

- Judd, S. and Judd, C. 2011. The MBR Book Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment. Second edition. Butterworth-Heinemann
- Kárpáti, Á., Fazekas, B., Kovács, Zs. 2014. Szennyvíztisztítás korszerű módszerei. Pannon University. Veszprém, Hungary
- Leiknes, T., Rødegaard, H. 2005. The development of a biofilm membrane bioreactor. Desalination 202:135–143.
- Luxmy, B.S., Yamamoto, K. 2003. Investigation of microorganisms associated with the foam of a submerged membrane bioreactor in Japan. Microbes Environ. 18(2):62–68.
- Luxmy, B.S., Nakajima, F., Yamamoto, K. 2000. Predator grazing effect on bacterial size distribution and floc size variation in membrane-separation activated sludge. Water Sci. Technol. 42(3):211–217.
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Li, Y., Xiao, J., Zhang, X. 2006. Effect of filamentous bacteria on membrane fouling in submerged membrane bioreactor. J. Membrane Sci. 272:161–168.
- Meng, F., Zhang, S., Oh, Y., Zhou, Z., Shin, H., Chae, S. 2017. Fouling in membrane bioreactors - an updated review. Water Research, Volume 114, 1 May 2017, Pages 151-180.
- Mishima, I., Nakajima, J. 2009. Control of membrane fouling in membrane bioreactor process by coagulant addition. Water Sci. Technol. 59(7):1255–1262.
- Roels, T., Dauwe, F., van Damme, S., de Wilde, K., Roelandt, F. 2002. The influence of PAX-14 on activated sludge systems and in particular on *Microthrix parvicella*. Water Sci. Technol. 46(1–2):487–490.
- Sharp, R.R., Heslin, G., Dolphin, M. 2006. Evaluation of a novel membrane bioreactor system for water reuse applications in urban environments. In Water Pollution VIII—Modelling, Monitoring, and Management, Eds. C.A. Brebbia, A. do Carmo. Southampton, UK: WIT Press, pp. 479–488.
- Torretta, V., Urbini, G., Raboni, M. et al. 2013. Effect of powdered activated carbon to reduce fouling in membrane bioreactors: A sustainable solution. Sustainability 5(4):1501–1509.
- Yang, W., Syed, W., Zhou, H. 2014. Comparative study on membrane fouling between membrane-coupled moving bed biofilm reactor and conventional membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. Water Sci. Technol. 69(5):1021–1027.
- Yoon, T.I., Lee, H.S., Kim, C.G. 2004. Comparison of pilot scale performance between membrane bioreactor and hybrid conventional wastewater treatment systems. J. Membrane Sci. 242(1–2):5–12.
- Yoon, S-H. 2016. Membrane Bioreactor Process – Principles and Application. Taylor & Francis Group.
- You, S.J., Sue, W.M. 2009. Filamentous bacteria in a foaming membrane bioreactor. J. Membrane Sci. 342(1–2):42–49.
- WEF 2011. Membrane BioReactors WEF Manual of Practice No. 36 McGraw-Hill Education

TECHNOLÓGIAI HULLADÉKVIZEK HASZNOSÍTÁSA EXTRAKTÍV HETEROAZOTRÓP DESZTILLÁCIÓ ALKALMAZÁSÁVAL

DR. TÓTH ANDRÁS JÓZSEF
BME-VBK KÉMIAI ÉS KÖRNYEZETI FOLYAMATMÉRNÖKI TANSZÉK

Kulcsszavak: finomkémiai ipar, technológiai hulladékvíz, oldószer regenerálás, desztilláció, újrahasznosítás

Összefoglalás

A finomkémiai iparokban a jelentős oldószer-használat miatt a gyártások melléktermékeként nagy mennyiségű folyékony hulladék keletkezik, ezeket összefoglaló néven technológiai hulladékvizeknek hívjuk. Továbbá nagyon sok esetben bonyolult kezelési eljárást igényel ezen hulladékok ártalmatlanítása, mert magas szerves anyag tartalmuk miatt nem köthetők csatornahálózatba közvetlenül és nem engedhetők rá a biológiai tisztítási fokozatra. A technológiai hulladékvizek esetében az elsődleges cél a bennük található kemikáliák, értékes anyagok újrahasznosítása, lehetőleg még a gyártó saját kapuin belül. Összetett, erősen nem-ideális egyensúlyt alkotó szerves komponenseket tartalmazó technológiai hulladékvizek hasznosítására alkalmazható eljárás az extraktív heteroazotróp desztilláció. A közleményben a metanol-etil-acetát-víz terner elegy desztillációs elválasztása kerül bemutatásra. A laboratóriumi kísérletek és a számítógépes modellezések igazolják a technológia eredményességét, az alkalmazott desztillációk segítségével alkotó komponensire választható szét a hulladékvíz és ez által az újra-használat megvalósítható.

Bevezetés

A folyékony hulladék fogalmát a hulladékgazdálkodási törvény határozza meg, miszerint „az a hulladékká vált folyadék, amelyet nem vezetnek el és nem bocsátanak ki szennyvízelvezető hálózaton, illetve szennyvíztisztító telepen keresztül” (KVVM, 2017). E fogalomba tehát beletartozik minden olyan hulladék, amely technológiai folyamatokból származik, vagy a fogyasztás során a lakosság vagy az intézmények olyan körénél keletkezik, ahol a csatornázás nem történt meg, illetve nem kötötték rá ilyen hálózatra. A technológiai folyamatokból származó folyékony hulladék kezelési kötelezettsége a termelőt illeti és a hulladék tulajdonságaitól függ a kezelés módja.

Ezen kívül az oldószerek – főként ipari – alkalmazását komoly rendeletekkel szabályozzák. Az Európai Parlament és Európai Tanács 2006. december 18-án fogadta el a vegyi anyagok regisztrálását, értékelését, engedélyezését és korlátozását szabályozó 1907/2006/EK rendeletet. A REACH-nek (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals) nevezett jogszabály 2007. június 1-jén lépett hatályba, és rendelkezéseit az EU valamennyi tagállamában közvetlenül alkalmazni kell. Vegyipari technológiák melléktermékeként keletkező komplex oldószerelemek újrahasználatára – számos esetben nem oldható meg, illetve további értékesítésük is nehézkes. Szennyvízelvezető hálózatba nem vezethetők, mivel ezek főként veszélyes hulladéknak minősülnek a 72/2013. (VIII. 27.) VM rendelet hulladékjegyzéke szerint.

Ezért az így keletkező hulladékokat kénytelenek komoly költségen elszállítani a megfelelő vállalkozóval, és utána számos esetben nem környezetbarát módon megsemmisíteni (Tari, 2017).

Ezt kikerülve egyre inkább célszerű lenne annak újragondolása, hogy miképp lehetne mégis ezen komplex elegyeket újrahasználatos vagy újrahasznosíthatóvá tenni (Lucia és Finger, 2004; Dursun és Sengul, 2006). Abban az összetételben, ahogy a folyamat melléktermékeként keletkezik semmiképp, így ezek elválasztása nyújthat megfelelő megoldást. A hasznosítási eljárást követően a hulladék, mint másodnyersanyag, illetve energiahordozó, vagy mint félkész, ill. késztermék kerül vissza a termelési folyamatba, esetleg közvetlen felhasználásra (Stefankovics, 1994).

A hulladék hasznosítása a következő gazdasági előnyökkel jár:

- csökkenti a nyersanyagforrások kitermelését,
- nem terheli a természeti és az épített környezetet,
- energia-megtakarítást jelent, mert a hulladékból származó másodnyersanyagok feldolgozása általában kevesebb energiát igényel, mint az eredeti nyersanyagok átalakítása.

Jelenős környezetvédelmi hasznai:

- lényegesen csökken az elszállítandó hulladék térfogata és tömege,
- megelőzhető a hulladék ellenőrizhetetlen körülmények közötti elhelyezése a természetben,
- a hasznosítás lényegesen kisebb környezetszennyezéssel jár, mint a jelenleg leggyakrabban alkalmazott lerakás, ill. égetés.

amely az első 12 alapelvet gyakorlatorientáltabb szempontokkal egészíti ki (Anastas és Zimmerman, 2003), a kapcsolódó pontok a következők.

- A termék teljes életciklusára teljesülnie kell a fenntarthatóságnak.
- Nemcsak maga a reakció, hanem a feldolgozás (az elválasztás és tisztítás) is gondosan megtervezendő zöldkémiai szempontból.

A kémiai eljárások zöldebbé tételének és az energiafelhasználás csökkentésének érdekében Anastas P. T. és J. Warner J. C. (1998) kidolgozták a zöld kémia 12 alapelvét. A következő pontok kapcsolódnak szorosan technológiai hulladékvizek problémaköréhez.

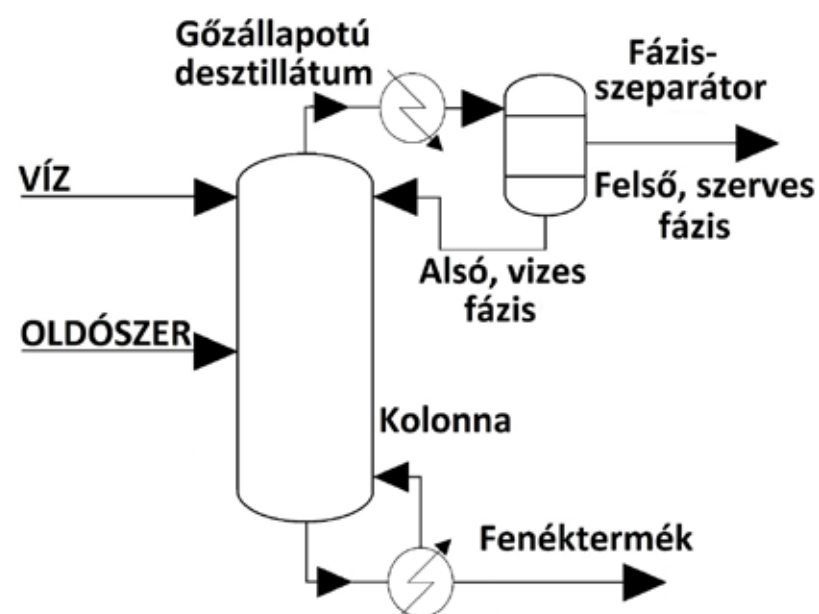
- A kémiai termékeknek használatuk végzetével le kell bomlaniuk úgy, hogy az élőlényekre és a környezetükre nézve ártalmatlan bomlástermékek képződjenek.
- Megújuló nyersanyagokból válasszunk vegyipari alapanyagokat.
- Jobb megelőzni a hulladék keletkezését, mint utána a kezelésével/megsemmisítésével foglalkozni.
- Minimalizálni kell a segédanyagok felhasználását és zöldre kell azokat tenni.
- Törekedni kell a minél „közönségesebb” reakciókörülmények alkalmazására, illetve az energiafelhasználás minimalizálására.

2003-ban P. Anastas P. T. és Zimmerman J. vezették be a zöld kémia újabb törvényeit,

Egy gyógyszergyárban nagy mennyiségű 7,5 tömegszázalék (m/m%) metanol (MeOH) – 85 m/m% etil-acetát (EtAc) – 7,5 m/m% víz összetételű hulladék oldószerelem keletkezik. A cél olyan eljárás kidolgozása, amellyel a fenti zöld kémiai elvekkel összhangban az értékes szerves komponensek újrahasznosíthatóak, legalább 99,5 m/m%-os terméktisztaság elérése.

A kezelési eljárást megnehezíti, hogy két korlátozott elegyedésszerű komponens található az elegyben: a MeOH-EtAc (minimális forráspontú homoazeotróp), illetve az EtAc-víz (heteroazeotróp) (Marsden, 1954; Gmehling et al. 1978). A desztilláción alapuló elválasztások nehezen kivitelezhetők lehetnek az ilyen erősen nem-ideális elegyek esetében (Mizsey és Tóth, 2012). Az extraktív heteroazeotróp desztilláció (EHAD) reális alternatívának bizonyult az összetett, azeotrópokot képző hulladékoldószerek elválasztásánál (Tóth, 2015; Tóth et al. 2016). Az EHAD-technika az extraktív- és a heteroazeotróp desztilláció kombinációja: extraktív ágensként vizet adagolnak a kolonna legfelső tányérjára és fázisszeparátor segítségével

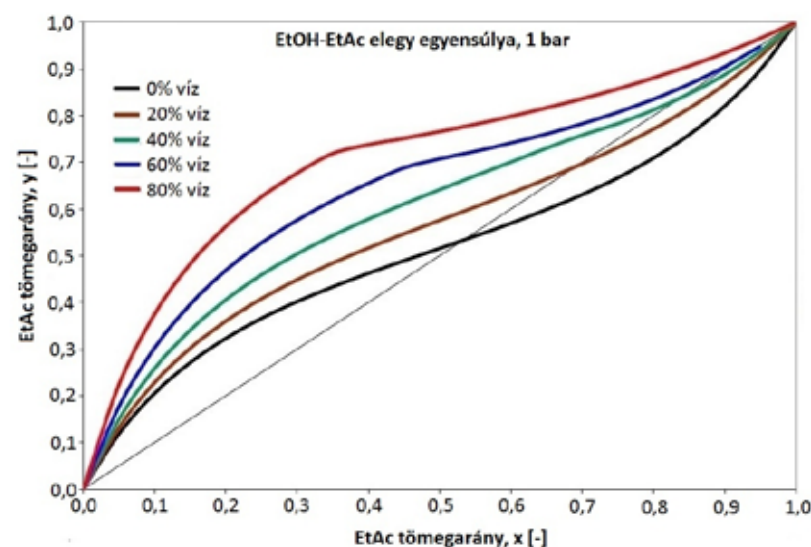
gével választják el a fejtermékben keletkező heteroazeotrópot (Szanyi et al. 2004a, b; Szanyi, 2005; Szanyi et al. 2005). Célszerű a vizet az oszlop tetején beadagolni, mert így érhető el a legnagyobb extraktív szakasz a kolonnában. Az EHAD-rendszer sémáját az **1. ábra** szemlélteti.



1. ábra
Extraktív heteroazeotróp desztillációs rendszer sémája (Tari, 2017)

A **2. ábra** szemlélteti a víz hozzáadásának egyensúly eltoló hatását az etanol (EtOH) és etil-acetát elegy gőz-folyadék egyensúlyi diagramján. Látható, hogy adott mennyiségű extraktív ágens adagolásával kvázi ideálissá tehető az elválasztás.

2. ábra:
Etanol–etil-acetát rendszer egyensúlya víz hozzáadásával (Tóth, 2015)



Kiemelendő, hogy az EHAD-eljárás azért előnyös, mert nem képződik új azeotróp, ugyanis az extraktív ágensként használt víz, már eleve jelen van a szétválasztandó keverékben (Tóth et al. 2016).

A háromkomponensű elválasztandó oldószert az eljárással biner komponenspárokbonthatjuk: a desztillátum így döntően EtAc-víz, a maradék pedig MeOH-víz elegy lesz, amelyeket további, már egyszerűbb desztilláló kolonnákban tudunk az alkotóelemeikre bontani.

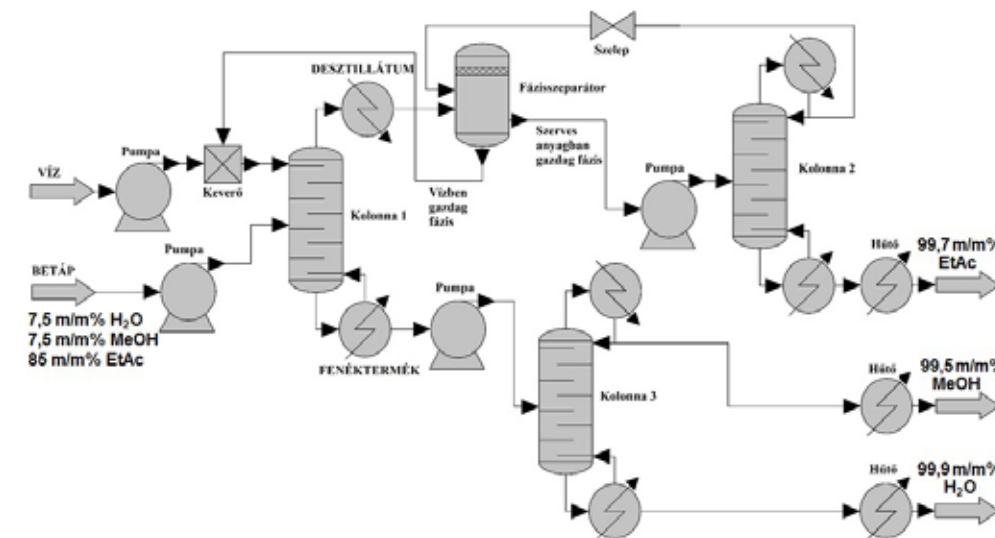
Anyagok és módszerek

Először számításokat végeztem professzionális folyamatszimulátor (ChemCAD, UNIQUAC rutin (Egner et al. 1999; Wiśniewska-Gocłowska és Malanowski, 2001)) környezetben, hogy optimalizáljam a desztilláló kolonnák működését. A modellezés során a lehető legkisebb

restem meg azt a minimális extraktív ágens mennyiséget, amellyel a kitűzött terméktisztaságok teljesíthetők. A gyártótól kapott adat szerint 700 kg/h a rendszer tervezett kapacitása, így folyamatos üzemű eljárást terveztem (Simándi, 2011). A **3. ábra** szemlélteti a három kolonnával végzett, összetett elválasztást.

Dinamikus programozással (Edgar et al. 2001) optimalizáltam az elválasztási rendszert, majd az EHAD-kolonnát megépítettem a laboratóriumban, hogy a számításokat kísérleti úton is verifikálni tudjam.

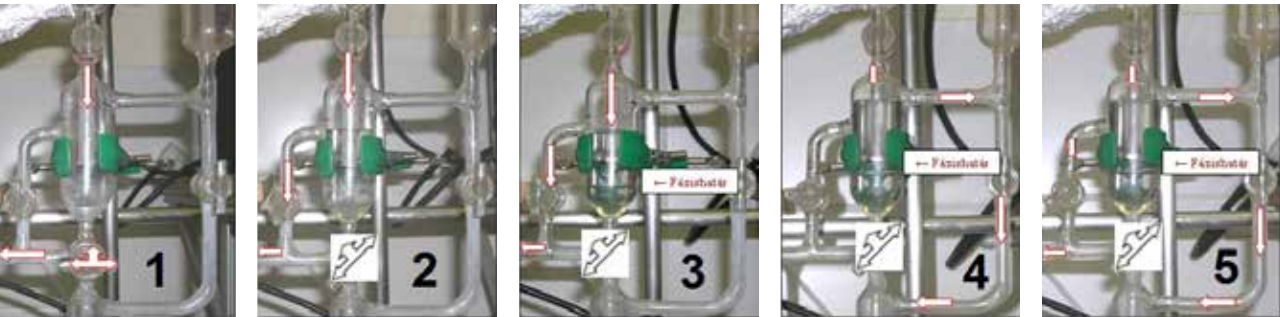
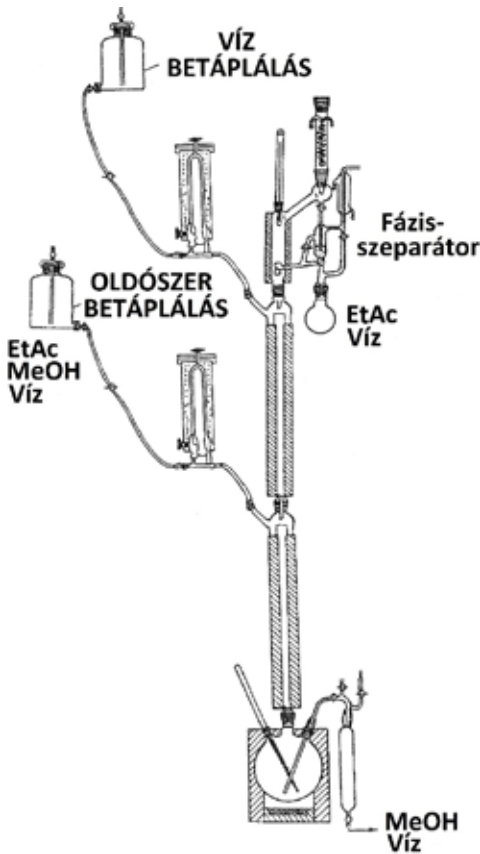
Az oszlop elméleti tányérszáma 10-nek adódott, MeOH-víz eleggyel történő vizsgálat esetén. Az elválasztás hatékonyságának növelése érdekében rendezetlen töltetet raktam a kolonnába. A hulladék oldószert az oszlop közepébe, az extraktív ágenszt pedig a tetején tápláltam be. 0,3 kW teljesítményű fűtőkosárral szabályoztam a fűtést. A **4. ábra** mutatja be a laboratóriumi desztilláló kolonnát.



3. ábra
A terner elegy elválasztásának sémája a folyamatszimulátorban

4. ábra
Laboratóriumi kolonna EtAc–MeOH–víz elegy elválasztására

A kísérlet elvégzésének folyamatát szemléltetik az 5. ábra képsorai (1.-5. képek). A kísérlet során a fázisszeperátor csapjainak állításával terelhető a megfelelő irányba a hűtőből érkező, lekondenzált desztillátum. A kísérlet kezdetekor az oszlop üstjébe kell tölteni a kiindulási anyagot és fel kell fűteni a kolonnát. Az 1. kép ezt a kiindulási helyzetet mutatja, amikor még nem jelenik meg a termék az oszlop tetején. A kondenzáram megjelenése után el kell kezdeni betáplálni teljes reflux mellett csak a szerves elegyet, amíg a fej hőmérséklete állandó nem lesz. A 2. képen a folyadék megjelenése látszik a fázisszeperátorban. A továbbiakban a fehér nyílak a kondenzátum lehetséges útját jelölik. Ez után el kell zárni a fázisszeperátort és elindítani csak a víz betáplálást abból a célból, hogy lemoszuk a MeOH-t a fejből. Amikor elegendően tiszta EtAc-víz elegy lesz a fejtermékben, akkor kialakulhat a fázishatár a szeperátorban (3. kép). Ezután el kell zárni a baloldali visszavezető csapot és a modellezés szerint kiszámított arányban el kell indítani betáplálásokat (4. kép). A fázisszeperátor jobb oldalán tudjuk elvezetni a felső, etil-acetátban dús fázist. A mérés további részében úgy kell nyitni-zárni a baloldali reflux csapot, hogy a fázishatár állandó szinten maradjon (5. kép).



5. ábra
A fázisszeperátor állásai a mérés során

A hőmérsékletek állandósulásáig végeztem a kísérletet, több párhuzamost mérést csináltam, amelyek több óráig stacioner állapotban zajlottak. A szerves komponensek analízisét Shimadzu GC2010Plus+AOC-20 típusú gázkromatográffal, a víztartalmat pedig Hanna HI 904 típusi Karl Fischer titrátorral végeztem.

Eredmények

Az 1. táblázat mutatja be az EHAD-oszlop szimulációs és kísérleti eredményeinek összehasonlítását.

EHAD-oszlop	Betáplálás		Modellezés		Mérés	
	Hulladék	Pótvíz	Desztillátum	Maradék	Desztillátum	Maradék
Víz [m/m%]	7,5	100	2,5	95,8	4,3	95,7
MeOH [m/m%]	7,5	0	0,1	4,1	0,1	4,3
EtAc [m/m%]	85,0	0	97,4	0,1	95,6	0
Áram [kg/h]	0,50	2,52	0,36	2,61	0,37	2,68
T [°C]	20	20	69,8	95,8	69,5	96,5

1. táblázat
Az EHAD-oszlop elválasztásának kísérleti verifikációja

Jó egyezés figyelhető meg a modellezés és a mérés között. A kísérlet során az anyagmérleg hiba 0,2% alatt volt. A következő, 2. táblázatban a szimulációs eredmények olvashatóak.

	Kolonna 1	Kolonna 2	Kolonna 3
Összes tányérszám [-]	8	20	20
Betáplálás helye [-]	4	12	10
Pótvíz betáplálás [kg/h]	400		
Refluxarány [-]	1	0,5	0,5
Maradék Víz [m/m%]	79,4	0,3	99,9
Maradék MeOH [m/m%]	20,5	0	0,1
Maradék EtAc [m/m%]	0,1	99,7	0

2. táblázat
Szimulációs eredmények a teljes rendszerre

Felhasznált irodalom

Látható, hogy a modellezés során a kitűzött határértékeket teljesíteni tudtam, minimális re-fluxarányok szükségesek. Továbbá elegendőnek bizonyult extraktív ágens mennyiségként a betáplált hulladék oldószer csupán ~57%-a, így a kolonna terhelése sem jelentős.

Köszönetnyilvánítás

A publikáció a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj és az 112699-es számú OTKA pályázat támogatásával készült.

Következtetések

Az extraktív heteroazeotróp desztilláció hatékony eljárásnak bizonyult a metanol–etil-acetát–víz összetételű technológiai hulladékvíz kezelésére. A gyártó a technológia alkalmazásával a turner elegy szerves komponenseit újra tudja hasznosítani, vagy a saját technológiájában, vagy igény esetén értékesítheti más partnerek számára. Továbbá a csatornába engedett szerves alkotó is minimális lesz, így csökkenthetjük a környezetünk terhelését és a körforgásos gazdaság irányába terelhetjük a finomkémiai szektort.

Anastas, P. T. és Warner, J. C. (1998): Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press.

Anastas, P. T. és Zimmerman, J. (2003): Design Through the 12 Principles of Green Engineering, Environmental Science and Technology 37(5), pp. 94-101.

Dursun, D. és Sengul, F. (2006): Waste minimization study in a solvent-based paint manufacturing plant, Resources, Conservation and Recycling 47(4), pp. 316-331.

Edgar, T. F., Himmelblau, D. M. és Lasdon, L. S. (2001): Optimization of chemical processes. McGraw-Hill.

Egner, K., Gaube, J. és Pfennig, A. (1999): GEQUAC, an excess Gibbs energy model describing associating and nonassociating liquid mixtures by a new model concept for functional groups, Fluid Phase Equilibria 158-160, pp. 381-389.

Gmehling, J., Onken, U. és Rarey-Nies, J. R. (1978): Vapor-liquid equilibrium data collection, Dechema, Virginia.

KVVM, (2017): http://www.kvvm.hu/szakmai/hulladékgazd/hulladékgazdalkodas/hulladéktípusok_telepulesi_foly.html (2017.07.09)

Lucia, A. és Finger, E. J. (2004): Co-solvent selection and recovery, Advances in Environmental Research 8(2), pp. 197-211.

Marsden, C. (1954): Solvents And Allied Substances Manual With Solubility Chart, Cleaver-Hume and Elsevier, London.

Mizsey, P. és Tóth, A. J. (2012): Ipari ökológiai elvek alkalmazása technológiai hulladékvizek

fiziko-kémiai módszerekkel történő kezelésénél, Ipari Ökológia 1(1), pp. 101-125.

Simándi, B. (szerk.) (2011): Vegyipari műveletek II. Typotex Kiadó, Budapest.

Stefankovics, Zs. (1994): Azeotrópot képző oldószerkelet regenerálása, Diplomamunka, BME, Budapest.

Szanyi, Á. (2005): Separation of non-ideal quaternary mixtures with novel hybrid processes based on extractive heterogeneous-azeotropic distillation, PhD Dolgozat, BME, Budapest.

Szanyi, Á., Mizsey, P. és Fonyó, Zs. (2004a): Novel hybrid separation processes for solvent recovery based on positioning the extractive heterogeneous-azeotropic distillation, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 43, pp. 327-338.

Szanyi, Á., Mizsey, P. és Fonyó, Zs. (2004b): Optimization of nonideal separation structures based on extractive heterogeneous azeotropic distillation, Industrial and Engineering Chemistry Research 43, pp. 8269-8274.

Szanyi, Á., Mizsey, P. és Fonyó, Zs. (2005): Separation of highly non-ideal quaternary mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly 19(2), pp. 111-121.

Tari, R. (2017): Komplex oldószerkelet elválasztása extraktív heteroazeotróp desztillációval és pervaporációval, Diplomamunka, BME, Budapest.

Tóth, A. J. (2015): Liquid Waste Treatment with Physicochemical Tools for Environmental Protection, PhD Dolgozat, BME, Budapest.

Tóth, A. J., Szanyi, Á., Angyal-Koczka, K. és Mizsey P. (2016): Enhanced Separation of Highly Non-ideal Mixtures with Extractive Heterogeneous-azeotropic Distillation, Separation Science and Technology 51(7), pp. 1238-1247.

Wiśniewska-Gocłowska, B. és Malanowski, S. X. K. (2001): A new modification of the UNIQUAC equation including temperature dependent parameters, Fluid Phase Equilibria 180(1-2), pp. 103-113.

