

TREATMENT OF OIL CONTAMINATED WATERS BY (PHOTO-)FENTON REACTION AND THEIR EFFECTS ON MEMBRANE FILTRATION

Veréb Gábor, Bozóki Renáta, Kovács Ildikó, Kertész Szabolcs,
Hodúr Cecília, László Zsuzsanna

Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Szeged, H-6724
Szeged, Moszkvaikrt. 9.
e-mail:verebg@mk.u-szeged.hu

Abstract

In the present study crude oil contaminated (100 ppm oil content; $d_{oil\ drops} < 1.5\ \mu m$) water was purified by Fenton reaction, UV/H₂O₂ combined treatment and by photo-Fenton reaction. Among the investigated advanced oxidation processes, photo-Fenton treatment showed emergent purification efficiency, which resulted 53% decline of chemical oxygen demand after 120 min of treatment. It can also be concluded that after the treatment with photo-Fenton reaction, adjusting the pH to 7, iron-hydroxide was precipitated, which adhered the residual oily contaminants, which increased the flux during the microfiltration of the pre-treated water.

Keywords: oil contaminated water, Fenton, photo-Fenton, UV/H₂O₂, membrane filtration

Összefoglalás

Jelen munkában kőolajjal szennyezett vizet (100 ppm olajtartalom; $d_{olajcsepp} < 1,5\ \mu m$) tisztítottunk Fenton reakcióval, UV/H₂O₂ kombinált kezeléssel és foto-Fenton reakcióval. A vizsgált nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül kiemelkedő hatékonyságú volt a foto-Fenton kezelés, mellyel 120 perc kezelési idő alatt 53%-kal sikerült csökkenteni a víz kémiai oxigénigényét. Megállapítható továbbá, hogy a foto-Fenton kezelés után a pH megemelésével (pH~7) kicsapódó vas-hidroxid megkötötte a maradék olajszennyezést, és ezáltal jelentősen megnőtt az előkezelt víz mikroszűrése során elérhető fluxus.

Kulcsszavak: olajszennyezett vizek, Fenton, foto-Fenton, UV/H₂O₂, membránszűrés

Bevezetés

Az ipari szennyvíztisztításon belül kiemelt fontosságú a (megfelelő tisztítás nélkül komoly környezeti károkat okozó) olajjal szennyezett vizek tisztítása. A legnagyobb kihívást a nanométeres tartományba eső olajcseppek eltávolítása jelenti.

Lehetséges kezelési módszerek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások. Alver és munkatársainak [1] 2015-ös publikációja alapján (melyben olíva olaj előállítása során keletkező szennyvizet tisztítottak) az olajszennyezett vizek kezelésére alkalmas lehet az egyszerűen kivitelezhető Fenton-reakció. Tony és munkatársai olajfinomítóból származó szennyvizet 75% fölötti tisztítási hatékonysággal kezeltek foto-Fenton eljárással [2]. Egy másik tanulmányban foto-Fenton eljárás és flotáció kombinálásával 99%-os tisztítási hatékonyságot értek el [3].

A membránszeparáció szintén hatékony módszere az olajjal szennyezett vizek tisztításának [4], azonban a szűrés során az olajcseppek okozta membráneltömődés és az ebből adódó fluxuscsökkenés jelentős limitáló tényező. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások és a membránszeparáció kombinálásával további előnyök is elérhetőek lehetnek, mint például a fluxuscsökkenés mértékének visszaszorítása, a membrán amortizációjának lassítása és/vagy hatékonyabb tisztítás [5]. Jelen tanulmányban Fenton, UV/H₂O₂ és foto-Fenton kezeléseket alkalmaztunk kis cseppméretű ($d_{olajcsepp} < 1,5\ \mu m$) olaj/víz emulziók tisztítására és vizsgáltuk a kezelések mikroszűrésre gyakorolt hatását is.

Alkalmazott anyagok és módszerek

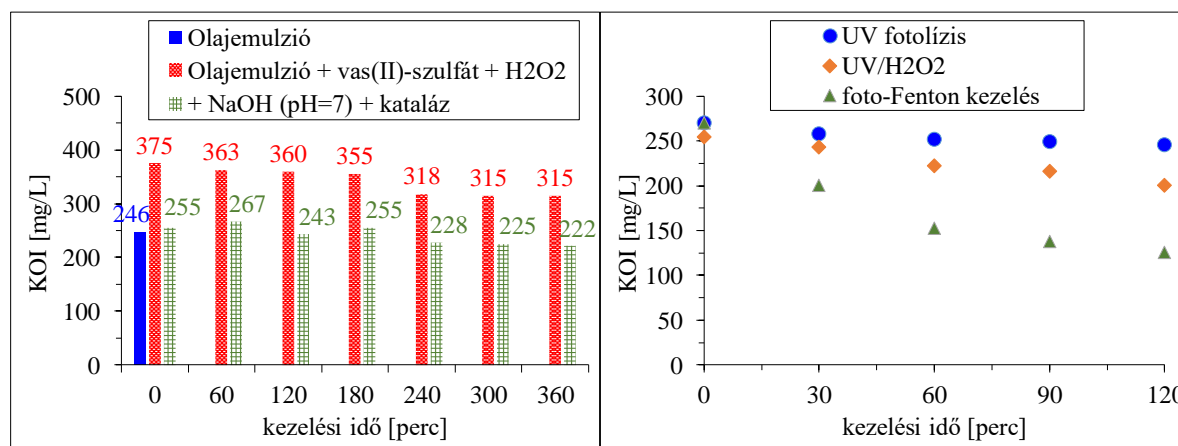
Kísérleteinkhez 100 ppm olajtartalommal (ásványi kőolaj, Algyő) rendelkező olaj/víz emulziót ($d_{\text{olajcsepp}} < 1,5 \mu\text{m}$)használtunk, melynek pH értékét (H_2SO_4 oldattal) 4-re állítottuk, majd 98 ppm $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -ot (*Spectrum 3D*; $c=0,353 \text{ M Fe}^{2+}$) és 300 ppm H_2O_2 -ot (*Sigma-Aldrich*)adtunkhoz (n Fe^{2+} : n $\text{H}_2\text{O}_2= 1:25$). Az emulzióból megfelelő időközönként vett minták pH értékét(1 m/m%-os NaOH oldattal) 7-re állítottuk és a maradék hidrogén-peroxidokataláz enzim(*Sigma-Aldrich*) hozzáadásával bontottuk el. A foto-Fenton eljárás során 254 nm-en sugárzó UV fénycsővel (*Lighttech*; 10W) világítottuk meg az emulziót.

A szűréshez 7,6 cm átmérőjű membránnal szerelhető szakaszos szűrést biztosító kevertetett cellás *Millipore* membránszűrőt használtunk, melybe 0,2 μm pórusátmérőjű *VSEP* gyártmányú poliéterszulfon (PES) anyagú membránt helyeztünk és a szűrések során ötszörös sűrítési arányt (VRR=5) alkalmaztunk.

A permeátumok kémiai oxigénigényének jellemzéséhez kálium-dikromáttal történő oxidáción alapuló tesztsöveket (Hanna Instruments), egy *Lovibond ET 108* roncsoló egységet (2 óra roncsolás 150°C-on), valamint egy *Lovibond COD Variospektrofotométert* használtunk.

Eredmények és értékelésük

A 100 ppm-es olaj emulziót Fenton reakcióval kezelve a kezdeti 255 mg/L-es kémiai oxigénigény, 6 óra kezelési idő után 222 mg/L értékre csökkent, ami mindösszesen 13%-os tisztítási hatékonyságot jelent (**1/a ábra**). A még H_2O_2 -ot is tartalmazó és a kataláz enzimmel kezelt (H_2O_2 -ot már nem tartalmazó) minták KOI értékeinek különbsége alapján egyértelmű az is, hogy a hidrogén-peroxidnak is csak csekély része bomlott el (**1/a ábra**).

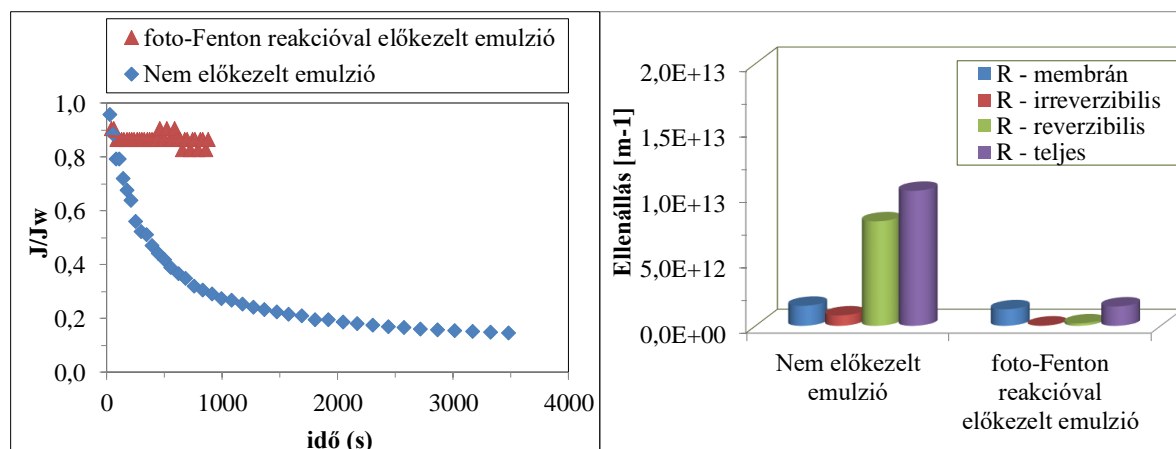


1/a ábra: Kezelés Fenton-reakcióval; **1/b ábra:** Kezelés UV fotolízissel, UV/H₂O₂ kezeléssel és foto-Fenton reakcióval

A tisztítás intenzifikálására UV/H₂O₂ illetve foto-Fenton eljárás alkalmazásával folytattuk kísérleteinket (**2/b ábra**). A 120 perces kísérletek során az alkalmazott 254 nm-en sugárzó UV fényforrás önmagában (fotolízis) is eredményezett egy csekély mértékű (9%-os) kémiai oxigénigény csökkenést. Ugyanakkor a 300 ppm hidrogén-peroxidot is tartalmazó emulzió UV besugárzásával végzett kísérlet (UV/H₂O₂) során a 120 perces kezelés hatékonysága 21%-ra emelkedett, míg a vas(II)-szulfátot is tartalmazó emulzió ugyancsak 120 perces foto-Fenton kezelése során már 53%-os tisztítási hatékonyságot mértünk. Megjegyzendő továbbá, hogy a kísérletek elvégzése során a minták pH=7-re történő állításakor apró vöröses-barna színű csapadék (vas-hidroxid) képződött, amihez az olajcseppek is hozzákötődtek.

Vizsgáltuk a 100 ppm kőolajat tartalmazó modell szennyvízmikroszűréssel kivitelezett tisztíthatóságát is előkezeletlen és 120 percig foto-Fentonreakcióval előkezelt emulziók esetén

egyaránt. A kísérletek során mért fluxusgörbéket ábrázoltuk a **2/a ábrán**. A foto-Fenton reakcióval előkezelt olaj emulzió esetén jelentősen nagyobb a szűrés során mérhető fluxus. A szűréséhez szükséges idő az előkezelés hatására 58 percről 15 percre csökkent a VRR=5 sűrítési arány eléréséig.



2/a ábra: Előkezeletlen és foto-Fenton reakcióval előkezelt modell szennyvíz szűrése során mérhető relatív fluxusok; **2/b ábra:** A mikroszűrés során mért ellenállások

A membránszűrések során mérhető teljes ellenállás három fő részre osztható: a membrán saját ellenállására, egy (a lemosható olajrétegből illetve a koncentráció-polarizációs rétegből adódó) reverzibilis- és egy (a membrán felületére tartósan feltapadó-, illetve a pórusokat eltömítő olajból adódó) irreverzibilis ellenállásra. Az irreverzibilis ellenállás mindkét esetben kisebb volt a membrán saját ellenállásánál, illetve a foto-Fenton reakcióval előkezelt olaj emulzió esetén még kisebb volt, mint az előkezeletlen emulzió esetén. A reverzibilis ellenállás azonban a nem előkezelt emulzió esetén a teljes ellenállás jelentős része (77,4%-a), míg az előkezelt emulzió esetén ez az ellenállástípus is elhanyagolhatóan csekély mértékű. A teljes ellenállás mértéke 86%-al volt csökkenthető az előkezelés hatására az előoxidált és koagulált olajcseppeknek köszönhetően.

A mikroszűréssel elérhető tisztítási hatékonyság 97 ill. 98 % volt az általunk alkalmazott 0,2 μm pórusátmérőjű PES hidrophil membránnal az előkezeletlen és a foto-Fenton reakcióval előkezelt olajszennyezett vizek esetén.

Következtetések

A kőolajjal szennyezett víz ($c_{\text{olaj}}=100$ ppm) Fenton-reakcióval történő tisztítása (19,7 ppm Fe^{2+} és 300 ppm H_2O_2 ; $n_{\text{Fe}^{2+}}: n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1:25$) a 6 órás kezelési idő alatt mindösszesen 13%-os tisztítási hatékonyságot eredményezett. Ultraibolya fotolízissel (254 nm-es UV fényforrás alkalmazásával) már 120 perc alatt 9%-ot csökkent az emulzió kémiai oxigénigénye, míg UV/ H_2O_2 kombinált módszer alkalmazásával (300 ppm H_2O_2) 120 perc után 21%-os tisztítási hatékonyságot mértünk. A 19,7 ppm Fe^{2+} hozzáadásával kivitelezett foto-Fenton reakció alkalmazásakor ugyanennyi idő alatt már 53%-kal sikerült csökkenteni a modell szennyvíz kémiai oxigénigényét.

Mikroszűréssel (0,2 μm pórusátmérőjű PES membrán alkalmazásával) a vizsgált modell szennyvíz kémiai oxigénigénye 97%-kal csökkenthető, de a szűrés során a fluxus számottevően lecsökken. Ugyanakkor a foto-Fenton reakciókkal előkezelt emulzió esetén a pH érték 7-re történő állításakor képződő vas-hidroxid csapadékon az olajcseppek megkötődnek, ami jelentős mértékben megnöveli a szennyvíz mikroszűrése során elérhető fluxust, illetve számottevően csökkenti a membrán eltömődését, megnövelve annak élettartamát, miközben a tisztítási hatékonyság (98%) nem csökken.

Köszönetnyilvánítás

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

Referencia

- [1] A. Alver, E. Bas, A. Kilic, M. Karatas, *Process Safety and Environmental Protection* 98 (2015) 319–324.
- [2] M. A. Tony, P. J. Purcell, Y. Q. Zhao, A. M. Tayeb & M. F. El-Sherbiny, *Journal of Environmental Science and Health Part A* 44(2009) 179–187.
- [3] S. S. Silva, O. Chiavone-Filho, E. L. B. Neto, *Journal of Environmental Management* 147 (2014) 257-263.
- [4] H. Shokrkar, A. Salahi, N. Kasiri, T. Mohammadi, *Chem. Eng. Res. Des.*, 90 (2012) 846-853.
- [5] Z. L. Kiss, L. Kocsis, G. Keszthelyi-Szabó, C. Hodúr, Z. László, *Desal. Wat. Treat.*, 55 (2014) 3662-3669.