuzamosan – tekintve, hogy a membrán felületén képződött molekularétegben a koncentráció lényegesen nagyobb, mint a szűrő folyadék elegy főáramában – a koncentráció kiegyenlítődésként az oldószer áramával szemben ellentétes irányú molekuláris diffúzió indul.

Állandósult áramlási-, hőmérsékleti- és nyomásviszonyok esetén a két áramlás kiegyenlíti egymást.

$$J \cdot (c - c_p) + D \cdot \frac{dc}{dx} = 0 \quad (13)$$

A differenciálegyenletben, az integrálási határokat a megtett diffúziós úthossz (x) esetében a 0-tól δ -ig tartó határréteg vastagságra; míg a koncentrációnál (c) a szűrendő anyag főáramának koncentrációjára (c_B) és a membrán felületi koncentrációjára (c_M) vonatkoztathatjuk, ahol c_p a permeátum koncentrációja:

$$J \int_0^\delta dx = -D \int_{c_M}^{c_B} \frac{1}{c - c_p} \cdot dc \quad (14)$$

Integrálás és egyenletrendezés után a permeátum fluxusra a következő kifejezést kapjuk:

$$J = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \frac{c_M - c_p}{c_B - c_p} \quad (15)$$

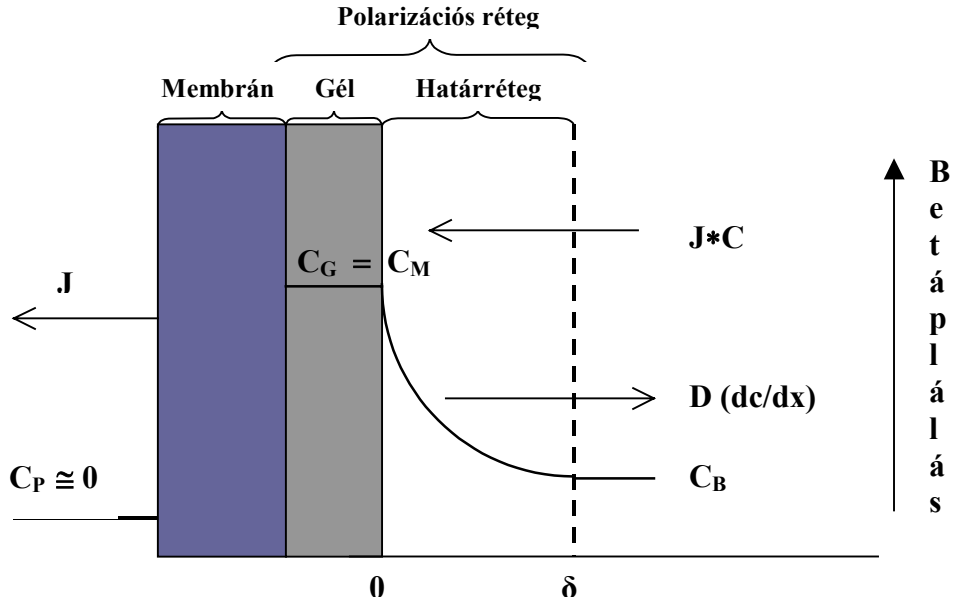
$$\text{ahol} \quad \frac{D}{\delta} = k \quad (16)$$

A nevezőben szereplő δ -t [m] mint az anyagátadási határréteg vastagságát, a D/δ értéket pedig mint anyagátadási együtthatót (k [m/s]) definiálhatjuk.

A folyamat során a membrán felületén összetorlódó molekulák növekvő mennyisége miatt a határréteg-koncentráció kialakulásáig nő a koncentráció-polarizáció mértéke (β'). A gélkoncentráció kialakulásáig így a membrán-felületi koncentrációjával a koncentráció-polarizáció a következőképpen jellemezhető:

$$\beta' = \frac{c_M - c_p}{c_B - c_p} = e^{\left[\frac{J}{k} \right]} \quad (17)$$

A hajtóerő növelésével az áthaladó szűrlet áramlási sebessége részben csökkenti a membrán felületi réteg ellenállását, egészen addig, amíg a felületi koncentráció érték el nem éri azt a határértéket, ahol már az oldott anyag membránon való kiüledéséről beszélhetünk. Az ekkor kialakuló ún. gélkoncentráció (C_G) (6. ábra) a kiüledett makromolekulákra jellemző konstans, így a hajtóerőtől függetlenné és a folyamatban állandóvá válik. A transzmembrán-nyomás növelésével így a fluxus csak egy bizonyos értékig növelhető, mivel a gélréteg és az oldat főtömegének koncentrációkülönbsége folytán a kialakult ellenáramú diffúzió kontrollálja azt. Tekintettel arra, hogy általában $C_G \gg C_p$, így C_p nullának tekinthető.



6. ábra: A keresztáramú szűrés kialakult gélkonzentrációval

Egyenletrendezés után a szűrletteljesítményre megkapjuk az összefüggések végső alakját:

$$J = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \frac{c_G}{c_B} \quad (18)$$

$$J = k \cdot \ln \frac{c_G}{c_B} \quad (19)$$

$$\beta' = \frac{c_G}{c_B} = e^{\frac{J}{k}} \quad (20)$$

Mivel itt a β' mértékegység nélküli arányszám a gélréteg és a főáram koncentrációviszonyát fejezi ki, így definiálható koncentráció-polarizációként.

Abban az esetben, ha a betáplált elegy főárama állandó koncentrációval jellemezhető, akkor a modell koncentrációhányadosa is állandóvá válik, minek következtében a szűrletteljesítményt alapvetően az áramlási viszonyoktól függő anyagátadási együttható fogja döntően befolyásolni. Ezért kiemelt fontossággal bírnak az oldat anyagi tulajdonságai, valamint a modul áramlási viszonyai. Mivel a szűrendő elegy fizikai tulajdonságainak változtatására állandó hőmérsékleten gyakorlatilag nem nyílik lehetőség, így a membránmodul geometriai tulajdonságainak jelentősége értékelődik fel.

Az anyagátadási együttható meghatározását a modul geometriai tulajdonságainak, valamint a betáplált elegy anyagi jellemzőinek ismeretében az áramlási viszonyok hidrodinamikai hasonlósági kritériumainak alapján végezhetjük el.

Turbulens és lamináris áramlásra érvényes a következő összefüggés:

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad (21)$$

ahol d_e – a modul jellemző mérete (m)
 D – a gléréteget képező molekula diffúziós együtthatója (m^2/s)
 Re – Reynolds-szám
 Sc – Schmidt-szám
 Sh – Sherwood-szám
 a, b, c – konstansok

2.2.4.4. Ozmózisnyomás-modell

Ozmózisnyomás keletkezik, ha két különböző koncentrációjú oldatot, vagy tiszta oldószert és oldatot olyan féligáteresztő membránnal választunk el egymástól, amely az oldószert átengedi, de az oldott anyagot visszatartja. Az oszmózisnyomás (π) függését a koncentrációtól és a hőmérséklettől a van't Hoff törvény írja le [MULDER 1997]:

$$\pi = c \cdot R \cdot T \quad (22)$$

ahol c – a betáplálás koncentrációja (mol/L)
 R – egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ kJ/(kmol K)}$)
 T – hőmérséklet (K)

A Van't Hoff törvény csak a nem disszociáló molekulák esetében alacsony koncentrációtartományban (pl. cukrok) írja le megfelelő pontossággal az oldat oszmózis nyomását. Magasabb koncentrációk esetében az eltérés számottevő [ZHONG et al. 1999, CHERYAN 1998], így az oszmózis-nyomás számítására a kísérleti adatok alapján kifejlesztett harmadfokú polinom sokkal jobb közelítést biztosít.

$$\pi = A_1 \cdot c + A_2 \cdot c^2 + A_3 \cdot c^3 \quad (23)$$

Az oszmózisnyomás-különbség ($\Delta\pi$) a membrán két oldalán kialakuló koncentrációk különbségétől függ. Elméletileg csak az oldószert jut át az RO membrán pórusain, és ezáltal a permeátum koncentrációja elhanyagolható. Az oszmózisnyomás-különbség így szintén kifejezhető a van't Hoff képlettel. Mivel sóoldattal dolgoztam a disszociációt is figyelembe véve:

$$\Delta\pi = \alpha \cdot \nu \cdot c_R \cdot R \cdot T \quad (24)$$

ahol α – disszociációs állandó, $\alpha = 1$
 ν – disszociációs szám, NaCl esetében $\nu = 2$
 c_R – a retentátum koncentrációja (mol/L)
 R – egyetemes gázállandó ($8,314 \text{ kJ/(kmol K)}$)
 T – hőmérséklet (K)

Az oszmózisnyomás-különbség a koncentráció függvényében jól leírható a teljes folyamatra a Rautenbach-féle exponenciális egyenlettel [RAUTENBACH 1997, TUNG-WEN et al 1998]:

$$\Delta\pi = a \cdot c_R^n \quad (25)$$

ahol a – állandó
 n – exponenciális kitevő

2.2.4.4.1. Az új H-R modell

A van't Hoff (47) és Rautenbach modellt (48) kombinálva a retentátum-koncentráció (c_R) és a hőmérséklet (T) hatását együttesen fejezhetjük ki a következő egyenlet szerint, amit H-R modellnek neveztem:

$$\Delta\pi = b \cdot c_R^n \cdot T \quad (26)$$

ahol b és n – állandók

2.2.4.4.2. A permeátum fluxusa ozmózisnyomás esetén

A permeátum fluxusa (J) a membrán ellenállással (R_M) ohmikus típusú modellel írható le. Ha a transzmembrán nyomás-különbség (Δp_{TM}) mellett ozmotikus nyomás-különbséggel is kell számolnunk, a fluxus modellje:

$$J = \frac{1}{R_M} \cdot (\Delta p_{TM} - \Delta\pi) \quad (27)$$

ahol $\Delta\pi$ – ozmózisnyomás-különbség a membrán két oldala között (Pa)

Δp_{TM} – transzmembrán nyomáskülönbség (Pa)

J – szűrletfluxus (m/s)

R_M – a membrán ellenállása (Pa·s/m), ahol R_M függ a hőmérséklettől

A tiszta víz fluxusát (J_w) mérve ozmotikus nyomás-különbség nem lép fel:

$$J_w = \frac{\Delta p_{TM}}{R_M} \quad (28)$$

ezzel a membránellenállás (R_M) számolható, és ebből a definícióból következően R_M a hőmérséklet függvénye.

Az (27) és (28) egyenlet figyelembevételével az ozmózis nyomás-különbség mérhető és számolható:

$$\Delta\pi = (J_w - J) \cdot R_M \quad (29)$$

ahol J_w – tiszta víz fluxusa (m/s)

A (27) egyenletbe a H-R modellt (26. egyenlet) behelyettesítve:

$$J = J_w - \frac{b \cdot c_R^n \cdot T}{R_M} \quad (30)$$

2.2.5. Pervaporáció

2.2.5.1. A pervaporáció elve

A folyadékelegyek nem porózus polimer membránon szétválaszthatók parciális párologtatással. Az eljárást pervaporációnak nevezzük, mivel az áthatoló komponens halmazállapota változik, folyadékként kerül a membránra és a vákuumnyomás hatására az áthatoló komponensek gőz formájában deszorbeálódnak a membrán permeátumoldalán [HUANG, 1991].

A pervaporáció az utóbbi tíz évben a legdinamikusabban fejlődő szétválasztó membrán-szeparációs művelet. Gyógyszeripari, vegyipari és élelmiszeripari alkalmazása elsősorban azért bővül, mert nagy a szeparációs hatékonysága és lényegesen gazdaságosabb a hagyományos szétválasztó műveleteknél (desztilláció, rektifikálás) [OLSSON et al. 2001; MAACHI et al. 2001].

A pervaporáció esetében a komponens gőznyomáskülönbsége - a membrán elülső és hátsó oldala között - a valódi hajtóerő [SCOTT 1995], amely erősen lecsökken, amikor a permeátum lekondenzál a membrán hátoldalán vagy az aktív polimer rétegen. A kilépő oldalon alkalmazott vákuum a permeátumot harmatpontja alatt tartja [SANDER et al. 1988]. A pervaporációs membrán nem porózus membrán és az anyagától függően lehet hidrofil vagy organofil [URKIAGA et al. 2002]. Az előbbin a vízmolekulák diffundálnak át gyorsabban, az utóbbinál a szerves oldószer molekulái, függetlenül a komponensek közötti relatív illékonyságtól.

A pervaporációt főként olyan azeotróp elegyek szétválasztásánál alkalmazzák gazdaságosan, ahol folyadékelegyből kismennyiségű nemkívánatos komponenst kell eltávolítani. Az azeotróp pont egyszerűen adalékanyag nélkül átléphető, és a szétválasztás energiaszükséglete a rektifikáláshoz viszonyítva felére csökken [HUANG 1991].

2.2.5.2. A pervaporációs eljárás előnyei

A pervaporáció a következő szétválasztási célokra alkalmazható gazdaságosan [ESCOUDIER et al 1988; BÉLAFI et al. 1995], és a következő előnyökkel bír:

- azeotróp elegyek szétválasztása adalékanyag nélkül,
- kis víztartalmú szerves oldószeres víztelenítése,
- kis szervesanyag-tartalmú víz oldószermentesítése,
- nagyon közeli forrponthú, kis relatív illékonyságú szerves oldószeres szétválasztása,
- anyagkímélő: "forrponthú alatti hőmérsékleten megy végbe; hideg művelet",
- energiatakarékos művelet, kb. ötszörös energia-megtakarítást jelent a hagyományos azeotróp-desztillációval szemben,
- környezetbarát művelet, nem igényli idegen szerves vegyület alkalmazását segédanyagként,
- nagytisztaságú termék állítható elő egy lépésben.

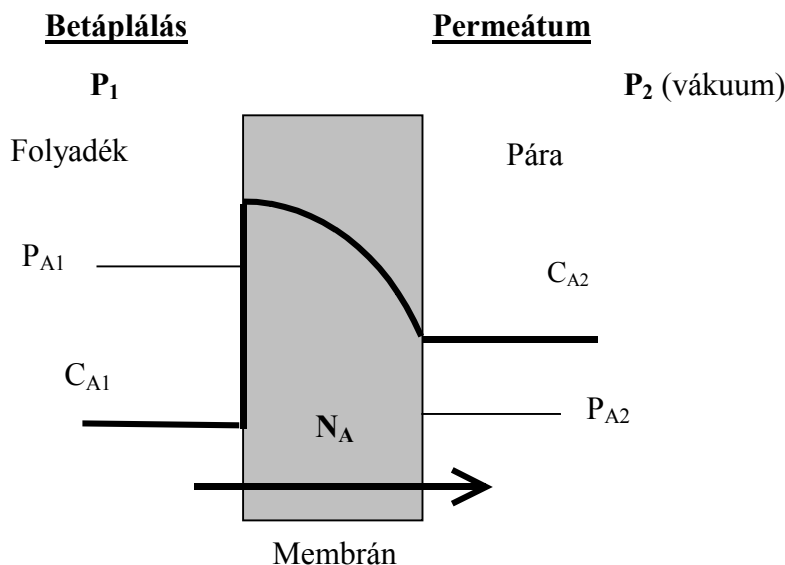
2.2.5.3. A pervaporáció mechanizmusa

A pervaporáció esetén a membrán a folyadékeleggyel, gőzpermeációnál az elegy gőzével érintkezik. A permeátum áthaladása a nem-porózus homogén membránrétegen keresztül négy egymást követő lépésben történik [SCOTT 1995; APTEL et al. 1976; KARLSSON et al. 1993]:

1. Az átlépő komponensek a betáplált elegyből a membrán felé haladnak és adszorbeálódnak a membrán felületén.
2. A komponensek megoszlanak a betáplált elegy és a membrán között, létrejön a megoszlási egyensúly.
3. A komponensek átdiffundálnak a membránrétegen (diffúzió).
4. A komponensek deszorbeálódnak gőz formájában a membrán permeátum-oldalán.

A molekulák áthatolása a nem-porózus membránon diffúzióval megy végbe, tehát a pervaporáció sebességét a diffúzió sebessége határozza meg. A pervaporáció általános modellje a 7. ábrán látható. A pervaporációs membrán szelektivitásának hatására a betáplált folyadékeleggyben levő „A” komponens diffúzióval jut át a membrán másik oldalára, az „A” komponens diffúziós sebessége többszöröse a többi komponensének. A pervaporációs membránban a diffúziós-állandó értéke nagymértékben függ az áthatoló komponens koncentrációjától, amely a diffúzió irányában erőteljesen változik.

Az áthatoló komponens parciális nyomása a permeátum oldalán lényegesen kisebb a betáplálás-oldali értékéhez viszonyítva, azonban a vákuum alkalmazásával az áthatoló komponens móltörtje a permeátumban 1-hez közeli érték is lehet.



7. ábra: A pervaporáció általános modellje

2.2.5.4. A pervaporáció megvalósítása

A pervaporáció teljesítménye a membrán anyagának kiválasztásától és a modul felépítésétől valamint az üzemeltetés módjától függ.

a. Membránok

A pervaporációt a membránok kémiai tulajdonságai és fizikai felépítésük, valamint az eltávolítandó szerves anyagok kémiai jellemzői együttesen irányítják. A polimereket általában két csoportra szokás osztani, a „merev” (glassy) és a rugalmas (elasztomer) polimerekre. A megkülönböztetés a polimer szobahőmérsékleten jellemző állapotán alapszik. Azokat a polimereket, amelyeknek üvegesedési hőmérséklete (temperature of glass transition) szobahőmérséklet alá esik, rugalmas polimereknek nevezzük; míg azokat, amelyeknek a szobahőmérsékletnél magasabb, merev polimereknek nevezzük. A merev polimereknek három további osztálya van, ezek a kristályos, félkristályos és az amorf polimerek. A polimer kristályosságának mértéke a polimer számos tulajdonságára hatással van, úgymint a rugalmasságra, az oldékonyságra és a diffúzívitásra. A merev polimereket rendszerint a dehidrációs eljárásokhoz használják, míg az elasztomereket a szerves anyag – víz szétválasztásra. Az első, kereskedelmi forgalomba került, dehidrációra használt membrán a GFT (Gesellschaft für Trenntechnik, német cég) fejlesztése volt [BRUSCHKE et al. 1983]. Ez egy összetett membrán, amelyben a mezoporózus poliakrilnitril (PAN) vázat vékony, tömör keresztkötésű polivinilalkohol (PVA) réteggel borítanak.

Az elasztomer membránok a C-C, Si-C vagy C-O fő lánckötéseikkel nagyon rugalmasak, és nem tartalmaznak poláris csoportokat vagy hosszú oldalláncokat. Ezek a tulajdonságok hidrofób sajátosságot és kedvező szerves-anyag abszorpciót kölcsönöznek nekik [KOOPS et al. 1991; FAVRE et al. 1994]. Ezekben a polimerekben nincsenek erős intermolekuláris erők, például hidrogénhidak vagy dipól-dipól kölcsönhatások, ezáltal rugalmasak. Ez a rugalmasság viszonylag magas áteresztőképességgel ruházza fel a polimert a szerves anyagokkal szemben, ami a szerves vegyületek hatékonyabb szétválasztásában mutatkozik meg.

A legszélesebb körben használt elasztomerek a szilikon gumik, és egyes összetett polimerek, mint a poli-dimetil-sziloxán, vagy PDMS. Két különböző, papírvékonyágú, szilikon alapú membrán található kereskedelmi forgalomban [NÉEL, 1992]. A szabványos membránt úgy készítik, hogy folyadékként funkcionáló oligo-dimetil-sziloxánt ráhelyeznek porózus poli-akrilonitril filmre, majd az egészet elektronsugárral kezelik. Az egyik változat nagyobb szelektivitását és kisebb áteresztőképességét a szilikon rétegben elhelyezett zeolit típusú töltőanyaggal, például szilikalittal érik el [DOTREMONT et al. 1995]. Más kereskedelmi forgalomban található, összetett membránokat sziloxán monomerek plazma polimerizációjával, illetve a hártyaszerű vagy üreges cső membránok felületére merítéssel felvitt polimer fedőréteggel készítik [ZHANG et al. 1995].

A szétválasztási tényező úgy határozható meg, hogy elosztjuk a szerves összetevő áteresztőképességét a víz azonos körülmények között érvényesülő áteresztőképességével. LOSIN et al. [1993] néhány jellemző szétválasztási tényezője látható a 8. táblázatban. Nagy szétválasztási tényezőt sikerült elérni azoknál az oldószereknél, amelyek nem elegyíthetők vízzel, és magas az aktivitásuk a híg, vizes oldatokban.

8. táblázat: Pervaporációnál használt tipikus szétválasztási tényezők szerves anyagok vízből való eltávolítása esetén

Szétválasztási tényező	Szerves vegyületek
100 +	Benzol, toluol, etilbenzol, xilén, triklór-etén, kloroform, vinil, klóríd, diklór-etilén, etilén-klorid, perklórfluoridszén, hexán
10	Etil-acetát, propanol, butanol, aceton, anilin, amil alkohol
5	Metanol, etanol, fenol, acetaldehid
10	Ecetsav, etilenglikol

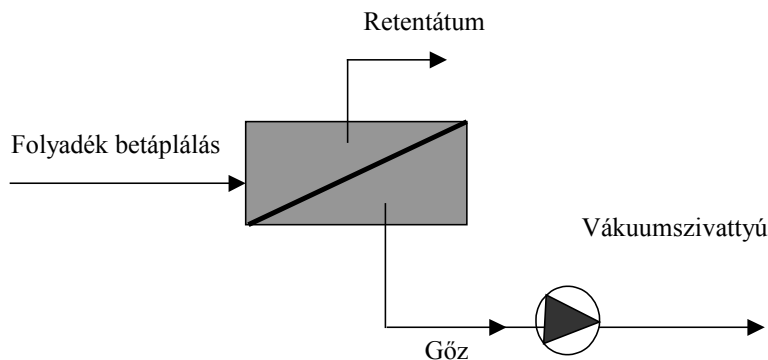
Forrás: LOSIN et al. 1993

b. Modulok

Az első kereskedelmi forgalomba került, dehidrációra vagy szerves anyagok szétválasztására szolgáló modult a GFT fejlesztette ki. Ez a lemez–keret modul rozsdamentes acél lemezek és távtartók felhasználásával készül. A tömítések különleges minőségű polimerekből, poli-tetrafluor-etilénből (PTFE) vagy rugalmas grafitből készülnek, az alkalmazástól függően. Akár 50 m² membrán is elférhet egyetlen modulban. Más alkalmazások esetében megpróbálták a költségeket csökkenteni. A lemez–keret modulok olcsó változatait fejlesztették ki műanyag alkatrészek használatával, ilyen például a GKSS „GS modul” a szerves gőzök gőzáramból történő szeparálására [PEINEMANN et al. 1994]. Spiráltekercs modulokat is használnak ma már a szennyvíz kezeléséhez [GFT cég és Membrane Technology & Research (MTR)]. Kifejlesztettek emellett kapilláris modulokat is, melyek egyikében a kapillárison belül, míg a másikon azon kívül folyik a szétválasztandó anyag.

c. A pervaporációs rendszer felépítésének változatai

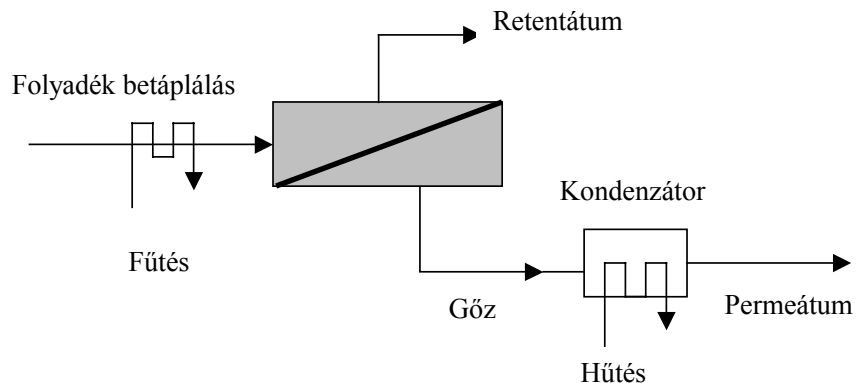
A membrán két oldalán jelentkező gőznyomáskülönbséget többféle módon létre lehet hozni, így vezetett vagy indukált vákuummal, vagy folyadékáram segítségével, ahogy azt a 8. a – e. ábra mutatja.



8.a. ábra: Vákuum-pervaporáció

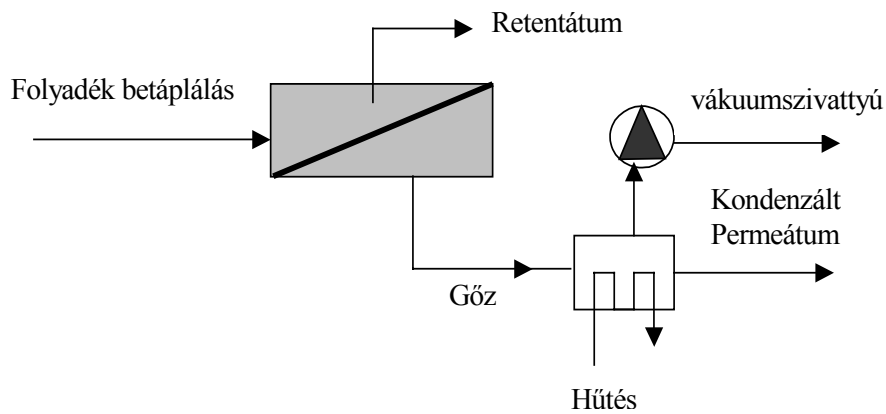
Az elméletileg legegyszerűbb módszer mechanikus vákuumszivattyú segítségével hozza létre az alacsony gőznyomást a szűrlet oldalán (*vákuum-pervaporáció*), ahogy azt a 8.a. ábra mutatja. A membránon átdiffundáló gőzöket a permeátum oldalról vákuumszivattyúval szívjuk el, és egy hűtőcsapda segítségével kondenzáljuk. A vákuum előnye az, hogy a membránon áthatoló gőzök nem kondenzálnak se a membrán másik oldalán, se a membrán szelektív vagy támasztó rétegén, amely jelentősen csökkentené a pervaporáció hajtóerejét. Ipari méretekben azonban ez az összeállítás nem praktikus, mivel nagyon nagy méretű vákuumpumpa kell hozzá.

A gőznyomás-különbséget elérhetjük hőmérséklet-különbséggel is, ahogy az a 8.b. ábrán látható. APTEL et al. [1976] *termopervaporáció* néven mutatták be a módszert, hogy hangsúlyozzák a tényt, miszerint a rendszerbe befektetett energia végül tisztán hőenergiává alakul. Fűtőtestre van szükség a tápoldat hőmérsékletének növeléséhez, hogy elősegítsük a párolgást. A membrán szűrlet felőli oldalán a gőzt hűtő segítségével kondenzáljuk, a kondenzáció pedig vákuumot hoz létre, ami elősegíti a membránon keresztül történő áramlást.

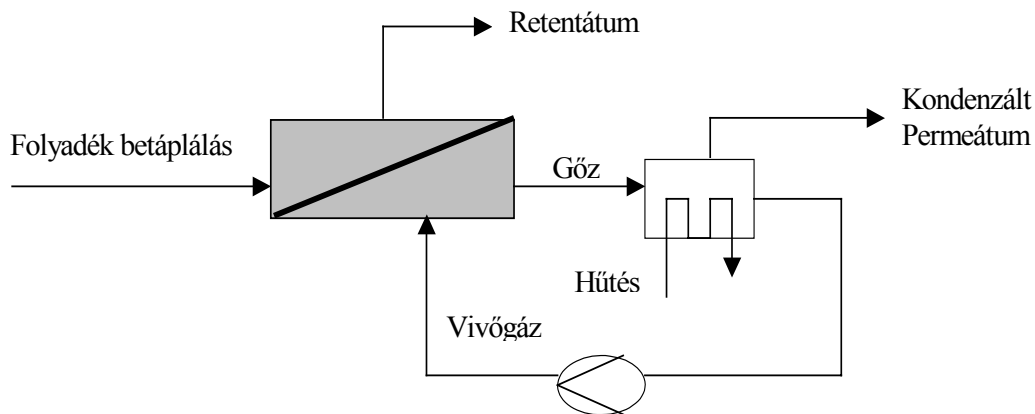


8.b. ábra: Termopervaporáció

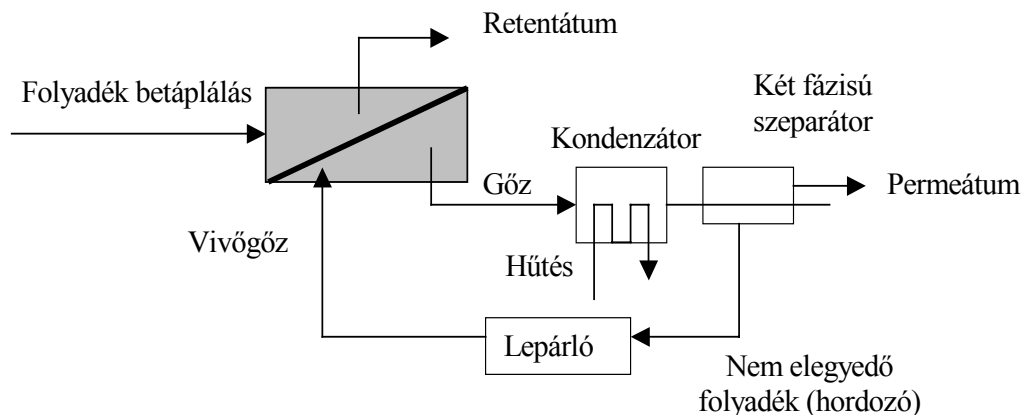
A legtöbb, kereskedelemben használt egység, a 8.c. ábrán bemutatott összeállítást alkalmazza, ahol a nem kondenzálható gázokat folyamatosan eltávolítja a vákuumszivattyú. A gőznyomáskülönbség vákuum nélkül is fenntartható, ha a szűrlet felőli oldalon inert szállítógázt (hordozó) áramoltatunk, ahogy az a 8.d. ábrán látható (*vivőgázos pervaporáció*). A pervaporációs cella permeátum oldali részében inert gázt (levegő, vízgőz, nitrogén) cirkuláltatunk, ezzel történik az áthatoló gőzök eltávolítása a membrán kilépő oldaláról. A folyamatos zárt rendszerben az alkalmazott vivőgáz frissítésére leggyakrabban a permeátumot hűtőcsapdában kondenzáljuk és eltávolítjuk a vivőgázból. Ez az összeállítás azonban nagyban hasonlít a kigőzöléshez, és ugyanazok a hátrányai. A szívóerő – kiváltképp a félig illó szerves anyagok esetében – csökkenhet, és az eljárás gazdaságossága is kérdéses [FLEMING et al.1992].



8.c. ábra: Vákuum pervaporáció hűtőcsapdával



8.d. ábra: Vivőgázos pervaporáció



8.e. ábra: Vivőgőzös pervaporáció

Az inert szállítógáz helyett kondenzálható gőz használható, ahogy a 8.e. ábra mutatja. A gáz a szűrletet a pervaporációs modulból a kondenzátorba sodorja, ahol nem elegyedő folyadékká alakulnak, majd a szűrletet egy több fázisú szeparátor választja el a szállítóanyagtól. Ez a megközelítés sem került kereskedelmi forgalomba, mivel a szívóerő itt is alacsony, ill. a visszanyerő rendszer drága és bonyolult.

2.2.5.5. Pervaporációs membránok jellemzői

A membrántechnikában központi kérdés, hogy az alkalmazni kívánt membrán milyen tulajdonságokkal rendelkezik. A jellemző membránmutatók tükrében történhet meg ui. a kísérleti eljárás adaptációja üzemi méretekre, ill. a folyamat üzemi szintű tervezése.

Szűrőmembránok esetén viszonylag könnyen determinálhatók a legalapvetőbb membránmutatók, amelyek elsősorban a pórusméretre ill. az ún. vágási értékre, valamint a visszatartásra összpontosulnak.

A pervaporációs membránoknál az anyagátvitel összetettsége ill. a korábban már említett matematikai modellezéssel történő megközelítés miatt némely esetben a membrán-karakterisztika definiálása nehézségekbe ütközik.

Mindezek tudatában a pervaporáció hatékonyságának leírására a következő paraméterek alkalmasak:

1. permeátum-fluxus
2. szelektivitás
3. szeparációs tényező
4. szeparációs index
5. aktiválási energia

A permeátum fluxus: A mérés folyamán a permeátum fluxusát a következő összefüggés alapján határoztam meg:

$$J = \frac{m}{A \cdot \tau} \quad (31)$$

ahol J - permeátum fluxusa $(\text{kg}/\text{m}^2\text{h})$
 m - adott idő alatt átfolyt permeátum (kg)
 A - vizsgált membrán aktív felülete (m^2)
 τ - az eltelt idő (h)

A membrán szelektivitása: A membrán szelektivitása lényegében az áthatoló (vagy gyorsabban áthatoló) komponens dúsulását jelenti a permeátumban. A szeparációs tényező valójában a membrán egy komponensre vonatkoztatott szeparációs hatásfoka:

$$\beta = \frac{C'}{C} \quad (32)$$

ahol β – membrán szelektivitása C – betáplált elegy vizsgált komponens koncentrációja $(\text{tömeg \%})$
 C' – a permeátumban vizsgált komponens koncentrációja $(\text{tömeg \%})$

A szeparációs vagy szétválasztási tényező: A szeparációs tényező egy mértékegység nélküli arányszám, mely megadja, hogy a membrán a két komponenst (pl. alkohol-víz) milyen hatékonysággal képes szétválasztani:

$$\alpha = \frac{C(1 - C')}{C'(1 - C)} \quad (33)$$

ahol α - szeparációs vagy szétválasztási tényező

Pervaporációs szeparációs index (PSI): A pervaporációs membránok szeparációs képességét a permeátum fluxusa és a szeparációs tényező határozza meg. A pervaporációs szeparációs index (PSI) összekapcsolja ezt a membrán jóságára jellemző két paramétert:

$$PSI = J \cdot \alpha \quad (34)$$

ahol J - permeátum fluxusa ($\text{kg/m}^2\text{h}$)
 α - szeparációs tényező

Aktiválási energia: A pervaporáció során az anyagátadás az aktivációs energiától függ. A hőmérséklet hatása a permeátum fluxusára az aktiválási energiával jellemezhető az Arrhenius-féle

összefüggés szerint:

$$J = J_0 \cdot e^{\frac{-E_0}{R \cdot T}} \quad (35)$$

ahol E_0 – a membrán aktiválási energiája (kJ/mol)
 R – egyetemes gázállandó, $8,314 \text{ kJ/(kmol} \cdot \text{K)}$
 T – a pervaporáció hőmérséklete (K)
 J_0 – elő-exponenciális faktor

2.2.5.6. Pervaporáció matematikai modellezése

A keresztáramú membránszűrés esetén a membrán szűrletteljesítménye, a szűrési idő, és a szűrletterfogat a szűrendő oldat függvényében először gyorsan, majd egyre lassabban csökkenő tendenciát mutat a membránszűrőn fokozatosan növekvő ellenállás miatt [TEKIC 1996]. A jelenség leírására használt matematikai modell a „soros ellenállás modell”, amely a pervaporáció esetében is alkalmazható. A modell lényege, hogy az anyagátadás teljes ellenállását a határréteg ellenállásának és a membrán ellenállásának összege adja. Számos kutató használja a soros ellenállás modellt, hogy tanulmányozza a pervaporációs határréteg ellenállását. Egyszerűségénél fogva e modellt alkalmazzák pl. az ipari hulladékvíz-kezelő rendszerek tervezésénél. A határréteg ellenállását a koncentráció-gradiens okozza, amely a szeparáció végrehajtásával alakul ki ebben a rétegben. Ezt a jelenséget koncentráció-polarizációnak nevezzük [WIJMANS et al. 1995].

Elmélet:

A membrán anyagátadási folyamatainak leírására mind a koncentráció, mind a parciális gőznyomások alkalmasak. Pervaporáció esetén a parciális gőznyomás, mint hajtóerő jobban jellemzi a műveletet [WIJMANS et al. 1995 és JIL et al. 1997].

A fluxus a következőképpen írható le [OLIVEIRA et al. 2002]:

$$J_i = Q_{ov,i} \cdot A \cdot (p_{L,i} - p_{G,i}) = K_{ov,i} \cdot A \cdot (C_{L,i} - C_{G,i}) \quad (36)$$

ahol J_i – az (i) komponens mólárama a membránon keresztül (mol/s)
 $Q_{ov,i}$ – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett az (i) komponensnek az anyagátbocsátási együtthatója ($(\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} (\text{Pa})))$)
 A – membrán felülete (m^2)
 $p_{L,i}$, $p_{G,i}$ – az (i) komponens parciális gőznyomása a folyadék oldalon illetve a permeátum (vagy gőz) oldalon (Pa)
 $K_{ov,i}$ – az (i) komponens anyagátbocsátási együtthatója koncentráció hajtóerő mellett ($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{s} (\text{mol}/\text{m}^3))$)
 $C_{L,i}$ – az (i) komponens moláris koncentrációja a folyadék fázisban (mol/m^3)
 $C_{G,i}$ – az (i) komponens moláris koncentrációja a gőz, illetve permeátum fázisban (mol/m^3)

Az (i) komponens parciális gőznyomása a folyadék oldalon:

$$p_{L,i} = \frac{C_{L,i} \cdot \gamma_i \cdot P_i^0}{\rho_L} \quad (37)$$

ahol γ_i – az (i) komponens folyadék oldali aktivitási együtthatója, amely Wilson egyenlet alapján számítható [REID et al 1985] (-)

P_i^0 – az (i) komponens telített gőznyomása [SHUZO 1976] (Pa)

ρ_L – a folyadék moláris sűrűsége (mol/m³)

Az (i) komponens parciális gőznyomása a gáz oldalon:

$$p_{G,i} = \frac{C_{G,i} \cdot P}{\rho_G} \quad (38)$$

ahol P – az elegy össznyomása a gőz- illetve a permeátum oldalon (Pa)

ρ_G – a gáz moláris sűrűsége (mol/m³)

A soros ellenállás modellt alkalmazva a permeátum oldali ellenállást elhanyagolva, felírható [JI 1994]:

$$\frac{1}{Q_{OV}} = \frac{1}{Q_{Mem}} + \frac{1}{Q_L} \quad (39)$$

ahol Q_L – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett a folyadék anyagátadási együtthatója ((mol/(m²Pas)))

Q_{OV} – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett az anyagátbocsátási együttható ((mol/(m²Pas)))

Q_{Mem} – a parciális gőznyomás hajtóereje mellett a membrán anyagátadási együtthatója ((mol/(m²Pas)))

A parciális gőznyomás hajtóereje mellett az anyagátbocsátási együttható: a (36) egyenlet segítségével a mért fluxusokból számítható:

$$Q_{OV} = \frac{J_i}{A \cdot (p_{L,i} - p_{G,i})} \quad (40)$$

A parciális gőznyomás hajtóereje mellett a folyadék anyagátadási együtthatója

$$Q_L = \frac{\rho_L}{\gamma_i \cdot P_i^0} \cdot k_L \quad (41)$$

ahol Q_L – parciális gőznyomás hajtóereje mellett a folyadék anyagátadási együtthatója ((mol/(m²Pas)))

k_L – a folyadék anyagátadási együtthatója, ha a koncentráció-különbség a hajtóerő [REID et al 1985] (m/s)

Turbulens áramlás esetén:

$$Sh = 0,026 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33} \quad (42)$$

$$k_L = \frac{D_{AB} \cdot (0,026 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc^{0,33})}{d_e} \quad (43)$$

ahol D_{AB} – az (A) komponens diffuzivitása a B oldószerben (m^2/s) [CHERYAN 1998]
 Re – Reynolds-szám
 Sc – Schmidt-szám
 d_e – a membrán modul jellemző átmérője (m)

A diffúziós tényező a Wilke-Chang egyenletből számítható:

$$D_{AB} = \frac{(117,3 \cdot 10^{-18}) \cdot (\Phi \cdot M)^{0,3} \cdot T}{\eta_L \cdot V_A^{0,6}} \quad (44)$$

ahol ϕ – az oldószer asszociációs állandója [GMEHLING 1977,1981] (-)
 M – az oldószer molekula-tömege (kg/kmol)
 T – hőmérséklet (K)
 η_L – az oldat dinamikai viszkozitása (Pas)
 V_A – az oldat moláris térfogata normál forrásponton ($m^3/kmol$)

Schmidt-szám: $Sc = \frac{\eta_L}{\rho_L \cdot D_{AB}} \quad (45)$

Reynolds-szám: $Re = \frac{d_e \cdot v_L \cdot \rho'_L}{\eta_L} \quad (46)$

ahol v_L – a folyadék áramlási sebessége (m/s)
 ρ'_L – a folyadék sűrűsége (kg/m^3)

A parciális gőznyomás hajtóereje mellett a membrán ellenállása, a (37) egyenletből:

$$\frac{1}{Q_{Mem}} = \frac{1}{Q_{OV}} - \frac{1}{Q_L} \quad (47)$$

2.2.6. A membránszeparációs műveletek alkalmazása szennyvizek tisztításában

A membránalkalmazások területe és típusa gyorsan fejlődött az utolsó évtizedben a szennyvízkezelésben és vízellátásban. A vízkezelésben a membránműveleteket önállóan vagy más eljárásokkal kombinálva alkalmazzák. A sótalánítás területén a fordított ozmózis műveletek alkalmazása növekszik, különösen kis méretű üzemek esetén [ANDRY 2002]. Ha az előírtnál szigorúbb fertőtlenítési feltételeket alkalmazunk, akkor a membránműveletek különféle előnyökkel bírnak a hagyományos, vegyszereket alkalmazó eljárásokkal szemben, bár ezen műveletek kevésbé gazdaságosak [MALLEVIALLE et al. 1998].

A membránműveletek - alternatív szennyvízkezelési módként - lehetőséget adnak az eredeti anyagok visszanyerésére, továbbá ipari és házi szennyvizek innovatív kezelésére.

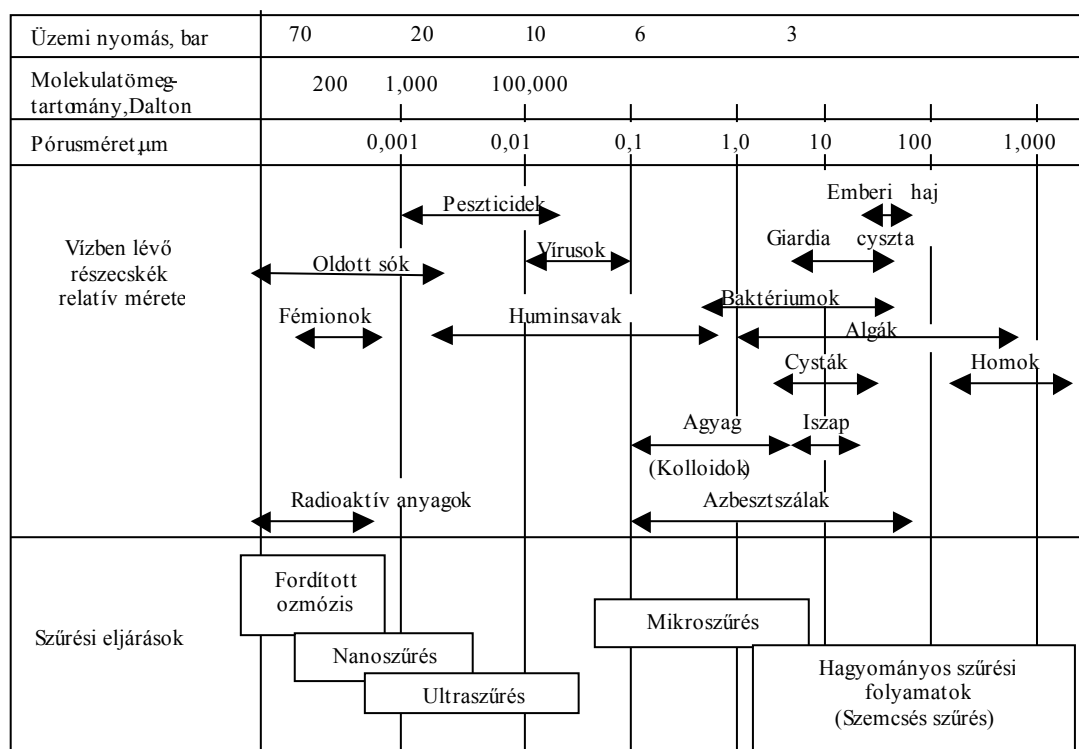
A membránműveleteket eredetileg festék előállítás, motorgyártás ill. huzalgyártás során használták, mivel az elfolyó vízből így visszanyerték az alapanyagot, hogy a keletkező szennyvízre vonatkozó határértékeknek megfeleljenek. A membrán-bioreaktorok (az iszapelválasztás általában mikroszűréssel megoldott) membránegységei új lehetőségeket nyújtanak a szennyvízkezelésben főleg olyan területeken, ahol a hagyományos módszerek a túlzott helyigény és kis hatékonyság miatt már nem alkalmazhatóak [MALLEVIALLE et al. 1998].

2.2.6.1. A membránszűrés alkalmazásának lehetőségei a szennyvíztisztításban

A szennyvíztisztítás területén a membránszűrési módszerek: mikroszűrés, ultraszűrés, nanoszűrés és fordított ozmózis alkalmazhatók. Ezen eljárások során túlnyomás alkalmazásával a finom részecskék, vagy akár az oldott anyagok is eltávolíthatók. A tisztítás során a vízben lévő szennyezőanyagok kiszűrődnek, és a berendezésből tömény sűrítmény (koncentrátum, retentátum) formában távoznak, míg a membránon átjutó víz (szűrlet, permeátum) a szennyező anyagoktól (ionok, baktériumok, szerves anyagok és szilárd részecskék) mentessé válik. A szeparáció létrejön, mivel a víz a membrán pórusaiban jóval nagyobb sebességgel halad, mint az oldott vagy a kiszűrendő anyagok [Öllös 1997]. Az alkalmazott membránszűrési eljárások a tisztítás célja szerint a 9. ábrán láthatók [JACANGELO et al. [1994], DEUTSCHMANN [1991]]. Az ábráról kitűnik, hogy a membrán-eljárások különböző módokon osztályozhatók. Az osztályozás alapját képező három paraméter a pórusméret (μm), a molekulatömeg (Dalton) és az üzemi nyomás (bar). Ahogy a pórusméret vagy molekulatömeg csökken, az alkalmazandó üzemi nyomás általában nő.

A PAC (poralakú aktívszén)+ ultraszűrés kombináció a szuszpendált anyagokat, szerves anyagokat, különböző mikroszennyező anyagokat (például peszticideket, oldószereket), íz- és szagvegyületeket tartalmazó felszíni vizek tisztítására alkalmazott. A levegőztetés+PAC+ultraszűrés tisztítási kombináció az íz-, és szagvegyületek eltávolítására alkalmas [ANSELME et al. 1992].

GHAYENI et al. [1999] a baktériumok mikroszűrő membránon való áthaladását vizsgálták szennyvíz esetében. A kezdeti baktérium koncentráció 10^3 és 10^5 sejt/ml volt. Méréseik alapján arra a megállapításra jutottak, hogy a $0.2 \mu\text{m}$ pórusméretű membrán esetén a permeátumban a tenyésztethető baktériumszám 0. A mikroszűrő membránokon történő baktérium áthaladásának lehetséges módjai, ha a membránpórusok mérete nagyobb vagy ultramikro baktérium van jelen a betáplálásnál, esetleg ha néhány baktérium deformált.



9. ábra: Membránszűrési eljárások összehasonlítása tisztítási szerepük alapján

CHERYAN et al. [1998] az olaj-víz emulziók membrántechnikai szétválasztását vizsgálva megállapították, hogy az olaj emulzió elválasztása membrántechnikával csak 190 m^3 -nél kisebb napi teljesítmény esetén ajánlható, ennél nagyobb átfolyási sebesség esetén gazdaságosabb a kémiai kezelést követő derítést és az iszap-víztelenítési technológiát kombinálva alkalmazni.

DEFRANCE et al. [1999] membrán bioreaktorral történő szennyvízkezelést vizsgálva kísérleteket végeztek állandó transzmembrán nyomás és állandó permeátum fluxus mellett. Megállapították, hogy a kritikus fluxus alatti konstans fluxussal elkerülhető a kezdeti stádiumában történő membrán eltömődés, és ez előnyösebb a membrán bioreaktor működésének szempontjából is.

PORTER [1998] vizsgálatokat végzett polivinil-alkohol és forró víz kinyerésére textilipari szennyvízből termikusan stabil membránok segítségével. Kísérleteit széncsőves illetve rozsdamentes acélcsőves membránokon, valamint polivinil-szulfon spiráltekercs membránokon végezte. Mindhárom membrán típust több évig sikeresen használták a polivinil-alkohol visszanyerésére.

STERN et al. [1998] vizsgálták egy szennyvízkezelést végző üzem által termelt biogáz CH_4 tartalmának dúsítását, szakaszos berendezés esetén. A kísérleteket két különböző nyomáson működő üreges-szálas (hollow-fiber) modullal végezték. A nyers biogáz előkezelést igényelt, hogy megakadályozzák a szerves szennyeződések kondenzációját, melyek hajlamosak feloldani az üreges-szálas membránt. Nagyüzemi membrán-szeparációs eljárással a 90 mol% CH_4 tartalom fölé dúsított biogáz elektromos áram termelésre, míg a 15 mol%-nál nagyobb CH_4 tartalmú permeátum áram melegítésre alkalmazható.

LIVINGSTON et al. [1998] kísérleteikkel igazolták, hogy a hidrofób extraktív membrán bioreaktor alkalmazható a szerves anyagokat tartalmazó ipari szennyvizek esetében. Mind a szennyvíz, mind pedig a biomédium film anyagátadási együtthatójának jelentős hatása van a teljes ellenállásra, míg a membrán ellenállása aránylag kevésbé járul hozzá a monoklór-benzol szilikon gumimembránra jellemző magas elválasztási együttható miatt.

SCHAFER et al. [2001] kutatást végeztek a szennyvíz integrált membrán rendszerrel (IMS) történő újrahasznosítására. A szennyvíz újrahasznosítása megbízható vízforrást jelent a vízben szegény területek számára.

A mikroszűrést vagy ultraszűrést követő fordított ozmózis elterjedt, mert segítségükkel megbízhatóan jó minőségű víz állítható elő víztározó újratöltésére, ipari használatra és öntözésre. Az újrahasznosított víz elháríthatja a szárazság vagy a megnövekedett ivóvízfogyasztásból adódó vízhiányt, még gyakrabban az ipart látja el jó, de nem ivóvíz minőségű vízzel. Az IMS-vel történő tisztítási folyamat költség-szempontról előnyösebb a sótalánítással szemben, mivel a legtöbb szennyvíznek alacsonyabb a szilárd anyag koncentrációja.

MAVROV et al. [2000] vizsgálták a vízfogyasztás és szennyvíz mennyiségének csökkentését az élelmiszeriparban. A víz csökkentés módja a membránokkal történő víz újrahasznosítás. 3 féle, kevésbé szennyezett szennyvizet vizsgáltak: tejtermelésből származó gőzkondenzátumot, hűtőzuhanyvizet, valamint a húsipari gyártásból és üvegmosó gépekből származó mosóvizet. Egy 1-2 m³/h kapacitású próbaüzemet állítottak fel, mely a következő lépcsőkből állt: 1) előkezelés; 2) főkezelés (első nanoszűrő egység); 3) utókezelés (második nanoszűrési vagy alacsony nyomású fordított ozmózis egység és UV vízfertőtlenítés). Mindhárom példában lehetőség volt gazdaságos vízkezelésre. A kezelt alacsony szennyezettségű hűtőzuhany, illetve üvegmosó gép vize iható minőségű volt, ezáltal újrahasználatra alkalmas. Kezelés után a gőzkondenzátum gőzkazánok utántöltővizeként használható fel.

DURHAM et al. [2001] vizsgálták a membrános előkezelést (sótalanítás) ipari- és kommunális szennyvíz újrahasznosításában. A membráneljárások közül a fordított ozmózist használják ilyen vizek, valamint tengervizek kezelésére. Az alkalmazások – különösen a szennyvíznél – behatároltak, mert a fordított ozmózis membrán érzékeny a dugulásra és az általánosan használt hagyományos előkezelési technológiai folyamat hatástalan. Bemutatták, hogyan képes a fordított ozmózisnál alkalmazott folyamatos mikroszűréses előkezelés csökkenteni a fordított ozmózis beruházási és működési költségeit, növelve azok hatékonyságát és lehetővé téve a megbízható működést.

BONNE et al. [2000] növény és rovarirtó szerek visszatartását vizsgálták a fordított ozmózis membrán elhasználódásával összefüggésben. A kísérlethez Toray SU710L és Fluid Systems 4821 ULP membránokat alkalmaztak. 9 m³/h betáplálási áramlásnál és 85% kihozatalnál. Arra a következtetésre jutottak, hogy a kezelés során a fordított ozmózis másodlagos, míg a biológiailag aktivált szén szűrés elsődleges gátként funkcionált a rovarirtókra. A Fluid System membrán visszatartása magasabb volt, mint a Toray membráné. 3 év működés után a Fluid System membrán rovarirtó visszatartásának terén nem volt megfigyelhető csökkenés.

KARABELAS et al. [2001] vizsgálták a különböző anyagok kinyerését membránszűrési-eljárással savas szennyvízből, mely trágyából származott. Céljuk volt megvizsgálni a technikai és gazdasági megvalósíthatóságát e kettős célfolyamatnak: a) értékes anyagokat tartalmazó szennyvíz besűrítése és újbóli felhasználása b) jó minőségű szűrlet: víz visszanyerése, melyet a gőz előállításra használtak; valamint a hűtővíz mennyiségének növelése, ezáltal csökkentve a vízfogyasztást. Az eredmények alapján javasolható az ígéretes és hatékony membrántechnika alkalmazása.

MARCUCCI et al. [2001] kutatást végeztek ultraszűréssel és más membrántechnikai-eljárással textilipari szennyvizek kezelésére és újrahasznosítására. A laboratóriumi kísérlet során előkezelésként homokszűrést és ultraszűrést alkalmaztak. A vizsgált ultraszűrő modul alacsony nyomáson dolgozik (beleértve az alacsony energia költséget) és állandó permeátumot biztosít (mely a következő nanoszűrési vagy fordított ozmózis egység tápoldata). A fordított ozmózis permeátuma újra felhasználható a festési folyamatban, mint ahogy azt számos szálfestési próba is bizonyította. A nanoszűrés nem érte el a fordított ozmózis visszatartási képességét (a nanoszűrés a teljes keménység 75% -át, míg a fordított ozmózis több, mint 90%-át távolította el).

WILF et al. [2000] fordított ozmózis membrán alkalmazását vizsgálták kommunális szennyvíz esetén. A kommunális szennyvíz membrántechnikával való kezelése nagyon alapos előkezelést igényel a fordított ozmózis folyamat előtt. A hagyományos többlépcsős kezelés a fertőtlenítésen, flokkuláción, derítésen és előszűrésen alapul, mely még mindig magas eltömődési potenciált jelent a fordított ozmózis szempontjából.

Egy új előkezelési technológiát kezdtek el használni kommunális szennyvíz fordított ozmózisos folyamataira, mely visszaöblítéses/utánmosásos (backwashable) mikro- és ultraszűrési elemeket tartalmaz. Ez a membrán előkezelési technika képes a másodlagos szennyvíz kezelésére és állandó értéken tartja a szűrlet áramát és működési nyomását.

XIJUN et al. [1997] sikerrel igazolták rézionok eltávolíthatóságát ipari szennyvízből fordított ozmózis alkalmazásával. Az eljárás hatékony és alkalmas galvanotechnikai szennyvizek rézion tartalmának csökkentésére. A csökkenés mértéke 97 % volt.

2.2.6.2. A pervaporáció alkalmazásának lehetőségei a szennyvíztisztításban és az ipari egyéb területein

A VOC eltávolítás alkalmazásai és kibocsátás fontossága

Az oldószerelválasztásnál fontos szerepet játszik az ún. VOC rendelet (10/2001.(IV.19.) Köm. Rendelet), amely oldószermérleg készítés útján kényszeríti ki a technológiai oldószervesztések csökkentését.

Az oldószer-kezelési terv (oldószermérleg) alkalmazásának célja:

- a). a kibocsátási határértékek való megfelelés, illetve a csökkentési tervben foglalt követelmények teljesítésének igazolása;
- b). a jövőbeni kibocsátás-csökkentő módszerek meghatározása;
- c). adatok és információk szolgáltatása az oldószer felhasználás és oldószer-kibocsátás mértékéről.

Az oldószer-felhasználási küszöbértékek, kibocsátási határértékek a 10/2001.(IV.19.) Köm. rendelethez tartozó 2.1. számú mellékletben, a légszennyezési bírság kiszámításának sajátos szabályai a 6. számú mellékletben és az oldószer-kezelési terv a 3. számú mellékletben találhatóak.

Az Egyesült Államok Környezetvédelmi Hivatala (USEPA–U.S. Environmental Protection Agency) a VOC-ket olyan stabil termékeknek határozza meg, amelyeknek 0,1 Hgmm-nél nagyobb gőznyomásuk van normál hőmérséklet és nyomási viszonyok mellett. Ennélfogva a vegyipar majdnem minden ágazatában előfordulnak olyan szerves vegyületek, amelyek beleesnek ebbe az általános meghatározásba, de kémiai jellemzőiket illetően nagymértékben különböznek (pl.: alkoholok, ketonok, aromás vegyületek, klórtartalmú szénhidrogének, stb.). Hatalmas mennyiséget bocsátanak ki évente a természetbe ezekből az anyagokból. A CITEPA (Centre Interprofessionel Technique d'Etude de la Pollution Atmospherique) 1985-ben 20 millió tonnára becsülte az Európai Gazdasági Közösség (EGK) éves VOC kibocsátását. A fő források közé tartozik a közlekedés, az oldószerek használata, az ipari eljárások, a finomítók, az égetések, a tisztítások és az egyéb ipari műveletek.

Az utóbbi években több tanulmány is készült a VOC kibocsátásoknak környezeti jelentőségéről. A VOC-k lehetnek toxikusak, rákkeltőek, irritálóak és/vagy gyúlékony vegyületek. A VOC-k jelenléte a talajvízben és a szennyvízben valós veszélyforrást jelenthet mind a fogyasztók, mind a gyári munkások számára. Ráadásul az egyre szigorodó levegőminőségi szabványok korlátozzák a VOC kibocsátást az atmoszférába. Ennek eredményeképpen hatalmas kutatómunka folyik olyan eszközök kifejlesztésére, melyek csökkentik vagy elfojtják a VOC kibocsátást.

Egy pervaporációs modulban a betáplált áram kb. 10 %-át távolítjuk el permeátumként. Több hőcserélő és membránmodul sorba kapcsolásával nagyobb mennyiségű permeátum távolítható el. Az eljárás legnagyobb ipari/kereskedelmi alkalmazása az etanol és az izopropanol dehidratációja. A német GFT cég ezzel az eljárással foglalkozó ipari központot létesített. A szerves anyagok szétválasztására is léteznek már kísérleti állomások, ill. az első üzemek már tervezés alatt állnak [MALLEVIALLE et al. 1998].

További korszerű alkalmazási lehetőségek: Az oldószerek kivonása az ipari szennyvízből, ezt elsőként a Membrane Technology & Research Inc. (MTR), Egyesült Államok (WIJMANS et al. 1994) fejlesztette ki; alkoholos és aromás vegyületek, illetve hasonló illó melléktermékek visszanyerése a cefrékből (fermentation broths) (BÖDDEKER, 1994); és az illékony szerves komponensek (VOC_s = Volatile Organic Compounds) kivonása az ivóvízből. Ezeknek az eljárásoknak az alkalmazásához még nincs a kereskedelemben hozzáférhető rendszer.

WIJMANS [1999] szerint manapság már a hidrofíli pervaporációs membránok jól alkalmazhatóak. A hidrofób membránok alkalmazása a jövőben az ipari szennyvizek kezelésénél várható, azon belül ipari oldószerek és aroma visszanyerésénél. A hidrofób membránok másik lehetséges alkalmazási területe a fermentációs termékek feldolgozása, mert a fermentációt gátló anyagok eltávolításával növelni lehet a termékhozamot. Ezeknek az eljárásoknak nagy része egyszerű, és kétkomponensű vizes elegyek illékony szerves komponensének kinyerésén alapszik.

WIJMANS et al. [1996] vizsgálták a koncentráció polarizáció jelenségét, felhasználva a soros ellenállásmodellt, valamint a konvektív áramlás hozzájárulását a határreteg-transzportokhoz. Az ebből származó általános kifejezés mindazon komponensekre érvényes, amelyek feldúsulnak a permeátumban, illetve azokra is, amelyek elfogynak a permeátumból. Az adatok azt mutatták, hogy a permeátum nyomásának növelése a pervaporáció esetében nem redukálja szükségyszerűen a illékony komponens fluxust, bár a hajtóerőt csökkenti.

ORTIZ et al. [2002] megvizsgálták az etanol előállítását pervaporációval etanol-etil terc-butil-éter keverékéből, a kereskedelemben is kapható PERVAP 2256 típusú membránnal, amely az előzőleg végzett metanol-metil tert-butil-éter szétválasztásánál jó eredményeket mutatott. Magas fluxus értéket és szintén magas szelektivitást mértek, habár az alkalmazkodáshoz szükséges idő hosszabb volt, mint más "víztelenítő" membrán esetén. Annak tanulmányozására, hogy a fluxus értéke mennyi idő alatt éri el az állandósult állapotot, új és használt membránokat egyaránt felhasználtak. Végül a fluxus és a betáplált elegy összetétele (30-50 m/m % etanoltartalom) illetve hőmérséklet (50-70°C) közötti összefüggést tanulmányozták, állandó 3 Hgmm permeátum oldali nyomás mellett. Mindkét változó exponenciálisan hatott a fluxusra összhangban az Arrhenius-féle összefüggéssel.

OLIVEIRA et al. [2002] kísérletük során az illékony szerves komponenseket tartalmazó szennyvizek kezelésére alkalmazott új pervaporációs – biológiai oxidációs műveletet vizsgálták. A művelet során vivőgázos pervaporációt alkalmaztak abszorpcióval, melyet a permeátumban levő illékony szerves komponensek biológiai degradációja követett. Modellrendszerükben illékony szerves komponensként monoklórbenzént (MKB), mikroorganizmusként pedig *Pseudomonas JS 150*-et használtak. Mérési eredményeik alapján azt állapították meg, hogy a pervaporáció hőmérsékletének növelése jelentős hatást gyakorol a hajtóerőre, megnőtt a MKB anyagátadása, ugyanakkor a teljes anyagátadási együttható állandó értéket mutatott a hőmérsékleti tartományon belül. A hőmérsékletnövelés azonban lehetővé teszi azonos nagyságrendű illékony szerves komponensek eltávolítását kisebb membránfelületek alkalmazásával.

HUANG et al. [2001] különböző szulfonszámú poliszulfon alapú homogén membránokat teszteltek szorpciós és pervaporációs eljárásoknál víz és izo-propanol keverékére, többféle betáplálási összetétel mellett. Kettős átadást figyeltek meg ezen pervaporációs szétválasztási eljárásoknál. A permeátum izo-propanol aránya növekedett a víz betáplálási összetételének növekedésével. Az új átadási mechanizmust tekintve a kettős transzportot javasolták, mely feltételezi, hogy kétfajta rétegből – mégpedig a hidrofíli "A" és a hidrofób "B" rétegből – állnak a SPEEK (sulfonated polyether ether ketone) membránok. A víz csak az "A" rétegben tud oldódni, míg az izo-propanol mind a kettőben. A modell szerint a permeátumban a víz százalékos mennyiségének aránya jelentősen függ a relatív diffuzivitástól és a víz-izo-propanol koncentrációjától az "A" rétegben.

Ipari szennyvíz

Az első, kereskedelembe használt vízkezelési eljárás arra szolgált, hogy kivonja az oldott anyagokat az ipari szennyvízből. Például azokban a vegyi üzemekben, ahol oligomer ciklosziloxánokat szintetizálnak, izopropiléter szennyezi be a szennyvizet. A koncentrációja 0,5 és 0,9 % között változik. Pervaporáció és a membrán permeátum-oldalán alkalmazott levegő áramoltatás segítségével szerves anyagokban elég gazdag gőzt nyerhetünk ahhoz, hogy elhamvasszuk, és az így kezelt vízben az alacsony kémiai oxigénigényt már gazdaságosan bonthatjuk le biológiai úton (NEÉL, 1992). Az etilacetát újrafelhasználás céljából történő visszanyerése gazdaságossá kezd válni (WIJMANS et al. 1994). Például megvalósíthatónak tűnik, hogy visszanyerjük a 2% etilacetátot tartalmazó szennyvízből az oldószer 90%-át. 100-as szétválasztási faktort alapul véve a pervaporációs rendszer létrehozhat olyan permeátumot, aminek 46 %-a szervesanyag; ez spontán szétválék szerves (96,7% szerves anyag tartalom) és vizes fázisra. A szerves fázis tisztítás után újrafelhasználható, míg a vizes fázis visszavezethető az alapanyagba. A 77 m³/nap-os üzem beruházási költségét kb. 31 millió Ft-ra becsülik, míg az éves üzemeltetési költség 2.2 millió Ft vagy 42.636 Ft/m³ visszanyert oldószer. A minőségi etilacetát jelenlegi ára 284.240 Ft/m³, így a pervaporációs rendszer beruházási költsége rövid időn belül megtérülhet.

Talajvíz

Úgy tűnik, hogy a pervaporáció alkalmazható olyan talajvíz kezelése során is, ami alacsony koncentrációban tartalmaz szerves anyagokat, mint pl. a triklóretán (TCE), toluol, benzol és egyes fenolok. A vákuummal segített pervaporációnak számos előnye van az elgőzöléssel szemben:

- * Az elhasznált gázfázis térfogata nagyságrendekkel kisebb, mivel csak a feloldott gázokat, a VOC-eket és egy kevés vízgőzt vonunk ki a vízből.
- * A VOC-k koncentrációja az elhasznált gázfázisban sokkal nagyobb, így más eljárások is alkalmazhatók az oldott anyagok kivonására és/vagy újrafelhasználására. Ha GAC-t használnak is, ennek VOC-re vonatkoztatott kapacitása jóval magasabb lesz, és így sokkal kisebb térfogatú GAC is elegendő.
- * Mivel a pervaporációs eljárást a diffúzió határozza meg, a félig illó vegyületeket ugyanolyan hatékonyan el tudjuk távolítani, mint illóbb társaikat.
- * A töltött oszlopos levegőztetés rozsdásodásból eredő hibáit elkerülhetjük, mivel nem vezetünk oxigént a vízbe.
- * A pervaporációhoz szükséges modulok kisebbek, így nincs szükség magas épülettornyokra.

LOSIN et al. [1993] kísérletük leírásában pervaporációt használtak olyan talajvíz kezeléséhez, amiben 0,3 m/m % benzol, toluol és xilol (BTX) található. 10 g/mol-os rendszerből kevesebb, mint 1/1.000.000 rész BTX-et tartalmazó folyadék lett; majd a kondenzált szűrletfázist szétválasztották, hogy 0,03 g/mol-os szűrlet jöjjön létre, amiben több, mint 99 % BTX volt. Azt a kevés vizet, amit a permeátumból kondenzáltak, visszajuttatták a kiindulási folyadékba. A szerzők megjegyezték, hogy a szűrlet elegendően tiszta volt ahhoz, hogy a visszanyerés gazdaságos legyen.

LIPSKI et al. [1990] vizsgálták, hogy a pervaporáció alkalmas-e a szerves szennyeződések vízből való kivonására. Gazdasági elemzést készítettek számos rendszerezett pervaporációs modellről, amelyeket arra terveztek, hogy eltávolítsák a literenként 10 mg-nyi vízben oldott TCE 99 %-t 10 m³/h-ás áramlási sebesség mellett. A szerzők megállapították, hogy a pervaporáció technikailag megvalósítható, bár a membránok folyamatos tisztításra szorulnak, hogy fennmaradjon az eljárás hatékonysága, ami egyes szerves anyagok kicsapódása miatt könnyen lecsökken. A pervaporáció gazdaságilag versenyképes a VOC-val szennyezett vizek kezelését célzó hagyományos eljárásokkal. Ez az eljárás szintén kompakt, folyamatos, alacsony a telepítési költsége és a hagyományos eljárásokhoz képest alacsonyabb az energiaigénye. Ráadásul a pervaporációval lehetőség nyílik a szerves vegyületek direkt visszanyerésére és újrafelhasználására. A módszert számos helyszíni bemutatón is jónak értékelték [USEPA, 1995].

3. CÉLKITŰZÉSEK

Munkám célja olyan iparilag alkalmazható membránokat és eljárásokat találni, amelyek jó hatásfokkal képesek elválasztani a szerves, illetve a szervetlen anyagokat a különböző ipari és élelmiszeripari szennyvizekből és megfelelnek a környezetvédelmi előírásoknak. Szükséges feltétel, hogy a tisztított szennyvizek koncentrációja olyan legyen, hogy az biológiai szennyvíztisztítóba, vagy pedig közvetlenül élővízbe engedhető legyen, adott esetben pedig a szétválasztott anyag megfelelő kezelés után újrafelhasználható legyen. Célul tűztem ki továbbá az egyes berendezések optimális üzemelési paramétereinek meghatározását, ipari membránszeparációs berendezés költségbecslését, a költségarányok értelmezését és költségoptimalizálást.

Kísérleteim során modelloldatok és különböző összetételű ipari/élelmiszeripari szennyvizek membrán-technikával történő tisztíthatóságának lehetőségét tanulmányoztam. A kísérleteket egyrészt metanol, etanol és izopropanol tartalmú, valamint só tartalmú modelloldatokkal végeztem. A szennyvizeknél a kísérleteket só és etanol (ETASÓ), só és metanol (METASÓ), só és olaj (HIDROKEVER) tartalmú, glükóz tartalmú (GLÜKÓZ POLIMER), valamint só és szerves anyag tartalmú fermentációs (FERMENTSÓ) szennyvizeken végeztem. A vizsgálathoz SULZER-1060, CELFA-CMG-OM-010, RA55-ös, RA75-ös, NP45-ös, NF-200-as, RO-SW30HR-as, illetve UF-FP055 A típusú membránokat használtam.

KÍSÉRLETI MUNKÁK

A kitűzött célok elérésében a következő kísérleti munkákat kellett elvégezniem:

Modelloldatok esetében

- Modell oldatok (metanol-víz, etanol-víz és izopropanol-víz) szétválasztása laboratóriumi pervaporációs berendezésben, különböző pervaporációs membránok segítségével.
- A hőmérséklet, mint műveleti paraméter hatásának mérése a szétválasztást leíró paraméterekre (permeátum fluxus, szétválasztási tényező, szétválasztási index).
- Organofil membránok szétválasztási tulajdonságainak összehasonlítása.
- Etanol/só-víz elegy szétválasztása pervaporációval, a hőmérséklet és sókoncentráció (NaCl) hatásának vizsgálata a szétválasztást leíró paraméterekre (permeátum fluxus, szétválasztási tényező, pervaporációs szeparációs index).

Ipari/élelmiszeripari szennyvizek esetében

ETASÓ szennyvíz vizsgálata:

- Etanol és só tartalmú szennyvíz (ETASÓ) szétválasztása pervaporációval laboratóriumi méretű berendezésen, a műveleti paraméterek hatásának vizsgálata.
- A szennyvíz és az etanol-víz modell oldat szétválasztását leíró paraméterek összehasonlítása.

METASÓ szennyvíz vizsgálata:

- Nanoszűrés alkalmazása metanolt és só tartalmú szennyvíz (METASÓ) fémion-visszatartásának, illetve szűrlet-fluxusának meghatározására.
- Pervaporáció alkalmazása metanol- és só tartalmú szennyvízből az alkohol leválasztására.
- Modelloldat pervaporációs mérése (20%-os metanol tartalom) összehasonlítás céljából.
- Fordított ozmózis alkalmazása metanol- és só tartalmú szennyvíz kezelésére.

HIDROKEVER szennyvíz vizsgálata:

- Fordított ozmózis alkalmazása só- és kis olaj tartalmú szennyvíz (*HIDROKEVER*) KOI értékének csökkentésére a kibocsájtási határértékek alá.
- Nanoszűrés alkalmazása só- és kis olaj tartalmú szennyvíz KOI értékének csökkentésére a kibocsájtási határértékek alá.

GLÜKÓZ POLIMER szennyvíz vizsgálata:

- A glükóz polimer tartalmú szennyvíz közvetlen nanoszűrése, illetve ultraszűréssel előkezelt szennyvíz nanoszűrése.
- A szennyvíz KOI érték változásának összehasonlítása a két kezelési eljárásban.
- A gélkoncentráció meghatározása az adott szennyvíz esetében.

FERMENTSÓ szennyvíz vizsgálata:

- Nanoszűrés alkalmazása sók eltávolítására fermentációs szennyvízből (*FERMENTSÓ*) és a kémiai oxigénigény csökkentésére.
- Fordított ozmózis alkalmazása sók eltávolítására fermentációs szennyvízből (*FERMENTSÓ*) és a kémiai oxigénigény csökkentésére.

Modellezés és optimalás

- A kísérletek alapján a következő modellezési és optimalási feladatokat végeztem el: Pervaporációs membrán anyagátadásának matematikai modellezése a soros ellenállás modell és Arrhenius egyenlet segítségével.
- A fordított ozmózis matematikai modellezése. Új matematikai modell felállítása az ozmózisnyomás modellezésére a van't Hoff és Rautenbach egyenletek alapján.
 - Optimalás dinamikus programozással: komplex szennyvíztisztítási eljárás (fordított ozmózis + bepárlás) minimális összköltségének meghatározása.

4. ANYAG ÉS MÓDSZER

4.1. A vizsgált anyagok és membránok

Méréseim során modelloldatokat és szennyvizet használtam. A modelloldatok vizet, metanolt, etanolt és izopropanolt tartalmaztak. Szintén modelloldatként használtam az etanol, víz és só elegyét. Az alkoholokat desztillált vízzel hígítottam különböző koncentrációkra. A használt alkoholok és só koncentrációját a szennyvíz koncentrációk tartományában választottam meg (9. táblázat).

9. táblázat: Alkohol modelloldatokban használt koncentrációk

Alkohol megnevezés	Használt alkohol koncentrációk (%)			
	1.	2.	3.	4.
Metanol	2-3	-	13-20	-
Etanol	4-5	8,5-10	17-20	23-25
Izopropanol	2-3	-	13-16	-
Használt só koncentrációk (%)				
Etanol modell-oldat (2,5-5 %) + só	1.	2.	3.	
	0,2	2	5	

4.1.1. Felhasznált alkoholok kémiai tulajdonságai

Az alkoholok igen illékony szerves vegyületek, hevesen reagálnak oxidálószerekkel. Tűz- és robbanásveszélyesek, a környezetre, emberre egyaránt károsak. Mindhárom általam vizsgált alkohol Magyarországon bejelentett veszélyes anyag. A metanol: színtelen folyadék, jellegzetes szagú. Bőrön keresztül is felszívódhat, ingerlő anyag. Gőze jól keveredik levegővel, könnyen képez robbanó elegyet. Lenyelése eszméletvesztést, halált okozhat. Főként a gyógyszeriparban fordul elő nagyobb mennyiségben. Az etanol: reagál kalcium-hipoklorittal, ezüst-oxiddal és ammóniával, tűz- és robbanásveszélyt okozva. Hevesen reagál erős oxidálószerekkel, mint salétromsav, ezüst-nitrát, higany-nitrát vagy magnézium-perklorát, tűz- és robbanásveszélyt okozva. Az 50 %-os vizes oldat robbanáspontja 24 °C. Élelmiszeriparban a fermentációs levekben fordul elő. Az izopropanol reagál erős oxidálószerekkel. Megtámadja a műanyagokat és a gumit. Ingerlő anyag.

4.1.2. Felhasznált szennyvizek fizikai és kémiai tulajdonságai

A szennyvizeket különböző cégek bocsátották rendelkezésemre. A használt szennyvizek fizikai és kémiai tulajdonságai a 10. táblázatban láthatók. A következőkben leírom a szennyvizek csoportosítását, származását és rövid megnevezését:

I. Csoport: Szeves oldószert és sót tartalmazó szennyvizek

1. Chinoin Rt-től származó etanolt és sót tartalmazó ipari szennyvíz: **(ETASÓ)**
Az ipari szennyvíz a drotaverin üstmaradéka.
2. A MOL Rt-től származó metanolt és sót tartalmazó ipari szennyvíz: **(METASÓ)**
A vizsgált ipari szennyvíz a MOL Rt fűrásainál keletkezett metanol- és sótartalmú szennyvíz volt.

II. Csoport: Szeves anyagokat és sót tartalmazó szennyvizek

3. Hidrofilt Kft-től származó két különböző összetételű élelmiszeripari szennyvíz keverék: **(HIDROKEVER A. és B.)**
4. Hidrofilt Kft-től származó glükóz polimert tartalmazó élelmiszeripari szennyvíz: **(GLÜKÓZ POLIMER)**
4. Chemitechnik Pharma Kft-től származó sót tartalmazó fermentációs szennyvíz: **(FERMENTSÓ)**

10. táblázat: A használt szennyvizek fizikai és kémiai tulajdonságai

Szennyvíz megnevezés	Szennyvizek fizikai és kémiai tulajdonságai					
	Vezető-képesség (mS)	Sűrűség (kg/m ³)	Szárazanyag-tart. (%)	Alkohol tart. (%)	KOI (mgO ₂ /L)	Só tart. (mg/L)
1.Etasó	2,10	1012	0,20	3-5 (etanol)	7570	1000
2.Metasó	3,20 – 7,40	852-969	0,55-0,82	19-40 (metanol)	9470	720
3.Hidrokever						
A.	1,32	-	0,25	-	9500	-
B.	1,01	-	0,44	-	1160	-
4.Glükóz	0,42	1019	0,47	-	4490	-
5.Fermentsó	6,50–12,50	1150	2,06	-	3120	5675

4.1.3. Pervaporációs kísérletek

Organofil membránokat alkalmaztam alkoholok eltávolítására alkohol-víz elegyekből. A használt membránok permszelektívek, a szelektivitási faktoruk értéke magas. Laboratóriumi pervaporációs berendezésen vizsgáltam a metanol/víz, az etanol/víz, illetve az izo-propanol/víz elegy szétválasztását két különböző organofil membránon. Összehasonlítottam a két organofil membrán szétválasztási tulajdonságait.

4.1.4. Az alkalmazott pervaporációs membránok

A pervaporációnál alkalmazott membránok a következők voltak: SULZER-1060 és CELFA-CMG-OM-010 membránok. A vizsgált pervaporációs SULZER membrán a 10. ábrán a CELFA membrán a 11. ábrán látható. A vizsgált pervaporációs membránok jellemző tulajdonságait a 11. táblázatban soroltam fel.

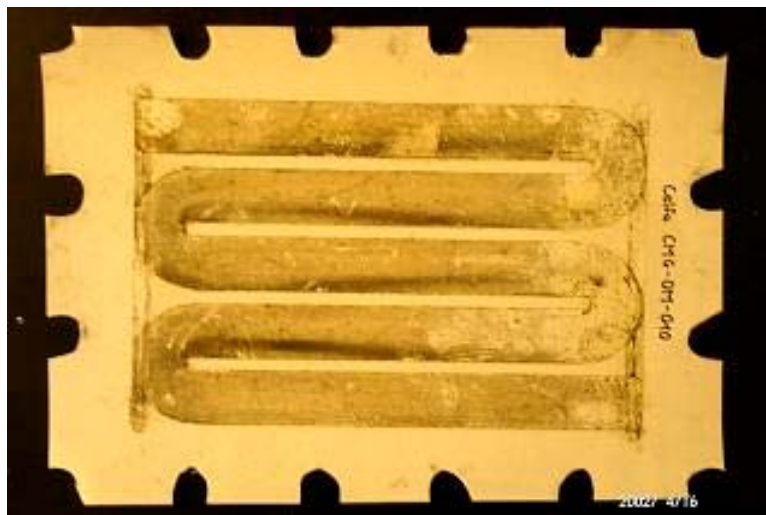
11. táblázat: A vizsgált pervaporációs membránok jellemző tulajdonságai

Membrán típusa	Gyártó cég	Alkalmazhatóság*		
		Szerves oldószer	víz-tartalom	hőmérséklet max. [°C]
SULZER-1060	SULZER	metanol	magas	80
		etanol	magas	80
		izopropanol	magas	80
CELFA CMG-OM-010	CELFA	metanol	magas	80
		etanol	magas	80
		izopropanol	magas	80

* A cég ajánlata alapján



10. ábra: Organofil SULZER-1060 pervaporációs lapmembrán

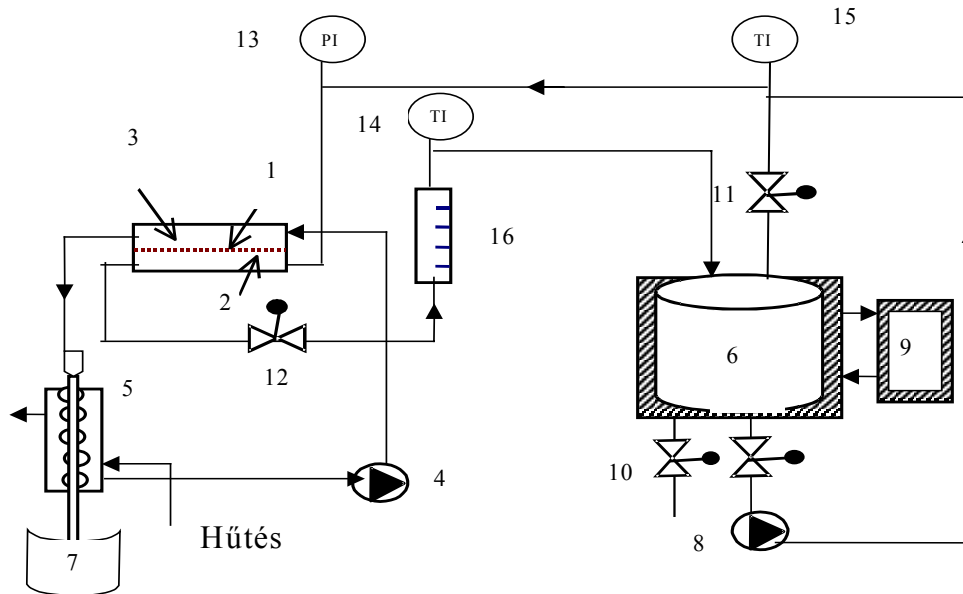


11. ábra: Organofil CELFA-CMG-OM-010 pervaporációs lapmembrán

4.2. Kísérleti berendezések

4.2.1. Laboratóriumi pervaporációs berendezés

Pervaporációs méréseimet az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék által tervezett, és a Hidrofilt Kft. által készített, laboratóriumi pervaporációs berendezésen végeztem, amelybe egy 131 cm^2 felületű organofil pervaporációs lapmembránt helyeztem el. A berendezés folyamatábráját a 12. ábra mutatja. A (1) membránra a (6) folyadéktartályból a (8) szivattyú szállítja az oldatot. A retentátumot visszacirkuláltatjuk a tároló edénybe. A membránon áthaladó permeátum gőz formájában a (7) jeges vizes hűtőbe ($-10 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) kerül, ahol kondenzál. A szekunder oldali vákuumot vákuumszivattyúval (4) biztosítottam, a kondenzátum a (7) szedőben gyűlt össze. Az alkohol hőmérsékletét a (9) termosztáttal szabályoztam, a belépő és a kilépő hőmérsékleti értékeket a vezetékbe épített hőmérőkről (14, 15) olvastam le. A recirkulációs áram sebességét az (11) áramlást szabályozó szeleppel állítottam be. A permeátum oldali nyomást a (12) szeleppel szabályoztam. A permeátum gyűjtése óránként történt. A kísérlet 70 , 60 és $50 \text{ }^\circ\text{C}$ -on öt óráig, míg $40 \text{ }^\circ\text{C}$ -on hat-nyolc óráig tartott.

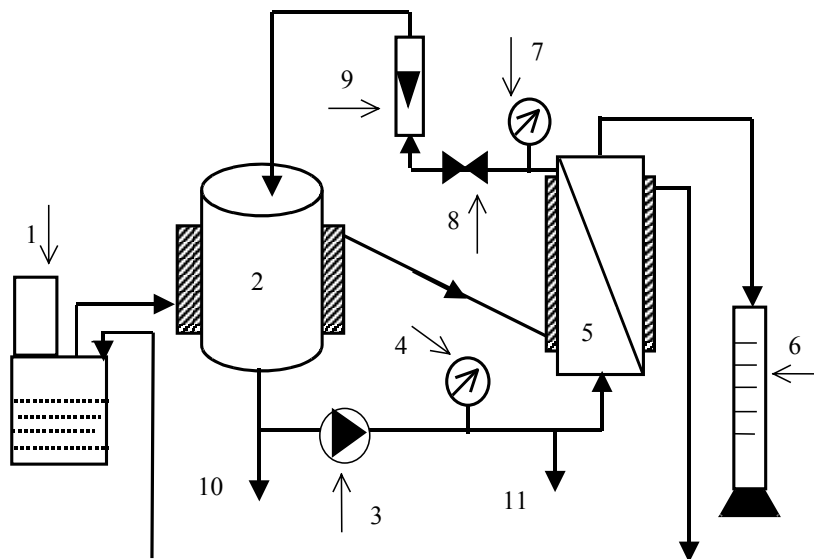


12.ábra: Pervaporációs berendezés: (1) membrán, (2) betáplált folyadékkelegy, (3) permeátum gőz, (4) vákuum szivattyú, (5) kondenzátor, (6) folyadék tartály, (7) szigetelt falú permeátum gyűjtő, (8) szivattyú, (9) termosztát, (10) leeresztő csap, (11) áramlást szabályozó szelep, (12) nyomást szabályozó szelep (13) nyomásmérő, (14, 15) hőmérők, (16) áramlásmérő.

4.2.2. Laboratóriumi nanoszűrő berendezés 1

Kísérleteim során egyes szennyvizet nanoszűrővel sűrítettem be. A méréseket egy univerzális laboratóriumi készüléken végeztem, amely a behelyezett modultól függően alkalmas fordított ozmózis, nanoszűrő és ultraszűrő kivitelezésére is. A készülék a Millipore cég által készített YPROLAB 2-1 típusú berendezés volt, melyben egy 3000 cm^2 aktív felületű spiráltekeres membrán van elhelyezve (a vizsgált membrán jellemző tulajdonságai a 12. táblázatban láthatóak). A használt membránokat: RA75, RA55 és NP45 a Millipore cég gyártotta.

A berendezés elvi vázlata az 13. ábrán látható. A betáp tartályba (2) töltöttem a szürendő oldatot, ami a változtatható térfogatú membrán szivattyú (3) segítségével jutott a membrán (5) retentátum oldalára. Itt a fojtó szeleppel (8) beállított transzmembrán nyomás hatására az oldószer (víz) egy része a membránon átjutott a permeátum térbe. Mind a betáp tartály, mind a membrán modul duplafalú, így termosztát (1) segítségével biztosítottam a szűrés állandó hőmérsékletét. A mérések során három műveleti paramétert tudtam változtatni: a transzmembrán nyomáskülönbséget, amit a fojtószeleppel szabályoztam, a hőmérsékletet, amit termosztáttal biztosítottam és a recirkulációs térfogatáram értékét, amit a membrán-szivattyú sebességének változtatásával értem el. A sűrítmény elvezetésére a tartály leeresztő (10) és a membrántér leeresztő (11) szelepei alkalmasak. A kísérleteket a következőképpen végeztem: 6 liter szürendő szennyvizet töltöttem a tartályba. A mérés során állandó recirkulációs térfogatáram és állandó nyomás mellett mérőhenger és stopper segítségével mértem a szűrlet mennyiségét és idejét. A besűrítés során 5 mintát (1000 ml-enként) gyűjtöttem addig, amíg a sűrítmény mennyisége 1000 ml lett.



13. ábra: MILLIPORE laboratóriumi készülék (1) Termosztát, (2) Folyadéktartály, (3) Szivattyú, (4) Manométer, (5) NF membrán modul, (6) Mérőhenger, (7) Manométer, (8) Nyomásszabályozó szelep, (9) Rotaméter, (10, 11) Leeresztő szelep.

Nanoszűrési vizsgálataim során használt berendezés a 14. ábrán, az RA 75-ös modul pedig a 15. ábrán látható. A Millipore cég által gyártott modul tulajdonságai:

- Spiráltekercs modul
- 400 Da vágási értékű membrán
- 3000 cm² szűrőfelület
- 35 bar maximális nyomásérték



14. ábra. Millipore berendezés



15. ábra. Az RA 75-ös modul

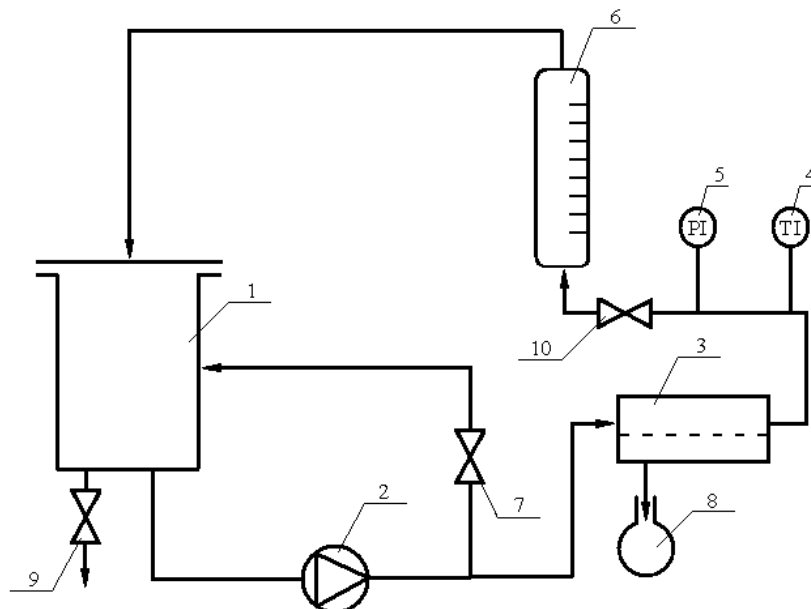
12. táblázat: A vizsgált ultraszűrő, nanoszűrő és fordított ozmózi membránok jellemző tulajdonságai

Membrán típusa	Gyártó cég	NaCl Visszatartás (%)	Alkalmazható mérési paraméterek		
			P (bar)	T (°C)	pH
RA55	Millipore	80	40	45	3-10
RA75	Millipore	40	40	45	2-11
NP45	Millipore	95	40	45	4-11
NF-200	Dow-Filmtec	55	40	45	2-11
UF-FPO55A	Mavibran	55kDa*	8	60	2-13
SW30HR	Dow-Filmtec	99,4	69	45	2-11

* vágási érték

4.2.3. Laboratóriumi nanoszűrő berendezés 2

Egyes szennyvizet nanoszűrővel sűrítettem be. Az eljárást az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék által tervezett és a Hidrofilt Kft. által készített laboratóriumi nanoszűrő berendezésen végeztem, amelyben egy 465 cm² területű lapmembránt helyeztem el. A használt membrán: NF-200-as, amelyet a Dow-Filmtec cég gyártott. A működésének lényege, hogy a szürendő folyadékot a táptartályból egy változtatható teljesítményű membrános szivattyú juttatja a keresztáramú (cross-flow) elven szűrő membrán felületére a hűtőn keresztül, melynek célja a kísérleti hőfok beállítása. A szűrlet egy része mintavétel céljából elvezetésre kerül, a másik része visszacirkulál a rotaméteren keresztül a táptartályba. A recirkulációs térfogatáram értéke a rotaméterről olvasható le, míg a szükséges nyomás érték a nyomásmérőnél található szabályozó szeleppel állítható be. A berendezés folyamatábrája a 16. ábrán látható. A nanoszűrőnél, ultraszűrőnél és fordított ozmózisnál használt paraméterek a 13. táblázatban láthatóak.



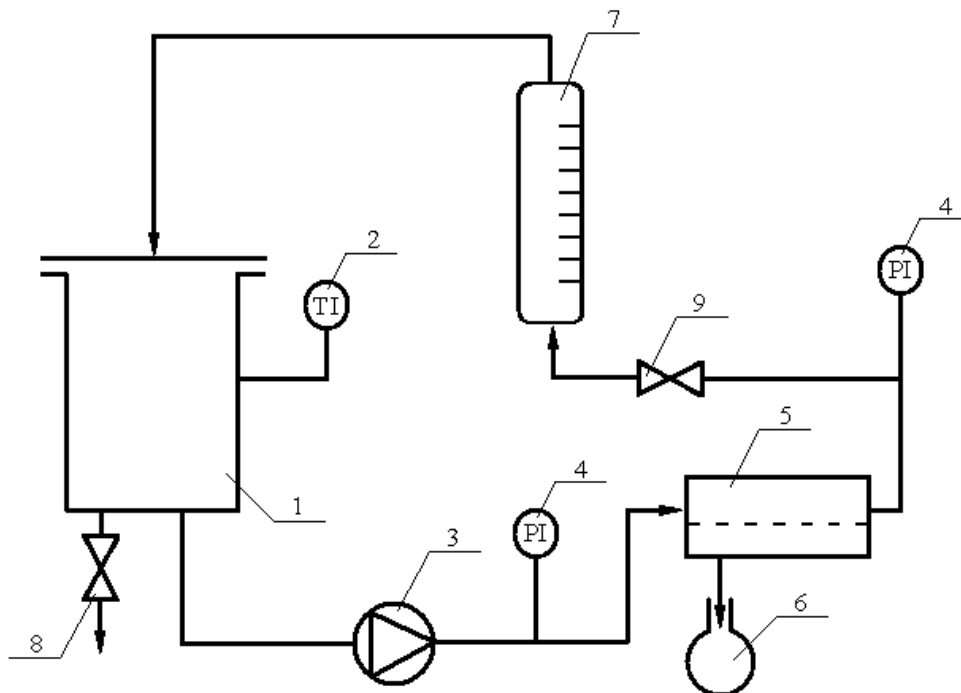
16. ábra: Nanoszűrő berendezés 2:(1) táptartály, (2) membrános szivattyú (112M-6 típusú), (3) membrán modul, (4) hőmérő, (5) nyomásmérő, (6) rotaméter, (7) szabályozó szelep, (8) permeátum gyűjtő, (9) leeresztő szelep, (10) nyomásszabályozó szelep

4.2.4. Laboratóriumi fordított ozmózis berendezés

Kísérleteim során a szennyvizet közvetlenül, vagy a tisztítási eljárás második fázisaként fordított ozmózis berendezésén sűrítettem be. A DDS cég által készített berendezés a 17. ábrán látható, amelyben 720 cm² aktív felületű lapmembrán van elhelyezve. A használt membrán SW30HR Dow-Filmtec gyármányú, amelynek sóvisszatartása 99,4 %. A kísérleteket a következőképpen végeztem: 8 liter szűrendő szennyvizet töltöttem a tartályba. Innen egy dugattyús szivattyú juttatta a folyadékot a keresztáramú (cross-flow) szűrő membrán felületére. Kísérleteimet állandó recirkulációs térfogatáramon végeztem (300 L/h), változtatott hőmérséklet és nyomás mellett (a 13. táblázatban leírtak szerint). A 2^p kísérleti terv tervezése és feldolgozása az 3. mellékletben látható. A szűrlet mennyiségét és idejét mérőhenger illetve stopper segítségével mértem. A besűrítés során 5 mintát (1000 ml-es mennyiségű szűrletet) gyűjtöttem, addig, amíg a sűrítmény mennyisége 3000 ml-re csökkent. A szűrletből és a sűrítmenyből egy-egy mintát vettem a vezetőképesség, a szárazanyagtartalom és a kémiai oxigénigény meghatározására. A szűrlet vezetőképességét OK-102/1 típusú készülékkel, a szárazanyagtartalmát szárítószekrény segítségével határoztam meg és a kémiai oxigénigényt pedig az Élelmiszertudományi Kar Élelmiszermínősítő Műszeres Analitikai Laboratóriuma mérte meg.

13. táblázat: A nanoszűrésnél, ultraszűrésnél és fordított ozmózisnál beállított műveleti paraméterek

Membrán típusa	Hőmérséklet [°C]	Nyomás [Bar]	Q _{RE} [L/h]
RA55, RA75, NP45	25	30	200
NF-200	25-40	10,20,30	300,500
UF-FPO55A	35-45	4	200
SW30HR	25,30,40,50	10,40,50,60	300



17. ábra. DDS Minilab 20 labor berendezés: (1) táptartály, (2) hőmérő, (3) dugattyús szivattyú, (4) nyomásmérő, (5) membrán modul, (6) permeátum gyűjtő, (7) rotaméter, (8) leeresztő szelep, (9) nyomásszabályozó szelep

A fordított ozmózis berendezést a 18. ábra, a lapmembrán modult pedig a 19. ábra szemlélteti. A modul tulajdonságai a következők voltak:

- Lapmembrán modul
- 100 Da vágási értékű membrán
- 720 cm² szűrőfelület
- 60 bar maximális nyomásérték
- 45 °C maximális hőmérsékletérték



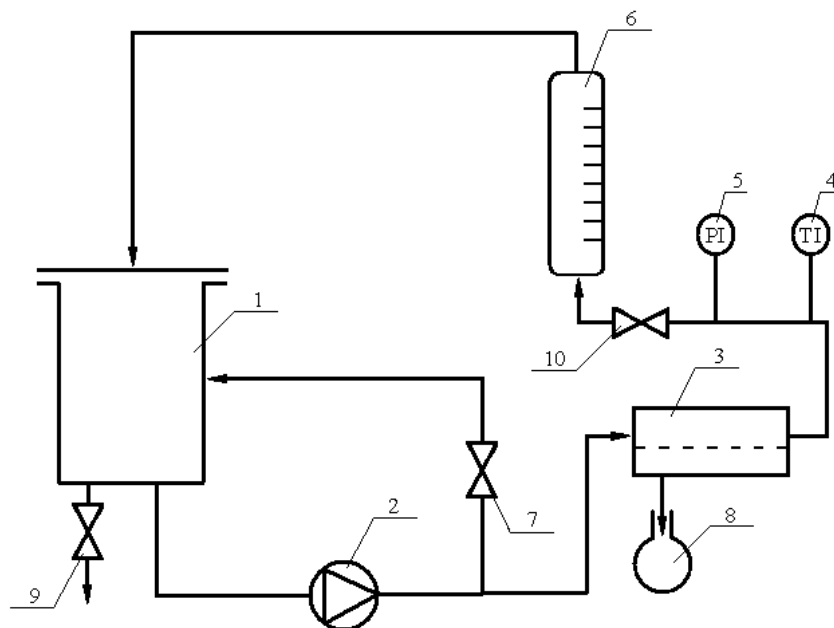
18. ábra. RO-berendezés



19. ábra. RO-lapmembrán

4.2.5. Laboratóriumi ultraszűrő berendezés

Egyes szennyvizeket ultraszűréssel sűrítettem be. Az eljárást az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék által tervezett és a Hidrofilt Kft. által készített laboratóriumi ultraszűrő berendezésen végeztem, amelyben egy 465 cm² területű lapmembránt helyeztem el. A használt membránt: UF-FPO55A a Mavibran cég gyártotta. A mérés folyamán a szűrendő folyadékot a táptartályból az állandó teljesítményű csúszólapátos szivattyú juttatja el a keresztáramú (cross-flow) elven szűrő membrán felületére. A szűrlet egy része mintavétel céljából elvezetésre kerül, a másik része visszacirkulál a táptartályba a rotaméteren keresztül, melyről a recirkulációs térfogatáram értéke leolvasható. A térfogatáram az áramlást szabályzó „By-pass” szeleppel szabályozható, míg a szükséges nyomás érték a nyomásmérőnél található szabályozó szeleppel állítható be. A berendezés folyamatábrája a 20. ábrán látható.



20. ábra: Ultraszűrő berendezés:(1) táptartály, (2) csúszólapátos szivattyú (MOER 80A/4D típusú), (3) membrán modul, (4) hőmérő, (5) nyomásmérő, (6) RK-21-es típusú rotaméter, (7) áramlást szabályzó szelep, (8) permeátum gyűjtő, (9) leeresztő szelep, (10) nyomásszabályzó szelep

4.2.6. Membrántisztítási módszerek

A kísérleteim során szennyvizek tisztításával foglalkoztam, ezért fontos volt a berendezések megfelelő minőségű tisztítása és a hatékony tisztítási eljárás kidolgozása, amely a későbbi ipari megvalósításnál is alkalmazható. A szűrési kísérletek során a membránok pórusai eltömődnek és a műveleti paraméterek hatásának vizsgálatánál fontos szempont, hogy a szűrőmembrán jellemzői állandóak maradjanak, ami az egy-egy elvégzett kísérlet utáni tisztítással-regenerálással biztosítható. A nanoszűrésnél, fordított ozmózisnál és ultraszűrésnél minden egyes membránszűrési kísérlet után a következő mosóprogrammal tisztítottam a membránokat:

1. A két kifolyó szelepet kinyitottam és az átfolyó csapvízzel mostam a tartályt.
2. A két kifolyó szelepet bezártam és 0-10 bar nyomásra beállítottam a készüléket.

3. 45-50 °C-on, 10-15 percig keringtettem a következő mosófolyadékokat: (külön-külön az ismertetés sorrendjében):
 - meleg víz (40-50 °C)
 - NaOH oldat (0,1%)
 - meleg víz (40-50 °C)
 - HNO₃ oldat (0,1%)
 - desztillált víz
4. A mérések közötti rövid időszakokban (1-2 nap) a készülékeket 0,1 %-os HNO₃ oldattal feltöltött állapotban hagytam a membránok kiszáradásának megakadályozása céljából.
5. A következő mérés előtt az oldat leürítése után 10 percig desztillált vízzel mostam át a berendezést.
6. Hosszú állás esetén 0,5 g/L nátrium-benzoát oldattal tartósítottam a membránokat.

A pervaporációs mérések folyamán a membránokat melegvízzel és desztillált vízzel mostam ki. A mérések között desztillált vízzel töltöttem fel a modult a membránok kiszáradásának megakadályozása érdekében.

4.3. A kísérleti minták analízise

4.3.1. Az alkoholtartalom meghatározása relatív sűrűség méréssel

A víz-alkohol elegy sűrűsége a két alkotó sűrűség értéke között arányosan változik. Az elegy relatív sűrűségét a Szent István Egyetem Sör és Szeszipari Tanszékén található GIBERTINI készülékkel mértem, aminek standard hibája $\pm 0,05$ %.

A mérés a következőképpen történt:

1. A bemért minta hőmérsékletét 20 °C-ra állítottam be, termosztát vízfürdőjébe helyezve.
2. A mérés kezdetén ellenőriztem a készülék nullpontját.
3. A készülék mintatartó hengerét feltöltöttem a víz-alkohol eleggyel, ami 100 ml mennyiséget jelentett.
4. A mérőhenger készülékbe való visszahelyezése után bekapcsoltam a műszert és a skálájáról közvetlenül leolvastam a bemért minta relatív sűrűségét.
5. A bemért minta relatív sűrűségének megfelelő alkoholtartalmat a készülékhez mellékelt táblázatból térfogat- és tömegszázalékban kikerestem.

4.3.2. Fémion tartalom meghatározása induktív csatolású plazma-emissziós spektrometriával (ICP)

Az oldatok fémion-tartalmának mérése a Szent István Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszék ICP (Inductive Coupled Plasma) készülékével történt. A mintákat a fémion-koncentráció vizsgálata előtt az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszéken levő szárítószekrényben párologtattam (70 °C-os hőmérsékleten, 2 órán át), vagy desztilláltam. A mintából körülbelül 50%-os elpárologtatás illetve desztillálás volt szükséges, a benne levő metanol eltávolítása érdekében azért, hogy ne befolyásolja a fémionok analízisét.

A módszer lényege, hogy 5-50 MHz (leggyakoribb a 27,12 MHz) rádiófrekvenciát csatolunk ki 1-3 kW teljesítménnyel 2-3 menetes vízhűtéses réztekercsekre. A tekercs belsejében helyezük el a három koncentrikus kvarccsőből készült plazmaégőt (torch), melyekben argon gázt áramoltatunk. Segédszikrával (Tesla szikra) történő begyújtás után a mágneses tér hatására az argon ionizálódik és létrejön a nagyhőmérsékletű, hosszú élettartamú metastabilis argon ionokból álló plazma, melyben nagy az ionütközéses gerjesztés hatása.

A plazmaégő középső bevezető csövén át porlasztjuk az elemezendő oldatot a fényforrásba. Analitikai célokra a plazma felső részét használjuk, mivel itt jobb az emissziós-jel háttér.

4.3.3. A vezetőképesség mérése

A minták vezetőképességét a Tanszékünkön található OK-102/1 típusú vezetőképesség-mérő készülékkel mértem.

4.3.4. A szárazanyagtartalom meghatározása

A szárazanyagtartalmat a Tanszékünkön található szárítószekrény segítségével határoztam meg. Ismert tömegű mintát szárítószekrénybe tettem, majd 120 °C-on 24 órán át tömegállandóságig szárítottam. A szárítást akkor tekintettem megfelelőnek, amikor a száraz minta tömege illetve ezt követő 15 perces ismételt szárítás után mért tömeg közötti eltérés nem volt nagyobb 5 %-nál.

4.3.5. A kémiai oxigén igény (KOI) meghatározása

A meghatározást a Szent István Egyetem Élelmiszertudományi Karának Központi Analitikai Laboratóriumában és az Organica Kft laboratóriumában végezték (MSZ 260-16: 1982).

A vízmintát kálium-dikromát és katalizátor jelenlétében kénsavas közegben 145 °C-on tartjuk, miközben a kálium-dikromát a jelenlévő és az adott körülmények között oxidálódó szerves anyagokat oxidálja. A kálium-dikromát felesleg (dikromát-ionok), vagy az oxidáció során a kálium-dikromát redukciójából keletkező króm(III)-ionok abszorbanciáját spektrofotométerrel mérjük. A módszer 75-850 mg/L KOI értékhatár között használható. 200 mg/L alatt a megbízhatóság kisebb. Ha az eredmény 850 mg/L-es értéket meghaladja, úgy a vizsgálatokat hígított mintákkal meg kell ismételni.

4.4. Membrántechnikai és szennyvíztisztítási eljárások

A pervaporációnál a mérés során változtattam a hőmérsékletet, a recirkulációs térfogatáramot állandó értéken tartottam. Az oldatok szétválasztását két organofil SULZER-1060 és CELFA-CMG-OM-010 membránnal végeztem. Az ötórás kísérlet során óránként mértem az alkoholkoncentrációt melyet relatív sűrűségméréssel határoztam meg. A kísérleti eredmények alapján kiszámítottam a permeátum fluxusát, a membrán szelektivitását, a szeparációs tényezőt. Ezenkívül vizsgáltam a hőmérséklet, az alkohol koncentráció és az áramlási viszonyok hatását, valamint az alkohol szénláncosságának befolyását.

4.4.1. Híg etanol-víz modellelegy szétválasztása só jelenlétében

Méréseim során etanolt tartalmazó modelloldatokat használtam. A betáplálási összetétel 2,5-5% alkohol a vízben, míg az elegy sótartalma 0,2; 2 és 5 % volt. A recirkulációs térfogatáramot állandó értéken (200 L/h) tartottam kivéve, amikor a recirkulációs térfogatáram hatását vizsgáltam. A hőmérsékletet 40-70 °C között változtattam. A kísérleti munka során a betáplálási oldalon keresztáramlási-, a permeátum oldalon vivőgáz technikát alkalmaztam. A permeátum 18-30 % alkoholkoncentrációt ért el 5 órai futtatás után. A berendezés tartályába 5 liter alkohol-víz elegyet tápláltam. Az alkalmazott organofil membrán CELFA-CMG-OM-010 típusú volt. A kísérleti eredmények alapján meghatároztam és kiszámítottam a membránjellemzőket (permeátum fluxusa J ; szétválasztási tényező α ; pervaporációs szeparációs index PSI) a hőmérséklet és konyhasó koncentráció függvényében.

4.4.2. Alkohokok szétválasztása modelloldatokból és szennyvízből pervaporációval

Méréseimet modelloldatokkal és szennyvízzel végeztem. A modelloldatok metanolt, etanolt és izopropanolt tartalmaztak. A modelloldatok alkoholkoncentrációja a 9. táblázatban látható. A szennyvíz (**ETASÓ**) Drotaverin üstmaradéka volt, amelyet a Chinoin Gyógyszergyár bocsátott a rendelkezésemre. Ez 3-5% etanolt tartalmazott, illetve 2 g/L sót. A berendezés tartályába az alkohol-víz elegyek estén 3-5 litert, míg szennyvíz esetén 2,5 litert tápláltam. Az oldatok szétválasztását két organofil membránnal végeztem: SULZER-1060 és CELFA-CMG-OM-010. Kísérleteim folyamán mértem a betáp hőmérsékletének a hatását a pervaporáció jellemző mutatóira: a permeátum fluxusára, a permeátum és a sűrítmény alkohol- és víztartalmára. A kísérleti eredmények alapján meghatároztam a membrán szelektivitását, a szeparációs tényezőket, a szeparációs indexeket és az aktiválási energiákat.

4.4.3 A Mol Rt-től származó metanol- és sótartalmú (METASÓ) ipari szennyvíz vizsgálata nanoszűrővel és pervaporációval

Nanoszűrés: A kísérletet MILLIPORE YPROLAB2-1 berendezésen a következőképpen végeztem: 6 liter szürendő szennyvizet töltöttem a tartályba. A paraméterek (nyomás és recirkulációs térfogatáram) beállítása a két szabályozó szelep segítségével történt. A mérés során állandó recirkulációs térfogatáram (200 L/h) és különböző nyomás-értékek mellett (4, 8, 12, 16, 20 bar) mérőhenger segítségével mértem a szűrlet mennyiségét, illetve a szűrletből és a sűrítményből egy-egy mintát vettem a vezetőképesség meghatározása céljából. A lejövő szűrlet idejét stopperrel, a hőmérsékletét higanyos hőmérővel mértem.

A szennyvíz besűrítése során körülbelül 1000 ml-es mennyiségű szűrlet mintákat gyűjtöttem addig, amíg a sűrítmény mennyisége 500 ml lett. A paraméterek (nyomás: 20 bar, recirkulációs térfogatáram: állandó) beállítása a szabályozó szelep és szivattyú fordulatszámának segítségével történt. Meghatároztam a minták sűrűségét és fémion-tartalmát.

Pervaporáció: A pervaporációhoz laboratóriumi pervaporációs berendezést használtam 131 cm² felületű CELFA-CMG-OM-010 membránnal. Négy különböző hőmérsékletnél (40, 50, 60, 70°C), állandó recirkulációs térfogatáram (200 L/h) mellett végeztem a kísérleteket. Az összegyűjtött permeátumokból az alkohol-tartalmat relatív sűrűség-méréssel határoztam meg. A berendezés tartályába 2,5 liter szennyvizet tápláltam. A kísérleti eredmények alapján meghatároztam a membrán szelektivitását, a szeparációs tényezőket, a szeparációs indexeket és az aktiválási energiákat.

4.4.4. A Mol Rt-től származó metanol- és sótartalmú (METASÓ) ipari szennyvíz tisztítása fordított ozmózissal

A vizsgálat során négy kísérletet végeztem. A kísérleteket megelőzően mintát vettem a szennyvízből, majd a táptartályba három esetben 8-8 liter szennyvizet helyeztem el és rávezettem a membrán felületére. Kísérleteimet állandó recirkulációs térfogatáram (300 L/h) és nyomás mellett (50 bar), változó hőmérsékleten (20; 30; 40 °C) végeztem. A szűrlet mennyiségét és idejét mérőhenger illetve stopper segítségével mértem. A besűrítés során az adott hőmérsékleteken lejövő szűrletből literenként 200 ml mennyiségű mintát vettem a szárazanyagtartalom vizsgálatához, a maradék szűrleteket (továbbiakban átlagszűrlet) pedig gyűjtöttem. A besűrítés után meghatároztam a kapott átlagszűrlet és sűrítmény szárazanyagtartalmát, valamint utóbbit ledesztilláltam alkohol- és fémion tartalom vizsgálat céljából. A negyedik esetben a kiindulási elegy 12 liter volt. A vizsgálatot állandó recirkulációs térfogatáram (300 L/h) és hőmérséklet (40°C) mellett, változó nyomásokon (30; 40; 50; 60 bar) végeztem. A szűrlet mennyiségét és idejét fél literenként szintén mérőhenger és stopper segítségével mértem.

A lejövő szűrletekből 250 ml mintát vettem, majd a besűrítés után meghatároztam a kapott minták, valamint az átlagszűrlet és a sűrítmény szárazanyagtartalmát.

4.4.5. Hidrofilt Kft-ből származó két különböző összetételű élelmiszeripari szennyvíz keverék (Hidrokever A. és Hidrokever B.) vizsgálata nanoszűrőssel és fordított ozmózissal

A kísérleteket megelőzően mintát vettem a szennyvizekből, majd a vizsgálatokat a 14. táblázatban szereplő paraméterek és adatok szerint folytattam.

Nanoszűrési vizsgálat: Először a szennyvíz szűrését végeztem el, oly módon, hogy a tartályban lévő folyadékot rávezettem a membrán felületére. Kísérleteimet állandó recirkulációs térfogatáramon végeztem (300 l/h), állandó hőmérsékleten (25 °C), de különböző nyomás mellett (5 ; 10 ; 15 bar). A szűrlet mennyiségét és idejét mérőhenger illetve stopper segítségével mértem. A szűrés során az adott nyomásokon lejövő szűrletből 100 ml mennyiségű mintát gyűjtöttem a KOI vizsgálatához. Ezután végeztem el a szennyvizek besűrítését. A tartályt feltöltöttem a besűríteni kívánt szennyvízzel, majd szintén állandó recirkulációs térfogatáramon (300 l/h), állandó hőmérsékleten (25 °C) és állandó nyomás mellett (15 bar) végeztem a besűrítést. A szűrlet mennyiségét és idejét szintén mérőhenger és stopper segítségével határoztam meg. A vizsgálatokhoz szükséges 100 ml minta részleteket az 500 ml-ként lejövő szűrletből, illetve a visszamaradó sűrítmenyből vettem a vezetőképesség, a pH és a kémiai oxigénigény meghatározására. A vizsgálatot addig végeztem, amíg a rendszerben folyadékáram volt. A vezetőképességet OK-102/1 típusú készülékkel, a pH értéket HI 8314 típusú pH méterrel mértem, a kémiai oxigén-igényt pedig a Körte-Organica Rt. laboratóriumában határozták meg.

Fordított ozmózis vizsgálat: a vizsgálatot szintén a fenti a berendezésen végeztem, de a vizsgálat megkezdése előtt az NF-200 membránt RO-SW30HR membránra cseréltem. A vizsgálat menete megegyezett az előbb leírtakkal, csak a nyomás értékekben voltak eltérések (szűrésnél 10, 30 és 50 bar, besűrítésnél 40 bar).

14. táblázat: A vizsgálatok során alkalmazott paraméterek, kiindulási elegy illetve a visszamaradó retentátum értékei

Adatok	Nanoszűrés				Fordított ozmózis			
	<i>Hidrokever A.</i>		<i>Hidrokever B.</i>		<i>Hidrokever A.</i>		<i>Hidrokever B.</i>	
	szűrés	besűrítés	szűrés	besűrítés	szűrés	besűrítés	szűrés	besűrítés
Térfogatáram (L/h)	300	300	300	300	300	300	300	300
Hőmérséklet (°C)	25	25	25	25	25	25	25	25
Nyomás (bar)	5;10;15	15	5;10;15	15	10;30;50	40	10;30;50	40
Kiindulási elegy (cm ³)	1600	3800	2500	2500	2500	2200	2500	2200
Sűrítmény (cm ³)	-	890	-	292	-	700	-	300

4.4.6. Hidrofilt Kft-től származó glükóz polimert tartalmazó élelmiszeripari szennyvíz (GLÜKÓZ POLIMER) vizsgálata közvetlen nanoszűréssel és kombinált vizsgálattal

Közvetlen nanoszűrés: a kísérletet megelőzően mintát vettem a szennyvízből, majd a tartályba 20 litert helyeztem és rávezettem a membrán felületére. A kísérletet állandó recirkulációs térfogatáram (500 L/h) és nyomás (20 bar) mellett 35-40 °C közötti hőmérsékleten végeztem. A szűrlet mennyiségét és idejét literenként mérőhenger illetve stopper segítségével határoztam meg. A besűrítés során a lejövő szűrletből két literenként visszatartást mértem és 250 ml mennyiségű mintát vettem szárazanyagtartalom vizsgálat céljából, a maradék szűrleteket pedig összegyűjtöttem. A kísérletet leállítottam 9,5 liter szűrlet után, mivel a fluxus a kezdeti érték hatod-részt csökkent. A besűrítés után meghatároztam a szennyvíz mintát, valamint a kapott átlagszűrlet és sűrítvány szárazanyagtartalmát és KOI értékét. A szárazanyagtartalmat szárító szekrény segítségével, a kémiai oxigénigényt pedig az Élelmiszertudományi Kar Élelmiszerműködési Műszeres Analitikai Laboratóriuma határozta meg.

Kombinált vizsgálat: a vizsgálatot megelőzően mintát vettem a szennyvízből, majd a tartályba 16 liter szennyvizet helyeztem el és rávezettem az ultraszűrő membrán felületére. A kísérletet állandó recirkulációs térfogatáram (200 L/h) és nyomás (4 bar) mellett végeztem, mely optimális paramétereket előzetesen határoztam meg kísérlet útján. A szűrlet mennyiségét és idejét literenként mérőhenger illetve stopper segítségével mértem. A szűrés során a lejövő szűrletből két literenként visszatartást mértem és 250 ml mennyiségű mintát vettem szárazanyagtartalom vizsgálat céljából, a maradék szűrletet pedig összegyűjtöttem. A szűrés után meghatároztam a szennyvíz mintát, valamint a kapott átlagszűrlet és sűrítvány szárazanyagtartalmát és KOI értékét.

Az **ultraszűrés** során kapott permeátumokból 12 litert rávezettem a nanoszűrő membrán felületére. A vizsgálatot állandó recirkulációs térfogatáramon (500 l/h), nyomáson (20 bar) és hőmérsékleten (40 °C) végeztem. A szűrlet mennyiségét és idejét literenként mérőhenger illetve stopper segítségével mértem. A szűrés során a lejövő szűrletből két literenként visszatartást mértem, majd 250 ml mennyiségű mintát vettem szárazanyagtartalom vizsgálat céljából, a maradék szűrleteket pedig összegyűjtöttem. A szűrés után meghatároztam a szennyvíz minta, valamint a kapott átlagszűrlet és a sűrítmény szárazanyagtartalmát és KOI értékét.

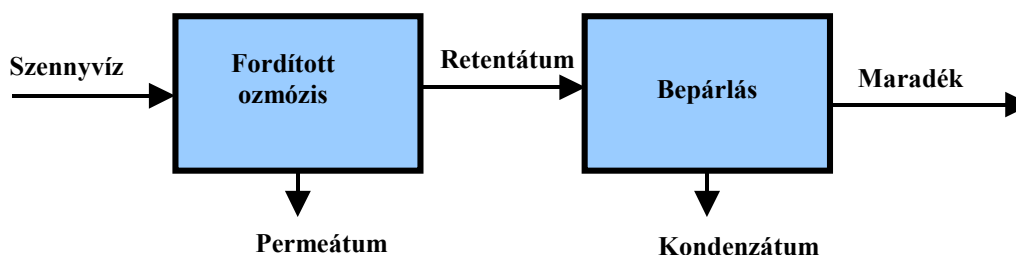
4.4.7. A Chemitechnik Kft-ből származó sót tartalmazó fermentációs (FERMENTSÓ) élelmiszeripari szennyvíz vizsgálata nanoszűréssel és komplex eljárással (fordított ozmózis+bepárlás)

A kísérleteket a következőképpen végeztem: 8 liter szűrendő szennyvizet töltöttem a tartályba. A kísérleti hőmérsékletet, nyomást és recirkulációs áramlási sebességet állandó értéken tartottam, nanoszűrés esetén 30°C, 30 bar és 200 L/h, míg fordított ozmózisnál 30, 40, 50°C, 40, 50, 60 bar és 300 L/h értéken a 13. táblázatban leírtak szerint. A szűrlet mennyiségét és idejét mérőhenger illetve stopper segítségével mértem. A besűrítés során 5 mintát (1000 ml-es mennyiségű szűrletet) gyűjtöttem addig, amíg a sűrítmény mennyisége 3000 ml-re csökkent.

Nanoszűrés és fordított ozmózis kísérleteknél a besűrítési faktor:

$f_{RO} = V_{\text{táplálás}}(m^3) / V_{\text{visszatartás}}(m^3)$ 2,67 volt. Mértem a permeátum fluxusát, a sóvisszatartást, a szűrletből és a sűrítményből vett egy-egy minta alapján a vezetőképességét, a KOI-t, és az összes szárazanyagtartalmat. A permeátum vezetőképességét OK-102/1 készülékkel határoztam meg. Az összes szárazanyagtartalmat szárítószekrényben mértem és a KOI pedig az Élelmiszertudományi Kar Élelmiszermínősítő Műszeres Analitikai Laboratóriuma határozta meg.

A bepárlás betáplálása a fordított ozmózis kísérletből származó átlag retentátum volt. A kísérlet besűrítési faktora $f_{\text{bepárló}} = V_{\text{retentátum}}(m^3) / V_{\text{maradék}}(m^3)$ 1,5-től 6-ig változott. Az elérhető legnagyobb szárazanyagtartalom 6-os besűrítési faktor esetén 42 % volt. A koncentrátumból és a permeátumból egy-egy mintát vettem a fordított ozmózis és a bepárlás során, hogy a vezetőképességet, az összes szárazanyagtartalmat és a KOI-t meghatározzam. Az eredeti szennyvíz, a permeátum átlag minta, a retentátum átlag minta, valamint a kondenzátum fémion-koncentrációjának meghatározása a Szent István Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszékének ICP berendezésével történt. A 21. ábrán látható a komplex eljárás: fordított ozmózis + bepárlás berendezése.



21. ábra: Komplex eljárás: fordított ozmózis + bepárlás

5. EREDMÉNYEK

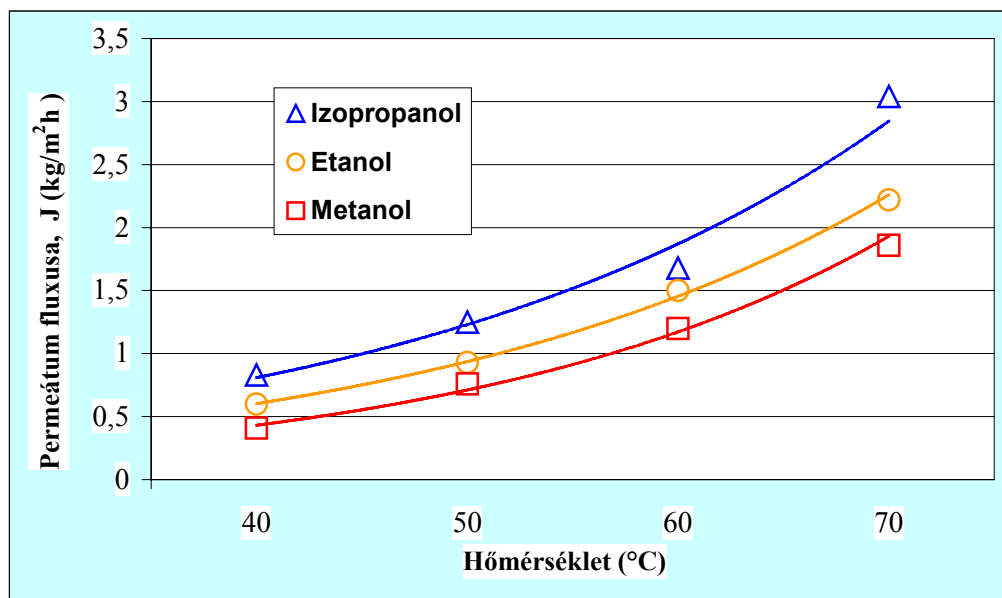
5.1. Pervaporációs kísérletek alkoholt és só tartalmazó modelloldatokkal

Pervaporációs kísérleteimnek ebben a részében arra kerestem választ, hogy a kereskedelmi forgalomban lévő membránok szétválasztási jellemzőire milyen hatással van a szerves oldószer (pontosabban alifatikus alkohol) polaritása, továbbá a hőmérséklet, az alkohol koncentrációja a betáplált elegyben valamint a betáplált elegyben oldott só koncentrációja. Vizsgálataimat két, szerves oldószer (alkohol) vízből való eltávolítására alkalmas organofil pervaporációs membránnal végeztem.

5.1.1. A hőmérséklet és az alkohol polaritásának hatása

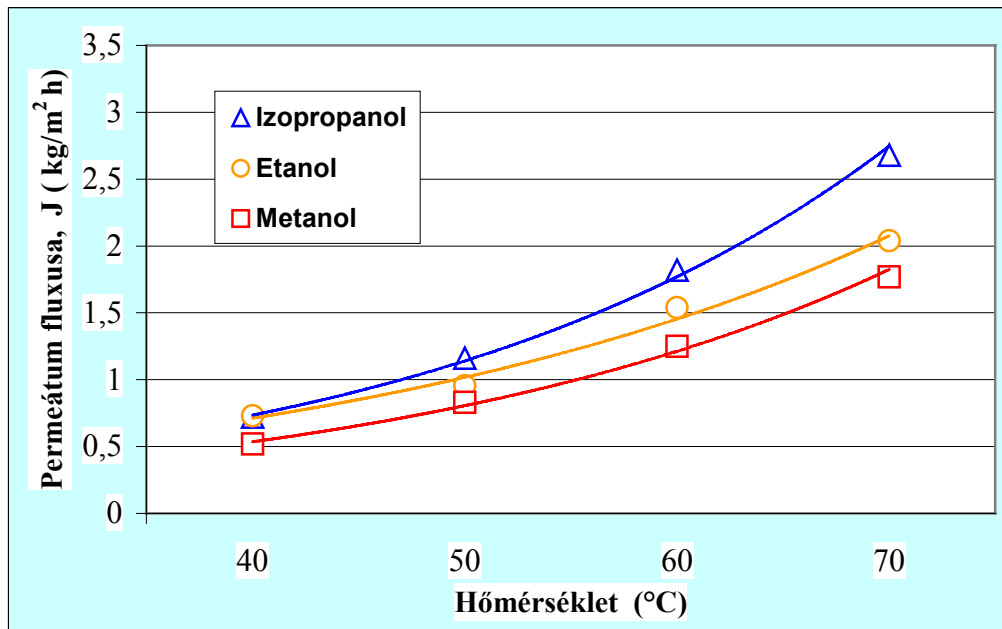
Kísérleteim során két kereskedelmi forgalomban lévő organofil membrán (SULZER- 1060 és CELFA-CMG-OM-010) szétválasztási jellemzőit vizsgáltam három alkohol-víz elegy esetében egy alacsonyabb 2,5-5 % és egy magasabb 13-20 % koncentrációtartományban. A három alkohol az alifatikus alkoholok csoportjába tartozik, 1, 2 és 3 szénatomot tartalmaznak és más fizikai tulajdonságok különbözősége mellett eltérő a polaritásukat kifejező Hildebrandt-féle együtthatójuk ($\text{MPa}^{1/2}$): metanol: 29,6, etanol: 26,1, izopropanol: 23,4 (Összehasonlításképpen a vízé 47,0 a etil-acetáté 18,2 és a n-hexané 14,9).

A 22. és 23. ábrán a CELFA-CMG-OM-010 és SULZER-1060 pervaporációs membránok fluxusváltozása látható a hőmérséklet függvényében 13-20% alkoholt tartalmazó modelloldatokkal. A kísérleti eredmények alapján megfigyelhető, hogy a fluxus jelentősen növekszik a hőmérséklettel.



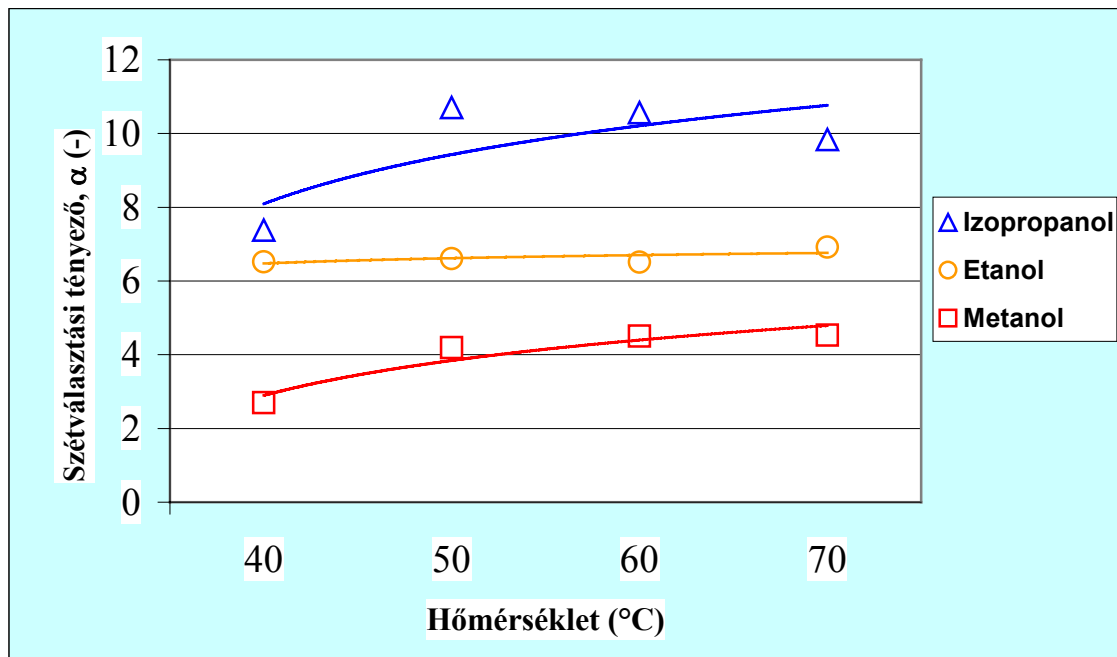
22.ábra: Metanol-víz, etanol-víz és izopropanol-víz elegy permeátum fluxusának összehasonlítása a hőmérséklet függvényében CELFA-CMG-OM-010 membránon (Δ izopropanol, $\circ$ etanol és $\square$ metanol), 13-20 % betáplálási koncentráció mellett

A membránon magasabb hőmérsékleten több VOC ment át, mert az illékonyság erősen hőmérséklet függő, mindez megfelel a szakirodalmi eredményeknek [HUANG 1991, SHIN-HSIUNG et al 2001, OLIVEIRA et al 2002]. A következő sorrendben növekedett a három alkohol fluxusa: izopropanol, etanol és metanol.

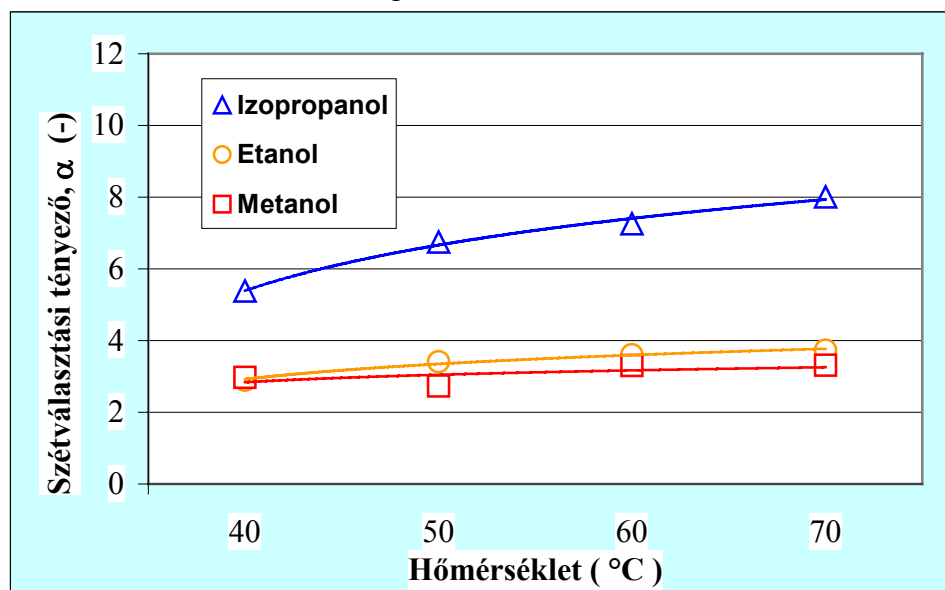


23. ábra: Metanol-víz, etanol-víz és izopropanol-víz elegy permeátum fluxusának összehasonlítása a hőmérséklet függvényében SULZER-1060 membránon (Δ izopropanol, $\circ$ etanol és $\square$ metanol), 13-20 % betáplálási koncentráció mellett

A metanol, etanol és izopropanol szétválasztási tényezőjének változása a két membránon a hőmérséklet függvényében a 24. és a 25. ábrán látható. A három alkohol szétválasztási tényezőjének (α) változásait vizsgálhatjuk a hőmérséklet függvényében. Mindkét membrán esetén a három alkohol szétválasztási tényezői növekedtek, a hőmérséklet emelkedésével. Ezen jelenség magyarázata a következő: mivel az áthaladó komponensek diffúziója és az oldhatósága függ a hőmérséklettől, így a membrán szétválasztási viselkedése jelentősen változik a hőmérséklet függvényében [SCHAETZEL et al. 2001].

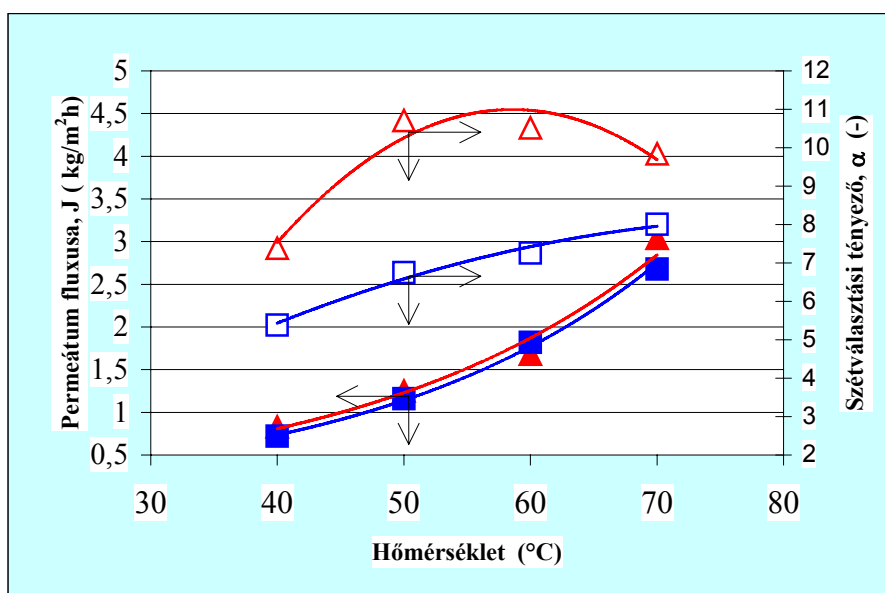


24.ábra: A szétválasztási tényező összehasonlítása a hőmérsékletek függvényében CELFA-CMG-OM-010 membránon (Δ izopropanol, $\circ$ etanol és $\square$ metanol), 13-20 % betáplálási koncentráció mellett



25.ábra: A szétválasztási tényező összehasonlítása a hőmérsékletek függvényében SULZER-1060 membránon (Δ izopropanol, $\circ$ etanol és $\square$ metanol), 13-20 % betáplálási koncentráció mellett

A különböző alkoholok szétválasztási jellemzőinek összehasonlítása alapján megállapítható, hogy összefüggés van az alkohol polaritása és a fluxus valamint a szétválasztási tényező között mindkét jellemző esetében (fluxus, szétválasztási tényező) a következő sorrend érvényes: izopropanol > etanol > metanol, azzal a kitételrel, hogy a SULZER membrán esetében a fluxus különbségek kisebbek és a metanol és etanol szétválasztási tényezőjének értéke kevésbé különbözik. Az izopropanol fluxusainak és szétválasztási tényezőjének az összehasonlítása a hőmérséklet függvényében CELFA és SULZER membránokon a 26. ábrán látható.



26. ábra: Az izopropanol-víz elegy fluxusainak és szétválasztási tényezőjének összehasonlítása a hőmérséklet függvényében CELFA-CMG-OM-010 és 1SULZER-1060 membránokon (Δ szeparációs tényező és ▲ fluxus CELFA membránon, □ szeparációs tényező és ■ fluxus SULZER membránon), 13-20 % betáplálási koncentráció mellett

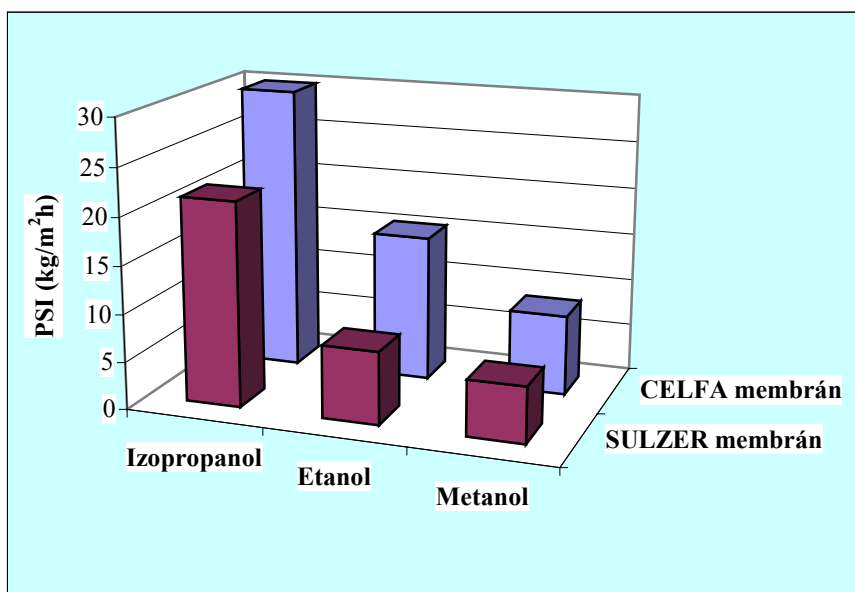
A pervaporáció hőmérsékletének növelésével jelentősen növekszik a permeátum fluxusa, de a hőmérséklet növelése csökkenti a membrán szelektivitását és szétválasztási tényezőjét.

Ez a jelenség a szabadterefogat elmélet [ATRA 2000] alapján magyarázható: a polimer láncok hőmozgása véletlenszerűen szabad terfogatokat képez a diffundáló molekulák számára. A flexibilis terfogat-növekedés csökkenti a diffúziós anyagátadáshoz szükséges energiát és lehetővé teszi a molekulák áthatolását. A hőmérséklet növekedésével a polimer láncok hőmozgása gyorsul, a diffúzió nő, a permeátum árama nő. Ugyanakkor rendszerint csökken a membrán szelektivitás, azaz a víz molekulák mellett több etanol molekula is áthatol a hőmérséklet növekedésével a hidrofíl membránok esetében. Az organofíl membránoknál, mint az itt vizsgált membránok, a tendencia fordított, mert nő a szerves (illékonyabb) komponens göznyomása a betáplálási oldalon, azaz az anyagtranszport hajtóereje a szerves komponens esetében. Mindkét organofíl membránál az előbbi megállapításhoz hasonlóan tapasztaltam: a hőmérséklet növelésével a fluxusok jelentősen növekedtek, és nem volt lényeges különbség a két membrán fluxusa között. A szétválasztási tényező változása némileg eltért az irodalmi adatoktól és a CELFA membráné lényegesen magasabb volt.

A pervaporációs membrán szeparációs képességét a permeátum fluxusa és a szétválasztási tényező határozzák meg. Ezek általában ellentétes irányban változnak [ATRA 2000]. A pervaporációs szeparációs index (PSI) köti össze ezt a két fontos membrán jellemző paramétert. Az eddigiekből következik, hogy a jó pervaporációs membránnak magas PSI értékkel kell rendelkeznie. Az 15. táblázat és a 27. ábra mutatja a három vizsgált alkohol pervaporációs szeparációs indexének eredményét CELFA és SULZER membránokon. Az adatok alapján megfigyelhetjük, hogy az izopropanol szeparációs indexe a legmagasabb mindkét membránon.

15. táblázat: Az alkoholok pervaporációs szétválasztási indexének változása ($\text{kg/m}^2\text{h}$) SULZER és CELFA membránon a hőmérséklet függvényében, 13-20 % betáplálási koncentráció mellett

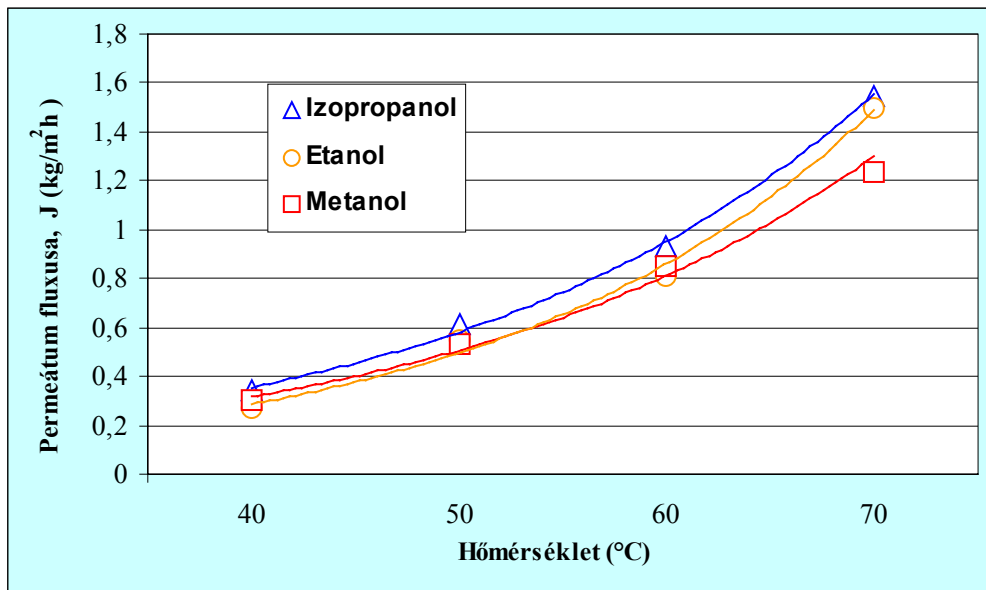
	SULZER-1060			CELFA-CMG-OM-010		
Hőmérsékletek($^{\circ}\text{C}$)	Metanol	Etanol	Izopropanol	Metanol	Etanol	Izopropanol
40	1,54	2,11	3,87	1,11	3,91	6,13
50	2,27	3,26	7,83	3,18	6,15	13,39
60	4,12	5,56	13,21	5,41	9,76	17,76
70	5,86	7,61	21,47	8,43	15,36	29,92



27. ábra: Az izopropanol, etanol és a metanol pervaporációs szeparációs indexének változása a SULZER-1060 és CELFA-CMG-OG010 membránok függvényében 70 $^{\circ}\text{C}$, 13-20 % betáplálási koncentráció mellett

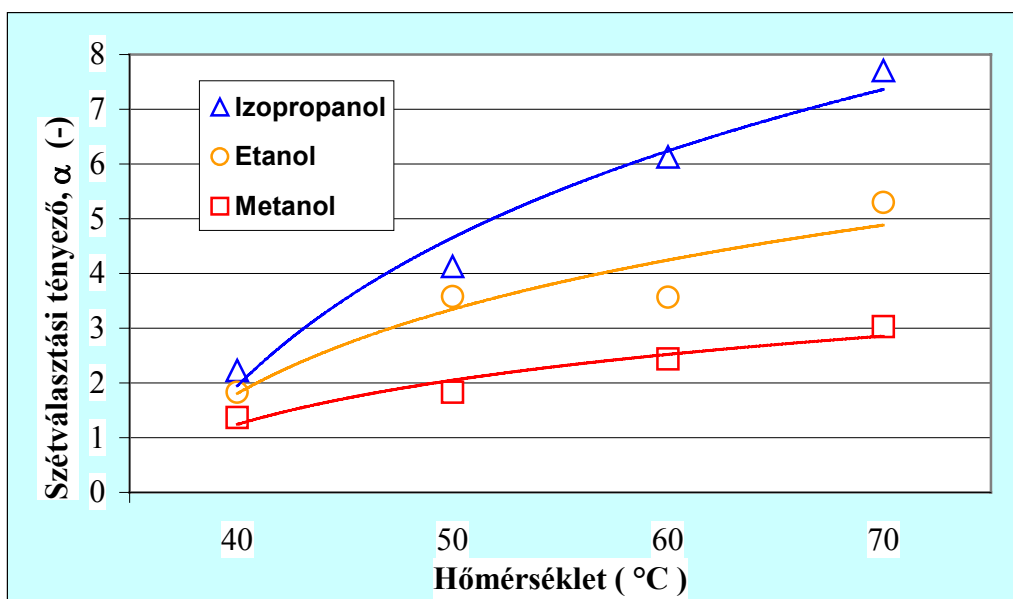
Az eredmények egyértelműen igazolták, hogy a pervaporációs membránok permeátum fluxusa a hőmérséklettel nő. A kísérletek bizonyították, hogy mindkét vizsgált membrán alkalmas az alkohol-víz elegyekből az alkohol leválasztására. A vizsgált membránok közül a CELFA típusú membrán tűnik alkalmasabbnak, mert nagyobb a permeátum fluxusa és a szeparációs képessége a vizsgált tartományban. A három alkohol közül mindkét membránnal az izopropanol permeátum fluxusa, szétválasztási tényezője és pervaporációs szeparációs indexe volt a legnagyobb.

A 28. ábra és 4. melléklet a permeátum fluxusának változását mutatják a SULZER és CELFA membránoknál a hőmérséklet függvényében alacsony alkohol betáplálási (2,5-5% koncentráció) mellett. Az eredményeket vizsgálva megfigyelhetjük, hogy a permeátum fluxusa hasonló tendenciát mutat, mint magasabb alkohol koncentráció esetében. Az ábrákon az is megfigyelhető, hogy mindkét membrán esetén az izopropanol permeátum fluxusa volt a legmagasabb, ezt az etanol követte és a metanolnak volt a legkisebb.

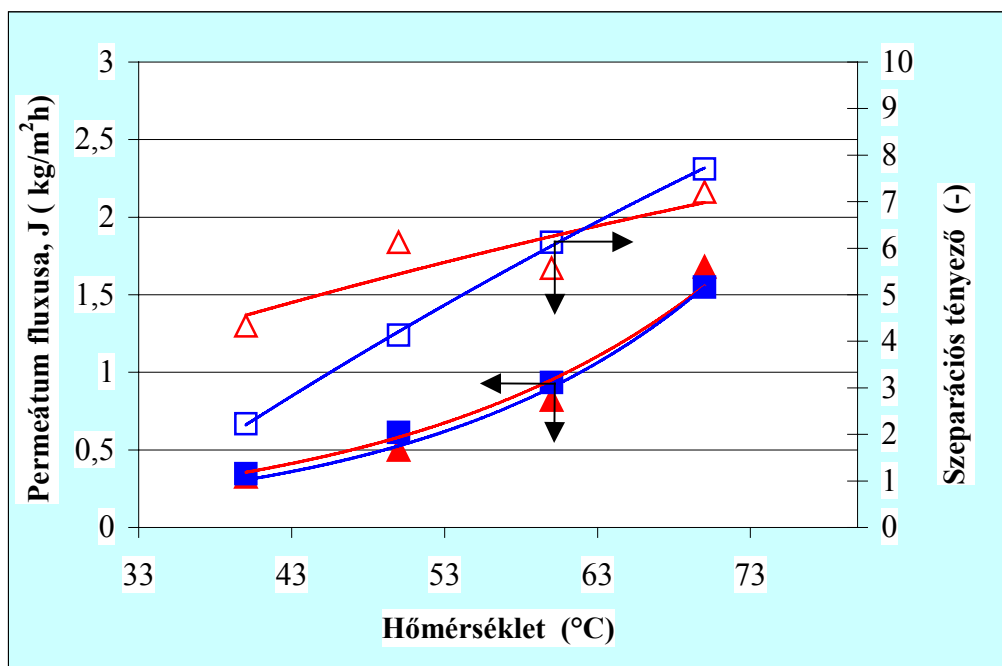


28. ábra: Alkohol-víz elegyek permeátumának fluxusai a hőmérséklet függvényében SULZER-1060 membránon, 2,5-5% betáplálási koncentráció mellett

A 29. ábrán és 5. mellékletben a három alkohol szétválasztási tényezőjének (α) változásait vizsgálhatjuk a hőmérséklet függvényében. Mindkét membrán esetén a három alkohol szétválasztási tényezője hasonló tendenciát mutat, mint azt már tapasztaltuk a 24. és 25. ábrán.



29. ábra: Alkohol-víz elegyek szétválasztási tényezői a hőmérséklet függvényében SULZER-1060 membránon, 2,5-5% betáplálási koncentráció mellett



30. ábra: Az izopropanol-víz elegyek fluxusainak és szétválasztási tényezőinek kapcsolatai a CELFA-CMG-OM-010 és a SULZER-1060 membránoknál (Δ szétválasztási tényező és $\blacktriangle$ fluxus a CELFA membránnál, $\square$ szétválasztási tényező és $\blacksquare$ fluxus a SULZER membránnál), 2,5-5% betáplálási koncentráció mellett

A 30. ábrán egyszerre ábrázoltam a permeátum fluxusát és a szétválasztási tényezőt a hőmérséklet függvényében, CELFA és SULZER membránokon. Az izopropanolt választottam, mivel mindkét membrán esetén a legmagasabb permeátum fluxussal és szétválasztási tényezővel rendelkezett. Megfigyelhető, hogy a SULZER membrán permeátum fluxusai hasonlóak, mint a CELFA membráné. A szétválasztási tényezők alacsonyabb hőmérsékleten 40-50 °C között kedvezőbbek a CELFA membránnál, tehát hatékonyabban képes szétválasztani a két komponenst (izopropanol-víz), míg magasabb hőmérsékleten 60-70 °C-on a SULZER membrán mutatott jobb értékeket. A három vizsgált alkohol-víz elegy pervaporációs szétválasztási indexének eredményeit a CELFA és SULZER membránokon a 16-os táblázat mutatja.

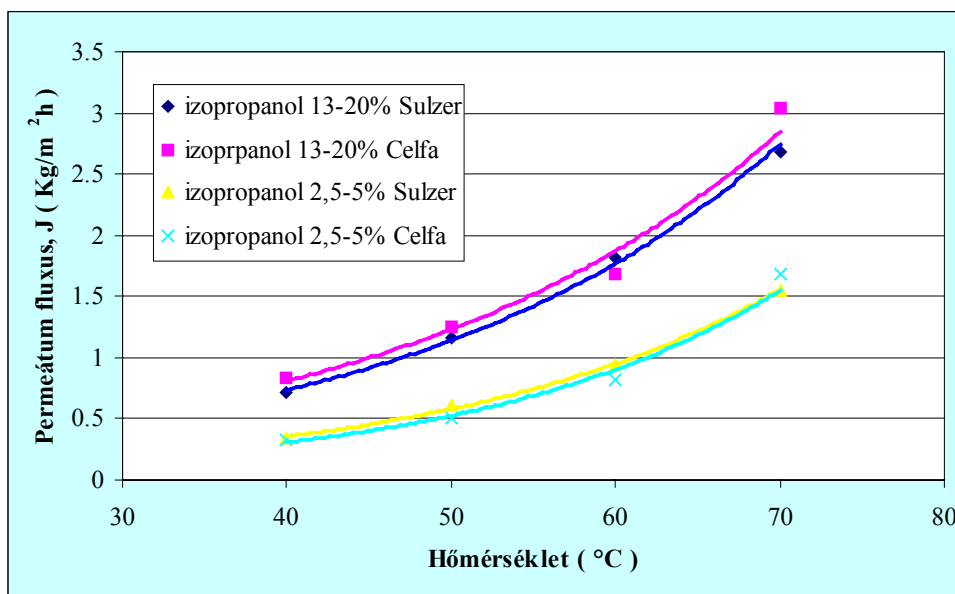
16.táblázat: Pervaporációs szétválasztási index PSI (kg/m²h) CELFA és a SULZER membránoknál, 2,5-5 % betáplálási koncentráció mellett

	SULZER-1060			CELFA-CMG-OM-010		
Hőmérsékletek (°C)	Metanol	Etanol	Izopropanol	Metanol	Etanol	Izopropanol
40	0,41	0,50	0,77	0,44	0,42	1,42
50	0,97	1,97	2,53	1,28	1,76	3,07
60	2,21	2,90	5,72	2,43	4,04	4,58
70	3,74	8,90	11,96	3,42	6,06	12,09

Az adatokat vizsgálva megállapíthatjuk, hogy az izopropanol-víz elegy PSI-je a legmagasabb. Alacsonyabb hőmérsékleten 40-50 °C-on a CELFA membrán, míg 60-70 °C-on a SULZER membrán szétválasztási indexe jobb.

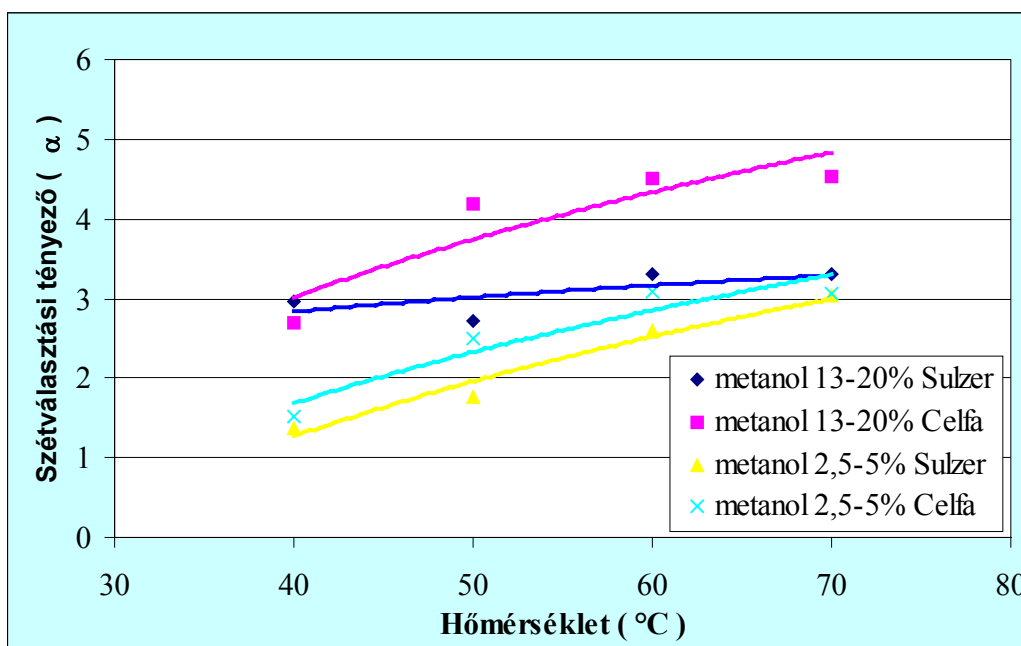
A 31. és 32. ábráján a két különböző betáplálási koncentrációjú modell oldatokkal (2,5-5 illetve 13-20%) kapott eredményeimet mutatom be. Összehasonlítást azért végezhetek, mivel mindkét mérés ugyanolyan feltételek mellett készült.

Ugyanazon műszeren, egyező membránokkal (SULZER-1060, CELFA-CMG-OM-010) egyforma hőmérsékleten 40, 50, 60, 70 °C-on etanol, metanol és izopropanol felhasználásával, de eltérő betáp koncentrációval. Az összehasonlító elegyek betáplálási koncentrációi 13-20% illetve 2,5-5% között voltak. A 31. ábrán látható a különböző betáp koncentrációjú izopropanol elegy permeátum fluxusa a SULZER és CELFA membránokon a hőmérséklet függvényében. Jól megfigyelhető, hogy a magasabb koncentráció esetében a fluxus magasabb volt mindkét membránon. Ez a jelenség mindegyik alkoholos elegynél megfigyelhető és azzal magyarázható, hogy a permeátum fluxusa és a tápkoncentráció között összefüggés van a membrán anyaga és az áthatoló komponensek közötti komplex kölcsönhatások miatt. A diagramok alapján nyilvánvaló, hogy a tápkoncentráció csökkenésével a permeátum fluxusa csökken mindkét vizsgált membránnál. Ez a jelenség az oldódás-diffúzió modell alapján magyarázható: a membránon áthatoló komponensek diffúziója és oldhatósága valamint a membrán permeációs jellemzői is függenek a tápkoncentrációtól.



31.ábra: Az izopropanol-víz elegy permeátum fluxusai a hőmérséklet függvényében különböző betáp koncentráció mellett CELFA és SULZER membránon

A 32. ábrán és a 6., 7. mellékletben egyszerre ábrázoltam a különböző koncentrációjú metanol, etanol és izopropanol elegyek szétválasztási tényezőit SULZER és CELFA membránon a hőmérséklet függvényében. Az ábrán jól elkülöníthetőek a különböző betáp koncentrációval és a különböző membránokkal végzett kísérletek. A diagramok azt mutatják, hogy nagyobb koncentráció mellett a szétválasztási tényező is nagyobb, illetve azonos koncentrációnál a CELFA membrán szétválasztási tulajdonságai jobbak.



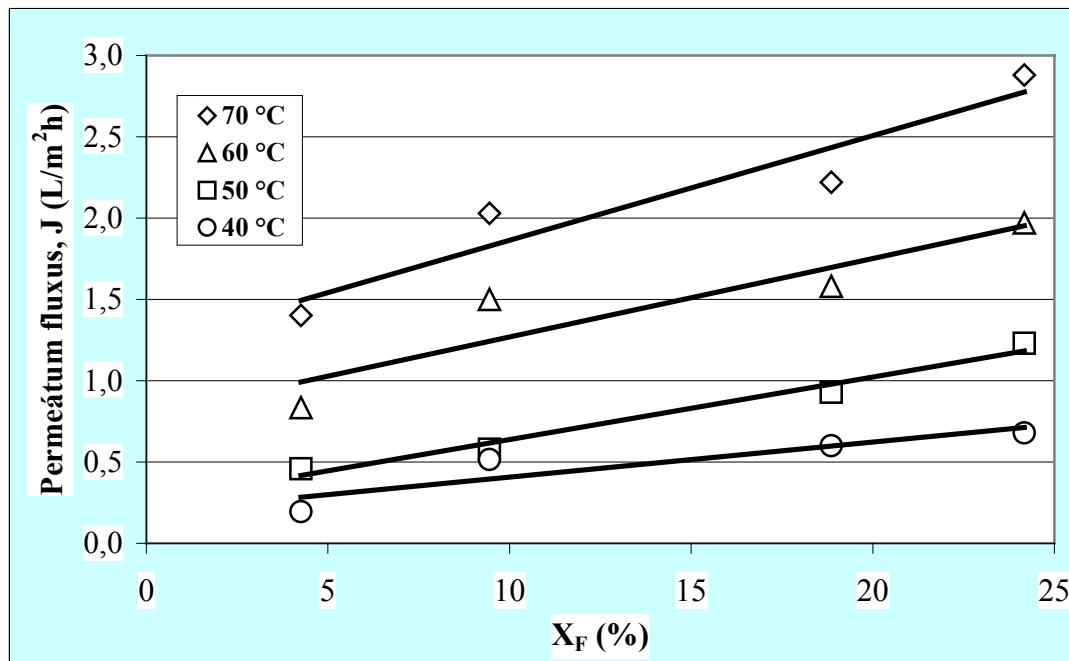
32. ábra: A metanol-víz elegyek szétválasztási tényezői a hőmérséklet függvényében különböző betáp koncentráció mellett CELFA és aSULZER membránon

Az ábrákból azt a következtetést vontam le, hogy mindkét membrán alkalmas az alkoholos oldatok szétválasztására. A permeátum fluxusa és a szeparációs tényező felvilágosítást ad a membrán "jóságára" vonatkozóan. 13-20% betáp koncentráció mellett minden hőmérsékleten mindegyik alkoholos elegy permeátum fluxusa és szétválasztási tényezője CELFA membrán esetén jobbnak bizonyult. 2,5-5% betáp koncentráció mellett metanol-víz elegynél minden hőmérsékleten, etanol-víz, izopropanol-víz elegynél a 70 °C-on mért permeátum fluxus és szétválasztási tényező kivételével szintén a CELFA membrán mutatott jobb eredményeket. Ez a membrán alkalmasabb alkoholos elegyek szétválasztására, mint a SULZER.

A három alkohol más-más szétválaszthatósága a membrán anyagával képzett hidrogén kötései eltérő erősségével magyarázható. Mindez eltérő szelektivitást eredményez. Ha a belépő oldalon a membrán az alkohol-víz elegyből az alkoholt tudja jobban magához vonzani (az alkohol szorpciója jelentősebb). Ezen kívül, ha a kilépő oldalon is az alkohol diffúziója a gyorsabb, akkor a két jelenség kumulálódása igen magas szelektivitáshoz vezet YOSHIKAVA et al [1987].

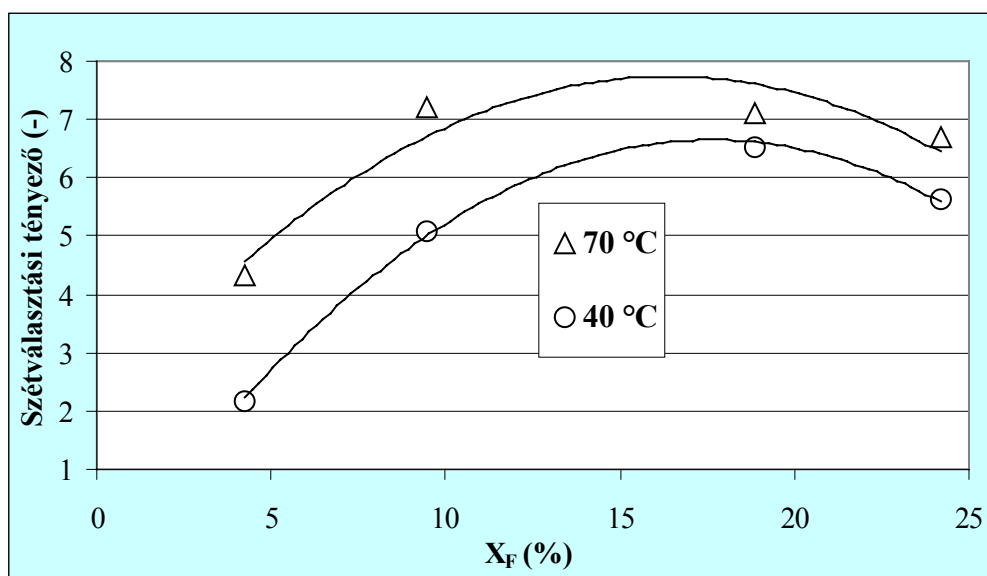
5.1.2. Az alkohol koncentrációjának hatása a pervaporációs jellemzőkre

Ezek a kísérletek ugyanolyan feltételek mellett készültek mint az előzőek, csak az elegyek betápkoncentrációját változtattam 2,5 és 25 % között etanol-víz elegy esetében CELFA-CMG-OM-010 membránon.

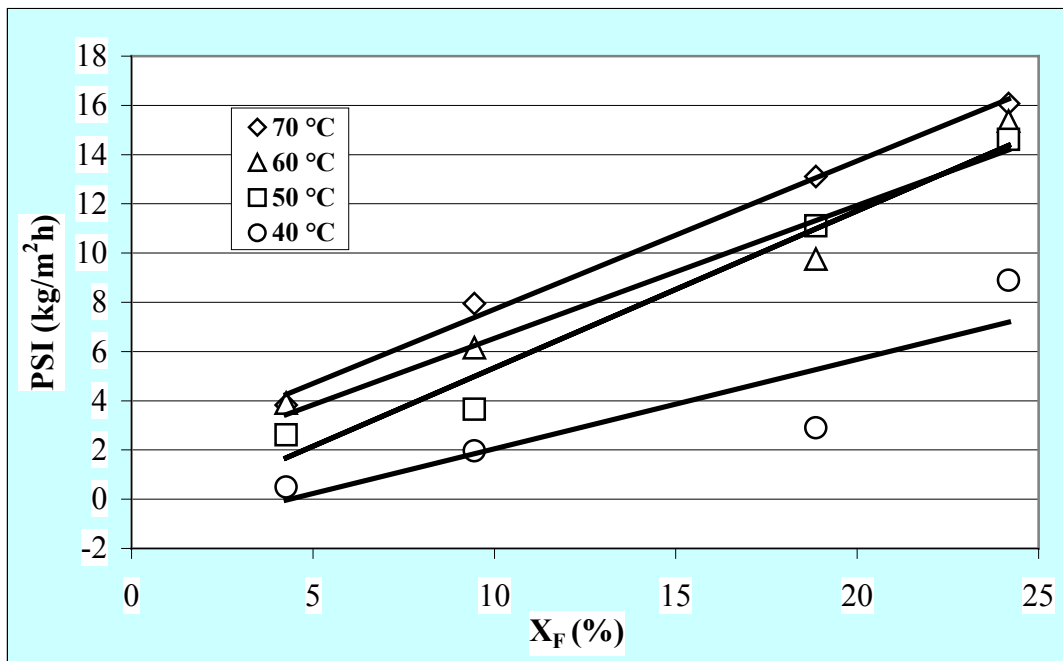


33. ábra: Az etanol-víz elegy permeátum fluxusai a betáp koncentráció függvényében különböző hőmérséklet mellett a CELFA-CMG-OM-010 membránon

A 33. ábrán ábrázoltam az etanol-víz elegy permeátum fluxusait a betáp koncentráció függvényében különböző hőmérséklet mellett CELFA membránon. Az ábrán jól látható, hogy a betáp koncentráció és a hőmérséklet növekedésével az etanol-víz elegy permeátum fluxusai fokozatosan nőttek. A diagramok azt mutatják, hogy nagyobb koncentráció mellett a szétválasztási tényező is magasabb, illetve nagyobb hőmérsékletnél a CELFA membrán szétválasztási tulajdonságai jobbak. A 34. ábra mutatja az etanol-víz elegy szétválasztási tényezőjét a betáp koncentráció függvényében 40 és 70 °C-on CELFA membránon. A görbéknek k.b. 16 %-os betáp koncentrációnál maximuma van, ami alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet fluxusnövelő effektusa csak bizonyos betáp koncentrációk tartományában nyilvánul meg.

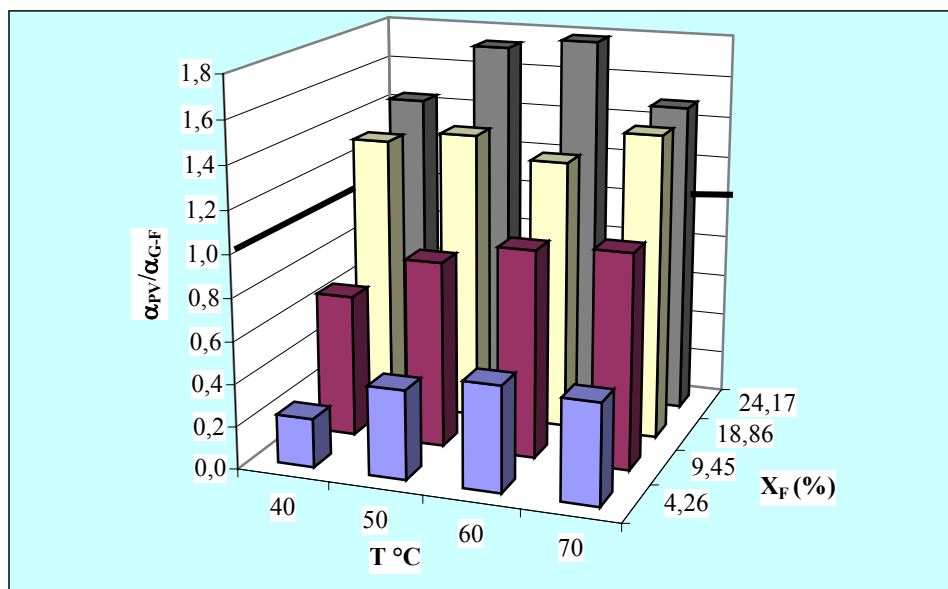


34. ábra: Az etanol-víz elegy szétválasztási tényezői a betáp koncentráció függvényében különböző hőmérséklet mellett CELFA-CMG-OM-010 membránon



35. ábra: Az etanol-víz elegy pervaporációs szétválasztási indexe a betáp koncentráció függvényében különböző hőmérséklet mellett CELFA-CMG-OM-010 membránon

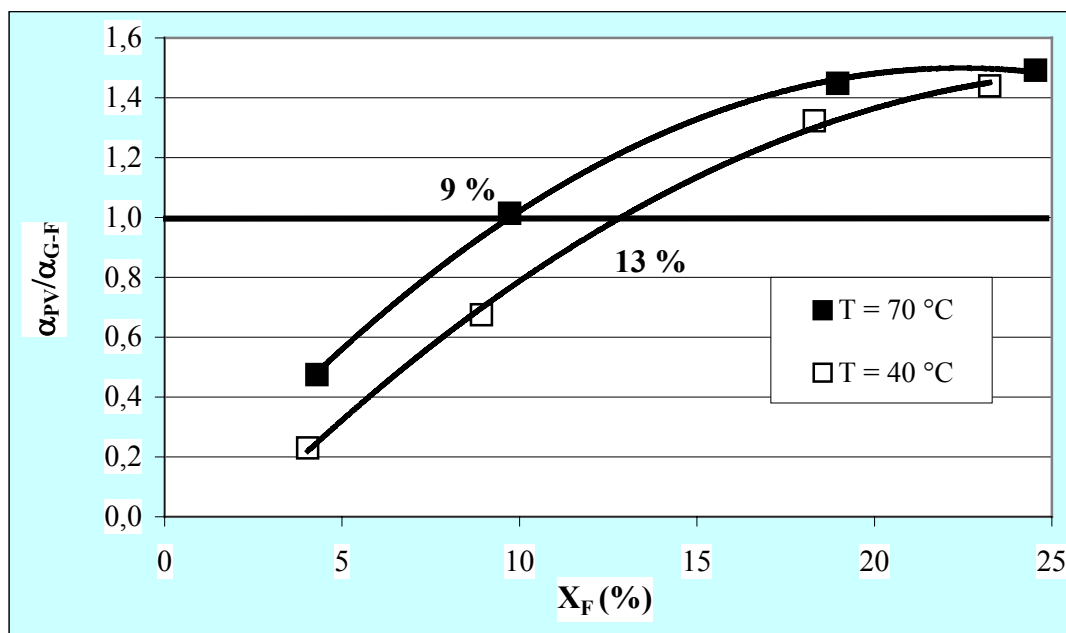
A 35. ábrán ábrázoltam az etanol-víz elegy pervaporációs szétválasztási indexét a betáp-koncentráció függvényében különböző hőmérséklet mellett CELFA membránon. A négy vizsgált betáp koncentráció hasonló tendenciát mutat, ahogy az a 33. ábrán látható.



36. ábra: Az etanol-víz elegy pervaporációs szétválasztási tényezője és a gőz-folyadék szétválasztási tényezője (α_{PV}/α_{G-F}) a betáp koncentráció és hőmérséklet függvényében CELFA-CMG-OM-010 membránon

A 36. és 37. ábrán ábrázoltam az etanol-víz elegy pervaporációs szétválasztási tényezőjét és gőz-folyadék szétválasztási tényezőjét (α_{PV}/α_{G-F}) a betáp koncentráció és a hőmérséklet függvényében CELFA membránon.

Az ábrákon jól látható, hogy a pervaporációt 10 %-os tápkoncentráció felett érdemes végezni. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a pervaporációval elérhető relatív illékonyság nagyobb, mint a gőz-folyadéké. Így a gyakorlatban a pervaporációs eljárás alkalmazása előnyösebb egy fokozatban, mint a lepárlás.



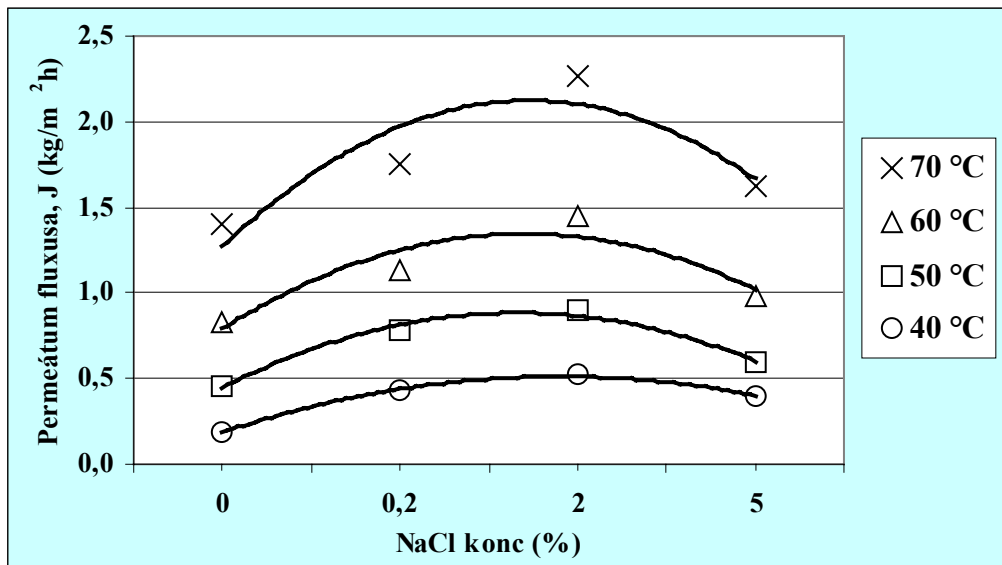
37. ábra: Az etanol-víz elegy α_{PV}/α_{G-F} a betáp koncentráció függvényében 40 és 70 °C hőmérsékleten, CELFA-CMG-OM-010 membránon

5.1.3. Sóhozzáadás hatása a pervaporációs fluxusra és szelektivitásra

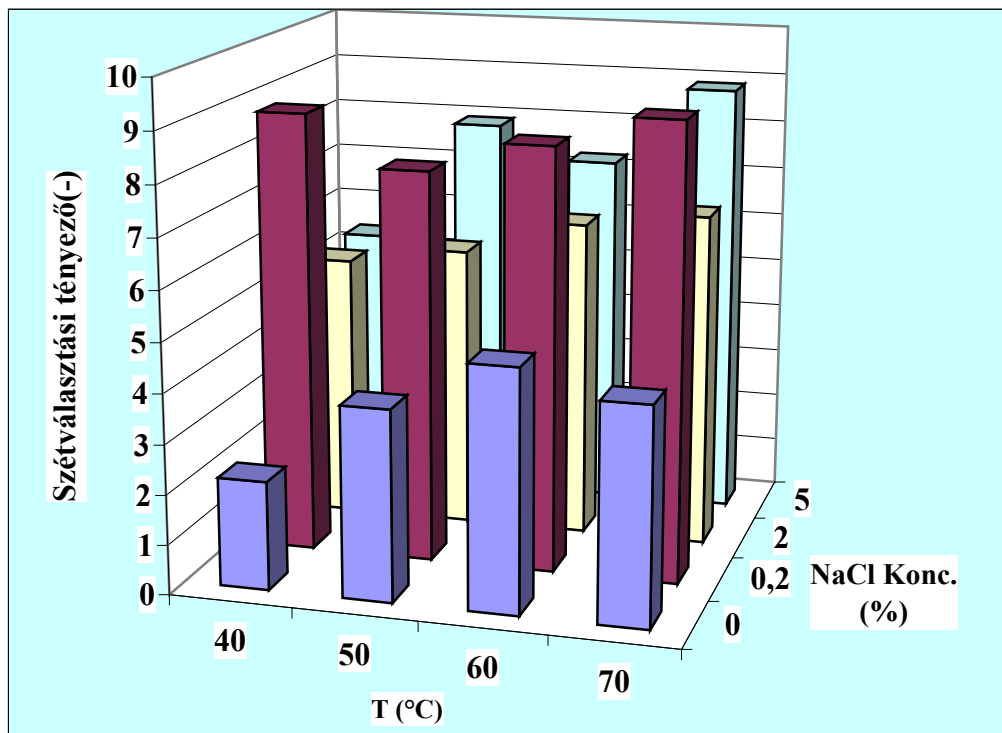
Ebben a kísérletben pervaporációt alkalmaztam etanol eltávolítására etanol-víz modellelegyből, organofíl CELFA-CMG-OM-010 membránon. CHUL et al [2001] és FAWZI et al [1999] szerzők szerint a membrán desztilláció esetében a kiinduló elegyhez hozzáadott só csökkenti a víz gőznyomását és növeli az etanol koncentrációját gőzfázisban. A betáplálási összetétel 2,5-5% etil alkohol a vízben, míg az elegy sótartalma (0,2 ; 2 és 5 %) volt.

A kísérleti eredmények alapján meghatározott és kiszámított membrán jellemzőket (permeátum fluxus, szétválasztási tényező, pervaporációs szeparációs index, aktiválási energia) a hőmérséklet és konyhasó (NaCl) koncentráció függvényében ábrázoltam a 38-40. ábrákon.

Az 38. ábrán bemutatott diagramon a görbéknek a 2 %-os konyhasó koncentrációnál maximuma van, ami alapján megállapítható, hogy a sóhozzáadás fluxusnövelő effektusa csak alacsonyabb NaCl koncentráció tartományban nyilvánul meg. Az elegybe adagolt konyhasó hatása a szeparációs tényezőre (α) is egyértelműen pozitív, a szeparációs tényező a sóhozzáadás következtében 2-4-szer nagyobb. A 39. ábrán bemutatott diagram alapján megállapítható, hogy a legnagyobb értékeket a 0,2 %-os sókoncentrációnál kaptam.

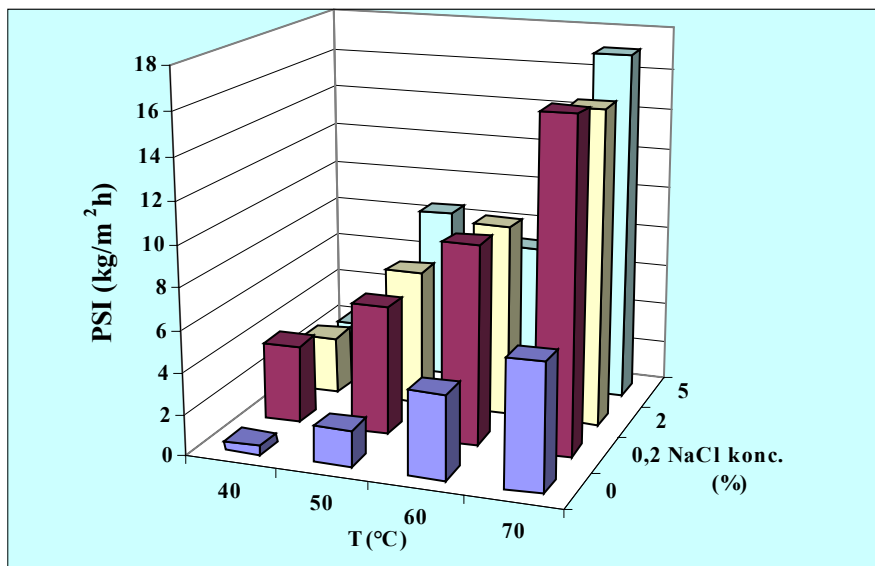


38.ábra: Etanol-víz elegy permeátumának fluxusa a sókoncentráció és a hőmérséklet függvényében CELFA-CMG-OM-010 membránon.



39.ábra: Etanol-víz elegy szétválasztási tényezője a sókoncentráció és a hőmérséklet függvényében CELFA-CMG-OM-010 membránon

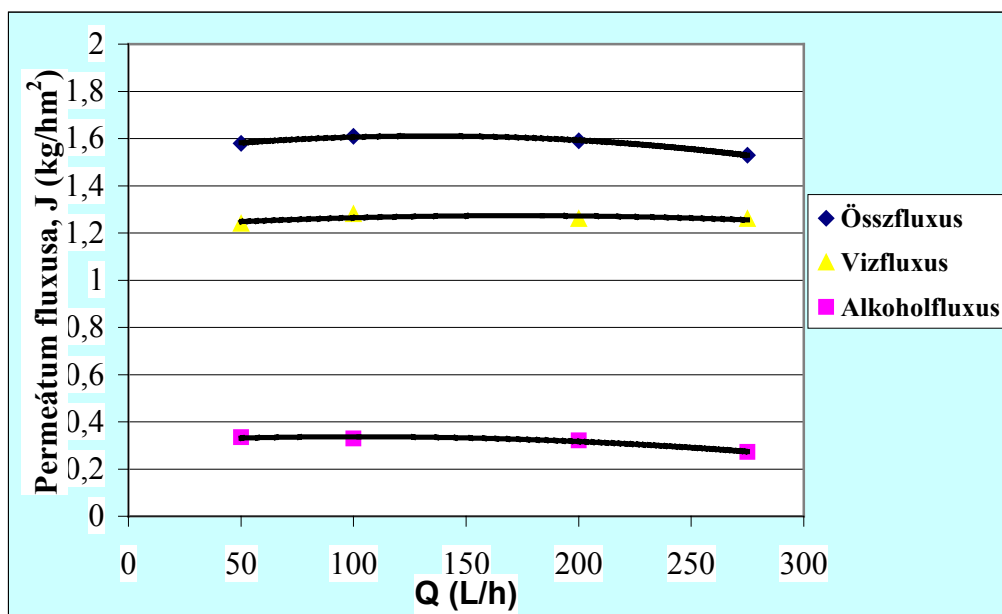
A 40. ábrán a vizsgált membrán egy komplex jellemzőjét, a pervaporációs szeparációs indexét (PSI) ábrázoltam a sókoncentráció függvényében (ami a permeátum fluxus (J) és a szétválasztási tényező (α) szorzata). Az ábrán jól látható a sóhozzáadás pozitív hatása, de a sókoncentráció növelésének hatása nem egyértelmű.



40. ábra: Etanol-víz elegy pervaporációs szétválasztási index a sókoncentráció és a hőmérséklet függvényében CELFA-CMG-OM-010 membránon

5.1.4. Áramlási viszonyok

A sóhozzáadás és hőmérséklet hatása mellett megvizsgáltam a recirkulációs térfogatáram hatását is, amelyet a 41. ábrán szemléltettem. Az eredmények alapján egyértelműen megállapítható, hogy a recirkulációs térfogatáram a mért tartományban gyakorlatilag nincs hatással a permeátum fluxuására.

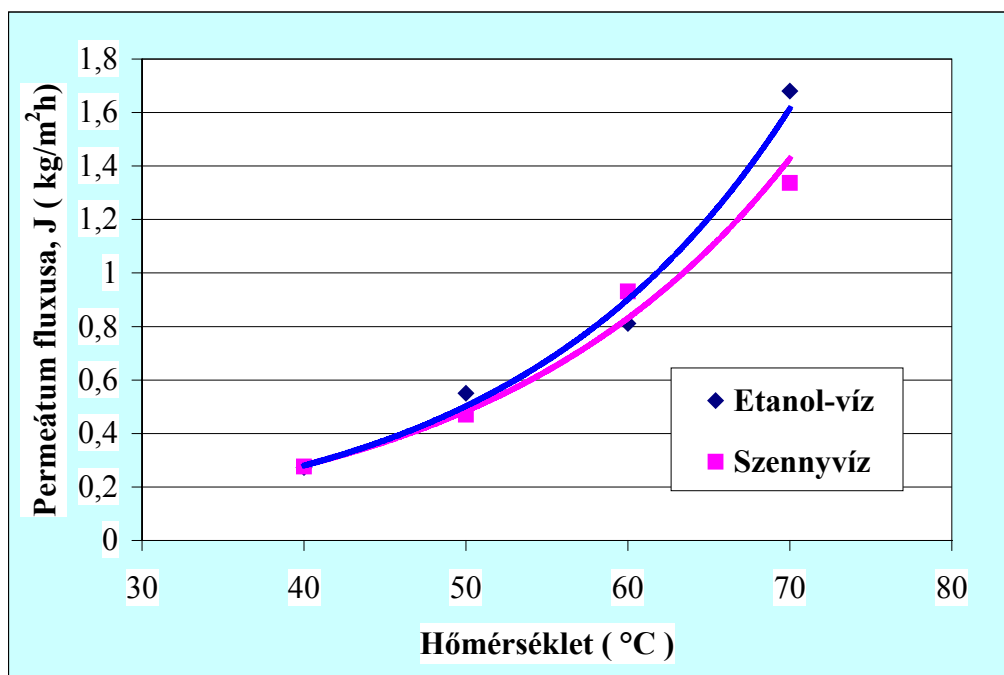


41. ábra: Etanol-víz modellelegy permeátumának fluxusa a recirkulációs térfogatáram függvényében 70°C-on CELFA-CMG-OM-010 membránon

5.2. Pervaporációs kísérletek alkoholt és sót tartalmazó szennyvizekkel

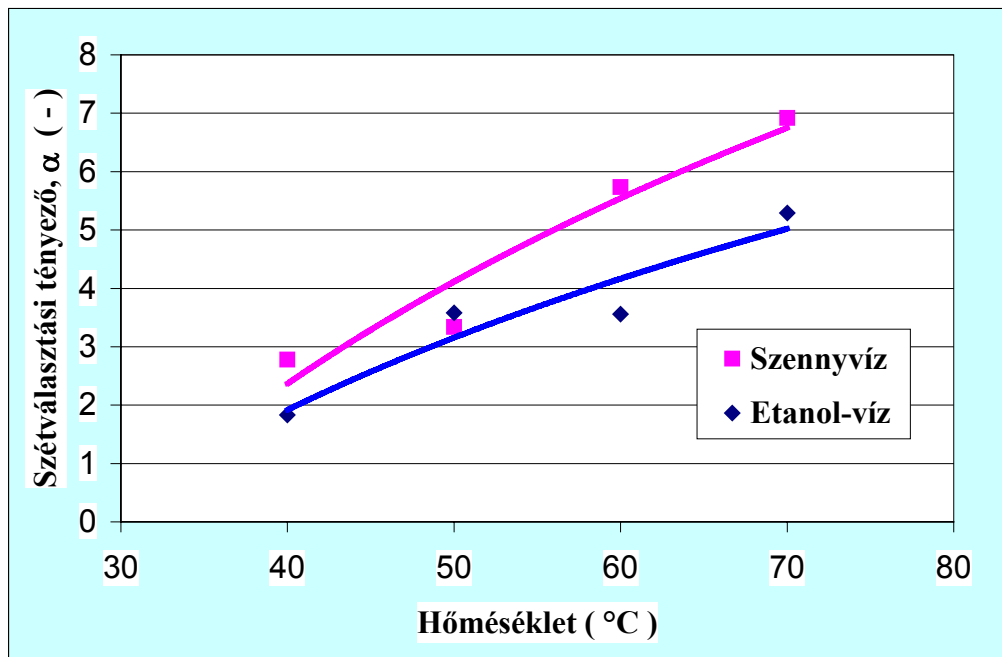
5.2.1. Etanol és só tartalmú szennyvíz (ETASÓ) pervaporációs szétválasztása

A következőekben 3-5% etanol tartalmú szennyvizet és a 2,5-5% etanol tartalmú modell oldatok viselkedését hasonlítottam össze a hőmérséklet függvényében. A 42. ábrán a SULZER-1060 membrán a 8. mellékletben a CELFA-CMG-OM-010 membrán eredményei láthatóak. Mindkét diagram azt mutatja, hogy a modell oldat permeátum fluxusa nagyobb a szennyvíz permeátum fluxusánál. Ez az eredmény abból eredhet, hogy a szennyvíz a modell oldattal szemben só mellett más anyagokat (szerves) is tartalmaz ami kis mértékben csökkenti a permeátum fluxusát és jelentősen növeli a szétválasztási tényezőt [CHUL et al 2001, FAWZI et al 1999] illetve sűrűsége valamivel nagyobb, mivel nemcsak vizet, hanem egyéb szerves komponenseket is tartalmaz, így a membránon keresztül nehezebben jut át.



42.ábra: Etanol-víz elegy és a szennyvíz permeátumának fluxusa a hőmérséklet függvényében a SULZER membránon

A 43. ábra és 9. mellékletben a szeparációs tényezők és a hőmérséklet összefüggését ábrázoltam. A 9. mellékletén a CELFA membrán eredményeit láthatjuk. Megfigyelhető, hogy 50 °C felett a szennyvíz szétválasztási tényezői magasabb értéket mutatnak, mint a modell oldat tehát nagyobb hőmérsékleten eredményesebb volt a szétválasztás, a szennyvíz sótartalmának köszönhetően [http://www.advantecmfs.com]. A 43. ábrán a SULZER membrán eredményeit vizsgálhatjuk. Itt a szennyvíz szeparációs tényezői még jobban elkülönülnek a modell oldattól.



43.ábra: Etanol-víz elegy és a szennyvíz szétválasztási tényezői a hőmérséklet függvényében a SULZER-060 membránon

Az ábrák alapján azt a következtetést vontam le, hogy mindkét membrán alkalmas a szennyvíz pervaporációs szétválasztására. Úgy tapasztaltam, hogy 3-5% etanolt tartalmazó szennyvíznél magasabb hőmérsékleten (70 °C-on) a CELFA, míg alacsonyabb (40, 50, 60 °C-on) a SULZER membrán mutatott jobb szétválasztási tulajdonságokat.

A 17. táblázat a pervaporációs membránok szétválasztási indexéről ad felvilágosítást. A permeátum fluxusa, a modell oldat és a szennyvíz esetén mindkét membránnál csak kis mértékben különbözik (42.ábra). A SULZER membrán szétválasztási tényezői jóval magasabb értéket mutattak. Ez a membrán jobb PSI értékeket adott a szennyvízre, mint a modell oldatra. A CELFA membránnál csak 70 °C-on kaptunk magasabb PSI-t a modell oldatnál, de ezen a hőmérsékleten ez volt a legjobb szétválasztási index a két membránt összehasonlítva. Megfigyelhetjük azt is, hogy alacsony hőmérsékleten (40 °C) egyik membrán sem mutat nagy szétválasztási képességet. A PSI értéket vizsgálva, a két membránra azt állapítottam meg, hogy 50-70 °C-on előnyösebb a SULZER membrán alkalmazása.

17. táblázat: Pervaporációs szétválasztási index a CELFA-CMG-OM-010 és a SULZER-1060 membránoknál: **PSI (kg/m²h)**, 2,5-5 % betáplálási koncentráció mellett

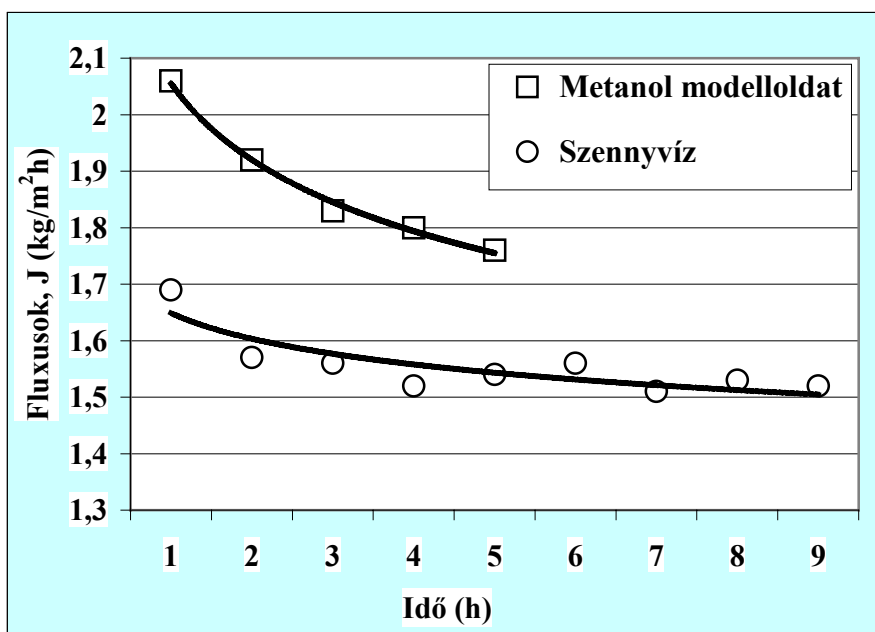
Hőmérséklet (°C)	SULZER-1060		CELFA-CMG-OM-010	
	Etanol-víz	Szennyvíz	Etanol-víz	Szennyvíz
40	0,50	< 0,77	0,42	~0,40
50	1,97	> 1,57	1,76	> 1,30
60	2,90	< 5,34	4,04	> 3,60
70	8,90	< 9,26	6,06	< 9,12

5.2.2. Metanol- és sótartalomú (METASÓ) ipari szennyvíz tisztítása pervaporációval

A vizsgált ipari szennyvíz a MOL RT fűrásainál keletkezett metanol- és sótartalmú szennyvíz volt. A szennyvíz kezelését eddig úgy végezték, hogy a metanolt desztillációval, sókat ioncserével távolították el. Az eddigi eljárás (desztilláció-ioncsere) igen költséges, a sókirkódás miatt bonyolult. Az ioncserés eljárás pedig nem eléggé hatékony. A szennyvíz kezelését nanoszűréssel és pervaporációval végeztem.

Ebben a kísérletben is a pervaporációt alkalmaztam metanol eltávolítására metanol-víz model elegyből, metanol- és sótartalomú (METASÓ) ipari szennyvízből, organofil CELFA-CMG-OM-010 membránon. A pervaporációs kísérletek során a metanolt választottam le a szennyvízből, illetve a készített 13-20 %-os metanol modell oldatból.

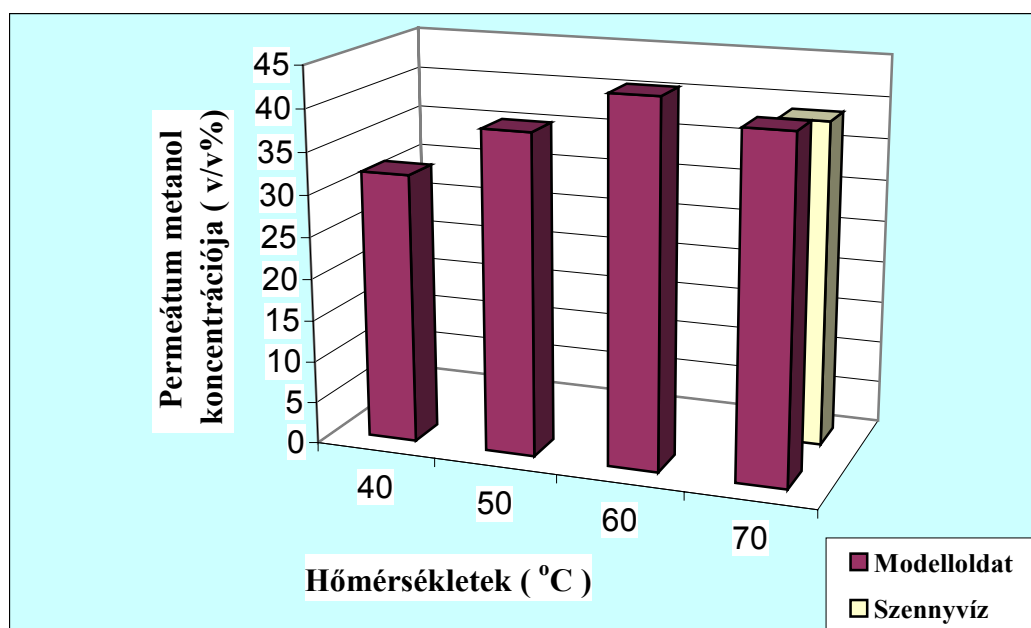
Pervaporációhoz laboratóriumi pervaporációs berendezést használtam, négy különböző hőmérsékletnél, állandó recirkulációs térfogatnál és CELFA membránnál, melyeknek felülete 131 cm^2 . Az összegyűjtött desztillátumokból az alkohol tartalmát relatív sűrűség méréssel határoztam meg. Az 44. számú ábrából látható, hogy a CELFA membránnál a metanol modelloldat fluxusának összefüggése az idő függvényében jobb volt mint a szennyvízé. A szennyvízfluxusa az idő függvényében fokozatosan csökken, a modelloldat fluxusa pedig kezdetben csökkent majd állandósult.



44.ábra: Szennyvíz és metanol modelloldat fluxusa az idő függvényében 70 °C CELFA-CMG-OM-010 membránon

A metanol eltávolítása 70 °C-nál a modelloldatból hatékonyabb volt mint a szennyvízből, ami azzal magyarázható, hogy a szennyvízben más szennyező anyagok is jelen vannak, így a kialakult polarizációs réteg csökkenti a fluxust és az alkohol eltávolítását. (45. ábra).

A modelloldat permeátuma és fluxusa lineáris összefüggést mutatott a hőmérséklet növekedésével. Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a tisztított szennyvíz visszaforgatható, mivel ezzel az eljárással az alkohol szétválasztható, így a fűrási folyamat tisztább technológiává válik.



45. ábra: Szennyvíz és modelloldat permeátumának metanol koncentrációjának összefüggése a hőmérséklet függvényében CELFA-CMG-OM-010 membránon

5.3. Membránszűrési kísérletek ipari szennyvizekkel

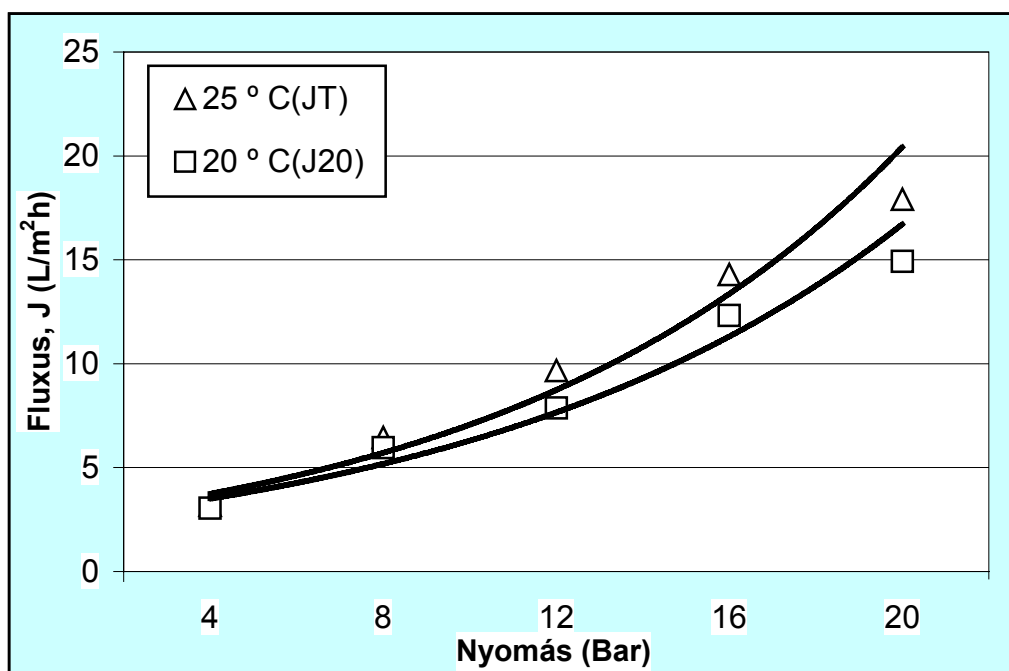
Metanol- és sótartalomú (METASÓ) ipari szennyvíz tisztítása nanoszűrőssel és fordított ozmózissal

Az előző fejezetben leírt metanoltartalmú szennyvíz (METASÓ) pervaporációs kísérleteinek célja a metanol eltávolítása volt. A metanol eltávolítása után visszamaradt szennyvíz sóartalma igen magas, ami további kezelést igényel. Ezért megpróbáltam kiszűrni a sókat és más esetleges szerves anyagokat a szennyvízből. A kísérleteket nanoszűrő és fordított ozmózis membránokkal végeztem. A nanoszűrés célja a membrán fémion-visszatartásának, illetve szűrlet-fluxusának meghatározása volt. Nanoszűréshez a Millipore cég által készített YFROLAB-2 típusú berendezést használtam, amelybe 3000 cm² aktív felületű spiráltekercs membránt helyeztem el. A kísérlet során állandó recirkulációs térfogatáram mellett, állandó nyomáson a szűrlet teljesítményét mértem, az alkohol tartalmat relatív sűrűség méréssel határoztam meg. Ezen kívül nyomonkövettem a membránok fémion visszatartását.

A nanoszűrésnél a szennyvíz mért fluxusát (J) és az állandó hőmérsékletre számított fluxusát (J_T) a 46. ábrán ábrázoltam, ahol a szűrlet-fluxus változását a nyomás függvényében tüntettem fel. A fluxust a következő egyenlettel számítottam: [MALLEVIALLE 1998].

$$J_T/J_{20} = 1,03^{(T-20)}$$

ahol J_T = fluxus adott nyomáson és hőmérsékleten (L/m²h)
 J_{20} = számított fluxus állandó hőmérsékleten (L/m²h)
 T = hőmérséklet növekedése minden mérésnél (°C)



46. ábra: Szennyvíz szűrlet fluxusának változása a nyomás függvényében
($Q_{Rec} = 200$ l/h, RA75 spiráltekercs membrán)

A 18. táblázatból látható, hogy a vizsgált nanoszűrő membrán jól visszatartotta a kétvegyértékű kationokat (Mg, Ni, Mn, Sr, Ca, Cu, Zn) és kevésbé az egyvegyértékű kationokat (Li, K, Na,).

18. táblázat: Kationok visszatartása

Kationok	Kationok visszatartása R (%)					Eredeti konc. (mg/L)	Sűrítmény konc. (mg/L)
	1. szűrlet (l liter)	2. szűrlet (l liter)	3. szűrlet (l liter)	4. szűrlet (l liter)	5. szűrlet (l liter)		
Ba ⁺¹	56, 62	38, 37	39, 25	45, 65	43, 44	0, 1255	0, 1814
Ca ⁺²	91, 25	92, 90	95, 17	92, 63	87, 97	48, 16	176, 0
Cu ^{+1,+2}	92, 36	90, 63	90, 81	84, 97	74, 94	0, 3783	4, 039
K ⁺¹	48, 96	54, 93	56, 11	45, 57	33, 09	300, 4	465, 7
Li ⁺¹	61, 82	64, 38	65, 40	55, 94	43, 78	1, 393	2, 501
Mg ⁺²	96, 59	97, 45	97, 84	97, 38	93, 97	5, 806	26, 67
Mn ⁺²	96, 68	95, 46	96, 79	94, 96	92, 47	0, 4907	2, 409
Na ⁺¹	18, 18	31, 59	34, 66	-	12, 26	1139	1386
Ni ^{+2,+3}	95, 55	98, 13	98, 28	96, 85	94, 55	0, 0593	0, 5231
Si ⁺⁴	29, 75	42, 95	47, 88	33, 75	21, 16	2, 132	2, 803
Sr ⁺²	96, 23	95, 72	95, 89	94, 19	91, 21	5, 232	21, 41
Zn ^{+1,+2}	87, 23	87, 34	89, 32	80, 62	66, 63	0, 4772	4, 897

A 19. táblázatban a különböző kationok koncentráció növekedése látható a sűrítményben, itt a következő sorrend alakult ki: Cu, Zn, Ni, Mn, Mg, Sr, Ca, Li, Ba, K, Na. A vizsgált nanoszűrő membrán nem tartotta vissza a metanolt (20. táblázat).

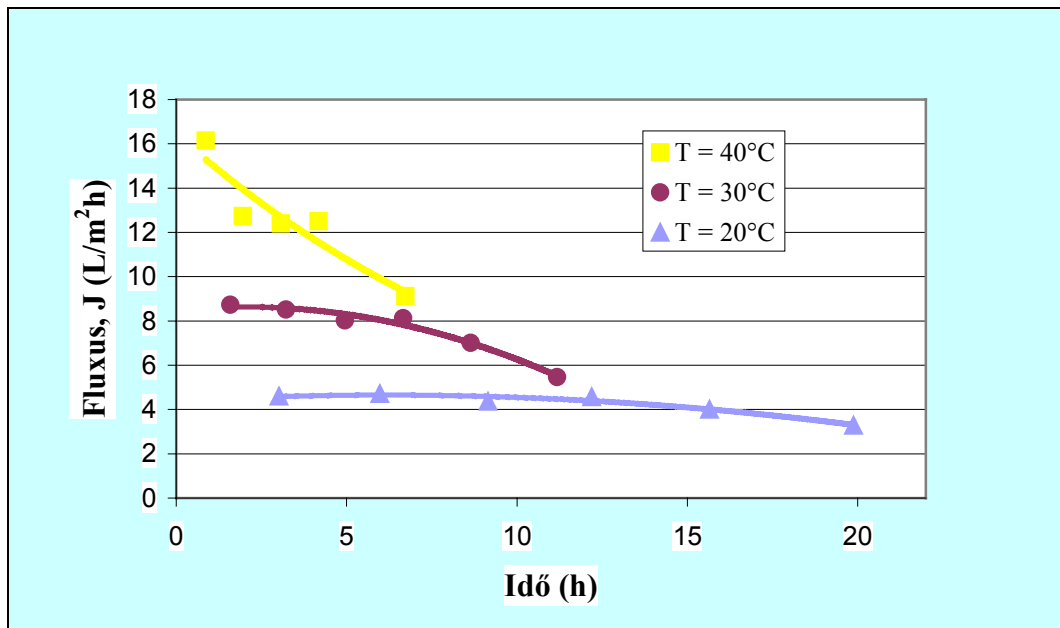
19.táblázat: Az eredeti oldat koncentrációjának és a sűrítmény koncentrációjának összehasonlítása

Kationok	Koncentrációnövekedés a sűrítményben (mg/L)	Koncentrációnövekedés a sűrítményben (%)
Ba ⁺¹	0, 0559	44, 54
Ca ⁺²	127, 84	265, 45
Cu ^{+1,+2}	3, 6607	967, 67
K ⁺¹	165, 3	55, 03
Li ⁺¹	1, 108	79, 54
Mg ⁺²	20, 864	359, 35
Mn ⁺²	1, 9183	390, 93
Na ⁺¹	247	21, 69
Ni ^{+2,+3}	0, 4638	782, 12
Si ⁺⁴	0, 671	31, 47
Sr ⁺²	16, 178	309, 21
Zn ^{+1,+2}	4, 4198	926, 19

20. táblázat: Szűrletek és sűrítmény relatív sűrűsége és koncentrációja

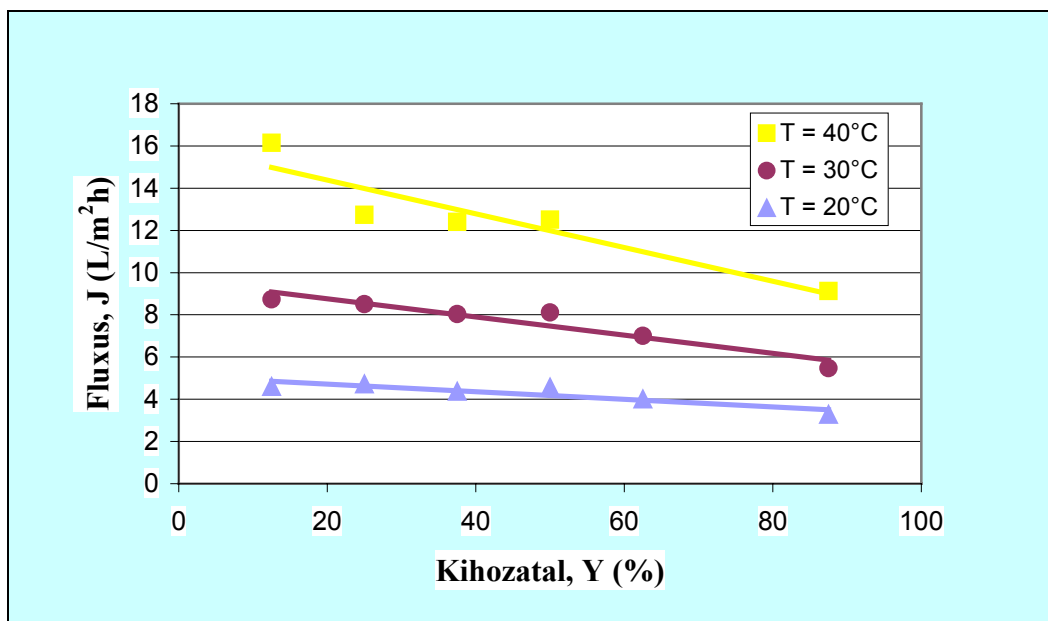
Minták	1. szűrlet (l liter)	2. szűrlet (l liter)	3. szűrlet (l liter)	4. szűrlet (l liter)	5. szűrlet (l liter)	sűrítmény
Oldat sűrűsége (kg/m ³)	967,60	967,10	967,20	966,70	966,95	968,95
Oldat metanol koncentrációja (% (v/v))	19,85	19, 67	19, 60	19, 93	19, 77	19, 43

A további vizsgálatom arra irányult, hogy lehetséges-e az SW30HR típusú membránnal az elsősorban sót és metanolt tartalmazó szennyvizek teljes körű tisztítása. A 47. ábrán látható a szennyvíz fluxusa változása az idő függvényében különböző hőmérsékletek mellett. Az ábrából kitűnik, hogy a hőmérséklet növekedésével emelkedett a fluxus, illetve a vizsgálat folyamán az idő függvényében csökkenő tendenciát mutatott.



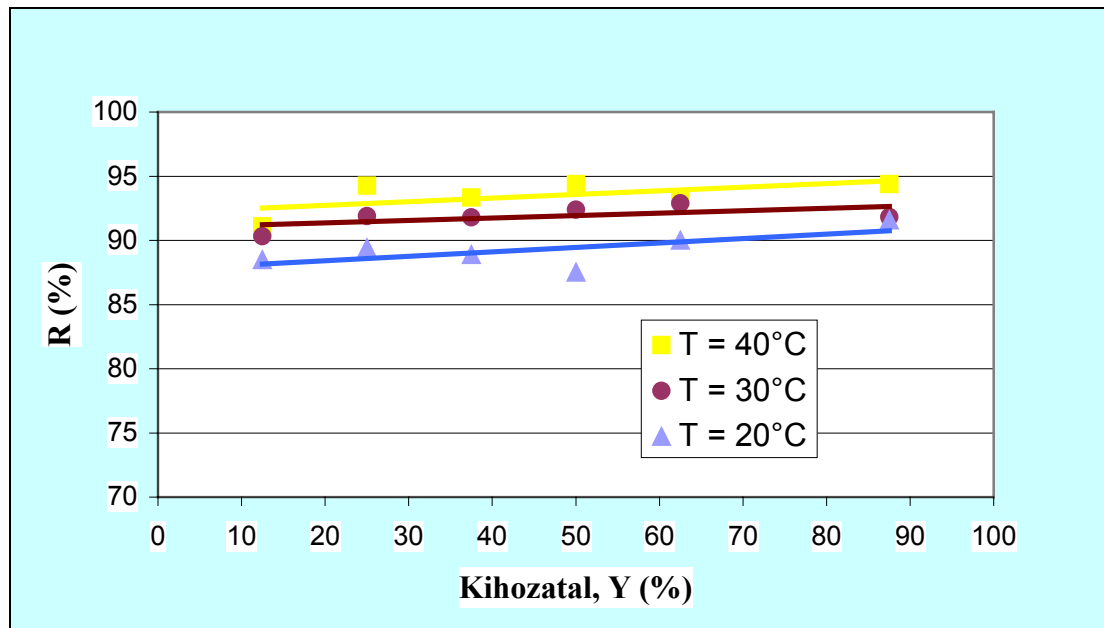
47. ábra: A szennyvíz (METASÓ) fluxusainak változása az idő függvényében SW30HR membrán esetében (P=50 bar)

A fluxus növekedésének jelensége a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező oldószer viszkozitás csökkenésével és részben a membrán pórusainak tágulásával, az időbeli csökkenés pedig a sűrítményben megnövekedett sókoncentrációval és részben a membrán eltömődésével magyarázható.



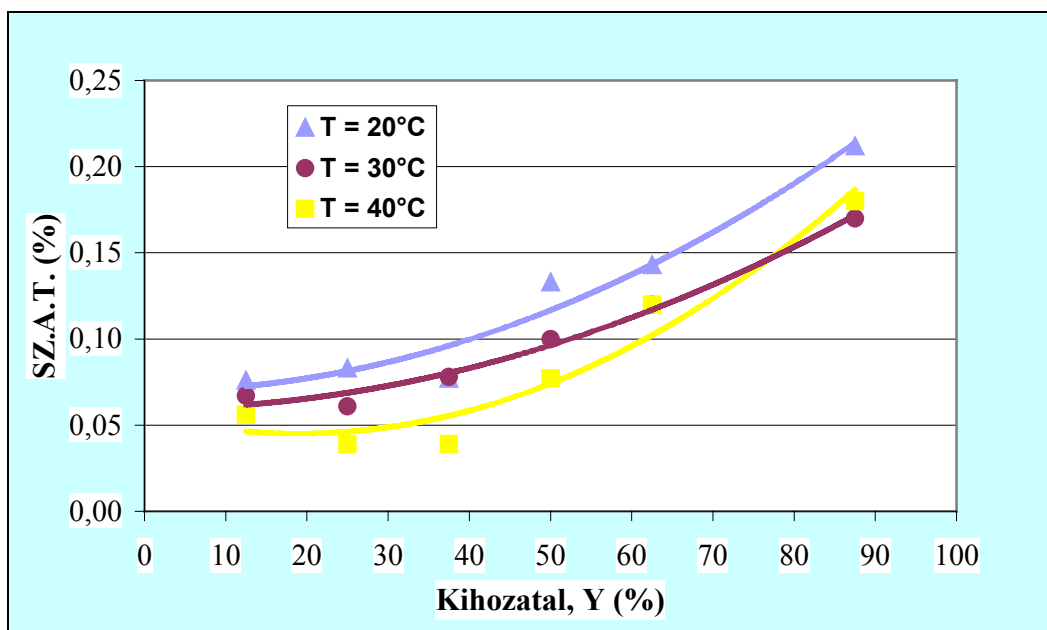
48. ábra: A szennyvíz (METASÓ) fluxusainak változása a kihozatal függvényében SW30HR membrán esetében (P=50 bar)

A 48. ábrán a szennyvíz fluxusa változása látható a térfogat arányból számított ($Y = V_p/V_F \cdot 100$) kihozatal függvényében. Itt is jól látható a 47. ábránál tárgyalt fluxus változások a különböző hőmérsékletek esetében. A szennyvíz vezetőképesség alapján mért visszatartásának változását a kihozatal függvényében a 49. ábra szemlélteti.



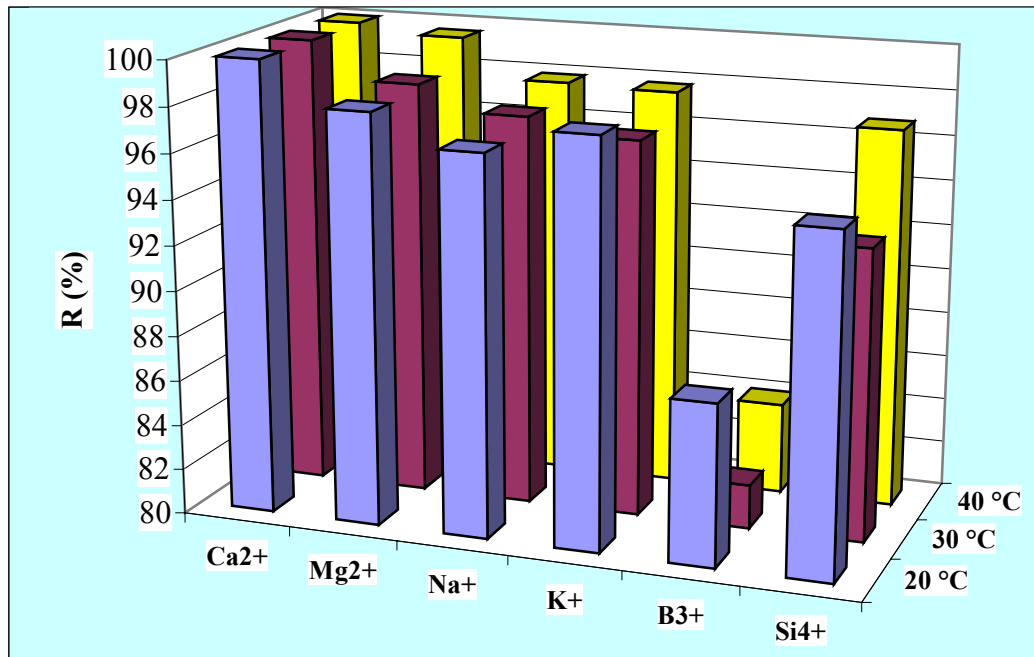
49. ábra: A szennyvíz (METASÓ) vezetőképesség alapján mért visszatartásának változása a kihozatal függvényében SW30HR membrán esetében ($P=50$ bar)

A diagramban látható görbékről leolvasható, hogy a hőmérséklet emelkedésével nőtt a membrán visszatartása, amely a fordított ozmózis során fellépett diffúzió változásával magyarázható. A hőmérséklet emelkedésének hatására jelentősen nő a víz fluxusa, míg a só diffúziós tényezőjének növekedése kisebb mértékű, így a membránon kevesebb ion ment át. A szennyvíz szűrletek szárazanyagtartalmának változását a kihozatal függvényében a 50. ábra mutatja. A diagramon a görbék jól jellemzik a szárazanyagtartalom változását. A hőmérséklet emelkedésével a szűrletek szárazanyagtartalma csökkent, mely kedvező a szennyvíztisztítás szempontjából. A jelenség magyarázata, hogy a hőmérséklet növelésével a membrán visszatartása növelhető, így tehát a szűrlet szárazanyagtartalma csökkenthető.



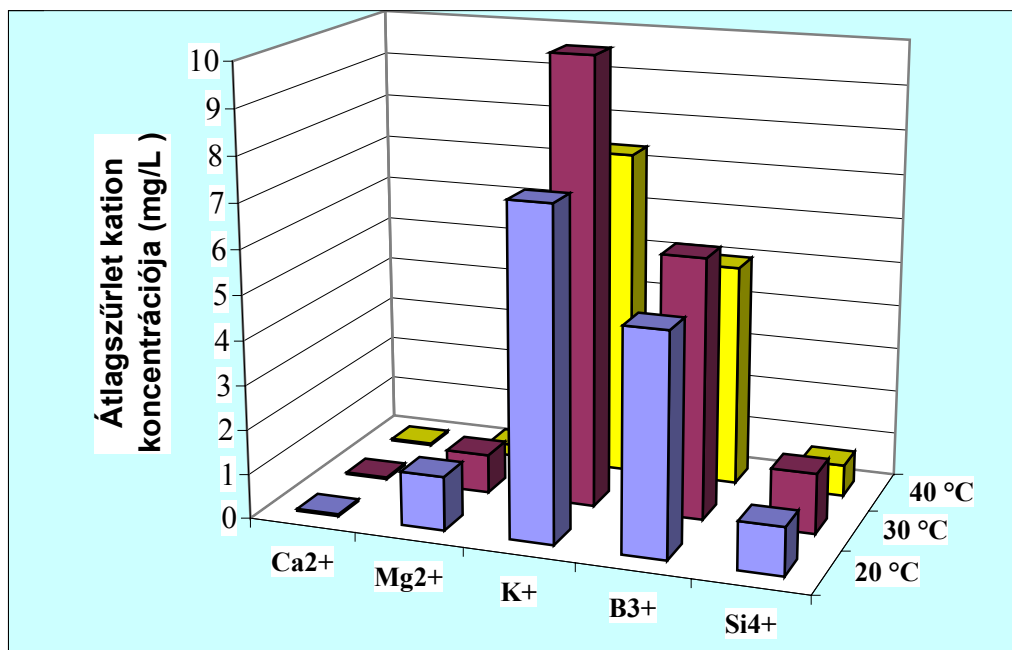
50. ábra: A szennyvíz (METASÓ) szűrletek szárazanyagtartalmának változása a kihozatal függvényében SW30HR membrán esetében ($P=50$ bar)

A 51. ábra a membrán kation visszatartását szemlélteti különböző hőmérsékleten. Megállapítható, hogy az SW30HR típusú membrán alkalmas különböző kationok visszatartására a következő sorrendben: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Si^{4+} , B^{3+} .



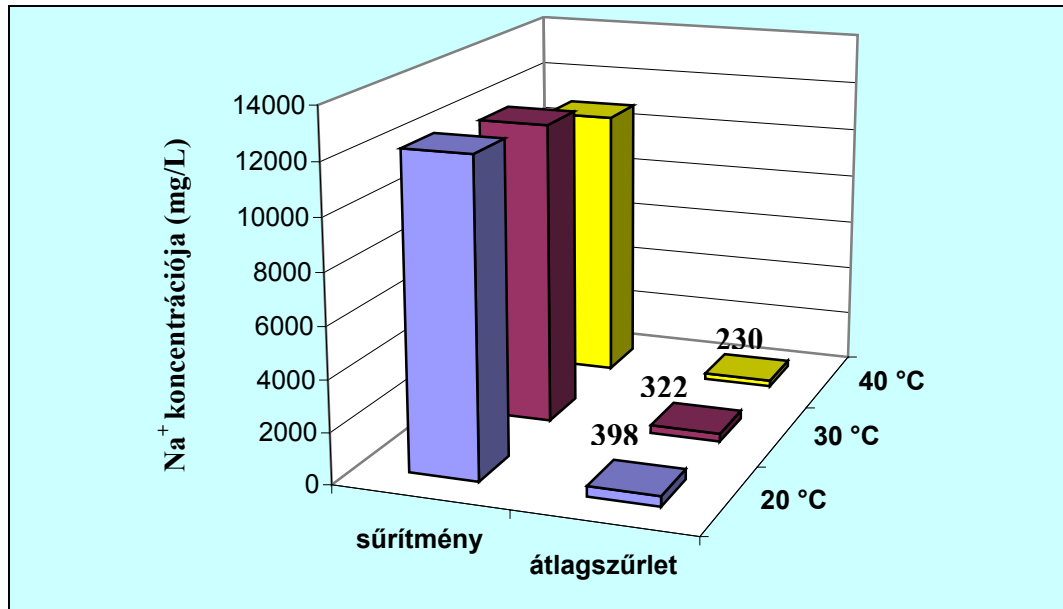
51. ábra: Az SW30HR membrán ion visszatartásának alakulása különböző hőmérsékleten, METASÓ szennyvízben

Az ábráról leolvasható, hogy a legrosszabbul a B^{3+} ionokat tartotta vissza a membrán (82-87 %). A grafikonhoz tartozó értékek a 10. mellékletben láthatóak. A vizsgálat során kapott átlagszűrletben jelentősen csökkentek, míg a visszamaradó sűrítményben növekedtek a kationok koncentrációi az eredeti szennyvízben mért értékekhez képest. A 52. ábrán jól látható az átlagszűrlet kation koncentrációinak változása, ahol a membrán jobban tartotta vissza a Ca^{2+} , Mg^{2+} és a Si^{4+} kationokat, mint a B^{3+} , K^{+} kationokat.



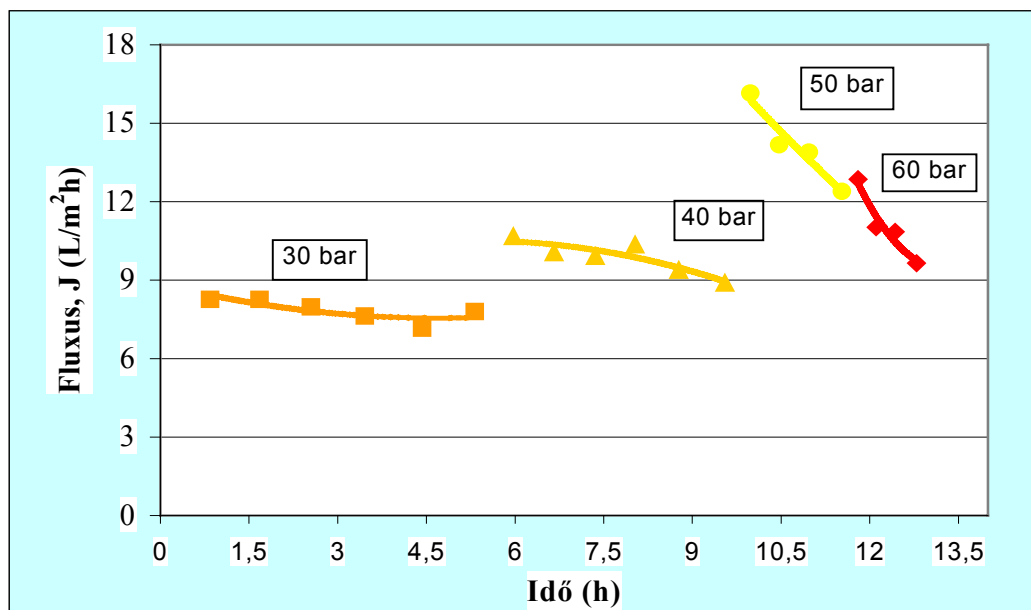
52. ábra: Az átlagszűrlet kation koncentrációinak változása különböző hőmérsékletű kezelés során, METASÓ szennyvízben

A a 11. mellékletben látható a sűrítmény kation koncentrációinak változása hőmérséklet függvényében. A Na^+ ionok koncentrációját a magas értékek miatt külön ábrázoltam. A kísérlet során bekövetkezett koncentrációváltozást a 53. ábra mutatja. A sűrítményben kb. 4-szeresére nőtt, míg az átlagszűrletben 12-ed részére csökkent az eredeti szennyvíz Na^+ ion koncentrációjához képest. Az átlagszűrlet és sűrítmények kation koncentrációját a 12. melléklet tartalmazza.



53. ábra: A Na^+ koncentrációja az átlagszűrletben és a sűrítményben az alkalmazott hőmérsékletek esetén

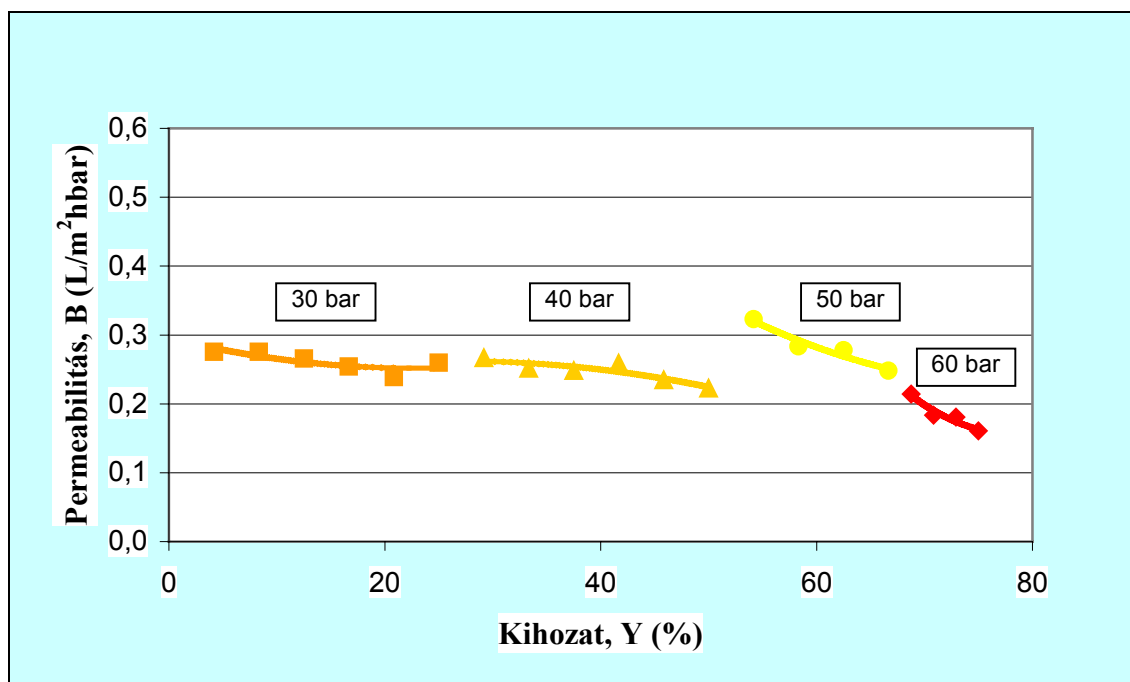
A 54. ábrán látható a szennyvíz fluxusa változása az idő függvényében különböző nyomás értékek mellett állandó hőmérsékleten (40°C). Az ábrából megállapítható, hogy a nyomás növelésével nőtt a fluxus. Kiténik, hogy az 50 és 60 bar nyomás között a kezdeti fluxus értékek csökkentek. Az eltérés oka, hogy 60 bar-nál a szennyvíz már töményebb lett. Az idő előre haladtával adott nyomáshoz tartozó fluxus értékek csökkenő tendenciát mutatnak, mely a membrán felületén kialakult határreteg következménye.



54. ábra: A szennyvíz fluxusainak változása az idő függvényében különböző nyomás értékek mellett SW30HR membrán esetében ($T=40^\circ\text{C}$)

Ezt alátámasztja a 13. mellékletben szereplő grafikon is, mely a szennyvíz fluxusainak változását mutatja a permeátum mennyiségének függvényében (40 °C).

A kísérlet során mért fluxusból kiszámítottam a permeabilitási értékeket és ezt ábrázoltam a kihozatal függvényében, melyet az 55. ábra mutat. A permeabilitás a fluxus értékeket függetleníti a nyomástól, így az a jó, ha a kapott pontokra egy vízszintes vonal illeszthető. Ebben az esetben kb. 50 % permeátumig ez teljesül, azonban már e fölött változás következik be. A pontok csökkenő tendenciát mutatnak, ami a kialakuló határréteggel, illetve gél réteggel magyarázható.



55. ábra: A szennyvíz permeabilitásának változása a kihozatal függvényében különböző nyomás értékek mellett SW30HR membrán esetében (T=40°C)

A kísérlet során a permeátum KOI értéke jelentős mértékben csökkent. Erre vonatkozó adatok az 21. táblázatban láthatók. A hőmérséklet nem befolyásolta a KOI érték alakulását. Az átlagszűrletben mintegy 99 %-kal csökkent, míg a sűrítményben négyszeresére nőtt a kiindulási értékhez képest. Az adatok ismeretében kijelenthető, hogy a membrán alkalmas a szennyvíz tisztítására a KOI érték szempontjából. Azonban a szennyvizet fontos megvizsgálni a fő összetevő, a metanol eltávolíthatóságának szempontjából is.

21. táblázat: Az eredeti szennyvíz, átlagszűrlet és sűrítmény KOI értéke adott hőmérsékleteken

Minta	Kémiai Oxigén Igény (mgO ₂ /L)		
	T = 20 °C	T = 30 °C	T = 40 °C
Átlagszűrlet	122	119	119
Sűrítmény	37900	39300	39300
Eredeti szennyvíz	9470		

22. táblázat: Az eredeti szennyvíz, átlagsűrlet és sűrítmény metanol tartalma adott hőmérsékleteken (P=50 bar)

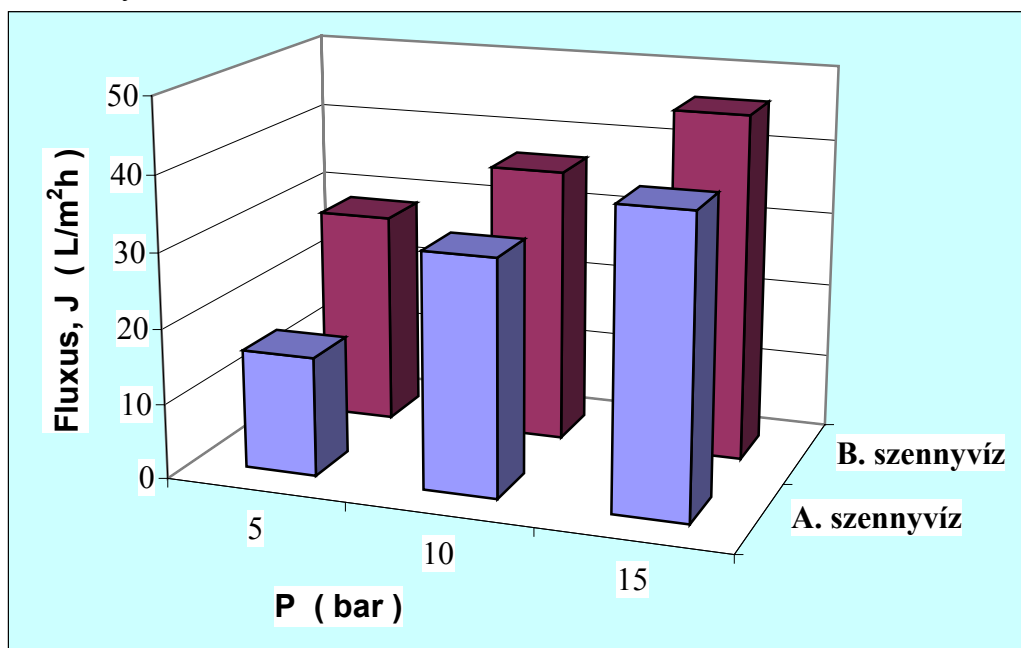
Metanol tartalom (%)			
Minta	T = 20 °C	T = 30 °C	T = 40 °C
Átlagsűrlet	37,05	37,30	37,68
Sűrítmény	36,19	38,20	33,08
Eredeti szennyvíz	39,37		

Az adott membrán nem alkalmas a szennyvízben lévő metanol eltávolítására, melyet a 22. táblázatban található adatok bizonyítanak. A kapott értékek alapján kijelenthető, hogy metanol molekulák a membrán pórusain áthaladtak, mivel a membrán elsősorban csak az ionokat tartja vissza. A metanol eltávolításának egyik lehetséges membrántechnikai módja a pervaporáció vagy membránszilláció.

5.4. Élelmiszeripari szennyvizek tisztítása membránszűréssel

5.4.1. Hidrofilt Kft.-ből származó két különböző összetételű élelmiszeripari szennyvíz tisztítása nanoszűréssel és fordított ozmózissal.(Hidrokever A. és Hidrokever B.)

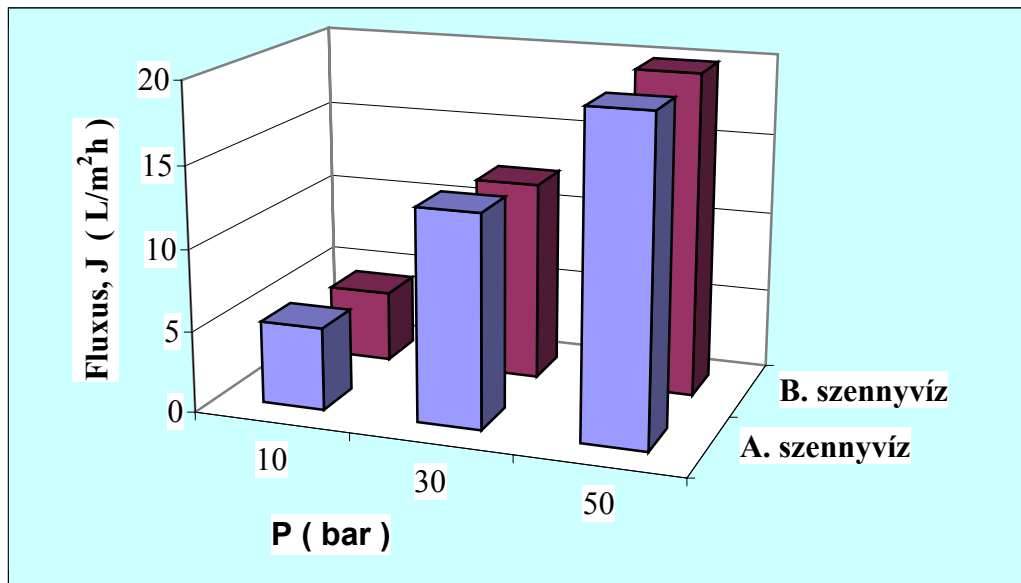
A kísérleti munkám során vizsgáltam két különböző szennyezettségű élelmiszeripari szennyvizet. A laboratóriumi berendezésen végzett kísérleteim során arra a megállapításra jutottam, hogy a vizsgált szennyvizek fluxusai különböztek az NF-200-as membrán esetében. A 56. ábrán jól látható, hogy a B. szennyvíz esetében a fluxus magasabb volt, ami a nagyobb tisztasági fokkal magyarázható. A nyomás növelésével emelkedett a fluxus.



56. ábra: A szennyvizek NF-200-as membránon történő szűrésének fluxusai a nyomás függvényében

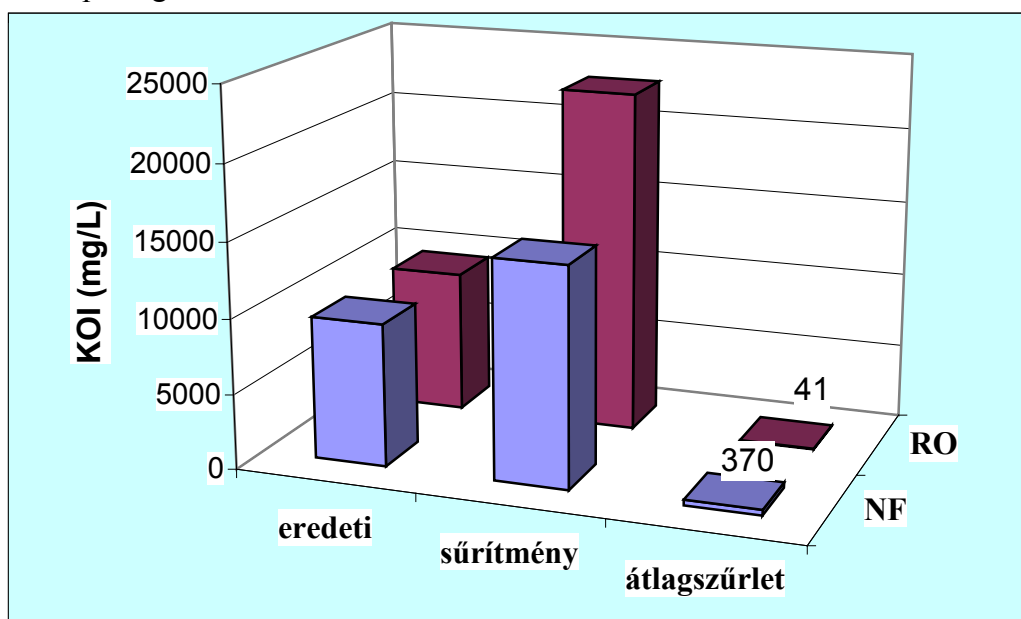
A 57. ábrán a szennyvízkeverékek SW30HR típusú RO membránon történő szűrésének fluxusai láthatóak a nyomás függvényében.

A NF-200 membránnal ellentétben a két szennyvíz fluxusai között nem volt számottevő eltérés, ami a viszonylag alacsony szárazanyagtartalomnak és az RO membrán más jellegű szétválasztási mechanizmusának tulajdonítható. A nyomás növelése jó hatással volt a fluxusra, hiszen közel egyenes arány áll fenn közöttük.



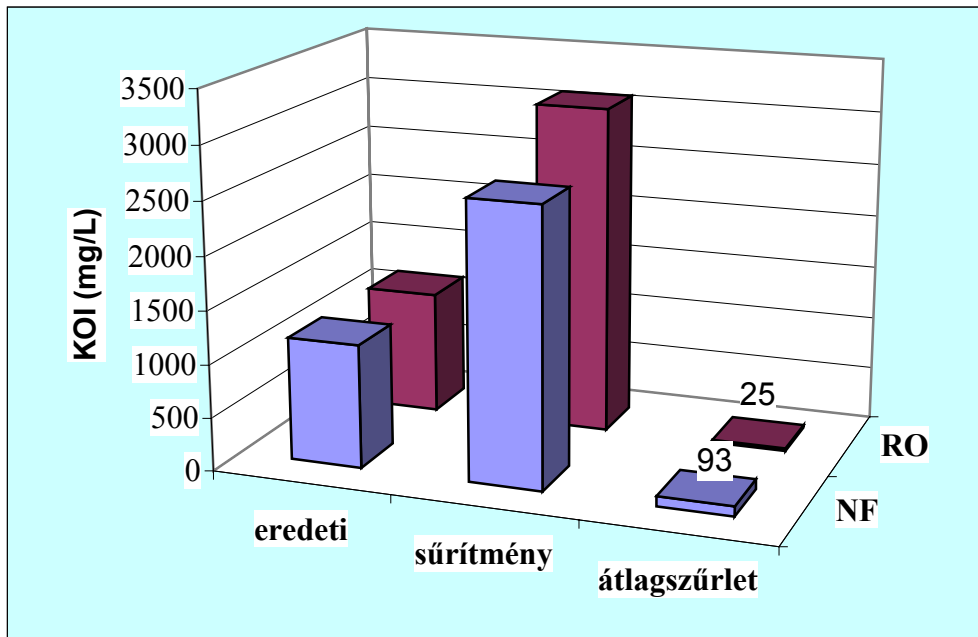
57. ábra: A szennyvizek SW30HR típusú membránon történő szűrésének fluxusai a nyomás függvényében

A 58. és 59. ábrán az A. és B. szennyvíz KOI értékének alakulása látható az NF és RO membránok esetében. Az átlagszűrletek KOI értéke nagymértékben csökkent mind a két esetben az eredeti szennyvizekhez képest. Az A. szennyvíz RO vizsgálata során a kiindulási KOI érték 0,43 %-ára, míg az NF esetében 3,90 %-ára sikerült lecsökkenteni, illetve a sűrítvényekben NF esetén a KOI értéket mintegy 1,5-szeresére és az RO esetén 2,5-szeresére növelni. Az eltérés a membránok sóvisszatartó képességével indokolható.



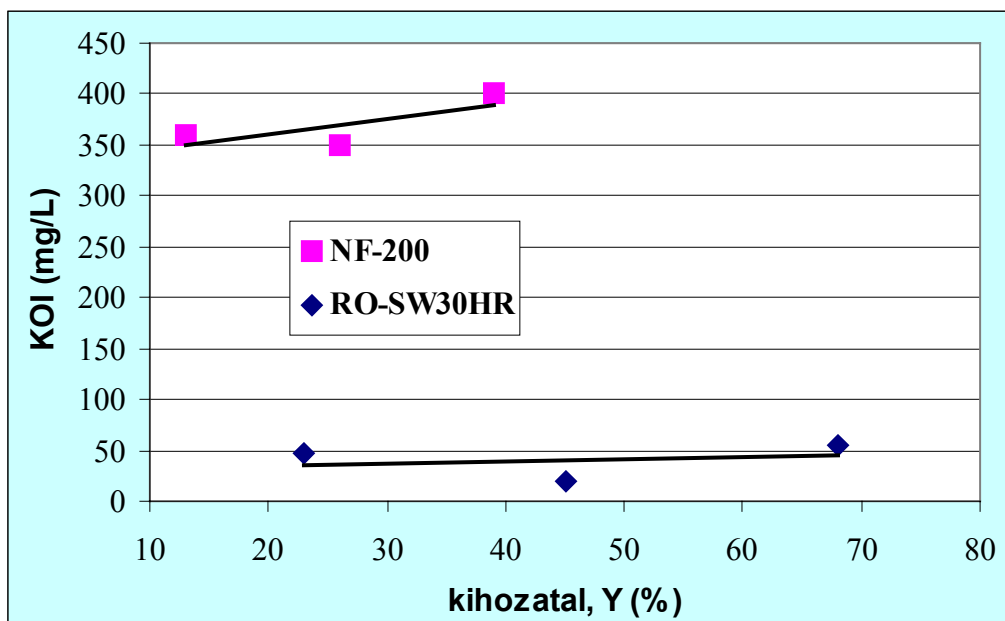
58. ábra: Az A. szennyvíz KOI értékeinek alakulása az RO és NF eljárás esetén

A B. szennyvíz RO vizsgálata során a KOI értékét a kiindulási érték 2,15 %-ára, míg az NF esetében 8 %-ára sikerült lecsökkenteni, illetve a sűrítvényekben RO esetén mintegy 2,67-szeresére és az NF esetén 2,25-szeresére növelni.



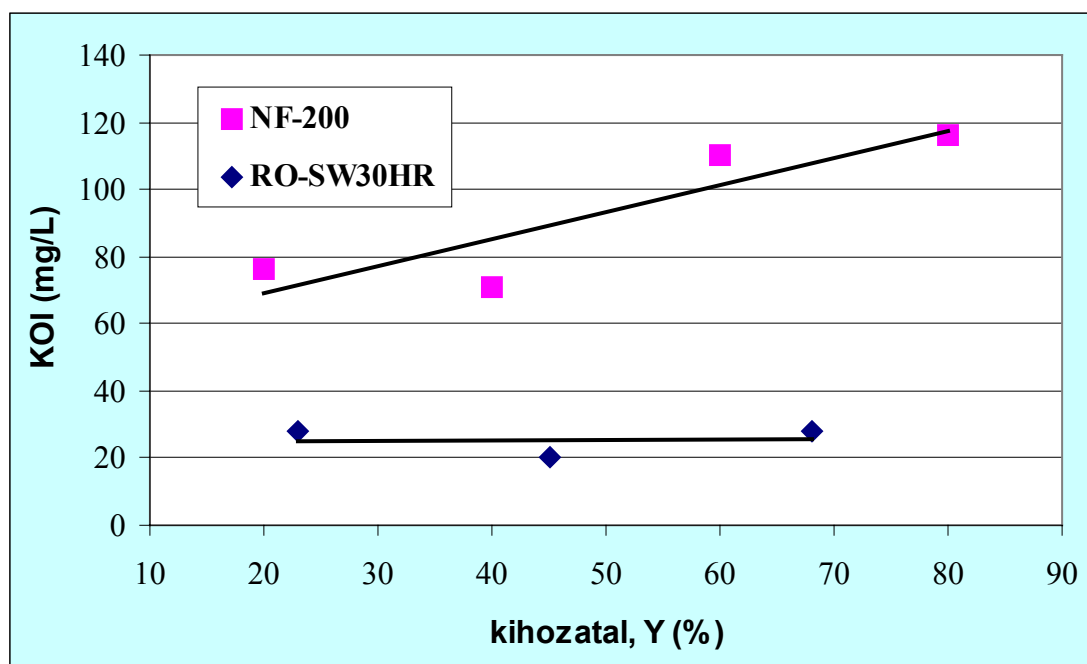
59. ábra: A B. szennyvíz KOI értékeinek alakulása az RO és NF eljárás esetén

A 60. és 61. ábrán az A. és B. szennyvíz permeátumainak KOI értéke látható a kihozatal függvényében. Az A. szennyvíz esetében a permeátumok KOI értéke nagymértékben eltér egymástól az eljárástól függően. Ez a membránok pórusméretével és sajátos tulajdonságaival magyarázhatók.



60. ábra: Az A. szennyvíz permeátumainak KOI értéke a kihozatal függvényében

A B. szennyvíz ugyanúgy jellemezhető, mint az A. szennyvíz azonban a KOI értékei alacsonyabbak. Ez a szennyvizek eltérő összetételére és szennyezettségére (KOI) vezethető vissza.



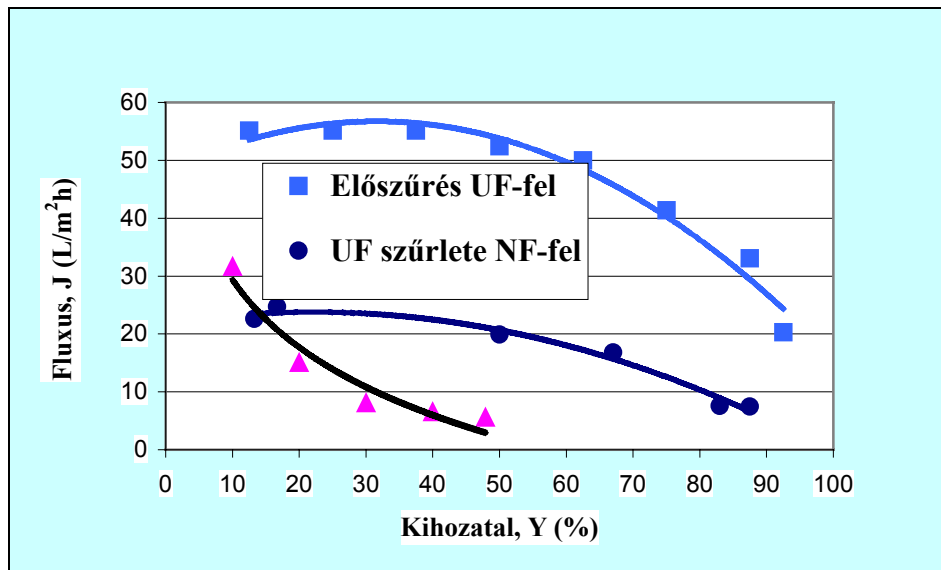
61. ábra: A B. szennyvíz permeátumainak KOI értéke a kihozatal függvényében

Az eredmények egyértelműen igazolták, hogy mind a két membrán típus alkalmas a kitűzött feladat megoldására. A vizsgált membránok közül a fordított ozmózis, SW30HR típusú membrán tűnik alkalmasabbnak a szennyvíz tisztítására, mert a kémiai oxigénigényt a kívánt határérték alá csökkentette. Az RO eljárás esetében tisztított szennyvizek szűrlet koncentrációja (40-50 mgO₂/L) megfelelt a környezetvédelmi előírásoknak, így a tisztított szennyvíz visszaforgatható, vagy élővízbe vezethető. Míg az NF eljárás is alkalmazható a szennyvizek tisztítására (80-400 mgO₂/L), de a tisztítás hatásfoka függ a szennyvíz összetételtől így nem minden esetben engedhető élővízbe, csak a közcatornába bocsáthatósági előírásoknak felel meg.

A 4/1984.(II.7.)OVH rendelete szerint közcatornába 800 mgO₂/L-nél, élővízbe 125 mgO₂/L-nél alacsonyabb KOI értékű szennyvíz engedhető. Ennek köszönhetően a környezet szennyezőanyag terhelése csökkenthető. Tehát az adatok ismeretében az SW30HR-8040-A membrán javasolt az olaj- és sótartalmú szennyvizek kezelésére.

5.4.2. Hidrofilt Kft-ből származó glükóz polimert tartalmazó élelmiszeripari szennyvíz (GLÜKÓZ POLIMER) vizsgálata közvetlen nanoszűrőssel és kombinálteljárással.

A kísérlet során a glükózpolimert tartalmazó szennyvizet vizsgáltam egylépcsős és kombinált membrán eljárással. A vizsgálatot követően a membránra, valamint a szennyvízre vonatkozó szűrési jellemzőket határoztam meg. A szennyvizek fluxusainak változását közvetlen nanoszűrő és kombinált kezelés esetében a 62. ábra mutatja.

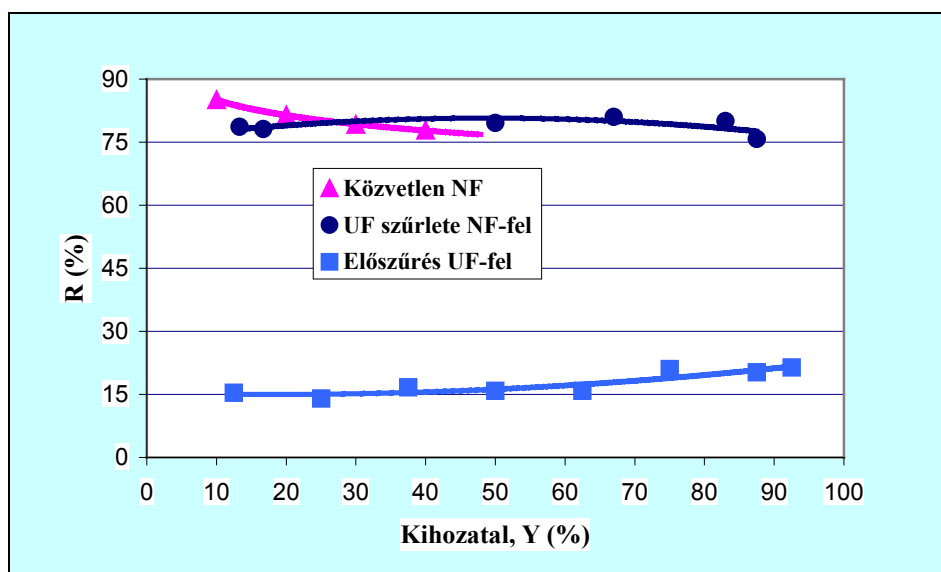


62. ábra: A szennyvizek fluxusainak változása kihozatal függvényében közvetlen nanoszűrés (NF-200) és kombinált kezelés (UF-FP055A + NF-200) esetében

A legjobb fluxus ultraszűréssel, a legalacsonyabb pedig közvetlen nanoszűréssel érhető el. Ennek oka a membránok pórusméretei közötti különbség.

A kombinált nanoszűrés esetén a fluxus értékek a két görbe között helyezkednek el, mivel az előkezelés során az ultraszűrő membrán a makromolekulákat visszatartotta, így a nanoszűrő membrán pórusait nem tömítette el annyira, mint a közvetlen nanoszűrés esetében. Ennek ismeretében a kombinált kezelés javasolt.

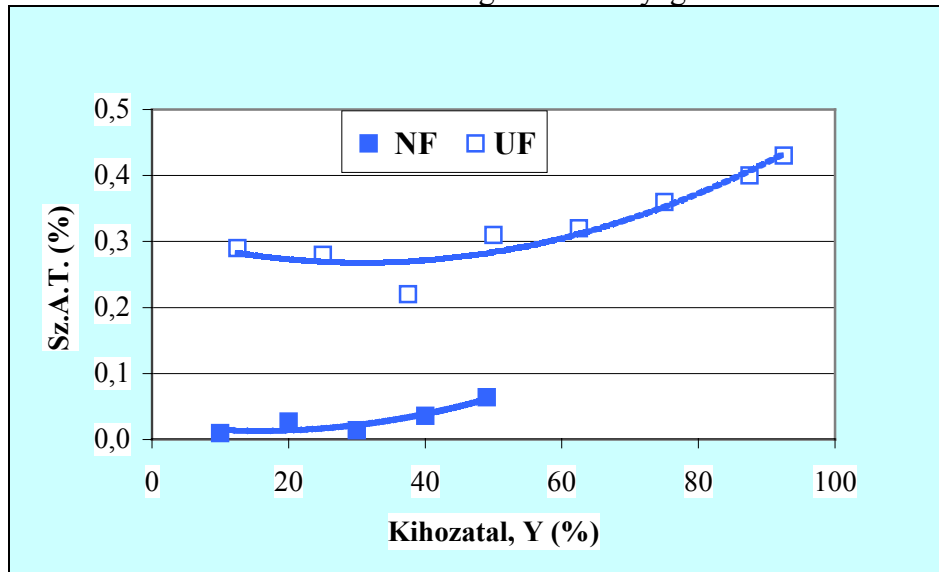
A vizsgálat során a membránok vezetőképesség változásával mérhető visszatartásait is meghatároztam, melyet a 63. ábra szemléltet. A két nanoszűrés esetén (közvetlen és kombinált) a membrán közel azonos mértékben tartotta vissza az ionokat (78-85 %), így elmondható, hogy ebben az esetben nem volt meghatározó az előkezelés. Ezek az eredmények összhangban vannak az irodalmi adatokkal, ugyanis WADLEY et al (1994), megállapították kísérleteik alapján, hogy a cukoripari üzemben gyártás során keletkező nem hasznosítható sóléból nanoszűrő membrán alkalmazásával a szerves vegyületek mintegy 80-97 %-a, míg a nátrium klorid kb. 20 %-a kiszűrhető.



63. ábra: A membránok vezetőképesség alapján mért visszatartásai a kihozatal függvényében

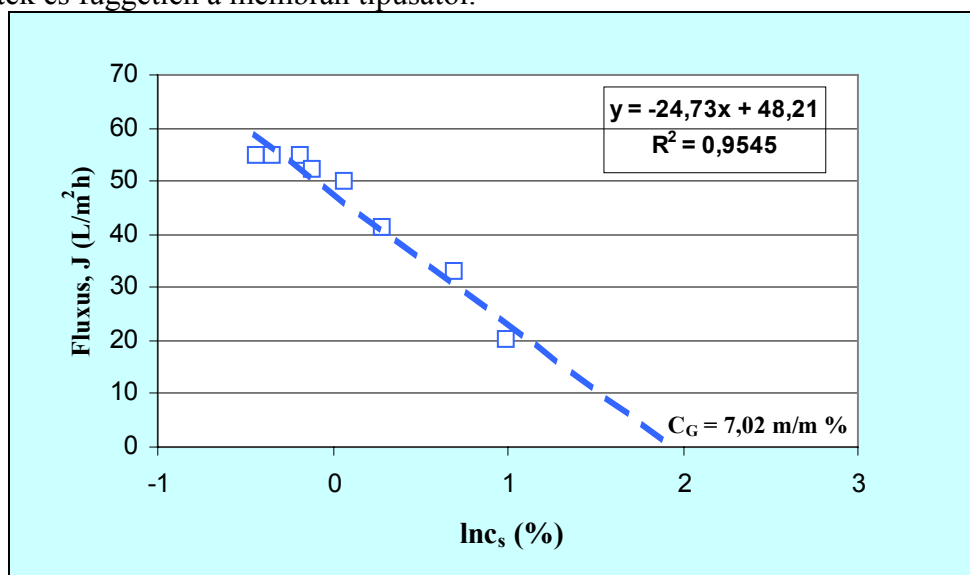
Az ultraszűrő membrán csak kis mértékben tartotta vissza a különböző makro- és egyéb töltéssel rendelkező molekulákat (15-22 %). A következő ábrákon külön ábrázoltam az egyes membrán műveletekhez tartozó töltéssel rendelkező molekulák visszatartásait és a szűrletek szárazanyagtartamát.

A visszatartás a szűrlet mennyiségének növekedésével kismértékben csökkent, míg a szárazanyagtartalom növekedett. Az előkezeléshez használt ultraszűrő egység esetében a szűrletek mért szárazanyagtartalom értékei nagymértékben változtak a nanoszűréshez képest. Az erre vonatkozó görbék a 64. ábrán láthatóak. Mind a két görbe emelkedő tendenciát mutat. A membrán ionvisszatartása kb. negyed részére csökkent a közvetlen nanoszűréshez képest, míg a szűrlet szárazanyagtartalma egy nagyságrenddel nőtt. Az alacsony ionvisszatartás a membrán nagypórusú szerkezetéből adódik és ennek köszönhetőek a magas szárazanyag értékek is.



64. ábra: A NF-200-as és UF-FP055A típusú membrán szűrlet szárazanyag tartalmának változása előkezelés során a kihozatal függvényében

Az előkezelésre használt ultraszűrés esetében meghatározható az ún. gélkoncentráció, amely a szennyvíz elméleti besűríthetőségét jelenti a sűrítményre (retentátumra) nézve. Ez a szennyvízre jellemző érték és független a membrán típusától.



65. ábra: Az UF szűrlet fluxusainak változása a sűrítmény koncentrációk természetes alapú logaritmusainak függvényében (gélkoncentráció meghatározás)

Ebben az esetben 7,02 m/m %-ig lehetne besűríteni ultraszűréssel, mint ahogy az a 65. ábrán is látható. Az ultraszűrés szűrletének további kezelésével még kedvezőbbé váltak a tisztított szennyvíz jellemzői. Az 63. ábráról kitűnik, hogy a membrán vezetőképesség alapján mért visszatartását nem befolyásolta jelentősen az előkezelés, viszont a szennyvíz szárazanyag-tartalmát egy nagyságrenddel lecsökkentette. Ezeknek a jelenségeknek a magyarázata, hogy az UF-membrán pórusméretének köszönhetően a makromolekulákat visszatartotta, míg a kisebb ionokat áteresztette. A tisztított szennyvíz kibocsátásakor figyelembe kell venni annak egyik legfontosabb jellemzőjét, a KOI értéket. A 23. táblázatban feltüntetett eredmények alapján elmondható, hogy mind a két vizsgált membrános kezelés esetében jelentősen csökkent a KOI érték. A közvetlen nanoszűrést követően 3,03 %-ára, míg a kombinált kezelést követően 2,56%-ára csökkent a kiindulási értékhez képest. Így megállapítható, hogy mind a két tisztítási technológia közel azonos mértékben csökkentette le a KOI értéket.

23. táblázat: Az alkalmazott eljárások során kapott minták KOI értéke

Kémiai Oxigén Igény (mgO₂/L)			
Minta	Közvetlen NF	Előszűrés UF-fel	UF szűrlete NF-fel
		(kombinált kezelés)	
Átlagszűrlet	136	1630	115
Sűrítmény	11700	7510	12800
Eredeti szennyvíz	4490	5510	1630*

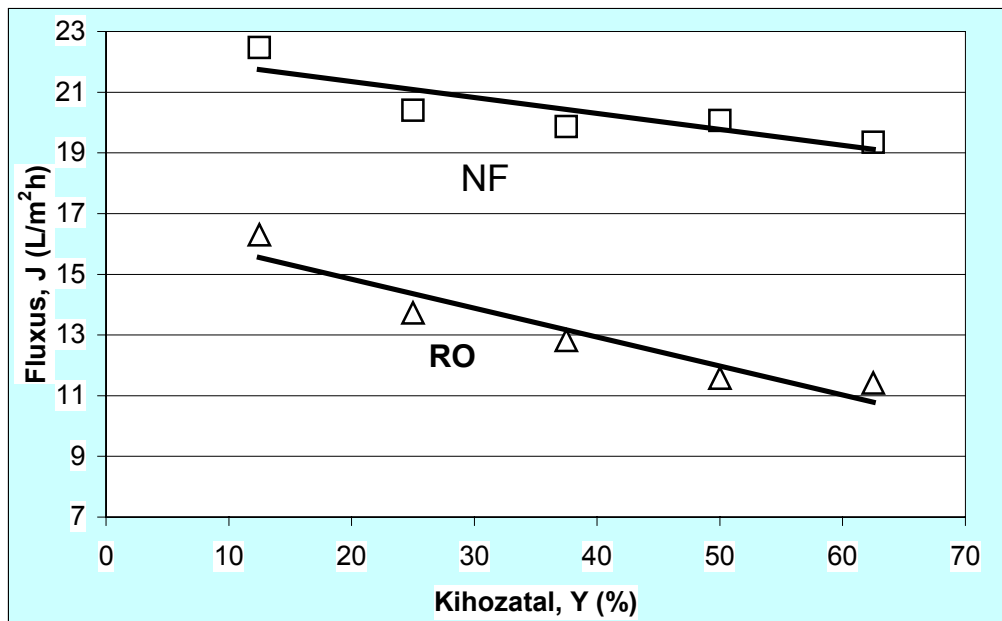
*az ultraszűrés során lejött szűrlet

A kombinált kezelésben alkalmazott előszűrésnek kettős szerepe volt, egyrészt javította a nanoszűrő egység fluxusát, másrészt nagymértékben lecsökkentette a KOI értéket.

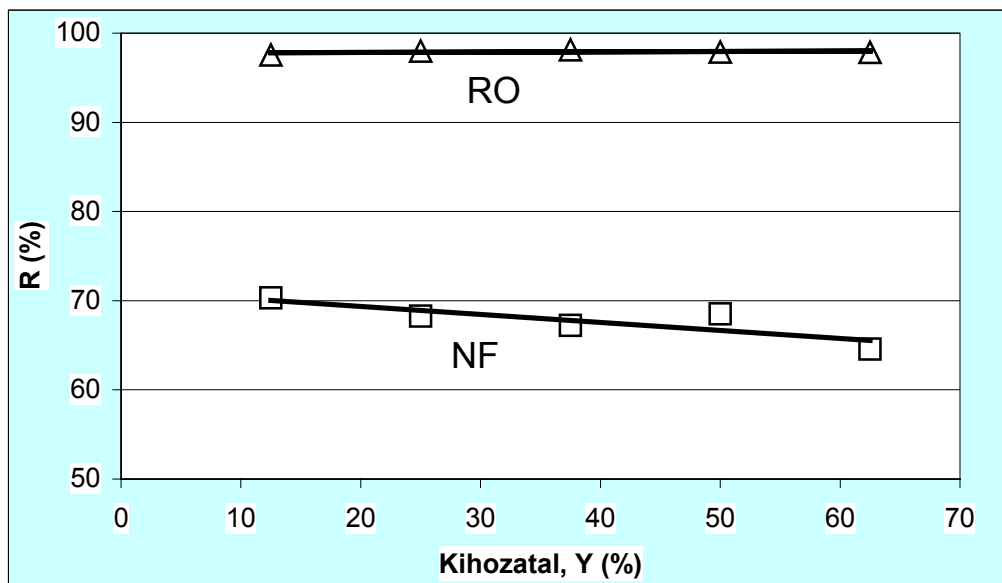
5.4.3. Sót tartalmazó fermentációs (FERMENTSÓ) szennyvíz vizsgálata Nanoszűréssel és Fordított ozmózissal

A kísérleti munkám során vizsgáltam a sót tartalmazó fermentációs szennyvizet. Adott szennyezés eltávolítására használandó eljárás kiválasztásakor mindenekelőtt azt kell megvizsgálni, hogy azzal a kívánt vízminőség (vízügyi hatóság által előírt határkoncentráció) elérhető-e: sót tartalmazó szennyvíz csak akkor kerülhet közvetlenül a csatornába ha a só koncentrációja 2500 mg/L és kémiai oxigén igény értéke 1200 mgO₂/L alatt van.

Az 66. ábrán látható a nanoszűrés és fordított ozmózis fluxusainak összehasonlítása a kihozatal függvényében. Az ábra jól mutatja, hogy az NF membránnál sokkal magasabbak a fluxusok mint az RO membránnál. A 67. ábrán pedig a nanoszűrés és fordított ozmózis só- visszatartásának összehasonlítása a kihozatal függvényében szerepel. Itt a helyezett megváltozott az RO membránnál sokkal magasabb volt a sóvisszatartás mint az NF membránnál.



66. ábra: Nanoszűrés és fordított ozmózis fluxusainak összehasonlítása a kihozatal függvényében [□ NF (RA-75 membrán, $\Delta p = 30$ bar, $T = 25^\circ\text{C}$), $\triangle$ RO (SW30HR membrán), ($\Delta p = 40$ bar, $T = 30^\circ\text{C}$)]



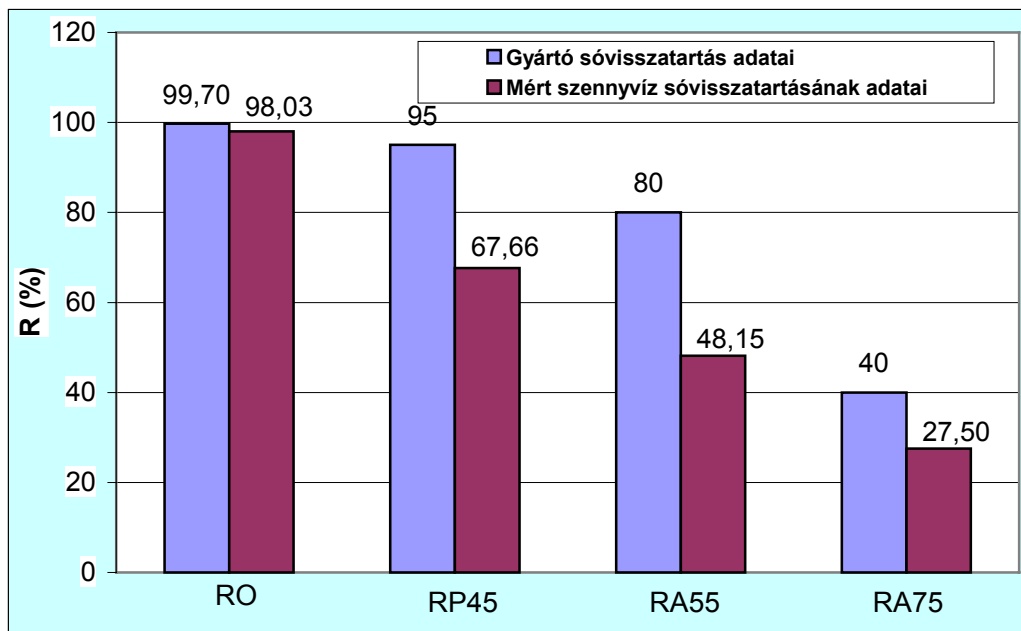
67. ábra: Nanoszűrés és fordított ozmózis só visszatartásának összehasonlítása a kihozatal függvényében [□ NF (RP-45 membrán), $\triangle$ RO (SW30HR membrán), ($\Delta p = 40$ bar, $T = 30^\circ\text{C}$)]

A 24. táblázatban a vizsgált membránok sóvisszatartása, és sókoncentrációja alapján látható, hogy a vizsgált nanoszűrő membránok sóvisszatartása viszonylag alacsony volt. A három NF membrán közül az RA75 membránnál tapasztalható, hogy a permeátum sókoncentrációja magasabb és a sóvisszatartás pedig alacsonyabb volt mint a másik két membráné.

24.táblázat: Szennyvíz szűrletének sótartalma nanoszűrés alkalmazásánál
(Táplálék sókoncentrációja: **5675 mg/L** Határérték: **2500 mg/L**)

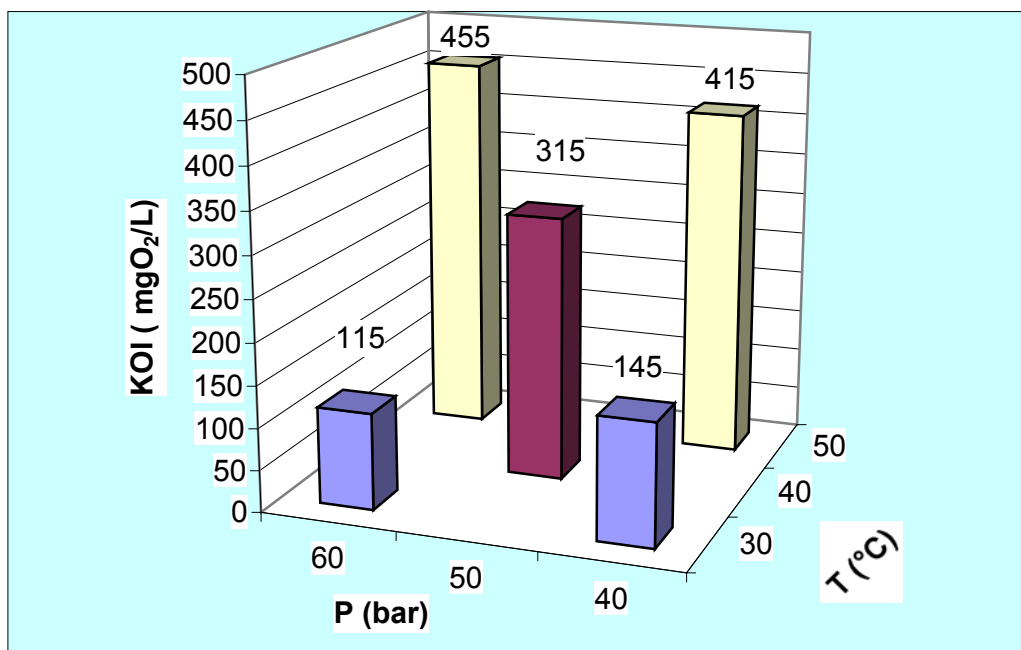
Paraméterek	Membránok		
	RA 75	RA 55	RP 45
Sóviasszatartás (R %)	27,54	48,15	67,66
Permeátum sókoncentrációja (mg/L)	4112	2942	1822

A 68. számú ábrán látható a nanoszűrés és fordított ozmózis sóviasszatartási eredményei. Megfigyelhető, hogy a szennyvíz sóviasszatartása nanoszűrésű membránon sokkal alacsonyabb volt mint fordított ozmózisú membránon. A számított sóviasszatartási adat a fordított ozmózisú membrán esetén majdnem megegyezett, de nanoszűrésű membrán esetén az adatok különböztek a gyártó által megadott értékektől.



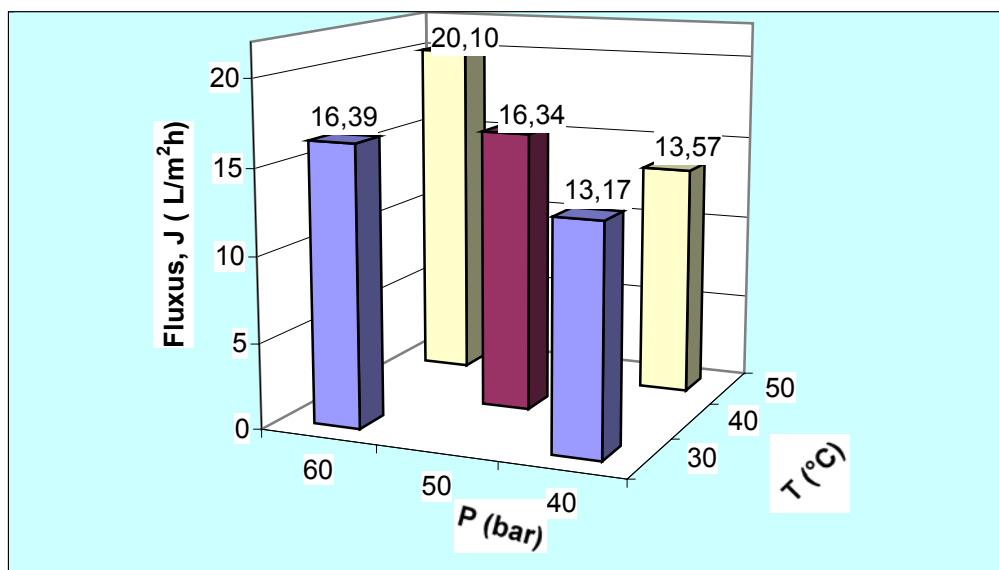
68. ábra: Szennyvíz sóviasszatartásának összehasonlítása
a fordított ozmózis és nanoszűrő membránok között

A 69. számú ábra mutatja a szűrlet KOI értékeit a nyomás és a hőmérséklet függvényében fordított ozmózis membránon. A legalacsonyabb KOI-t 60 bar nyomáson és 30° C-on kaptam.

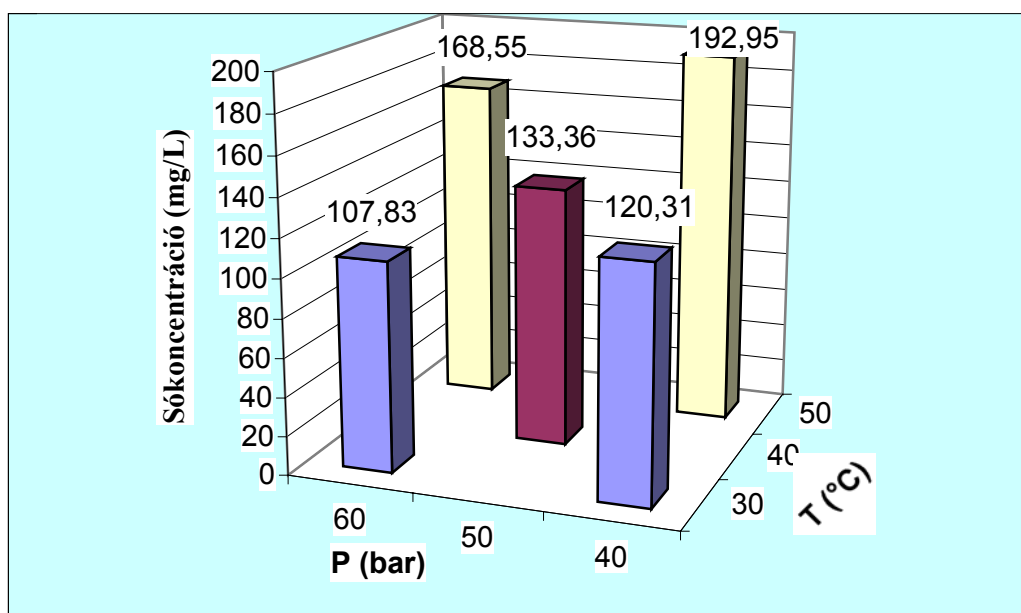


69. ábra: Szűrlet kémiai oxigénigénye a hőmérséklet és a nyomás függvényében RO-SW30HR membránon

A 70. és 71. számú ábra mutatja a szennyvíz fluxusát illetve tisztított szennyvíz sókoncentrációját fordított ozmózis membránon a nyomás és hőmérséklet függvényében. A fluxus maximuma 60 bar-on és 50 °C-on volt.



70. ábra: Szennyvíz szűrletének fluxusai a hőmérséklet és a nyomás függvényében RO-SW30HR membránon



71.ábra: Tisztított szennyvíz sókoncentrációja a nyomás és hőmérséklet függvényében RO-SW30HR membránon

A 25. táblázat mutatja a bepárlás kondenzátumának és maradékának a KOI tartalmát és az összes szárazanyagtartalmát a besűrítési faktor függvényében. Mindegyik besűrítési faktor esetén a összes szárazanyag a kondenzátumban gyakorlatilag 0 és a KOI nagyon alacsony volt.

25.táblázat: A Komplex eljárás (Fordított ozmózis + Bepárlás) eredmények.
A retentátum koncentrációja RO-on: KOI = 8750 mgO₂/L és SZAT 6,35 %.

Bepárlás konc. arány (f _{bepárló})	kondenzátum		Maradék	
	KOI (mgO ₂ /L)	SZAT (%)	KOI (mgO ₂ /L)	SZAT (%)
1,5	375	0,0	9150	9,34
2	280	0,0	12250	12,65
3	205	0,0	12200	21,17
6	315	0,0	22800	42,08

A 26. táblázatban látható, hogy a fordított ozmózis permeátumának kation tartalma nagyon alacsony, az eredeti szennyvízzel összehasonlítva. A fordított ozmózis bepárlási retentátumának (f_{RO} = 3-nál) a kation koncentrációja a maradékban 6-7-szer magasabb volt, mint az eredeti szennyvízé. Ugyancsak megfigyelhető, hogy a fordított ozmózis visszatartja a polivalens ionokat (Al, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, P, Sr, Zn) ugyanúgy mint a monovalenseket (B, Cu, K, Na).

26. táblázat: Kationok koncentrációja Fordított ozmózis + Bepárlás rendszeren

Elemek	Fordított ozmózis kísérletek konc. arány: $f_{RO} = 2,67$			Bepárlás kísérletek konc. arány: $f_{bepárló} = 3$	
	Eredeti szennyvíz (mg/L)	Permeátum (mg/L)	Retentátum (mg/L)	Kondenzátum (mg/l)	Maradék (mg/L)
Al	5,0	0,09	4,0	0,1	9,1
B	0,4	0,09	0,37	0,05	1,7
Ca	75	1,3	250	0,6	569
Cu	< 0,1	< 0,1	0,75	< 0,1	4,1
Fe	8,0	0,08	26	0,07	59,6
K	365	12,8	1207	0,45	2880
Mg	180	1,3	562	0,24	1100
Mn	0,6	< 0,01	0,5	< 0,01	2,2
Na	4815	124	14890	1,5	36220
P	95	< 0,1	332	< 0,1	468
Sr	0,3	< 0,005	0,85	< 0,005	1,8
Zn	2,0	0,09	2,0	0,25	9,0

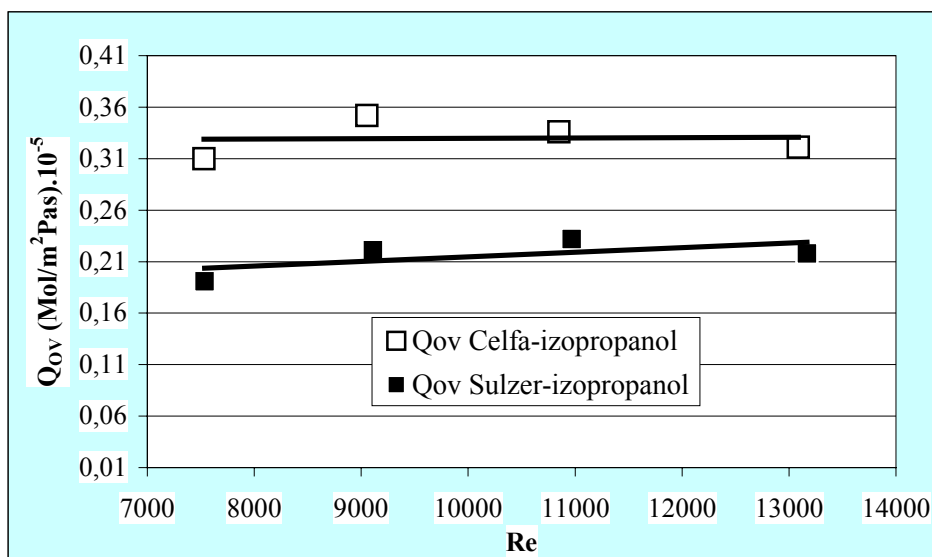
Az eredmények egyértelműen igazolták, hogy a nanoszűrő membránok nem alkalmasak a kitűzött feladat megoldására. A vizsgált membránok közül a fordított ozmózis, SW30HR típusú membrán tűnik alkalmasnak a fermentációs szennyvíz tisztítására, mert magas volt a sóvisszatartása, a szűrlet szárazanyagtartalma és kémiai oxigénigénye pedig megfelelően alacsony volt. A tisztított szennyvíz szűrlet koncentrációja megfelelt a környezetvédelmi előírásoknak: a só koncentráció értéke átlagosan 145 mg/L és a kémiai oxigén igény értéke pedig 289 mgO₂/L volt. A tisztított szennyvíz visszaforgatható, vagy élővízbe vezethető, így a fermentációs folyamat tisztább technológiává válik.

5.5. Pervaporáció matematikai modellezése

5.5.1. A hőmérséklet hatása az anyagátadásra

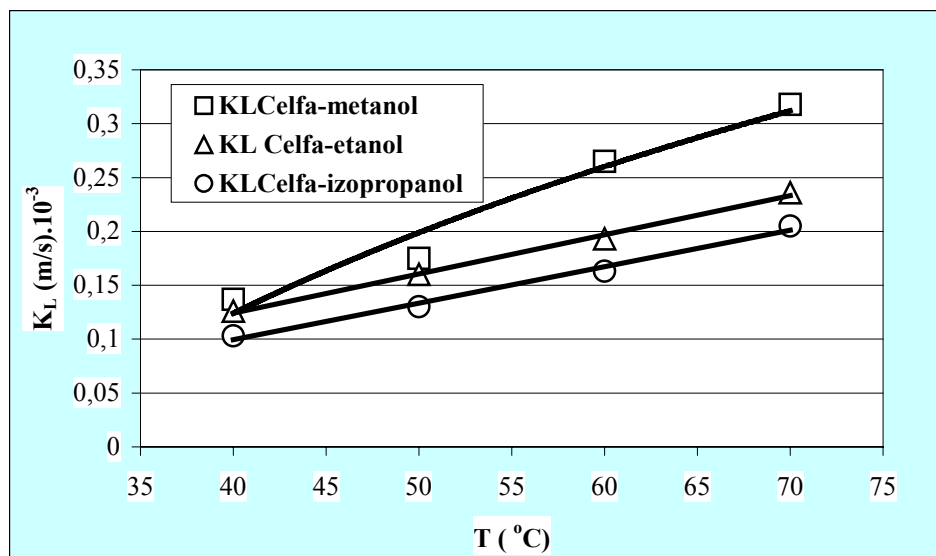
A következő ábrák a membrán ellenállását meghatározó és befolyásoló paramétereket ábrázolják a hőmérséklet függvényében. Céлом az volt, hogy a két (SULZER-1060 és CELFA-CMG-OM-010) membrán anyagátadását modellezzem a soros ellenállás modell (36. egyenlet) segítségével a hőmérséklet függvényében.

A 72. ábrán látható a 2,5-5% izopropanol tartalmú modell oldat membránon keresztüli anyagátbocsátási együtthatója (Q_{OV}), a CELFA és SULZER membránon a Reynolds szám függvényében. Jól megfigyelhető, hogy az anyagátbocsátási együttható magasabb CELFA membrán esetében.



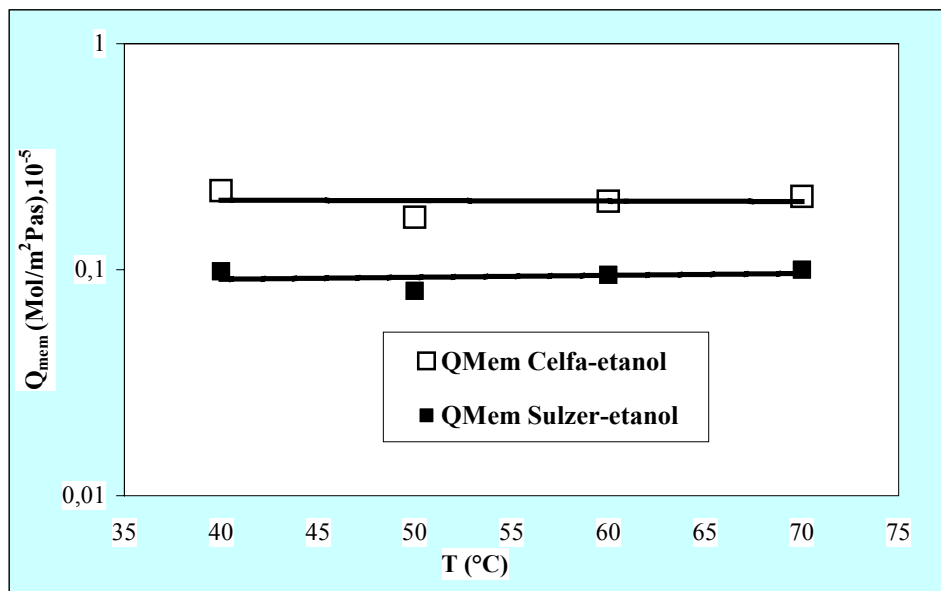
72.ábra. Az anyagátadási együttható (Q_{OV}) a Reynolds szám függvényében 2,5-5% izopropanol tartalmú modell oldatnál CELFA és SULZER membránon

A 73. ábra a folyadék oldal anyagátadási együtthatóját a koncentráció hajtóereje mellett, a hőmérséklet függvényében ábrázolja, 2,5-5% etanol, metanol és izopropanol tartalmú modelloldatnál CELFA és SULZER membránon. Az ábrán jól látható, hogy mindhárom alkohol esetén k_L értéke a hőmérséklet emelkedésével nő, ez az oldat fizikai tulajdonságainak és az áramlási viszonyok változásából adódik, mivel a hőmérséklet növekedésével a viszkozitás csökken. Ebből az következik, hogy ugyanakkora anyagáramnál a Reynolds szám a hőmérséklet emelkedésével gyorsan növekszik. [OLIVEIRA et al. 2002]. Ez a jelenség az összes alkoholos elegynél mindkét membrán esetén megfigyelhető.



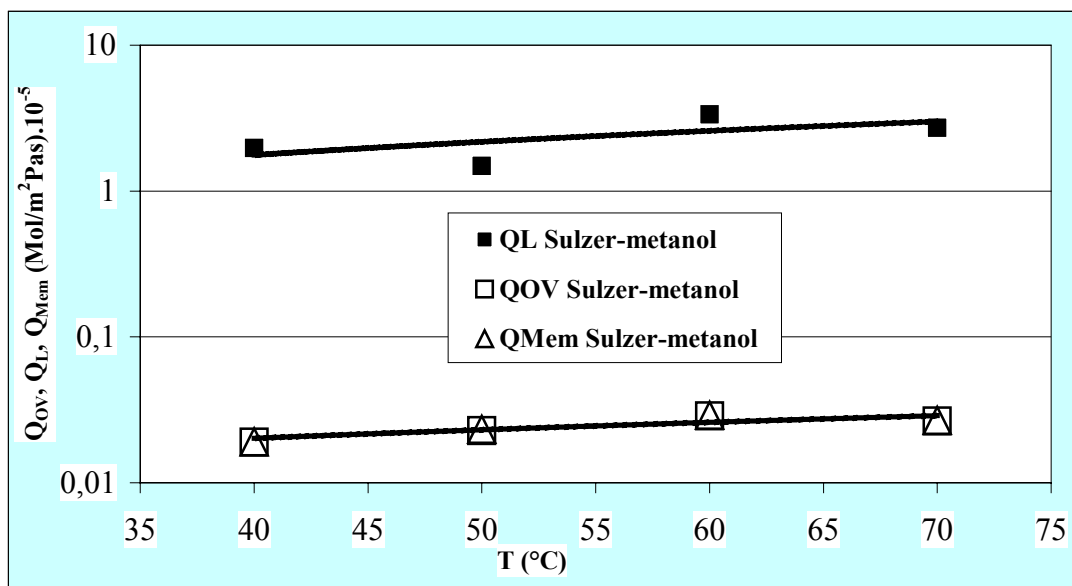
73.ábra. A folyadék oldali anyagátadási együttható a hőmérséklet függvényében. 2,5-5% etanol, metanol és izopropanol tartalmú modelloldatnál a CELFA membránon

A 2,5-5% etanol tartalmú modell oldat membránon keresztül a membrán anyagátadási együtthatója (Q_{Mem}), a parciális gőznyomás hajtóereje mellett a CELFA és SULZER membránon a hőmérséklet függvényében a 74. ábrán vizsgálható. Jól megfigyelhető, hogy a membrán anyagátadási együtthatók magasabb CELFA membránnál. Az etanol víz elegynél mindkét membránnál a membrán anyagátadási együtthatói közel állandó értéket mutattak a hőmérséklet emelkedésével.

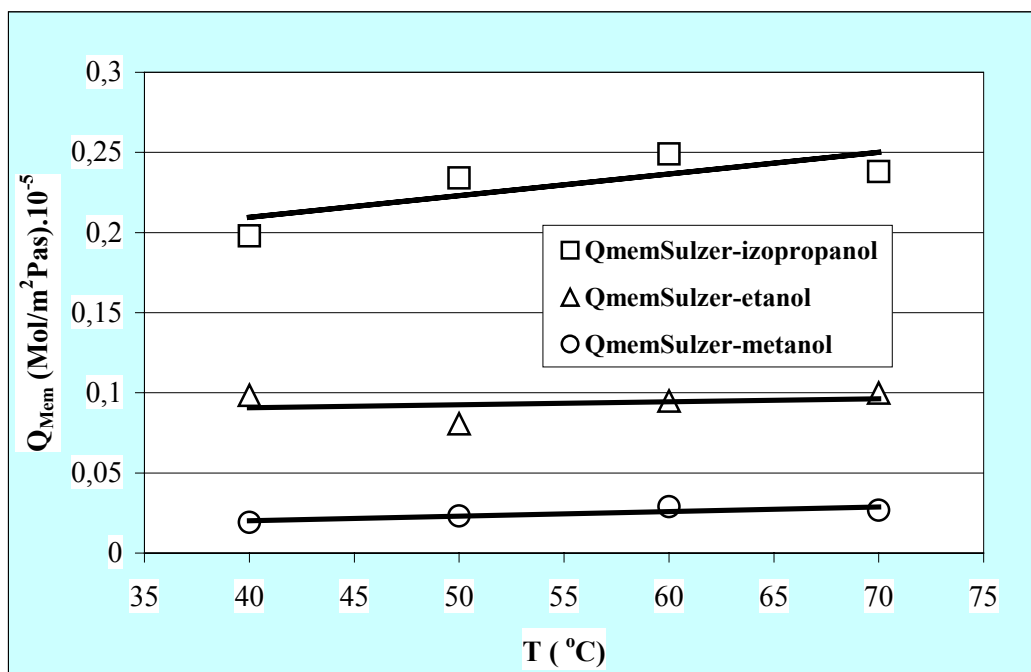


74.ábra. A membrán anyagátadási együtthatója (Q_{Mem}) a hőmérséklet függvényében 2,5-5% etanol tartalmú modell oldatnál a CELFA és a SULZER membránon

A 75. ábrán jól megfigyelhető, hogy a membrán anyagátadási és az anyagátbocsátási együtthatók egyenlőek. Ebből az eredményből adódik, hogy az anyagátbocsátást csak a membrán anyagátadása határozza meg. A folyadék anyagátadási tényezői két nagyságrenddel magasabb értéket mutatnak, és nincsenek hatással az anyagátbocsátásra. A hőmérséklet növekedésével a Q_{ov} , Q_{Mem} növekszik, mivel a diffúzió sebessége a membránon át nő. Ez a jelenség minden egyes modelloldatnál, mindkét membránnál megfigyelhető.



75.ábra. Az anyagátbocsátási együttható (Q_{ov}), a folyadék anyagátadási együtthatója (Q_L) és a membrán anyagátadási együtthatója (Q_{Mem}) a hőmérséklet függvényében 2,5-5% metanol tartalmú modell oldatnál SULZER membránon



76.ábra. A membrán anyagátadási együtthatója (Q_{Mem}) a hőmérséklet függvényében 2,5-5% metanol, etanol és izopropanol tartalmú modell oldatnál Sulzer membránon

A 76. ábrán és 14. mellékletben a membrán anyagátadási együtthatóját ábrázoltam a hőmérséklet függvényében. Az ábrán jól látható, hogy a sorrend IPA>ETA>META, ami megmagyarázza a fluxusokban és szeparációs tényezőkben tapasztalt különbségeket, vagyis hogy a membránon a kevésbé poláris oldószer ment át gyorsabban.

Kísérleti munkám eredményei alapján a soros ellenállás modell segítségével modelleztem az anyagátadást, a folyadék (Q_L), a membrán (Q_{Mem}) és az anyagátbocsátási (Q_{OV}) együttható segítségével a hőmérséklet függvényében. A modellezés eredményeit értékelve kijelenthetjük, hogy az alkoholos elegyek szétválasztásánál az anyagátbocsátásban csak a membrán anyagátadása játszik meghatározó szerepet, a folyadék anyagátadási együtthatója viszont elhanyagolható. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a kísérleteknél jók voltak a folyadékoldali áramlási viszonyok. A folyadék oldali anyagátadás a várt eredménynek megfelelően a hőmérséklet emelkedésével növekedett.

5.5.2. Aktiválási energia számítása különböző betápkoncentráció mellett

Kísérleti adatok (13-20% koncentráció) alapján számítottam ki a membrán aktivációs energiáját (36. egyenlet). Az 27. táblázat mutatja az alkohol szétválasztására megvizsgált pervaporációs membrán aktivációs energiáját. A működési hőmérséklet befolyásolja mind a membrán permeábilis koefficiensét mind pedig a pervaporációs folyamat tömegáramlásának vezető erejét. Ezen tanulmány által elért aktivációs energia értékek hasonlóak a nemrég szakirodalomban megjelent eredményekkel (16. melléklet) [XIANSHE et al 1996], és látható, hogy az etanol és izopropanol aktiválási energiája a CELFA-CMG-OM-010 membránon alacsonyabb mint más membránon.

27. táblázat: Alkoholok szétválasztására vizsgált pervaporációs membránok aktiválási energiája: E (kJ/mol), 13-20% koncentráció mellett

	Pervaporációs membránok aktiválási energiája E (kJ/Mol)	
Alkoholok	SULZER-1060	CELFA-CMG-OM-010
Metanol	54,75	52,62
Etanol	37,76	39,92
Izopropanol	43,86	40,72

A 2,5-5% betápkoncentrációnál számított aktiválási energia eredményei a 28. táblázatban látható.

28. táblázat: Alkoholok szétválasztására vizsgált pervaporációs membránok aktiválási energiája: E (kJ/mol), 2,5-5% koncentráció mellett

	Pervaporációs membránok aktiválási energiája E (kJ/Mol)	
Alkoholok	SULZER-1060	CELFA-CMG-OM-010
Metanol	58,37	63,96
Etanol	55,11	58,48
Izopropanol	72,65	62,3

A pervaporációs membránoknál a hőmérséklet befolyásolja a membrán áteresztő képességét és az anyagátadás hajtóerejét. A vizsgált membránok aktiválási energia értéke különböző volt azonos hőmérséklet és koncentrációtartományban, ami arra utal, hogy különböző anyagból készültek [ATRA 2000]. Megfigyelhető, hogy a CELFA membránnál a metanol-víz és az etanol-víz aktiválási energiája magasabb, mint a SULZER membránnál, ami azt jelenti, hogy az anyagátadás jobb volt CELFA membránon.

A 29. táblázat az etanol-víz modell elegy permeátumának aktiválási energiáját mutatja, amelyet a kísérleti adatokból számítottam az Arrhenius egyenlet alapján. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a membrán aktiválási energiája a sóhozzáadás hatására megváltozik, csökken, és a sókoncentráció növelésével növekvő tendenciát mutat.

29. táblázat: Etanol szétválasztására vizsgált pervaporációs membrán aktiválási energiája: E (kJ/mol), CELFA-CMG-OM-010 membránon

Sókoncentráció (%)	Aktiválási energia, E (kJ/mol)
0	58,48
0,2	43,21
2	47,98
5	53,70

Az 30. táblázat az etanol-víz modell elegy és a szennyvíz permeátumának aktiválási energiáját mutatja. Az eredményeim alapján megállapíthatom, hogy a membrán aktiválási energiáját a membrán típusa határozza meg. Mivel az aktiválási energia az anyagátadástól függ, kijelenthetem, hogy a modell oldat anyagátadása mindkét membránnál jobb volt.

29. táblázat: Az etanol és a szennyvíz permeátumának aktiválási energiája: E (kJ/mol)

	SULZER-1060	CELFA- CMG-OM-010
Etanol-víz	52,06	58,48
Szennyvíz	48,40	56,71

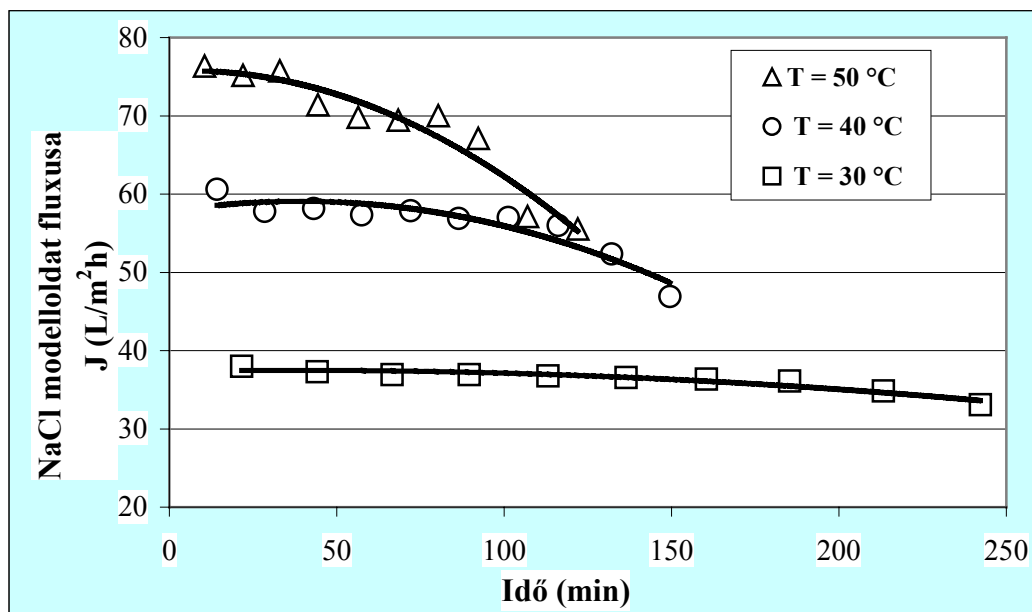
5.6. Modellezési eredmények

5.6.1. Sóoldat modellezési eredményei a van't Hoff modell alapján

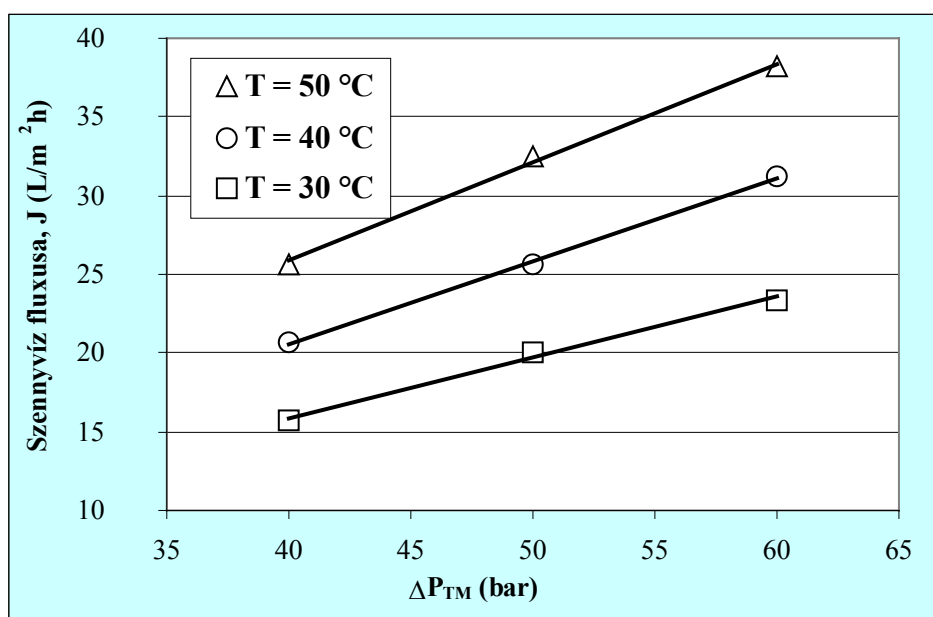
Kísérleteket végeztem ionmentes vízzel és NaCl oldattal annak megállapítására, hogy milyen hatással van a hőmérséklet és a retentátum koncentráció az ozmózisnyomásra. A modell-oldat sókoncentrációját a szennyvíz sókoncentrációjához közelítő értékre állítottam be.

A modell-oldat besűrítését SW30HR fordított ozmózis membránnal végeztem. A mért fluxusok jellemző értékei a 77. és 78. ábrán, a tisztavíz fluxusok eredményei a 79. ábrán láthatók. Az (28) egyenlettel meghatározott membránellenállás értékeit az 31. táblázat foglalja össze a hőmérséklet függvényében.

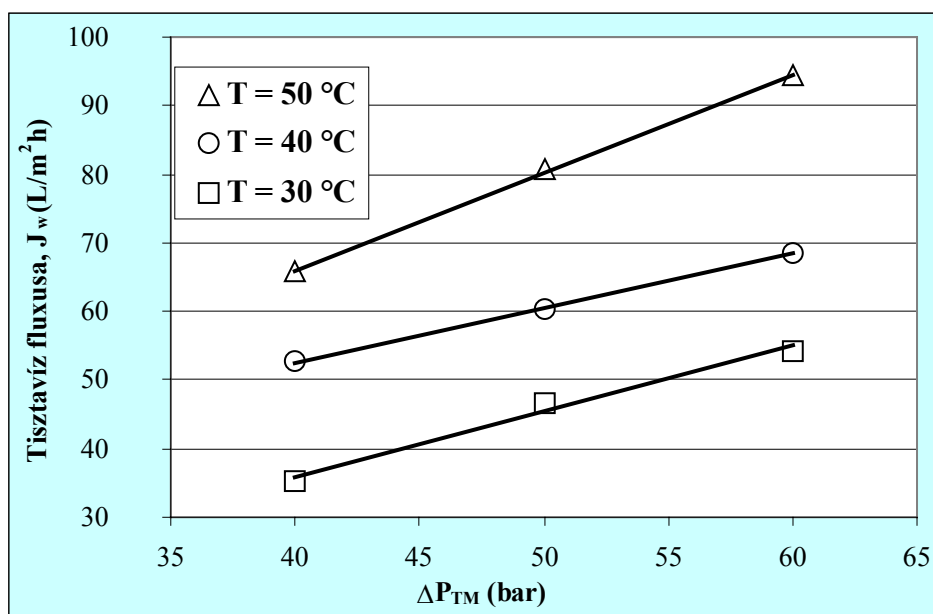
A van't Hoff modellel (24. egyenlet) számított és a mért ozmózisnyomás értékeket összehasonlítottam (32. táblázat). A mért és számított értékek közel azonosak, azaz a van't Hoff modellel jól leírható az ozmózisnyomás tiszta sós víz esetében.



77. ábra. Só modelloldat permeátumának fluxusa az idő és hőmérséklet függvényében RO membránon, $\Delta P_{TM} = 50$ bar



78. ábra. Szennyvíz fluxusai a nyomás és hőmérséklet függvényében RO membránon



79. ábra. Tisztavíz fluxusok a nyomás és hőmérséklet függvényében RO membránon

31. táblázat. A membránellenállás értékei különböző hőmérsékleteken

Hőmérséklet (°C)	$R_M = \Delta p_{TM} / J_w$ (Pa·s/m)
30	$3,96 \cdot 10^{11}$
40	$2,98 \cdot 10^{11}$
50	$2,23 \cdot 10^{11}$

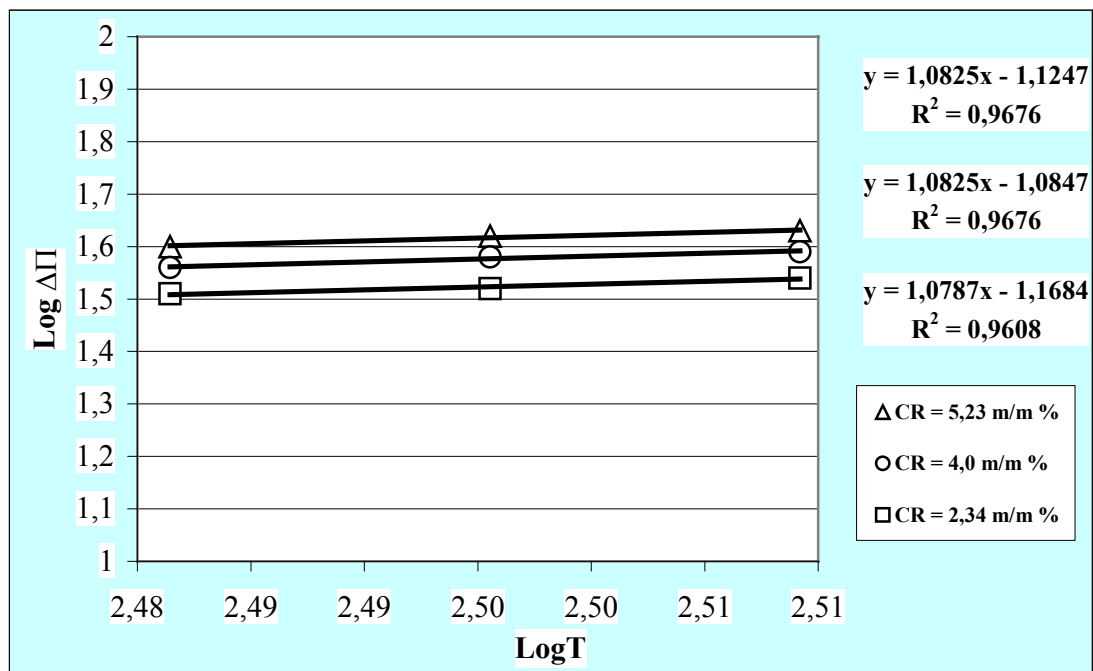
32. táblázat. NaCl oldat besűrítésének eredményei.
A retentátum koncentrációja és a számított ozmózisnyomás értékei

Hőmérséklet (°C)	C _R (g/L)	$\Delta\pi$ van't Hoff modellből 24. egyenlet (bar)	$\Delta\pi$ a mért fluxusokból 29. egyenlet (bar)
30	1,23	1,04	1,20
	7,31	6,18	6,54
40	2,85	2,49	2,63
	13,69	11,99	11,65
50	2,62	2,37	2,76
	13,15	11,89	15,54

5.6.2. Szennyvíz modellezésének eredményei a H-R- modell alapján:

$$\Delta\pi = b \cdot c_R^n \cdot T$$

A modellezésben a Chemitechnik Kft-ből származó gyógyszeripari fermentációs szennyvízzel végeztem méréseket. A szennyvíz mérési adatait modellezve a hőmérséklet hatását a 80. ábra tartalmazza. Az ozmózisnyomást a (29) egyenlettel számoltam. A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy az ozmózisnyomás-különbség nő a $T^{1,08}$ növelésével (T: Kelvin). Ez az eredmény megfelel a van't Hoff-modellnek (25. egyenlet). Tehát a $\Delta\pi \sim T$ lineáris összefüggést elfogadhatjuk.

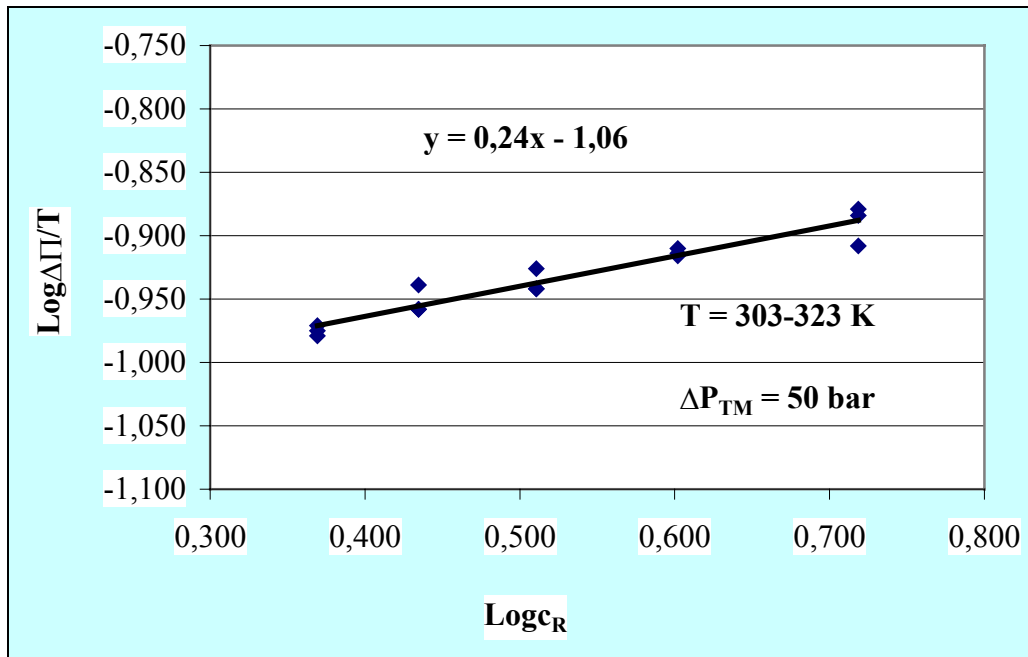


80. ábra. Szennyvíz ozmózisnyomásai (H-R modell) a hőmérséklet függvényében

A $\Delta\pi$ és T közti lineáris összefüggést felhasználva a H-R-modellben (26. egyenlet) szereplő “b” és “n” konstansok számíthatók (81. ábra). A szennyvíz mérések alapján a H-R modell esetünkben a következő:

$$\Delta\pi = 0,087 \cdot c_R^{0,24} \cdot T \quad (48)$$

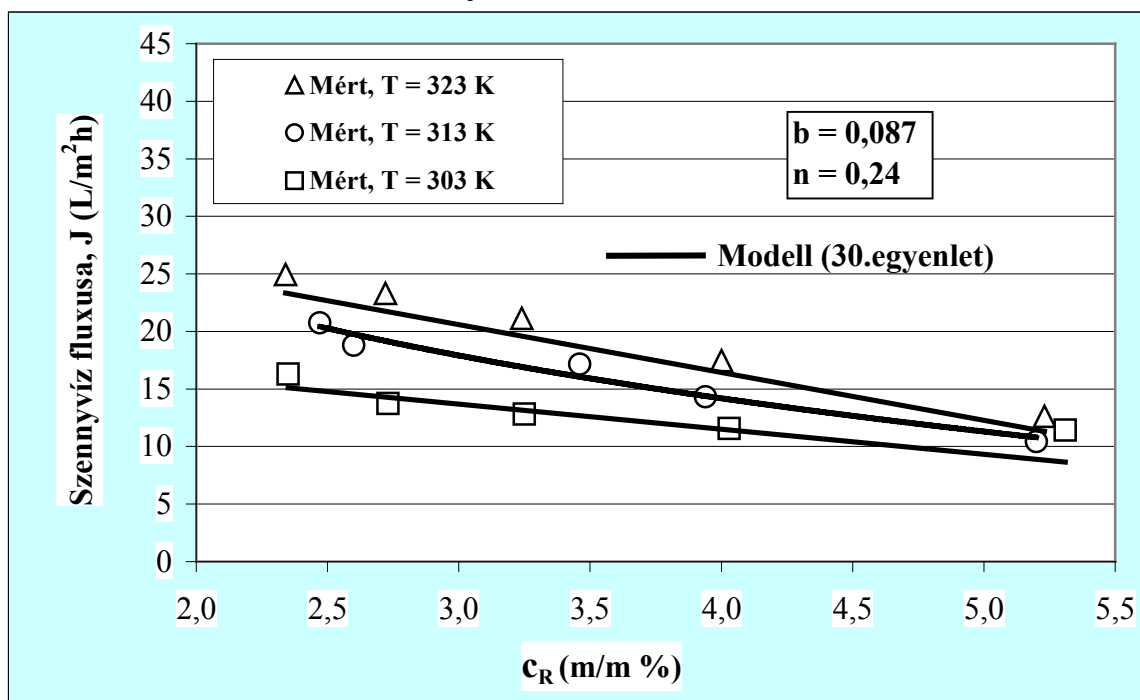
a változók dimenziói: C_R (m/m %), T (K), $\Delta\pi$ (bar).



81. ábra. Az ozmózisnyomások "b" és "n" (26. egyenlet) paramétereinek meghatározása szennyvíz esetén

A fenti összefüggés alapján a retentátum koncentrációjának hatása nem lineáris: $\Delta\pi \sim c_R^{0,24}$ a vizsgált szennyvíz esetében, viszont a hőmérséklet hatása a van't Hoff törvényt követi.

A mért és számított ozmózisnyomás értékek összehasonlítását a 33. táblázat tartalmazza, az adatok nagyon jó hasonlóságot mutatnak. A mért és számított fluxusok összehasonlítása a 34. táblázatban és 82. ábrán látható, a modell jól illeszkedik a számított adatokhoz.



82. ábra. A szennyvíz mért, ill. az új modell segítségével számított fluxusainak összehasonlítása

33. táblázat. Szennyvíz besűrítésének eredményei. A mért fluxusokból (29. egyenlet) és H-R modellből (48. egyenlet) számított $\Delta\pi$ értékek, $\Delta P_{TM} = 50$ bar

C_R (m/m %)	T = 50 °C		T = 40 °C		T = 30 °C	
	$\Delta\pi$ (bar) 29. egyenlet	$\Delta\pi$ (bar) 48. egyenlet	$\Delta\pi$ (bar) 29. egyenlet	$\Delta\pi$ (bar) 48. egyenlet	$\Delta\pi$ (bar) 29. egyenlet	$\Delta\pi$ (bar) 48. egyenlet
2,34	34,54	35,25	32,82	34,61	32,07	33,10
2,72	35,57	36,55	34,45	35,04	34,90	34,32
3,24	36,90	38,12	35,80	37,52	35,90	35,78
4,00	39,18	40,09	38,15	38,71	37,26	37,68
5,23	42,18	42,76	41,37	41,38	37,44	40,26

34. táblázat. Szennyvíz besűrítésének eredményei. A mért és a H-R modellből számított fluxusok (30. egyenlet), $\Delta P_{TM} = 50$ bar

C_R (m/m %)	T = 50 °C		T = 40 °C		T = 30 °C	
	Mért J (L/m ² h)	30. egyenlet J (L/m ² h)	Mért J (L/m ² h)	30. egyenlet J (L/m ² h)	Mért J (L/m ² h)	30. egyenlet J (L/m ² h)
2,34	24,95	23,81	20,76	18,59	16,30	15,36
2,72	23,30	21,71	18,79	18,08	13,73	14,26
3,24	21,15	19,18	17,15	15,07	12,82	12,92
4,00	17,46	15,99	14,31	13,64	11,58	11,20
5,23	12,62	11,69	10,42	10,42	11,42	8,86

A matematikai modellben egyrészt a van't Hoff törvény szerepel, kifejezve a lineáris összefüggést az ozmózisnyomás és a hőmérséklet között ($\Delta\pi \sim T$); másrészt a Rautenbach összefüggés, melyben az ozmózisnyomás nem lineáris függvénye az oldat koncentrációjának ($\Delta\pi \sim c_R^n$). A kombinált modell neve H-R modell ($\Delta\pi \sim c_R^n \cdot T$). Tiszta NaCl oldat esetében a mért adatok illeszkedtek a van't Hoff modellhez. Szennyvíz esetén a kitevő $n < 1$, és a kombinált H-R modell illeszkedett jól a mérési eredményekhez. A szennyvíz fluxusa számítható, tehát az új modell alkalmas tervezésre.

5.7. Optimalás dinamikus programozással: komplex szennyvíztisztítási eljárás (fordított ozmózis + bepárlás)

A kísérleteket 4.4.7. pontban leírtak és a komplex eljárás a 21. ábrája szerint végeztem. Céлом volt az elvégzett kísérletek adatait felhasználva meghatározni azokat a működési paramétereket, amelyeknek beállításával a fordított ozmózis készülékből és bepárlóból álló kételemű rendszer minimális ráfordítással működtethető, vagyis a 1,5-2,5 %-os szárazanyagtartalmú szennyvíz besűrítése a lehető legnagyobb szárazanyagtartalomig a leggazdaságosabban vihető véghez. Ehhez először megállapítottam a berendezések beruházási és üzemeltetési költségeit, majd ennek összegeként az összköltségeket. Az összköltség alakulását a fordított ozmózis készülék esetében a nyomás és hőmérséklet változásának függvényében, a bepárló esetében felület függvényében követem nyomon.

A két berendezésből álló komplex eljárás költség-optimumát, a dinamikus programozás módszerének segítségével kerestem meg. Ezzel a módszerrel egyértelműen meghatározható, hogy milyen nyomáson és hőmérsékleten, valamint milyen szárazanyagtartalom eléréséig érdemes a fordított ozmózis berendezést működtetni, és mekkora besűrítést kell a bepárlóban elvégezni ahhoz, hogy végül nagy töménységű szennyvíz-sűrítményt kapjunk.

5.7.1. Bepárlás

A bepárlás az élelmiszeriparban és a vegyiparban igen gyakran alkalmazott szétválasztó művelet. A bepárlás folyamán olyan oldatot választunk szét, amely rendszerint valamilyen szilárd anyag és egy oldószer által képzett oldat. A bepárlás végén a terméket sűrű oldat vagy bedermesztett, besűrített „kása” formájában kapjuk. A műveletet az oldat forralásával végezzük, célja általában a tömény oldat, esetleg a kristályos anyag, ritkábban az elpárologtatott tiszta oldószer (pl. tengervíz sótalánítás) előállítás [FÁBRY 1995].

A bepárlásnál fellépő egyik legsajátosabb jelenség a forráspont emelkedés. Amíg a tiszta víz atmoszférikus nyomáson 100 °C-on forr, addig a vizes oldatok forráspontja ennél mindig nagyobb. A forráspont-emelkedés (β) értéke a koncentráció függvénye: minél nagyobb a koncentráció, annál nagyobb a forráspont emelkedés. A β forráspont-emelkedés miatt nagyobb hőmérsékletű, tehát nagyobb nyomású gőzt kell a fűtőkamrába bevezetni. Ugyanakkor a keletkező pára hőmérséklete (t_p) kisebb, mint a forró oldaté (t). Az oldat forrpontja:

$$T_{\text{bepárló}} = t_P + \beta \quad (49)$$

ahol $T_{\text{bepárló}}$ – a forró oldat hőmérséklete (°C)
 β – a forráspont emelkedés (°C)
 t_P – a keletkező páragőz hőmérséklete (°C)

Ez a forráspont-emelkedés az oldat fizikai-kémiai sajátosságaitól függő anyagi tulajdonság. A bepárlás folyamán az oldott anyag tömege változatlan, hiszen csak az oldószer gőzölög el. Az anyagmérleg tehát:

$$S_{be} = V_{\text{bepárló}} + S_{ki} \quad (50)$$

ahol S_{be} – a bepárlandó oldat tömegarama (kg/h)
 $V_{\text{bepárló}}$ – az elgőzöltetett pára mennyisége (kg/h)
 S_{ki} – a bekonzentrált állapotú oldat tömege (kg/h)

A hőmérleg (a hővesztés nélkül):

$$G \cdot H_G + S_{be} \cdot h_{S_{be}} = G \cdot h_k + V_{\text{bepárló}} \cdot H_{P1} + S_{ki} \cdot h_{S_{ki}} \quad (51)$$

ahol G – a fűtőgőz tömegarama (kg/h)
 H_G – a fűtőgőz entalpiája (kJ/kg)
 h_k – a kondenzvíz entalpiája (kJ/kg)
 $h_{S_{be}}$ – a bepárlandó folyadék entalpiája (kJ/kg)
 H_{P1} – a páragőz entalpiája (kJ/kg)
 $h_{S_{ki}}$ – a távozó anyag entalpiája (kJ/kg)

5.7.2. Dinamikus programozás

A dinamikus programozás az a módszer, amelyet a többfokozatú (vagy matematikailag többfokozatúként leírható) folyamatok optimalizálására dolgoztak ki.

Egy folyamatszakaszon vagy fokozaton a folyamat olyan elemét értjük, amelyre az felbontható a paramétereinek időbeli vagy térbeli változása alapján. E szerint fokozatnak tekintünk minden valamely előre meghatározott időintervallumot, a technológiának egy láncszemét, egy műveleti egység valamely részét és végül a tervezési munkában a komplex tervező tevékenység egy szakaszát. A folyamatszakaszok lehetnek egyneműek (azonos típusú berendezések sora) vagy különmeműek (különböző típusú sorba kapcsolt berendezések). Egy önálló szakasz állapota mennyiségek összességével jellemezhető, amelyeket a fokozat kimenetelének vagy *állapotváltozóinak* nevezünk. Ha valamely folyamatszakasz kimenet egyben egy másik szakasz bemenete is, akkor az utóbbi bemenő jellemzőit az előző kimenő paramétereivel határozhatjuk meg. A folyamatszakasz bemeneti és kimeneti paraméterein kívül meg kell különböztetnünk még a *módosított jellemzők* csoportját vagyis az *irányítást*.

A dinamikus programozás többtelemtű folyamatok optimalizálásának módszere. Ezért feltételezzük, hogy a többfokozatú folyamat minden egyes fokozatának matematikai leírása ismert és általános formában a következő egyenletrendszerrel adható meg:

$$\begin{aligned} x_{in} &= \varphi_{in}(x_{(i-1)}, \dots, x_{(i-1)m}, u_{i1}, \dots, u_{ir}) \\ n &= 1, \dots, m; \quad i = 1, \dots, N, \end{aligned}$$

egyszerűbben: $x_i = \varphi_i(x_{i-1}, u_i)$.

Feltételezzük, hogy minden egyes folyamat hatékonyságát valamilyen skalár mennyiség jellemzi és ez felírható a következő formában:

$$r_i = r_i(x_{i-1}, u_i)$$

A több fokozatú folyamat teljes hatékonyságát az egyes fokozatokra kapott értékek additív függvényeként definiáljuk:

$$R_N = \sum r_i(x_{i-1}, u_i)$$

Ezt a kifejezést célfüggvénynek nevezzük.

Természetes, hogy az R_N célfüggvény értéke függ a folyamatszakaszok módosított jellemzőinek összességétől, amelyet az egyes szakaszokra vonatkozó u_i vektorok készlete alkot:

$$u_N = (u_1, u_2, \dots, u_N)$$

Valamennyi fokozat irányításának u_N összességét a többfokozatú folyamat irányítási stratégiájának nevezzük. Azt is mondhatjuk tehát, hogy a többfokozatú folyamat optimalizálása olyan feladat megoldását jelenti, amelyben azt az

$$u_{Nopt} = (u_{1opt}, u_{2opt}, \dots, u_{Nopt})$$

optimális stratégiát kell meghatározni, amelyre nézve az R_N célfüggvény értéke a feladat megfogalmazásától függően maximális vagy minimális lesz.

A dinamikus programozás alapja az *optimumelv*, amely többfokozatú folyamatra a következőképpen fogalmazható: az optimális stratégiának olyan tulajdonsága van, hogy legyen a több fokozatú folyamat kezdő állapota bármilyen x_0 is, az első fokozat irányítása pedig u_1 , az ezt követő összes u_i fokozatirányításnak optimális u_{N-1} stratégiát kell képeznie, amely az első fokozatnak az – x_0 kezdő állapotával és u_1 irányításával meghatározott – x_1 állapotához tartozik.

Tehát az N fokozatú folyamat optimumelv szerinti optimalizálása a folyamat utolsó szakaszával kezdődik, mivel ezután nem következnek olyan szakaszok, amelyek az optimumelv szerint az u_{Nopt} meghatározását befolyásolhatnák.

Ha az u_{Nopt} optimális irányítás már ismert az utolsó szakasz minden lehetséges x_{N-1} bemeneti állapotára nézve, hozzá lehet fogni az $(N-1)$ -edik szakasz optimális irányításának meghatározásához, mivel az utána következő fokozatok (azaz az N -edik szakasz) optimális

irányítása már ismert, és így tovább. Így a többfokozatú folyamat minden fokozatára nézve meghatározható az $u_N(x_0)$ optimális irányítási stratégia, mint a kezdő állapot függvénye. Ha x_0 kezdő állapot ismert, akkor ennek értéke meghatározza az optimális irányítást a folyamat összes szakaszára. Az optimumelv matematikai leírása (BOJANIROV et al 1973):

$$f_N(x_0) = \max \{r_1(x_0, u_1) + f_{N-1}[\varphi_1(x_0, u_1)]\}$$

5.7.3. Fordított ozmózis berendezés költségfüggvények becslése

Az egyszerűsített összköltség két részből tevődik össze: a beruházási költségből (BK) és az üzemeltetési költségből (ÜK). Mindkettőt Ft/év dimenzióra számoltam át, így az összes költség éves szinten a következő egyenlettel írható le:

$$\text{ÖK [Ft/év]} = \text{BK [Ft/év]} + \text{ÜK [Ft/év]}$$

Beruházási költség

A fordított ozmózis berendezés beszerzési árát a szükséges membránfelület határozza meg. Ez a

következésképpen számolható:

$$A_{\text{membrán}} = \frac{J_{\text{szennyvíz}}}{J'_{\text{perm}}} \cdot Y \quad (52)$$

ahol $A_{\text{membrán}}$ – a szükséges membránfelület $[m^2]$
 $J_{\text{szennyvíz}}$ – a szennyvíz mennyisége $[m^3/\text{nap}]$
 J'_{perm} – a permeátum fluxusa $[m^3/m^2 \text{ nap}]$
 Y – a kihozatal

A berendezés négyzetméterenkénti ára ipari adatok alapján (Hidrofilt Kft., Nagykanizsa) 22000-18600 Ft/m² közötti, nagyobb méret esetén a négyzetméterenkénti ár csökken. Ebben az árban benne foglaltatik a membránelemek, a szivattyú, az irányítástechnika, a mérőműszerek, a szerelvények és a szerelési anyagok ára (35. táblázat). Feltételezem, hogy a beruházás 70 %-át 10 éves amortizációjú, 30 %-át pedig 5 éves amortizációjú berendezések képezik. Így tehát a beruházási költség a következőképpen számítható át Ft/év dimenzióra:

$$\text{BK} = \text{BK}_{10\text{év}} + \text{BK}_{5\text{év}} [\text{Ft/év}]$$

$$\text{BK}_{10\text{év}} = 0,7 \cdot \frac{A_{\text{membrán}} \cdot K_{\text{membrán}}}{t_{\text{amortizáció}}} \quad (53)$$

$$\text{BK}_{5\text{év}} = 0,3 \cdot \frac{A_{\text{membrán}} \cdot K_{\text{membrán}}}{t_{\text{amortizáció}}} \quad (54)$$

ahol $A_{\text{membrán}}$ – a beépített membránfelület $[m^2]$
 $K_{\text{membrán}}$ – a membrán beépítési költsége $[\text{Ft}/m^2]$
 $t_{\text{amortizáció}}$ – az amortizációs idő $[\text{év}]$
 $\text{BK}_{10\text{év}}$ – a 10 éves amortizációjú berendezések beruházási költsége $[\text{Ft/év}]$
 $\text{BK}_{5\text{év}}$ – az 5 éves amortizációjú berendezések beruházási költsége $[\text{Ft/év}]$

35. táblázat: Különböző felületű fordított ozmózis berendezések ára

A membrán (m ²)	Ár (Ft/m ²)	Ár (eFt)	BK (eFt/év)
50	22000	1100	143,0
60	21833	1310	170,3
70	21666	1516,6	197,2
80	21500	1720	223,6
90	21333	1920	249,6
100	21166	2116,6	275,2
110	21000	2310	300,3
120	20833	2500	325,0
130	20666	2686,6	349,3
140	20500	2870	373,1
150	20333	30450	396,5
160	20166	3226,6	419,5
170	20000	3400	442,0
180	19833	3570	464,1
190	19666	3736,5	485,7
200	19500	3900	507,0

Üzemeltetési költség

Az üzemeltetési költség nagy részét a szivattyú energiaigénye teszi ki, ehhez hozzáadódnak még egyéb járulékos költségek: tisztítás, vegyszerek, szervíz, munkaterv, szabályozás és csereanyagok költsége. A szivattyú energiaigénye a transzmembrán nyomáskülönbség függvénye, 40-60 bar nyomás eléréséhez 2-3 kW/m³ energia szükséges (Hidrofilt Kft., Nagykanizsa). Az energiaköltség 17 Ft/kW. A járulékos költség (AFA, bérlet és hitel kamatja) általában 8,4 Ft/m³ (Hidrofilt Kft., Nagykanizsa). Tehát 40 bar esetén az üzemeltetési költség 42,4 Ft/m³, 50 bar esetén 50,9 Ft/m³, 60 bar esetén 59,4 Ft/m³. Napi 10 m³ tisztítása esetén, évi 254 munkanappal és 8 h munkaidővel számolva az évente tisztítandó szennyvízmennyiség 2540 m³, így az üzemeltetési költség:

- 40 bar esetén 107 696 Ft/év
- 50 bar esetén 129 286 Ft/év
- 60 bar esetén 150 876 Ft/év.

A fordított ozmózis berendezés összköltsége**36. táblázat:** A fordított ozmózis berendezés összköltsége.

Y = 0,63; J = 10 m³/nap és X₀ = 2 m/m %-os szennyvíz besűrítéshez

T (°C)	Δp_{TM} (bar)	J _{perm} (L/m ² h)	A membrán (m ²)	BK (eFt/év)	ÜK (eFt/év)	ÖK (eFt/év)
30	40	13,17	151,86	399	107,7	506,7
30	50	14,78	135,32	361	129,3	490,3
30	60	16,39	122,03	330	150,9	480,9
40	40	13,37	149,59	396	107,7	503,7
40	50	16,34	122,40	330	129,3	459,3
40	60	16,52	121,07	327	150,9	477,9
50	40	13,57	147,38	390	107,7	497,7
50	50	15,11	132,36	354	129,3	483,3

50	60	16,65	120,12	325	150,9	475,9
----	----	-------	--------	-----	-------	-------

5.7.4. Bepárló berendezés költségfüggvények becslése

Az egyszerűsített összköltség ebben az esetben is a beruházási költségből és az üzemeltetési költségből tevődik össze.

Beruházási költség

A beruházási költség a bepárló berendezés estében a bepárló felület nagyságától függ. A bepárló felület a következőképpen számítható:

$$A_{\text{bepárló}} = \frac{q_{\text{bruttó}}}{k \cdot \Delta T} \quad (55)$$

ahol $A_{\text{bepárló}}$ – a bepárló felület (m^2)
 $q_{\text{bruttó}}$ – a fűtéshez használt bruttó hőáram (W)
 k – hőátbocsátási tényező (W/m^2K), $k = 1000 W/m^2K$
 ΔT – a fűtőgőz és a forrásban lévő oldat hőmérséklet-különbsége (K)

A sótartalmú szennyvíz 10 °C-os forráspont emelkedését feltételezve, 3 bar nyomású, 132,88 °C-os fűtőgőz használata esetén a fűtőgőz hőmérséklet-különbsége 22,88 K.

A fűtéshez szükséges hőáram az elpárolgatott vízmennyiségből számítható:

$$q = V \cdot r_v \quad (56)$$

ahol V – az elpárolgatott vízmennyiség (kg/h)
 r_v – párolgáshő (kJ/kg)

A kapott eredményt 1,1-del (10 % veszteség) szorozva kapjuk a bruttó hőáram mennyiségét.

Az elpárolgatott vízmennyiség:

$$V = S_{be} - S_{ki} \quad (57)$$

ahol S_{be} – a bepárlóba bemenő szennyvíz mennyisége (kg/h)
 S_{ki} – a bepárlóból elvezetett koncentrált szennyvíz mennyisége (kg/h)

A bepárlóba bemenő és az elvezetett szennyvíz mennyisége az anyagmérlegekből számítható, amelyhez szükséges a bepárlóba betáplált szennyvíz szárazanyagtartalmát ismerni. A betáplálás a fordított ozmózis készülékből származó sűrítmény, amelynek a szárazanyag-tartalmát a kísérlet során mértem. A mérési eredményeket az anyagmérlegbe helyettesítve megkapjuk az anyagáramokat, majd abból az elpárolgatott vízmennyiséget.

Az adatokat behelyettesítve meghatározható a szükséges bepárló felület, amely 6-24 m^2 közötti. Ennek nettó beszerzési ára a 6-8 millió Ft (Invensys Hungary, Budapest). A bruttó árat 1,6-tal szorozva a szerelvények és szerelési anyagok költsége is szerepel az árban. Ft/év dimenzióra 10 éves amortizációs időt feltételezve számítottam át.

37. táblázat: A bepárló berendezés beruházási költsége

A bepárló (m ²)	BK (eFt/év)
4	1213,3
6	1300,0
8	1386,7
10	1473,3
12	1560,0
14	1646,7
16	1733,3
18	1820,0
20	1906,7
22	1993,3
24	2080,0

Üzemeltetési költség

Az üzemeltetési költséget majdnem teljes egészében a fűtéshez használt gőz ára teszi ki. A fűtőgőz ára 1,45 Ft/MJ (Budapesti Erőmű Rt.), amely magában foglalja a teljesítménydíjat (3400000 Ft/MW/év), az energia árát (998 Ft/GJ) és a vízdíjat (297 Ft/m³). Napi 8 órában, évi 254 napot működtetve az üzemeltetési költséget a következőképpen kapjuk:

$$\ddot{U}K(\text{Ft} / \text{év}) = q_{\text{brutto}}(\text{MJ} / \text{s}) \cdot 1,45(\text{Ft} / \text{MJ}) \cdot 7315200(\text{s} / \text{év}) \quad (58)$$

Bepárló berendezés összköltsége

Az összköltséget kísérleti mérési eredményekből származó szárazanyagtartalmak felhasználásával számítottam. Részletes számításokat végeztem $X_0=1,5$ m/m %; $X_0=2$ m/m % és $X_0=2,5$ m/m % szárazanyagtartalmú betáplálásra. A betápláló bemeneti tömegáramát (S_{be}) és szárazanyagtartalmát (X_1 m/m %) az anyagmérlegből számoltam.

Példaként az $X_0=2$ m/m %-os bemenetre mutatok be számított költségadatokat a 38. táblázatban.

38. táblázat: A bepárló berendezés összköltsége mérési eredmények felhasználásával ($X_0=2$ m/m%)

S_{be} (kg/h)	X_1 (%)	S_{ki} (kg/h)	BK (M Ft/év)	$\ddot{U}K$ (M Ft/év)	$\ddot{O}K$ (M Ft/év)
383,4	6,52	59,52	1,33	2,37	3,70
411,9	6,07	59,52	1,4	2,58	3,98
445,6	5,61	59,52	1,47	2,82	4,29
384,0	6,51	59,52	1,33	2,37	3,70
378,8	6,60	59,52	1,33	2,34	3,56
418,1	5,98	59,52	1,40	2,62	4,02
384,6	6,50	59,52	1,33	2,38	3,71
388,8	6,43	59,52	1,33	2,41	3,74
393,7	6,35	59,52	1,40	2,44	3,84

Egyenletet illesztettem a mérési adatokra, amely meghatározza, hogy a fordított ozmózis készülékből távozó sűrítmény szárazanyagtartalma hogyan függ a szűrésnél alkalmazott nyomástól és hőmérséklettől.

Az egyenlet általános formája:

$$C_R = a + b(\Delta p_{TM} - 40) + c(T - 30) \quad (59)$$

ahol C_R – a sűrítmény szárazanyagtartalma (%)

Δp_{TM} – az alkalmazott nyomás (bar)

T – az alkalmazott hőmérséklet (°C)

Az a, b, c konstansokat a mérési adatokból határoztam meg:

$$C_R = 6,536 - 0,0265 \cdot (\Delta p_{TM} - 40) + 0,001 \cdot (T - 30) \quad (60)$$

Az így számítható C_R retentátum koncentráció a bepárló X_1 bemeneti koncentrációja.

5.7.5. A költség-optimumok meghatározása

Költség-optimum alatt a két berendezésből álló komplex eljárás működtetéséhez szükséges minimális költséget értjük. A költség-optimum meghatározza azokat a műveleti paramétereket, amelyek beállításával ez a minimális költség elérhető. Természetesen ez az optimum nem feltétlenül egyezik meg a berendezések saját optimaival.

5.7.5.1. A fordított ozmózis berendezés saját optimuma

A fordított ozmózis berendezés beruházási költsége a hőmérséklet és a nyomás növelésével csökkent, a berendezést 50 °C-on és 60 bar nyomáson működtetve lenne a leggazdaságosabb (36. táblázat). Az üzemeltetési költség viszont a nyomás növelésével emelkedett, 60 bar esetében volt a legnagyobb. Mivel a beruházási költség jelenti az összköltség nagyobb részét, körülbelül 2-4-szerese az üzemeltetési költségnek, az összköltségről elmondható, hogy a hőmérséklet és a nyomás növelésével csökken. A legkisebb költség eléréséhez tehát a fordított ozmózis berendezést 50 °C-on és 60 bar nyomáson kell üzemeltetni, itt a legkevesebb az összköltség, 475,9 Ft/év.

5.7.5.2. A bepárló berendezés saját optimuma

A bepárló beruházási költsége a bepárló felület növelésével emelkedik. Mivel a bepárló felület nagysága a felhasznált fűtőgőz mennyiségén keresztül az elpárologtatott vízmennyiségtől függ, a szükséges bepárló felületet annál kisebb, minél nagyobb a bemenő áram szárazanyagtartalma, hiszen ekkor kevesebb víz elpárologtatása szükséges a 42 %-os szárazanyagtartalom eléréséhez. Az üzemeltetési költség a fűtőgőz mennyiségétől függ. Tehát elmondható, hogy minél nagyobb a bepárlóba bemenő szennyvíz szárazanyagtartalma, annál kisebb a berendezés összköltsége. A bepárló saját optimuma $X_1 = 6,60$ m/m %-nál adódott (38. táblázat).

5.7.5.3. A komplex eljárás optimuma

Az optimum megkereséséhez a dinamikus programozás elvét alkalmaztam. Első lépésként a bepárlóra alkalmaztam az optimumelvet:

$$f_1 = \min \{ r_{\text{bepárló}}(x_1, A) + 0 \}$$

ahol f_1 – a bepárló ráfordításának minimuma

$r_{\text{bepárló}}$ – a bepárló ráfordítása a bemenet szárazanyag-tartalma (x_1) és a bepárló felület (A) függvényében

Ezután meghatároztam a bepárló ráfordításának minimumát a lehetséges x_1 [%] szárazanyag-tartalmú bemenetekre. A szárazanyag-tartalom az elpárologtatandó vízmennyiségen keresztül meghatározza a szükséges bepárló felületet.

Második lépésként alkalmaztam az optimumelvet a két berendezésből álló komplex eljárásra:

$$f_2 = \min \{ r_{RO}(x_0, \Delta p_{TM}, T) + f_1(x_1) \}$$

ahol f_2 – a két elemből álló rendszer ráfordításának minimuma

r_{RO} – a fordított ozmózis berendezés ráfordításának alakulása a bemenő áram szárazanyag-tartalm (x_0), az alkalmazott nyomás (Δp_{TM}) és a hőmérséklet (T) függvényében

A 39. táblázat a dinamikus programozás végeredményét mutatja $X_0=2$ m/m%-os bemenő koncentrációra.

39. táblázat: A komplex berendezés összköltsége ($X_0=2$ m/m%)

T (°C)	Δp_{TM} (bar)	X_1 (%)	$\ddot{O}K_{RO}$ (M Ft/év)	$\ddot{O}K_{\text{Bepárló}}$ (M Ft/év)	$\ddot{O}K$ (M Ft/év)
30	40	6,52	0,51	3,70	4,21
30	50	6,07	0,49	3,98	4,47
30	60	5,61	0,48	4,29	4,77
40	40	6,51	0,50	3,70	4,20
40	50	6,60	0,46	3,56	4,02
40	60	5,98	0,48	4,02	4,50
50	40	6,50	0,50	3,71	4,21
50	50	6,43	0,48	3,74	4,22
50	60	6,35	0,47	3,84	4,31

A 39. táblázatból láthatjuk, a két elemű rendszer együttes optimuma a példaként választott $X_0 = 2$ m/m %-os bemenetnél arra a pontra esett, ahol a legnagyobb besűrítést lehet a vizsgált fordított ozmózis berendezéssel elérni.

5.8. Új tudományos eredmények

I. Pervaporációs eredmények organofil membránokon modell oldatokkal és szennyvízzel

1. Organofil pervaporációs membránon modell elegyekkel végzett laboratóriumi kísérletek alapján sorrendet állapítottam meg a vizsgált alkoholok, nevezetesen izopropanol (IPA), etanol (ETA) és metanol (META) fluxusa (J) és szétválasztási együtthatói (α) között. A sorrend a következő: $J_{IPA} > J_{ETA} > J_{META}$, és $\alpha_{IPA} > \alpha_{ETA} > \alpha_{META}$. A sorrend fordítottan arányos az alkoholok Hildebrandt féle oldhatósági tényezőjének – polaritásának változásával: $H_{IPA} < H_{ETA} < H_{META}$.

2. Organofil pervaporációs membránokon, modell elegyekkel végzett kísérletek alapján megállapítottam, hogy ellentétben a hidrofíl membránoknál tapasztaltakkal, a szétválasztási tényező növekvő tendenciát mutat a hőmérséklet növekedésével.

Hőmérséklet (°C)	Pervaporációs szétválasztási tényező (α)					
	SULZER-1060 MEMBRÁN			CELFA-CMG-OM-010 MEMBRÁN		
	Metanol	Etanol	Izopropanol	Metanol	Etanol	Izopropanol
40	2,97	2,89	5,38	2,70	6,52	7,38
50	2,73	3,41	6,75	4,19	6,61	10,71
60	3,30	3,61	7,26	4,51	6,51	10,57
70	3,37	3,73	8,01	4,53	6,92	9,84

3. Az alkohol koncentráció hatását vizsgálva etilalkohol-víz elegy esetében megállapítottam, hogy mind a permeátum fluxusa, mind a szétválasztási tényező nő az alkohol koncentráció növekedésével. A pervaporáció hőmérsékletétől függően a szétválasztási tényező körülbelül 9-13 %-os alkoholtartalomnál lesz nagyobb, mint az adott elegy relatív illékonysága (α_{G-F}).

Etanol-tartalom a betáplálásban (%)	A pervaporációs szétválasztási tényező (α) és a gőz-folyadék szétválasztási tényező (α_{G-F}) hányadosa			
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
4,26	0,23	0,42	0,50	0,47
9,45	0,67	0,88	0,98	1,01
18,86	1,32	1,38	1,29	1,45
24,17	1,44	1,73	1,78	1,49

4. Szennyvizekkel végzett pervaporációs kísérleteim alapján megállapítottam, hogy a szennyvizek szétválasztási tényezője nagyobb volt, mint az azonos/hasonló koncentrációjú (2,5-5 %) modelloldaté, valószínűleg a szennyvízben lévő só hatására, amit az etanol-víz elegy + konyhasó oldat pervaporációját organofil membránon vizsgálva bizonyítottam. A táblázatban 2,5-5 % etanolt és sót tartalmazó szennyvíz, illetve etanol-víz modellelegy adatait tüntettem fel.

Hőmérséklet (°C)	Permeátum fluxusa, J (kg/m ² h)		Szétválasztási tényező (α)	
	Etanol-víz	Szennyvíz	Etanol-víz	Szennyvíz
40	0,27	0,28	1,83	2,78
50	0,55	0,47	3,58	3,34
60	0,81	0,93	3,56	5,74
70	1,68	1,34	5,29	6,92

NaCl koncentráció (%)	Etanol-víz elegy szétválasztási tényezője (α)			
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
0	2,18	3,83	4,84	4,33
0,2	8,87	7,87	8,49	9,11
2	5,38	5,73	6,44	6,77
5	5,37	7,91	7,24	11,09

II. Membránszűrési eredmények élelmiszeripari szennyvizekkel

A vizsgált szennyvizek és eredetük a következő táblázatban található:

Szennyvizek	Eredete	Vizsgált szennyező
1.Étasó	Chinoín Rt-től	Etanol és só
2.Metasó	A MOL Rt-től	Metanol és só
3.Hidrokever A. és B.	Hidrofílt Kft-ből	Sók, szerves anyagok
4.Glükóz polimer	Hidrofílt Kft-ből	Glükóz polimer
5.Fermentsó	Chemitechnik Kft-ből	Sók, szerves anyagok

1. Metanolt és sót tartalmazó szennyvíz kísérleti vizsgálata alapján megállapítottam, hogy a SW30HR fordított ozmózis membránnal a só hatékonyan kiszűrhető a szennyvízből, míg a szennyvíz metanoltartalma gyakorlatilag nem változik, így a kapott szűrlet visszaforgatható a technológiai folyamatba.

2. Különböző összetételű és szennyezettségű élelmiszeripari szennyvizekkel (Hidrokever A és B) végzett kísérletek alapján megállapítottam, hogy a szennyezettségtől függetlenül a fordított ozmózis (RO-SW30HR) szűrlete élővízbe, míg a nanoszűrés (NF-200) szűrlete közcsatornába, illetve alacsonyabb szennyezettség esetén élővízbe vezethető.

Membrán	Hidrokever A, KOI (mg/L)	Hidrokever B, KOI (mg/L)
RO- SW30HR	41	25
NF-200	370	93

Megállapítottam, hogy a fermentációs szennyvíz KOI értéke fordított ozmózis membránnal (SW30HR) hatékonyan lecsökkenthető, optimális esetben ($P = 60$ bar, $T = 30$ °C) élővízbe vezethető ($KOI = 115$ mg O_2/L).

Sót tartalmazó fermentációs szennyvíz membránszűrésénél megállapítottam, hogy az adott szennyvíz kezelésénél a nanoszűrés nem eléggé hatékony, a különböző nanoszűrő membránok egyikének a szűrlete sem engedhető közcsatornába a magas sótartalom miatt.

Szennyvíz szűrletének sótartalma nanoszűrés alkalmazásánál. Sókoncentráció megengedett határértéke: 2500 mg/L			
Paraméterek	Membránok		
	RA 75	RA 55	RP 45
Sóvi sszatartás (R %)	27,54	48,15	67,66
Permeátum sókoncentrációja (mg/L)	4112	2942	1822

3. Glükóz polimert tartalmazó élelmiszeripari szennyvíz tisztíthatóságának vizsgálatánál megállapítottam, hogy a szennyvíz tisztítására komplex membránszűrési eljárás javasolható, mert így nagyobb kihozatal biztosítható, azaz a visszamaradó sűrítmény mennyisége lényegesen kisebb lesz, mintha csak nanoszűrést alkalmaznánk. Glükóz polimert tartalmazó élelmiszeripari szennyvíz kombinált kezelésénél (UF+NF) a végső permeátum (NF után) élővízbe engedhető vagy visszaforgatható a technológiai folyamatba.

Kémiai oxigénigény, KOI (mgO ₂ /L)			
Minta	Közvetlen NF	Előszűrés UF-fel	UF szűrlete NF-fel
		(kombinált kezelés)	
Átlagszűrlet	136	1630	115
Sűrítmény	11700	7510	12800
Eredeti szennyvíz	4490	5510	1630*

*az ultraszűrés során lejött szűrlet

2. Glükóz polimert tartalmazó élelmiszeripari szennyvíz esetében meghatároztam a gélikoncentrációt is, ameddig az adott szennyvíz ultraszűréssel besűríthető, ez 7,02 % értékre adódott.

III. Matematikai modellezés és optimalizálás eredményei

1. Pervaporáció modellezése a soros ellenállás modellel

A soros ellenállás anyagátadási modellt alkalmazva megállapítottam, hogy az anyagátadást mindhárom vizsgált alkohol-víz elegy esetében maga a membrán ellenállása határozza meg, az áramlási viszonyoknak a vizsgált áramlási tartományban ($Re = 7000-14000$) gyakorlatilag nincs hatása az anyagátbocsátásra. A membránellenállások egymás közti viszonya a következőképpen

jellemezhető az anyagátadási tényezők hányadosával: $\frac{1}{Q_{MEM}^{IPA}} < \frac{1}{Q_{MEM}^{ETA}} < \frac{1}{Q_{MEM}^{META}}$

A SULZER-1060 membrán anyagátadási tényezői:

Q_{MEM} [mol/(m ² Pa·s)] 10 ⁻⁵	Metanol-víz	Etanol-víz	Izopropanol-víz
	0,02	0,10	0,23

2. Pervaporáció aktiválási energiája

Kísérleteim alapján meghatároztam a vizsgált organofil membránok aktiválási energiáját az Arrhenius egyenlet szerint és megállapítottam, hogy az aktiválási energia függ a membrán típusától, az elegy kémiai tulajdonságától és a szerves oldószer koncentrációjától.

Alkoholok	Alkoholok szétválasztására vizsgált pervaporációs membránok aktiválási energiája: E (kJ/mol)			
	13-20% koncentráció mellett		2,5-5% koncentráció tartományban	
	SULZER-1060	CELFA CMG-OM-010	SULZER-1060	CELFA CMG-OM-010
Metanol	54,75	52,62	58,37	63,96
Etanol	37,76	39,92	55,11	58,48
Izopropanol	43,86	40,72	72,65	62,30

3. Sótartalom hatása az aktiválási energiára

Meghatároztam az 5 %-os etanol-víz elegy pervaporációs aktiválási energiájának változását konyhasó adagolása mellett is. Az aktiválási energia kis koncentrációnál alacsonyabb az elegyénél, a sóadagolás növelésével pedig nő.

Sókoncentráció (%)	Aktiválási energia, E (kJ/mol)
0	58,48
0,2	43,21
2	47,98
5	53,70

4. A membránszűrés modellezése az ozmózisnyomás figyelembevételével

Sótartalmú szennyvíz membránszűrésének tervezésére új modellt dolgoztam ki, amelyet fermentációs szennyvíz példáján számszerűsítettem.

Az általam ajánlott ozmózisnyomás modell:

$$\Delta\pi = 0,087 \cdot c_R^{0,24} \cdot T, \text{ amelyet H-R modellnek neveztem.}$$

ahol C_R [m/m %], T [K]

A matematikai modell összegezi egyrészt a van't Hoff törvényt, kifejezve a lineáris összefüggést az ozmózisnyomás és a hőmérséklet között ($\Delta\pi \sim T$); másrészt a Rautenbach összefüggést, melyben az ozmózisnyomás nem lineáris függvénye az oldat koncentrációjának ($\Delta\pi \sim c_R^n$).

Tiszta NaCl oldat esetében a mért adatok illeszkedtek a van't Hoff modellhez, fermentációs szennyvíz esetén az új modellben C_R kitevője $n < 1$, és jól illeszkedett a mérési eredményekhez. $\Delta\pi$ ismeretével a szennyvíz fluxusa számíthatóvá válik, tehát az új modell alkalmas tervezésre.

5. Optimálás dinamikus programozással

A fermentációs szennyvíz tisztítására két fő műveletből álló berendezést vizsgáltam: először fordított ozmózis membránnal besűrítettem szennyvizet (a tiszta víz elvezethető), majd a sűrítményt bepárlással véglegesre töményítettem a hulladék mennyiségének minimalizálása céljából.

A kételemű rendszer gazdasági optimumát a dinamikus programozás módszerével vizsgáltam azzal a céllal, hogy megállapítsam, milyen töménységűre kell koncentrálni a fordított ozmózis membránnal a minimális összköltség eléréséhez. A számításokhoz naprakész gazdasági adatokat és a kísérletből nyert összefüggéseket használtam fel. Esetemben az optimális költség eléréséhez a fordított ozmózis berendezést 40 °C-on és 50 bar nyomáson kell működtetni és a besűrítést $C_R = 6,60$ m/m %-ig kell folytatni.

T (°C)	ΔP_{TM} (bar)	X ₁ (%)	ÖK _{RO} (M Ft/év)	ÖK _{Bepárló} (M Ft/év)	ÖK (M Ft/év)
30	40	6,52	0,51	3,70	4,21
30	50	6,07	0,49	3,98	4,47
30	60	5,61	0,48	4,29	4,77
40	40	6,51	0,50	3,70	4,20
40	50	6,60	0,46	3,56	4,02
40	60	5,98	0,48	4,02	4,50
50	40	6,50	0,50	3,71	4,21
50	50	6,43	0,48	3,74	4,22
50	60	6,35	0,47	3,84	4,31

Számításaim tükrözik azt a tényt, hogy bár az RO készülék beszerzése jelentős költségtényező, a bepárló berendezés működtetése jelentősen többbe kerül, mint a fordított ozmózis készüléké. Azért célszerű az RO-val minél nagyobb szárazanyagtartalomig elvégezni a besűrítést, mert annál olcsóbb bepárló berendezésre van szükség.

6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

6.1. Modell oldatok vizsgálata és ipari szennyvizek tisztítása pervaporációval

A vizsgált két pervaporációs membrán alkalmas az alkohol-víz modellelegyekből és szennyvizekből az alkohol leválasztására. A vizsgált membránok közül a CELFA-CMG-OM-10 típusú membrán ajánlható ipari alkalmazásra, mert nagyobb a permeátum fluxusa és a szeparációs képessége a vizsgált tartományban. A kísérleti mérések és kifejlesztett matematikai modellel lehetőséget nyújtanak:

- üzemi berendezések tervezésére a vizsgált szennyvizek (METASÓ, ETASÓ) esetében,
- költségbecslés elvégzésére a vizsgált alkoholokat tartalmazó (izopropanol, etanol, metanol) elegyek és szennyvizek esetében,
- a pervaporációt és más szétválasztási műveletet (membránszűrés, bepárlás) tartalmazó szennyvízkezelési technológia tervezésére és optimalizálására.

A pervaporációval tisztított szennyvíz visszavezethető a technológiába vagy a felszíni vízrétegbe bocsátható. Továbbá a pervaporáció a szerves vegyületek közvetlen visszanyerésének lehetőségét ajánlja azok újrahasznosítására. Ezenkívül a folyamat kompakt, folyamatos, alacsony globális befektetési költsége van és csökkenti az energiaköltséget a hagyományos lehetőségekre vonatkozóan.

6.2. Ipari szennyvizek tisztítása membránszűréssel

Az ipari és élelmiszeripari szennyvizekkel végzett kísérletek alapján az adott szennyvíz tisztítására alkalmas egylépcsős vagy komplex tisztítási technológia tervezhető.

- Fermentációs szennyvíz (FERMENTÓSÓ) esetében a fordított ozmózis és a bepárlás összekapcsolását javaslom melynek következtében (optimális működtetés esetén) a szennyvíz mennyisége körülbelül 5 %-ra csökken, és a visszanyert tisztított víz (kerülbelül 95%) a technológiai folyamatba visszaforgatható.
- Glükóz polimert tartalmazó szennyvíz (GLÜKÓZ POLIMER) esetében is a kétlépcsős tisztítási eljárás javasolt:
 - első lépcsőben ultraszűréssel célszerű eltávolítani a lebegő anyagokat és a makromolekulákat,
 - az ultraszűrés utáni második lépcsőben nanoszűréssel tovább tisztítható a szennyvíz magas kihozatalig (90-95 %),
 - a kétlépcsős tisztítási eljárás lehetővé teszi a koncentrátum újrahasznosítását a technológiai folyamatban és tisztított víz (az eredeti szennyvíz ~ 90 %-a visszaforgatását, vagy elővízve vezetését,
 - a technológiai ipari alkalmazása esetén a tervezés előtt célszerű lenne a két lépcső komplex technológia optimalizálása, dinamikus programozással.

- A vizsgált különböző összetételű kisüzemi élelmiszeripari szennyvizek esetében (HIDROKEVER A és B) a szennyíz összetételtől függetlenül fordított ozmózissal besűríthető és annak összetételtől függően, 93-97 % visszaforgatható vagy elővízbe vezethető, aminek alapján a fordított ozmózissal történő besűrítést javasolom.
- A szerves oldószert (alkohol), sót és más nem illékony szerves anyagot tartalmazó szennyvizek (ETASÓ, METASÓ) esetében az alkohol visszanyerés pervaporációval hatékonyan megoldható, majd a pervaporáció utáni maradék, amely sókat és nem illékony szerves anyagokat tartalmaz, membránszűréssel (RO, NF) tovább sűríthető és a tisztított víz visszaforgatható. A technológia alkalmazása előtt gazdaságossági vizsgálatokat javasolok és a költségek összehasonlítását a biológiai szennyvíztisztító költségeivel.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

A szennyvíz tisztítása aktuális, hiszen az előírásaiban és azok betartásában is egyre szigorúbb környezetvédelem arra kényszeríti a különböző ipari szennyező anyag kibocsátókat, hogy az új technikákat ne csak értékes termékeik kinyerésére, hanem szennyező anyag kibocsátásuk csökkentésére is felhasználják. Az iparban alkalmazott különböző szerves anyagok (pl. alkoholok) és szervesetlen anyagok (pl. sók) leválasztása ipari szennyvízből a környezetvédelem egyik fontos feladata. Az élelmiszeripari üzemekben keletkező szennyvizek mind a csatorna, mind a szennyvíztisztítás üzeme szempontjából káros és veszélyes anyagokat is tartalmazhatnak. Ezek egy része pl. a savak, vagy lúgok megtámadják a csatornák építő-anyagát, más részük robbanóképes elegyet alkot, pl. benzin és benzol, de vannak olyanok is, amelyek az emberre, valamint a makro- és mikroszervezetekre mérgező hatásúak, pl. a ciánvegyületek, kromátok.

A membránszűrések alkalmazása gyorsan fejlődött az utolsó évtizedben a szennyvízkezelésben, vízellátásban és a tengervíz sóatlanításának területén. A sóatlanítás és só tartalmú szennyvízkezelésben a fordított ozmózis és nanoszűrés alkalmazása növekszik, különösen kis méretű üzemek esetén. Az illékony szerves vegyületek eltávolítása vizes oldatból hagyományos elválasztási technikákkal általában nem gazdaságos, ha a szerves vegyületek alacsony koncentrációban vannak jelen. Ezekben az esetekben a pervaporáció jó módszer lehet az illékony szerves vegyület eltávolítására és vizes közegből való visszanyerésére, visszaforgatására.

Munkám során olyan iparilag alkalmazható membránokkal és eljárásokkal foglalkoztam, amelyek jó hatásfokkal képesek szétválasztani a szerves, illetve a szervesetlen anyagokat a különböző ipari és élelmiszeripari szennyvizektől és nemcsak környezetvédelmi céloknak megfelelő, hanem lehetőleg gazdaságilag is megtérülő beruházások.

A kísérleteket metanol-, etanol- és izopropanol-tartalmú, valamint só tartalmú modelloldatokon végeztem. A szennyvizeknél a kísérleteket só és etanol, só és metanol, só és szerves anyagok tartalmú, glükóz polimer tartalmú, valamint só és szerves anyagok tartalmú fermentációs szennyvizekkel végeztem. A vizsgálathoz pervaporációs (SULZER-1060, CELFA-CMG-OM-010) nanoszűrő (RA55, RA75, NP45, NF-200) fordított ozmózis (RO-SW30HR) és ultraszűrő (UF-FP055A típusú) membránokat használtam. Az alkoholokat desztillált vízzel hígítottam különböző koncentrációkra.

Vizsgálataim során membránszeparációs műveleti rendszerek ilyen célú alkalmazhatóságát műveleti és gazdaságossági szempontból is elemeztem. Ezeknek a biológiai szennyvíztisztítóba vagy közvetlenül élővízbe engedhető szennyvizeknek a koncentrációja megfelel a környezetvédelmi előírásoknak. A szétválasztott anyagok egy része a kezelés után újrafelhasználhatóvá vált. Vizsgáltam az egyes berendezések optimális üzemelési paramétereit, elvégeztem ipari membránszeparációs berendezés költségbecslését, meghatároztam a költségarányokat és értelmeztem a költségoptimumot.

CONCLUSIONS

Purification of wastewater is important because strict environmental protection rules force pollutant-emitters in industry apply new techniques, not only for recovering valuable products but also for decreasing waste emissions. Removing several organic and inorganic substances (for example alcohols and salts) applied in industry from wastewater is one of the significant tasks. Wastewater generated arisen in the food industry contain materials that are harmful and hazardous to sewage systems and wastewater treatment procedures. Some of these substances (acids and bases) attack channel materials, some constitute explosive mixtures (benzine and benzene) and the others have toxic effects on human, micro and macro organisations (cyano-compounds, chromates).

Application of membrane-filtration processes in treatment of wastewater, in water supply and in desalination of seawater has developed rapidly in the last decade. In the field of desalination and treatment of wastewater containing salts reverse osmosis and nanofiltration has been extended, especially in small-sized plants. Removal of volatile organic compounds (VOCs) from aqueous solutions by traditional techniques commonly is not economical in the case of low concentrations of organics. In this case, pervaporation could be the solution for removing and reusing of VOCs.

In this work, membranes and processes were investigated that can separate organic and inorganic substances efficiently from industrial wastewater that are suitable for environmental protection, and that also can be economically viable.

Experiments were carried out with model solutions containing methanol, ethanol, isopropanol and salt. Wastewater with salt and ethanol, salt and methanol, salt and organic compounds, and glucose polymers and fermentation wastewater with salt and organics compounds were examined. Pervaporation (type: SULZER-1060, CELFA-CMG-OM-010), nanofiltration (RA55, RA75, NP45, NF-200), reverse osmosis (RO-SW30HR) and ultrafiltration (UF-FP055A) membranes were used in the experiments. Alcohols were diluted with distilled water to several different concentrations.

The applicability of membrane separation systems were examined with record to operation and economics. After treatment, the resulting wastewater met environmental regulations and could be discharged into biological sewage farms or into rivers. Some of separated constituents could be reused. The optimal parameters and costs of the industrial membrane equipment were determined and the optimum-cost solution was identified.

PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBEN MEGJELENT KÖZLEMÉNYEK

Tudományos és szakfolyóiratban teljes terjedelemben megjelent

Lektorált idegen és magyar nyelvű közlemények

(5 spanyol, 2 angol és 1 magyar nyelven)

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2002): Comparison of pervaporation of different alcohols from water on CMG-OM-010 and 1060-SULZER membranes, *Desalination*, 149: 89-94. p.

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2002): Aplicación de la Nanofiltración y Pervaporación en el tratamiento de aguas residuales, *Tecnología en Marcha*, N° 15-3: 3-9. p.

Vatai Gy., Máriás K., **Mora Molina J.** (2001): Tenzidek szűrhetőségének vizsgálata nanoszűrő membránokkal, *Olaj, Szappan, Kozmetika* 50/6. szám, 232-235. p.

Mora Molina J., Meszaros P., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2003): Eliminación del etanol de solución modelo y del agua residual farmacéutica por pervaporación, *Tecnología en Marcha* N° 16-1. (közlésre elfogadva)

Koris A., **Mora M. J.**, Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2003): Filtración de glicerina de una solución modelo por ósmosis inversa y nanofiltración, *Tecnología en Marcha* N° 16-2. (közlésre elfogadva)

Galambos I., **Mora J.**, Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2004): High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration, *Desalination*, (közlésre elfogadva)

Mora Molina J., Járay P., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2004): Eliminación del polímero de glucosa del agua residual alimentaria por Nanofiltración y Ultrafiltración, *Tecnología en Marcha*, N° 17-1. (közlésre elküldve)

Mora Molina J., Járay P., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2004): Eliminación de sal y metanol del agua residual industrial por Ósmosis inversa, *Tecnología en Marcha*, N° 17-2. (közlésre elküldve)

Konferencia kiadványokban megjelent teljes terjedelmű közlemények

(3 angol és 1 magyar nyelven)

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2001): Methanol containing industrial wastewater treatment by pervaporation for cleaner production, *Hungarian Chemical Society (I. International Symposium on Tools of Sustainability)*, Budapest, október 25-27., 29-31.p.

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2002): The removal of inorganic salts from pharmaceutical-fermentation wastewater by nanofiltration and reverse osmosis combined with evaporation, *29th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering*, may 27-31. CD-ROM.

X. G. Hu, **J. Mora**, A. Koris, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai. (2002): Effect of transmembrane pressure on ultrafiltration behaviour of emulsified oily wastewater, *15th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA)*, Praha-Czech Republic, augusztus 25-29, CD-ROM.

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2002): Híg etanol-víz elegy szétválasztása pervaporációval: a környezeti paraméterek (hőmérséklet és sóhozzáadás) hatása a fluxusra és szelektivitásra V., *Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia, Szeged, október 24-25.* CD-ROM.

Tudományos konferenciákon elhangzott előadások
(3 magyar és 1 angol nyelven)

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2001): Pervaporációs membránok viselkedésének vizsgálata alkoholok leválasztásánál, *XI. Membrántechnikai Konferencia, Tata, október 11-12.*

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2002): Fermentációs szennyvíz tisztítása nanoszűrővel és fordított ozmózissal, *Műszaki Kémiai Napok Veszprém, április 16-18.*

Vatai Gy., **Mora Molina J.,** Békássyné-Molnár E. (2002): The removal of inorganic salts from pharmaceutical-fermentation wastewater by nanofiltration and reverse osmosis combined with evaporation, *29th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, máj 27-31.*

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2002): Híg etanol-víz elegy szétválasztása pervaporációval: a környezeti paraméterek (hőmérséklet és sóhozzáadás) hatása a fluxusra és szelektivitásra V., *Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia, Szeged, október 24-25.*

Tudományos konferenciákon bemutatott poszterek
(4 angol és 2 magyar nyelven)

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2001): Alkohol- és sótartalmú ipari szennyvíz tisztítása nanoszűrővel és pervaporációval, *Műszaki Kémiai Napok Veszprém, április 24-26.*

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2001): Methanol containing industrial wastewater treatment by pervaporation for cleaner production, *Hungarian Chemical Society (I. International Symposium on Tools of Sustainability), Budapest, október 25-27.*

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2002): Comparison of pervaporation of different alcohols from water on CMG-OM-010 and 1060-SULZER membranes, *International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), Toulouse-France, július 7-12.*

X. G. Hu, **J. Mora,** A. Koris, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai. (2002): Effect of transmembrane pressure on ultrafiltration behaviour of emulsified oily wastewater, *15th International Congress of chemical and Process Engineering (CHISA), Praha-Czech Republic, augusztus 25-29.*

Mora Molina J., Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2003): Ozmózisnyomás modellezése fordított ozmózissal történő szennyvíztisztítás során, *Műszaki Kémiai Napok Veszprém, április 8-10.*

Galambos I., **Mora J.,** Vatai Gy., Békássyné-Molnár E. (2003): High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration, *Permea 2003. Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, sept 7-11.*

MELLÉKLETEK

1. Melléklet: Irodalomjegyzék

ABDEL-JAWAD M., AL-SHAMMARI., Al-Sulaimi J. (2002): Non-conventional treatment of treated municipal wastewater for reverse osmosis, *Desalination*, 142, 11-18. p.

ABRAMOVITZ JANET N. (1996): A világ helyzete, Édesvízi ökoszisztémák fenntartása, "Az új évszázad kivívásai", Worldwatch Institute jelentése a fenntartható társadalomhoz vezető folyamatról, 60-78. p.

ANDRY E. Y.: (2002): Rejection of single salts versus transmembrane volume flow in RO/NF: thermodynamic properties, model of constant constant coefficients, and its modification, *Journal of Membrane Science*, 198, 285-297. p.

ANSELME C., BAUDIN J., CHEVALIER M. (1992): The removal of turbidity and taste and colour problems in drinking water- advantages of the ultrafiltration process. *Water Supply. Vol. 10.* Jönköping.

APTEL P., CHALLARD N., CUNY J., NÉEL J. (1976): Application of the pervaporation process to the separation of azeotropic mixtures, *Journal of Membrane Science*, 1, 271-287. p.

ATRA R. (2000): Membránszeparációs műveletek tej- és szeszipari alkalmazásai, PhD. Doktori értekezés, Szent Istvan Egyetem, Budapest.

BÉLAFI-BAKÓ K., HARASEK M., FRIEDL A. (1995): Product removal in ethanol and ABE fermentations, *Hung. J. Ind. Chem.*, 359. p.

BILSTAD T.(1997): Membrane operations. *Water science and technology* 36 (2-3), 17-24. p.

BIRÓ G. (1999): Élelmiszer-higiénia. AGROINFO Kiadó és Nyomda KFT, 279-283. p.

BOJANIROV A., KAFAROV., (1973): Optimalizálás a vegyiparban, Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

BONNÉ P., BEERENDONK E., VAN DER HOEK J. (2000): Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO Membranes, *Desalination* 132, 189-193. p.

BÖDDEKER K. (1994): Recovry of Volatile Byproducts by Pervaporation, *Membrane Processes in Separation nad Purification*, NATO ASI Series, vol. 272. Kluwer Academic Publishers, Dortrecht.

BRUSCHKE H. (1983): Multilayer Membrane and Use in the Separation of Liquids by Pervaporation, E. P.0.096.339.

CHERYAN M., RAJAGOPALAN N. (1998): Membrane processing of oily streams. Wasterwater treatment and waste reduction, *Journal of Membrane Science* 151, 13-28. p.

CHERYAN M.. (1998): Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing Company INC, 159-167. p.

CHUL H., WON H., (2000): “Effect of operating variables on the flux and selectivity in sweep gas membrane distillation for dilute aqueous isopropanol, *Journal of Membrane Science* 188, 79-86. p.

DEFRANCE L., JAFFIRIN M. (1999): Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment, *Journal of Membrane Science* 152, 203-210. p.

DEUTSCHMANN A. (1991): Pilot studies with membranes for drinking water investigations. Seminar on the use of pilot studies water treatment investigations. March 26, The AWWA (Ontario Section).

DOTREMONT C., BRABANTS B., GEEROMS K., MEWIS J., VANDECASTEELE C. (1995): Sorption and Deffusion of Chlorinated Hydrocarbons in Silicalite-Filled PDMS membranes, *Journal of Membrane Science* 104, 109-117. p.

DURHAM B., BOURBIGOT M., PANKRATZ T. (2001): Membranes as pretreatment to desalination in wasterwater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors, *Desalination* 138, 83-90. p.

ERIKSSON P.(1988): Nanofiltration extends the range of membrane filtration. *Environmental Progress* 7 (1) .

ESCOUDIER J.L., LE BOUAR M. (1988): Application and evaluation of pervaporation for the low alcohol wines, *Proc. 3rd . Int. Conf. Pervap. Proc. Chem. Ind. Nancy, Bakish, Englewood*, 387. p.

FÁBRY GY., (1995): Élelmiszer-ipari eljárások és berendezések, *Mezőgazdasági Kiadó, Budapest*.

FAVRE E., SCHAETZEL P., NGUYEN Q., CLÉMENT R. (1994), Sorption, Diffusion and Vapor Permeation of Various Penetrants through Dense Poly(di-methílsiloxane) membranes: A Transport Analysis, *Journal of Membrane Science* 92, 169-181. p.

FLEMING H., SLATER C. (1992): Pervaporation: Design, in W. S. W. Ho and K. K.Sirkar (eds), *Membrane Handbook*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 123-131 p.

FONYÓ Zs., FÁBRY Gy. (1998): Vegyipari Művelettani Alapismeretek, *Tankönyvkiadó, Budapest*.

FAWZI A. JANA S. (1999): “Membrane distillation for dilute ethanol separation from aqueous streams, *Journal of Membrane Science* 163, 333-348. p.

GHAYENI S., S. B., BEATSON P., FANE A., SCHNEIDER R. (1999): Bacterial passage through microfiltration membranes in wastewater applications, *Journal of Membrane Science* 153, 71-82. p.

GMEHLING J., ONKEN U. (1977), (1981): Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection /Aqueous-Organic Systems/ *Chemistry Data Series Part 1, Part 1a*.

HORVÁT I. (1993): Élelmiszeripari szennyvizek kezelése, Környezetgazdálkodási Intézet.

<http://www.advantecmfs.com>

<http://www.ktm.hu/jogsz/kv/0404101.htm>

<http://www.kornyezetunk.hu/belso/i.html>

HUANG R.Y.M. (1991): Pervaporation membrane separation processes, Edited by R.Y.M.Huang, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

HUANG R.Y.M., SHAO P., FENG X. (2001): Pervaporation separation of water/isopropanol mixture using sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) membranes: transport mechanism and separation performance, *Journal of Membrane Science* 192, 115-127. p.

ILLÉS I. (1993): Települési szennyvizek kezelése, Budapesti Műszaki Egyetem Mérnöktovábbképző Intézet, Budapest, 18-21. p.

ILLÉS I. (1993): Ipari és Mezőgazdasági szennyvizek kezelése és elhelyezése, Budapesti Műszaki Egyetem Mérnöktovábbképző Intézet, Budapest, 9-12. p.

JACANGELO J., LAINÉ J., CUMMINGS E., DEUTSCHMANN A., MALLEVIALLE J., WIESNER M. (1994): Evaluation of ultrafiltration membrane pretreatment and nanofiltration of surface waters. AWWA RT and American Water Works Association, Denver.

JI W., SIKDAR S., HWANG S. (1994): Modeling of multicomponent pervaporation for removal of VOC's from water, *J.Membr. Sci.* 93, 1. p.

JOHAR M., JOSUH A., GHARADI AH., AHMADEUS FR. (1996): Microfiltration of oxidation Pond effluent using single flexible tubular fabric membrane and polyelectrolyte dosage. *Water Sciences and technology.* 34 (9): 181-187. p.

KARABELAS A., YIANTSIOS S., METAXIOTOU Z., ANDRITSOS N., AKISKALOS A., VLACHOPOULOS G., STAVROULIAS S. (2001): Water and materials recovery from fertilizer industry acidic effluents by membrane processes, *Desalination* 138, 93-102. p.

KARLSSON H.; TRAGARDH G.(1993): Pervaporation of dilute organic-water mixtures. A literature review on modeling studies and applications to aroma compounds recovery, *Journal of Membrane Science* 76, 121-146. p.

KEMÉNY S., DEÁK A. (1990): Mérések tervezése és eredményeik kiértékelése. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 365 p.

KOOPS G. SMOLDERS C. (1991): Estimation and Evaluation of Polymeric Materials for Pervaporation Membranes, in R. Y. M. Huang (ed), *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 253-278. p.

KOTOWSKI, S. (1999): Recycling von Brauchwasser mittels einer Kombination Ultrafiltration und Umkehrosmosis, *Proceedings of 7. Aachener membran kolloquium.* 89-99. p.

LIPSKI C., COTÉ P. (1990): The Use of Pervaporation for the removal of Organic Contaminants from Water”, *Environmental Progress*, vol. 9 (4), 254-261. p.

LIVINGSTON A., ARCANGELI J., BOAM A., SHENGFU Z., MARANGON M., FREITAS DOS SANTOS. (1998): Extractive membrane bioreactors for detoxification of chemical industry wastes: process development, *Journal of Membrane Science*, *151*, 29-44. p.

LOSIN M., MILLER B. (1993): Applications of Pervaporation Technology in Wastewater processing, AICHE Summer National Meeting, August, Seattle. Washinton.

MAACHI R., BENDJMAA Z., LEGHERABA D. (2001): Extraction of organic components from wastewater by pervaporation, *Desalination*, *139*, 369. p.

MADENI S. (1999): The Application of Membrane technology for water disinfection. *Water Research* *33* (2) : 301-308. p.

MALLEVIALLE J., ODENDAAL P., WIESNER M. (1998): Water Treatment membrane Processes, American Water Works Association Research Foundation Publications.

MARCUCCI M., NOSENZO G., CAPANNELLI G., CIABATTI I., CORRIERI D., CIARDELLI G. (2001): Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies, *Desalination*, *138*, 75-82. p.

MÁRKI E. (2002): Levegőtisztítás abszorpció és membrnműveletek összekapcsolásával, PhD. Doktori értekezés, Szent Istvan Egyetem, Budapest.

MAVROV V., BÉLIERES E. (2000): Reduction of water consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes, *Desalination*, *131*, 75-86. p.

MOHAN N., VALKO M., HORST CH. (2002): Efficient design and optimisation of two-stage NF processes by simplified process simulation, *Desalination*, *145*, 207-215. p.

MOSER M., PÁLMA Gy. (1999): A környezetvédelem alapjai, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 233-293. p.

MULDER M., (1997): "Basic Principles of membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, ordrecht/Boston/London.

NADER M. AL- B., ABDERRAHIM A. (2000): Predicting the performance of RO membranes, *Desalination*, *132*, 181-187. p.

NÉEL J. (1992): Current Trends in Pervaporation in Proc. Of the CEE-Brazil Workshop on Membranes Separation Processes, May 3-8, Rio De Janeiro, Presso La Tipolitographia Teti, Napoli, 182-198. p.

NOBLE R. D.-STERN S. A. (ed.) (1995): Membrane Separation technology. Principles and Applications. Membrane Science and Technology Series, 2, Elsevier, Amsterdam.

OLIVEIRA T., SCARPELLO T., LIVINGTON A. (2002): Pervaporation-biological oxidation hybrid process for removal of volatile compounds from wastewaters, *Journal of Membrane Science*, 195, 75-88. p.

OLIVERI V. P., PARKER D. Y. JR., WILLINGHAN G. A., VICKERS J. C. (1991): Continuous microfiltration of surface waters. In: Proc. of AWWA Membrane Technology in the water Industry Conf. Denver, Colo: AWWA.

ÖLLÖS G.(1997): Vízisztítás-üzemeltetés, Egri Nyomda Kft., 873-876, 901-902. p.

OLSSON J., TRÄGÅRDH G.: (2001): Pervaporation of volatile organic compounds from water I influence of permeate pressure on selectivity, *Journal of Membrane Science*, 187, 23-37. p.

ORTIZ I., ALONSO P., URTIAGA A., (2002): Pervaporation of azeotropic mixtures ethanol/ethyl tert-buthyl ether: influence of membrane conditioning and operation variables on pervaporation flux, *Desalination*, 149, 67-72 p.

PASTEL SANDRA (2000): A világ helyzete, Az öntözéses földművelés átalakítása, "Az új évszázad kivívásai", Worldwatch Institute jelentése a fenntartható társadalomhoz vezető folyamatról, 44-62. p.

PEINEMANN K., OHLROGE K. (1994), Separation of Organic Vapor from Air with Membranes, in J. G. Crespo and K. W. Boddeker (eds), Membrane Processes in Separation and Purification, NATO ASI Series, *vol.* 272, Kluwer Academic Publishers, Dortrecht, 357-372. p.

PHILIPS R. J. & Associates, Inc. (1997): Systems Manager, Food Manufacturing Coalition, web oldal: [<http://www.foodsci.unl.edu>].

PHILIP B., GARY A., (1998): Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water, *Desalination*, 117, 1-10. p.

PORTER J. (1998): Recovery of polyvinyl alcohol and hot water from the textile wastewater using thermally stable membranes, *Journal of Membrane Science* 151, 45-53. p.

RAUTENBACH, R. (1997): Membranverfahren, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

REID R., PRAUSNITZ J., POLING B. (1985): The Properties of Gases and Liquids Fourth Edition McGraw-Hill Book Company 247-263. p.

SANCHUNAN Y., CONGJIE G., H. SU H., LIU M. (2001): Nanofiltration used desalination and concentration in dye producing, *Journal of Membrane Science*, 140, 97-100. p.

SANDER U., SOUKUP P. (1988): Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration. *Journal of Membrane Science*, 36, 463-475. p.

SCHAFER J. (2001): Reliable water supply by reusing wastewater after membrane treatment, *Desalination*, 138, 91. p.

SCOTT K. (1995): Handbook of Industrial Membrane Technology. Elsevier, Oxford.

SCHAETZEL P., VAUCLAIR C., LUO G. NGUYEN Q. T.: (2001): The solution-diffusion model Order of magnitude calculation of coupling between the fluxes in pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 191, 103-108. p.

SEMIAT R., IRIS S., DAVID H. (2001): Technique for evaluating silica scaling and its inhibition in RO desalting, *Journal of Membrane Science*, 140, 181-193. p.

SHIN-HSIUNG C., REY-MAY L. (2001): Pervaporation separation water/ethanol mixture through lithiated polysulfone membrane, *Journal of Membrane Science*, 193, 59-67. p.

SHUZO O., (1976): Computer Aided Data book of Vapor pressure, Data Book Publishing Company Tokyo-Japan

STERNS S., KRISHNAKUMAR B., CARATI S., AMATO W., FRIEDMAN A., FUESS D. (1998): Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant, *Journal of Membrane Science*, *151*, 63-74. p.

STRAATSMA J., BARGEMAN G., HORST H., WESSELINGH J. (2002): Can nanofiltration be fully predicted by a model?, *Journal of Membrane Science*, *198*, 273-284. p.

TEKIC M. N., KURJACKI J., VATAI Gy. (1996): Modelling of batch ultrafiltration. *The Chemical Engineering journal*, *61*, 157-159. p.

TEUBENER C. (1997): *Sajtók nagy könyve*, Aréna 2000 Kiadó, Budapest.

TUNG-WEN CH., HO-MING Y., CHII-TZONG G., (1998): “ Flux analysis by modified osmotic-pressure model for laminar ultrafiltration of macromolecular solutions”, *Separation and Purification Technology*, 13, 1-8 p.

URKIAGA A., BOLAÑO N., DE LAS FUENTES L. (2002): Removal of micropollutants in aqueous streams by organophilic pervaporation, *Desalination*, 149, 55-60. p.

USEPA Demonstration Bulletin, (1995): Zenon Cross-Flow Pervaporation Technology, EPA/540/MR-95/511, USEPA, Cincinnati, OH.

VATAI Gy.-BÉKÁSSYNE MOLNÁR E.-KARLOVITS Gy. (1998): A membránműveletek alapjai és növényolajai alkalmazási lehetőségei, *Olaj, Szappan, Kozmetika*, 47 (2), 64-70. p.

WADLEY S., BROUCKAERT C. J. et. al. 1995. Modelling of nanofiltration applied to the recovery of salt from waste brine at a sugar decolourisation plant, *Journal of Membrane Science*, 102, 163-175. p.

WIJMANS J., BAKER R., ATHAYDE A. (1994): Pervaporation: Removal of Organics from Water and Organic/Organic Separation, in J. G. Crespo and K. W. Boddeker (eds), *Membrane Processes in Separation and Purification*, NATO ASI Series, vol. 272, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 283-316. p.

WIJMANS J., ATHAYDE A., DANIELS R., LY J., KAMARUDDIN H., PINNAU I. (1996): the role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 109, 135-146. p.

WIJMANS J., (1999): Pervaporation, presented at the workshop: Separation of VOCs from gases and liquids by membranes, in: *Proceedings of the International Conference on Membranes and membrane Processes*, Totonto, Canada.

WILF M., ALT S. (2000): Application of low fouling RO membrane elements for reclamation of municipal wastewater, *Desalination*, 132, 11-19. p.

WUCHERPFENING K., DIETRICH H. (1989): Die Bedeutung der Kolloide für die Klärung von Most und Wein. *Wein-Wissenschaft*, 44 (1), 1-12. p.

XIANSHE F., HUANG R.Y.M. (1996): Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes, *Journal of Membrane Science*, 118, 127-131. p.

XIJUN CH., GUOHUA CH., PO-LOCK Y., YONGLI M. (1997): Pilot scale membrane separation of electroplating waste water by reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, 123, 235-242. p.

YAACOV H., DAN R., GAILIL N., SEMIAT R. (2001): Evaluation of membrane processes to reduce the salinity of reclaimed wastewater, *Journal of Membrane Science*, 137, 71-89. p.

YOSHIKAVA M., OGATA N. (1987): Polymer membrane as a reaction field. III. : Effect of membrane polarity on selective separation of a water-ethanol binary mixture through synthetic polymer membranes, *Journal of Membrane Science* 26, 107-113. p.

ZHANG S., DRIOLI E. (1995): Pervaporation Membranes”, *Separation Science Technology*, 30, 1-31. p.

ZHONG-AI H., HONG-YING W., JIN-ZHANG G. (1999): Calculation of osmotic pressure difference across membranes in hyperfiltration, *Desalination*, 121, 131-137. p.

2. Melléklet: Szennyvíztisztítási folyamatok

Szennyezés	Kezelés mód													
	Szűrés	Ülepítés	Semlegesítés	Derítés, kicsapás	Flotáció	Adszorpció	Sztrippelés	Extrakció	Beparlás, égetés	Oxidáció és redukció	Emulzióbontás	Ioncsere	Sómentesítés	Technológiai módszerek*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Szerves anyag				X		X		X	X					X
Olaj				X	X				X		X			X
pH		X	X											X
Oldott só									X			X	X	X
Fenol						X		X	X	X		X		X
Levegő anyag	X	X		X	X									
NH ₃							X			X		X	X	X
Fe, Mn	X			X								X		X
Detergens						X								X
P				X								X	X	X
NO ₃												X	X	X
SO ₄ ²⁻				X								X	X	X
Cl ₂							X			X				X
F ⁻				X								X	X	X
Cianid										X			X	X
Nehézfémek	X			X	X				X			X	X	X
Iz-és szagrontó anyagok						X		X		X				X
Színezőanyagok						X				X				X
Radiaktív anyagok						X						X	X	X

*Új technológia. Átalakulatlan anyagok recirkuláltatása. Melléktermékek feldolgozása.

Forrás: MOSER et al 1999.

3. Melléklet: Fordított ozmózis kísérletek tervezése és feldolgozása

A fordított ozmózis kísérleteimet 2^p típusú teljes faktoros kísérletterv alapján végeztem. A 2^p típusú tervek p darab faktort tartalmaznak, mindegyiket két szinten vizsgálják. KEMÉNY et al. [1990] leírja, hogy minden beállításnál egyetlen kísérletet végzünk, a kísérletterv $N = 2^p$ pontot tartalmaz.

Jelölje a z_j a j -edik faktort, z_j^0 a faktor alapszintjét:

$$z_j^0 = \frac{z_j^{\max} + z_j^{\min}}{2} \quad (1)$$

A z_j^0 ($j = 1 \dots p$) értékkel jellemzett pontot a terv centrumának nevezzük. A Δz_j az un. variációs intervallum, definíciója:

$$\Delta z_j = \frac{z_j^{\max} - z_j^{\min}}{2} \quad (2)$$

A faktorokat a következőképpen hasznos transzformálni:

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j} \quad (3)$$

Az így kapott x_j faktor értéke a magasabb szinten ($z_j = z_j^{\max}$): +1, az alacsonyabb szinten ($z_j = z_j^{\min}$) pedig: -1.

A 2^p teljes faktoros kísérleti tervek ortogonálisak, vagyis a faktorokra teljesül, hogy

$$\sum_i x_{ji} x_{ki} = 0, \quad \text{ha } j \neq k; \quad j, k = 0, 1 \dots p \quad (4)$$

A feltételezett modell (kibővített elméleti regressziós függvény):

$$Y = b_0 + \sum_j b_j x_j + \sum_{jk} b_{jk} x_j x_k + \sum_j b_{jj} x_j^2 \quad (5)$$

ahol: b_0 a regressziós egyenlet konstansa.

b_j ($b_1, b_2, \dots, b_p$) a regressziós egyenletben a lineáris tagok együtthatói,

b_{jk} ($b_{11}, b_{22}, \dots, b_{pp}$) a regressziós egyenletben az interakciós tagok együtthatói,

x_j, x_k ($x_1, x_2, \dots, x_p$) a mérési paraméterek (faktorok) normált értékei (független változók),

Y függő változó (pl.: a permeátum fluxusa) valódi értéke

A paraméterek becslésére, minthogy ortogonális változókról van szó, a következő képlet használható:

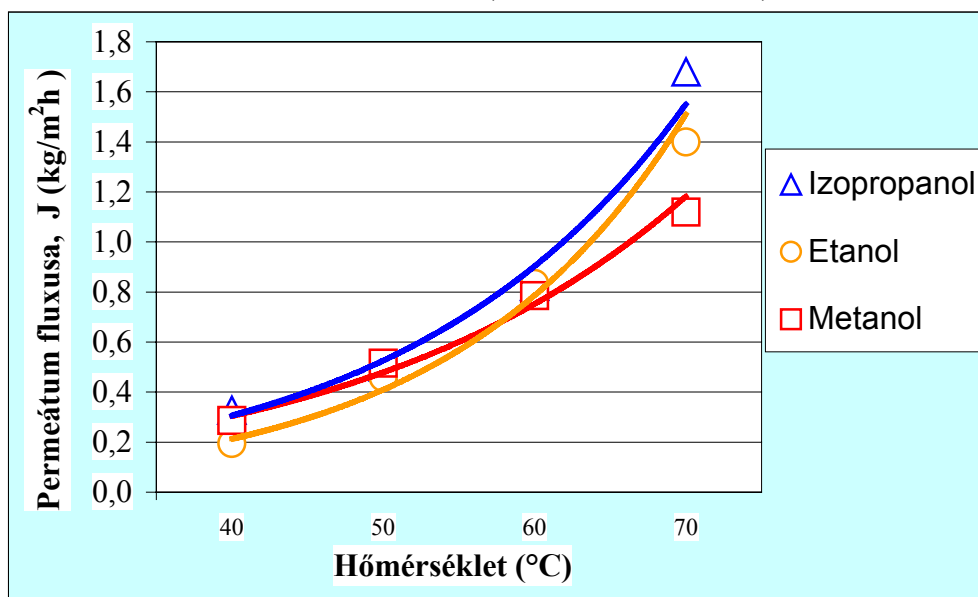
$$b_j = \frac{\sum_i y_i x_{ji}}{\sum_i x_{ji}^2} = \frac{\sum_i y_i x_{ji}}{N} \quad (6)$$

ahol y_i a hibával terhelt függő változó (valószínűségi változó) az i -edik pontban
 N a kísérleti terv pontjainak száma.

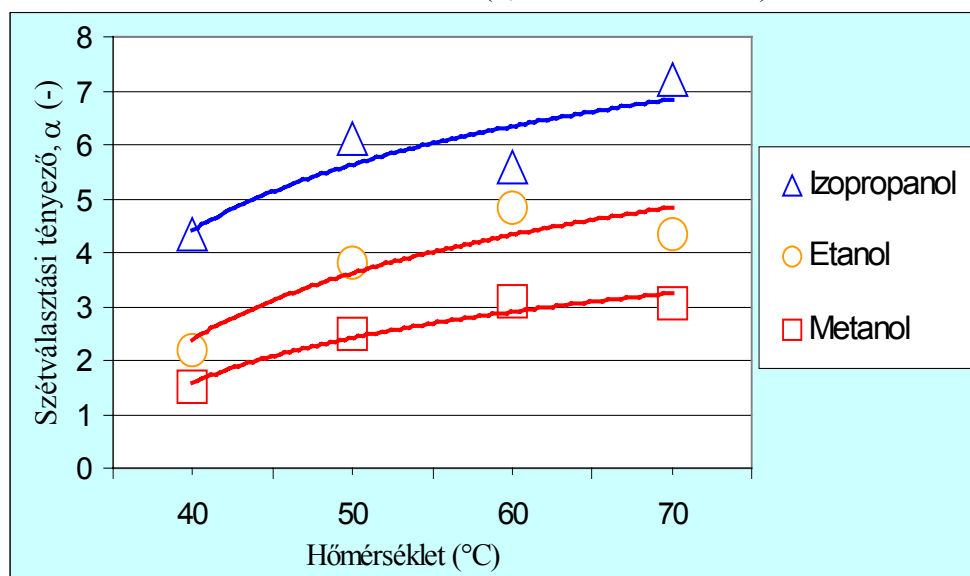
Az ortogonalitás következtében a b_j együtthatók egymástól független becslések, vagyis az egyes faktorok hatása más faktorokétól függetlenül vizsgálható. A b_j becslt paraméterek értékei lényegesen különböznek egymástól; szükségesnek látszik annak vizsgálata, hogy mindegyik szignifikánsan különbözik-e zérustól. Ehhez el kell végezni minden becslt paraméter (b -érték) esetében a t -próbát. Ahhoz, hogy elvégezhessek a t -próbát, szükség van egy becslt szórásra. Ennek érdekében ismétlődő méréseket kell végezni a terv centrumában. A számított szignifikanciaszintek alapján – 95 %-os konfidenciaszint esetén –, ha azok nagyobbak, mint 0,05, akkor az adott hatást szignifikánsnak tekinthetjük.

A mért és a regressziós illesztésből számított értékek között a kétmintás t -próbát elvégezve megállapítható, hogy a felállított modell adekvát-e. A próba nullhipotézise (vagyis, hogy a két adatsor azonos alapsokaságból származik, tehát a model jól leírja a vizsgált parameter változását) akkor fogadható el, ha a mért és számolt adatok közötti korreláció szoros (a korrelációs együttható egyhez közeli érték), és a statisztikai próba során kapott szignifikancia az általánosan használt 0,95-ös szignifikanciaszint esetén 0,05-nél nagyobb [MÁRKI 2002].

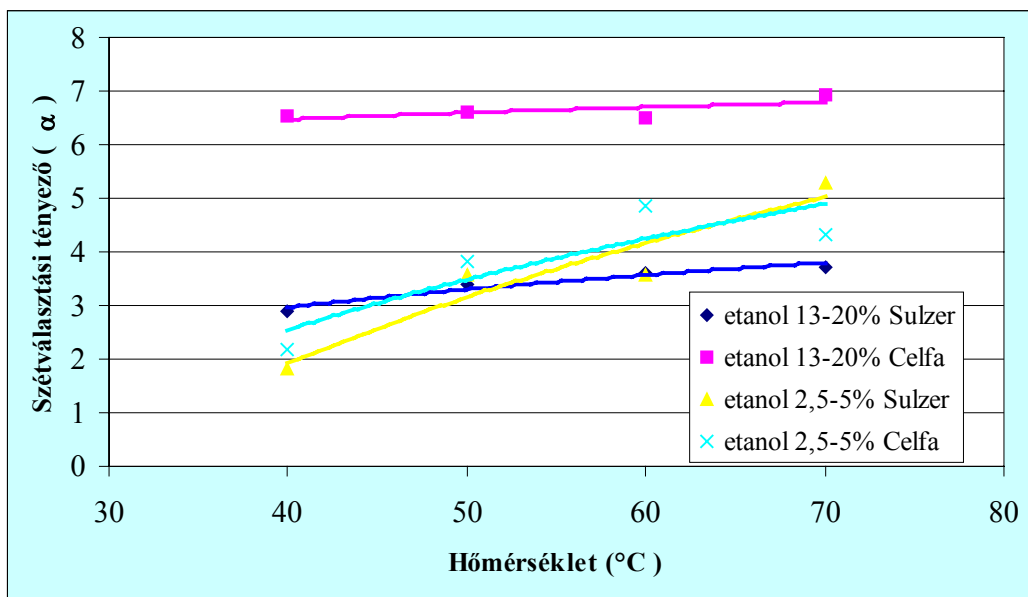
4. Melléklet: Alkohol-víz elegyek permeátumának fluxusai a CELFA-CMG-OM-010 membránon (2,5-5% koncentráció)



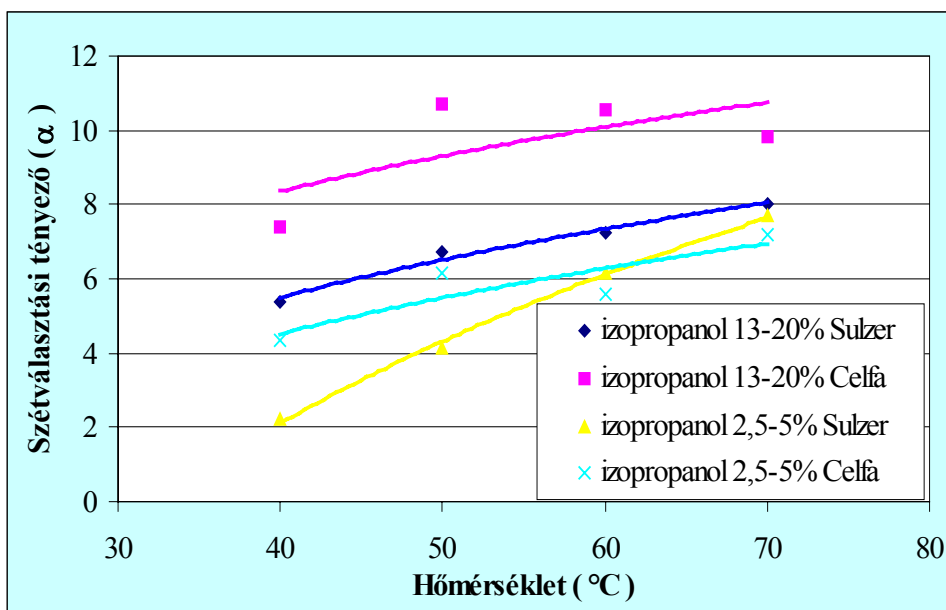
5. Melléklet: Alkohol-víz elegyek szétválasztási tényezői a CELFA-CMG-OM-010 membránon (2,5-5% koncentráció)



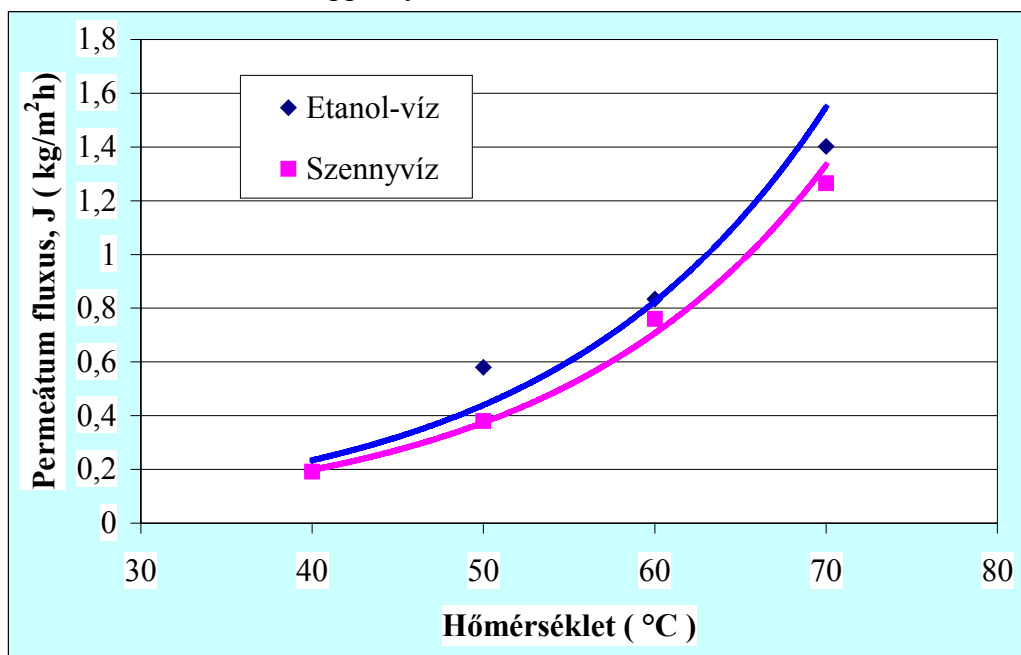
6. Melléklet: A etanol-víz elegye szétválasztási tényezői a hőmérséklet függvényében különböző betáp koncentráció mellett a CELFA-CMG-OM-010 és a SULZER-1060 membránon



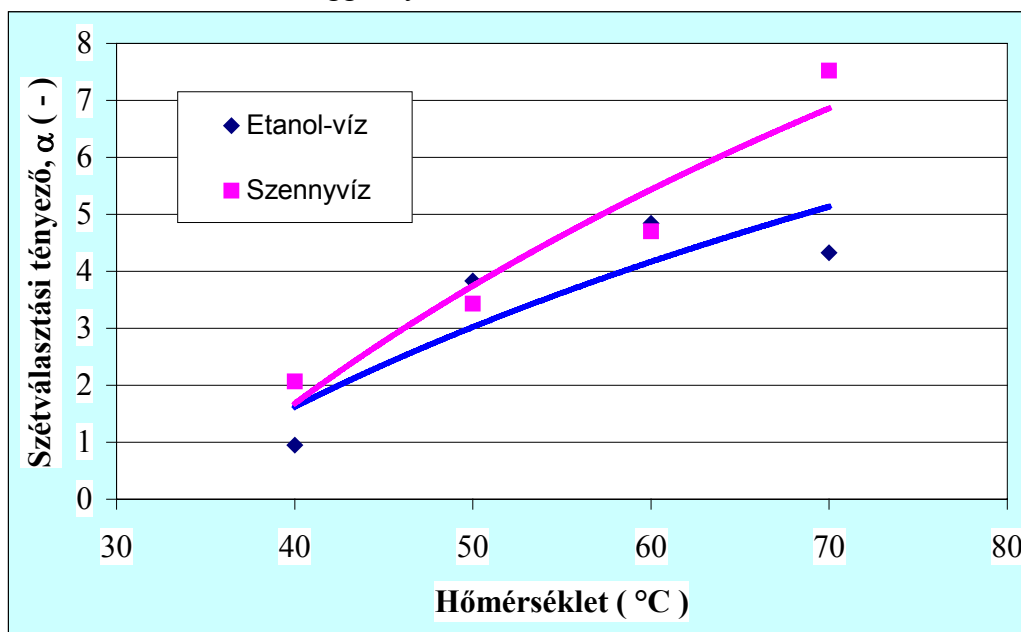
7. Melléklet: Az izopropanol-víz elegy szétválasztási tényezői a hőmérséklet függvényében különböző betáp koncentráció mellett a CELFA-CMG-OM-010 és a SULZER-1060 membránon



8. Melléklet: Etanol-víz elegy és a szennyvíz permeátumának fluxusa a hőmérséklet függvényében a CELFA-CMG-OM-010 membránon



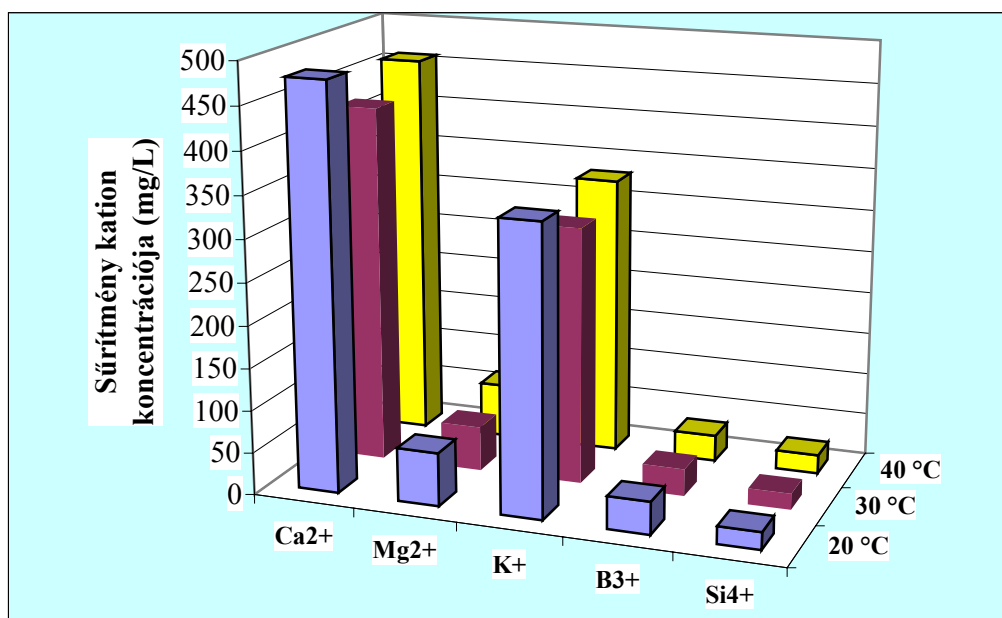
9. Melléklet: Etanol-víz elegy és a szennyvíz szétválasztási tényezői a hőmérséklet függvényében a CELFA-CMG-OM-010 membránon



10. Melléklet: A kationok visszatartásának értékei különböző hőmérsékleten (P=50 bar)

Kation visszatartás (%)			
Kationok	T = 20 °C	T = 30 °C	T = 40 °C
Ca ²⁺	99,99	99,99	99,99
Mg ²⁺	98,08	98,36	99,59
Na ⁺	96,73	97,29	97,87
K ⁺	97,84	96,62	97,77
B ³⁺	87,12	81,94	84,04
Si ⁴⁺	94,80	92,83	96,80

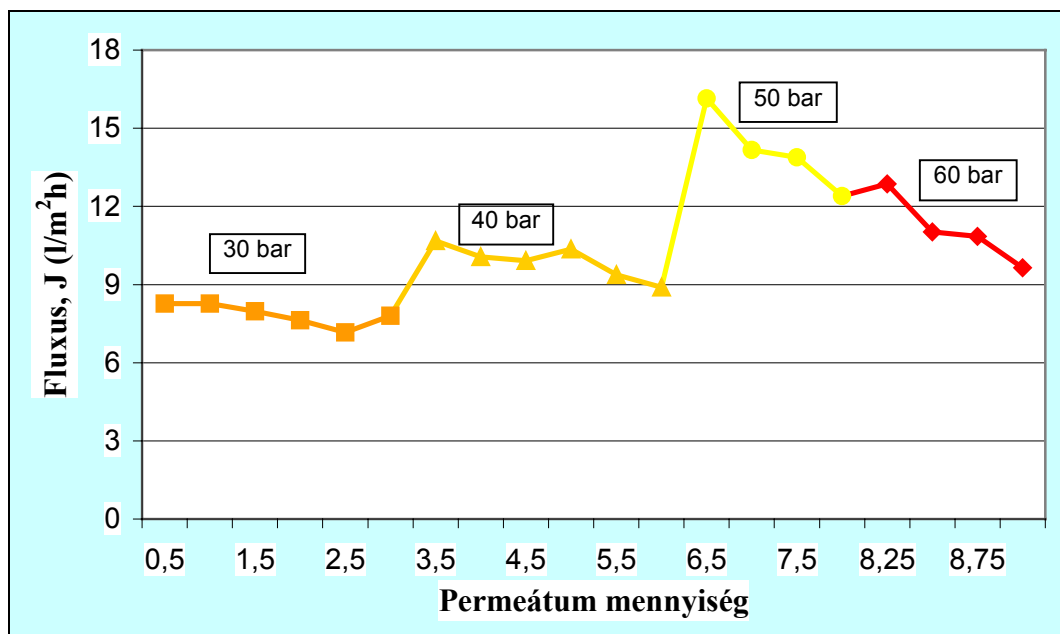
11. Melléklet: A sűrítmény kation koncentrációinak változása különböző hőmérsékletű kezelés során, METASÓ szennyvízben



12. Melléklet: A vizsgálat után mért kation koncentrációk értékei az átlagsűrletben és a sűrítményben (P=50 bar)

Kation koncentráció (mg/L)						
Kationok	T = 20 °C		T = 30 °C		T = 40 °C	
	átlagsűrlet	sűrítmény	átlagsűrlet	sűrítmény	átlagsűrlet	sűrítmény
Ca ²⁺	0,043	478,34	0,043	423,59	0,043	458,4
Mg ²⁺	1,21	63,18	0,87	52,94	0,26	63,75
K ⁺	7,37	340,56	10,26	303,55	7,37	330,9
B ³⁺	4,96	38,51	5,84	32,34	5,005	31,35
Si ⁴⁺	1,07	20,58	1,36	18,96	0,71	22,18

13. Melléklet: A szennyvíz fluxusainak változása a permeátum mennyiségének függvényében különböző nyomás értékek mellett SW30HR membrán esetében ($T=40^{\circ}\text{C}$)



14. Melléklet: Az izopropanol-víz elegyek számított értékei CELFA-CMG-OM-010 és a SULZER-1060 membránon (2,5-5% koncentráció)

Izopropanol SULZER-1060					
Hőmérséklet (°C)	Viszkozitás (Pa·s)	Reynolds szám	Aktivítási tényező γ	Moláris sűrűség (mol/m ³)	Telítési gőznyomás (Pa)
40	$1,40 \cdot 10^{-3}$	7536,05	2,54	16292,85	685,77
50	$1,10 \cdot 10^{-3}$	9109,85	2,25	16286,19	1079,18
60	$8,50 \cdot 10^{-4}$	10967,55	2,21	16287,85	1645,23
70	$6,20 \cdot 10^{-4}$	13166,79	2,15	16314,48	2622,58
Izopropanol CELFA-CMG-OM					
Hőmérséklet (°C)	Viszkozitás (Pa·s)	Reynolds szám	Aktivítási tényező γ	Moláris sűrűség (mol/m ³)	Telítési gőznyomás (Pa)
40	$1,40 \cdot 10^{-3}$	7528,23	2,14	16269,55	577,53
50	$1,10 \cdot 10^{-3}$	9054,02	1,75	16264,56	843,94
60	$8,50 \cdot 10^{-4}$	10849,15	1,75	16271,21	1320,40
70	$6,20 \cdot 10^{-4}$	13,086,35	1,88	16277,87	2312,88

15. Melléklet: Pervaporációs aktiválási energia értékek-irodalmi adatok

Membránok	Betápegység (A/B)	Betápkoncentráció (A m/m %)	Hőmérséklet (°C)	E _J (kJ/mol)		
				E _{J,A}	E _{J,B}	E _{J, elegy}
Chitosan	Etanol-víz	5-80	25-60	21-28	15,3-23	-
P(AN-VP)- P(VA-AA)	Etanol-víz	90	20-50	51,9	3,6	-
PVA	Etanol-víz	21-61	20-50	41-43	35-37	36-37
PVA	Etanol-víz	10-90	30-75	31-55	29-40	-
PAA grafted PE	Etanol-víz	95	30-50	33-71	12-58	-
Plasma polymer	Etanol-víz	0-90	20-60	-	-	13-53
Polyvinylidene- difluoride	Etanol-víz	80	30-80	-	-	21-23
PVA grafted nylon 4	Etanol-víz	0-90	15-45	-	-	25-30

Forrás: XIAN SHE et al 1996.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni **Dr. VATAI GYULA** egyetemi tanárnak, témavezetőmnek aki hozzáértésével, magas színvonalú szakmai tanácsaival és javaslataival témámat a megfelelő mederbe terelte és mindvégig a segítségemre volt. Ez a dolgozat nem jöhetett volna létre az Ön hathatós közreműködése nélkül.

További köszönetemet szeretném kifejezni **BÉKÁSSYÉ Dr. MOLNÁR ERIKA** tanszékvezető egyetemi tanárnak dolgozatom elkészítésében nyújtott áldozatkész segítségét. Köszönöm, hogy mindig készségesen segített, bármilyen problémával fordulhattam hozzá.

Hálás köszönetemet szeretném kifejezni az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék összes dolgozójának különösen, **Dr. Márki Editnek és Szurduk Sándornak.**

Szeretnék köszönetemet mondani a Sör és Szeszipari Tanszéknek és az Alkalmazott kémia Tanszéknek amiért a mérésekhez fontos műszereket a rendelkezésemre bocsátották illetve a méréseket elvégezték. E helyen köszönet illeti **Dr.Panyik Gábornét és Dr. Fodor Pétert is.**

Köszönöm a Szent István Egyetemnek a meghívását és a támogatását, különösen **Dr. Farkas József és Dr. Fekete András egyetemi tanároknak.**

Köszönettel tartozok a **ITCR-nek** (Instituto Tecnológico de Costa Rica), a **MICIT-nek** (Ministerio de Ciencias y Tecnología), és a **CONICIT-nek** (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas) támogatásért.

És végül, de számomra a legfontosabbak maradtak: köszönöm **szüleimnek, családomnak** akik hittek bennem, és éveken át elviselték hiányomat és távollétemet, szeretetükkel támogattak és erő adtak.

Leges legvégül köszönöm barátaimnak, ismerőseimnek különösen **Dr. Adolfo Chaves és MSc. Anabelle Castro Castro** türelmüket és támogatásukat.