



# Műszaki Kémiai Napok '03



---

**Veszprém, 2003. április 8-10.**

**Műszaki Kémiai Napok'03**  
**Days of Chemical Engineering'03**

**Veszprém, 2003. április 8-10.**

ISBN 963 7172 99 8

Szerkesztette: Dr.Filka Judit

Kiadja: KE Műszaki Kémiai Kutató Intézet

Nyomdai munkák: Viza Kft. Veszprém, Borbás János ügyvezető

Példányszám: 140

A rendezvény támogatói:

Oktatási Minisztérium

Ipar Műszaki Fejlesztéséért Alapítvány

# Fenol-tartalmú termálvíz ultra- és hyperszűrése Ultra and hyperfiltration of phenol-contain thermal water

Dr. Hodúr Cecilia – dr. László Zsuzsa – Papp Gézáné  
SZTE Szegedi Élelmiszeripari Főiskolai Kar

## Summary

Higher phenol-contain than the admissible value means a big problem in the thermal well of Szentmihálytelek (Szeged). This thermal water is used at the heating system of greenhouses.

There are many phenol removal methods in the literature, among them the membrane separation was used to minimise or rather to remove the phenol contain of thermal water.

PCI tubular UF/RO pilot-plan equipment with AFC99 and ES 209 membrane was used for separation at pressure of 0,6; 1,0 and 6,0 MPa. Its active filter area is 1,2 m<sup>2</sup>. HPLC method was used to determine the phenol contain of retentate and permeate and we used the standard water-analytical, methods (MSZ-1484-1:1992) as well.

Ultrafiltration was applied to reduce the phenol contain of the samples below the admissible value, and the reverse osmosis was used to eliminate of total phenol.

Special energy consumption ( $Wkg^{-1}_{permeate}$ ), flux (kg/min) and normalised water permeativity ( $kgm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$ ) was measured.

## Bevezetés

Földünk vízkészlete összességében talán kielégítő de az emberi felhasználásra alkalmas víz mennyisége semmiképpen nem elégíti ki a jelentkező igényeket. Érthető tehát, hogy felhasználható vizeinket védeni, óvni mindennapjaink feladatává kell, hogy váljon.

Dolgozatunkban nem emberi fogyasztásra alkalmas víz membránszeparációs technikával történő tisztítását vizsgáltuk, hanem a Szeged környéki termál kutakból nyert víz üvegházak fűtésére történő alkalmassá tételét.

A Szentmihálytelek határában az Im34, Im35 és Im36 jelű kutakból kitermelt termálvíz hőenergia tartalmának szélesebb körű kiaknázását nagymértékben nehezíti annak magas fenol- és ion tartalma. A kutakat üzemeltető cég jelentős szennyvízbírságot fizet, elsősorban az elfolyó víz megengedettnél magasabb fenol tartalma miatt.

Kísérleteink célja e megengedettnél magasabb fenol tartalom határérték alá történő csökkentése membránszeparációs eljárás segítségével.

## Irodalmi áttekintés

A szerves vegyületek jelenléte gyakori és nem kívánatos jelenség sem a felszíni, sem a termál sem a természetesen a szennyvizekben. Az egész világon általános probléma a mérgező komponensekkel szennyezett vizek tisztítása. A fenolok erős sejtmérgek, bőrön át felszívódva, vagy gőzeik belélegezve fejtik ki mérgező hatásukat.(Nádor K. 1982., Szekeres L. 1967.)

Az általunk tanulmányozott szakirodalmakban a fenol és más szennyező anyagok lebontására illetve eltávolítására öt alapvető módszert találtunk (Yamagisi, 2001, Vassilev et all, 1997, Davi 1999, Lee 2001):

- *fotokatalitikus lebontás*: A szennyező anyagokat tartalmazó vizes oldatban finoman elosztatott félvezetők – rendszerint a titánium-dioxid (TiO<sub>2</sub>) – UV fényel történő aktiválásával elindíthatunk egy redox-folyamatot, melynek végén lehetővé válik a szennyező ágensek nem

toxikus anyagokká (CO<sub>2</sub>, HCl és víz) történő oxidációja. (Pozzo L. R. Baltanás A. M. Cassano E. A. 1997, Barni 1995)

- *enzimatis lebonítás*: mikrobiális polifenoloxidáz (*trametes versicolor lacasse*), valamint az olívbogyók héjából kinyert polifenoloxidáz is releváns aktivitási értéket mutatott a fenol polimerizációjának elvégzésére (Greco et. All. 1999)
- *fermentáció*: *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* mindegyike eltávolítja a fenol összetevőket az olíva olajütők szennyvizéből, aerob körülmények között (Garcia 2000, Greco 1999)
- *membránszeparáció*: mikro-, nano-, ultraszűrés és a reverzozmózis alkalmazására egyaránt találhatunk sikeres példákat (Yamagishi T. et al, 2001, Bélafi-B et al, 2000, Bruggen, 2001). Hibridműveletekre is számos példát találhatunk (Wasik E. Bohdziewicz J. Blaszczyk M. 2001.) vagyis a biológiai denitrifikációt és a mikroszűrés összekapcsolására.
- *adszorpció*: az aktív szén adszorpcióval termálvízben található szervesanyagoknál (akár kationokra, akár anionokra nézve) nem következett be változás, míg néhány toxikus szerves anyagoknál jelentős mennyiségi csökkenés volt kimutatható (Simonic M. Ozim V. 1998.).

A WHO által közzé tett adatok alapján a fenol vegyületeinek maximum értékei az ivóvizekben a következők: 2,4,6-triklórfenolból 200µg/l, pentaklór fenolból 9µg/l, 2-klórfenolból 10µg/l, 2,4-diklór fenolból 40µg/l. Más forrásban - az EC Ajánlásai alapján- meghatározott legális határértéki szint valamennyi fenolkomponensre nézve 0,1µg/l. (Masqué N. Marcé R. M. Borull F. 1997.)

## Kísérleti anyagok és eszközök

A kísérletünkhöz felhasznált termálvizet a FLORATOM Kft bocsátotta rendelkezésünkre az Im34 és Im36 számú kútjából.

A membránszeparációs méréseket egy 0,9 m<sup>2</sup> szűrőfelületű, csöves modullal felszerelt PCI félüzemi membránszűrővel végeztük. Az alkalmazott membránok: ES209, valamint AFC99, az alkalmazott nyomásértékek pedig: 0,6; 1,0; 6,0 MPa.

## Kísérleti módszerek

A permeátum mennyiségét percenként, egy on-line összeköttetésű számítógép-mérleg rendszer segítségével határoztuk meg.

A kísérlet során mértük a hőmérsékletet alkoholos bothőmérő segítségével, a vezetőképességeket egy RADELKIS gyártmányú OK 102/1 típusú berendezés segítségével, a felvett energiát egy hordozható teljesítménymérő bőrdond segítségével.

A tömegáram értékeiből a következő képlettel határoztuk meg az egyenértékű áteresztőképességet (NWP), vagyis az egységnyi felületre, egységnyi nyomáskülönbségre, egységnyi időre és 20°C-ra vonatkoztatott fluxus értéket.

$$NWP = \frac{q_m \cdot f_t}{A \cdot \Delta p} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{h bar}} \right]$$

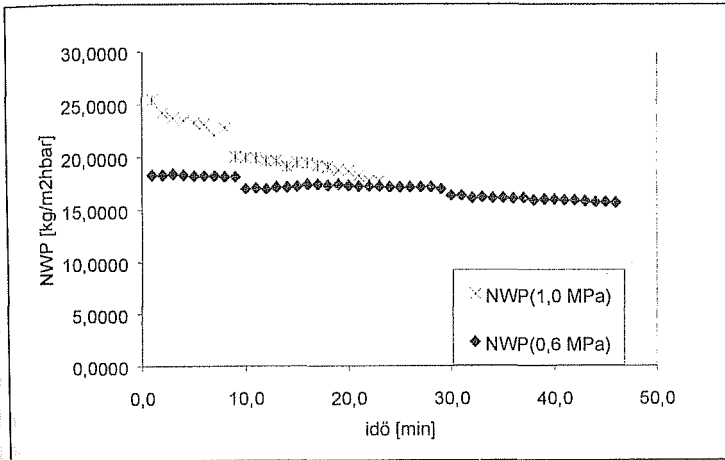
A fenol koncentrációját ismert koncentrációjú mintákkal történő kalibrálás után folyadékkromatográfiásan (Merck-Hitachi L-7100 típusú pumpa, és L-4250 UV-Vis detektor) mértük. A Vízügyi Igazgatóság, NAT által 501/0714 számon akkreditált vizsgálólaboratóriumában, az MSZ 1484-1:1992, ( Vízvizsgálat, Fenol index meghatározása ) szabványban leírtak szerint, egy

4-amino-antipirines színreakción alapuló fotometriás meghatározás segítségével mérték a fenol-index nagyságát mg/l-ben.

### Kísérleti eredmények és értékelésük

Tekintettel arra, hogy elsődleges célkitűzésünk a termálvíz fenol tartalmának, az előírásoknak megfelelő, vagyis 3 mg/l érték alá történő csökkentése volt, így kísérleteinkhez a nagyobb áteresztőképességgel rendelkező és alacsonyabb nyomásérték mellett működtethető **ultraszűrési** technikát alkalmaztuk két különböző nyomásérték mellett.

Az első ábrán a két eltérő nyomásértékhez tartozó egyenértékű tömegáram értékeket ábrázoltuk a második ábrán pedig a különböző mintáknál mért fenol tartalom változásokat mutatjuk be:

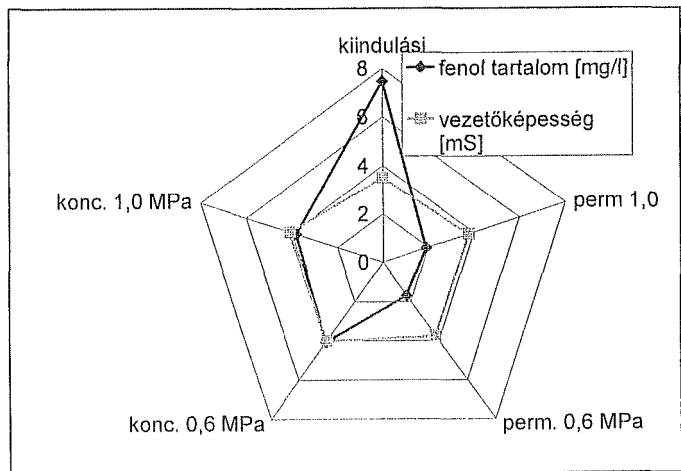


Mind a 6, mind a 10 bar nyomás mellett végzett ultraszűrésnél magas fluxus értékeket mértünk, ami egy üzemi megvalósítás esetén kedvező. A mérés első 20 percét követően a két különböző nyomásnál végzett kísérlet egyenértékű tömeg-áram értékei kiegyenlítődnek, beáll az átlagosnak tekinthető  $16 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$  érték.

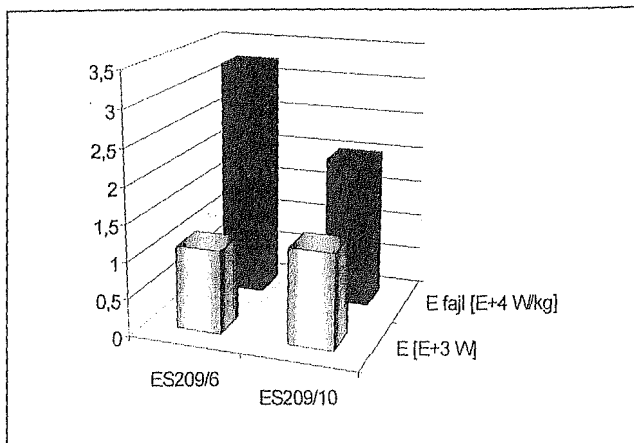
1. ábra: UF egyenértékű tömegáramok

A minták fenol tartalmát bemutató ábrán (2. ábra) jól látható, hogy a kezdeti magas (7,48 mg/l) fenol tartalmú vizet mind a 0,6 MPa, (1,69 mg/l) mind a 1,0 MPa nyomás (1,91 mg/l) mellett a határérték alá (3 mg/l) sikerült csökkenteni ultraszűrő membránok segítségével.

Az ábrán az is jól látható, hogy a vezetőképességben, azaz a vezetőképességet legfőképpen meghatározó iontartalomban, nincs számottevő különbség a kiindulási, a permeátum és a koncentrátum mintákat tekintve.



2. ábra: Ultraszűrő minták fenol tartalma és vezetőképessége



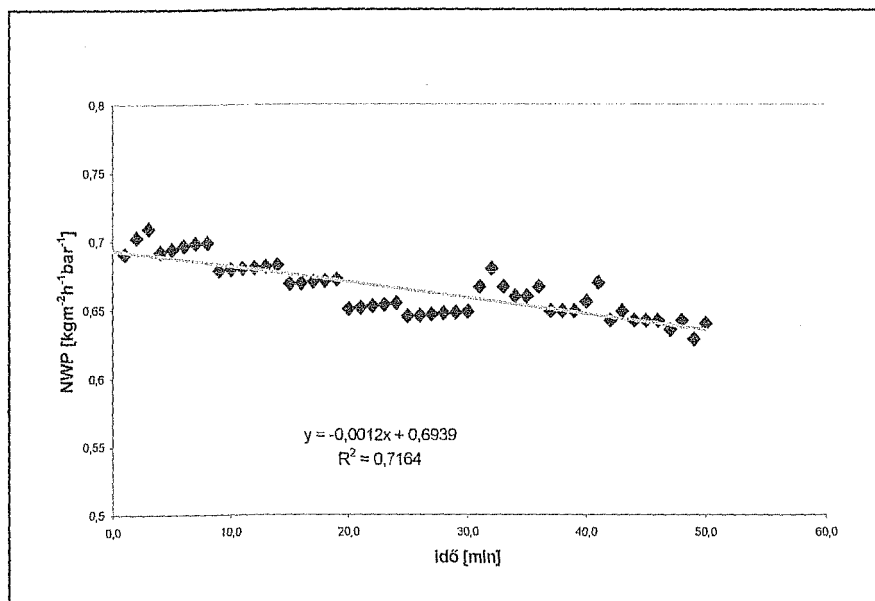
A felvett energia (E) ill. fajlagos energia ( $E_{fajl}$ ) értékeket a 3. ábrán mutatjuk be.

A fajlagos energia-felhasználás értékeinél a 1,0 MPa szűrési nyomás alkalmazása mellett mért adatok számottevően kedvezőbbek a nagyon tömegáram miatt, míg „abszolút” értékben természetesen a nagyobb nyomásérték biztosítása nagyobb energia befektetést igényel.

3. ábra: Ultraszűrt minták energia- és fajlagos energia igénye.

Kísérleteink bebizonyították, hogy a fenol tartalom csökkentése sikeresen végrehajtható ultraszűrés segítségével, de ez a szeparációs technika a minták szintén jelentős ion tartalmában nem okoz semmilyen számottevő változást. A minták ionos komponenseinek csökkentése érdekében a reverz ozmózist (RO) alkalmaztuk a továbbiakban, 0,9 m<sup>2</sup> szűrőfelületű AFC99 membrán és 6,0 MPa nyomás mellett.

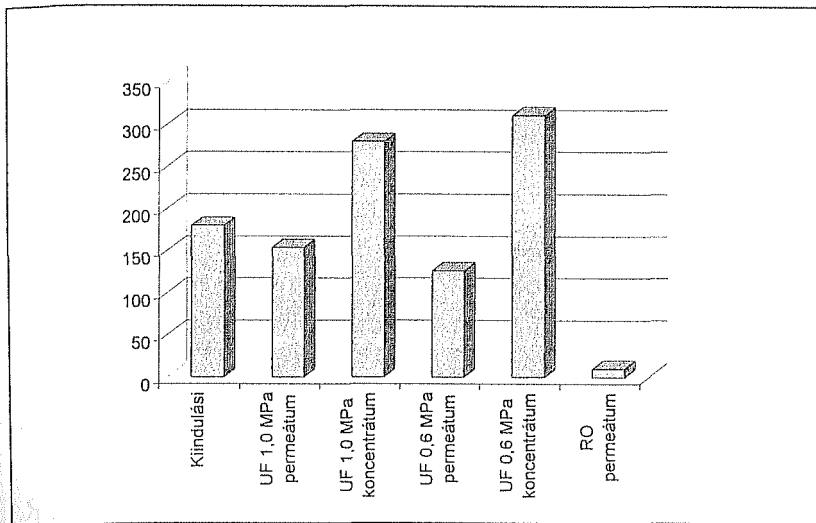
A reverz ozmózisnál mért egyenértékű tömeg-áram értékek (NWP), a membrán szűkebb pórus szerkezete miatt nagyságrenddel kisebb az ultraszűrésnél mért értékekhez képest. A tömegáram idő szerinti változása is számottevő.



4. ábra: RO egyenértékű tömegáram változása az idő függvényében

A fordított ozmózissal nyert permeátumban fenol tartalom, illetve fenolos vegyületek jelenléte nem volt kimutatható.

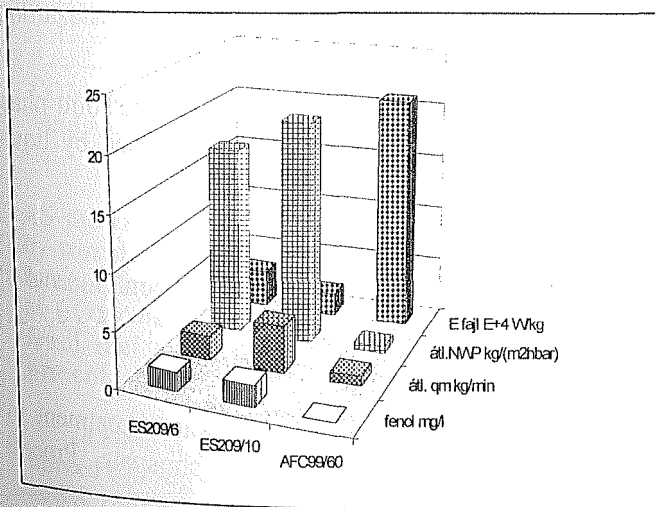
A termálvíz iontartalma viszont jelentős mértékben csökkent a reverz ozmózissal nyert permeátum mintáknál, ahogy ezt az 5. ábrán bemutatjuk.



5. ábra: A minták ion tartalmának mennyiségi összefüggései

### Összefoglalás

Kísérleteink legfontosabb eredményeit az 6. ábrán összegeztük. Az ábra alapján megállapítható, hogy a termál víz fenol tartalmának 3 mg/l határérték alá történő csökkentésére mind az ultraszűrés (ES209 membránnal, 0,6 és 1,0 MPa nyomáson), mind a fordított ozmózis (AFC99membránnal) megfelelő szeparációs technikaként alkalmazható.



6. ábra: UF és RO eredmények összefoglalása

Az alkalmazott folyadék-kromatográfiás módszerrel az ionok elválasztása és pontos meghatározása nem volt lehetséges, mivel az oldószer-fronttal együtt eluálódtak. Mindazonáltal az általuk adott jel nagyságából következtethetünk a minták összes iontartalmára is. Az ábrán az ionok mennyiségét a hozzájuk rendelhető kromatográfiás csúcs területével arányos önkényes relatív egységekben adtuk meg.

A teljes fenol tartalom eltávolítására azonban csak a fordított ozmózis nyújt lehetőséget, továbbá ez a membránszeparációs technika képes a termálvíz magas iontartalmát lecsökkenteni, amíg ez a hatás az ultraszűrésnél természetesen nem volt kimutatható. A tömegáram és az egyenértékű tömegáram értékek esetében az ultraszűrés technika ad kedvezőbb, magasabb értéket, és így a fajlagos energiafelhasználás, vagyis az 1 kg permeátum eltávolításához szükséges energiamennyiség, lényegesen kedvezőbb értékeket mutat

A koncentrátumban felhalmozódott fenol eltávolítására, lebontására az irodalmi részben ismertetett módszerek közül a fermentációs eljárás tűnik ígéretesnek a Szentmihályteleki termálkutak esetében.



## 7. Irodalomjegyzék

- Barni B. Cavicchioli A. Riva E. Zanoni L. Bignoli F. and Bellobono R. I. (1995) Pilot-plant-scale photodegradation of phenol in aqueous solution by photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide chemosphere. Vol.30. No.10. pp.1861-1874.
- Bélafi-B K. Gubicza L. (2000) Biocatalysts and Membranes, in Integration of Membrane Processes into Bioconversions. Kluwer Academic, London, pp.131-140
- Bruggen Van der B. Everaert K. Wilms D. Vandecasteele C. (2001) Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. Journal of Membrane Science. Vol.193. issue 2. pp.239-248.
- Davi L. M. Gnudi F. (1999) Phenolic compounds in surface water. Wat. Res. Vol.33. No.14. pp.3213-3219.
- García G. I. Pena J. P. R. Venceslada Bonilla J. L. Martín M. A. Santos Martín M. A. Gómez R. E. (2000) Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using (mikroorganizmus). Process Biochemistry. Vol.35. pp.751-758.
- Greco G. Toscano G. Cioffi M. Giaufreda L. and Sannino F. (1999) Dephenolisation of olive mill Waste-waters by olive husk. Water Research. Vol.33. Issue 13. pp. 3046-3050.
- Lee SA. Choo KH. Lee CH. Lee HI. Hyeon T. Choi W. Kwon HH. (2001) Use of ultrafiltration membranes for the separation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in drinking water treatment. Industrial et engineering chemistry research. Vol.40. (7). pp.1712-1719.
- Lee SH. Ohgaki S. (1999) Oxidative degradation of TOC and THMFP by fluidized bed photocatalysis reactor. Journal of environmental science and health part a-toxic/hazardous substances et environment engineering. Vol.34.(10). pp.1933-1944.
- Masqué N. Marcé R. M. Borrull F. (1998) Comparasion of different sorbents for on-line solid-phase extraction of pesticides and phenolic compounds from natural water followed by liquid chromatography. Journal of chromatography A. Vol.793. pp.257-263.
- Nádor K. (1982) Szerves kémia. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- Simonic M. Ozim V.(1998) Thermal water treatment with granular activated carbon. Journal of Hazardous Materials. Vol. 60. pp.205-210.
- Szekeres L. (1967) Szerves kémia. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- Vassilev N. Fenice M. Federici F. and Azcon R. (1997) Olive mill waste water treatment by immobilized cells of *Asp. Niger* and its enrichment with soluble phosphate. Process Biochemistry. Volume 32. Issue 7. pp. 617-620.
- Yamagishi T. Leite J. Ueda S. Yamaguchi F. Sawa Y. (2001) Simoltaneous removal of phenol and ammonia by an activated slaged process with crossflow filtration. Water Research. Vol.35. Issue 13. pp.3089-3096. 2001.