



SZÉCHENYI TERV

**KÖRNYEZETTUDOMÁNYI
DOKTORI ISKOLÁK
KONFERENCIÁJA**

2012

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujszechenyiterv.gov.hu
06 40 638 638



MAGYARORSZÁG MEGÚJUL



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

<p>Az 2. nap programja 2012. augusztus 31. ELTE Természettudományi Kar, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1./a Északi épület, 1.71-es terem</p>
<p>Környezetbiológia Levezető elnök: Prof. Ács Éva, tudományos tanácsadó az ELTE TTK KDI Környezetbiológia program vezetője</p>
<p>9.00-9.20 Varga Katinka (PE) Betekintés a bodobácsok óvilági csoportjainak (Heteroptera: Lygaeoidea) taxonómiájába</p>
<p>9.20-9.40 Bódi Balázs (ELTE) Hogyan kerüljük el a közlegelők tragédiáját? - Tikopia tanulságos története</p>
<p>Környezetkémia Levezető elnök: Prof. Turányi Tamás, egyetemi tanár az ELTE TTK KDI Környezetkémia program vezetője</p>
<p>9.40-10.00 Gombos Erzsébet (ELTE) A ferrát technológia klórozással szembeni előnyei a kommunális szennyvizek utókezelésekor</p>
<p>10.00-10.20 Tóth András József (BME) Fiziko-kémiai módszerek a finomkémiai ipar hulladékvezeinek kezelésére</p>
<p>10.20-10.40 <i>Kávészünet</i></p>

<p>10.40-11.00 Kiss Zsolt László (SZTE) Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások és membránszeparáció kombinációjának alkalmazása víz- és szennyvíztisztításban</p>
<p>11.00-11.20 Illés Erzsébet (SZTE) A toxicitás változása ibuprofen és ketoprofen vizes oldatának radiolízise során</p>
<p>11.20-11.40 Arany Eszter (SZTE) Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alkalmazása peszticid tartalmú vizek utókezelésére</p>
<p>11.40-12.00 Dobosy Péter (ELTE) Vizek mikro-szennyezőinek eltávolítására kifejlesztett nanoszűrők szorpcióképes ciklodextrin tartalmának vizsgálata</p>
<p>12.00-13.20 <i>Ebédészünet</i></p>
<p>13.20-13.40 Farkas János (SZTE) Strobilurin fungicideket tartalmazó vízminták mintaelőkészítési eljárásának és GC-MSMS analízisének kidolgozása</p>
<p>13.40-14.00 Arany Eszter (SZTE) Reakciókörülmények hatása aromás vegyületek vákuum-ultraibolya fotolízisére</p>
<p>14.00-14.20 Jurecska Laura (ELTE) Biofilm kolonizáció vizsgálata műszál alapú hordozókon</p>

Tóth András József¹ – Dr. Mizsey Péter^{1,2}

FIZIKO-KÉMIAI MÓDSZEREK A FINOMKÉMIAI IPAR HULLADÉKVIZEINEK KEZELÉSÉRE

¹ *Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, Budafoki út 8. H-1111*

² *Műszaki Kémiai Kutatóintézet, Pannon Egyetem, Veszprém, Egyetem utca 10. H-8200*

Kivonat

Az ipari ökológia felismeri, hogy a környezetterhelés számos esetben nehezen vagy nem csökkenthető csupán egyetlen termelési folyamaton belül, mert elkerülhetetlenül keletkezik hulladék. Ezért több termelési folyamatot kell összekapcsolni, és a természetben eleve meglévő körforgást kell az iparban is megvalósítani.

Ez a finomkémiai iparban keletkező hulladékvizekre különösen igaz, mivel ezek keletkezése elkerülhetetlen. Ugyanakkor az ezekben lévő hulladék értékes anyag, amelyet máshol, pl. oldószerként hasznosítani lehet. Ehhez speciális hulladékkezelési megoldásokat kell alkalmazni, melyek az ún. fiziko-kémiai eljárások, amik a biológiai eljárásokkal szemben képesek a hulladékvízben lévő értékes anyag kinyerésére, mely lehetővé teszi azok újrahasznosítását. Jelen munka két eljárás alkalmazását vizsgálja: a rektifikálást és a membránműveleteket. Ezekkel magas kémiai oxigénigényű (KOI) és magas adszorbeálható szerves halogéntartalmú (AOX) technológiai hulladékvizeket lehet kezelni úgy, hogy a bennük lévő szerves anyag kinyerhető és oldószerként, akár más iparágakban, pl. festékipar, újrahasznosítható. A különböző hulladékvíz kezelési módszerek megfelelő alkalmazására egy metodológia is javaslatra kerül. Valós gyógyszergyári technológiai hulladékvizeken végzett desztillációs és membránszűrési laboratóriumi kísérleti eredmények és költségszámítások igazolják a választott hulladékvíz kezelési technológia hatékonyságát.

Ugyanakkor megvalósult ipari tervezések is bizonyítják a módszer iránti gyakorlati igényt.

Bevezetés

Megfigyelhető, hogy számos finomkémiai iparág, pl. gyógyszeripar, nagyon sok szerves oldószert igényel. Különösen is igaz, hogy az alkalmazott oldószerekből nagy mennyiségű hulladék képződik. Ez a technológia jellegével magyarázható, ugyanis jellemzően a keletkezett melléktermék tömege rendkívül nagy a késztermékhez képest. A két érték hányadosát nevezik E-faktornak (MIZSEY, 1994).

Probléma ugyanakkor, hogy a nagy szervesanyag tartalmú hulladékvizek biológiailag nem, vagy csak nagy hígítás esetén bonthatók le. A nagy melléktermék mennyiség mellett jellemző még az, hogy a finomkémiai ipar hulladékvizei nagyon sok esetben azeotropot képező elegyek. Így más alternatív módszert kell keresni a probléma megoldására (IPPC REF. DOC., 2003).

A technológiai hulladékvizek tisztítására alkalmazható számos fizikokémiai módszer, melyek elsősorban szerves oldószerek eltávolítására, valamint a kémiai oxigénigény csökkentésére alkalmazhatók (KOCZKA ÉS MIZSEY, 2010). A legfontosabbak: adszorpció, abszorpció, ioncserés műveletek, extrakció, bepárlás, nedves oxidáció, rektifikálás, membránműveletek (KOCZKA, 2009).

A probléma kezelésére kidolgozott stratégiánk (MIZSEY ÉS MTSAL., 2008) követi a fenntarthatóság elvét, mely szerint a hulladékvizekben lévő értékes anyagok kinyerését kell elsődleges célnak tekinteni. Fontos koncepció a technológia kiválasztásánál az, hogy a csatornába engedés kritériumainak megfelelő tulajdonságú legyen a hulladékvíz. Először el kell dönteni a meglévő adatok alapján, hogy a feldolgozandó hulladékvíz tartalmaz-e határérték feletti AOX és KOI-értéket okozó komponenseket, amennyiben igen, és azok illékonyak, akkor célszerű rektifikálni. Rektifikálással a fenéktermék illékony oldószertartalma jelentősen lecsökkenthető. Ha a hulladékvíz KOI- és AOX-értéke megfelel a környezetvédelmi előírásoknak, akkor csatornázzható. Amennyiben nem, akkor mérnöki megfontolások

alapján a nem illékony anyagokat el kell távolítani az elegyből, melyre a fent közölt fiziko-kémiai módszerek alkalmasak (KOCZKA, 2009).

Fiziko-kémiai módszerek a gyakorlatban

Az 1. táblázatban különböző gyógyszergyári hulladékvíz összetétele és fizikai-kémiai jellemzői találhatóak.

1. táblázat: Gyakorlati hulladékvizek

Minta	Sz.a. [m/m %]	Sz. komp. [m/m%]	KOI [mgO ₂ /l]	AOX [mg/l]	Kelet- kezés [t/év]	E- faktor
I.	0,66	0,21 Aceton 0,44 DKM 0,42 MeOH	12400	7850	792	220
II.	0,23	15,7 EtOH	298000	-	648	270
III.	9,31	26,2 MeOH	238000	-	96	40
IV.	0,00	3,14 EtAc 0,76 EtOH 0,42 DKM	40000	-	26	26
V.	0,70	7,92 EtOH 0,16 MeOH	51000	2360	1440	230

Jelölések: „sz. a.” - szárazanyag; „sz. komp.” - szennyező komponens; „DKM” - diklórmétán; „EtOH” - etanol; „MeOH” - metanol; „EtAc” - etil-acetát.

Az 1. táblázat adatait tanulmányozva látható, hogy a nagyon magas KOI- és AOX-tartalom miatt a csatornába engedés komoly környezeti

problémával jár mindegyik hulladékvíz esetében. A fizetendő bírság tétele is nagyon jelentős, az égetéssel történő ártalmatlanítás szintén drága, mert nagy a víztartalmuk a mintáknak. Így egy alternatív, olcsóbb megoldást kell találni.

Rektifikálás

Rektifikálással az illékony kémiai oxigénigény (VOC-KOI) dúsítható a fejtermékben (KOCZKA ÉS MIZSEY, 2010). A desztillátumban érdemes jelentősen dúsítani a szennyező komponenseket, mert így a kisebb víztartalom miatt olcsóbb lesz az égetés (TÓTH ÉS MTSAI., 2011). A fenéktermékben az AOX-értéket a határérték alá (8 ppm) kell csökkentenünk, ami régebbi esettanulmányok alapján elérhető célnak látszik (KOCZKA ÉS MIZSEY, 2010).

Laboratóriumi desztillációs kísérleteket végeztünk egy 1,2 m magasságú 4 cm belső átmérőjű, 6 mm-es átmérőjű üveg Raschiggyűrűkkel töltött oszlopon végeztük. Az oszlop elméleti tányérszáma, metanol-víz eleggyel mérve, 9-nek adódott. A kísérletek előtt számítógépes szimulációt végeztünk a ChemCAD 6. 2. 0. szoftverrel, hogy lecsökkentsük a szükséges kísérletek számát. Az optimális refluxarányt, betáplálást és az üstelvételet határoztuk meg a kísérletileg kimért fűtőteljesítménnyel összevetve.

A kísérletek eredményei a 2. és 3. táblázatban láthatóak.

2. táblázat: A rektifikációs kísérletek eredményei

Minta	R	D		D/F arány	W	
		Sz. komp. [m/m%]	T [°C]		Sz. komp. [m/m%]	AOX [ppm]
I.	10	65,3	87,3	0,01	0,14	2
II.	4	75,6	83,2	0,19	ny.	-
III.	4	99,8	64,8	0,26	ny.	-
IV.	10	11,9	93,5	0,26	0,06	-
V.	10	94,1	76,5	0,07	0,32	8,5E-03

Jelölések: „R” – refluxarány; „ny” – nyomokban.

3. táblázat: A rektifikálás KOI-csökkentő hatása

Minta	KOI [mgO ₂ /l]		
	F	W	Csökkentés [%]
I.	12400	3800	69
II.	298000	22000	93
III.	238000	11000	95
IV.	40000	3700	91
V.	51000	8900	83

A legfontosabb célt, vagyis a drasztikus KOI-csökkentést minden hulladékvíznél sikerült elérnünk. A fenékterméket azonban további kezelés alá kell vetni, mert ott a KOI még a határérték felett volt. Ezzel ellentétben elmondható, hogy az AOX-et a határérték alá csökkentettük. A halogéntartalmú hulladékvizekkel (I. és V.) félüzemi kísérleteket is végeztünk, ahol a fűtést is optimalizáltuk.

Az előzetes kísérletek alapján egy 17 elméleti tányéros, rendezett töltetes, középbetáplálásos rektifikáló oszlopot terveztünk. Az oszlop

időközben meg is valósult és az elvárásoknak megfelelően üzemel, sőt újabb tervezések és megvalósulások is történtek, melyek igazolják az itt bemutatott elvek és módszer iránti gyakorlati igényt.

Membránművelet

A nem halogéntartalmú (II., III., és IV.) hulladékvizeknél a fenéktermék KOI-értékének további csökkentése céljából membránszűrési kísérleteket végeztünk a CM-CELFA Membrantechnik AG P-28-as típusú készülékkel. Ultra- és nanoszűréssel, illetve fordított ozmózissal próbálkoztunk. Megmértük a szűrletben a KOI-t, eredményeink a 4. táblázatban olvashatóak.

4. táblázat: A membránszűrés KOI-csökkentő hatása

Minta	KOI [mgO ₂ /l]			
	F	W	W-NF	W-RO
II.	298000	22000	16600	3800
III.	238000	11000	9600	-
IV.	40000	3700	1030	-

Jelölések: „NF” – nanoszűrés; „RO” – fordított ozmózis.

Összegezve elmondható, hogy olyan esetekben éri meg membránszűréssel kezelni a fenékterméket, amikor a kémiai oxigénigény közel van a határértékhez, illetve nem tapasztalunk jelentős lerakódást és eltömődést (TÓTH ÉS MTSAI., 2011).

Szennyvízdíj számítása

A nyers hulladékvizet, vagy a rektifikálás fenéktermékét engedhetik a közcsatornába, így ezeknek az éves anyagáramaival számoltunk. A csatornahasználati díj több részből tevődik össze: szennyvízelvezetési

díj + vízterhelési díj + áfa (FCSM ZRT., 2012). A 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendeletet és a 220/2004. (VII. 21.) Korm. rendeletet kell tanulmányoznunk. Összeadva a csatornahasználati díjakat és a bírságokat megkapjuk a tényleges szennyvízdíjakat:

5. táblázat: Szennyvízdíjak

Minta	Szennyvízdíj [millió Ft/év]		
	F	W	Csökkentés [%]
I.	107616	0,59	99,999
II.	28,06	1,77	94
III.	3,16	0,13	96
IV.	0,15	0,02	90
V.	61115	2,03	99,997

Az 5. táblázat tanúsítja a technológia költség szempontú hatékonyságát. Lényeges megemlíteni azt, hogy ha rektifikálunk, akkor akár 90%-al is csökkenthető a szennyvízdíj (TÓTH ÉS MTSAI., 2011).

Összefoglalás

Jelen munkában igazoltan hatékony megoldási módszerekkel, a rektifikálással és a membránművelettel foglalkoztunk. Öt ipari hulladékoldószer-elegy példáján keresztül igazoltuk a rektifikálás ún. illékony kémiai oxigénigény (VOC-KOI) és AOX csökkentési képességét. Kiszámoltuk, hogy a gyógyszergyártó cégnek mindenképpen jobban megéri felállítani a kolonnát és tisztítani a hulladékvizet, mintha beleengedné a közcsatornába és kifizetné a bírságot; vagy a teljes mennyiséget elvinné égetni.

Olyan esetekben érdemes megfontolni a membránszeparáció alkalmazását a fenéktermék kezelésére, ahol nincs a membránra nézve

káros oldószer a hulladékvízben, a kémiai oxigénigény közel van a határértékhez és a kísérletek során nem tapasztalunk lerakódásokat, melyek a membrán megfelelő viselkedését meggátolják.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük a következő pályázatok támogatását: 76139-es számú OTKA, TÁMOP-4.2.1-08/1/KMR-2008-0001, TÁMOP 4.2.1/B-09/11/KMR-2010-0002, TÁMOP-4.2.2.B-10/1-2010-0009, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025 és az SH 7/2/14-es számú svájci-magyar közös projekt.

Irodalomjegyzék

- FCSM Zrt. (2012) Csatornahasználati díj.
<http://www.fcsm.hu/content/index.php/31> (2012.04.25)
- IPPC Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (2003) –
ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/cww_bref_0203.pdf (2012.04.04)
- Koczka, K., (2009) Environmental Conscious Design and Industrial Application of Separation Processes. PhD értekezés, Budapest.
- Koczka, K., Mizsey, P., (2010) New area for distillation: wastewater treatment. *Periodica Polytechnica*, 54/1: 41–45.
- Mizsey, P., (1994) Waste reduction in the chemical industry - a two level problem. *Journal of Hazardous Materials*, 37: 1–13.
- Mizsey, P., Koczka, K., Tungler, A., (2008) Technológiai hulladékvizek kezelése fiziko-kémiai módszerekkel. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 114/3: 107–113.
- Tóth, A.J., Gergely, F., Mizsey, P., (2011) Physicochemical treatment of pharmaceutical process wastewater: distillation and membrane processes. *Periodica Polytechnica*, 55/2: 59–67.