

Pervaporáció és desztilláció alkalmazása technológiai hulladékvizek hasznosítására



Dr. Dulovics Dezső Junior Szimpózium
Budapest, 2018. 03. 22.

Tóth András József, André Anita, Haáz Enikő, Nagy Tibor, Valentínyi Nóra, Fózser Dániel, Mizsey Péter

ME Finomkémiai és Környezettechnológiai Intézeti Tanszék
BME Környezeti és Folyamatmérnöki Kutatócsoport

ELŐADÁS TEMATIKA

Feladatok és célok definiálása

Elméleti bevezető

Pervaporáció és desztilláció összehasonlítása

I. Alkalmazhatósági szempontból

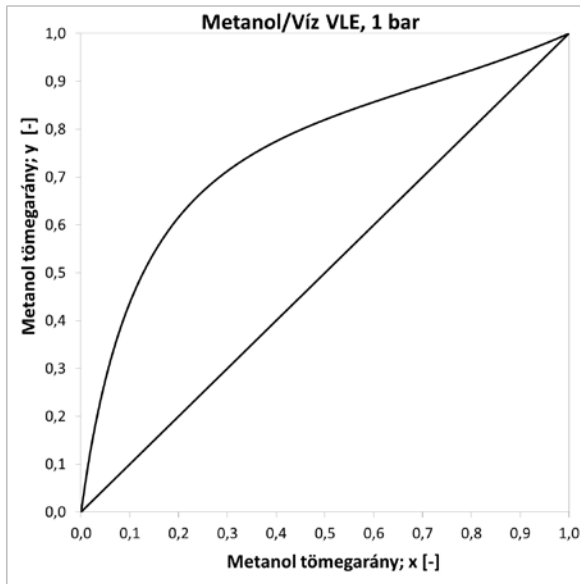
- 1. Gőz-folyadék egyensúlyi alapon**
- 2. Művelettani, technológiai alapon**

II. Költség szempontból

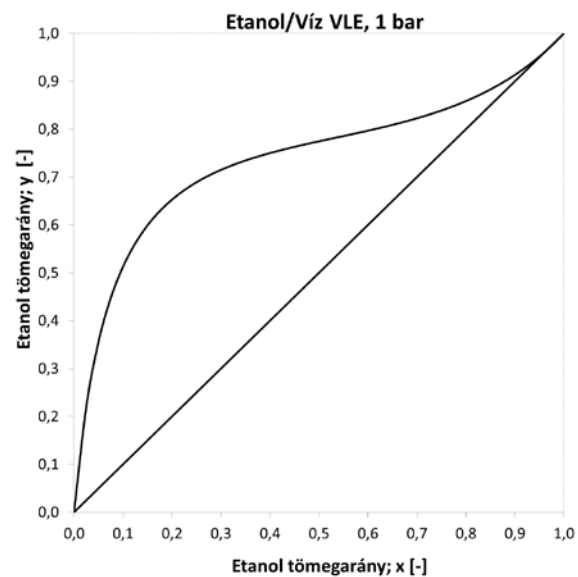
Összefoglalás

FELADATOK ÉS CÉLOK DEFINIÁLÁSA

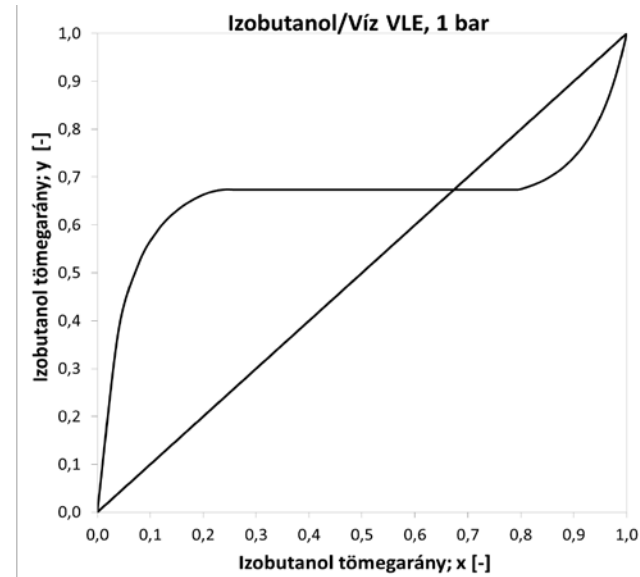
Biner alkohol-víz elegyek elválasztása



Metanol-víz
zeotróp



Etanol-víz
min fp-ú homoazeotróp

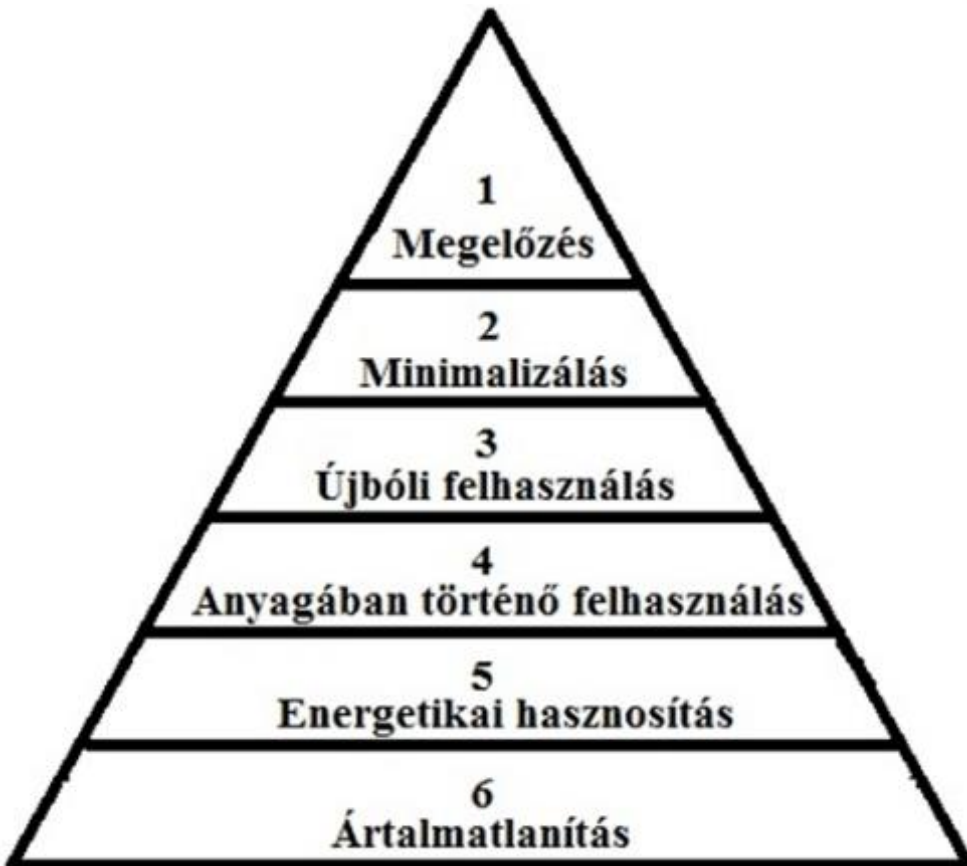


Izobutanol-víz
min fp-ú heteroazeotróp

**Organofil pervaporáció – Hidrofil pervaporáció – Desztilláció
és ezek kombinálása! 99,9% feletti terméktisztaság**

ELMÉLETI BEVEZETÉS

Hulladékkezelés hierarchia-diagram

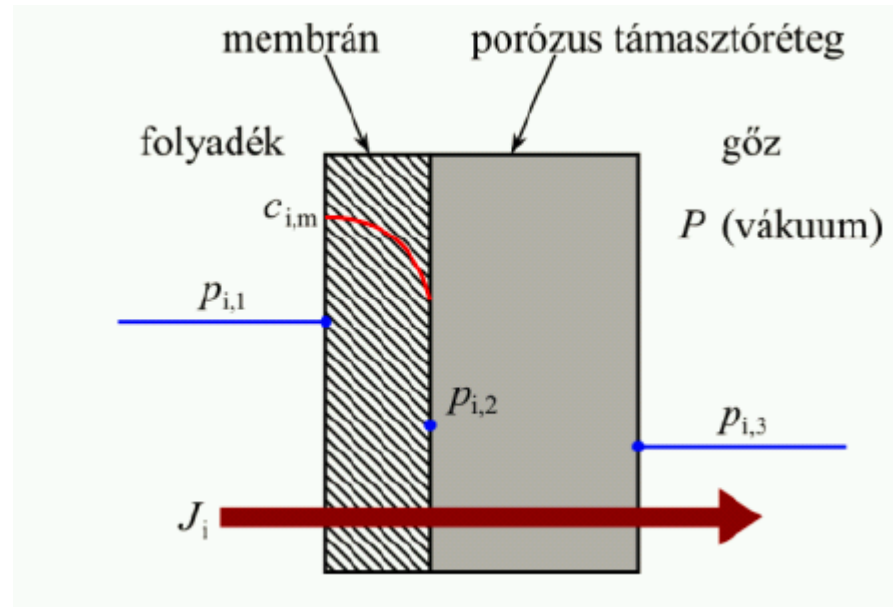


Körforgásos gazdaság



Forrás:
http://vallalkozas.hulladekboltermek.hu/tudastar/korforgasos_gazdasag/

A pervaporáció elvi sémája



Forrás: Simándi Béla (szerk.): Vegyipari műveletek II

- a célkomponens adszorpciója a membrán szelektív rétegében,
- a komponens diffúziója a membrán anyagán keresztül,
- a célkomponens deszorpciója a gőzoldalon.

A pervaporáció jellemzői

Hidrofil pervaporáció: víz visszanyerés, emisszió mennyiségének csökkentése

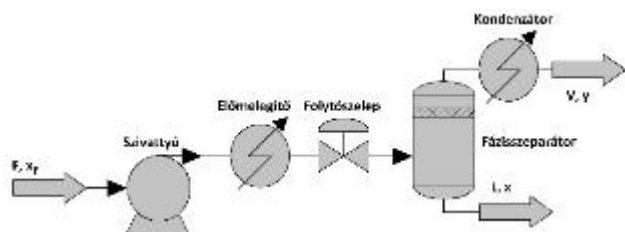
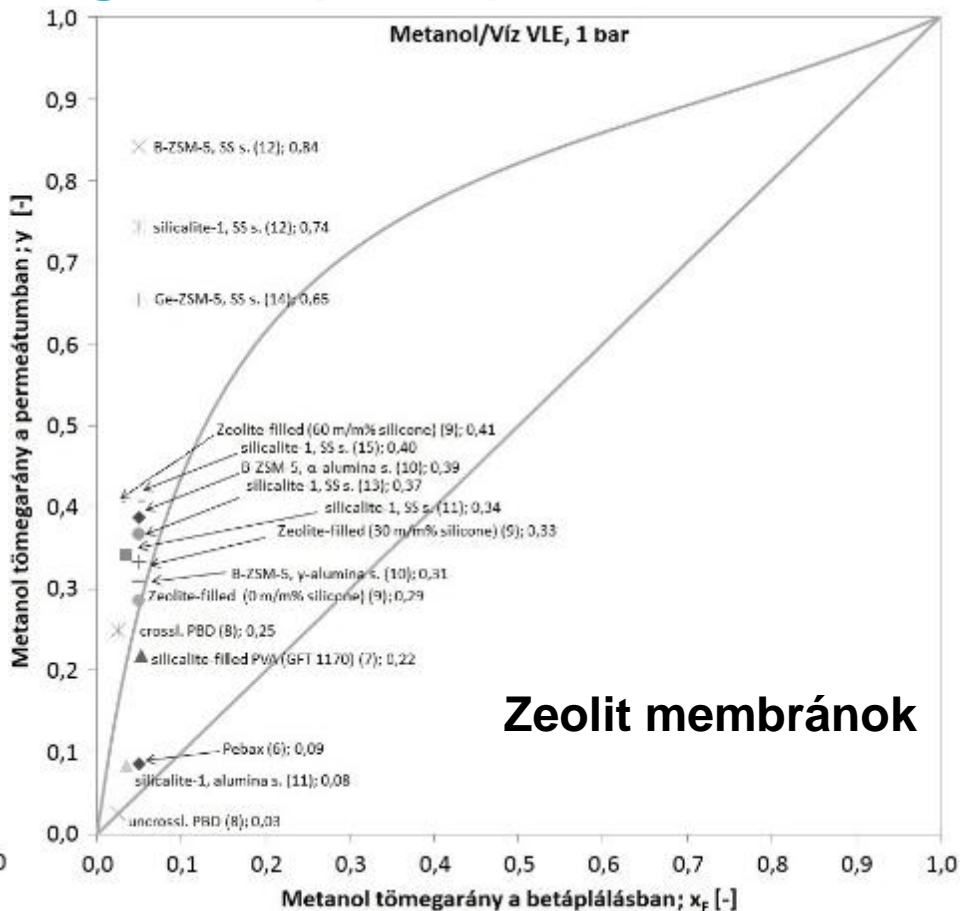
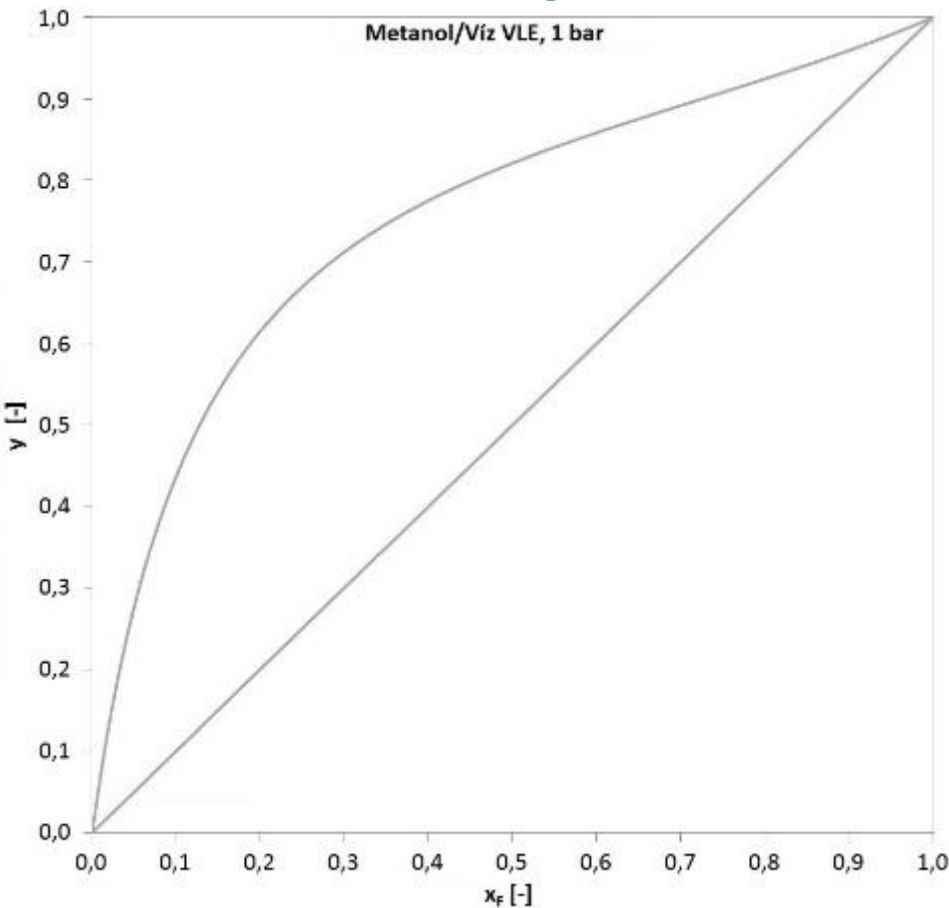
Organofil pervaporáció: szerves komponensek kinyerése/visszanyerése.

Pervaporáció előnyei:

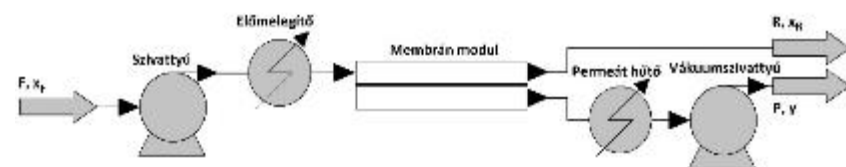
- Alacsony üzemelési hőmérséklet, előny a komponensek esetleges újrahasznosításánál,
- Alacsony energiafogyasztás,
- Azeotróp elegyek elválasztása,
- Nincs szükség újabb komponens hozzáadására,
- Hibrid eljárásokba könnyen integrálható.

1. Gőz-folyadék egyensúly és pervaporáció elválasztási hatékonysága

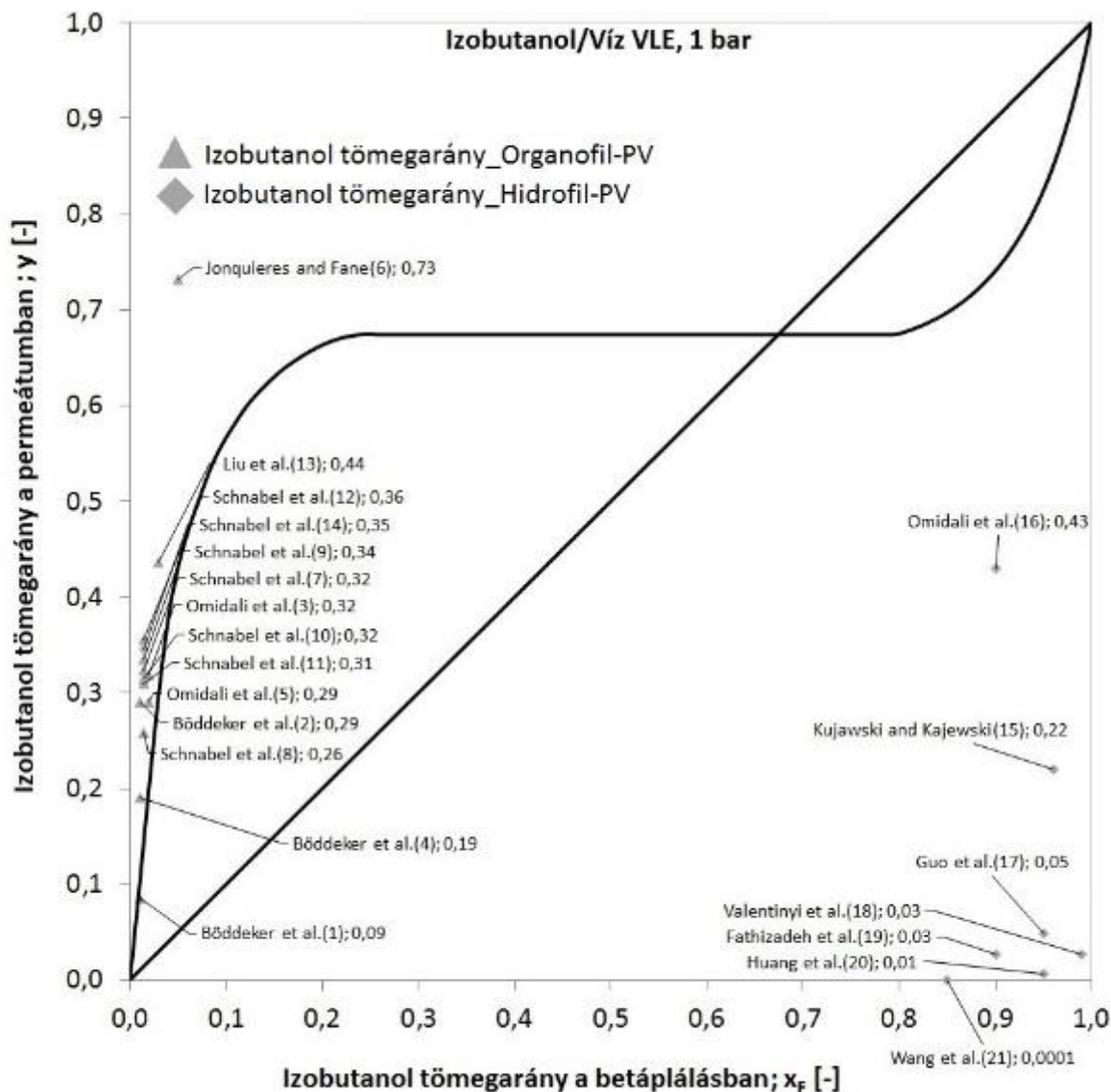
Metanol kinyerése vízből organofil pervaporációval



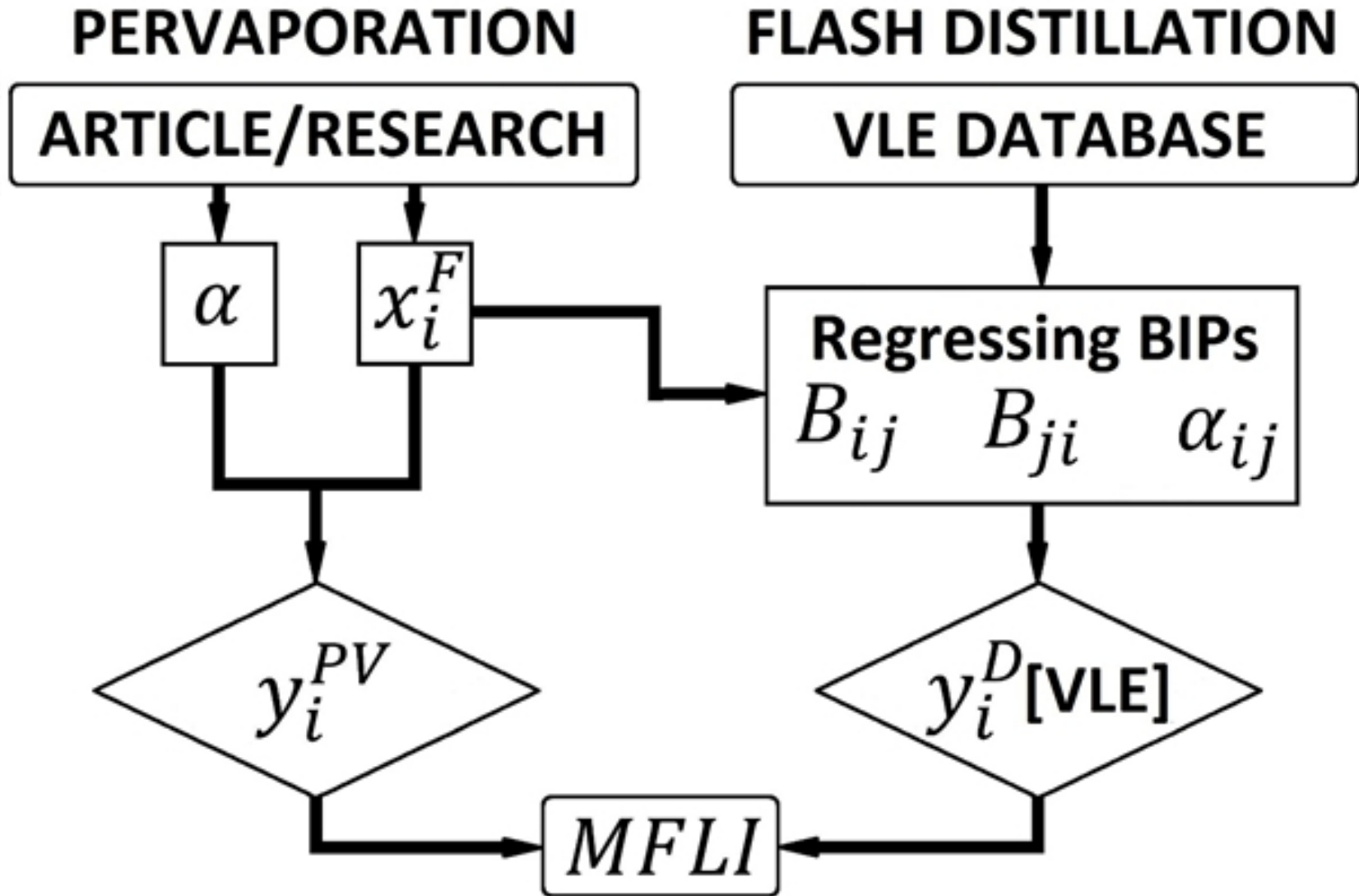
$$\alpha = \frac{y_i(1-x_i)}{x_i(1-y_i)}$$



Izobutanol kinyerése vízből organofil-hidrofil pervaporációs rendszerrel



Membrane Flash Index (MFLI)



$$\left. \frac{G_{mj}x_m}{kjx_k} \right]$$

$$MFLI \equiv \frac{A_{ij} y_i^{PV} B_{ij}}{y_i^D[VLE]} + C_{ij} * \ln(T) + D_{ij} * T$$

Membrane Flash Index (MFLI) értékek

MFLI in MeOH-water separation

| Org/Hydr | Membrane type | Average | Deviation | Max |
|--------------|-----------------------------------|---------|-----------|-------|
| Organophilic | PDMS membranes | 1.21 | 0.52 | 2.60 |
| | Hydrophobic zeolite membranes | 2.32 | 0.73 | 3.58 |
| | All type | 1.76 | 0.84 | 3.58 |
| Hydrophilic | Polyvinyl alcohol (PVA) membranes | 14.46 | 9.19 | 24.17 |
| | Other hydrophilic membranes | 15.69 | 6.41 | 24.96 |
| | All type | 15.07 | 7.74 | 24.96 |

MFLI in EtOH-water separation

| Org/Hydr | Membrane type | Average | Deviation | Max |
|--------------|---|---------|-----------|-------|
| Organophilic | PDMS membranes | 1.38 | 0.29 | 1.89 |
| | Other polymeric membranes | 2.16 | 0.22 | 2.67 |
| | Hydrophobic zeolite membranes | 3.23 | 0.71 | 4.52 |
| | Silicalite-silicone rubber mixed matrix membranes | 2.01 | 0.64 | 3.10 |
| | All type | 2.21 | 0.85 | 4.52 |
| Hydrophilic | Polyvinyl alcohol (PVA) membranes | 13.01 | 5.14 | 20.17 |
| | Chitosan-based membranes | 15.51 | 6.08 | 25.02 |
| | Membranes containing charged groups | 16.52 | 7.16 | 33.19 |
| | Membranes formed from polysalts | 10.99 | 4.50 | 20.56 |
| | All type | 14.36 | 6.20 | 33.19 |

MFLI < 1 D










MFLI > 1 PV

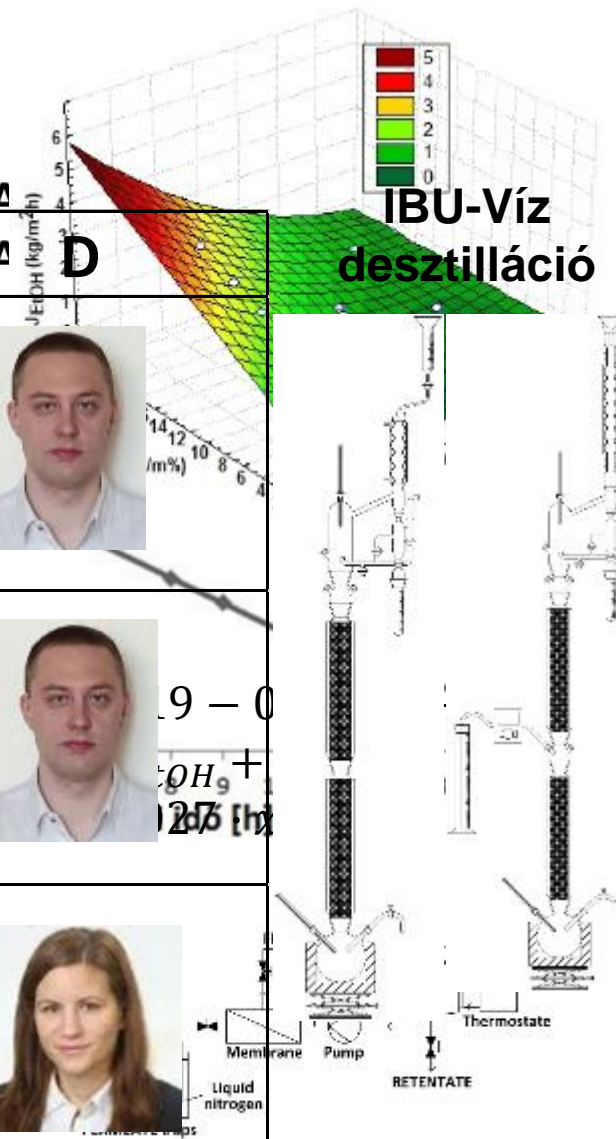
MFLI in IBU-water separation

| | Average | Deviation | Max |
|------------------------|---------|-----------|-------|
| Organophilic membranes | 7.22 | 2.76 | 9.75 |
| Hydrophilic membranes | 7.97 | 7.71 | 21.70 |

2. Műveletti, technológiai összehasonlítás

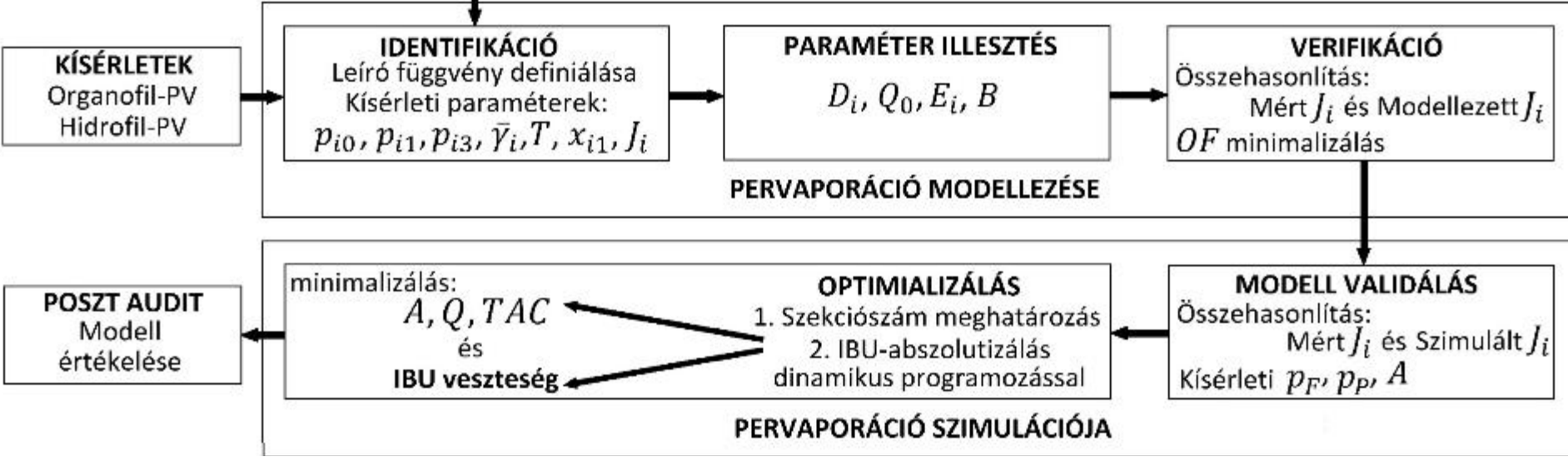
Laboratóriumi kísérletek

| Elválasztások | OrgPV | Hidrvíz | Sulzer PERVA D |
|----------------|---|--|---|
| Metanol-víz |  |  |  |
| Etanol-Víz |  |  |  |
| Izobutanol-Víz |  |  |  |

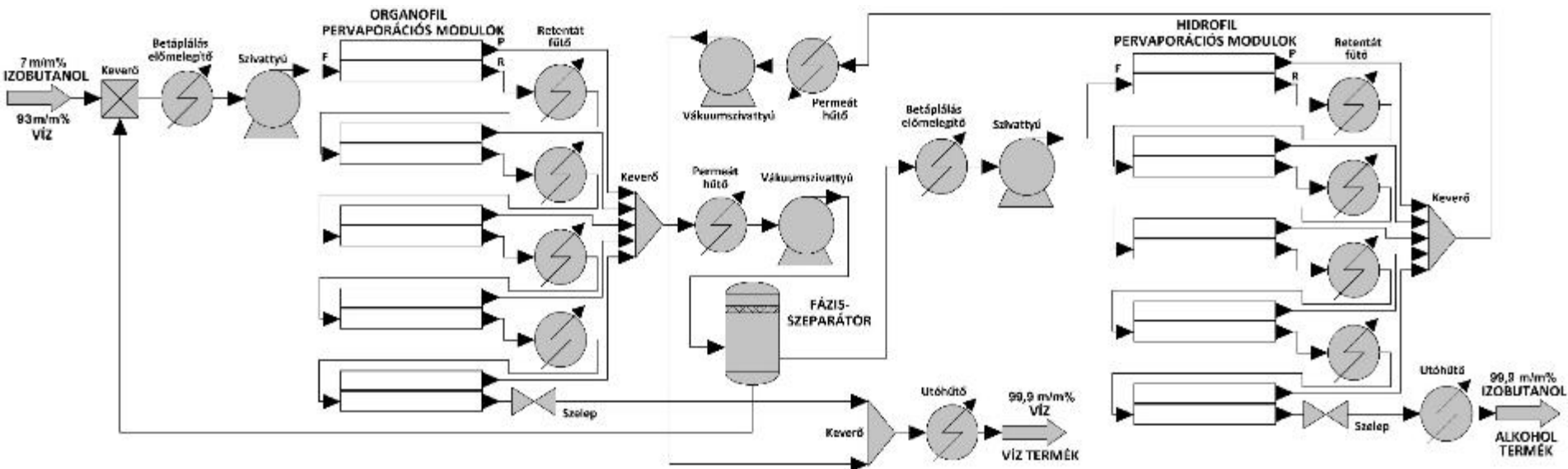


Pervaporáció modellezése és folyamatszimulátorba illesztése

PROBLÉMA ÉS CÉL DEFINIÁLÁS
Izobutanol kinyerése vízből:
 $F=1000 \text{ kg/h}$, $x_{F,IBU}=7 \text{ m/m\%}$
Cél: $x_{IBU}=99,9 \text{ m/m\%}$ és $x_{v\acute{I}z}=99,9 \text{ m/m\%}$

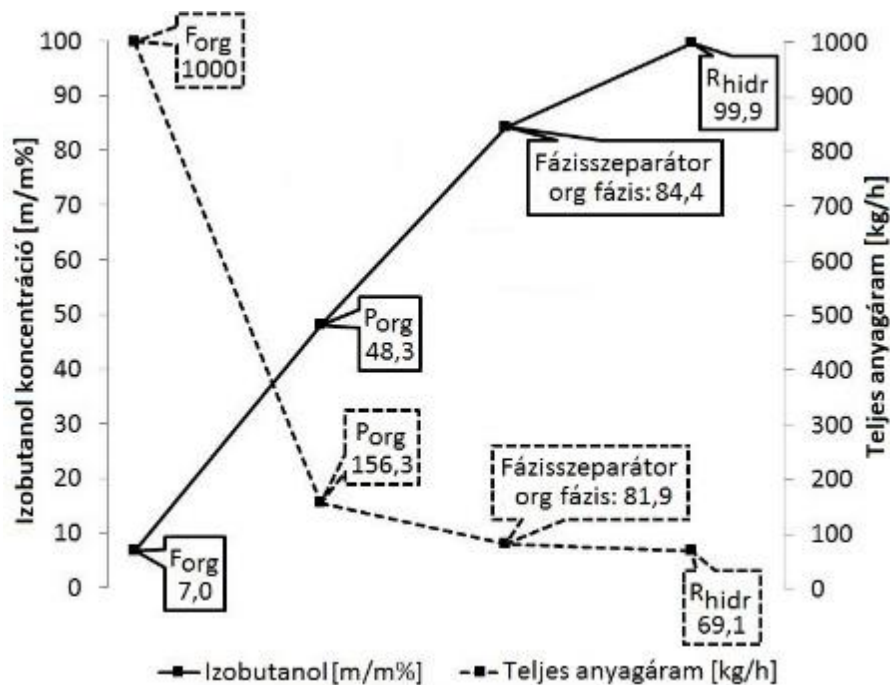


Organofil-hidrofil pervaporációs rendszer felépítése



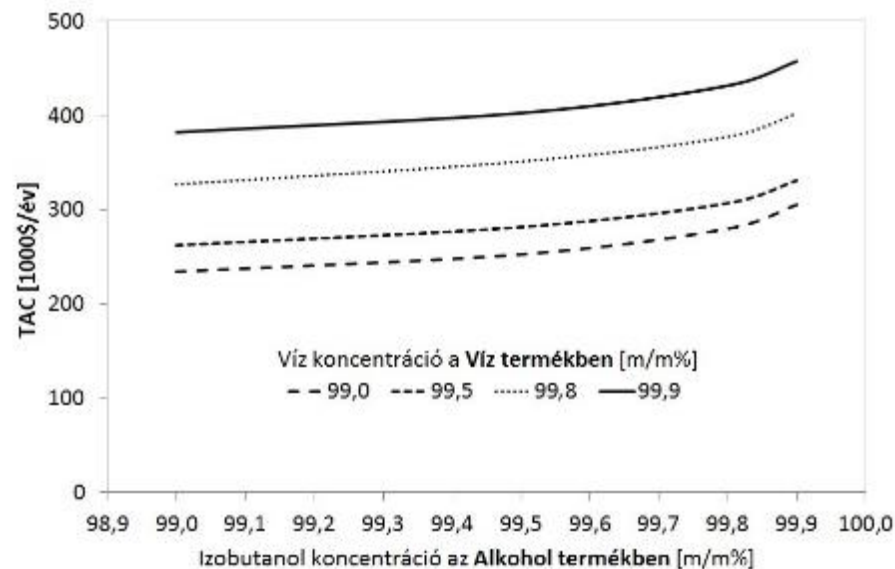
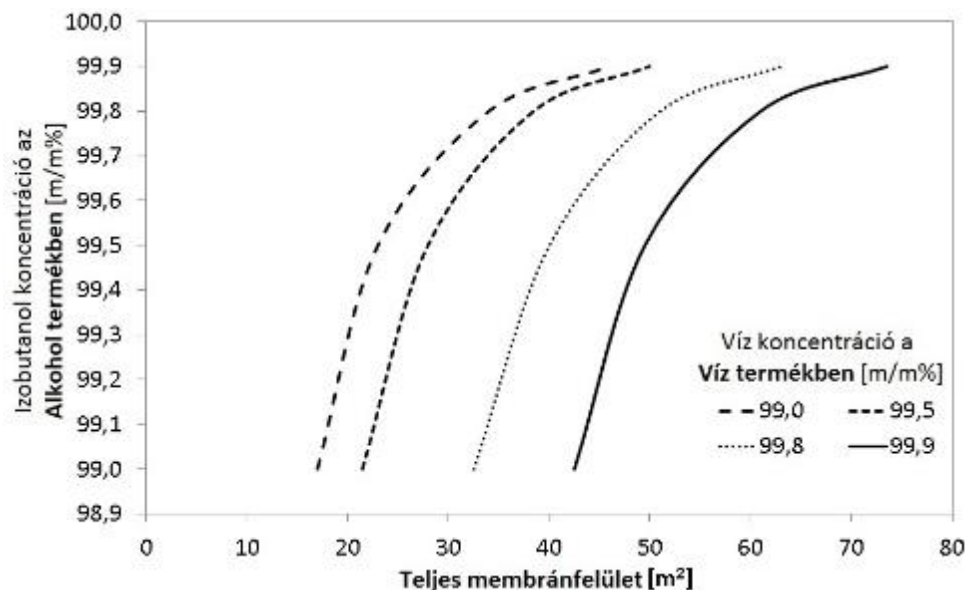
Betáplálás: 1000 kg/h, 20°C, 1 bar

1. Organofil pervaporáció
2. Fázis szeparáció
3. Hidrofil pervaporáció – **Alkohol termék**
4. Víz termék összegyűjtése



3. Költség szempontú összehasonlítás

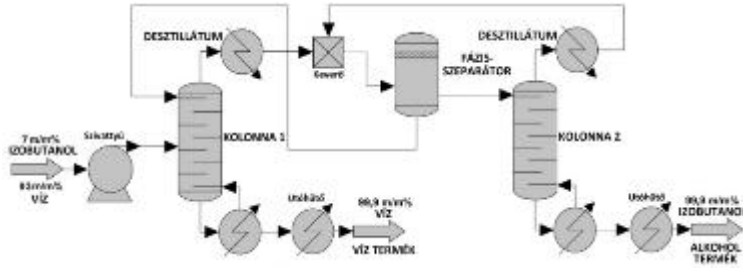
Organofil-hidrofil pervaporációs rendszer eredményei



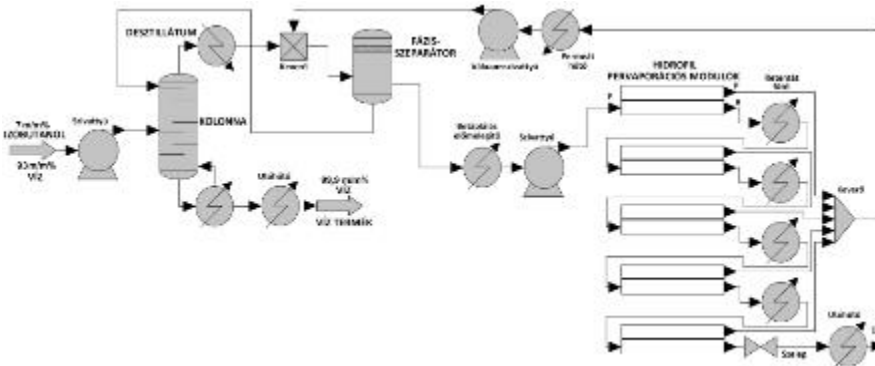
| 10 éves amortizáció | Beruházási költség | | Üzemeltetési költség | | Teljes költség |
|-------------------------------|--------------------|------|----------------------|------|----------------|
| | millió Ft/év | % | millió Ft/év | % | |
| Hőcserélők (Elő-Utó-Retentát) | 2 | 3,8 | 30 | 43,5 | 32 |
| Membrán modulok | 52 | 87,8 | 10 | 14,9 | 62 |
| Permeátum hűtők | 4 | 7,2 | 27 | 38,2 | 31 |
| Fázisszeparátor | 1 | 1,0 | 2 | 3,2 | 3 |
| Szivattyúk | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| Összesen | 59 | | 70 | | 128 |

További kezelési eljárások költségei

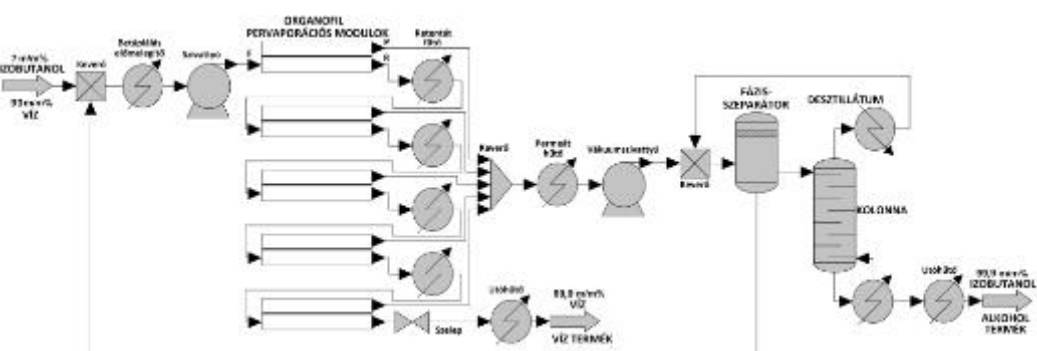
Heteroazeotróp desztilláció (D)



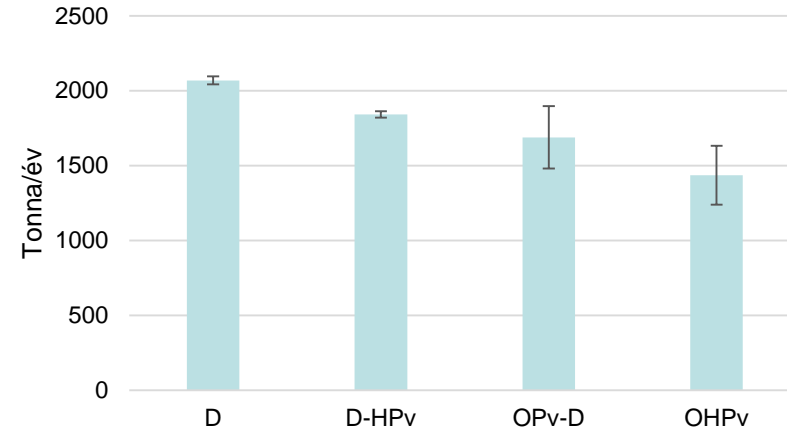
Desztillációt követő hidrofil pervaporáció (D-HPv)



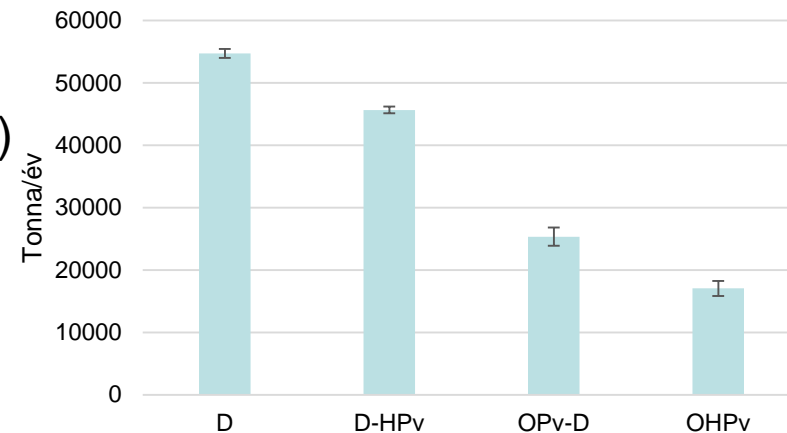
Organofil pervaporációt követő desztilláció (OPv-D)



Gőz szükséglet



Hűtővíz szükséglet



További kezelési eljárások költségei

Organofil pervaporációt követő hidrofil pervaporáció (OHPv)

Organofil pervaporációt követő desztilláció (OPv-D)

Desztillációt követő hidrofil pervaporáció (D-HPv)

Heteroazeotróp desztilláció (D)

| 10 éves amortizáció | | Beruházási költség | | Üzemeltetési költség | | Teljes költség millió Ft/év |
|---------------------|-------|--------------------|----|----------------------|----|--------------------------------|
| | | millió Ft/év | % | millió Ft/év | % | |
| 1 | OHPv | 59 | 46 | 70 | 54 | 128 |
| 2 | OPv-D | 47 | 33 | 95 | 67 | 142 |
| 3 | D-HPv | 49 | 26 | 141 | 74 | 190 |
| 4 | D | 21 | 10 | 189 | 90 | 210 |

ÖSSZEFOGLALÁS

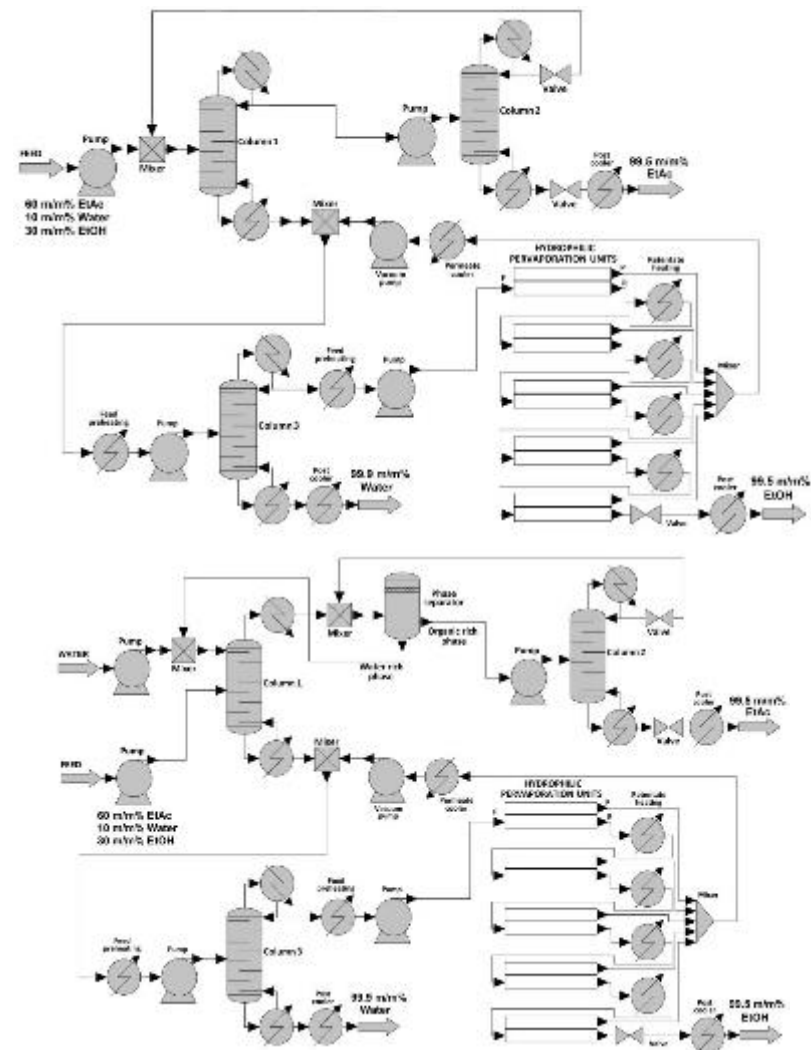
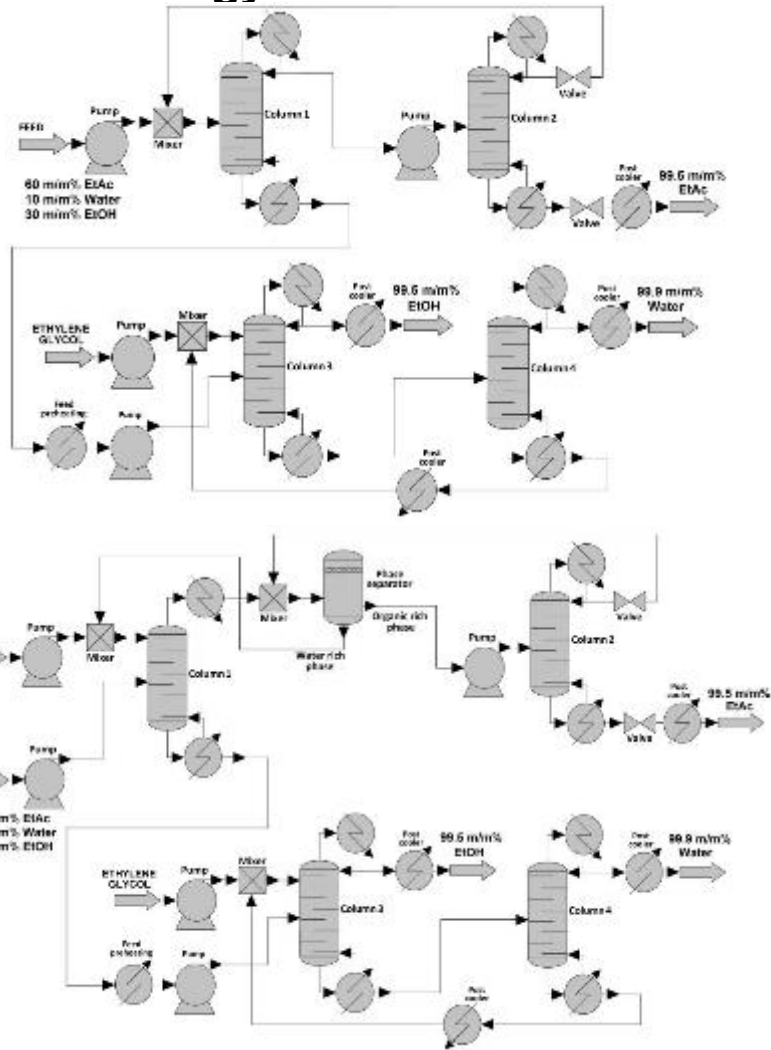
Megvalósítható kezelési eljárások: 99,9%-os terméktisztaság elérhető



| Elválasztások | OrgPV | OrgPV + D | HidrPV | D + HidrPV | OrgPV + HidrPV | D |
|----------------|-------|-----------|--------|------------|----------------|---|
| Metanol-víz | | | | | | |
| Etanol-Víz | | | | | | |
| Izobutanol-Víz | | | | | | |



Terner legyek elválasztása



Kapcsolódó publikációk

- [1] A. J. Toth, P. Mizsey: **Methanol removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: Experiments and modelling**, Chemical Engineering Research and Design, 98/6, 2015, pp. 123–135.
- [2] A. J. Toth, A. Andre, E. Haaz, P. Mizsey: **New horizon for the membrane separation: Combination of organophilic and hydrophilic pervaporations**, Separation and Purification Technology, 156/2, 2015, pp. 432–443.
- [3] A. J. Toth, E. Haaz, Sz. Solti, N. Valentinyi, A. Andre, D. Fozer, T. Nagy, P. Mizsey: **Parameter estimation for modelling of organophilic pervaporation**, Computer-Aided Chemical Engineering, 2018, közlésre elfogadva
- [4] A. Andre, T. Nagy, A. J. Toth, E. Haaz, D. Fozer, J. A. Tarjani, P. Mizsey: **Distillation contra pervaporation: comprehensive investigation of isobutanol-water separation**, Journal of Cleaner Production, 2018, közlésre elfogadva
- [5] E. Haaz, N. Valentinyi, A. J. Tarjani, D. Fozer, A. Andre, S. A. K. Mohamed, R. Fuad, T. Nagy, P. Mizsey, Cs. Deak, A. J. Toth: **Platform molecule removal from aqueous mixture with organophilic pervaporation: experiments and modelling**, 2018, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, közlésre elfogadva
- [6] A. J. Toth, E. Haaz, N. Valentinyi, T. Nagy, A. J. Tarjani, D. Fozer, A. Andre, S. A. K. Mohamed, L. Racz, Sz. Solti, P. Mizsey: **Selection between separation alternatives: Membrane Flash Index (MFLI) to compare pervaporation and flash distillation**, 2018, beküldve
- [7] E. Haaz, A. J. Toth: **Methanol-water separation with hydrophilic pervaporation: experiments and modelling**, 2018, Separation and Purification Technology, közlésre elfogadva

A publikáció az **MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj**, az 112699-es számú **OTKA** pályázat és az **EMMI ÚNKP-17-3-I** kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának támogatásával készült.



Köszönöm a figyelmet !



Kutatócsoport elérhetősége:

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