



PROCEEDINGS OF THE

23rd International Symposium
on Analytical and Environmental Problems

October 9-10, 2017

**University of Szeged, Department of Inorganic and
Analytical Chemistry**



Szeged
Hungary

Edited by:
Tünde Alapi
István Ilisz

Publisher:
University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical
Chemistry, H-6720 Szeged, Dóm tér 7, Hungary

ISBN 978-963-306-563-1

2017.
Szeged, Hungary

***The 23rd International Symposium
on Analytical and Environmental Problems***

Organized by:

SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága

Supporting Organizations

*University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry
Hungarian Academy of Sciences*

Symposium Chairman:

István Ilisz, PhD

Honorary Chairman:

Zoltán Galbács, PhD

Organizing Committee:

István Ilisz, PhD

associate professor

University of Szeged Department of Inorganic and Analytical Chemistry

ilisz@chem.u-szeged.hu

Tünde Alapi, PhD

assistant professor

University of Szeged Department of Inorganic and Analytical Chemistry

alapi@chem.u-szeged.hu

Lecture Proceedings

**A VÍZMÁTRIX SZERVES- ÉS SZERVETLEN ÖSSZETEVŐINEK HATÁSAI
KŐOLAJJAL SZENNYEZETT VIZEK ÓZONKEZELÉSEL ÉS
MEMBRÁNSZŰRÉSEL TÖRTÉNŐ KOMBINÁLT KEZELÉSÉRE**

**EFFECTS OF ORGANIC- AND INORGANIC COMPOUNDS OF THE WATER
MATRIX ON OZONATION/MEMBRANE SEPARATION COMBINED
TREATMENT**

**Gábor Veréb^{*}, Norbert Csizmadia, Szabolcs Kertész, Sándor Beszédes, Cecilia Hodúr,
Zsuzsanna László**

*Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet, Magyarország, HU-6725
Szeged, Moszkvai krt. 9.; *e-mail: verebg@mk.u-szeged.hu*

Abstract

Oily pollutions can be efficiently eliminated from waters by membrane filtration and by advanced oxidation processes as well, and the advantageous of the combination of these methods have also been reported [1,2]. Humic pollutions naturally can appear in oily contaminated waters (either in surface- or ground waters [3]), which may affect both ozonation and membrane filtration due to their amphiphilic- and antioxidant properties. In the present study the advantages of the combination of pre-ozonation with membrane filtration was investigated in case of humic-acid containing oil in water emulsions. Fluxes, resistances, membrane foulings and purification efficiencies were investigated in case of different durations of pre-ozonation, and applying different water matrixes (low- and high salt concentrations). In summary, a short (2 minute) pre-ozonation (~ 20 mg/L¹ absorbed ozone) increases the available flux and reduces the membrane resistance also in the presence of humic acid.

Keywords: ozonation, membrane filtration, humic acid, oil contaminated waters, water matrix

1. Bevezetés

A membránszűrés, és a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások („AOPs”) egyaránt intenzíven vizsgált módszerei az innovatív vízkezelési eljárásoknak. Korábbi eredményeink alapján (megfelelő paraméterek alkalmazása esetén) az ózonkezelés eredményesen kombinálható membránszűréssel az olajeredetű szennyezések eltávolítására. Az elérhető előnyök közé sorolható a nagyobb fluxus, a kisebb ellenállás, kisebb mértékű eltömődés és a könnyebb membrántisztítás [1,2]. A vizek olajszennyezései mellett természetes módon jelen lehetnek huminanyagok is (mind a felszíni, mind a felszín alatti vizekben [3]), melyek amfifil jellegükből adódóan, illetve közismert antioxidáns hatásuk révén jelentősen befolyásolhatják mind a membránszűrést, mind a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások hatékonyságát. Jelen tanulmányban azt vizsgáltuk, hogy az ózonos előkezelés membránszűréssel történő kombinálásának előnyei miként érvényesülnek, ha az olajszennyezések mellett huminanyagokat is tartalmaznak a kezelendő vizek. Vizsgáltuk a különböző mértékben előkezelt vizek szűrése során elérhető fluxusokat, a membráneltömődések mértékét és jellegét, valamint az elérhető tisztítási hatékonyságokat különböző vízmátrixok esetében.

2. Alkalmazott anyagok és módszerek

Kísérleteinkben desztillált vizes és modell termálvizes mátrixban elkészített 20 ppm huminsavat is tartalmazó 100 ppm koncentrációjú kőolaj emulziókat vizsgáltunk (*MOL Zrt.* algyői nyers kezeletlen ásványi olaja). Az emulziók ($d_{\text{olajcsepp}} < 2,0 \mu\text{m}$) előállítását két lépésben, nagy fordulatszámú keverő (35000 rpm), illetve ultrahangos homogenizáló (*Hielscher UP200S*) alkalmazásával történt. A modelltermálvíz egy kisteleki kútból származó termálvíz összetételéhez hasonló oldat, melynek előállításához NaHCO_3 -ot (2,259 g/L), NH_4Cl -ot (53,449 mg/L), CaCl_2 -ot (19,11 mg/L), KCl -ot (20,88 mg/L), NaCl -ot (93,5 mg/L), FeCl_3 -ot (4,49 mg/L) valamint MgSO_4 -ot (35,31 mg/L) használtunk fel.

Az emulziók ($V = 500 \text{ ml}$) ózonos előkezeléséhez (0, 1, 2, 5, 10 perc) egy *BMT 802X* típusú ózongenerátort, (*Messer 3.5* tisztaságú) oxigént és egy teflon fedéllel szerelt üvegreaktort alkalmaztunk. A gázbevezetés ($1,0 \text{ dm}^3/\text{perc}$) egy üvegdiffúzoron keresztül történt. A bemeneti és a kimeneti ózonkoncentrációt átfolyós küveták ($l = 1 \text{ cm}$) segítségével egy *WPA Biowave II* spektrofotométerrel határoztuk meg 254 nm-en. A térfogatáram ($q_v = 1,0 \text{ dm}^3/\text{perc}$) és az ózonkoncentrációk ismeretében számítottuk az elnyelt ózon mennyiségét.

A membránszűrésekhez egy 6,7 cm átmérőjű membránnal szerelhető, *Millipore* gyártmányú, szakaszos szűrést biztosító, kevertetett cellás membránszűrőt használtunk, 350 rpm (5,83 1/s) kevertetési sebesség és 0,1 Mpa transzmembrán nyomás alkalmazása mellett. A méréseink során 250 ml mennyiségű emulziókat szűrtünk, $0,2 \mu\text{m}$ pórusátmérőjű poliéterszulfon (PES) mikroszűrő membrán (*New Logic Research Inc.*) segítségével 200 mL permeátum keletkezéséig (5-szörös térfogatsűrítési arány – *volume reduction ratio*: $\text{VRR} = 5$).

A szűrésre jellemző visszatartási értéket (tisztítási hatékonyságot) a szűrendő fluidum kémiai oxigénigényéből (KOI_0) és a szűretet kémiai oxigénigényéből (KOI_{sz}) számítottuk:

$$R = ((\text{KOI}_0 - \text{KOI}_{\text{sz}}) / \text{KOI}_0) \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

A kémiai oxigénigény (kálium-dikromátos) tesztsövekkel határoztuk meg (*Hanna Instruments*), *Lovibond ET 108* roncsoló készülékkel (150°C -on, 120 perc roncsolás), és *Lovibond COD Vario* spektrofotométerrel. A vezetőképesség és a pH méréséhez egy *Consort C535 SK10B* multimétert használtunk (*Denver Instruments*). A cseppméreteloszlást és a zeta-potenciál értékeket egy *ZetaSizer4* készülékkel (*Malvern Instruments*) mértük.

A membránszűrés során mérhető teljes szűrési ellenállás (R_{teljes}) három ellenállástípusból adódik össze (számításuk részletei: [1,2]): a membrán saját ellenállásából ($R_{\text{membrán}}$), a reverzibilis ellenállásból ($R_{\text{reverzibilis}}$ – a lemosható iszaplepleny és a koncentráció polarizációs réteg okozza) és az irreverzibilis ellenállásból ($R_{\text{irreverzibilis}}$ – a pórusos- és a pórusok közötti eltömődés, illetve a membránhoz tartósan hozzátapadó szennyeződés okozza).

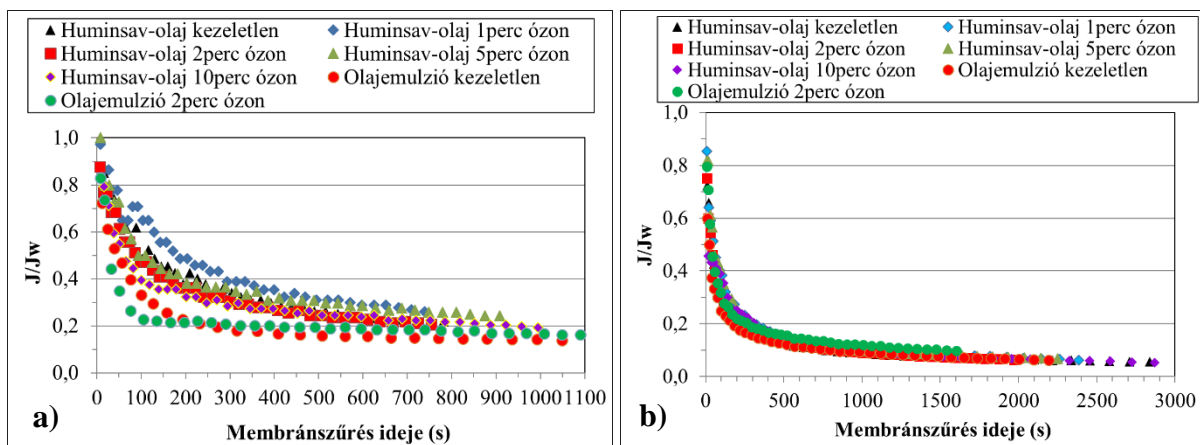
$$R_{\text{teljes}} = R_{\text{membrán}} + R_{\text{reverzibilis}} + R_{\text{irreverzibilis}} [1/\text{m}] \quad (2)$$

3. Eredmények és kiértékelésük

Vizsgáltuk, hogy miként befolyásolja a különböző ideig (0, 1, 2, 5, 10 percig) végzett ózonos előkezelés ($\sim 10\text{-}100 \text{ mg/L}$ elnyelt ózon) a 20 ppm huminsavat és 100 ppm kőolajat tartalmazó emulziók membránszűrhetőségét a fluxus, a szűrési ellenállás illetve tisztítási hatékonyság vonatkozásában (desztillált vizes és modell termálvizes közegben egyaránt). A legkedvezőbb szűrési paramétereket eredményező előkezelési időket alkalmazva, kontrollként vizsgáltuk a huminsavat nem tartalmazó 100 ppm-es olajemulziók szűrhetőségét is annak jellemzésére, hogy a kombinált kezelést miként befolyásolja a huminsav jelenléte.

3.1. Membránszűrés során mérhető fluxus

Az **1. ábra** a szűrések során mért relatív fluxusokat ábrázolja a szűrés idő függvényében. Desztillált vizes közegben a huminsavat is tartalmazó emulziók esetében a rövid ideig (1-2 perces) tartó ózonkezelés (kis mértékben) növelte az elérhető fluxust, míg a hosszabb (5-10 perces) előkezelések hatására fluxuscsökkenést figyeltünk meg. Megjegyzendő, hogy a huminsav jelenlétében kevésbé érvényesül a rövid idejű ózonos előkezelés fluxusnövelő hatása, mint a korábbi tanulmányban [2] vizsgált, kizárólag olajat tartalmazó emulzió esetében. Az **1. ábra** alapján ugyanakkor a huminsav jelenléte önmagában is fluxusnövekedést eredményezett, mely összefüggésbe hozható a huminsavak amfifil jellegével, ami azt eredményezheti, hogy az olajcseppek felületén megtapadt huminsavak hatására a membránfelületen kialakuló szennyezőréteg kevésbé lesz hidrofób, ezáltal könnyebben áthaladhat rajta a szűrendő víz.



1. ábra Ózonkezelés hatása a fluxusra (a) desztillált vizes és (b) modell termásvizes mátrix esetén

A membránfelületeken kialakuló szennyezőréteg az előkezelés idejének növelésével egyre világosabb lett, ami a huminsav bomlását jelzi. A zeta-potenciál mérések eredményei (**1. táblázat**) alapján már az 1 perces ózonkezelés is jelentős mértékben növelte az olajcseppek negatív felületi töltését, ami azt eredményezi, hogy a cseppek jobban taszítják egymást (illetve a negatív töltésű membránt is), ezáltal kevésbé kompakt szennyezőréteg tud kialakulni a membrán felületén, ami ugyancsak hozzájárulhatott a (mért) nagyobb fluxusok eléréséhez.

1. Táblázat Zeta-potenciál és átlagos cseppméret változása az ózonkezelés során

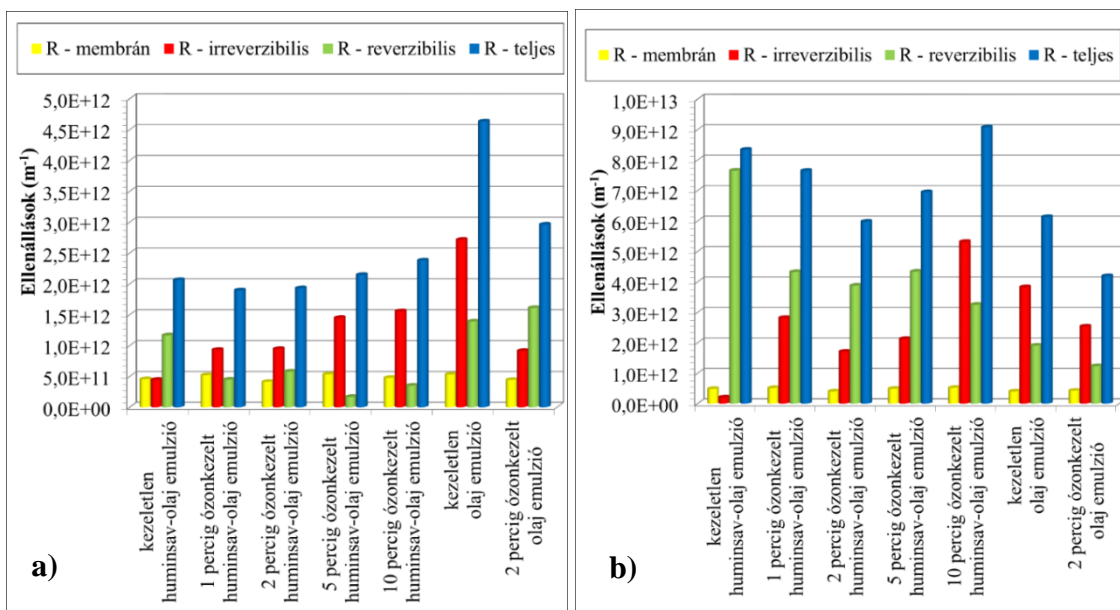
| Ózonkezelés ideje (perc) | Desztillált vizes közeg | | modell termásvizes közeg | |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | Zeta-potenciál (mV) | Átlagos cseppméret (nm) | Zeta-potenciál (mV) | Átlagos cseppméret (nm) |
| 0 | -26.4 | 244.5 | -56.4 | 287 |
| 1 | -44.2 | 247.6 | -57.1 | 283 |
| 2 | -44.6 | 240.5 | -57.6 | 277 |
| 5 | -47.7 | 243.2 | -57.8 | 275 |
| 10 | -49.3 | 240.7 | -62.3 | 261 |

Az ózonkezelés idejét növelve a zeta-potenciál érték már nem csökkennek számottevően, ugyanakkor az átlagos cseppméret (**1. táblázat**) csökkent, ami növelheti a pórusok eltömődésének mértékét. Ezen felül a permeátumok enyhén sárgás színének eltűnése (és a membránfelületek világosodása is) jelzi a huminanyagok bomlását, aminek következtében csökken azok korábban mért fluxusnövelő hatása.

A modell termálvizes közeg esetében jelentősen kisebbek a fluxusértékek, mint a desztillált vizes közeg esetén (**1. ábra**), a membránfelületen felhalmozódó szennyezőanyag is jelentősen több volt ebben az esetben és sokkal intenzívebb volt a membránok sárgás-barnás színe, ami elsősorban a vas-oxid-hidroxidoknak tulajdonítható. A zeta-potenciál értékek (**1. táblázat**) jelen esetben csak csekély csökkenést mutattak és jelentősen nagyobb negatív értékeket vettek fel, mint a desztillált vizes közegben, ezért a modelltermálvizes közeg esetén mért jelentősen kisebb fluxusértékek nem hozhatók összefüggésbe a cseppek felületi töltésével, illetve az olajcseppek méretével sem (**1. táblázat**). Lehetséges magyarázat lehet a vas-hidroxidok jelenléte, melyek könnyedén megtapadhatnak a membrán felületén. A modelltermálvizes közegben mért jelentősen kisebb fluxusok ellenére megállapítható, hogy az 1 és a 2 perces ózonkezelés hatására csökkent az ötszörös sűrítési arány eléréséig szükséges szűrési idő (8 illetve 15 perccel) a nem előkezelt emulzió szűréséhez viszonyítva (~47 perc), vagyis a rövid ideig tartó ózonkezelés ebben az esetben is pozitívan befolyásolta az elérhető fluxust.

3.2. Szűrési ellenállások

A membránszűrések során meghatároztuk, a membrán saját ellenállását ($R_{\text{membrán}}$), a reverzibilis ellenállást ($R_{\text{reverzibilis}}$), az irreverzibilis ellenállást ($R_{\text{irreverzibilis}}$) és az ezek összegeként számolható teljes ellenállást (R_{teljes}) is (**2. ábra**). Megfigyelhető, hogy a huminsavat is tartalmazó emulziók esetében a teljes ellenállások az ózonkezelés idejétől függetlenül nagyobbak a modelltermálvizes közegben, mint a desztillált vizes közegben. Az is megfigyelhető, hogy az ózonnal nem kezelt, huminsavat is tartalmazó olajemulziók teljes ellenállásértékei nagyrészt a reverzibilis ellenállásból adódnak mindkét vízmátrix esetében, míg a huminsavat nem tartalmazó kezeletlen emulziók szűrése során az irreverzibilis ellenállás a jelentősebb. A huminsavak jelenléte tehát nem csak a teljes ellenállásértékek vonatkozásában, de az ellenállás reverzibilitásának vonatkozásában is kedvező.



2. ábra Ózonkezelés hatása az ellenállásokra (a) desztillált vizes és (b) modell termálvizes mátrix esetén

Az ózonkezelés hatására a teljes ellenállás mindkét közeg esetében először csökken (1,2 perces ózonkezelések), majd (az ózonkezelés idejét növelve) növekszik. A reverzibilis ellenállás csökkenő, míg az irreverzibilis ellenállás növekvő tendenciát mutat. Utóbbi növekedése első sorban az aprózódó olajcseppekkel magyarázható. A 2 ábrán az is jól látható, hogy a desztillált vizes közeg esetében a kezeletlen emulzió teljes ellenállása jelentősen kisebb a huminsav jelenlétében (a huminsavak korábban is említett amfifil tulajdonsága miatt).

3.3. Tisztítási hatékonyság

A kezeletlen emulziók kémiai oxigénigénye 249 - 291 mg/L között voltak. A permeátumok KOI értékeiből számított tisztítási hatékonyságok (94-99%) kis mértékű csökkenést mutattak az előkezelés idejének növelésével, ami az ózonkezelés hatására bekövetkező cseppaprózódásnak, illetve a nagy molekulák vízoldható oldott szervesanyagokká (a pH csökkenését eredményező szerves savakká) való bomlásának az eredménye.

A membránszűrések során a koncentrátumok kémiai oxigénigényét is mértük. A csak olajat tartalmazó, desztillált vizes emulziók koncentrátumai (kezeletlen és 2 percgig ózonkezelt emulziók) magas KOI értékeket mutattak (1500 mg/L illetve 1270 mg/L). Ugyanakkor a modelltermálvizes emulziók esetén hasonló KOI értékeket mértünk a koncentrátumra, mint a kiindulási emulziókra (~250 mg/L), ami annak a következménye, hogy a vas-oxid-hidroxidok és az olajcseppek alkotta szennyeződések vastag rétegben megtapadtak a membrán felületén.

A huminsavat is tartalmazó olajemulziók szűrésére használt membránok sötétebbek voltak (vízmátrixtól függetlenül), mint a csak olajat tartalmazó emulziók szűrésére használt membránok. Ehhez hozzájárult a huminsav sárgás barnás színe, illetve a huminsav amfifil tulajdonsága, mely elősegíthette az olajcseppek megtapadását a hidrofil membránon. Ezt igazolja, hogy a desztillált vizes közeg esetén is a koncentrátumok legmagasabb KOI értéke mindösszesen 850 mg/L volt (a várható ~1200-1500 mg/L helyett). Megjegyzendő azonban, hogy a jobb megtapadás ellenére a huminsav jelenléte megnövelte az elérhető fluxust a kezeletlen olajemulziók esetében, ami azt jelzi, hogy a kialakuló szennyezőanyag réteg a víz számára könnyebben átjárható. Továbbá a huminsavat is tartalmazó olajemulziók esetében is

megfigyelhető, hogy a desztillált vizes emulziók koncentrátumainak magasabbak a KOI értékei (420-850), mint a hasonló ideig kezelt modell termálvizes emulziók esetén (320-480). Vagyis a huminsav jelenlétében is a magasabb sókoncentráció és/vagy a vas-oxid-hidroxidok jelenléte elősegítette az olaj megtapadását a membrán felületén.

Összefoglalás

A huminsav tartalmú olajemulziók szűrésekor a membrán elszíneződik, a huminsav- illetve olajszenyezések megtapadnak a membrán felületén. Feltételezhető, hogy a huminanyagok amfifil jellegük miatt jól kötődhetnek mind az olajcseppekhez, mind a membránhoz, így csökkentve a koncentrátum szervesanyag tartalmát; ugyanakkor desztillált vizes közeg esetében a huminsav jelenléte megnövelte az elérhető fluxust a kezeletlen olajemulziók szűrése során, jelezve, hogy a víz számára könnyebben átjárható réteg alakult ki.

A huminsav jelenléte esetén a teljes ellenállások az ózonkezelés idejétől függetlenül nagyobbak a modelltermálvizes közegben, mint a desztillált vizes közegben. Az ózonnal nem kezelt, huminsavat is tartalmazó olajemulziók esetén jelentős a reverzibilis ellenállás mindkét vízmátrix esetében, míg a huminsavat nem tartalmazó kezeletlen emulziók szűrése során az irreverzibilis ellenállás a jelentős.

Összességében megállapítható, hogy egy rövid idejű ózonos előkezelés (~20 mg/L elnyelt ózon) a huminsav jelenlétében is növeli az elérhető fluxust és csökkenti a kialakuló membránellenállást. A 2 perces ózonkezelést követően a tisztítási hatékonyság 96-98 %-os, ugyanakkor a teljes ellenállás értéke 28-36 %-kal csökkenthető, bár huminsav jelenlétében kevésbé érvényesül a rövid idejű ózonos előkezelés fluxusnövelő hatása, mint a kizárólag olajat tartalmazó emulzió [2] esetében.

Köszönetnyilvánítás

A munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők hálásak továbbá a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által biztosított anyagi támogatásért (NKFI témaszám: K112096) is.

Irodalomjegyzék

- [1] Kiss, Z.L., Kocsis, L., Keszthelyi-Szabó, G., Hodúr, C. and László, Z. (2014) Treatment of oily wastewater by combining ozonation and microfiltration, *Desalination and Water Treatment*, 55(13), 3662-3669.
- [2] G. Veréb, M. Zakar, I. Kovács, K. P. Sziládi, Sz. Kertész, C. Hodúr, Zs. László (2017) Effects of pre-ozonation in case of microfiltration of oil contaminated waters using polyethersulfone membrane at various filtration conditions, *Desalination and Water Treatment*, 73, 409-414.
- [3] Kovács K. É. (2010): Dél-kelet alföldi termálvizekből kinyert humuszanyagok jellemzése, Doktori (Ph.D.) értekezés, Szegedi Tudományegyetem