

**Előkezelések szűrési paraméterekre gyakorolt hatásának vizsgálata olajtartalmú szennyvizek illetve termálvizek membránszűrése során**

Ph.D. értekezés

**Kiss Zsolt László**

Témavezető:

**Dr. László Zsuzsanna**  
*egyetemi docens, PhD*

Környezettudományi Doktori Iskola  
Szegedi Tudományegyetem  
Szeged

2015

# Tartalomjegyzék

1. JELMAGYARÁZAT .....	4
2. BEVEZETÉS .....	6
3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	8
3.1. IPARI SZENNYVIZEK ÉS TISZTÍTÁSUK .....	8
3.1.1. <i>Olajtartalmú ipari szennyvizek</i> .....	9
3.1.1.1. <i>Kőolajipari szennyvizek</i> .....	9
3.1.1.2. <i>Fémmegmunkálás során keletkező olaj tartalmú szennyvizek</i> .....	10
3.2. TERMÁLVIZEK ÉS TISZTÍTÁSUK.....	11
3.3. MEMBRÁNSZŰRÉS.....	13
3.3.1. <i>Membránszűrés jellemzése</i> .....	13
3.3.2. <i>Nyomáskülönbégen alapuló membrán eljárások</i> .....	13
3.4. OLAJTARTALMÚ SZENNYVIZEK TISZTÍTÁSA MEMBRÁNSZŰRÉSEL .....	14
3.5. TERMÁLVIZEK MEMBRÁNSZEPARÁCIÓVAL TÖRTÉNŐ KEZELÉSE .....	15
3.6. MEMBRÁN TULAJDONSÁGAINAK MEGVÁLTOZTATÁSA.....	16
3.7. ÓZON ALKALMAZÁSA .....	17
3.7.1. <i>Ózon alkalmazása a víz és szennyvíztisztításban</i> .....	17
3.7.2. <i>Membránszeparációs eljárások ózonkezeléssel kombinálva</i> .....	22
3.8. A MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ JELLEMZŐ PARAMÉTEREI .....	23
3.8.1. <i>Membránok anyaga, tulajdonságai</i> .....	25
3.8.2. <i>A membrán és a szűrendő oldat felületi tulajdonságainak jellemzése</i> .....	26
3.8.3.1. <i>Fluxus, visszatartás</i> .....	27
3.8.3.2. <i>Membráneltömődés</i> .....	27
4. CÉLKITŰZÉSEK .....	33
5. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK .....	34
5.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK .....	34
<i>Membránszűrési kísérletek során alkalmazott oldatok és beállítások</i> .....	35
5.2. ESZKÖZÖK.....	36
5.2.1. <i>Ózonos előkezelő rendszer</i> .....	36
5.2.2. <i>Membránszűrő berendezések</i> .....	37
5.3. MÓDSZEREK.....	38
5.3.1. <i>Kondicionálási módszerek</i> .....	38
5.3.2. <i>Emulzió készítési módszerek</i> .....	39
5.3.3. <i>Analitikai módszerek</i> .....	40
5.3.3.1. <i>Kémiai oxigénigény meghatározása</i> .....	40
5.3.3.2. <i>Összes szerves széntartalom meghatározása</i> .....	40
5.3.3.3. <i>Olajtartalom kimutatása</i> .....	40
5.3.3.4. <i>Emulzió cseppméret meghatározása</i> .....	40
5.3.3.5. <i>Olaj diffúziós állandójának meghatározása</i> .....	41
5.3.3.6. <i>Kritikus micellaképződési koncentráció meghatározása</i> .....	41
5.3.3.7. <i>Fenol index meghatározása</i> .....	41
5.3.3.8. <i>Ion tartalom meghatározása</i> .....	41
5.3.3.9. <i>Viszkozitás, sűrűség meghatározása</i> .....	42
5.3.3.10. <i>Zavarosság, vezetőképesség, sótartalom és pH meghatározása</i> .....	42
5.3.3.11. <i>Kontaktszög mérés</i> .....	42
5.3.3.12. <i>Elyelt ózon mennyiségének meghatározása</i> .....	42
6. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	44
6.1. MIKROSZŰRÉS ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA OLAJ A VÍZBEN EMULZIÓK SZÉTVÁLASZTÁSÁRA.....	44
6.1.1. <i>A mikroszűrés műveleti paramétereinek kiválasztása</i> .....	44

6.1.2. Előkísérletek PTFE membrán o/v emulziók szűrésére való alkalmazhatóságára.....	47
6.1.3. Teflon membrán kondicionálásának vizsgálata.....	50
6.1.4. Előkondicionálás hatása vízzel elegyedő motorolaj szűrésére.....	51
6.1.5. Kőolaj emulziók szűrhetőségének vizsgálata acetonban kondicionált membránon.....	55
6.1.6. A kondicionálószer és az emulzió hatása a membrán nedvesíthetőségére.....	56
6.1.7. Hidrofil membránon vízzel elegyedő motorolajból készült emulzió szűrése.....	57
6.1.8. Hidrofil membrán alkalmazása kőolaj emulzió mikroszűrésére.....	58
6.1.9. Membrán nedvesíthetőségének változása olaj a vízben emulziók szűrése során.....	59
6.1.10. Különböző membránok olajjal való nedvesíthetőségének összehasonlítása.....	61
6.1.11. Membrán tulajdonságának megváltoztatásának összefoglalása.....	62
6.2. OLAJ A VÍZBEN EMULZIÓK ÓZONKEZELÉssel KOMBINÁLT MIKROSZŰRÉSE.....	63
6.2.1. Mikroszűrő membrán kiválasztása.....	63
6.2.2. Az ózonkezelés közben feleslegben lévő ózon hatása a PES alapanyagú membránra....	65
6.2.3. Petróleum tartalmú emulzió ózonkezelése.....	66
6.2.4. Petróleum tartalmú emulzió előózonkezeléssel kombinált mikroszűrése.....	67
6.2.5. Költség becslés 0,01 m/m% olajtartalmú emulziók tisztítása esetében.....	72
6.2.5.1. Költségbecslés alapjául szolgáló adatok.....	72
6.2.5.2. Teljes beruházási költség számításának alapja.....	73
6.2.5.3. Ózonos előkezelés költsége.....	74
6.2.5.4. Mikroszűrés és ultraszűrés költség becslése.....	76
6.2.5.5. KOI és TPH eltávolítási hatékonyságok összehasonlítása.....	78
6.2.5.6. Koncentrátum tisztítása.....	79
6.2.5.7. Különböző tisztítási módszerek beruházási és működtetési költségének összehasonlítása.....	79
6.3. OLAJTARTALMÚ TERMÁLVIZEK ÓZONKEZELÉSE ÉS MIKROSZŰRÉSE.....	81
6.3.1. Kőolaj emulzió és kőolaj tartalmú modell termálvíz ózonkezelése.....	81
6.3.2. Ózonos előkezelés hatása a kőolaj emulzió és a kőolaj és magas só tartalmú modell termálvíz mikroszűrésére.....	83
6.3.3. Petróleum emulzió és petróleum tartalmú modell termálvíz ózonkezelése.....	86
6.3.4. Ózonnal előkezelt petróleum emulzió és petróleum tartalmú modell termálvíz mikroszűrése.....	88
6.3.5. Olajtartalmú termálvizek előózonkezeléssel kombinált mikroszűrésének összefoglalása.....	91
6.4. FENOL TARTALMÚ TERMÁLVÍZ ÓZONOS ELŐKEZELÉST KÖVETŐ NANOSZŰRÉSE.....	92
6.4.1. Ózonkezelés modell szennyvízre gyakorolt hatása.....	92
6.4.2. Nanoszűrés hatása a fenoltartalmú termálvízre.....	93
6.4.3. Előózonkezelés hatása a nanoszűrés permeátumára.....	93
6.4.4. Fenoltartalmú termálvíz előózonkezeléssel kombinált nanoszűrésének összefoglalása.....	96
7. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK.....	97
8. ÖSSZEFOGLALÁS.....	98
9. SUMMARY.....	100
10. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	102
11. IRODALOMJEGYZÉK.....	104
12. A DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK.....	114
13. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	117
14. MELLÉKLETEK.....	118

## 1. JELMAGYARÁZAT

3DTA	laboratóriumi membránszűrő	
$A$	műszer állandó	(-)
$A_b$	abszorbancia	(-)
$A_m$	membrán felülete	(m <sup>2</sup> )
$A_{sz}$	szűrési felület	(m <sup>2</sup> )
$b$	eltömődési index	(-)
BOI	biológiai oxigénigény	(mg l <sup>-1</sup> )
BOPAC	polialuminium klorid oldat (koagulálószer)	
$c$	koncentráció (oldat ill./vagy ózon)	(m/m% v. % v. mol dm <sup>-3</sup> )
$c_{Kiindulási}$	betáplált folyadék koncentrációja	(m/m%)
$c_{gél}$	gélréteg koncentrációja	(m/m%)
$C_M$	koncentráció egységre mért vezetőképesség változás	( $\mu\text{S g}^{-1} \text{ dm}^{-3}$ )
$c_M$	a membrán felületén mért koncentráció	(m/m%)
$c_F$	betáplált folyadék koncentrációja	(m/m%)
cmc	kritikus micellaképző koncentráció	(m/m%)
$c_P$	permeátum koncentrációja	(m/m%)
$d$	határréteg	(m)
$D$	diffúziós állandó	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
$J$	permeátum fluxusa	(lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
$J_0$	kezdeti fluxus	(lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
$J_c$	állandósult fluxus	(lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
$J_{dv}$	desztillált víz fluxusa	(lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
$J_{dvA}$	sűrítést követően a desztillált víz fluxusa	(lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )
$J/J_w$	relatív fluxus (víz fluxushoz viszonyítva)	(-)
$J/J_0$	relatív fluxus (szűrés kezdeti fluxusához viszonyítva)	(-)
$k$	eltömődési együttható	(m <sup>4</sup> l <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> )
$k_b$	teljes pórusos eltömődési modell eltömődési együtthatója	(m <sup>4</sup> l <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> )
$k_c$	iszaplepeny szűrés eltömődési modell eltömődési együtthatója	(m <sup>4</sup> l <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> )
$k_i$	pórusok közötti eltömődési modell eltömődési együtthatója	(m <sup>4</sup> l <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> )
$k_s$	pórusos eltömődési modell eltömődési együtthatója	(m <sup>4</sup> l <sup>-6</sup> h <sup>-1</sup> )
$k_S$	sebességi együttható	(mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
K	kőolaj emulzió	
$K_H$	Henry állandó	
KOI	kémiai oxigénigény	(mg l <sup>-1</sup> )
KOI <sub>k</sub>	kálium dikromátos kémiai oxigénigény	(mg l <sup>-1</sup> )
K+S	kőolaj tartalmú modell termásvíz ill. termelési víz	
$K_b$	teljes pórusos eltömődési modell anyag átadási együtthatója	(m s <sup>-1</sup> )
$K_c$	iszaplepeny szűrés eltömődési modell anyag átadási együtthatója	(m s <sup>-1</sup> )
$K_i$	pórusok közötti eltömődési modell anyag átadási együtthatója	(m s <sup>-1</sup> )
$K_s$	pórusos eltömődési modell anyag átadási együtthatója	(m s <sup>-1</sup> )
$l$	fényút	(cm)
$M$	moláris tömeg	(g mol <sup>-1</sup> )
MEUF	micellaképzést felhasználó laboratóriumi membránszűrő berendezés (Micellar Enhanced Ultrafiltration device)	
MF	mikroszűrés (Microfiltration)	
MWCO	molekulatömeg alapján meghatározott vágási érték (Molecular Weight Cut off)	(Da)
NF	nanoszűrés (Nanofiltration)	

o/v	olaj a vízben emulzió	
P	petróleum emulzió	
P+S	petróleum tartalmú modell termálvíz ill. termelési víz	
PAH	poli ciklikus aromás szénhidrogének	
PES	poli éterszulfon	
PTFE	politetrafluoroetilén (teflon)	
PVDF	polivinilidén difluorid	
$q_m$	ózon tömegárama	(g s <sup>-1</sup> )
$q_{m\ be}$	reaktorba bemenő gáz ózonra vonatkoztatott tömegárama	(g s <sup>-1</sup> )
$q_{m\ ki}$	kijövő ózonra vonatkoztatott tömegáram	(g s <sup>-1</sup> )
$q_v$	gáz térfogatárama	(dm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
$q_{VF}$	tisztítandó szennyvíz mennyisége	(m <sup>3</sup> nap <sup>-1</sup> )
$R(\%)$	membrán visszatartási értéke (Retention) (%)	
$R_{KOI}$	membrán KOI visszatartási értéke (Retention) (%)	
R	egyetemes gázállandó	(J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$r$	reakció sebessége	(mol dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
$r_k$	keverő lapát sugara	(m)
RC	regenerált cellulóz	
$Re$	Reynolds szám	
Rel.%	Relatív %	
RO	fordított ozmózis (Reverse osmosis)	
$R_F$	eltömődési "fouling" ellenállás	(m <sup>-1</sup> )
$R_M$	membrán ellenállása	(m <sup>-1</sup> )
$R_P$	koncentráció polarizáció okozta ellenállás	(m <sup>-1</sup> )
$R_T$	összes ellenállás	(m <sup>-1</sup> )
$Sc$	Schmidt szám	
t	idő	(s)
TPH	összes alifás szénhidrogén (Total Petroleum Hydrocarbons) (mg l <sup>-1</sup> )	
TOC	teljes szerves széntartalom (Total Organic Carbon) (mg l <sup>-1</sup> )	
TFC	vékony rétegű kompozit (Thin Film Compozit) membrán	
UF	ultraszűrés(Ultrafiltration)	
$V_F$	betáplált szennyvíz mennyisége	(m <sup>3</sup> )
$V_{kiindulási}$	betáplált szennyvíz mennyisége	(dm <sup>3</sup> )
$V_{sz}$	szűrlet (permeátum) mennyisége	(dm <sup>3</sup> )
$VRR$	térfogat sűrítési arány (Volume Reduction Ratio) (-)	
VSEP NLR 202	membrántisztító folyadék	
Y	kihozatal	(-)
$\gamma_{SV}$	szilárd-gáz határfelületi feszültség	(N m <sup>-1</sup> )
$\gamma_{SL}$	szilárd-folyadék határfelületi feszültség	(N m <sup>-1</sup> )
$\gamma_{LV}$	folyadék-gáz határfelületi feszültség	(N m <sup>-1</sup> )
$\gamma_s$	szilárd anyagok felületi szabadenergiája	(mN m <sup>-1</sup> )
$\Delta p$	membrán két oldala közötti nyomáskülönbség (Pa)	
$\Delta q_m$	egységnyi idő alatt elnyelt ózon	(g s <sup>-1</sup> )
$\varepsilon$	extinkciós koefficiens	(dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
$\eta$	dinamikai viszkozitás	(Pas)
$\eta_w$	víz viszkozitása	(Pas)
$\eta_{ww}$	szennyvíz viszkozitása	(Pas)
$\rho$	sűrűség	(kg m <sup>-3</sup> )
$\theta$	kontaktszög	(°)
$\omega$	keverési sebesség	(rad s <sup>-1</sup> )

## 2. BEVEZETÉS

Napjaink egyik legnagyobb kihívása, elsősorban a növekvő népesség miatt, az emberi élet minőségének fenntartása, amely a megfelelő mennyiségű és minőségű egészséges étel, víz és kellemes környezet biztosításával valósítható meg. Mindhárom tényezőt befolyásolja a természeti erőforrásokkal fenntartható gazdálkodás, az ésszerű földhasználat, a táj értékeinek megőrzése és a talaj és vízkészletek minőségének megóvása. Ezen feladatok teljesítéséhez szorosan kapcsolódik a vízgazdálkodás, hiszen a földi élet nélkülözhetetlen eleme a víz. A vízkészleteink minőségi és mennyiségi védelmét megfelelő környezethasználattal, azaz a fogyasztás optimalizálásával és a kibocsátás volumenének és szennyezőanyag tartalmának csökkentésével lehet megvalósítani. A kibocsátás szennyezőanyag-tartalmának csökkentésére egyik lehetséges megoldás a települési és üzemi szennyvíztisztítás. A kommunális szennyvizek tisztítása esetében, ahol a lakosság többnyire állandó összetételű szennyvizet termel, a mennyisége és minősége ritkábban változik. Az ipari szennyvizek tisztításában azonban problémát jelenthet a különböző iparágak által termelt, zömében nagy mennyiségű és rendkívül eltérő összetételű ipari szennyvizek együttes tisztítása. A szigorodó környezetvédelmi előírások következtében egyre több ipari szereplő létesít saját (üzemi) szennyvíztisztítót, ebből következően az ipari szennyvizeknél alkalmazott tisztítási technológiák is folyamatosan fejlődnek.

Az ipari szennyvizek tisztításában a magas vegyszerigényű kémiai eljárásokkal szemben (elsősorban a befogadók kímélése érdekében) egyre inkább előtérbe kerülnek a fizikai és biológiai szennyvíztisztítási eljárások. A biológiai szennyvíztisztítás a kevésbé toxikus és könnyen bontható szennyvizek kezelésében széles körben alkalmazott eljárás, míg a fizikai eljárásokat többnyire magas koncentrációjú, biológiai úton nehezen bontható szennyeződések esetén használják. A kémia eljárásokat egyre inkább elő- vagy utókezelésnél alkalmazzák. A fizikai eljárásokat régóta használják a szennyvíztisztításban, de többnyire a mechanikai tisztítási fázisban terjedtek el a múlt században, amikor még a kémiai és biológiai tisztítási fokozatok és az összetettebb fizikai tisztítási fokozatok kevésbé voltak ismertek. A szennyvíztisztításban egyre nagyobb szerepet kaptak a nyomáskülönbségen alapuló membrán szeparációs eljárások, köszönhetően a magas szelektívítási hatékonyságának, a minimális vegyszerigényének, a kedvezőbb ár-érték aránynak, az egyre csökkenő membrán előállítási költségeknek és a viszonylag egyszerű karbantartásnak, valamint sok esetben a mobilizálhatóságának. Hátrányként megemlítendő a membránon jelentkező eltömődés, amelynek következtében a szűrések hatékonysága lecsökken, így a membránok élettartama is

megrövidül, amely jelentős üzemeltetési költség emelkedéshez vezet (a membrán tisztítás vagy membrán csere miatt) a termelésből való kiesés alkalmazása következtében.

Laboratóriumi kísérleti munkám során a fluxus csökkenés kialakulásában jelentős szerepet játszó membrán eltömődés csökkentési lehetőségeit vizsgáltam, annak érdekében, hogy megtudjam, hogy a különböző előkezelések milyen hatást gyakorolnak a membrán eltömődésére.

Megvizsgáltam a biológiai úton nehezen bontható, olajtartalmú szennyvizek, és termálvizek membránszeparációval történő kezelését. Kutatómunkát végeztem a membrán tulajdonságainak megváltoztatására, amely hatást gyakorolhat a membránellenállásokra és visszatartásokra. Továbbá előkezelési módszerként vizsgáltam a szűrendő oldat tulajdonságainak ózonos előkezeléssel történő átalakításának hatását a membrán szűrés hatékonyságának növelésére.

### 3. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

#### 3.1. Ipari szennyvizek és tisztításuk

Vízszennyezésnek nevezzük mindazon folyamatok összességét, amelyek során a víz minőségét veszélyeztető káros anyagok kerülnek a vízfolyásokba, befogadókba. A szennyvizek nem megfelelő kezelése során folyékony, vízdoldható vagy oldhatatlan komponensek juthatnak a felszíni vagy felszín alatti vízbázisokba. A szennyezések forrásai lehetnek a háztartások, a kereskedelem vagy az ipari tevékenység is (Pankratz, 2001). A XIX. század közepéig a vízszennyezést többnyire a fertőzésveszély kialakulásával azonosították a patogén mikrobák magas száma miatt. Az akkori vízszennyező komponensek száma elenyésző volt, azok típusai és fajtái is más jellegűek voltak, a mai diverzifikált termelésből adódó szennyezőanyagokhoz képest. A lakosság által termelt és az ipar által kibocsájtott szennyvíz tisztítása a szennyvíztisztító telepeken a XIX. századi iparosodás idején vette kezdetét. A nagyobb városokban elsősorban a biokémiai oxigén igény (BOI) csökkentésére és a lebegő anyag tartalom eltávolítására helyezték a hangsúlyt, így a többi szennyező, mint például a nehézfémek, az olajtartalmú szennyezők és a nehezen bontható szerves szennyezők tisztítása megoldatlan volt (Peirce és mtrsi., 1997). Kezdetben a fizikai módszereket (sűrűség különbségen alapuló eljárásokat) alkalmazták, ilyen az üleptetés. Majd a XX. században az ipar által termelt szennyvizek tisztítására kémiai módszereket is használtak, mint például az oxidációs eljárások (ózonkezelés, klórozás, hidrogén-peroxid, UV fény alkalmazása). A nehézfémek eltávolítását lúggal, karbonátokkal, szulfidokkal végezték (Manahan, 2001). Ma már az említett fizikai módszereket elsősorban előkezelésként használják a technológiai folyamatba építve. Előkezelésnek nevezzük mindazon ipari szennyvizeken végzett szennyezőanyag csökkentési és átalakítási folyamatokat, vagy a szennyezőanyag tulajdonságának megváltoztatását, amellyel a szennyvíz alkalmassá válik kommunális szennyvíztisztítóban való további kezelésre. Az előkezelési eljárások legfőbb célja, hogy javítsa a további kezeléssel elérhető hatékonyságot (Pankratz, 2001).

A különböző ipari szennyvizek összetétele igen változó lehet, a komponenseit külön-külön megadni igen időigényes és költséges lenne, ezért a szennyvizek jellemzésére a gyakorlatban elterjedten használnak mutatószámokat. Az egyik leggyakrabban használt összegparaméter a kémiai oxigén igény, mely a szennyvizek szerves anyag tartamának lebontásához szükséges oxigén mennyisége. Továbbá gyakori még a lebegőanyag tartalom, az



összes szerves szén tartalom (TOC: Total Organic Carbon), foszfor és nitrogén-tartalom megadása is.

### **3.1.1. Olajtartalmú ipari szennyvizek**

A doktori munkám során főként olaj tartalmú szennyvizeket vizsgáltam, ezért ebben a fejezetben ezen szennyvizek jellemzőit mutatom be.

#### **3.1.1.1. Kőolajipari szennyvizek**

Az olajipar a világ egyik legnagyobb iparága, amely négy fő ágazatból épül fel: termelési (kőolaj és földgáz kitermelése), szállítási, finomítási és kereskedelmi ágazatokból. A legnagyobb volumenben keletkező szennyvizek - optimális üzemeltetés mellett, amelyben minimális a haváriák előfordulásának valószínűsége – a kitermelésnél jelentkeznek (Freeman, 1995). A felszínre hozott kőolaj kitermelési víztartalma akár a 90%-ot is elérheti. Átlagosan egy hordó nyersolaj kitermelésekor 2-3 hordó termelési víz is keletkezik. Ezen víztartalmat, amely többnyire szabad vízként jelenik meg, különböző kezelési módszerekkel 1 – 4% alá csökkentik. A kőolajban emulzió formájában is jelen van kisebb mennyiségű víz, amelyet emulzióbontással (elektromos, termikus, emulzióbontó vegyszer) csökkentenek (Wang és mtrsi, 2006). Emulziónak azok a diszperz rendszerek tekinthetők, ahol a két nem elegyedő fázis folyadék- és részecske mérete  $> 500$  nm. A szabad olaj tartalmat  $150 \mu\text{m}$ -nél nagyobb cseppmérettel azonosítják, míg a diszpergált olaj cseppmérete  $20 < 150 \mu\text{m}$  között változik (Zhu és mtrsi., 2014, Cheryan és Rajagopalan, 1998).

A termelési szennyvízben lévő szennyezőket három csoportba lehet sorolni: víznél kisebb sűrűségű, emulziót nem képező szennyezőkre; víznél kisebb sűrűségű emulziót képező szennyezőkre és a víznél nehezebb szennyezőkre. Ezek közül a legnagyobb problémát az emulziók kezelése jelenti, hiszen a többi szennyezőt viszonylag egyszerűen gravitációs úton is el lehet távolítani. Az oldott szerves komponensek szintén a termelési vizek szennyező ágensei. Szerves savakat, policiklikus aromás vegyületeket (PAH), fenolokat és illékony komponenseket (Elshorbagy és Chowdhury, 2013), míg szervesetlen összetevőként jelentős mennyiségű nátrium, kalcium és magnézium sókat (klorid, bromid és karbonát) (g/l) is tartalmazhatnak (Wang és mtrsi., 2006).

A termelési szennyvizek tisztítására, felhasználására több technológia is létezik, például a felülúszó eltávolítása, elpárologtatás vagy újra használat. A felülúszó eltávolítása komplex módon is végezhető: flotálással, pH-beállítással és iszapkezeléssel. Az elpárologtatást egyre kevésbé alkalmazzák, mert nagy szigetelt felületet igényel a talajvíz

szennyezés megakadályozása miatt. Ezen eljárások közül az újrahasználat egy ígéretesebb technológiai folyamatsort takar, miszerint a termelési vizet felhasználják a kőolaj kitermelésnél. Ehhez viszont tisztítani kell, amihez korábban flotálást, szűrést, lágyítást, levegőztetést használtak, újabban viszont inkább fordított ozmózist (RO) és többlépcsős eljárásokat alkalmaznak (Wang és mtrsi., 2006, Szép és Kohlheb, 2010).

Hazánkban termelési és finomítói szennyvizek egyaránt keletkeznek. Kőolaj kitermelést és finomítást Algyőn végeznek, azonban az ország legnagyobb finomítója (Dunai) Százhalombattán található. A Dunai finomító szennyezőanyag kibocsátása 2007-ben KOI-ra vonatkoztatva 461 tonna volt, míg az olajtartalom 9,1 tonna a kibocsátott  $9,744 \cdot 10^6 \text{ m}^3$  szennyvízben (Keresztényi, 2008). A kőolajipari szennyvizekre vonatkozó határértékeket a 28/2004. (XII. 25.) Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztériumi rendelet 1. mellékletének 20. fejezete szabályozza, amely a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól szól. Ennek értelmében a rendelkezés olyan szennyvízkibocsátásra vonatkozik, melynél a szennyvíz szennyezőanyag-terhelése lényegében ásványolaj (nyersolaj) vagy finomított olajtermékektől származik. A kőolajipari szennyvízre vonatkozó kibocsátási határértékek közül a doktori munkám szempontjából a kálium - dikromátos oxigénfogyasztás ( $\text{KOI}_k$ ) releváns, amely 80 mg/L, valamint az összes alifás szénhidrogénre (TPH) vonatkozó határérték: 3 mg/L (28/2004. KvVM rendelet, 1. melléklet, 20. fejezet).

### ***3.1.1.2. Fémmegmunkálás során keletkező olaj tartalmú szennyvizek***

A fémipar a hűtő folyadékokban és kenőolajként nagy mennyiségű olajat használ fel, amelyből a gyártás és fém megmunkálási technológiákból adódóan igen eltérő koncentrációjú vizes emulziók keletkezhetnek. Az iparág legjellemzőbb tevékenységei, ahol olajtartalmú szennyvizek keletkezhetnek: gyártás, örlés, fényezés, csiszolás, hajlítás, vágás és tisztítás. Ezen szennyvizekben több százezer mg  $\text{l}^{-1}$ -es olajtartalom is előfordulhat. Az így keletkezett szennyvíz (elsősorban a toxicitásra vonatkozó) tisztíthatósága nagyban függ attól, hogy kevert szennyvízként, vagy az adott fémmegmunkálási folyamatból eredően, külön szennyvízként lép be a szennyvíztisztítási technológiába. A szennyvizekben az olajos szennyező anyag háromféle formában fordulhat elő: szabad olaj, emulziót alkotó vagy oldott anyagként. Ezek közül a szabad olaj eltávolítása dekantálással megoldható, amire a gravitációs ülepítők számos változata használható. A centrifugálás is lehetséges eljárás (bár jóval költségesebb) a gyorsabb ülepítés miatt (Wang és mtrsi., 2006, Pankratz, 2001). Kisebb olajtartalmú

szennyvizek esetén alumínium szilikát alapú adszorbensek is használatosak az olaj megkötésére (Wang és mtrsi., 2006).

Olaj a vízben emulziók (o/v) bontására igen gyakran emulzióbontókat és lefölezést együttesen alkalmaznak. A kémiai emulzióbontás alapja a kolloid méretű olajcseppek destabilizálása, majd ezt követi a szabad olaj koaleszcenciája továbbá gravitációs üleptéssel történő elválasztása. A koaleszcencia eltérő adhéziós tulajdonságokon alapul, amelyek közül diszperz adhézió esetén adszorpció valósul meg, azaz folyadékot tudnak megkötni szilárd felületen. A flotálást, illetve újabb változatát, az elektroflotálást, előszeretettel alkalmazzák a fémiparban olajos szennyvizek tisztítására. Az elektrokoagulációt - amely egy elektrokémiai módszer vas és alumínium felhasználásával – ugyancsak ajánlják o/v emulziók tisztítására. Fontos azonban megjegyezni, hogy ezen módszerek viszonylag magas üzemeltetési költséggel üzemeltethetőek, mivel a legtöbb esetben hőközlés és vegyszer adagolás is szükséges, amely jelentősen növeli az 1 m<sup>3</sup> szennyvíz tisztítására jutó költségeket, nem beszélve a különböző eljárások hatékonyságának növelése érdekében a savas vagy lúgos karakterű szennyvizek tisztítás utáni semleges pH-ra történő beállításának költségeiről (Wang és mtrsi., 2006).

Az ultraszűrés, mint membránszeparációs eljárás helyettesítheti az emulzióbontást és a lefölezést is. A gyakorlatban ezen módszer eredménye akár 90% fölötti is lehet az olaj visszatartás és visszanyerés szempontjából, mivel az emulzió csepp mérete jóval nagyobb a membrán pórusméreténél. Az ultraszűrést fémipari szennyvizek utolsó tisztítási fokozataként is szokták alkalmazni, mert oldószerek, szerves komponensek, toxikus szerves vegyületek és szilárd szennyezők elválasztására is használható (Wang és mtrsi., 2006).

Az olajos szennyvizekből az emulziók leválasztására a mikroszűrés már kevésbé elterjedt eljárás az ultraszűréshez képest a membránok nagy pórus mérete miatt, de ennek ellenére a finomabb szemcseméretű szilárd szennyezők és emulziók visszatartására alkalmazható (Wang és mtrsi., 2006, Wang és mtrsi., 2011).

A fémmegmunkálás során keletkező szennyvizek tisztításának határértékeit a 28/2004. (XII. 25.) Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztériumi rendelet 1. mellékletének 33. fejezete szabályozza (28/2004. KvVM rendelet, 1. melléklet, 33. fejezet).

### **3.2. Termálvizek és tisztításuk**

Termálvíznek nevezzük a magas só- és szervesanyag tartalommal jellemezhető, a felszín alatti rétegben levő, magas hőmérsékletű vizet. A termálvizek pontosabb definiálására,

osztályozására sokféle megközelítés létezik. Egyik lehetséges módszer a hőmérséklet alapján (20 °C feletti) történő vagy a vízáadó réteg földfelszíntől mért mélysége (200 méternél nagyobb) (Office for Official Publications of the European Communities, 1999) alapján történő megkülönböztetés. Egy másik lehetséges definíció már az oldott sótartalmat is behatárolja (0,4 – 10 g/l) és a hőmérsékletet 22 °C – 98 °C között határozza meg (Hacene és mtrsi., 2010). A vízgazdálkodásról szóló 1995. évi LVII. törvény alapján termálvíz minden olyan felszín alatti (vízáadó rétegből származó) víz, melynek kifolyó (felszínen mért) hőmérséklete 30 °C, vagy annál magasabb (1995. évi LVII. tv.).

Összetételét tekintve szerves és szervetlen komponenseket is tartalmaz; ásványanyag tartalma széles határok között változhat, jellemző komponenseit az 1.a táblázat mutatja be. A kutak vízáadó rétegenként eltérő összetétellel (ahogyan a kőzetek összetétele is változó) jellemezhetőek (Vető és mtrsi., 2004, Arar és mtrsi., 2014, <http://www.webtravel.hu/hun/gyfurd.htm>).

1.táblázat: a, Termálvíz ásványanyag tartalma (<http://www.webtravel.hu/hun/gyfurd.htm>),  
b, Termálvíz szervesanyag tartalmának jellemzése (Kárpáti és mtrsi., 1999)

a		b	
Vizsgált paraméter	(mg/l)	Szénhidrogének	Előfordulás Rel.%-ban
Na <sup>+</sup>	27-1920	Monoaromások	2,1 – 10,1
K <sup>+</sup>	6,8-221	Diaromások	16 – 48,6
Ca <sup>2+</sup>	10-330	Triaromások	3,4 – 29,5
Mg <sup>2+</sup>	1,3-69,1	Tetraaromás	0,2 – 2,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,32-15,8	Heteroaromás	4,8 – 11,5
Cl <sup>-</sup>	0,43-2420	Fenolok	0 – 18,3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	341-5300	n-Alkánok	0 – 0,36
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,94-121	Zsírsavak	0 – 21,9

Kárpáti és munkatársai 50 db Magyarországon üzemelő termáلكút szervesanyag tartalmát vizsgálták. A kutak mélysége 30-2500 m között változott, a termálvíz hőmérséklete pedig 12-99 °C között. Azt tapasztalták, hogy a mélységgel csökken a humin anyagok koncentrációja, ugyanakkor egyre magasabb koncentrációban fordulnak elő szénhidrogének. Részletes GC-MS vizsgálatot 6 db kútra végeztek el, melynek összevont eredményét (szerves szennyező csoportok) az 1.b táblázatban mutatom be, és Rel.%-ban adom meg az összes szerves

szennyezőt, beleértve a gázfázisban lévő és az illékony és kevésbé illékony vegyületeket is (Kárpáti és mtrsi., 1999).

Magyarországon a termálvizeket elsősorban energetikai, illetve rekreációs, turisztikai és gyógyászati célra használják. Energetikai célú felhasználás esetében fontos szerepe van a vízlágyításnak, elsősorban a hőátadó és hőcserélő berendezések élettartamának növelése és a rendszer hatékonyságának fenntartása miatt. Turisztikai, rekreációs és gyógyászati felhasználás esetén egészségre ártalmas összetevőket nem tartalmazhat.

A hulladékká vált termálvizek elhelyezése és tisztítása pillanatnyilag nem megfelelően megoldott. A termálvizekkel történő geotermikus energia használatának fenntarthatóságát a visszasajtolás teremtené meg, viszont egyelőre ilyen irányú, kötelező érvényű szabályozás hiányában, a termálvizek felszíni befogadóba történő elhelyezése az egyik leginkább elterjedt eljárás, a hatályos jogszabályok betartása mellett. A termálvizek befogadóba engedésük előtti tisztításának határértékeit a 28/2004. (XII. 25.) Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztériumi rendelet 1. mellékletének 34. fejezete szabályozza.

Az oldatban vagy emulzióban jelen lévő szerves szennyezők eltávolítására alkalmas módszer az agyagásványokon történő adszorpciós megkötés. Így módon a szerves és nehezen bontható vegyületek, mint például anionos és kationos festék anyagok, apoláris szennyezőanyagok, nyílt láncú és aromás szénhidrogének (toluol, PAH-ok, naftalinok és fenolok) is hatékonyan eltávolíthatók (Szabó és mtrsi., 2011).

### **3.3. Membránszűrés**

#### **3.3.1. Membránszűrés jellemzése**

A membránszűrés egy olyan dinamikusan fejlődő elválasztási technika, amely a víz- és szennyvíztisztítás egy lehetséges technológiai tisztítási lépcsője is lehet, sőt esetenként önállóan is alkalmazható vegyszermentes technológia. Ipari alkalmazásukat tekintve azonban leggyakrabban más módszerekkel kiegészítve használják.

#### **3.3.2. Nyomáskülönbségen alapuló membrán-eljárások**

A membránokkal megvalósított szeparáció hajtóereje lehet a nyomás, a koncentráció, az elektromos potenciál vagy a hőmérséklet különbség is. Legelterjedtebbek a nyomáskülönbség alkalmazásával végrehajtott szelektív elválasztási műveletek. Az alkalmazott nyomás illetve a

leválasztott részecskék mérete alapján csoportosítva a membránműveleteket klasszikusan megkülönböztetünk mikroszűrést, ultraszűrést, nanoszűrést illetve reverz vagy fordított ozmózist (Judd és Jefferson, 2003, Agashichev, 2012).

### **3.4. Olajtartalmú szennyvizek tisztítása membránszűréssel**

A klasszikus, fázis szétválasztáson alapuló víztisztítási módszerekkel (flotálás, flokkulálás, gravitációs ülepítés) csak a 20  $\mu\text{m}$ -nél nagyobb cseppmérettel rendelkező emulziók tisztíthatók hatékonyan (Shokrkar és mtrsi., 2012).

Az olajtartalmú ipari szennyvizek közül a 20  $\mu\text{m}$ -nél kisebb cseppméretű, olaj a vízben emulziók tisztítása jelenti a legfőbb problémát. Ennek megoldására az utóbi két évtizedben a membránszeparációs technikák közül az ultraszűrés és a mikroszűrés használata válik egyre inkább alkalmassá (Chakrabarty és mtrsi., 2010, Yi és mtrsi., 2011, Moulai-Mostefa és mtrsi., 2010, Rezvanpour és mtrsi., 2009, Abadi és mtrsi., 2011, Madaeni és mtrsi., 2011). A mikroszűrés során az emulziók szűrhetőségét alapvetően az olajos fázis cseppmérete szabja meg. Azonban az olajtartalmú szennyvizek esetében nem a membrán pórusmérete az egyetlen meghatározó tulajdonság az olajtartalom visszatartásában. A membrán hidrofób illetve hidrofil tulajdonsága is fontos szempont, mivel a szűrés közben megvalósulhat a membránon az olajos fázis koaleszcenciája, amely kedvező hatású lehet mikroszűrés esetében az emulziók szeparálására (Cheryan és Rajagopalan, 1998). A mikroszűrés esetében 90% körüli visszatartás érhető el, míg az ultraszűrésnél nem ritka a 99% körüli visszatartás sem a szerves szennyezőkre nézve (TOC, TPH, KOI). Ugyanakkor az üzemeltetési és tisztítási költségek lényegesen kedvezőbbek lehetnek a mikroszűrésnél (Chang és mtrsi., 2014, Maguire-Boyle és Barron, 2011, Xu és mtrsi., 2009, Abbasi és mtrsi., 2010a). A mikroszűrés koncentrátuma sok esetben visszavezethető a technológiába. Amennyiben ez nem megoldott, akkor más iszap produktummal rendelkező technológiákhoz képest alacsonyabb költséggel ártalmatlaníthatóak (Ohya és mtrsi., 1998). Olaj a vízben emulziók membránszeparációjánál az egyik leggyakoribb probléma a membrán eltömődése, amely az olajcseppek membrán felületén való megjelenésével azonosítható, de a membrán pórusaiba is bejuthat mikro- és ultraszűrések esetén is (Chang és mtrsi., 2010). Az eltömődés sok esetben az iszaplepleny okozta ellenállás fokozódásával jelentkezik (Zhou és mtrsi., 2010). A membrán eltömődéséhez és a visszatartás csökkenéséhez vezethet a nem megfelelő üzemeltetési paraméterek alkalmazása. Állandó hőmérsékleten a fluidum áramlási viszonyai és az alkalmazott nyomás különbség alapvetően meghatározza az emulzió cseppméretét a mikroszűrés alatt, mivel magasabb fluidum áramlási

sebesség az emulziók szétesését eredményezheti, míg a nagy (0,1 mPa feletti) nyomáskülönbség a cseppek a membrán pórusaiba való bejutást, illetve átszűrődést eredményezheti, csökkentve ezáltal a visszatartást (Darvishzadeh és Priezjev, 2012). A nyomáskülönbség változás vizsgálatánál hasonló eredményre jutott Hong és munkatársa, akik a visszatartás maximumát 0,1 mPa nyomásnál tapasztalták olajtartalmú szennyvizek szűrésénél, valamint megfigyelték, hogy 0,1 mPa feletti nyomáskülönbség alkalmazása csökkenti a visszatartást (Hong és mtrsi., 2003).

Általánosságban igaz, hogy a magasabb hőmérséklet nagyobb fluxust eredményez, a szürendő fluidum(ok) és olajtartalmú szennyvizek viszkozitásának csökkenése miatt (Abbasi és mtrsi., 2010a). Menon és munkatársai kísérletük során bizonyították, hogy nagyobb mértékű hőmérséklet emelés hatására az olaj emulziók széteshetnek és emulzióbontás is kísérheti a folyamatot (Menon és Wasan, 1988). Olajtartalmú szennyvizek hidrofíl membránon végzett mikroszűrésénél leggyakoribb az iszaplepény szűrés (cake layer) okozta eltömődési mechanizmus. A kerámiamembránok kutatása és fejlesztése mindenképpen, ezen polarizációs rétegnek is tekinthető, lepény kialakulásának csökkentésére irányul elsősorban (Zhang és mtrsi., 2009). Azonban a polimer membrán és a hidrofób szennyező anyag (olaj) között kialakulhat szűrés közben az olaj koaleszcenciája, amely számos esetben az olajtartalom magasabb fokú visszatartást eredményezheti, viszont egyértelműen problémát jelent a membrán tisztítása során (Peng és Tremblay, 2008, Motta és mtrsi., 2014).

### **3.5. Termálvizek membránszeparációval történő kezelése**

A használt termálvizek tisztítása a 3.2.1. fejezetben említett eljárásokon kívül membránszeparációval is megvalósítható (Bouguecha és Dhahbi, 2002). A szervesetlen vegyületek, (elsősorban só-tartalom) csökkentésére ioncserélők is használhatóak, viszont az ioncserélő üzemeltetési költsége rendkívül megemelkedhet, ha a só koncentráció  $3 \text{ g l}^{-1}$  feletti (Bouguecha és Dhahbi, 2002). A termálvizek tisztítására további lehetséges megoldás a nanoszűrés alkalmazása, amelynek NaCl visszatartó képessége a membrántól függően 20-80%, míg  $\text{Ca}^{2+}$ -ra,  $\text{Mg}^{2+}$ -ra és  $\text{SO}_4^{2-}$ -ra közel 100% is lehet (Subramanian és Seeram, 2013). A többlépcsős membránszeparációs eljárások (ultraszűrés és fordított ozmózis) alkalmazása azért előnyös, mert a fordított ozmózis membránon termálvizek és magas sótartalmú vizek szűrése közben a membránon kiválhatnak szilikát, karbonát és szulfát vegyületek, amelyek a szűrés hatékonyságát gátolhatják, de az RO-t megelőző ultraszűréssel eltávolíthatók (Tomaszewska és Bodzek, 2013a, Tomaszewska és Bodzek, 2013b, Yavuz és mtrsi., 2013,

Öner és mtrsi., 2011, Tomaszewska és Bodzek, 2013c). A membránszűrési eljárások más módszerekkel együtt történő alkalmazása (hibrid eljárásként) a membránok eltömődésének csökkentésére, ezáltal élettartalmának növelésére és a permeátum szerves szennyezőanyag tartalmának csökkentésére szolgál. Djafer és munkatársai például egy ultraszűrő membrán felületére titán vegyületet vittek fel és UV fényel történő fotokatalitikus eljárással a fenol tartalmú vegyületek több mint 80%-át eliminálták (Djafer és mtrsi., 2010). Só és olajtartalmú szennyezések eltávolításánál Zhang és munkatársai MF kerámia membránt használtak, és így az olajtartalom sikeres csökkentését érték el valamint a NaCl tartalmat a szűréssel egyidőben a szennyvízhez adagolt poliakrilamid polimerrel csökkentették közel 50%-kal (Zhang és mtrsi., 2013).

### **3.6. Membrán tulajdonságainak megváltoztatása**

A membránok eltömődésének csökkentésére vonatkozó kutatások egyik iránya a membránok felületi tulajdonságainak a megváltoztatása (Liang és mtrsi., 2014). A membrán tulajdonságai megváltoztathatók a membrán összetételének megváltoztatásával, illetve felületmódosítással. A kerámia membránok esetében rendkívül kiterjedt a különböző felületmódosítási eljárások kutatása és alkalmazása (Abbasi és mtrsi., 2010b, Zhang és mtrsi., 2009). A polimer membránok felületmódosítása olajtartalmú szennyvizek szűréséhez, rövidebb élettartamuk, alacsonyabb hőmérséklet és kemikáliákkal szemben tanúsított csekélyebb ellenálló képességük miatt kevésbé elterjedt, viszont előszeretettel állítanak elő kompozit membránokat, az egyes anyagok előnyös tulajdonságainak ötvözésére. A kompozit membránokra példa lehet a TFC (thin film composit) ahol a hordozó rétegre kb. 50 µm –es poliéterszulfon vagy poliszulfon réteg visznek fel, majd erre a rétegre egy poliamid filmet kb. 200 nm vastagságban. A felületmódosítás egyik alapötlete a hidrofil és hidrofób tulajdonságok módosítására irányul, amellyel a szűrhetőség javítása a cél. Meng és munkatársai hidrofób PVDF membrán felületének megváltoztatására hidrofil polimereket rögzítettek a membrán felületére, amelyek több mint 50%-kal csökkentették a membrán felületének hidrofób jellegét, továbbá csökkentették a membrán pórusméretét is. A membrán nedvesíthetőségének növekedésével a szűrhetőség javult, köszönhetően annak, hogy a pórusokon gyorsabban átjutottak a víz molekulák (Meng és mtrsi., 2011). Lévesque és társai hidrofil teflon membránon lipidek okozta eltömődés csökkentésére metoxi polietilénlikolt használtak, amellyel nagyobb mértékű lipid-adszorpció csökkentést tudtak elérni (Lévesque és mtrsi., 2002). A hidrofób teflon membrán felületének nedvesíthetőségének növelése



érdekében Xi és munkatársai pórusos PTFE membrán felületét akrilsavval és nátrium-4-sztirolszulfonáttal kezelték és ennek eredményeképpen hidrofillé vált a membrán felülete (Xi és mtrsi., 2009). Hasonló felületmódosító anyagot használtak Lin és munkatársai, akik 2-akrilamid-2-metil-propil-szulfonsavval a PTFE membránt negatív felületi töltésűvé alakították, amelynek hatására a olajos szennyvíz szűrésénél jelentősen kisebb membrán eltömődést figyeltek meg a nem módosított felületű PTFE membránhoz képest (Lin és mtrsi., 2011). Hong és társa teflon membránok módosítását tanulmányozta acetoneban való előkezeléssel és felületaktív anyagot tartalmazó kenőolajszármazékból készített emulziók szűrése során. Megfigyelték, hogy a kenőolaj tartalmú emulzió szűrésekor vékony, de tartós olaj film réteg alakul ki a membrán pórusaiban, amely növelheti a fluxust (Hong és mtrsi., 2003).

### **3.7. Ózon alkalmazása**

#### **3.7.1. Ózon alkalmazása a víz és szennyvíztisztításban**

Az ózon az egyik legerősebb oxidálószer, képes a szén-szén kettőskötéseket illetve az aromás vegyületeket is bontani, oxidálni (Horváth és mtrsi., 1976). Leggyakrabban elektromos kisüléssel állítják elő: oxigént elektromos kisülésen átvezetve  $\cdot\text{O}$  és  $\cdot\text{O}^2$  keletkezik, amelyek molekuláris oxigénnel egyesülve ózont képeznek. Az ózon magas redoxipotenciálja miatt (1,24 V) erős oxidáló tulajdonsággal rendelkezik, így az oxidálható anyagokkal reakcióba léphet. Felhasználásakor figyelmet kell fordítani a hőmérsékletre, pH-ra, só és szerves anyag tartalomra, amelyek hatással lehetnek a kezelés eredményességére is (Kasprzyk-Hordern és mtrsi., 2003, Zeng és mtrsi., 2012). Vizes oldatokban a szerves anyagokat (ionokat) és az oldott gázokat (például kén-hidrogént) egy lépésben gyorsan oxidálja. A mangán és vas ionokkal oldhatatlan sókat képez, amelyek könnyen leválaszthatóak. A szerves anyagokkal komplexet képző fémionok eltávolítása is megoldható ezzel a kezelési módszerrel, ugyanis a szerves komponensek elbontása után keletkező fémoxidok csapadékot képeznek, amelyek szedimentációval könnyedén eltávolíthatóak (Singh, 2012). Vízben való oldódása a Henry-törvény alapján írható le. Az emelkedő hőmérséklettel az  $\text{O}_3$  oldhatósága csökken. A legnagyobb hátránya is ebből adódik, mert relatíve alacsony a vizes oldatokban való oldhatósága (2. táblázat) és a stabilitása alacsony (Langlais és mtrsi., 1991).

2. táblázat Az ózon vízben való oldhatósága (Langlais és mtrsi., 1991)

Hőmérséklet [°C]	0	5	10	15	20	25	30	35
S (mg/dm <sup>3</sup> )	0,64	0,5	0,39	0,31	0,24	0,19	0,15	0,12
K <sub>H</sub> [atm·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	34990	45600	59450	76180	100000	128600	164800	210400

Ahol S az oldhatóság, K<sub>H</sub> a Henry állandó.

Az ózon szerves vegyületekkel való reakcióinak sebessége (*r*) jellemzően másodrendű sebességi egyenletekkel írhatók le:

$$r = \frac{d[C]}{dt} = k_s \cdot [O_3] \cdot [C] \quad (\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}), \quad (1)$$

ahol *k<sub>s</sub>* a sebességi együttható (mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>), [O<sub>3</sub>] és [C] a reakcióban részt vevő reaktánsok koncentrációja (mol dm<sup>-3</sup>) (Langlais és mtrsi., 1991). A sebességi állandó függ a hőmérséklettől. Az Arrhenius egyenlet alapján magasabb hőmérsékleten nagyobb az értéke

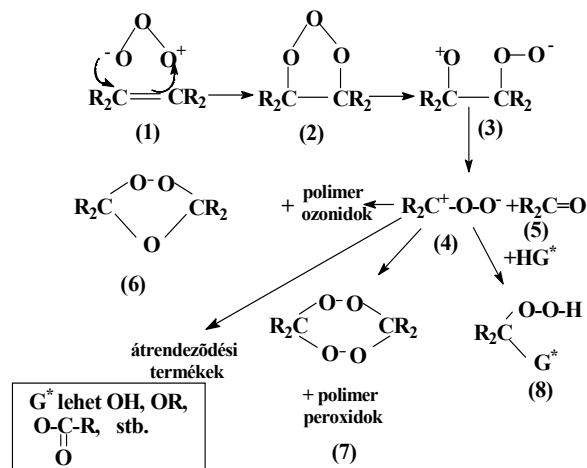
$$k_s = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (2)$$

ahol A a preexponenciális tényező (s<sup>-1</sup>), E<sub>a</sub> az aktiválási energia (J), R a gázállandó (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), T a hőmérséklet (K).

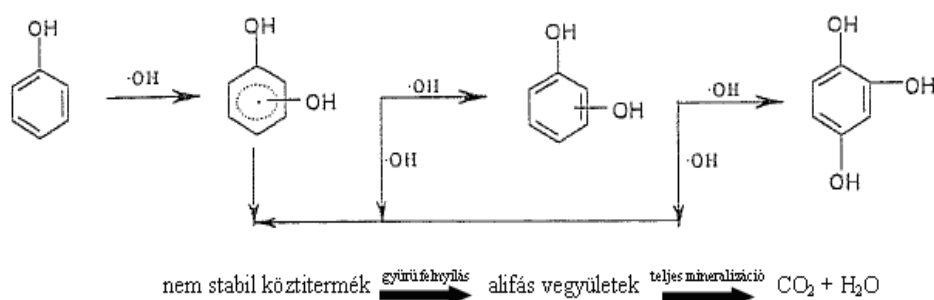
Vizes oldatokban a szennyezőanyag bomlásának sebességét együttesen határozza meg az ózon oldhatósága és az ózonnal való reakció sebessége. Az ózon magasabb hőmérsékleten való rosszabb oldhatóságát (így kisebb oldatbeli koncentrációját) ellensúlyozza a nagyobb reakciósebességi állandó. A 3. táblázatban szereplő adatok alapján például 10 °C-ról 35 °C-ra történő felmelegítés hatására az ózon koncentrációja kevesebb, mint egyharmadára csökken, azonban a sebességi állandó változása esetenként ennél nagyobb mértékű is lehet. Például Kuo vizsgálatai alapján a toluol vizes oldatban történő ózonkezelésénél (pH=7) a *k* 10 °C-on 0,01972 /s<sup>-1</sup>/, 25 °C-on 0,1634 /s<sup>-1</sup>/ és 35 °C-on már 1,614 /s<sup>-1</sup>/ (Kuo, 1985), ami jóval nagyobb bomlási sebesség növekedést eredményez, mint amennyivel csökken a reakciósebesség az alacsonyabb ózonkoncentráció következtében.

A szerves anyagok lebontása összetett többlépcsős folyamat: az ózon bomlásakor oxidatív szabad gyökök keletkeznek, amelyek azonnal reakcióba lépnek a szerves anyagokkal. A szerves szennyezők közül jó hatékonysággal bonthatók a kellemetlen ízt, szagot és színt előidéző illékony, közepesen illékony vegyületek, továbbá a humin anyagok és az aromás vegyületek is. Az ózon szerves vegyületekkel való reakciói során molekulaszervezetéből kifolyólag szerepelhet 1,3-dipólként, elektrofil és nukleofil partnerként is. Az esetek többségében oxigénatom-transzferrel, vagy közvetlen töltésátmenettel reagál,

oldatfázisbeli bimolekuláris reakcióinak sebességi együtthatója széles tartományban ( $10^{-3} - 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ ) mozog. Telítetlen szénhidrogének ózonnal való reakciójakor a Criegee mechanizmus (1. a ábra), 1-3 dipól cikloaddíció a legjellemzőbb reakció, amikor ózonid keletkezik.



a.



b.

1. a, ábra Telítetlen szénhidrogének ózonnal való reakciója, Criegee féle mechanizmus (Langlais és mtrsi., 1991); b, Fenol ózonolízise vizes közegben (Dombi és mtrsi., 2002)

Protikus oldószerben (víz) a primer ózonid aldehid v. keton és kettősion képződése közben elbomlik. A kettősion (zwitterion) hidroxí-hidroperoxidon keresztül karbonilvegyületté és hidrogén-peroxiddá alakul át (Langlais és mtrsi., 1991).

. Aromás vegyületek ózonolízise elektrofil reakcióként (a molekulán belül nagy elektronsűrűséggel rendelkező atomhoz, molekularészhez történik az addíció) megy végbe. Szubsztituált aromások, elektron donor csoporttal (OH,  $\text{NH}_2$ ) elsősorban orto és para pozícióba irányítják az ózon elektrofil addícióját. A 1. b ábrán a fenol egyik lehetséges ózonolízise látható vizes közegben (Dombi és mtrsi., 2002).

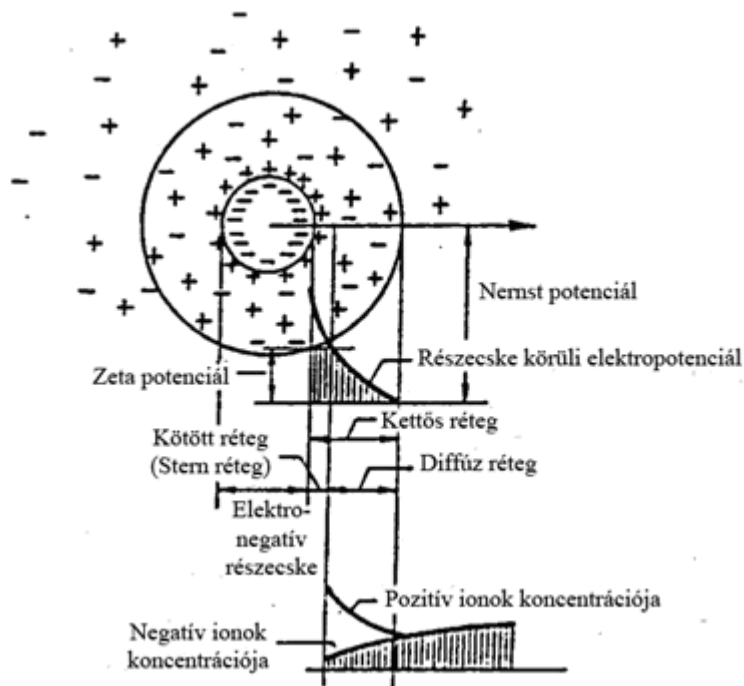
Aromás vegyületek ózonolízise esetében nukleofil reakció is lejátszódhat. A molekuláris ózon telítetlen vegyületekkel, aromásokkal való reakcióinak sebességi állandója széles skálán mozog, elsősorban a funkciós csoportok határozzák meg értékét (Langlais és mtrsi., 1991).

Vizes oldatban jellemzően nem az ózon, hanem a bomlása során keletkező gyökök (elsősorban hidroxil gyök) reagálnak (Hoigné és mtrsi., 1985).

Az ózon reakciósebességi együtthatója a szerves vegyületek közül az alkénnel és aromás vegyületekkel  $10^3 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$  nagyságrendű, míg a ketonokkal  $10^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ , az alkánokkal pedig  $10^{-2} \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$  nagyságrendű. Ezzel szemben a hidroxil gyök sokkal reaktívabb, sebességi együtthatója a szerves vegyületek közül az alkénnel  $10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$  nagyságrendű, míg a ketonokkal és aromás vegyületekkel  $10^9 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ , az alkánokkal pedig  $10^7 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$  nagyságrendű.

Önállóan az ózonkezelést szennyvíztisztításra ritkán alkalmazzák, többnyire más módszerekkel kombinálják, gyakori az UV/O<sub>3</sub> vagy UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> együttes alkalmazása, de kombinálható például a szennyvíztisztításban fotokatalitikus oxidációval is (Agustina és mtrsi., 2005, Umar és mtrsi., 2013).

A szerves anyagok vizes oldatban történő ózonkezelésével megváltozik az oldat számos tulajdonsága (pH, vezetőképesség, iontartalom), továbbá az apoláros szennyezők az oxidáció során polárossá válhatnak. Vizes oldatban a felületi töltéssel rendelkező diszpergált részecskéket egy ellentétes töltésű diffúz ionréteg veszi körül, amelynek egy része erősen kötött (ún. Stern-réteg), majd egy könnyebben megbontható réteg következik. A két réteget elválasztó határvonalon mérhető potenciál az ún. zéta-potenciál. Ha a zéta-potenciál értéke nulla, akkor a rendszerek stabilitása lecsökken, a részecskék könnyen összetapadhatnak, koagulátumok, aggregátumok alakulhatnak ki. Ha a zéta-potenciál értéke pozitív vagy negatív irányban messzebb van az izoelektromos ponttól, tapasztalatok alapján az érték nagyobb, mint +30 mV vagy kisebb, mint -30 mV, a kolloid rendszer stabil, a részecskék taszítják egymást, összetapadásuk valószínűsége lecsökken (2. ábra).



2. ábra Zéta potenciál értelmezése kolloidok, emulziók esetében  
 ([http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019\\_Szennyviztisztitasi\\_tehnologiak\\_I/ch10.html](http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019_Szennyviztisztitasi_tehnologiak_I/ch10.html))

Az olajtartalmú szennyvizek ózonkezelésével a szerves szennyezőanyag tartalom csökkenthető. Morrow és munkatársai olajtartalmú szennyvíz olajtartalmát 70-80%-kal csökkentették ózonkezelés alkalmazásával. Megfigyelték, hogy leginkább aldehidek, ketonok és karbonsavak képződnek az olajból ózonkezelés hatására (Morrow és mtrsi., 1999). Önmagában az ózon viszonylag kis hatékonysággal bontja (reakció sebességi együtthatójából adódóan) a nyílt láncú, zömében telített szerves vegyületeket a többi szerves vegyülethez képest, ezért katalizátor alkalmazásával növelhető az ózon hatékonysága. Chen és munkatársai olajtartalmú szennyvíz ózonkezelésének hatékonyságát vizsgálták. Megállapították, hogy önmagában az ózonkezeléssel elért KOI csökkenés közel 40%-os volt, míg mangán oxiddal módosított aktív szén katalizátor mellett az ózonkezeléssel 75%-os csökkenést értek el (Chen és mtrsi., 2014a). Chen és munkatársai olajtartalmú szennyvíz vas-oxiddal módosított aktív szén katalizátor melletti ózonkezelését is vizsgálták. Megállapították, hogy 7-hez közeli pH-n a legnagyobb a KOI és TOC csökkenés, valamint az alacsonyabb hőmérséklet növeli a kezelés hatékonyságát (Chen és mtrsi., 2014b).

A termálvizek szerves szennyező komponensei az aromás vegyületek, ezek közül a fenol, benzol és naftalin származékok fordulnak elő leginkább. A fenol ózonos kezelését a reakció során képződő köztitermékek lebontása is meghatározza (Matheswaran és Moon,

2009, Amin és mtrsi., 2010, Chaichanawong és mtrsi., 2010, Ipek és mtrsi., 2012, Martins és mtrsi., 2010). A fenol ózon kezelése során képződő köztitermékek lebontásának tanulmányozása során Hsu és munkatársai megfigyelték, hogy CaO hozzáadásával a KOI csökkentés hatékonyabbá válik, azáltal hogy a fenol bomlása közben keletkező köztitermékek közül az oxálsav és a maleinsav rosszul oldódó csapadékot képeznek a kalciummal, amelyek kiválnak az oldatból. Megfigyelték, hogy a fenol bomlása során keletkező széndioxid megkötésére is alkalmas a kalcium-ion, ezzel pedig csökkenthető a kalcium mennyisége az oldatban (Hsu és mtrsi., 2007, Chaichanawong és mtrsi., 2010). Moussavi és munkatársai a sótartalom hatását is vizsgálták fenol ózonos bontása közben. MgO nanokristály katalizátor jelenlétében végzett ózonos kezelés során arra az eredményre jutottak, hogy a NaCl extrém magas (akár 50 g/l-es) koncentrációban sem okoz szignifikáns fenol lebontási sebesség csökkenést a kontroll (sómentes) fenololdathoz képest (Moussavi és mtrsi., 2010).

### **3.7.2. Membránszeparációs eljárások ózonkezeléssel kombinálva**

A szennyvíz ózonos előkezelése hatást gyakorol az azt követő membránszűrés jellemző paramétereire, amely során nőhet a szennyezőanyag visszatartás és csökkenhet a membrán eltömődése.

Lehman és munkatársa szennyvíztisztítóból kijövő szennyvíz kombinált eljárással való tisztíthatóságát vizsgálták, amelynek részeként ózonos előkezelést, koagulálást és kerámia membránnal történő tisztítást kapcsoltak össze (Lehman és mtrsi., 2009). A polialumínium kloriddal végzett koagulálás a membrán gyors eltömődéséhez vezetett. Hosszútávú szűrés kísérletben ózon és koagulálószer együttes hatását vizsgálták, és azt tapasztalták, hogy a fluxus állandósult és a szerves vegyületek okozta eltömődés jelentősen csökkent (Lehman és Liu, 2009). Más kutatók is ugyanezre az eredményre jutottak szervesanyagok ózonos előkezeléssel kombinált membránszűrés kísérleteikben (Geluwe és mtrsi., 2011). Nguyen és munkatársa három különböző előkezelést hasonlított össze: anion cserélőt, aktív szénszűrést és ózonkezelést. Azt tapasztalták, hogy a membrán eltömődésének csökkentésére az ózonkezelés a legalkalmasabb, amely nem csökkentette az oldott szerves anyag tartalmát, csak megbontotta azt. Az ózonkezeléssel megváltoztak a szerves vegyületek felületi töltései, amelynek hatására nagyobb részecskék jöttek létre, ami a membránszűrés során, a membrán felületén lerakódva egy másodlagos iszapszűrő lepényt hoztak létre és ez növelte a visszatartást, míg a membrán pórusaiban csökkent az eltömődés, amely nagyobb fluxust is eredményezett (Nguyen és Roddick, 2013).

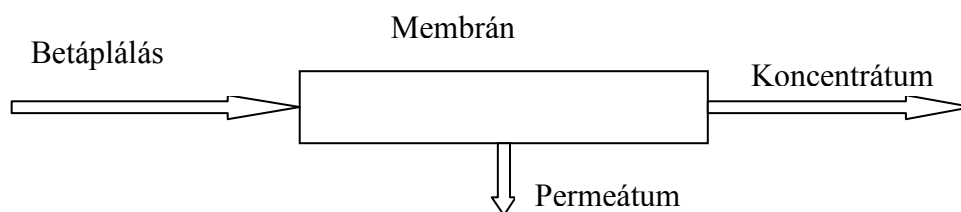
Zhu és munkatársai szintén ózonos előkezeléssel kombinált membránszeparációt alkalmaztak mikroszűrő membránon szennyvíztisztítóból kilépő szennyvíz tisztítására. Rövid távú ózonkezeléssel a részecskeméret növekedését érték el, míg hosszabb távú ózonkezeléssel csökkent a részecskeméret. A kutatók arra a megállapításra jutottak, hogy 2 perc ózonkezelés hatására, a képződő molekula töredékek összekapcsolódhatnak, koagulálódhatnak, csökkent a zéta-potenciál értéke, ami elősegítette a szemcsék összetapadását (Zhu és mtrsi., 2008). Hasonló jellegű eredményről számoltak be Paode és munkatársai is, akik ózonos előkezeléssel mikroflokuláló hatást értek el, amelynek mértéke tovább növelhető peroxiddal végzett ózonkezeléssel (Paode és mtrsi., 1995).

Olajtartalmú szennyvizek membránszűrését követően is alkalmazható az ózonos kezelés. Chang és munkatársai ultraszűrést követően azt vizsgálták, hogy utólagos ózonkezeléssel a különböző fémmegmunkálásból származó szennyvizek hatékonyan kezelhetők-e. Megállapították, hogy az ózonkezelés hatására csökkent a permeátum kémiai oxigénigénye a felületaktív anyagok gyors bomlása miatt, valamint az olajcseppek mérete kis mértékben nőtt. A permeátum technológiai vízként újra felhasználhatóvá vált a fém megmunkálási technológiában (Chang és mtrsi., 2001).

Termálvizek ózonos előkezeléssel kombinált nanoszűrésének vizsgálata során megállapították, hogy a fenol rövid távú ózonkezeléssel is hatékonyan bontható, míg a KOI csökkentéséhez hosszabb távú kezelés szükséges. A KOI és sótartalom visszatartás 10-15%-kal kedvezőbbnek bizonyult a hibrid eljárásnál, mint önmagában a nanoszűrésnél. A jelenség háttérében az ózonkezelés során képződő szerves molekulatöredékek és a termálvízben jelen lévő szerves komponensek által előidézett megnövekedett koncentráció polarizációs ellenállás állhat, amely csökkentette a fluxust, viszont az iszaplepleny kialakulása növelte a visszatartást (László és Hodúr, 2007).

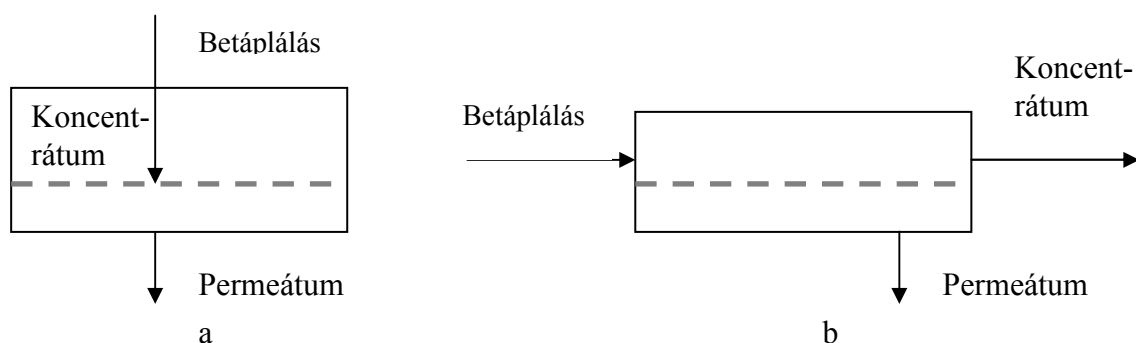
### **3.8. A membránszeparáció jellemző paraméterei**

A membránokkal megvalósított eljárások alapelve, hogy a membrán a betáplálásra kerülő és elválasztani kívánt fluidumot két részre osztja (3. ábra). Az elválasztás segítségével visszatartott komponensek összességét sűrítménynek vagy koncentrátumnak (esetleg retentátumnak), az áteresztett fluidumot pedig permeátumnak vagy szűrletnek nevezzük (Bélafiné, 2002). A víztisztítás során fő célunk a minél tisztább (szennyezőanyagtól mentes) permeátum előállítása.



3. ábra: A membránszeparációs műveletek alapelve

A membránszeparációs eljárások megvalósíthatók szakaszos illetve folyamatos üzemmódban. Az első esetben a membránon hamarabb kialakul egy szűrőlepeny, amely a fluxust jelentősen lecsökkentheti (4.a ábra). A másik esetben a fluidum párhuzamosan áramlik a membránfelülettel (4.b ábra), így kevésbé tud kialakulni szűrőlepeny, a szűrés általában hosszabb ideig magasabb fluxuson fenntartható (Singh, 2006, Judd és Jefferson, 2003).



4. ábra. Membránszeparációs eljárások: a, szakaszos és b, folyamatos (jelölés: ---- membrán)

A membránszeparáció előnye, hogy

- nem igényel fázis átmenetet, ezért sokkal kisebb energia igényű, mint például a desztilláció,
- bizonyos feltételek mellett folyamatosá tehető,
- kis helyigényű, könnyen telepíthető, könnyen illeszthető más módszerekhez, már meglévő technológiai sorba könnyen (gyakran olcsón és problémamentesen) beilleszthető,
- regenerálást nem igényel (ellentétben az adszorpciós eljárásokkal),
- alacsonyabb vegyszer felhasználás mellett működtethetők mint például a koagulálás vagy flokkulálás (Judd és Jefferson, 2003).

A membránszűrési műveletek hátrányai, hogy

- eltömődik a membrán, ezért tisztítani kell,
- a membránok viszonylag rövid élettartalmúak (ami ipari körülmények között 3-5 év),



- a koncentrátum kezeléséhez (tisztítási-, nem koncentrátum kinyerési eljárásoknál) más eljárások alkalmazása is szükséges (Judd és Jefferson, 2003).

### **3.8.1. Membránok anyaga, tulajdonságai**

A membránok alapanyaga polimer vagy szerves anyag. A szerves alapanyagú membránok közzé elsősorban a kerámia, fém, üveg vagy acél alapanyagúak tartoznak, amelyek igen ellenállóak a különböző oxidáló szereknek és a pH változásnak, valamint magasabb hőmérséklettoleranciával jellemezhetőek. A hőmérséklet és kémiai ellenállóképesség leginkább a gyors és hatékony tisztítás miatt fontos. A polimer membránokkal szemben nem igényelnek a használat előtt nedvesítést, egyszerűen tárolhatóak használat után is. Ezen tulajdonságaik miatt olaj tartalmú szennyvizek tisztítására sokkal gyakrabban alkalmazzák, mint a polimer alapanyagúakat. Az élettartamuk többszöröse is lehet a polimerekhez képest, viszont az árak és legtöbbször a működtetési költségük is magasabb (Ng és mtrsi., 2013, Zhang és mtrsi., 2009). A polimer membránok a szerves alapanyagú membránokhoz képest nagyobb szelektivitással és egyenletesebb pórusméret eloszlással jellemezhetőek.

A polimerek közé a teljesség igénye nélkül a következők sorolhatók: cellulóz acetát, poliamid, polipiperizin, poliéter, poliéterketon, polikarbonát, poliészter, polipropilén, polietilén, regenerált cellulóz, polivinil klorid, polivinilidén fluorid, politetrafluoroetilén (teflon), poliakrilnitril, polifenol, poliszulfon, poliéterszulfon. A membrán jellemző tulajdonságait (fluxus, visszatartás és eltömődés) a polimer tulajdonságai, a porózussága és a membránok felületi tulajdonságai határozzák meg. A legfontosabb paraméterek, amelyek a membrán tulajdonságaira hatással lehetnek, a membrán alapanyagát képező polimer kristályossága, porózus szerkezet, nedvesíthetősége, töltése, a felület érdessége. A polimer membránok készítésekor egyszerre vannak jelen amorf és kristályos részek, ezek közül kristályosság felel leggyakrabban a nem porózus membránoknál a membrán mechanikai stabilitásáért és az átteresztőképességért. A legtöbb polimer félig kristályos, azaz kristályos és amorf összetevőket is tartalmaz, amelyben az amorf összetevők biztosítják a folyadékok transzportját, míg a kristályos összetevők a folyadékok összetevőinek szétválasztásában egyáltalán nem vesznek részt. A pórusos membránok esetében a membrán pórusos szerkezete, a pórusméret eloszlás és a pórusok geometriája felel a visszatartásért és a fluxusért. A pórusok geometriája a különböző gyártási technológiával szabályozható. A kereskedelmi forgalomban kapható membránszűrők egy része hidrofób polimerekből készül; ezek nagyobb hőmérséklet toleranciával, fokozottabb kémiai ellenállóképességgel és nagyobb mechanikai stabilitással

jellemezhetőek. A hidrofób jellegű polimerek hajlamosak adszorbeálni a hidrofób szennyezőket, amely így jelentős hatást gyakorol a visszatartásra. Ugyanakkor a membrán felületi töltése meghatározó lehet a visszatartásban, elsősorban nanoszűrő (NF) és fordított ozmózis (RO) membránoknál, amikor a membrán felületi töltése negatív, így az oldott sók kevésbé jutnak át a membránon. A felület töltésének jellemzésére a zeta potenciál alkalmas. A membrán felületének érdekessége elsősorban az eltömődés kialakulásában játszik szerepet, minél egyenletesebb a felület, annál kevésbé okoz eltömődést (Laila és mtrsi., 2013).

### 3.8.2. A membrán és a szűrendő oldat felületi tulajdonságainak jellemzése

Felületi feszültségnek nevezzük a felületen, annak egységnyi hosszúságú vonalában ható erőt ( $\text{N m}^{-1}$ ), vagy más megközelítésben, az egységnyi nagyságú felület izoterm-izochor reverzibilis létrehozásához szükséges munkát ( $\text{J m}^{-2}$ ). A felületi feszültség tiszta - egykomponensű - fázisoknál az anyagi minőség, a hőmérséklet és kisebb mértékben a nyomás függvénye. Az oldatok felületi feszültsége a komponensek összetételétől is számottevően függ, mégpedig annál nagyobb mértékben, minél felületaktívabb az oldott komponens. A felületaktív anyagok csökkentik a folyadék határfelületi feszültségét, amit az okoz, hogy ezek mindig amfipatikus jellegű vegyületek, melyek hosszabb szénláncú liofób csoportot és liofil atomot, vagy rövid atomcsoportot tartalmaznak (Wang és mtrsi., 2013, Pászli és Mohammedné, 2005). A membrán nedvesíthetőségének jellemzésére az illeszkedési szög (vagy másképpen: peremszög, kontaktszög - teta  $\theta$ ) használható, ami egyértelmű függvénye a megfelelő (szilárd-gáz ( $\gamma_{SV}$ ), szilárd-folyadék ( $\gamma_{SL}$ ) és folyadék-gáz ( $\gamma_{LV}$ )) (határ)felületi feszültségnek:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3)$$

Tökéletes szétterülés csak akkor következik be, ha a tört értéke  $\geq 1$ . Ebben az állapotban a kontaktszög értéke egyenlő nullával, tehát a szilárd test felszíne a folyadékkal szemben liofil. Ha a tört értéke  $\leq 1$ , a szétterülés csökken, ha a tört értéke = 0, akkor a peremszög =  $90^\circ$ , azaz a szilárd test felszíne félig nedvesedő. Ha a tört értéke  $< 0$ , akkor a szilárd test felszíne liofób. A szilárd felületen való szétterülést befolyásolja a felület érdekessége, valamint kémiai szerkezete. Poláros felületeken poláros jellegű folyadékok, apoláros felületeken apoláros folyadékok terülnek szét. Befolyásolhatjuk a nedvesítő-képességet, ha a folyadékban a felületi feszültséget csökkentő, vagy növelő anyagot oldunk, illetve ha a felület sajátosságait megváltoztatjuk (Pászli és mtrsi., 2005).

A szilárd felületek felületi szabadenergiája származtatható azon peremszög értékekből, amelyeket különböző folyadékok képeznek az adott vizsgálandó felületen. Mivel ugyanaz a folyadék különböző szilárd anyagok felületén különböző módon viselkedik, eltérő nedvesedési szöggel rendelkező cseppet képez, illetve különböző folyadékok adott felületen eltérő nedvesedési szöveget alkotnak. Egy anyag felületi szabadenergiája az a szabadenergia változás, amely a felület egy egységnyi növelésekor bekövetkezik. A szilárd anyagok felületi szabadenergiáját általában  $\gamma_s$ -sel jelöljük (mN/m) (Tüske, 2006).

### 3.8.3.1. Fluxus, visszatartás

A membránszűrések egyik legfontosabb mutatószáma a fluxus ( $J$ ), amely az egységnyi membránfelületen ( $A_m$ ) egységnyi idő alatt átáramlott permeátum térfogatával egyezik meg:

$$J = \frac{dV}{A_m dt} \quad (\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}). \quad (4)$$

A térfogat sűrítési arány ( $VRR$ ), a sűrítés mennyiségi mérőszáma, a betáplált folyadéktérfogat osztva a betáplált fluidum és a szűrlet térfogatának különbségével:

$$VRR = \frac{V_{\text{kiindulási}}}{V_{\text{kiindulási}} - V_{\text{sz}}} \quad (-), \quad (5)$$

ahol a  $V_{\text{kiindulási}}$  a betáplált oldat térfogata és a  $V_{\text{sz}}$  a szűrlet térfogata.

A membránra jellemző visszatartás értékek a permeátum és a betáplált oldat koncentrációja alapján határozhatók meg,

$$R = \left( \frac{C_{\text{kiindulási}} - C_p}{C_{\text{kiindulási}}} \right) \times 100 \quad (\%) \quad (6)$$

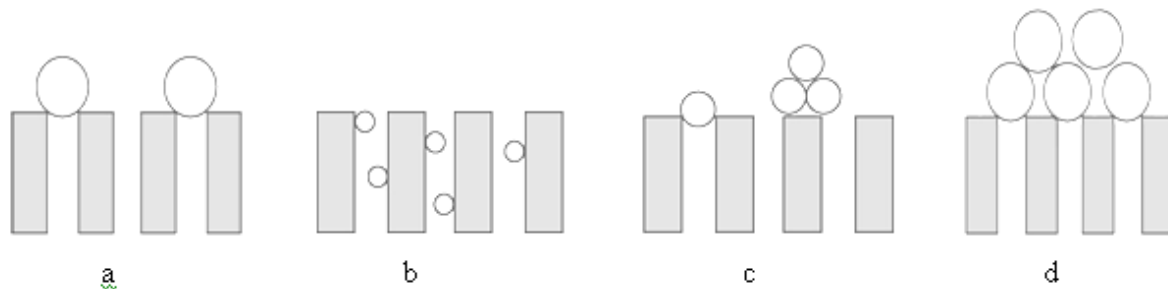
ahol  $C_{\text{kiindulási}}$  a betáplált emulzió vagy fluidum koncentrációja a  $C_p$  pedig a szűrlet koncentrációja (Abadi és mtrsi., 2011).

### 3.8.3.2. Membráneltömődés

A membráneltömődés kialakulásának mechanizmusa alapján beszélhetünk pórusos eltömődésről (fouling), azaz a membrán pórusaiban jelentkező eltömődésről, és a membrán felületén kialakuló eltömődésről, amelyet a gél réteg kialakulásával azonosítanak. A membráneltömődés jellemzésére használt modelleket az 5.a – 5.d ábrákon szemléltetem (Razi és mtrsi., 2012).

Teljes pórus blokádról, vagy eltömésről beszélünk abban az esetben, amikor a szűrés során a membrán felszínére kitapadó részecskék akár csak egyetlen molekularéteget alkotva,

de a pórusok nyílásait teljesen elzárják (5.a ábra). A pórus eltömődés során a részecskék átmérője jóval kisebb a membránpórusok átmérőjénél, így azok képesek a pórusok belsejébe belépni és ott lerakódni, ezáltal hosszú távon a pórusok eltömődéséhez (5.b ábra) vezet. A pórusos eltömődés esetén a lerakódó részecskék a teljes pórusos blokádhhoz hasonló módon viselkednek, viszont ez a modell kiegészül egy gél polarizáció okozta eltömődéssel, azaz képesek lesznek egymáshoz is tapadni a részecskék, ezáltal több molekularéteget létrehozni (5.c ábra). Az iszaplepleny szűrés modellje abban az esetben alkalmazható, amikor a részecskék mérete meghaladja a membránpórusokét. Ennek következtében a membrán felületén iszapleplenyt alakítanak ki, amely a szűrés előrehaladtával egyre vastagabb lesz. Az iszaplepleny megvastagodása is egyértelműen fluxus csökkenést eredményez a többi modellhez hasonlóan, ám mivel a molekulák a pórusokba nem hatolnak be, a membrán felszínéről ez viszonylag könnyen eltávolítható (5.d ábra).



5. ábra: a, Teljes pórus eltömés (complete pore blocking); b, Pórus eltömődés (intermediate blocking); c, Pórusos eltömődés (standard blocking); d, Iszaplepleny szűrés (cake filtration)

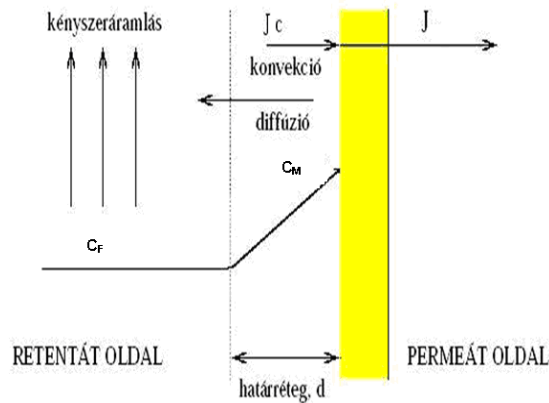
A szűrés következtében fellépő eltömődés típusa meghatározza, hogy a szűrés során a fluxus hogyan változik az idő függvényében (Hu és Scott, 2008, Banerjee és De, 2012, Fang és mtrsi., 2013, Abdolhamid és mtrsi., 2010, Mohammadi és mtrsi., 2003) (3. táblázat).

3. táblázat Eltömődési modellek

Eltömődési mechanizmus	Szűrési egyenlet	Állandó nyomáson végzett szűrés $J_0 A = \text{konstans}$
Teljes pórusos eltömődés (Complete pore blocking)	$J = J_0 e^{-k_b t}$ (7)	$\ln J = \ln J_0 - k_b \cdot t$ (11)
Pórusos eltömődés (Standard pore blocking)	$J = J_0 \left(1 + \frac{1}{2} K_s (A \cdot J_0)^{0.5} \cdot t\right)^{-2}$ (8)	$\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + k_s \cdot t$ (12) $k_s = 0.5 K_s A^{0.5}$
Pórusok közötti eltömődés (Intermediate filt.)	$J = J_0 \cdot (1 + K_i \cdot A \cdot J_0 \cdot t)^{-1}$ (9)	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + k_i \cdot t$ (13) $k_i = K_i A$
Iszaplepeny szűrés (Cake filtration)	$J = J_0 (1 + 2K_c (A \cdot J_0)^2 \cdot t)^{-0.5}$ (10)	$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_c \cdot t$ (14) $k_c = 2K_c A^2$

A 7-14 egyenletekben  $J$  a fluxus,  $J_0$  a kezdeti fluxus, a  $(k_b, k_s, k_i, k_c)$  jelölések az eltömődési együtthatók,  $(K_b, K_s, K_i, K_c)$  az anyagátadási együtthatókat jelöli, míg az  $A$  konstans,  $t$  az idő (h).

A szűrés során bekövetkező fluxus csökkenésben nagy szerepe van a membrán felületén kialakuló koncentráció polarizációnak. A membránszűrés során a konvektív oldószeráram folyamatosan halad át a membránon, miközben a kis móltömegű anyagokat magával viszi. A membrán pórusméreténél nagyobb molekulák viszont felhalmozódnak a membrán felülete közelében. Ezt a lokális koncentráció növekedést nevezik koncentráció polarizációnak. Ez a többlet természetesen nem növekszik korlátlanul, hanem a koncentráció-többlet egy ellenirányú diffúziós folyamatot indít meg, amelynek során az anyagtöbblet visszadiffundál a folyadék főtömegébe (tömbfázis, bulk). Állandósult fluxus mellett egyensúly alakul ki a két ellentétes folyamat között. A 6. ábra szemlélteti a koncentráció polarizációt, ahol  $J$  a permeátum fluxusa,  $c$  az oldat koncentráció,  $c_M$  a határretegben lévő koncentráció,  $c_F$  a folyadék főtömegében lévő koncentráció. A koncentráció polarizáció kialakulása a membránszűrés szempontjából egyértelműen hátrányos. A megnövekedett koncentráció a felületen lassítja a szűrést, a hatásfok romlik, a művelet sebessége csökken (Pécs, 2011).



6. ábra Koncentráció polarizáció kialakulása (Pécs, 2011)

Az anyagátadás konvekciós-diffúziós modellje alapján a szűrés alatt mért fluxusra, az anyagátadási együttható és a koncentrációviszonyok között a következő összefüggés érvényes (Schwarze és mtrsi., 2010):

$$J = K_c \cdot \ln\left(\frac{c_M - c_P}{c_F - c_P}\right) \quad (15)$$

ahol  $c_M$  a membrán felületén lévő koncentráció,  $c_P$  a permeátum koncentrációja,  $c_F$  a betáplált, vagy kiindulási oldat koncentrációja és  $J$  a fluxus ( $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ). Ez alapján a polarizációs réteg koncentrációja kiszámítható az alábbi összefüggéssel:

$$c_M = (c_F - c_P) e^{\frac{J_c}{K_c}} + c_P \quad (16)$$

ahol  $J_c$  az állandósult, vagyis a szűrés végén mért fluxus.

A kevertetett membránszűrő berendezés esetében a  $K$  anyagátadási együttható a következő összefüggésekkel számítható (Jadhav és mtrsi., 2001, Nicolas és mtrsi., 2000):

$$K = 0,285 \frac{D}{r} \cdot \text{Re}^{0.55} \cdot \text{Sc}^{0.33} \quad \text{ha } \text{Re} < 3200 \quad (17)$$

$$K = 0,0443 \frac{D}{r_k} \cdot \text{Re}^{0.75} \cdot \text{Sc}^{0.33} \quad \text{ha } \text{Re} > 3200 \quad (18)$$

ahol  $\text{Re} = \frac{2\pi \cdot n \cdot r^2 \cdot \rho}{\eta}$ ,  $\text{Sc} = \frac{\eta}{\rho \cdot D}$ ,  $r_k$  a keverőbot sugara,  $n$  a fordulatszám ( $\text{s}^{-1}$ ) és  $D$  a diffúziós együttható ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $\eta$  a dinamikai viszkozitás ( $\text{Pa s}$ ) és  $\rho$  a sűrűség ( $\text{kg m}^{-3}$ ).

## Sorba kapcsolt ellenállások modellje

Az eltömődés típusának meghatározására egyszerű módszer a sorba kapcsolt ellenállások modelljének alkalmazása. Eszerint az összes szűrési ellenállást a membrán természetéből adódó membránellenállás a pórusos eltömődés és a koncentráció polarizáció által képviselt ellenállások együttesen (19) határozzák meg (Li és mtrsi., 2008).

$$R_{\text{Total}} = R_M + R_P + R_F \quad (\text{m}^{-1}), \quad (19)$$

A membránellenállás ( $R_M$ ), azaz a membrán saját ellenállása

$$R_M = \frac{\Delta p}{J_{dv} \eta_{dv}} \quad (\text{m}^{-1}), \quad (20)$$

ahol  $J_{dv}$  a desztillált víz fluxusa,  $\eta_{dv}$  a viszkozitás [Pas],  $\Delta p$  pedig a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség (TMP) (Li és mtrsi., 2008).

Ehhez adódik hozzá a fouling vagy eltömődési ellenállás ( $R_F$ ) amely közvetlenül a membrán pórusaiban okozott eltömődés nagyságát adja meg (Li és mtrsi., 2008):

$$R_F = \frac{\Delta p}{J_{dvA} \eta_{dv}} - R_M \quad (\text{m}^{-1}), \quad (21)$$

ahol  $J_{dvA}$  a szűrést követően, a membrán felületére rakódott réteg eltávolítása után mérhető vízfluxus.

A koncentráció polarizáció okozta ellenállás ( $R_P$ ), a következőképpen számolható (Li és mtrsi., 2008):

$$R_P = \frac{\Delta p}{J_c \eta_{szv}} - R_F - R_M \quad (\text{m}^{-1}), \quad (22)$$

ahol  $J_c$  a szűrés során állandósult fluxus,  $\eta_{szv}$  a modelloldat vagy szennyvíz viszkozitása [Pas],  $\Delta p$  pedig a membrán két oldala közötti nyomáskülönbség.

Az alábbi függvény mérési adatokra való illesztésével meghatározható az eltömődés, ahol  $J$  a fluxus ( $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ),  $J_0$  a kezdeti fluxus ( $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ),  $t$  a szűrés ideje (s),  $b$  az eltömődési együttható:

$$J = J_0 \cdot t^{-b} \quad (23)$$

A membrán pórusos eltömődését a legnehezebb tisztítani, ezért a membrán pórusméretének megválasztásakor figyelemmel kell lenni erre a szempontra. Ugyanis a koncentráció polarizációt nyíró erő alkalmazásával csökkenteni lehet (Mohammadi és mtrsi., 2005, Ahmadun és mtrsi., 2009, Darvishzadeh és Priezjev, 2012), pl. kevertetéssel, vagy vibráltatott membránszűrő alkalmazásával (Kertész és mtrsi., 2012, Moulei-Mostefa és mtrsi., 2007). Természetesen az alkalmazott membránszűrő modul megszabja a kevertetés alkalmazásának lehetőségét, ilyenkor a szürendő oldat kényszeráramlásával létrehozott turbulenciával lehetséges csökkenteni a membrán felületén jelentkező eltömődést (Zhong és mtrsi., 2003). Megoldás lehet még, hogy előszűrést alkalmaznak (Akdemir és Ozer, 2008, Cheryan és Rayagopalan, 1998), vagy különböző kapcsolt eljárásokkal csökkentik az eltömődést (Cakmakci és mtrsi., 2008, Karakulski és mtrsi., 1995). A membránok eltömődésének jelentkezésekor, ami döntően a membránszűrések kezdeti periódusában alakul ki, a permeatum fluxusa csökken, a visszatartási értékek is megváltoznak és az állandó fluxus fenntartásához szükséges szükséges nyomásértékek megnövekednek. Ezáltal az üzemeltetési költségek megemelkedhetnek, így érdemes a membránszűrést leállítani és/vagy az eltömődött membránt valamilyen (leggyakrabban kémiai) módszerrel kitisztítani.



## 4. CÉLKITŰZÉSEK

Munkám során céлом volt annak vizsgálat, hogy alkalmazható-e a mikroszűrés az olajtartalmú emulziók hatékony tisztítására. A membránok eltömődésének csökkentése kiemelt fontosságú a membránszeparációs eljárások adaptálásában, fejlesztésében, ezért olyan előkezelési módszereket vizsgáltam, amelyek alkalmasak lehetnek az eltömődés csökkentésére. Munkám során célul tűztem ki olaj tartalmú szennyvizek és termálvizek membránszűrését befolyásoló paramétereinek vizsgálatát

Kísérleti munkám tervezésekor olaj a vízben emulziók (vízben teljes emulziót képező motorolajat, petróleumot illetve kőolajat használtam) és fenol valamint olaj tartalmú modell termálvizek tisztításának vizsgálatát tűztem ki célul.

Az alábbi kísérleti munkákat végeztem el a kitűzött célok teljesítése érdekében:

Előkezelési módszer alkalmazása a membránszűrés hatékonyságának növelésére

A)

Membrán tulajdonságának megváltoztatása

- Hidrofób (teflon) mikroszűrő membrán kondicionálásának vizsgálata és a membrán pórusos eltömődésének csökkentése teljes emulziót képező motorolaj tartalmú olaj a vízben emulziók szűrésekor.

A kondicionált teflon membrán és a hidrofil PES (poliétterszulfon) membrán szűrési paramétereinek összehasonlítása a magas emulgeálószer tartalmú o/v emulzió és az ásványolaj tartalmú o/v emulziók szűrése során.

B)

Szürendő oldat tulajdonságainak megváltoztatása ózonkezeléssel

- Petróleum és kőolaj tartalmú modell szennyvíz ózonos előkezelését követő mikroszűrés vizsgálata, annak tisztázására, hogy a szűrlet fluxusára, az ellenállások mértékére, az eltömődés típusára és a kezelés hatékonyságára milyen befolyással rendelkeznek.

- Petróleum és kőolaj tartalmú modell termálvíz ózonos előkezelése hogyan befolyásolja a későbbi mikroszűrést, a só tartalomnak milyen hatása van az ellenállásokra és a visszatartásra.

- Fenol tartalmú modell termálvíz ózon kezelése milyen hatással van a nanoszűrés hatékonyságára.

## 5. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

### 5.1. Felhasznált anyagok

Kutatómunkám során modell szennyvizekkel, emulziókkal dolgoztam. Emulziót Makromil 200 vízzel elegyedő hűtő kenő folyadékból készítettem (MOL-LUB Kft. 2007). Összetételét a 4. táblázat tartalmazza. További emulziókat Agip 15W50 motorolajból (mely parafinos bázisolajat (84%) és kalcium szulfonátot tartalmaz) (Agip Hungaria Zrt. 2006), petróleumból (Nógrádi Erdőkémia Kft.) és kőolajból (MOL Zrt. Algyői telephelye) készítettem. Modell termálvíz és termelési víz elkészítésénél az 5. táblázatban összefoglalt sóösszetételt alkalmaztam: NaHCO<sub>3</sub> (99,9% tisztaságú, Prolabo) NH<sub>4</sub>Cl (98% tisztaságú, Reanal), CaCl<sub>2</sub> (98% tisztaságú, Spektrum 3D), KCl (99,5% tisztaságú, Scharlau Chemic S.A.), NaCl (98% tisztaságú, Reanal), FeCl<sub>3</sub> (98% tisztaságú, Spektrum 3D), MgSO<sub>4</sub> (99,5% tisztaságú, Reanal). Fenol tartalmú termálvíz elkészítésénél fenolt (99,5% tisztaságú, Prolabo) használtam. Az oldatok, illetve emulziók készítéshez alkalmazott desztillált víz vezetőképessége 0,67 μS volt (Elga Lab-Water víztisztító berendezés (Veolia)). A teflon membrán kondicionálásához izopropil alkoholt (99% tisztaságú, Spektrum 3D), polialumínium klorid oldatot (BOPAC, Unichem Kft.), acetont (99,5% tisztaságú, Spektrum 3D), VSEP NLR-202 tisztítófolyadékot (New Logic Research Inc.), sósavat (98% tisztaságú, Spektrum 3D) és nátriumhidroxidot (98% tisztaságú, Spektrum 3D) alkalmaztam. Olaj tartalom meghatározáshoz hexánt (99% tisztaságú, Prolabo) alkalmaztam.

4. táblázat MOL Makromil 200 összetétele  
(MOL-LUB Kft. 2007)

5. táblázat Modell termálvíz só  
tartalma

Megnevezés	Koncentráció (m/m%)	Összetétel	Koncentráció (mg/l)
Kenőolajok (ásványolaj), C <sub>24</sub> - C <sub>50</sub>	max. 62	NaHCO <sub>3</sub>	2259,87
Tetrapropilén- borostyánkősav monoizobutil-észter	max. 6,3	NH <sub>4</sub> Cl	53,49
2-hidroxietil-oleát	max. 12,3	CaCl <sub>2</sub>	19,11
Nátrium-szulfonát	max. 4,4	KCl	20,88
C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub> Alkoholok	max. 6,8	NaCl	93,50
2,2',2''-(Hexahidro-1,3,5- triazin-1,3,5-triil) trietanol	max. 2,0	FeCl <sub>3</sub>	2,70
		MgSO <sub>4</sub>	17,25

### Membránszűrési kísérletek során alkalmazott oldatok és beállítások

A mikroszűrési kísérletekben alkalmazott membrán a Sterlitech által forgalmazott poliéterszulfon (PES) 0,1 µm pórusméretű hidrofil membrán volt, továbbá teflon (PTFE) 0,1 µm pórusméretű hidrofóbb (New Logic Research Inc.) és a PES 0,2 µm pórusméretű hidrofil (New Logic Research Inc.) membránokat alkalmaztam. A nanoszűrési kísérletben „thin-film” kompozit 200 Da molekula tömeg vágási értékű vékony-réteg kompozit membránt (TFC) alkalmaztam (Koch). A PES és TFC membránokat 24 órára desztillált vízben előnedvesítettem a gyártói ajánlásoknak megfelelően. A PTFE és PES membránon végzett kísérleteket a 6. táblázat foglalja össze.

6. táblázat Mikroszűrő membránon (0,1 µm) végzett kísérletek paraméterei 20°C-on

Szűrendő anyag	c (m/m %)	Membrán anyaga	Keverő fordulatszáma (1/min)
Makromil	3,0	PES	200
Makromil	0,1 0,25 0,5 1,0 3,0	PES	50
Kőolaj	0,25 0,5 1,0	PES	50
Makromil	0,1 1,0 3,0	PTFE i-propil alkoholban kondicionálva	50
Agip	3,0	PTFE i-propil alkoholban kondicionálva	50
Makromil	0,1 0,25 0,5 1,0 3,0	PTFE VSEP-NLR 202 2%-os oldata	50
Makromil	0,25 0,5 1,0 3,0	PTFE Acetonban kondicionálva	50
Kőolaj	0,25 0,5 1,0	PTFE Acetonban kondicionálva	50

Az ózonkezelésnél használt emulziók és oldatok membránszeparációs kísérleteinek beállításait a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat Ózonkezelési kísérletekben használt membránok és szűrési beállítások

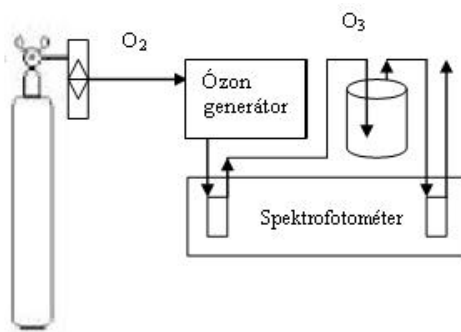
Szűrési kísérlet	Szűrendő anyag	c (m/m%)	Membrán anyaga	Pórusméret	Keverő fordulatszáma (1/min)	Hőmérséklet (°C)
MF	Petróleum	0,01	PES	0,1 µm	50	20
MF	Kőolaj	0,01	PES	0,1 µm	50	20
MF	Petróleum	0,01 O <sub>3</sub> kezelés 2-14 min	PES	0,2 µm	50	20
MF	Petróleum	0,01 O <sub>3</sub> kezelés 2-20 min	PES	0,2 µm	50	25
MF	Kőolaj	0,01 O <sub>3</sub> kezelés 4-20 min	PES	0,2 µm	50	25
MF	Petróleum + só	0,01 O <sub>3</sub> kezelés 4-20 min	PES	0,2 µm	50	25
MF	Kőolaj + só	0,01 O <sub>3</sub> kezelés 4-20 min	PES	0,2 µm	50	25
NF	Fenol + só	0,0018 O <sub>3</sub> kezelés 1-10 min	TFC	200 Da	-*	20


\* A 3DTA készülékben a kevertetés nem értelmezhető.

## 5.2. Eszközök

### 5.2.1. Ózonos előkezelő rendszer

A membránszűrési kísérletek előtt elvégzett ózonos előkezelést minden esetben elszívófülke alatt végeztem. Oxigénből (Linde 3.0 tisztaságú) korona kisüléssel elven működő BMT (Németország) 802X ózongenerátorral és Ozomatic Modular 4 generátorral állítottam elő ózont, amelynek koncentrációját a generátorból kilépő és a reaktorból kilépő vezetékekhez kapcsolt áramlásmérő segítségével 255 nm-en WPA (Egyesült Királyság) Biowave II diodásoros spektrofotométerrel mértem, annak érdekében, hogy a minta által elnyelt ózon mennyiséget meghatározzam. A fluidumok ózonkezelése egy 0,720 l-es reaktorban történt diffúzor segítségével. A kezelendő minták térfogata olajtartalmú szennyvízeknél és termálvíznél 0,5 l, míg a fenol tartalmú termálvíz esetében 2,0 l volt, a szűrőberendezés térfogatigényéből adódóan. A 7. ábrán látható összeállításban végeztem a kísérleteket, amelyben az O<sub>2</sub> térfogatárama 1 liter/perc volt. A kezeléseket előtt tiszta oxigént áramoltattunk át a rendszeren és a spektrofotométert is ezen gázra nulláztuk.

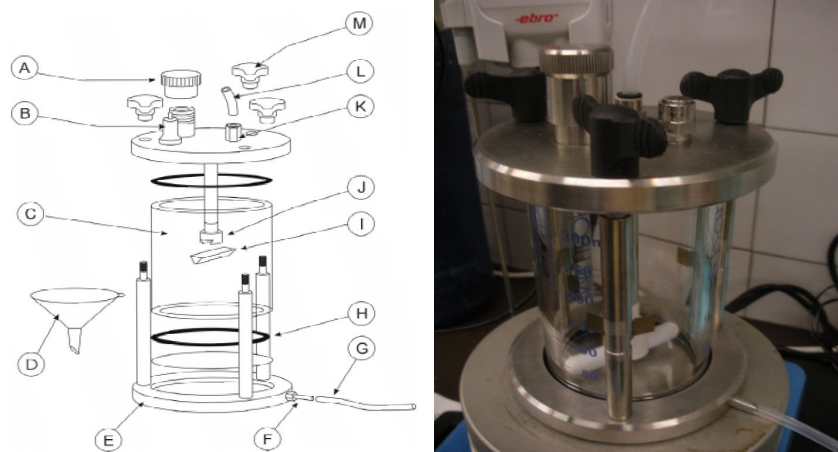


7. ábra Ózonkezelés kísérleti összeállítása (jelölés: - reaktor)

Olaj a vízben emulziók ózonkezelését 2-20 percig végeztem 20 °C illetve 25 °C-on. Hosszútávú ózonkezelést is végeztem a koncentrátumok esetében (60 perc). Az olajtartalmú termálvizeket 4, 8, 12, 16 illetve 20 percig, míg a fenoltartalmú termálvizeket 1, 2, 5 illetve 10 percig kezeltem.

### 5.2.2. Membránszűrő berendezések

A mikroszűrési kísérletekben a 8. a, és b, ábrán látható 47 mm átmérőjű membrán befogására képes MEUF (Micellar Enhanced Ultrafiltration) (Millipore, USA, 2002) membránszűrő berendezést használtam. A készüléket maximum 0,58 MPa nyomásra méretezték, a szűrőfelülete 0,001734 m<sup>2</sup>. A szűrés típusa szakaszos, a szűrés alatt a fluidum folyamatosan kevertethető egy speciális kialakításnak köszönhetően (a 8. a, ábrán látható I és J jelöléssel ellátott szerkezet segítségével), amelyhez a készülék alá elhelyezett mágneses keverőt használtuk (Velp Scientifica, Europa), így az iszap lepény szűrés okozta ellenállás csökkenthető (User Guide, Solvent Resistant Stirred Cells, 2002).



8.a ábra Membránszűrő berendezés sematikus ábrája (User Guide, Solvent Resistant Stirred Cells, 2002), b, MEUF fotó (saját készítés)

A 8.a ábra jelmagyarázata: A – záró kupak, B – biztonsági szelep, C – boroszilikát üveg henger palást, D – tölcser, E – saválló acél készülék ház, F – permeátum kivezető csomák, G - permeátum kivezető cső, H – o-gyűrű, I – mágneses keverőbot, J - keverőszár, tengely, K - pneumatikus csatlakozó, L - pneumatikus cső, M - rögzítő csavarok (User Guide, Solvent Resistant Stirred Cells, 2002).

A mikroszűrési kísérleteimben 0,1 MPa nyomást alkalmaztam, amely még nem vezet az emulzió átszűrődéséhez és az emulzió széteséséhez (Darvishzadeh és Priezjev, 2012). A kevertetés hatását megvizsgáltam 50 és 200 1/min fordulatszámon.

A nanoszűrési kísérletben 3DTA laboratóriumi membránszűrő (Uwatech GmbH., Németország) berendezést használtam. A membránok aktív szűrőfelülete 0,0156 m<sup>2</sup> volt, az alkalmazott nyomáskülönbség 2,0 MPa, a betáplált szennyvíz mennyisége 1,7 l volt.

### 5.3. Módszerek

#### 5.3.1. Kondicionálási módszerek

A PTFE membrán kondicionálását többféleképpen végeztem, keresve a legnagyobb fluxust elérő kondicionálási módszert. A kondicionálási módszereket gyártói ajánlás és szakirodalmi leírás alapján végeztem:

- Izopropil-alkoholos kondicionálás: 24 órára 1 m/m%-os oldatba áztattam a teflon membránt, majd 30 percig tovább nedvesítettem növekvő nyomás mellett (0,1-0,4 MPa). Ezt követően

desztillált vízzel 30 percig szűrtem (a feleslegben lévő izopropil alkohol membrán pórusaiból történő eltávolítására) és a fluxust ellenőriztem.

- VSEP NLR 202 használata kondicionálásra (New Logic Research Inc., USA): Nagy teljesítményű lúgos tisztítófolyadék, amely kelátképző és felületaktív anyagok keveréke, enyhén lúgos pH-jú (9-9,5). A forgalmazó ajánlására a mérések során 2 m/m%-os koncentrációban alkalmaztam. A kondicionálási eljárás nagyban hasonlít a membrántisztításhoz, mert 40°C-os hőmérsékleten 1 órán keresztül, magas 200 l/perc kevertetés mellett végeztem a membrán nedvesítését. Majd desztillált vízzel átmosva a membránt ellenőriztem a fluxust.

- Savas-lúgos kondicionálás: E módszer során egy erős savat (hidrogén-klorid oldatot) és egy erős bázist (nátrium-hidroxid oldatot) alkalmaztam felváltva a membrán kondicionálására (mindkettőt 0,1 m/m%-os koncentrációban). A membránt első lépésként sósav oldatban, majd desztillált vízben, ezután nátriumhidroxid oldatban, majd desztillált vízben 30-30 percig 0,1 MPa nyomáson (50 l/perc kevertetés mellett) nedvesítettem a membránszűrő készülékben. A vizsgálat azért volt szükséges, mert a teflon vízzel való átjárhatóságát befolyásolhatja a kezelés.

- Acetonnal végzett kondicionálásnál az alkalmazni kívánt új membránt használat előtt 1 órán keresztül acetonban áztattam (elszívófülke alatt). Kivétele után 30 másodpercig száradni hagytam. Ezután a desztillált víz fluxusát ellenőriztem (Hong és mtrsi., 2003).

- BOPAC-kal végzett kondicionálás: Polialumínium-klorid koaguláló-, flokkulálószer az ivóvíz-, ipari víz- és szennyvíztisztítás részére. A mérések során 2 m/m%-os koncentrációban használtam szobahőmérsékleten. A BOPAC kondicionáló hatásának vizsgálatára azért volt szükség, mivel a hatékonyabb szeparáció megvalósításánál az emulzióhoz is adogoltam BOPAC-ot.

### **5.3.2. Emulzió készítési módszerek**

Az Agip 15W50 motorolajból magas fordulatszámú (1600 l/perc), 20 perces kevertetéssel készítettem emulziót. A kevertetést mágneses keverővel (Velp Scientifica, Europa) végeztem. A kőolaj és petróleum emulziók készítésénél 20 perc ultrahangos kezelést alkalmaztam (100%-os amplitúdó, 1,0-es ciklusidővel, Hielscher (Németország) által gyártott UP100H ultrahangos homogenizálóval).

### 5.3.3. Analitikai módszerek

#### 5.3.3.1. Kémiai oxigénigény meghatározása

A KOI méréseket kálium-dikromát oxidációján alapuló standard teszt csövekkel (Lovibond, Germany) végeztem. A mintákat 2 órán át 150°C-on ronsoltam (KOI ronsoló, Lovibond, ET 108, Germany), majd szobahőmérsékleten KOI spektrofotométerrel (Lovibond PC-Checklt, Germany) meghatároztam a kémiai oxigénigényt (mg/l).

#### 5.3.3.2. Összes szerves széntartalom meghatározása

A /TOC/ mg/l-ben került meghatározásra. A TOC mérésekhez 10 ml térfogatú mintákat használtam, amelyekből a készülék 0,1 ml-t vett ki automata mintaadagoló segítségével és hígította 1:1-es arányban. Az injektált mennyiség 0,5 ml volt, a foszforsav mennyisége szintén 0,5 ml volt, a szerves széntartalom meghatározása 200 ml/min áramlás sebesség mellett történt. A detektálás nem diszpergáló infravörös detektorral történt 50 psi nyomás mellett. A méréseket a Teledyne Tekmar (USA) TOC analizátor felhasználásával végeztem.

#### 5.3.3.3. Olajtartalom kimutatása

A kimutatásához a vizes fázisban lévő emulziót alkotó olajtartalmat folyadékfázisú extrakcióval szerves fázisba kellett vinnem. Ezen eljárásnál 50 ml térfogatú rázóüveggel dolgoztam, amelybe az emulziót és az extrahálószer 9:1 arányban használtam (45 ml minta, 5 ml hexán), az extrakció időtartama 20 perc volt.

Az olajanalizátor környezeti mintákból (szennyvizek, talajminták) hexánnal extrahált, szénhidrogén tartalmú szennyeződések kvantitatív analizására szolgáló berendezés. Működésének alapja a szénhidrogének azon tulajdonsága, miszerint az infravörös fény meghatározott tartományában a fényelnyelésük a mennyiségükkel egyenesen arányos. Az általam alkalmazott műszer típusa InfraCal TOG/TPH analizátor Wilks (USA).

#### 5.3.3.4. Emulzió cseppméret meghatározása

A cseppméret eloszlást Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Germany) készülékkel 20 °C és 25 °C-on mértem 50 nm – 900 µm –es tartományban (300 RF lencse alkalmazásával) az aktív fényforrás hullámhossza 2,4 mm volt. A készülék üzemeltetésénél használt szoftverben az adatok megjelenítésénél a 3JAD alkalmazást használtam, amely számos statisztikai alapokon nyugvó feldolgozást jelenít meg. A mérések előtt és után



desztillált vízzel többször átöblítettem a készüléket, a mérés megkezdésekor desztillált vízzel ellenőriztem a készülék működését.

#### 5.3.3.5. Olaj diffúziós állandójának meghatározása

A petróleum diffúziós állandóját 20 °C-on Armfield CERb készülékkel (Armfield, Nagy Britannia) a gyártói előírások alapján mértem. A vizsgálat során a vezetőképesség változásával követtem nyomon a diffúziót (Armfield CERb Instruction Manual 1993). A készülék egy speciális diffúziós cellából áll, amelynek felső részén egy kapilláris csőhálózat található, amelyben függőlegesen 5 mm hosszú 1 mm átmérőjű kapillárisok vannak kialakítva. A mérés addig tart, ameddig az olaj emulzió koncentráció növelése hatást gyakorol a vizsgált, meghatározott térfogatú oldatra. A diffúziós állandó  $D$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) meghatározása Fick törvénye alapján történik:

$$\frac{V}{C_M} \cdot \frac{dk}{dt} = -D \frac{d^2 \pi}{4} \cdot N \cdot \frac{c_0}{x} \quad (24)$$

$$D = - \frac{4 \cdot V \cdot x}{d^2 \pi N c_0 C_M} \frac{dk}{dt} \quad (25)$$

ahol  $V$  a víz térfogata (l),  $x$  a kapillárisok hossza (cm),  $d$  a kapillárisok átmérője (cm),  $N$  a kapillárisok száma ( $N = 121$ ),  $c_0$  a vizsgált emulzió koncentrációja,  $C_M$  a koncentráció egységre mért vezetőképesség változás ( $\mu\text{S g}^{-1} \text{dm}^{-3}$ ),  $dk/dt$  a vezetőképesség változásának aránya ( $\mu\text{S} \cdot \text{sec}^{-1}$ ).

#### 5.3.3.6. Kritikus micellaképződési koncentráció meghatározása

Vízoldható motorolaj kritikus micellaképződési koncentrációjának (cmc) meghatározása az olaj koncentráció folyamatos növelése mellett vezetőképesség alapján (Consort 535) történt 20°C-on (Dominguez és mtrsi., 1997).

#### 5.3.3.7. Fenol index meghatározása

A Magyar Szabvány (MSZ 1484–1:1992) alapján történt a meghatározása. A 4-aminoantipirin szín reakciója alapján spektrofotométerrel mértem a fenol indexet.

#### 5.3.3.8. Ion tartalom meghatározása

Az ion tartalom kromatográfiás meghatározásához 0,5 ml mintát 10 ml-re hígítottunk. A kapott szuszpenziót 0,45  $\mu\text{m}$ -es szűrővel membránszűrtük, majd ezt követően Dionex ICS

3000 ion kromatográffal mértük az Újvidéki Egyetemen. Az anionok meghatározáshoz Ion Pac AS18 kolonnát (250 mm × 4 mm) és vezetőképesség alapján működő detektort használtunk. Mozgó fázisként KOH (20-40 mM) oldatot használtunk 1ml/perc térfogatáram mellett. A kationok meghatározásához Ion Pac CS12A kolonnát ((250 mm × 4 mm) és szintén vezetőképességet mérő detektort alkalmaztunk. A mozgó fázis 40 mM metán szulfonsav volt 1ml/perc áramlási sebességgel.

#### 5.3.3.9. Viskozitás, sűrűség meghatározása

A membránellenállások sorba kapcsolt modellel történő számításához szükséges a viszkozitás meghatározása, amelyhez 20 °C és 25 °C-on AND SV-10 vibrációs viszkozimétert használtam (A&D Company, Japan). A sűrűség meghatározása a membránellenállások számításához szükséges, amelyet Densiti 30PX digitális sűrűség mérővel (Mettler Toledo, Japan) történt 20 °C illetve 25 °C-on.

#### 5.3.3.10. Zavarosság, vezetőképesség, sótartalom és pH meghatározása

A kísérletsorozatokban a különböző minták zavarosságát Orion AQ 4500 (Szingapúr) típusú zavarosságmérő berendezéssel végeztem és NTU (Nephelometric Turbidity Unit) egységben adtam meg.

A vezetőképességet és sótartalmat Consort 535 (Belgium) készülékkel mértem, a pH-t Testo 206 (Germany) készülékkel határoztam meg.

#### 5.3.3.11. Kontaktszög mérés

A membrán nedvesíthetőségének vizsgálatát Dataphysics Oca 15EC (Germany) laboratóriumi kontaktszögmérő készülékkel végeztem. A méréseknél 10 µl desztillált vizet alkalmaztam. Az olajtartalom teflon membránra gyakorolt nedvesíthetőségének vizsgálatánál pedig 5µl olajtartalmú emulzióval, illetve olajjal végeztem a kísérleteket.

#### 5.3.3.12 Elnyelt ózon mennyiségének meghatározása

A kezelés során a mintákon, az azokkal való későbbi munka céljának megfelelően előre meghatározott ideig (1-10 illetve 2-60 perc közötti ideig) áramoltattam keresztül ózont. Az ózon abszorbanciáját az átáramlásos küvettákkal 255 nm-en szabályos időközönként mértem.

A küvettákban adott időpillanatban jelen levő ózon koncentrációját az abszorbancia ismeretében a következő képlet szerint számolhatjuk ki:

$$c = \frac{A_b}{\varepsilon \cdot l} \quad (26)$$

ahol  $A_b$  a mért abszorbanca,  $\varepsilon$  az extinkciós koefficiens ( $\text{dm}^3/\text{mol cm}$ ),  $l$  a fényút hossza [cm]. Az ózon esetében az extinkciós koefficiens  $3010 \text{ dm}^3/\text{mol cm}$ , az átáramlásos küvetták esetében a fényút pedig  $1 \text{ cm}$ .

Az adott időpillanatban az abszorbanca alapján meghatározott koncentráció és a térfogatáram ismeretében kiszámolható a tömegáram:

$$q_m = c \cdot q_v \cdot M \quad (27)$$

ahol  $q_m$  az ózon tömegárama (g/s),  $c$  a gáz ózonkoncentrációja ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ),  $q_v$  a gáz térfogatárama ( $\text{dm}^3/\text{s}$ ),  $M$  az ózon moláris tömege (g/mol).

Mivel egy adott időpillanatban mind a bemenő, mind pedig a kijövő oldali abszorbanciákat mértem, az egységnyi idő alatt elnyelt ózon mennyisége a két tömegáram különbségként kiszámolható.

$$\Delta q_m = q_{m,be} - q_{m,ki} \quad (28)$$

ahol  $\Delta q_m$  a minta által egységnyi idő alatt elnyelt ózon tömege (g/s),  $q_{m,be}$  a bemenő gáz ózonra vonatkoztatott tömegárama (g/s),  $q_{m,ki}$  a kijövő gáz ózonra vonatkoztatott tömegárama (g/s).

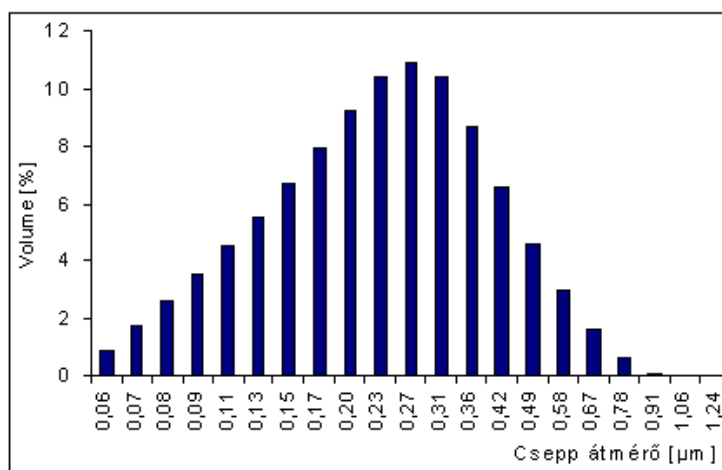
## **6. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK**

### **6.1. Mikroszűrés alkalmazhatóságának vizsgálata olaj a vízben emulziók szétválasztására**

Olajtartalmú emulziók membránszeparációval való tisztításának egyik módja lehet a mikroszűrés alkalmazása. A mikroszűrés számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik az ultraszűréshez képest, például a nagyobb pórusméretből következően általában nagyobb fluxussal, kisebb eltömődéssel és alacsonyabb üzemeltetési költséggel működtethető eljárás. Munkám első részében azt vizsgáltam, hogy az egyébként nagyon jó fizikai tulajdonságokkal és kémiai ellenállóképességgel rendelkező, de hidrofób jellege miatt vizes oldatok szűrésére nem alkalmas teflon alapanyagú mikroszűrő membrán alkalmassá tehető-e előkondicionálással olaj a vízben emulziók szűrésére. Célom volt különböző kémiai összetételű olaj-emulziók szűrhetőségének vizsgálata is. Ennek érdekében vizsgálatokat végeztem magas felületaktív-anyag tartalmú, teljes emulziót képező motorolajból, hagyományos motorolajból és adalékot nem tartalmazó nyers kőolajból készített emulziók esetében is. Munkám során vizsgáltam, hogy a membrán anyaga és a szűrendő folyadék között létrejövő kölcsönhatások hogyan befolyásolják a szűrési paramétereket. A szűrést kevertetett membránszűrő cellában végeztem. A vizsgálatokat a mikroszűrő membrán pórusméretének kiválasztásával, illetve a megfelelő szűrési paraméterek (nyomás, hőmérséklet, keverési sebesség) beállításával kezdtem.

#### **6.1.1. A mikroszűrés műveleti paramétereinek kiválasztása**

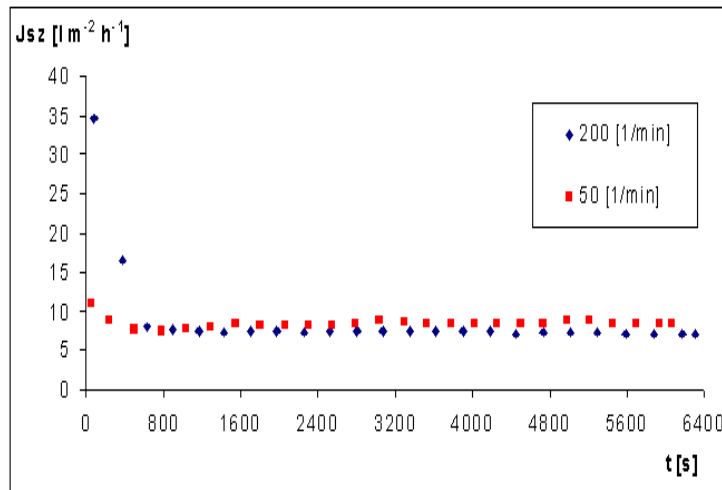
A membrán pórusméretének megválasztásához megmértem a teljes emulziót képező olajcsepp méret eloszlását 3 m/m% MOL Makromil olajat tartalmazó vizes emulziókban. Mivel a cseppek kevesebb, mint 10%-ának mérete kisebb 0,1  $\mu\text{m}$ -nél, több mint 40%-a 0,2  $\mu\text{m}$ -nél és a cseppek 90%-a 0,43  $\mu\text{m}$  alatti (9. ábra), ezért a vizsgálatokat 0,1  $\mu\text{m}$  pórusméretű membránokon végeztem.



9. ábra 3 m/m% teljes emulziót képező Makromil olaj a vízben emulzió cseppméret eloszlása

Annak érdekében, hogy az olajcseppek ne szűrődhessenek át a membrán pórusain, azaz a nyomás hatására ne deformálódjának (Darvishzadeh és Priezjev, 2012), a méréseket viszonylag kis, 0,1 MPa nyomáson végeztem egy kevertetett membránszűrő berendezésben 20°C-on. Mivel a keverés a készülékben azt a célt szolgálja, hogy a folyadékot a membrán felülete felett áramoltatva csökkentse a polarizációs ellenállást, megvizsgáltam, hogy az olaj a vízben emulziók szűrése esetén a keverés fordulatszáma hogyan befolyásolja a fluxust, az eltömődést, illetve a visszatartást.

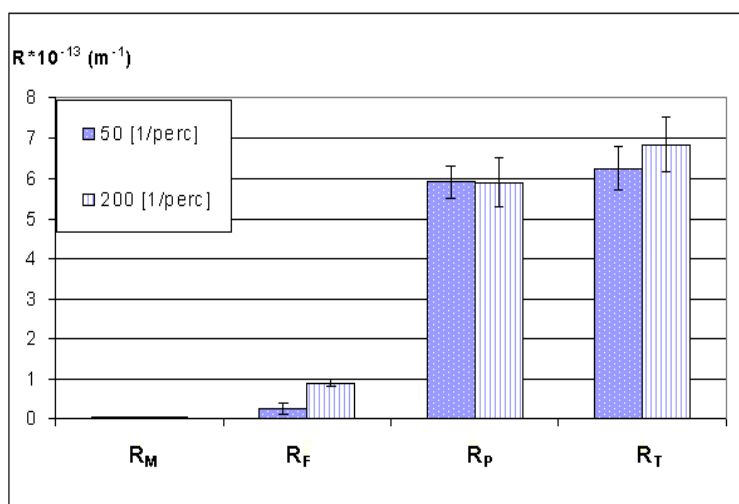
A keverési sebesség hatásának vizsgálatához 3 m/m% MOL Makromil vízzel elegyedő olajból készült emulziókat szűrtem 200 1/min és 50 1/min fordulatszám mellett 0,1 μm PES membránnal. A magasabb fordulatszámon történő kevertetés kezdetben (kb. 600 s-ig) magasabb fluxusokat eredményezett az 50 1/min kevertetéshez képest (ahol hamarabb kialakulhat a koncentráció polarizációs réteg és a micellaképződés is lejátszódhat), de nagyobb sűrítési arányoknál (VRR = 2) már az alacsonyabb fordulatszámú kevertetés eredményezett magasabb fluxust (10. ábra).



10. ábra 3 m/m% MOL Makromil emulzió fluxusa 200 és 50 1/min keverési sebességek mellett 0,1  $\mu\text{m}$  PES membránnal szűrve

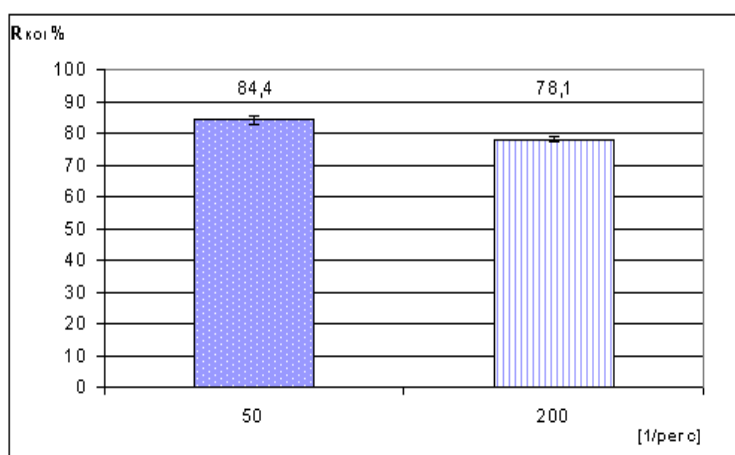
A nagyobb keverési sebesség a membrán pórusaiban egyértelműen nagyobb mértékű eltömődést okoz (11. ábra) összhangban a nagyobb keverési sebesség mellett elérhető kisebb fluxussal. A nagyobb keverési sebesség esetében a membrán pórusaiban megnövekedett eltömődés a fordulatszám hatására történő cseppaprózódás miatt következhetett be.

A koncentráció polarizáció okozta ellenállás, alacsonyabb fordulatszám esetében (nem szignifikánsan) nagyobbak adódtak, azaz magasabb koncentrációjú polarizációs réteg alakult ki a membrán felületén.



11. ábra 3 m/m% MOL Makromil emulzió ellenállásai ( $R_M$  membrán,  $R_F$  eltömődés,  $R_P$  polarizáció,  $R_T$  összes) 200 és 50 1/min keverési sebességek mellett 0,1  $\mu\text{m}$  PES membránnal szűrve

A cseppaprózódást támasztja alá az az eredmény is, hogy a kémiai oxigénigényre vonatkoztatott visszatartás (12. ábra) a 200 1/min keverési sebességnél 78,1 %-nak adódott, míg az 50 1/min kevertetés mellett 84,4 %-nak. Ezért a további mikroszűrési kísérleteimben egységesen 0,1 MPa nyomást és 50 1/min kevertetést használtam.



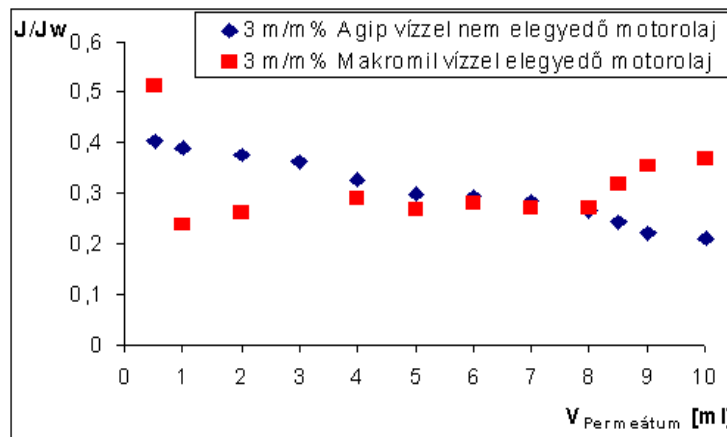
12. ábra 3 m/m% MOL Makromil emulzió KOI visszatartása 200 és 50 1/min keverési sebességek mellett 0,1  $\mu\text{m}$  PES membránnal szűrve

### 6.1.2. Előkísérletek PTFE membrán o/v emulziók szűrésére való alkalmazhatóságára

A jó anyagi jellemzőkkel rendelkező teflon membrán olaj a vízben emulziók mikroszűrésére erős hidrofób jellege miatt nem alkalmas, nem engedi át a vizes oldatot. Megfelelő előkezeléssel, kondicionálással azonban hidrofób jellege csökkenthető, ezért olyan kondicionálási módszert kerestem, amellyel alkalmassá tehető olajtartalmú szennyvizek szűrésére.

Előkísérleteim során kondicionálószerként 1 m/m% izopropil-alkoholt tartalmazó vizes oldatot alkalmaztam, majd összehasonlítottam kétféle (vízzel jól elegyedő Makromil illetve vízzel nem elegyedő Agip) motorolaj szűrhetőségét. A kondicionált membránon desztillált vízre mért fluxus  $47 (3,01) \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  volt 0,1 MPa nyomáson, 20 °C-on. Megvizsgáltam a 3 m/m% vízzel elegyedő motorolaj (Makromil) és ugyancsak 3 m/m% (Agip) vízzel nem elegyedő motorolaj emulzió mikroszűrését. A vízzel elegyedő (Makromil) motorolaj esetében azt tapasztaltam, hogy a szűrés előrehaladtával kisebb mértékű az ellenállás, vagyis az emulzió számára átjárhatóbbá válik a teflon membrán (13. ábra). A vízzel nem elegyedő motorolaj esetében a membrán gyorsan eltömődik, ezért igen kis térfogatú emulzió szűrhető ilyen módon. A vízzel nem elegyedő motorolaj magasabb KOI visszatartást

mutatott (93%), mint a vízzel elegyedő (72%), ami valószínűleg a vízzel nem elegyedő motorolaj membrán felületén és pórusaiban kialakuló koaleszcenciájával magyarázható (Peng és Tremblay, 2008).



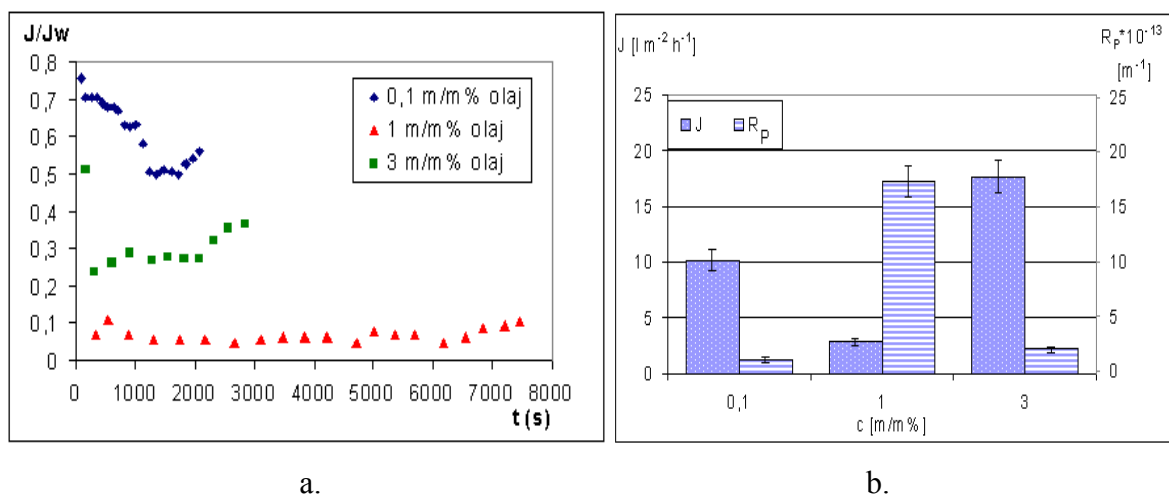
13. ábra 3 m/m%-os motorolajok szűrése 1 m/m% izopropil alkoholban kondicionált PTFE membránon

A következő kísérletsorozatban azt vizsgáltam, hogy az olaj kezdeti koncentrációja hogyan befolyásolja a szűrés hatékonyságát. A kísérletek során 0,1 m/m%, 1 m/m% és 3 m/m%-os vízzel elegyedő olajból készült emulziókat vizsgáltam. A fluxusok változása az előkísérletben tapasztaltnál hasonló volt, azaz a sűrítés végén (a sűrítéshez szükséges idő kb. 85%-tól kezdődően) kismértékben növekvő tendenciát mutatott (14.a ábra). A fluxus emelkedés hátterében a Makromil olaj magas emulgálószer tartalmának teflon membránra kifejtett kondicionáló hatása állhat. Az 1 m/m%-os emulzió esetében alacsonyabb fluxus értékeket mértem, amely a koncentráció polarizáció hatására kialakuló magas ellenállás miatt következett be. Korábbi vizsgálataink azt mutatták, hogy a koncentráció növekedésével nő az ellenállás és csökken a fluxus. Ez esetben a 3 m/m%-os emulzió szűrése során a polarizációs rétegben a koncentráció megközelíthette a kritikus micellaképződési koncentrációt (14. ábra). A visszatartás a koncentráció emelkedésével növekszik, azaz 0,1 m/m%-os emulziónál 30%-os, míg 1 m/m%-os oldatnál 67%-os a KOI visszatartás, a 3 m/m%-os koncentrációnál pedig az előző részben említett 72%.

A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a növekvő olaj koncentráció magasabb visszatartást és fluxust (3 m/m% Makromil) eredményezett, amely a membrán felületén a polarizációs rétegben kialakuló nagyobb cseppek megjelenése miatt lehetséges.



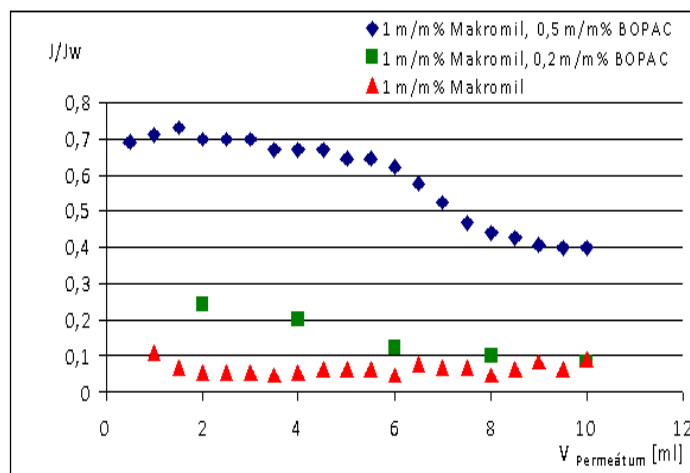
Más kutatók eredményei szintén azt mutatják, hogy az olaj koncentrációval nő a visszatartás olaj a vízben emulziók szűrésénél (Chakrabarty és mtrsi., 2008). P



14. ábra: a, Fluxus változása az idő függvényében, b, Fluxus és a polarizációs ellenállás változása vízzel elegyedő olaj koncentrációjának változásának függvényében, izopropil alkoholban kondicionált PTFE mikroszűrő membránon

A következő kísérletsorozatban azt vizsgáltam, hogy koaguláló-flokkulálószer adagolásának hatására hogyan alakul az emulzió szűrhetősége. Koagulálószerként 0,2 m/m% és 0,5 m/m%-ban polialumínium-kloridot (BOPAC) használtam.

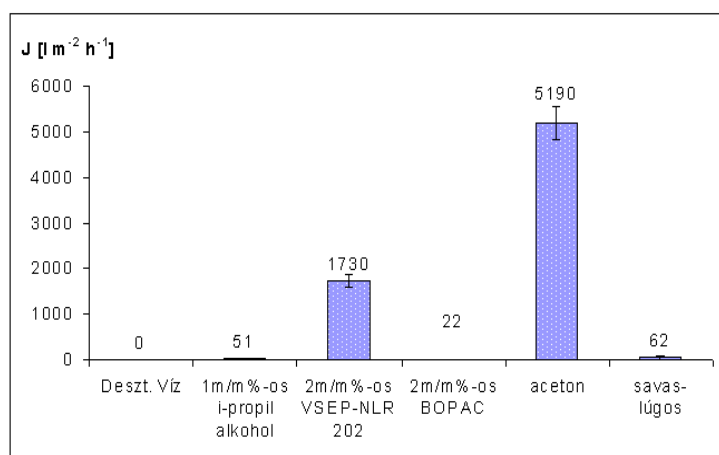
A koagulálószer hatására megnövekedtek a fluxusok, a nagyobb koagulálószer koncentráció nagyobb fluxusokat eredményezett (15. ábra). Várakozásunknak megfelelően a koagulálószer az emulziót megbontotta, nagyobb méretű micellák jöttek létre, ezáltal csökkentve a polarizáció okozta ellenállást és növelve a fluxusokat. Ugyanakkor a koagulálószer hatására csökkent a KOI visszatartás 65%-ra (0,2 m/m% BOPAC), illetve 61%-ra (0,5 m/m% BOPAC), amelynek háttérében a szabad (emulzióval reakcióban nem lépő) polialumínium-klorid tartalom állhat, amely a teflon membránt tovább nedvesítve növelhette a fluxust (16. ábra), ezáltal az emulzió átszűrődésének mértéke is növekedett.



15. ábra Koagulálószer hatása 1 m/m% Makromil emulzió izopropil alkoholban kondicionált PTFE membránon való szűrésére

### 6.1.3. Teflon membrán kondicionálásának vizsgálata

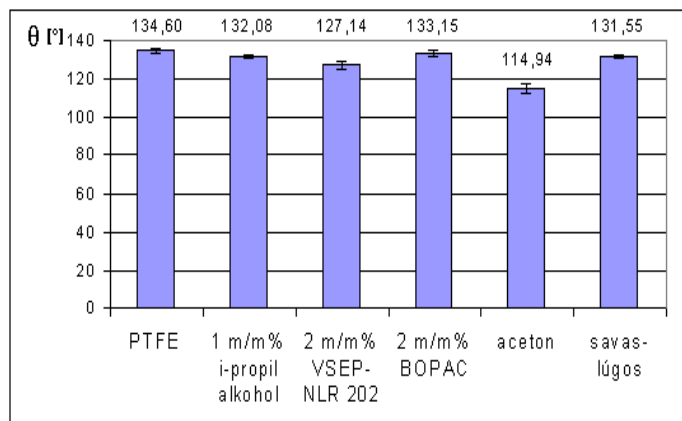
Ezen kísérletsorozatban különböző kondicionálási módszereket hasonlítottam össze a membrán nedvesíthetősége és a desztillált víz fluxus vizsgálata alapján. A 16. ábra szemlélteti, hogy a 2 m/m%-os BOPAC oldatnak csekély mértékű kondicionáló hatása van. Az izopropil alkoholos oldat és a savas lúgos kondicionálás szintén alacsony kondicionálási képességgel rendelkezik a gyártó által ajánlott VSEP mosóoldat és a szakirodalmi leírásban szerepeltetett acetonsavas kondicionálási (Hong és mtrsi., 2003) módszerekhez képest.



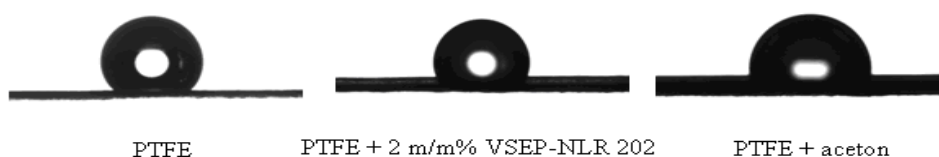
16. ábra Különböző kondicionálási módszerek hatása a PTFE membrán desztillált víz fluxusára

A kondicionálás hatása nem csak a fluxusok alapján mérhető, hanem a kontaktszög értékek is reprezentálják a nedvesítés mértékét. A kontaktszög kezdeti, azaz tiszta membránon

mért értéke  $134,6^\circ$  amely igen erősen hidrofób felületet jelent (17. ábra). A VSEP mosóoldattal és az acetonos kondicionálási módszerrel sikerült a membrán hidrofób jellegét csökkenteni (18. ábra), a többi kondicionálási módszer nem változtatta jelentősen a membrán hidrofób jellegét. Ezen eredmények alapján a további kísérletek során ezt a két módszert alkalmaztam.



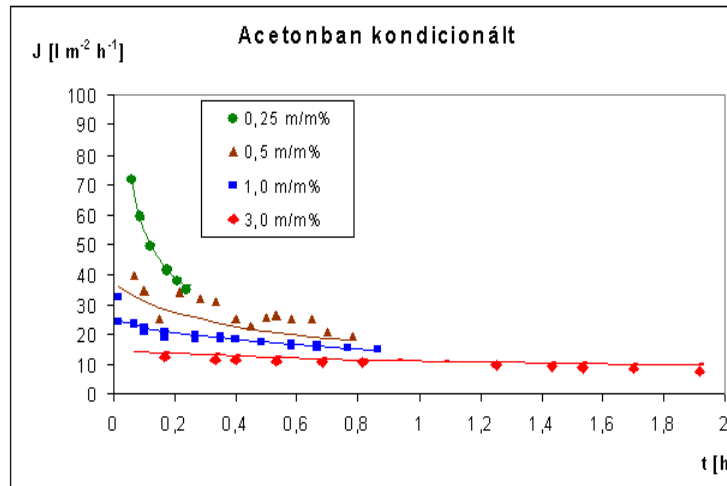
17. ábra PTFE membrán kondicionálásának nedvesíthetőség alapján mért eredménye



18. ábra Kezeletlen és kondicionált PTFE membrán nedvesíthetősége tiszta vízzel Dataphysics Oca 15EC (Germany) készülékkel készített felvételek

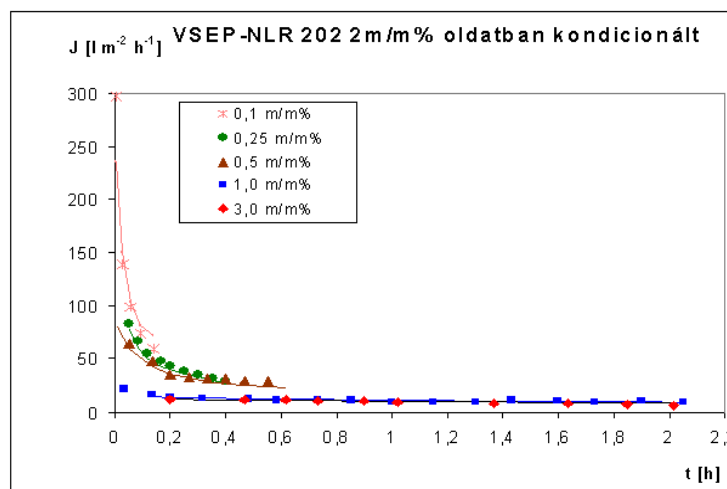
#### 6.1.4. Előkondicionálás hatása vízzel elegyedő motorolaj szűrésére

A következő kísérletsorozatban a VSEP-NLR 202 2 m/m% oldatával és acetonnal kondicionált teflon membránokat használtam o/v emulziók szűrésére. Különböző koncentrációjú (0,1 m/m%, 0,25 m/m%, 0,5 m/m%, 1,0 m/m% és 3,0 m/m%-os) vízzel elegyedő motorolajból készült emulziókat szűrtem VRR = 5 sűrítési arányig. A mérési eredmények értékelése és modellezése során az (11) – (14) egyenleteket illesztve a mérési pontokra megállapítottam, hogy a szűrés az iszaplepleny szűrés modelljével ( $\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + k_c \cdot t$  és  $k_c = 2K_c A^2$  egyenletekkel) jellemezhető legjobban (19. ábra). Az acetonos kondicionálást követően a 0,25 m/m%, 0,5 m/m%, 1,0 m/m% és 3,0 m/m%-os emulziók szűrésénél ( $R^2 = 0,9755, 0,7468, 0,757, 0,9089$ ) rendre. A mért fluxus értékeket pontok, míg a legjobb illesztést adó iszaplepleny szűrés modelljét a folytonos vonalak szemléltetik.



19. ábra Acetonban kondicionált 0,1  $\mu\text{m}$ -es PTFE membránon vízzel elegyedő motorolaj fluxusértékei

Hasonló eredményt kaptam a VSEP-NLR 202 2 m/m%-os oldatával végzett kondicionálás esetében is, ahol a 0,1 m/m%, 0,25 m/m%, 0,5 m/m%, 1,0 m/m% és 3,0 m/m%-os emulziók szűrésénél ( $R^2 = 0,9971, 0,9936, 0,9050, 0,9085, 0,9308$  rendre) szintén az iszaplepeny szűrés modellje adta a legjobb közelítést a mért fluxus értékekre (20. ábra). Ezen eredmények azt mutatják, hogy a kondicionálási módszer nem befolyásolja az eltömődési típust, azonban az eltömődés mértékére jelentős hatást gyakorol. Alacsony koncentrációjú emulziók esetén a VSEP-NLR 202 2 m/m%-os oldatával kondicionált teflon membrán kevésbé tömődött el és jobb visszatartást is mutatott, mint az acetonnal kondicionált membránok (22. ábra).



20. ábra VSEP-NLR 202 2 m/m%-os oldatában kondicionált 0,1  $\mu\text{m}$ -es PTFE membránon vízzel elegyedő motorolaj fluxus értékei

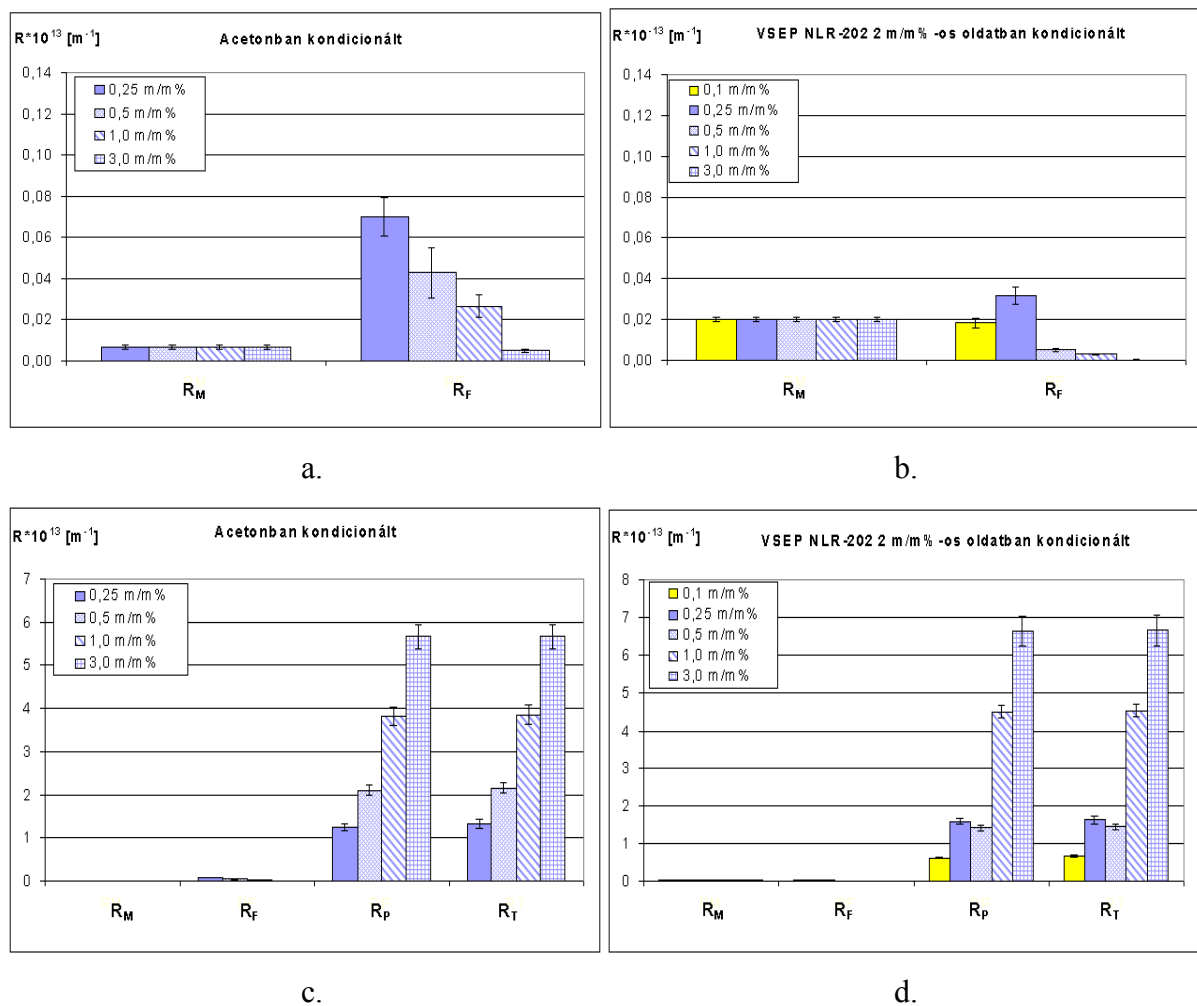
A (17) és (18) egyenletek alapján kiszámoltam az anyagátadási együtthatók ( $K_c$ ) értékeit, melyek a koncentráció növekedésével fokozatosan csökkentek. Az ( $A$ ) kísérleti állandó értéke  $(2,5 (0,102) \cdot 10^6$ -nak adódott, amely a szűrőrendő anyagtól független, viszont a membrán anyagától, pórusméretétől és a szűrőberendezés geometriájától jelentősen függő állandó. Az eltömődési együtthatót ( $k_c$ ) az  $(1/J^2 - t)$  függvény által meghatározott pontokra illesztett egyenes meredeksége adta meg, amely az összes eltömődésre vonatkozik, és amelynek értéke a koncentrációval növekedett (8. táblázat).

8. táblázat Modellezés eredménye a vízzel elegyedő motorolaj kondicionált PTFE membránon való szűrése során

Kondicionálási módszer	Koncentráció (m/m%)	$k_c$ ( $m^4 l^{-6} h^{-1}$ )	$K_c$ ( $m s^{-1}$ )	$J_0$ ( $lm^{-2}h^{-1}$ )	$c_M$ (m/m%)
Aceton	0,25	$3,4 \cdot 10^{-03}$	$9,10 \cdot 10^{-07}$	316,22	1,72
Aceton	0,5	$3,2 \cdot 10^{-03}$	$8,91 \cdot 10^{-07}$	37,79	3,35
Aceton	1,0	$3,4 \cdot 10^{-03}$	$8,74 \cdot 10^{-07}$	25,81	6,22
Aceton	3,0	$5,2 \cdot 10^{-03}$	$8,66 \cdot 10^{-07}$	14,43	14,39
VSEP	0,1	$2,1 \cdot 10^{-03}$	$9,14 \cdot 10^{-07}$	3142,68	0,64
VSEP	0,25	$2,6 \cdot 10^{-03}$	$9,10 \cdot 10^{-07}$	316,22	1,58
VSEP	0,5	$2,3 \cdot 10^{-03}$	$8,91 \cdot 10^{-07}$	86,71	3,29
VSEP	1,0	$3,1 \cdot 10^{-03}$	$8,74 \cdot 10^{-07}$	14,58	6,19
VSEP	3,0	$4,8 \cdot 10^{-03}$	$8,66 \cdot 10^{-07}$	12,5	14,38

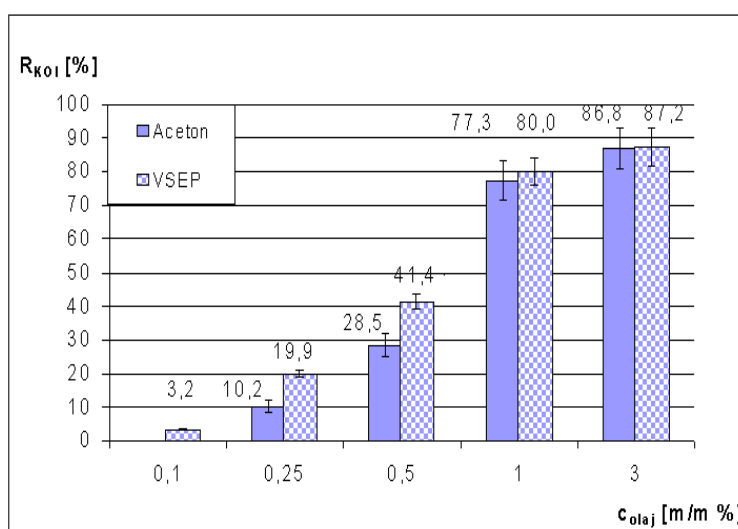
A szűrési ellenállásokat megvizsgáltam a sorba kapcsolt ellenállások modelljével is. A membrán saját ellenállása ( $R_M$ ) az eltérő kondicionálási módszerek miatt különböző (21.a ábra, 21.b ábra), hiszen az eltérő nedvesíthetőségük következtében vízáteresztő képességük is eltér. Ez magyarázza, hogy az acetonos kondicionálás esetében a nagyobb vízáteresztő képesség miatt a membránban jelentkező eltömődés okozta ellenállás is nagyobb mértékűvé vált, mint a VSEP kondicionálásnál. A membrán pórusaiban jelentkező eltömődés okozta ellenállás ugyanakkor csekélyebb mértékű, mint a koncentráció polarizáció okozta ellenállás, amely az összes ellenállás közel 90%-át adja (21.c, 21.d). Ez az eredmény igazolja az iszaplepleny szűrés modelljével kapott eredményt, azaz a jelentős polarizációs réteg okozta ellenállást. A polarizációs ellenállás a 0,5 m/m%-os oldat kivételével nagyobbak bizonyult a VSEP kondicionálás esetében, mint az acetonosnál, amely az említett membrán felület nedvesíthetőségével állhat összefüggésben, azaz a membrán pórusaiba kevesebb szennyeződés jut, ezért a membrán felületén koncentrálódik. A kondicionálási módszertől függetlenül az olaj koncentráció növekedésével jellemzően csökken a pórusos eltömődés, míg

nő a polarizációs ellenállás. Ez részben a cseppméret koncentrációfüggésével magyarázható, részben azzal, hogy a polarizációs réteg maga is szűrőközegként viselkedik. A koncentráció változásával változik a Makromil emulzió cseppmérete is, amely ugyancsak hatást gyakorol a visszatartásra (Rezvanpour és mtrsi., 2009, Kiss és mtrsi., 2013). A számítások alapján a polarizációs rétegben kialakuló koncentrációk mindkét kondicionálási módszer esetében hasonlóan alakulnak, a 3 m/m%-os emulziók szűrésénél a membrán felületénél meghatározott koncentráció meghaladja a kritikus micellaképződési koncentráció értékét ( $cmc = 11,87 (0,095) \text{ m/m\%}$ ), összhangban az előkísérletek során kapott eredménnyel (6.1.2. fejezet).



21. ábra Membránellenállások változása különböző kondicionálások hatására vízzel elegyedő olaj emulziók szűrése során; a: acetonban kondicionált PTFE membrán saját és eltömődési ellenállása; b: VSEP oldatban kondicionált PTFE membrán saját és eltömődési ellenállása; c: acetonban kondicionált PTFE membrán polarizációs és összes ellenállása, d: VSEP oldatban kondicionált PTFE membrán polarizációs és összes ellenállása

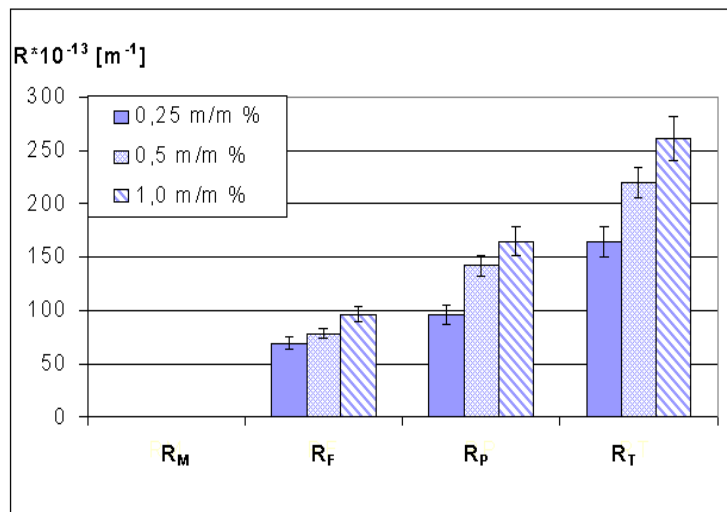
Vizsgáltam a KOI-re vonatkoztatott visszatartásokat is (22. ábra). Azt tapasztaltam, hogy a visszatartás a polarizációs ellenállás növekedésével párhuzamosan változik, a koncentráció növekedésével egyre magasabb értékeket mutat. A 0,5 m/m%-os emulzió és az annál kisebb koncentrációk esetében a szűrés csekély visszatartással jellemezhető, vagyis az emulzió döntő része átszűrődik.



22. ábra Acetonnal és VSEP mosóoldattal kondicionált PTFE membránok KOI visszatartásai vízzel elegyedő Makromil olaj szűrésekor

### 6.1.5. Kőolaj emulziók szűrhetőségének vizsgálata acetonban kondicionált membránon

Acetonos kondicionálási módszert alkalmazva megvizsgáltam, hogy az olaj a vízben emulzió minősége hogyan befolyásolja a szűrés hatékonyságát, ezért (0,25, 0,5 és 1,0 m/m%) kőolaj emulziók szűrhetőségét vizsgáltam. Azt tapasztaltam, hogy a kondicionált teflon membrán-ellenállása nagyon kicsi,  $6,67 \times 10^{10} \text{ (m}^{-1}\text{)}$ , míg a pórusos eltömődés okozta ellenállás és a polarizációs ellenállás többszörösére nőtt az azonos koncentrációjú vízzel elegyedő motorolaj emulziókhöz képest (23. ábra). A kőolaj emulziók által tanúsított pórusos eltömődési ellenállás jelentős mértékű, amely a koncentráció emelkedésével növekvő tendenciát mutat, ezzel párhuzamosan növekszik a polarizációs ellenállás is. A KOI visszatartások kedvezőbbnek bizonyultak a vízzel elegyedő olaj tartalmú emulziókhöz képest, a koncentráció növekedésével emelkedtek, rendre 65 (3,2)%, 90 (2,9)% és 91 (4,5)%-ot mutatva. Ezen jelenség hátterében a kőolaj emulzió nagyobb cseppmérete és a kőolaj membrán pórusaiban végbemenő koaleszcenciája állhat. A jelenség magyarázata a membrán anyaga és a szűrendő emulziók közötti kölcsönhatások tisztázásával lehetséges, így ennek felderítésére további vizsgálatokat végeztem.



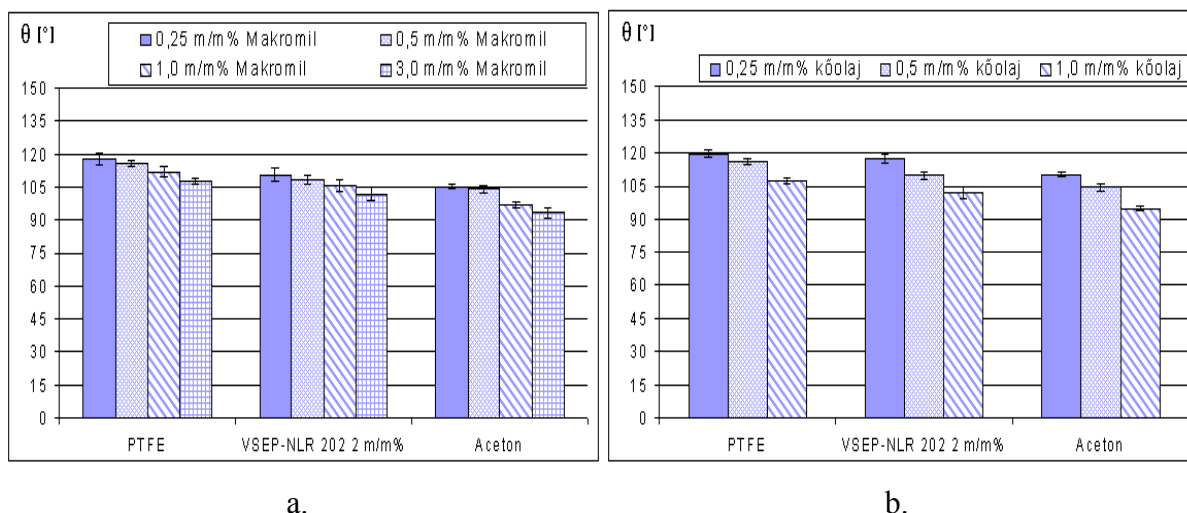
23. ábra Kőolaj emulziók szűrése közben fellépő ellenállások acetonnal kondicionált PTFE membránon

#### 6.1.6. A kondicionálószer és az emulzió hatása a membrán nedvesíthetőségére

A membrán és az emulziók közötti kölcsönhatások felderítésére kontaktszög mérésen alapuló kísérleteket végeztem. Azt vizsgáltam, hogy a vízzel elegyedő motorolaj és a kőolaj emulziók milyen mértékben nedvesítik a különböző kondicionálási módszerekkel előkezelt teflon membránt. Mivel a kondicionálószer és az emulziók eltérő kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, így feltételezhetően eltérő nedvesítési hatást válthatnak ki, ami befolyásolja a szűrés jellemzőit, a fluxust és a visszatartást.

A kísérletek első sorozatában a teflon és a kondicionált teflon membránok esetében megvizsgáltam, hogy a vízzel elegyedő Makromil olaj és kőolaj emulzió a különböző koncentrációkban (0,25 m/m%, 0,5 m/m%, 1,0 m/m% és 3,0 m/m%) milyen mértékben nedvesíti a membrán felületét a szűrést megelőzően. Az eredmények alapján megállapítható, hogy mind a vízzel elegyedő Makromil olaj, mind az ásványi olaj emulziók hatással vannak a hidrofób membrán nedvesíthetőségére és a koncentrációval fokozatosan növekszik ezen nedvesítés mértéke (24.a, b ábra). Megfigyelhető az is, hogy az acetonnal kondicionált membránok jobban nedvesíthetőek az emulziókkal, összhangban az ezen membránon elérhető magasabb fluxusokkal.

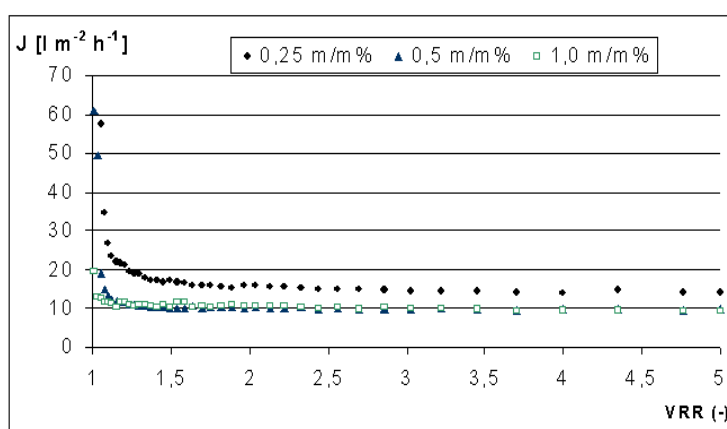




24. ábra: a, Vízzel elegyedő motorolaj b, kőolaj PTFE membránra kifejtett nedvesíthetőségének vizsgálata

### 6.1.7. Hidrofil membránon vízzel elegyedő motorolajból készült emulzió szűrése

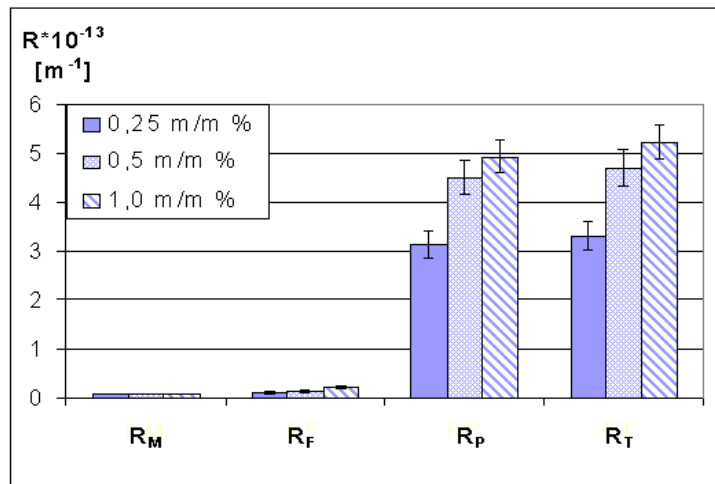
Annak megállapítására, hogy a kondicionált teflon membránnal elért visszatartás illetve fluxusértékek hogyan viszonyulnak a hagyományosan vizes oldatok szűrésére használt hidrofil membránokkal elérhető értékekhez, 0,1  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű, hidrofil PES membránon is végeztem szűréseket. A kísérletsorozatban 0,25 m/m%, 0,5 m/m% és 1,0 m/m% vízzel elegyedő Makromil motorolaj emulzió szűrését vizsgáltam. A vízfluxus 479 (34,76) ( $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) volt, amely alatta marad a kondicionált membránok vízfluxusának (6.1.3. fejezet). A Makromil tartalmú emulziók fluxusa a növekvő olaj koncentrációval csökken (25. ábra).



25. ábra Makromil emulziók fluxus értékei 0,1  $\mu\text{m}$ -es PES membránon

Az ellenállások vizsgálata azt mutatta, hogy ebben az esetben is a polarizációs ellenállás a meghatározó a szűrési ellenállások megnövekedésében. A koncentráció

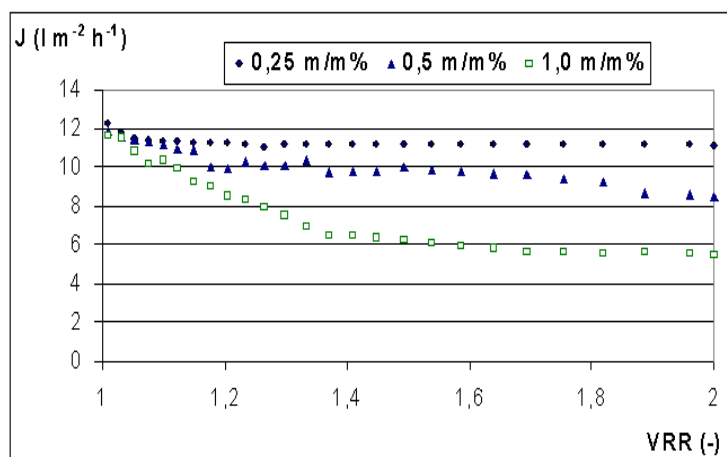
növekedésével növekszik mind a pórusos eltömődés, mind a polarizációs ellenállás (26. ábra). A KOI visszatartások már alacsony koncentrációjú emulziók esetében is magasabbak, mint a PTFE membránon elérhető visszatartások. A visszatartás a koncentrációval, (hasonlóan az előző mérésekhez) növekvő tendenciát mutat, rendre 77 (3,47)%, 85 (4,16)%, 91 (3,18)%-nak adódott a 0,25 m/m%, 0,5 m/m% és 1,0 m/m%-os koncentrációknál.



26. ábra Vízrel elegyedő motorolaj emulziók ellenállás értékei hidrofíli PES membránon (VRR = 5)

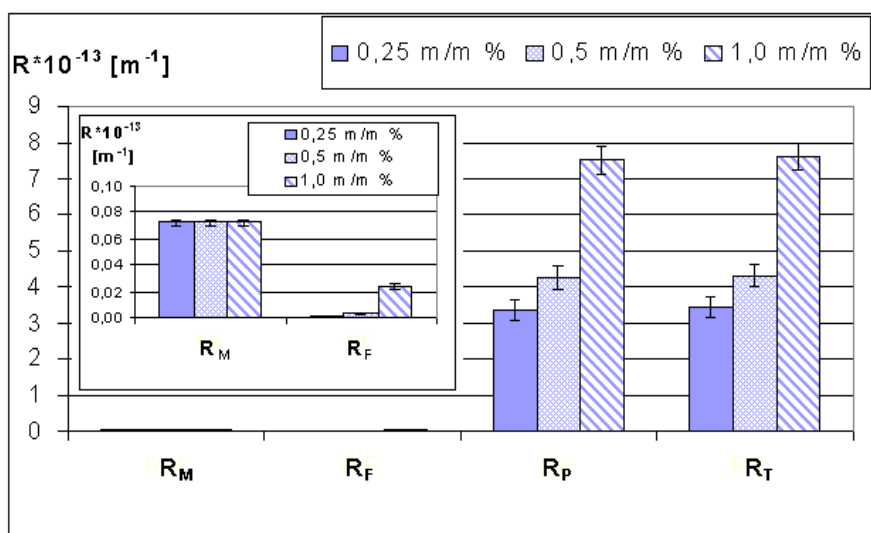
### 6.1.8. Hidrofíli membrán alkalmazása kőolaj emulzió mikroszűrésére

A következő kísérletsorozatban a kőolaj emulziók hidrofíli PES membránon való szűrhetőségét vizsgáltam. A vizsgált koncentrációk 0,25 m/m%, 0,5 m/m% és 1,0 m/m%-ok voltak. A fluxusok mindössze feleakkoráknak adódtak az egyes koncentrációknál, mint a vízzel elegyedő motorolaj esetében (27. ábra).



27. ábra Kőolaj emulziók fluxusértékei 0,1 μm-es PES membránon

Az ellenállások változása esetében elmondható, hogy minimális eltömődés okozta ellenállás figyelhető meg, viszont a koncentrációval növekvő mértéket mutat, ahogy a polarizációs ellenállás is (28. ábra). A KOI visszatartások a koncentráció növekedésével rendre 99 (0,35)%, 99 (0,48)% és 99 (0,24)%-osnak bizonyultak a kőolaj emulziók sűrítése során.

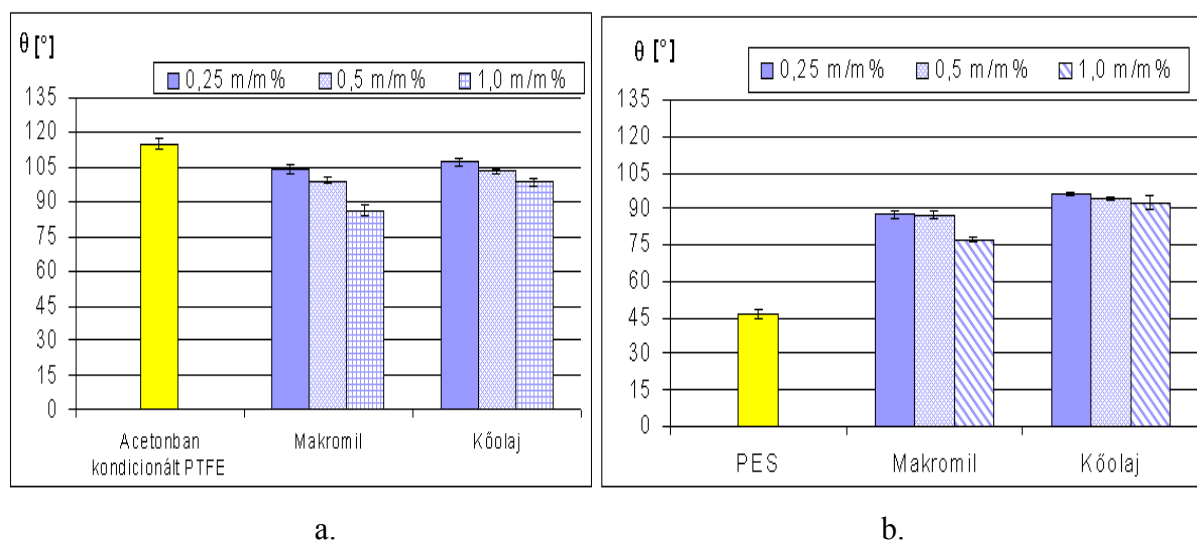


28. ábra A membránellenállások változása 0,25 m/m%, 0,5 m/m% és 1,0 m/m%-os koncentrációjú kőolaj emulziók hidofil membránon való mikroszűrésénél (VRR = 2)

### 6.1.9. Membrán nedvesíthetőségének változása olaj a vízben emulziók szűrése során

A Makromil emulziók különböző membránon mért szűrés eredményeit összevetve azt tapasztaltam, hogy a hidofil (PES) membrán esetében a pórusos eltömődés növekszik a koncentráció növekedésével, míg a hidrofób (PTFE) membrán esetében csökken. Ennek magyarázata az olajcseppek és a membrán anyaga közötti kölcsönhatások különbsége lehet, aminek igazolására megvizsgáltam a membránok nedvesíthetőségének változását, acetonnal kondicionált PTFE és PES membránon végzett mikroszűréseket követően a polarizációs réteg eltávolítása után. A vizsgálatokban a 0,25 m/m%, 0,5 m/m% és 1,0 m/m%-os kőolaj és vízzel elegyedő Makromil olaj emulziók szűrését követően pórusosan „eltömött” membránokon 10 µl desztillált vízzel végeztem a nedvesítési kísérleteket. A vízzel elegyedő Makromil olajat tartalmazó emulziók jobban nedvesítik a kondicionált membránt, mint a kőolaj emulziók (29.a ábra). Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a Makromilból készített emulzió felületaktív komponenseket tartalmaz, ezért a poláros komponensek számára átjárhatóbbá teszi a pórusokat, mint a kőolaj. A felületaktív összetevőket tartalmazó Makromil emulzió egy filmet képezhet a teflon membrán pórusaiban, amely segíti a poláros oldószer membránon

való átjutását. Mindez összhangban van azzal, hogy a vízzel elegyedő motorolaj jóval nagyobb fluxusokkal (kisebb ellenállásokkal) szűrhető. A jelenséget Hong és munkatársa is megfigyelték acetonsban kondicionált teflon membránon felületaktív anyagot tartalmazó kenőzsírból készített emulzió szűrése közben (Hong és mtrsi., 2003). A tiszta PES membrán desztillált vízre adott nedvesíthetősége  $46,6 \pm 1,8^\circ$ -nak adódott, amely jelentősen hidrofil jelleget jelent. Kőolaj illetve azonos koncentrációjú vízzel elegyedő Makromil olaj emulzió szűrése esetén megváltozik a membrán nedvesíthetősége a hidrofób komponensek miatt, ezért a tiszta membránhoz képest jelentősen csökken a nedvesíthetőség: 0,25 m/m% olaj koncentrációknál  $90^\circ$  körüli értékek adódtak (29.b ábra). A kőolaj emulziók esetében a nedvesíthetőség növekedett a koncentrációval, bár csak kis mértékben, a kondicionált teflon membránon tapasztaltakhoz hasonlóan. A kőolaj emulziók kisebb nedvesíthetőséget eredményeztek a PES membrán pórusaiban, illetve a membrán felületére rakódó olajréteg hidrofób jellege miatt alacsonyabb, emiatt csökkent a fluxus a Makromil emulziók szűréséhez képest (27. ábra) (9. táblázat).



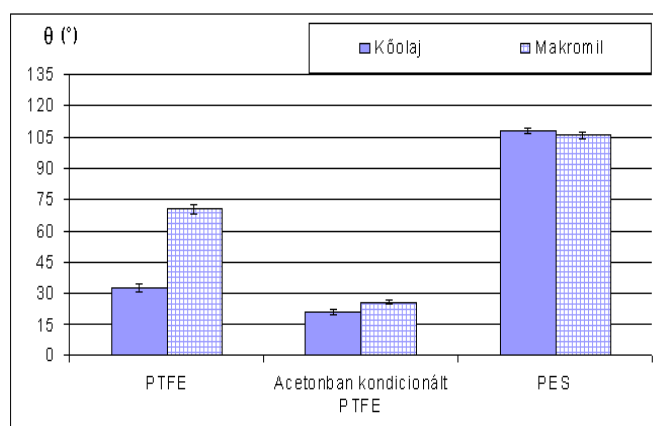
29.a, ábra Acetonsban kondicionált PTFE membrán nedvesíthetősége, valamint kőolaj és vízzel elegyedő Makromil emulziók acetonsban kondicionált PTFE membránon való szűrése után kapott kontaktszög értékek; b, PES membrán nedvesíthetősége, valamint kőolaj és vízzel elegyedő Makromil 0,25 m/m%, 0,5 m/m% és 1,0 m/m%-os koncentrációjú emulziók hidrofil PES membránon való szűrése után kapott kontaktszög értékek

9. táblázat Nedvesíthetőség, fluxus, visszatartás, „fouling” eltömődés változása o/v emulziók PES és acetonban kondicionált PTFE membránon való szűrése során

		<b>Hidrofil PES</b>	<b>Kondicionált PTFE</b>
<b>Makromil emulzió</b>	<b>nedvesíthetőség</b>	koncentrációval nő	koncentrációval nő
	<b>fluxus</b>	koncentrációval kis mértékben csökken	koncentrációval csökken
	<b>„fouling” eltömődés</b>	koncentrációval nő	koncentrációval csökken
	<b>visszatartás</b>	koncentrációval nő	koncentrációval nő
<b>Kőolaj emulzió</b>	<b>nedvesíthetőség</b>	koncentrációval nem változik	koncentrációval nő
	<b>fluxus</b>	koncentrációval csökken	koncentrációval csökken
	<b>„fouling” eltömődés</b>	koncentrációval nő	koncentrációval nő
	<b>visszatartás</b>	koncentrációval nem változik	koncentrációval nő

#### 6.1.10. Különböző membránok olajjal való nedvesíthetőségének összehasonlítása

A pórusokban lejátszódó folyamatok értelmezéséhez megvizsgáltam, hogy maga az eredeti olaj milyen mértékben nedvesíti a membránokat. Megvizsgáltam, hogy a vízzel elegyedő Makromil olaj és kőolaj önmagában a teflon és acetonban kondicionált teflon membránt milyen mértékben nedvesíti. Mind a kőolaj, mind a Makromil vízzel elegyedő motorolaj jól nedvesíti a teflon membránt és az acetonban kondicionált teflon membránt is (30. ábra).



30. ábra Kőolaj és vízzel elegyedő olaj PTFE, acetonban kondicionált PTFE és PES membránok felületére kifejtett nedvesítő hatása

Ez azt jelenti, hogy szűrés során az olajcseppek a poláros oldószernél nagyobb adhéziós erővel kötődhetnek a hidrofób membrán pórusainak falához. Mivel a kőolaj esetében a cseppekben a kohéziós erő is nagy (apoláros cseppek poláros oldószertben), a pórusokban lejátszódhat a koaleszcencia magas visszatartást eredményezve és jelentős eltömődést okozva. A PES membrán esetében azt tapasztaltam (ellentétben a teflon membránon tapasztaltakkal), hogy az olajcseppeket taszítja a membrán pórusainak fala, nem tapadnak rá (30. ábra). Ez magyarázza a teflon membránhoz képest elérhető magasabb visszatartást.

#### **6.1.11. Membrán tulajdonságának megváltoztatásának összefoglalása**

Összességében elmondható, hogy a hidrofób teflon membrán alkalmas kondicionálást követően olaj a vízben emulziók, vízzel elegyedő motorolajok szeparációjára, viszont a kondicionálás típusa nagymértékben befolyásolja a későbbi alkalmazhatóságát.

A membrán felületének nedvesítési vizsgálata alapján igazolható, hogy az acetonban történő kondicionálással a teflon membrán nedvesíthetősége növelhető, ezáltal magasabb koncentrációjú emulgeálószer tartalmazó olaj a vízben emulziók szűrésére szignifikánsan eredményesebben használható, amelynek fluxus, ellenállás és visszatartás értékeit tekintve elsősorban koncentrátumok további besűrítésére tűnik alkalmasabbnak, mint a hidrofil PES membrán.

Az ellenállások tekintetében fontos megállapítás, hogy a vízdoldható motorolajból készített emulzió koncentrációjának növekedésével az eltömődés okozta ellenállás csökken, a nagyobb mértékű koncentráció polarizáció kialakulása miatt előnyösebb. Ipari alkalmazás szempontjából fontos szempont lehet, hogy a membrán pórusai később tömődnek el magasabb koncentrációjú vízzel elegyedő motorolaj, vagy magas emulgeálószer tartalmú olaj a vízben emulziók szűrése esetében. Ennek következtében kisebb a membrán tisztítás költségigénye is (kémiai tisztítás esetén vegyszerek ára, termelésből kiesés). Növeli viszont a koncentráció polarizáció okozta ellenállást, így szükségessé válik a membrán felületéről ezen réteg eltávolítása, mely akár membránszűrés közben is, mechanikai módszerrel is megvalósítható.

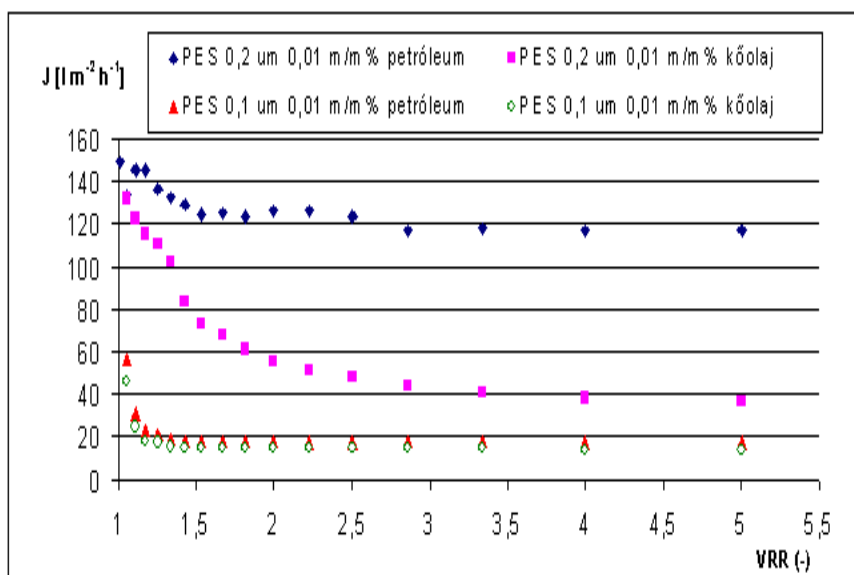
A kis koncentrációjú olaj a vízben emulziók és a nagyobb arányú emulgeálószer tartalmazó emulziók esetében a hidrofil membránon történő elválasztása ajánlott, hiszen kisebb a membrán pórusainak eltömődésének mértéke és magasabb visszatartással jellemezhetőek, mint a kondicionált teflon membránok.

## **6.2. Olaj a vízben emulziók ózonkezeléssel kombinált mikroszűrése**

Mikroszűréssel magas koncentrációjú olajos emulziók esetében sikerült 90% feletti KOI visszatartást elérni. Annak érdekében, hogy kisebb olajtartalmú emulziók esetében növelhető legyen a visszatartás, illetve az olaj eltávolítás hatékonysága, megvizsgáltam az ózonos előkezelés hatását az emulziók szűrhetőségére. A fluidum ózonos előkezelésével feltehetőleg csökkenthető a pórusos eltömődés, amennyiben az oldat tulajdonságai kedvezőbb irányba változnak és a mikroflokkuláció révén nagyobb méretű részecskék alakulnak ki. 0,01 m/m% koncentrációjú petróleum és kőolaj emulziók ózonkezeléssel kombinált mikroszűrését végeztem el, vizsgálva az ózonkezelés hatását a membránszűrés KOI visszatartására, a membráneltömődésekre és a fluxusra.

### **6.2.1. Mikroszűrő membrán kiválasztása**

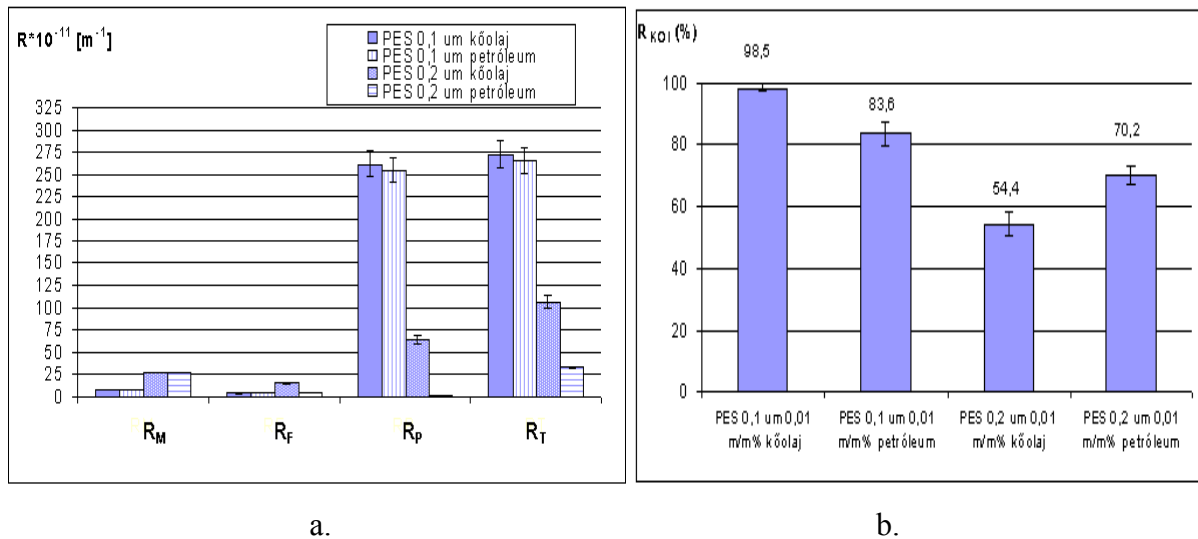
Megvizsgáltam kőolaj és petróleum tartalmú 0,01 m/m% koncentrációjú emulziók mikroszűrését a 6.1.6. alfejezetben használt PES 0,1  $\mu\text{m}$  pórusméretű (Sterlitech Corporation, Germany) és PES 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű (VSEP New Logic Inc., USA) membránokon. A szeparáció során mért fluxusok alapján a PES 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű membrán kedvezőbb értékeket mutat (31. ábra). A 32.a ábrán látható ellenállások jól szemléltetik, hogy a különböző pórusméretű membránok szűrési ellenállásai jelentős különbséget mutatnak ugyanazon koncentrációjú emulziók, azonos beállítások mellett történő szűrésénél. A nagyobb pórusméretű membrán ellentmondásos módon nagyobb membránellenállást mutatott, amelynek hátterében az eltérő gyártástechnológia állhat (Abdolhamid és trs., 2010), ebből következően a membrán felületének nedvesíthetősége is eltérő: a 0,1  $\mu\text{m}$ -es membránon desztillált vízzel mért kontaktszög értéke  $46 (1,7)^\circ$ -nak adódott, ezzel szemben a 0,2  $\mu\text{m}$ -es membráné  $49,9 (0,6)^\circ$ -ot mutatott.



31. ábra 0,01 m/m% kőolaj és petróleum emulziók fluxusa 0,1-0,2 μm pórusméretű mikroszűrő PES membránokon (VRR=5)

Az eltömődés okozta ellenállás a kisebb pórusméretű membránon elenyésző volt a kétszer akora pórusméretűhöz képest, amely közel hatszor magasabb értéket adott kőolaj emulzió esetében, míg a petróleum emulziónál kis mértékben, de nőtt az eltömődés okozta ellenállás a kétszer nagyobb pórusméretű membránon. A koncentráció polarizáció okozta ellenállás négyszer nagyobb értéket mutatott a 0,1 μm-es membránon, mint a nagyobb pórusméretű membránon kőolaj emulziónál, a petróleum emulzió esetében jól látható, hogy a polarizációs ellenállás minimális mértékű a 0,2 μm-es membránon, a 0,1 μm-es membránhoz képest. Az összes ellenállás tekintetében kijelenthető, hogy a 0,2 μm-es pórusméretű membrán alkalmasabb a 0,01 m/m%-os kőolaj és petróleum emulziók szűrésére, (fluxus tekintetében gyorsabbnak bizonyult) mint a kisebb 0,1 μm-es membrán. A KOI visszatartás a kisebb pórusméretű membránál kőolaj esetében 98 (4,7)%-nak adódott, összhangban az előző fejezetekben bemutatott eredményekkel, míg a 0,2 μm-es membrán csekélyebb visszatartásokkal jellemezhető mindkét emulziónál (32.b ábra). A további kísérletek szempontjából (eltömődés csökkentésének és visszatartás növelésének vizsgálatára) a membrán pórusaiban nagyobb eltömődést okozó és alacsonyabb visszatartással jellemezhető PES 0,2 μm pórusméretű membránt választottam.



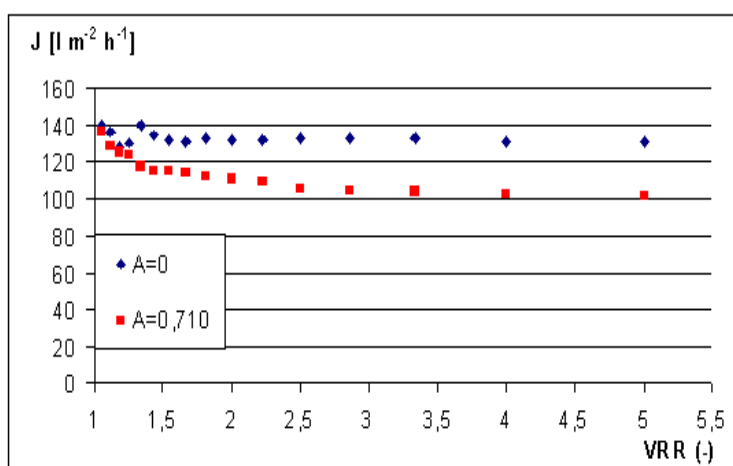


32.a, ábra 0,01 m/m% kőolaj és petróleum emulziók sűrítése közben fellépő membrán ellenállások és b, KOI visszatartások eltérő pórusméretű mikroszűrő PES membránokon

### 6.2.2. Az ózonkezelés közben feleslegben lévő ózon hatása a PES alapanyagú membránra

A membránszűrést leíró paraméterek változásának nyomonkövetéséhez szükséges vizsgálnom az ózonnak, és bomlástermékeinek (mint erős oxidálószernek) az adott membránra gyakorolt hatását, hogy megbizonyosodjak arról, hogy nem károsítják a membrán anyagát. Ennek érdekében megvizsgáltam a PES membrán alkalmazhatóságát ózontartalmú folyadékok szűrésére. Az ózonkezelések során a leghosszabb időtartamú kezelés 20 perc volt. Ezen kísérletsorozatban arra a kérdésre kerestem a választ, hogy az ózonnal telített (20 percig ózonkezelte) desztillált víz szűrése hatással van-e a PES 0,2  $\mu m$  pórusméretű membránon mérhető vízfluxusra. Ezen felül vizsgáltam azt is, hogy a 20 percig ózonnal előkezelt, de ózont már nem tartalmazó desztillált víz gyakorol-e valamilyen hatást a szűrésre. Ehhez oxigén bevezetésével kihajtottam az ózont a kezelt vízből, amit ezután membránszűrtem. A kísérletekben mértem a rendszerből kijövő gáz abszorbanciáját 255 nm-en. Az első kísérletsorozatban ( $A = 0$  jelölésű) a reaktorból kijövő gáz abszorbanciáját 0-ra csökkentettem ( $c_{O_3} = 0$  mg/l) oxigén átáramoltatásával, majd a következő kísérletsorozatban ( $A = 0,710$ ) az ózonkezelés leállítását követően a kijövő gáz abszorbanciája 0,710-es értéket adott ( $c_{O_3} = 1,25$  (0,01) mg/l), amelynek ózontartalmát további oxigén átáramoltatásával nem csökkentettem, azonnal mikroszűrtem. Azt tapasztaltam, hogy az ózontartalmú víz ( $A = 0,710$  jelölésű) szűrése során kisebb fluxusok voltak elérhetőek, vagyis a maradék ózon roncsolhatja a membrán anyagát (33. ábra). Az elnyelt ózon mennyisége 20°C-on az  $O_3$  távolításában 134 (8,1) mg/l volt, míg az  $O_3$  jelenlétében  $c_{O_3} = 130$  (7,3) mg/l.

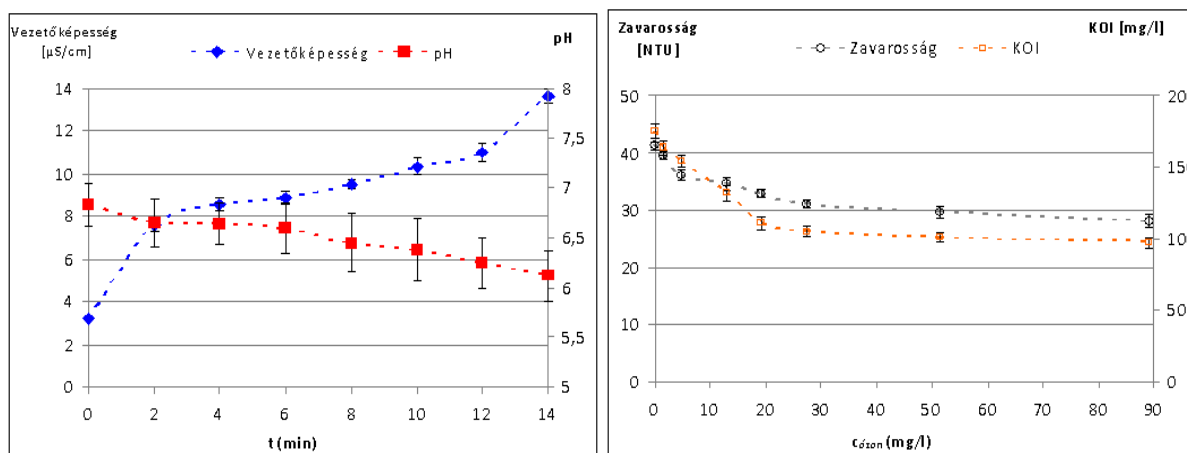
A membrán nedvesíthetősége is változott. Az eredeti 0,2  $\mu\text{m}$ -es membrán esetén a kontaktszög  $49,9 (0,6)^\circ$ , amely minimális mértékben változott az  $A=0$  kísérletben, értéke  $48 (1,3)^\circ$ -nak adódott, míg az ózontartalmú desztillált víz esetén  $61 (1,3)^\circ$ . Ez alapján megállapítható, hogy a PES 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű membránon az ózonkezelte fluidum szűrhető a membrán tulajdonságainak változása nélkül, amennyiben maradék ózont nem tartalmaz. A további ózonkezelési kísérletsorozatokat ezen eredmények alapján úgy végeztem, hogy a kezelés végeztével tiszta oxigénnel átbuborékolttam az oldatokat a membránszűrés előtt.



33. ábra 20 perc ózonkezelte fluidum hatása a PES 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű membrán fluxusára

### 6.2.3. Petróleum tartalmú emulzió ózonkezelése

A következő kísérletsorozatban azt vizsgáltam, hogy az ózonkezelés milyen hatással van az olajtartalmú emulziók jellemzőire. A 0,01 m/m% petróleum emulziót 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 percig kezeltem ózonnal és vizsgáltam a zavarosság, vezetőképesség, pH és KOI változását. A kísérleteket  $20^\circ\text{C}$ -on végeztem, az elnyelt ózon mennyiségek rendre 1,4 (0,1), 4,7 (0,2), 12,8 (0,9), 19 (1,3), 27 (2,1), 51 (4,6) és 89 (7,9) mg/l-nek adódtak. A 34.a. ábra szemlélteti az ózonkezelés hatását: a vezetőképesség fokozatosan növekszik (az első 2 percben ugrászerűen, majd lassabb ütemben), míg a kémhatás csökken. A jelenség hátterében az áll, hogy a nyílt láncú szénhidrogének ózonkezelése során szerves savak, ionok keletkeznek (Morrow és mtrsi., 1999, Chen és mtrsi., 2014a), amelyek csökkentik pH-t, és növelik az emulzió vezetőképességét. A 34.b. ábra alapján megállapítható, hogy a kezelés során a KOI és a zavarosság az elnyelt ózon mennyiségével fokozatosan csökken, amiből arra következtettek, hogy a petróleum szénhidrogének (alkánok) mennyisége csökken.



a.

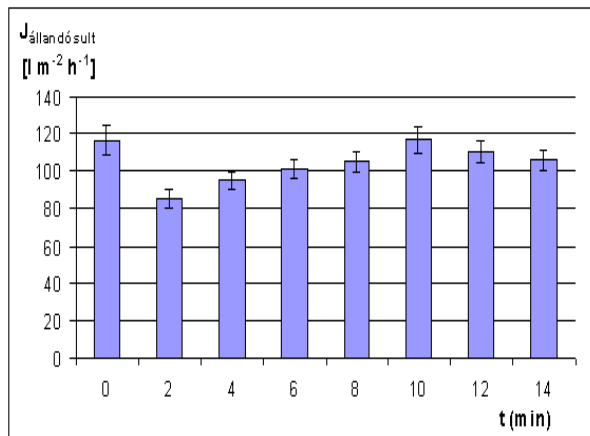
b.

34.a, ábra 0,01 m/m% petróleum emulzió vezetőképességnek és kémhatásának változása az ózonkezelés során; b, 0,01 m/m% petróleum emulzió kémiai oxigén igényének és zavarosságnak változása az elnyelt ózon koncentrációjának függvényében

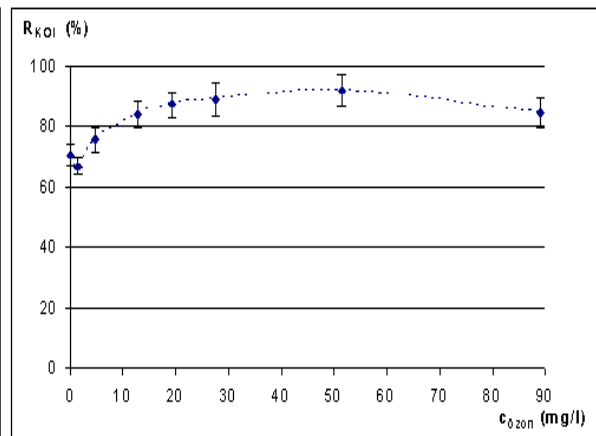
#### 6.2.4. Petróleum tartalmú emulzió előózonkezeléssel kombinált mikroszűrése

A következő kísérletsorozatban az ózonos előkezelés mikroszűrésre gyakorolt hatását vizsgáltam, annak megállapítására, hogy ózonkezeléssel csökkenthető-e a szűrendő fluidum membránszűrése során fellépő ellenállások, ezáltal növelhető-e fluxus, továbbá hogyan változnak a visszatartások.

A mikroszűrés kísérleteket az ózonkezelt mintákkal végeztem 20 °C-on, 0,1 MPa nyomáskülönbséggel, kevertethető mikroszűrő berendezéssel, amelyben a keverő fordulatszáma 50 1/min, az alkalmazott membrán PES 0,2  $\mu\text{m}$  volt. Az állandósult fluxusokat ábrázolva az ózonkezelés időtartamának függvényében (35.a. ábra), elmondható, hogy 2 perc ózonkezelés lecsökkenti a fluxust, amely ezután 10 perc ózonkezelésig emelkedik, majd újra csökken. Hasonló változást mutat a kémiai oxigénigénnyel jellemzett visszatartás is (35.b. ábra), amelyet mindig az adott mennyiségű ózonnal kezelt víz kémiai oxigén igényéhez viszonyítottam. A visszatartás értékekből megállapítható, hogy 30 és 90 mg/l elnyelt ózon mennyiséggel csökkenthető legnagyobb mértékben a permeátum KOI-ja, azonban üzemeltetés szempontjából a fluxus értékekkel összhangban előkezelésként 51 (4,6) mg/l elnyelt ózon mennyiség (12 perc ózonkezelés) bizonyult a legmegfelelőbbnek.



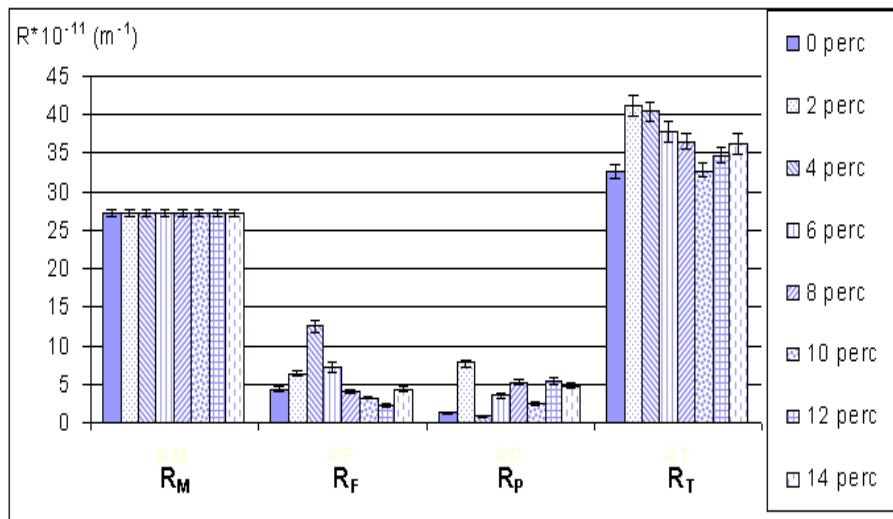
a.



b.

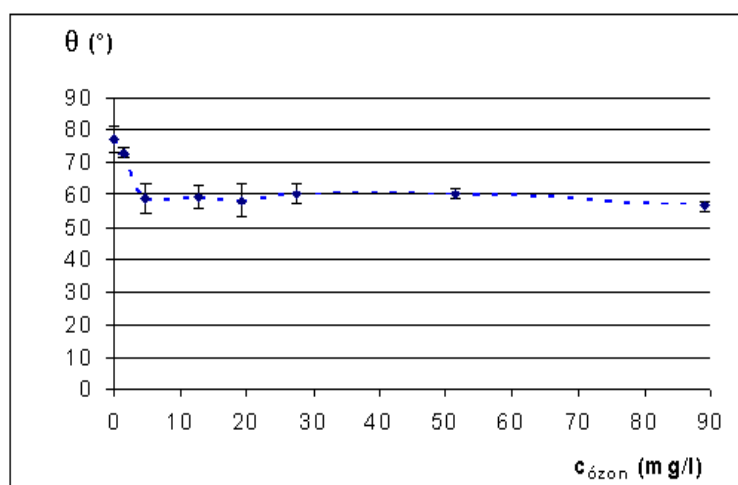
35.a, ábra 0,01 m/m% petróleum emulziók állandósult fluxusának változás az ózonkezelés idejével; b, 0,01 m/m% petróleum emulzió KOI visszatartásának változás az olajtartalom által elnyelt ózon mennyiségének függvényében (PES 0,2  $\mu\text{m}$ )

A membrán ellenállások vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy rövid távú ózonkezelés hatására kis mértékben növekedett az eltömődés okozta ellenállás, amelynek oka a kisebb szénatomszámú molekulák (pl. aldehidek) megjelenése lehet, ez okozhatja a csökkenő fluxust. A pórusos eltömődés hosszabb távú ózonkezelés hatására csökkenthető. Az ózonkezelés kisebb fluxusokat, ezzel együtt magasabb szűrési ellenállásokat mutatott, mint az ózonkezelés nélküli emulzió. Azonban az eltömődés okozta ellenállás, - amely a membránok élettartamát, használhatóságát befolyásolja – kisebb mértékűnek adódott hosszabb távú ózonos előkezeléssel kombinált mikroszűrésnél, míg a koncentráció polarizációs ellenállás növekedett. Összességében ezen ellenállások együttes hatása segíthette a magasabb visszatartás elérését a 12 perc ózonkezelt emulzió mikroszűrésénél (36. ábra). 12 perc ózonkezelés alacsonyabb pórusos eltömődést okoz, mint a legalacsonyabb össz ellenállást mutató 10 perces ózonkezelés, amely a membránok tisztításánál kulcsfontosságú.



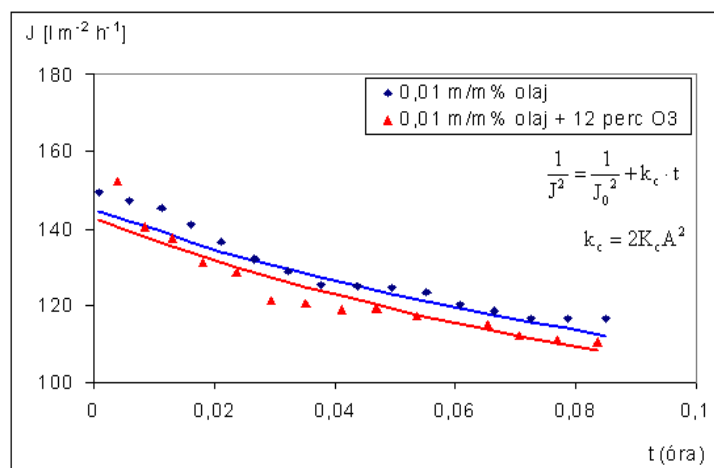
36. ábra Ózokezelés hatása a 0,01 m/m% petróleum emulziók PES 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű membránon való szűrése közben fellépő ellenállásokra

Megvizsgáltam, hogy a pórusos eltömődést okozó komponensek befolyásolják-e a membrán nedvesíthetőségét. Ennek érdekében a polarizációs réteg eltávolítását követően mértem a membránra cseppent desztillált víz kontaktszögét. A membrán nedvesíthetőségének változását a 37. ábra szemlélteti, amely alapján megállapítható, hogy a membrán nedvesíthetősége a fluxusokhoz, illetve az emulzió jellemzőihez hasonlóan változik az elnyelt ózon mennyiségének függvényében; az ózonnal kezelt emulziók jobban nedvesítik a membrán felületét, pórusait, mint az eredeti emulzió. Ez azzal magyarázható, hogy az ózonkezelés megváltoztatja az emulzió kémiai tulajdonságait (elsősorban a hosszabb szénláncú vegyületek polaritását), így az emulzió és a membrán közötti kölcsönhatásokat is.



37. ábra Ózonnal kezelt 0,01 m/m% petróleum emulziók szűrését követően mért nedvesítő hatás PES 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű membránon

A jelenség hátterének felderítése érdekében az eltömődési modellek egyenleteit illesztettem a mérési pontokra. A 38. ábrán jelölt pontok a mikroszűrés során mért fluxus értékek, amelyekre az eltömődési modellek közül az iszaplepleny szűrés illeszkedett a legjobban. A 12 perc ózonkezelés ugyan kis mértékben csökkenti a nem ózonkezelt mintához képest a fluxust, viszont több előnyös tulajdonsággal is rendelkezik, amelyet a 10. táblázatban foglaltam össze. A nem előkezelt petróleum emulzióra és az ózonnal 12 percig kezelt emulzióra is meghatároztam a diffúziós állandó értékét, amely  $3,64 \cdot 10^{-9}$  és  $4,65 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  volt. Az anyagátadási együttható ( $K_c$ ) az ózonkezeléssel megnövekedett, a membrán felületén jelenlévő koncentráció ( $c_M$  (m/m%)) és a polarizációs réteg koncentrációja ( $c_P$  (m/m%)) csökkent. A polarizációs réteg koncentrációjának csökkenése az ózonkezeléssel a koncentráció polarizáció jelenségével (4. ábra) áll összefüggésben, ami az ózonkezelés hatására csökkenő apoláris vegyületek megjelenésével magyarázható, vagyis a membrán felületéről (magasabb olaj koncentráció) egy folyamatos diffúzió figyelhető meg az oldat főtömege (kisebb olaj koncentráció) felé.

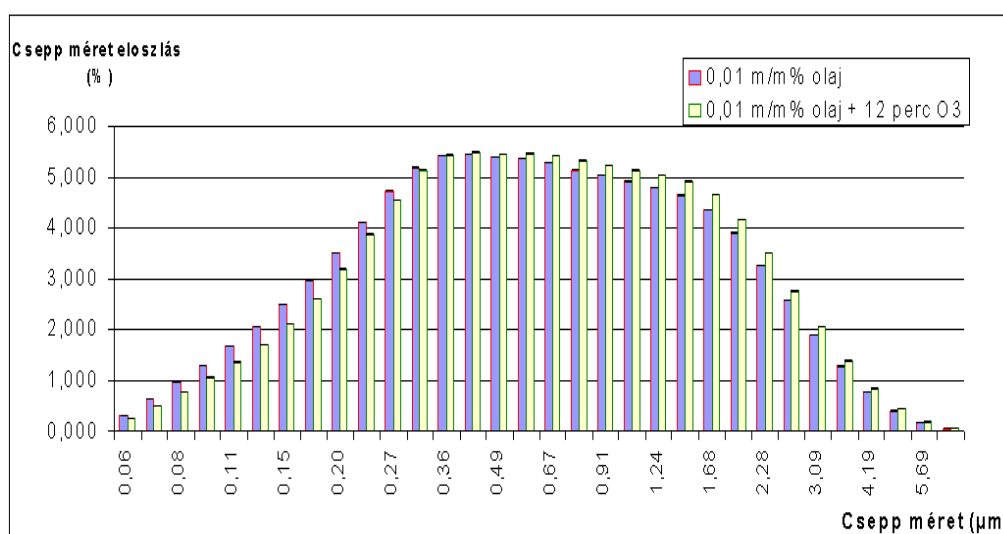


38. ábra Petróleum és 12 perc ózonkezelt petróleum emulziók PES 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű membránon való szűrésének fluxus értékei (ponttal jelölve), valamint a modellezés során kapott iszaplepleny szűrés, mint az eltömődést leíró modell fluxus értékeinek (vonallal jelölve) változása a mikroszűrés alatt eltelt idővel

10. táblázat Petróleum és 12 perc ózonkezelt petróleum emulziók PES 0,2 µm pórusméretű membránon való szűrésének modellezéssel kapott eredményei

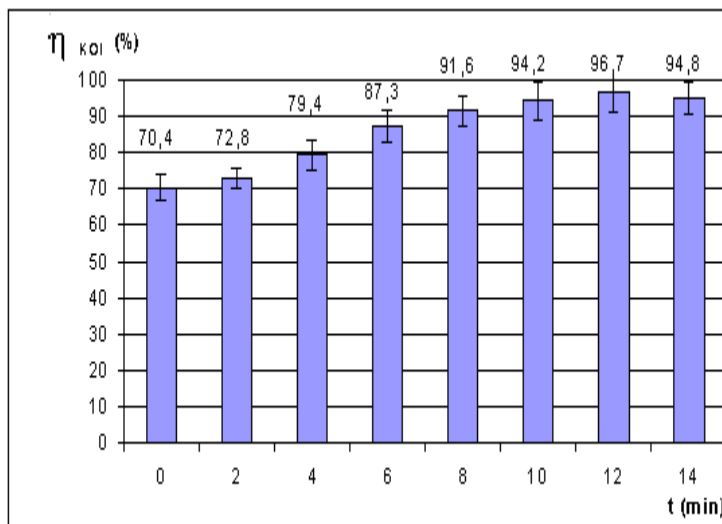
	$k_c$ ( $m^4 l^{-6} h^{-1}$ )	$J_0$ ( $lm^{-2} h^{-1}$ )	A (-)	$K_c$ ( $ms^{-1}$ )	$c_M$ (m/m%)	$c_P$ (m/m%)
0,01 m/m% olaj	$1,27 \cdot 10^6$	$1,4712 \cdot 10^2$	$1,724 \cdot 10^5$	$2,24 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$2,96 \cdot 10^{-3}$
0,01 m/m% olaj + 12 perc O <sub>3</sub>	$1,71 \cdot 10^6$	$1,4848 \cdot 10^2$		$2,64 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$

Az ózonkezelés során lejátszódó folyamatok mechanizmusának pontosabb tisztázása érdekében megvizsgáltam a 12 percig ózonnal kezelt és az ózonkezelés nélküli emulziók cseppméretét (39. ábra). Azt tapasztaltam, hogy az ózonkezelés hatására csekély mértékben növekedett a cseppméret. Ennek magyarázata lehet, hogy a negatív felületi töltéssel (Hua és trs., 2007, Tres és trs., 2010) rendelkező olajcseppek körül kialakult kettős réteg okozta zéta-potenciál értéke csökkent az oxidáció közben megjelenő savak okozta pH csökkenés miatt, lehetőséget adva a cseppek kis mértékű aggregálódására. Ezt alátámasztja, hogy a petróleum emulzió 15,92%-a, míg az ózonkezelt emulzió 13,67 %-a kisebb, mint 0,2 µm, míg a petróleum emulzió 50%-a 0,55 µm-nél kisebb, addig az ózonkezelt emulzió 50%-a 0,59 µm-nél kisebb cseppmérettel jellemezhető. A petróleum emulzió 90%-a 1,99 µm-nél kisebb, addig a 12 perc ózonkezelt emulzió 90%-a 2,06 µm-nél kisebb.



39. ábra 0,01 m/m% petróleum tartalmú és ózonkezelt olaj a vízben emulziók csepp mérete

Összességében megállapítható, hogy olaj a vízben emulziók mikroszűrésének kémiai oxigén igényre vonatkoztatott visszatartása jelentősen növelhető az ózonkezelés hatására. Figyelembe véve, hogy az ózonos előkezelés önmagában is csökkentette a kémiai oxigénigényt, az összes KOI eltávolítás hatásfoka a 40. ábra szerint alakul. Ez alapján a kombinált kezeléssel a szennyezőanyag eltávolítási hatékonyság 70,4%-ról 96,7%-ra növelhető.



40. ábra 0,01 m/m% petróleum emulzió KOI eltávolításának hatásfoka az ózonkezelési idő függvényében PES 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű membránon

### 6.2.5. Költség becslés 0,01 m/m% olajtartalmú emulziók tisztítása esetében

Az ózonkezeléssel kombinált mikroszűrés alkalmazásakor felmerülhet a kérdés, hogy mennyibe kerülhet egy ilyen tisztítási módszer bevezetése és működtetése. Ezért költségbecslést végeztem önmagában a mikroszűrésre, a nagyobb szervesanyag eltávolítási hatékonysággal jellemezhető ultraszűrésre és az ózonos előkezeléssel kombinált mikroszűrésre. Céлом volt bebizonyítani, hogy az ózonkezeléssel történő szennyvízkezelés a 21. században egy megfizethető technológia.

#### 6.2.5.1. Költségbecslés alapjául szolgáló adatok

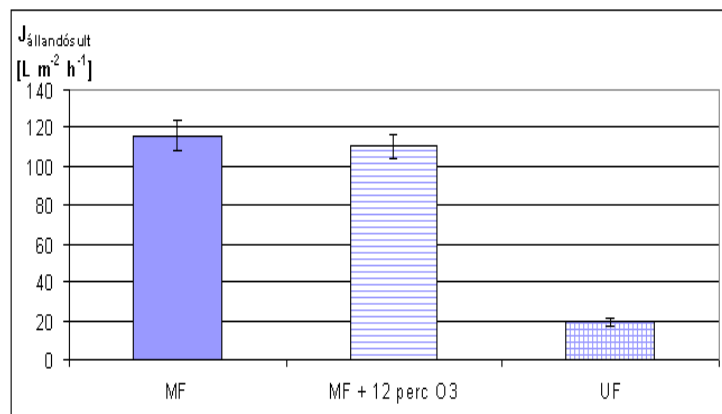
A 6.2 fejezetben bemutatott eredmények és a 0,01 m/m% petróleum tartalmú emulzió különböző membránszeparációs módszerekkel való tisztítási hatékonyságának vizsgálatára végzett kísérletek eredményei alapján készítettem a költségbecslést. A tisztítási hatékonyságot teljes petróleum szénhidrogénekre (TPH) és KOI-ra is vizsgáltam. A KOI tekintetében a



hatályos jogszabály (28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól) a kőolaj feldolgozás (amely esetében a szennyezőanyag terhelés ásványolaj vagy finomított olajtermékekből származik) során keletkező szennyvízre 80 mg/l határértéket szabott meg felszíni vízbe történő elhelyezése esetére, míg TPH-ra 3 mg/l határértéket állapított meg. A 0,01 m/m% petróleum emulzió KOI-a 165 (8,34) mg/l-nek, míg TPH tartalma 81 (3,52) mg/l-nek adódott. Megvizsgáltam 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű PES membránon, valamint 12 perc előőzonkezelést követő 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű PES membránon való mikorszűrés és 1 kDa molekula vágási értékű regenerált cellulóz membránon való ultraszűrés hatékonyságát elsősorban a visszatartás és a fluxusok tekintetében. A mikorszűrés permeátumának KOI értékei határérték alattinak adódtak, míg TPH tartalma határérték felettinek adódott 5,7 (0,38) mg/l-nek, míg 12 perc ózonkezeléssel (51 (4,63) mg/l ózon) kombinált mikorszűrés permeátuma és az ultraszűrés permeátuma határérték alatti.

Megvizsgáltam továbbá 0,05 m/m% petróleum emulzió hosszú távú ózonkezelését, amely esetében 60 perc kezelés (257 (18,7) mg/l ózon) elegendőnek bizonyult a KOI 0,0 mg/l-es eléréséhez.

A fluxusok tekintetében a mikorszűrés adta a legmagasabb értékeket, míg az ultraszűrés körülbelül hatszor kisebb fluxus értékeket mutatott (41. ábra).



41. ábra 0,01 m/m% petróleum emulzió szeparációja során kapott állandósult fluxus értékek (12 perc ózonkezeléssel kombinált membránszűrés PES 0,2  $\mu\text{m}$ -es membránon és 1 kDa-os RC membránon)

### 6.2.5.2. Teljes beruházási költség számításának alapja

A teljes beruházási költség meghatározásánál a fix beruházási és az egy évre számolt üzemeltetési költséget vettem alapul. A fix beruházási költségek további két nagy csoportra

oszthatóak: közvetlen és közvetett költségekre amelyek az alábbi további költség típusokra oszthatóak. Salehi és munkatársai munkája alapján az egyes költségtételek árát az üzemelő rendszer (membrán, ózongenerátor ára) határozza meg (Salehi és mtrsi., 2014).

### **Fix beruházási költség:**

#### **Közvetlen:**

- a) Üzemelő rendszer (Poliéterszulfon, regenerált cellulóz membrán vagy ózon generátor)
- b) Üzembe állítás (15%-a az a) árának)
- c) Műszerekkel való ellátás és ellenőrzés (6%-a az a) árának)
- d) Elektromos rendszer (10%-a az a) árának)
- e) Felszerelés (30%-a az a) árának)
- f) Épületek, raktár és tartalék berendezések (15%-a az a) árának)
- g) Terület (6%-a az a) árának)

#### **Közvetett:**

Tervezés és felügyelet (30%-a az a) árának)

Szállítási költségek (5%-a a közvetlen beruházási költségnek)

Szerelési építési költségek (10%-a a közvetlen beruházási költségnek)

Mellék költségek (8%-a a fix beruházási költségnek) (Salehi és mtrsi., 2014)

**Az üzemeltetési költségek** az alábbi összetevőket tartalmazzák:

Amortizációs költség, amely több összetevőből áll:

=  $(1/30)$  karbantartási költség +  $(1/15)$  tervezés és felügyelet +  $(1/2)$  üzemelő rendszer

(A PES és RC membránok átlagos élettartama 2 év, míg az ózon generátoré körülbelül 10 év.)

Energia fogyasztás (4%-a a fix beruházási költségnek)

Karbantartás költség (4%-a a fix beruházási költségnek)

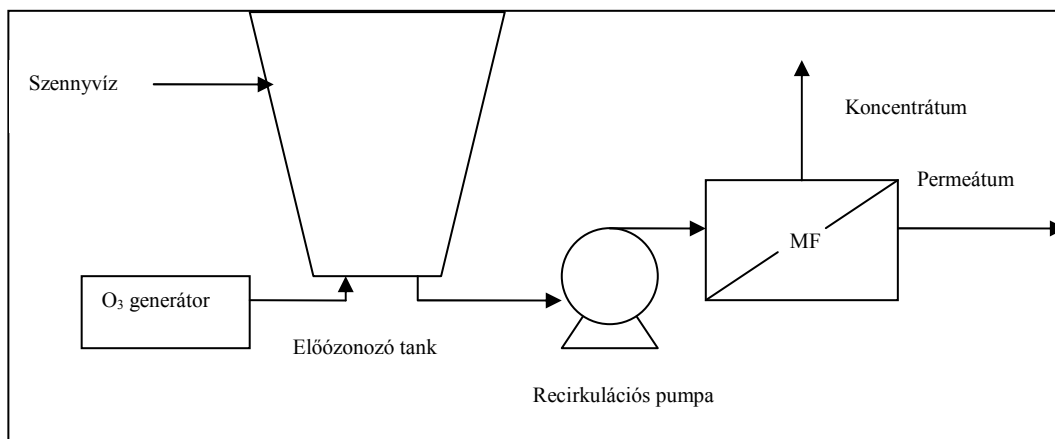
Működtetési költség (2%-a a fix beruházási költségnek)

Munkabér (3%-a a fix beruházási költségnek)

Tisztítás (3%-a a fix beruházási költségnek) (Salehi és mtrsi., 2014)

### **6.2.5.3. Ózonos előkezelés költsége**

Az ózonkezeléssel kombinált mikroszűrés sematikus ábrája a 42. ábrán látható.



42. ábra Ózonkezeléssel kombinált mikroszűrés sematikus ábrája

Az olajipari szennyvíz tisztítási költség becslésnél a keletkező szennyvíz mennyiségének  $200 \text{ m}^3/\text{nap}$ -ot vettem ( $8333,33 \text{ liter/óra}$ ). Az ózonos előkezelésnél a tartózkodási idő 12 perc, a szükséges ózon dózis  $51,46 \text{ mg/l}$ , azaz  $10,29 \text{ kg/nap} = 429 \text{ g/óra}$  a minimális ózon szükséglete a rendszernek, amelyet egy A2Z Onyx A-016 típusú ózon generátor (11. táblázat) biztosítani tud. A kiválasztott ózon generátor levegőből (oxigén elválasztása a nitrogéntől) is képes ózont előállítani, bruttó ára  $593.376 \text{ Ft}$ . A kezeléshez speciális (saválló) tartály  $2 \text{ m}^3$  térfogatú (12 perc ózonkezelési tartózkodási időnél minimum  $1,67 \text{ m}^3$  térfogatú tank elengedhetetlen) szükséges, amelyek a diffúzorokkal együtt bruttó  $1.143.000 \text{ Ft}$ -ba kerül. A tank magassága  $0,5 \text{ m}$ . Az ózon generátor, tartály és a diffúzorok árát és műszaki adatait a gyártó honlapjáról vettem (<http://www.a2zozone.com>).

11. táblázat A2Z Onyx A-016 ózon generátor műszaki adatai

Műszaki adatok	
Feszültség (Volt)	110/120 vagy 220/240
Teljesítmény	350 Watt
Áramlási sebesség	6 LPM / $0,31 \text{ Nm}^3/\text{hr}$
Max. ózon mennyiség	560 g/hr
Kijövő nyomás	9 psig / 62 kPa
Tisztaság	93% +/- 3%
Fagypont	-100 F vagy $-73 \text{ }^\circ\text{C}$

Az ózonkezelés fix beruházási költségeit a 12. táblázat mutatja be, míg az ózonkezelés működtetési költségeit a 13. táblázat foglalja össze.

12. táblázat Ózonkezelés fix beruházási költsége

	<b>Költség (ezer Forint)</b>
Üzemelő rendszer	593
Üzembe állítás	89
Műszerekkel való ellátás és ellenőrzés	35
10 m <sup>3</sup> speciális tartály difúzorokkal	1.143
Elektromos rendszer	59
Felszerelés	178
Épületek, raktár és tartalék berendezések	89
Terület	35
<b>Közvetlen költség összesen</b>	<b>2.222</b>
Tervezés és felügyelet	178
Szállítás költsége	111
Szerelési építési költségek	222
<b>Közvetett költség összesen</b>	<b>511</b>
Mellék költségek	40
<b>Fix beruházási költség</b>	<b>2.775</b>

13. táblázat Ózonkezelés működtetési költsége

	<b>Költség (ezer Forint)</b>
Amortizációs költség	70
Energia fogyasztás	111
Karbantartás	111
Működtetés	55
Munkabér	83
<b>Működtetési költség</b>	<b>431</b>
<b>Fix beruházási költség</b>	<b>2.775</b>
<b>Teljes beruházási költség</b>	<b>3.206</b>

#### 6.2.5.4. Mikroszűrés és ultraszűrés költség becslése

A tisztítandó szennyvíz mennyisége ( $q_{VF}$ ) 200 m<sup>3</sup>/nap (8333,3 l/óra), ebből következően meg lehet határozni (29. egyenlet segítségével) a szűréshez szükséges membrán felületet, amely mikroszűrés esetén 60,23 m<sup>2</sup>, ultraszűrésnél 340 m<sup>2</sup> (Vas-Vincze, 2010):

$$A_{sz} = \frac{Y \cdot V_F}{J} \quad (29)$$

ahol:

$A_{sz}$  – szűrési felület (m<sup>2</sup>)

$Y$  – kihozatal (VRR = 5 miatt 80%)

$V_F$  – betáplált szennyvíz mennyisége (L/h)

$J$  – fluxus (L/m<sup>2</sup> h) VRR=5 értéken

A membrán ára 35.000 Ft/m<sup>2</sup> (MF és UF membránok hasonló árúak gyártói árajánlatok alapján) (<http://www.vsep.com>, <http://www.sterlitech.com>) ebből következően a teljes mikroszűrő membrán költsége 2.109.000 Ft, míg az ultraszűrő membrán költsége 11.900.000 Ft. A mikroszűrés és ultraszűrés fix beruházási költségeit a 14. táblázat tartalmazza.

14. táblázat Mikroszűrés és ultraszűrés fix beruházási költsége

	<b>MF Költség (ezer Forint)</b>	<b>UF Költség (ezer Forint)</b>
Üzemelő rendszer	2.109	11.900
Üzembe állítás	316	1.785
Műszerekkel való ellátás és ellenőrzés	126	714
Elektromos rendszer	210	1.190
Felszerelés	632	3.570
Épületek, raktár és tartalék berendezések	316	1.785
Terület	126	714
<b>Közvetlen költség összesen</b>	<b>3.838</b>	<b>21.658</b>
Tervezés és felügyelet	632	3.570
Szállítás költsége	191	1.082
Szerelési építési költségek	383	2.165
<b>Közvetett költség összesen</b>	<b>1.208</b>	<b>6.818</b>
Mellék költségek	403	2.278
<b>Fix beruházási költség</b>	<b>5.450</b>	<b>30.754</b>

A mikroszűrés és ultraszűrés üzemeltetési költségét a 15. táblázat tartalmazza. Ebből látszik, hogy közel hatszor magasabb üzemeltetési költséggel kell számolni az UF-nél, mint MF-nél.

15. táblázat Mikroszűrés és ultraszűrés üzemeltetési költsége

	<b>MF Költség (ezer Forint)</b>	<b>UF Költség (ezer Forint)</b>
Amortizációs költség	1.076	6.229
Energia fogyasztás	218	1.230
Karbantartás	218	1.230
Működtetés	109	615
Munkabér	163	922
Tisztítás	163	922
<b>Működtetési költség</b>	<b>1.948</b>	<b>11.149</b>
<b>Fix beruházási költség</b>	<b>5.450</b>	<b>30.754</b>
<b>Teljes beruházási költség</b>	<b>7.398</b>	<b>41.904</b>

#### 6.2.5.5. KOI és TPH eltávolítási hatékonyságok összehasonlítása

Megvizsgálva a KOI eltávolítási hatékonyságokat kijelenthető, hogy mind a három módszer alkalmas a KOI határértékek betartására, viszont a TPH határérték alatti eltávolításában az ózonkezeléssel kombinált mikroszűrés és az ultraszűrés bizonyult hatékonynak (16. táblázat). Ebből következően önmagában a mikroszűrő berendezés nem alkalmazható.

16. táblázat Membránseparációs módszerek TPH és KOI eltávolítási hatékonyságai

	<b>R<sub>TPH</sub> %</b>	<b>Permeátum TPH tartalma (mg/l) Határérték 3 mg/l</b>	<b>R<sub>KOI</sub> %</b>	<b>Eliminált szén tartalom (kg/nap)</b>
<b>MF</b>	<b>92,97</b>	<b>5,7 (0,38)</b>	<b>70,45</b>	<b>18,6</b>
<b>12 perc ózonos előkezelés/MF</b>	<b>99,16</b>	<b>0,68 (0,09)</b>	<b>91,67</b>	<b>24,2</b>
<b>UF</b>	<b>100</b>	<b>0,00</b>	<b>99</b>	<b>26,4</b>

#### **6.2.5.6. Koncentrátum tisztítása**

A membránszeparációval tisztítandó szennyvíz 20%-a koncentrátumként további kezelést igényel, amelynek egyik lehetséges megoldása a koncentrátum ózonkezelése. Az előkísérletek bebizonyították, hogy 0,05 m/m% petróleum emulzió 60 percig tartó ózonkezelése 0 mg/l-re képes csökkenteni a KOI és TPH tartalmat. Az MF és UF során keletkező koncentrátum térfogata 1.666,67 l/óra, amely 428,83 g/óra ózont igényel. Az előózonkezelésnél bemutatott ózongenerátor (A2Z Onyx A-016 ózon generátor) és speciális 2 m<sup>3</sup> térfogatú tartály, diffúzorokkal képes a koncentrátum további tisztítására ezért egy ugyanilyen rendszerrel történő koncentrátum kezelése megoldható. Az előózonkezelésnél bemutatott költség becslés ezért megegyezik az utóózonkezelés költségével.

#### **6.2.5.7. Különböző tisztítási módszerek beruházási és működtetési költségeinek összehasonlítása**

A szennyvíztisztító működését 300 nap/év-re számítva, egy évben 60.000 m<sup>3</sup> szennyvíz kerül megtisztításra (koncentrátum ózonkezelésével együtt), a befogadóra előírt határérték betartása mellett. 1 m<sup>3</sup> szennyvíz megtisztításának költségébe beleszámítottam a működési és a membrán, ózongenerátor, tervezés és karbantartás amortizációs költségénél kívül a teljes rendszer amortizációját, amelynél 10 év élettartamot vettem figyelembe (a működési költség már tartalmazza a membrán, az ózongenerátor, a tervezés és a karbantartás egy évre vetített amortizációs költségét). Összehasonlítva a szűrési költségeket az ózonos előkezeléssel kombinált mikroszűrés mindenképpen rentábilisabb, mint csak az ultraszűrés. 1 m<sup>3</sup> szennyvíz megtisztítása körülbelül negyed annyiba kerül előózonkezeléssel kombinált mikroszűrés alkalmazásával, mint az ultraszűréssel számolva (a koncentrátum utóózonkezelése mindkét esetben beszámításra került) (17. táblázat).

17. táblázat Különböző tisztítási módszerek beruházási és működtetési költségének összehasonlítása

	<b>Fix beruházási költség 10 évre (Ft)</b>	<b>Teljes rendszer amortizációja 1 évre (Ft)</b>	<b>Működési költség 1 évre (Ft)*</b>	<b>1m<sup>3</sup> szennyvíz tisztítási költsége (Ft)</b>
<b>Előózonkezelés/MF + koncentrátum ózonkezelése</b>	<b>11.001.016</b>	<b>671.663</b>	<b>2.810.784</b>	<b>58,04</b>
<b>UF + koncentrátum ózonkezelése</b>	<b>33.530.148</b>	<b>1.728.875</b>	<b>11.581.007</b>	<b>221,83</b>

\*tartalmazza a membrán, az ózongenerátor, a tervezés és a karbantartás egy évre vetített amortizációs költségét

Összességében a költségbecsléssel bizonyítható, hogy az előózon kezelés alkalmazása a mikroszűrés hatékonyságának növelésére rentábilisabbnak bizonyult, mint önmagában egy magasabb hatékonyságú ultraszűrő rendszer beruházása és üzemeltetése.

Számításokkal igazoltam, hogy az ózonos előkezeléssel kombinált mikroszűréssel lényegesen csökkenthető az olajtartalmú szennyvizek beruházási és működtetési költségei ultraszűrő berendezéshez képest, a befogadóra előírt szennyezőanyagokra vonatkozó határértékek betartatása mellett.



### 6.3. Olajtartalmú termálvizek ózonkezelése és mikroszűrése

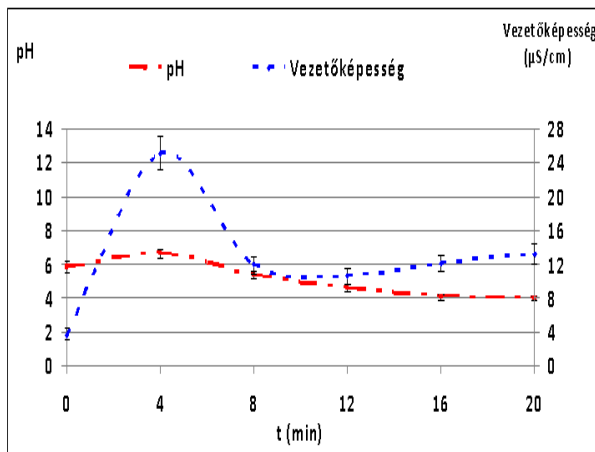
Mivel a reális olajtartalmú termelési vizek és az energetikai felhasználásra használt termálvizek gyakran magas sókoncentrációval rendelkeznek, ezért fontosnak tartottam megvizsgálni az ózonkezelés mikroszűrésre gyakorolt hatását alacsony koncentrációjú olaj tartalmú modell termálvizekben. A magas sótartalom egy része nanoszűréssel és reverz ozmózissal eltávolítható (Subramanian és Seeram, 2013, Yavuz és mtrsi., 2013, Öner és mtrsi., 2011), de a membránok élettartamát csökkenti az oldatban, emulzióban jelen lévő szervesanyag, olajszennyezés. Emiatt a sótartalom elválasztása előtt szükséges a szennyezők előzetes tisztítása. Célom volt az ózonkezelés hatásának vizsgálata a membráneltömődésre és a szerves szennyeződés csökkentésére magas sótartalmú emulziók tisztítása során.

A vizsgálatok során 0,01 m/m% koncentrációjú kőolaj és petróleum emulziók mikroszűrését, ózonkezeléssel kombinált mikroszűrését, 2466,8 mg/l só tartalmú 0,01 m/m% koncentrációjú kőolaj és petróleum modell termálvizek mikroszűrését és ózonkezelést követő membránszűrését végeztem el 25°C-on, vizsgálva az ózonkezelés időbeli változásának hatását a membránszűrés KOI-ra vonatkoztatott visszatartására, a membráneltömődésekre és a fluxusra.

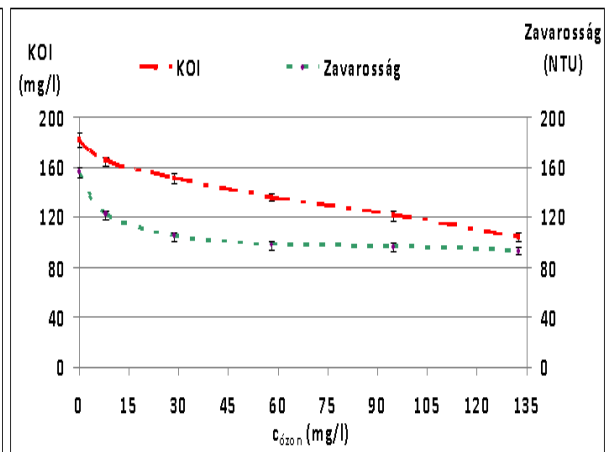
#### 6.3.1. Kőolaj emulzió és kőolaj tartalmú modell termálvíz ózonkezelése

A kísérletsorozat első részében megvizsgáltam az ózonkezelés hatását (4, 8, 12, 16, 20 perc ózonkezelés mellett) a kőolaj emulzió vezetőképességére, kémhatására, zavarosságára. Az elnyelt ózon mennyiségek 7,9 (0,5), 28,7 (1,9), 58 (3,1), 95 (6,8) és 132 (9,7) mg/l-nek adódtak a 25 °C-on végzett kísérlet során. A vezetőképesség az ózonkezelés hatására növekedett. Figyelemre méltó, hogy 4 perc ózonkezelés kiugróan magas vezetőképesség értéket adott, amellyel párhuzamosan változott a pH is, a kiindulási értékhez képest szintén megnövekedett, majd az ózonkezelés előrehaladtával (4 perctől 20 percig) egyre inkább savas irányba tolódott el; 20 perc ózonkezelés hatására a pH  $3,9 \pm 0,2$ -nek adódott (43.a ábra). A rövid távú ózonkezelés hatására megnövekedett pH és vezetőképesség háttérében a kőolajból képződő aldehidek és ketonok megjelenése állhat (Morrow és mtrsi., 1999), amelyek esetében a  $pK_a$  értéke = 17-20 magasabb, mint a vízé ( $pK_a = 15,7$ ) ezáltal enyhén lúgossá válik az oldat. A további ózonkezelés hatására megjelenő karbonsavak  $pK_a = 3-7$ , ami miatt jelentős elsavanyodás tapasztalható ([http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa\\_compilation.pdf](http://research.chem.psu.edu/brpgroup/pKa_compilation.pdf)). A zavarosság és a KOI az ózonkezeléssel folyamatosan csökkent (43.b ábra). A kőolaj és magas só tartalmú modell termálvíz esetében kis mértékben nőtt az időegység alatt elnyelt ózon

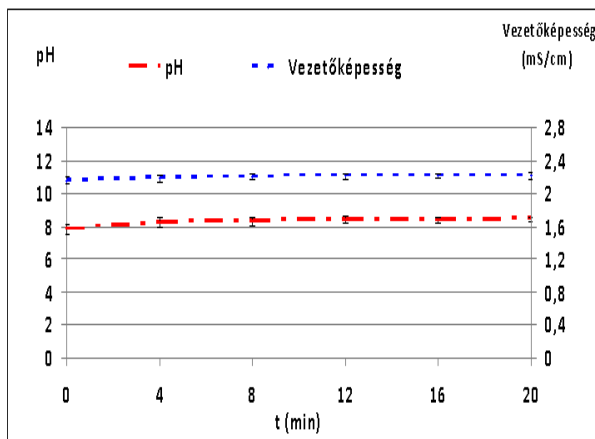
menyisége a csak kőolajat tartalmazó emulziókhöz képest, rendre 6,3 (0,8), 28 (2,6), 63 (5,8), 109 (9,1) és 168 (12,3) mg/l-nek adódott (48.e ábra). A kőolaj és magas tartalmú modell termásvíz zavarosság változása az ózonkezelés hatására közel azonos a sókat nem tartalmazó emulzióhoz (43.d ábra). A vezetőképesség az ózonkezelés hatására csekély mértékben változik a magas sótartalom miatt (2 mS/cm). A kémhatásnál kisebb mértékű változás tapasztalható a kezelés hatására, ami szintén összefügg a magas sótartalom által képviselt pufferáló hatással (43. c ábra).



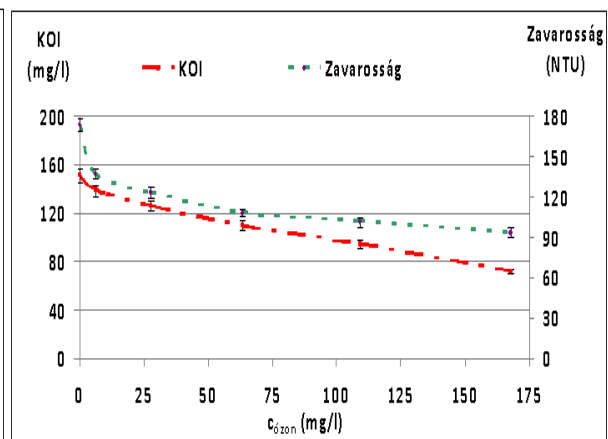
a.



b.



c.

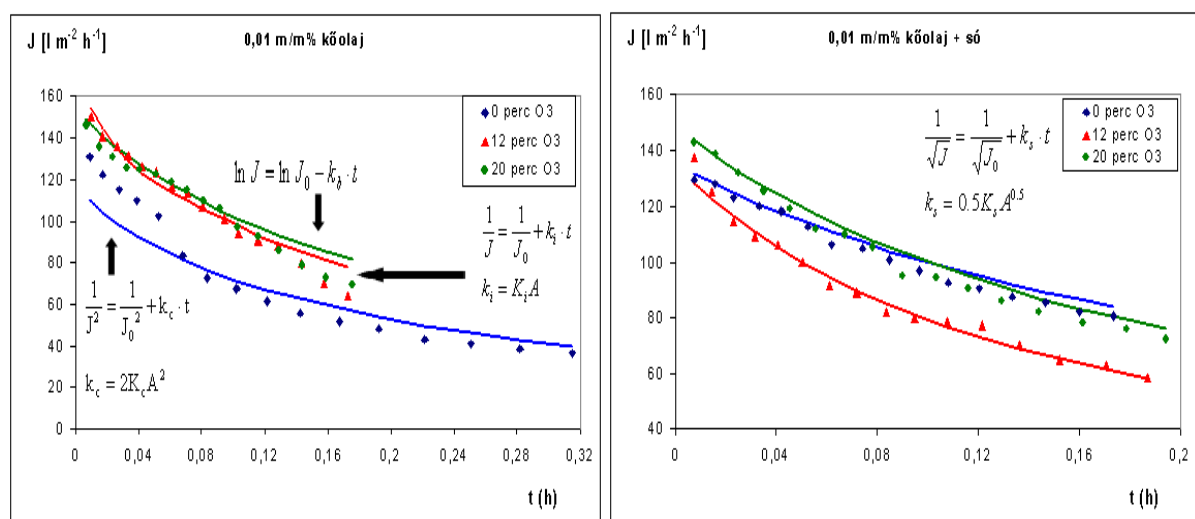


d.

43. a, ábra 0,01 m/m% kőolaj emulzió vezetőképességének, pH-jának változása az ózonkezelés idejének függvényében; b, a KOI és a zavarosság változása az elnyelt ózon mennyiségének függvényében; c, 0,01 m/m% kőolaj tartalmú modell termásvíz vezetőképességének, pH-jának változása az ózonkezeléssel; d, a KOI és a zavarosság változása az elnyelt ózon mennyiségének függvényében,

### 6.3.2. Ózonos előkezelés hatása a kőolaj emulzió és a kőolaj és magas só tartalmú modell termálvíz mikroszűrésére

A mikroszűrési kísérletben 12 és 20 percig ózonkezelt minta szűrési tulajdonságait hasonlítottam össze a nem ózonkezelt mintákkal kőolaj emulzió (K) és kőolaj tartalmú modell termálvíz (K+S) esetében. Megvizsgálva a fluxusokat, elmondható, hogy a nem ózonkezelt kőolaj emulzió alacsony fluxusokat ad, amelynek háttérében az eltömődési modellek illesztésével megállapított iszaplepleny szűrés áll. 12 perc ózonkezelés hatására a pórusok eltömődési modellje írta le legjobban a szűrést, míg 20 perc ózonkezelés hatására teljes pórusos eltömődés alakult ki a modellezés alapján a részecskék ózonkezelése okozta aprózódása következtében (44.a ábra). A kőolaj, a magas só tartalmú modell termálvíz és ózonkezelt termálvizek szűrése pórusos eltömődéssel jellemezhető, amelyek közül a 12 percig ózonkezelt modell termálvíz adta a legalacsonyabb fluxust (44.b ábra).



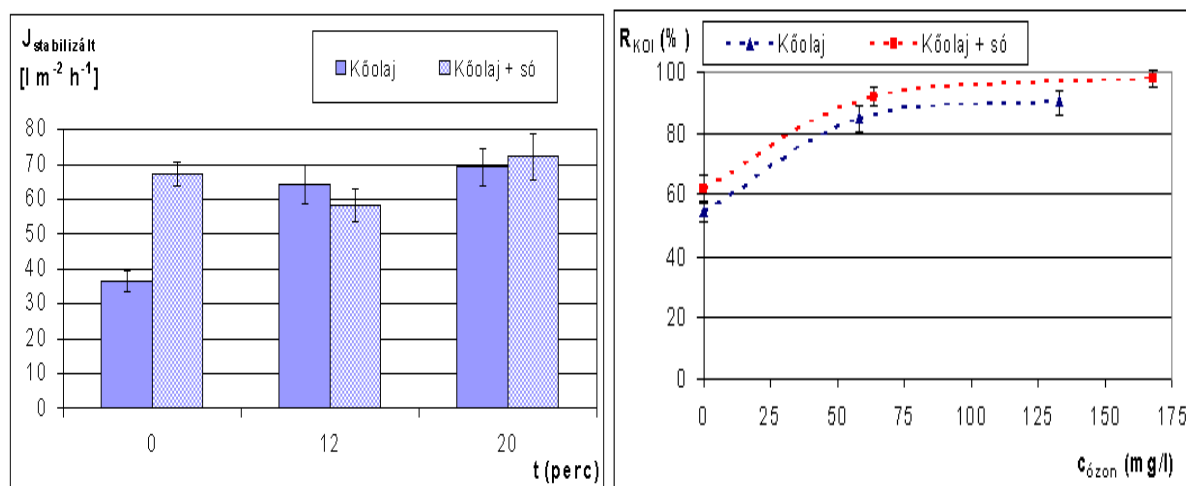
a.

b.

44. a, ábra 0,01 m/m% kőolaj emulzió ózonkezelésének hatása a fluxusra; b, 0,01 m/m% kőolaj tartalmú modell termálvíz ózonkezelésének hatása a fluxusra (PES 0,2  $\mu m$  membrán)

A stabilizált fluxusok változását a 0,01 m/m%-os kőolaj emulzió és ugyanezen koncentrációjú kőolaj tartalmú modell termálvíz szűrésénél a 45.a ábra szemlélteti. A kőolaj mikroszűrése nagyon alacsony fluxust adott az ózonkezelt (12 és 20 perc ózonkezelés) mintákhoz képest, míg a modell termálvíz esetében csekélyebb a fluxusok közötti változás az ózonkezelés hatására. A só hatására történő fluxus emelkedés jelenségét Abbasi és munkatársa is tapasztalták (25 g/l sókoncentráció alatt), amit azzal magyarázták, hogy magas az ion koncentráció, amely csökkenti az emulziót körülvevő kettős réteg vastagságát, ami

elősegíti a cseppek koaleszcenciáját, magasabb fluxust és alacsonyabb pórusos eltömődést eredményezve a sót nem tartalmazó emulzióhoz képest (Abbasi és mtrsi., 2010a). A KOI-ra vonatkoztatott MF visszatartások az ózonkezelés hatására a kőolaj emulziók és kőolaj tartalmú termálvizek esetében növekedtek. A legszembetűnőbb változása az ózonkezelés hatására a kőolaj emulziók között mutatkozott a 45.b ábra alapján.

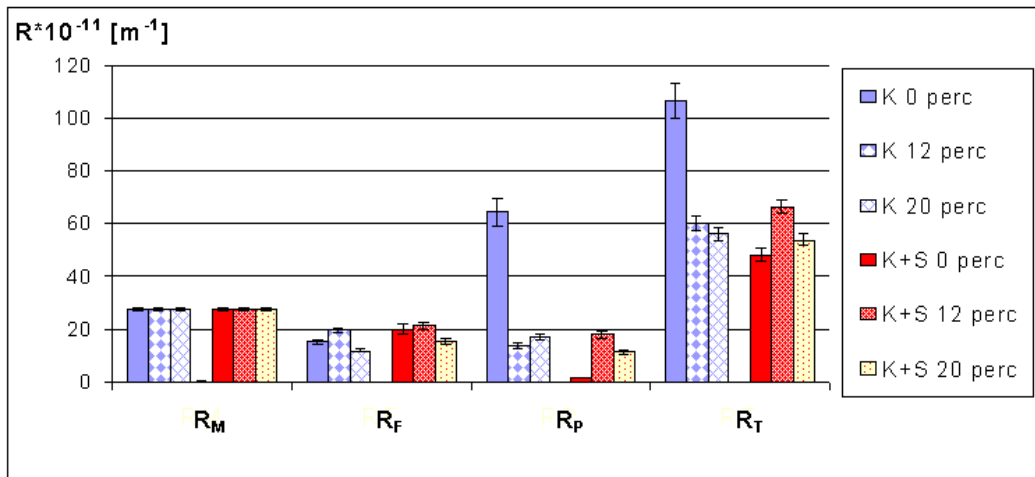


a.

b.

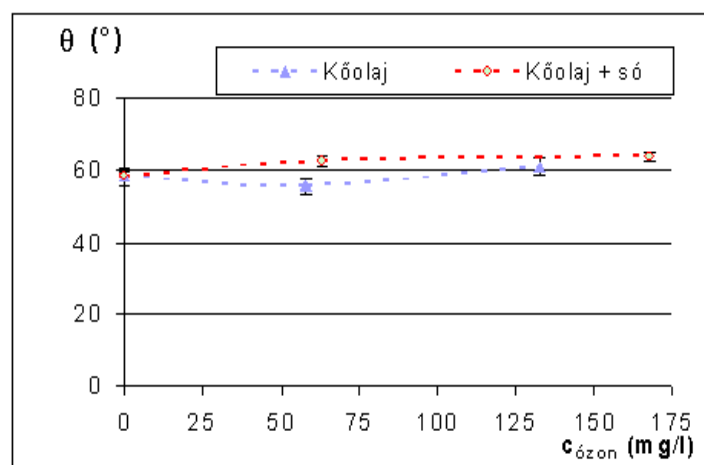
45. a, ábra 0,01 m/m% kőolaj emulzió és kőolaj tartalmú modell termálvíz stabilizált fluxusának változása az ózonkezelés hatására; b, PES 0,2  $\mu\text{m}$ -es mikroszűrő membrán KOI visszatartása ózonkezelt és kezeletlen kőolaj tartalmú modell termálvíz és emulzió esetében

A jelenség hátterének felderítése érdekében megvizsgáltam a szűrési ellenállások alakulását. A kőolaj emulzió esetében az ózonkezelés hatására az eltömődés okozta ellenállás 12 perc ózonkezeléssel növekedett, igazolva az illesztéssel kapott eredményeket, majd 20 perc ózonkezelés hatására közel harmadára csökkent (46. ábra). A koncentráció polarizáció okozta ellenállás közel 70%-kal csökkent az ózonkezelés hatására, amely alátámasztja a modellezéssel kapott iszaplepleny szűrés átalakulását 12 perc ózonkezelés hatására pórusok közötti eltömődésre, majd 20 perc ózonkezelés hatására teljes pórusos eltömődésre. A kőolaj és magas só tartalmú modell termálvíz esetében 12 perc ózonkezelés hatására nem változott a membrán pórusos eltömődése, viszont 20 perc ózonkezeléssel már csökkent, amelynek hátterében a só (elsősorban  $\text{Ca}^{2+}$  ionok) hatására képződő termékek (Ca-oxalát) állhat, amely csapadékot képez és megjelenhet a polarizációs rétegben, amelynek ellenállása nagymértékű emelkedést mutatott (46. ábra).



46. ábra 0,01 m/m% kőolaj tartalmú emulzió és modell termálvíz ózonkezelés hatására bekövetkező membrán ellenállás változása PES 0,2 μm-es membránon

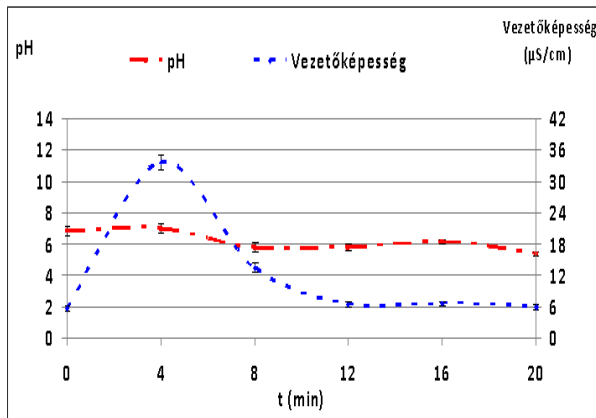
A membrán nedvesíthetőségének vizsgálata alapján megállapítható, hogy az ózonnal kezelt kőolaj emulzió és magas só és kőolaj tartalmú modell termálvíz jobban nedvesítette a membránt az apoláros komponensek bomlása és polárosabbá válása miatt (47. ábra). A só hatására csökkent a membrán nedvesíthetősége, amely a magasabb pórusos eltömődéssel állhat összefüggésben. Ennek igazolására vizsgáltam a cseppméret eloszlást, amely azt mutatta, hogy só jelenlétében kisebb az olajcseppek átlagos mérete (a kőolaj átlag cseppmérete 0,51 (0,03) μm-ről só jelenlétében 0,44 (0,02) μm-re csökken). Ez magyarázza a nagyobb mértékű pórusos eltömődést.



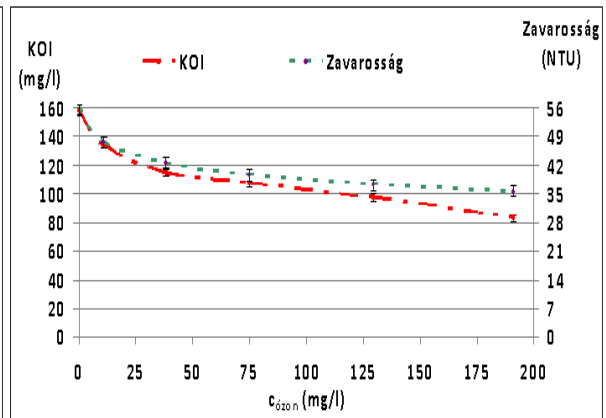
47. ábra Membrán nedvesíthetőségének vizsgálata ózonkezelt és kezeletlen kőolaj emulziók és kőolaj tartalmú modell termálvizek esetében PES 0,2 μm-es membránon végzett mikroszűrést követően

### 6.3.3. Petróleum emulzió és petróleum tartalmú modell termálvíz ózonkezelése

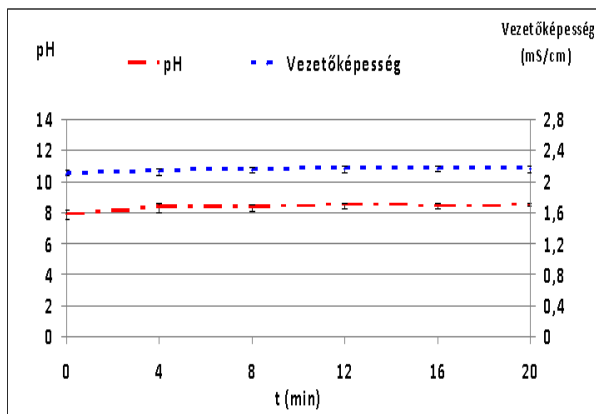
A kőolaj tartalmú emulziókhöz hasonlóan megvizsgáltam az ózonkezelés hatását (4, 8, 12, 16, 20 perc ózonkezelés mellett) a petróleum tartalmú emulziók vezetőképességére, kémhatására, zavarosságára és KOI-re. Az elnyelt ózon mennyiségek 11,1 (0,9), 38 (1,6), 75 (4,8), 129 (10,3) és 191 (16,3) mg/l-nek adódtak a kísérlet során 25 °C-on. A vezetőképesség az ózonkezelés hatására szintén növekedett. Figyelemre méltó, hogy 4 perc ózonkezelésnél kiugróan magas volt a vezetőképesség, amivel összhangban van a pH változása is, amely szintén, a kiindulási értékhez képest megnövekedett, majd az ózonkezelés előrehaladtával egyre jobban savas irányba tolódott el (48.a ábra). A pH változása kisebb mértékű, mint a kőolaj emulziónál, amelynek háttérében az olajok összetételbeli különbözősége állhat. A kőolaj több aromás vegyületet tartalmaz, amelyek ózonnal való reakciósebessége és reakciómechanizmusa is eltérhet a petróleum bomlásától. A zavarosság és a KOI az ózonkezeléssel arányosan folyamatosan csökkent (48.b ábra). A magas sótartalmú petróleum tartalmú modell termálvíz esetében kis mértékben növekedett az elnyelt ózon mennyisége a csak petróleumot tartalmazó emulziókhöz képest. Amely a hosszabb időtartalmú ózonkezeléseknél az elnyelés mértékének növekedésében mutatkozott meg, rendre 10,8 (1,1), 46 (2,2), 87 (6,5), 165 (9,3) és 240 (15,4) mg/l-nek adódott 25 °C-on (48.e ábra). A 48.d ábrán a magas só és petróleum tartalmú modell termálvíz zavarosságának változása az ózonkezelés hatására közel azonos a sókat nem tartalmazó emulzióhoz, viszont a KOI csökkenés szembetűnőbb a modell termálvízben, mint a petróleum emulzióban. A vezetőképesség az ózonkezelés hatására csekély mértékben változik a magas sótartalom miatt (2 mS/cm). A kémhatás változásában kismértékű emelkedés tapasztalható a kőolaj és magas só tartalmú termálvízhez hasonlóan a kezelés hatására, bár a kezdeti petróleum és magas só tartalmú modell termálvíz kémhatása is enyhén lúgos. Az ózonkezelésnél általánosságban tapasztalható savanyodó kémhatás nem jelentkezik, amelynek háttérében szintén a korábban említett sók pufferáló hatása állhat (48.c ábra).



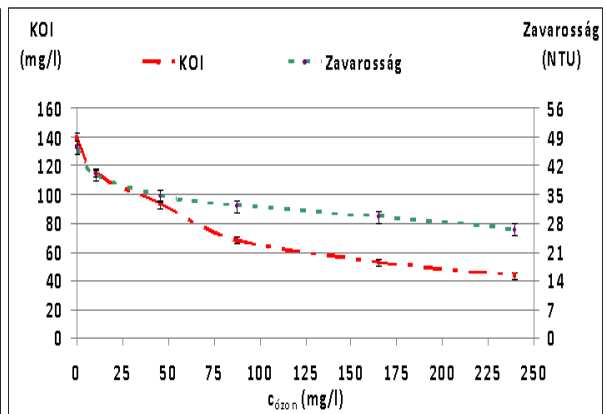
a.



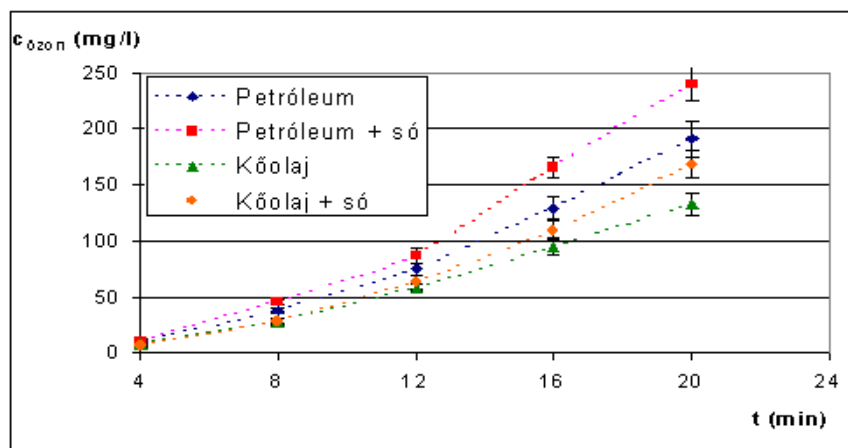
b.



c.



d.

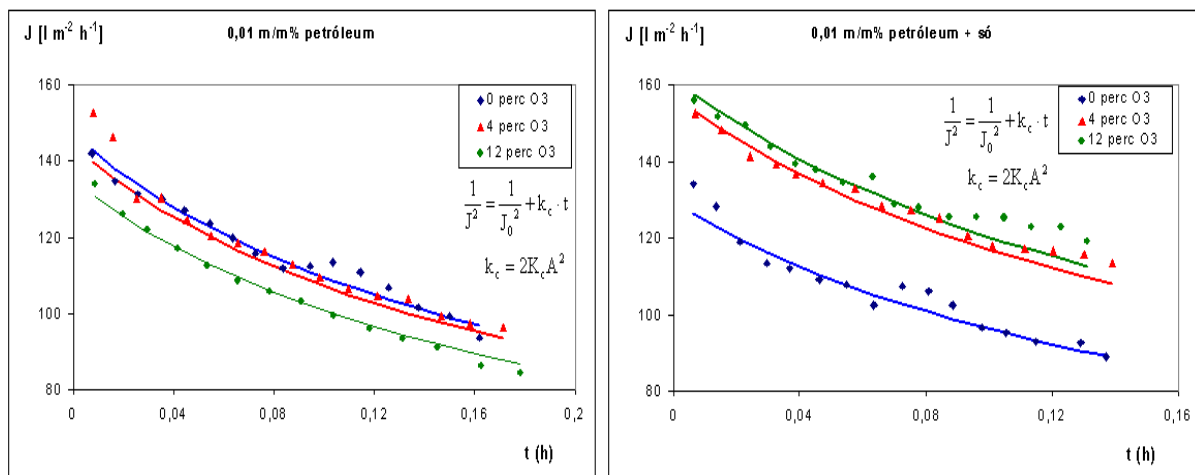


e.

48. a, ábra 0,01 m/m% petróleum emulzió vezetőképességének, pH-jának változása az ózonkezelés idejének függvényében; b, a KOI és a zavarosság változása az elnyelt ózon mennyiségének függvényében; c, 0,01 m/m% petróleum és magas só tartalmú modell termásvíz vezetőképességének, pH-jának változása az ózonkezeléssel; d, a KOI és a zavarosság változása az elnyelt ózon mennyiségének függvényében petróleum és magas só tartalmú modell termásvízben; e, olaj és só tartalmú emulziók által elnyelt ózon

### 6.3.4. Ózonnal előkezelt petróleum emulzió és petróleum tartalmú modell termálvíz mikroszűrése

A mikroszűrési kísérletben 4 és 12 perc ózonkezelt minta szűrési tulajdonságait hasonlítottam össze a nem ózonkezelt mintákkal a petróleum emulzió és a petróleum és magas só tartalmú modell termálvíz esetében. A petróleum tartalmú emulzió mikroszűrése adta a legmagasabb fluxust, az eltömődési modellek függvényeinek illesztése iszaplepleny szűrést mutatott (49.a ábra). A só hatására a petróleum emulzió szűrhetősége, fluxus értékei alig változtak, viszont az ózonkezelt mintáknál egyértelmű fluxus növekedés tapasztalható. Mindhárom szűrést az iszaplepleny szűrési modell írja le (49.b ábra).



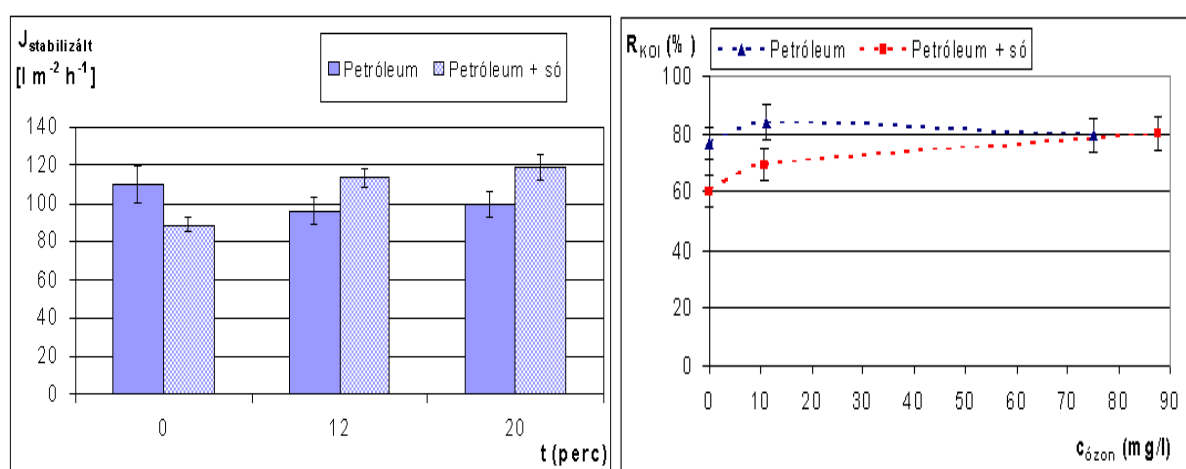
49. a, ábra 0,01 m/m% petróleum emulzió ózonkezelésének hatása a fluxusra; b, 0,01 m/m% petróleum tartalmú modell termálvíz ózonkezelésének hatása a fluxusra, PES 0,2 µm-es membránon szűrve (VRR = 5)

A stabilizált fluxusok változását a 0,01 m/m%-os petróleum emulzió (P) és ugyanezen koncentrációjú petróleum tartalmú modell termálvíz (P+S) szűrésénél az 50.a ábra szemlélteti. A petróleum emulzió mikroszűrése az ózonkezelt (4 és 12 perc ózonkezelés) mintákhoz képest magasabb fluxus értéket adott, míg a modell termálvíz esetében az ózonkezelés hatására fluxus emelkedés mutatkozott.

A KOI-ra vonatkoztatott visszatartások az ózonkezelés hatására mindkét esetben növekednek, bár a 12 perc ózonkezelés a petróleum emulzióknál kisebb mértékű KOI visszatartás emelkedést eredményezett (50.b ábra).



A korábbi petróleum emulziók mikroszűrés eredményeitől (6.2.3. és 6.2.4. fejezet) való eltérés a hőmérsékletváltozás miatt következhetett be, amely a magasabb hőmérsékleten nagyobb mértékű reakciósebességgel (Arrhenius egyenlet) áll összefüggésben, amelynek eredményeképpen nagyobb mennyiségű ózon nyelődött el, magasabb hőmérsékleten (20°C-ról 25°C-ra történő hőmérsékletváltoztatás). Ennek következtében a 25 °C-on végzett 12 perc ózonkezelés már magasabb fokú oxidációt eredményezett, amely a szűrés visszatartására nézve kevésbé előnyös. (A szennyvizzé vált termálvíz hőmérséklete a kibocsátás helyén általában 30°C, ami a befogadóba kerülve visszahül a környezeti hőmérsékletre, amely változó lehet.)

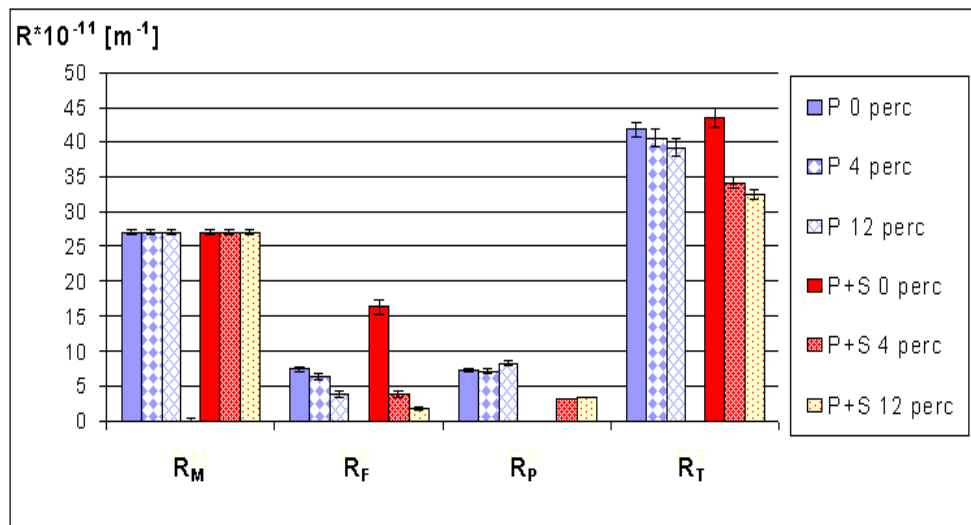


50. a, ábra Petróleum tartalmú modell termálvíz stabilizált fluxusának változása az ózonkezelés hatására; b, Mikroszűrő membrán KOI visszatartása ózonkezelt és kezeletlen petróleum tartalmú modell termálvíz esetében

A szűrés közben a petróleum emulzió esetében az ózonkezelés hatására az eltömődés okozta ellenállás csökkenő tendenciát mutatott, ellenben a koncentráció polarizációs ellenállás kisebb mértékben növekedett az ózonkezelés hatására (51. ábra). A kőolaj emulzióhoz képest a petróleum emulziók szűrése során mért pórusos eltömődés okozta ellenállás és polarizációs ellenállás fele illetve harmad akkora értékeket adott (46. és 51. ábra). A különbséget a petróleum és kőolaj közötti összetételbeli különbség adja. A petróleum zömében 10-15 szénatomszámú összetevőket tartalmaz, míg a kőolajban rövidebb szénláncú illetve aromás összetevők is előfordulnak, amelyek szűrése során a membrán pórusaiban nagyobb mértékű eltömődéssel jellemezhetőek. A petróleum emulzió 25 °C-on való szűrése magasabb

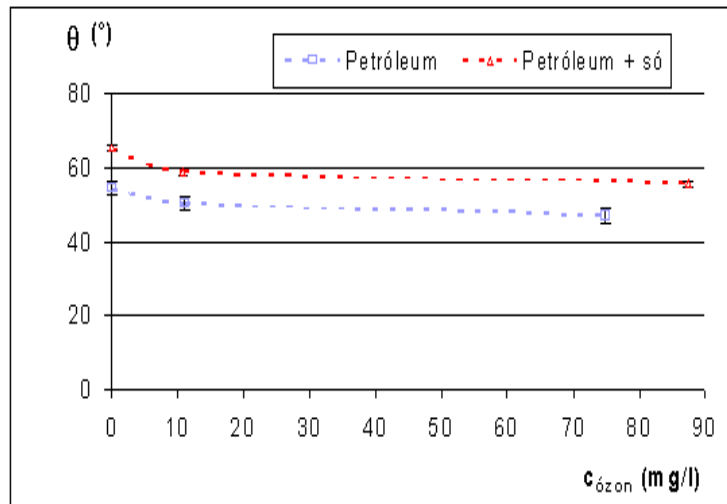
eltömődést és polarizációs ellenállás növekedést mutatott a 20 °C-on végzett mikroszűréshez képest, amely a viszkozitás csökkenés okozta átszűrődéssel hozható összefüggésbe.

A petróleum tartalmú modell termálvíz esetében az ózonkezelés hatására csökkent a membrán eltömődése, amelynek háttérében szintén a só (elsősorban  $\text{Ca}^{2+}$  ionok) hatására képződő termékek (Ca-oxalát) állhat, amely csapadékot képezhet és megjelenhet a polarizációs rétegben, amelynek ellenállása nagyobb emelkedést mutat (51. ábra) a nem ózonkezelt modell termálvízhez képest.



51. ábra 0,01 m/m% petróleum tartalmú emulzió és modell termálvíz ózonkezelés hatására bekövetkező membrán ellenállás változása PES 0,2  $\mu\text{m}$  pórusméretű membránon

A membrán nedvesíthetőségének vizsgálata alapján megállapítható, hogy az ózonkezelés hatására jobban nedvesíthető a membrán. Valamint a petróleum emulziók jobban nedvesítik a membránt, mint a só tartalmú petróleum emulziók (52. ábra). Az eredmények hasonlóak a kőolaj és só tartalmú kőolaj emulziók esetében tapasztaltakhoz.



52. ábra PES 0,2  $\mu\text{m}$ -es membrán nedvesíthetőségének vizsgálata ózonkezelte és kezeletlen petróleum emulziók és petróleum tartalmú modell termásvizek mikroszűrését követően

### 6.3.5. Olajtartalmú termásvizek előózonkezeléssel kombinált mikroszűrésének összefoglalása

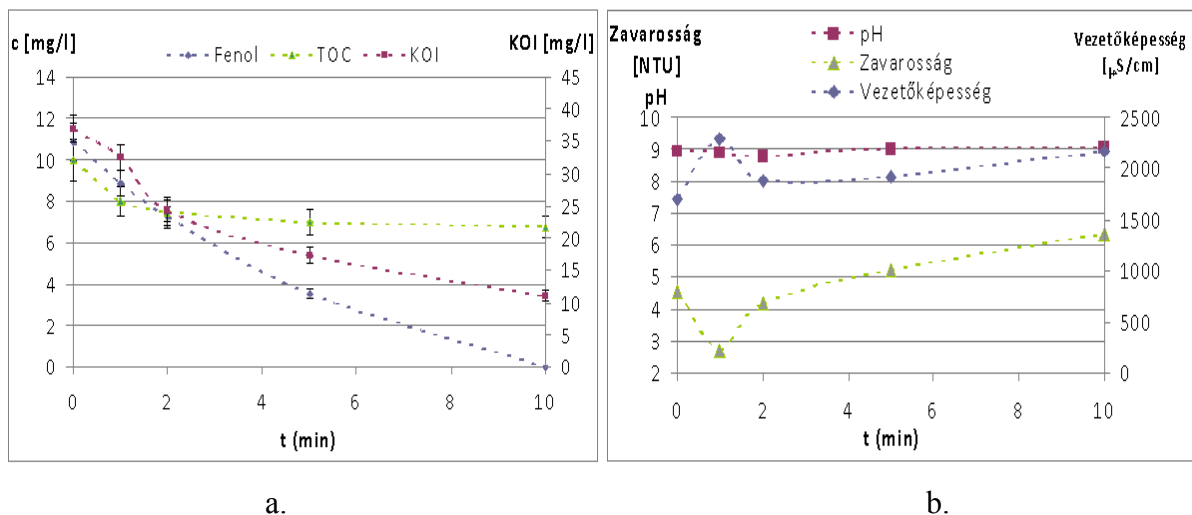
A kőolaj és petróleum tartalmú emulziók és modell termásvizek ózonkezelése megváltoztatta a szűrendő anyag tulajdonságait. Az ózonkezelés hatására a petróleum tartalmú termásvíz szűrésekor a membrán pórusaiban jelentkező eltömődés mértéke kb. 70%-os csökkenést mutatott a nem ózonkezelte mintához képest, ezzel összefüggésben növekedtek a KOI visszatartások és csökkent a polarizációs ellenállás. A membránon való szűrhetőség növekedését a membrán nedvesíthetőségének változása is alátámasztja. Összességében az ózonkezeléssel kombinált mikroszűréssel a termásvizek szűrésére olyan eljárást sikerült kidolgozni, amellyel a mikroszűrés során fellépő eltömődés csökkenthető és a permeátum oxidálható szervesanyag terhelése csökkenthető. Az iontartalom, sótartalom csökkentése a mikroszűrő membrán pórusméretéből adódóan további eljárást igényel, amelyre a nanoszűrés és a reverz ozmózis eljárások lehetnek alkalmasak.

#### 6.4. Fenol tartalmú termálvíz ózonos előkezelést követő nanoszűrése

A termálvizek gyakori és toxikus összetevői az aromás vegyületek, ezeken belül pedig a fenol és származékai. A fenoltartalom csökkentésére lehetőség van nanoszűrés alkalmazásával (Bódalo és mtrsi., 2008), ami a sótartalom szempontjából a két értékű ionok visszatartására is alkalmas. Munkám során azt vizsgáltam, hogy az ózonkezeléssel kombinált nanoszűrés milyen eredményt mutat a fenol és az ionok visszatartása terén, továbbá a szűrés paramétereit hogyan befolyásolja az előózonkezelés mértéke.

##### 6.4.1. Ózonkezelés modell szennyvízre gyakorolt hatása

Az ózonkezelések időtartama 1, 2, 5, 10 perc volt, amelynek során az elnyelt ózon mennyiségek a következők voltak 13,3 (1,1), 28 (2,3), 71 (4,6) és 155 (9,1) mg/l. 10 percig tartó ózonkezelés hatására a szervesanyag tartalmat, oxidálható fenol vegyületet eliminálni tudtam, a kémiai oxigén igény és a teljes szerves széntartalom is jelentősen csökkent (53.a ábra). A vezetőképesség növekszik az ózonkezelés hatására (53.b ábra) amely jelenség a fenol bomlásából keletkező kisebb szerves savak megjelenésével magyarázható (Chen és mtrsi., 2003, Hsu és mtrsi., 2007). Rövid idejű ózonkezelés hatására a pH változik, kis mértékben csökken – kisebb szerves savak megjelenése – hosszabb idejű ózonkezelés hatására a pH visszaáll a kezdeti értékre (Wu és mtrsi. 2011). A zavarosság kezdetben csökken, majd hosszabb idejű ózonkezelés hatására növekszik, amelyet feltehetően az ózonkezelés során képződő vas és kalcium oxidok okoznak.



53. a, ábra Ózonkezelés hatása a szervesanyag (TOC), fenol és KOI változása; b, a vezetőképesség, Zavarosság, pH és vezetőképesség változása az ózonkezelés időtartamának függvényében

### 6.4.2. Nanoszűrés hatása a fenoltartalmú termálvízre

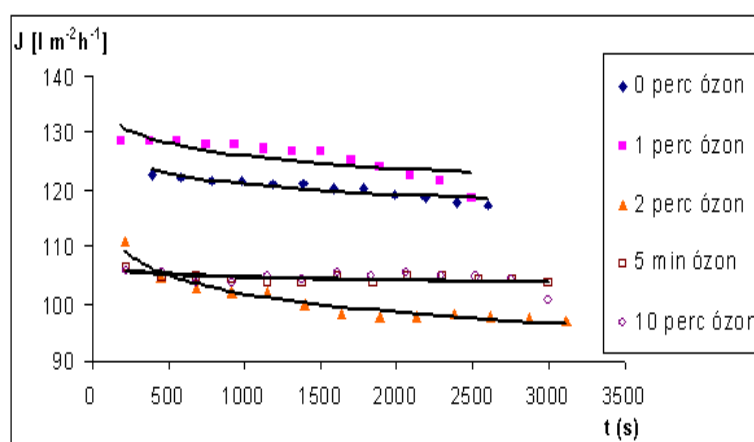
A következő kísérletsorozatban a nanoszűrés (NF) hatását vizsgáltam, amelyekben arra kerestem a választ, hogy a nanoszűréssel határérték alá csökkenthető-e a fenol tartalom. Kiderült, hogy a fenol tartalom csökkentésére önmagában a nanoszűrő membránnal elvégzett membránszűrés nem bizonyult megfelelőnek (18. táblázat) (határérték 3 mg/l). A membránszűrés eredményei azt mutatták, hogy az NF nagymértékben csökkenti a zavarosságot (közel 100%), a KOI-t (80%), de a TOC tartalom mindössze 21 %-kal csökkent.

18. táblázat Nanoszűrés hatása a modell termálvíz összetételére

Vizsgált paraméterek	Kontrol termálvíz	NF permeátuma
KOI (mg/l)	61	27
TOC (mg/l)	10,07	7,96
Fenol (mg/l)	10,84	8,51
Vezetőképesség (mS/cm)	1,7	0,698
Zavarosság (NTU)	4,54	0,197
pH	8,94	9,14

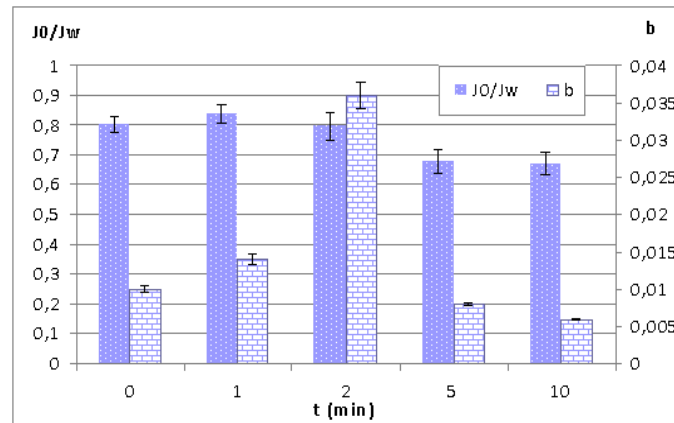
### 6.4.3. Előózonkezelés hatása a nanoszűrés permeátumára

A következő kísérletsorozatban ózonnal kezelt termálvíz nanoszűrését vizsgáltam annak megállapítására, hogy az ózonkezeléssel (1, 2, 5, 10 perc) hogyan változik a nanoszűrő membrán visszatartása, fluxusa, eltömődése. 1 perc ózonkezelés hatására magasabb fluxust lehetett elérni, mint ózonkezelés nélkül, további ózonkezeléssel azonban alacsonyabb fluxus értékeket kaptam (54. ábra).



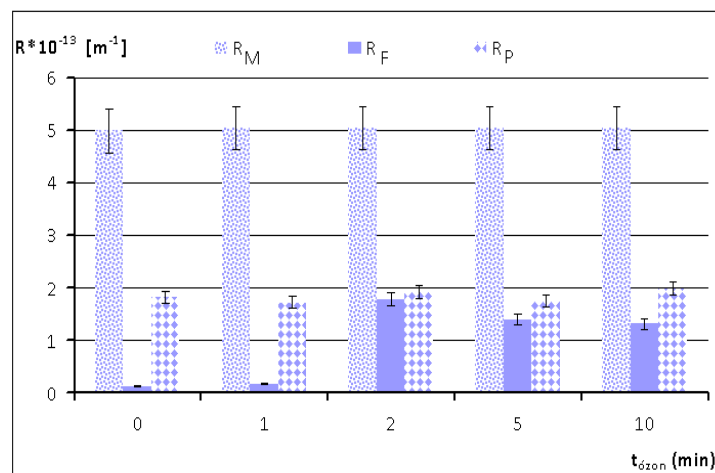
54. ábra Fenoltartalmú termálvizek nanoszűrése során mért fluxusok

A fluxusokra illesztett hatvány függvényből a (21) egyenlet alapján meghatároztam az eltömődési együttható ( $b$ ) értékét, amely 2 perc ózonkezelésnél mutatkozott a legmagasabbnak (55. ábra). Az ózonkezelés hatására a relatív fluxus értékek csökkenő tendenciát mutatnak, amely az eltömődés változásával magyarázható.



55. ábra Ózonkezelés hatása a nanoszűrés relatív fluxusára ( $J_0/J_w$ ) és az eltömődési együtthatóra ( $b$ )

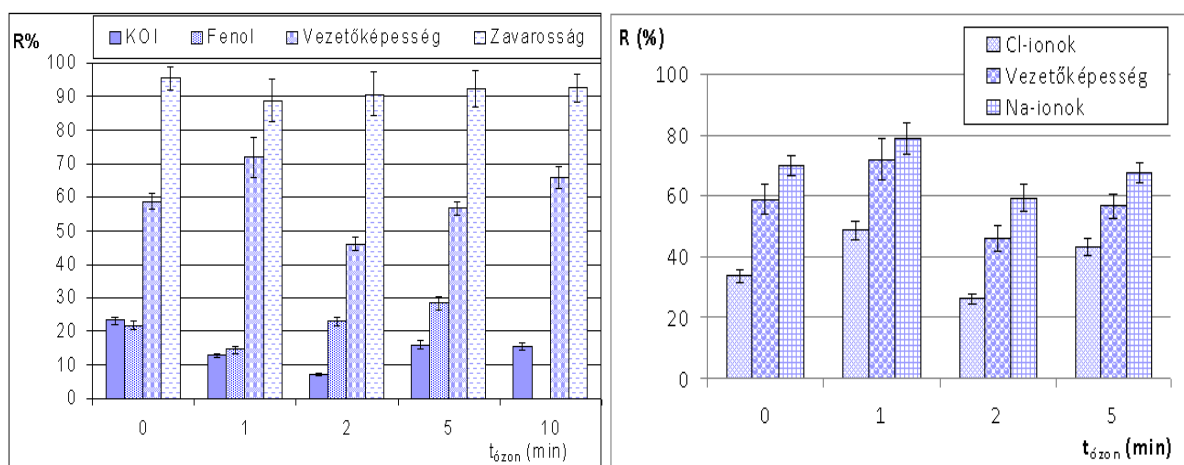
A membrán ellenállások közül, a membrán pórusos eltömődési ( $R_F$ ) ellenállásra van hatással az eltérő idejű ózonos előkezelés (56. ábra). Az  $R_F$  értéke 2 perc ózonkezelés mellett mutatkozott a legmagasabbnak (a fluxusgörbe alapján meghatározott eltömődési együtthatóhoz hasonlóan), amely hosszabb ózonkezelések hatására csökkent. Ennek háttérében a  $Ca^{2+}$  ionok a fenol bomlástermékeiből keletkező szerves savakkal rosszul oldódó csapadék képzése állhat (Hsu és mtrsi., 2007).



56. ábra A nanoszűrő membrán ellenállásának változása az ózonkezelés hatására

Megállapítható, hogy a membrán zavarossággal szembeni visszatartása állandónak tekinthető, míg a vezetőképesség visszatartása változó, annak függvényében, hogy az egyre növekvő idejű ózonkezelések milyen hatást gyakorolnak a fenol és bomlása során képződő közti-termékek további bomlására (57.a ábra). A KOI-ra vonatkoztatott visszatartás csökkent, amely a fenol mennyiségével függ össze, azaz 10 perc ózonkezelés hatására a fenolt teljesen eliminálni lehetett. 10 perc ózonkezelés hatására a kezdeti KOI kb. harmadára csökkent, viszont a KOI visszatartás csupán kb. 30%-kal csökkent a kezdeti nem ózonkezelt termálvízhez képest.

Megvizsgáltam a nanoszűrő membrán vezetőképességre,  $\text{Na}^+$ , és  $\text{Cl}^-$  ionokra vonatkoztatott visszatartását, mivel  $\text{Cl}^-$  és  $\text{Na}^+$  tartalmú sók nagy arányban fordulnak elő az oldatban. Az eredmények alapján elmondható, hogy a  $\text{Na}^+$  ionok és vezetőképesség visszatartása csekély mértékben változott 5 perc kezelés hatására, míg a  $\text{Cl}^-$  ionok visszatartása emelkedett 1 és 5 perc kezelés hatására (57.b ábra).



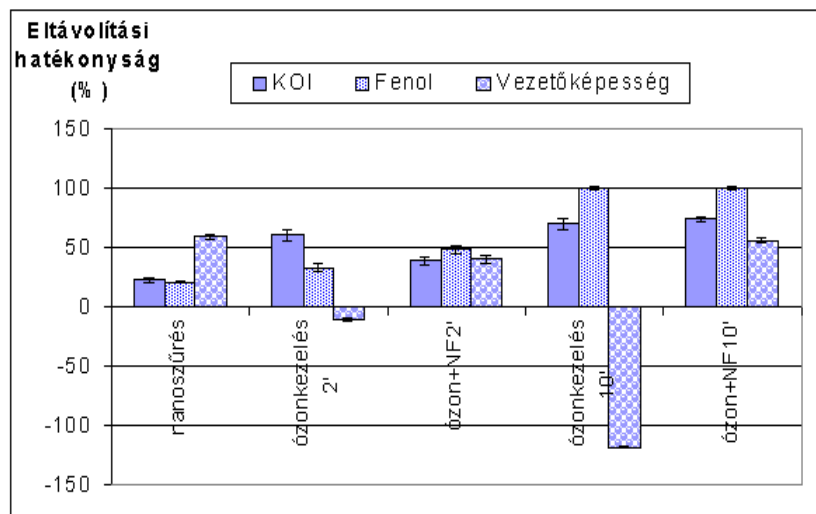
a.

b.

57. a, ábra Ózonkezelés hatása a nanoszűrő membrán KOI, fenol, vezetőképesség, zavarosság visszatartására; b, ózonkezelés hatása a nanoszűrés vezetőképességre,  $\text{Na}^+$ , és  $\text{Cl}^-$  ionokra vonatkoztatott visszatartására

Az eredményeket összegezve az ózonkezelés, a nanoszűrés és a kettő kombinációjának KOI, fenol és vezetőképesség csökkentési – eltávolítási hatékonyságának eredményét a 58. ábra szemlélteti. Az eredményekből megállapítható, hogy a KOI hatékonyan csökkenthető az ózonkezeléssel. A fenol eltávolítására az ózonkezelés önmagában hatékonyabb módszer, mint a nanoszűrés. 60%-os iontartalom csökkentést tudtam elérni a

nanoszűrőssel, mivel az ózonkezelés önmagában növeli az iontartalmat, viszont a kombinált kezeléssel a nem ózon kezelt mintához hasonló visszatartást értem el.



58. ábra Termálvíz KOI, fenol és vezetőképesség eltávolítási hatékonysága a különböző kezelések során

#### 6.4.4. Fenoltartalmú termálvíz előózonkezeléssel kombinált nanoszűrésének összefoglalása

Összességében az ózonkezelés hatékony módszernek bizonyult a KOI és fenol tartalom csökkentésében. A vezetőképesség csökkentése miatt indokolt az ózonkezelés nanoszűrőssel való kombinációja termálvizek tisztítása esetében. Az eltömődés mértékét a pórusokban a további ózonkezeléssel a 2 perc ózonkezeléshez képest csökkenteni tudtuk, de így is magasabbak a kiindulási értékhez képest, viszont a polarizációs ellenállás ózonkezelés hatására történő növekedésének hátterében a sók és kisebb méretű szerves savakból, molekulákból képződő csapadékok megjelenése állhat.



## 7. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Az olajipari szennyvizekkel és termálvizekkel végzett kísérletek alapján a tisztításukra alkalmas technológia tervezhető.

- Magas emulgeálószer tartalmú olajipari szennyvizek membrántisztításában a vizsgált kondicionált (hidrofillé tett) teflon membránok alkalmasak a membrán pórusos eltömődését csökkenteni, ezáltal javítva annak fluxusát és növelve élettartamát. A vizsgált különböző kondicionálási módszerek közül az acetonos előkezelés és a 2 m/m% VSEP NLR-202 tisztítófolyadék oldatával végzett kondicionálásával értem el a legjobb eredményt. A kísérleti mérések lehetőséget nyújtanak arra, hogy olaj és fémipari üzemi szennyvíztisztítóknál is megtervezzék a teflon membrán alkalmazhatóságát.
- Alacsony koncentrációjú olajipari szennyvizek tisztításánál az ózonos előkezelést javasolt, melynek következtében a szennyvíz tulajdonságai megváltoznak és alkalmasabbá válik mikroszűrő membránnal történő további tisztításra.
- Magas só koncentrációjú olajtartalmú szennyvizek tisztításánál szintén az ózonos előkezelés és a membránszűrés összekapcsolása javasolt. Az ózonkezelés hatására csökkenthető a membrán pórusos eltömődése és növelhető a visszatartás mikroszűrő membránon.
- Fenol tartalmú modell termálvizek ózonos előkezése, csökkenti a nanoszűrő membrán felületére jutó szervesanyag terhelést elősegítve ezzel a hatékonyabb szeparációt.

## 8. ÖSSZEFOGLALÁS

Az emulzió formájában jelen lévő olajtartalmú szennyvizek jelentős környezetkárosítást okozhatnak nem megfelelő kezelésük révén. A 20 µm-nél kisebb emulziók tisztításában a membránszeparáció elterjedt szennyvíztisztítási technológia, azonban a kutatás-fejlesztés területén napjainkban már megalapozott irányzat a szennyvíztisztítás területén az előkezelési módszerek alkalmazása. A membránszeparációs műveletek más módszerekkel való kombinálásával jelentősen hatékonyabbá lehet tenni a víz- és szennyvíztisztítási eljárásokat.

Kísérletem során ezért vizsgáltam azt, hogy a membránszűrést kombinálva más eljárásokkal hogyan csökkenthetem a membrán eltömődését és növelhetem a membrán fluxusát, így növelve membrán élettartamát.

Kutatási munkám során a membrán tulajdonságának és a szűrendő szennyvíz tulajdonságainak megváltoztatását vizsgáltam különböző olajtartalmú szennyvizek és termásvizek tisztításán keresztül:

### 1. Membrán tulajdonságának megváltoztatása

Magas emulgeálószer tartalmú olaj a vízben emulziók tisztítását vizsgáltam hidrofób teflon membránon. Különböző kondicionálószer hatására a teflon membrán nedvesíthetősége javítható, ebből következően különböző összetételű és koncentrációjú o/v emulziók mikroszűrését vizsgáltam. Az eredményeket összehasonlítottam azonos pórusméretű hidrofil membránon végzett szűrések eredményeivel.

A kapott eredmények azt mutatják, hogy a magas emulgeálószer tartalmú o/v emulziók az acetoneban és VSEP tisztítófolyadék oldatában kondicionált teflon membránon tisztíthatóak. A növekvő olajkoncentráció hatására hatékonyabb elválasztás valósítható meg, hasonlóan, mint hidrofil PES membránon. Megállapítottam, hogy kondicionált teflon membrán pórusos eltömődése csökkenthető magas olajkoncentráció szűrése esetén, míg hidrofil PES membránnál a pórusos eltömődés az olajkoncentrációval növekszik.

### 2. Oldat tulajdonságainak megváltoztatása ózonos előkezeléssel

Ózonkezelés és membránszűrés kombinációjával végeztem kísérleteket.

- Alacsony koncentrációjú olaj a vízben emulzió mikroszűréssel csekély hatékonysággal (~70%) tisztítható, ezért megvizsgáltam az ózonos előkezelés hatását a mikroszűrésre. Az eredményekből megállapítottam, hogy optimális ózonkezeléssel a membrán pórusos eltömődése csökkenthető, közel azonos fluxusok mellett, valamint 90% fölötti visszatartás érhető el.

- Gazdaságossági becsléssel bizonyítottam, hogy az ózonos előkezeléssel kombinált mikroszűrés olajtartalmú emulziók tisztításában közel négyszer költséghatékonyabb, mint a magas visszatartással jellemezhető ultraszűrés.
- Magas só tartalmú o/v emulziók mikroszűrővel való tisztítási hatékonysága növelhető kb. 60%-ról több mint 90%-ra, alacsonyabb pórusos eltömődés és magasabb fluxus mellett.
- Fenol tartalmú modell termálvíz szerves szennyezőanyag tartalma hatékonyan tisztítható ózonos előkezeléssel, csökkentve ezzel a nanoszűrő membrán felületére érkező KOI terhelést, a nanoszűréssel hatékonyan csökkenthető az ózonkezelés okozta iontartalom növekedés.

Összességében elmondható, hogy az előkezelési módszerekkel jobb minőségű vizet nyertem egyszerűbben és olcsóbban más technológiákhoz képest, továbbá sikeresen javítottam a membránszűrés hatékonyságát. A különböző előkezelések csökkentették a membrán pórusos eltömődését és nagyobb értéken állandósították a fluxust. Vizsgálataim során az ózonkezeléssel kombinált mikroszűrésű rendszer alkalmazhatóságát gazdaságossági szempontból elemeztem.

Elmondható, hogy kutatásaim során környezetkímélő és gazdaságos eljárásokat dolgoztam ki olajipari szennyvizek és termálvizek tisztítására. A vizsgálatok során az előkezelések alkalmazásával sikerült javítani a membránszűrés hatékonyságát és gazdaságos módon csökkenteni a szennyvíz szennyezőanyag koncentrációját a környezetvédelmi határértékek alá.

## 9. SUMMARY

Wastewaters with oil in water emulsions may cause considerable environmental load in case of their inappropriate treatment. Membrane separation is an often used wastewater treatment technology for emulsions with a droplet size smaller than 20  $\mu\text{m}$ , in research and development the application of the pretreatment methods is getting more and more attention. Combining membrane separation processes with pretreatment methods, the water and wastewater treatment processes results in significantly greater efficiency.

Therefore in my doctoral research work involved membrane filtration combined with other methods to reduce membrane fouling and to increase flux, thus increasing membrane lifetime. During my research I investigated the membrane properties and the properties of the filtered water through various oily wastewater and thermal water purifications:

### 1. Changing the membrane properties

Oil in water emulsions containing high concentration of emulsifier were filtered using hydrophobic PTFE membrane. By adding different conditioners teflon membrane wettability can be improved, that is why I researched the microfiltration of o/w emulsions with different compositions and concentrations. The results were compared with the parallel results of a hydrophilic PES membrane with the same pore size. The obtained results showed that high emulsifier containing o/w emulsions can be effectively treated by acetone or VSEP cleaning liquid solution conditioned teflon membrane. By increasing the oil concentration a more effective separation can be achieved, similar to the effectivity of the hydrophilic PES membrane. I found that the conditioned teflon membrane fouling can be reduced by increasing the oil concentration, while the hydrophilic PES membrane fouling is increasing with the oil concentration.

### 2. Changing the properties of the ozone pre-treated solution

Experiments were carried out by combining ozone pretreatment and membrane filtration. Microfiltration of low concentration oil in water emulsion showed very low efficiency (~70%) therefore, I investigated the effects of the ozone pretreatment on the microfiltration. The results established that with the optimal ozone treatment fouling of the membrane can be reduced, about the same flux can be achieved and retention over 90%.

- Economical estimate proved that the microfiltration combined with ozone pretreatment of oil-containing emulsions is almost four times more cost effective than the ultrafiltration characterized by high retention.

- The efficiency of the microfiltration treatment of o/w emulsions with high salt concentration can be increased approximately from 60% to over 90%, with lower fouling and higher flux.
- The organic pollutant content of phenol-containing model thermal water can be efficiently decreased by the ozone pretreatment, thereby reducing the COD load that arrives to the surface of the nanofiltration membrane. The increased ion content, which is a result of the ozone pretreatment, can be effectively reduced by nanofiltration.

Overall, the use of pre-treatment methods resulted in gaining higher quality water, more easily and more cost-effectively compared with other technologies. Furthermore I successfully improved the efficiency of the membrane filtration. The various pre-treatments reduced the membrane fouling and perpetuated the flux at a greater value. During my research, I analyzed economically the ozone treatment combined with the micro-filtration system.

It can be concluded that during my research I developed environment-friendly and economic procedures for treating oil industrial wastewater and thermal waters. By applying the pre-treatments the effectiveness of the membrane filtration was increased and it proved to be an economic way to reduce the pollutant concentrations in waste water below the environmental limits.

## 10. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

### 1. Olaj a vízben emulziók teflon membránon való szűrésnek vizsgálata alapján kapott új tudományos eredmények:

**Bizonyítottam, hogy hidrofób teflon membránt megfelelő kondicionálószerrel (pl. acetonnal vagy VSEP mosóoldattal) olaj a vízben emulziók szűrésére alkalmassá lehet tenni. Megállapítottam, hogy a hidrofil PES membrán esetében a koaleszcencia jelenségével kísért szűrés valósul meg, míg a hidrofillé tett teflon membránon az emulgeálószer tartalmú olaj egy filmet képez a pórusok falán, amely csökkenti a membrán pórusos eltömődését, ezáltal növelve a fluxust.** Különböző kondicionálószer

hatására a teflon membránon mért vízfluxusok növekedését tapasztaltam, mivel a kondicionálás lehetővé teszi a vízmolekulák bejutását a teflon membrán pórusaiba. A kondicionálószer közül az aceton (kb. 5200 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) és VSEP membrántisztító folyadék oldata (kb. 1700 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) eredményezte a legnagyobb vízfluxusokat. Kontaktszögméréssel bizonyítottam, hogy a teflon membrán vízzel történő nedvesíthetősége jelentősen növelhető (135°-ról 115°-ra), o/v emulziók ilyen módon jobban elválaszthatóak voltak.

A szeparáció mechanizmusa az alábbi módon írható le: a növekvő olajkoncentráció hatására csökken a membrán pórusos eltömődése a hidrofillé tett teflon membránon, ezzel szemben a hidrofil PES membránon a koncentrációval növekvő jelleget mutat a pórusos eltömődés. A membránok nedvesíthetőségének vizsgálati eredményei alátámasztják, hogy a hidrofillé tett teflon membrán pórusaiban a magas emulgeálószer tartalmú olaj egy filmet alakított ki, amely kisebb pórusos ellenállást okozott, mint a hidrofil PES membrán pórusaiban tapasztalható koaleszcencia jelensége. Mindkét membrán esetében az olaj koncentrációval növekedett a KOI visszatartás.

### 2. Olajtartalmú szennyvíz kombinált eljárással (ózonkezelés és mikroszűrés) történő tisztításának vizsgálata során kapott új tudományos eredmények

**Bebizonyítottam, hogy az o/v emulziók ózonos előkezelése során bekövetkező kémiai változások lehetővé teszik nagyobb cseppek kialakulását a szűrendő emulzióban. Ezáltal a szűrés során csökken a pórusos eltömődés mértéke és növekszik a KOI-ra vonatkoztatott visszatartás.** Ózonos előkezelés hatására a mikroszűrő PES membránon a 0,01 m/m% kőolaj-tartalmú emulziók KOI-re vonatkoztatott visszatartása 70,4 %-ról 91,6 %-

ra növelhető. Az eredmények azt mutatták, hogy ózonos előkezelés hatására csökkent a membrán pórusos eltömődése a sorbakapcsolt ellenállások modellje alapján. Modellszámításokkal is igazoltam, hogy az o/v emulzió és az ózonkezelt emulzió szűrésénél iszaplepeny szűrés valósult meg. Az ózonkezeléssel csökken az emulzió pH-ja, amely a savas karakterű komponensek, ionok megjelenésével magyarázható. A növekvő iontartalom csökkenti az emulzió cseppek közötti taszító erőt, elősegítve a cseppek aggregálódását. A cseppméret elemzés alapján ózonos előkezeléssel növelhető az emulgeált cseppek mérete, amely jelentős hatást gyakorol a mikroszűrés visszatartásra.

### **3. Olajtartalmú modell termálvíz kombinált eljárással (ózonkezelés és mikroszűrés) történő tisztítása során kapott új tudományos eredmények**

**Bizonyítottam, hogy nagy sótartalommal rendelkező olajtartalmú modell termálvizek ózonos előkezelése csökkenti a mikroszűrés során a membrán pórusaiban az eltömődést. Megállapítottam, hogy magas sótartalom mellett kőolaj tartalmú szennyvizek ózonos előkezeléssel kombinált mikroszűrése magasabb szervesanyag elválasztási hatékonysággal jellemezhető, mint a nem ózonkezelt termálvíz azonos fluxus mellett.**

Kőolaj és petróleum tartalmú modell termálvizek ózonos előkezelése csökkentette az emulzió formájában jelen levő nyílt láncú szénhidrogének okozta magas KOI-t. A sót nem tartalmazó emulziók hosszabb időtartamú ózonos előkezelésénél pH csökkenést tapasztaltam, amelynek oka a szerves savak megjelenése, míg a sótartalmú modell termálvízben a kémhatás kevésbé változott a sók pufferáló hatása miatt.

### **4. Fenoltartalmú modell termálvíz kombinált eljárással (ózonkezelés és nanoszűrés) történő tisztítására kapott új tudományos eredmények**

**Bebizonyítottam, hogy ózon előkezeléssel kombinált nanoszűrés előnyös tisztítási eljárás, mert ózonos előkezeléssel a fenol teljesen eliminálható fenol tartalmú modell termálvízből, a nanoszűrés hatására viszont jelentősen csökkenthető az ózonkezelés során megnövekedett iontartalom.**

Az ózonkezelés hatására képződő kis molekulatömegű savak a szerves ionokkal csapadékot képezhetnek, amely könnyebben eltávolítható nanoszűréssel, így hatékonyabb fenol és KOI csökkenés érhető el, mint önmagában nanoszűréssel.

## 11. IRODALOMJEGYZÉK

1. Abbasi M., Salahi A., Mirfendereski M., Mohammadi T., Pak A. (2010a) Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily wastewaters using mullite ceramic membranes, *Desalination* 252. 113–119
2. Abbasi M., Mirfendereski M., Nikbakht M., Golshenas M., Mohammadi T. (2010b) Performance study of mullite and mullite–alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment, *Desalination* 259. 169–178
3. Abadi S.R.H., Sebzari M.R., Hemati M., Rekabdar F., Mohammadi T. (2011) Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater, *Desalination* 265. 222–228
4. Abdolhamid S., Gheshlaghi A., Mohammadi T., Madaeni S. S. (2010) Experimental performance evaluation of polymeric membranes for treatment of an industrial oily wastewater, *Desalination* 262. 235–242
5. Agashichev S.P. (2012) *Pressure Driven Membrane Processes*, New York, Nova Science Publishers, Inc., ISBN: 978-1-61942-603-0
6. Agip 15W50 motorolaj biztonsági adatlapja (2006) Agip Hungaria Zrt.
7. Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K. (2005) A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 6. 264–273
8. Ahmadun F-R., Pendashteh A., Abdullah L.C., Biak D.R.A., Madaeni S.S., Abidin Z.Z. (2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *Journal of Hazardous Materials* 170. 530–551
9. Akdemir E.O., Ozer A. (2008) Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process, *Separation and Purification Technology* 62. 222–227
10. Amin N.A.S., Akhtar J., Rai H.K. (2010) Screening of combined zeolite-ozone system for phenol and COD removal, *Chemical Engineering Journal* 158. 520–527
11. Arar Ö., Yüksel Ü., Kabay N., Yüksel M. (2014) Demineralization of geothermal water reverse osmosis (RO) permeate by electrodeionization (EDI) with mixed bed configuration, *Desalination* 342. 23–28
12. Armfield Engineering Teaching and Research Equipment, *Diffusion of a Liquid Apparatus*; CERb Instruction Manual, April 1993
13. Banerjee S., De S. (2012) An analytical solution of Sherwood number in a stirred continuous cell during steady state ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 389. 188–196



14. Bélafiné B. K. (2002) Membrános műveletek, Veszprémi Egyetemi Kiadó
15. Bódalo A., Gómez J. L., Gómez M., León G., Hidalgo A. M., Ruíz M. A. (2008) Phenol removal from water by hybrid processes: study of the membrane process step, *Desalination* 223. 323–329
16. Bouguecha S., Dhahbi M. (2002) The role of membrane technologies in supplying drinking and industrial water in Tunisia: conventional process and new trends, *Desalination* 151. 75-86
17. Cakmakci M., Kayaalp N., Koyuncu I. (2008) Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes, *Desalination* 222. 176–186
18. Chaichanawong J., Yamamoto T., Ohmori T. (2010) Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol *Journal of Hazardous Materials* 175. 673–679
19. Chakrabarty B., Ghoshal A.K., Purkait M.K. (2008) Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane, *Journal of Membrane Science* 325. 427–437
20. Chakrabarty B., Ghoshal A.K., Purkait M.K. (2010) Cross-flow ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion using polysulfone membranes, *Chemical Engineering Journal* 165. 447–456
21. Chang I.-S., Chung C.-M., Han S.-H. (2001) Treatment of oily wastewater by ultrafiltration and ozone, *Desalination* 133. 225-232
22. Chang Q., Zhou J., Wang Y., Liang J., Zhang X., Cerneaux S., Wang X., Zhu Z., Dong Y. (2014) Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO<sub>2</sub> coating in separation of a stable oil-in-water emulsion, *Journal of Membrane Science* 456. 128–133
23. Chang Q., Zhou J., Wang Y., Wang X., Meng G. (2010) Hydrophilic modification of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microfiltration membrane with nano-sized  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating, *Desalination* 262. 110–114
24. Chen C., Wei L., Guo X., Guo S., Yan G. (2014a) Investigation of heavy oil refinery wastewater treatment by integrated ozone and activated carbon -supported manganese oxides, *Fuel Processing Technology* 124. 165–173
25. Chen C., Chen H., Guo X., Guo S., Yan G. (2014b) Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20. 2782–2791
26. Chen J. H., Hsu Y. C., Yang H. C., Wu K. H. (2003) The preozonation of phenolic aqueous solution and its effect on the improvement of coagulation treatment. *Ozone Science Engineering* 25. 323–333.

27. Chen Y., Xie Y., Yang J., Cao H., Zhang Y. (2014) Reaction mechanism and metal ion transformation in photocatalytic ozonation of phenol and oxalic acid with  $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2$ , *Journal of Environmental Sciences* 26. 662–672
28. Cheryan M., Rajagopalan N. (1998) Membrane processing of oily streams, Wastewater treatment and waste reduction, *Journal of Membrane Science* 151. 13-28
29. Darvishzadeh T., Priezjev N.V. (2012) Effects of crossflow velocity and transmembrane pressure on microfiltration of oil-in-water emulsions, *Journal of Membrane Science* 424. 468–476
30. Djafer L., Ayral A., Ouagued A. (2010) Robust synthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties, *Separation and Purification Technology* 75. 198–203
31. Dombi A., Ilisz I., László Zs., Wittmann Gy. (2002) Comparison of ozone-based and other (VUV and  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) radical generation methods in phenol decomposition, *Ozone Science and Engineering* 24. 49-54
32. Dominguez A., Fernandez A., Gonzalez N., Iglesias E., Montenegro L. (1997) Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques, *Journal of Chemical Education* 74.(10) 1227-1233
33. Elshorbagy W. and Chowdhury R. K. (2013) *Water Treatment*, Printed in Croatia, Published by InTech, ISBN 978-953-51-0928-0
34. Emmer J., Lovrity Z., Dojcsákné Kiss-Tóth É., Juhászné Szalai A., Koska P, Fodor B. (2012) Nem szteroid gyulladáscsökkentő gyógyszerek (NSAIDS) szállítására alkalmas nanorendszerek fizikai-kémiai karakterizálása, *Egészségtudományi Közlemények* 2.(1) 25-31
35. Fang J., Qin G., Wei W., Zhao X., Jiang L. (2013) Elaboration of new ceramic membrane from spherical fly ash for microfiltration of rigid particle suspension and oil-in-water emulsion, *Desalination* 311. 113–126
36. Freeman, H.M. (1995) *Industrial Pollution Prevention Handbook*; McGraw-Hill Inc.: USA
37. Geluwe S. V., Braeken L., Bruggen B. V. (2011) Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review, *Water Research* 45. 3551-3570
38. Hacene M., Nawel S., Mattheus F. G., Noredine G., Nadjib D., Abdellah O. (2010) Application of geothermal energy for heating and fresh water production in a brackish water greenhouse desalination unit: A case study from Algeria, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14. 512–517

39. Hoigné J., Barder H., Haag W.R., Staehelin J. (1985) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III., *Water Research* 19. 993-1004
40. Hong A., Fane A. G., Burford E. (2003) Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions, *Journal of Membrane Science* 222. 19–39
41. Horváth Márton, Bilitzky László, Hüttner Jenő (1976): *Az ózon*, Műszaki Kiadó
42. Hsu, Y.-C., Chen, J.-H., Yang, H.-C. (2007) Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution. *Water Research* 41. 71–78
43. <http://members.home.nl/lboonen/nanoparticles.html> (letöltés dátuma 2015. 02. 17. 14:32)
44. [http://research.chem.psu.edu/brpgrp/pKa\\_compilation.pdf](http://research.chem.psu.edu/brpgrp/pKa_compilation.pdf) (letöltés dátuma 2014. 12. 17. 13:49)
45. <http://www.a2zozone.com> (letöltés dátuma 2014. 02. 19. 15:38)
46. <http://www.sterlitech.com> (letöltés dátuma 2015. 02. 11. 13:24)
47. [http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019\\_Szennyviztisztitasi\\_techologiak\\_I/ch10.html](http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0019_Szennyviztisztitasi_techologiak_I/ch10.html) (letöltés dátuma 2015. 02. 17. 16:23)
48. <http://www.vsep.com> (letöltés dátuma 2015. 02. 11. 13:47)
49. <http://www.webtravel.hu/hun/gyfurd.htm> (letöltés dátuma 2014. 12. 09. 13:05)
50. Hu B., Scott K. (2008) Microfiltration of water in oil emulsions and evaluation of fouling mechanism, *Chemical Engineering Journal* 136. 210–220
51. Hua F.L., Tsang Y.F., Wang Y.J., Chan S.Y., Chua H., Sin S.N. (2007) Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 128. 169–175
52. İpek I. Y., Kabay N., Yüksel M., Yapıcı D., Yüksel Ü. (2012) Application of adsorption–ultrafiltration hybrid method for removal of phenol from water by hypercrosslinked polymer adsorbents, *Desalination* 306. 24–28
53. Jadhav S.R., Verma N., Sharma A., Bhattacharya P.K. (2001) Flux and retention analysis during micellar enhanced ultrafiltration for the removal of phenol and aniline, *Separation and Purification Technology* 24. 541–557
54. Judd S., Jefferson B. (2003) *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*, Printed in Great Britain, Elsevier Ltd. ISBN 1856173895
55. Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M., Nawrocki J. (2003) Review: Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 46. 639–669

56. Karakulski K., Kozlowski A., Morawski A.W. (1995) Purification of oily wastewater by ultrafiltration, *Separations Technology* 5. 197-205
57. Kárpáti Z., Sajgó Cs., Vető I., Klopp G., Horváth I., (1999) Organic matter in thermal waters of the Pannonian Basin - a preliminary report on aromatic compounds, *Organic Geochemistry* 30. 701-712
58. Keresztényi I. (2008) Kőolajipari termékek és előállításuk során képződő szennyvizek biológiai tisztításának ökotoxikológiai jellemzése-PhD értekezés, Gödöllő, Szent István Egyetem
59. Kertész Sz., László Zs., Forgács E., Szabó G., Hodúr C. (2012) Dairy wastewater purification by vibratory shear enhanced processing, *Desalination and Water Treatment* 37. 1–7
60. Kiss Zs.L., Kertész Sz., Beszédes S., Hodúr C., László Zs. (2013) Investigation of parameters affecting the ultrafiltration of oil-in-water emulsion wastewater, *Desalination and Water Treatment*, doi: 10.1080/19443994.2013.795323
61. Kuo C. H. (1985) Reaction of ozone with organics in aqueous solutions, USA Environmental Protection Agency
62. Lalia B.S., Kochkodan V., Hashaikheh R., Hilal N. (2013) A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship, *Desalination* 326. 77–95
63. Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R. (1991) Ozone in water treatment, Application and engineering, USA, Lewis Publishers
64. László Zs., Hodúr C. (2007) Purification of thermal wastewater by membrane separation and ozonation, *Desalination* 206. 333–340
65. Lehman S.G., Liu L. (2009) Application of ceramic membranes with pre-ozonation for treatment of secondary wastewater effluent, *Water Research* 43. 2020 – 2028
66. Lévesque S., Thibault J., Castonguay M., C.-Gaudreault R., Laroche G. (2002) Modification of lipid transport through a microporous PTFE membrane wall grafted with poly(ethylene glycol), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 25. 205–217
67. Liang S., Qi G., Xiao K., Sun J., Giannelis E.P., Huang X., Elimelech M. (2014) Organic fouling behavior of superhydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles: Implications for organic fouling in membrane bioreactors, *Journal of Membrane Science* 463. 94–101
68. Li N.N., Fane A.G., Ho W.S.W., Matsuura T. (2008) Advanced membrane technologies and application. USA: John Wiley & Sons, Inc. ISBN 978-0-471-73167-2

69. Lin A., Shao S., Li H., Yang D., Kong Y. (2011) Preparation and characterization of a new negatively charged polytetrafluoroethylene membrane for treating oilfield wastewater, *Journal of Membrane Science* 371. 286–292
70. Madaeni S.S., Monfared H.A., Vatanpour V., Shamsabadi A.A., Salehi E., Daraei P., Laki S., Khatami S.M. (2012) Coke removal from petrochemical oily wastewater using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based ceramic microfiltration membrane, *Desalination* 293. 87–93
71. Maguire-Boyle S.J., Barron A.R. (2011) A new functionalization strategy for oil/water separation membranes, *Journal of Membrane Science* 382. 107–115.
72. Manahan S. E. (2001) *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Raton: CRC Press LLC
73. Martins Rui C., Lopes R. J. G., Ferreira R. M. Q. (2010) Lumped kinetic models for single ozonation of phenolic effluents, *Chemical Engineering Journal* 165. 678–685
74. Matheswaran M., Moon I.S. (2009) Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15. 287–292
75. Meng J-Q., Chen C-L., Huang L-P., Du Q-Y., Zhan Y-F. (2011) Surface modification of PVDF membrane via AGET ATRP directly from the membrane surface, *Applied Surface Science* 257. 6282–6290
76. Menon V. B., Wasan T. D. (1988) Characterization of Oil-Water Interfaces Containing Finely Divided Solids with Applications to the Coalescence of Water-in-Oil Emulsions: A Review, *Colloids and Surfaces* 29. 7-27
77. Mohammadi T., Kazemimoghadam M., Saadabadi M. (2003) Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions, *Desalination* 157. 369-375
78. Mohammadi T., Kohpeyma A., Sadrzadeh M. (2005) Mathematical modeling of flux decline in ultrafiltration, *Desalination* 184. 367–375
79. MOL Makromil 200 környezetkímélő hűtő-kenő folyadék biztonsági adatlapja (2007) MOL-LUB Kft.
80. Morrow L.R., Martir W.K., Aghazeynali H., Wright D.E. (1999) Process of treating produced water with ozone, US Patent No. 5.868.945
81. Motta A., Borges C., Esquerre K., Kiperstok A. (2014) Oil Produced Water treatment for oil removal by an integration of coalesced and microfiltration membrane processes, *Journal of Membrane Science* 469. 371–378
82. Moulai-Mostefa N., Akoum O., Nedjihoui M., Ding L., Jaffrin M.Y. (2007) Comparison between rotating disk and vibratory membranes in the ultrafiltration of oil-in-water emulsions, *Desalination* 206. 494–498

83. Moulai-Mostefa N., Frappart M., Akoum O., Ding L., Jaffrin M.Y. (2010) Separation of water from metal working emulsions by ultrafiltration using vibratory membranes, *Journal of Hazardous Materials* 177. 978–982
84. Moussavi G., Khavanin A., Alizadeh R. (2010) The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater, *Applied Catalysis B: Environmental* 97. 160–167
85. Ng L.Y., Ahmad A., Mohammad A.W. (2013) Alteration of polyethersulphone membranes through UV-induced modification using various materials: A brief Review, *Arabian Journal of Chemistry*. 1-14
86. Nguyen S.T., Roddick F.A. (2013) Pre-treatments for removing colour from secondary effluent: Effectiveness and influence on membrane fouling in subsequent microfiltration, *Separation and Purification Technology* 103. 313–320
87. Nicolas S., Balannec B., Beline F., Bariou B. (2000) Ultrafiltration and reverse osmosis of small non-charged molecules: A comparison study of rejection in a stirred and unstirred batch cell, *Journal of Membrane Science* 164. 141–155
88. Office for Official Publications of the European Communities, (1999) *Blue Book on Geothermal Researches*, Belgium: European Communities, ISBN 92-828-5803-0
89. Ohya H., Kim J.J., Chinen A., Aihara M., Semenova S.I., Negishi Y., Mori O., Yasuda M. (1998) Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane, *Journal of Membrane Science* 145. 1-14
90. Öner G. S., Kabay N., Güler E., Kitiş M., Yüksel M. (2011) A comparative study for the removal of boron and silica from geothermal water by cross-flow flat sheet reverse osmosis method, *Desalination* 283. 10–15
91. Pankratz M.T. (2001) *Environmental Engineering Dictionary and Directory*. USA: Lewis Publishers, ISBN 1-56670-543-6
92. Paode R.D., Chandrakanth M.S., Amy G.L., Gramith J.T., Ferguson D.W. (1995) Ozone versus ozone/peroxide induced particle destabilization and aggregation: a pilot study, *Ozone Science and Engineering* 17. 25-51
93. Pászli I., Mohammedné Ziegler I. (2005) A peremszög mérések alternatív értelmezéséről, *Magyar Kémiai Folyóirat* 111 (2) 79-82
94. Pécs M. (2011) *Fermentációs Feldolgozási Műveletek (egyetemi tananyag)*, Typotex Kiadó, ISBN 978-963-279-472-3
95. Peirce, J.J., Vesilind, P.A., Weiner, R.F. (1997) *Environmental Pollution and Controll*. Elsevier Science & Technology Books, ISBN: 0750698993
96. Peng H., Tremblay A.Y. (2008) Membrane regeneration and filtration modeling in treating oily wastewaters, *Journal of Membrane Science* 324. 59-66

97. Razi B., Aroujalian A., Fathizadeh M. (2012) Modeling of fouling layer deposition in cross-flow microfiltration during tomato juice clarification, *Food and Bioproducts Processing* 90. 841-848
98. Rezvanpour A., Roostaazad R., Hesampour M., Nyström M., Ghotbi C. (2009) Effective factors in the treatment of kerosene–water emulsion by using UF membranes, *Journal of Hazardous Materials* 161. 1216–1224
99. Salehi, E., Madaeni, S.S., Shamsabadi, A.A. and Laki, S. (2014) Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke- contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study, *Ceramics International* 40. 4805–4810.
100. Schwarze M., Le D. K., Drews A., Arlt W., Schomäcker R. (2010) Stirred cell ultrafiltration of aqueous micellar TX-100 solutions, *Separation and Purification Technology* 74. 21–27
101. Shokrkar H., Salehi A., Kasiri N., Mohammadi T. (2012) Prediction of permeation flux decline during MF of oily wastewater using genetic programming, *chemical engineering research and design* 90. 846–853
102. Singh R. (2006) *Hybrid Membrane System for Water Purification*, Publisher: Elsevier Science & Technology Books, ISBN: 1856174425
103. Singh S. (2012) *Ozone Treatment of Municipal Wastewater Effluent for Oxidation of Emerging Contaminants and Disinfection*, Electronic Theses and Dissertations, University of Windsor
104. Subramanian S., Seeram R. (2013) New directions in nanofiltration applications — Are nanofibers the right materials as membranes in desalination? *Desalination* 308. 198–208
105. Szabó E., Vajda K., Veréb G., Dombi A., Mogyorósi K., Ábrahám I., Májer M. (2011) Removal of organic pollutants in model water and thermal wastewater using clay minerals, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 46. 1346–1356
106. Szép Angéla, Kohlheb Robert (2010) Water treatment technology for produced water, *Water Science and Technology* 62. 2372-2380
107. Tomaszewska B., Bodzek M. (2013a) Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part I: Boron removal in pilot-scale tests, *Desalination* 319. 99–106
108. Tomaszewska B., Bodzek M. (2013b) Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part II: Membrane scaling after pilot-scale tests, *Desalination* 319. 107–114
109. Tomaszewska B., Bodzek M. (2013c) The removal of radionuclides during desalination of geothermal waters containing boron using the BWRO system, *Desalination* 309. 284–290

110. Tres M.V., Ferraz H.C., Dallago R.M., Luccio M.D., Oliveira J.V. (2010) Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation, *Journal of Membrane Science* 362. 495–500
111. Tüske Zs. (2006) A felületi szabadenergia hatása az előállított pelletek paramétereire –PhD értekezés, Szeged, Szegedi Tudományegyetem
112. Umar M., Roddick F., Fan L., Aziz H.A. (2013) Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater – A review, *Chemosphere* 90. 2197–2207
113. User Guide, Solvent Resistant Stirred Cells (2002) Millipore USA
114. Vas-Vincze, I. (2010). Integrált membránműveletek alkalmazása egészséges félkész termékek előállításában, Doktori Disszertáció, Budapest, Hungary, Budapesti Corvinus Egyetem
115. Vető I., Horváth I., Tóth Gy. (2004) A magyarországi termálvizek geokémiájának vázlatja, *Magyar Kémiai Folyóirat - Összefoglaló közlemények* 109-110 (4 199-203)
117. Wang L.K., Hung Y-T., Ho H.L., Yapikajis C. (2006) *Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment*. USA: Taylor & Francis e-Library, ISBN: 0-8247-4114-5
118. Wang L.K., Chen J.P., Hung Y-T., Shammass N.K. (2011) *Membrane and Desalination Technologies*, Springer Science & Business Media, LLC, e-ISBN: 978-1-59745-278-6
119. Wang Q., Wang Z., Zhu C., Mei X., Wu C. (2013) Assessment of SMP fouling by foulant–membrane interaction energy analysis, *Journal of Membrane Science* 446. 154–163
120. Wu Z., Franke M., Ondruschka B., Zhang Y., Ren Y., Braeutigam P., Wang W. (2011) Enhanced effect of suction-cavitation on the ozonation of phenol. *Journal of Hazardous Materials* 190. 375–380
121. Xi Z.-Y., Xu Y.-Y., Zhu L.-P., Zhu B.-K. (2009) Modification of polytetrafluoroethylene porous membranes by electron beam initiated surface grafting of binary monomers, *Journal of Membrane Science* 339. 33–38
122. Xu X., Li J., Xu N., Hou Y., Lin J. (2009) Visualization of fouling and diffusion behaviors during hollow fiber microfiltration of oily wastewater by ultrasonic reflectometry and wavelet analysis, *Journal of Membrane Science* 341. 195–202
123. Yi X.S., Yu S. L, Shi W.X., Sun N., Jin L.M., Wang S., Zhang B., Ma C., Sun L.P. (2011) The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Desalination* 281. 179–184.



124. Yavuz E., Güler E., Sert G., Arar Ö., Yüksel M., Yüksel Ü., Kitiş M., Kabay N. (2013) Removal of boron from geothermal water by RO system-I—Effect of membrane configuration and applied pressure, *Desalination* 310. 130–134
125. Zeng Z., Zou H., Li X., Sun B., Chen J., Shao L. (2012) Ozonation of acidic phenol wastewater with O<sub>3</sub>/Fe(II) in a rotating packed bed reactor: Optimization by response surface methodology, *Chemical Engineering and Processing* 60. 1– 8
126. Zhang H., Zhong Z., Xing W. (2013) Application of ceramic membranes in the treatment of oilfield-produced water: Effects of polyacrylamide and inorganic salts, *Desalination* 309. 84–90
127. Zhang Q., Fan Y., Xu N. (2009) Effect of the surface properties on filtration performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> composite membrane, *Separation and Purification Technology* 66. 306–312
128. Zhong J., Sun X., Wang C. (2003) Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration, *Separation and Purification Technology* 32 93- 98
129. Zhou J., Chang Q., Wang Y., Wang J., Meng G. (2010) Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO<sub>2</sub> modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microfiltration membrane, *Separation and Purification Technology* 75. 243–248
130. Zhu H.T., Wen X.H., Huang X. (2008) Pre-ozonation for dead-end microfiltration of the secondary effluent: suspended particles and membrane fouling, *Desalination* 231. 166–174
131. Zhu X., Tu W., Wee K.H., Bai R. (2014) Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties *Journal of Membrane Science* 466. 36–44
132. 1995. évi LVII. törvény a vízgazdálkodásról
133. 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól

## 12. A DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉMÁJÁHOZ KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK

### I. Treatment of model oily waste water by microfiltration

Zsolt László Kiss, László Talpas, Zita Seres, Sándor Beszédes, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László  
Periodica Polytechnica-Chemical Engineering 57:(1-2.) (2013) 21-24. IF: 0,130

### II. Treatment of oily wastewater by combining ozonation and microfiltration

Zsolt László Kiss, Lajos Kocsis, Gábor Keszthelyi-Szabó, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László  
Desalination and Water Treatment (doi:10.1080/19443994.2014.939877)(2014) 1-8. IF: 0,988

### III. Treatment of waste thermal waters by ozonation and nanofiltration

Kiss Zsolt László, Szép Angéla, Kertész Szabolcs, Hodúr Cecilia, László Zsuzsanna  
Water Science and Technology 67:(6) (2013) 1272-1279. IF: 1,212

### IV. Economic Evaluation Combined Membrane and AOPs Wastewater Treatment Methods

Zsolt László Kiss, Gábor Keszthelyi-Szabó, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László  
Annals of Faculty of Engineering Hunedora – International Journal of Engineering XII:(4) (2014) 79-82.

### V. Effect of Conditioning Methods of PTFE Membranes on microfiltration of oil-in-water emulsions

Kiss Zsolt, Talpas László, Beszédes Sándor, Hodúr Cecilia, Gábor Keszthelyi-Szabó, László Zsuzsanna  
Proceedings: The 6th Membrane Conference of Visegrad Countries, Warsaw: Polish Acad. Sci., (ISBN:978-83-7789-227-5) (2013) 139-147.

### VI. Waste thermal waters purification by ozonation and nanofiltration

Zsolt László Kiss, Angéla Szép, Sándor Beszédes, Cecília Hodúr, Zsuzsanna László  
Review of Faculty of Engineering Analecta Technica Szegedinensia 3-4 (2012) 1-8.

### VII. Investigation of parameters affecting the ultrafiltration of oil-in-water emulsion wastewater

Zsolt László Kiss, Szabolcs Kertész, Sándor Beszédes, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László  
Desalination and Water Treatment 51:(25-27) (2013) 4914-4920. IF: 0,988

### VIII. Előkezelések hatása olajtartalmú szennyvizek membránszűrésére

Kiss Zsolt László, László Zsuzsanna  
Várható megjelenés: Membrántechnika és Ipari Biotechnológia (ISSN 2061-6392)  
VI. évfolyam 2. szám (2015)

## ELŐADÁSOK, POSZTEREK, KONFERENCIA RÉSZVÉTELEK

### 1. Treatment of waste thermal waters by ozonation and nanofiltration

A. Szép, Zs. L. Kiss, Sz. Kertész, Zs. László  
IWA Regional Conference on Wastewater Purification & Reuse  
Heraklion, Crete, 2012, (ISBN:978-960-99889-2-6)

2. **Treatment of model oily waste water by microfiltration**  
Zs L Kiss, S Beszédes, C Hodúr, Zs László  
 Conference of Chemical Engineering  
 Veszprém, Magyarország, 2012, (ISBN:978-615-5044-54-0)
3. **Waste thermal waters purification by ozonation and nanofiltration**  
Zsolt László Kiss, Angéla Szép, Sándor Beszédes, Cecília Hodúr, Zsuzsanna László  
 International Conference on Science and Technique in the Agri- food Business –  
 ICoSTAF  
 Szeged, Magyarország, 2012.
4. **Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások és membránszeparáció kombinációjának alkalmazása a víz- és szennyvíztisztításban**  
Kiss Zsolt László, László Zsuzsanna  
 Környezettudományi Doktori Iskolák Konferenciája,  
 Budapest, Magyarország, 2012 (ISBN:978-963-284-242-4)
5. **Investigation of parameters affecting ultrafiltration of oil-in-water emulsion waste water**  
Zsolt László Kiss, Szabolcs Kertész, Sándor Beszédes, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László  
 Leeuwarden, Hollandia, 2012.
6. **Combination of Advanced Oxidation Processes and ultrafiltration – comparison of the pretreatment by ozone and Fenton-reaction of model dairy wastewater**  
Zsolt László Kiss, Nándor Csorba, Cecilia Hodúr, Gábor Keszthelyi Szabó, Zsuzsanna László  
 Conference of Chemical Engineering  
 Veszprém, Magyarország, 2013, (ISBN:978-615-5044-79-3)
7. **Ultrasonically assisted ultrafiltration of whey solution**  
Zsolt László Kiss, Sándor Beszédes, Cecilia Hodúr, Gábor Keszthelyi Szabó, Zsuzsanna László  
 40th International Conference of SSCHE  
 Tatranske Matliare, Szlovákia, 2013, (ISBN:978-80-89475-09-4)
8. **Effect of Conditioning Methods of PTFE Membranes on microfiltration of oil-in-water emulsions**  
Kiss Zsolt, Talpas László, Beszédes Sándor, Hodúr Cecilia, Keszthelyi-Szabó Gábor, László Zsuzsanna  
 The 6th Membrane Conference of Visegrad Countries, Permea 2013  
 Varsó, Lengyelország, 2013, (ISBN:978-83-7789-227-5)
9. **The effect of TiO<sub>2</sub> for ultrafiltration parameters by whey separation**  
Zsolt László Kiss, Szabolcs Kertész, Cecilia Hodúr, Gábor Keszthelyi Szabó, Zsuzsanna László  
 Food Science Conference 2013  
 Budapest, Magyarország, 2013, (ISBN:9789635035502)

10. **Olaj a vízben, emulziók membránszeparációja**  
Kiss Zsolt, Keszthelyi-Szabó Gábor, Hodúr Cecília, László Zsuzsanna  
Tavaszi szél 2014 konferencia  
Debrecen, Magyarország, 2014.
11. **Economic evaluation for combined membrane and AOPs wastewater treatment methods**  
Zsolt László Kiss, Gábor Keszthelyi-Szabó, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László  
ICoSTAF'14: International Conference on Science and Technique Based on Applied and Fundamental Research  
Szeged, Magyarország, 2014. (ISBN:978-963-306-276-0)
12. **Treatment of oily wastewater by combining ozonation and microfiltration**  
Zsolt László Kiss, Lajos Kocsis, Gábor Keszthelyi-Szabó, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László  
Conference and Exhibition on Desalination for the Environment Clean Water and Energy Limassol, Ciprus, 2014.
13. **Effect of pre-flotation by oily waste water combined treatment**  
Kiss Zsolt László, Keszthelyi-Szabó Gábor, Hodúr Cecília, László Zsuzsanna  
XXXV. Óvári Tudományos Nap  
Mosonmagyaróvár, Magyarország, 2014
14. **Előkezelések hatása olajtartalmú szennyvizek membránszeparációs tisztításában**  
Kiss Zsolt László, László Zsuzsanna  
Soós Ernő Tudományos Konferencia  
Nagykanizsa, Magyarország, 2014

## EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

1. **Investigation of AOPs and membrane filtration combination for wastewater treatment**  
Zsolt László Kiss, Nándor Csorba, Cecilia Hodúr, Gábor Keszthelyi - Szabó, Zsuzsanna László  
Review of Faculty of Engineering Analecta Technica Szegedinensia 3. (2013) 22-26.
2. **Whey separation using TiO<sub>2</sub>-modified ultrafiltration membrane**  
Kiss Zs L, Kertész Sz, Hodúr C, Keszthelyi-Szabó G, László Zs  
Acta Alimentaria 43:(Suppl. 1) (2014) 78-84. IF: 0,427
3. **Ultrasonically assisted ultrafiltration of whey solution**  
Marietta Ábel, Zsolt László Kiss, Sándor Beszédes, Cecilia Hodúr, Gábor Keszthelyi-Szabó, Zsuzsanna László  
Journal of Food Process Engineering, (2015) doi:10.1111/jfpe.12177 IF: 0,626

### 13. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni mindazoknak, akik doktori értekezésem elkészítésében segítettek.

Köszönetet szeretnék mondani témavezetőmnek Dr. László Zsuzsanna egyetemi docensnek az áldozatos és segítőkész munkájáért, folyamatos támogatásáért. Köszönöm, hogy szakmai tudásával elősegítette fejlődésemet, nélküle soha nem jutottam volna ideig.

Köszönettel tartozom Prof. Dr. Keszthelyi-Szabó Gábor Dékán Úrnak és Prof. Dr. Hodúr Cecilia Dékánhelyettes Asszonynak, hogy lehetőséget biztosítottak kutatómunkám elvégzéséhez, valamint szakmai tudásukkal segítették munkámat.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Szép Angélának, Dr. Kertész Szabolcsnak, Dr. Beszédes Sándornak, Hovorkáné Dr. Horváth Zsuzsánának, Dr. Gyimes Ernőnek, Dr. Sárosi Józsefnek, Dr. Fekete Máriának, Záhonyiné Racs Piroskának, Ábel Mariettának, Péter Szabó Istvánnak, Kissné Kuti Évának, Török Mártának és Zách Beátának a kutatásaim és doktori képzésem alatt nyújtott segítségükért, támogatásukért.

Köszönetet mondok az SZTE Mérnöki Karának minden dolgozójának akik munkámat segítették.

Hálával tartozom Édesanyámnak és Édesapámnak, Bátyámnak valamint a tágabb családomnak és barátaimnak az önzetlen támogatásért, és hogy mindvégig mellettem álltak.

Kiss Zsolt László „Előkezelések szűrési paraméterekre gyakorolt hatásának vizsgálata olajtartalmú szennyvizek illetve termálvizek membránszűrése során” című Ph.D. értekezését megalapozó kutatása a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Külön szeretném megköszönni az anyagi támogatást az MTA Agrár-műszaki Bizottság (2014/2015 tanévben) Karai János Predoktori Ösztöndíjának.

Hálás szívvel szeretnék köszönetet mondani özv. Dr. Karai Jánosnének a Karai János Predoktori Ösztöndíj megalapítójának és adományozójának a disszertációm elkészítésének ideje alatt a megélhetésem biztosításához nyújtott anyagi támogatásáért.

## 14. MELLÉKLETEK

A kőolajipari szennyvizekre vonatkozó határértékeket az M1 táblázat tartalmazza.

M.1. táblázat: A kőolajipari szennyvizek minőségére vonatkozó követelmények (28/2004. KvVM rendelet, 1. melléklet, 20. fejezet)

Megnevezés	Minősített pontminta vagy 2 órás átlagminta (mg/l)
Dikromátos oxigénfogyasztás (KOI <sub>k</sub> )	80
5 napos biokémiai oxigénigény (BOI <sub>5</sub> )	25
Összes szervesetlen nitrogén (ammónium, nitrát, nitrit)	25
Összes foszfor	1,5
Összes alifás szénhidrogén (TPH)	3

A termálvizek tisztításának határértékeit az M2 táblázat tartalmazza.

M.2. táblázat: Termálvíz tisztítására vonatkozó határértékek (28/2004. KvVM rendelet, 1. melléklet, 34. fejezet)

Megnevezés	Mértékegység	Energetikai célú hasznosítás	Gyógyászati célú hasznosítás	Termálfürdők
Dikromátos oxigénfogyasztás (KOI <sub>k</sub> )	mg/l	-	150	-
Összes só	mg/l	3000	5000	2000
Nátrium-egyenérték	%	45	95	45
Ammónia-ammónium nitrogén	mg/l	-	10	-
Szulfidok	mg/l	-	2	-
Fenolindex	mg/l	1,0	-	-
Összes bárium	mg/l	-	0,5	-
Hőterhelés	°C	30	30	30