



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Ipari sós szennyvizek adszorpciós tisztítási lehetőségeinek vizsgálata

Készítette:
Spitzmüller Ibolya

Konzulens:
Dr. Ábrahám József
Egyetemi docens
Farkas László
Tudományos főmunkatárs, BorsodChem Zrt.

Vegyipari technológiai (BorsodChem Zrt.) Kihelyezett Intézeti Tanszék
2011

TARTALOMJEGYZÉK

1.	BEVEZETÉS	3
2.	A BORSODCHEM ZRT. BEMUTATÁSA	3
3.	IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ.....	4
3.1.	MDI TECHNOLÓGIA	4
3.2.	SZENNYVÍZKEZELÉS	6
3.3.	ADSZORPCIÓ.....	7
3.3.1	<i>Adszorpció folyamata.....</i>	<i>9</i>
3.3.2.	<i>Adszorpció jelentősége</i>	<i>9</i>
3.3.3.	<i>Adszorpciót befolyásoló tényezők.....</i>	<i>9</i>
3.4.	AKTÍV SZENEKRŐL ÁLTALÁBAN	10
4.	SAJÁT KÍSÉRLETEK.....	11
4.1.	ADSZORPCIÓ TÖLTÖTT OSZLOPON	11
4.2.	DESZORPCIÓ	15
4.3.	SZAKASZOS ADSZORPCIÓ	18
5.	ÖSSZEFOGLALÁS	20
6.	FELHASZNÁLT IRODALOM	21
7.	ÁBRAJEGYZÉK	22
8.	MELLÉKLETEK.....	23

1. BEVEZETÉS

Minden cég számára fontos, hogy az ipari szennyvizek ne kerüljenek kezeletlenül a csatornába, folyókba, élő vizekbe. A kazincbarcikai telephelyű Borsodchem Zrt. is jelentős figyelmet fordít a különböző műanyagipari alapanyagok (PVC, MDI, TDI), illetve szerves és szervetlen vegyipari termékek gyártásakor keletkezett szennyvizek kezelésére. Dolgozatomban az MDI gyártás során keletkező sós vizek tisztításával foglalkoztam egyrészt a magas sótartalmuk, másrészt toxikus, ill. környezetkárosító szerves anyag (MDA, metanol, anilin) tartalmuk miatt.

2. A BORSODCHEM ZRT. BEMUTATÁSA

A Kazincbarcikán működő BorsodChem Zrt. fő profilja műanyagipari alapanyagok, úgymint PVC, MDI (metilén-difenil-diizocianát), TDI (toluilén-diizocianát), illetve szerves és szervetlen vegyipari termékek, valamint műanyag és gumiipari segédanyagok gyártása. Jelenleg a társaság Európa egyik piacvezető TDI és MDI, PVC, klór-alkáli termék előállítója.

A telephelyen működnek még a BorsodChem Zrt. tulajdonában lévő egyéb termelő vállalkozások, melyek alapanyagként használják a társaság termékeit, továbbá olyan társvállalatok, melyek a telephelyen lévő termelő egységek számára szolgáltatást biztosítanak (pl. Linde Gáz Magyarország Rt, Air Liquide, BC-Erőmű). A társaság technológiájához szükséges alapanyagok egy részét a telephelyen állítják elő, illetve külső beszállítók biztosítják.

Az alaptevékenységeken kívül a társaság foglalkozik még szennyvíz- és hulladékkezeléssel, a termelési folyamatokhoz szükséges szolgáltatásokkal is, pl. ipari hűtővíz előállítással, ionmentes víz előállítással, logisztikai tevékenységgel, stb.

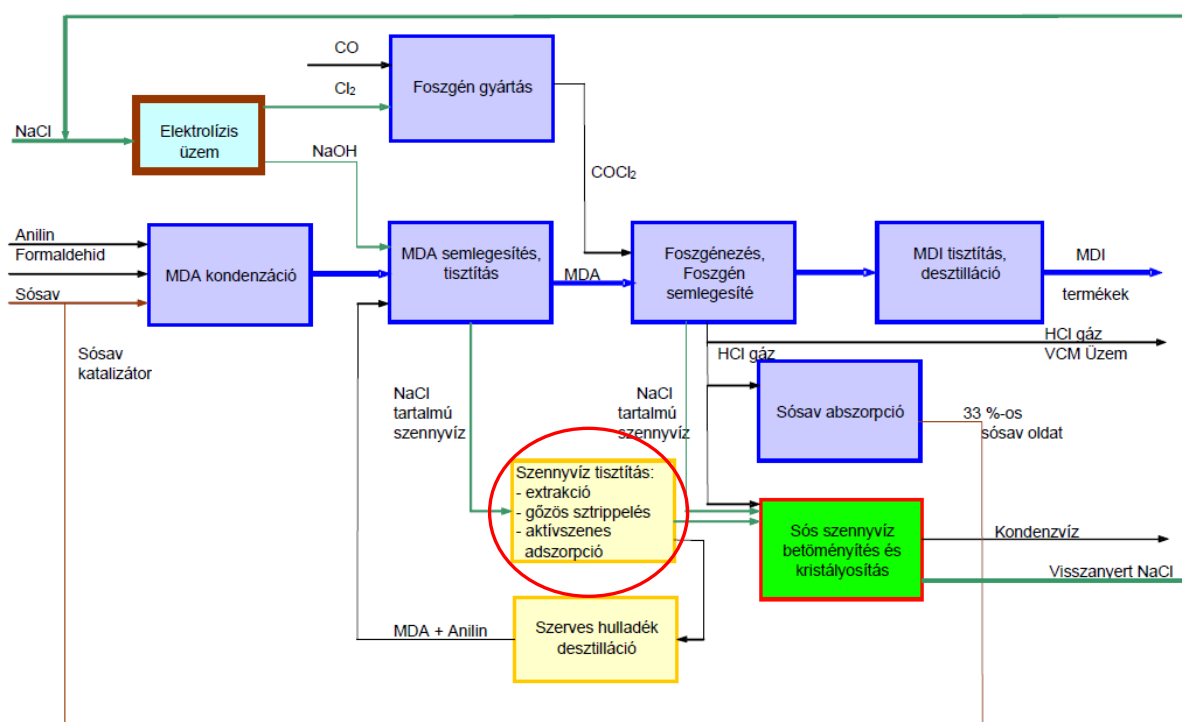
Munkám során a BorsodChem Zrt. Izocianát Laboratóriumában dolgoztam. Az alábbi feladatokat tűztük célul:

- Az MDI gyártás technológiájának tanulmányozása.
- MDA gyártás melléktermékeként képződött magas sótartalmú víz tisztítási folyamatának tanulmányozása.
- Izocianát gyártás során keletkezett szennyvíz anilin-mentesítése aktívszenes adszorpcióval.
- A kimerült aktívszenes oszlop regenerálása HCl oldattal.
- Adszorpció mértékeinek mérésére szolgáló gyors teszt módszer kidolgozása.

3. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

3.1. MDI technológia

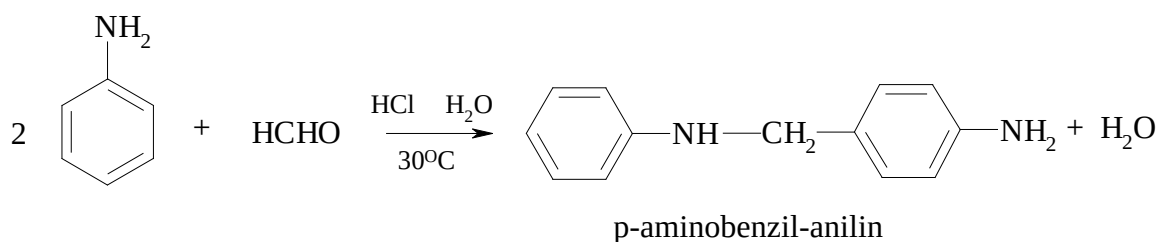
Az 1. ábrán a cég egyik fő termékének a gyártási folyamatábrája látható [1]. Az MDI /metilén-difenil-diizocianát, a nomenklaturában 4,4'-difenil-metán-diizocianát/ a poliuretán-kémia alapvető és nélkülözhetetlen alapanyaga [2]. Előállítására több technológia is ismert, a BorsodChem Zrt. a japán Mitsui Toatsu cég technológiája alapján a megfelelő amin foszgénezésével állítja elő az MDI-t, folyamatos üzemben.



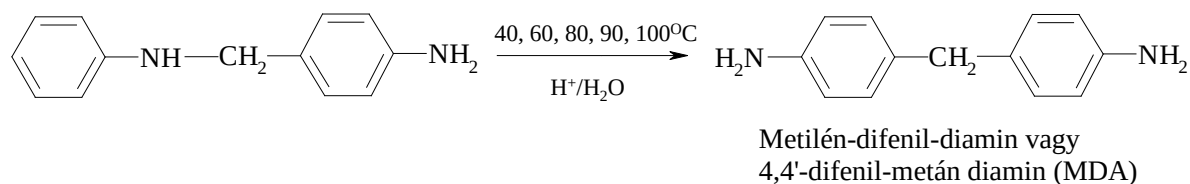
1. ábra: MDI gyártás folyamatábrája

Az MDA előállítása anilin és formaldehid között kondenzációs reakcióval, sósav katalizátor jelenlétében történik. A reakció két lépcsőben, p-aminobenzil-anilin köztitermék képződésén keresztül játszódik le:

1. Kondenzációs reakció:



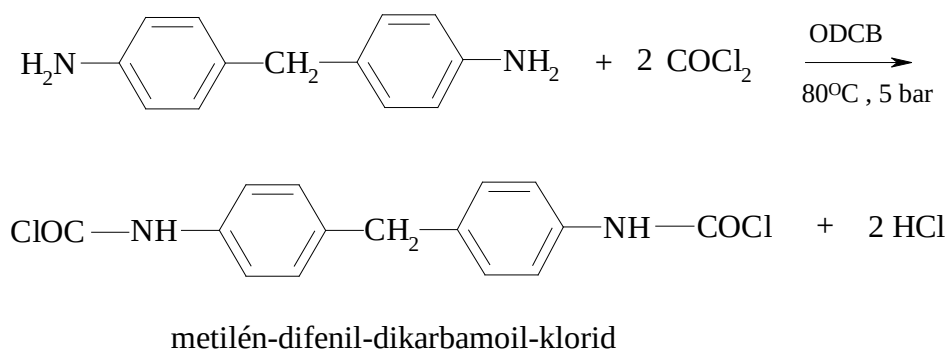
2. Átrendeződés:



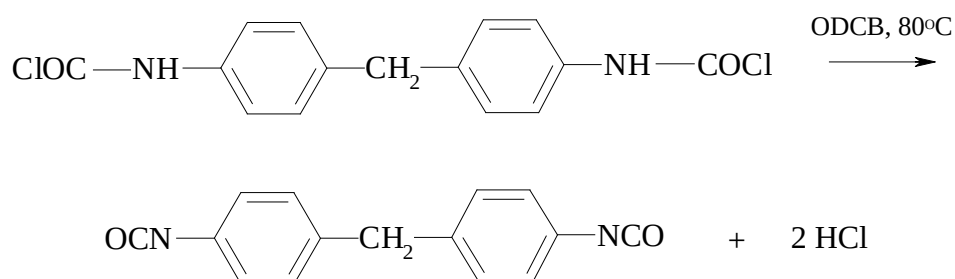
A két fő reakció mellett számos mellékreakció is bekövetkezhet (pl. N-metileződés), amelyek rontják a termék polimer (P) MDA minőségét, ezért úgy kell megválasztani a reakciókörülményeket (hőmérséklet, formalin-adagolás), hogy mellékreakciók lejátszódásának, a szennyezők képződésének lehetőségét lecsökkentsük. Ezen okból nagyon fontos az anilin/formalin és az anilin/sósav mól arány pontos szabályozása.

A keletkezett polimer MDA tartalmaz anilint és vizet, amelyeket 3 lépcsőben folyamatos vákuum desztillációval távolítanak el. Ezután a megtisztított P-MDA foszgénezésével, o-diklórbenzol (ODCB) oldószerben állítják elő a polimer MDI-t két reakciólépésben:

3. MDA foszgénezése



4. Metilén-difenil-dikarbaomil-klorid termikus bomlása



A nagy mennyiségben adagolt foszgént egy reflux-kondenzátor segítségével benn tartják a reaktorban, miközben a keletkező sósav eltávozik a reaktor gőzterén keresztül. A nem

kondenzált sósavat és foszgén a foszgén visszanyerő egységbe, illetve a sósav abszorberbe vezetik.

A reaktorból kilépő elegy az MDI tisztító egységbe kerül, ahol elkezdődik a P-MDI sósav, foszgén és az ODCB mentesítése. Első lépésben a P-MDI-t egy töltetes toronyba vezetik, ahol magas hőmérsékleten, közel atmoszférikus nyomáson sósav gáz ellenáramban kigázosítják.

Az ODCB visszanyerését vákuum desztillációval végzik. Az oldószer-mentesített P-MDI két és többgyűrűs molekulákból, illetve ezeken belül is többféle izomerből áll. Az illékonyabb kétgyűrűs monomer (2,2'-,2,4'-,4,4'-MDI) molekulák egy részét filmbepárlókon kidesztillálják. A kevésbé illékony MDI oligomerek a fenéktermékben dúsulnak. A kidesztillált monomer MDI mennyiségével szabályozható a piaci igényeknek megfelelő polimer MDI viszkozitása [1].

3.2. Szennyvízkezelés [1]

Az MDA gyártása vizes közegben játszódik le, viszont az MDI előállításához vízmentes közegre van szükség, ezért a termékként kapott MDA-t el kell választani az anyalúgtól majd vízmentesíteni szükséges, ezek során nagy mennyiségű szennyvíz keletkezik. Az anilin, a formaldehid és az MDA, szennyezi a HCl NaOH-dal történő semlegesítése során keletkezett sóoldatot.

Az MDA gyártás során keletkező „szennyvizek” nem kerülnek közvetlenül a csatornába, egyrészt magas sótartalmuk, másrészt toxikus, ill. környezetkárosító szerves anyag tartalmuk miatt. A szennyvizet a só újrahasznosítása céljából a szerves anyagoktól meg kell tisztítani. A megtisztított sós vizet a bepárló kristályosító egység dolgozza fel, melynek feladata, hogy a sós szennyvízből kristályos sót (NaCl) állítson elő, amely visszaforgatható elektrolízisre, így az egész folyamat egy zárt rendszerben játszódik le, tehát semmilyen káros anyag nem kerül ki a környezetbe.

Az MDA üzembrészből a szennyvíz egy szennyvíz gyűjtő tartályba, onnan pedig a semlegesítő reaktorba érkezik. (Lásd 1. ábra.) A reaktor keverővel van ellátva, és itt zajlik a maradék NaOH és a Na_2CO_3 semlegesítése nátrium-kloriddá sósav gázzal.

Az semlegesítő egységből érkező szennyvizet két lépcsőben benzollal extrahálják, majd a fázisokat elválasztják.

A benzolos fázist desztilláló kolonnában ledesztillálják. A fejen visszanyerik a tiszta benzolt, ami további extrahálásra használható fel. Az anilin és MDA tartalmú benzolos fenékterméket desztilláló kolonnára vezetik. (De lehetőség van égetőben történő

megsemmisítésre is.) A desztillációs kolonna fejtermékeként kapott benzolt a benzol tartályba, a fenéktermék anilin-MDA elegyet egy fázis-szeperatorba vezetik.

Az vizes fázist egy kolonnában gőzzel sztrippelik, ezzel kihajtják a maradék anilint, benzolt és metanolt. A gőzöket kondenzáltatják, és egy tartályon keresztül a biológiai szennyvíztisztítóba juttatják.

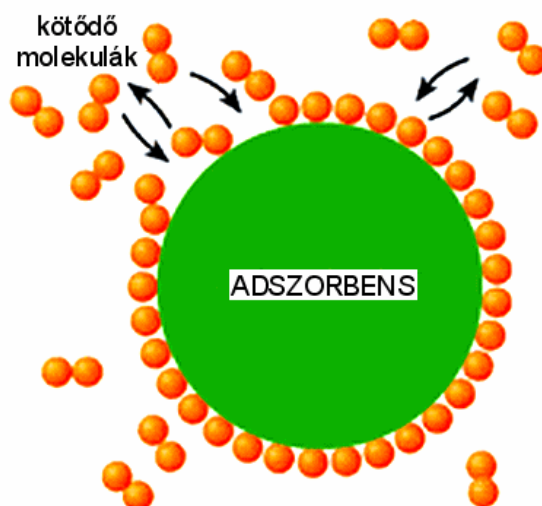
Végül a sztrippelt sólét két, aktív szénnel töltött adszorberen vezetik át, ahol a maradék szerves anyag nyomokat is megkötik.

A folyamatos üzemelés során a végső tisztítást szolgáló aktív szén töltet telítődik szerves anyagokkal. Ilyen esetben a kimerült adszorbert regenerálni kell.

Az így megtisztított sós szennyvizet a szennyvíz bepárló, kristályosító rendszerbe juttatjuk. Semlegesítés és pH beállítás után a sós víz egy esőfilmes filmbepárlóba kerül. A filmbepárló alján összegyűlt, részben betöményedett sós szennyvizet egy szivattyú szállítja az elősűrítő kristályosítóba. További bepárlás után a kikristályosodott NaCl-ot centrifugával választják el. A sót a centrifugában hűtött ionmentes vízzel mossák, mely eltávolítja a maradék anyalúgot és lemosa a kristályok felületét.

3.3. Adszorpció

Az adszorpció a molekulák (atomok) megkötődése folyadék vagy gáz fázisból egy szilárd felületen, vagyis a felület aktív centrumain [3]. Ez a kötődés szelektív jellegű, egyes molekulák jobban kötődnek, mások kevésbé. Az adszorbens felülete véges, így véges számú molekulát képes megkötni. Elvileg monomolekuláris borítottság alakul ki telítés esetén. A valóságban az adszorbens felülete nem ideális, a részecskéket nem minden ponton köti egyformán. A tökéletlenségek, illetve a méretproblémák miatt nem minden kötőhely használható ki, ami csökkenti a kötőkapacitást. Másrészt erős kölcsönhatás esetén nem csak egyszeres borítás alakulhat ki, hanem vastagabb rétegben is felhalmozódhatnak az anyagok, ami növeli a kötőképességet [5].



2. ábra: Az adszorpció

Az adszorpció telítettség általában akkor jön létre, ha szorbens felületét az adszorptívum monomolekuláris rétegben fedi. Az adszorpció telítettség annál nagyobb koncentrációnál következik be, minél gyengébbek az adszorpció erők és minél magasabb a hőmérséklet. Fontos az is, hogy ha az oldatban többféle anyag van oldva, akkor ezek általában különböző mértékben adszorbeálódnak. Az adszorbens felületéről a gyengébben adszorbeálódó anyagot kiszorítja az erősebben adszorbeálódó [6].

Az adszorbens egy bizonyos idő után telítődik. Ilyen esetben a kimerült adszorbert regenerálni kell, hogy újra meg tudjon kötni molekulákat a felületén. Ezt nevezzük deszorpciónak, azaz a szilárd felületen (az aktív centrumokon) megkötött molekulák eltávolítása a felületről a fluid fázisba [3].

A szilárd/fluid (gáz vagy folyadék) határfelületen megkötött anyagmennyiség: n_s (mol/g) egyetlen megkötendő szennyező-komponens esetén jó közelítéssel adható meg az alábbi kifejezéssel:

$$n_s \approx \frac{(c_k - c) \cdot V}{m}$$

ahol V a fluid fázis térfogata, m a szilárd fázis tömege, c_k a kiindulási, c az egyensúlyi moláris koncentráció [mol/dm³] [7].

3.3.1. Adszorpció folyamata [8]

Kezdetben a „tiszt” felületen időegység alatt sok molekula kötődhet meg, így nagy lesz az adszorpció sebessége.

Az adszorbens felületén minél több molekula kötődik meg, az egyre jobban telítődik, s ezáltal az adszorptívum még lekötetlen molekuláira az adszorbens egyre kisebb erővel tud hatni. Tehát időben egyre csökken az adszorpció sebessége.

Az adszorpciós réteg növekedése egyre valószínűbbé teszi a deszorpciót. Egy idő után a deszorpció sebessége eléri az adszorpcióét: ahány molekula megkötődik időegység alatt, ugyanannyi deszorbeálódik: beáll a dinamikus egyensúly. Az adszorptívum mennyisége az egyensúly beállta után már nem változik, az adszorbens felülete telítetté válik.

3.3.2. Adszorpció jelentősége

Az adszorpciónak jelentős szerepe van gázok, illetve folyadékok tisztításánál. Egy adszorbens segítségével – amely egy szilárd, porózus anyag – megkötik a szennyeződések. Mivel az adszorpció felületi jelenség, ezért a gázok, gőzök, folyadékok számára a nagy aktív felületű anyagok a jó adszorbensek. Iparban leggyakrabban használt adszorbensek: aktív szenek, szilikagél, zeolitok, egyéb speciális anyagok.

Az oldott anyagok adszorpciójának is nagy a gyakorlati fontossága. Gyakran használják oldatok tisztítására, színtelenítésre stb.[6]

3.3.3. Adszorpciót befolyásoló tényezők

Az adszorpció exoterm folyamat, a hőmérséklet emelése tehát az endoterm folyamat irányába (deszorpció) tolja el az egyensúlyt, a hűtés viszont az adszorpciónak kedvez [8].

Oldott anyagok adszorpciója nagymértékben függ az adszorptívum és az adszorbens anyagi minőségétől, mert ez szabja meg a két anyag között fellépő adszorpciós erők nagyságát [6].

Adszorbens választásánál figyelembe kell venni a likacsok szerepét, mivel a jó adszorbensek likacsos felületűek. A likacsok többé-kevésbé szűk csatornáknak tekinthetők, s így annál nagyobb az adszorpciós képesség, minél több és finomabb csatorna van az adszorbensben, mert annál nagyobbak a belső felületek [9]. Tehát minél nagyobb az adszorbens felülete, annál több molekula van az adszorbens mennyiségben, amelynek saját molekulái által lekötetlen erői vannak, és amely erők adhéziós erőként hatnak az adszorptívum molekuláira [8].

3.4. Aktív szenekről általában

Az aktív szén olyan amorf szén, amely előállítása vagy előkezelése folytán nagyon pórusgazdag, továbbá kitűnik nagy belső felületével (300-2000 m²/g). Ahhoz, hogy egy szén alkalmas legyen adszorbensként legalább 5 m²/g szabad, aktív felülettel kell rendelkeznie [4]. Az aktív szeneket számos ásványi (barna- és feketekőszén, tőzeg, kátrány, korom), növényi (fa, kókuszhéj, dióhéj, tengeri moszat) ill. állati (csont, vér) eredetű anyagból lehet előállítani. Gazdasági okokból a legelterjedtebb kiindulási anyagok a fa, a kókuszdióhéj, a lignit, a csont és a kőolaj lepárlási maradékok.

Aktív szenet kapunk a szerves anyagok karbonizációja során, amely azt jelenti, hogy a kiindulási szerves anyagot inert atmoszférában a kívánt hőfokon (500 - 900°C) hevítik, ennek eredményeként a szén-tartalom növekszik és a heteroatom tartalom csökken. A karbonizáció hasonlóan játszódik le szilárd, folyadék és gázfázisban is. Ezután a kapott szén további kezelése, azaz aktiválása történik a maximális adszorpciós potenciál elérése céljából, széndioxid és/vagy vízgőz segítségével.

Az aktív szenek lakossági és ipari felhasználása rendkívül széles. Használják adszorbensként szag-, szín-, mérgeanyagok, baktériumok folyadékokból, gőzökből, gázokból való eltávolítására; vegyipari folyamatok katalizátoraként, ill. katalizátor hordozójaként; oldószerek visszanyerésére, továbbá vegytisztító berendezésekben [10].

A mérés során általam felhasznált szenek pásztázó elektronmikroszkóp és EDS vizsgálat alá is estek (1-3. melléklet) [11].

Egy adszorbenst, így az aktív szeneket is azáltal jellemezzük, hogy megállapítjuk a pórustérfogatnak a pórusméret szerinti eloszlását. Az eloszlás három fajta méretosztálya a következő:

- Makropórus, amelynek sugara nagyobb, mint 50 nm.
- Mezopórus, amelynek sugara 2 – 50 nm közé esik.
- Mikropórus, amelynek sugara kisebb, mint 2 nm.

Azok a minták, amelyeknek uralkodó pórusmérete a mikropórus tartományba esik, nagy fajlagos felülettel rendelkeznek. Egy aktív szén minta kb. 1000 m²/g fajlagos felületének ~ 90 %-át a mikropórusok felülete adja [7].

4. SAJÁT KÍSÉRLETEK

4.1. Adszorpció töltött oszlopon

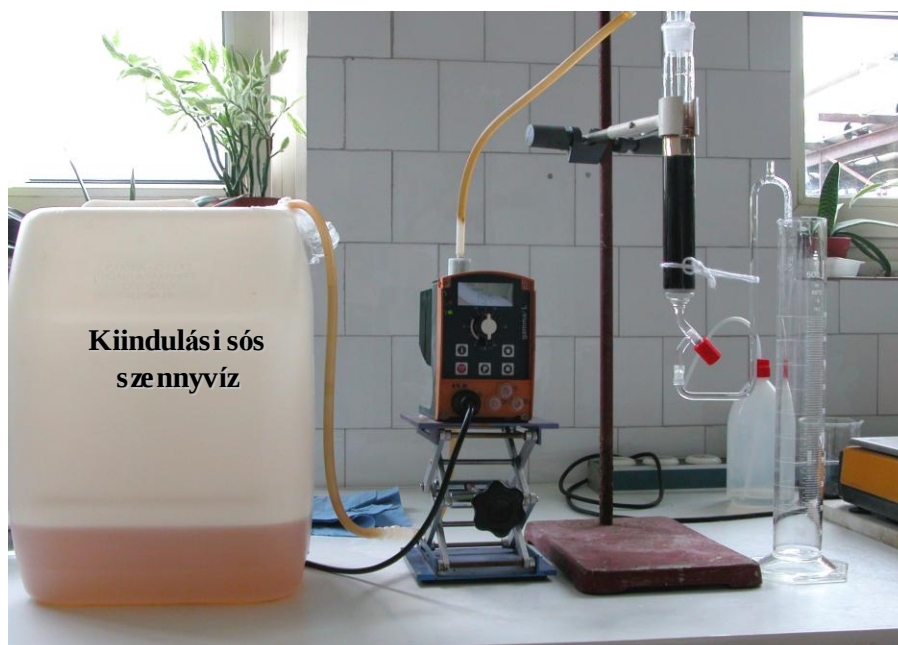
Modelleztem laboratóriumi körülmények között az MDI gyártás során keletkezett sós szennyvizek tisztítására alkalmazott aktívszenes adszorpciót azért, hogy a szennyvizek szerves anyag tartalmát minél hatásosabban el lehessen távolítani.

Ennek kivitelezés úgy történt, hogy az oszlopot feltöltöttem 50 g aktív szénrel, amin a kezelésre került sós szennyvizet megfelelő sebességgel bocsátottam át. Az oszlop tetejére vezettem a kezelendő vizet és egy hattyúnyakon keresztül távozott a kezelt víz, így az oszlop állandóan azonos magasságig elárasztva volt. Az oszlopról lefolyó vizet 0,5 l egységekben gyűjtöttem. (3. ábra)

Az üzemből származó szennyvízhez további anilint adtam, hogy gyorsabb legyen a telítődés. Az oszlopon az oldat jól érintkezett az adszorbenssel. A vízben található oldott állapotú szerves anyagok a folyamat során kapcsolatba léptek az aktív szén felületével, és közben fokozatosan telítődtek a kötőhelyek. Amikor az oszlop egy adott szintig telítődött, már jelentős mennyiségű anilin jelent meg az oszlopról lefolyó mintában, ami átengedett szennyezést jelent, így rontja a víz minőségét. (előzetes megállapodás alapján az adszorpciót addig tekintjük megfelelőnek, míg a 10 ppm anilin tartalmat az első mintában el nem érjük).

Összehasonlítás céljából a kísérletet két féle aktív szénrel végeztem el:

- A. Filtrasorb
- B. AquaSorb 2000.



3. ábra: Aktív szenes adszorpció berendezése

Kísérleti körülmények:

- Szivattyú adagolási sebessége: 1 l/h.
- Kísérleti hőmérséklet: szobahőmérséklet.
- Kezelendő szennyvíz sűrűsége: 1,15 g/cm³.
- Az oszlop töltet magassága: 14 cm.
 - külső átmérő: 35 mm
 - belső átmérő: 32 mm
 - az oszlopban lévő üvegszemcsés szűrő porozitása: 1

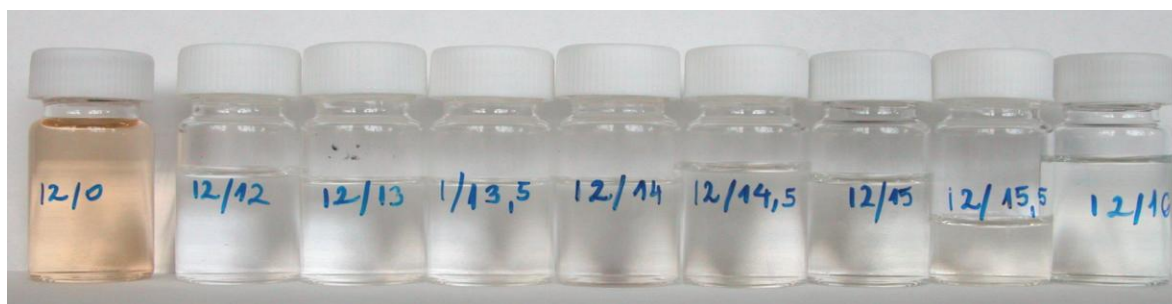
Az adszorpció hatékonyságát úgy vizsgáltam, hogy az aktív szenes oszlopon átfolyó oldatból mintákat vettem, amiknek az anilin tartalmát UV spektrofotometriás módszerrel határoztam meg.

A 4. ábrán látható az adszorpció folyamat során keletkezett minták fotója.



4. ábra: Adszorpció-1 Filtrasorb aktív szénen

Az első mérést követően arra a következtetésre jutottam, hogy nem veszek minden egyes pontnál mintát, hanem elég csak a fontosabb részeknél (5. ábra).



5. ábra: Adszorpció-1 AquaSorb aktív szénen

Mivel a kis mennyiségű mintáknál nem volt jól érzékelhető a színeltérés, ezért a fontosabb pontoknál a kis mennyiségű mintákon kívül vettem még nagyobb mennyiséget is, ami a 6. és 7. ábrán látható.

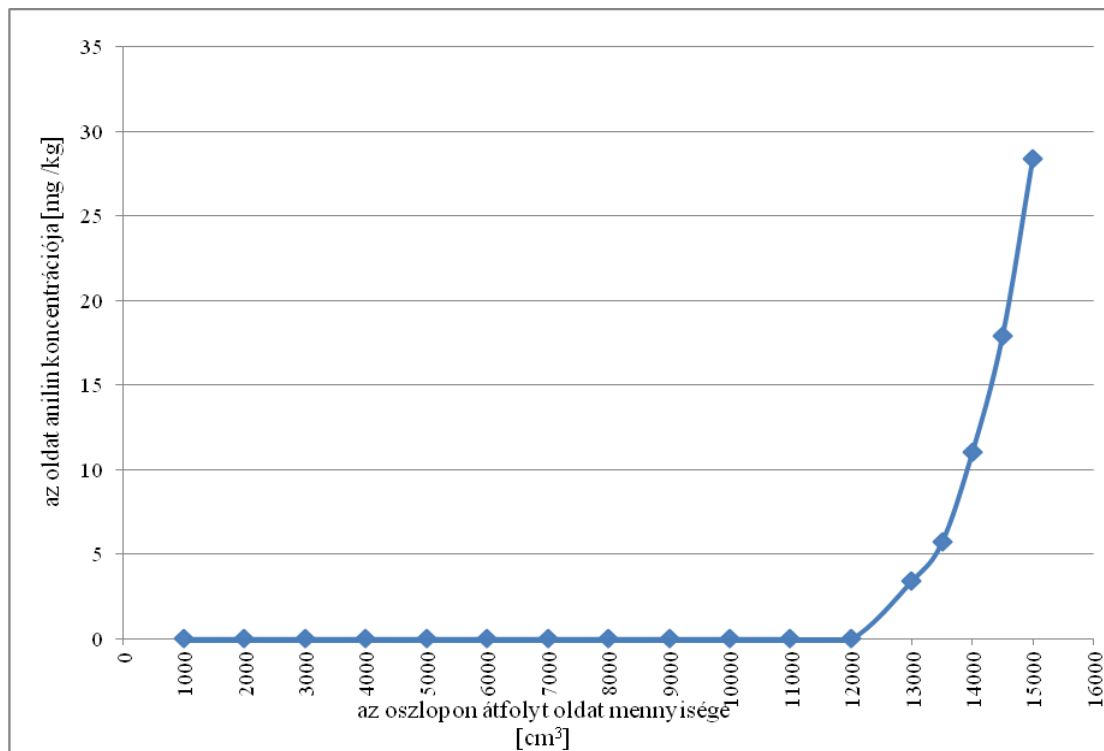


6. ábra: Adszorpció-2 Filtrasorb aktív szénen



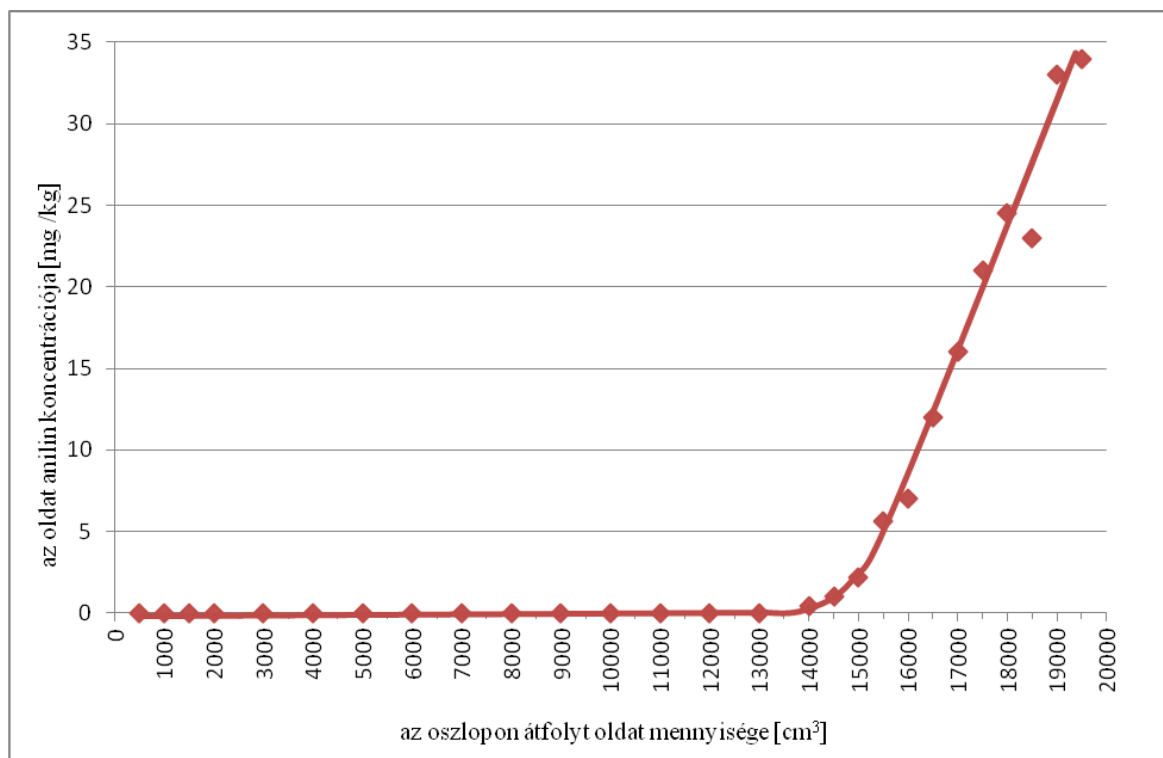
7. ábra: Adszorpció-2 AquaSorb aktív szénen

Az alábbi két grafikonon a mérési adatok összefoglalása tekinthető meg:



8.

8. ábra: Anilin adszorpciója Filtrasorb szénen-3



9. ábra: Anilin adszorpciója AquaSorb szénen-3

A 9. ábrán látható, hogy a mérés során két pont nem illeszkedik a görbére. Az egyik a 16000 cm³-nél lévő pont, ami valószínűleg mérési hiba. A másik 18500 cm³-nél található, ami feltehetőleg azért van, mert mérési idő hiányában 18000 cm³-nél abba kellett hagyni a kísérletet és következő nap reggelén folytattam, így feltehetőleg az éjszaka alatt az adszorpció hatékonysága javult.

Az adszorpciót addig folytattam, amíg az oszlopon átfolyt vízben az anilin tartalom meg nem haladta a 10 ppm-et, mert a gyakorlatban sem használják ki az aktív szén teljes adszorpciós kapacitását, hanem addig amíg megfelelő tisztaságú vizet képesek előállítani. Az előbb említett határértéket figyelembe véve és a megfelelő számításokat elvégezve megállítottam, hogy: *1g Filtrasorb 228,62 mg anilint, míg 1g AquaSorb 201,7 mg-ot kötött meg.* (A rész számítások a 4. és 5. mellékletben találhatóak.)

Következtetés: A két szén közül a Filtrasorbnak mintegy 10%-kal nagyobb a megkötési képessége.

Az eltérés a két szén különböző pórusszerkezetében keresendő, de biztosabb következtetések levonásához további szének összehasonlító vizsgálatára volna szükség.

A két szénfajta műszaki szempontból igen hasonló értéket képvisel, ezért egymás versenytársa lehet. Az, hogy az üzem melyiket használja az a mindenkori piaci helyzettől függhet.

4.2. Deszorpció

Ha egy aktív szenes oszlop kimerül, akkor két lehetősége van egy üzemnek vagy kicseréli, vagy regenerálja. Mivel az előbb említett módszer rendkívül költséges, ezért a gyakorlatban, így a BorsodChemnél is az utóbbi az elterjedt. Az oszlop aktiválása forró vizes/gőzös regenerálással történik, mely során a deszorpció folyamat részlegesen végbemegy, de ez a tapasztalatok szerint nem kielégítő mértékű.

A munkám során célul tűztem ki, hogy a deszorpció hatékonyságát megnövelem.

Az előző mérés során telítődött aktív szeneket regeneráltam, úgy hogy a kísérlethez készítettem 1 mol/dm^3 sósav oldatot és ezzel végeztem a deszorpciót szobahőmérsékleten. A 2 liter oldatot a töltött oszlopon felülről lefelé engedtem megfelelő sebességgel (1 l/óra) - ami egyébként megegyezett az adszorpció sebességével -, miközben 150 cm^3 -ként mintát vettem, amiknek az anilintartalmát UV spektrofotometriás módszerrel határoztam meg. Mivel adszorpció lúgos közegben játszódott le, a regenerálás pedig savas kémhatású, ezért a pH ellenőrzésével megfigyeltem a deszorpció kezdetét. A 10. és a 11. ábrán is megfigyelhetők az egyes pH értékek. Jól látható, hogy a nemcsak a kémhatás változott, hanem a minták színei is. A szín- és a pH változás is arra enged következtetni, hogy az 1. és 2. mintában sok szerves anyag van.

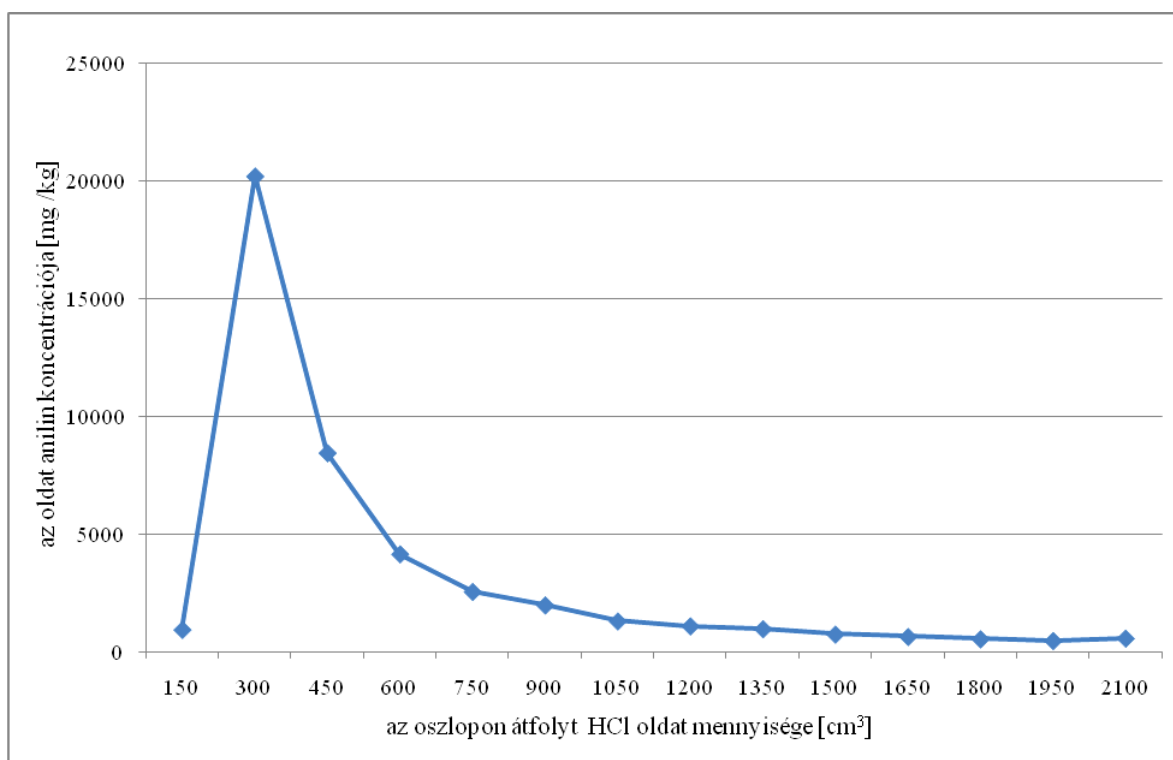
Ezt támasztja alá a minták anilintartalmának UV spektrofotometriás vizsgálati eredményeiből készített görbe is, ami a 12. és 13. ábrán látható.



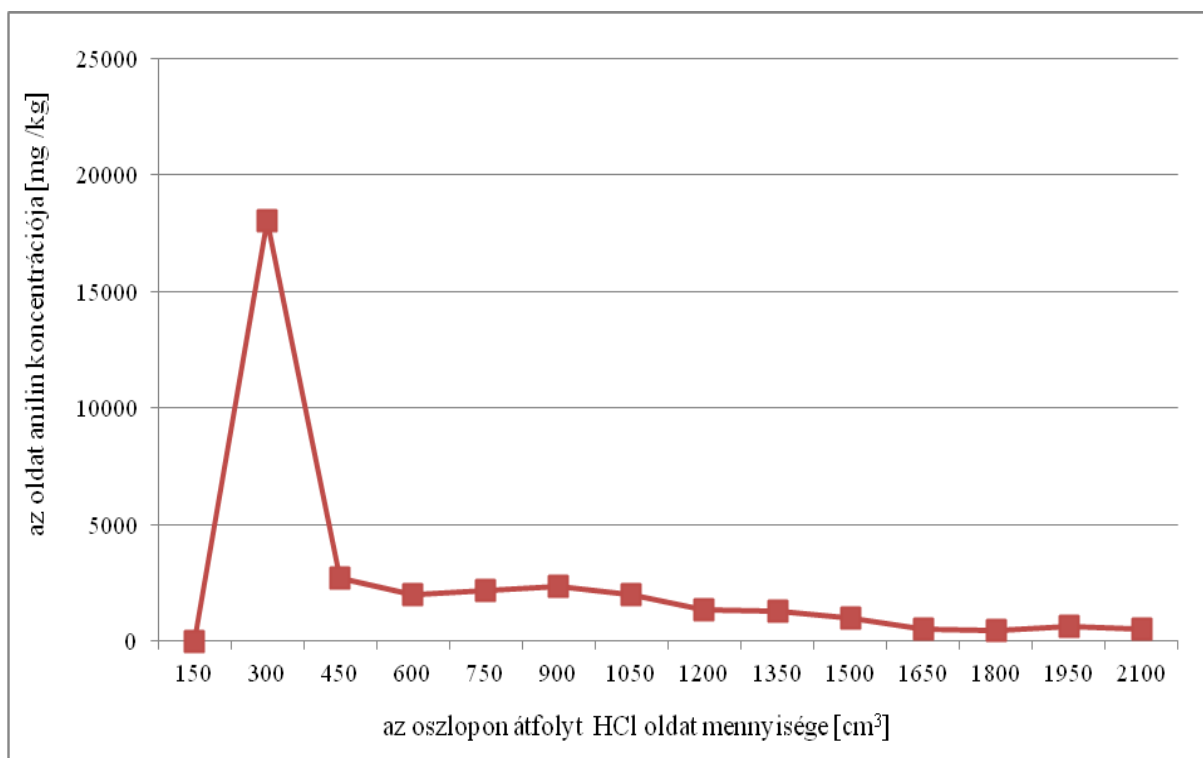
10. ábra: Anilin deszorpciója AquaSorb szénről-1



11. ábra: Anilin deszorpciója Filtrasorb szénről-1



12. ábra: Anilin deszorpciója Filtrasorb szénről-2



13. ábra: Anilin deszorpciója AquaSorb szénről-2

Az előzetes várakozást követően kiderült, hogy a deszorpció hatékonyságát jelentősen lehet növelni sósav oldattal, mert a regenerálás során az anilin részben protonálódik a HCl oldat hatására és ennek következményeként a részben protonálódott molekulát már nehezen köti meg az aktív szén.

A fenti ábrákon (12. és 13.) látható, hogy a kísérlet elején nagy mennyiségű anilin jött le az oszlopon. A számítások elvégzése után kiderült, hogy az adszorpció során megkötött *anilin* 51%-át tudtam eltávolítani Filtrasorból, míg az Aquasorból a 43%-át. (A rész számítások a 7. és 8. mellékletben találhatóak.)

A sósav oldat használata egy jó lehetőség, mert látható hogy az általunk alkalmazott áramlási sebességgel gyorsan és nagyobb arányban megtörtént a deszorpció.

Mivel a savas deszorpciós módszerrel kedvező eredményeket kaptam arra a megállapításra jutottam, hogy a regenerálási körülmények (hőmérséklet, regenerálási sebesség, sósav koncentráció) változtatásával tovább javítható a deszorpció hatékonysága, amely további vizsgálatokat tesz szükségessé, aminek az elvégzését a közeljövőben tervezem.

Következtetés: A vizsgálati körülmények azt mutatják, hogy a Filtrasorb esetében hatékonyabb a deszorpció, de a kötött anilin 50 %-a még mindig rajta van az aktív szénen. A vizsgálataink rámutattak, hogy sósav oldat alkalmazása lényegesen előnyösebb, ezért a jelenleg alkalmazott technológia módosításának tervezése meg is kezdődött.

4.3. Szakaszos adszorpció

Az iparban sokszor a gyorsan, rutinszerűen elvégezhető minősítő eljárásokra van szükség, amelyekre a hígoldat-adszorpciós vizsgálatok alkalmasak. A legnagyobb mennyiségben felhasznált adszorbens, az aktív szén gyors minősítését gyakran jódszorpcióval végzik, amikor vizsgálandó minta adott mennyiségét kálium-jodidos ismert koncentrációjú oldatába merítik. Az adszorpciós egyensúly beállta után koncentráció-méréssel határozzák meg az adszorbeált anyagmennyiséget. A hígoldat-adszorpciós mérésekből közelítő értéket kaphatunk a fajlagos felületre.

A szabvány eljárások általában nem várják meg az egyensúlyi állapot beállítását, hanem valamilyen rögzített kontakt-idő eltelte után határozzák meg az adszorbeált anyagmennyiséget, amely természetesen kisebb érték, mint amit az egyensúly kialakulása után mérhetnénk, és erősen függ az adszorpciós folyamat kinetikájától, amelyet több tényező befolyásol (fázisarány, kontakt idő, az érintkezés módja, a minta szemcsemérete, a keverés hatásossága).

Adott előírás szerint megkötött jód minden mg-ja kb. 1 m^2 felületnek felel meg. (1 mg adszorbeált jód $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületet jelent.) Ezt az eljárást aktívszenek fajlagos felületének gyors megállapítására dolgozták ki [7].

A munkám során az előbb említett eljárást nem jóddal, hanem egy olyan anyaggal végeztem el (anilin), ami BorsodChemben használt technológiához közelebb áll.

Laboratóriumi körülmények nagyon jól tükrözik az üzemi körülményeket, de így több napot vesz igénybe. Előfordulhat, hogy aktív szeneket gyorsabban kell vizsgálni, hogy megfelelő lesz-e az adott feladatra. Ezért a következőkben kipróbált gyorsított eljárás célja, hogy az analitikai mérés és az előkészítés se haladja meg a 4 órát.

Kísérlet leírása:

Elkészítettem egy 600 mg/kg anilin vizes oldatát, amiből egy lombikba bemértem 400 g-ot és erre rámértem 1 g szilárd aktív szenet. Az egyensúly beállásáig kevertettem a rendszert, majd mintát vettem belőle, amit analízisnek vettem alá. Az adott szén adszorpciós kapacitását a vizes anilin koncentráció csökkenéséből számítottam ki.



14. ábra: Szakaszos adszorpció Filtrasorb és AquaSorb szénen

A fenti ábrán látható színváltozás arra enged következtetni, hogy mindkét aktív szén megkötött valamennyi mennyiségű anilint az oldatból, de a szennyvíz még mindig tartalmaz szerves anyagot.

Az egyensúly beállta és a megfelelő számítások elvégzését követően megállapítottam, hogy *1 g Filtrasorb 200 mg anilint, míg az AquaSorb 196 mg-ot kötött meg.* (A rész számítások a 9. mellékletben találhatóak.)

Következtetés: A két adat közelebb esik egymáshoz, mint az oszlopos mérésnél. Ezt figyelembe véve tehát egy gyors tesztre ez a mérés is alkalmas, hogy megállapítsuk az aktív szenek megkötési képességét.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Dolgozatom elkészítése során tanulmányoztam az MDI gyártás technológiáját, ezen belül az MDA gyártás melléktermékeként képződött magas sótartalmú víz tisztítását.

Laboratóriumi kísérleteim során az üzemi körülményeket modelleztetem, miközben összehasonlítottam a Filtrasorb és az AquaSorb adszorpciós kapacitását. Megállapítottam, hogy a két szén adszorpciós kapacitása közeli ugyan, de a Filtrasorb mintegy 10%-kal nagyobb megkötési kapacitással rendelkezik.

Lehetőségem nyílt egy gyorsított adszorpciós kapacitás mérés kidolgozásához, amely anilin adszorpcióján alapul. Az így kapott eredményt összehasonlítottam az oszlopon végzett adszorpciós méréssel, és megállapítottam, hogy a szakaszos adszorpció jó közelítéssel ugyanazt az eredményt adja, mint a folyamatos adszorpciós mérés. Az egyébként ismert jó adszorpcióhoz hasonlóan ezzel a módszerrel is jól meg lehet határozni az aktív szén anilin megkötő képességét.

A munkám során tovább vizsgáltam az aktív szén regenerálási lehetőségét, amely végén sikerült találni egy hatékony módszert sósav oldat alkalmazásával, ami az eddig alkalmazott eljárásoknál rövidebb idő alatt távolítja el a szennyeződések. Megállapítottam az eljárás befejezését követően, hogy az aktív szén visszanyeri eredeti kapacitásának mintegy 50%-át. Továbbá arra a következtetésre jutottam, hogy a regenerálási körülmények (hőmérséklet, regenerálási sebesség) változtatásával tovább javítható, amely további vizsgálatokat igényel.

5. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] *Dr. Ábrahám József*: Vegyipari és Petrokémiai technológiák elektronikus jegyzet II. kötet, Miskolci Egyetem (2009) p.115,125-146
- [2] *Christian Muller, Eckhard Stroefer*: MDI Production by means of liquid phase and gas phase phosgenation, United States Patent Application Publication (2008) p.3.
- [3] *Dr. Király Zoltán*: Kolloidika alapjai, Szilárd határfelületek, Szegedi Tudomány Egyetem (Előadás jegyzet, 2007)
- [4] *F.Rouquerol J.Rouquerol & K. Sing*: Adsorption by powders & porous solids, Academic Press, London (1999) p. 237.
- [5] BME elektronikus könyv, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Adszorpció (2010) (www.oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/mezgaz/bioelvalmuveletek)
- [6] *Erdey-Grúz Tibor*: Fizikai kémia alapjai; Műszaki Tankönyvkiadó, Budapest (1963)
- [7] BME elektronikus jegyzet, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Jód szám meghatározása, 2010 (<http://cs.w.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem/>)
- [8] *Bertalan Zsolt - Csirmaz Antal - Szabó László - Uhlár Zoltán*: Vegyipari műveletek és irányításuk, KIT Képzőművészeti Kiadó és Nyomda, Budapest (1999) p. 142-147
- [9] *Dr. Wolfram Ervin*: Kolloidika I., Tankönyvkiadó, Budapest (1977) p.682-690
- [10] *H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso*: Activated carbon, Elsevier Science & Technology Books (August 2006)
- [11] *Bálint Péter*: Aktív szén vizsgálat (Szakdolgozat, 2011. november)

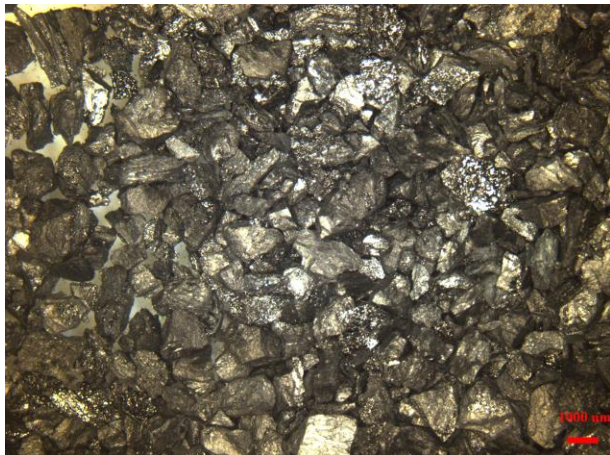
7. ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra: MDI gyártás folyamatábrája	4.
2. ábra: Az adszorpció	7.
3. ábra: Aktív szenes adszorpció berendezése	11.
4. ábra: Adszorpció-1 Filtrasorb aktív szénen	12.
5. ábra: Adszorpció-1 AquaSorb aktív szénen	12.
6. ábra: Adszorpció-2 Filtrasorb aktív szénen	13.
7. ábra: Adszorpció-2 AquaSorb aktív szénen	13.
8. ábra: Anilin adszorpciója Filtrasorb szénen-3	13.
9. ábra: Anilin adszorpciója AquaSorb szénen-3	14.
10. ábra: Anilin deszorpciója AquaSorb szénről-1	15.
11. ábra: Anilin deszorpciója Filtrasorb szénről-1	16.
12. ábra: Anilin deszorpciója Filtrasorb szénről-2	16.
13. ábra: Anilin deszorpciója AquaSorb szénen-2	17.
14. ábra: Szakaszos adszorpció Filtrasorb és AquaSorb szénen	19.

8. MELLÉKLETEK

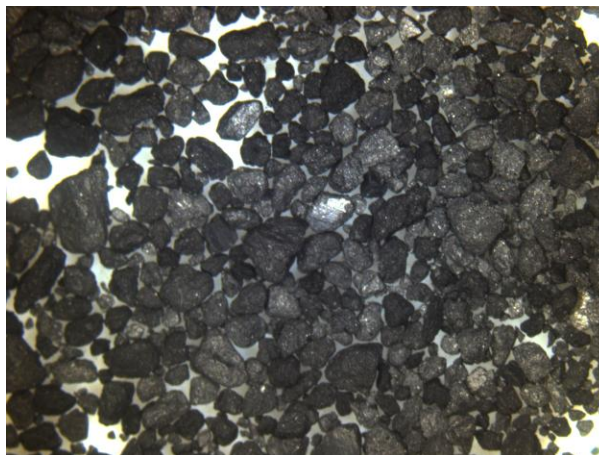
A vizsgált aktív szenek sztereomikroszkópos képei

AquaSorb 2000

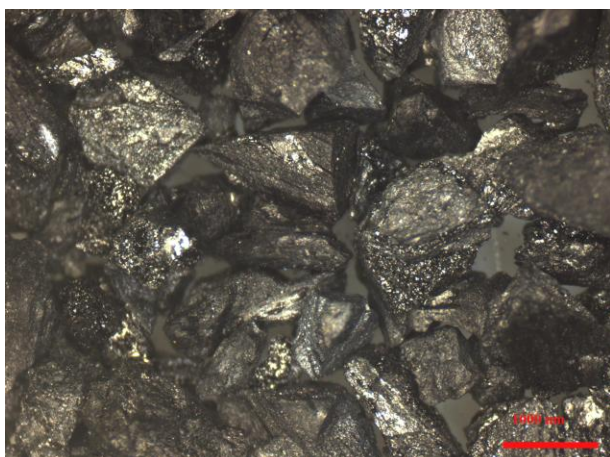


6,7x

Filtrisorb



6,7x



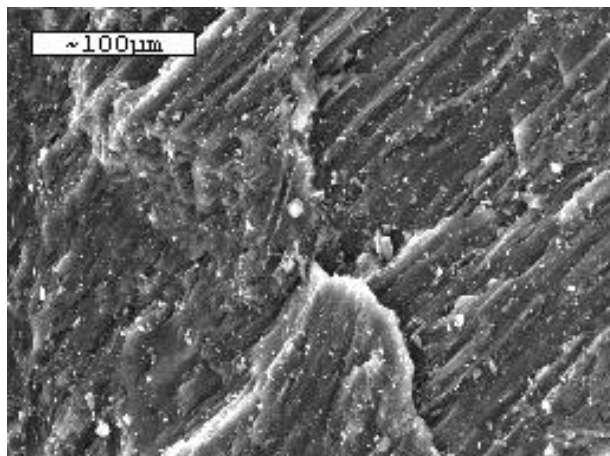
20x



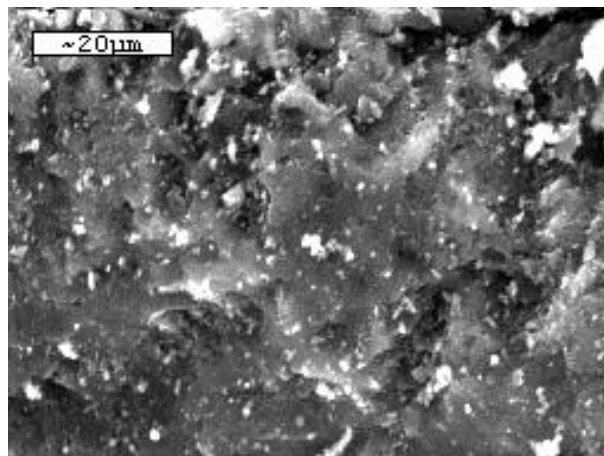
20x

AquaSorb 2000 SEM elemzése

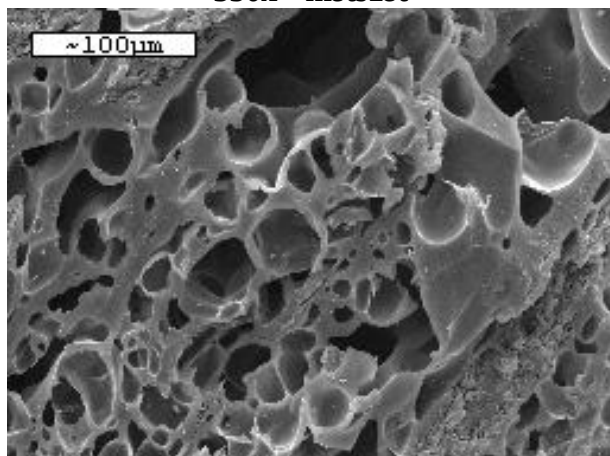
350x - felület



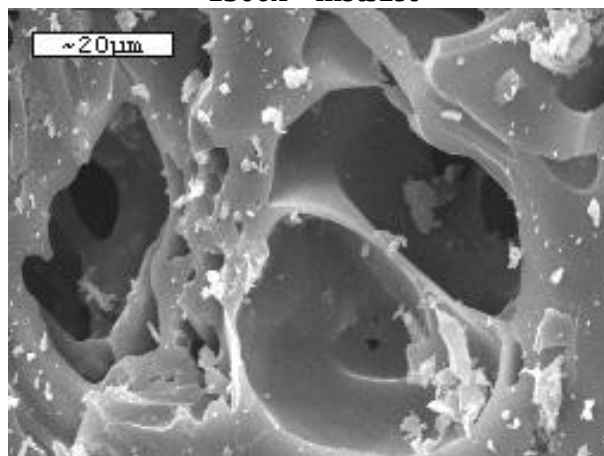
1500x - felület



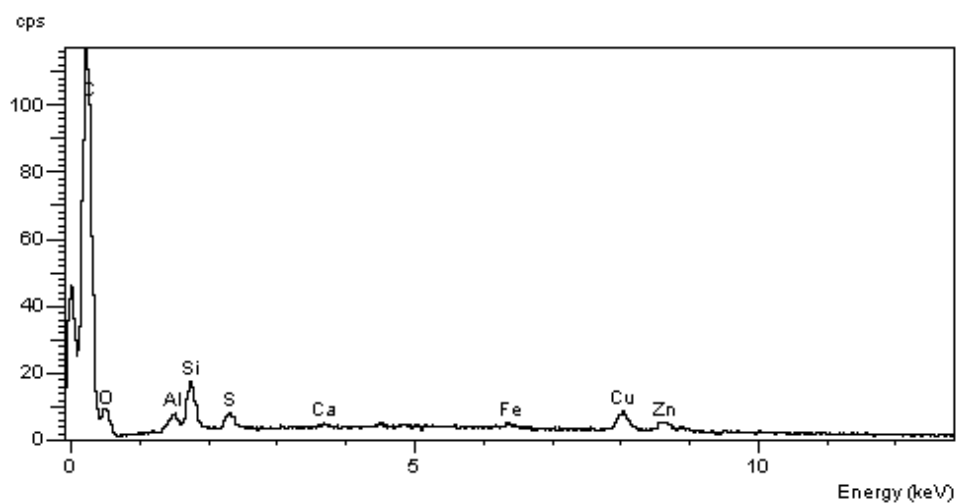
350x - metszet



1500x - metszet

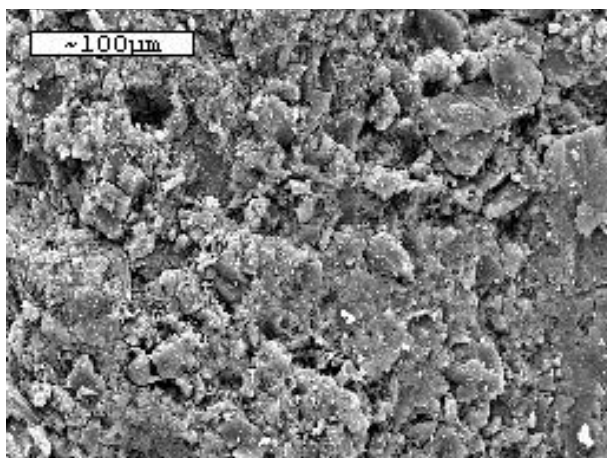


EDS elemzés - 50x spektruma

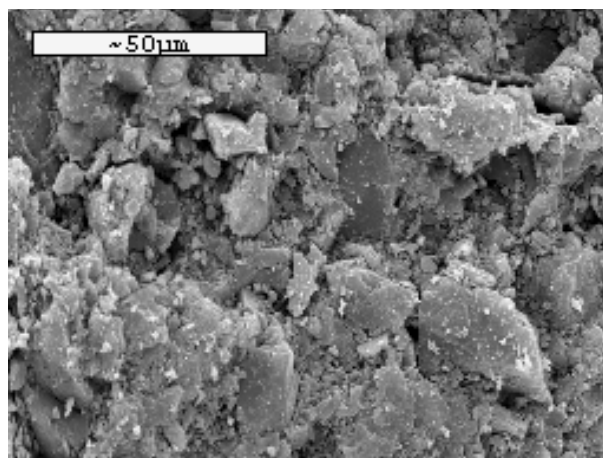


Filtratorb SEM elemzése

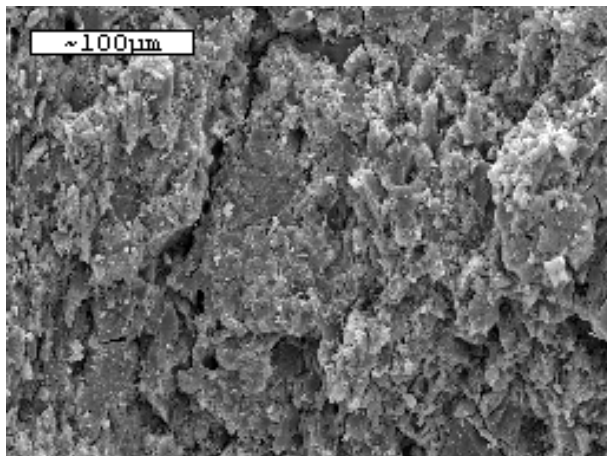
350x - felület



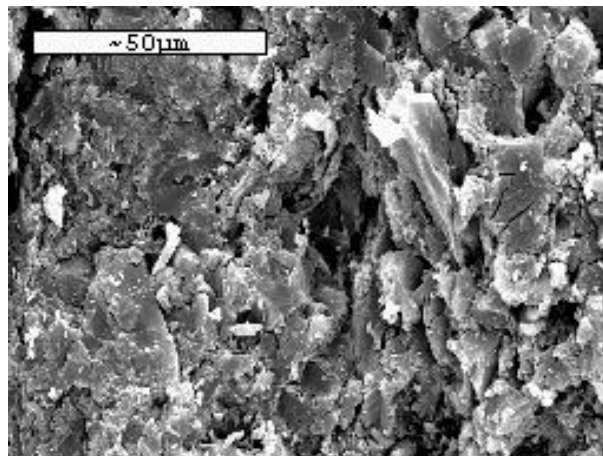
1000x - felület



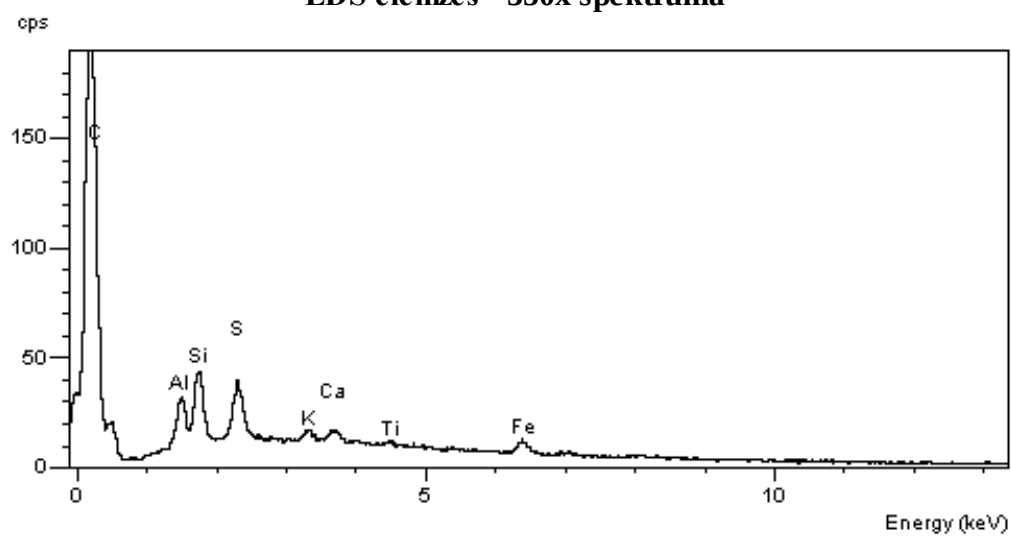
350x - metszet



1000x - metszet



EDS elemzés - 350x spektruma



4. melléklet

Filtratorb adszorpciójának vizsgálata			
Minta száma	Az oszlopon átfolyt oldat mennyisége [cm ³]	Az oldat anilin koncentrációja [mg/kg]	
		Oszlopra	Oszlopról
I2/1	1000	710	0
I2/2	2000	710	0
I2/3	3000	710	0
I2/4	4000	710	0
I2/5	5000	710	0
I2/6	6000	710	0
I2/7	7000	710	0
I2/8	8000	710	0
I2/9	9000	710	0
I2/10	10000	710	0
I2/11	11000	710	0
I2/12	12000	710	0
I2/13	13000	710	3,4
I2/13,5	13500	710	5,7
I2/14	14000	710	11
I2/14,5	14500	710	17,9
I2/15	15000	710	28,4
I2/15,5	15500	710	52
I2/16	16000	710	71

Mérési eredmények: (A számolást a határérték, azaz a 10 ppm figyelembe vételével végeztem el.)

A kezelendő szennyvíz sűrűsége: 1,15 g/cm³

14 liter = 14000 cm³ oldat folyt át az oszlopon; 14000cm³ * 1,15 g/cm³ = 16100 g = 16,1 kg az oldat tömege.

1000 g oldat 710 mg anilint tartalmaz

16100 g x mg

$x = 16100 / 1000 * 710 = \underline{11431 \text{ mg}}$ anilint tartalmaz

Bemért 50g Filtrasorb megkötött 11431 mg anilint

1 g Filtrasorb megkötött x mg-ot

$x = 1/50 * 11431 = \underline{228,62 \text{ mg}} = 0,228 \text{ g}$

Tehát 1g Filtrasorb megkötött 228,62 mg anilint az adszorpció során.

5. melléklet

AquaSorb adszorpciójának vizsgálata			
Minta száma	Az oszlopon átfolyt oldat mennyisége [cm ³]	Az oldat anilin koncentrációja [mg/kg]	
		Oszlopra	Oszlopról
I1/0,5	500	500	0
I1/1	1000	500	0
I1/1,5	1500	500	0
I1/2	2000	500	0
I1/3	3000	500	0
I1/4	4000	500	0
I1/5	5000	500	0
I1/6	6000	500	0
I1/7	7000	500	0
I1/8	8000	500	0
I1/9	9000	500	0
I1/10	10000	500	0
I1/11	11000	580	0
I1/12	12000	580	0
I1/13	13000	580	0
I1/14	14000	580	0,4
I1/14,5	14500	580	1
I1/15	15000	580	2,2
I1/15,5	15500	580	5,6
I1/16	16000	580	7
I1/16,5	16500	580	12
I1/17	17000	580	16
I1/17,5	17500	580	21
I1/18	18000	580	24,5
I1/18,5	18500	580	23
I1/19	19000	580	33
I1/19,5	19500	580	34

Mérési eredmények: (A számolást a határérték, azaz a 10 ppm figyelembevételével végeztem el.)

A kezelendő szennyvíz sűrűsége: 1,15 g/cm³

10 liter = 10000 cm³ oldat folyt át az oszlopon; 10000cm³ * 1,15 g/cm³ = 11500 g = 11,5 kg az oldat tömege.

1000 g oldat 500 mg anilint tartalmaz

11500 g → x mg

x = 11500 / 1000 * 500 = 5750 mg anilint tartalmaz

6,5 liter = 6500 cm³ oldat folyt át az oszlopon; 6500cm³ * 1,15 g/cm³ = 7475 g = 7,475 kg az oldat tömege.

1000 g oldat 580 mg anilint tartalmaz

7475 g → x mg

x = 10925 / 1000 * 580 = 4335,5 mg anilint tartalmaz

6. melléklet

6

Összesen a 16,5 liter = 16500 cm³ oldatban 5750 + 4335,5 = 10085,5 mg anilin van.

Bemért 50g AquaSorb 2000 megkötött 10085,5 mg-ot.

1 g AquaSorb 2000 megkötött x mg-ot

$x = 1/50 * 10086 = \underline{\underline{201,7 \text{ mg} = 0,201 \text{ g}}}$

Tehát 1 g AquaSorb megkötött 201,7 mg anilint az adszorpció során.

Deszorpciós kísérletek AquaSorb szénen

Minta száma	Az oszlopon átfolyt HCl oldat mennyisége [cm ³]	pH	Az oldat anilin koncentrációja [mg/kg]	HCl*anilin tartalom [mg]
I1B/1	150	12,94	10	1,5
I1B/2	300	1,63	18000	2700,0
I1B/3	450	0,34	2700	405,0
I1B/4	600	0,35	2000	300,0
I1B/5	750	0,35	2200	330,0
I1B/6	900	0,35	2370	355,5
I1B/7	1050	0,35	2000	300,0
I1B/8	1200	0,35	1350	202,5
I1B/9	1350	0,35	1300	195,0
I1B/10	1500	0,35	1000	150,0
I1B/11	1650	0,35	520	78,0
I1B/12	1800	0,35	460	69,0
I1B/13	1950	0,35	640	96,0
I1B/14	2100	0,35	540	81,0

Σ	5263,5
----------	--------

Mérési eredmény:

Az oszlopon átengedett összes oldat:

10 liter = 10000 cm³ oldat folyt át az oszlopon; 10000cm³ * 1,15 g/cm³ = 11500 g=11,5 kg az oldat tömege.

$$\begin{array}{rcl}
 1000 \text{ g oldat} & & 500 \text{ mg anilint tartalmaz} \\
 11500 \text{ g} & \rightarrow & x \text{ mg} \\
 x = 11500 / 1000 * 500 = & \underline{5750 \text{ mg}} & \text{anilint tartalmaz}
 \end{array}$$

9,5 liter = 9500 cm³ oldat folyt át az oszlopon; 9500 cm³ * 1,15 g/cm³ = 10925 g = 10,925 kg az oldat tömege.

$$\begin{array}{rcl}
 1000 \text{ g oldat} & & 580 \text{ mg anilint tartalmaz} \\
 10925 \text{ g} & \rightarrow & x \text{ mg} \\
 x = 10925 / 1000 * 580 = & \underline{6335,5 \text{ mg}} & \text{anilint tartalmaz}
 \end{array}$$

Összesen a 19,5 liter = 19500 cm³ oldatban 5750 + 6335,5 = 12086,5 mg anilin van.

$$5263,5 \text{ mg} / 12086,5 \text{ mg} = 0,4354 * 100 = \mathbf{43 \%}$$

Az AquaSorból az adszorpció során megkötött anilin 43%-át tudtam eltávolítani.

Deszorpciós kísérletek Filtrasorb szénen

Minta száma	Az oszlopon átfolyt HCl oldat mennyisége [cm ³]	pH	Az oldat anilin koncentrációja [mg/kg]	HCl*anilin tartalom [mg]
I2B/1	150	12,74	960	144
I2B/2	300	0,61	20210	3031,5
I2B/3	450	0,11	8460	1269,0
I2B/4	600	0,08	4170	625,5
I2B/5	750	0,07	2570	385,5
I2B/6	900	0,07	2000	300,0
I2B/7	1050	0,07	1320	198,0
I2B/8	1200	0,07	1110	166,5
I2B/9	1350	0,07	990	148,5
I2B/10	1500	0,07	760	114,0
I2B/11	1650	0,07	660	99,0
I2B/12	1800	0,07	560	84,0
I2B/13	1950	0,07	490	73,5
I2B/14	2100	0,07	590	88,5

Σ	6727,5
----------	--------

Mérési eredmény:

Az oszlopon átengedett összes oldat:

16 liter = 16000 cm³ oldat folyt át az oszlopon; 16000 cm³ * 1,15 g/cm³ = 18400 g = 18,4 kg az oldat tömege.

1000 g oldat 710 mg anilint tartalmaz
18400 g → x mg
 $x = 18400 / 1000 * 710 = 13064 \text{ mg}$ anilint tartalmaz

$$6727,5 \text{ mg} / 13064 \text{ mg} = 0,5149 * 100 = \mathbf{51 \%}$$

A Filtrasorból az adszorpció során megkötött anilin 51 %-át tudtam eltávolítani.

9. melléklet

A kezelendő szennyvíz anilin tartalma: 600 mg/kg

a. Filtrasorb

1000 g oldatban van 600 mg anilin

400 g oldatban van x mg

$$x = 400 / 1000 * 600 = \underline{240 \text{ mg}}$$

1000 g oldatban van 100 mg anilin

400 g oldatban van x mg

$$x = 400 / 1000 * 100 = \underline{40 \text{ mg}}$$

$$\mathbf{1 \text{ g Filtrasorb megkötött} \quad 240 \text{ mg} - 40 \text{ mg} = \underline{200 \text{ mg}}}$$

b. AquaSorb 2000

1000 g oldatban van 600 mg anilin

400 g oldatban van x mg

$$x = 400 / 1000 * 600 = \underline{240 \text{ mg}}$$

1000 g oldatban van 110 mg anilin

400 g oldatban van x mg

$$x = 400 / 1000 * 110 = \underline{44 \text{ mg}}$$

$$\mathbf{1 \text{ g AquaSorb megkötött} \quad 240 \text{ mg} - 44 \text{ mg} = \underline{196 \text{ mg}}}$$