

# Technológiai hulladékvizek kezelése fiziko-kémiai módszerekkel

MIZSEY Péter,\* KOCZKA Katalin, TUNGLER Antal

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, Budafoki u. 8, 1521, Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

Az elmúlt években a vegyipar minden területén egyre fontosabb szerepet játszik a környezetvédelem. Annak ellenére, hogy a környezetvédelemben a hulladékok keletkezésének megelőzése a cél, mégis, számos esetben elkerülhetetlen, hogy hulladék keletkezzen. Erre tipikus példa a technológiai hulladékvizek esete, melyek keletkezése elkerülhetetlen. Ilyenkor hatékony csővégi hulladékkezelés szükséges a közvetlen kibocsátás helyett.<sup>1</sup> A csővégi hulladékkezelési módszerek esetében fontos ügyelni az esetlegesen visszanyerhető anyagokra ill. azok recirkulációjára.

Szennyvizek esetében szerves szennyezők eltávolításakor, általában a biológiai szennyvíztisztításra gondolunk, melyet mechanikai műveletekkel kombinálhatnak. A biológiai szennyvíztisztítás egyrésztől tipikus csővégi hulladékkezelés, melynél a recirkuláció szinte teljesen lehetetlen, másrésztől pedig nem mindig alkalmazható mivel műveleti korlátai vannak.<sup>2,3</sup> Lakott területeken az önkormányzatok sem engedik alkalmazását az esetlegesen hiányzó védőtávolság miatt. Ezért vegyipari üzemekben, különösen lakott települések esetében, más vízkezelési alternatívákat is figyelembe kell venni, pl. fiziko-kémiai módszereket. Mivel a hulladékégetés kizárja a recirkuláció lehetőségét, jellegzetesen szennyező eljárás és vizes hulladékok esetében drága is, ezért ez a legkevésbé előnyben részesített megoldás.

A szóba jövő fiziko-kémiai módszerek közé tartoznak azok az elválasztó egységek, melyek működése a relatív illékonyaságok különbözőségén alapul. Ha a szerves szennyező anyag(ok) illékonyabb(ak) mint a víz (volatile organic compounds, VOC), vagy heteroazeotropot formál(nak) a vízzel, akkor a desztilláció valamelyik alternatíváját, pl. sztrippelés, rektifikálás, egyszerű lehajtás, sikerrel alkalmazhatjuk. Ezek a fiziko-kémiai módszerek rendelkeznek azzal az előnnyel, hogy a kérdéses szerves szennyező komponensek visszanyerhetők és újrahasznosíthatók.<sup>4-7</sup>

Amennyiben nem-illékony szennyezések is vannak a hulladékvízben, akkor más fiziko-kémiai módszert alkalmazunk, pl. bepárlás, membrán művelet, nedves oxidáció.<sup>8,9</sup>

A bepárlás ötlete meghökkentőnek tűnhet, de ma már reális alternatíva, hogy a vizet bepárlóban lehajtják, és így csak kisebb mennyiségű hulladékot kell tovább kezelni, pl. égetőbe vinni. Ezt a megoldást a különböző költségek és bírságok növekedése tette versenyképessé.

Amennyiben jelentős mennyiségű illékony és nem-illékony szennyező együtt fordulnak elő a technológiai vízben, úgy rektifikálás után alkalmazhatjuk a nedves oxidációt. Az oxidáció mértékét az alkalmazott hőmérséklet, oxigén parciális nyomás és adott esetben a katalizátor határozzák meg. Az illékony komponensektől megszabadított, viszont oldott nagyobb molekulatömegű szerves anyagokat még tartalmazó technológiai vizeket célszerű oxidálni, mégpedig nedves oxidációval, azaz a vizes oldatban magában. Oxidálószerként levegőt, vagy újabban oxigént használunk, ez utóbbi ugyan drágább, de a művelet során alkalmazott össznyomás sokkal kisebb lehet.

Ezek az alternatívák kihívást jelentenek a mérnökök számára, hogy olyan új folyamatokat tervezzenek, melyek alkalmassá teszik az üzemeket, hogy megfeleljenek a környezetvédelmi előírásoknak.<sup>10</sup>

A relatív illékonyaságok különbözőségén alapuló, elsősorban a desztillációs elválasztások, reális alternatívát kínálnak a szerves halogénvegyületek eltávolítására is (Adsorbable Organically bound Halogenes, AOX).

## 2. Desztilláció a technológiai hulladékvizek kezelésében

A desztilláció alkalmazási területe az elválasztás-technikában óriási, és jól alkalmazható a hulladékvizek kezelésére is. A vegyipar számos ágazatában keletkező hulladékvizek esetében az illékony ill. kidesztillálható szerves komponensek (VOC) kinyerése jelentősen csökkenti a kémiai oxigénigényt (KOI). (Azt a KOI értéket, melyet az illékony ill. kidesztillálható komponensek okoznak VOC-KOI-nak nevezünk.) A VOC-KOI-nak tulajdonítható KOI csökkenés sok esetben már csatornázzhatóvá teszi a hulladékvizet, azaz a KOI < 1000 O<sub>2</sub> mg/lit. Az AOX is csökkenthető desztillációval a kibocsáthatósági határérték alá, de a feldolgozást körültekintően kell végezni.

A vegyiparban keletkező technológiai hulladékvizek általában többkomponensű elegyek, melyek kezelése desztillációval vagy más módszerrel nehézségeket okozhat. Általában alkoholokat (metanol, etanol, i-propanol, benzilalkohol stb.), egyéb szerves oldószereket (aceton, etilacetát), halogénezett szénhidrogéneket (diklórmetán, benzil klorid), és aromás szénhidrogéneket tartalmaznak.

Desztilláció alkalmazása esetén két szempontra kell ügyelni:

\*Mizsey Péter, Tel: +36 1 463 2202, Fax: +36 1 463 3197, e-mail: mizsey@mail.bme.hu

- a fenéktermék legyen VOC és AOX mentes,
- a fejtermék, desztillátum, legyen lehetőleg minél töményebb (esetleges további felhasználás vagy égetés esetén ez általában így célszerű)

Ennek a két szempontnak az együttes teljesítésére rektifikálást célszerű alkalmazni.

## 2.1. Esettanulmányok

Számos gyógyszeripari és finomkémiai hulladékvizet vizsgáltunk abból a szempontból, hogy milyen körülmények között és milyen mértékben lehet azokat a szennyezéstől megtisztítani. Az 1. táblázatban bemutatunk néhány jellemző típusvizet, melyekkel találkozhatunk. A komponensek közt csak az illékony ill. kidesztillálható valamint az AOX-et okozó komponenseket tüntettük fel. Az egész elegyre mért KOI értéket összevethetjük a VOC-KOI-val. A VOC-KOI ugyanis az összetétel alapján számítható. Ezt a számolást megoldhatjuk pl. a ChemCAD szoftver csomaggal.<sup>11</sup> A számított és a mért KOI csökkenthetőségi értékek jól egyeztek.

A hulladékvizek desztillációja előtt azokat bevizsgáljuk. Egyszerű lehajtási próbát végzünk, ami alapján megállapíthatjuk

- a kérdéses hulladékvíz hogyan viselkedik a lehajtás során (kiválások, stb.),
- a lehajtható, illékony komponenseket,

1. Táblázat. Vizsgált technológiai hulladékvizek kiindulási összetétele, tömeg%

	1. elegy	2. elegy	3. elegy	4. elegy	5. elegy	6. elegy
Metanol MeOH	-	1,90	0,06	-	0,01	0,40
Etanol EtOH	0,02	2,80	0,15	0,98	1,33	0,26
Izopropanol IPOH	7,85	8,70	17,40	-	-	-
Diklórmétán DKM	-	-	-	0,09	0,52	0,34
Etilacetát EtAc	0,08	-	-	0,30	1,95	0,44
Benzilalkohol BA	-	-	-	-	0,25	0,11
Benzol Be				0,04		
KOI [O <sub>2</sub> mg/lit]	159140	167860	546450	15515	23100	38470

Mindezek alapján az 1. táblázat elegyeit folyamatos rektifikálásnak is alávetettük. A rektifikációs kísérleteket számítógépes szimulációval segítjük. Ezek célja, hogy az elvégzendő kísérletek számát csökkentjük, és mielőbb megállapítsuk a kedvező üzemállapotot, vagyis a szükséges:

- tányérszámot,
- refluxarányt,
- betáplálás helyét és hőállapotát,
- desztillátum mennyiségét (desztillátum/betáplálás, D/F) arányt.

Egy gyógyszeripari üzemben a termelés során sokféle hulladékvíz keletkezik, melyet az 1. táblázat is példáz, ahol is csak a jellemzőbb vizeket tüntettük fel. A sokféle

- a hulladékvíz szilárdanyag tartalmát,
- a szilárdanyag okozta KOI-t.

A KOI és az AOX értékét ISO előírás alapján mérjük. Víz tartalmat Karl-Fischer titrálási módszerrel határozzuk meg.

Ezt követően szakaszos rektifikálást végzünk, mely alapján ellenőrizhető az anyag viselkedése, a rektifikálás során esetlegesen bekövetkező változások, ellenőrizhető a szükséges refluxarány.

## 2.2. Rektifikáló oszlop tervezése

A tervezés kísérleteken alapul, melyek során eldöntendő, hogy a rektifikációt szakaszos vagy folyamatos üzemmenet mellett kívánjuk-e végezni. Ezt műveleti és mennyiségi paraméterek döntik el. Nevezetesen, ha kevés a feldolgozandó elegy, akkor szakaszosan, ha sok akkor folyamatosan rektifikálunk. Douglas<sup>12</sup> mennyiségileg is adott erre nézve irányszámokat. Ha kevesebb, mint 50 tonna/év a termék azaz a feldolgozandó elegy, akkor szakaszost javasol, ha 5000 tonna/év feletti ez a mennyiség akkor folyamatos üzem a cél. A kettő közt mérnöki elbírálás szükséges.

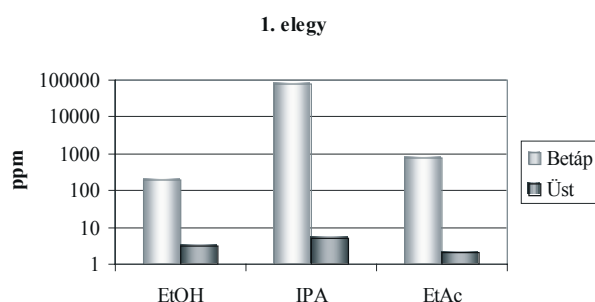
A műveleti paraméterek vonatkozásában azt kell meggondolni, hogy egy többkomponensű elegy szegényítése a feladat. Ilyenkor rektifikálás esetén szükséges, hogy a kolonnában legyen szegényítő/sztrippelő oszloprész. Ez a cél mindenképpen a folyamatos üzemű megoldást igényli.

hulladékvizet nem célszerű a kísérleti stádiumban összekeverni, mert nem lehet később megállapítani, hogy melyikük a kritikus, azaz a legnehezebben tisztítható, és melyik az a hulladékvíz amelyik problémát okoz a rektifikálás során, pl. eltömődéseket okoz, korróziós jelenségek lépnek fel. Ezeket a vizeket nem rektifikálják, hanem pl. égetésre viszik.

Mindezek azt példázzák, hogy a tervezés során a számítógép csak segíti a tervezést, de minden egyes esetet kísérletekkel kell ellenőrizni.

A rektifikáló oszlop tervezését úgy kell elvégezni, hogy egy oszlop elegendő legyen az összes víz feldolgozására, azaz az üzemnek ne kelljen minden egyes hulladékvízre külön

kolonnát építeni. Ezért ha a kolonna méreteit rögzítjük, melyhez a betáplálás helyét is hozzávesszük, akkor a refluxarány és a D/F arány helyes megválasztásával kell a kívánt tisztítást elérni.



1. Ábra. 1. elegy kiindulási és fenéktermékének összetétele.

### 2.3. Eredmények

Az egyes vizek tisztítását, az előzetes vizsgálatok után, folyamatos rektifikálással végeztük. Az előzetes kísérletek és a számítógépes modellezés alapján egy 15 elméleti tányéros, középbetáplálásos rektifikáló oszlopot terveztünk. A kolonnabelő rendezett töltet volt. A 2. táblázat mutatja, hogy az egyes elegyeknél milyen refluxarányal illetve desztillátum/betáplálás aránnyal kell dolgozni, hogy kellő tisztítást érjünk el.

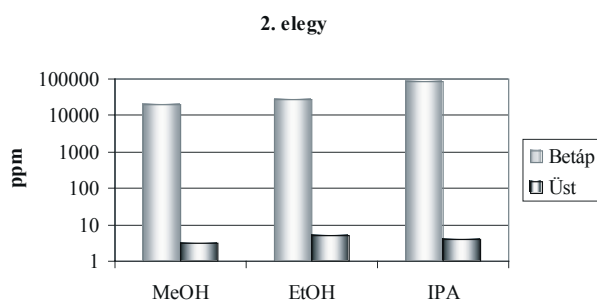
2. Táblázat. Javasolt refluxarány és D/F arány

Elegy	Refluxarány	D/F (desztillátum/betáplálás arány)
1	20	0,09
2	20	0,16
3	20	0,26*
4	20	0,016**
5	10-20	0,1**
6	20	0,06**

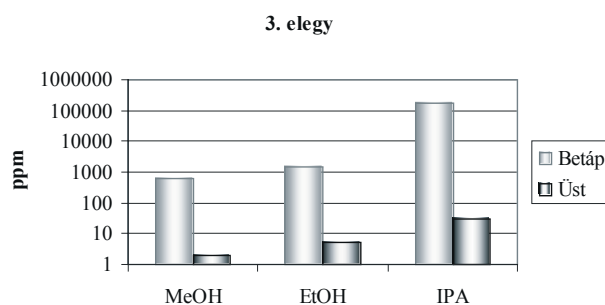
\* Nagymennyiségű IPOH és IPOH-Víz azeotrop miatt, több fejterméket kell elvenni

\*\* AOX mentesítés, AOX<8ppm

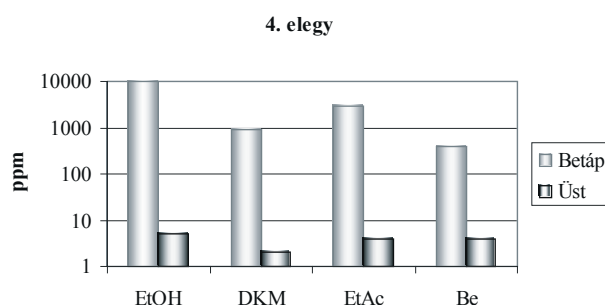
Az 1-6 ábrák mutatják a fenékterméktisztulását a betápláláshoz képest. A nagy koncentrációváltozás miatt logaritmusos a koncentráció-ábrázolás léptéke! Az egyes rektifikálásokat szándékosan közel azonos refluxarányal üzemeltetjük,



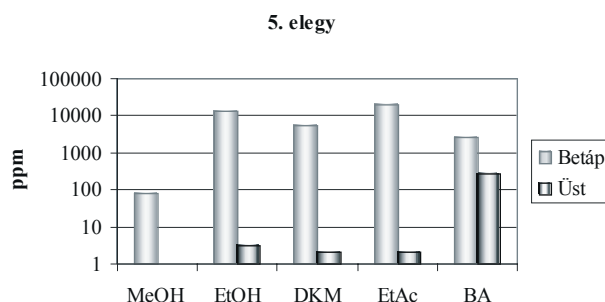
2. Ábra. 2. elegy kiindulási és fenéktermékének összetétele.



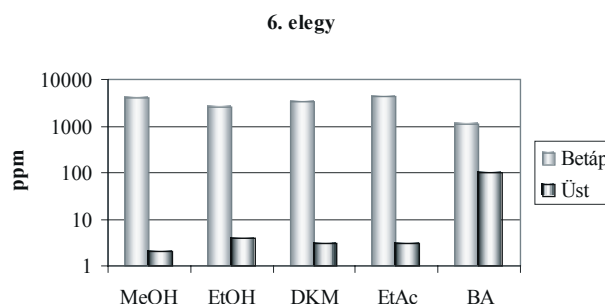
3. Ábra. 3. elegy kiindulási és fenéktermékének összetétele.



4. Ábra. 4. elegy kiindulási és fenéktermékének összetétele.



5. Ábra. 5. elegy kiindulási és fenéktermékének összetétele



6. Ábra. 6. elegy kiindulási és fenéktermékének összetétele

hogy ezzel az üzemi alkalmazásnál csak az elvétel mennyiségére kelljen ügyelni. Megjegyezzük, hogy a refluxarány=20 kissé nagy tünhet, de mivel a desztillátum mennyisége nem túl nagy ezért nem dolgozunk jelentős refluxáramokkal.

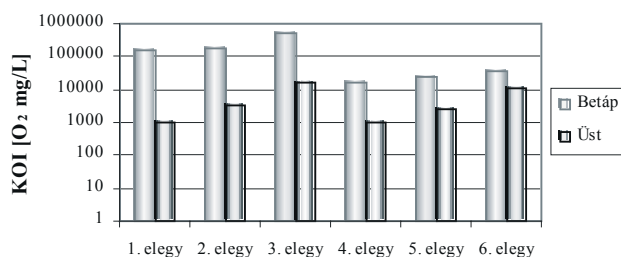
A rektifikálás energiaszükségletét jelentősen csökkenthetjük a hulladékvizek tisztításánál, ha kolonnából távozó forró üstmaradékkal előmelegítjük a betáplálást.

A rektifikálás további különlegessége, hogy mivel hulladékvízzel dolgozunk, ezért nem kell az oszlophoz külön üstöt tervezni, direkt vízgőzbefűvatást lehet alkalmazni. Ez azért is kedvező, mert az esetleges kiválások valószínűségét csökkenti.

Az egyes hulladékvizek rektifikálásánál képződhet és képződik kétfázisú fejtermék is, de a reflux visszavezetésénél nem célszerű ezzel külön foglalkozni, hiszen az elválasztás így is kellően jól működik, másrészt a rektifikáló kolonna üzemeltetése bonyolódna ezzel. Ugyanakkor üzemi tapasztalatok azt is mutatják, hogy sokszor a rektifikálható hulladékvizeket összekeverik, így célszerűbb a minél egyszerűbb üzemmenet felé törekedni. Itt jegyezzük meg, hogy minden egyes hulladékvíz-fajtát rektifikálás előtt be kell kísérletileg vizsgálni, mert előfordulhatnak nem várt lerakódások, akár a kondenzátorban is.

Az 5. és 6. elegy benzilalkohol tartalmát is lehetséges csökkenteni rektifikálással. A benzilalkohol heteroazetropot képez a vízzel (7,8 tömeg% BA, 92,2 tömeg% víz) és sok vizet kell vele kidesztillálni. Lehetséges heteroazetrop desztilláció alkalmazása vagy a nedves oxidáció. Ha a hulladékvíz csatornázhatóságát nem zavarja a vízben maradt benzilalkohol, akkor további kezelés nélkül is kibocsátható.

A 7. ábra mutatja a KOI csökkenést. Mivel az 1. és 4. elegy KOI értéke 1000 O<sub>2</sub> mg/l alatt van, ezért ezek az elegyek egyértelműen, minden további kezelés nélkül csatornázhatók. A többi elegy esetében ez egyedi elbírálás kérdése, nevezetesen, hogy alkalmaznak-e további kezelést, pl. nedves oxidációt, vagy csatornázzák, ami ilyen esetben bírságot von maga után.



7. Ábra, A vizsgált elegyek kiindulási és fenéktermékének KOI értékei.

Az 1. táblázatban felsorolt hulladékvizek szerves halogén koncentrációját minden esetben sikerült biztonságosan az előírt 8 ppm-es határérték alá vinni. Megállapíthatjuk, hogy rektifikálással a szerves halogénvegyületek (AOX) is jól eltávolíthatók.

Az itt bemutatott rektifikáláson alapuló vízkezelés hatásosságát ma már három megvalósult ipari tervezésünk bizonyítja a petrokémia és a gyógyszeripar területén.

### 3. Membrántechnika a szennyvízkezelésben

A fiziko-kémiai műveletek közé soroljuk a membrántechnikát is. A teljesség igénye nélkül megemlíjtük, hogy ipari alkalmazást nyert mára már a membránszűrés és a membrán bioreaktorok alkalmazása.<sup>13,14</sup> A pervaporáció alkalmazása is elterjedőben van.<sup>15</sup>

Tanszékünkön kutatási eredményeket értünk el a membránszűrés alkalmazása terén:

- hulladékvizek nehézfémektől történő megtisztításában<sup>9</sup>.
- hulladékvizek mennyiségének csökkentésében, hibrid elválasztási technológia alkalmazásával<sup>16</sup>
- hulladékvizek KOI értékének csökkentésében<sup>17</sup>.

Mivel ezek az eredményeink még nem nyertek ipari alkalmazást ezért ezeket csak megemlíjtük.

### 4. Nedves oxidáció a hulladékvizek kezelésében

A nedves oxidáció alkalmas a különösen toxikus, nagy szerves anyag tartalmú szennyvizek kezelésére. A szerves, és oxidálható szerves anyagok folyadékfázisban történő oxidációját jelenti, 125-320°C közötti hőmérsékleten és 5-200 bar nyomáson, levegő vagy oxigén felhasználásával. A módszert olyan szennyvizek kezelésére használják, amelyek túl higak az égetéshez, és túl koncentráltak a biológiai kezeléshez. A bontás során a szerves vegyületek széndioxiddá és az eredeténél kevésbé ártalmas, biológiailag bontható végtermékeké alakulnak.<sup>18</sup>

Az oxidáció végrehajtható oxidáló szerekkel (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ózon) homogén katalízis alkalmazásával, mint amilyen a Fenton reakció. Ennek alapvető hátránya az, hogy csak savas közegben működik. A vegyszeres oxidációk további hátránya, hogy drágák az alkalmazott reagensek miatt, általában kisebb mennyiségű szennyvíz kezelésére alkalmas módszereknek tekinthetők.<sup>19</sup>

Mintegy 50 éve ismert a Zimmermann<sup>20</sup> által kifejlesztett nedves, levegős oxidáció (WAO), amelyet nagy KOI értékű (10.000 – 100.000 közötti), szennyvizekre alkalmaznak. Ez 250-300°C-on, 50-100 bar nyomáson levegővel reagáltatja a szennyvizet, ilyenkor a szerves anyagok többsége oxidálódik, a KOI érték tört részére csökken. A reakcióidőtől és természetesen a vízben lévő szerves anyag oxidálhatóságától függően teljes mineralizáció (CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>O, mint végtermékek) történik vagy csak részleges oxidáció megy végbe és például szerves karbonsavak, mint például az ecetsav, keletkeznek. Ennek az eljárásnak a megvalósítása elsősorban olyan helyeken történt, ahol állandó összetételű, többnyire nem túl sokféle szennyezőt tartalmazó vizeket kellett ártalmatlanítani. A technológia buborékoszlopos reaktorokat alkalmaz, amelyek kompresszorral és hőcserélővel egészülnek ki. Az adott körülmények között a korróziós folyamatok sebessége igen megnő, ezért csak speciális szerkezeti anyagokat lehet használni a reaktorban, például titán bélést. Az eljárás alkalmazására jellemző példa a kommunális szennyvíztisztítók iszapjának a kezelése, amivel az iszapot tömöríteni lehet, azaz a szilárd anyag egész kis térfogatra sűrítendő és a víz visszavihető a biológiai tisztításhoz.<sup>21</sup>

A fentebb vázolt eljárás egyik továbbfejlesztett változata a Bayer LOPROX technológia, ami alacsonyabb hőmérsékleten és nyomáson dolgozik (150-200°C, 20-30 bar) vas ion és kinon katalízissel, viszont erősen savas közeget igényel (pH 1-2). A hozzáférhető adatok szerint elsősorban egy-egy szerves vegyipari eljáráshoz kapcsolják, nem kezelnek vele változó összetételű vizeket.<sup>22</sup> További



jellemző az, hogy a savas közeg miatt zománczott berendezéseket igényel, méghozzá nyomásállókat, nagy méretekben.

A fenti eljárásokban gyakran homogén fémion katalízist használnak, viszont ilyenkor a kezelt vízből a fémionokat, mint például a rezet, a reakció befejeztével le kell választani. Ez plusz lépést igényel és újabb szennyezőt vihet a vízbe.<sup>18</sup>

A heterogén katalitikus szennyvíz oxidációról kevés a hozzáférhető információ, japán cégek használnak ilyen technológiát, például kokszolói fenolos szennyvíz kezelésére.<sup>22-26</sup> Az üzemelési körülmények nem ismertek. A számos hozzáférhető tudományos publikáció és a fentebb vázolt adatok is arra utalnak, hogy heterogén katalizátorokkal ugyan legtöbb szerves anyag (fenol, anilin, krezolok) oxidálható vizes oldatban a WAO-hoz képest enyhébb körülmények között, viszont olyan problémák jelentkeznek,

mint a katalizátorok deaktiválódása, többek között az aktív anyag tartalom kioldódása miatt. Ez különösen nemes fém tartalmú (Pt, Pd, Ru) katalizátorok esetén jelent nehézséget a fémek ára és mérgező volta miatt.

A saját vizsgálataink szerint a finomkémiai eredetű technológiai vizek a nedves oxidációval ártalmatlaníthatók, előnyös megoldás katalizátor alkalmazása. Az általunk kifejlesztett monolit katalizátor stabil és megfelelő aktivitású. Így enyhébb körülmények között dolgozhatunk, illetve megnövelhető az oxidációs reaktor teljesítménye. A technológiai vizekben előforduló anyagok oxidálhatósága nagyon különböző, vannak gyorsan oxidálható szennyeződések, vannak olyanok, amelyeket csak nagyobb hőmérsékleten és oxigén parciális nyomáson lehet oxidálni. Azt tapasztaltuk, hogy az oldószermaradványok, különösen százalékos koncentrációban nagyon lelassítják más anyagok oxidációját, ezért megvizsgáltuk, hogy ez megváltozik-e, ha először az oldószer tartalmat desztillációval lecsökkentjük.

**3. Táblázat.** Eredeti és az abból rektifikálással kapott hulladékvíz oxidációjának eredményei

Minta vagy reakció jele	TOC (g/l)	TOC csökkenés %	KOI (O <sub>2</sub> g/l)	KOI csökkenés %
Eredeti hulladékvíz	170		573	
Eredeti hulladékvíz oxidálása (E8)	133	22	420	27
Eredeti hulladékvíz oxidálása katalizátorral (E9)	137	20	434	24
Rektifikálás üstmaradék	31		112	
Üstmaradék oxidálása (R10)	31	0	78	30
Üstmaradék oxidálása katalizátorral (R11)	10	68	20	74
Rektifikálás üstmaradék 2	37		127	
Üstmaradék oxidálása 240°C-on, katalizátorral (R12)	25	32	65	49

A 3. táblázatban lévő adatok egyértelműen mutatják a KOI csökkentés kombinált eljárásának előnyeit. Az eredeti oldószer tartalmú vizet csak kis mértékben lehetett oxidálni a viszonylag enyhe körülmények között (5 órás reakcióidővel 250 °C-on és 50 bar össznyomáson) még katalizátorral is. (E8, E9) Ha viszont a technológiai víz oldószer tartalmát desztillációval eltávolítottuk, az így kapott maradék TOC és KOI csökkenése az oxidációban, különösen katalizátorral, lényegesen nagyobb volt (R10, R11). A hőmérséklet további csökkentése rontja az oxidáció eredményességét (R12).

## 5. Stratégia hulladékvíz-kezelő módszerek alkalmazására

Napjainkban két fő csoportba sorolhatjuk a hulladékvíz-kezelő módszereket:

- fiziko-kémiai módszerek,
- biológiai módszerek.

Ezek együttes alkalmazására stratégiát javasolunk (8. ábra). A stratégiánál a hulladékvizekben lévő értékes anyagok újrahasznosítását szolgáló kinyerését tekintjük elsődleges célnak. Ezért a biológiai szennyvízkezelés a stratégia legutolsó lépése.

Először eldöntendő, hogy van-e a kérdéses hulladékvízben

szerves halogénvegyület (AOX). Ha igen, akkor rektifikálni kell, ha nem akkor a KOI-t vizsgáljuk. AOX eltávolítása esetén ehhez a KOI vizsgáló lépéshez térünk vissza. Mivel a rektifikálással történő tisztítást és szervesanyag eltávolítást vizsgáljuk, ezért a VOC-KOI-t kell megvizsgálni. Ezt összetétel alapján is meghatározhatjuk. Ha a VOC-KOI értéke magas, azaz több mint 5000-20 000 O<sub>2</sub> mg/l, akkor célszerű rektifikálást beiktatni.

A VOC-KOI eltávolítása után a maradék KOI értékét vizsgáljuk. Ha ennek értéke kisebb, mint 1000 O<sub>2</sub> mg/l, akkor a víz csatornázható. Ha nagyobb, akkor mérnöki megfontolások alapján választunk a következő alternatívák közül:

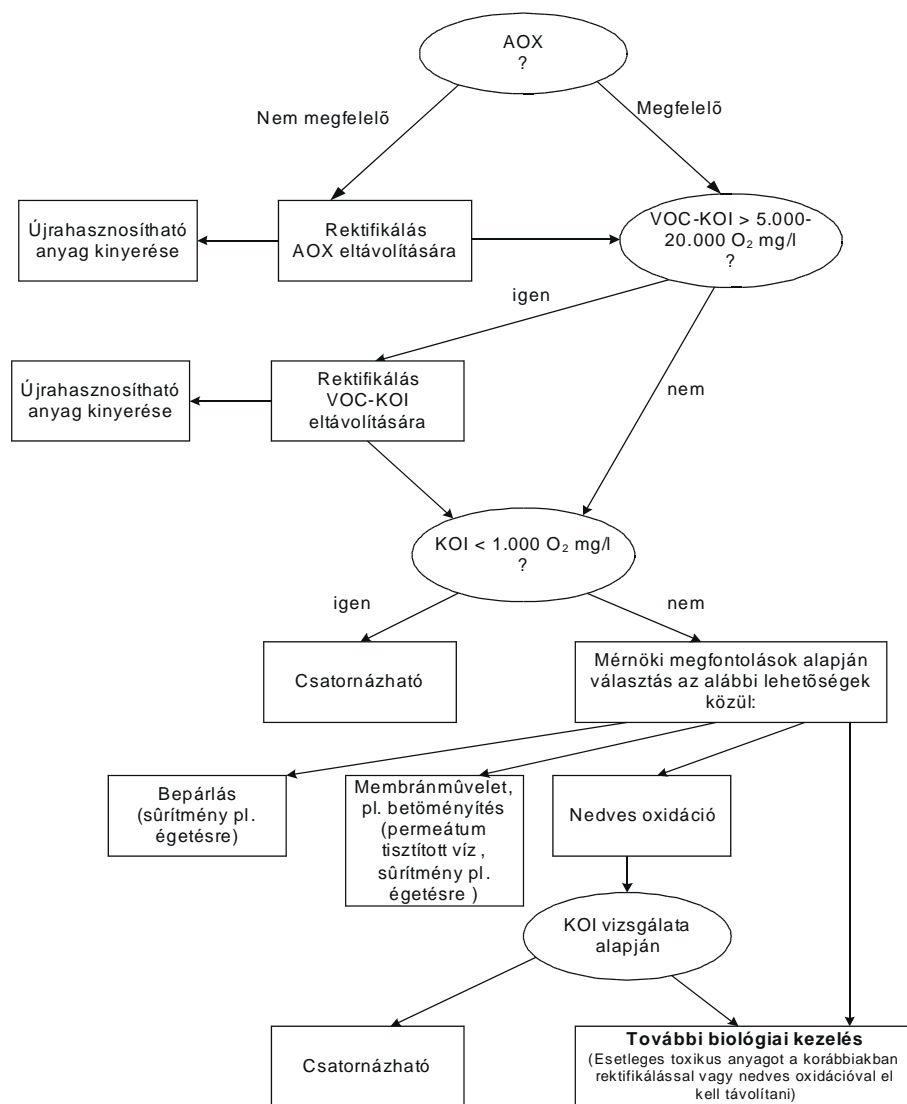
- bepárlás, amikor is a vizet lehajtjuk, és a visszamaradt sűrítmenyt kezeljük pl. égetésre visszük,
- membránművelet, pl. membránszűrés betöményítési vagy egyéb tisztítási céllal,
- nedves oxidáció, elsősorban akkor használjuk, ha az oldott anyag toxikus az eleveniszapos tisztításban.

A fenti fiziko-kémiai műveletek után megvizsgáljuk, hogy a hulladékvíz már csatornázható, vagy a biológiai szennyvíztisztítást kell alkalmazni.

## 6. Összefoglalás

A technológiai hulladékvizek kezelése fontos környezetvédelmi feladat. Hagyományosan, ilyenkor a biológiai szennyvízkezelésre/szennyvíztisztításra gondolunk, azonban ez számos esetben nem valósítható meg. Ennek okai összetettek lehetnek, így pl. (i) sokszor a lakosság védelme érdekében hatósági előírások tiltják, hogy bizonyos gyártelepeken alkalmazzák a biológiai szennyvíztisztítást, (ii) a technológiai hulladékvizek sok

esetben túl töményen tartalmazzák a szennyező kémiai komponenseket és ezért nem alkalmasak közvetlenül, csak előkezelés után, biológiai tisztításra. A hulladékégetés egy lehetséges megoldás, de környezetvédelmi hatástanulmányok igazolják, hogy ez a megoldás egyrészt túlságosan szennyező, másrészt drága. A Tanszéken vizsgált fiziko-kémiai módszerek ilyenkor reális alternatívákat kínálnak a hulladékvizek kezelésére, tisztítására. Ipari esettanulmányok bizonyítják, hogy az illékony szerves komponenseket pl. alkoholokat, ketonokat, észtereket,



8. Ábra. Stratégia technológiai hulladékvíz-kezelő módszerek alkalmazására.

szénhidrogéneket (Volatile Organic Compounds, VOC) tartalmazó hulladékvizek jól tisztíthatók sztrippeléssel vagy rektifikálással, mellyel sok esetben elérhető a csatornázási határérték (kémiai oxigénigény,  $KOI = 1000 \text{ O}_2 \text{ mg/lit}$ ), és egyben reális alternatívát kínál az említett komponensek visszanyerésére és újrahasznosítására. A szerves halogént tartalmazó vizeket is jól lehet tisztítani sztrippeléssel vagy rektifikálással, és a 8 ppm-es kibocsátási határérték teljesíthető.

Kutatási eredményeink azt igazolják, hogy technológiai hulladékvizek kezelésére ma már nem biztos, hogy

kizárólag a biológiai szennyvíztisztítást kell automatikusan alkalmazni. Először, a javasolt stratégiánk alapján, meg kell vizsgálni és fontolni a fiziko-kémiai módszerek előzetes alkalmazását. Nevezett módszereket azután kombinálhatjuk a biológiai szennyvíztisztítással. Az egyes módszerek nem egymás vetélytársai, hiszen mindegyiknek meg van a maga jól definiált alkalmazási területe. A különböző módszerek kombinálása azok eredményességét javítja és a végső kombinált technológia hatékony hulladékvíz-kezelési megoldást eredményez. Kutatásaink eredményességét megvalósult ipari tervezéseink támasztják alá.

## Irodalomjegyzék

- Mizsey P. Waste reduction in the chemical industry - a two level problem, *Journal of Hazardous Materials* **1994**, *37*, 1-13.
- Getzner, M.. The quantitative and qualitative impacts of clean technologies on employment, *Journal of Cleaner Production* **2002**, *10*, 305-319.
- Belis-Bergouignan, M-C., Oltra, Jean, M. S. Trajectories towards clean technology: example of volatile organic compound emission reductions", *Ecological Economics* **2004**, *48*, 201-220.
- Lucia, E., Finger J. Co-solvent selection and recovery, *Advances in Environmental Research* **2003**, *8*, 197-211.
- Dursun, D., Sengul, F. Waste minimization study in a solventbased paint manufacturing plant, *Resources, Conservation and Recycling* **2006**, *47*, 316-331.
- Pinto, R. T. P., Lintomen, L., Luz Jr, F. L., Wolf-Maciell, M. R. Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns, *Fluid Phase Equilibria* **2005**, *228-229*, 447-457.
- Masango, P. Cleaner production of essential oils by steam distillation, *Journal of Cleaner Production* **2005**, *13*, 833-839.
- Levec, J., Pintar, A., Catalytic wet-air oxidation processes: A review, *Catalysis Today*, **2007**, *In press*.
- Cséfalvai, E., Pauer, V., Mizsey, P. Recovery of Copper from Process Waters by Nanofiltration and Reverse Osmosis, PERMEA Conference, Siófok, pp. 34, Full text on CD, ISBN 978-963-9319-69-1, **2007**.
- Chao-Hong, H., Yun-He, G., Shuang-Hua, Y., Edwards, D. W. Optimization of the process for recovering caprolactam from wastewater in a pulsed-sieve-plate column using green design methodologies, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2004**, *17*, 195-204.
- <http://www.chemcad.net>
- Douglas, J. M. Conceptual design of chemical processes, McGraw-Hill, **1989**.
- [http://www.kochmembrane.com/iww\\_wastewatert.html](http://www.kochmembrane.com/iww_wastewatert.html)
- [http://www.water.siemens.com/en/Corporate/Technologies/Pages/biological\\_membrane\\_mbr.aspx](http://www.water.siemens.com/en/Corporate/Technologies/Pages/biological_membrane_mbr.aspx)
- Garcia, V. Towards chemical waste minimisation, recovery of organic solvents by pervaporation, PERMEA, Siófok, **2007**.
- Csefalvai, E., Koczka, K., Mizsey, P. Treatment of Pharmaceutical Waste Water by Hybrid Separation Processes, European Congress of Chemical Engineering – 6, pp. 912, Copenhagen, **2007**.
- Cséfalvai, E., Imre, P., Mizsey, P. Applicability of Nanofiltration and Reverse Osmosis for the Treatment of Wastewater of Different Origin, *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, *6(2)*, 277-283.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Copyright © **2002** by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.) Wastewater (Walter Simmler, Bayer AG, Leverkusen, Federal Republic of Germany)
- Belhatcheche, D. H. *Chem. Eng. Prog.* **1995**, *91 (8)*, 32-51.
- Zimmermann, F. J., Diddams, D. G. *TAPPI*, **1960**, *43*, 710-715.
- Dietrich, M. J., Randall, T. L., Canney, P. J., Zimpro, I. *Environ. Prog.*, **1985**, *4 (3)*; 171-177.
- Kolaczowski, S.T., Plucinski, P.F., Beltran, J., Rivas, F.J. McLurgh, D.B., *Chem. Eng. J.*, **1999**, *73*; 143-160.
- Harada, Y., Fujiya, H., Hayashi, M., Osaka Gas Co. Ltd. Treatment of ammonium nitrate containing waste water, **1992**, JP 04, 200, 790, (Chem Abs 118:11248t).
- Harada, Y., Doi, Y., Miura, S., Osaka Gas Co. Ltd., Treatment of ammonium nitrate containing waste water, **1992**, JP 04, 200, 692, (Chem Abs 118:11249u).
- T. Ishii, K. Mitsui, K. Sano, Inoue, A. Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Company Ltd., Method for treatment of wastewater, **1991**, Eur. Pat. Application 90313238.9, Publication Number 0 431 932, A1.
- Ishii, T., Mitsui, K., Sano, K., Shiota, Y. Catalyst for treating wastewater, process for producing it, and process for treating wastewater with the catalyst, **1994**, U.S. Patent 5,374,599.

## Treatment of process waters with physicochemical techniques

In the chemical industry there are such technological waters that contain organic compounds in high content, like mother liquors. Such wastewaters are the so called process waters. If such process waters are treated, it is not so obvious that only the biological treatment should be automatically considered. Moreover, the biological treatment can be even prohibited or blocked. These facts might cause a local but serious environmental problem.

Physicochemical tools can offer a powerful solution for such cases. The volatile organic compounds can be removed with stripping or rectification. The non-volatile compounds can be eliminated with wet oxidation. This option can even offer a good carbon source for a possible later biological treatment.

Several industrial case studies to present the practical importance of the physicochemical tools applied. The chemical oxygen demand (COD) and the Adsorbable Organically bound Halogenes (AOX) values can be decreased successfully. A methodology is given for the proper application of the different process water treatment options.

It can be also concluded that the different process/waste water treatment options can strengthen each other merits and offer a wide variety alternatives for the environment protection.