

Technológiai hulladékvizek kezelése fiziko-kémiai módszerekkel a körforgásos gazdaság jegyében



Ipari Szennyvíztisztítás Szakmai Nap
Budapest, 2017. 11. 30.

Mizsey Péter^{1,2}, Tóth András József¹, Haáz Enikő¹

¹ME Finomkémiai és Környezettechnológiai Intézeti Tanszék

²BME Környezeti és Folyamatmérnöki Kutatócsoport

ELŐADÁS TEMATIKA

Elméleti bevezető

KUTATÁSI TERÜLETEK, Esettanulmányok

I. Illékony szerves szennyező (VOC-KOI) és szerves halogén (AOX) tartalmú technológiai hulladékvizek kezelése

Direkt gőz befúvatásos desztilláció

II. Komplex oldószerkelegyek kezelése

Extraktív heteroazeotróp desztilláció (EHAD)

III. Mosószeres technológiai hulladékvizek kezelése

Vákuum bepárlás és membrán művelet

Összefoglalás

BEVEZETÉS

- hulladékvíz, használt oldószer - ipari melléktermék
- probléma: nagy mennyiség és nehéz kezelhetőség
- megoldás: **Hulladékvíz kezelési stratégia – elvi koncepciók**



Hulladékkezelés hierarchia-diagram

KÖRFORGÁSOS GAZDASÁG



I. Illékony szennyező és szerves halogén tartalmú technológiai hulladékvizek kezelése

Minta	Sűrűség [g/cm ³]	pH	Sz.a. [m/m%]	Sz. komp. [m/m%]	KOI [mg/l]	AOX [mg/l]	Keletkezés [t/év]	E-faktor
1	1,01	6,9	0,66	0,21 Aceton 0,44 DKM 0,42 MeOH	12400	7850	792	220
2	0,97	5,8	0,23	15,7 EtOH	298000	-	648	270
3	1,02	5,5	9,31	26,2 MeOH	238000	-	96	40
4	1,01	7,0	0,00	3,14 EtAc 0,76 EtOH	40000	-	26	26
5	0,97	7,0	0,70	0,42 DKM 7,92 EtOH 0,16 MeOH	51000	2360	1440	230



1

2

3

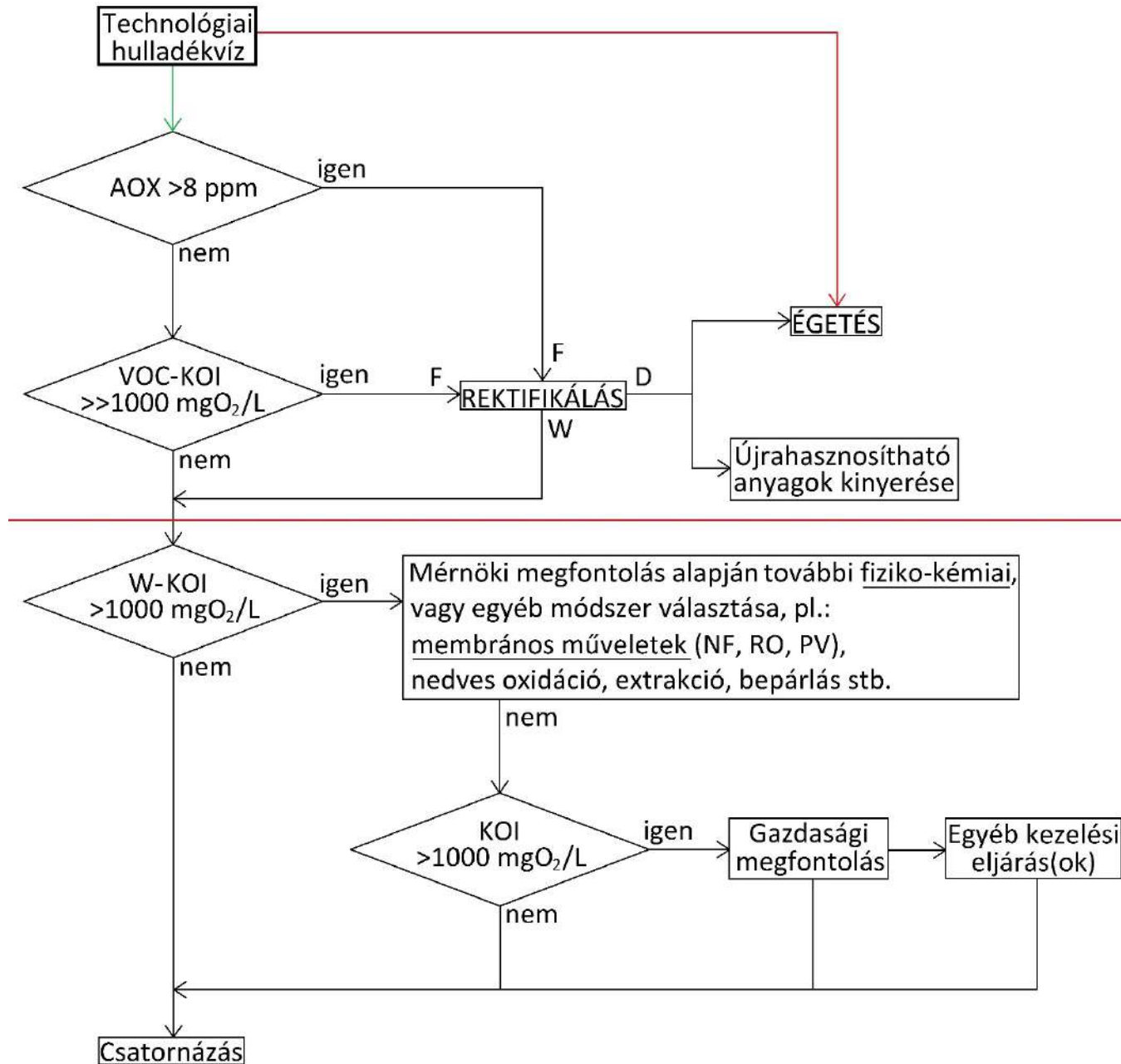
4

5

Problémák:

- szárazanyag-tartalom
- szennyező komponens
- kémiai oxigénigény (KOI)
- adszorbeálódó szerves halogéntartalom (AOX)

TECHNOLÓGIAI HULLADÉKVÍZ KEZELÉSI STRATÉGIA



Határértékek:
28/2004. (XII. 25.)
KvVM rendelet

ulladékvíz desztilláció

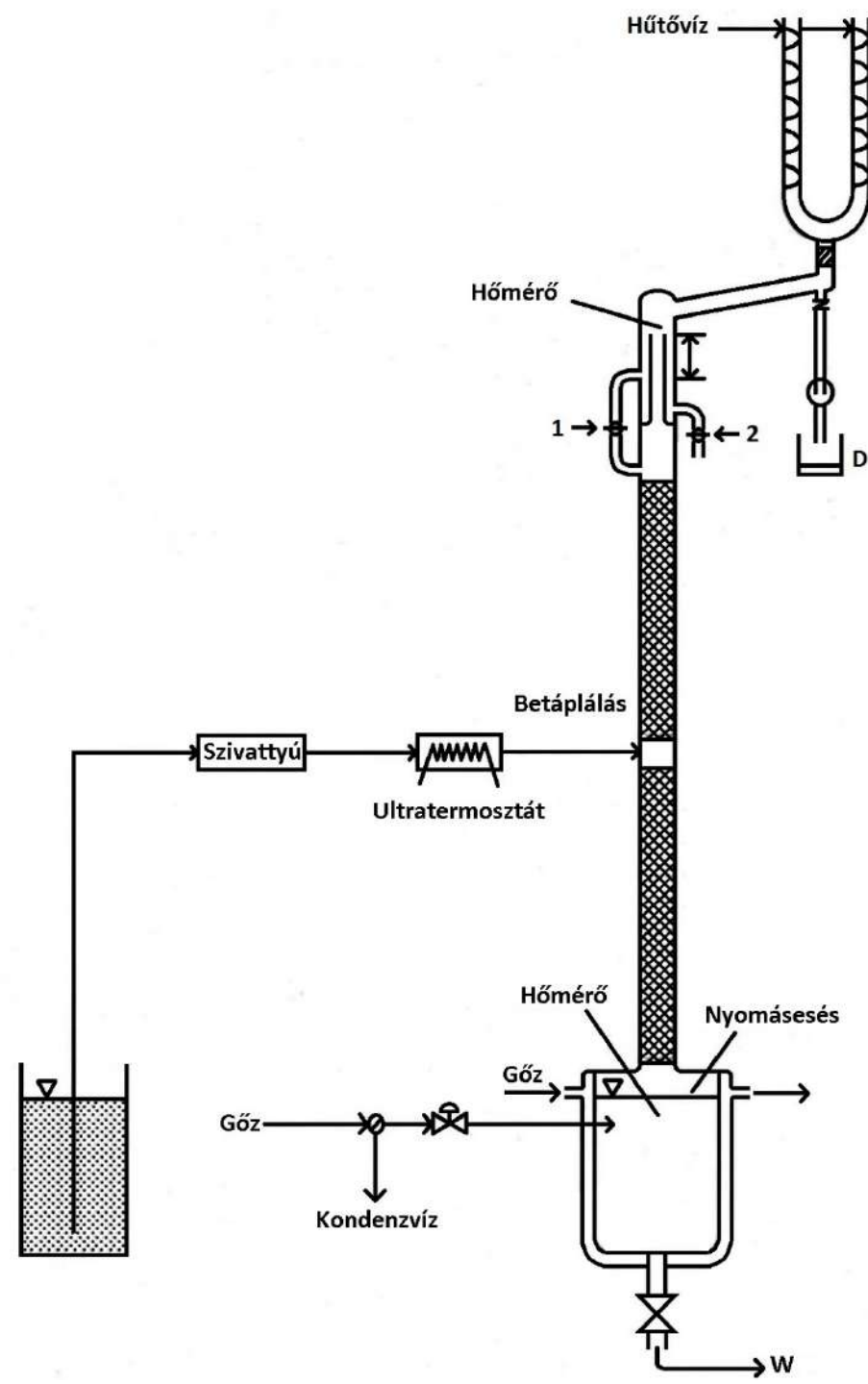
óriumi berendezés felépítése

Magasság	0,70 m (két részes)	
Oszlop töltött magassága	0,94 m	1,5 m + 1,5 m (két részes)
Oszlop átmérője	0,05 m	Raschig-gyűrű
Töltet típusa		Sulzer Mellapak 750Y
Szivattyú	4 mm	Prominent GALA1005
Elméleti tányérszám	Prominent GALA1005	
Betáplálás helye	9	7. tányér
Reflux szabályozó		Iludest RT 2
Fűtés	5. tányér	direkt fűtőgőz (2 bar)
		Iludest RT-2
		elektromos fűtőlap (1 kW)



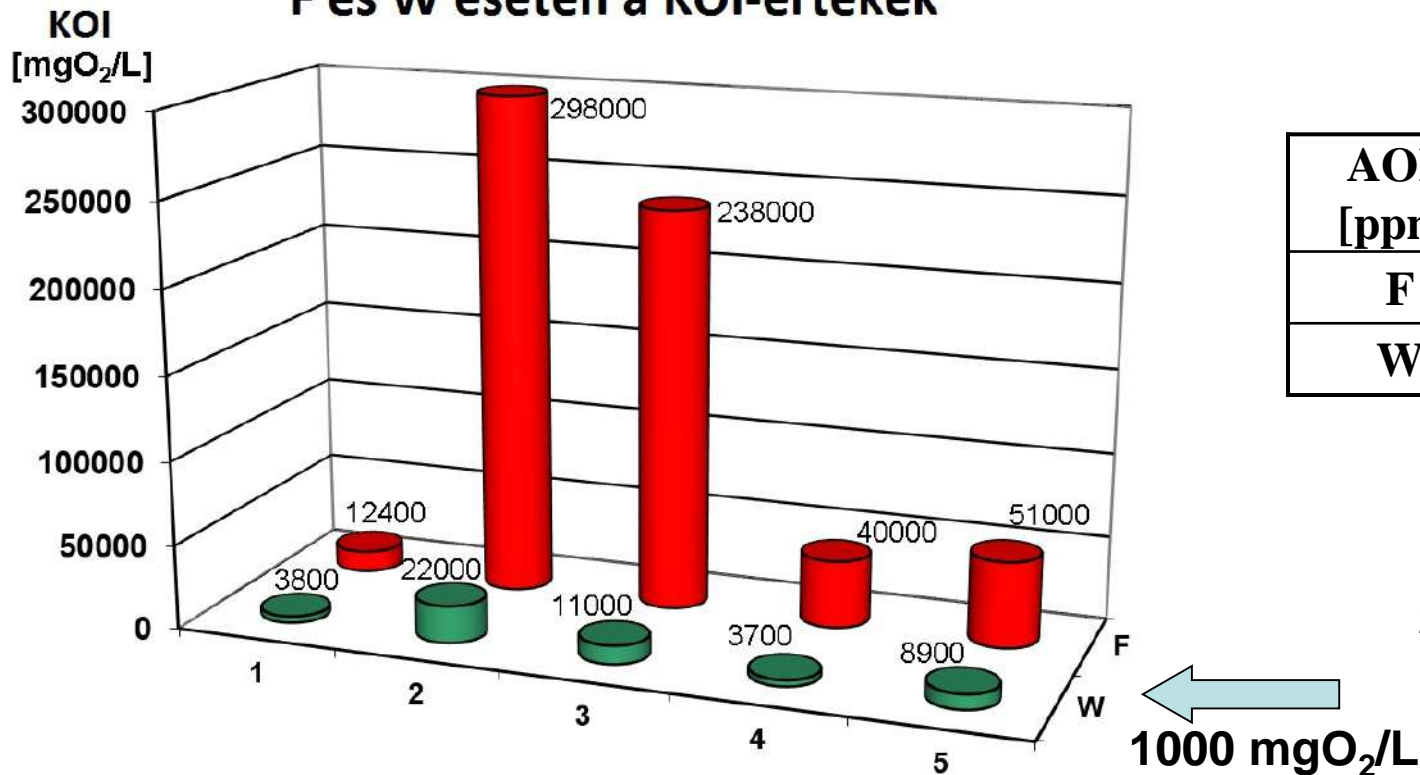
Raschig-gyűrű

Sulzer Mellapak 750Y



Laboratóriumi desztillációs eredmények

F és W esetén a KOI-értékek



AOX [ppm]	1	5
F	7850	2360
W	2	8,5E-03

8 ppm

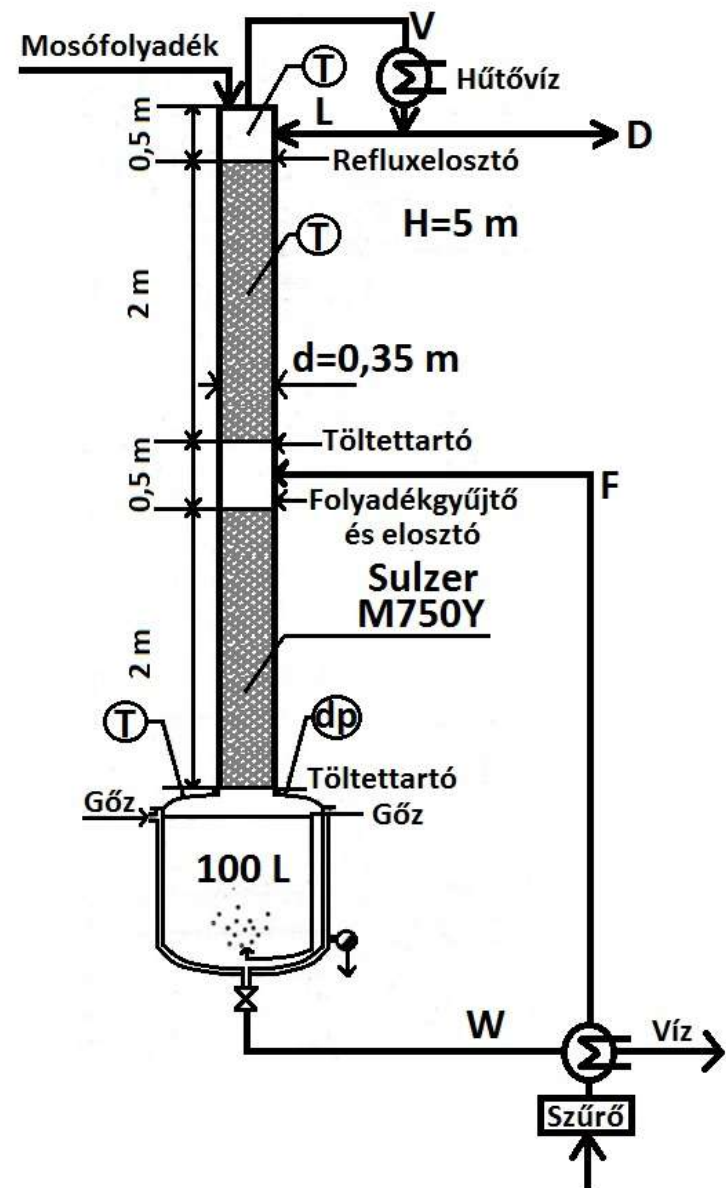
28/2004. (XII. 25.)
KvVM rendelet:
HATÁRÉRTÉK

1000 mgO₂/L

Üstmaradék további kezelése membránszűréssel

Minta	KOI [mgO ₂ /l]			
	F	W	W-NF	W-RO
2	298000	22000	16600	3800
3	238000	11000	9600	-
4	40000	3700	1030	-

Ipari AOX-eltávolító desztilláló kolonna



Ipari AOX-eltávolító desztilláló kolonna

1. Az eljárás és berendezés újszerűsége, innovatív mérnöki megoldások:

- A forraló üst direkt gőzbevezetésének hígító hatása miatt a *kimutatási határ alá csökken az elfolyó vízben a halogén szennyezés.*
- A hőintegráció miatt az *elválasztási eljárás 90%-os energia megtakarítással jár.*
- A dúsító szakasz alkalmazása miatt a *kinyert szerves halogén vegyület újrahasznosítható.*

2. Az eljárás és berendezés gazdasági haszna:

Beruházási költség	87 millió Ft
Éves üzemeltetési költség	18 millió Ft
Éves megtakarítás	65 millió Ft
Megtérülési idő	1 év 10 hónap
Üstmaradék AOX	< 1 ppm

Ablakon Bedobott Pénz,
KÖVET Egyesület, 12.
évfolyam, pp. 12–13.

3. IChemE Global Award, Water category, 2. helyezés (Birmingham, 2017. november 2.)



II. Komplex oldószerkelegyek kezelése

Két terner elegy elválasztása

26 m/m% Metanol (MeOH), ill. Etanol (EtOH)
70 m/m% Etil-acetát (EtAc)
4 m/m% Víz

Célok:

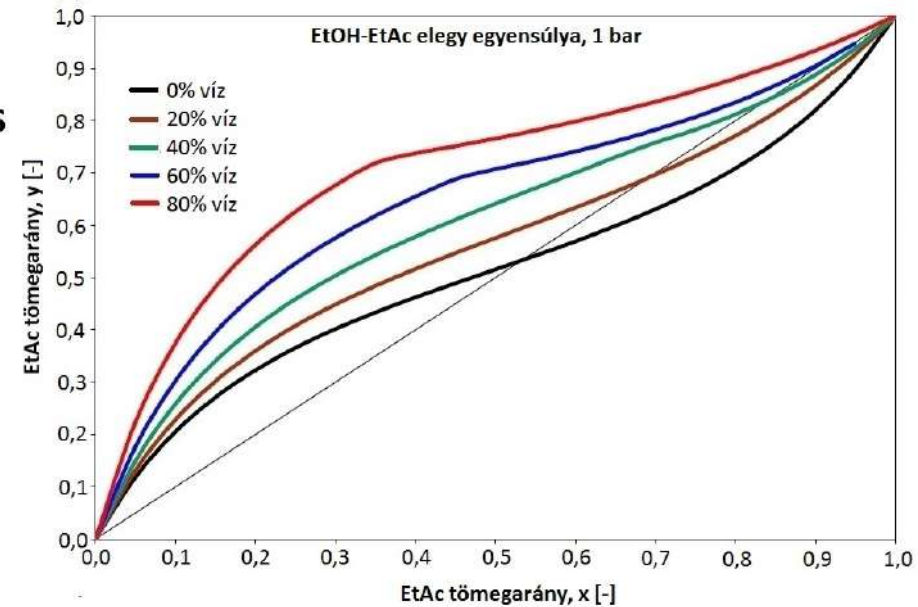
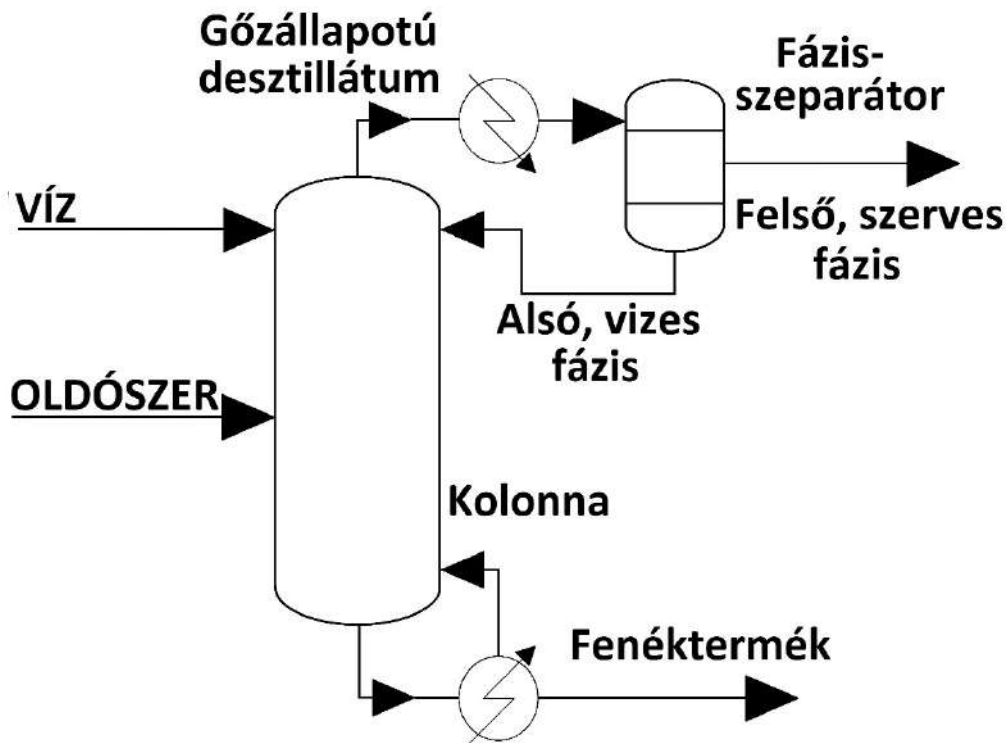
Desztillátum (D):
alkohol mentes

Egy kvaterner elegy elválasztása

24 m/m% Etanol (EtOH)
34 m/m% Etil-acetát (EtAc)
29 m/m% Metil etil keton (MEK)
13 m/m% Víz

Fenéktermék (W):
alkohol-víz elegy

Extraktív heteroazeotróp desztilláció (EHAD)



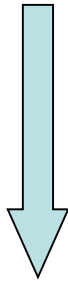
Az elegyekben képződő biner és terner azeotrópok listája

Azeotrópok			Forráspont [°C]	Komponens (1)	Komponens (2)	Komponens (3)
(1)	(2)	(3)		[m/m%]	[m/m%]	[m/m%]
EtAc	MeOH		62,3	53,2	46,8	
Water	EtAc		70,4	7,9–8,6	91,4–92,1	
Water	MEK		73,7	11–12	88–89	
Water	EtOH		78,0	4,0–4,6	95,4–96,0	
EtOH	EtAc		70,9	28,0–31,2	68,8–72,0	
EtOH	MEK		74,5	34,3–40,4	59,6–65,7	
EtAc	MEK		76,4	82,0–88,2	11,8–18,0	
Water	EtOH	EtAc	70,2	7,8–8,3	8,4–9,0	83,2–83,3
Water	EtOH	MEK	73,0	10	11	79
Water	EtAc	MEK	71,1	8,7	85	6,3

Összetett desztillációs eljárás szükséges!

A VÍZ kielégíti az ágens általános követelményeit:

- Megváltoztatja a rendszer gőz-folyadék egyensúlyát !
- Megfelelő forráspon t !



sokkal magasabb, mint a szétválasztandó komponenseké !

- Továbbá:

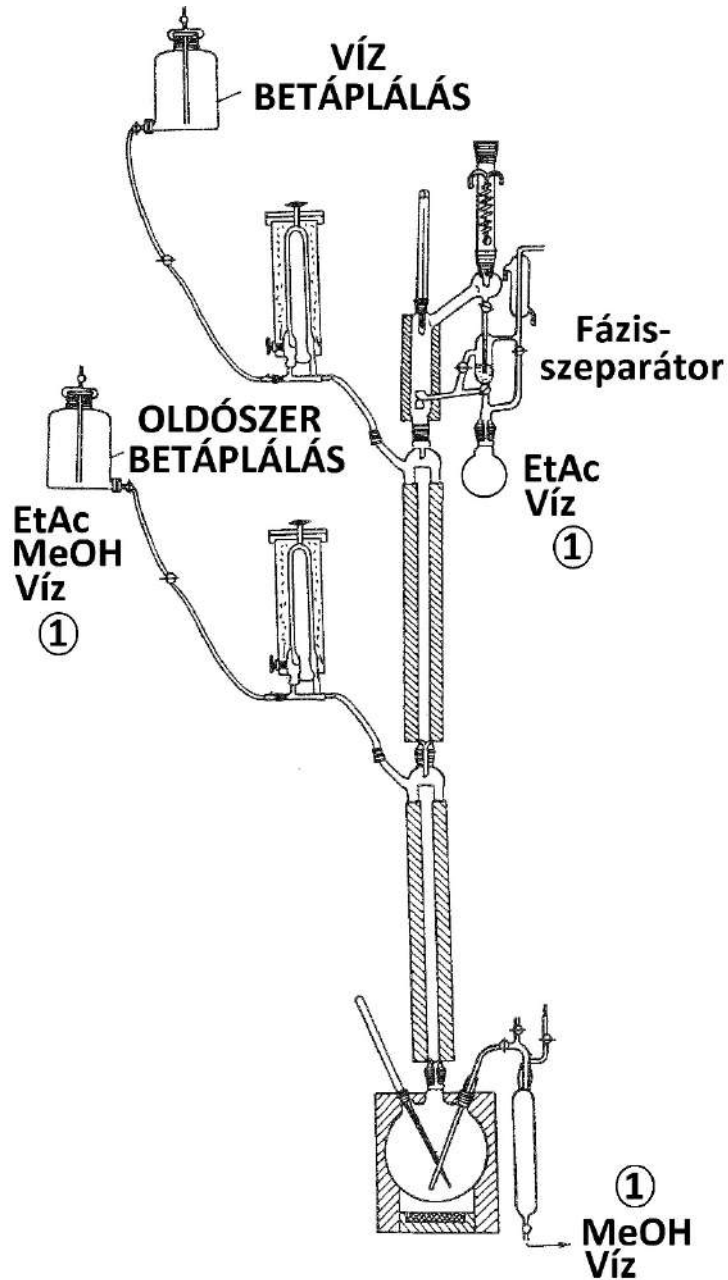
olcsó, hőálló, szelektív és könnyen elválasztható
nem korrozív és nem mérgező

3. Számítógépes szimuláció

- **ChemCAD szoftver, UNIQUAC modell;**
- **Az adott tányérszám(ok)hoz a legkisebb extraktív ágens mennyiséget megkeresni.**

4. Laboratóriumi kísérlet

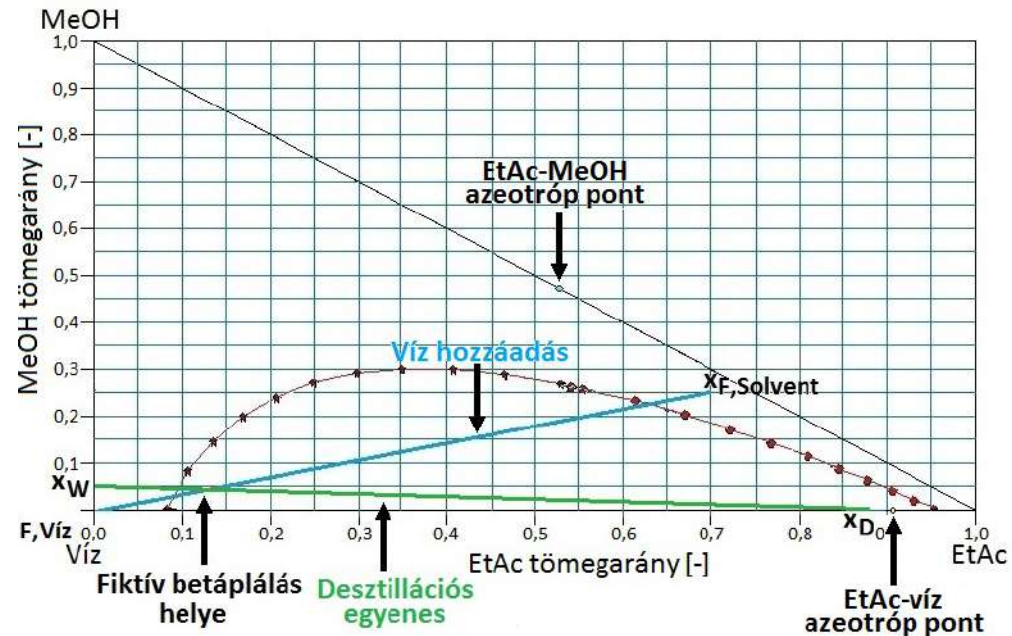
MeOH–EtAc–Víz elválasztás eredményei



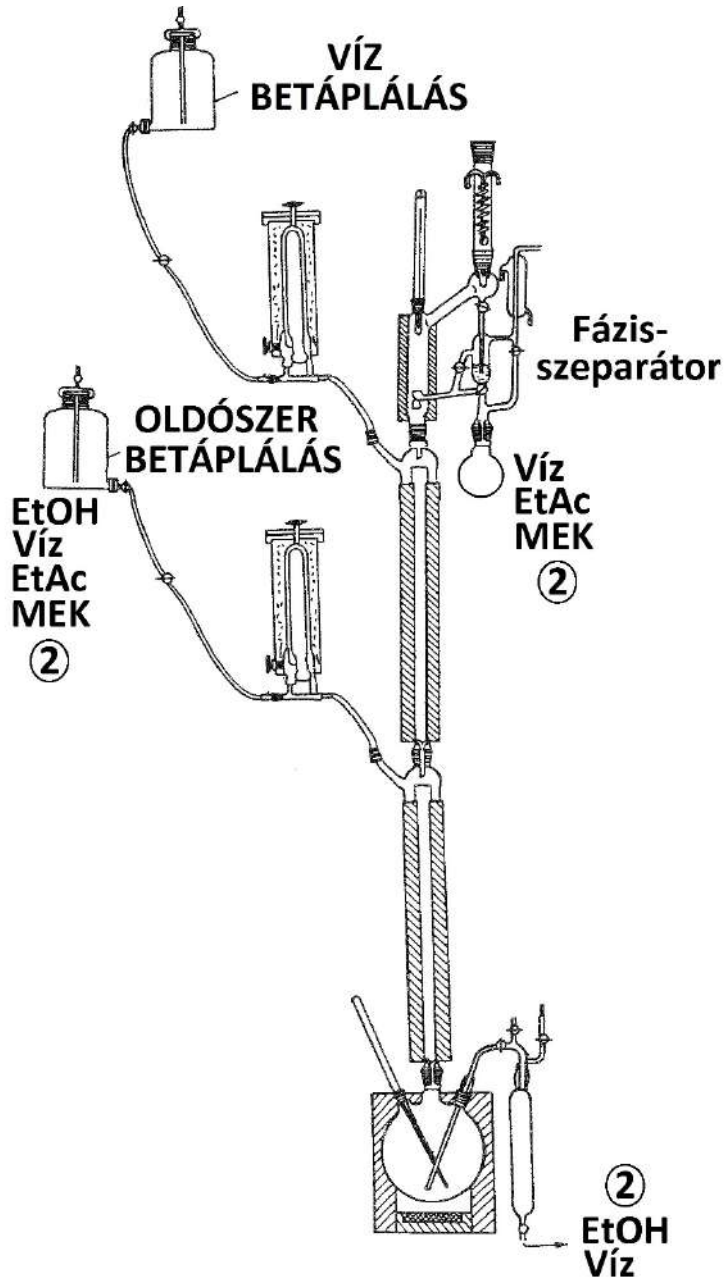
Terner elegy	Betáplálás		Szimuláció		Kísérlet	
	Oldószer	Víz	D	W	D	W
Víz [m/m%]	4	100	3,6	94,7	5,3	94,6
MeOH [m/m%]	26	0	0,1	5,2	0,2	5,4
EtAc [m/m%]	70	0	96,3	0,1	94,5	0
Áram [kg/h]	0,25	1,23	0,18	1,30	0,18	1,28
T [°C]	20	20	70,7	94,6	69,3	96,0

N=9
R=2

Jó egyezés!



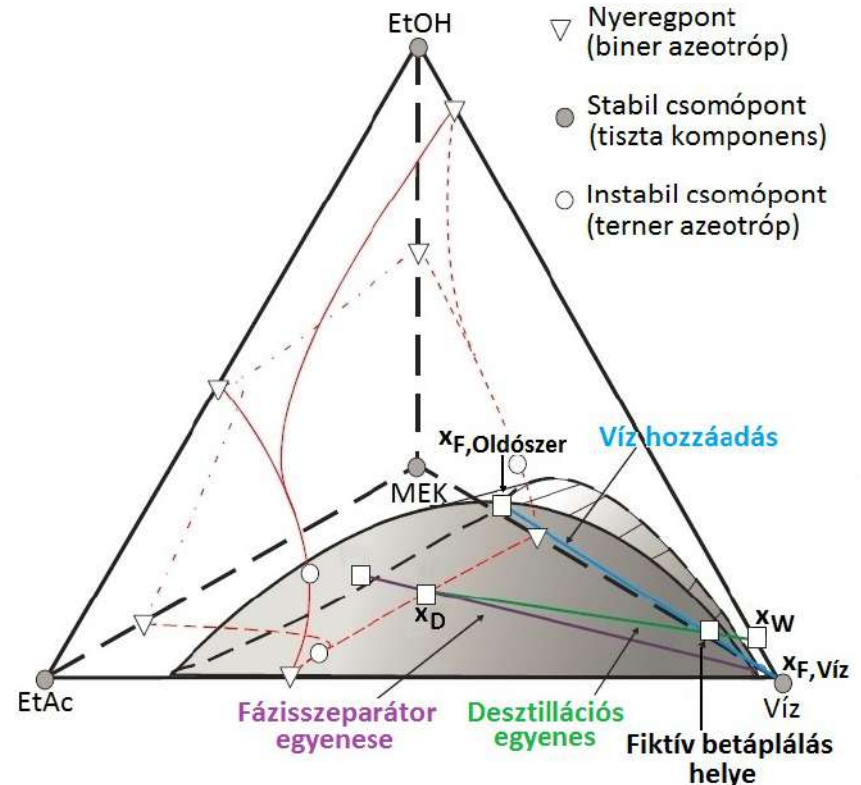
EtOH–EtAc–Víz–MEK elválasztás eredményei



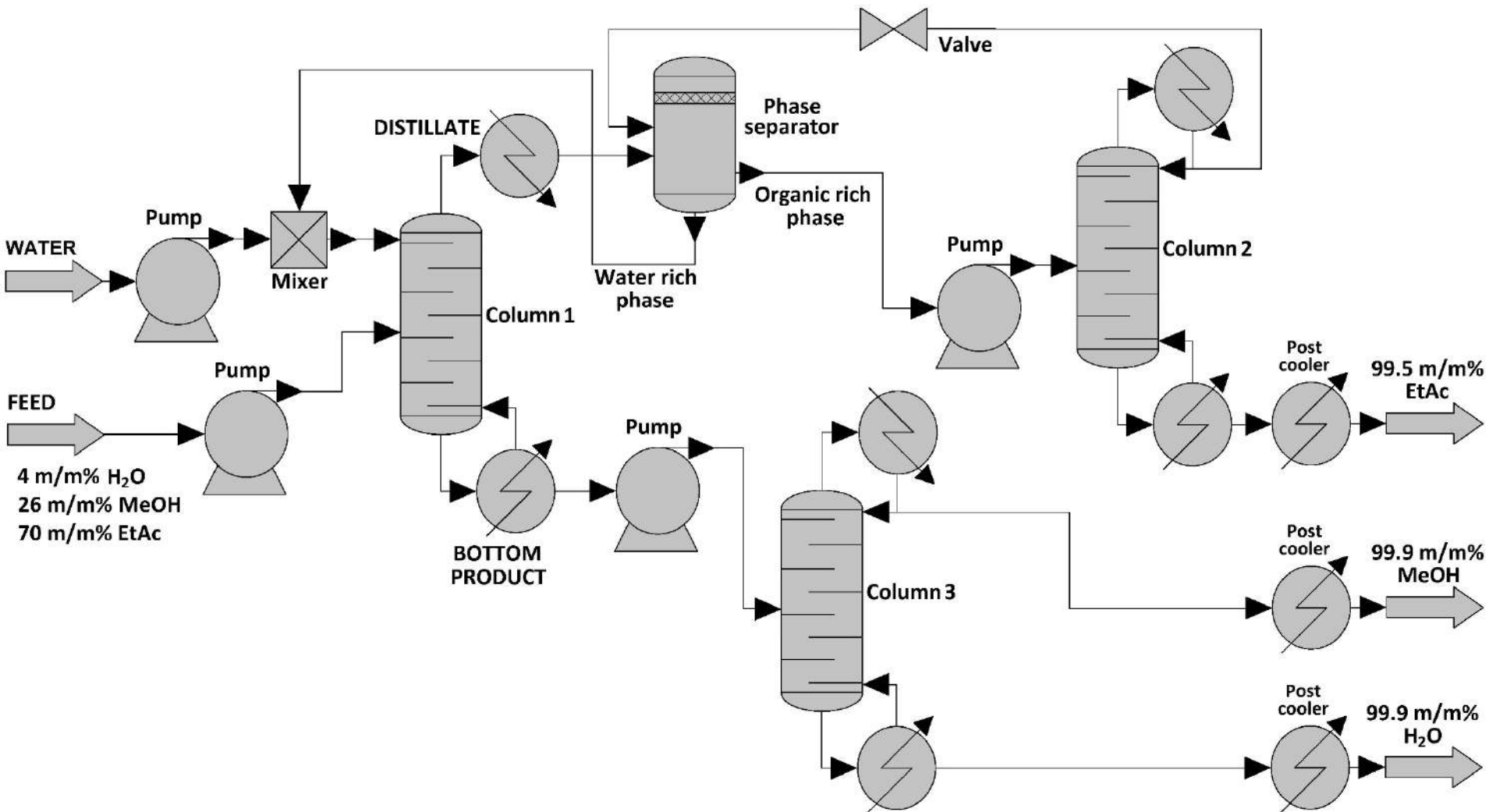
Kvaterner elegy	Betáplálás		Szimuláció		Kíséret	
	Oldószer	Víz	D	W	D	W
Víz [m/m%]	13	100	9,6	93,2	6,9	93,7
EtOH [m/m%]	24	0	0	6,8	0	6,3
EtAc [m/m%]	34	0	49,1	0	50,1	0
MEK [m/m%]	29	0	41,3	0	43,0	0
Áram [kg/h]	0,25	1,30	0,18	1,37	0,17	1,32
T [°C]	20	20	71,5	95,0	70,7	96,1

N=9
R=2

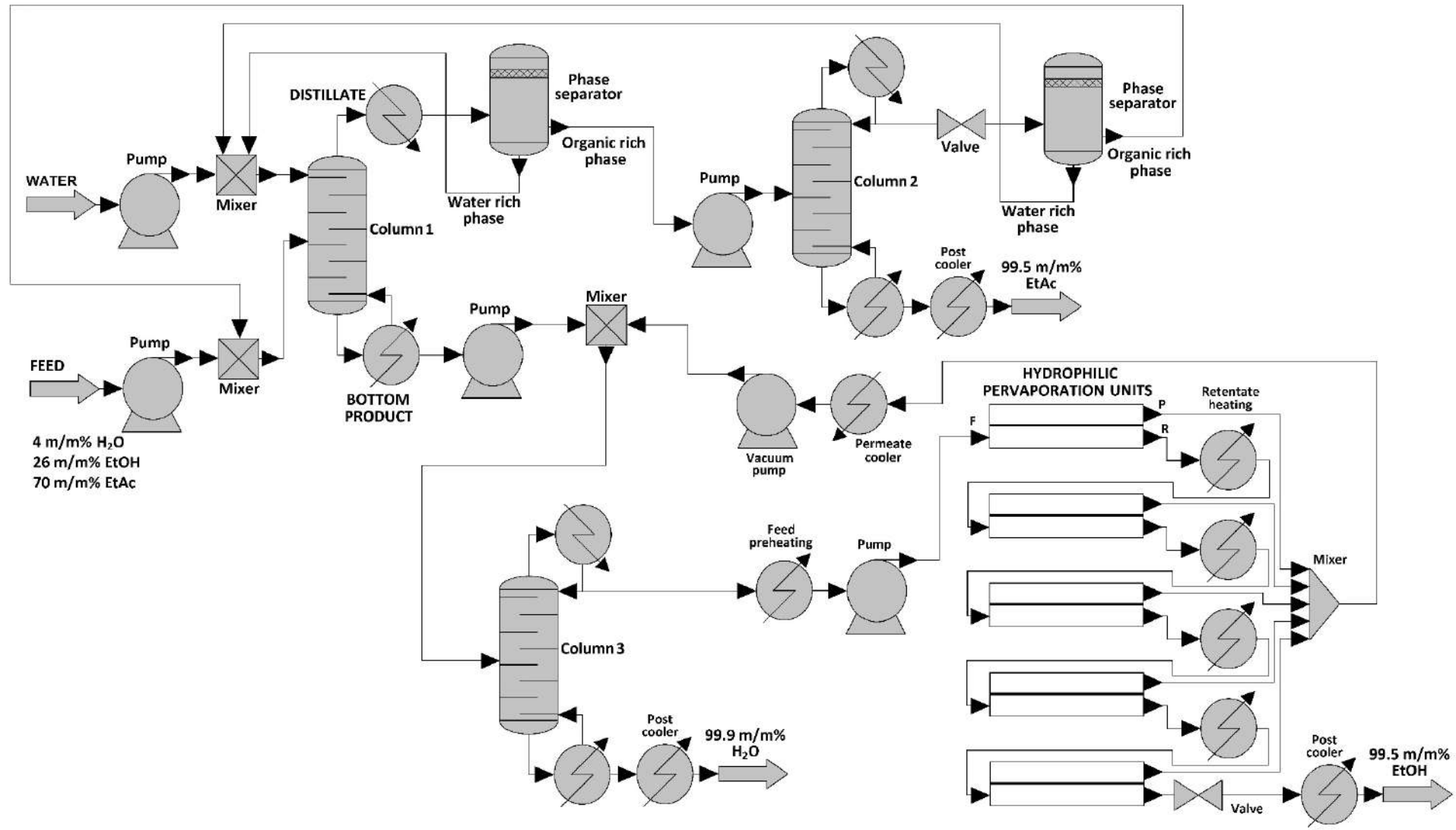
Jó egyezés!



MeOH–EtAc–Víz további elválasztása



EtOH–EtAc–Víz további elválasztása

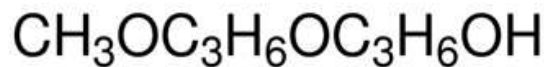


III. Mosószeres technológiai hulladékvizek kezelése

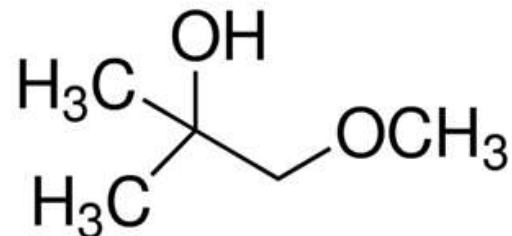
	m/m%	Komponens neve	CAS
1	1,31	1,2-propándiol	57-55-6
2	3,27	tetrahidro-2-furfurilalkohol	97-99-4
4	0,23	1-butoxi-2-propanol	5131-66-8
5	7,22	2-(2-aminoetoxi)-etanol	929-06-6
6	2,83	N-etil-pirrolidon	2687-91-4
7	32,20	dipropilén-glikol	25265-71-8
8	32,31	dipropilénglikol-metiléter	34590-94-8
9	17,42	1-butoxietoxi-2-propanol	3587-64-2
10	2,72	2,4,7,9-tetrametidekánl-5-in-4,7-diol	126-86-3
11	0,49	dimetoxi-tetraetilén-glikol	143-24-8



Dipropylene glycol



Dipropylene glycol monomethyl ether

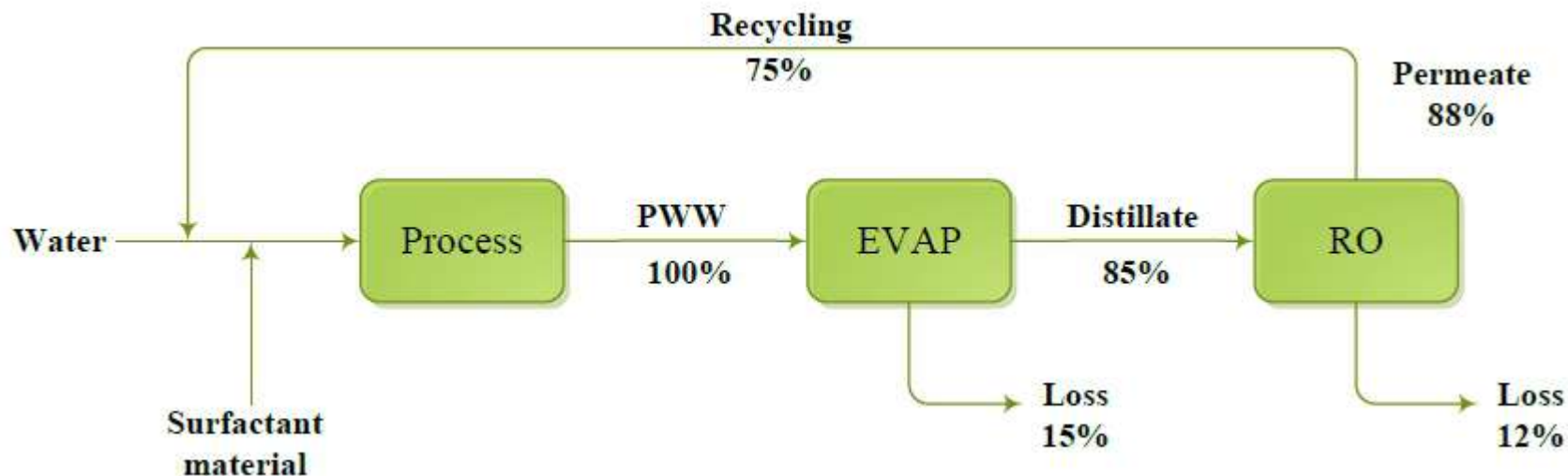


1-Methoxy-2-methyl-2-propanol

Kiindulási KOI: 8400 mgO₂/L; **Keletkező mennyiség:** 5000 liter/hét

Cél: 1000 mgO₂/L csatornázhatósági határérték elérése
(28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet)

Vákuum bepárlás (EVAP) és membrán eljárás (RO)



		L	%	KOI [mgO ₂ /L]
Kiindulás		1,00	100	8400
Vákuum bepárlás	Desztillátum	0,85	85	1100
	Veszteség	0,15	15	
Membránszűrés	Permeátum	0,75	88	100
	Veszteség	0,10	12	
Össz veszteség		0,25	25	



ÖSSZEFOGLALÁS

I. VOC desztillációs eredmények

- Újrahasznosítási célból **desztillációval kinyerhető** a gyógyszeripari technológiai hulladékvizekből a **diklórmetán**.
- Az eljáráshoz **ipari méretű kolonnát terveztünk**, amely 400 liter hulladékvizet képes feldolgozni óránként és az AOX-vegyületek koncentrációját 8 ppm alá csökkenti.

II. EHAD eredmények

- Mindhárom hulladékelegy elválasztható az **extraktív heteroazeotróp desztillációs (EHAD)** eljárással.
- A háromkompenensű hulladékelegyek esetében **további számításokat** végeztünk az EHAD-os kolonna fej- és fenéktermékének elválasztására.

III. EVAP + RO eredmények

- 1000 mgO₂/L-es csatornázhatósági határérték alá csökkenthető a detergens tartalmú technológiai hulladékvíz KOI-értéke **vákuum bepárlás és fordított ozmózis eljárással** kombinált alkalmazásával.
- Összességében kb. 25%-os veszteséggel számolhatunk.

Köszönjük a következő pályázatok támogatását:

OTKA 112699

Bolyai János Kutatási Ösztöndíj

GINOP-2.3.4-15-2016-00004

Köszönöm a figyelmet !



Publikálási lehetőség:

<http://www.ceep.envproceng.eu/>

Submit: ceep@envproceng.eu



Kutatócsoport elérhetősége:

<http://www.envproceng.eu/>

Circular Economy and Environmental Protection

Magyar tudományos folyóirat / Köznyelvi tudományos folyóirat

Körforgásos Gazdaság és Környezetvédelem

