

Opponensi bírálat

Hodúr Cecília :”Élelmiszeripari melléktermékek és hulladékok hasznosításának új irányai” című doktori értekezéséről.

Az értekezés 119 oldalon, 5 fejezetben ismerteti a címbeli témakör kutatását és az elért tudományos eredményeket. A formai előírásoknak megfelelően ezen kívül tartalmaz még irodalomjegyzéket, jelmagyarázatot és XII. mellékletet. Hodúr Cecília igen bőséges irodalmi háttért dolgozott fel, összesen 194 publikációra hivatkozik. A saját munkájáról ezenkívül 31 cikket sorol fel, amelyből 30 idegen nyelvű és amelyek mind az 1997. évi PhD. védeke után jelentek meg, sőt túlnyomóan az utóbbi 5 évben. Ebből következik, hogy a jelenlegi doktori értekezés egyértelműen új és eredeti tudományos eredményeket tartalmaz.

Az értekezésben bemutatott eredmények két fő tématerületbe sorolhatók. Az elsőbe

... az új membrán-technikai megoldások és a membrán-szeperációt intenzifikáló módszerek tartoznak, míg a másodikba

... a zagyok és szennyvíziszapok mikrohullámú energiaközlése, valamint a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások /Advanced Oxidation Processes/ közül az ózonozás műveletének az alkalmazása sorolható.

Hodúr Cecília szakszerűen és mérnöki logikával ismertette a kísérleti készülékek gépészeti megoldásait, az üzemelés technológiai feltételeit, valamint az üzemeléshez tartozó optimális műveleti paramétereket. A nagyvolumenű mérési adathalmaz feldolgozásához időigényes elemzés tartozott, amelyhez a szerző korszerű analitikai műszerparkot használt.

Az előzőkben vázolt témakörök újszerűsége és a technológiai műveletek paramétereinek a bonyolult összefüggései jelenleg még nem teszik lehetővé a mérési adatok determinisztikus feldolgozását, ezért Hodúr Cecília jó érzékkel nyúlt az adatok statisztikai elemzéséhez, amihez az alkalmazott statisztikai programokat és tesztekkel igen célirányosan választotta ki. Ugyanez vonatkozik a műveleti paraméterek optimumának a meghatározásához használt MODDE 8, válasz-felület módszerű statisztikai elemzésre is.

Az előző általános megállapítások után a megjegyzéseimet és kérdéseimet az értekezés egyes fejezeteihez a következőkben részletezem.

A bevezetésben Hodúr Cecília részletesen indokolta a membrán szeperációs technikák, így a mikro-, az ultra- és a nanoszűrés, valamint a reverz ozmózis alkalmazásának az időszerűségét. Az előnyök ismertetése mellett általános

műveleti hátrányként emelte ki a „fouling” jelenségét, aminek a megszüntetésére, ill. csökkentésére két, teljesítményt növelő eljárás bevezetésének a lehetőségét vizsgálta. Mindkét eljárásban közös, hogy a szemcsék lerakódása ellen nyíróhatást fejtenek ki. Ezt a hatást egyrészt a technológia szempontjából semleges mikrorészecskék adagolásával, másrészt a membránfelület vibráltatásával tervezte elérni.

Elfogadva mindkét módszer alkalmazásának a célszerűségét, megjegyzem, hogy a hagyományos, ún. klasszikus felületi szűrőkészülékek szűrési teljesítményének a fokozásával foglalkozó szakirodalom, lásd pl. V.A.Zsuzsikov: „Szuszpenziók szétválasztásának elmélete és gyakorlata” című orosz nyelvű könyv /Himija kiadó, Moszkva, 1971/ 371.oldallal kezdődő fejezetét, amely részletesen taglalja a konstrukciós, a technológiai és a fizikai-kémiai elven alapuló intenzifikáló módszereket. E felsorolásból nemcsak az értekezésbeli két módszer alkalmazása látszik célravezetőnek, hanem a szétválasztandó elegy reverzív áramoltatásának az adaptálása is lehetségesnek tűnik az értekezés 29/a ábrájának az értelmében, lásd az 59.oldalt. Eszerint a fluxus növelhető, ha a membrán felszínével párhuzamos közegáramlás iránya az időben periódikusan az ellenkezőre változik. A további munkában javaslom e lehetőség ellenőrzését.

Az irodalmi háttér szövegezésével kapcsolatban néhány szerkesztésbeli pontatlanságot teszek szóvá. Az (1), (4) és (5) összefüggések jelölései nem konformok a jelmagyarázat jelöléseivel, ill. hiányoznak onnan. Megjegyzem, hogy ez a nem-egyezés más fejezetnél is zavaró volt. Ugyancsak hiányolom, hogy az értekezés szövegében több helyen nincs utalás az egyes ábrákra és táblázatokra.

Ugyanebben a fejezetben a transzport folyamatok modellezése /2.1.2.pont/, véleményem szerint, kritikusabb elemzést igényelt volna. A membrán szeparáció anyagátviteli műveletében és a laminárisan áramló fluidumban kialakuló Prandtl-féle határréteg kialakulásában csak annyi a közös, hogy a newtoni folyadékok szilárd felület melletti áramlásakor az áramlási tér egy határrétegre és egy ezen kívüli térre osztható, ugyanígy a membrán szeparációnál ehhez hasonlóan beszélhetünk egy felület menti filmről és az azon kívüli térről.

Amíg az áramlási határrétegben a súrlódásnak van döntő szerepe abban, hogy a felület közvetlen közelében érvényes zérus értékről a sebesség rohamosan nő a határrétegen kívüli V [m/s] állandó sebességig, a transzport folyamatoknál a molekuláris diffúzió idézi elő a konvektív transzportot. A két határréteg vastagságát helytelen egyazon δ -val jelölni. A síklap mellett laminárisan áramló folyadékban kialakuló határréteg vastagsága meghatározható a következő,

helyesen felírt összefüggésből: $\delta = 5x/\sqrt{Re_x}$, ahol x a síklap elejétől mért távolság és a $Re_x = vx\rho/\eta$. Ebben a határrétegben a sebességváltozást egy kéttagú kifejezés írja le:

$$v/V = 1,5 y/\delta - 0,5 (y/\delta)^3,$$

ahol y a síklapra merőleges távolság.

Ezzel szemben a 2.ábra szerinti koncentrációváltozás exponenciális jellegű és a Re szám is a (19) kifejezés szerinti. Az anyagátadási film vastagságának a számítására nincs általános érvényű kifejezés, csak kísérleteken alapuló ún. kritériális egyenletek használhatók. Az értekezésben taglalt filmmodell feltételezi továbbá, hogy a film foglalja magába az anyagátvitel teljes ellenállását. A tapasztalat alapján ez azonban csak közelítőleg igaz, lásd a Fonyó – Fábry-féle tankönyv 561-562 oldalait /Vegyipari művelettani alapismeretek, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998/. A valóságban a difúziós anyagátadási tényező, a j_D nem lineárisan arányos az effektív diffúziós tényezővel, hanem a $2/3$ hatvány szerint változik. Ezért a (9) – (14) összefüggések csak közelítőleg igazak.

A 2.2.1. fejezet a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül az ózon előkezelésként történő alkalmazásáról szóló irodalmi háttért ismerteti. Az anyag, az ózon mellett többször is megemlíti a hidroxil gyököt, ami akkor képződik, amikor az ózon vízzel érintkezik. A futólagos említések mellett, szerintem, a hidroxil gyököt generáló nagyhatékonyságú oxidációs eljárások több figyelmet érdemeltek volna. Az $\cdot OH$ gyök standard redox potenciálja $E^\circ = 2,80 \text{ V}$ / ugyanis nagyobb, mint az O_3 redox potenciálja $/ 2,07 \text{ V}/$. A szerves vegyületekkel szembeni oxidációs reakciósebességi állandók is hasonló tendenciát mutatnak. Az $\cdot OH$ gyököt generáló eljárások esetén a reakciósebességi állandók 10^6 - 10^{11} nagyságúak. Ezzel szemben az ózonnál csak 10^{-2} és 10^3 értékek között változnak. Az egységesen nagy reakciósebességi állandó a hidroxil szabad gyökök esetében arra is utal, hogy ezek az eljárások kevésbé szelektívek, mint az O_3 , ami jelentős alkalmazástechnikai előny. A $\cdot OH$ gyököt generáló oxidációs eljárások közül három rendszer érdemel figyelmet, mert ezek már iparilag is elterjedtek. Ezek az UV/ O_3 , az UV/ H_2O_2 , vagy az UV sugárzás és az $O_3 + H_2O_2$ együttes rendszerek. A második rendszer azért emelhető ki ezek közül, mert 1 mól hidrogénperoxidból 2 mól hidroxil szabad gyök képződik, illetve mert mind a H_2O_2 , mind maga az UV sugárzás önmagában is oxidálószer és ipari szennyvizek BOI és KOI csökkentésére már széles körben elterjedtek. Az is előnyös, hogy e rendszer kevésbé érzékeny a szennyvizek sótartalmára.

Az említett előnyös tulajdonságok miatt –szerintem – az ózonos előkezelés mellett vagy helyett (!) az UV/ O_3 és UV/ H_2O_2 oxidációs rendszerek további alternatív eljárásokat jelenthetnek. Ebbeli véleményemet az MTA MÜKKI-ben

végzett EU-s pályázati munkák és sikeres üzembe helyezési kísérletek is alátámasztják.

Az értekezésben ismertetett ózonozási előkezelési kísérletek ugyanakkor jó alapot jelentenek az AOP-s eljárások további alkalmazása felé, vagyis az értekezés ténylegesen hozzájárul a membrán szeparációs rendszerek tudományos továbbfejlődéséhez.

A 4.ábra szerint a mikrohullámú fűtés λ hullámhossza $10^{-2} - 10^{-3}$ m tartományt fed le. Ugyanakkor az értekezés 105. oldalán hivatkozott Metaxas A.C. – Meredith E.M.: Industrial Microwave Heating (1993) könyv 2. oldali Fig.1.1 szerint a vonatkozó hullámhossz: $10^0 - 10^{-2}$ m. Melyik tartomány a helyes? A (37) egyenlet elírása is javítandó.

A 25. oldali kritikai elemzés meggyőző érvelés a mikrohullámú iszapkondicionálás és víztelenítés előkezelő műveletként való alkalmazhatósága mellett a membrán szeparációs technológiákban.

Ugyancsak tetszett a 3. fejezet tömör, mégis világos szövegezése. Ide tartozó megjegyzésem a viszkozitással kapcsolatos. Mivel az értekezés egyik fő célkitűzése a szűrési sebesség növelhetősége, nem világos, hogy az elméleti megfontolások közül miért maradt ki a viszkozitás kérdésköre? Darcy törvénye /l. 11. old (3) egyenlet/ értelmében a szűrési sebesség nő, ha a folyadék viszkozitása csökken. A viszkozitás csökkentést a gyakorlatban rendszerint a folyadék hőmérsékletének az emelésével érik el. A lyukelmélet értelmében a viszkozitás exponenciálisan csökken a hőmérséklet növelésével /Erdey-Grúz T.: A fizikai kémia alapjai, Műszaki KK. Budapest, 1963. 211 old./.. A tapasztalat szerint ez az összefüggés jól alkalmazható az egyszerű szerkezetű folyadékokra. A bonyolultabb szerkezetű folyadékok esetében két, vagy több hőmérsékletre tartozó viszkozitási érték ismerete szükséges a hőmérsékletfüggés számításához. Elegyek és szuszpenziók, illetve a nem-newtoni folyadékok viszkozitásának a meghatározása általában csak mérések segítségével lehetséges, lásd az 59. ábrát. Az értekezésben konkrét viszkozitási adatok csak a 2. táblázatban találhatók gyümölcslevekre vonatkozóan, hőmérsékletre utalás nélkül. A fluxus változása a hőmérséklet, mint paraméter függvényében, egyedül a 18. és 23. ábrákon látható, azonban csak egyetlen hőmérsékleten végzett kísérlettel, 45, ill. 40°C-on, amiből nem lehet általános következtetést levonni a $J = f(t)$ változásra vonatkozóan,

Ide tartozóan még egy, szerkesztésre vonatkozó megjegyzést teszek: két 7. ábra van és hiányzik a 6. táblázat. Az 5. táblázat „Berendezés” rovatában pedig a DDS típus mibenléte ismeretlen.

A 4. fejezetben bő 48 oldalas terjedelemben a mérési adathalmazok feldolgozása és értékelése olvasható. A faktoriális kísérlettervezésen alapuló mérési adatok feldolgozásával kapott eredmények elemzése logikus és számos új megállapításhoz vezetett. Néhánnyal azonban vitatkozni kényszerülök.

A 49. oldalon Hodúr Cecília például kijelenti, hogy a hőmérséklet hatása a fluxus értékére lényegesen nagyobb, mint az enzim mennyiségének a változtatása. Ilyen általánosan megfogalmazott kijelentés szerintem nem tehető, két okból sem. Egyrészt a megállapítás csak egyetlen, szobahőmérséklettől eltérő /45°C/ hőmérsékletű mérésen alapszik, másrészt nem tisztázott az enzimbontás mechanizmusa a hőmérséklet függvényében. A 49. oldalon ugyanis csak kvalitatív megállapítás szerepel erről, miszerint „A magasabb hőmérsékleten végzett enzimbontás gyorsabban megy végbe,” és „esetleg monomerekig is lejátszódik”, ami a nagyobb fluxus értékének a rohamos csökkenését idézheti elő.

A fluxus értékének az optimálását a korábban említett MODDE 8 elemző programmal végezte. A válasz-felület elemző módszerrel kapott (43) és (44) összefüggések azonban csak a vizsgált tartományra igazak, az egyértelműség kedvéért ezért az egyenletek mellett az érvényességi tartomány beazonosítását is fel kellene tüntetni. Ugyanez érvényes az (50), (52) és (53) kifejezésekre is. Az értekezésben nem találtam utalást arra, hogy a számított optimumok kísérleti ellenőrzése megtörtént-e, és ha igen, mi volt az eredmény?

Itt jegyzem meg, hogy Carl Friedrich Gauss német matematikus nevét két s-sel kell írni. Az 50, 52 és 54 oldalakon közölt MPa értékek nem konformok az 51. oldali szöveg és a 21. ábra nyomás adataival.

A 4.1.3.1. fejezet arról szól, hogy a szétválasztandó elegyhez adagolt mikrorészecskékkel növelhető a fouling ellen ható nyíróerő. Az erő, értelem szerint, az egymással ütköző részecskék mv mozgásmennyiségével arányos. A változó méretű bakelit szemcsék mellett ezért célszerű lett volna más sűrűségű szemcséket is kipróbálni.

A 37. ábra γ [s^{-1}] független változóját helytelen nyírófeszültségnek nevezni, mert a Newton-féle viszkozitási törvényben szereplő τ nyírófeszültség dimenziója N/m^2 . Értékeit tekintve a γ a vibrátor rezgésszáma lehet.

A 29/b ábra, ami a New Logic Research Inc. internetes technológiai ismertetőjében ugyanígy megtalálható, helytelenül érzékelteti a vibráltatott szemcsék mozgását. A vízszintesen lengő membrán és a rajta levő szemcsék között súrlódó erő ébred és ez az erő mozgatja a szemcséket. Vízszintes lengéskor a súrlódó erőnek nincs függőleges erőkomponense, csak vízszintes

irányban hat. Nem ébred tehát olyan erő, ami a szemcséket a felületről felemelné! Ehhez a membránt, vagy a membrán-csomagot ferdén kellene felfüggeszteni, vagy alátámasztani, illetve a vibrációs támadó erőt kellene a vízszintesből ferdére kialakítani. Ilyen esetben a felületen megcsúszó szemcsék már fel tudnak emelkedni a rezgő felületről, majd egy ún. mikro- röppálya megtétele után visszaesnek a rezgő felületre.

A vibrátor tengelyére szerelt ellensúly aszimmetrikus lengőmozgást gerjeszt, emiatt a szemcsék gyorsuló és lassuló, közel köralakú mozgást végeznek. A súrlódó erő nagyságától függően ez a mozgás vagy együttmozgás a felülettel, vagy csúszó mozgás alakul ki. Ekkor azonban a súrlódási tényezőt is az ún. mozgó súrlódási tényezőként kell figyelembe venni. E periódikus, bonyolult szemcsemozgás törvényszerűségeivel kapcsolatban utalok az Imre László szerkesztésében kiadott Szárítási kézikönyv /Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1974/ 7.3.1. számú fejezetére, ill. a Kováts Ferencsel és Puskás Kázmérrel írt cikkünkre, amelyek az MTA Kémiai Közleményekben jelent meg /34,283-301, 1970./

A vibrációs közegmozgatással intenzifikált anyagátviteli műveletek vizsgálata, ismereteim szerint, csak néhány konkrét esetben tisztázott. Ezért egyértelműen elismerés illeti azt a széleskörű és részletekre kiterjedő kutatómunkát, amivel Hodúr Cecília a vibráció hatását tisztázta a fluxustól kezdve a kémiai oxigén igényig és a fajlagos energia szükséglet megállapításáig, lásd a 4.1.3.2. fejezetet. Az itt közölt eredmények egyértelműen új megállapítások.

E ponttal kapcsolatos kérdésem az 59. oldal egyik magyarázó mondatához tartozik, amelyik szerint a vibráció miatt „az eltömődési ellenállás” nagy lett. Nem lehet, hogy a részecskék felületi csúszása a részecskék kopásával járt és a lekoptatott kisebb részecskék a réteg porozitásának, azaz az ϵ szabadtérfogathányad értékének a csökkenését okozták? A 11. oldali (2) és (3) összefüggések értelmében a nyomásesés fordítva arányos az ϵ -nal, sőt a Kozeny-Carman-féle képlet szerint az ϵ^3 -vel áll fenn a fordított arányosság. Kis ϵ csökkenés miatt is jelentősen nőhet tehát a nyomásesés, azaz nagy lesz az eltömődési ellenállás.

A szennyvíz szűrését megelőző ózonozás kedvező hatását a 4.1.4. fejezet részletezi, amit a 71. oldali értékelés tömören foglal össze. A 10. tézispont miatt tisztázandónak tartom azonban, hogy az értekezésben itt hivatkozott Ntampou és mktjai 2006-os publikációjához képest a saját megállapítás tartalmaz-e újdonságot, vagy csak reprodukciós alátámasztást jelent?

A mikrohullámú kezelés modellezésének az összefoglalása, lásd a 4.2. fejezetet, világos szövegezésű, jól sikerült anyag. Különösen meggyőzőek a bevitt energia és a biogáz termelésére vonatkozó kritikai elemzések /76-77. old./

Az 53. és 61. ábrák 3D-s kivitele /80. és 87. old./ számomra szokatlan alakúak, mert az ábrák szélső, számozott skálájú oldalai nem párhuzamosak az x-y-z koordináta tengelyekkel. Mennyivel lett térbelibb így a színezett felület?

A 4.3. fejezet a teljes körű hulladékhasznosításról szó. A benne közölt adatfeldolgozással, elemzésekkel és következtetésekkel megalapozott új tudományos eredményekkel teljes mértékben egyetértek.

Az 5. fejezet az "Összefoglalás - új tudományos eredmények" címet viseli. A tartalom is ennek megfelelően kettős. Egyrészt fejezetekre bontva tömören ismerteti az értekezés témakörében végzett munkát, másrészt 15 pontba foglalva kiemeli az elért tudományos eredményeket. Ez a 15 pont a téziszfűzetben is megjelenik, mint az értekezés új megállapításait tartalmazó tizenöt tézispont.

A teziszfűzetben 22 oldalon olvashatók, az előírásnak megfelelően 5 fejezetre bontva

- ... az előzmények és a célkitűzés,
- ... az elméleti /technológiai/ megfontolások és a kísérleti eszközrendszer,
- ... a 15 tézispont, kiegészítve a tézist megalapozó kutatások összefoglalójával,
- ... az eredmények gyakorlati alkalmazásának a felvázolása, (ami a 4. helyett az 5. fejezetpont lett), és végül
- ... az értekezés témakörében publikált saját közlemények jegyzéke.

A fluxusnak a hőmérséklettől való függése az első és a harmadik tézispontban fordul elő. A bírálatomban korábban kifejtettem, miszerint kevésnek tartom, hogy csak egy, a szobahőmérséklettől különböző mérés alapján, a tézisben megfogalmazott általános jellegű megfogalmazást lehessen tenni, összehasonlítással az enzim mennyiségének a hatásával. Utaltam arra is, hogy az enzimbontás mechanizmusának a hőmérséklet-függése sem tisztázott egyértelműen. Ezért az 1. tézisben az utolsó mondat elhagyását javaslom.

A harmadik tézispontához tartozó 21. ábra modellszámítás eredménye. A fluxus változás nivóvonalainak hőmérséklettől való függése az értekezésben nem nyomon követhető, pontosabban nem derül ki, hogy a (43) egyenletben a fluxusnak a hőmérséklettől való változása milyen input adatból származott. Az említett tisztázatlanságok miatt a 3. tézispontból az utolsó két sor elhagyását javaslom.

A 10. tézispont második mondatának az újdonságtartalma, ahogyan erre a bírálatomban utaltam, nincs az értekezésben meggyőzően kifejtve, ezért a második mondat tézispontból való elhagyását javaslom.

A többi tézispontot változatlanul elfogadom.

Az MTA Doktori Szabályzata értelmében az értekezés vitára való kitűzésének és a mű elfogadásának két kritériuma van.

- Az értekezés bizonyítottan új tudományos eredményt tartalmaz.
- A munka hozzájárul a tudomány továbbfejlődéséhez.

Az előzőkben részletezett bírálatomban kifejtettem, hogy az értekezés mindkét kritériumnak eleget tesz. Ezért, és mivel a doktori munka új eredményeit elegendőnek tartom az MTA doktori cím megszerzéséhez, Hodúr Cecília doktori értekezésének nyilvános vitára bocsátását és a mű elfogadását javasolom.

2014. július 1.

.....
Németh Jenő
a kémiai tudomány doktora
(az MTA doktora)