

## PURIFICATION OF INDUSTRIAL WASTEWATER WITH THE COMBINATION OF OZONATION AND MEMBRANE SEPARATION

Zakar Mihály<sup>1</sup>, Veréb Gábor<sup>1</sup>, Hodúr Cecília<sup>1</sup>, Keszthelyi-Szabó Gábor<sup>1</sup>, Lakatos Erika<sup>2</sup>, László Zsuzsanna<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Szeged, H-6724 Szeged, Moszkvai krt. 9.

<sup>2</sup> Institute of Food Sciences, Széchenyi István University, H-9200 Mosonmagyaróvár, Lucsony Srt. 15-17.

e-mail:zsizsu@mk.u-szeged.hu

### Abstract

The development of effective and economic purification methods for the treatment of hydrocarbons contaminated waters is an intensively investigated research area. Especially complicated the purification of stable oil in water emulsions ( $d_{\text{oil droplets}} < 2 \mu\text{m}$ ). Advanced oxidation processes, membrane separation and their combination are also promising methods. In the present study pre-ozonation combined with membrane microfiltration (PES,  $d_{\text{pore}} = 0,2 \mu\text{m}$ ) was applied for the purification of stable oil in water emulsions ( $c_{\text{oil}} = 100 \text{ ppm}$ ;  $d_{\text{oil droplets}} < 2 \mu\text{m}$ ). The effects of applied pressure, stirring speed, time of ozonation and water matrix were also investigated. Fluxes were measured during the experiments, the removal efficiency was determined turbidity and TOC measurements.

**Keywords:** oil contaminated water, ozonation, membrane separation

### Összefoglalás

Napjaink egyik igen fontos kutatási területe a szénhidrogénnel szennyezett vizek hatékony és gazdaságos kezelésére alkalmas víztisztító módszerek fejlesztése. Különösen nehézkes a kis cseppmértű, stabil olaj/víz emulziók kezelése. Ígéretes módszerek többek között a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, a membrán szeparáció és ezen módszerek kombinációi is. Jelen tanulmányban ózonos előkezelést követő mikroszűrést (PES,  $d = 0,2 \mu\text{m}$ ) alkalmaztunk stabilolaj/vízemulzió ( $c_{\text{olaj}} = 100 \text{ ppm}$ ;  $d < 2 \mu\text{m}$ ) tisztítására. Vizsgáltuk a szűrőssorán alkalmazott nyomás és kevertetés sebesség, az ózonos előkezelési idő valamint a vízmátrix hatását. Mértük az elérhető fluxusokat valamint jellemeztük az eltávolítási hatékonyságok zavarosság és TOC mérésekkel.

**Kulcsszavak:** olajszennyezett vizek, ózonkezelés, membránszűrés

### Bevezetés

Napjainkbansajnos még mindig igen komoly kihívását jelentenek az olajszármazékokat tartalmazó ipari szennyvizek hatékony és gazdaságos kezelése [1]. Különösen nagy kihívást jelentenek a vízzel stabil emulziót képző olajszennyezések eltávolítása [2]. A szerves vízszennyezők eltávolítására számos területen folynak kutatások, ezek egyik ígéretes területe a membránszűrés alkalmazása [3]. A membrán eltömődése (amely jelentősen megnöveli a szűrés energiaigényét, költségeit, illetve csökkenti a membrán élettartamát) azonban jelentős limitáló tényező, így a kutatások napjainkban főként a membráneltömődés mértékének csökkentésére fókuszálnak. A membránszeparáció és a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások kombinálása új lehetőségeket nyit meg, mivel a szennyező anyagok részleges oxidációja révén egyes esetekben kedvezően befolyásolható a szennyező anyagok felületi töltése, hidrofil/hidrofób jellege illetve a membrán felületén kialakuló koncentráció-polarizációs határreteg vastagsága és/vagy szerkezeti kompaktsága [4-6]. Jelen munkában ózonos előkezelést alkalmaztam olaj/víz emulziók mikroszűrése során.

### Alkalmazott anyagok és módszerek

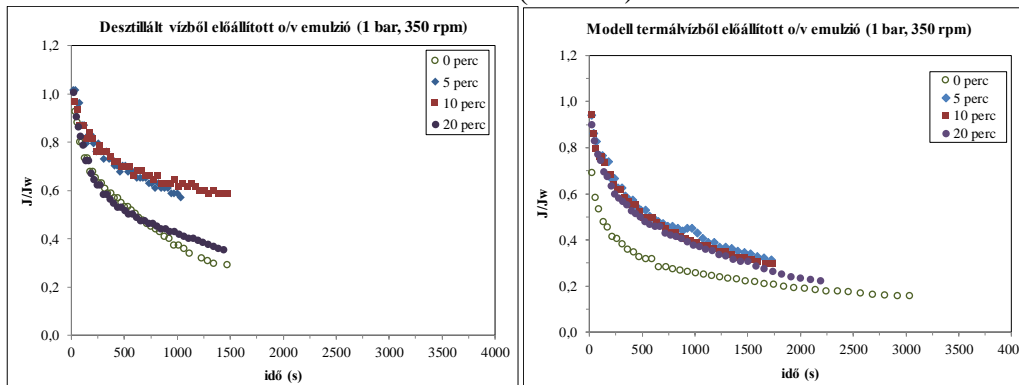
A kezelendő modellszennyvíz 100 ppm olajtartalommal (ásványi kőolaj, Algyő) rendelkező olaj/víz emulzió ( $d_{\text{olajcsepp}} < 2\mu\text{m}$ ) volt, melynek előállításához desztillált vizet, illetve egyes esetekben modell termálvizet használtunk. A modell termálvíz előállításához  $\text{NaHCO}_3$ -ot (2,259 g/L),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ot (53,449 mg/L),  $\text{CaCl}_2$ -ot (19,11 mg/L),  $\text{KCl}$ -ot (20,88 mg/L),  $\text{NaCl}$ -ot (93,5 mg/L),  $\text{FeCl}_3$ -ot (4,49 mg/L) valamint  $\text{MgSO}_4$ -ot (35,31 mg/L) használtunk fel.

Az ózon előállítását egy *BMT 802X* típusú német gyártmányú ózongenerátorral végeztük tiszta oxigénből (*Messer*; 3.5 tisztaság). A szűréshez 7,6 cm átmérőjű membránnal szerelhető szakaszos szűrést biztosító kevertetett cellás *Millipore* membránszűrőt használtunk, melybe 0,2  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű *VSEP* gyártmányú poliéterszulfon (PES) anyagú membránt helyeztünk. A permeátumok teljes szerves széntartalmát (TOC) egy *Analytik Jena N/C 3100* típusú készülékkel határoztuk meg, míg a minták zavarosságát egy *Hach 2100N* típusú zavarosságmérővel mértük.

### Eredmények és értékelésük

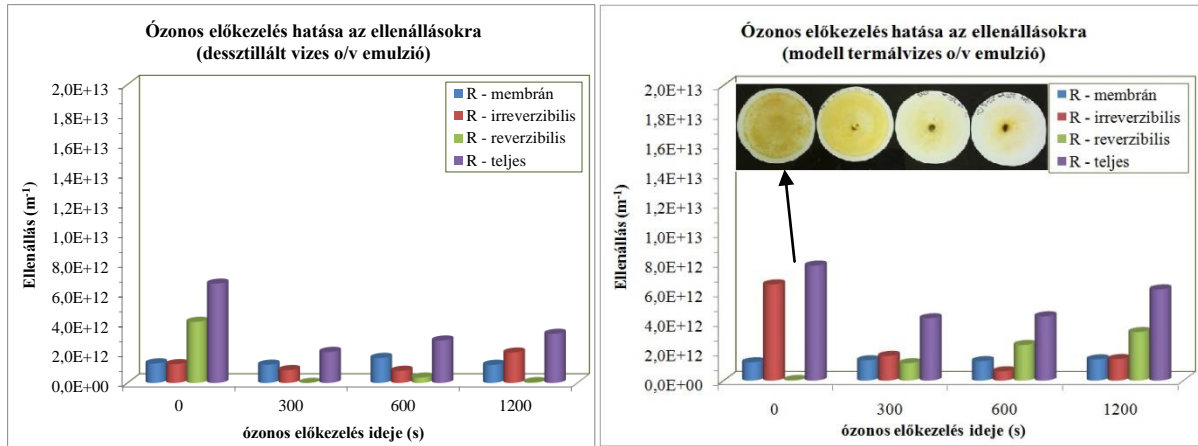
Jelen munka első lépéseként különböző nyomásértékek (1, 2, 3 bar) és kevertetési sebességek (50, 200, 350 rpm) alkalmazása mellett szűrtük az emulziót és megállapítottuk, hogy 1 bar transzmembrán nyomás és 350 rpm kevertetési sebesség alkalmazásakor kaptuk a legnagyobb relatív fluxusértékeket. Megállapítható, hogy olajemulziók PES membránnal történő mikroszűrése során kiemelt fontossága van az intenzív kevertetésnek (az olajcseppek megtapadásának megakadályozása érdekében), és nem célszerű a nagy nyomás alkalmazása, mivel a nyomás emelésével nem csak az ellenállás mértéke nőtt meg, de a fluxusok abszolút értéke is csökkent.

Az ózonos előkezelés idejének a relatív fluxusokra gyakorolt hatását vizsgálva megállapítható, hogy mind desztillált vízben, mind modelltermálvízben előállított olajemulziók esetén egy rövid idejű (5 perces) ózonkezelés ( $35\pm 5$  mg/L elnyelt ózon) megnöveli a szűrés során mérhető fluxust ugyanakkor az előkezelés idejének növelésével nem érhető el további kedvező hatás a fluxusértékek vonatkozásában (**1. ábra**).



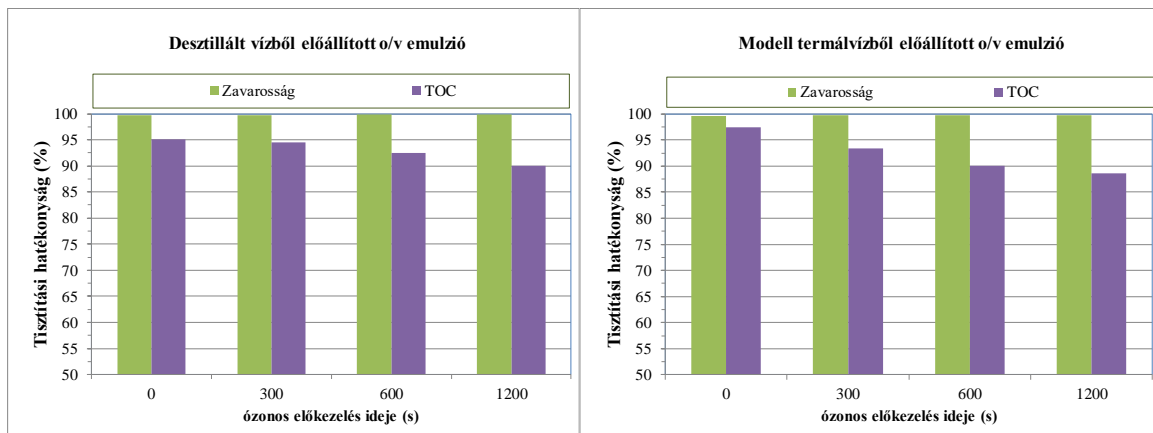
**1. ábra** Az ózonos előkezelés hatása a relatív fluxusra az emulziók mikroszűrése során

A desztillált víz felhasználásával előállított stabil olajemulzió szűrése során mért igen csekély irreverzibilis ellenállás tovább csökkent az 5 perces ózonos előkezelés hatására, de még jelentősebb volt a reverzibilis ellenállás csökkenése (**2. ábra**). Modelltermálvíz esetén az ózonnal nem előkezelt emulzió szűrése során (szemben a desztillált víz felhasználásával készített olajemulzióval) igen jelentős irreverzibilis ellenállást mértünk mely nagymértékben csökkenthető volt a rövid idejű ózonos előkezeléssel a membránfelületre erősen feltapadó olajréteg csökkentése által (**2. ábra**). Ugyanakkor az ellenállás értékek alapján megállapítható az is, hogy az ózonos előkezelés idejének növelése már növeli a teljes ellenállás mértékét (**2. ábra**).



2. ábra Az ózonos előkezelés hatása az ellenállásokra

Megállapítható, hogy az ózonos előkezelés a zavarosságértékek vonatkozásában befolyásolja számottevően a mikroszűréssel kivitelezhető kiváló tisztítási hatékonyságot (>98%) az olajcseppek visszatarthatóságának köszönhetően, ugyanakkor a TOC értékek vonatkozásában az ózonos előkezelés idejének növelésével számottevően csökken a tisztítási hatékonyság, ami az oxidáció hatására képződő vízoldható komponenseknek tulajdonítható, melyek átjuthatnak a mikroszűrő membránon (3. ábra). Megjegyzendő azonban, hogy a relatív fluxusértékek illetve az ellenállások vonatkozásában egyaránt kedvező, rövid idejű (5 perces) előkezelés esetén a tisztítási hatékonyságban bekövetkezett csökkenés még igen csekély mértékű.



3. ábra Az ózonos előkezelés hatása a tisztítási hatékonyságra

### Konklúziók

Összességében megállapítható hogy megfelelő nyomásviszonyok és megfelelő intenzitású kevertetés esetén rövid idejű ózonos előkezeléssel elérhető a membránok eltömődésének csökkentése úgy, hogy az előkezelés okozta tisztítási hatékonyságban bekövetkezett csökkenés ne legyen számottevő. Fontos továbbá, hogy a víz iontartalmának jelentős megnövelésével megnő az emulzió okozta irreverzibilis ellenállás, ami azonban szintén jelentősen lecsökkenthető egy rövid ózonos előkezeléssel ( $35 \pm 5$  mg/L elnyelt ózon).

### **Köszönetnyilvánítás**

A munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj és a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFI témaszám: K112096)támogatásával készült is.

### **Referencia**

- [1] Freeman, H.M. Industrial Pollution Prevention Handbook, McGraw-HillInc.: USA(1995)
- [2] Chakrabarty B., Ghoshal A.K., Purkait M.K.Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane, Journal of Membrane Science (325)(2008) 427-437.
- [3] Chang I.-S., Chung C.-M., Han S.-H. Treatment of oily wastewater by ultrafiltration and ozone, Desalination (133)(2001) 225-232.
- [4] Kiss Zs.L., Kocsis L., Keszthelyi-Szabó G., Hodúr C., László Zs. Treatment of oily wastewater by combining ozonation and microfiltration, Desalination and Water Treatment (55/13)(2014) 3662-3669.
- [5] Nguyen S.T., Roddick F.A. Pre-treatments for removing colour from secondary effluent: Effectiveness and influence on membrane fouling in subsequent microfiltration, Separation and PurificationTechnology (103)(2013) 313–320.
- [6] Van Geluwe, S., Braeken, L., Van der Bruggen, B. Ozone Oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: a review, Water Research (45)(2011) 3551-3570.