

POLIVINILIDÉN-DIFLUORID ALAPÚ MEMBRÁNOK TÁROLHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

DOI:10.18136/PE.2020.740

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

SZABÓ RAFAEL

Témavezető:

Dr. habil Anda Angéla, egyetemi tanár

Pannon Egyetem, Georgikon Kar
Meteorológia és Vízgazdálkodás Tanszék

Festetics Doktori Iskola

Keszthely

2020

POLIVINILIDÉN-DIFLUORID ALAPÚ MEMBRÁNOK TÁROLHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Fesztetics

Doktori Iskolája keretében

környezettudomány tudományágban

Írta: Szabó Rafael

Témavezető: Dr. habil Anda Angéla

Elfogadásra javaslom (igen/nem)

.....
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: Dr. habil Karches Tamás igen/nem

.....
(bíráló)

Bíráló neve: Dr. Molnár István igen/nem

.....
(bíráló)

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

Veszprém/Keszthely,

.....
(a Bíráló Bizottság elnöke)

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

Veszprém/Keszthely,

.....
(az EDHT elnöke)

Tartalomjegyzék

A dolgozatban előforduló rövidítések jegyzéke	6
Kivonat	9
Abstract	11
Zusammenfassung.....	12
1. Bevezetés és célkitűzések	13
2. Szakirodalmi áttekintés.....	15
2.1 Polivinilidén-difluorid alapú membránok	15
2.1.1. PVDF alapú vízkezelő membránok alkalmazása	17
2.1.1.1 Mikroszűrő membránok	17
2.1.1.2. Ultraszűrő membránok	17
2.1.1.3. Membrán bioreaktorok	18
2.1.2. PVDF alapú vízkezelő membránok előállítás	19
2.1.2.1 Fázisinverzió	20
2.1.2.2 Szervetlen részecskék felhasználása	22
2.1.2.3 Szinterezés.....	23
2.1.2.4 Sávmaratás (Track etching).....	23
2.2 Anyagátadás a membránon keresztül	23
3. Anyag és módszer.....	26
3.1 A kísérlet leírása	26
3.2 A vizsgálatba vont membrántípus	26
3.3 A kísérletek időtartama	27
3.4 Helyszíni vizsgálat és szálmintavétel	27
3.5 Szálnedvességmérés	28
3.6 Szálpermeabilitás mérés	29
3.7 Szárítás.....	30
3.8 Az adatok feldolgozása	31
4. Eredmények és következtetések	34
4.1. Membrán nedvességtartalom és permeabilitás vizsgálatok	34
4.1.1. Szabadon szárított membránszálak vizsgálata	34
4.1.2. Mesterségesen szárított membránszálak vizsgálata	37
4.1.2.1. Kezdeti vizsgálatok.....	37
4.1.2.2. A szálnedvességtartalom és a szálpermeabilitás kapcsolatának vizsgálata	42

4.1.2.3. Membrán visszanedvesítési vizsgálatok	44
4.1.2.4. A kritikus szálnedvességtartalom pontosítása.....	53
4.1.3. Telepi körülmények között tárolt membránszálak vizsgálata	56
4.2. A membrán újraimpregnálás gazdasági és környezetterhelési hatásainak vizsgálata	60
4.2.1. Az in-situ mintavétel gazdasági előnyei	61
4.2.2. Ökológiai lábnyom különbség a hagyományos újraimpregnálás és az in-situ mintavételes eljárás között	64
5. Összefoglalás	66
6. Irodalomjegyzék	68
7. Tudományos tevékenység adatai	73
8. Eredmények tézisszerű összefoglalása	74
9. Results of the study	76
10. Köszönetnyilvánítás	78

A dolgozatban előforduló rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Megnevezés	Mértékegység
a_1 és a_2	a regressziós függvény paraméterei	-
μ_0	a víz viszkozitása 20°C-on	Pas
μ_1	a víz viszkozitása adott hőmérsékleten	Pas
φ_i	mért membrán permeabilitása	gfd/psi
φ_{max}	frissen gyártott membránok max. permeabilitása	gfd/psi
A	a membrán felülete	f (láb)
c	a koncentrációk különbsége	g/l
CA	cellulóz-acetát	-
D	diffúziós együttható	m ² /s
DMAc	N, N-dimetil-acetamid	-
DMF	dimetil-formamid	-
ϵ	felületi porozitás	%
F	Fischer eloszlás	-
Fkrit	a Fischer eloszlás kritikus értéke	-
IP	bemerítéses kicsapítás (immersion precipitation)	-
J	anyagáram sűrűség, azaz fluxus	kg/m ² s
KOI	kémiai oxigénigény	mg/l
l	szállítási távolság	km
M	a kazetta tömege	t
m	km-enkénti CO ₂ kibocsátás a szállítás egy t-jára vetítve	kg
MBR	membrán bioreaktor	-

MF	mikroszűrés	-
MWCO	molekulatömeg vágási érték (molecular weight cut-off)	dalton
n	a kazetták száma	darab
NIPS	nem-oldószer által indukált fázisszétválasztás	-
NMP	N-metil-pirrolidon	-
Φ	szálpermeabilitás	gfd/psi
p(x)	valószínűségi érték	-
P	nyomás	psi
PET	polietilén-tereftalát	-
PP	polipropilén	-
PTFE	politetrafluoretilén	-
PVDF	polivinilidén-difluorid	-
r	pórusátmérő	μm
ρ	Pearson-féle korrelációs koefficiens	-
RO	fordított ozmózis	-
SSE	átlagos négyzetes hiba	-
t	évek száma	-
Tg	üvegesedési hőmérséklet	$^{\circ}\text{C}$
TIPS	termikusan indukált fázisszétválasztás	-
Tm	olvadáspont	$^{\circ}\text{C}$
UF	ultraszűrés	-
USD	amerikai dollár	-
z	a membrán vastagsága	mm

x	membrán minta szálnedvességtartalma	m/m%
δt	a folyadék áramlási ideje	d (nap)
δV	a permeátum mennyisége	g (gallon)
$\delta \pi$	nyomás	psi
μ	viszkozitás	Pas
τ	alaktényező	-

Kivonat

Polivinilidén-difluorid alapú membránok tárolhatóságának vizsgálata

A membrántechnológia az elmúlt évtizedek során fokozatosan egyre népszerűbb szeparációs eljárássá vált, mivel számos jelentős előnye van a membránok használatának az ipari folyamatok során. A membránszeparációs technológiák kulcsa a membrán maga, mely közvetlen hatással van a folyamat hatékonyságára és a gyakorlati alkalmazhatóságra. Jelenleg szinte az összes ipari folyamatban használt membrán szerves polimerekből készül és ezek közül az egyik legnépszerűbb a polivinilidén-difluorid (PVDF).

A disszertáció célja az volt, hogy megállapítsuk, hogy hosszú időn keresztül tárolt membránok biztonságosan és üzemi teljesítmény veszteség nélkül felhasználhatóak-e az üzembehelyezést követően? A cél elérése érdekében telepi körülmények között tárolt és szabadon száradó, valamint mesterségesen szárított PVDF alapú membránok szálnedvességtartalmának és permeabilitásának mérése, azt követően pedig a kapott eredmények statisztikai módszerekkel történő értékelése történt. A vizsgálatokat követően gazdaságossági számítások elvégzése történt a hagyományos membrántárolás és az in-situ membránvizsgálat pénzügyi hatásainak vizsgálatára, valamint az egyes módszerek ökológiai hatásainak elemzésére, mivel a két módszer összehasonlítására korábban még nem került sor.

A vizsgálatok először mutattak rá arra, hogy a természetes úton száradó, előzetesen glicerinnel impregnált membránszálak nedvességtartalma a környezet páratartalmának függvényében változik és nem ér el olyan kritikus pontot, ahonnan a szálnedvességvesztés irreverzibilissé válna. Mesterséges szárítással előidézett extrém körülmények között sem jön létre olyan állapot, amely a tartósított membránok esetében szűrőteljesítmény csökkenést okozna. Impregnálás nélküli szálak esetében permeabilitás degradáció lépett fel a szélsőséges környezeti viszonyok hatására és a kutatás eredményeként meghatározhatóvá vált az a tartomány, amely elválasztja egymástól a reverzibilis és az irreverzibilis száradást (3,46-3,7 m/m%). A kutatás szerint megfelelő telepi körülmények között raktározott membránok esetében a tárolás a korábban javasolt 12 hónap helyett akár 60 hónapra is nőhet. A disszertációban elsőként leírt in-situ mintavételen alapuló, differenciáló tároláshosszabbítási eljárás 98,78 %-kal

csökkentheti a költségeket és 99,72%-kal a CO₂ kibocsátást a hagyományos módszerrel összevetve.

Abstract

Investigation of the storability of polyvinylidene-difluoride based membranes

The aim of the dissertation was to measure the fiber moisture content and permeability of polyvinylidene-difluoride based (PVDF) membranes and then to evaluate the obtained results by statistical methods. Following the studies, economic calculations and ecological studies were performed to examine the financial implication and ecological impacts of conventional membrane storage and in-situ membrane inspection.

Studies have shown for the first time that the moisture content of naturally drying, glycerin-impregnated membranes moves together with the external air's humidity and does not reach a critical point where fiber's moisture loss would become irreversible. Even under extreme conditions caused by artificial drying, no condition is created that would cause a significant decrease in filtration performance. In the case of non-impregnated fibers, permeability degradation occurred due to extreme environmental conditions and as a result of the research it became possible to determine the range that separates reversible and irreversible drying (3.46-3.7 m/m%). The new storage extension procedure based on in-situ sampling can reduce costs by 98.78% and CO₂ emissions by 99.72% compared to the conventional method.

Zusammenfassung

Die Prüfung der Lagerung der Polyvinyliden-Difluorid basierte Membranen

Das Ziel der Dissertation war die Messung den Faserfeuchtigkeitsgehalt und die Durchlässigkeit des Polyvinyliden-Difluorid (PVDF) basierte Membranen, und anschließend die Auswertung die erhaltenen Ergebnisse mit statistischen Methoden. Nach der Erforschung geschah die Wirtschaftlichkeitsberechnungen für die Überprüfung der finanziellen Auswirkungen der traditionellen Membran-Speicherung und des in-Situ-Membran-tests, der Prüfung, sowie die spezifischen Methoden der ökologischen Wirkungen Analyse

Die Prüfungsverfahren zeigten erstmals, dass der Feuchtigkeitsgehalt auf natürliche Weise trocknende und vor Glycerin-imprägnierte Membran-Fasern bewegen mitsamt dem Feuchtigkeitsgehalt der Umwelt und nicht erreicht an einen kritischen Punkt, wo die Faserfeuchtigkeitverlust unumkehrbar geworden. Auch nicht unter simulierte Trocknung induziert extremen Umständen erzeugen einen Zustand, in dem die Filterleistung der erhaltenen Membranen verringern würde. Im Falle ohne Imprägnierungsfaser die Durchlässigkeit Degradation aufgetreten ist als Ergebnis der extremen Umgebungsbedingungen und das Ergebnis dieser Forschung ist, man kann spezifizieren die Zone, die trennt das die reversible und irreversible Trocknung (3,46-3,7 m/m%). Der Prozess in dieser Dissertation, der ist auf der Grundlage in-situ-Musterziehung und differenziert Speichererweiterung kann gesenkt die Kosten mit 98,78% und reduzieren die CO₂-Emissionen mit 99,72% im Vergleich zu der traditionellen Methode.

1. Bevezetés és célkitűzések

A membrános víztisztítási technológia alkalmazása a múlt század 40-es éveitől népszerű és napjainkban is töretlenül tart (Pendergast és Hoek, 2011). Felhasználási területe rendkívül széles, elsősorban kommunális szennyvíztisztítókra, ivóvíztelepekre, tenger sótlanító telepekre és ipari víz előállítására terjed ki, de laborokban, háztartásokban is használják helyi víztisztításra. A membrános víztisztítási technológia kulcsa a membrán, mely meghatározza a felhasználási területet, közvetlen hatással van a szűrési folyamat kapacitására és hatékonyságára. Napjainkban szinte kivétel nélkül valamennyi ipari mértékű felhasználási formában szerves polimer alapú membránokat használnak, melyek közül kiemelkedő jelentőségű a PVDF, azaz polivinilidén-difluorid. Az elmúlt évtizedekben az anyagnak a kutatók és a gyártók is különös figyelmet szenteltek (Liu et al., 2011). A PVDF alapú membránok fő problémája az eltömődés, illetve a kiszáradás (Szabó és Anda, 2017). Kutatásaim során e kettő közül az utóbbin volt a hangsúly.

A kiszáradás megakadályozására a jelenlegi ipari gyakorlat az, hogy kiszállítás előtt glicerin-víz 50-50 m/m%-os oldatával impregnálják a membránokat. Ennek a tartósításnak a gyártók által vélt hatásideje 12 hónap, de erre vonatkozóan a szakirodalomban nem találtam adatokat. A gyakorlat szerint az 1 évnél régebben tárolt membránokat visszaszállítják a vevő telephelyére, majd ott újra elvégzik rajtuk az impregnálást (Szabó és Anda, 2017). Differenciálás nem történik, így olyan membránokat is költséges szállításnak és újratartósításnak tehetnek ki, amelyek esetében ez az üzemi működés szempontjából nem lenne indokolt. Ennek pénzügyi vonzatait a vevők, míg a környezetterhelést – a nagymértékű CO₂ kibocsátást – az egész társadalom viseli.

Kutatásaim fő célkitűzése, hogy elfogadjam vagy fejlesszem a jelenlegi membrántárolási és raktározási folyamatokat. A vizsgálat során nemcsak működési szempontból kívánom tanulmányozni az aktuális módszereket, hanem gazdasági és környezetterhelési oldalról is. Ha ez lehetséges, akkor ésszerű alternatív megoldást szeretnék találni a jelenlegi folyamatok kiváltására. Amennyiben létezik ilyen, úgy szeretném leírni a szálnedvesség-tartalom és a szálpermeabilitás kapcsolatát, mert ez alapot adhatna azonnali elemzésekhez a membránok üzemi teljesítményére vonatkozóan. További céljaim között szerepel annak vizsgálata, hogy a

membránok kiszáradása reverzibilis vagy irreverzibilis folyamat-e, illetve a kiszáradás kritikus tartományának meghatározása, ha van ilyen.

A vizsgálatokhoz ultraszűrő PVDF membránokat választottam, mert azok használata széles körben elterjedt, illetve a vizsgálatok helyszínén – a gyártói telephelyen, illetve a felhasználó víztisztító telepeken egyaránt – ezek gyártása és használata dominált.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1 Polivinilidén-difluorid alapú membránok

A membrántechnológia az elmúlt évtizedek során fokozatosan egyre népszerűbb szeparációs technológiává vált. Számos jelentős előnye van a membránok használatának az ipari folyamatok során: a membránszűrés során nincs fázisváltás, nincs szükség vegyi adalékokra, modularitása miatt könnyen méretezhető, energiaigénye viszonylag alacsony (Kang és Cao, 2014). Az előbbieken okán ezt a szűrési módot széles körben alkalmazzák például a vízkezelésben (Elimelech és Phillip, 2011; Pendergast és Hoek, 2011), a gáztisztításban (Zhang et al., 2013), az élelmiszerfeldolgozásban (Charcosset, 2009), a gyógyszeriparban (Zaviska et al., 2013), a környezetvédelemben (Ambashta és Sillanpää, 2012) vagy a hígtrágyakezelésben (Masse et al., 2007).

A membránszeparációs technológiák kulcsa a membrán maga, mely közvetlen hatással van a folyamat hatékonyságára és a gyakorlati alkalmazhatóságra. Jelenleg szinte az összes ipari folyamatban használt membrán szerves anyagokból és/vagy szerves polimerekből készül. Ez utóbbi uralja a jelenleg meglévő membránpiacot (Liu et al., 2011).

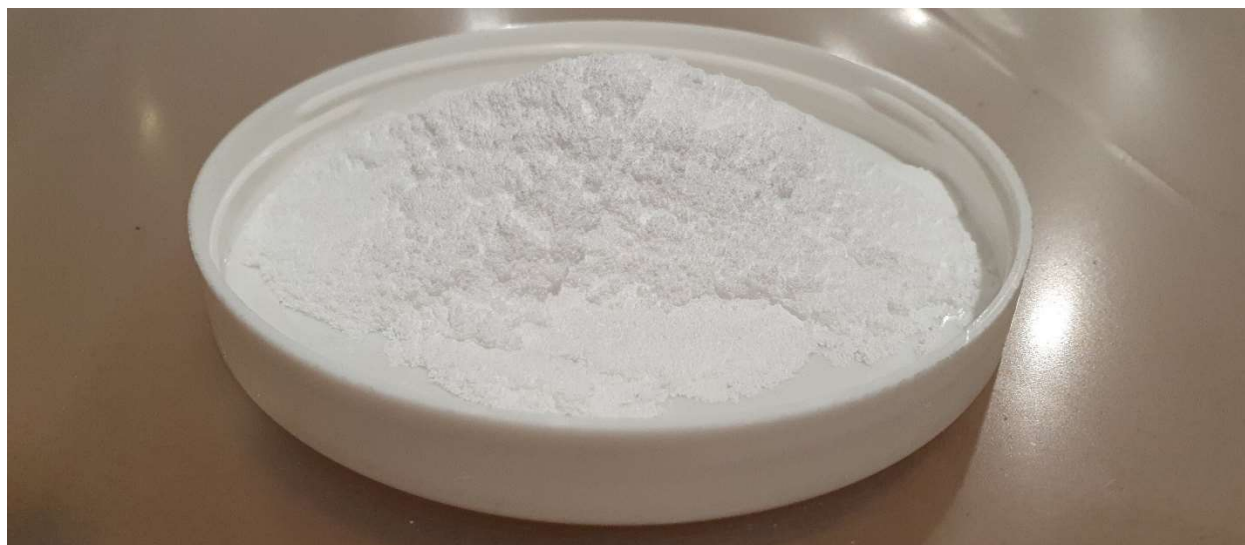
A polivinilidén-difluorid (PVDF) félig kristályos polimer, ami $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-$, azaz 1,1-difluoroetilén monomerekből épül fel polimerizációval (1. ábra), amelyben a C – F, C – H és C – C kötési energiája 453, 414,5 és 347,5 kJ/mol. A fő polimerlánc – C – C – kötését fluor- és hidrogénatomok veszik körül, kiváló kémiai, termikus és mechanikai stabilitást eredményezve. Üvegesedési hőmérséklete (T_g) -39°C , olvadáspontja (T_m) 160°C , bomlási hőmérséklete pedig 316°C felett van (Liu et al., 2011), kereskedelmi forgalomba jellemzően por formájában kerül (2. ábra). A PVDF-et széles körben alkalmazzák tudományos kutatások és ipari folyamatok során egyaránt. Ellenáll a vegyi anyagoknak, öregedésnek, kitűnő a hőstabilitása, illetve remek pórusképző tulajdonságai vannak. Ezen tulajdonságok létfontosságúak a szeparációs membránok gyakorlati alkalmazása során. A PVDF jól feldolgozható tubuláris, lap- és szálmembránok gyártása során is. Oldódik néhány általános oldószerben, mint az N, N-dimetil-acetamid (DMAc), dimetil-formamid (DMF) és az N-metil-pirrolidon (NMP), következésképp a PVDF alapú membránok előállíthatók hagyományos, nem oldószer által indukált fázisváltásztási (NIPS) eljárással (Kang

és Cao, 2014). A termikusan indukált fázisszétválasztást (TIPS) az 1980-as években fejlesztették ki (Liu et al., 2011) és napjainkban gyakran alkalmazott módszerré vált a porózus PVDF membránok gyártásában.



1. ábra Az 1,1-difluoroetilén és a PVDF felépítése (SpecialChem, 2020)

Számos cikk beszámolt a PVDF alapú membránok alkalmazási területéről, ideértve a mikroszűrést (MF), az ultraszűrést (UF), a membrán bioreaktort (MBR), a membrándeztillációt, a gázválasztást, a szennyező anyagok eltávolítását vízből (pl. bór, illékony szerves vegyületek, ammónia), a bioüzemanyagok előállítását, a lítium-ion akkumulátorok gyártását, vagy az ioncserélő eljárásokat. A PVDF membránok alkalmazását két fő probléma korlátozza: a szennyeződés a vízkezelésben és a nedvesítés a membránkontaktorokban. Az eltömődés és a nem megfelelő visszanedvesítés egyaránt csökkenti a membrán hatékonyságát és teljesítményét, ezáltal növeli a működési költségeket, de akár meghibásodásokat is okozhat (Kang és Cao, 2014).



2. ábra PVDF por

2.1.1. PVDF alapú vízkezelő membránok alkalmazása

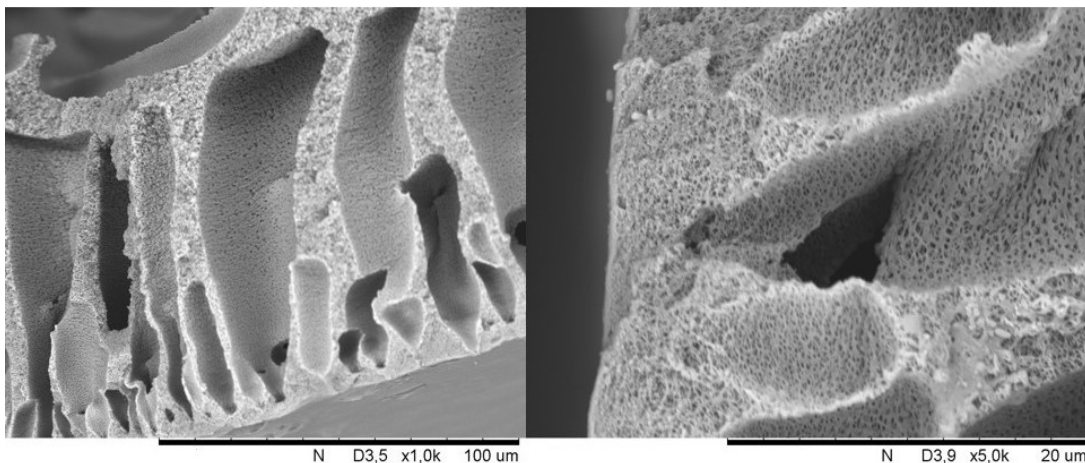
A vízkezelés napjainkban a PVDF alapú membránok egyik fő alkalmazási területe. Sok kutatás foglalkozik a PVDF membránok előállításával, módosításával, jellemzésével, alkalmazásával MF, UF és MBR területen egyaránt (Kang és Cao, 2014).

2.1.1.1 Mikroszűrő membránok

Az MF membránok körülbelül 0,05 μm és 1,0 μm közötti részecskék elválasztására vagy eltávolítására alkalmasak, azaz tipikusan a protozoák és a baktériumok szűrhetők ki a segítségükkel. Szintén hatékonyak szuszpendált szilárd anyagok eltávolítására a víz zavarosságának csökkentése érdekében (Pendergast és Hoek, 2011). MF PVDF szálmembránok alkalmazhatók kommunális szennyvíz előkezelésére fordított ozmózis szűrés (RO) előtt. A tanulmányok azt mutatták, hogy a termikusan indukált fázisszétválasztás (TIPS) módszerével készített membránok az ilyen jellegű felhasználás során kiváló mechanikai szilárdságúak, az így kezelt víz stabilan jó minőségű alacsony turbiditás és kémiai oxigénigény (KOI) mellett, amely tulajdonságok teljes mértékben kielégítik az RO betápvíz minőségi követelményeit. Ezeken felül a membránok használatból következő permeabilitáscsökkenése könnyen visszafordítható volt alacsony koncentrációjú hipoklorid oldattal történő visszamosással (Xiao et al., 2013).

2.1.1.2. Ultraszűrő membránok

Az UF membránok (3. ábra) pórusméret-tartománya jellemzően 0,01 μm és 0,1 μm között van és általában vírusok, emulgeált olajok, kolloidok, fehérjék és más nagymolekulájú anyagok vízből vagy más oldószerekből történő kiszűrésére alkalmazzák őket (Kang és Cao, 2014; Morão et al., 2001).



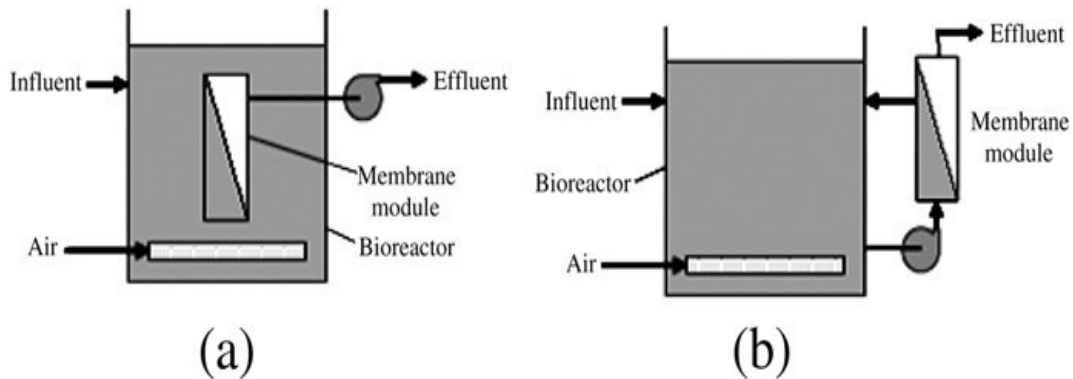
3. ábra PVDF UF membrán elektronmikroszkópos képe 1.000x-es és 5.000x-es nagyításban

A PVDF UF szálmembránok jelenleg jellemzően TIPS módszerrel készülnek. Khayet et al. vizsgálta ezen membránok jellemzőit és gyártását. A kísérletben DMAc-t használtak oldószerként. A PVDF membrán molekulatömeg vágási értékét (MWCO) – azaz azt a méretet, aminél nagyobb molekulát a membrán >90%-ban visszatart – ultraszűrő kísérletekkel tesztelték, mely során különböző molekulatömegű polietilén-glikolt és etilén-oxidokat alkalmaztak (Khayet et al., 2002). Yit et al. nanoszinten módosított $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tartalmú PVDF membránokat készített, melyekkel aztán olaj-víz emulziót választott szét. A kísérletek azt mutatták, hogy a fokozott hidrofíli tulajdonságuknak köszönhetően azonos körülmények között a módosított PVDF alapú membránok jobban ellenálltak az eltömődéssel szemben, mint a módosítatlan változatok (Yi et al., 2011).

2.1.1.3. Membrán bioreaktorok

A membrán bioreaktorok a hagyományos ülepítéssel szennyvízkezelési technológiát kombinálják a membránszűréses módszerrel (Asatekin et al., 2006). A folyamat során használt membránok különbözőek lehetnek annak megfelelően, hogy milyen méretű szennyeződések szeretnének szűrni. Alapvetően MBR-okban UF és MF membránokat alkalmaznak (Mutamim et al., 2012), melyeket elhelyezhetnek a bioreaktor tankban bemejtve, vagy azon kívül is (4. ábra). Badani et al. és Brik et al. kereskedelmi forgalomban kapható PVDF UF membránokat használtak bioreaktorokban textilipari szennyvizek tisztítására. Ez a kombináció az eleveniszapos

rendszerekkel történő összehasonlítás során jobb eredményeket mutatott (Badani et al., 2005; Brik et al., 2006).



4. ábra Membrán bioreaktorok felépítésének sematikus ábrája tankon belüli merített (a) és tankon kívül elhelyezett (b) membránokkal (Mutamim et al., 2012)

Európában 2008. végére 37 MBR telep működött 5.000 m³/nap kapacitásnál nagyobb teljesítménnyel és alig több mint 800 MBR alkalmazás volt használatban (Lesjean et al., 2008; Huisjes et al., 2009). A technológia gyors térnyerését mutatja, hogy 2019-re több mint 5.000.000 m³ szennyvizet kezeltek világszerte MBR módszerrel. A Stockholm szennyvizét kezelő Henriksdal MBR telep kapacitása 864.000 m³/nap lesz, míg másfél évtizeddel korábban a rekorder a Nordkanal MBR telep volt a maga 45.000 m³/nap kapacitásával, ami szintén jól szemlélteti a szignifikáns növekedést a membrán bioreaktorok működésében (Krzeminski et al., 2017).

Mivel a membránárak jelentősen csökkentek az elmúlt 15 évben, az MBR technológia vonzóbb megoldássá vált a közepes méretű telepek számára. Ezalatt az idő alatt jelentős fejlődés történt az MBR rendszerek tervezésében és működtetésében is és ezen folyamatok optimalizálása hozzájárult az MBR üzemek tőke- és működési költségeinek csökkentéséhez (Krzeminski et al., 2017).

2.1.2. PVDF alapú vízkezelő membránok előállítása

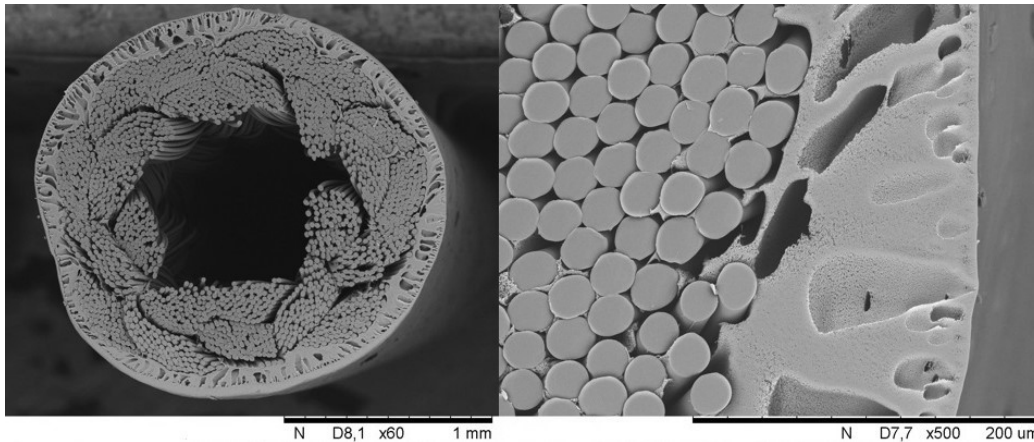
A PVDF membránok tömeggyártása a 1980-as évek elején kezdődött (Uragami et al., 1981; Munari et al., 1983; Shipman, 1985.). Számos módszer ismeretes a PVDF membránok gyártására, amelyek magukban foglalják a fázis inverziót, a szerves részecskék alkalmazását

töltőanyagként vagy adalékanyagként, a szinterezést és a maratását (Munari et al., 1983; Shipman, 1985.; Shirokava et al., 1997; Grasseli és Betz; 2005; Dickey és Mcdaniel, 1975; Georlette és Leva, 1984; Ebert et al., 2004; Bottino et al. 2001). A mai napig a legtöbb kereskedelmi membránt fázis inverziós módszerrel állítják elő, főként az egyszerűség és a gyártási rugalmasság miatt, mely segít fenntartani az alacsony termelési költségeket (Kesting, 1985; Mulder, 1996). Ez a szakasz ismertetőt ad a PVDF membránok előállításáról fázis inverziós módszerrel és rövid leírást tartalmaz a fentiekben említett egyéb gyártási módszerekről is.

2.1.2.1 Fázis inverzió

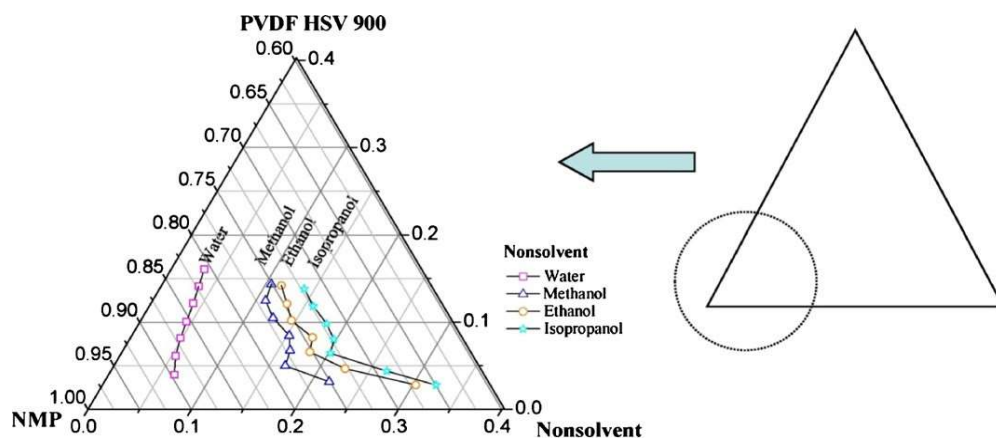
A fázis inverziót olyan szétválasztási folyamatként lehet leírni, ahol az eredetileg homogén polimer oldatot szabályozott módon alakítják át folyékonyból szilárd halmazállapotba (Mulder, 1996). Ez az átalakítás többféle módon valósítható meg, nevezetesen termikusan indukált fázis szétválasztással (TIPS), oldószer szabályozott párologtatásával háromkomponensű rendszerekből, csapadék képzéssel gőzfázisból és merítéses kicsapatással (IP) (Liu, 2011). A polimer membránok – beleértve a PVDF alapú membránokat is – gyártása során a leggyakrabban alkalmazott módszerek a TIPS és az IP (Klein és Smiths, 1972).

Az IP olyan eljárás, amely során öntéssel egy polimer oldatot egy megfelelő hordozóra visznek fel (5. ábra), majd a polimer oldattal bevont hordozót egy nem oldószert tartalmazó koagulációs fürdőbe merítik. Az oldószer polimer oldatban történő cseréje a nem-oldószerezrel – mely a koagulációs fürdőből származik – a fázis elválasztását eredményezi. Az IP az ipari aszimmetrikus membránok fő gyártási technikájának tekinthető a folyamat egyszerűsége miatt. A jelenleg gyártott PVDF membránok nagy részét IP módszerrel állítják elő, mivel ezek a polimerek egyszerű szerves oldószerekben oldódnak (Liu et al., 2011). A merítéses kicsapatással számos kutatás foglalkozik, melyek a különböző előkészítési körülmények membrán morfológiára és a membrán teljesítőképességére gyakorolt hatását vizsgálják, illetve azt, hogy a membrán szerkezet és a képződés folyamata között milyen kapcsolat van (Munari et al., 1983; Shih et al., 1990; Bottino et al., 1991; Tomaszewska, 1996; Wang et al., 1999).



5. ábra Polietilén-tereftalát fonatra mint hordozóra felvitt PVDF membrán elektronmikroszkópos képe 60x-os és 500x-os nagyításban

Sukitpaneent és Chung a PVDF membrán fázisinverziós folyamatának termodinamikáját fázisdiagramok segítségével vizsgálta (Sukitpaneent és Chung, 2009). A 6. ábra a PVDF / NMP / nem-oldószer rendszerek háromfázisú diagramjait mutatja 25°C-on, amelyek felhőpont mérésekkel készültek. A PVDF/NMP/vízrendszer gélesedési határa közelebb van a polimer – oldószer tengelyhez, mint a többi PVDF/NMP/nem oldószer rendszer, azaz csak kis mennyiségű vízre van szükség az oldatrendszer egyensúlyának megzavarásához és a polimer kicsapódásának kiváltásához. Az eredmények azt mutatják, hogy a PVDF/NMP/nem-oldószer rendszerek termodinamikai stabilitása a következő sorrendet követi: víz<metanol<etanol<IPA, azaz a víz erős nem-oldószer, míg az alkohol gyenge nem-oldószer a PVDF/NMP rendszer számára (Liu et al., 2011).



6. ábra Háromfázisú diagram PVDF/NMP/nem-oldószer rendszerben 25°C-on (Sukitpaneent és Chung, 2009)

A fázis inverziós módszerek közül az IP-n kívül a TIPS a másik leggyakrabban használt folyamat. A TIPS módszerrel végzett membránkészítés során homogén oldatot állítanak elő úgy, hogy egy polimert magas forráspontú, alacsony molekulatömegű hígítószerben oldanak magas hőmérsékleten, aztán az oldatot a kívánt alakúra öntik, majd lehűtik, hogy előidézzék a polimer fázisátváltását és megszilárdulását. Ezután a hígítószerrel eltávolítják, hogy mikroporózus membránszerkezetet kapjanak (Liu et al., 2011). A TIPS eljárásban a hígítószer megválasztása döntő jelentőségű a polimer kristályosodási folyamatának és az ennek eredményeként kialakuló membránmorfológiának a szempontjából. Ez befolyásolja a membrán tulajdonságait, mint például a pórus méretét, szilárdságát, áteresztőképességét. Ez az oka annak, hogy óriási figyelmet szenteltek az oldószernek a membránok tulajdonságaira és morfológiájára gyakorolt hatásaira TIPS módszerrel készült termékek esetén (Gu et al., 2006; Su et al., 2007; Yang et al., 2008; Cui et al., 2008).

2.1.2.2 Szervetlen részecskék felhasználása

Az utóbbi években vonzó alternatívává vált szervetlen komponensek hozzáadása a polimerekhez a membrángyártás során (Bottoni et al., 2001; Cao et al., 2006; Yan et al., 2005; Bottino et al., 2002). A kutatási munkák nagy része kompozit vagy szerves-szervetlen hibrid membránok előállítására összpontosított. A szervetlen részecskék beépítésével az volt a cél, hogy a membrán különböző tulajdonságait előnyösen módosítsák. Diszpergált szervetlen részecskék jelenléte a mátrixban javíthatja a tömegáramlást a pervaporáció során (Ji és Sikdar, 1996), fokozhatja a szelektivitást a gázválasztás során (Pandey és Chauhan, 2001), javíthatja a membránok hidrofilitását és eltömődéssel szembeni ellenállóképességét (Cao et al., 2006; Li et al., 2009), de mechanikai ellenállóképességét is (Ebert et al., 2004).

A leggyakrabban hozzáadott szervetlen anyagok közé tartozik a TiO_2 (Cao et al., 2006; Li et al., 2009), az Al_2O_3 , (Yan et al., 2005; Yan et al., 2009) melyekkel az eltömődéssel szembeni ellenállóképesség javítható. Előbbi – összehasonlítva a tiszta PVDF membránnal – jelentősen fokozta a membrán mechanikai ellenállását megemelt nyomáson és hőmérsékleten (Ebert et al., 2004). A SiO_2 szintén általánosan elterjedt szervetlen adalékanyag, ami növeli a vegyszerekkel

szembeni ellenállóképességet és javítja a hidrofil tulajdonságokat (Bottino et al., 2001; Yu et al., 2009; Zuo et al. 2009).

2.1.2.3 Szinterezés

A szinterezést széles körben használják a szerves membránok, valamint a szimmetrikus politetrafluoretilén (PTFE) és polipropilén (PP) membránok kereskedelmi előállításában, mivel az így kapott termékek ellenállnak az oldószereknek. Szinterezéssel szerves membránokat, így PVDF alapút is elő lehet állítani. Ennek során PVDF port diszpergálnak metil-izobutil-etonban (MIBK) és a diszperz oldatot cseppekre bontják. A cseppek adott hőmérsékleten történő szinterezésével porózus PVDF szerkezet érhető el (Dickey és Mcdaniel, 1975). Extrudált PVDF membránok esetében porózus vagy tömött membránstruktúra is kapható kémiai habosítószer hozzáadásával (Georlette és Leva, 1984).

2.1.2.4 Sávmaratás (Track etching)

Alkalmanként a sávmaratást is használják PVDF alapú membránok gyártása esetén. Az eljárás során az anyagra merőlegesen, nagyenergiájú részecskékkel – leggyakrabban fémionokkal – sugároznak be polimer filmet vagy fóliát, majd ezt követően savas vagy lúgos fürdőben áztatják azt (Mulder, 1996). A folyamat eredményeként egyenletes eloszlású, hengeres pórusokat lehet kapni. Míg a membrán porozitását főleg a sugárzás időtartama adja meg, addig a pórusméretet a maratási idő hossza és hőmérséklete határozza meg (Liu et al., 2011). Elektronmikroszkóp alatt megfigyelték, hogy finom pórusok képződnek a PVDF filmben, ha azt oxigén közvetlen hasadási termékének tették ki, majd nátrium-hidroxid oldat gőzével maratták (Komaki, 1979). Egy másik kísérlet során néhány száz nanométer pórusátmérőjű PVDF membránt állítottak elő oly módon, hogy a PVDF filmet ón (Sn) nehézion sugárral pásztázták, majd ezt követően permanganátos oxidációnak tették ki (Grasselli és Betz, 2005).

2.2 Anyagátadás a membránon keresztül

A gázok és folyadékok áramlását a mikroporózus membránokon keresztül évek óta vizsgálják (Ruthven, 2009). Az 1960-as években használtak először nagyobb méretben fordított ozmózissal (RO) működő berendezéseket tengervíz sótalanítására. Itt cellulóz-acetát membránt alkalmaztak, mely visszatartotta az oldott sókat, míg a vizet átengedte (Sourirajan, 1970). Ahogy

egyre újabb és újabb anyagok váltak elérhetővé a membrányártás során, úgy fejlődtek az RO eljárások és az ultraszűrés is. A jelenleg használt és bevált technológiák többségében polimer membránokat alkalmaznak, de az elmúlt évtizedekben a rendezett mikropórusos szilícium-dioxidok felfedezésének (Kresge et al., 1992; Taney és Pinnavaia, 1996) és a kristályos zeolitok koherens rétegeinek mesterséges előállítására vonatkozó kutatások (Noack és Caro, 2002) eredményeként a stimulált szerves membránok is sok figyelmet kaptak.

A membrán permeációja a diffúziótól függ, de a diffúziós folyamat jellegét számos tényező befolyásolja, beleértve a rendszer halmazállapotát, a pórus méretét, az áteresztő molekulák méretét és a hajtóerőt.

Az anyagátadás porózus szerkezetű anyagokon és így a membránokon keresztül is alapvetően diffúzióval, konvekcióval, vagy a két mechanizmus együttes fellépésével történik. Amennyiben egy oldott komponens átadását vizsgáljuk a membránrétegen, az anyagtranszport leírása Fick első törvények alkalmazásával lehetséges. Fick első törvénye szerint stacioner esetben a membránrétegen keresztüli anyagátadást az alábbi képlettel lehet meghatározni:

$$J = -D * \frac{\Delta c}{\Delta z} \quad (1)$$

Itt J az anyagáram sűrűség, D a diffúziós állandó és $\frac{\Delta c}{\Delta z}$ az adott komponensre vonatkozó koncentráció gradiens mint hajtóerő, ahol c a koncentrációk különbsége, z a membránréteg vastagsága (Maróti és Laczkó, 2013).

Amennyiben felületi pórusokkal rendelkező UF membránokat vizsgálunk, akkor a Hagen-Poiseuille összefüggés segítségével adhatjuk meg a membránon átadott anyagmennyiséget. Ilyen esetekben a komponens koncentráció különbség helyett a nyomásesés a hajtóerő:

$$J = \frac{\varepsilon}{8} * \frac{r^2}{\mu * \tau} * \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad (2)$$

Itt ΔP a nyomésesés, Δz a membrán vastagsága, ε a felületi porozitás, μ a közeg viszkozitása, τ a pórusok alaktényezője és r a pórusátmérő. Az összefüggésből látszik, hogy az átadási anyagáram sűrűség egyenesen arányos az átlagos pórusátmérő négyzetével (Mulder, 1996).

3. Anyag és módszer

3.1 A kísérlet leírása

A kísérlet során telepi körülmények között tárolt és szabadon száradó, valamint mesterségesen szárított membránok szálnedvességtartalmát és permeabilitását mértük, majd a kapott eredményeket statisztikai módszerekkel értékeltük. Ezeket követően gazdaságossági számításokat végeztünk a hagyományos membrántárolás és az in-situ membránvizsgálat pénzügyi hatásainak vizsgálatára, valamint az egyes módszerek környezetterhelését is értékeltük.

3.2 A vizsgálatba vont membrántípus

A kutatás során TIPS módszerrel készített UF szálmembránokat vizsgáltunk. A szálakat polietilén-tereftalát (PET) fonatra felvitt PVDF alapú membránok alkották. A membránszálak modulokba épültek be, majd a modulokat kazettákban helyezték el (7. ábra).



7. ábra UF szálmembrán, membránmodul és membránkazetta

3.3 A kísérletek időtartama

A valós körülmények között száradó membránokat a felhasználók telephelyén összesen 5 alkalommal vetettük alá mintavételnek. Az első alkalomra a gyártást és kiszállítást követő 2. évben került sor, majd ezt 6-8 havonta követték az újabb mintázások.

A természetesen száradó membránokat – amelyeket a gyártó telephelyén tároltunk - 2017. február 15-től 2018. október 5-ig készítettük elő a mérésekre, azaz a leghosszabban szabad levegőnek kitett membrán 597 napot töltött védőcsomagolás nélkül.

3.4 Helyszíni vizsgálat és szálmintavétel

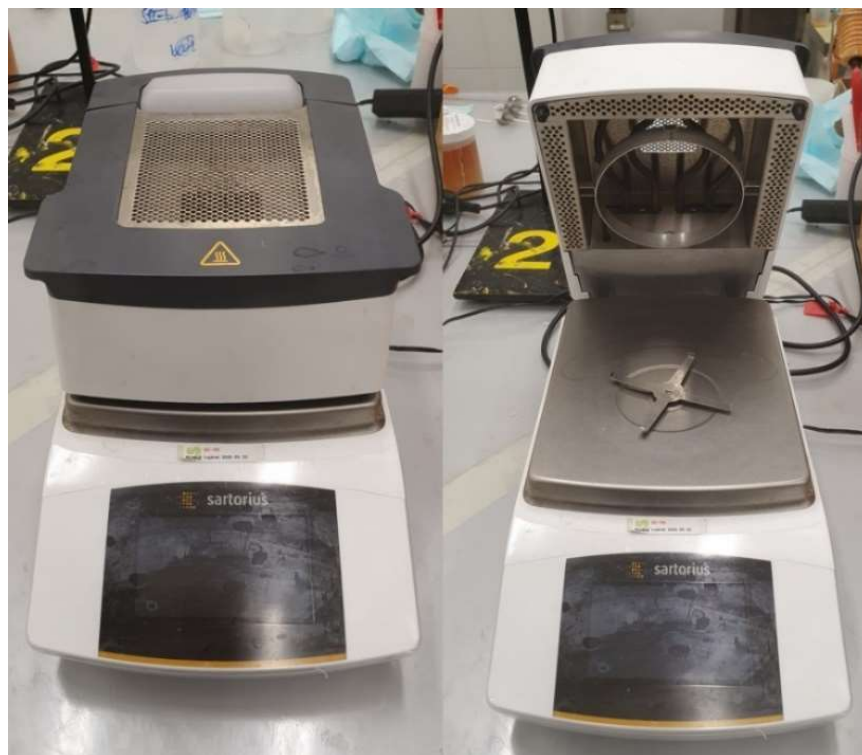
A vizsgálat helyszíni ellenőrzéssel és méréssel indult. A membrángyár 5-35°C közötti tárolási hőmérsékletet ír elő közvetlen napfénytől mentes helyen, így a vizsgálat első lépcsője ezek ellenőrzése volt, amit egy Testo 435-2 típusú berendezéssel, illetve szemrevételezéssel végeztünk. Következő lépésben megbontottuk a gyári csomagolást, szétcsavaroztuk a fa védőládát, kis helyen felvagtuk a párazáró alumínium védőfóliát és egy hőmérsékletet és relatív páratartalmat mérő szondát vezetünk be a Testo 435-2 mérőeszközhöz csatlakoztatva, majd az eredményeket feljegyeztük (8. ábra). Ezt követően egy nagyobb kémlelőnyílást készítettünk, melyen keresztül vizuálisan értékeltük a membránokat penészedésre, illetve bakteriális fertőzésre utaló jelenségeket keresve, valamint vizsgáltuk a fémfelületeken kondenzáció jelenlétét és az esetleges oxidációra utaló nyomokat. A szemrevételezést mintavétel követte, amely kazettánként kétszer kb. 1000 mm-es szálminta kivágását jelentette. A kivágott mintákat légmentesen záródó mintatárolókban helyeztük el a hazaszállításhoz, mivel helyszíni szálnedvességtartalom, illetve szálpermeabilitás mérésre nem volt lehetőség. A mintavételt követően az alumínium fóliát légmentesen visszahegesztettük, majd összecsavaroztuk a faládát is, így visszaállítva az eredetit minél inkább megközelítő állapotot. A mintákat ezt követően hazaszállítottuk, majd laboranalízisnek vetettük alá.



8. ábra A membránkazettákat tartalmazó ládák megbontása, a belső csomagolás felnyitása és a csomagolt kazetta belseje a membránmodulokkal

3.5 Szálnedvességmérés

A szálak víztartalmát Sartorius MA 35 nedvességmérővel (6. ábra) határoztuk meg. A berendezés egy melegítő egységből, egy mérlegből és egy kombinált kijelző és szabályozó egységből áll. A nedvességmeghatározás módszere termogravimetriás elven alapszik, az eszköz felbontása 0,01%. A mérés során első lépésben megmértük a membránszál nedves tömegét, majd a berendezést 110°C-ra hevítettük és a szálát 5 percen keresztül szárítottuk. Ennyi idő alatt már tömegállandóságig szárad a szál, így egy újabb mérést követően megkapható a száraz tömeg és ezáltal a nedvességtartalom egy egyszerű osztással számítható.



9. ábra Sartorius MA35 nedvességmérő készülék

3.6 Szálpermeabilitás mérés

A szálpermeabilitás desztillált vízben, 5 perc időtartam alatt és 5 PSI nyomás mellett került meghatározásra egy egyedi, általunk készített és kalibrált berendezés segítségével (9. ábra). A berendezés nyomás alá helyezhető, alacsony iontartalmú vízzel töltött csövekből áll. A mérés során a szál a gépbe kell helyezni oly módon, hogy a szál egy ismert hosszúságú darabja az egyik cső belsejében helyezkedjen el, vízzel körbevéve. A hossz alapján és a szál átmérőjét ismerve számítható a felület. A membránszál két nyitott vége kilóg a csőből – ez úgy oldható meg, hogy előzőleg beragasztásra kerülnek egy csatlakozófejbe – és a nyomás felépítését követően rajtuk keresztül kifolyik a szálba került folyadék. Ez azért történik, mert a víz a pórusokon keresztül a kisebb nyomású tér, azaz a szál belseje felé áramlik a csőből. A kifolyó permeátum mérőedényben felfogható és mennyisége mérhető.



10. ábra A mérésre előkészített membránminta, a permeabilitást mérő berendezés és a szálvégeken kicsepegő permeátumot felfogó mérőpohár

A szálp permeabilitás mértékét a következő képletekkel számítottuk:

$$J = \frac{\delta V}{A \cdot \delta t} \quad (3)$$

Itt J a fluxus a membrán A felületén keresztül, δV a permeátum mennyisége és δt a folyadék áramlási ideje.

$$\Phi = \frac{\frac{J}{\delta P}}{\frac{\mu_1}{\mu_0}} \quad (4)$$

Itt Φ a szálp permeabilitás, J a fluxus δP nyomás mellett, μ_1 a víz viszkozitása a mért hőmérsékleten és μ_0 a víz viszkozitása 20°C-on.

3.7 Szárítás

A kísérletek során a minták szárítását egy állítható hőmérsékletű VWR VENTI-Line típusú szárítóberendezésben végeztük 60°C-on. A szárítás ideje annak függvényében változott, hogy mennyire alacsony nedvességtartalmú szálak preparálása volt a cél.



11. ábra VWR VENTI-Line típusú szárítóberendezés

3.8 Az adatok feldolgozása

A dolgozat kísérleti részében nagyszámú adatot gyűjtöttünk, rendszereztünk és vetettünk alá statisztikai elemzéseknek annak érdekében, hogy megalapozott következtetéseket tudjunk levonni belőlük.

A kísérleti adatok előzetes vizsgálatát és rendszerezését a Microsoft Excel (Microsoft, 2015) táblázatkezelő programmal végeztük el, amely jó lehetőséget biztosított a különböző okokból származó adatbeviteli hibák gyors kiszűrésére és az adatok megfelelő rendezésére a későbbi vizsgálatokhoz. A részletes statisztikai vizsgálatok elvégzéséhez a Minitab 18.1 statisztikai szoftvert használtunk (Minitab, 2017). A választás azért esett erre, mert széles körben használt és nagy választékát tartalmazza a szükséges statisztikai módszereknek.

A kizáradási, illetve visszanedvesítési kísérletek során szükséges volt adatcsoport átlagok azonosságának vagy különbözőségének megállapítására, erre az ANOVA módszert, annak is az egyutas változatát választottuk, azaz a one-way ANOVA-t. Ez a varianciaanalízis egy módszere, melynek lényege, hogy a csoport átlagok közötti négyzetes hibát hasonlítja a csoportokon belüli

négyzetes hibaösszeggel. Mivel az ezekből képzett variancia hányadosok Fischer eloszlást (F) követnek, lehetőség van a szabadsági fokok és a választott szignifikancia szint (α) ismeretében egy kritikus F érték meghatározására (F_{krit}). Amennyiben az F_{krit} értékhez tartozó $p(x)$ valószínűségi érték kisebb, mint a $p(\alpha)$ érték – amely rendszerint $\alpha=0,05$ – akkor a próbához tartozó úgynevezett null hipotézist elvethetjük és ebben az esetben a statisztikai következtetésünk az, hogy a csoport átlagok között különbség van (Box et al., 1978).

Az ANOVA teszt alkalmazásához a vizsgált adatoknak két feltételt kell teljesíteniük, egyrészt normál eloszlásúaknak kell lenniük, másrészt a vizsgált csoportok varianciáinak azonosaknak kell lenniük. Előbbi a normalitás-, utóbbi a homogenitás-vizsgálattal állapítható meg. A normalitás- vizgálathoz a Kolmogorov–Smirnov próbát és az Anderson–Darling teszteket végeztük el. A Kolmogorov–Smirnov próba lényege, hogy képezi az elméleti – normál – és az aktuális eloszlások különbséget a változó meghatározott értékeinél és meghatározza $D=\max |F_n(x_i) - F(x_i)|$ értéket és ezt egy χ^2 -eloszlásból számított kritikus értékkel hasonlítja össze. A két érték relációja adja a null-hipotézis elfogadását, vagy ellenkező esetben elutasítását, ha $D < D_n(\alpha)$ (Kemény et al., 2002). Az Anderson-Darling teszt hasonló elveken épül fel, de a próbastatisztika képzéséhez eltérő számítási módszert használ. A homogenitás vizgálathoz a Levene-tesztet alkalmaztuk (Reimann és Tóth, 2003).

A dolgozat 4.1.2.1 Kezdeti vizsgálatok című fejezetében a részletes vizsgálatok előtt meg akartuk állapítani, hogy milyen kapcsolat van két kiválasztott változó között, amik ebben az esetben a szálnedvességtartalom és a szálpermeabilitás voltak. Ennek megállapítására korrelációvizsgálatot végeztünk. A Pearson-féle korrelációs koefficiens (ρ) értékkészlete $\rho \leq \text{abs}(1)$ és aktuális értéke megadja azt, hogy milyen mértékű lineáris kapcsolat áll fenn két változó között. Annál szorosabb a lineáris kapcsolat, minél közelebb van a ρ értéke az $\text{abs}(1)$ -hez.

A későbbiek során, a membrán permeabilitás – szálnedvesség összefüggés leírására egy háromváltozós regressziós függvényt találtunk alkalmasnak. A regressziós függvény paramétereinek megtalálását egy iterációs módszerrel, a Gauss-Newton féle algoritmus segítségével végeztük el. Ez egy nemlineáris, legkisebb négyzetek elvén alapuló módszer, amely az iterációs lépések során a négyzetes hibafüggvényt minimalizálja. Előnye az, hogy az iteráció során a Jacobi-mátrixban nem szerepelnek mások, csak elsőrendű parciális deriváltak, ami sok

estben számítástechnikai előnyt jelent (Montgomery, 2019). Mivel nem tárgya a jelen dolgozatnak, a megoldással kapcsolatos matematikai analitikai vizsgálatokat nem végeztünk.

A regressziós függvény zárt alakjának ismeretében megkíséreltük meghatározni a membrán kiszáradás kritikus tartományát, ha van ilyen. Ezt a regressziós függvény szálnedvességtartalom változó szerinti parciális derivált függvényének meghatározásával végeztük. Ahol az így meghatározott parciális derivált értéke magas, az arra utal, hogy kis nedvességtartalom változásra jelentős membrán permeabilitás változás jut, vagyis ez egy kritikus tartomány a membrán kiszáradását illetően.

4. Eredmények és következtetések

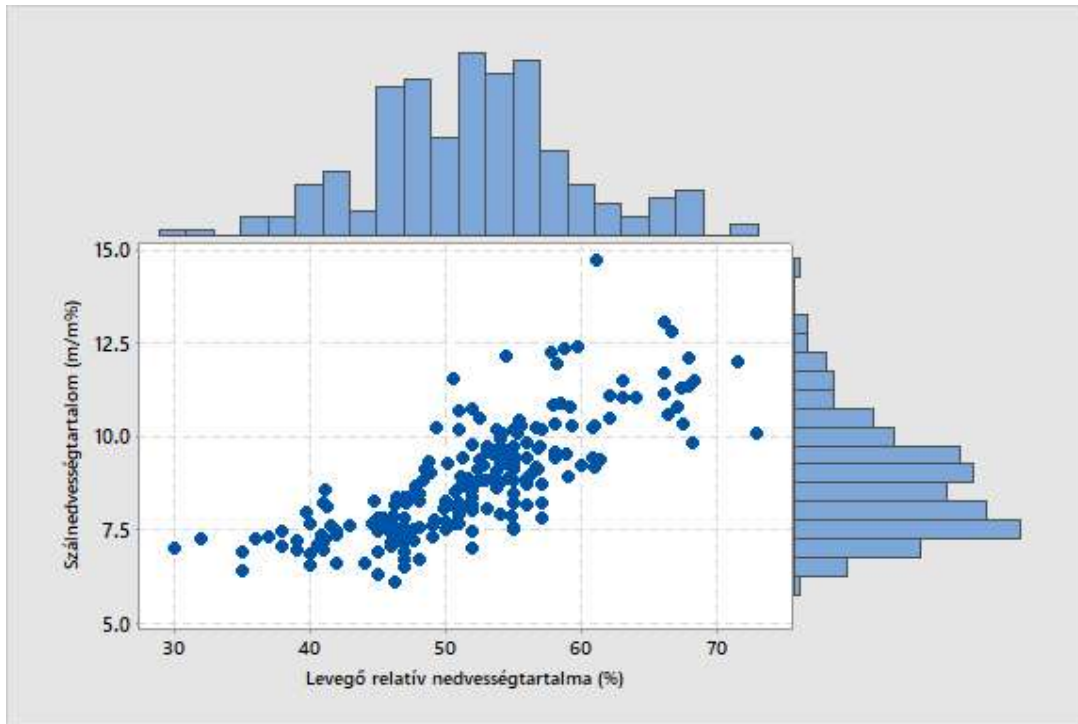
4.1. Membrán nedvességtartalom és permeabilitás vizsgálatok

4.1.1. Szabadon szárított membránszálak vizsgálata

A kísérletezést a természetes száradás folyamatát legjobban megközelítő módon kezdtük el. A modulokat szabadon áramló levegő hatásának tettük ki. A kísérlet 2017. február 15-től 2018. október 5-ig, azaz 597 napon keresztül tartott. A kísérletet glicerin és víz 50-50 m/m%-os oldatával impregnált membránokon végeztük. Tanulmányoztuk, hogy hogyan hat a száradás a gyári előírások betartásával előkészített, ám nem aszerint tárolt modulok szálnedvességtartalmára, illetve, hogy lehetséges-e szélsőségesen hosszú ideig a környezeti hatásoknak kitett membránok esetében a tervezett teljesítményszint – azaz permeabilitás – elérése visszanedvesítést követően.

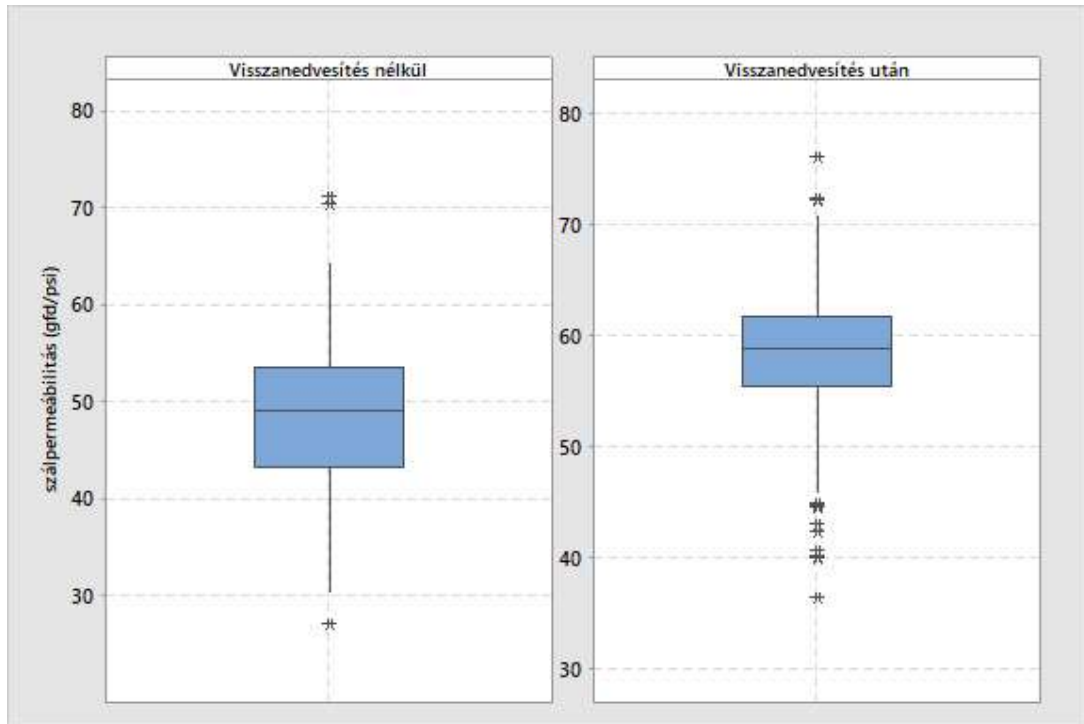
A vizsgálatot a gyártóhely klimatizált csarnokában végeztük, ahol a hőmérséklet a klimatizálás miatt állandóan 24°C körül alakult. A páratartalom szabályozott volt ugyan, de jelentősen befolyásolta a természetes levegő áramlása a közelben elhelyezkedő, szabadba nyíló rakodórampa miatt, illetve folyamatos volt a légmozgás a termelést végző személyzet és a termelési eszközök mozgása és mozgatása okán is.

Első lépésben azt vizsgáltuk 216 membránszál esetében, hogy milyen hatása van a környezeti levegő paramétereinek a membránszálak nedvességtartalmára. A relatív páratartalom minimuma 30,0%, maximuma 72,9%, átlaga pedig 51,8% volt. A léghőmérséklet esetében a minimum 21,7°C, a maximum 26,7°C, míg az átlag 24,4°C volt. Ahogy az várható volt, a levegő relatív páratartalma befolyásolta a száradás mértékét. Az 12. ábrán látható módon a szárazabb környezeti levegő jobban csökkenti a membrán nedvességtartalmát, a levegő hőmérséklete viszont nem mutatott ilyen határozott nedvességtartalom csökkentő hatást.



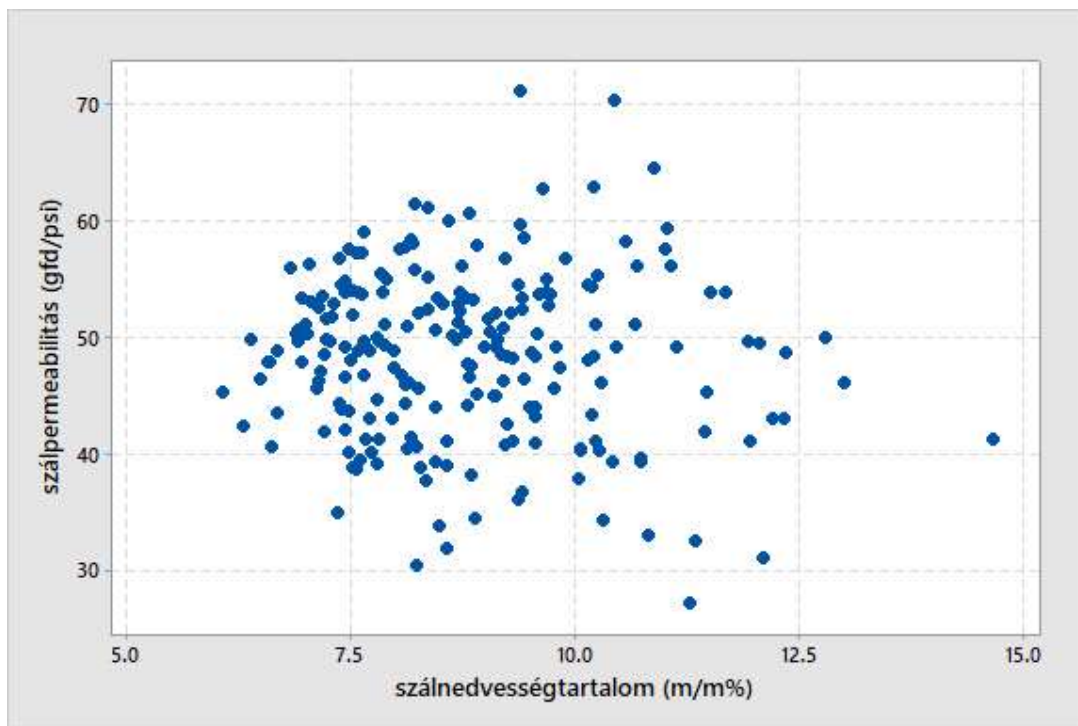
12. ábra A membránszálak nedvességtartalmának változása a levegő relatív páratartalmának függvényében impregnált, majd szabadon szárított modulok esetében

A következő kísérlet a szálak permeabilitásának mérése volt szintén 216 minta esetében. Minden egyes mintavétel során újabb 2 szálát vágunk ki a modulból, majd ezt követően az egyiket azonnali permeabilitásmérésnek vetettük alá, míg a másiknál 48 órás alacsony iontartalmú vízben történő áztatás előzte meg ugyanazt a mérést. A száraz és visszanedvesített membránok permeabilitáskülönbségét a 13. számú ábra mutatja be. Itt egyértelműen látszik, hogy a száradás jelentős permeabilitáscsökkenést okoz, de a pórusokban maradó glicerin jelenléte miatt – annak higroszkópos tulajdonságai miatt – ez a csökkenés reverzibilis. A szál így képes vizet felvenni, melynek hatására az összeszűkülte pórusok újra megnyílnak, hidrodinamikai ellenállásuk csökken és a víz újra szabadabban tud áramlani a membránfalán keresztül.



13. ábra A mintavételt követően azonnal mért szálpermeabilitás értékek összehasonlítása a 48 óra áztatás utáni méréssel

A következő elemzés során azt néztük meg, hogy milyen összefüggés állapítható meg a szálnedvességtartalom és a szálpermeabilitás között (14. ábra). Az adott kísérleti körülmények és a vizsgált mintanagyság mellett nem tudtunk összefüggést találni a két tulajdonság között. Az ok lehet a levegő páratartalmának nagy szórása, de ennek vizsgálata nem volt a dolgozat tárgya, így az ezzel kapcsolatos kutatás a későbbiekre marad.



14. ábra A szálnedvességtartalom és a szálpermeabilitás kapcsolata természetes száradás esetén

4.1.2. Mesterségesen szárított membránszálak vizsgálata

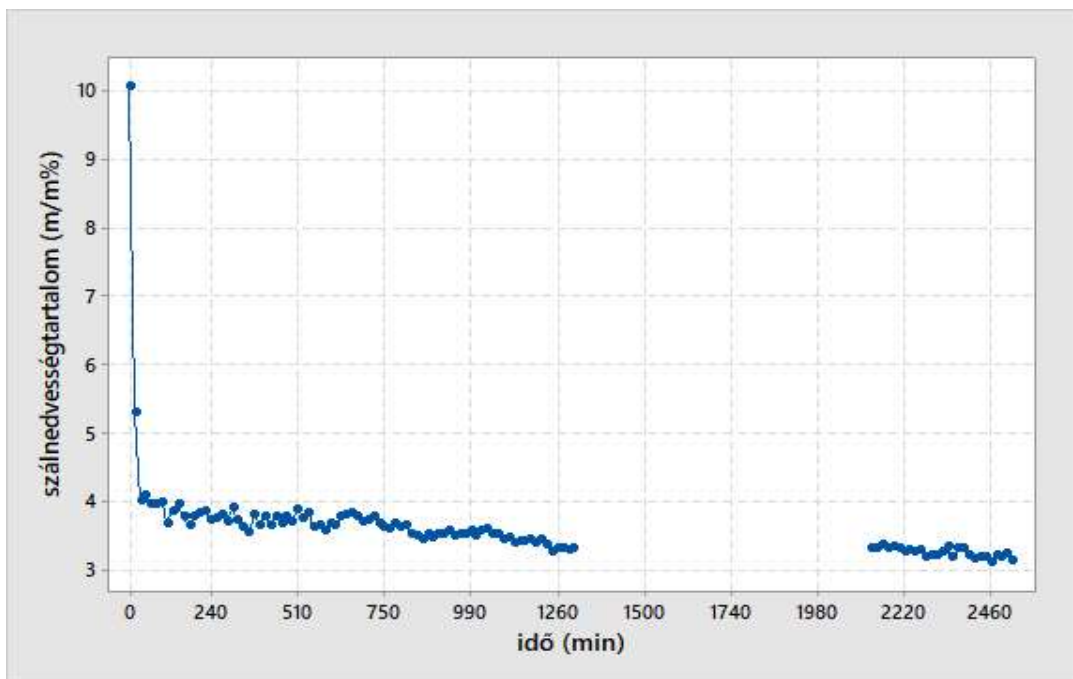
4.1.2.1. Kezdeti vizsgálatok

A természetesen száradó membránok vizsgálata során megállapítottuk azt, hogy a környezeti levegő nedvességtartalma hatással van a szál nedvességtartalmára, így ha az extrémítások felé szeretnénk elmenni, akkor mesterséges szárításra lesz szükség, hiszen szélsőségesen száraz levegő nem alakul ki a gyár mikroklímájában.

Több, párhuzamos kísérletet végeztünk. Ezek során a szárítóberendezés és a 60°C-os szárítási hőmérséklet mindig azonos volt, egyedül a szárítás hossza változott. A preparáció 42 órán keresztül tartott és két fázisból állt. Először a különböző szárítási időket követően a szárítóból szálakat emeltünk ki, majd mértük azok nedvességtartalmát és permeabilitását. A szálnedvességtartalmat 110 mintán mértük, míg a permeabilitást 5*110, azaz 550 szálon. Itt az 5 mérés eredményeit átlagoltuk, majd a további vizsgálatokat az átlagokkal végeztük. A mérések elvégzéséig a szálminta csoportokat egy légtérben tartottuk, így dinamikus egyensúly alakult ki a légtér páratartalma és a szálnedvesség között. Ez volt az oka annak, hogy itt nem mérünk több

mintát az azonos szárítási idejű szálak közül. Ezzel szemben a permeabilitást a pórusméret eloszlás is befolyásolja, így a permeabilitás értéke nem lesz azonos a párhuzamos minták esetében. Emiatt vizsgáltunk több mintát permeabilitásra, így az átlagot és a szórást becsülni tudtuk. A labor munkarendjéből következett az adatsorban lévő nagyobb szárítási időbeli ugrás, mivel nem tudtuk folyamatosan, több napon keresztül személyzetet biztosítani a minták szárítóból történő kiszedéséhez. Ez az oka a következő ábrákon tapasztalható szakadásoknak. A későbbiekben nem láttuk indokoltnak a minták kiegészítését, mert a görbe szakadása előtt és után nem találtunk jelentős különbséget a szálnedvességtartalomban.

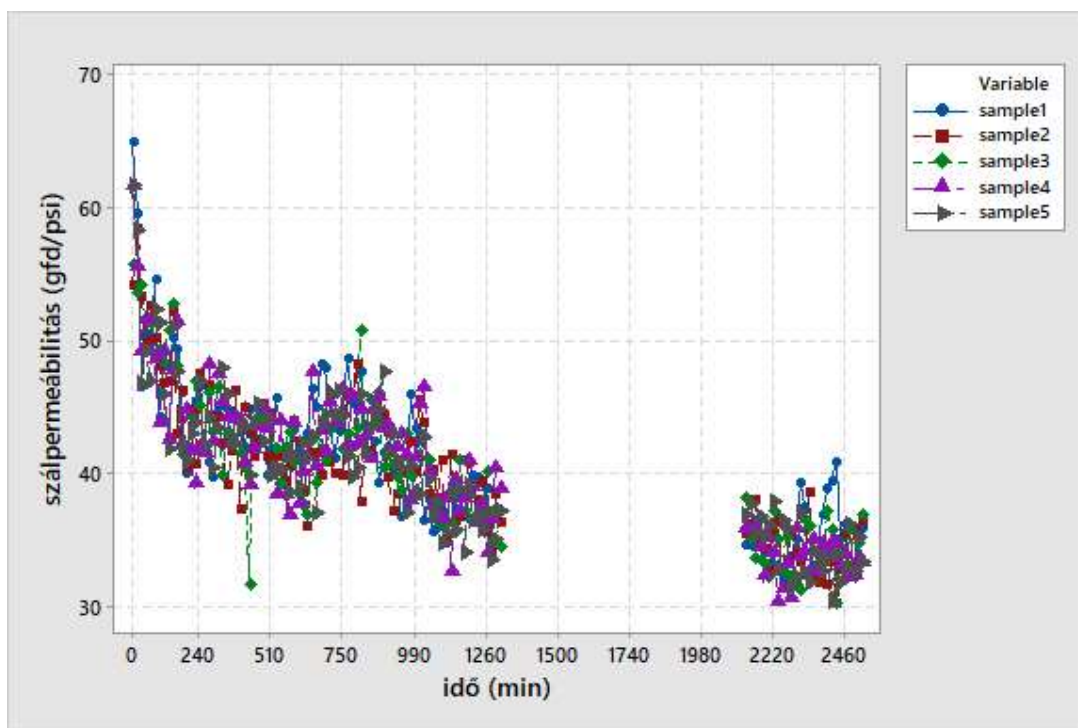
A 15. ábrán látható, hogy a kezdeti időszakban jelentős mértékben esett a szálnedvességtartalom és az indító 10,06% értékről 3,03%-ig csökkent. Mivel itt is 50-50 m/m%-os víz-glicerín oldattal tartósított membránokat vizsgáltunk, ezért a 3,03%-os legalacsonyabb értéket azzal magyarázzuk, hogy a glicerín oldatok forráspontja magasabb a tiszta vízénél. 60°C-on a glicerín csak minimális mértékben távozik a membránszálból, a maradék glicerín higroszkópos tulajdonsága miatt dinamikus egyensúly alakul ki a víz elpárolgás és a vízmegkötő tulajdonság miatti kondenzáció között. A 3% körüli maradék víztartalom a tömegállandóságig történő szálnedvességtartalom mérésakor elpárolghat és így mérhetővé válik.



15. ábra A szálnedvesség alakulása a szárítási idő függvényében

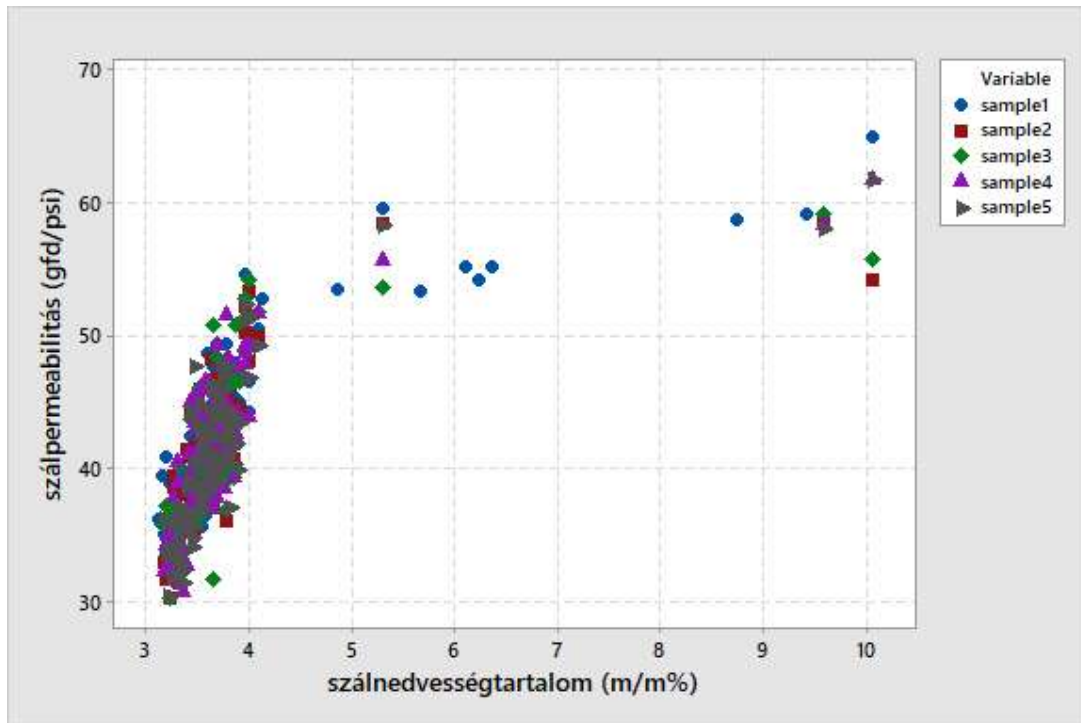
Mivel a szárítás folytatása nem hozott további szálnedvességcsökkenést, ezért úgy ítéltük meg, hogy az adott szárító-beállításokkal nem csökkenthető tovább a nedvességtartalom. Erre azért sem volt szükség, mivel a 4.1.1-es fejezetben látható, hogy természetes körülmények között a szálnedvesség értéke nem ér el ilyen alacsony szintet. Már csak azért sem, mert amennyiben betartják a tárolásra vonatkozó belső szabályozásokat, úgy a tárolási hőmérséklet nem haladhatja meg a 35°C-ot.

A következő lépés során a mintákon permeabilitást mértünk visszanedvesítés nélkül, azaz a szálakat azonnal vizsgáltuk, előzetes alacsony iontartalmú vizes áztatást nem alkalmaztunk. A kezdeti, legmagasabb értékünk 64,4 gfd/psi volt, ami a szárítás végre 30,1 gfd/psi-ig esett vissza (16. ábra). A permeabilitáscsökkenéséből arra következtettünk, hogy a pórusok átmérőcsökkenést szenvedtek a szárítás következtében, amik a mérést megelőző visszaáztatás hiányában nem regenerálódtak a mérés befejezéséig.



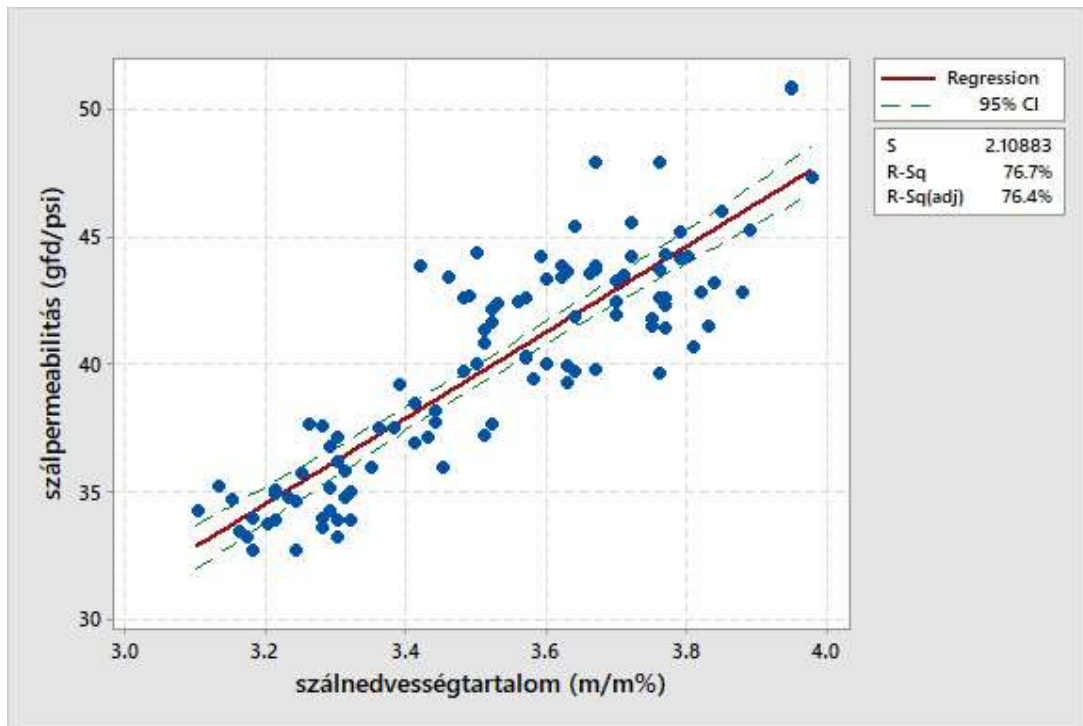
16. ábra A szálpermeabilitás alakulása a szárítási idő függvényében

A permeabilitás és a nedvességtartalom közötti kapcsolatot vizsgálva azt állapítottuk meg, hogy erős-közepes lineáris kapcsolat van, melyet a számított korrelációs együttható 0,6675-ös értéke igazolt. A 17. ábrán látható, hogy két jól elkülönülő tartományt különböztethetünk meg a két változó kapcsolata alapján: az egyik nagyjából 4% nedvességtartalom alatt, míg a másik e fölött található.

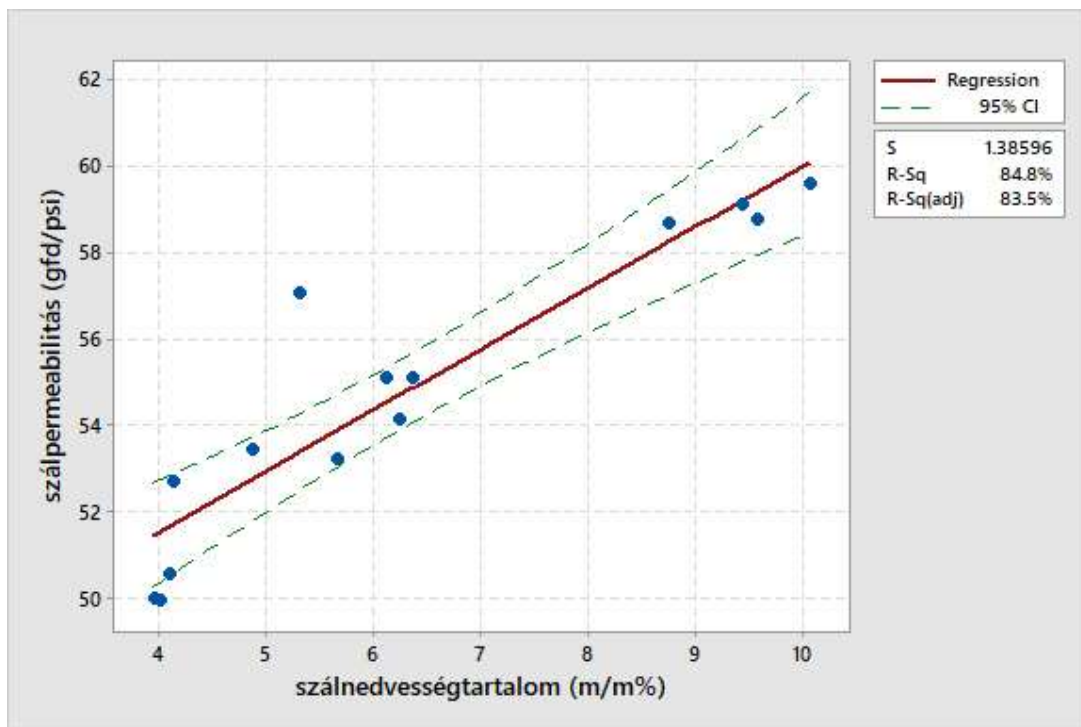


17. ábra A szálpermeabilitás és a szálnedvességtartalom kapcsolata a teljes mérési tartományban

A két tartományba eső kísérleti pontokra illesztett regressziós egyenesek meredeksége arányos az egységnyi nedvességtartalom változásra jutó permeabilitás változással, ami a 4% alatti tartományban 18,86 gfd/psi (18. ábra), míg a 4% feletti tartományban 1,41 gfd/psi (19. ábra). Ez arra enged következtetni, hogy van egy kritikus szálnedvességtartalom, ami alatt a membrán átteresztőképessége drasztikusan csökkenni kezd és ennek a pontnak a pontosabb meghatározása szükséges. A kezdeti vizsgálatok után egyértelművé vált, hogy az alkalmazott mintanagyság nem lesz elegendő a száradás folyamatának, illetve a nedvességtartalom és a permeabilitás kapcsolatának leírásához, ezért a kísérleteket növelt mintanagysággal folytattuk.



18. ábra A szálpermeabilitás és a szálnedvességtartalom kapcsolata a 4% nedvességtartalom alatti tartományban

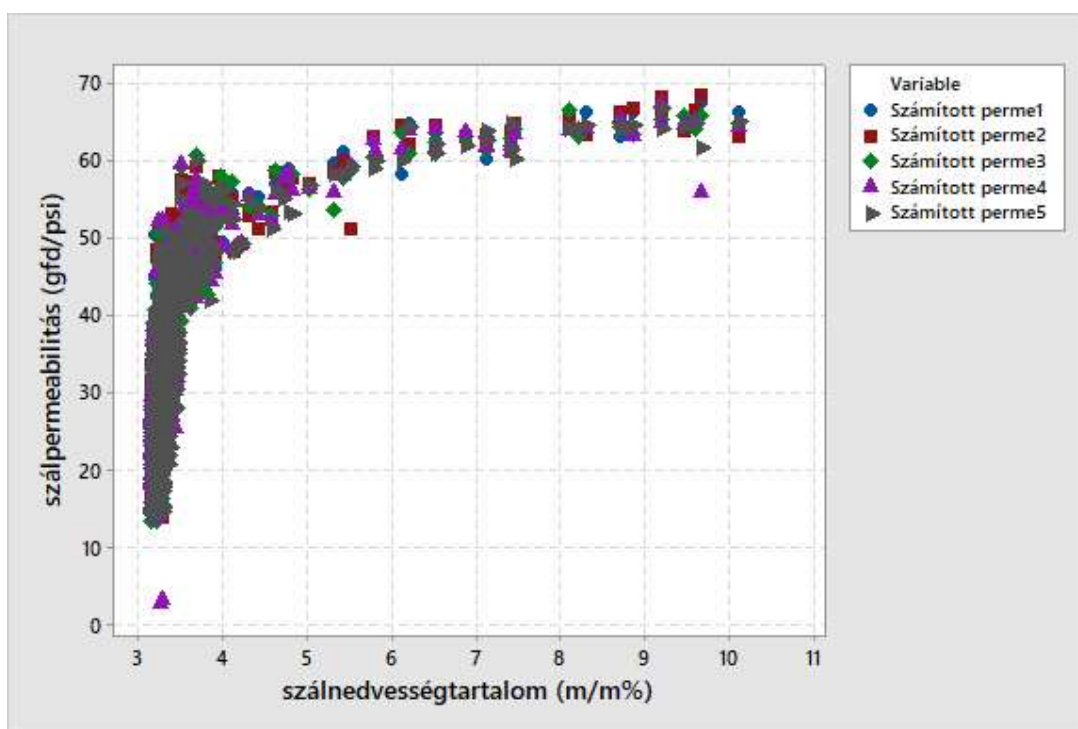


19. ábra A szálpermeabilitás és a szálnedvességtartalom kapcsolata a 4% nedvességtartalom feletti tartományban

4.1.2.2. A szálnedvességtartalom és a szálpermeabilitás kapcsolatának vizsgálata

Az előzetes vizsgálatok során kapott eredményeket további kísérletekkel verifikáltuk. A szárítás körülményei változatlanok voltak, a mintaszámot viszont növeltük. A nedvességtartalmat 678 szálon mértük, míg a permeabilitást a korábbi mérésekhez hasonlóan több szálon vizsgáltuk. Ezúttal $5 \cdot 678 = 3305$ esetben, majd az ötös csoportok, azaz az egy szárítási időhöz tartozó csoportok átlagát vettük.

A nedvességtartalom és a permeabilitás kapcsolatát ábrázolva ezúttal is a korábban kapott eredményekhez hasonló mintázat alakult ki (20. ábra).



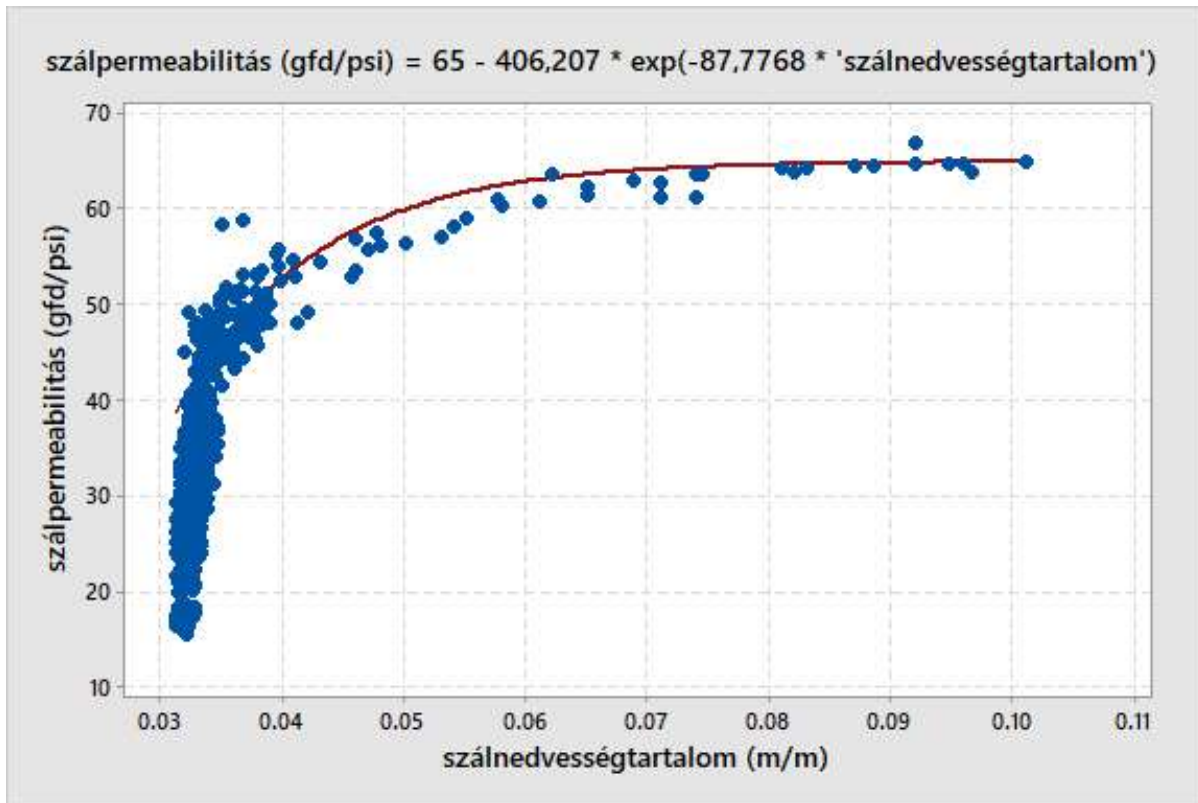
20. ábra A szálpermeabilitás és a szálnedvességtartalom kapcsolata a teljes mérési tartományban

Az emelt mintanagyság következtében a 4% feletti nedvességtartományba eső pontok nagyobb száma lehetővé tette, hogy keressünk egy közelítő, leíró függvényt. A legalkalmasabbnak erre a következő látszott:

$$\varphi_i = \varphi_{max} - a_1 * e^{-a_2 * x} \quad (5)$$

ahol φ_i a mért membrán permeabilitás érték, φ_{max} a frissen gyártott membránok maximális permeabilitás értéke a gyártói adatbázis alapján, a_1 és a_2 értékek a regressziós függvény paraméterei, melyeket a Gauss-Newton iterációs módszer segítségével határoztunk meg, az x pedig a mért membrán szálminta nedvességtartalma. A φ_{max} értékét konstansként meghatározva – esetünkben ez 65 gfd/psi volt – és ezt azonosítva a membránszál tapasztalati maximális értékével, a háromváltozós nemlineáris függvény változóinak számát kettőre redukáltuk. A maximális érték meghatározása úgy történt, hogy vettük a historikus adatok felső 5%-át és ezt átlagoltuk, majd egészre kerekítettük. A változók értékeinek meghatározása során vizsgáltuk az iteráció stabilitását és a konvergenciát. Az elfogadás kritériuma mindig a lehetséges függvényalakok közül a számolt átlagos négyzetes hiba (SSE) minimuma volt.

Az iteráció kiindulási értékeit úgy határoztuk meg, hogy képeztük a $\varphi_{max}-\varphi_i$ különbségek természetes alapú logaritmusát és ezeket ábráztuk a hozzájuk tartozó nedvességtartalom értékek, azaz x függvényében. A pontokra egy negatív iránytangensű egyenest illesztettünk a legkisebb négyzetek módszerével. A kapott tengelymetszetből és iránytangensből a keresett paraméterek meghatározhatóak voltak. A kapott kiindulási értékek körül egy alkalmas tartományt határoztunk meg és elvégeztük az iterációt. A kapott függvények közül azt választottuk a legjobbnak, amelynél a regresszió összegzett négyzetes hibája a legkisebbnek adódott. Ez a függvény a 21. ábrán látható.



21. ábra A szálpermeabilitás és a szálnedvességtartalom kapcsolatát leíró függvény

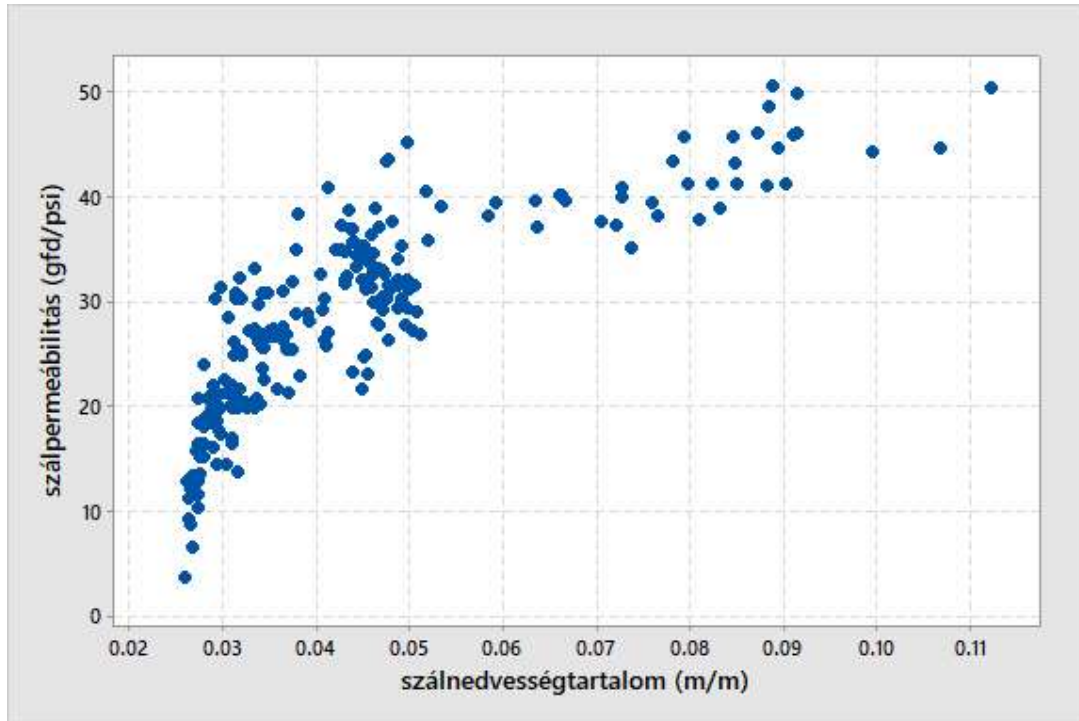
A függvény meghatározásának jelentősége az, hogy ennek segítségével lehetőség nyílik helyszíni vizsgálatok elvégzésére is, melyek során a nedvességtartalomból következtethetünk a membránszálak permeabilitására.

4.1.2.3. Membrán visszanedvesítési vizsgálatok

Szükségesnek láttuk egy olyan kísérletsorozat elvégzését, amely során azt vizsgáltuk, hogy a különböző nedvességtartalmú membránok milyen mértékben képesek visszanedvesedni. A kapott adatokból következtethettünk arra, hogy a száradás reverzibilis-e, illetve hogy a visszanedvesítési idő függvényében hogyan változik a membránok permeabilitása.

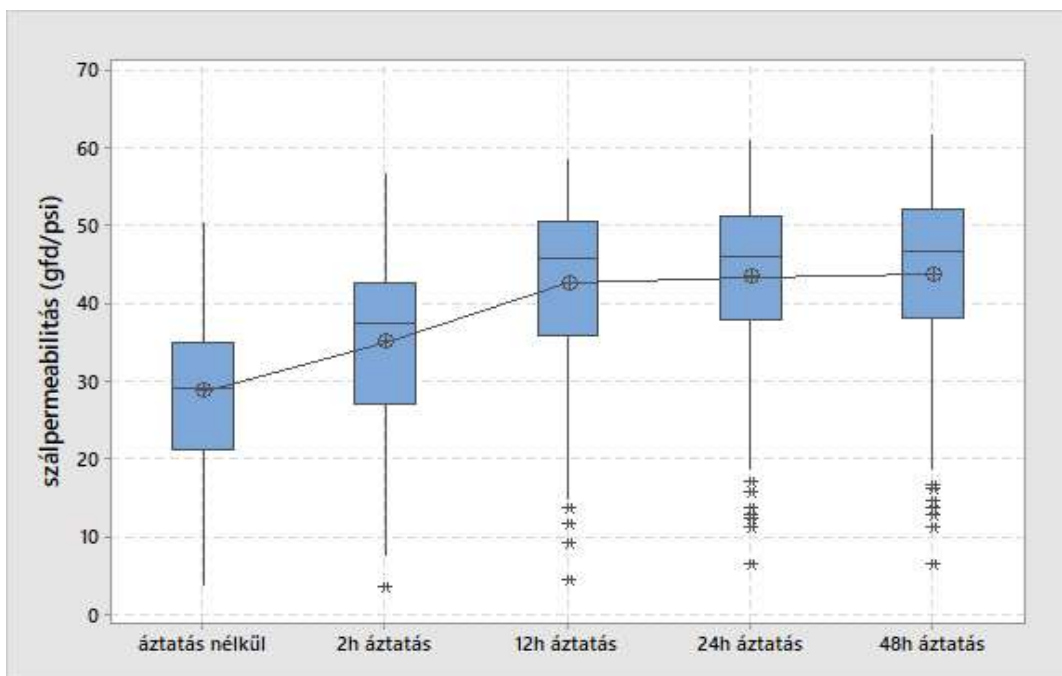
A kísérlet során 220 minta szárítását, szálnedvességmérését, visszanedvesítését és permeabilitásmérését végeztük el. A szárítás a korábbi kísérletek során leírtak szerint történt és a permeabilitás mérésének folyamata sem változott. A szárított, adott nedvességtartalmú mintákat 2, 12, 24, illetve 48 órán keresztül alacsony iontartalmú vízben áztatva nedvesítettük

vissza, majd ezt követően mértük a permeabilitásukat. Kiindulásként mértünk áztatás nélküli szálakat is, melyeket a szárítást követően azonnal permeabilitás ellenőrzésnek vetettünk alá (22. ábra).



22. ábra A szálpermeabilitás és a szálnedvességtartalom kapcsolata visszanedvesítés nélkül

A membránminták különböző visszanedvesítési idő utáni permeabilitás értékeit a 23. ábra mutatja.

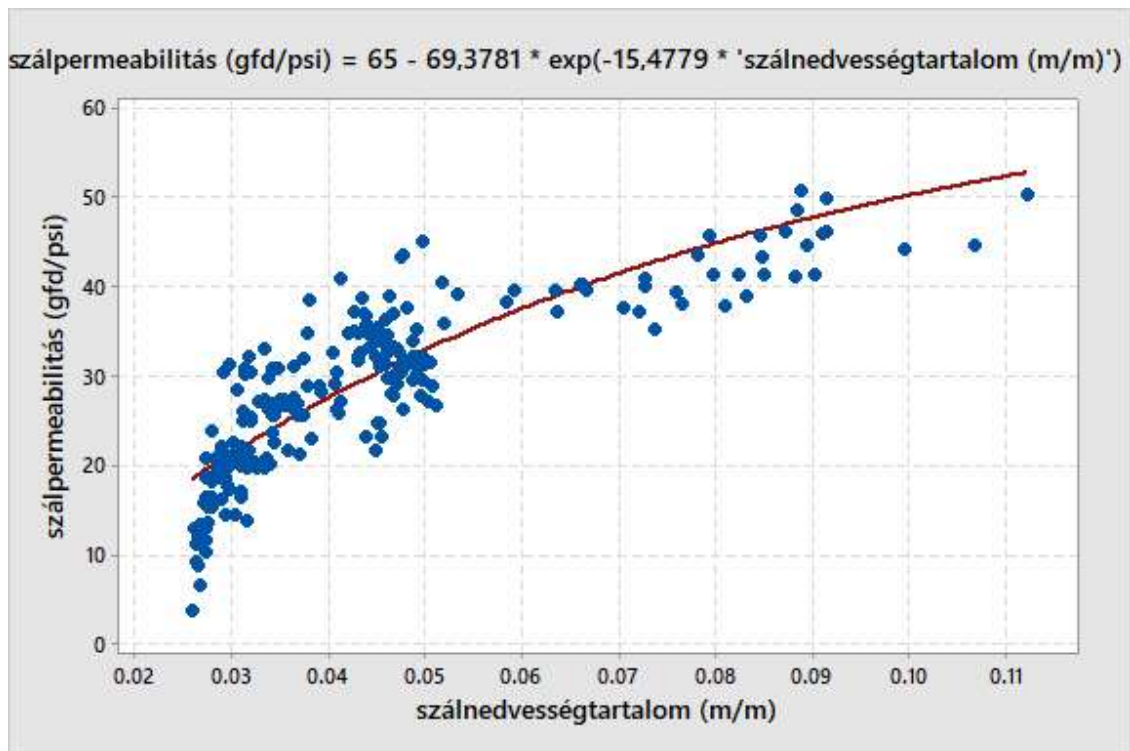


23. ábra Különböző visszanedvesítési idejű membránok permeabilitásainak összehasonlítása

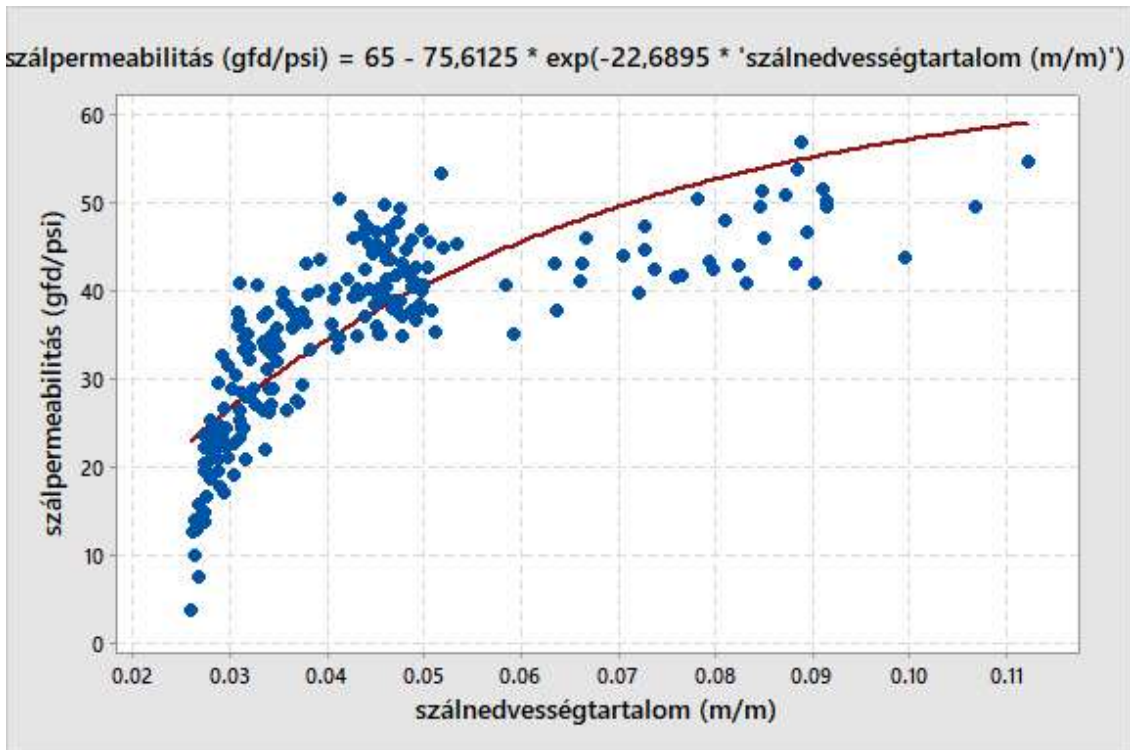
Varianciaanalízist végeztünk annak megállapítására, hogy az adott áztatási időtartamhoz tartozó minták átlagpermeabilitása változik-e a visszanedvesítési idő függvényében? A teszt elvégzése előtt meggyőződünk annak alkalmazhatóságáról. Minden esetben vizsgáltuk a normalitást és mivel ezek normáloszlást mutattak, illetve a szórások azonosnak voltak tekinthetők, a varianciaanalízis elvégzésének nem volt elvi akadálya (1. melléklet). Az előbbieknél okán a varianciaanalízist a teljes populációra érvényesnek tekintjük.

A varianciaanalízis eredményeit figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy az egyes csoportok nem tekinthetők egyformának – hiszen a $p(x)$ érték 0,00 lett, ami alacsonyabb a 95%-os szignifikanciaszinthez tartozó $p=0,05$ értéknél – és így az alternatív hipotézis igaz, azaz az átlagok között különbség van.

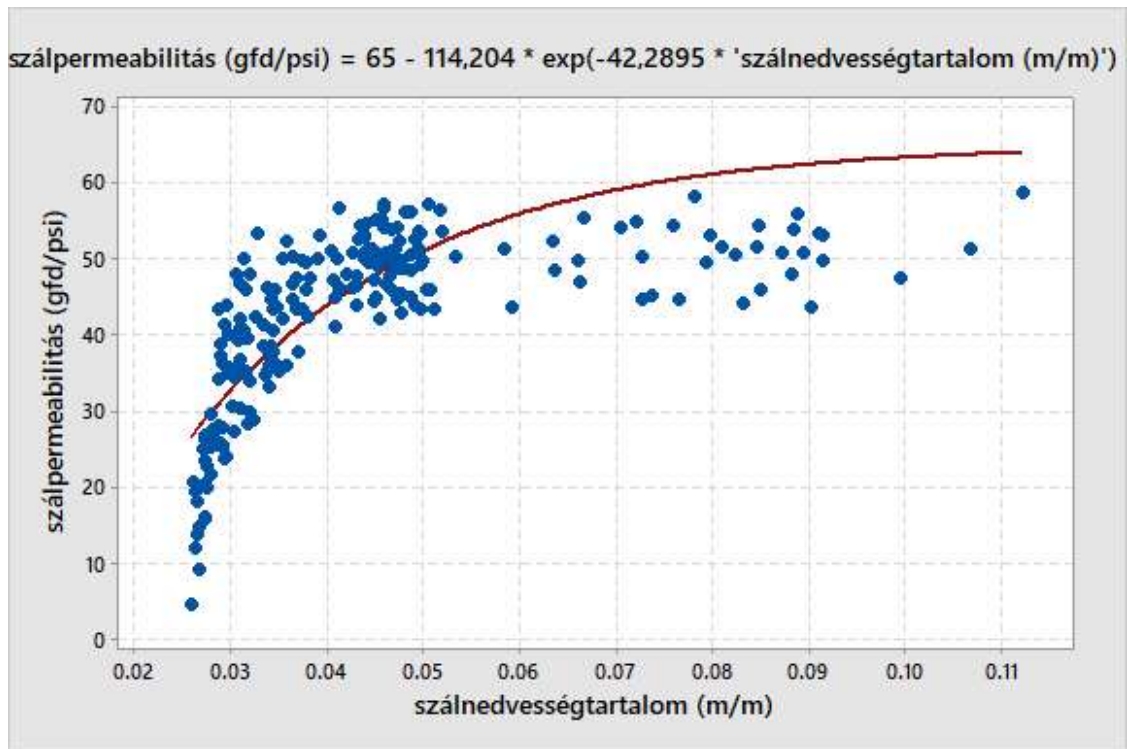
A szálon mért nedvességtartalom–permeabilitás kapcsolatot bemutató pontokra illesztett, korábbiakban ismertetett 3 paraméteres függvények – az egyenletekkel együtt – a következőkben kerülnek bemutatásra. A 24. ábra az áztatás nélküli szálat mutatja be, a 25. ábra 2 óra, a 26. ábra 12 óra, a 27. ábra 24 óra, míg a 28. ábra 48 óra áztatás után ábrázolja a membránokon mért értékeket.



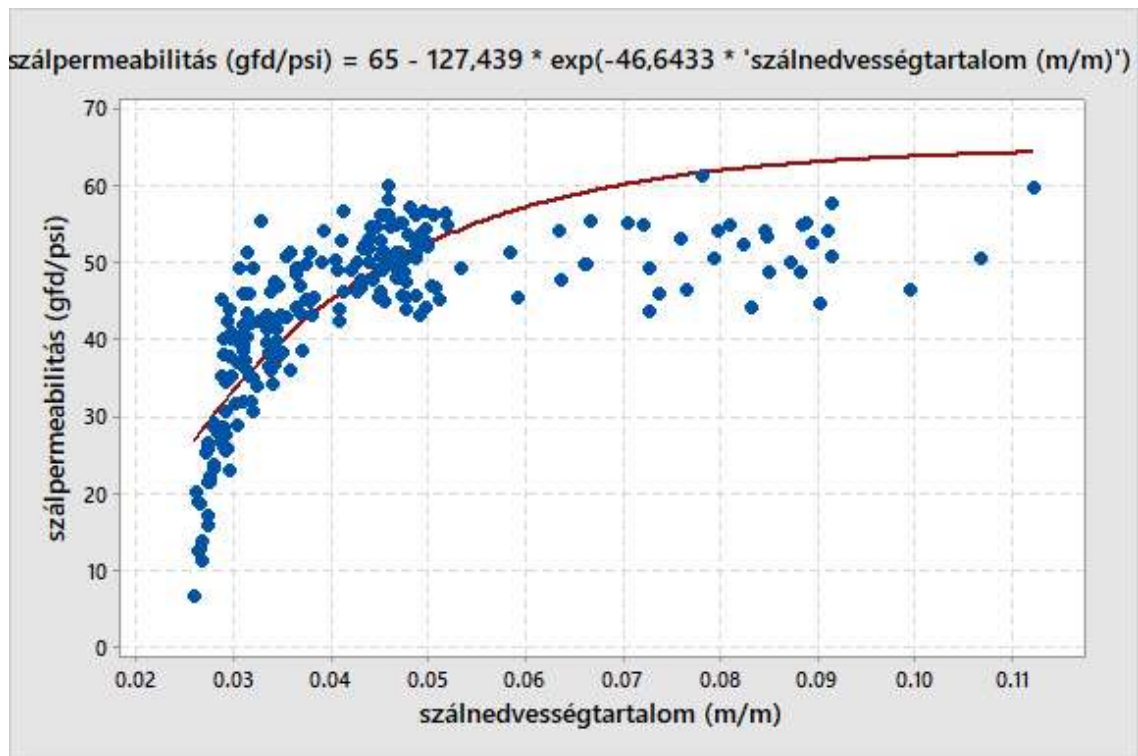
24. ábra Áztatás nélküli membránszálak nedvességtartalmának és permeabilitásának kapcsolata a ráillesztett közelítő függvénnyel



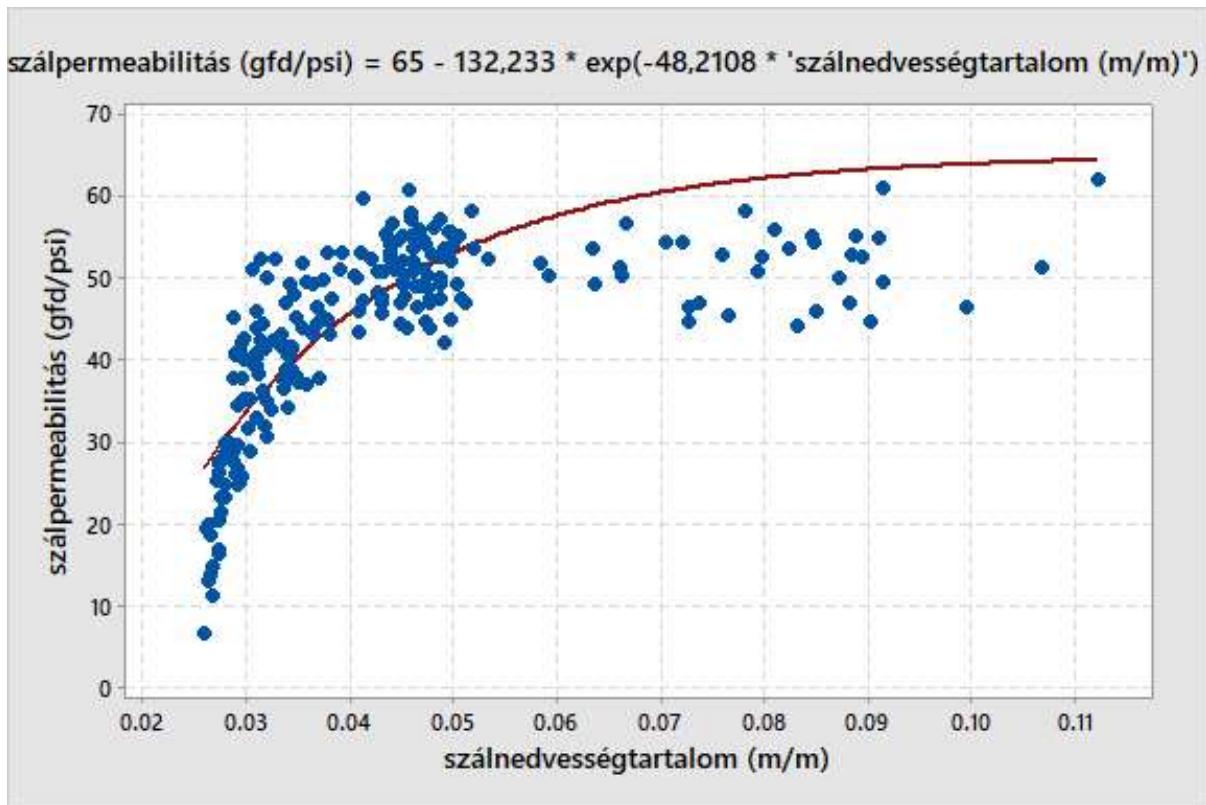
25. ábra 2 óra áztatás követően a membránszálak nedvességtartalmának és permeabilitásának kapcsolata a ráillesztett közelítő függvénnyel



26. ábra 12 óra áztatás követően a membránszálak nedvesség\text{tartalmának és permeabilitásának kapcsolata a ráillesztett közelítő függvénnel



27. ábra 24 óra áztatás követően a membránszálak nedvesség\text{tartalmának és permeabilitásának kapcsolata a ráillesztett közelítő függvénnel



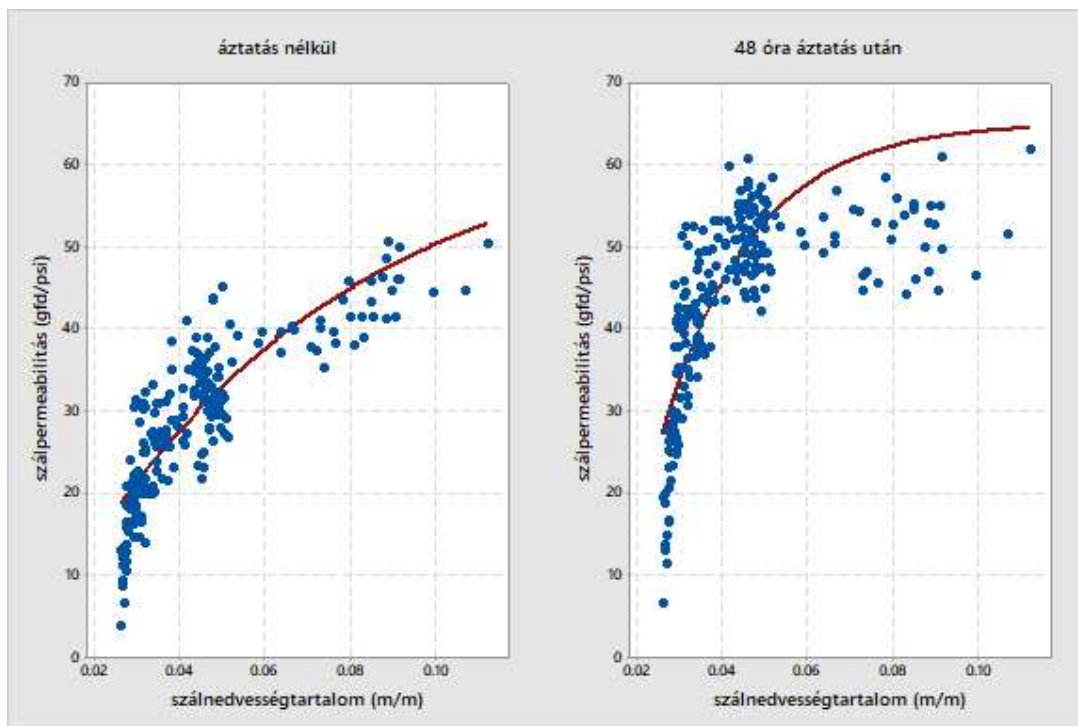
28. ábra 48 óra áztatás követően a membránszálak nedvességtartalmának és permeabilitásának kapcsolata a ráillesztett közelítő függvénnyel

Az ábrákon látható mintázatok megerősítették a varianciaanalízis eredményét, azaz azt, hogy az áztatás nélküli membránokon mért permeabilitás alacsonyabb azokénál, mint ahol a méréseket áztatás előzte meg, továbbá a kísérletsorozattal megerősítettük azt a feltételezést, hogy a glicerín-víz oldattal kezelt membránok kiszáradása reverzibilis, azaz viszanedvesíthetők.

A továbbiakban a kísérlet két szélső csoportját hasonlítottuk össze, azaz az áztatás nélküli mintákat azokkal, melyek 48 órát töltöttek a vizsgálatot megelőzően alacsony iontartalmú vízben. Ennek célja az volt, hogy igazoljuk azt a feltételezésünket, hogy a viszanedvesedés mértéke szerepet játszik a permeabilitás növekedésében, azaz a glicerinnel kezelt modulok permeabilitáscsökkenés mértéke a viszanedvesedés mértékétől függ.

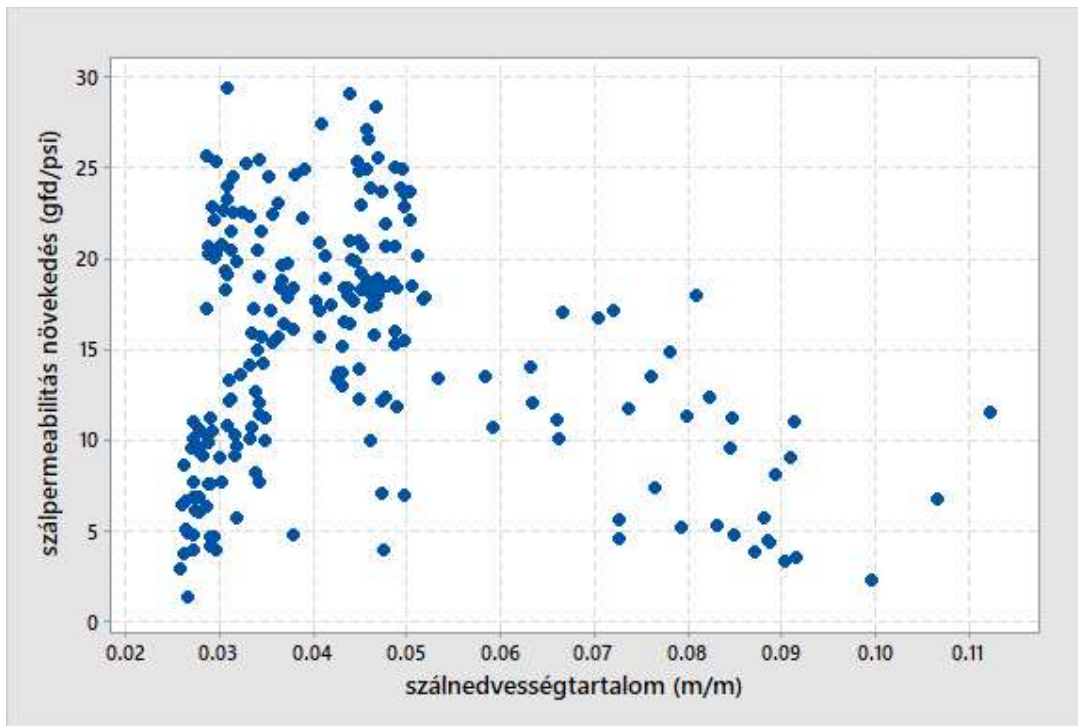
A 29. ábra két grafikonját összevetve jól látszik a különbség a permeabilitásértékek eloszlásában. 48 óra áztatás után a permeabilitás határozottan növekedett az áztatás nélküli értékekhez képest, ami annak tulajdonítható, hogy a membránpórusok a víz hatására

könnyebben átjárhatóvá váltak. Ezt azzal magyarázzuk, hogy a bennük maradó glicerín higroszkóposága okán vizet vesz fel annak ellenére, hogy a hidrofób membrán ezt nehezíti. Glicerín nélkül az átjárhatóság jóval nehezebb, ahogy ez a későbbiekben bemutatásra is kerül.



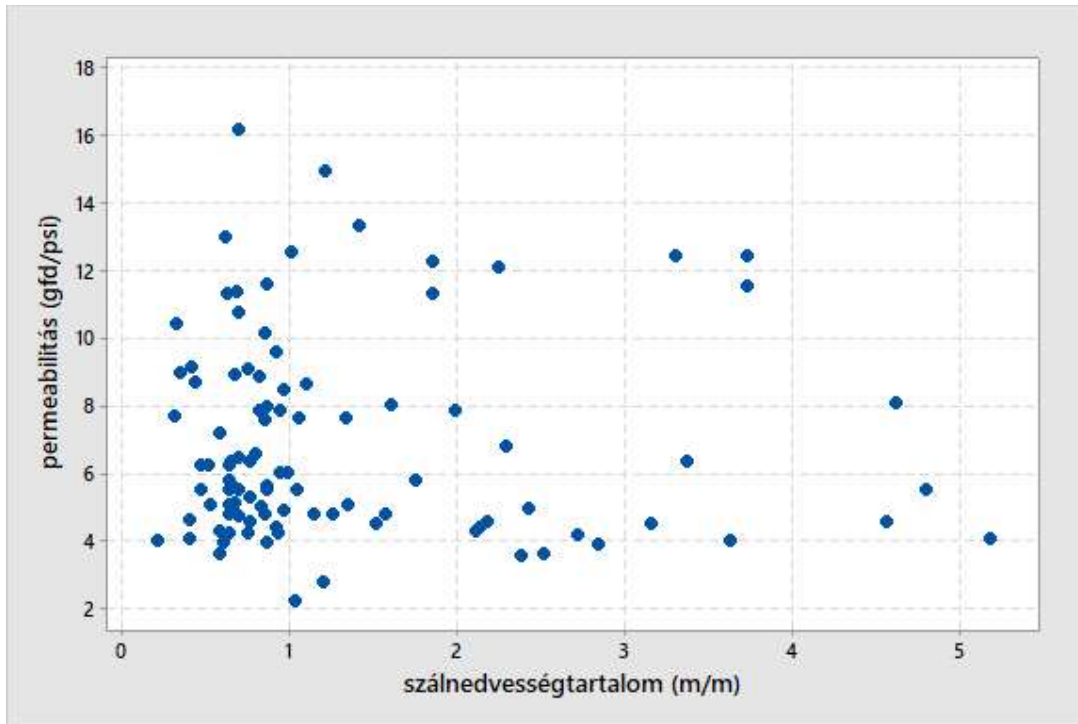
29. ábra Az áztatás nélküli és a 48 órás áztatást követően mért minták permeabilitásainak vizuális összehasonlítása

Még szemléletesebben mutatható a permeabilitás változás a 30. ábrával, ahol a 48 órás áztatás után mért permeabilitás értékekből kivontuk az áztatás nélküli értékeket és a kapott különbségeket, mint permeabilitás növekedést ábrázoltuk a szálnedvességtartalom függvényében. Látható, hogy 48 óra áztatás után a kezdetben kisebb nedvességtartalmú minták permeabilitása növekedett nagyobb mértékben. Ez azzal magyarázható, hogy az elpárolgó víz miatt a pórusok átmérője csökkent, a több párolgás kisebb pórusokat és alacsonyabb szálnedvességtartalmat eredményezett, a mérések pedig alacsonyabb permeabilitást mutattak. Az alacsonyabb nedvességtartalmú modulok pórusaiban maradó glicerín a nedvesítés során vizet vett fel, minél magasabb volt a glicerín koncentrációja, annál többet, ezáltal itt nőtt a pórusméret a legnagyobb mértékben, amiből következett a legmagasabb permeabilitásnövekedés.



30. ábra Az áztatás nélküli és a 48 órán keresztül áztatott membránok permeabilitáskülönbsége a membránedvesség függvényében

Annak igazolására, hogy a visszanedvesíthetőséget a pórusokban maradó víz okozza, glicerinentes membránokat is vizsgáltunk. Ennek során 100 membránszálát napi vízcserével, 7 napon keresztül alacsony oldott ion tartalmú, kis vezetőképességű vízben öblítettünk annak érdekében, hogy a pórusokból kimosódjon az impregnálás során odakerült glicerint. A kimosott szálakat 60°C-on, 72 órán keresztül szárítottuk, 48 órán át visszanedvesítettük őket, majd szálnedvességtartalmat és permeabilitást mértünk. A feltételezés az volt, hogy a glicerinentes membránok pórusai jobban összehúzódnak, majd nem is lesznek képesek annyi vizet felvenni a PVDF hidrofób tulajdonsága miatt, mint a glicerinnel kezelt darabok. Az alacsonyabb felvett vízmennyiség a hipotézis szerint kisebb pórusokat, ezáltal pedig alacsonyabb permeabilitást jelent. A kapott eredményeket a 31. ábra mutatja be.



31. ábra Glicerinentesen szárított szálmembránok permeabilitása a szálnedvesség függvényében

Az eredményekből levonható első következtetés az, hogy a glicerinentes szálak alacsonyabb nedvességtartalomra száríthatók le adott idő alatt. A szálnedvesség minimuma 0,21 m/m% volt, átlaga pedig 1,31 m/m%, ami összehasonlítva a glicerines szárítás kezdeti eredményeivel (minimum 3,10 m/m%, átlag 3,60 m/m%) jól látható különbséget mutat.

A második következtetés az, hogy a glicerinentes szálak visszanedvesítés után mért permeabilitása szintén alacsonyabb a glicerinnel kezelt membránokéhoz hasonlóan. A minimum 2,21 gfd/psi, az átlag 6,83 gfd/psi, míg az impregnált membránoknál ezek az értékek 30,12 gfd/psi és 40,49 gfd/psi voltak, vagyis míg a glicerinnel kezelt membránok permeabilitáscsökkenése a szárítás hatására reverzibilis volt, addig a glicerinentes szálak esetében a száradás miatti permeabilitásvesztés nem, vagy csak részben reverzibilis.

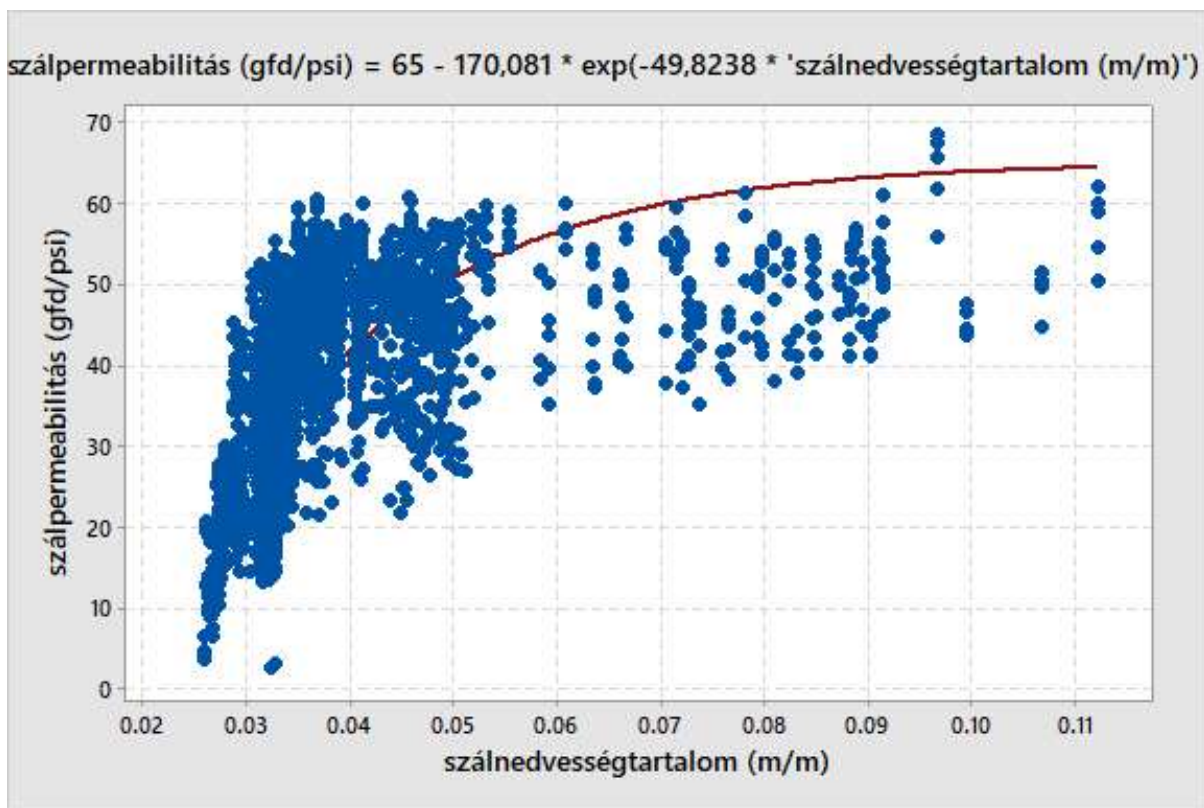
Az alfejezetben taglalt kísérletekkel bizonyítottuk, hogy a kiszáradás permeabilitáscsökkentő hatása reverzibilis abban az esetben, ha a modulok előzetesen glicerinvíz 50-50 m/m%-os oldatával impregnálták. Ha ez nem történik meg, akkor a pórusok beszűkülése irreverzibilis csökkenést okoz a membrán vízáteresztőképességében.

4.1.2.4. A kritikus szálnedvességtartalom pontosítása

A korábbi kutatások eredményei alapján feltételeztük, hogy van egy kritikus szálnedvességtartalom, amely alatt a szálpermeabilitás jelentősen lecsökken. Ennek a pontnak a meghatározásához egy újabb, a korábbiakhoz képest bővített elemszámú kísérletet végeztünk. Ez a halmaz 4633 szálnedvességtartalom és ugyanennyi szálpermeabilitás adatot tartalmazott. A szálak permeabilitás- és nedvességértékeire vonatkozó alap statisztikai adatok az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat A validálási mintahalmaz alapvető statisztikai elemzése

Változó	Elemsszám	Átlag	Minimum	Q1	Medián	Q3	Maximum
Szálpermeabilitás (gfd/psi)	4632	34,530	2,495	25,931	34,016	42,758	68,313
Szálnedvességtartalom (m/m%)	4632	36,088	25,800	32,000	32,900	34,800	112,200



32. ábra Szálmembránok permeabilitása a szálnedvesség függvényében 4632 mintát vizsgálva

A szálpermeabilitás és szálnedvesség adatpontokra a korábban ismertetett háromváltozós függvényalakot illesztve és a paraméterek keresését a négyzetes hibaösszeg minimumának elve alapján végezve a 32. ábrán látható összefüggés adódott.

A már korábban említettek szerint, a kapott regressziós függvény érintője minden pontban megadja az egységnyi szálnedvességváltozásra becsülhető várható permeabilitásváltozást. Jelen esetben a már bevezetett függvény

$$\varphi_i = \varphi_{max} - a_1 * e^{-a_2 * x} \quad (6)$$

x változó szerinti derivált függvényét képezzük, így a

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = a_1 * a_2 * e^{-a_2 * x} \quad (7)$$

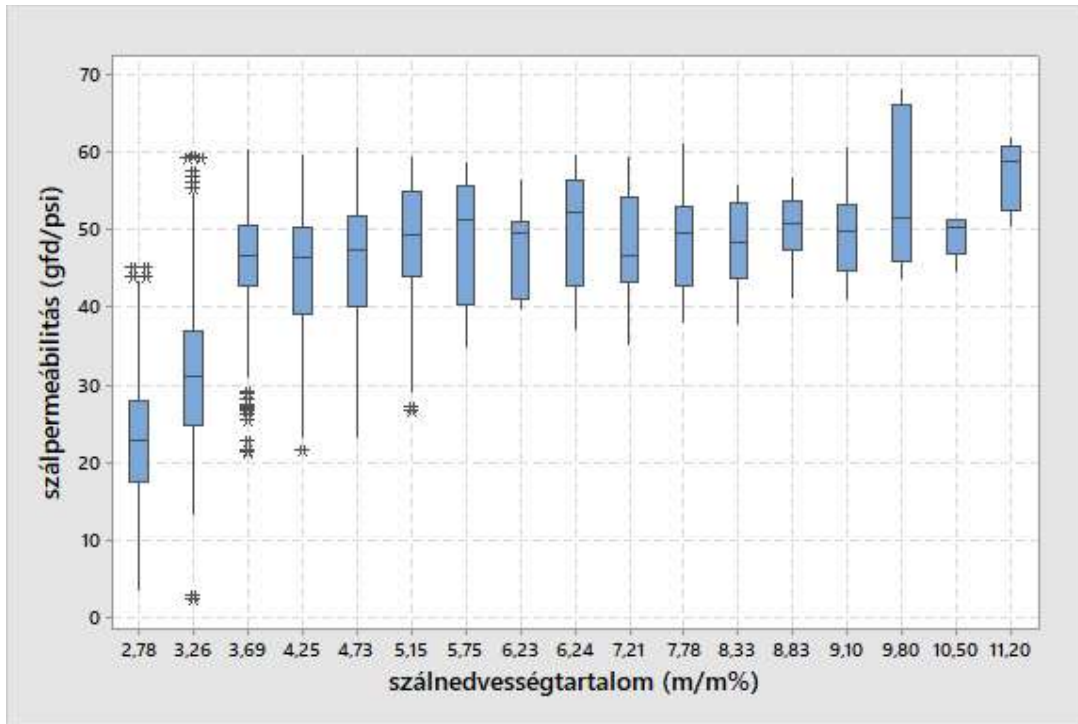
függvényt kapjuk, amelyben a φ_i a görbe érintőjének irántangensét adja meg minden egyes x értékhez. A 21. ábrán látható előre kiszámított irántangens értékek a 2. táblázatban láthatók.

2. táblázat A szálnedvességtartalom és a szálpermeabilitás kapcsolatát leíró függvény számított irántangensei

x(m/m)	a1	a2	a1*a2	exp(-a2*x)	irántangens
0,03	170	50	8500	0,223	1896
0,04	170	50	8500	0,135	1150
0,05	170	50	8500	0,082	697
0,06	170	50	8500	0,049	423
0,08	170	50	8500	0,018	155
0,1	170	50	8500	0,007	57
0,12	170	50	8500	0,002	21

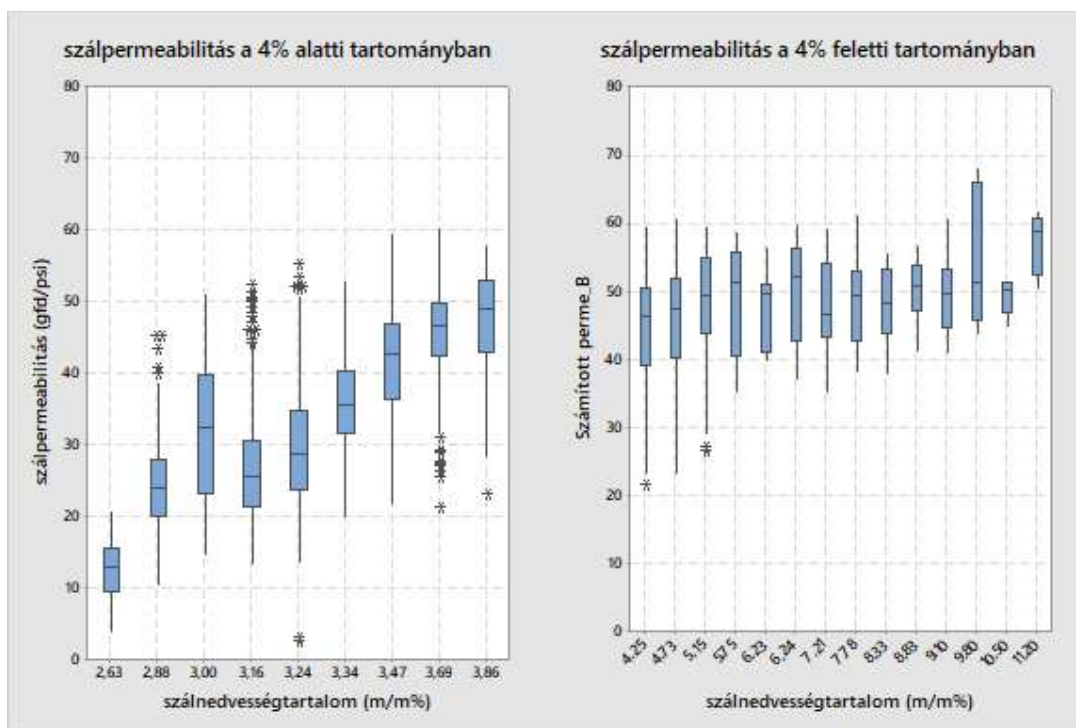
Az adatokból látható, hogy a korábban körülbelül meghatározott 4 m/m% nedvességtartalomnál található kritikus pont itt is jelen van, ennél alacsonyabb nedvességtartalom esetén már fokozott szálpermeabilitásvesztéssel számolhatunk.

Általánosítva a fentieket kimondható, hogy minden esetben, amikor a szálmembrán permeabilitás és nedvesség közötti kapcsolat megadható zárt, regressziós formulával, akkor található egy olyan kritikus pont, amelynél kisebb szálnedvességtartalom esetén a permeabilitás jelentős mértékben csökkenni fog. E pont szemléltetésére a mérési adatokat box plot diagramon is megjelenítettük (33. ábra).



33. ábra Glicerinentesen szárított szálmembránok permeabilitása a szálnedvesség függvényében box plot diagrammon ábrázolva

Az ábrán látható, hogy a 4 m/m% körüli kritikus érték 3,7 m/m%-ra pontosítható. A kisebb nedvességtartalom tartományok finomabb felosztásával az érték tovább pontosítható (34. ábra). E szerint a nevezett nedvességtartalom pont, ahol a permeabilitás értéke jelentősen csökken, 3,46-3,7 m/m% között van. További pontosítást nem láttuk szükségesnek, mert az gyakorlati jelentőséggel nem bírna.



34. ábra Glicerinmentesen szárított szálmembránok permeabilitása a szálnedvesség függvényében az alacsony tartományokban finomabb skálát használó box plot diagrammon ábrázolva

4.1.3. Telepi körülmények között tárolt membránszalak vizsgálata

A labor- és gyári kísérletekkel párhuzamosan valódi tárolási körülmények között, vevői telephelyeken raktározott (35. ábra) membránok száradásával kapcsolatos vizsgálatokat is végeztünk. Erre az adott lehetőséget, hogy különböző gazdasági okokból kifolyólag egy közel-keleti membrán felhasználó nem helyezett üzembe 2013-ban legyártott membránokat. Ez 54 kazettányi szűrőt tett ki. Az érvényben lévő vállalati szabályozásnak megfelelően a 2014. elején befejeződött kiszállítást követően, az előírásokban foglalt tárolási körülmények betartása esetén a raktározás 12 hónapig lett volna lehetséges garanciavesztés nélkül. Ennek lejártakor egy külső szemrevételezéssel és ellenőrzéssel a tárolás további 6 hónapra hosszabbítható volt, mivel azonban a membránok bemeztése ezután is váratott magára, közvetlen száellenőrzés elvégzésével kívántuk validálni a membránok megfelelőségét. Az első átfogó vizsgálatra 2016. februárjában került sor, majd ezt 2016. novemberében, 2017. májusában, 2017. decemberében és végül 2018. júliusában újabb hasonló inspekciók követték.

A vizsgálat minden alkalommal úgy indult, hogy ellenőriztük a raktározás körülményeit. Az átlagos léghőmérséklet 19,4 °C, a levegő relatív páratartalma pedig 58,2% volt. Ezt követően megnéztük a ládákon elhelyezett hideg és meleg indikátorok állapotát. Ezekből a gyárban olyanokat helyeztünk fel, melyek jelzik azt, ha a láda 5°C-nál alacsonyabb vagy 35°C-nál magasabb hőmérsékletnek volt kitéve. A gyár által előírt tárolási hőmérséklet e kettő szélsőérték között változhat, az ettől való eltérés a vizsgálatok felfüggesztését és a garancia elvesztését okozza. Az indikátorok ellenőrzése után – mivel azok nem jeleztek be – következett a külső burkolat, azaz a faláda megbontása, majd a légmentesen záró alumínium tartalmú fólia és az az alatt elhelyezett átlátszó sztreccsfólia átvágása. A belső hőmérséklet és páratartalom mérést követően került sor a szálmintavételre. Ennek során kb. kétszer 1 méter membránt vágunk ki, amelyek a későbbi szálnedvességtartalom és szálpermeabilitás méréseken vettek részt. A kazetták bemelegítését követően ezek a kivágott szálak – illetve a hátra maradt csonkok – a szennyvíz és a permeátum keveredését okozhatják, ezért a kivágási helyek tömítése feltétlenül szükséges. Erre a mintavétel során nem volt lehetőség, mert az ilyen típusú javításhoz az érintett modulokat ki kell emelni a kazettából.

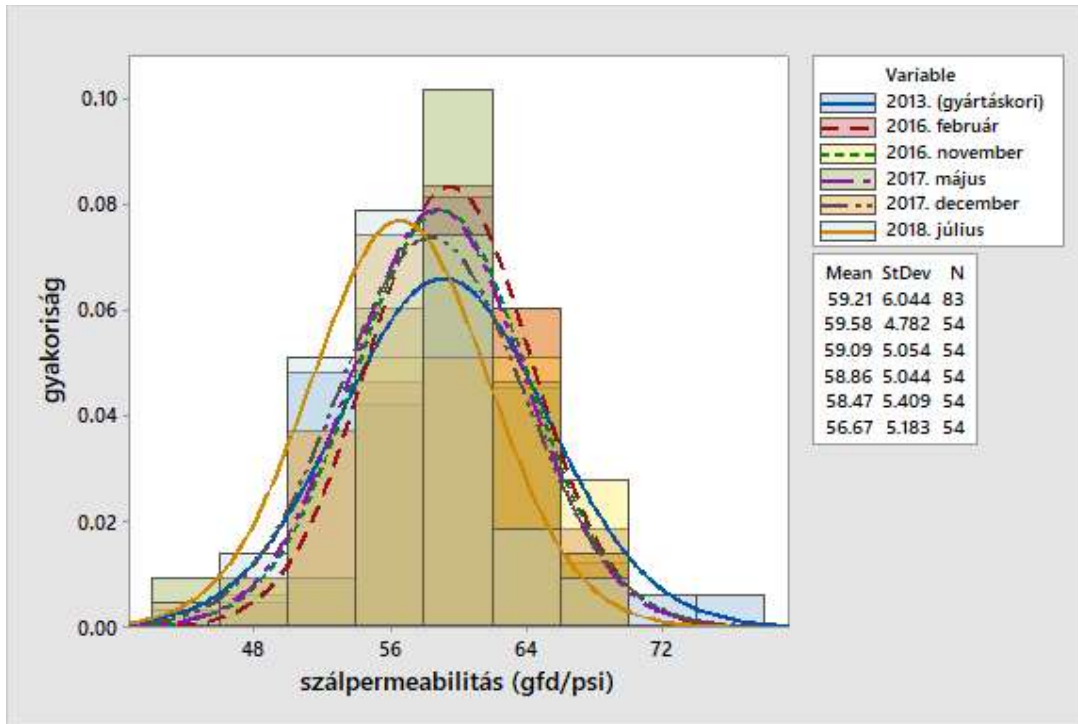
A mérések és a mintavétel befejeztével visszaállítottuk a csomagolás eredeti állapotát, azaz a fóliát összehegesztettük, a ládát pedig összezsavartuk. A légmentes záródó tasakokban elhelyezett mintákat a mintavételi felszereléssel együtt szállítottuk vissza a laboratóriumba a tervezett mérésekre. Ez a természetesen száradó, illetve a mesterségesen szárított membránok mérésével megegyező módon történt, azaz itt is szálnedvességtartalmat, illetve szálpermeabilitást mértünk, majd a kapott adatokat statisztikai úton elemeztük.



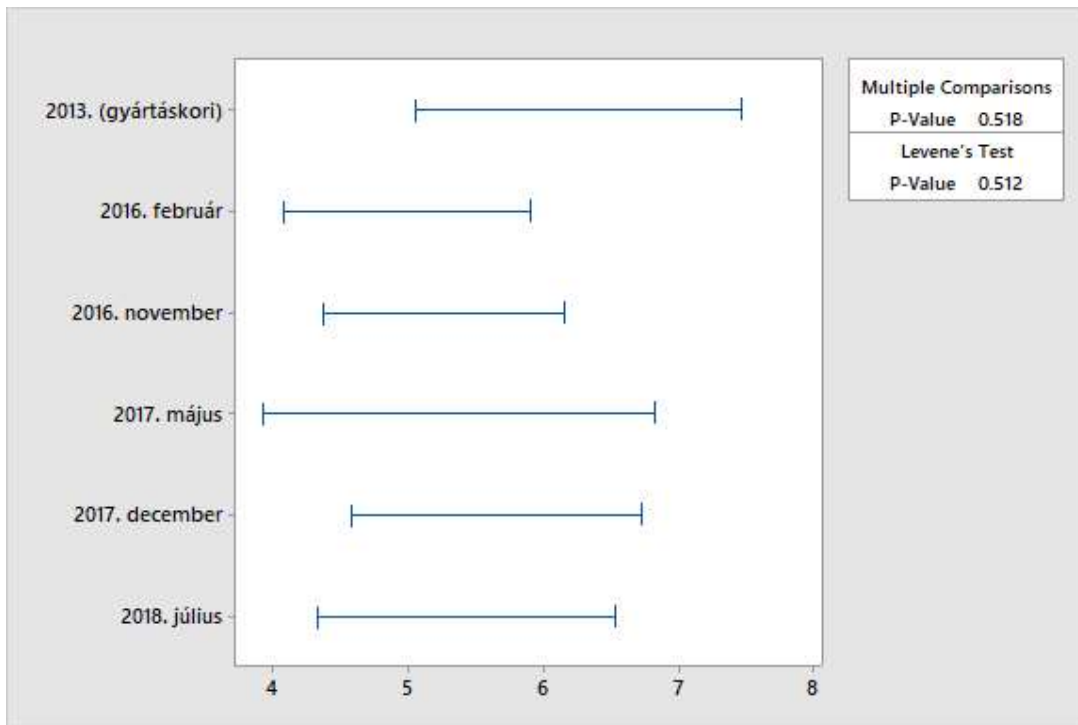
35. ábra Az 54 darab kazetta tárolására szolgáló temperált raktárhelyiség

A szálpermeabilitás értékeket hisztogramokkal ábrázoltuk. A vizsgálatok során az egyes csoportokra kapott adatok eloszlása normál eloszlással jól közelíthető volt. Az első csoport – amely a 2013. évi termelési permeabilitás adatokat tartalmazta – 83 egyedi szálpermeabilitás mérést tartalmazott, a többi csoport egyenként 54-et, a kazetták számából adódóan. A szórások nem szignifikáns különbsége a mintavételi módszernek köszönhető és nem feltétlenül utal a termék tulajdonságainak különbségére (36. ábra). A permeabilitások szórása 48 és 72 gfd/psi között széles tartomány, ami a csomagolási különbségeket mutatja az egyes csomagolási egységek között, mindemellett mindkét érték a gyári elfogadási határokon belül van (Szabó és Anda, 2018).

Levene-tesztet alkalmaztunk a szórások egyezőségének tesztelésére (37. ábra) $\alpha = 0,05$ mellett. A teszt eredményeként kapott valószínűségi változó értéke $p=0,518$ és $p=0,512$ arra utal, hogy a H_0 hipotézis áll fenn és így elfogadható, hogy a minták varianciája azonos (2. melléklet). Előbbi vizsgálat elvégzésére azért volt szükség, mert a későbbiekben varianciaanalízist végeztünk az adatokon és annak feltétele a normál eloszlás, illetve a szórások egyezősége.

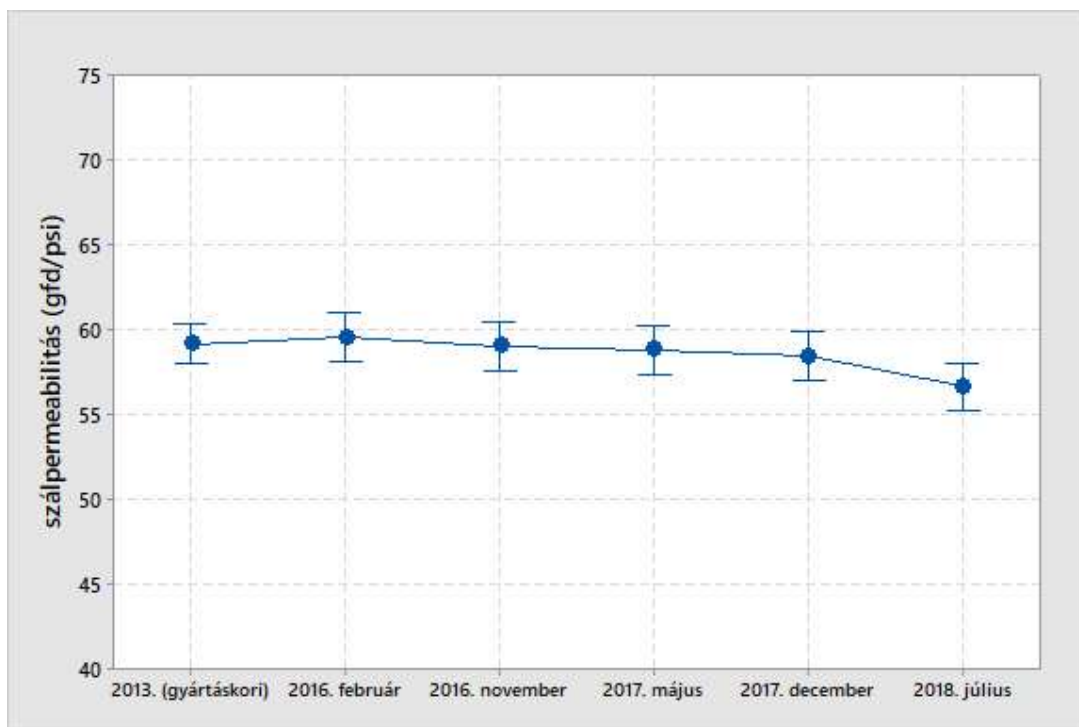


36. ábra A gyártáskor mért szálpermeabilitás adatok összehasonlítása az egyes mintavételek után mért értékekkel hisztogram segítségével



37. ábra A gyártáskor mért szálpermeabilitás adatok szórásának összehasonlítása Levene-tesztel

A következő lépés varianciaanalízis elvégzése volt (38. ábra). Ez 95%-os szignifikancia szint mellett $p=0,065$ eredményt hozott, azaz a permeabilitásértékek egyezőnek tekinthetők (3. melléklet), azaz nincs szignifikáns különbség a frissen gyártott és az 5 évig tárolt membránok átteresztőképességében.



38. ábra A gyártáskor és a mintavételeket követően mért szálpermeabilitás adatok varianciaanalízise $\alpha=0.05$ mellett

4.2. A membrán újraimregnálás gazdasági és környezetterhelési hatásainak vizsgálata

Az előző fejezetben leírt vizsgálatok eredményei alapján célszerűnek láttuk, hogy az érvényben lévő újraimregnálásra vonatkozó vállalati szabályozásokat átgondoljuk és bevezessünk egy olyan folyamatot, amellyel a vízsűrők gyártóhelyre történő visszaszállítása nélkül is meggyőződhetünk arról, hogy üzemi teljesítményük nem csökken. Ennek okán a 4.1.3 alfejezetben részletezett in-situ mintavételi vizsgálatot alaposabb elemzésnek vetettük alá, mely során azt vizsgáltuk, hogy gazdaságilag indokolható-e egy helyszíni mintavételen alapuló döntési mechanizmus bevezetése?

4.2.1. Az in-situ mintavétel gazdasági előnyei

Azt vizsgáltuk, hogy pénzügyi szempontból van-e különbség az automatikus, évenkénti újraimpregnálás, illetve az in-situ mintavételen alapuló tároláshosszabbítás között. A számításokat a már korábban taglalt, közel 5 éven át tárolt 54 darab vízszűrő kazetta adatainak felhasználásával végeztük. A jelenlegi szabályozás szerint (39. ábra) a membránok kiszállítását követően évente a gyártó telephelyére kell visszaszállítani a kazettákat, ahol glicerín-víz 50-50 m/m%-os oldatának fürdőjébe kell helyezni őket, majd szabályozott ideig cirkuláltatni a folyadékot a membránfalakon keresztül, így kicserélve a korábban ott elhelyezett oldatot frissre.



39. ábra A membrántárolás jelenlegi szabályozásának sematikus ábrája

A gyártónál a jelenlegi árszinten az újraimpregnálás modulonként 125 USD költséget jelent, ami kazettánként $48 \cdot 125 = 6.000$ USD terhet ró a vevőre. Ha a teljes projektet számoljuk, akkor $54 \cdot 6.000 \cdot 5 = 1.620.000$ USD értékben kerül számla kiállításra a vevő felé. Ezt kell összehasonlítani azzal a költséggel, amit a helyszíni mintavétel, majd a mintákon végzett vizsgálatok jelentenek (40. ábra). 2015-2018-ig átlagosan 10.000 USD költség jelentkezett egy szakértői vizsgálat során, mely magába foglalta a két szakértő oda- és visszautazását a tárolás helyszínére, a szállás, étkezés és autóbérlés díját, illetve a gyártó laborjában elvégzett vizsgálatokat is. A projekt során ötször kellett helyszíni mintákat venni, majd ezeket hazaszállítva vizsgálni. Ez összesen $5 \cdot 10.000 = 50.000$ USD kiadást jelentett a vevőnek. A különbség a két összeg között nyilvánvaló: egyszerűen kivonva előbbit az utóbbiból $1.620.000 - 50.000 = 1.570.000$ USD különbség adódik, ami ebben az esetben, mint megtakarítás jelentkezett a felhasználó számára.



40. ábra Az in-situ mintavételen alapuló membrántárolás-hosszabbítás sematikus ábrája

Felmerülhet a kérdés, hogy egy piacról élő vállalat számára miért előnyös elengedni 1,57 milliárd dollár árbevételt? Ennek többféle oka lehet. Az első és direkt nyereség az, hogy az újrainpregnálás kiküszöbölésével elkerülhetjük a gyártókapacitás-veszteséget, azaz a termelés erőforrásai jövedelmezőbb termékek előállítására fordíthatók. Ez azért lényeges, mert az újrainpregnálás során ugyanazt az infrastruktúrát használjuk, illetve ugyanazok a dolgozók végzik a munkát, mint akik ezalatt az idő alatt más, nagyobb profitot termelő tevékenységgel is foglalkozhatnának. A vevői megelégedettség szintén előny lehet. Egy elégedett vásárló nagyobb valószínűséggel fog újra az adott termékből venni, mint az, aki frusztrált amiatt, hogy előre nem látott extra kiadásai vannak egy olyan helyzetben, amikor eleve nyomás alatt van a beruházása csúszása miatt (Szabó, 2018).

A fentiek felül a membránok szállítása újabb pénzügyi terheket ró a felhasználókra. A példánk során használt adatok alapján azt mondhatjuk, hogy a szállítási költség a Közel-Keletre a vevő a gyártótól 9.000 km távolságra lévő raktárába kazettánként 9.200 USD kiadást jelent. Ez 5 évre vetítve a teljes projektre $54 \cdot 9.200 \cdot 5 = 2.484.000$ USD költség. Összesítve az 1.620.000 és a 2.484.000 USD kiadást és ezek összegét – ami 4.104.000 USD – hasonlítva a szakértői tevékenység 50.000 USD-os díjához 98,78% különbséget láthatunk (3. táblázat).

3. táblázat Az in-situ mintavételen alapuló szakértői vizsgálatok költségének összehasonlítása a gyárban történő újraimpregnálás költségeivel 54 szűrőkazetta 5 éves tárolása esetén [USD]

	Gyárban történő újraimpregnálás	Vizsgálat helyszíni mintavétellel	Különbség	Lehetséges megtakarítás
Éves újraimpregnálás költsége / szakértői díj	324000	10000	314000	810800
Éves fuvar költség	496800	0	496800	
5 év újraimpregnálásának költsége / szakértői díja	1620000	50000	1570000	4054000
5 éves fuvar költség	2484000	0	2484000	

A szakértői díj tartalmazza a minták laborba szállításának költségét is, mivel a minták kis mérete miatt ez megoldható volt a szakértők repülőgépre feladott csomagjában is. A laborban végzendő szálpermeabilitás és szálnedvességtartalom mérések nem jelentenek extra költséget a szakértői díjon felül, mivel az 54 szálminta vizsgálata elhanyagolható terhelést jelent a laborban dolgozó technikusok munkájában.

A vizsgált projekt során nem volt szükség kazetták visszaszállítására a gyártó telephelyére, mivel a mérési eredmények azt mutatták, hogy a membránok kiszáradása és a permeabilitás csökkenése nem szignifikáns mértékű. Ebből az következik, hogy realizálható volt a legnagyobb mértékű megtakarítás anélkül, hogy a telep szűrőkapacitása csökkent volna.

Olyan forgatókönyv is elképzelhető lett volna, mely szerint nem mindegyik kazetta esetében kerülhetjük el a gyári újraimpregnálást. A fenti számok tükrében az látszik, hogy már akkor is kifizetődő a vizsgálat elvégzése, ha annak segítségével akár egyetlen kazetta esetében is a tárolás hosszabbítása mellett döntünk a visszaszállítás helyett. A vevő szempontjából egyetlen esetben emelkedik a költség a korábbi szabályozáshoz hasonlóan, mégpedig akkor, ha a szakértői döntés valamennyi kazettára az, hogy a raktározás közben bekövetkezett permeabilitás-degradáció miatt az impregnálás megismétlése szükséges.

4.2.2. Ökológiai lábnyom különbség a hagyományos újraimpregnálás és az in-situ mintavételes eljárás között

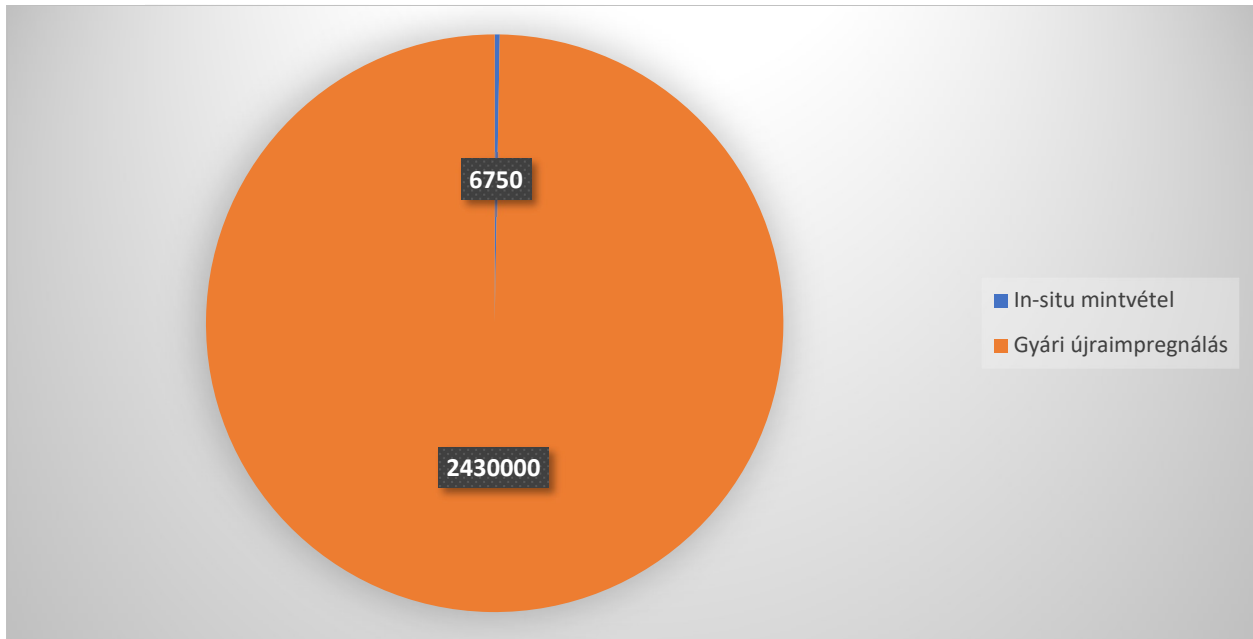
Az előzőekben kifejtett eltérések csak a pénzbeli különbségeket fejezik ki, ám a társadalom szempontjából éppoly fontos a környezetterhelés, mely ebben az esetben a légkörbe jutó CO₂ szennyezés formájában mutatkozik meg (Szabó, 2018). Extrém különbséget tapasztalhatunk abban az esetben, ha összehasonlítjuk az in-situ mintavétel és a gyártóhelyi újraimpregnálással járó környezetterheléseket. A teljes CO₂ kibocsátást az alábbi formulával számoltuk és az eredményt kilogrammban kaptuk:

$$\text{Teljes széndioxid kibocsátás (teherszállítás esetén)} = m * M * l * n * t \quad (8)$$

Itt m a kilométerenkénti CO₂ kibocsátás a szállítás egy tonnájára vetítve kilogrammban, M a kazetta tömege tonnában, l a szállítási távolság kilométerben, n a kazetták, t pedig az évek száma (timeforchange.org, 2020). 54 kazetta esetén ez a vizsgált 5 év alatt $0,5 * 2 * 9.000 * 54 * 5 = 2.430.000$ kg CO₂ légkörbe juttatását jelenti, míg 5 in-situ szakértői vizsgálat $0,5 * 0,3 * 9.000 * 5 = 6.750$ kg-ot (41. ábra), a következő képletet használva:

$$\text{Teljes széndioxid kibocsátás (személyszállítás esetén)} = m * M * l * t \quad (9)$$

Itt m a kilométerenkénti CO₂ kibocsátás a szállítás egy tonnájára vetítve, M a két szakértői és felszerelésük tömege tonnában, l a szállítási távolság kilométerben, t pedig az in-situ vizsgálatok száma. Ha kivonjuk egymásból a két eredményt, akkor látható, hogy 2.423.250 kg különbség adódik, mely 99,72 %-os eltérés. Ezt még szemléletesebbé tehetjük, ha kiszámoljuk, hogy mekkora erdővel borított felület képes ekkora CO₂ mennyiség megkötésére.



41. ábra A gyári újraimregnálás és az in-situ vizsgálat kapcsán kibocsátott CO₂ mennyiségek összehasonlítása (kg)

Az irodalmi adatok szerint (tisztajovo.hu, 2011) 1 hektár magyarországi erdő 420 tonna széndioxidot köt meg, azaz csak ennek a projektnek a sorozatos újraimregnálása miatti kibocsátását ellensúlyozandó $2.430.000/420.000=5,7857$ hektár erdő telepítése lenne szükséges. Ha ezzel összehasonlítjuk az in-situ vizsgálat miatt szükséges $6.750/420.000=0.016$ hektárt, akkor a különbség ismét szembeűnő.

5. Összefoglalás

A kutatás során polivinilidén-difluorid alapú szennyvíztisztító membránok száradását, permeabilitásváltozását, illetve tárolásuk hosszabbítására egy lehetséges új módszer gazdasági és környezetterhelési hatásait vizsgáltuk. Az ezekkel kapcsolatos munka 2015-től 2019-ig tartott, így lehetőség volt valós körülmények között, vevői telephelyen történő vizsgálatokra, illetve elvégezhettünk saját gyártóhelyen beállított száradási kísérleteket és laboratóriumi szárítási vizsgálatokat is. A kapott adatokat statisztikai módszerekkel elemeztük.

A kísérleteket követően megállapítottuk, hogy a természetes úton száradó, előzetesen glicerinnel impregnált membránszalak nedvességtartalma a környezet páratartalmával együtt változik és nem ér el olyan kritikus pontot, ahonnan a szálnedvesség-veszteség irreverzibilissé válna. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a membránpórusokban maradó glicerinnel higroszkóposága miatt képes vizet felvenni a levegő páratartalmából, annak ellenére, hogy maga a membrán hidrofób tulajdonságú.

Mesterségesen szárított membránoknál összefüggést találtunk a szálnedvességtartalom és a szálpermeabilitás között, azaz lehetséges egy egyszerű szálnedvességmérés eredményéből következtetnünk a membránok szűrőteljesítményére. Megállapítottuk továbbá azt is, hogy van egy olyan szálnedvesség érték, ami alá nem csökken le a víztartalom azon kísérleti körülmények között sem, melyek modellezik a tárolás során előforduló szélsőségeket. A kísérletek igazolták azon feltevésünket, miszerint a glicerinnel vízzel kezelt membránok még extrém szárítás után is visszanedvesíthetők, azaz visszaszerzik szűrési tulajdonságaikat. Vizsgáltuk továbbá azt, hogy impregnálás nélküli szálaknál a száradás reverzibilis-e és azt tapasztaltuk, hogy van egy kritikus nedvességtartalom tartomány, ami alatt a folyamat visszafordíthatatlanná válik. Ez igazolja a glicerinnel vízzel történő membrántartósítás szükségességét.

Telepi körülmények között raktározott, a kiszállítást megelőzően impregnált moduloknál megállapítottuk azt, hogy betartva a gyártói előírásokat akár 5 év tárolás is lehetséges szűrőteljesítmény-degradáció nélkül, azaz a gyártás során mért szálpermeabilitás értékek nem térnek el szignifikáns mértékben a későbbi mintavételezéseket követő laborvizsgálatok során

kapott értékektől. Ebből következett, hogy tudományosan nem indokolható a bevett gyakorlat, miszerint éves újraimpregnálás szükséges.

Vizsgáltuk az újraimpregnálás elhagyásának gazdasági jelentőségét és környezetterhelési hatását is. Ennek során megállapítottuk, hogy számottevő költségmegtakarítás érhető el a vevők oldalán az újraimpregnálások ésszerűsítésével és csak szükség esetén történő alkalmazásával. Igazoltuk, hogy nagymértékű CO₂ kibocsátás-csökkentés érhető el abban az esetben, ha helyszínen történő mintavételezéssel és a minták laboratóriumi vizsgálatával döntünk az ismétlődő glicerines kezelésekről.

6. Irodalomjegyzék

- Ambashta, R. D., M. E. T. Sillanpää, Membrane purification in radioactive waste management: a short review, *Journal of Environmental Radioactivity* 105 (2012) 76–84.
- Asatekin, A., A. Menniti, S. Kang, M. Elimelech, E. Morgenroth, A. M. Mayes, Antifouling nanofiltration membranes for membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers, *Journal of Membrane Science* 285 (2006) 81–89.
- Badani, Z., H. Ait-Amar, A. Si-Salah, M. Brik, W. Fuchs, Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse, *Desalination* 185 (2005) 411–417.
- Bottino, A., G. Camera-Roda, G. Capannelli, S. Munari, The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation, *Journal of Membrane Science* 57 (1991) 1–20.
- Bottino, A., G. Capannelli, A. Comite, Preparation and characterization of novel porous PVDF-ZrO₂ composite membranes, *Desalination* 146 (2002) 35–40.
- Bottino, A., G. Capannelli, V. D’Asti, P. Piaggio, Preparation and properties of novel organic–inorganic porous membranes, *Separation and Purification Technology* 22–23 (2001) 269–275.
- Box, G. E. P., W. G. Hunter and J. S. Hunter, *Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, John Wiley and Sons, New York, New York, U.S.A. (1978)
- Brik, M., P. Schoeberl, B. Chamam, R. Braun, W. Fuchs, Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor, *Process Biochem.* 41 (2006) 1751–1757.
- Cao, X., J. Ma, X. Shi, Z. Ren, Effect of TiO₂ nanoparticle size on the performance of PVDF membrane, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2003–2010.
- Charcosset, C., Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry, *Journal of Food Engineering* 92 (2009) 241–249.
- Cui, Z. Y., C. H. Du, Y. Y. Xu, G. L. Ji, B. K. Zhu, Preparation of porous PVDF membrane via thermally induced phase separation using sulfolane, *Journal of Applied Polymer Science* 108 (2008) 272–280.
- Dickey C. A., J. E. Mcdaniel, Method of producing spherical thermoplastic particles, U.S. Pat. 3,896,196 (1975).
- Ebert, K., D. Fritsch, J. Koll, C. Tjahjaviguna, Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes, *Journal of Membrane Science* 233 (2004) 71–78.

Elimelech, M., W. A. Phillip, The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment, *Science* 333 (2011) 712–717.

Georlette, P., J. Leva, Composition comprising a vinylidene fluoride polymer and a blowing agent, U.S. Pat. 4,425,443, (1984).

Grasselli, M., N. Betz, Making porous membranes by chemical etching of heavy-ion tracks in [beta]-PVDF films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 236 (2005) 501–507.

Gu, M., J. Zhang, X. Wang, H. Tao, L. Ge, Formation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes via thermally induced phase separation, *Desalination* 192 (2006) 160–167.

Huisjes, E., K. Colombel, B. Lesjean, The European MBR market: specificities and future trends, in: *Final MBR-Network workshop Salient outcomes of the European projects on MBR technology*, Berlin, Germany (2009)

Ji, W., S. K. Sikdar, Pervaporation using adsorbent-filled membranes, *Industrial Engineering and Chemical Research* 35 (1996) 1124–1132.

Kang, G. D., Y. M. Cao, Application and Modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review, *Journal of Membrane Science* 463 (2014) 145–165

Kemény, S., A. Deák, K. Lakné Komka, P. Kunovszki, *Kísérletervezés és értékelés*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, Magyarország (2002)

Kesting, R. E., *Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective*, John Wiley & Sons Inc., 1985.

Khayet, M., C. Y. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura, Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration, *Polymer* 43 (2002) 3879–3890.

Klein, E., J. K. Smith, Asymmetric membrane formation, Solubility parameters for solvent selection, *Product R&D* 11 (1972) 207–210.

Komaki, Y., Growth of fine holes by the chemical etching of fission tracks in polyvinylidene fluoride, *Nuclear Tracks* 3 (1979) 33–44.

Kresge, C. T., M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712

Krzeminski, P., L. Leverette, S. Malamis, E. Katsou, Membrane bioreactors – A review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects, *Journal of Membrane Science* 527 (2017) 207-227

Lesjean, B., R. Gnirss, M. Vocks, C. Luedicke, Does MBR represent a viable technology for advanced nutrients removal in wastewater treatment of small communities?, in: *EWA / JSWA /*

WEF - Proceedings of the 3rd Joint Specialty Conference Sustainable Water Management in response to 21st century pressures, Munich, Germany (2008)

Li, J.H., Y. Y. Xu, L. P. Zhu, J. H. Wang, C. H. Du, Fabrication and characterization of a novel TiO₂ nanoparticle self-assembly membrane with improved fouling resistance, *Journal of Membrane Science* 326 (2009) 659–666.

Liu, F., N. A. Hashim, Y. T. Liu, M.R.M. Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *Journal of Membrane Science* 375 (2011) 1–27.

Maróti P., Laczkó G., Bevezetés a biofizikába, Második kiadás, JATE Press Kiadó, 2013

Massea, L., D. I. Masse, Y. Pellerin, The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review, *Biosystems Engineering* 98 (2007) 371-380.

Microsoft Excel 2016, Microsoft Corporation, Redmond, Washington, U.S.A. (2015)

Minitab 18.1, Minitab LLC, State College, Pennsylvania, U.S.A. (2017)

Montgomery, D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 10th edition, Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, United States (2019)

Morão, A., A. M. Brites Alves, J. P. Cardoso, Ultrafiltration of demethylchlortetracycline industrial fermentation broths, *Separation and Purification Technology* 22–23 (2001) 459–466.

Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1996)

Munari, S., A. Bottino, G. Capannelli, Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes, *Journal of Membrane Science* 16 (1983) 181–193.

Mutamim, N. S. A., Z. Z. Noor, M. A. A. Hassan, G. Olsson, Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review, *Desalination* 305 (2012) 1–11.

Noack, M., J. Caro, *Handbook of Porous Solids*, F. Schueth, K. S. W. Sing and J. Weitkamp eds. Vol 4 p.2433 Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2002)

Pandey, P., R. S. Chauhan, Membranes for gas separation, *Progress in Polymer Science* 26 (2001) 853–893.

Pendergast, M. M., E. M. V. Hoek, A review of water treatment membrane nanotechnologies, *Energy Environ. Science* 4 (2011) 1946–1971.

Reimann, J., Tóth, J., *Valószínűségszámítás és matematikai statisztika*, Nemzeti Tankönyvkiadó (2003)

Ruthven, D. M., Diffusion through Porous Media: Ultrafiltration, Membrane Permeation and Molecular Sieving, diffusion-fundamentals.org 11 (2009) 1-20

Shih, H. C., Y.S. Yeh, H. Yasuda, Morphology of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes studied by gas permeation and scanning electron microscopy, Journal of Membrane Science 50 (1990) 299–317.

Shipman, G. H., Method of making microporous sheet material, U.S. Pat. 4,539,256 (1985).

Shirkova, V. V., S. P. Tretyakova, Physical and chemical basis for the manufacturing of fluoropolymer track membranes, Radiation Measurements 28 (1997) 791–798.

Sourirajan, S., Reverse Osmosis, Academic Press, New York (1970)

SpecialChem, Polyvinylidene Fluoride (PVDF): Complete Guide, <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride-pvdf-plastic#content> (2020)

Su, Y., C. Chen, Y. Li, J. Li, PVDF membrane formation via thermally induced phase separation, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry 44 (2007) 99–104.

Sukitpaneenit, P., T. S. Chung, Molecular elucidation of morphology and mechanical properties of PVDF hollow fiber membranes from aspects of phase inversion, crystallization and rheology, Journal of Membrane Science 340 (2009) 192–205.

Szabó R., Anda A., PVDF alapú membránok felhasználás előtti kiszáradásának vizsgálata – esettanulmány, XXIII. Ifjúsági Tudományos Fórum, Keszthely (2017)

Szabó R., Anda A., PVDF alapú víztisztító membránok felhasználás előtti nedvességtartalom és permeabilitás vizsgálata – esettanulmány, LIX. Georgikon Napok, Keszthely (2017)

Szabó R., Árbevétel vagy kevesebb CO₂? Egy ökotudatosan gondolkodó nagyvállalat dilemmája, Lépések a Fenntarthatóság felé, KÖVET és TTMK, 23/1 (2018) 24-25

Szabó, R., Anda, A., Drying of water treatment membranes, Filtration and Separation 55, (2018) 22-27

Tanev, P. T., T. Pinnavaia, Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties, Chem.Mats. 8, (1996) 2068-2079

timeforchange.org, CO₂ emissions for shipping of goods, timeforchange.org/co2-emissions-shipping-goods (2020)

tisztajovo.hu, Magyarországon elsőként: Erdőtelepítéssel az autók széndioxid-kibocsátása ellen!, tisztajovo.hu/kornyezetvedelem/2011/12/08/magyarorszagon-elsokent-erdotelepitessel-az-autok-szendioxid-kibocsatas-ellen (2011)

Tomaszewska, M., Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation, *Desalination* 104 (1996) 1–11.

Uragami, T., Y. Naito, M. Sugihara, Studies on synthesis and permeability of special polymer membranes, *Polymer Bulletin* 4 (1981) 617–622.

Wang, D., K. Li, W.K. Teo, Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes, *Journal of Membrane Science* 163 (1999) 211–220.

Xiao, Y., X. D. Liu, D.X. Wang, Y. K. Lin, Y. P. Han, X. L. Wang, Feasibility of using an innovative PVDF MF membrane prior to RO for reuse of a secondary municipal effluent, *Desalination* 311 (2013) 16–23.

Yan, L., S. Hong, M. L. Li, Y. S. Li, Application of the Al₂O₃-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research, *Separation and Purification Technology* 66 (2009) 347–352.

Yan, L., Y. S. Li, C. B. Xiang, Preparation of poly(vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research, *Polymer* 46 (2005) 7701–7706.

Yang, J., D. W. Li, Y. K. Lin, X.L. Wang, F. Tian, Z. Wang, Formation of a bicontinuous structure membrane of polyvinylidene fluoride in diphenyl ketone diluent via thermally induced phase separation, *Journal of Applied Polymer Science* 110 (2008) 341–347.

Yi, X. S., S. L. Yu, W. X. Shi, N. Sun, L. M. Jin, S. Wang, B. Zhang, C. Ma, L. P. Sun, The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized TiO₂/Al₂O₃, *Desalination* 281 (2011) 179–184.

Yu, L. Y., Z. L. Xu, H. M. Shen, H. Yang, Preparation and characterization of PVDF SiO₂ composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method, *Journal of Membrane Science* 337 (1–2) (2009) 257–265.

Zaviska, F., P. Drogui, A. Grasmick, A. Azais, M. Héran, Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds, *Journal of Membrane Science* 429 (2013) 121–129.

Zhang, Y., J. Sunarso, S. M. Liu, R. Wang, Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: a review, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12 (2013) 84–107.

Zuo, X., S. Yu, X. Xu, J. Xu, R. Bao, X. Yan, New PVDF organic-inorganic membranes: the effect of SiO₂ nanoparticles content on the transport performance of anion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science* 340 (1–2) (2009) 206–213.

7. Tudományos tevékenység adatai

Szakkikk idegen nyelvű, impakt faktoros folyóiratban

- Szabó, R., Anda, A. Drying of water treatment membranes, *Filtration and Separation* 55, (2018) 22-27
- Szabó R., Anda A., Reducing the ecological footprint of PVDF membrane storage, *Desalination and Water Treatment*, közlésre elfogadva

Szakkikk anyanyelven, lektorált folyóiratba

- Szabó R., Árbevétel vagy kevesebb CO₂? Egy ökotudatosan gondolkodó nagyvállalat dilemmája, *Lépések a Fenntarthatóság felé, KÖVET és TTMK*, 23/1 (2018) 24-25

Konferenciakiadványban teljes terjedelemben megjelent magyar nyelvű kiadványok

- Szabó R., Anda A., PVDF alapú membránok felhasználás előtti kiszáradásának vizsgálata – esettanulmány, XXIII. Ifjúsági Tudományos Fórum, Keszthely (2017)
- Szabó R., Anda A., PVDF alapú víztisztító membránok felhasználás előtti nedvességtartalom és permeabilitás vizsgálata – esettanulmány, LIX. Georgikon Napok, Keszthely (2017)

8. Eredmények tézisszerű összefoglalása

1. A polivinilidén-difluorid alapú, glicerín víz 50-50 m/m%-os oldatával impregnált ultraszűrő membránok szálnedvességtartalma a környezeti levegő páratartalmával együtt, azzal egyenes arányban változik, azaz ezen membránok képesek a levegő nedvességtartalmából vizet felvenni. Természetes körülmények között – esetünkben 24,4 °C-os átlagos léghőmérséklet és 51,8 %-os átlagos relatív páratartalom mellett – a kiszáradás nem ért el olyan alacsony szintet, ahol a kiszáradás irreverzibilis lett volna.
2. Leírtuk a szálpermeabilitás és a szálnedvesség kapcsolatát egy közelítő egyenlettel, mely a következőképpen írható fel:

$$\varphi_i = \varphi_{max} - a_1 * e^{-a_2 * x}$$

A függvény meghatározásának jelentősége abban áll, hogy segítségével lehetőség nyílik pusztán helyszíni szálnedvességtartalom vizsgálatok elvégzésével közelítőleg meghatározni a szálpermeabilitást, melyből a várható üzemi teljesítményre következtethetünk.

3. Megállapítottuk, hogy a permeabilitásméréseket megelőző áztatásnak szerepe van a szálpermeabilitás értékekre glicerinnel tartósított membránok esetében. Vizsgálataink eredményeképpen min. 12 óra áztatást tartunk szükségesnek.
4. Tartósítás nélküli membránok esetében, mesterséges szárítás mellett elérhető egy olyan kritikus szálnedvességtartalom, ami alatt a száradás irreverzibilissé válik, azaz a membrán pórusai olyan mértékben összeszűkülnek, hogy szignifikáns mértékben megváltozik az átteresztőképességük. Ez a kritikus tartomány a vizsgált membrán esetében 3,46-3,7 m/m% között van. Ilyen tartományt impregnált membránok esetében nem találtunk.
5. Telepi, valós körülmények között, a gyártó által előírt paramétereknek megfelelően tárolt membránok az előállítástól számított 5 év után is képesek voltak a gyártáskor mért permeabilitáshoz statisztikailag megegyező teljesítményre, azaz az üzemi

teljesítményvesztés elkerülésének szempontjából nem indokolható a 12 havonta elvégzett újraimpregnálás szükségessége.

6. Az in-situ mintavételen alapuló membránvizsgálat alkalmas a membránok permeabilitásának meghatározására, azaz differenciáltan lehet dönteni az membránkazettában található modulok újraimpregnálásának szükségességéről. 5 éves időtartamot vizsgálva az in-situ mintavétel költsége 98,78%-kal kevesebb, mint a 12 havonta ismétlődő, gyárban történő újraimpregnálásé, azaz a vevők szemszögéből nézve jelentős megtakarítás érhető el az új módszerrel. A vizsgált periódus alatt az in-situ mintavétel ökológiai lábnyoma szignifikáns módon kisebb a hagyományos újraimpregnáláshoz képest. Előbbi 6.750 kg, míg utóbbi 2.430.000 kg CO₂ légtérbe történő kibocsátásával jár, 99,72%-os különbség.

9. Results of the study

1. The fiber moisture content of polyvinylidene-difluoride based ultrafiltration membranes impregnated with glycerin-water 50-50 w/w% solution changes in direct proportion to the external air humidity, i.e. these membranes are able to absorb water from the air moisture content. Under natural conditions, dehydration did not reach such a low level where dehydration would have been irreversible.
2. We described the relationship between fiber permeability and fiber humidity with an approximate equation that can be written as follows:

$$\varphi_i = \varphi_{max} - a_1 * e^{-a_2 * x}$$

The significance of the determination of the equation comes from the fact that with its help it is possible to approximate the fiber permeability only by performing on-site fiber humidity measurements, from which we can deduce the expected operating performance.

3. We found that soaking prior to permeability measurements had an important role in the values obtained. After our tests we consider it necessary to soak for at least 12 hours.
4. In the case of non-preserved membranes, after artificial drying, a critical fiber humidity can be achieved. Under this moisture content drying becomes irreversible, i.e. the pores of the membrane narrow to such an extent that their permeability changes significantly. This critical range is 3.46-3.7 w/w% for the membrane tested. No such range was found for impregnated membranes.
5. Membranes stored under proper field conditions for 5 years, were still able to perform statistically equal to the permeability measured at the time of manufacture, i.e. the need for re-impregnation every 12 months against permeability loss is not justified.
6. Membrane inspection based on in-situ sampling is suitable for determining the permeability of membranes, i.e. the need to re-impregnate the modules in the cassette can be decided according to the real fiber conditions. Examining a 5-year period, the cost of in-situ sampling is 98.78% less than the cost of factory re-impregnation repeated every

12 months, i.e., significant savings can be achieved from the customer's perspective with the new method. During the 5-year period studied, the ecological footprint of in-situ sampling was significantly smaller compared to conventional reimpregnation method. The former emits 6,750 kg and the latter 2,430,000 kg of CO₂ into the air, what is 99.72% difference.

10. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Anda Angélának, aki iránymutatásaival és javaslataival segítette doktoranduszi tevékenységemet, valamint Szerdahelyi Jánosnak, Micskó Csillának és Czakó Zsoltnak, akik labormunkájukkal járultak hozzá a vizsgálatok elvégzéséhez.

Köszönettel tartozom még a Suez Water Technologies and Solutions Hungary Kft-nek, hogy anyagi támogatást nyújtottak a kutatásokhoz, illetve tanulmányaim elvégzéséhez.