IPARI HULLADÉKVIZEK KEZELÉSE HIBRID ELJÁRÁSSAL: DESZTILLÁCIÓ ÉS HIDROFIL PERVAPORÁCIÓ

DO THI HUYEN TRANG, DR. TÓTH ANDRÁS JÓZSEF
BME-VBK KÉMIAI ÉS KÖRNYEZETI FOLYAMATMÉRNÖKI TANSZÉK,
KÖRNYEZETI ÉS FOLYAMATMÉRNÖKI KUTATÓCSOPORT

Kivonat: *Megállapítható, hogy a finomkémiai iparokban, főként a gyógyszeriparban a gyártástechnológia során nagy mennyiségű folyékony hulladék, illetve ipari hulladékoldószer keletkezik. Ezek kezelése kiemelt kérdés, mert ártalmatlanításuk sokszor az egész technológia költségének a legnagyobb hányadát teszi ki. Így olyan regenerálási eljárások kidolgozására van szükség, amelyek anyagilag kedvezőek a gyár számára és lehetőleg van, a körforgásos gazdaság jegyében, az adott technológiában vagy esetleg máshol újra felhasználni a folyékony hulladékokat. A desztillációs technika sok esetben jó megoldásnak bizonyul, azonban nagy víztartalmú, kevés illékony komponenst tartalmazó elegyek esetén ez az eljárás a nagy gőzfogyasztása miatt sokszor nem kifizetődő, illetve azeotróp elegyek esetében elválasztási korlátokba ütközünk. Jelen munkában a desztilláció és az alternatívájának tekintett membrános eljárás, a pervaporáció kerül bemutatásra alacsony alkoholtartalmú vizes elegyek kezelésén keresztül. Etanol tartalmútechnológiai hulladékvizeket vizsgáltunk professzionális folyamatszimulátor környezetben. Megállapítottuk, hogy az etanol és a víz elválasztására alkalmas a desztilláció és a hidrofil pervaporáció kombinálása.*

Kulcsszavak: *technológiai hulladékvíz, etanol-víz elválasztás, pervaporáció, hibrid művelet*

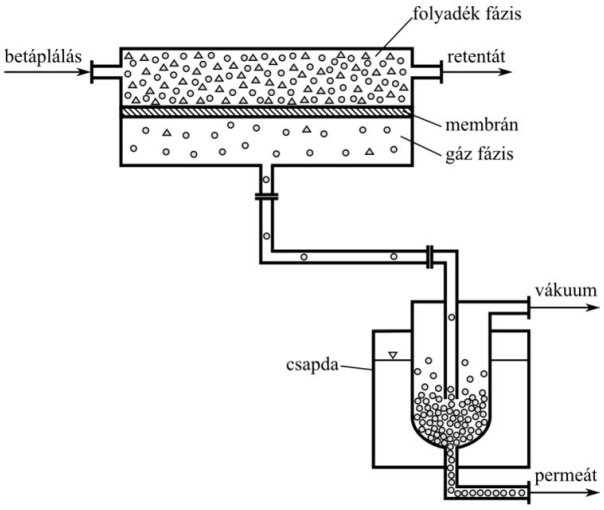
1. BEVEZETÉS

A kutatás kiindulópontja az, hogy nemcsak Magyarországon, hanem az egész világon egyre jobban fejlődik az alkoholipar, a gyógyszeripar és az élelmiszeripar, ezért a szennyvíztisztítás igénye is egyre jobban nő. A szerves oldószerelegyek komponensei sokszor közeli forráspontúak és/vagy azeotrópot képeznek egymással, ezért nehezen tudjuk elválasztani őket hagyományos módszerekkel. Emiatt van szükség olyan új, vagy kombinált módszerre, amelyekkel a folyadékelegyből a kismennyiségű nem kívánatos szennyező komponenseket el lehet távolítani. A hibrid desztilláció-pervaporációs eljárás az egyik ilyen lehetséges megoldás [1, 2].

Munkánk során CHEMCAD folyamatszimulátor segítségével modelleztük a hibrid desztillációs-pervaporációs eljárást. Az alkohol-víz elegy elválasztásáttanulmányoztuk. Konkrétan, a minimális forráspontúhomogén azeotrópot képező etanol-víz elegyelválasztása volt a cél, desztilláció és hidrofil pervaporáció kombinálásának segítségével.

2. ELMÉLETI HÁTTÉR

A pervaporáció olyan elterjedt membrános művelet, ahol fázisváltozás történik. Az utóbbi tízévben a pervaporácó az egyik legdinamikusabban fejlődő membránszeparációs műveletnek tekinthető. A pervaporációs membrán azeotrópok, illékony komponensek kinyerésére, illetveelválasztására alkalmazható. Manapság azonban a fenntartható fejlődés szigorúbb követelményeinbelül a pervaporáció környezetbarát technológiájával konkrét választ és valódi megoldást jelenthetszámos szétválasztási folyamat számára akár nagyobb, ipari léptékben is.A pervaporáció folyékony elegyek hatékony elválasztási eljárása nem porózus membrán segítségével. Amembrán akadályként szolgál a folyadék fázisú betáplálás és a gőz fázisú permeátum között. A koncentrációkülönbség hajtóerejű membránok kategóriájába tartozik a membránművelet. Az **1. ábra** szemlélteti a laboratóriumi vákuumosüzemű pervaporációt. A folyadékelegy egyik komponense áthalad a membránon, permeálódik, és a membrán másikoldalán alacsony nyomású gőzfázisba kerül. Ilyenkor a permeátumot a kis nyomás miatt egymeglehetősen alacsony hőmérsékletű közegben (többnyire csapdában)lekondenzáltatjuk és később folyadékként vezetjük el [1, 3, 4, 5].



1.ábra *Vákuum üzemű pervaporáció elvi folyamatábrája [1]*

A főbb jövőbeli trendeket két kutatási stratégiában lehet felépíteni [6, 7]:

I. Megközelítés: A tömegáram modelljeinek előrejelző képességének javítása a pervaporációban, működési teljesítményének extrapolálására más körülmények között. Ezután végrehajthatjuk ezeket a modelleket a hibrid folyamatok általános szimulációs és optimalizálási szakaszában, amelyek integrálják a pervaporációt más elválasztó egységekkel (például pervaporáció-desztilláció).

II. Megközelítés: A hibrid folyamatok szimulálása és optimalizálása, a szükséges membránteljesítmény kiszámítása. Ezután empirikus vagy szemiempirikus egyszerű modelleket lehet alkalmazni a kiválasztott működési körülmények között annak érdekében, hogy megkapjuk a szükséges membránteljesítmény eléréséhez szükséges információt (például a hőmérséklet, anyag, mikroszerkezet hatása, stb.).

A desztilláció a vegyipar kulcsfontosságú elválasztó művelete, egyben viszont az egyiklegenergiaigényesebb eljárása. Ezzel az elválasztási módszerrel történik azüzemanyagok (pl. benzin, dízelolaj), folyékony tüzelőanyagok, illóolajok és számos más alapvetőfolyékony vegyszer előállítása és elválasztása. A desztillációt (vagy régiesebb nevén lepárlást) két vagy több illékony komponest tartalmazó homogén folyadékelegy elválasztására alkalmazzák. A lényege az, hogy azonos hőmérsékleten az elegy komponenseinek eltérő az illékonysága (az egyensúlyi gőznyomása vagy a tenziója). Kettő vagy több különböző vegyületet tartalmazó rendszer esetében, ahol a folyadékfázis érintkezik a vele termodinamikai egyensúlyban lévő gőzfázissal, az illékonyabb komopnens/komponensek koncentrációja nagyobb a gőzfázisban, mint a folyadékfázisban. A gőzfázis kondenzáltatásával a kiindulási elegyétől eltérő összetételű folyadékot kapunk. A desztilláció műveletét általában szakaszos és folyamatos üzemmódban szokták megvalósítani [1, 8].

Mivel a két fázis csak egy fokozatban érintkezik egymással, ezért a folyamatos egyensúlyi desztillációval elérhető szétválasztás erősen korlátozott. A hatékony szétválasztást általában csak rektifikálással (ismételt desztilláció) biztosíthatjuk. A folyamatos desztilláló oszlopot a betáplálási tányér két oszloprészre bontja:

- A betáplálás felett a rektifikáló/ dúsító,
- míg az alatt a sztrippelő/ kihajtó/ szegényítő zóna helyezkedik el.

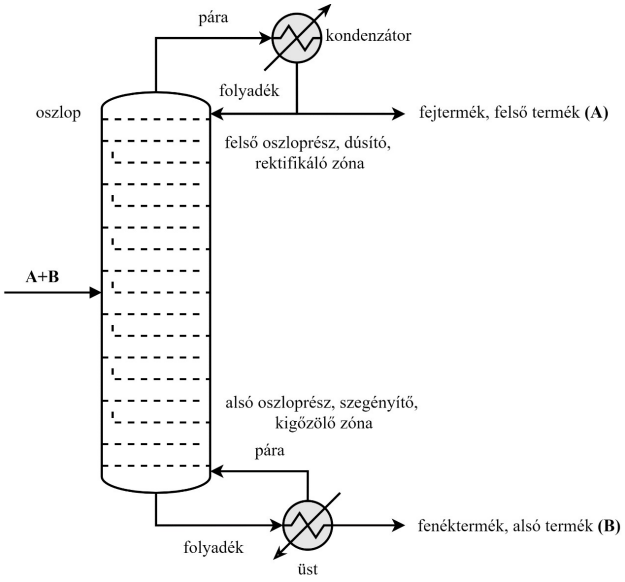
A folyamatos desztilláció megvalósításakor a szétválasztandó elegyet folyamatosan tápláljuk be a kolonnába. A kétkomponensű zeotróp (azeotrópot nem képező) elegy esetén:

- A kisebb forrpontú (könnyű)
- B a magasabb forrpontú (nehéz) komponens.

A-t fejtermékként/ felső termékként, B-t fenéktermékként/ alsó termékként kapjuk. Ha a kolonna állandósult állapotban működik, azaz a paraméterek, pl. hőmérséklet, nyomás, termékösszetételek, a berendezésben lévő anyagmennyiségek, stb. időben nem változnak.

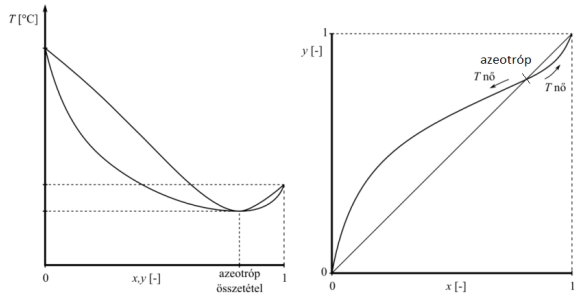
A **2. ábra** szemlélteti folyamatosrektifikálást. A folyamatos egyensúlyi desztilláció során a szétválasztandó elegyet állandó áramban felmelegítjük, majd betápláljuk a lepárló edénybe és az ott keletkezett egyensúlyi gőz és folyadékfázisokat külön-külön elvesszük.

A folyamatos desztillációt nagymennyiségű elegyek elválasztására alkalmazzák a vegyiparban.

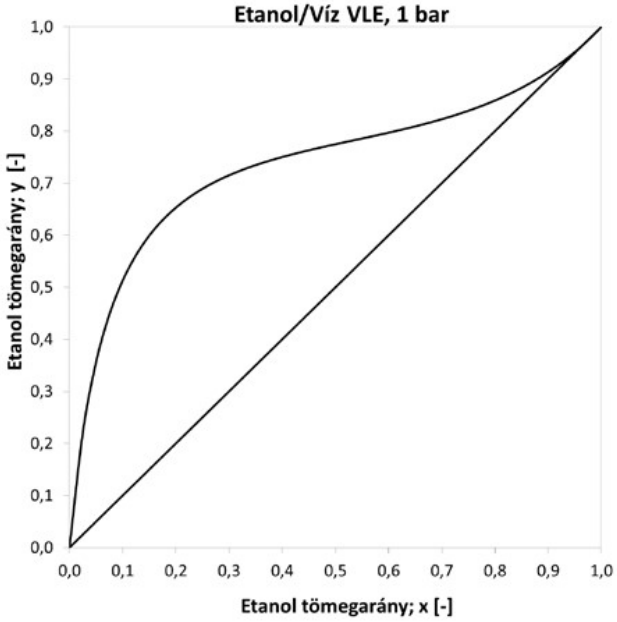


2.ábra *A-B zeotróp elegy elválasztása folyamatos desztillációval [1]*

Az etanol-víz elegy olyan homogén, többkomponensű rendszer, amelyekben az alkotórészekarányát tetszőlegesen változtathatjuk anélkül, hogy közben új fázis keletkezne vagy tűnne el. Azetanol-víz rendszer minimális forráspontú homogén azeotróp rendszernek tekinthető. Ez aztjelenti, hogy létezik egy olyan összetétel, amelynél az elegy forráspontja bármelyik alkotó egyediforráspontjánál alacsonyabb. A minimális forráspontú homoazeotróp elegy gőz-folyadék egyensúlyát és a forráspont-harmatpontgörbéjét a **3. ábra** mutatja be. A 4. ábra pedig az etanol-víz elegy egyensúlyi diagramját szemlélteti. Az azeotróp összetétel függ a nyomástól. A nyomás változtatásával arendszer azeotróp jellege megszűnhet. Az etanol-víz rendszernek 95,63 tömeg% etanol tartalomnálvan az ún. azeotróp pontja 1 bar nyomáson [1].



3.ábra *Minimális forráspontú homoazeotróp elegy forráspont–harmatpont görbéje és egyensúlyi diagramja [1]*



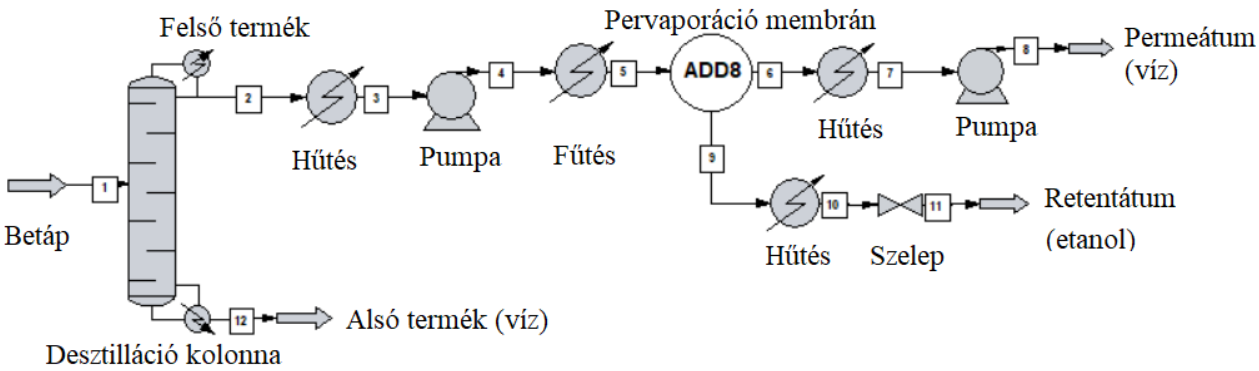
4.ábra *Etanol-víz elegy egyensúlyi diagramja [9]*

3. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

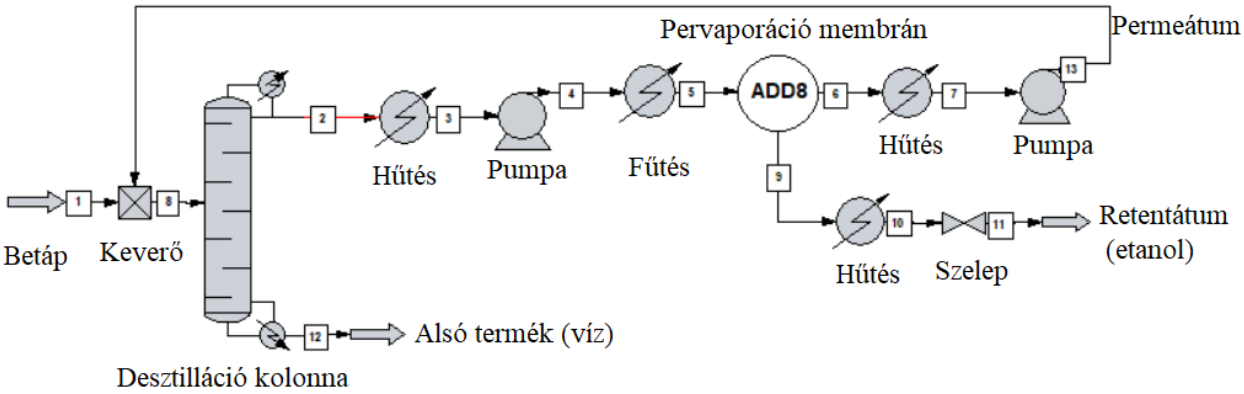
Etanol-víz elegyet választottunk el, azzal a céllal, hogy az elegy víztartalmát csökkentsük

hibrid desztilláció-pervaporációs rendszerrel. Ún. „steady state", azazegyensúlyi állapotú modellezést használtunk. A modellezést CHEMCAD program segítségével végeztük el, ami egy intuitívkémiai folyamatszimulációs szoftver hibrid csomagja. A termodinamikai modell kiválasztásánálkét típusból választhatunk: vagy folyadék-folyadék rendszerek (LLE: liquid-liquid equilibrium),ami folyadék-folyadék egyensúlyt vesz figyelembe, vagy gőz-folyadék rendszerek (VLE: vapour-liquid equilibrium) gőz-folyadék egyensúly állítható be. A desztillációs folyamatok modellezésérea Wilson, NRTL, és a UNIQUAC termodinamikai modellek ajánlottak.Az etanol-víz elegy elválasztásánálazeotróp pont felettitisztaságú etanolterméket, illetvemin. 99,9 tömeg% feletti tisztaságú vízterméket szeretnénk előállítani. A modellezési munka legfőbb célja az volt, hogy az adott etanol-víz elegynél optimalizáljuk a desztillációs oszlop méreteit, fő működési paramétereit és a megfelelő elválasztáshoz szükséges membránfelületek nagyságát [10].

Az **5. és 6. ábrán** látható a hibrid desztilláció-hidrofil pervaporációs eljárás modellezése. A hidrofilos rendszerekből vizet permeátum termékként, rententátum termékként pedig etanolt kaphatunk elviekben. Megvizsgáltuk a recirkulációs esetet is.



5.ábra *Az etanol-víz elegy elválasztási sémája a hibrid desztilláció-pervaporációs eljáráson keresztül*



6.ábra *A recirkulációs hibrid desztilláció-pervaporációs rendszer folyamata*

A munkánk során felhasználtuk a Környezeti és Folyamatmérnöki Kutatócsoport által végzett kísérletek pervaporációs membrán adatait, amik az **1. és 2. táblázat**ban láthatóak. Az alkalmazott pervaporációs membrán betáplálási hőmérséklete és nyomása, amin a modellezést is végeztük: 90oC, illetve 3 bar volt. Az oszlop fenéktermékének specifikáció számát minden futtatásnál 99,9 tömeg%-ra állítottuk.

Pervaporációs egységek		Érték	Mértékegység
Permeát nyomás		0,008	bar
Betáplálás nyomásesése		0,1	bar
Permeabilitás		10^8	kmol/m²hbar
Transzport koefficiens	Víz	0,000202	kmol/m²h
	Etanol	0,0000193	
Aktivitási energia	Víz	77877	kJ/kmol
	Etanol	128572	
„A" paraméter	Víz	2,63	-
	Etanol	-8,68	

1. táblázat *Az etanol-víz elegy esetében a hidrofil pervaporációs membrán paraméterei (PERVAP™ 1210 típusú membrán) [11]*

Paraméterek	
Modell	UNIQUAC, VLE
Kolonna típus	SCDS, tányéros
Kolonna anyag	Szénacél
Tányér típus	Valve, SS304
Tányér anyag	Szénacél
Fejtermék etanol	95 tömeg% felett
Fenéktermék víz	99,9 tömeg%

2. táblázat *A desztillációs kolonna paraméterei*

A betáplálás adatait szemléleti a **3. táblázat.**

Betáplálás jellemzői		Érték	Mértékegység
Betáplálási nyomásesése		1	bar
Betáplálási hőmérséklet		20	°C
Betáplálási áram		1000	kg/h
Betáplálási összetétel	Víz	70	mol%
	Etanol	30	mol%

3. táblázat *A betáplálás jellemzői a hibrid eljárás modellezésénél*

Kétféle utat próbáltunk ki: vagy egy adott tányérszámú desztillációs kolonnát használtunk és módosítottuk a pervaporációs membránok modulszámát, vagy adott volt a pervaporációs membránok modulszáma és a desztillációs kolonna tányérszámát változtattuk meg. A feladat lépései az alábbiak voltak:

1. lépés: A **4. táblázat** szerint kijelöltünk 6 modellt, mindegyik modell esetén adottak voltak a betáplálási adatok, a pervaporációs membrán jellemzői és a működési körülmények. Látható, hogy az 1., 3., 4., 5., 6. modelleknél azonos a pervaporációs membránfelület összege, ami 160 m². A modelleket később összehasonlítottuk.

2. lépés: Kiválasztottunk egy standard méretű oszlopot, amely 10 tányérszámú és a betáplálási elegyet az ötödik tányérra vezettük be. Megtartottuk az 1000 kg/h áramú betáplálást és az 30-70 mol% etanol-víz összetételt. Ezután a desztilláció fejtermékét tovább áramoltattuk a hidrofil pervaporációs membrán irányába.

3. lépés: Recirkulációt építettünk ki.

Jellemző	M.e	1. modell	2. modell	3. modell	4. modell	5. modell	6. modell
Membránfelület	m^2	80	40	40	20	160	17.8
Szekciószám	-	800	400	400	200	1600	178
Membrán modul	db	2	2	4	8	1	9
Felület összege	m^2	160	80	160	160	160	160

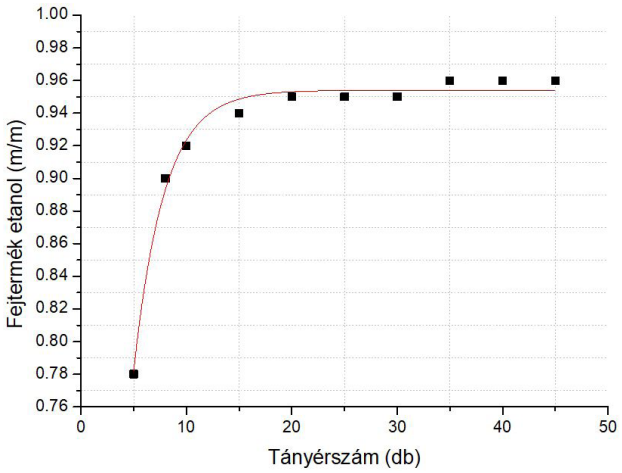
4. táblázat *Modellezési adatok*

4. lépés: Változtattuk a kolonna tányérszámát az adott 1. modell-nél. Mindegyik tányérszámnál megfigyeltük a kolonna fejtermékének specifikációs számát, hőigényét, refluxarányát, illetve a rendszer végén kapható retentátum etanoltartalmát.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

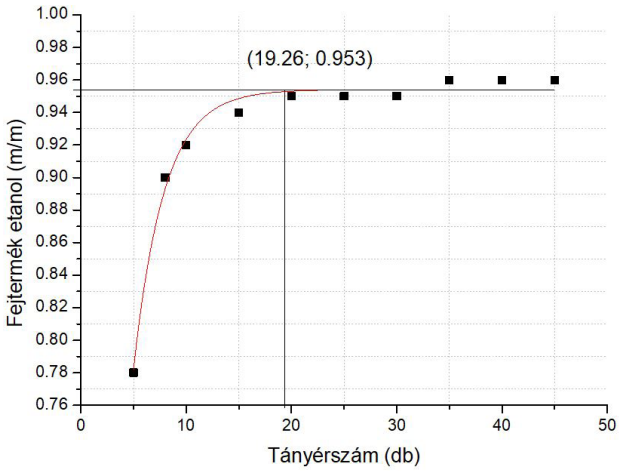
Elvégeztük a hibrid desztillációs-hidrofil pervaporációs rendszer optimalizálását. A tányérszám és az etanol tisztasága, fűtési energia, illetve a refluxarány közötti kapcsolatot szeretnénk megállapítani.

A **7. ábrán** a desztillációs fejtermék etanol tisztasága és tányér száma közötti kapcsolatot az ORIGIN program segítségével elkészített függvényen ábrázoltuk. Ezen az látható, hogy a tányérszám növekedésével a fejtermék etanol tisztasága is nő. A gyors növekedés nem folyamatos, hanem egy bizonyos pont után állandósulttá válik. A **8. ábrán** az egyenleteket ábrázolva megkerestük a 2 metszéspontját (19.26; 0.953). Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy 20 db-os tányértól kezdve a fejtermék etanol tisztasága nem változik már szignifikánsan, ezért nem szükséges a további tányér használata. A 20 db tányérszám alkalmazásával tudjuk így a leggazdaságosabb és leghatékonyabb elválasztást elérni.

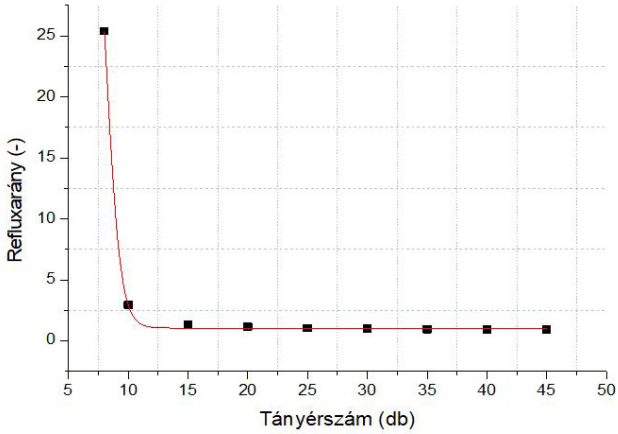


7. ábra: *A fejtermék etanol tisztasága a tányérszámnak a függvényében*

Hasonló elemzést végeztünk el a tányérszám és a refluxarány között, ami a **9. ábrán** látható. A **11. ábrán**pedig a tányérszám és a fűtési energia közötti kapcsolatot szemléltetjük.

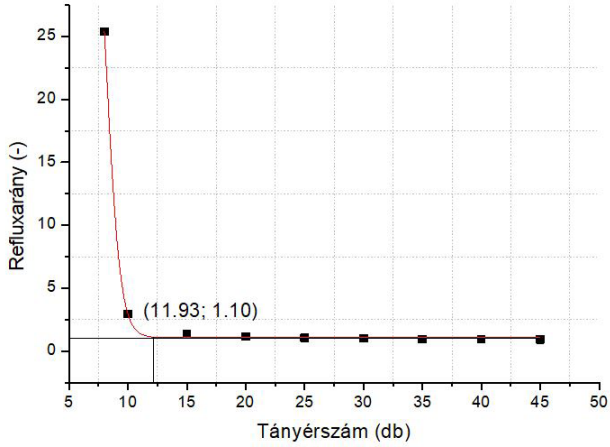


8. ábra: A tányérszám és a fejtermék etanol tisztaság görbéket leíró egyenletek metszéspontja



9. ábra: Refluxarány-tányérszám diagram

Az ábrák alapján elmondható, hogy mindkét esetben, amikor a tányérszám nő, akkor a refluxarány és a fűtési energia csökken egy pontig, majd állandósul. Az ORIGIN program segítségével megkerestük azt a pontot a görbén, ahol elkezd állandósulni **(10. és 12. ábrán)**. Mindkét esetben a 12 db-os tányérszámtól kezdve nem változtak meg a refluxarány és a fűtési energia értékei, így megállítható, hogy a két mutató között összhang van.

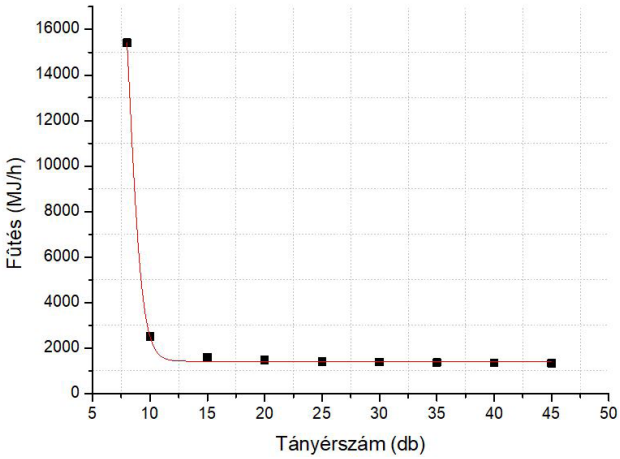


10. ábra: Refluxarány-tányérszám összefüggés keresett metszéstpontja

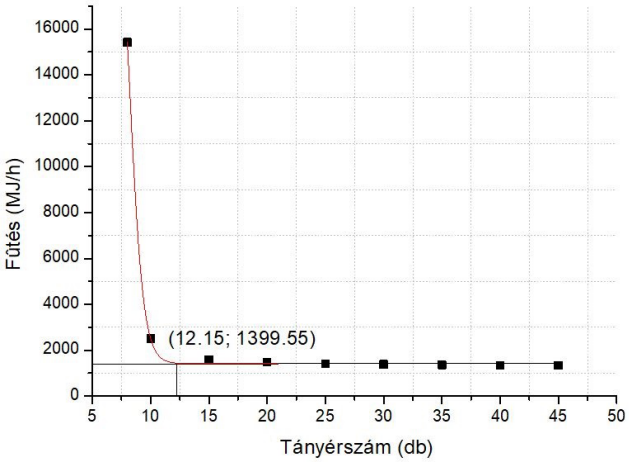
Megállapítottuk azt, hogy a hibrid rendszer kb. 5-15%-os többletet jelent a hőigény szempontjából. Mindegyik futtatásnál sikerült elérni a közel tiszta vizet a fenéktermékben, az előírt specifikációt tehát tudta teljesíteni a desztillációs kolonna. A retentátum esetében pedig 96 tömeg% feletti tisztaságú etanol kapható, vagyis át lehet lépni az azeotróp ponton, a95,63 tömeg% etanol értéken, 1 bar nyomáson.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk összefoglalásaként elmondható, hogy a hibrid desztilláció-pervaporációs rendszer hatékonynak minősült az etanol-víz azeotróp elegy elválasztásának céljából.



11. ábra: Fűtés-tányérszám diagram



12. ábra: Fűtés-tányérszám összefüggéskeresett metszéspontja

Az azeotróp pontot az összetett eljárással át lehet lépni. Megállapítottuk továbbá azt is, hogy a recirkulációs változat esetében a terméktisztaságok nem változnak szignifikánsan, illetve a hőigény jelentősebb. Azonban érdemesebb ezt az irányt követni, mert csak így kaphatunk kizárólag két terméket: etanolban gazdag retentátumot, illetve vízben dús desztillációs fenékterméket. Kijelenthető tehát,hogy az etanol dúsítás mellett párhuzamosan, a desztilláció fenéktermékeként közel tiszta vizet lehet elérni.

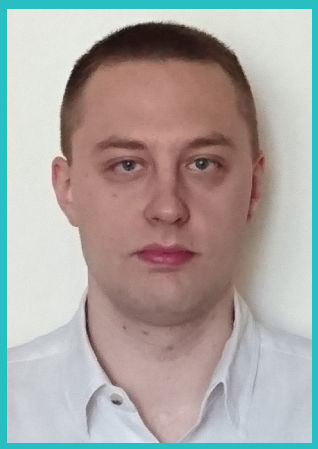
6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A publikáció az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-4-BME-416 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Program, a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj, az 128543-as és az 131586-os számú OTKA pályázatok támogatásával készült. A kutatómunka az Európai Unió és a magyar állam támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával, a GINOP-2.3.4-15-2016-00004 projekt keretében valósult meg, a felsőoktatás és az ipar együttműködésének elősegítése céljából.

7. FELHASZNÁLT IRODALOM

SZERZŐ:

DoThiHuyenTrang, vietnámi hallgató vagyok. 2017-ben szereztem a BSc. diplomámat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen a környezetmérnöki szakon, míg ugyanitt 2020. júliusában az MSc. fokozatot. 2020. szeptemberétől a Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszéken leszek PhD hallgató.Az érintett kutatási területeim: szennyvíztisztítás és membránműveletek.



Dr. Tóth András József vagyok, 2015-ben szereztem a PhD fokozatot a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen. Azóta a Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszéken dolgozom laborvezetőként a Környezeti és Folyamatmérnöki Kutatócsoportban (*www.envproceng.eu*). Kutatási területeim: szennyvíztisztítás, hulladékgazdálkodás, membránműveletek, illetve desztillációs módszerek fejlesztése.