

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**MEMBRÁNSZŰRÉS HATÉKONYSÁGÁNAK
JAVÍTÁSA KOMBINÁLT MÓDSZEREK
ALKALMAZÁSÁVAL IPARI SZENNYVIZEK
TISZTÍTÁSA SORÁN**

SZÉP ANGÉLA

Témavezető:

Dr. Hodúr Cecilia

egyetemi tanár, PhD

Társtémavezető:

Dr. Keszthelyi-Szabó Gábor

egyetemi tanár, MTA Doktora



Környezettudományi Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2013

1. ELŐZMÉNYEK

A környezetvédelmi követelmények szigorodása az utóbbi évtizedekben a szennyvíztisztítási technológiák folyamatos fejlődését eredményezte. A jogi szabályozás és a társadalmi elvárások a gazdaság szereplőit környezetkímélő technológiák alkalmazására, a természeti elemek védelmére, és a károsító hatások enyhítésére, megszüntetésére ösztönzik.

Mint szennyvízkezelési lehetőséget, a nyomáskülönbségen alapuló membrános eljárásokat vizsgáltam kísérleti munkám során. Az elmúlt időszakban a modern szennyvíztisztítási eljárások közül a membrántechnika fejlődött leginkább, számos megvalósult beruházás igazolja e módszer hatékonyságát. A membrán műveletek a következő problémákra kínálnak hatékony megoldást: alacsony az energiafelhasználásuk, hőhatást, adalékanyag hozzáadást nem igényel, jó minőségű, tiszta végtermék érhető el. Ezen előnyös tulajdonságok következtében a hagyományos technológiákat helyettesítheti vagy kombinálva más technológiákkal komplex rendszerként is működtethető. A membrán szeparációs műveletek más módszerekkel való kombinálásával jelentősen hatékonyabbá lehet tenni a víz- és szennyvíztisztítási eljárásokat.

Munkám során ezért környezetkímélő és gazdaságos kombinált eljárások alkalmazásának lehetőségét vizsgáltam különböző ipari szennyvizek tisztítására. Olyan kombinált membránszűrési módszereket dolgoztam ki, amellyel sikerült javítani a membránszűrés hatékonyságát, és gazdaságos módon lecsökkenteni a szennyvíz szennyezőanyag koncentrációját a környezetvédelmi határérték alá.

Kutatási munkám során három kombinált technológiát dolgoztam ki különböző ipari szennyvizek tisztítására:

- mikroszemcsék alkalmazását mikroszűrésnél,
- ózonkezelés és membránszűrés kombinációját,
- kombinált membránrendszert.

2. CÉLOK

Méréseimnek elsődleges célja volt, az iparban alkalmazott különböző szennyező anyagok leválasztása a szennyvízből a megfelelő eljárás és membrán kiválasztásával úgy, hogy az a környezetvédelmi előírásoknak megfeleljen. További célom volt a membránszeparációs művelet hatékonyságának javítása. Napjainkban ugyanis a legnagyobb problémát a membrános műveletek alkalmazása során az eltömődés okozza, amelynek hatására a fluxus jelentősen lecsökken, gyengül a szeparációs művelet hatékonysága, végül le kell állítani az elválasztást, a membránt kitisztítani vagy újra cserélni kell, s az eljárást újra kezdeni. Valamilyen előkezelés általában szükséges a membránmodul előtt, máskülönben a membrán gyorsan eltömődik. Kísérletem során tehát arra kerestem a választ, hogy hogyan csökkenthetem a membrán eltömődését és növelhetem a membrán fluxusát, ezáltal növelve membrán élettartamát.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

Kísérleteim során krétaporos modelloldatot valamint gyógyszeripari, húsipari és olajipari szennyvizek tisztítását vizsgáltam membránszűréssel kombinált módszerekkel. Munkám során a szennyező anyagok eltávolítása volt a célom e szennyvizekből, úgy hogy közben a membránszűrés hatékonyságát is javítsam.

Munkám során a következő kombinált rendszereket vizsgáltam:

1. Mikroszemcsék szűrési segédanyagként történő használata mikroszűrés során.

A különböző méretű és mennyiségű mikroszemcsék eltömődést csökkentő hatásának vizsgálata krétaporos modelloldat szűrése során mikroszűrő berendezéssel.

2. Ózonos előkezelés alkalmazása a membránszűrés hatékonyságának javítására.

2.1. Gyógyszeripari szennyvíz tisztítása ózonos előkezelés és nanoszűrő membrán alkalmazásával. Az ózon hatásának vizsgálata a szűrés különböző paramétereire (fluxus, visszatartás és a membrán eltömődése).

2.2. Húsipari szennyvíz tisztítása ózonos előkezelés és ultraszűrő membrán kombinálásával. Az ózon hatásának vizsgálata a szűrés különböző paramétereire (fluxus, visszatartás és a membrán eltömődése).

3. Kombinált membránrendszert (ultraszűrés+fordított ozmózis) tartalmazó technológia alkalmazása.

Olajipari szennyvíz tisztítása ultraszűrés és fordított ozmózis összekapcsolásával. További előkezelések hatásának vizsgálata a membránszűrés hatékonyságának javítására.

4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Mikroszemcsék eltömődését csökkentő hatásának vizsgálatával kapcsolatos új tudományos eredmények:

1.1. **Bizonyítottam, hogy a mikroméretű bakelit alkalmazásával a mikroszűrés során hatékonyan lehet csökkenteni a szűrőlepleny ellenállást és javítani a fluxust. A fluxus javulásának és az eltömődés csökkenésének mértéke függ a bakelit szemcsék méretétől és mennyiségétől.**

A mikroszemcsék helyi turbulenciát okoznak a membrán felszínén, ezáltal csökkentve a kialakuló szűrőlepleny vastagságát, így a fluxus az idő előrehaladtával kisebb mértékben csökken.

Megvizsgáltam, hogy különböző méretű és mennyiségű mikroszemcse adagolása, hogyan befolyásolja a mikroszűrés paramétereit. A mikroszemcsék átmérőjének növelésével és a mennyiség növelésével arányosan nőtt a fluxus és csökkent a szűrőlepleny vastagsága. Azonban megállapítottam, hogy a túl nagy méretű és mennyiségű mikroszemcse már károsíthatja a membránt és ronthatja a szűrés hatékonyságát.

A legjobb eredményeket a 40 g 200-400 µm-es bakelittel kaptam, amellyel háromszor magasabb fluxus értékeket tapasztaltam, mint a bakelit nélküli krétaporos szuszpenzió szűrése során.

1.2. Megállapítottam, hogy a mikroszemcsék alkalmazása során a szennyvízben található zavarosságot okozó anyagok kiszűrése is javul.

A kísérleteim során kapott permeátumok zavarosságának értékei ezt jól alátámasztják. Bevezettem egy képletet a relatív zavarosság (TR-turbidity ratio) meghatározására, amely a mikroszemcsét nem tartalmazó oldat permeátumának zavarosságát hasonlítja a különböző méretű mikroszemcséket tartalmazó oldatok permeátumának zavarosság értékeihez. Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a mikroszemcsék alkalmazása mindegyik esetben javította a permeátum zavarosságát, de legnagyobb mértékben a 200-400 µm-es bakelit esetében.

2. Ózonos előkezelések hatása gyógyszeripari szennyvizek szűrhetőségére:

2.1. Kidolgoztam egy kombinált technológiát az ózonos előkezelés és a nanoszűrés összekapcsolásával, amellyel sikerült a szennyvíz KOI értékét az élővízbe engedhetőség határértéke alá csökkenteni gyógyszeripari szennyvizek esetében.

Kísérleteim első lépéseként különböző membránok tesztelését végeztem. Összehasonlítottam különböző ultraszűrő és nanoszűrő membránok teljesítményét gyógyszeripari szennyvíz tisztítása során. Kísérleteimmel bizonyítottam, hogy az AFC 30 nanoszűrő membrán képes a leghatékonyabban az ózonos előkezeléssel kombinálva a gyógyszeripari szennyvíz KOI értékét csökkenteni. Az ózonos előkezelés az AFC 30 membrán eltömődését csökkentette a legnagyobb mértékben, 49%-kal és

a fluxusát is 60%-kal javította az ózonkezelés nélkül végzett szűréshez képest.

- 2.2. **Meghatároztam, hogy a különböző ózonos előkezelések hogyan hatnak a membránszűrés paramétereire: nanoszűrés fluxusára, a membrán eltömődésére és a szerves anyag visszatartásra. Bizonyítottam, hogy a kisebb mennyiségű elnyelt ózon esetében kevésbé tömődött el a membrán, nagyobb mértékű fluxus javulás és szerves anyag visszatartás volt tapasztalható a gyógyszeripari szennyvizek nanoszűrése során.**

Kisebb ózon dózisok mellett jobban érvényesül az ózon mikroflokkuláló hatása. A kialakuló mikroflokkulumok kevésbé tudják eltömni a membrán pórusait, ezért javul a fluxus is. Magasabb ózon dózison már megjelenik a mikroflokkulumok felbomlása. Így könnyebben eltömődik a membrán, ezáltal csökkentve a fluxust. A legnagyobb mértékű kb. kétszeres fluxus növekedést a legalacsonyabb, 4,85 mg/l ózon dózis esetén kaptam.

A legmagasabb szerves anyag visszatartást (98,4%) a legkisebb ózon dózissal (4,86 mg/l) kezelt szennyvíz esetében kaptam. Ez is azt bizonyítja, hogy itt érvényesült leginkább az ózon mikroflokkuláló hatása. A kialakult mikroflokkulumok egy másodlagos szűrőként működve a membrán felszínén, jobban visszatartották a szerves és a kolloid anyagokat.

3. Ózonos előkezelések hatása húsipari szennyvizek szűrhetőségére

3.1. **Az ózonos előkezelés és az ultraszűrés összekapcsolásával kidolgoztam egy kombinált technológiát húsipari szennyvizekre, amellyel sikerült a szennyvíz KOI értékét az élővízbe engedhetőség határértéke alá csökkenteni.**

Megállapítottam, hogy, hogy önmagában sem az 5 kDa-os membrán sem az ózonkezelés nem képes a határérték alá csökkenteni a szennyvíz KOI értékét. Ezt csak a minimum 10 perces ózonos előkezelést követő 5 kDa-os ultraszűrő membránnal lehet elérni.

3.2. **Meghatároztam, hogy önmagában a különböző ózonos előkezelések hogyan csökkentik a húsipari szennyvíz KOI értékét. Bizonyítottam, hogy az ózonkezelés műveleti paramétereit közül az ózon gáz térfogatárama van a legnagyobb hatással a szennyvíz KOI értékének csökkentésére.**

Azt tapasztaltam, hogy önmagában az ózonozás nem tudta határérték alá csökkenteni a KOI-t, de az eredeti szennyvíz KOI értékét magasabb térfogatáramon kb. a felére, míg alacsonyabb térfogatáramon kb. harmadára csökkentette. Továbbá megállapítottam, hogy az alacsonyabb térfogatáram nagyobb KOI csökkenést okoz közel ugyanakkora ózon dózis esetén is. A kisebb térfogatáramoknál mérhető nagyobb hatékonyság azzal magyarázható, hogy nagyobb az ózon tartózkodási ideje a reaktorban, több ideje van a szennyező anyagokkal érintkezni, reagálni, míg a nagyobb gázáramok esetén az ózon gyorsan kibuborékol a reaktorból.

- 3.3. Meghatároztam, hogy a különböző ózonos előkezelések hogyan hatnak az ultraszűrő membrán eltömődésére és a szerves anyag visszatartásra. Bizonyítottam, hogy a húsipari szennyvíz ózonkezelést követő ultraszűrése során a membrán visszatartását és a membrán eltömődését a szennyvízbe buborékoltatott ózon gáz térfogatárama szignifikánsan befolyásolja.**

A kísérletek során meghatároztam az ózonkezelés műveleti paramétereinek (térfogatáram, kezelési idő) hatásait az ultraszűrő membrán mért jellemző értékeire (fluxus, eltömődés, visszatartás). Az ózon térfogatáramának 3-1 l/min-re való csökkentése 75 %-os csökkenést idézett elő az eltömődési ellenállás értékeknél, míg a visszatartási értékeknél 73%-os javulást eredményezett. Tehát alacsonyabb gázáramlási sebességnél jobban érvényesült az ózon mikroflukkuláló hatása. Az így kialakult nagyobb méretű flokkulálódott részecskék nem tudtak bejutni a membrán pórusaiba, ezáltal eredményezve a csökkenést az eltömődési ellenállás értékeknél, és a növekedést a fluxus értékeknél. A mikroflokkuláló hatásra lazább gélréteg alakult ki, amely egy másodlagos szűrőréteggént funkcionálva a visszatartási értékek javulását eredményezte.

- 4. Komplex membránműveletek alkalmazása olajipari szennyvizek tisztítására**

- 4.1. Gazdaságos technológiát dolgoztam ki az olajipari szennyvíz környezetbarát megtisztítására, és bizonyítottam, hogy gyakorlati alkalmazása gazdasági és környezetvédelmi szempontból is előnyösebb a szennyvíz visszasajtolásához képest.**

Kidolgoztam egy olyan kombinált technológiát (MDU- Mobil Design Unit), amely lehetővé teszi, az olajipari szennyvíz hatékony tisztítását úgy, hogy azt öntözésre lehessen felhasználni. A folyamat első felében a szennyvíz előkezelése történik (olajseparátor, kigázosító, elektrokoagulálás, zsákszűrő), aminek eredményeképpen a szennyvíz rávezethetővé válik a második lépésként alkalmazott kombinált membránrendszerre (UF + RO). Végül az utókezelés során alkalmazott dolomit teszi alkalmassá a szennyvizet az öntözésre. A javasolt kombinált technológia gazdasági értékelése céljából meghatároztam egy 318 m³/nap szennyvizet megtisztító üzem beruházási és üzemeltetési költségeit, melyet összevettem az olajipari szennyvíz visszasajtolásának költségével. Megállapítottam, hogy az általam javasolt kombinált technológiával a szennyvíz tisztításának költsége kisebb, mint a visszasajtolásának a költsége és a tisztított szennyvíz mezőgazdasági öntözésre is alkalmas, ami nagyon hasznos lehet a csapadékban szegény területeken.

A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

- **The hydrodynamic effect of microparticles for the membrane resistance**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Cecilia Hodúr
Desalination and Water Treatment, 14 (2010), 227-232 IF: 0,752
- **Water treatment technology for produced water**
Angéla Szép, Robert Kohlheb
Water Science and Technology, 62 (2010), 2372-2380 IF: 1,056
- **Advanced treatment of pharmaceutical wastewater by nanofiltration and ozonation**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Gábor Szabó, Cecilia Hodúr
Acta Technica Corviniensis, Fasc. 1. (2012), 25-27. (ISSN 2067-3809).
- **Mikroszemcsék hatása a membrán eltömődésének csökkentésére**
Szép Angéla, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor, László Zsuzsanna
Élelmiszer Tudomány Technológia, LXIV. (2010), 19-23 (ISSN 2061-3954).
- **Húsipari szennyvíz tisztítása hibrid módszerrel**
Szép Angéla, Kertész Szabolcs, László Zsuzsanna
Membrántechnika és Ipari Biotechnológia, 2 (2011), 2-10 (ISSN 2061-6392)

ELŐADÁSOK, POSZTEREK, KONFERENCIA RÉSZVÉTELEK

- **Application of combined ozonation and filtration on the meat industry wastewater**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Gábor Szabó and Cecilia Hodúr
IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology & Water Reuse
Istanbul, Turkey, 2010

- **Effect of preozonation on ultrafiltration of meat industrial waste water**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Gábor Szabó, Cecilia Hodúr, Zsuzsanna László
 IOA IUVA World Congress & Exhibition
 Paris, France, 2011, (CD ISBN 978-2-9528298-8-5)
- **The effect of microparticles for the membrane resistance**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Zsuzsanna László, Cecilia Hodúr
 XIth International Symposium of Young People and Multidisciplinary research (ISIRR)
 Hunedoara, Romania, 2009
- **Ózonos előkezelés hatása a húsipari szennyvíz ultraszűrésére**
 Szép Angéla, Kertész Szabolcs, László Zsuzsanna, Hodúr Cecilia, Szabó Gábor
 Műszaki Kémiai Napok 2011
 Veszprém, Magyarország, 2011 (ISBN 978-615-5044-07-6)

EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

- **Effects of pectinase and cellulase enzymes on the blackcurrant juice by reverse osmosis**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Sándor Beszédes, Dr. Zsuzsanna László, Dr. Cecilia Hodúr
Journal on processing and energy in agriculture, Vol. 13 (2009), 271-273 (ISSN 1450-5029).
- **Maximum recovery of different types of berry byproducts**
 Dr. Cecilia Hodúr, Sándor Beszédes, Szabolcs Kertész, Angéla Szép, Dr. Zsuzsanna László, Dr. Gábor Szabó
Journal on processing and energy in agriculture, Vol. 13 (2009), 312-314 (ISSN 1450-5029)
- **Treatment of waste thermal waters by ozonation and nanofiltration**
 Kiss Zsolt László, Szép Angéla, Kertész Szabolcs, Hodúr Cecilia, László Zsuzsanna
Water Science and Technology, Vol. 67 (2013), 1272-1279
 IF: 1,122

- **Fekete bodza-lé nanoszűrésének vizsgálata**
Szép Angéla, Kocsis Bence, Szabó Péter
Élelmezési Ipar, LXII, (2008), 225-228
- **Concentrating of enzyme pretreated blackcurrant juice by reverse osmosis**
Angéla Szép, Szabolcs Kertész, Sándor Beszédes, Zsuzsanna László, Cecilia Hodúr
 Proceedings of the Xth International Symposium of Young People and Multidisciplinary research, Timisoara, (2008), 148-153 (ISSN 1843-6609)
- **Effect of preozonation on nanofiltration of model thermal water**
Angéla Szép, Zsuzsanna László, Zsuzsanna Kiss, Cecilia Hodúr
 Proceedings of the Synergy, Gödöllő, 2011 (CD ISBN 978-963-269-250-0)
- **Gyümölcslevek és extraktumok nanoszűrésének vizsgálata**
Szép Angéla, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor
 Proceedings of the XXXII. Óvári Tudományos Nap, Mosonmagyaróvár, 2008 (CD ISBN 978-963-9883-05-5)
- **Estimate the cost of water treatment technologies**
Angéla Szép, Zsuzsanna H. Horváth, Antal Véha, Cecilia Hodúr
 Proceedings of the AVACongress, Debrecen, 2009, (ISBN:978-963-502-897-9)