

# TEJIPARI SZENNYVÍZ KEZELÉSE ÓZONOZÁSSAL ÉS NANOSZŰRÉSEL

## DAIRY WASTEWATER TREATMENT BY OZONATION AND NANOFILTRATION

**Kertész Szabolcs, László Zsuzsanna, Beszédes Sándor, Hovorka-Horváth Zsuzsanna, Szabó Gábor, Hodúr Cecilia**

SZTE Mérnöki Kar Gépészeti és Folyamatmérnöki Intézet, 6725 Szeged, Moszkvai krt 5-7.  
Tel.: 62/546-030, E-mail.: [kertesz@mk.u-szeged.hu](mailto:kertesz@mk.u-szeged.hu)

### ÖSSZEFOGLALÓ

A víz- és szennyvíztisztítás jelentősége a környezetszennyezés csökkentése miatt folyamatosan növekszik. Munkánk célja ózonozás és membránszűrés, mint hibrid módszer alkalmazása a tejipari szennyvizek tisztításában. Tejporból hígítással készített modell tejipari szennyvizet készítettünk és vizsgáltuk az ózonozás idejét és az alkalmazott detergens, mosószermaradék hatását a szűrhetőségre, valamint az ellenállásokra és az eltömődésre. Az ózonozás, erőteljes oxidáló hatása miatt a szerves anyagokat oxidálja a szennyvízben. Nanoszűrés előtti előkezelésként alkalmazva az ózon mikroflokkuláló hatása jelentős szerepet játszik magasabb gázáramlási sebességnél, kisebb eltömődést és gyorsabb gélréteg kialakulást előidézve a membrán felületén. Alacsonyabb gázáramlási sebességnél a molekulák rövidülése szembetűnőbb, magasabb fluxust és kisebb ellenállást előidézve. A detergens-tartalom növeli az eltömődést és a gélréteg vastagságát, de nincs lényeges hatással a fluxusra és a visszatartásra az előózonozott mintáknál.

### SUMMARY

*The importance of the treatment of water and wastewater is steadily increasing, because of the ever greater demands to eliminate environmental pollution. The aim of the present investigation was to examine the applicability of ozonation and membrane filtration, as hybrid process in dairy wastewater treatment technology. Model dairy wastewaters, prepared from milk-powder by dilution, were treated with ozone, and the effects of the ozonation time and the surfactant concentration on the flux, the membrane resistances, membrane fouling and gel formation were measured. Ozone is a powerful oxidant which oxidizes the organic compounds in wastewater.*

*It was found that the microfloculation effect of ozone may play a significant role at a higher gas flow rate, causing a decreased level of fouling and increased gel formation, while at a lower flow rate the effect of the degradation of large molecules was more marked, causing a higher flux, but decreasing the retention. The detergent content may increase the fouling and gel formation, but this effect did not change the flux or cause higher retention in ozonated samples.*

### 1. BEVEZETÉS

Az élelmiszeripari szennyvíztisztítás jelentősége napjainkban növekszik, a környezetszennyezés csökkentésének igénye miatt. A tejipari szennyvizek magas koncentrációban tartalmazhatnak tejtermékeket, fehérjéket, szénhidrátokat, zsírokat és mosó- és tisztítószer maradványokat (Marshall, 1978). Ezek magas kémiai oxigénigényt (KOI)

okoznak, amit hibrid módszerek alkalmazásával (például membránszűrési és ózonozásos eljárásokkal) hatékonyan lehet csökkenteni (Galambos és trs., 2004; Balanec és trs., 2002). Az ózon erőteljes oxidálószer, ami oxidálja a szerves anyagokat a szennyvízben. Az ózonozás, mint előkezelés javíthatja a teljes szerves széntartalom, a KOI és a zavarosság csökkentését a további szűrési vagy flokkulálási műveletek alatt (Ntampou és trs., 2006). Munkánk célja volt vizsgálni az ózonozás és membránszűrés együttes alkalmazhatóságát a tejipari szennyvizek tisztításában. Modell tejipari szennyvizeket (tejporból hígítással készítettük) kezeltünk ózonnal és az ózonozás idejét, valamint a felületaktív anyag, mosószer (továbbiakban detergens) hatását vizsgáltuk a fluxusra, a membrán ellenállásra, az eltömődésre és a gélréteg kialakulására.

## 2. ANYAG ÉS MÓDSZER

A Chemipur CL80 anionos detergenst és az oldatok készítéséhez használt sovány tejport a Sole Hungaria Rt. biztosította. A tejpor modell-oldatok ( $3 \text{ g dm}^{-3}$ ) detergens-koncentrációja  $0.01 \text{ g dm}^{-3}$ . Az ózonkezeléshez az ózont oxigénből állítottuk elő (Linde, 3.0) egy koronakisüléses ózongenerátor (Ozomatic Modular 4, Wedeco, Németország) segítségével. A kezelés során  $6 \text{ l}$  szennyvizet buborékolattunk át ózontartalmú gázzal  $5$ ;  $10$ ;  $20$  percen keresztül, a gáz áramlási sebessége  $1.0$  vagy  $0.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  volt. Az ózon koncentrációját a bemenő és a kijövő gázban spektrofotometriás módszerrel követtük egy átáramlásos kvarcküvetákban,  $255 \text{ nm}$ -en, UV spektrofotométerrel (WPA Lightwave S2000). A szennyvíz által elnyelt ózon mennyisége  $160.3 \text{ mg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ . Az ózon koncentráció a buborékoló gázban  $30 \text{ mg dm}^{-3}$  volt. A KOI-t tesztsövekkel  $150^\circ\text{C}$ -on  $120$  percig történő roncsolás után fotométerrel mértük (ET 108 digester Lovibond PC CheckIt photometer).

A nanoszűrési (NF) kísérleteket egy német membránszűrő UWATECH berendezéssel (Uwatech GmbH., Germany) végeztük, amely alkalmas membrántechnikai folyamatok laborméretű, főként nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárások megvalósítására. Kísérleteinkhez egy NF DL kompozit nanoszűrő lapmembránt (elméleti  $\text{MgSO}_4$ -át visszatartása  $96\%$ ) használtunk, amely aktív membránfelülete  $156 \text{ cm}^2$ .

A membránszűrést  $3.0 \text{ MPa}$  nyomáson végeztük, a betápot állandó hőmérsékleten  $25^\circ\text{C}$ -on tartva. Minden mérésorozat előtt új membránt cseréltünk.

A fluxust a következő egyenlettel határoztuk meg:

$$J = \frac{dV}{d\tau} \frac{1}{A} = K_M (\Delta p - \Delta \pi)$$

, ahol  $J$  a fluxus [ $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ],  $A$  az aktív membrán felület [ $\text{m}^2$ ],  $V$  a permeátum térfogata [ $\text{m}^3$ ],  $\tau$  az idő [ $\text{s}$ ],  $K_M$  a permeábilis koefficiens [ $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ],  $\Delta p$  a nyomáskülönbség a membrán két oldala között [ $\text{Pa}$ ] és  $\Delta \pi$  az ozmózis nyomás [ $\text{Pa}$ ]. A membrán ellenállást ( $R_M$ ) a következő képlettel számoltuk:

$$R_M = \frac{\Delta p}{J_w * \eta} \quad [\text{m}^{-1}]$$

, ahol a  $J_w$  a tiszta vízfluxus [ $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ],  $\eta$  a víz viszkozitása  $25^\circ\text{C}$ -on. A gélréteg ellenállás ( $R_G$ ) a sűrítés után mért vízfluxusból, az eltömődési ellenállást (pórusokban jelentkező) pedig ( $R_F$ ) a gélréteg eltávolítása utáni vízfluxus ismeretében kiszámítható:

$$R_F = \frac{\Delta p}{J_w * \eta} - R_M \quad [\text{m}^{-1}], \quad \text{és} \quad R_G = \frac{\Delta p}{J_w * \eta} - R_M - R_F \quad [\text{m}^{-1}]$$

, ahol a  $\eta$  a szűrt oldat viszkozitása  $25^\circ\text{C}$ -on.

Egy membrán szelektivitását a szürendő oldatra az átlagos visszatartási értékkel lehet kifejezni ( $R$ ):

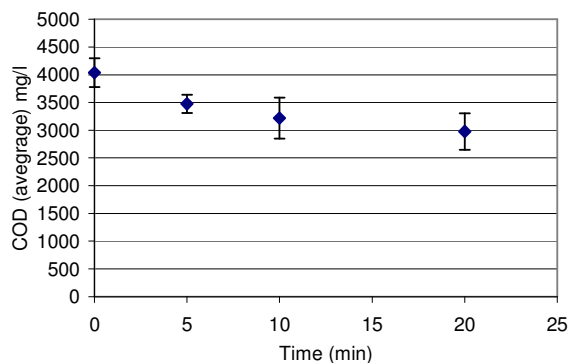
$$R\% = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) 100 \quad [\%]$$

, ahol a  $c$  az oldat koncentrációja a permeátumban ( $\text{mg (KOI) dm}^{-3}$ ), és a  $c_0$  az oldat koncentrációja a betápban ( $\text{mg (KOI) dm}^{-3}$ ). Az adatokat kéttényezős variancia analízissel értékeltük (ANOVA).

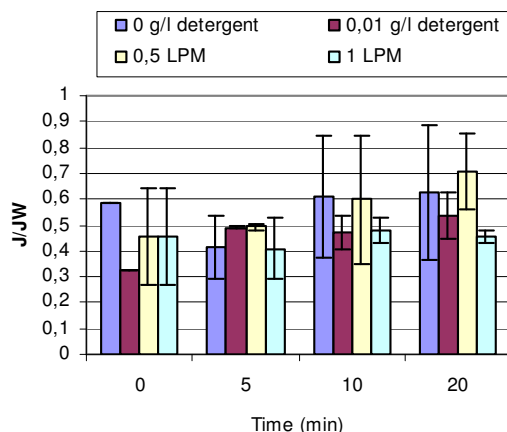
### 3. EREDMÉNYEK

A modell-szennyvizek KOI méréseinek eredményei azt mutatták, hogy az ózonos kezelések alatt az 5 perces kezelés jelentős KOI csökkenést idézett elő. A hosszabb időtartalmú (10; 20 perces) ózonkezelés további, de kevésbé jelentős csökkenést hozott (1. ábra). Azért, hogy meghatározzuk, hogy az átbuborékolatott ózontartalmú gáz áramlási sebességének és a detergens tartalomnak a hatását a KOI-ra kéttényezős ANOVA variancia-analízist végeztünk. Az eredmények azt mutatták, hogy ezek nincsenek szignifikáns ( $p=0,05$ ) hatással a KOI változásra. A nanoszűrés alatt az átlag fluxus csökkent a detergens-tartalmú oldatokban (2. ábra). Az 5 perces ózonozás is csökkentette a fluxust detergens hiányában, ami az ózon mikroflokkuláló hatásának köszönhető, és megfelel az irodalmi adatoknak (Hyung és trs., 2000; László és trs., 2007).

Ugyanakkor a detergens-tartalom nem változtatja meg a fluxust lényegesen, ha hosszabb az előózonozás. Jelentősebb hatás figyelhető meg a különböző gázáramlási sebességeknél: az alacsonyabb gázáramlási sebesség jelentősen növeli a későbbi nanoszűrés fluxusát, mert megnő az ózon kontakt, érintkezési ideje, így a nagyobb molekulákat az ózon lebontja, feldarabolja kisebb molekulákká, amik ezáltal kisebb eltömődést okoznak a pórusokban.



**1. ábra:** A kémiai oxigénigény változása az ózonozás alatt (átlag  $\pm 1/2$  szignifikáns differencia,  $p=0,05$ ).

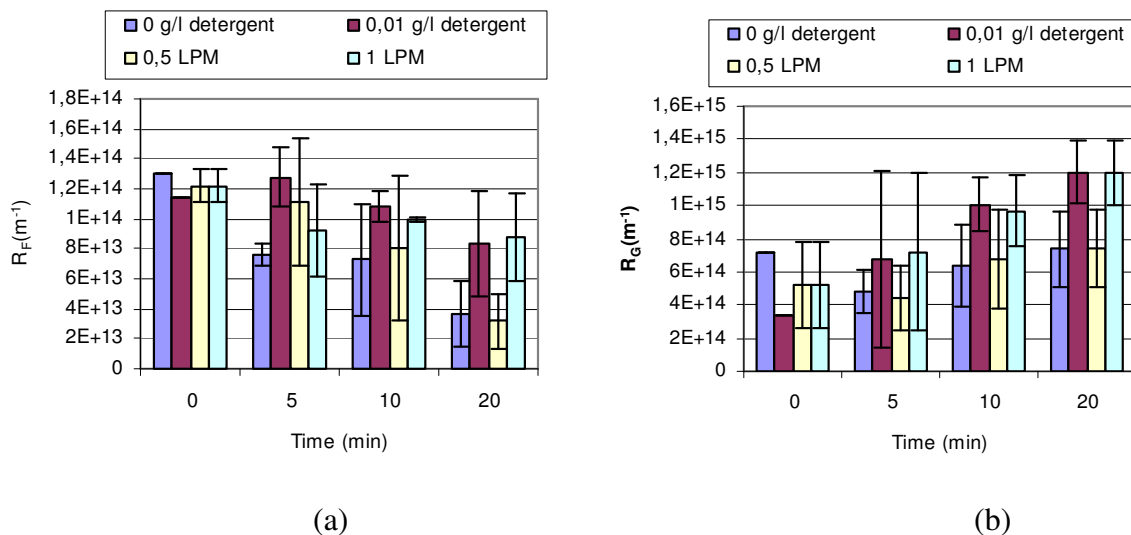


**2. ábra:** A fluxus változása (a tiszta vízfluxushoz képest,  $J/J_w$ ) az ózonozás alatt (átlag értékek a szórással).

Vizsgáltuk továbbá a detergens-tartalom és az áramlási sebesség hatásait a membrán eltömődésre és a gélréteg kialakulására. A detergens hiánya jelentősen csökkentette az eltömődés mértékét, mivel az ózonozás csökkenti az eltömődés mértékét detergens hiányában, míg a csökkenés nem volt ilyen számottevő mértékű detergens jelenlétében (3.a. ábra).

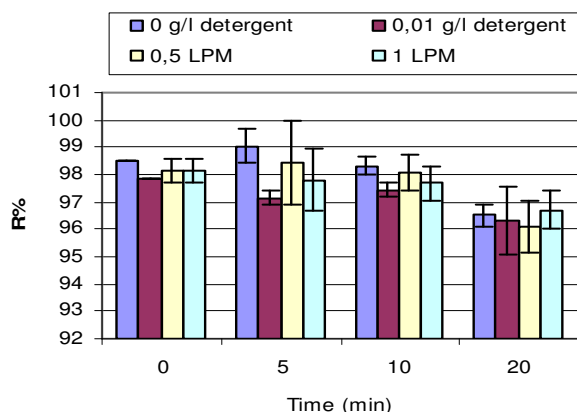
Az alacsonyabb gázáramlási sebessége az ózonnak az előózonozás alatt (0,5 LPM, liter per perc) az eltömődés mértékét csökkenti. Megállapítható, hogy míg az ózonozás, mint előkezelés a tejipari szennyvizek kezelésénél csökkenti a további membránszűrés során a membrán eltömődését, ugyanakkor növeli a gélréteg kialakulását, ezáltal ellenállását (3.b.

ábra). Ezt az ózon mikroflokkuláló hatásával magyarázhatjuk, tehát a kialakuló mikroflukkulumok nem képesek bejutni a membrán pórusaiba, mert nagyobb méretük miatt a membrán felületén rakódnak le a gélréteg kialakulását növelve ezzel. A detergens hatása a gélréteg kialakulására azt mutatja, hogy a detergens jelenléte önmagában is csökkenti a gélréteg ellenállását, habár az ózonozás növeli a gélréteg kialakulását, főleg a detergens-tartalmú oldatokban. A magasabb áramlási sebességeknél is lényegesen növekszik a gélréteg ellenállás.



**3. ábra:** A membrán eltömődés (a) és a gélréteg ellenállás (b) változása (a tiszta vízfluxushoz képest,  $J/J_w$ ) az ózonozás alatt. (Átlagok adott detergens-tartalomnál (0 vagy 0.01 g dm<sup>-3</sup>) és gáz áramlási sebességnél (0.5 LPM vagy 1 LPM) a szórással).

Ezek az eredmények jól illeszkednek az ózonozás utáni nanoszűrés során mért visszatartási értékekhez (4. ábra). A detergens jelenléte csökkentette a visszatartást hosszabb előőzonozás esetén is. A visszatartási értékek minden esetben csökkentek az ózon kontakt idejének növelésével. Ezt a szennyvízben lévő hosszabb molekulák nagyobb fokú darabolódásával magyarázhatjuk, mivel az így képződő kisebb molekulák képesek bejutni a membrán pórusaiba.



**4. ábra:** A KOI visszatartás változása (a tiszta vízfluxushoz képest,  $J/J_w$ ) az ózonozás alatt (Átlagok adott detergens-tartalomnál (0 vagy 0.01 g dm<sup>-3</sup>) és gáz áramlási sebességnél (0.5 LPM vagy 1 LPM) a szórással).

#### **4. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE, JAVASLATOK**

A detergens-tartalomnak, az ózonozás áramlási sebességének és idejének a hatását vizsgáltuk a további membránszűrés (nanoszűrés) fluxusára és ellenállási értékeire tejipari modell-szennyvizek tisztításánál.

A hibrid módszereknek az élőózonozás mikroflokkuláló hatásai jelentős szerepet játszhatnak. A magasabb ózon-áramlási sebesség csökkenti a membrán eltömődést, és növeli a gélréteg kialakulását, míg az alacsonyabb gázáramlási sebesség a szennyvízben lévő nagyobb molekulákat jobban lebontja, feldarabolja, így magasabb fluxust és kisebb visszatartást okoz. A detergens-tartalom növeli a membrán-eltömődés és a gélréteg kialakulásának mértékét, de nincs számottevő hatása a fluxusra.

A hibrid módszerek alkalmazása az élelmiszeripari szennyvizek tisztításában hatékonyan bizonyul, így fel kell készülni szélesebbkörű elterjedésükre a szennyvíztisztításban és Magyarországon is.

#### **Köszönetnyilvánítás**

A szerzők köszönetet nyilvánítanak a National Research and Technology Institute (NKTH)-nak és a Research and Development Competition and Research Utilization Agency (KPI)-nek a támogatásért (RET-07/2005).

#### **5. IRODALOM**

- 1) Marshall, K.R (1978) The characteristics of effluents from New Zealand dairy factories, Bull. Ind. Dairy Fed. 104, pp. 123-126.
- 2) Galambos, I.; Mora, M.J.; Jaray, P.; Vatai, Gy.; Bekassy-Molnar, E. (2004) High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration, Desalination. 162, pp. 117-120.
- 3) Balannec, B.; Gesan-Guiziou, G.; Chaufer, B.; Rabiller-Baudry, M.; Daufin, G. (2002) Treatment of dairy process waters by membrane operations for water reuse and milk constituents concentration, Desalination. 147, pp. 89-94.
- 4) Ntampou, X.; Zouboulis, A.I.; Samaras, P. (2006) Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates, Chemosphere, 62, pp. 722-730.
- 5) Hyung, H.; Lee, S.; Yoon, J.; Lee, Ch.-H. (2000) Effect of preozonation of flux and water quality in ozonation-ultrafiltration hybrid system for water treatment, Ozone Sci. Eng, 22, pp. 637-652.
- 6) László, Zs., Kertész, Sz. Mlinkovics, E., Hodúr, C. (2007) Dairy waste water treatment by combining ozonation and nanofiltration, Separation Science and Technology, 42(7) pp. 1627-1637.