



Környezetbarát eljárások

Simándi Béla
BME Kémiai és Környezeti
Folyamatmérnöki Tanszék
simandi@mail.bme.hu

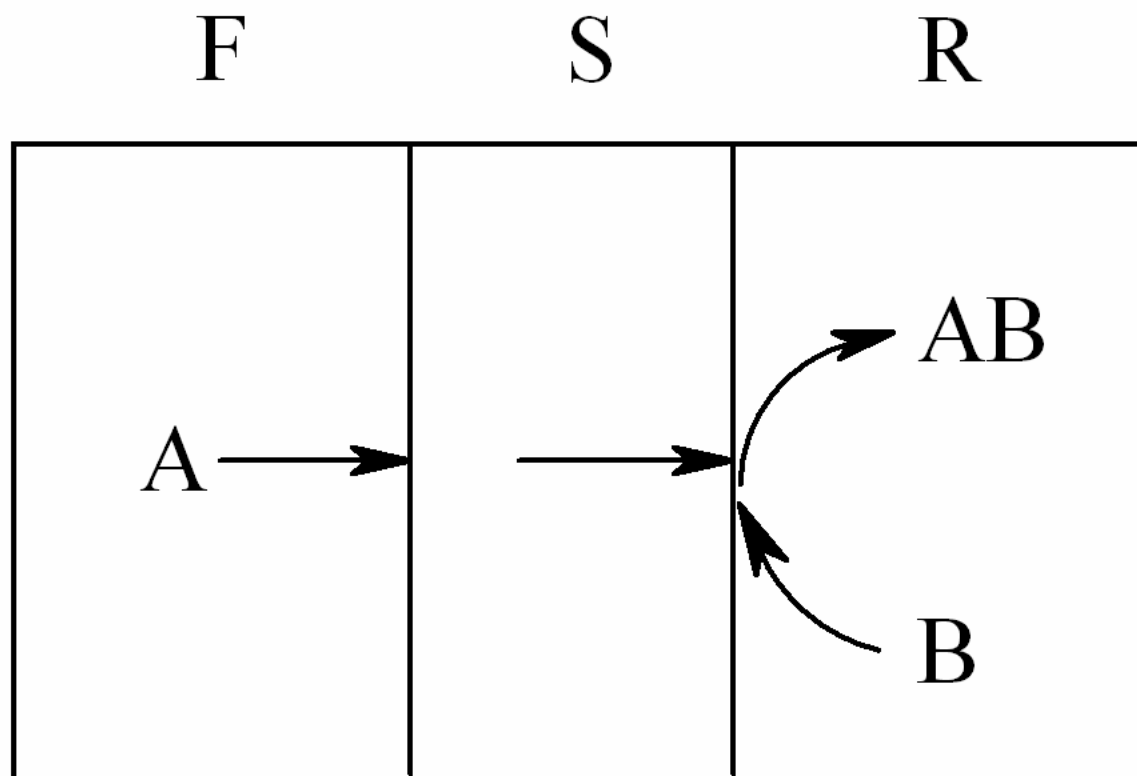
Az előadás vázlata

- Folyadékmembránok
- Illékony szerves anyagok kinyerése híg vizes oldatokból
- Fémionok kinyerése vizes oldatokból
- Talaj méregtelenítése
- Esettanulmányok

Folyadékmembrán elválasztás

- Petróleum – víz többszörös emulzió
(Boys, 1890)
- Folyadékmembrán extrakció (Li, 1968)
- Típusok: víz/olaj/víz
olaj/víz/olaj
gáz/folyadék/gáz

Anyagátadás a folyadékmembránon keresztül (I. típus, egyszerű diffúzió, „simple uphill transport”)

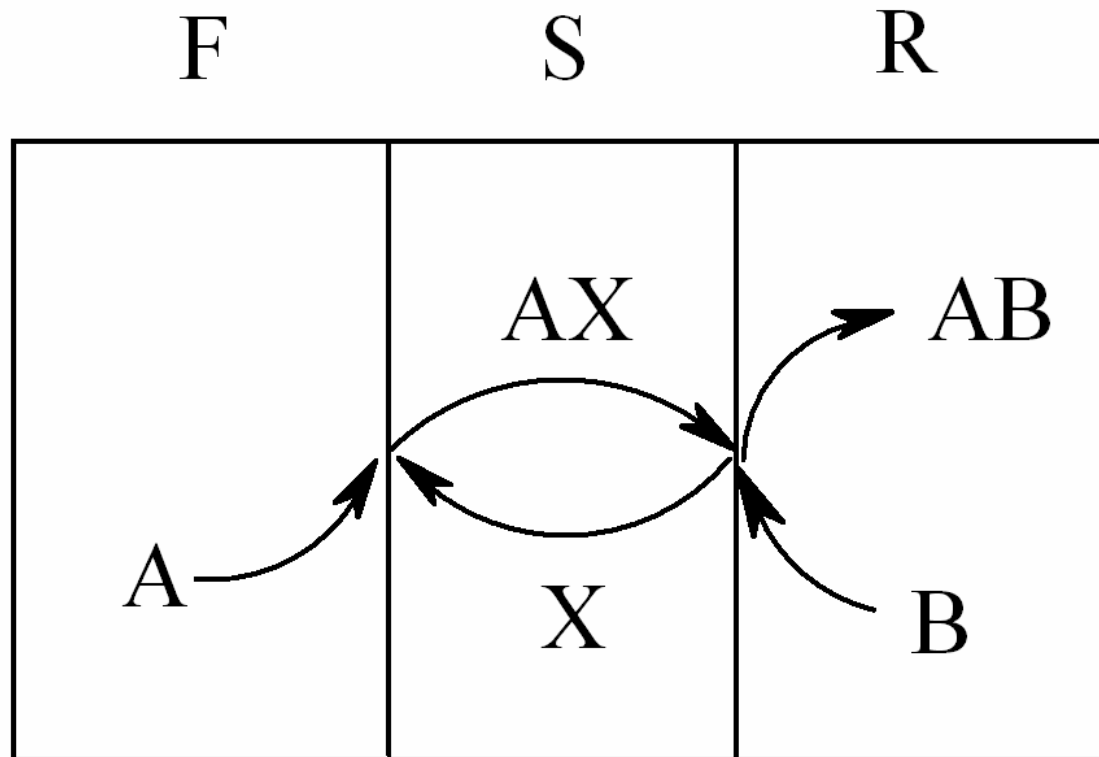


F betáplálás
S oldószer
R fogadó fázis

A célkomponens
B reagens



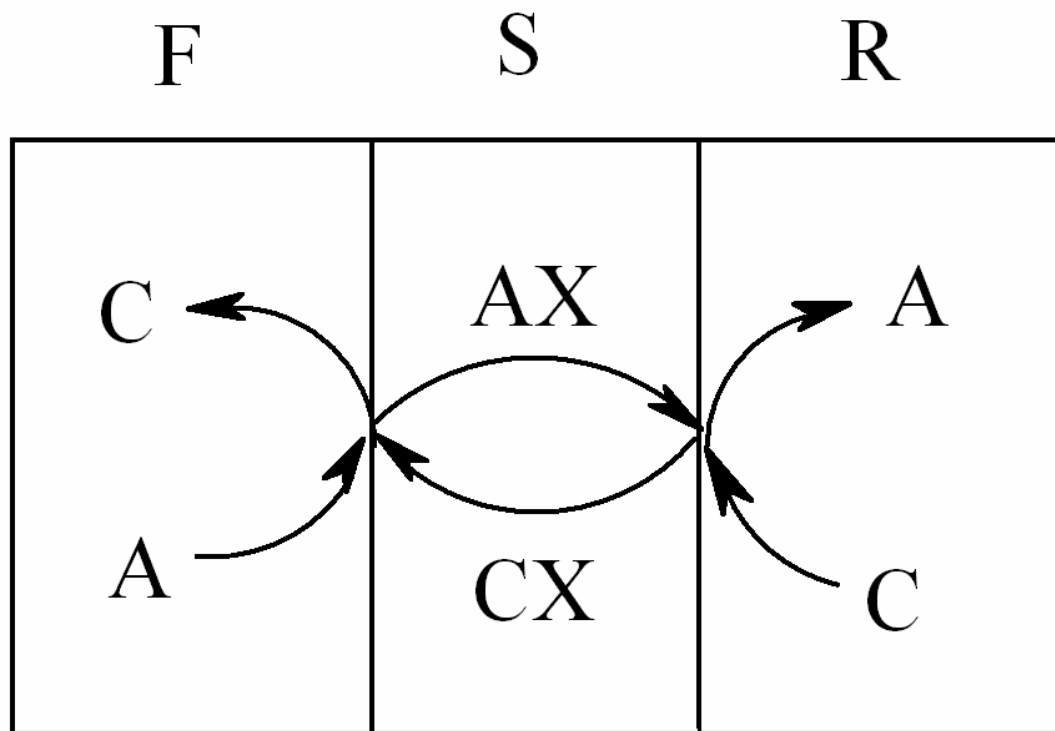
Anyagátadás a folyadékmembránon keresztül (II. típus, reagenssel segített transzport, „facilitated transport”)



X átvivő anyag
(carrier)

Példa: A: ecetsav, B: NaOH, X: tercier amin

Anyagátadás a folyadékmembránon keresztül (III. típus, ioncsere, „coupled transport”)



X átvivő anyag
C csere partner

Példa: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HX} \leftrightarrow \text{CuX}_2 + 2\text{H}^+$ ahol X: LIX 63

Folyadékmembránok létrehozása

1. Rögzített membránok:

Membránszeparációs műveletekhez gyártott membránok: támaszték 20 – 50 μm

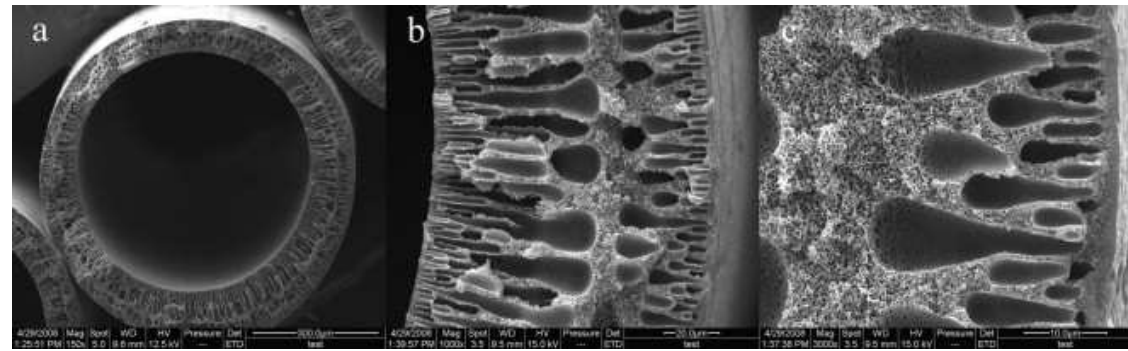
pórusméret 0,02 – 1 μm

Fajlagos felületek: spirális modul $10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$

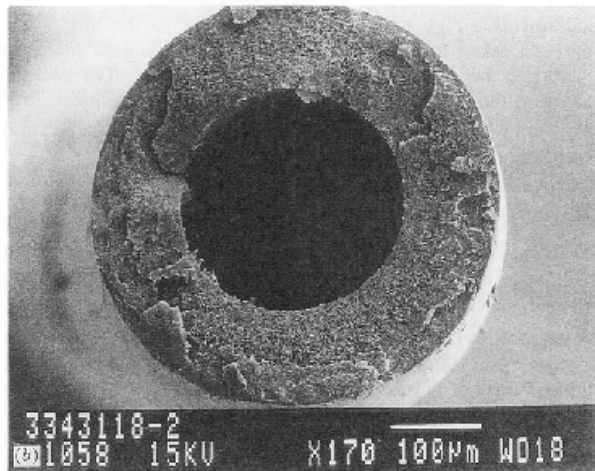
üreges szál modul $10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Támasztó membránok

BEVPOR MH Liquid Membrane Cartridge Filter



The cross-section of hollow fiber membrane: (a) the overall cross-section of hollow fiber membrane; (b) the partial cross-section of hollow fiber membrane (magnification: 1000×); (c) the partial cross-section of hollow fiber membrane (magnification: 3000×).



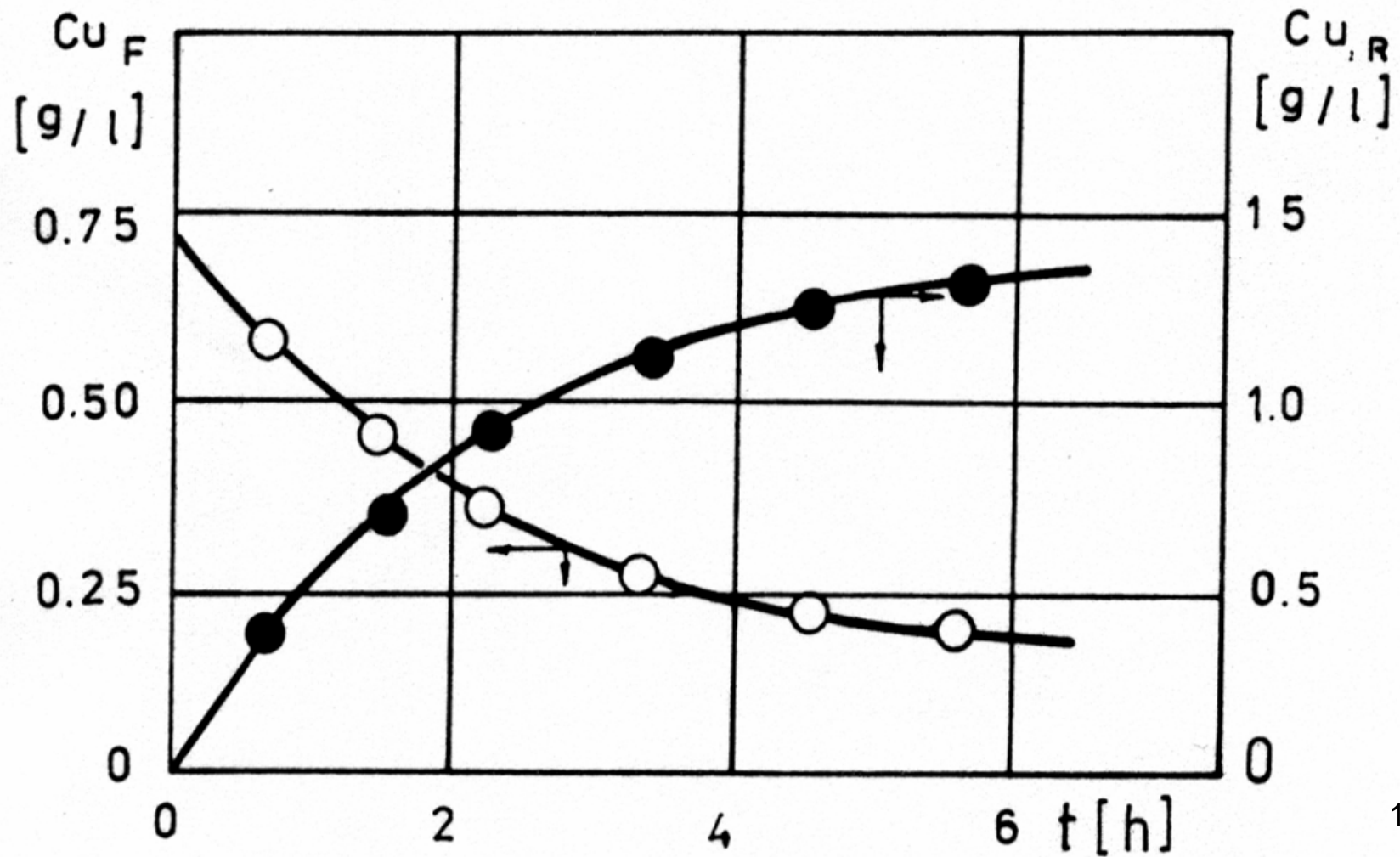
Close-up Cross Section of a Hollow Fiber



Réz extrakciója híg vizes oldatból (III. típus)

- Membrán: Nuclepore vastagság 20 μm
átlagos pórusméret 0,5 μm
porozitás 15%
- Membránfolyadék: ACORGA P-5100 (2%)
normál paraffin

Réz extrakciója rögzített folyadékmembránon keresztül



Problémák

- Lassú (nagy diffúziós ellenállás, a membránvastagság nem csökkenthető tovább, mert elszakad)
- Kimosódás (élettartam 10 – 15 nap, kötés a vázszerkezethez)
- Üreges szálban nagy nyomáskülönbség (kiszorítja a folyadékot a pórusokból)

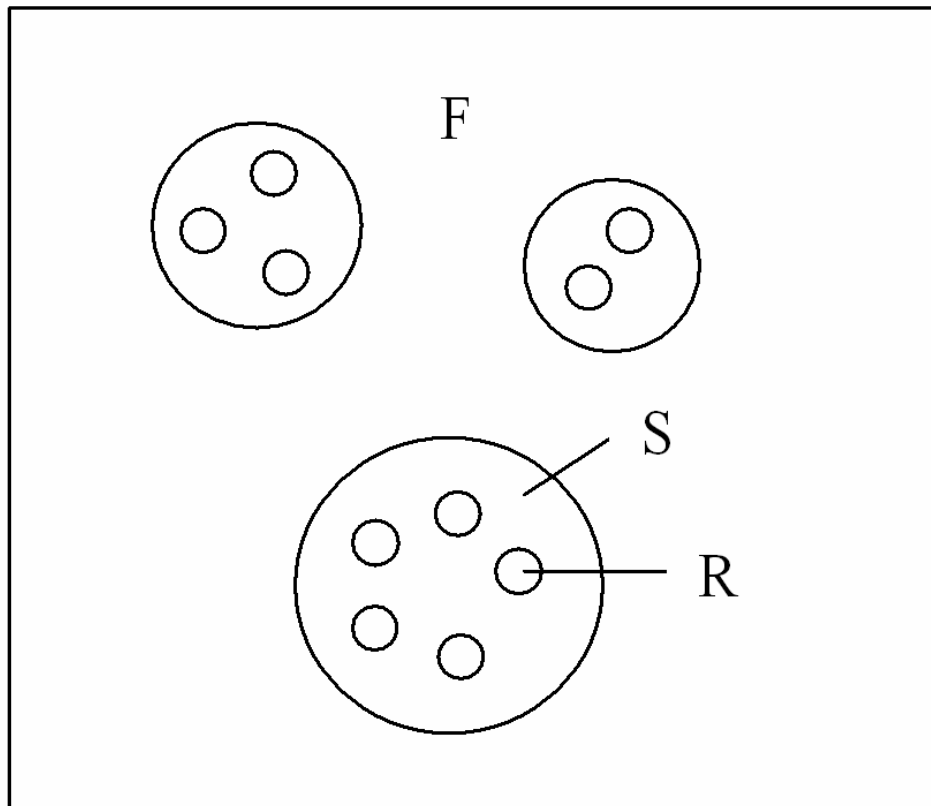
Folyadékmembránok létrehozása

2. Emulziós membránok (kétszeres emulziót hoznak létre):

Első emulzió: víz az olajban
(felületaktív anyag, intenzív keverés)

Második emulzió: első emulzió
diszpergálása vízben
(mérsékelt keverés)

Többszörös emulzió szerkezete



Jellemző méretek:

Nagy cseppek 0,1 – 5 mm

Kicsi cseppek 0,5 – 10 μm

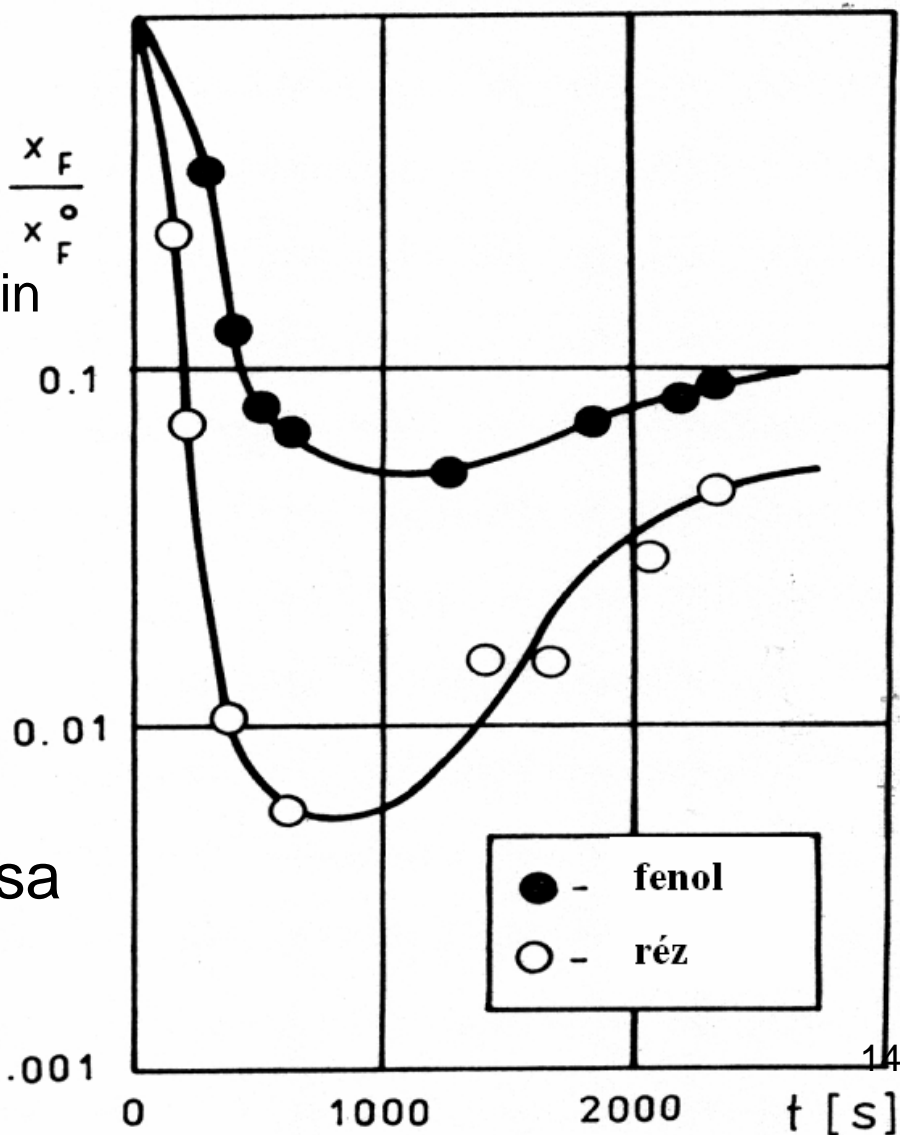
Fajlagos felület $10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Réz és fenol kinyerése emulziós folyadékmembrán extrakcióval

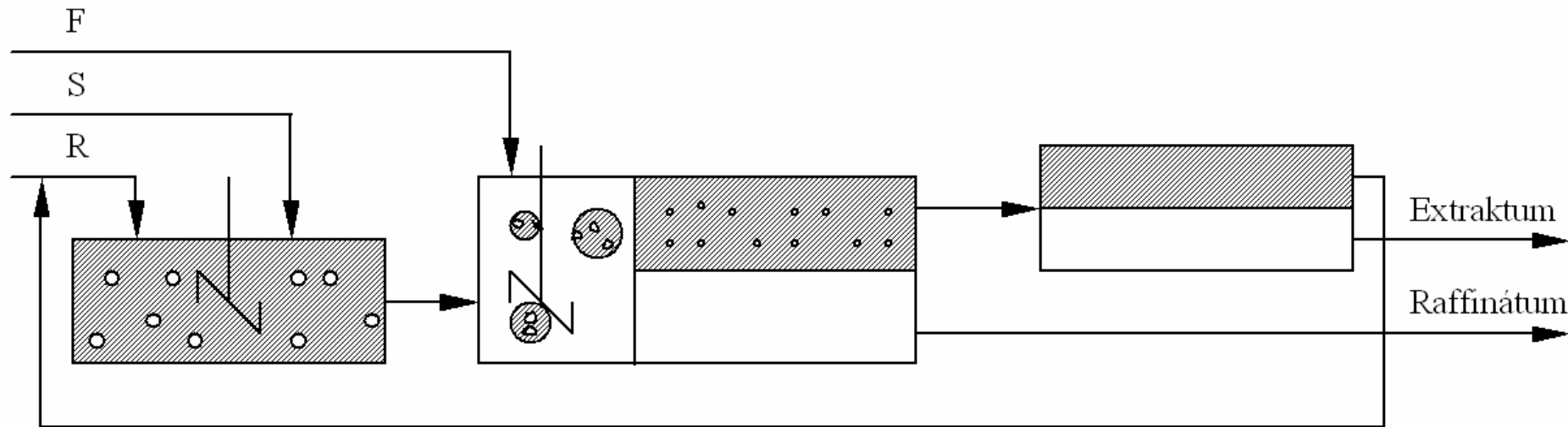
Réz: 2% ACORGA P-5100/paraffin
5% SPAN 80
R: 1,5 mol/l H_2SO_4

Fenol: normál paraffin
5% SPAN 80
R: 0,5% NaOH

Probléma: emulzió megbomlása



Az emulziós membrán elválasztás technológiai lépései



Emulzió készítés
1 -2 liter méretben
 $n=1000 - 2000$ 1/min

Anyagátadás
1 – 2 liter méretben
 $n= 200 - 400$ 1/min

Mebontás
Oldószer regenerálás

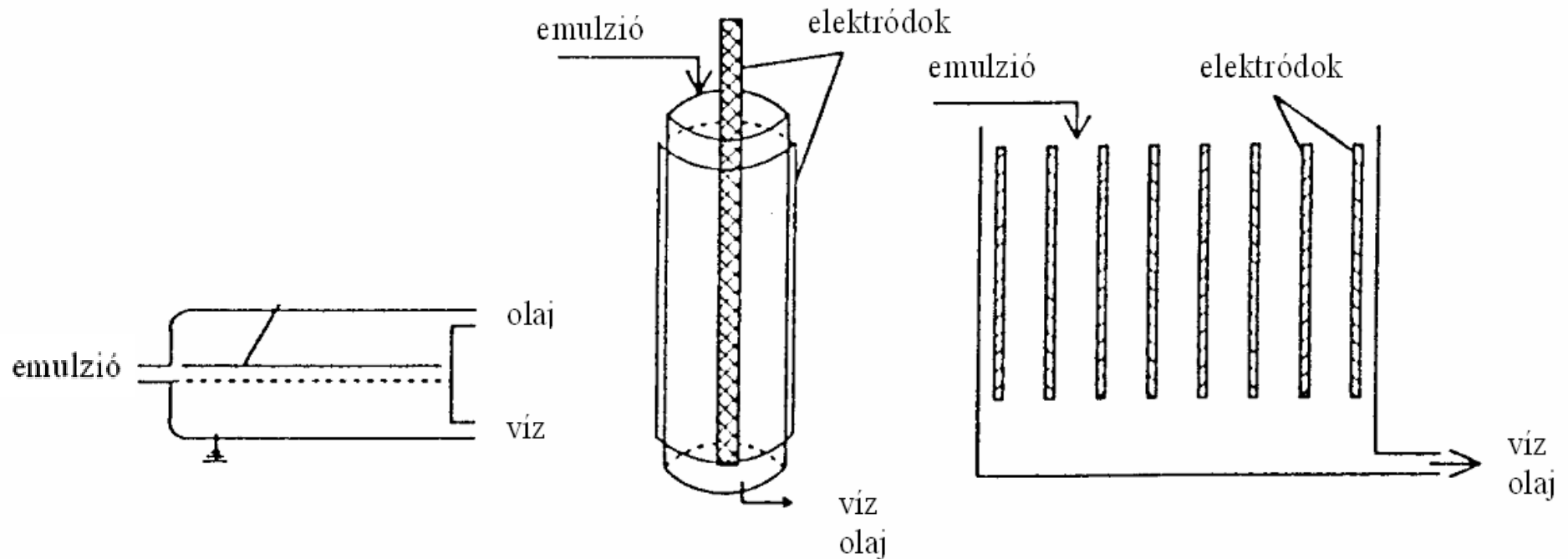
Emulzió megbontás (gravitációs ülepités nem működik!)

- Centrifugálás
- Melegítés
- Ultrahangos megbontás
- Elektrosztatikus leválasztás

Elektrosztatikus leválasztás

- Kevés energiát igényel
- Nagy mennyiség feldolgozható
- Nincs kémiai változás
- Membránfázis visszaforgatható
- Nincs környezetszennyezés

Elektrosztatikus emulzióbontás



Feszültség: 1 – 30 kV

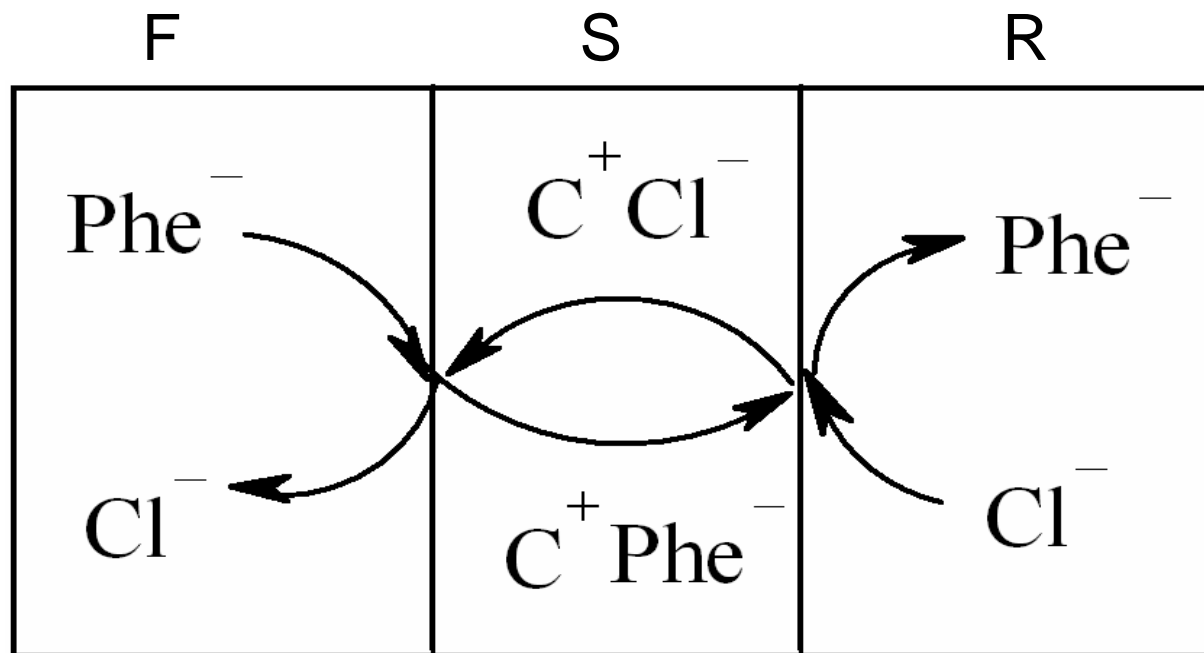
Frekvencia: 2 – kHz

Fogyasztás: 0,5 -5 kWh/m³

A folyadékmembránok alkalmazása

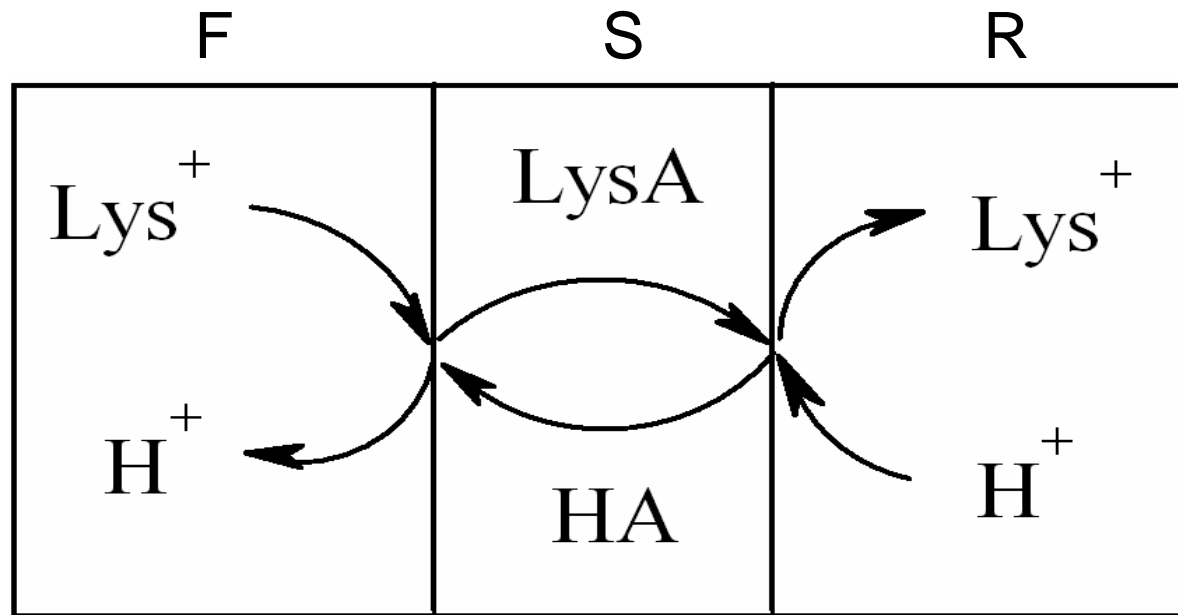
- Fémionok kivonása híg vizes oldatokból
(Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Hg, U, Cs)
- Szerves szennyezők eltávolítása
szennyvízből (fenol, krezol stb.)
- Biotechnológiai termékek kinyerése
(ecetsav, propionsav, aminosavak stb.)

Aminosavak transzportja a membránon keresztül: fenilalanin (Phe)



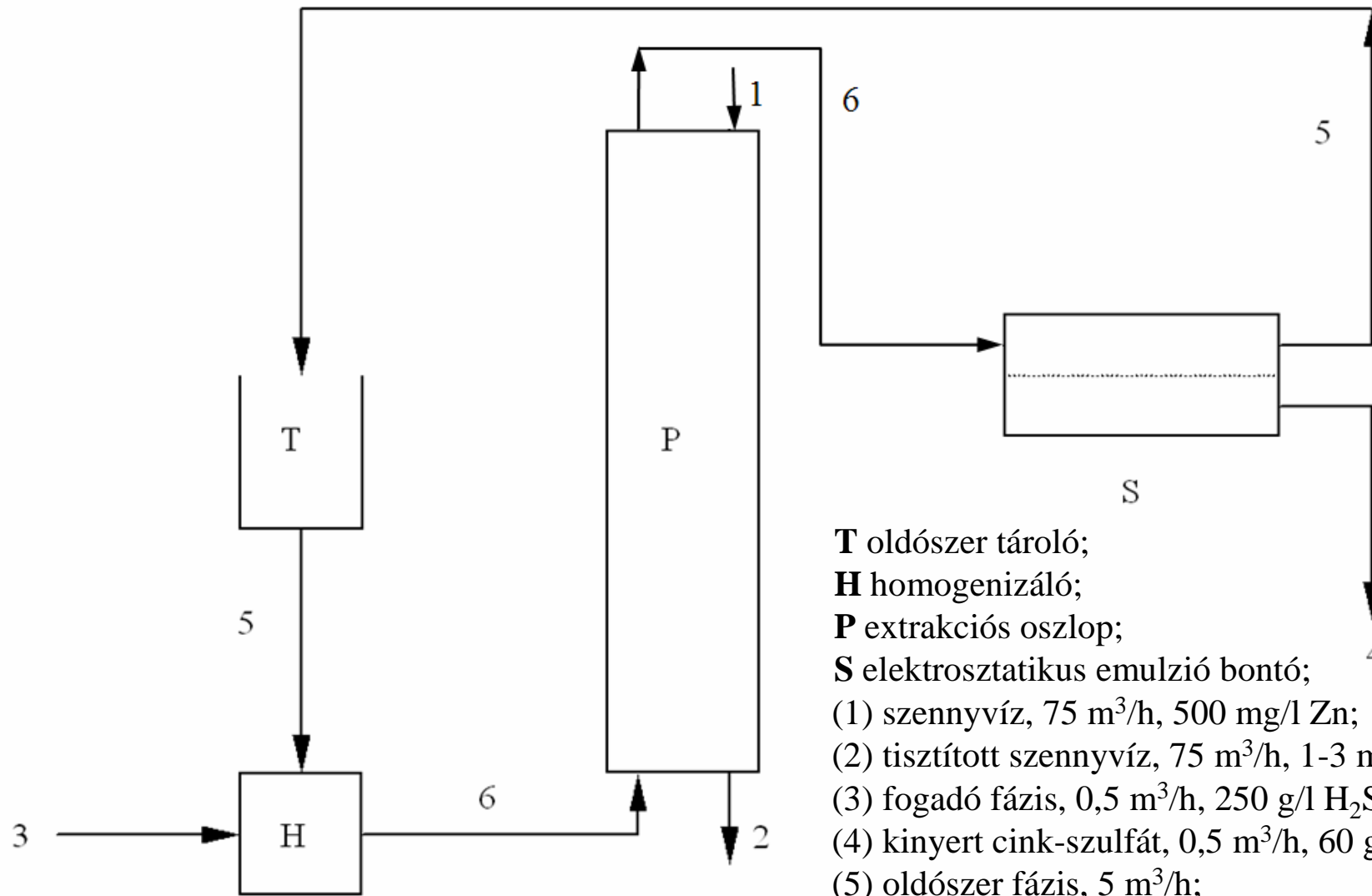
C⁺: felületaktív anyag

Aminosavak transzportja a membránon keresztül: lizin (Lys)



HA: di-(2-etilhexil)-foszforsav (D2EHPA)

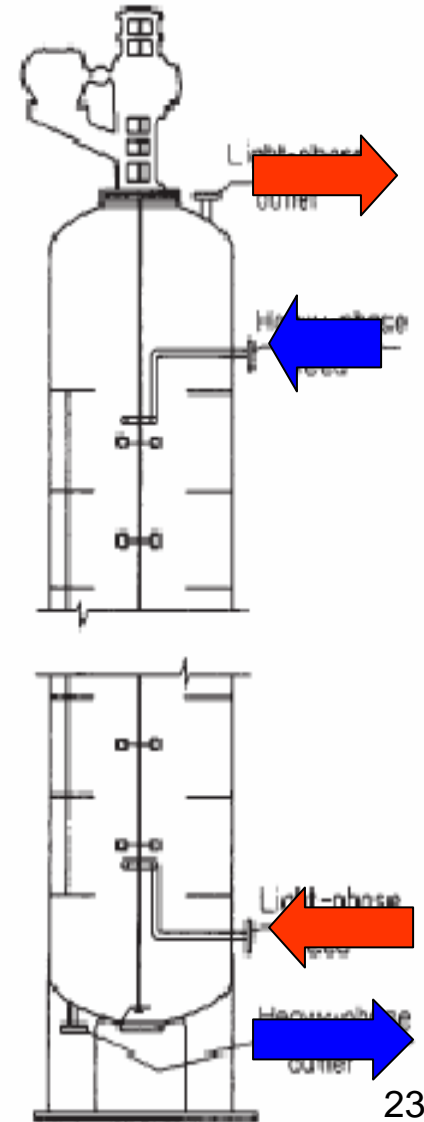
Ipari példa: cink visszanyerése szennyvízből



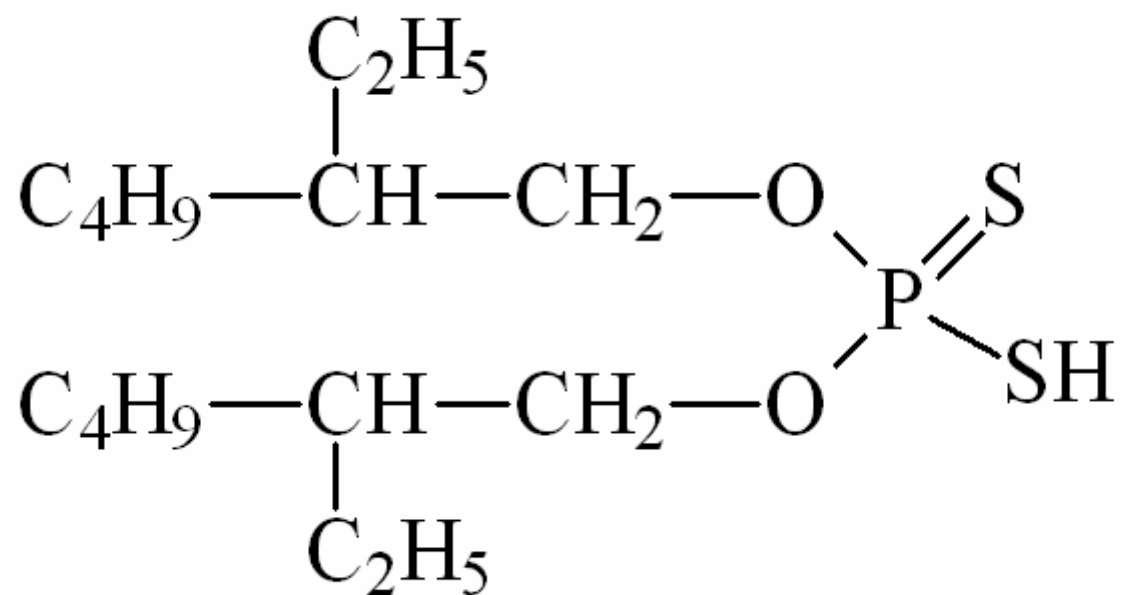
Oszlopok- Keverés

Oldshue-Rushton

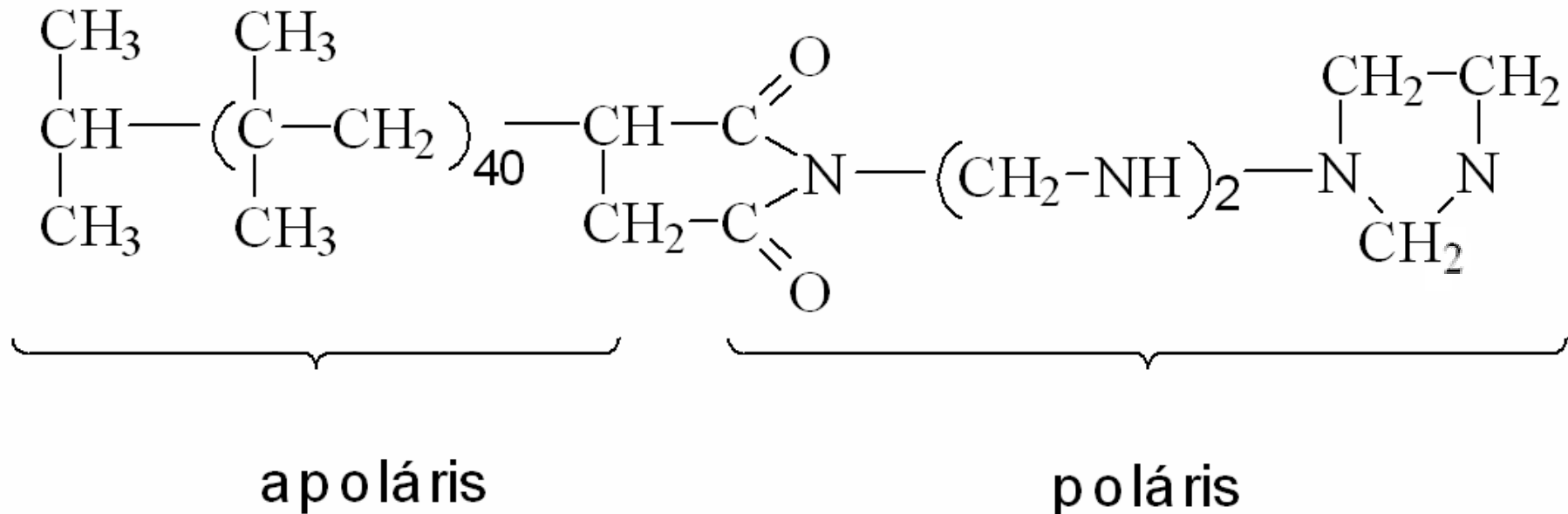
 **Nehéz fázis**
 **Könnyű fázis**



Reagens: di-(2-etilhexil)-ditiiofoszforsav (DTPA)

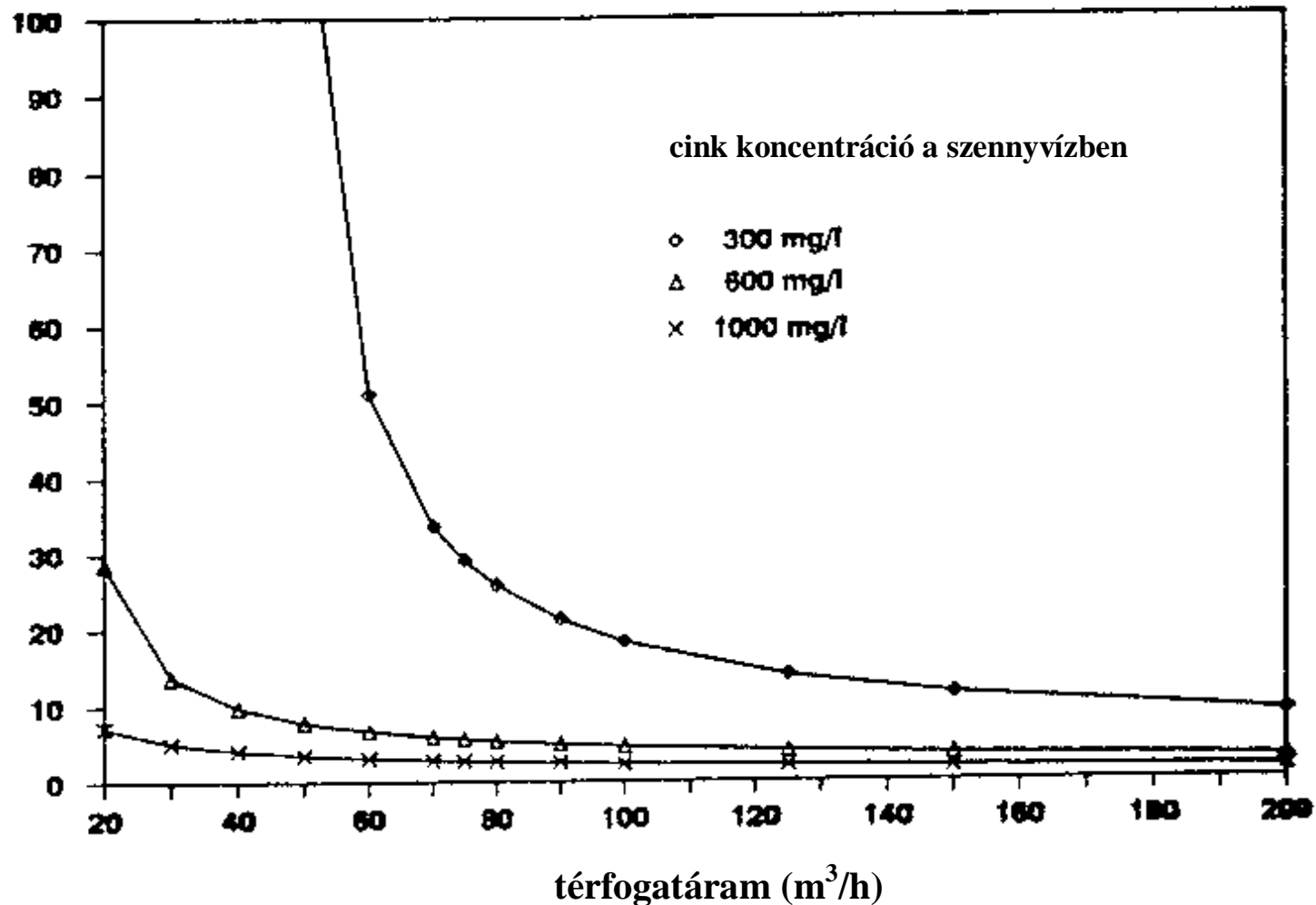


Felületaktív anyag: SPAN 80 majd ECA 11522 felületaktív anyag kémiai szerkezete



A folyadékmembrán extrakciós üzem megtérülési idejének függése a szennyvíz mennyiségétől és a cink koncentrációtól

Amortizáció (év)



Etilalkohol – víz elválasztás

- A bor egyidős az emberrel
- Desztilláció

Az ókori Alexandriában már ismerték a desztillációt

Középkor: borszesz = „spiritus vini” = „aqua vitae”

Etilalkohol – víz elválasztás

- A bor egyidős az emberrel
- Desztilláció
- Ipari termelés a XIX. Századtól

Franciaország: bor

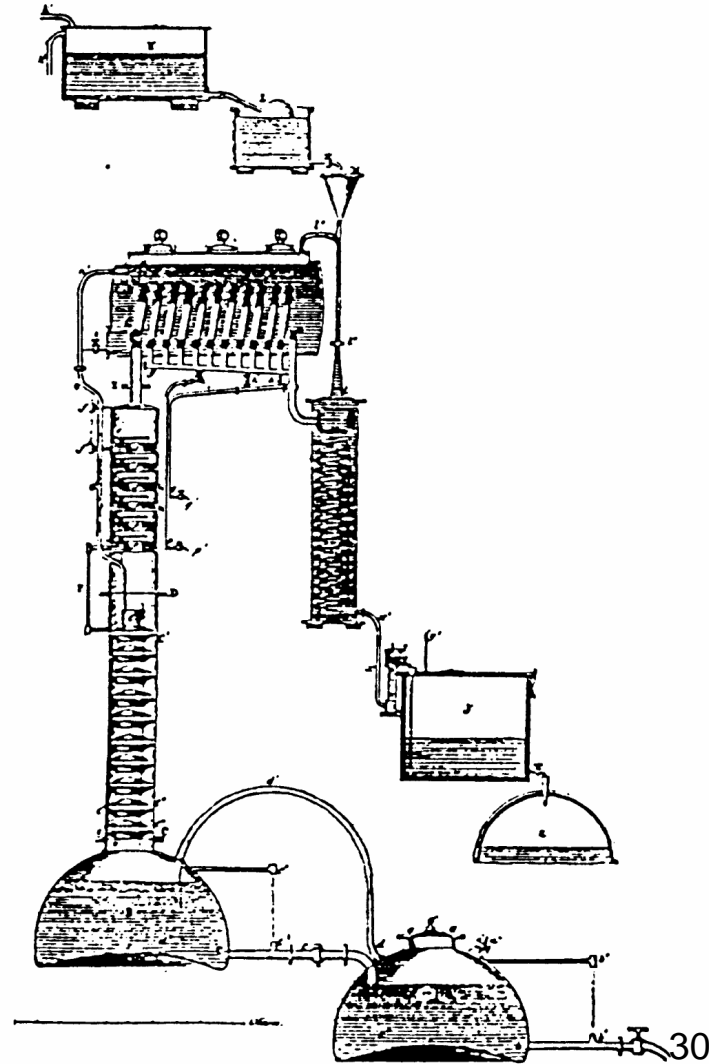
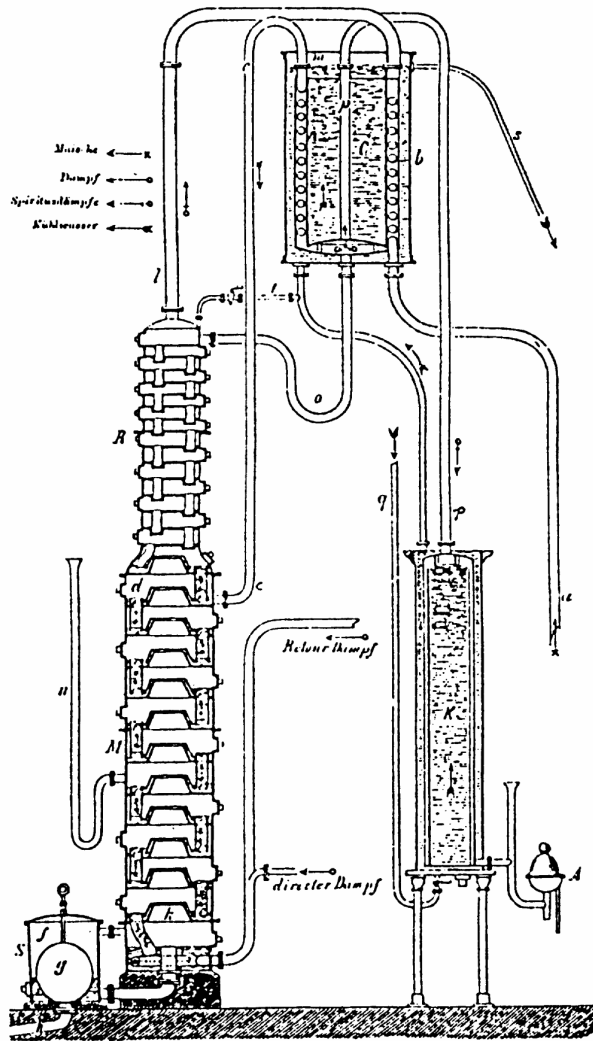
Anglia: gabona

Németország: burgonya

Etilalkohol – víz elválasztás

- A bor egyidős az emberrel
- Desztilláció
- Ipari termelés a XIX. Századtól
- Motorhajtóanyag (I. világháborútól benzin!)
 - USA: Ford első autói, gasohol (10% alk.)
 - Brazília (20% alk., tiszta alkohol)
 - Magyarország (1927-42, 20% alk.)

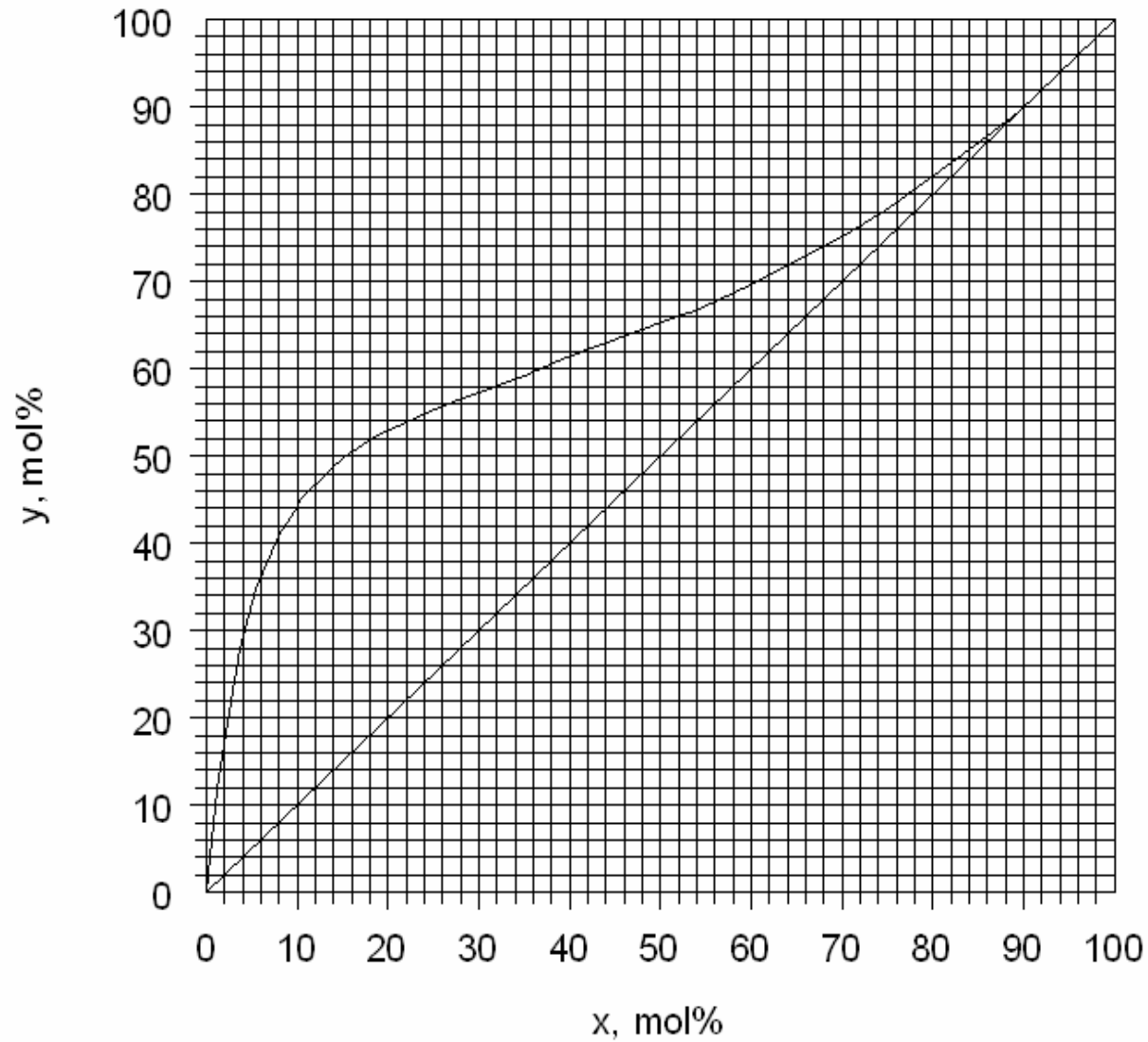
Rektifikálás (XIX. sz.)



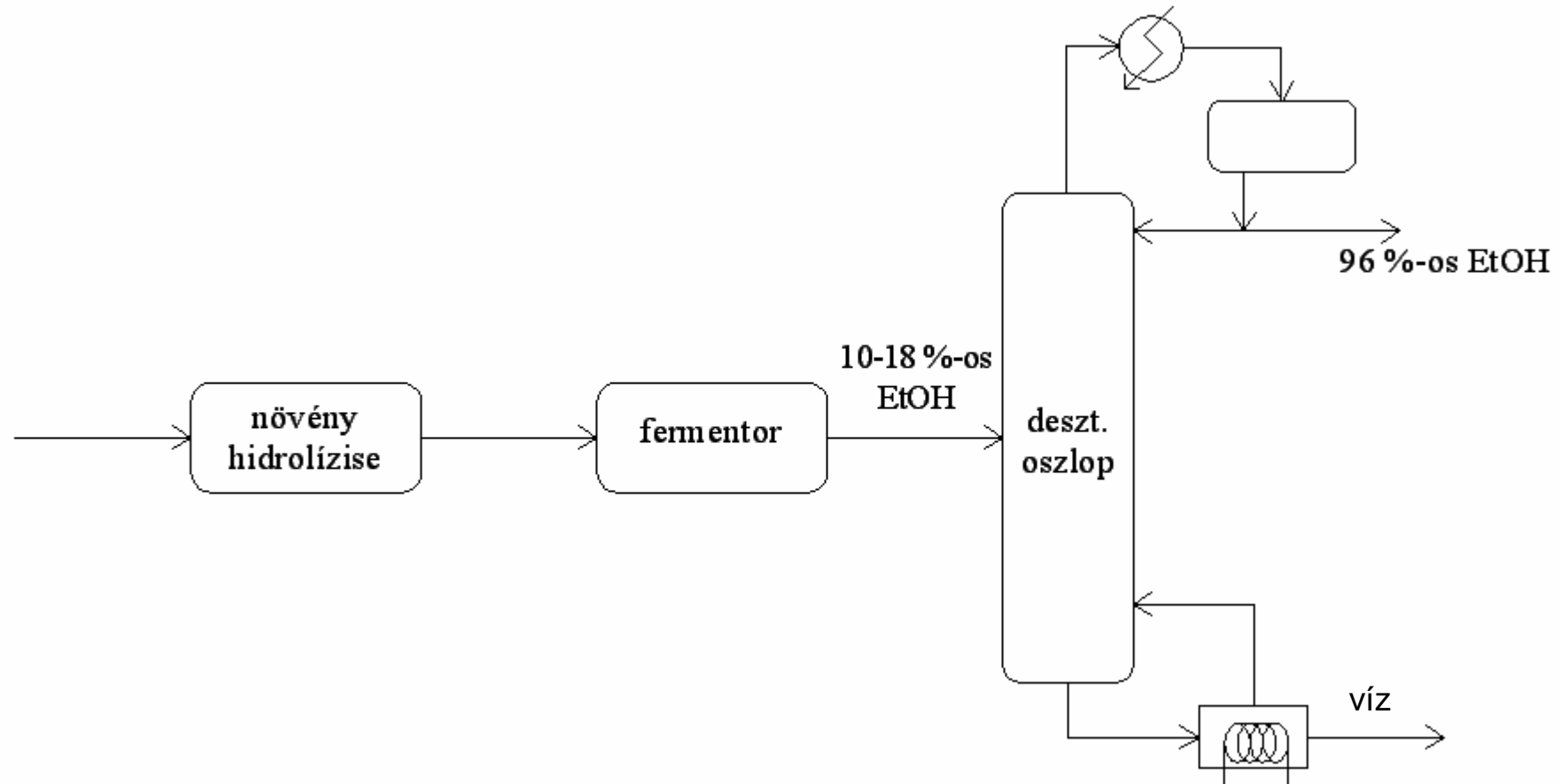
Bioetanol

- Cukornád → 36,3 hl/ha
- Édescirok → 35,5 hl/ha
- Cukorrépa → 35 hl/ha
- Kukorica → 22 hl/ha
- Búza → 7,7 hl/ha

Etanol – víz egyensúlyi diagram

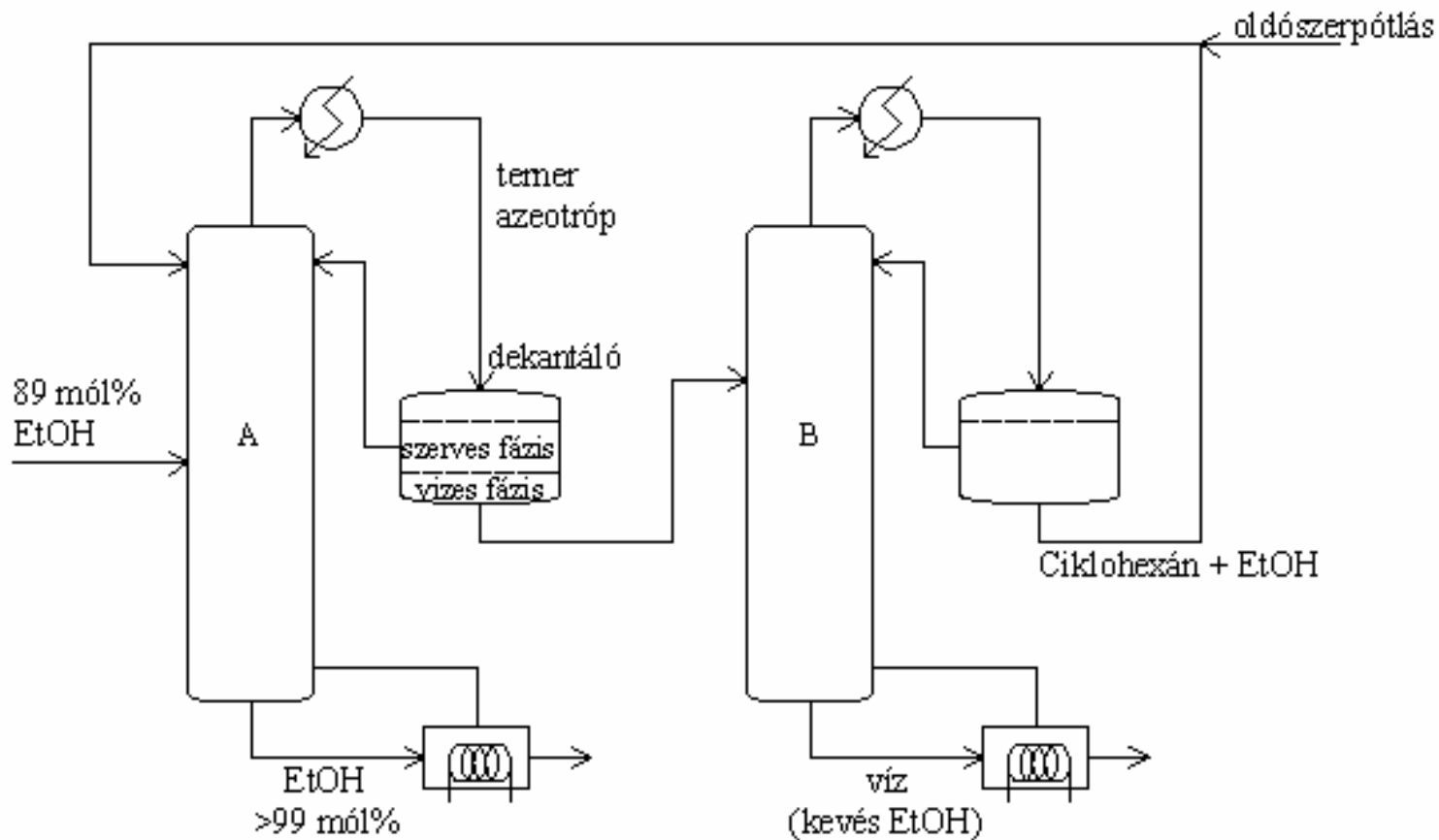


96%-os etanol előállítása Bioetanol

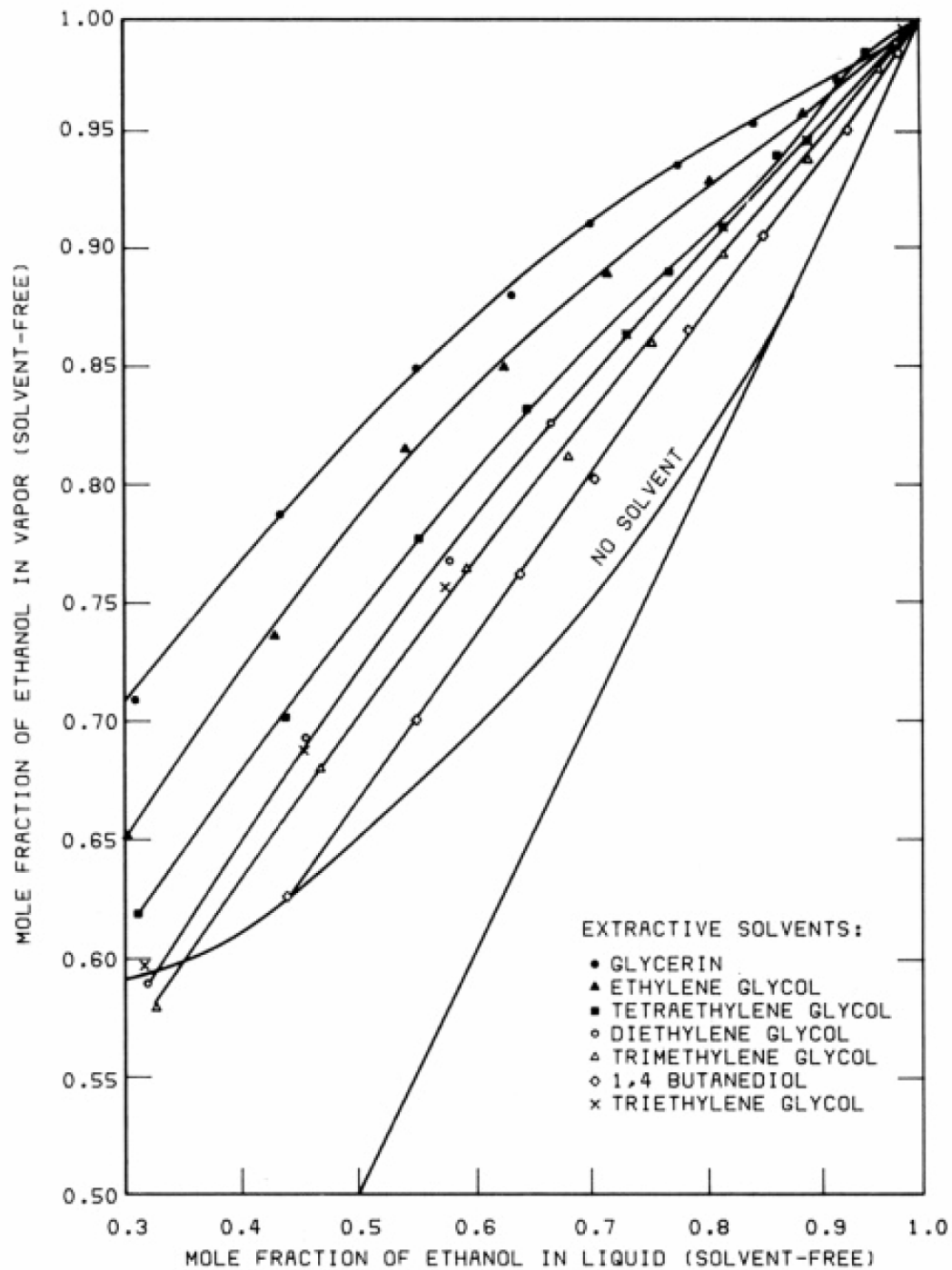


100%-os etanol előállítása

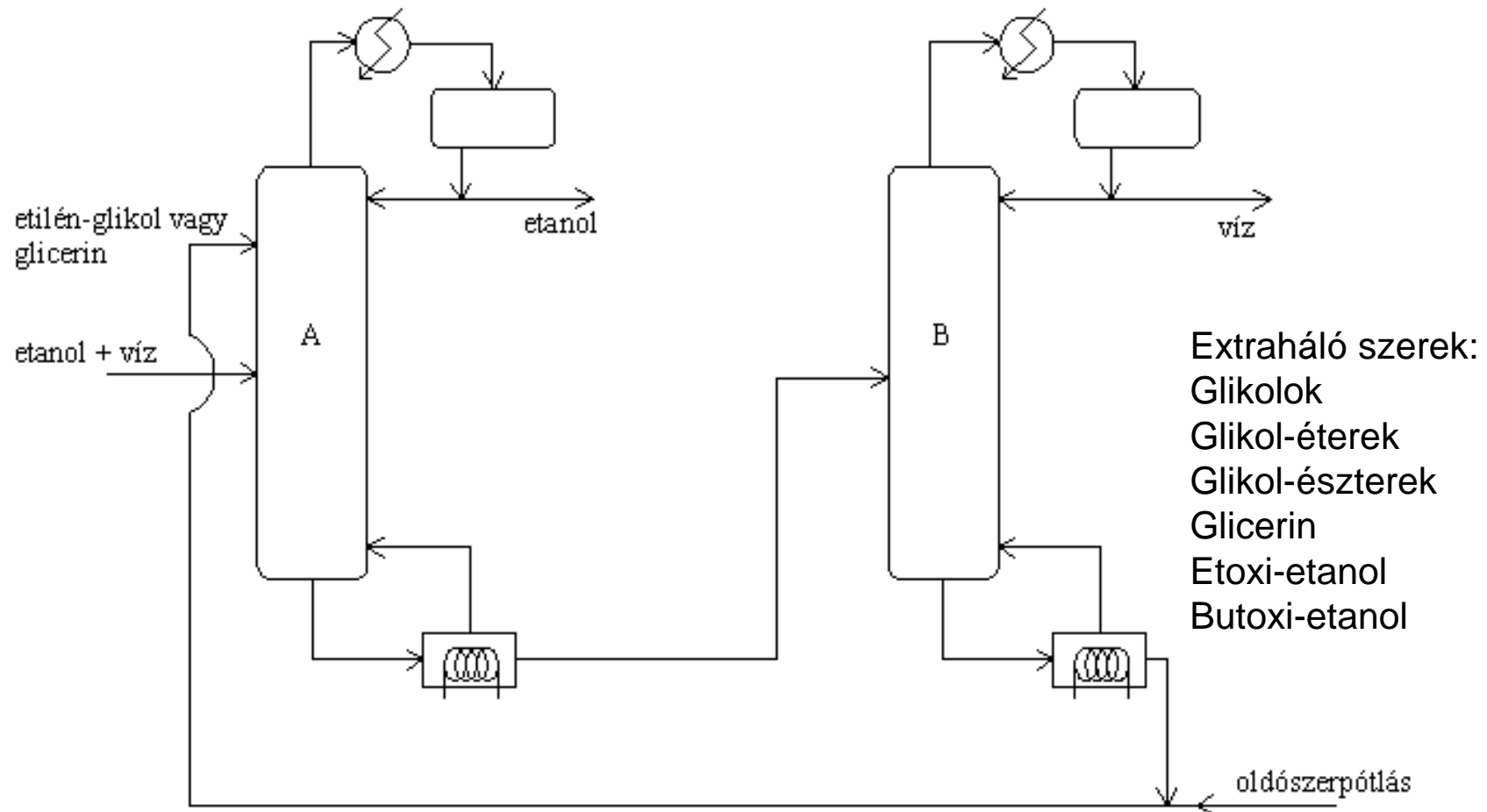
Azeotróp desztilláció



Extraktív desztilláció



Extraktív desztilláció



Elektrolitos desztilláció

M. Llano-Restrepo, J. Aguilar-Arias / Computers and Chemical Engineering 27 (2003) 527–549

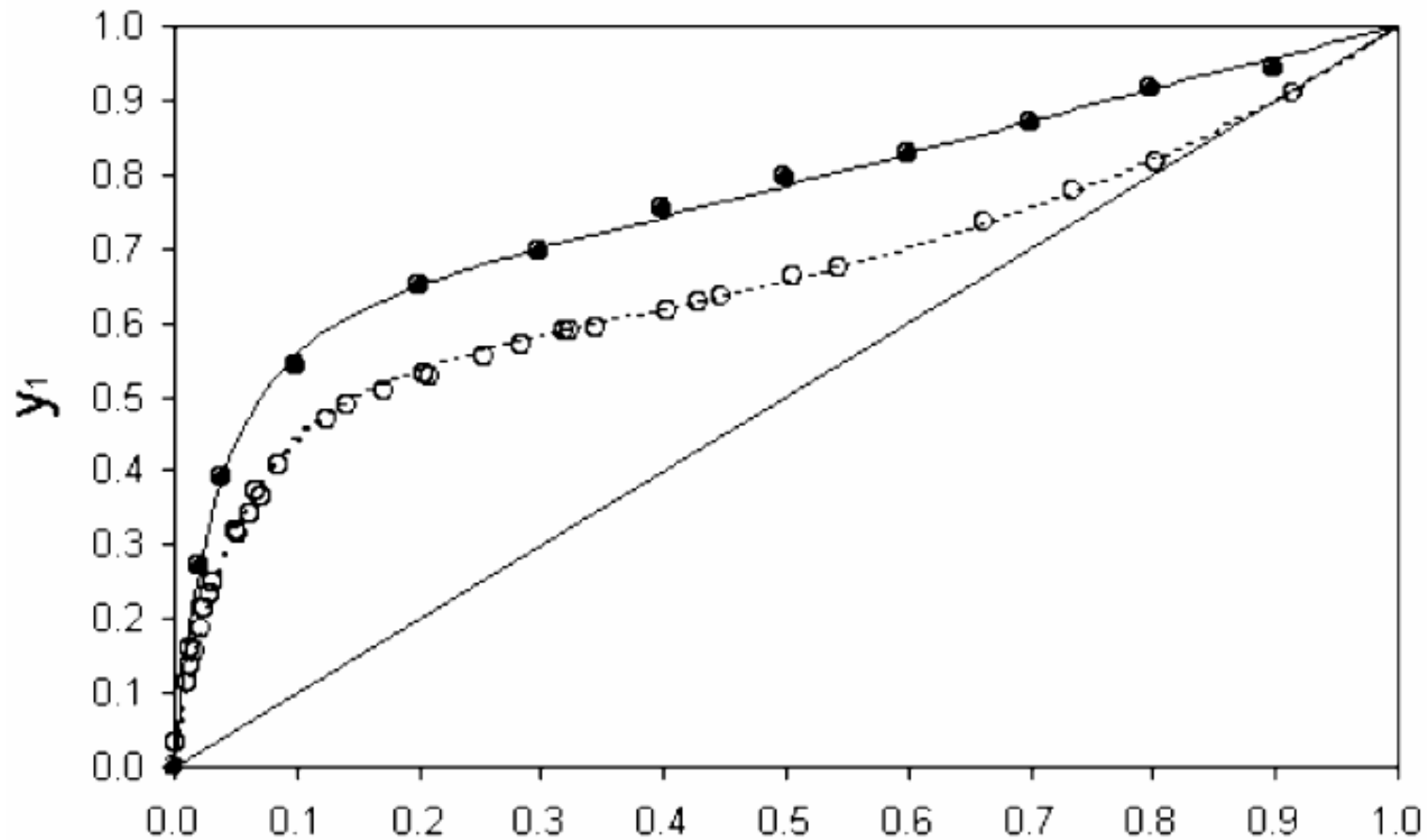
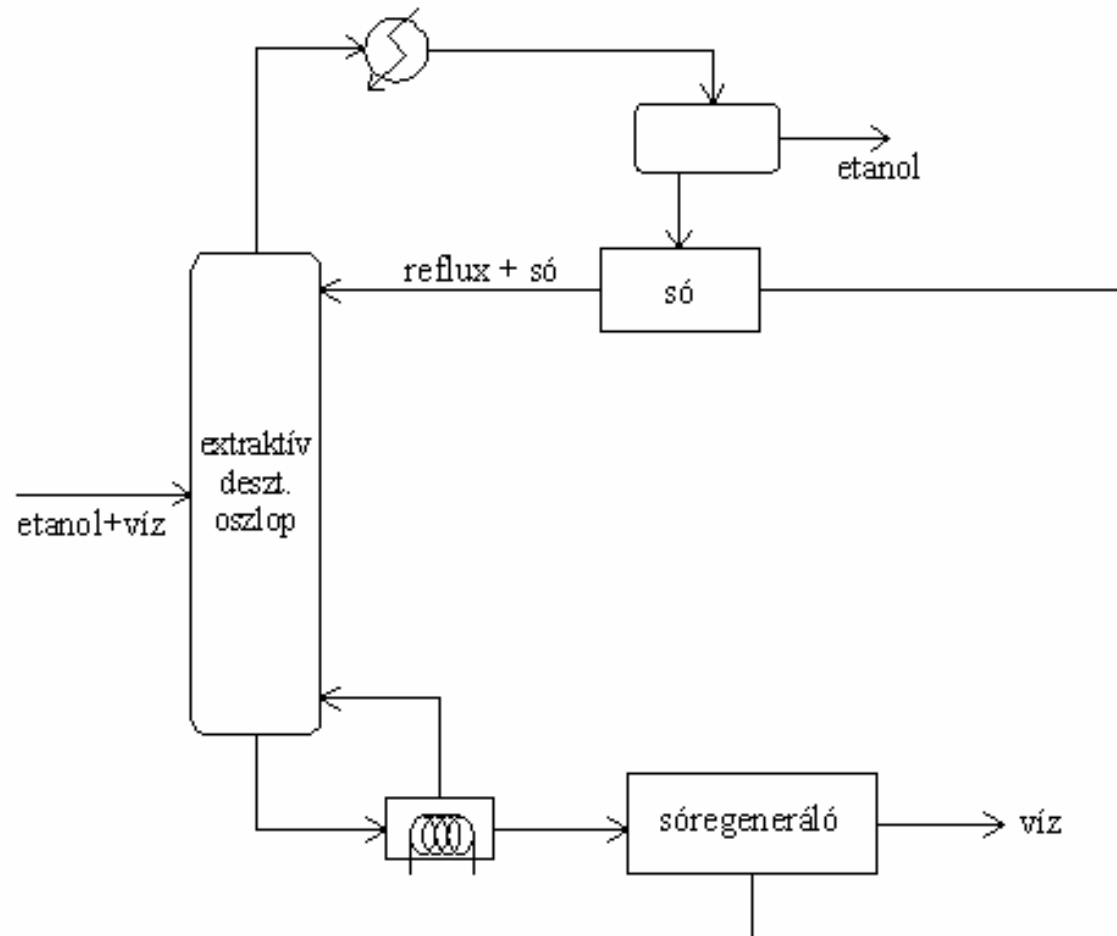


Fig. 4. VLE diagrams for the ethanol (1)/water (2) system (empty circles, experimental data; dotted line, calculated from NRTL model) and for the ethanol (1)/water (2)/CaCl₂ (3) system (filled circles, experimental data; solid line, calculated from NRTL-E model). x_1 is the mole fraction of ethanol on a salt-free basis.

Elektrolitos desztilláció



Só:
KOAc
NaOAc
KI
NaI
CaCl₂
CuCl₂
NiCl₂

Ionos folyadékok

- Szerves sók:

Kation: imidazólium-, piridínium-, ammónium-, foszfónium-származékok

Anion (szervetlen): Cl^{-1} , SO_4^{-2} , BF_4^{-1} , PF_6^{-1}

Ionos folyadékok

- Szerves sók
- Előnyök:
 - Nem illékony
 - Stabil (hő hatására nem bomlik)
 - Jó oldóképesség
 - Az ionok módosításával a tulajdonságaik tervezhető

Ionos folyadékok

- Szerves sók
- Előnyök
- Hátrányok:

Drága

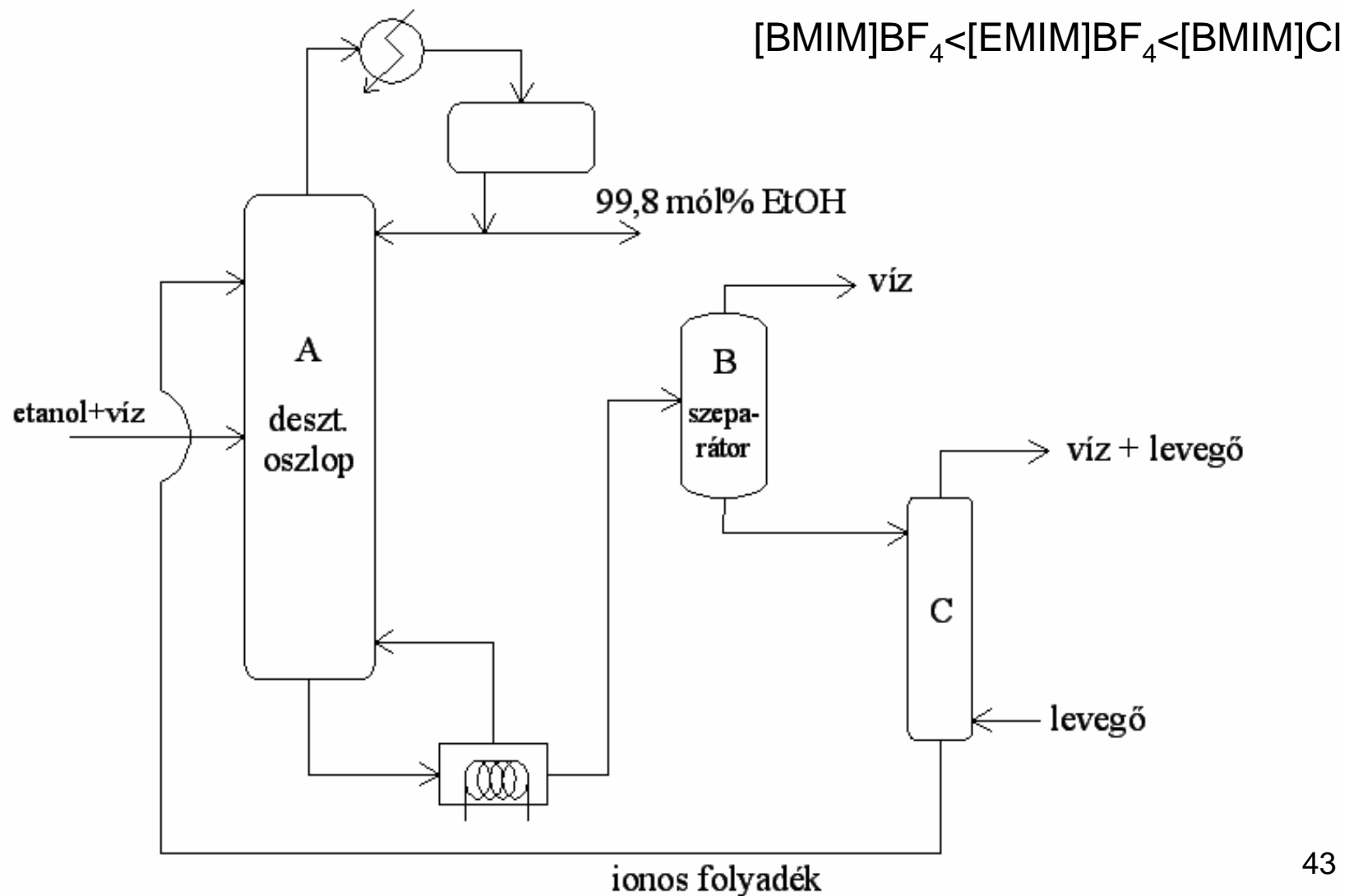
A hulladék oldószer megsemmisítése körülményes

Korrozív anyag keletkezhet a bomlásnál (HF)

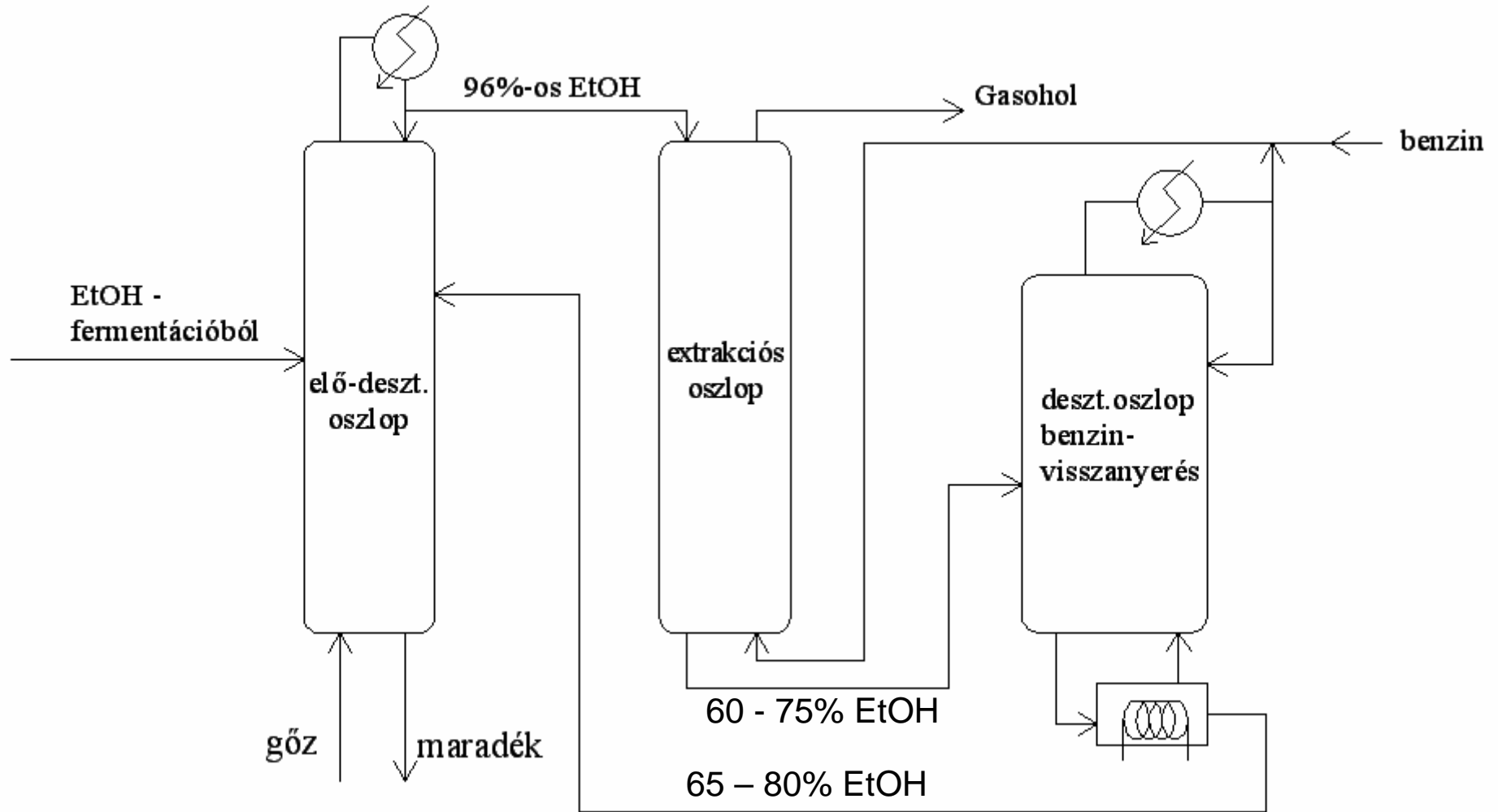
Ionos oldószerek

- 1-butil-3-metil-imidazólium-klorid = [BMIM]Cl
- 1-butil-3-metil-imidazólium-tetrafluoro-borát = [BMIM]BF₄
- 1-etil-3-metil-imidazólium-tetrafluoro-borát = [EMIM]BF₄

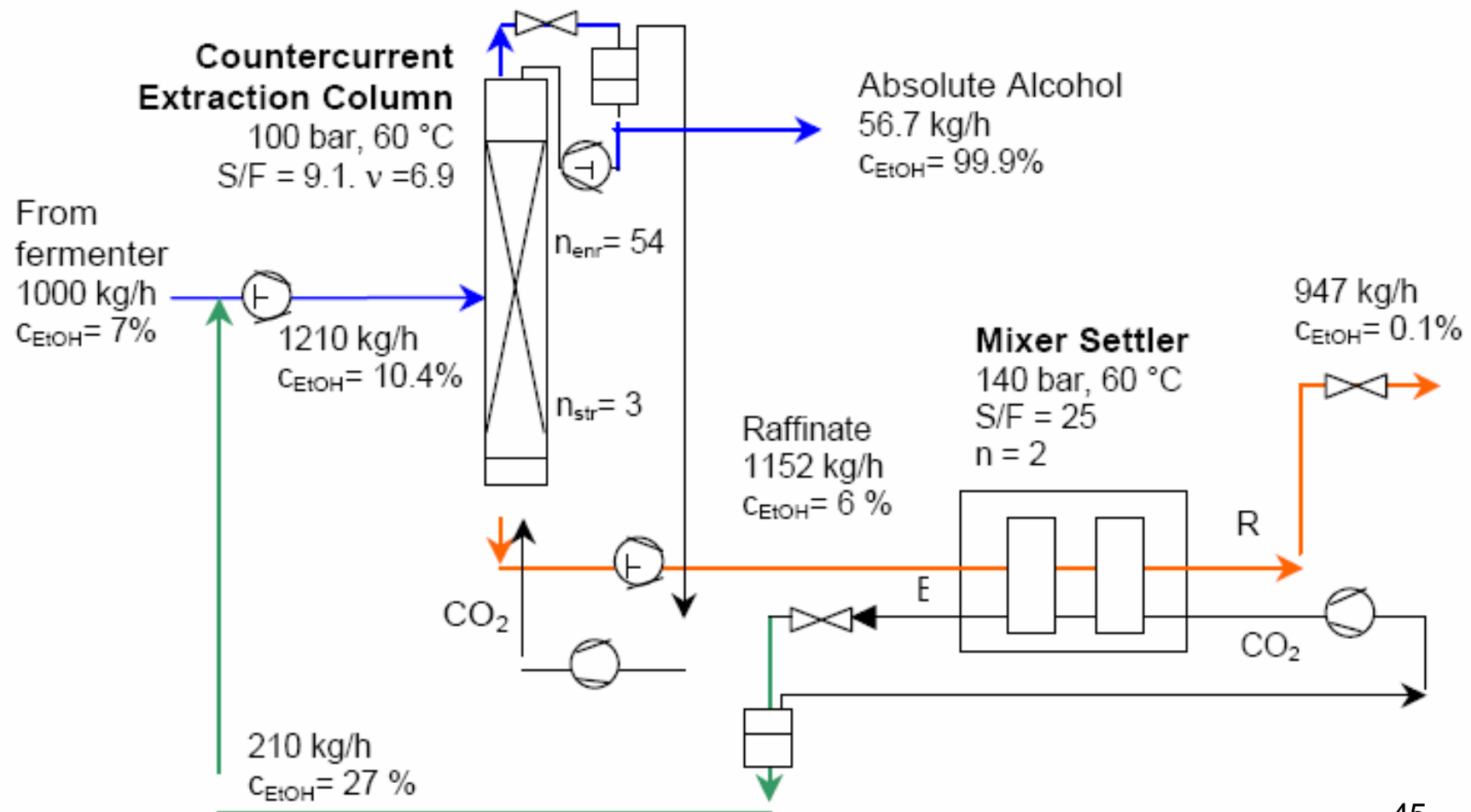
Desztilláció ionos folyadékkal



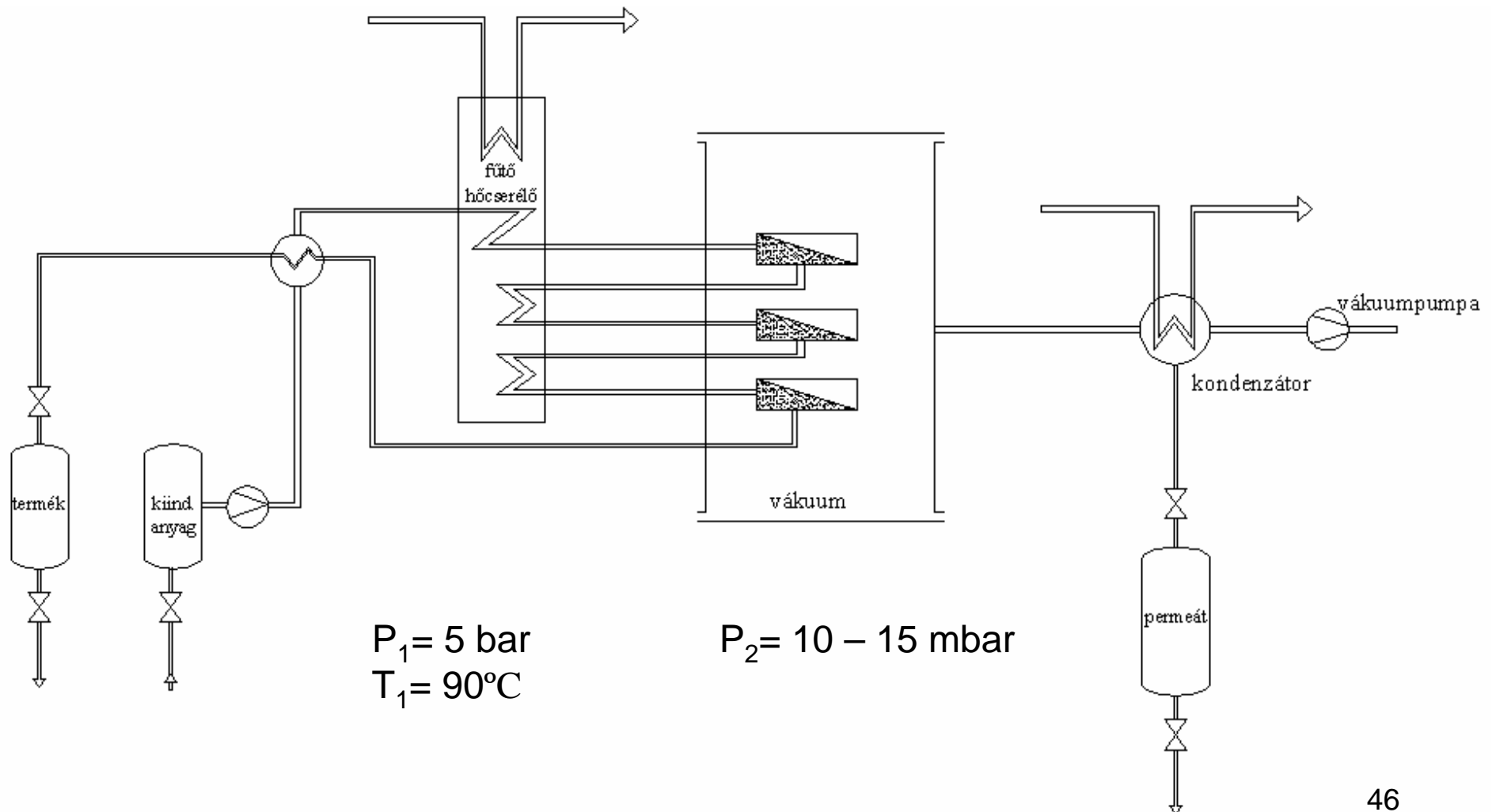
Extrakció



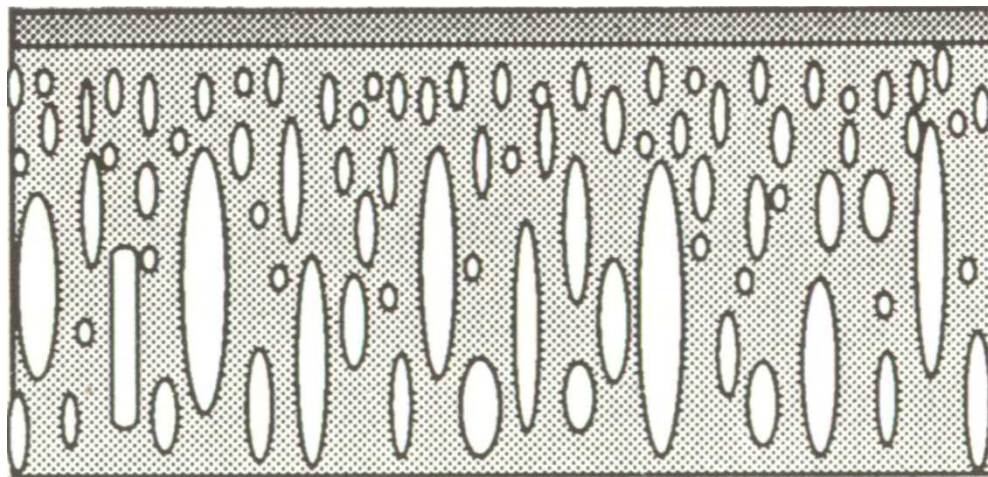
Etanol – víz elválasztása szuperkritikus extrakcióval



Pervaporáció



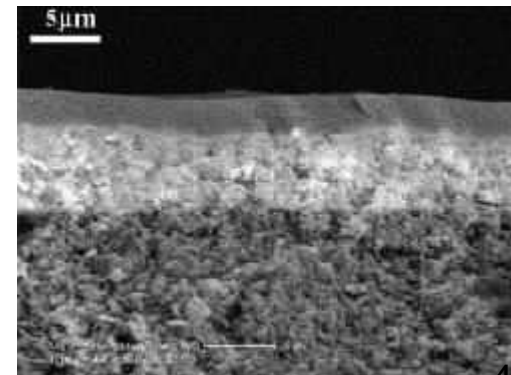
Pervaporáció - membrán



← Aktív réteg

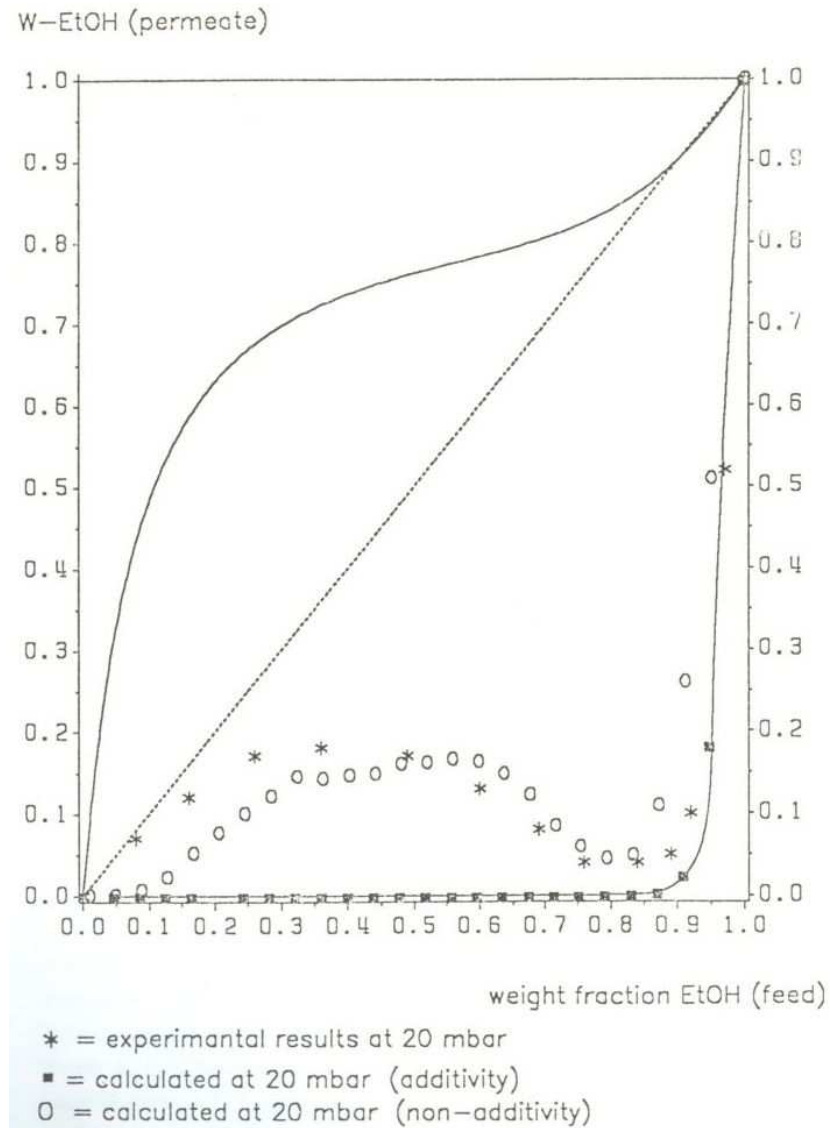
← Porózus hordozó réteg

Kompozit membrán (például):
Poli-vinilalkohol 0,5 μm
Poli-akrilnitril 100 μm
Poliészter szál



47

Pervaporáció – y-x diagram



T=333,15 K

Pervaporációs üzem



Pervaporációs üzem



Azeotrop-desztilláció és pervaporáció összehasonlítás alkoholtart. 93%→99,9%

Jellemző/t EtOH	Azeotrop desztilláció	pervaporáció
Fűtőgőz (1,5 bar), t	1-1,5	0,125
Hűtővíz, m ³	75	20
Elektromos energia, kWh	15	38
Oldószer, dm ³	1,6-3	-
Membráncsere (EUR/2 év)	-	8-10
Üzemeltetés, EUR	30-45	15

Szárítás

- Oxidok: CaO , BaO
- Sók: CaCl_2 , CaSO_4
- Szilikagél

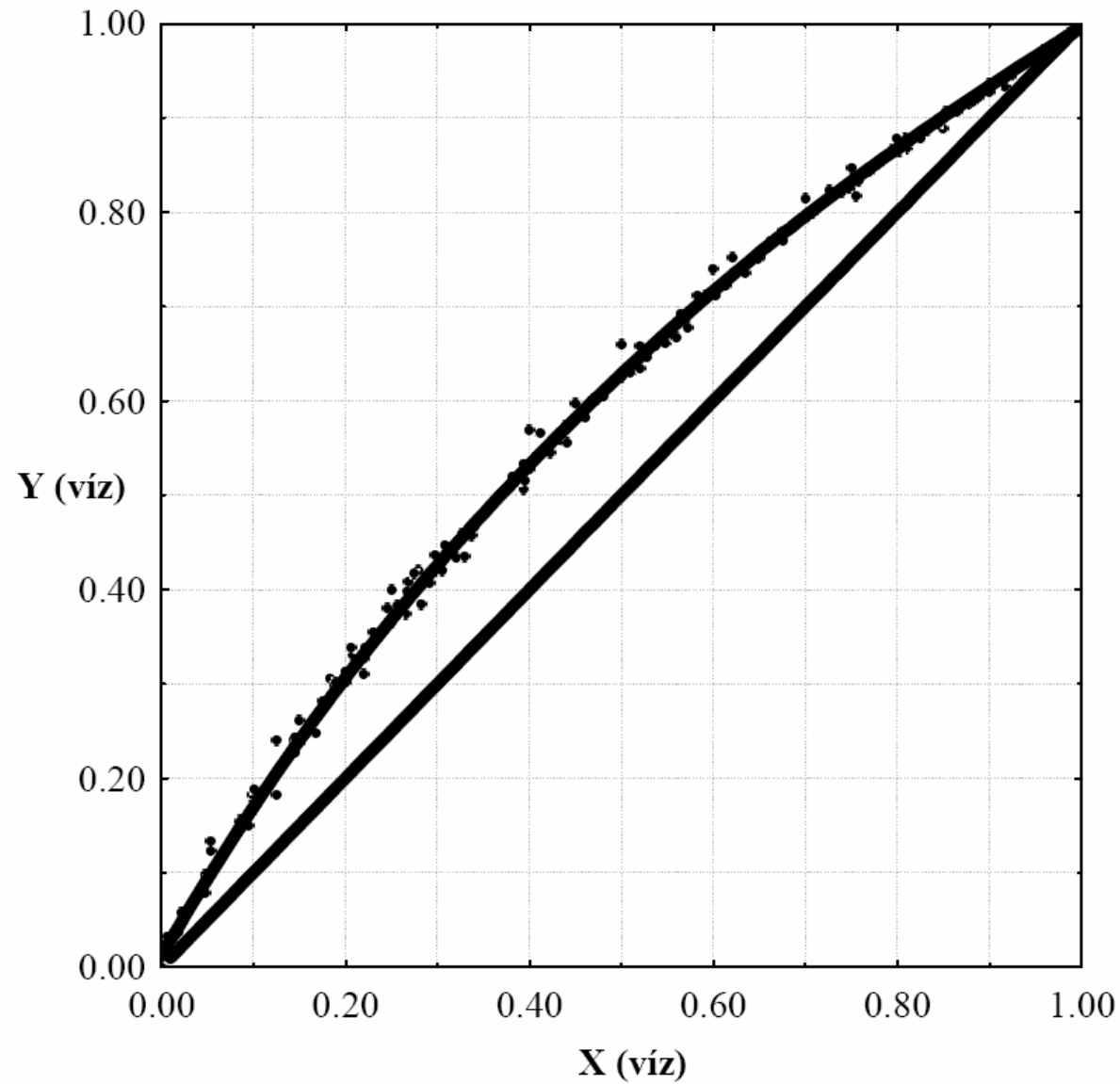
Adszorpció

- Silicalite: 6 Å pórusugár, 0,2 ml alkohol/g gőzfázisból
- Molekula szita: Type 3A, vizet köt meg a gőzfázisból

Ecetsav – víz elválasztás

- Híg vizes oldat: fermentáció
- cellulóz-acetát gyártás
- aszpirin gyártás
- kámforgyártás
- biomassza lebontása

Ecetsav-víz fázis diagram



Lehetséges elválasztó műveletek

- Rektifikálás
- Azeotrop desztilláció (MeAc, EtAc, n-BuAc)
- Extraktív desztilláció (faolaj)
- Extrakció
- Egyéb: víz kifagyasztása
adszorpció aktív szénen
ioncsere
membránszeparáció
szuperkritikus extrakció

Gazdaságossági számítások

A művelet függ a kezdeti ecetsav koncentrációtól, x_0 -tól:

$2\% < x_0 < 30\%$

extrakció

$30\% < x_0 < 80\%$

extraktív desztilláció

$80\% < x_0$

azeotrop desztilláció

Extrakció: oldószer kiválasztás 1.

oldószer megoszlási hányados ($m=y/x$)

(a koncentráció tömegtört)

n-alkoholok (C4 - C8)	1,68 – 0,64
Ketonok (C4 – C10)	1,20 – 0,61
Acetátok (C4 – C10)	0,89 – 0,17
Éterek (C4 – C8)	0,63 – 0,14

- Az alkoholok észtert képezhetnek.
- A ketonoknál kedvezőtlen a regenerálás.
- Az éterek erősen tűz- és robbanásveszélyes anyagok.
- Választás: acetátok.

Extrakció: oldószer kiválasztás 2.

Az oldószer forrponjtja alapján

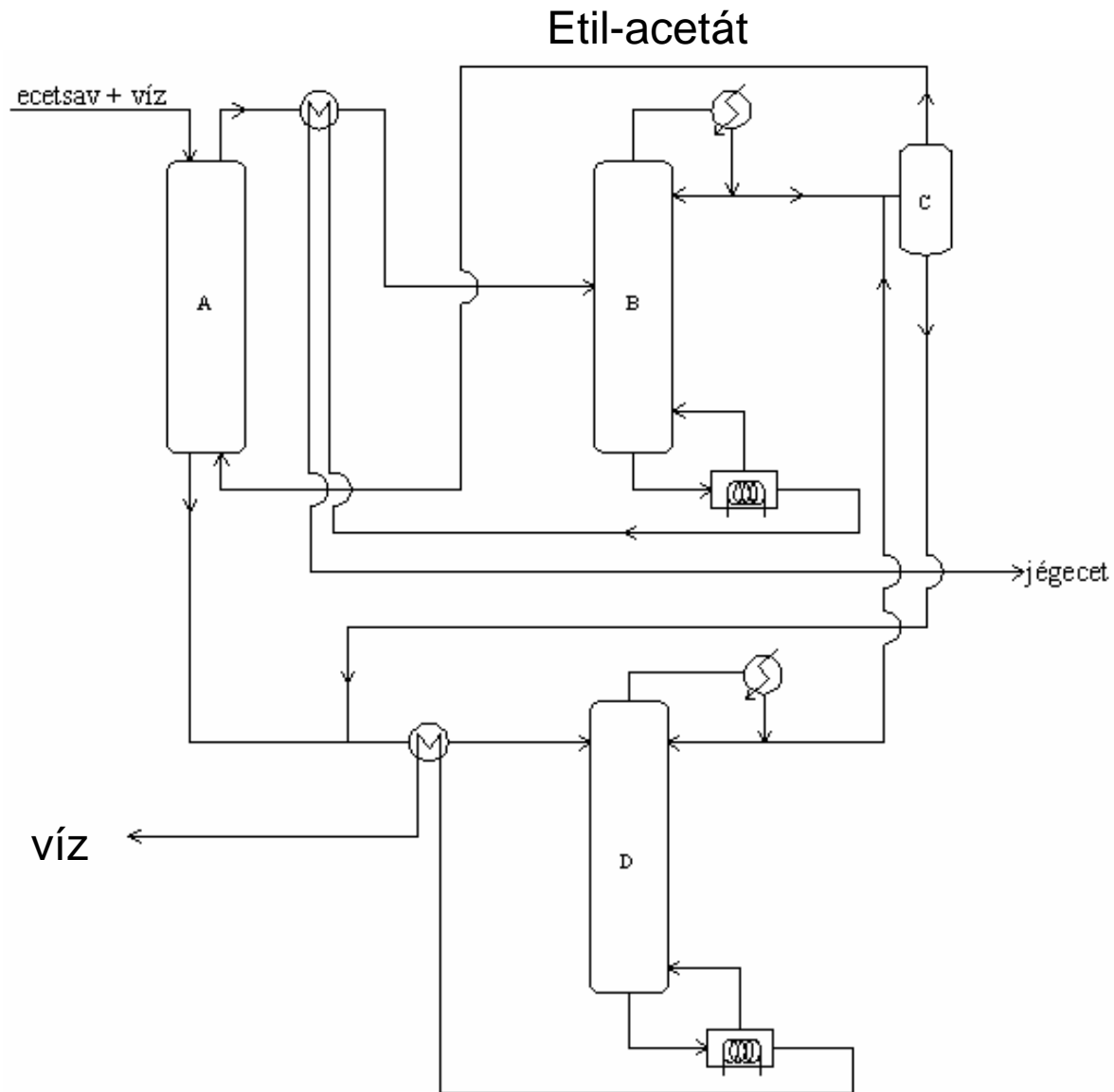
$$T_{fp,ecetsav} < T_{fp,oldószer}$$

- Az egész rendszer hőmérséklete magas.
- A nem illó szennyezések felhalmozódhatnak.
- Az isoamil-acetátos elválasztás költsége kb. 30%-kal nagyobb mint az etil-acetáté.

$$T_{fp,oldószer} < T_{fp,ecetsav}$$

Választás: etil-acetát

Ecetsav extrakció



- A extraktor
- B rektifikáló
- C florentini edény
- D oldószermentesítő

Extraktor kiválasztás

Extrakciós tényező: $F=m \cdot f$

ahol m megoszlási hányados

f fázisarány

Elválasztásnál $F=1,3 - 2,5$

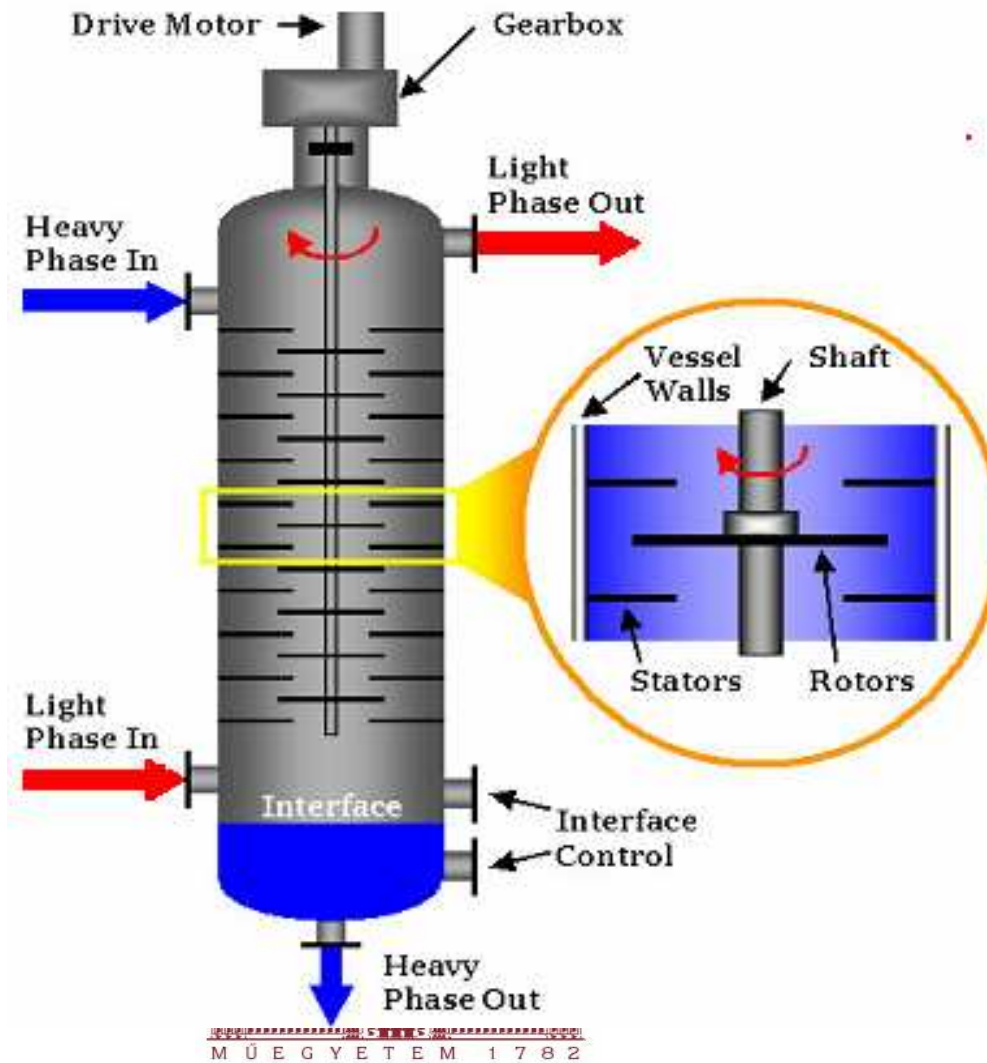
Extraktor kiválasztás: jó elválasztóképesség

nagy kapacitás

Extraktor típusok: RDC, Oldshue-Rushton,
Karr



RDC= Rotation disc contactor oszlop



Karr oszlop

Perforated plates:

perforált tányérok

Baffle plate:

terelő lemez

Tie rods and spacers:

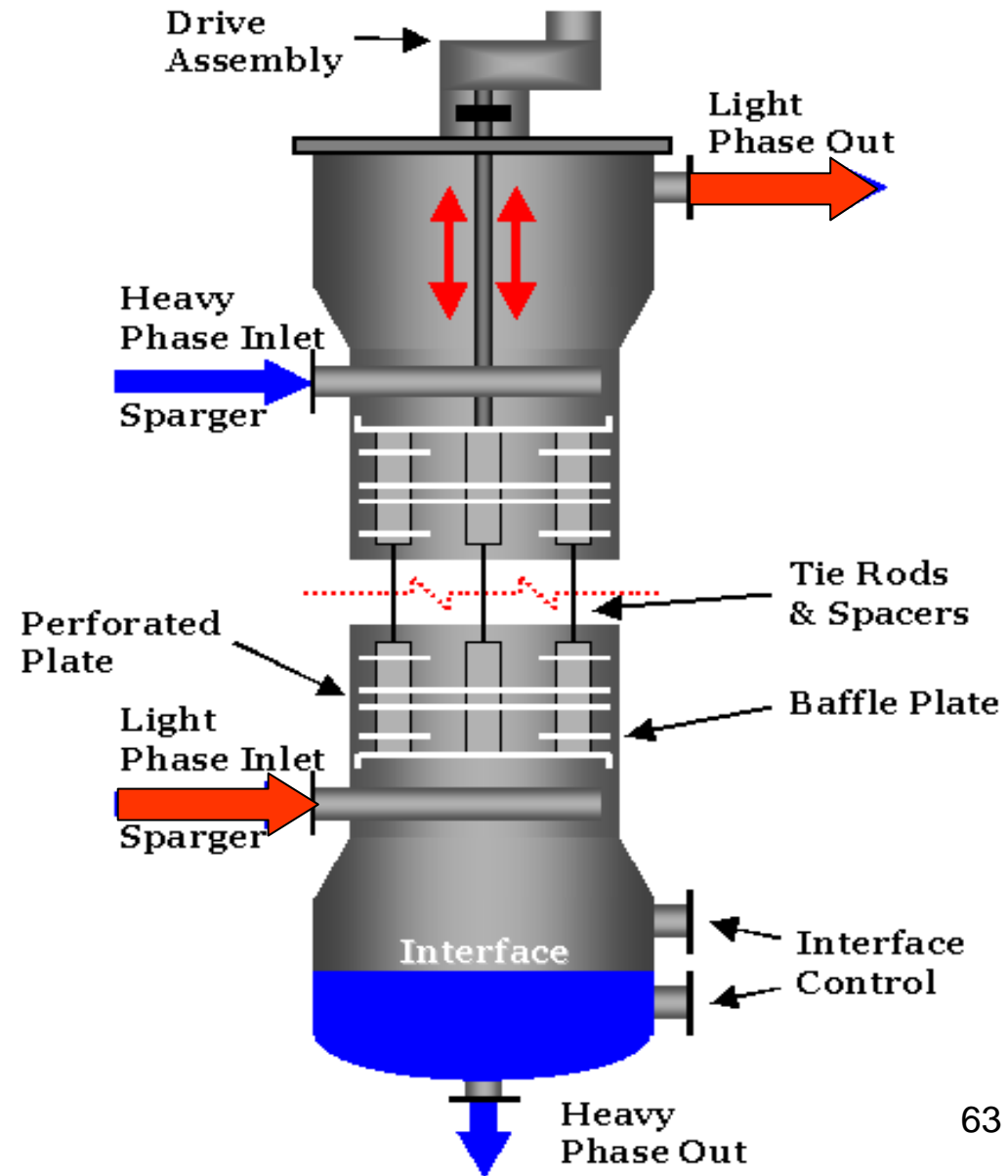
kötővas és távtartó

Light phase in/out:

könnyű fázis be/ki

Heavy phase in/out:

nehéz fázis be/ki



Új lehetőség: reaktív extrakció

A savhoz valamilyen bázikus anyagot (carrier) adnak. A komplex már jól oldódik vízben.

- Trioktil-foszfín-oxid (TOPO) = $(C_8H_{17})_3PO \rightarrow$ drága
- Primer aminok \rightarrow vízben nagyon oldódnak
- Szekunder aminok \rightarrow regenerálásnál reagálhatnak
- Tercier aminok ($C_8 - C_{10}$) \rightarrow jól használhatók

Köszönöm a figyelmüket!

