Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

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

**Kiss Zsolt László**

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

Környezettudományi Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem
Szeged

2015

# 1. ELŐZMÉNYEK

Napjaink egyik legnagyobb kihívása, elsősorban a növekvő népesség miatt, az emberi élet minőségének fenntartása, amely a megfelelő mennyiségű és minőségű egészséges élelmiszer, jó minőségű 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. 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 olajtartalmú ipari szennyvizek súlyos környezetkárosítást okozhatnak nem megfelelő kezelés esetén, a legnagyobb problémát az emulziók kezelése jelenti, hiszen a többi szennyezőt viszonylag egyszerűen gravitációs úton is el lehet távolítani.

Az utóbbi években az olajtartalmú emulziók tisztításban egyre nagyobb szerepet kaptak a nyomáskülönbségen alapuló membrán szeparációs eljárások, köszönhetően magas szelektivitási hatékonyságának, a minimális vegyszer igényének, a viszonylag egyszerű karbantartásnak valamint sok esetben a mobilizálhatóságának. Hátrányaként megemlítendő a membránon jelentkező eltömődés, amelynek következtében a szűrés hatékonysága csökken, így a membránok élettartama is megrövidül, amely jelentős üzemeltetési költség emelkedéshez vezet (a membrán tisztítás vagy membrán csere miatt). Az olaj a vízben emulziók tisztítására pórusméretük alapján elsősorban az ultraszűrés és mikroszűrés mutatkozik alkalmasnak. Az ultraszűrés magas elválasztási hatékonysággal (akár 99%-os) jellemezhető, azonban magasabb nyomáskülönbséggel üzemeltethető, eltömődése és tisztítása miatt kevésbé költséghatékony, mint a mikroszűrő membránok, amelyek olajvisszatartása jóval kisebb.

## 2. CÉLOK

Célom volt annak vizsgálata, hogy alkalmazható-e a mikroszűrés az olajtartalmú emulziók hatékony tisztítására önmagában, illetve különböző előkezelési módszerekkel kombinálva. A membránok eltömődésének csökkentése kiemelt fontosságú a membránszeparációs eljárások, fejlesztésében, illetve alkalmazása során, ezért olyan előkezelési módszereket kerestem, amelyek alkalmasak lehetnek az eltömődés csökkentésére.

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.

Célom volt különböző a membránszűrés hatékonyságának növelését szolgáló előkezelési módszerek vizsgálata, (a) a membrán tulajdonságainak megváltoztatásával előkondicionálással vagy (b) a szűrendő oldat tulajdonságainak megváltoztatásával ózonkezeléssel.

## 3. KÍSÉRLETI RÉSZ

Kísérleteim során olaj a vízben emulzió tartalmú modelloldatokat valamint olaj és fenol tartalmú termálvizek tisztítását vizsgáltam membránszűréssel kombinált módszerekkel. A mikroszűrési kísérletekben MEUF (Millipore) laboratórium membránszűrő készüléket alkalmaztam.

A membrán tulajdonságainak megváltoztatására végzett kísérletekben teljes emulziót képező MOL Makromil 200 olajból és kőolajból készített emulziók mikroszűrését vizsgáltam acetonnal és VSEP NLR-202 membrántisztító folyadékban kondicionált teflon (PTFE) 0,1 μm pórusméretű membránokon. A kísérletsorozatot 0,1 μm-es hidrofil poliéterszulfon (PES) membránon is elvégeztem.

Az ózonos előkezeléssel kombinált membránszűrési kísérletekben alacsony koncentrációjú petróleum és kőolaj emulziók membránszeparációját vizsgáltam 0,1 μm pórusméretű mikroszűrő PES membránon, valamint megvizsgáltam magas (2500 mg/dm$^3$) só tartalmú petróleum és kőolaj emulziók (olajtartalmú termálvíz) szűrhetőségét is ezen a típusú membránon. A fenol tartalmú modell termálvíz só összetétele azonos volt az olajtartalmú termálvizével. A modell termálvíz ózonos előkezelését követő nanoszűrését 200 Da molekula vágási értékű kompozit membránon vizsgáltam 3DTA (Uwatech, Germany) membránszűrő berendezésben.

A membránszűrési kísérletek előtt elvégzett ózonos előkezeléshez oxigénből (Linde 3.0 tisztaságú) korona kisüléses elven működő BMT (Germany) 802X ózongenerátorral vagy Ozomatic Modular 4 generátorral állítottam elő ózont, amelynek koncentrációját a generátorból kilépő és a reaktorból kilépő vezetékekhez kapcsolt átáramlásos küvetták segítségével 255 nm-en (WPA, UK) Biowave II diódasoros spektrofotométerrel mértem.

A membránok visszatartását kémiai oxigénigény (Lovibond KOI roncsoló, analizátor, Germany), összes szerves széntartalom (TOC analizátor, Teledyne Tekmar, USA), olajtartalom (InfraCal TOG/TPH analizátor, Wilks, USA) és fenoltartalom (MSZ 1484–1:1992) spektrofotometriás mérése alapján határoztam meg. Vizsgáltam o/v emulziók ózonkezelés hatására bekövetkező cseppméret (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Germany) változását is. A membrán és az oldat tulajdonságának megváltoztatásában végzett kísérletekben, vizsgáltam a membránok nedvesíthetőségét kontaktszög méréssel (Oca 15EC, Dataphysics, Germany).

## 4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

### Előkezelési módszer alkalmazása a membrán tulajdonságának megváltoztatására

**1. Olaj a vízben emulziók teflon membránon való szűrésnek vizsgálata alapján kapott új tudományos eredmények (I., V.):**

**Bizonyítottam, hogy hidrofób teflon membránt megfelelő kondicionálószerekkel (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 kondicionálószerek hatására a teflon membránon mért víz fluxusok növekedését tapasztaltam, mivel a kondicionálás lehetővé teszi a vízmolekulák bejutását a teflon membrán pórusaiba. A kondicionálószerek közül az aceton és VSEP membrántisztító folyadék oldata eredményezte a legnagyobb víz fluxusokat. Kontaktszögméréssel bizonyítottam, hogy a teflon membrán vízzel történő nedvesíthetősége jelentősen növelhető, 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 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 azonos koncentrációjú magas emulgeálószer tartalmú emulziók közel azonos fluxus mellett szűrhetőek, valamint a membrán anyagától függetlenül az olaj koncentrációval növekedett a KOI visszatartás.

## Előkezelési módszer alkalmazása az oldat tulajdonságainak megváltoztatására

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

**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 iszaplepény szűrés valósult meg. A szűrendő emulzió szénhidrogén tartalmának ózonos előkezeléssel poláros vegyületekké történő átalakítása révén a membrán nedvesíthetősége növekszik.

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 (VIII.)

**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. A magas sótartalmú modell termálvízben a kémhatás

kevésbé változott a sók pufferáló hatása miatt, viszont a szervetlen ionok az ózonkezelés hatására képződött szerves savakkal csapadékot képezhetnek ezáltal csökkenthetett a membrán pórusos eltömődése és növekedett a KOI visszatartást (54,4%-ról 87,4%-ra).

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

**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 szervetlen ionokkal csapadékot képezhetnek, amely könnyebben eltávolítható nanoszűréssel, így hatékonyabb fenol és KOI csökkenés érhető el, mint önmagában nanoszűréssel.

## 5. 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 nanofiltraton**
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, Gábor Keszthelyi-Szabó, László Zsuzsanna
The 6th Membrane Conference of Visegrad Countries, Permea 2013
Varsó, Lengyelország, 2013, (ISBN:978-83-7789-227-5)

**9. The effect of TiO2 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 Cecilia, 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 TiO2-modified utrafiltration 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

# 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 szakami tudásával elősegítette fejlődésemet, nélküle soha nem jutottam volna idáig.

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 Zsuzsának, 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 Jánosnénak a Karai János Predoktori Ösztöndíj megalapítójának és adományozójának a disszertációm elkészítésének ideje alatt a megélhetésem biztosításához nyújtott anyagi támogatásáért.