



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



Ipari sós szennyvizek tisztítására használt aktív szenek regenerálási lehetőségeinek vizsgálata

Készítette:

Spitzmüller Ibolya Krisztina

Konzulens:

Farkas László

Tudományos főmunkatárs

Dr. Lakatos János

Egyetemi docens

Kémiai Intézet

2012

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	2
1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1. <i>IZOCIANÁT (MDI) GYÁRTÁSI TECHNOLOGIA.....</i>	<i>4</i>
2.2. <i>AZ IZOCIANÁT GYÁRTÁSI TECHNOLOGIÁHOZ KAPCSOLÓDÓ SZENNYVÍZKEZELÉS, ÚJRAHASZNOSÍTÁS</i>	<i>5</i>
2.3. <i>AZ ADSZORPCIÓN ALAPULÓ VÍZTISZTÍTÁS ELVE</i>	<i>6</i>
2.3.1. <i>Adsorpció fajtái.....</i>	<i>7</i>
2.3.2. <i>A szorpció jellemzése izotermák segítségével, fajlagos felület meghatározása.....</i>	<i>7</i>
2.3.3. <i>A víztisztításnál alkalmazható szorbensek</i>	<i>9</i>
2.3.4. <i>Aktív szenek.....</i>	<i>10</i>
2.3.5. <i>A vízkezelésre használt szorbens regenerálása, reaktiválása, ártalmatlanítása</i>	<i>11</i>
3. Kísérleti módszerek és eszközök	12
3.1. <i>A TISZTÍTANDÓ SZENNYVÍZ ÉS JELLEMZÉSE</i>	<i>12</i>
3.1.1. <i>Teljes szerves anyag tartalom meghatározása (TOC)</i>	<i>12</i>
3.2. <i>A VÍZ SZERVES ANYAG MENTESÍTÉSÉRE HASZNÁLT SZORBENSEK JELLEMZÉSE</i>	<i>12</i>
3.2.1. <i>Nedvességtartalom és hamutartalom meghatározása.....</i>	<i>13</i>
3.2.2. <i>Gáz adszorpció.....</i>	<i>14</i>
3.3. <i>OLDATADSZORPCIÓS KÍSÉRLETEK</i>	<i>14</i>
3.3.1. <i>Adszorpciós kísérletek oszlop elrendezésben.....</i>	<i>15</i>
3.3.2. <i>UV-VIS spektrofotometria felhasználása oldatok koncentrációjának meghatározására.....</i>	<i>16</i>
3.4. <i>AKTÍV SZENEK ÚJRAAKTIVÁLÁSA: KARBONIZÁLÁS ÉS AKTIVÁLÁS</i>	<i>17</i>
4. Kísérleti eredmények és értékelésük.....	19
4.1. <i>SZORPCIÓS MODELLKÍSÉRLETEK ANILIN FELHASZNÁLÁSÁVAL</i>	<i>19</i>
4.2. <i>VÍZTISZTÍTÁSI TECHNOLOGIÁBAN HASZNÁLT SZORBENSEK REGENERÁLÁSA</i>	<i>23</i>
4.2.1. <i>Deszorpciós modellkísérletek anilin tartalmú aktív szenekről</i>	<i>23</i>
4.2.2. <i>A technológiai víz tisztítására használt aktív szén regenerálása</i>	<i>26</i>
4.3. <i>A REGENERÁLT, ILLETVE ÚJRAAKTIVÁLT SZENEK SZORPCIÓ KÉPESSÉGÉNEK MEGHATÁROZÁSA</i>	<i>31</i>
5. Összefoglalás	35
6. Felhasznált irodalom	36
7. Mellékletek	39

1. Bevezetés

A BorsodChem Zrt. több technológiájában is keletkeznek olyan koncentrált anyagáramok, amelyeknél foglalkozni kell az újrahasznosítás kérdésével. A cég egyik főtermékének, az MDI gyártása során nagy sótartalmú szennyvizek keletkeznek. Ezek több lépéses tisztítási folyamatában egyik lépésként aktív szenes adszorpciót alkalmaznak. Az aktív szén segítségével el lehet távolítani a vízben lévő környezetre káros szerves anyagokat. A fő célja azonban az aktív szenes kezelésnek az, hogy a megtisztított sós szennyvíz olyan mértékben mentesítődjön a szerves anyagoktól, hogy abból kristályos só (NaCl) állíthassanak elő, ezzel olyan só-t kapjanak, amely visszaforgatható az elektrolízis üzembe. Az aktív szenes adszorpciós eljárással tisztított vízből (sóoldat) olyan tisztaságú só állítható elő, amely megfelel az elektrolízis üzem által támasztott követelményeknek. A só-talanítás után visszamaradó vizet tisztasága folytán, mint visszanyert vizet technológiai vízként lehet újrahasznosítani.

A vizek kezelésére használt aktív szén kapacitása véges, ezért amikor már nem tud kellő mennyiségű szerves anyagot szorbeálni, akkor a megkötendő komponens megjelenik az effluensben (az oszlop áttör). A kimerült aktív szent vagy regenerálják, reaktiválják, vagy ha nincs más lehetőség, akkor megfelelően ártalmatlanítják. Kísérletek bizonyítják, hogy oszlop eluensekkel történő regenerálása nem elég hatékony.

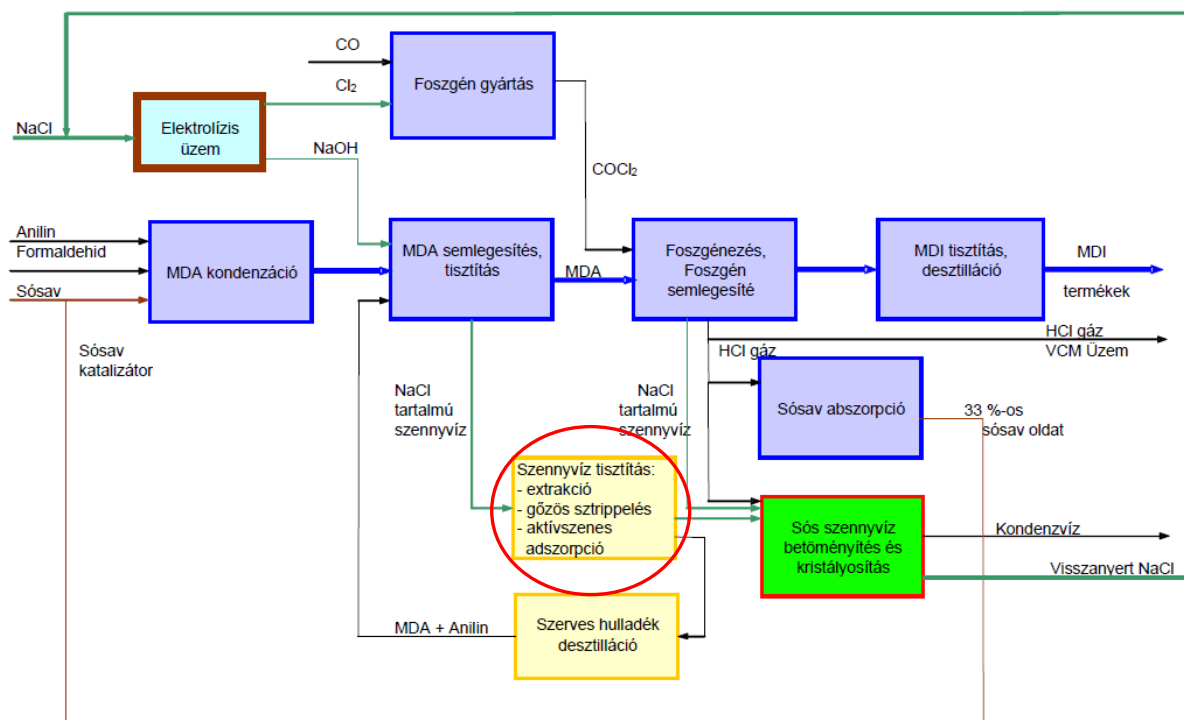
Ezért a dolgozatban megvizsgáltuk, hogy a kimerült szén adszorpciós képességét milyen mértékben lehet visszanyerni termikus regenerálási eljárás alkalmazásakor.

A dolgozat első fele a technológia leírásával és adszorpció megértéséhez szükséges ismeretanyaggal foglalkozik. A második részben a szén aktív állapotának jellemzésére alkalmas gáz és oldat adszorpciós kísérleteket és a különböző eluensekkel, gőzöléssel, ill. termikus regenerálással kapott eredményeket foglalja össze.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Izocianát (MDI) gyártási technológia

Az 1. ábrán a BorsodChem Zrt. egyik fő termékének a gyártási folyamatábrája látható [1]. Az MDI /metilén-difenil-diizocianát, a nomenklatúrában 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 foszgézésével állítja elő az MDI-t, folyamatos üzemben.



1. ábra: MDI gyártás folyamatábrája (Forrás: Dr. Ábrahám József, 2009)

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]

2.2. Az izocianát gyártási technológiához kapcsolódó szennyvízkezelés, újrahasznosítás

A technológia során az MDA üzemrészéből 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 a szerves anyag visszanyerése céljából két lépcsőben toluollal extrahálják, majd a fázisokat elválasztják.

A toluolos fázist desztilláló kolonnában ledesztillálják. A fejen visszanyerik a tiszta benzolt, ami további extrahálásra használható fel. Az anilin és MDA tartalmú toluolos fenékterméket desztilláló kolonnára vezetik. (De lehetőség van égetőben történő megsemmisítésre is.) A desztillációs kolonna fejtermékeként kapott toluolt a toluol tartályba, a fenéktermék anilin-MDA elegyet egy fázis-szeparátorba vezetik.

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

Végül a sztrippelt sólét két, aktív szénrel töltött adszorberen vezetik át, ahol a maradék szerves anyag nyomokat távolítják el.

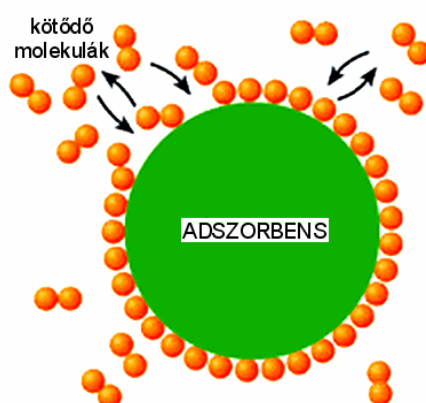
Adott idejű folyamatos üzemelés során a végső tisztításra szolgáló aktív szén töltet telítődik szerves anyagokkal. Ilyen esetben a kimerült adszorbert regenerálni kell.

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. [1]

Az MDI gyártás során NaCl tartalmú szennyvíz keletkezik, amelyet a só újrahasznosítása céljából a szerves anyagoktól meg kell tisztítani. A több lépéses szerves anyag eltávolítás utolsó műveleteként az aktív szenes adszorpciót alkalmazzák. Itt a szerves anyag maradék szorbenssel való eltávolításnak a fő célja az, hogy a megtisztított sós szennyvízből olyan kristályos sót (NaCl) állíthassanak elő, amely tisztasága lehetővé teszi visszaforgatását az elektrolízis üzembe. Az aktív szenes adszorpciós eljárással olyan nagy tisztaságú só állítható elő, amely megfelel az elektrolízis üzem által támasztott követelményeknek. Másrészt a szintén nagytisztaságú visszanyert vizet technológiai vízként lehet hasznosítani.

2.3. Az adszorpción alapuló víztisztítás elve

Az adszorpció a molekulák (ionok) megkötődése folyadék vagy gáz fázisból egy szilárd felület aktív centrumain (2. ábra) [3]. Ez a kötődés szelektív jellegű, egyes molekulák jobban kötődnek, mások kevésbé. Az adszorbens felületén lévő aktív centrumok száma az adott szorbensre jellemző érték, ezért a szorbens véges számú molekulát képes megkötni [4]. A fizikai adszorpció esetében a körülményektől függően egy vagy többretegű adszorpció a kemisorpció esetében monomolekuláris borítottság alakul ki telítés esetén. Az adszorbens felülete a valóságban különböző erősségű szorpciós helyeket tartalmazhat ezért a telítődés felé haladva a kötés erőssége folyamatosan csökken. [5]



2. ábra: Az adszorpció szemléltetése egy nem porózus szemcse felületén

(Forrás: BME elektronikus könyv, Adszorpció, 2010)

Az adszorpciós telítettség elérésekor a szorbens már nem tud több anyagot megkötni. A gyakorlatban általában ezt a telített állapotot nem éri el, a szorbens teljes kapacitását nem használják ki. Megelégszenek egy ettől kisebb kapacitással ez az áttörési kapacitás, ami azt a szorbát mennyiséget jelenti, amit a szorbens megköött addig, amíg a szorbát egy adott koncentrációban meg nem jelent az effluensben. A szorpcióra a hőmérséklet emelése kedvezőtlenül hat, mivel a szorpció exoterm folyamat. A jelenség felhasználható a deszorpció kiváltására a regenerációs ciklusban. Ha az oldatban többféle anyag van oldva, akkor ezek általában különböző erősséggel adszorbeálódnak, így a gyengébben adszorbeálódó anyagot a szorbens felületéről kiszorítja az erősebben adszorbeálódó anyag. Ez részben szelektív megkötődést okoz, másrészt szintén felhasználható az adszorbensen megkötött gyengébben kötődő komponensek deszorbeáltatására. [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]

2.3.1. Adszorpció fajtái [7]

A felülethez két módon kötődhetnek az atomok és a molekulák. A fiziszorpció esetén az adszorbens és a szubsztátum között van der Waals-típusú kölcsönhatások vannak. A kemiszorpció során a felülethez fiziszorpcióval kötődő részecske szorosabbá teszi kapcsolatát a felülettel, kémiai kötést (rendszerint kovalens) képez, majd úgy mozog a felületen, hogy a maximális koordinációs számú helyet találja meg az adszorbensen.

Az adszorpció dinamikus jelenség. Ez azt jelenti, hogy nemcsak a folyadékban lévő szabad molekulák adszorbeálódnak, hanem a felületen adszorbeált molekulák is deszorbeálódnak. A fiziszorpció esetén molekulák a felülethez meghatározott átlagos tartózkodási idővel kötődnek, míg a másik esetben hosszú, sőt gyakorlatilag végtelen nagy is lehet a tartózkodási idő, ha felületi vegyület képződik. A deszorpcióhoz szükséges energia fizikai adszorpciónál (néhány 10 kJ/mol) lényegesen kisebb, mint a kémiaiánál (több 100 kJ/mol). A deszorpció a fizikai szorpciónál könnyebben a kemiszorpciónál nehezebben idézhető elő. Gyakorlatban előfordul, hogy a deszorpció csak részleges, ekkor a szorpciót irreverzibilisnek tekintjük.

2.3.2. A szorpció jellemzése izotermák segítségével, fajlagos felület meghatározása

Az adszorpciós izoterma megadja, hogy adott állandó hőmérsékleten miként változik az adszorbeált mennyiség az oldat koncentrációjával vagy a gáz nyomásával. Az izotermát úgy határozhatjuk meg, hogy állandó hőmérsékleten mérjük az adszorbeált mennyiséget az egyensúlyi gáznyomás, vagy egyensúlyi koncentráció függvényében. [7]

2.3.2.1. Langmuir-féle izoterma egyenlet

Mind gázokra, mind a gázelegyekre és folyadékokra általánosan érvényes adszorpciós izotermaegyenletet Langmuir vezette le a következő feltevésekből kiindulva:

- a telítési adszorpciós réteg csak monomolekuláris réteg lehet;
- az adszorbeált molekulák között nincs kölcsönhatás;
- az adszorbeálódó közeg és az szorpciós réteg között dinamikus egyensúly áll be, amikor is deszorpció és adszorpció sebessége egyenlő;
- az adszorpció során fellépő hőeffektus az adszorbeált mennyiségétől nem függ, azaz a felület a kötőerőket illetően homogén.

A Langmuir-egyenlet oldatokból történő szorpció esetén az alábbi linearizált egyenlet formában adható meg:

$$\frac{c}{c_{sz}} = \frac{c}{c_{\infty}} + \frac{1}{Kc_{\infty}}$$

Ahol a c az oldat kezdeti koncentrációja, c_{sz} az egyensúlyi koncentráció, c_{∞} a teljes egyrétegű borítottsághoz tartozó adszorbeált mennyiséget, azaz az adszorpciós kapacitást jelenti. K a szorpció erősségére jellemző állandó. [8]

2.3.2.2. BET izoterma egyenlet

Bár az egyenlet a szorbenseken végbemenő többrétegű adszorpciót írja le, alkalmas arra, hogy meghatározzuk a monoréteges borítottsághoz tartozó szorbeált anyag mennyiségét, és ha a szorbeált molekula felületigényét ismerjük, kiszámítsuk a szorbens fajlagos felületét.

Az izoterma linearizált formája:

$$\frac{1}{\left[V_a \left(\frac{P_o}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} + \frac{1}{V_m C}$$

Ahol

P = a felületen egyensúlyba jutott gáz-adszorbátum parciális gőznyomása – 196 °C-on (Pa)

P_o = a gáz-adszorbátum telített gőznyomása (Pa),

V_a = az adszorbeált gáz térfogata standard hőmérsékleten és nyomáson,

V_m = a minta felületén látszólagos monomolekuláris réteget képező, adszorbeált gáz térfogata standard hőmérsékleten és nyomáson

C = dimenzió nélküli állandó, amely a mintán adszorbeált gázadszorpciós entalpiájával függ össze.

Ezután az egyenletből meghatározott V_m -ből a következő összefüggés szerint a fajlagos felület kiszámítható:

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot a}{m \cdot 22400}$$

Ahol

N = az Avogadro-szám ($6,023 \cdot 10^{23}$),

a = az adszorbátum-molekula felületigénye (értéke nitrogén esetében $0,162 \text{ nm}^2$)

m = a vizsgált minta tömege grammban,

22400 = egy mól gáz-adszorbátum térfogata normál hőmérsékleten és nyomáson

A BET egyenlet a nem pórusos anyagokon végbemenő többrétegű szorpció leírására alkalmas [9]. Ha a szorbens mikropórusokat tartalmaz a szorpciós jelenségek leírására Dubinin egyenletet célszerű használni, amely a pórustérfogat számítását teszi lehetővé.

2.3.2.3. Dubinin- izoterma egyenlet

A mikropórusos rendszerek leírására a Dubinin–Radushkevich-, ill. Dubinin-Asthakov-modell alkalmazható, mely szerint a mikropórusos adszorbenseken végbemenő adszorpciós folyamat során a mikropórusok térfogata az adszorbeálódó anyaggal telítődik.

A Dubinin-Radushkevich egyenlet az alábbi formában adható meg.

$$\ln \frac{W}{W_0} = - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \ln^2 \frac{p_0}{p}$$

Ahol a W_0 , ill. W a mikropórusok teljes, ill. éppen betöltött térfogata, E a rendszer karakterisztikus energiája, a T a gőz abszolút hőmérséklete; a p és a p_0 az adszorbeálódó anyag gőzének gőznyomása és parciális nyomása. [10]

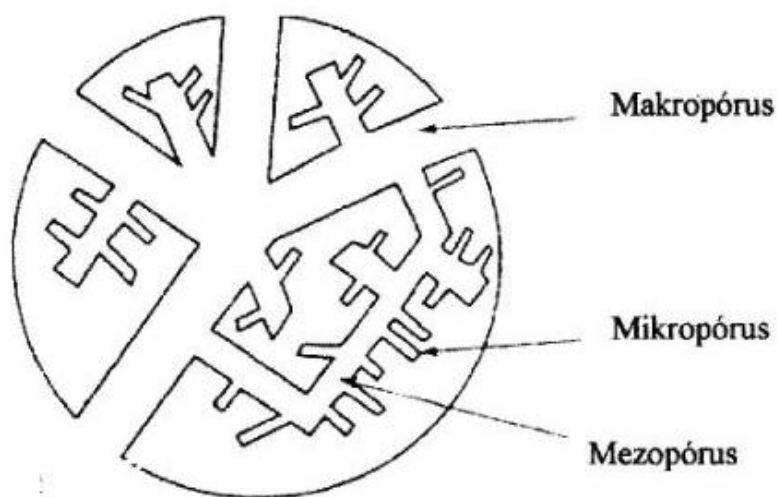
2.3.3. A víztisztításnál alkalmazható szorbensek

Az adszorbens olyan nagy fajlagos felületű anyag, részecske vagy test, melyek külső és belső felületén megkötődhetnek gáz, gőz, oldott vagy szilárd anyagok. Az adszorbeált anyag másodlagos erővel, adhézióval, kohézió vagy ionosan kötődhet.

Az adszorbensek különböző átmérőjű kapilláris csatornákat, pórusokat tartalmaznak. A felületi megkötő kapacitásuk azok porozitásától függ. Ez szabja meg a pórusfelület nagyságát az adszorbens fajlagos felületét. Ezek alapján az adszorbenst 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.

Egy aktivált karbonban található pórusokat szemléltet a 3. ábra. A mikropórusok méretei megközelítik az adszorbeálódó molekulák méretei, az adszorpció során tehát ezek térfogata telítődik. A makropórusok felülete viszonylag kicsi, ezért a felületén adszorbeálódó anyag mennyisége is rendkívül kicsi. Az adszorbens kapacitását ezért döntően a mezo- és mikropórusok szabják meg. [10]



3. ábra: Karbonyöngy pórusainak szemléltetése (Forrás: Rodriguez-Reinoso, F., 1997)

Azok az adszorbensek, amelyeknek uralkodó pórusmérete a mikropórusos tartományba esik, nagy fajlagos felülettel rendelkeznek. [3]

Az adszorbens adott anyagra vonatkozó elnyelő képessége a hőmérséklettől, nyomástól, valamint az elnyelődő komponens koncentrációjától függ.

Az adszorbensek vegyi összetétel és szilárd vázszerkezet szerint két főcsoportba sorolhatók. Az oxidbázisúak alapanyagának több mint 90%-a SiO_2 és/vagy Al_2O_3 . Ide sorolhatók: a szilikagél, a zeolit - molekulaszita és az alumínium-oxid. Az erősen hidrofíl jellegük miatt előnyösen használhatók poláris anyagok adszorbeálásra. A szén bázisú szorbensek közül a legfontosabb az aktív szén, de ide tartozik még az aktív kokszt és az aktív szén molekulaszita is. Az oxidbázisúakkal ellentétben hidrofób jellegűek, és különösen jók szerves gőzök és más nem poláros vegyületek adszorpciójára. Víz tisztítási célra mind a szervetlen, mind a szerves szorbensek alkalmasak lehetnek. Az ioncserélő gyanták, zeolitok elsősorban a vizek ionmentesítésére használatosak, az aktív szeneket főként a szerves molekulák eltávolítására alkalmazzák. Mivel estünkben is a végső tisztítás aktív szénen valósul meg az aktív szennel a következő fejezetben részletesebben foglalkozunk. [10]

2.3.4. Aktív szén

Olyan amorf szén, amely előállítás vagy előkezelése folytán nagyon pórusgazdag, ezért nagy belső felülettel rendelkezik ($300 - 2000 \text{ m}^2/\text{g}$). Az aktív szeneket számos ásványi (barna- és feketeköszén, tőzeg, kátrány, korom), növényi (fa, kókuszshéj, 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. Az aktív szén eredete, ill. szintézisének módja meghatározza a szén tulajdonságait. [11]

A porozitás a szerves makromolekulák (cellulóz, lignit) karbonizációja során alakul ki. Karbonizáció során a kis molekulák (illóanyag) távozásakor létrejön a kiindulási anyag szilárd szén-szénkötésekkel térhálósított merev szerkezete. A karbonizátumban meglévő pórusokat kátrány és egyéb dekompozíciós termék (szétesett szén) tölti ki vagy részlegesen zárolja. A karbonizátum aktiválásakor ezek lépnek reakcióba az alkalmazott gázzal, a póruskezdemények pórusokká alakulnak, a karbonizátum néhány $10 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felülete az aktiválás mértékétől függően több száz, ill. 1 - 2 ezer m^2/g értékig növekszik, ez által válik az aktív szén nagy megkötő képességgel rendelkező adszorbenssé. [12]

Az aktív szenek lakossági és ipari felhasználása rendkívül széles. Használják adszorbensként szag-, szín-, méreganyagok, baktériumok folyadékokból, gőzökből, gázokból való eltávolítására, oldószerek visszanyerésére, vegyipari folyamatok katalizátoraként, ill. katalizátor hordozójaként. [13]

2.3.5. A vízkezelésre használt szorbens regenerálása, reaktiválása, ártalmatlanítása

Az aktív szén adszorpciós kapacitása nyilvánvalóan véges. A tisztítandó gáz vagy folyadék egy adott térfogatát a adszorbenssel töltött oszlopon (adszorber) átvezetve egy darabig megfelelő tisztítást érhetünk el, majd a megkötendő komponens megjelenik az effluensben (az oszlop áttör). Ekkor a megkötendő komponens koncentrációja még kisebb, mint a feladott, de további tisztítandó anyag átáramoltatásakor egyre növekszik, végül a bemenő és a szorbensről távozó anyag koncentrációi azonosakká válnak. A szorbens ekkor teljesen kimerül, és így már nem tud több szennyező komponenst megkötni. Ebben az esetben három lehetőség adódik: lehet regenerálni, újraaktiválni, vagy kicserélni. Utóbbi esetben a kimerültet megfelelően ártalmatlanítani kell. A reaktiválás és a regenerálás kifejezést egymás szinonimájaként használják, de valójában a két folyamat eltérő. A regenerálás a szenen lévő szennyeződések eltávolítását jelenti anélkül, hogy a szén szorpciós sajátságait megváltoztatnánk, míg a reaktiválás alatt a használt aktív szénből a szennyező anyagok részbeni karbonizációjával egy új aktív szenet állítunk elő. Vannak olyan esetek, amikor a kimerült szén reaktiválása vagy regenerálása sem gazdaságilag, sem technológiailag nem járható út. Ebben az esetben a szorbenst újra cserélik, és a kimerültet ártalmatlanítják. [14]

3. Kísérleti módszerek és eszközök

3. 1. A tisztítandó szennyvíz és jellemzése

3.1.1. Teljes szerves anyag tartalom meghatározása (TOC)

A technológiai vizek szerves és szervetlen eredetű szennyeződések tartalmazhatnak. A szervetlen anyagok mennyiségi jellemzésére használhatunk vezetőképesség mérést vagy bepárlási maradék meghatározását, amelyik az összes oldott sótartalomról informál. A szerves anyagok mennyiségének jellemzésére is több úgynevezett. összegző vízjellemző: TC, TOC, KOI, BOI áll rendelkezésre. Ezek alapján történhet a vizek minőségének megítélése. A szerves szennyezés meghatározza a víz felhasználhatóságát, annak tisztíthatóságát, a szennyvíznek a befogadóra gyakorolt hatását. A szerves anyag nem specifikus jellemzésekként alkalmazott TOC mérés (teljes szerves szén) mérés alapja, hogy a szerves anyagok oxidációja során a bennük lévő széntartalom szén-dioxiddá alakul, s ennek mérésével számítható a szén mennyisége, illetve arányosan a szervesanyag-tartalom mértéke. [15]

A kísérletek során vett minták teljes szerves anyag tartalom meghatározásához a BorsodChem Izocionát Laboratóriumában található GE Sievers InnovOx típusú berendezés állt a rendelkezésre.

Mérési elve, hogy mintában található összes szerves anyagot kémiai úton eloxidálja és a felszabaduló CO₂ mennyiségét infravörös sugárzás adszorpcióján alapuló detektálást alkalmazva leméri. A teljes kémiai oxidáció végbemenetelét úgy biztosítja, hogy a mintát úgynevezett „szuperkritikus” állapotba hozza. A szuperkritikus folyadék állapot különleges állapot, a víz esetében pl. körülbelül 375°C-on és 218 atm nyomáson valósul meg. A műszer reakcióterébe savat és oxidálószerrel juttatva, a szerves kötésű szén teljes mértékben eloxidálódik. A keletkezett szén-dioxid egy gázleválasztó egységben gázhalmazállapotba kerül, majd egy nem diszperzív infravörös detektor határozza meg a mennyiségét. [16]

3. 2. A víz szervesanyag-mentesítésére használt szorbensek jellemzése

A szervesanyag-mentesítésre használt aktív szenek gyártótól kapott anyagrajon lévő jódszám és fajlagos felület adatait a 1.a táblázatban adtuk meg. A táblázat b része az általunk gázadszorpciós izotermákból számolt adatokat tartalmazza. Utóbbiak a jódszámnál pontosabb szorbens jellemzést tesznek lehetővé. Az adatokat összehasonlítva megállapítható az adatlapon közölt és az általunk meghatározott fajlagos felület adatok közelítő egyezése.

1.a,b táblázat: Aktív szenek tulajdonságai

	AQUASORB	FILTRASORB	C-301	C-401
Jódszám, mg/g (min)	950	1000	900	900
Fajlagos felület*, m²/g	950	1000	900	900

*jódszám alapján számolt érték (1 mg/g jód~1m²/g)

	Fajlagos felület*, m²/g			
	AQUASORB	FILTRASORB	C-301	C-401
Dubinín (CO₂, 273 K),	771	914	611	750
BET (N₂, 77 K)	822,6	884	743,2	793

*CO₂ és N₂ adszorpció alapján meghatározott értékek

Az 1.a táblázat első két oszlopában lévő szén a Jacobi, ill. a Calgon Corporaion az adott márkanévvel kereskedelmi forgalomban lévő aktív szenei, míg a másik kettőt ismeretlen receptúra szerint a kimerült szenek újraaktiválásával állították elő.

3.2.1. Nedvességtartalom és hamutartalom meghatározása

A nedvességtartalom nemcsak a minta nedvesség tartalmának a meghatározását teszi lehetővé, hanem az elemzési adatoknak száraz minta állapotra történő megadását is, akkor is, ha az elemzés a nedves állapotú mintán történt.

A vizsgálat során a mintákból kb. 5g-ot mértünk be előzőleg 105°C-on kiszáritott főzőpoharakba. A lemerített szenekeket szárítószekrénybe 105°C-on súlyállandóságig szárítottuk, majd a kapott tömegváltozásból meghatároztuk a nedvességtartalmat, amely a 2. táblázatban látható.

2. táblázat: Aktív szenek nedvességtartalma

Minták	Nedvességtartalom, m/m %
Aquasorb	6,72
Filtrisorb	12,09
C-301	1,73
C-401	2,85
Kimerült	11,77

*Részletes számítás 1. mellékletben.

Hamutartalom meghatározása (3. táblázat) során előre lemerített porcelán tégelyekbe bemértük a kb. 1 g-ot szenekekből, majd kemencébe betéve 700°C-ra hevítettük és 1 óra izzítás

során a mintát hagytuk kihűlni. A vizsgálat azért ezen a hőmérséklet történt, mert 700°C-ig hevítve a szilárd anyagokat levegő jelenlétében belőlük a szerves komponensek elégnének. A szervetlenek vagy változatlanul, vagy bomlást szenvedve visszamaradnak. Ha a szervetlen anyag nem bomlik el, akkor az izzítási maradékból a minta szervetlen, az izzítási veszteségből szerves anyag tartalmára lehet következtetni. Ha a szervetlen anyag átalakul (általában oxidokká bomlik), akkor a hevítés utáni maradék nem lesz azonos a szervetlenanyag-tartalommal.

Mivel a víztartalom meghatározást kivéve ezek a módszerek nem specifikusak, így nem egy elemről, hanem a vegyületek egy csoportjáról adnak információt. [17]

3. táblázat: Aktív szenek hamutartalma

Minták	Hamutartalom, m/m % (nedves állapotra vonatkoztatva)	Hamutartalom, m/m % (száraz állapotra vonatkoztatva)
Aquasorb	4,93	8,86
Filtrisorb	8,26	5,6
C-301	8,98	9,14
C-401	9,65	9,94
Kimerült	0,18	0,20

*A részletes számítást az 1. melléklet tartalmazza.

3.2.2. Gáz adszorpció

A gáz adszorpciós izotermákat Micromeritics ASAP 2000 poroziméter segítségével határoztuk meg nitrogén esetében 77 K-en, szén-dioxid estében 273 K-en. Az izotermákat az első esetben a BET a második esetben a Dubinin egyenlet felhasználásával értékeltük.

3.3. Oldatadszorpciós kísérletek

A szorpció műveletét végrehajthatjuk szakaszos és folyamatos áramló rendszerű berendezésben. Statikus és áramló rendszerű oldatadszorpciós kísérleteket végeztünk a szorbensek szorpciós izotermájának, valamint a szorbens felhasználásával kialakított oszlop áttörési görbéjének felvétele céljából. A statikus kísérleteknél adott szorbens oldat arányánál összemért rendszert 5 napig állni hagytuk, majd a fázisokat elválasztva a folyadékfázist koncentrációját határoztuk meg.

3.3.1. Adszorpciós kísérletek oszlop elrendezésben

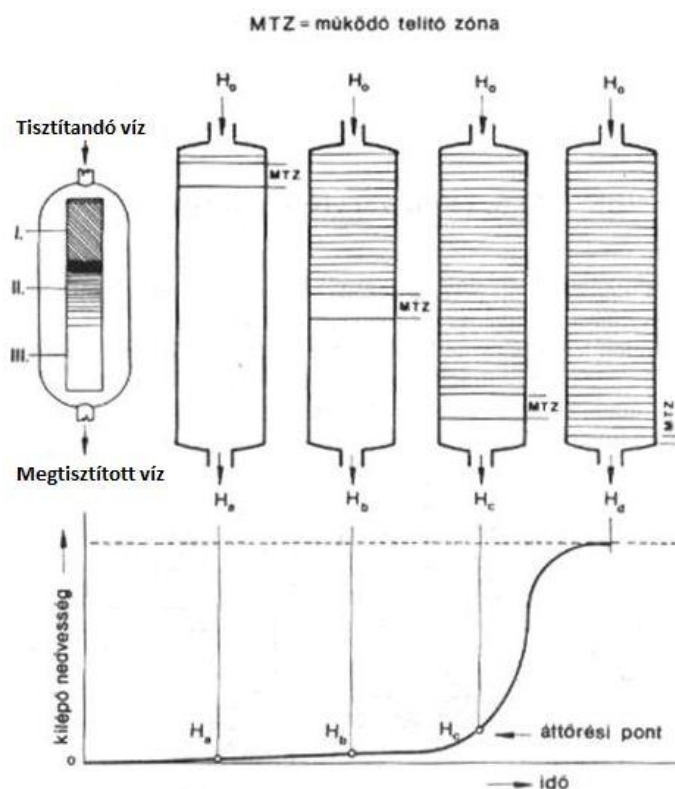
A vegyipar adszorberjeit általában az áramló rendszerben működtetik, úgy hogy többet sorba kapcsolnak. Az adszorberek nagy fajlagos felülettel rendelkező szilárd anyaggal vannak töltve, melyek felületükön gáz, gőz, folyadék, vagy oldott anyagok megkötésére képesek. A szennyvizek tisztítása aktív szenes adszorberekben történik.

Az adszorberben az adszorpciós front az átáramoltatott folyadék mennyisége, az abban lévő megkötendő anyag koncentrációja, ill. az áramlási sebességtől függően halad előre és egy idő után az adszorberről távozó fluidumban megjelenik a megkötendő anyag. Ez az áttörési pont.

A 4. ábra baloldali részén látható az adszorber vázlata. A tisztítandó víz felül lép be és a megtisztított víz alul távozik.

Az adszorber három zónára osztható fel:

- telített szakasz;
- éppen aktív szakasz, ez végzi a megkötést;
- nem aktív szakasz (a későbbiekben a front előrehaladásával válik aktívvá).



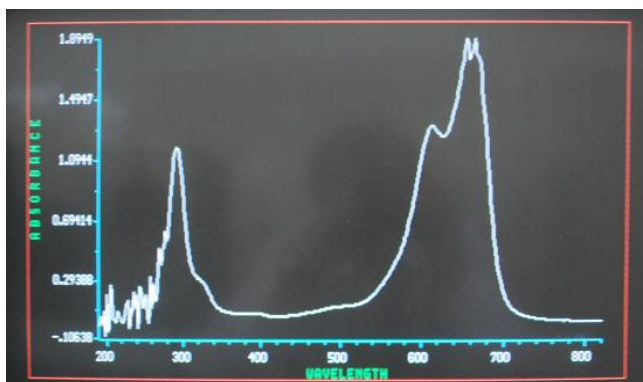
4. ábra: Az adszorpciós zónavándorlás és áttörési pont értelmezése

(Forrás: Fonyó Zsolt – Fábry György: Vegyipari művelettani alapismeretek, 1998)

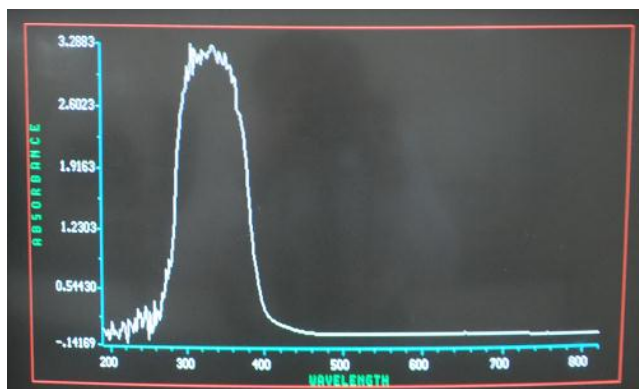
A 4. ábra jobb oldala mutatja az aktív zóna (front) helyzetét és a kötődés alakulását négy különböző időpillanatban. A belépő koncentráció mindig c_0 ($H=c_0$) a kilépő eleinte csak kis mértékben változik (c_a és c_b). Az aktív zóna (front) felülről lefelé vándorol, ezt nevezzük zónavándorlásnak. A c_c az úgynevezett áttörési pont. A teljes réteg kimerül, ha a $c_a = c_0$. Ebben az esetben az adszorber már nem képes több vizet megtisztítani, több komponens megkötni. [10]

3.3.2. UV-VIS spektrofotometria felhasználása oldatok koncentrációjának meghatározására

A spektrofotometriás mérési módszerek a molekulák, ionok fényelnyelésének mérésén alapulnak. A mérés hullámhossza az anyagi minőségre, a vizsgált molekula fajtára jellemző, az elnyelt fény mennyisége pedig a koncentrációra. Tehát a vizsgálat abból tevődik össze, hogy a meghatározni kívánt vegyületre jellemző hullámhosszon mérjük a fényelnyelést, az abszorbanciát [18]. A módszert az aktív szén által adszorbeált metilénkék és para-nitrofenol molekulák mennyiségének meghatározására alkalmaztuk. A szorbeált szerves anyag mennyiségéből a molekula felületigényét ismerve fajlagos felület számolható (Pl. a p-nitro-fenol felületigénye Lopez González és munkatársai által végzett mérések alapján $285 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [19]).



5.a



5.b

5. a,b ábra: A metilénkék és a p-nitro-fenol molekula adszorpciós spektruma

A metilénkék spektrumát az 5.a; a para-nitro-fenol spektrumát az 5.b ábrán adtuk meg. A méréshez Hewlett-Packard 8452A diódasoros UV-VIS spektrofotométert használtunk, a mérést az adszorpciós sáv különböző érzékenységet biztosító hullámhosszainál végeztük el.

4. táblázat: A spektrofotometriás méréseknél használt hullámhosszak

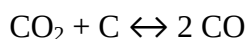
	Hullámhossz, nm		
metilénkék	550	600	650
p-nitro-fenol	380	400	420

Az 4. táblázatban szereplő hullámhosszokon megmértük az elkészített ismert koncentrációjú oldatsorozatokkal a kalibrációs görbe felvétele céljából. Az oldatadszorpciós izoterma felvételéhez para-nitro-fenol esetében 400 nm, metilénkéknél pedig 600 nm hullámhosszhoz tartozó lineáris szakaszt használtuk fel.

3.4. Aktív szén újraaktiválása: karbonizálás és aktiválás

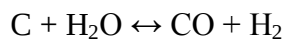
Ha az aktív szén telítődött a megkötött anyaggal azt az újrahasznosítás érdekében regenerálni kell. Ha ez nem jár sikerrel lehetőség van az újrahasznosításra oly módon, hogy a szenet újraaktiváljuk, aminek során a megkötött anyag részben termikusan deszorbeálódik, ill. bomlik és a szén pórusszerkezete az aktiválási lépésben újra szabadabbá válik. A műveletek megegyeznek az aktív szén előállítás műveleteivel.

Aktív szén előállítására két féle módszer ismert. A fizikai aktiválás során kapott szenet sokszor megelőző lépésként karbonizálják, melynek során viszonylag kis fajlagos felületű karbonizátumot kapunk. Ez azt jelenti, hogy a kiindulási szerves anyagot inert (Ar vagy N₂) 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 képesség elérése céljából, szén-dioxid és/vagy vízgőz segítségével [12]. A szén-dioxidos aktiválás során a CO₂ az úgynevezett Boudouard-reakció közben reagál:

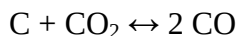


A fenti egyenletből látható, hogy az aktiválási folyamat során a kiindulási anyagban lévő szén egy részét elégetjük, aminek a következtében a karbonizátumban lévő ultramikropórusok és mikropórusok kiszélesednek és mezo- illetve makropórusokká fejlődnek.

A vízgőzös aktiváláskor a vízgőz és a karbonizátum az úgynevezett vízgáz reakció beállása közben reagál a következő reakció szerint:



CO₂ aktiváló anyag esetében az alábbi reakció játszódik le:



A kimerült szenek újraaktiválásánál ez utóbbi reakciót használtuk fel. [8]

Az aktív szenek másik előállítási módja a kémiai aktiválás. Ennek során a magas széntartalmú anyagot különböző vegyszerekkel (nátrium-hidroxid, kénsav, KOH, H₃PO₄) kezelik, majd karbonizálják közepes hőmérsékleten (400 - 800°C). Ennél a módszernél nem válik szét a karbonizálás és az aktiválás. A kezelés eredményeként aktív szenet kapunk. A módszer hátránya, hogy a kapott anyagot az alkalmazott kémiai aktiváló szerektől a művelet végén meg kell tisztítani. A két módszer közül a kétlépéses módszer tekinthető általánosan alkalmazottnak. [12]

Aktiválás lényege abban áll, hogy a kívánt a pórusszerkezetet a szén egy részének az elégetésével alakítjuk ki. A folyamat ezért mindig a karbon anyag egy jelentős részének elvesztését is jelenti. Általában igaz az, hogy hosszabb idejű aktiválást alkalmazva kevesebb, de nagyobb fajlagos felületű aktív szenet kapunk. [8]

4. Kísérleti eredmények és értékelésük

4.1. Szorpciós modellkísérletek anilin felhasználásával

Laboratóriumi körülmények között modelleztük az MDI gyártás során keletkezett sós szennyvizek tisztítására alkalmazott aktívszenes adszorpciót anilin szorpciója segítségével.

Ennek kivitelezése úgy történt, hogy az oszlopot feltöltöttük 50 g aktív szénnel, amin a kezelésre került sós szennyvizet megfelelő sebességgel bocsátottuk át. Az oszlop tetejére vezettük 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 liter egységekben gyűjtöttük (6. ábra).

Az üzemből származó szennyvízhez további anilint adtunk, hogy gyorsabb legyen a telítődés. A vízben található oldott állapotú szerves anyagok a folyamat során kapcsolatba léptek az aktív szén felületével, és közben az oszlop fokozatosan telítődött. Amikor az oszlop telítődött, anilin jelent meg az oszlopról lefolyó mintában. (Előzetes megállapodás alapján az adszorpción alapuló víztisztítást addig tekintjük megfelelőnek, amíg az effluensben az anilin tartalom 10 ppm alatt marad, azaz míg a 10 ppm anilin tartalmat az első mintában el nem érjük).

Összehasonlítás céljából a kísérletet két féle kereskedelemben is kapható aktív szénnel végeztük el:

- A. Filtrasorb
- B. AquaSorb 2000.



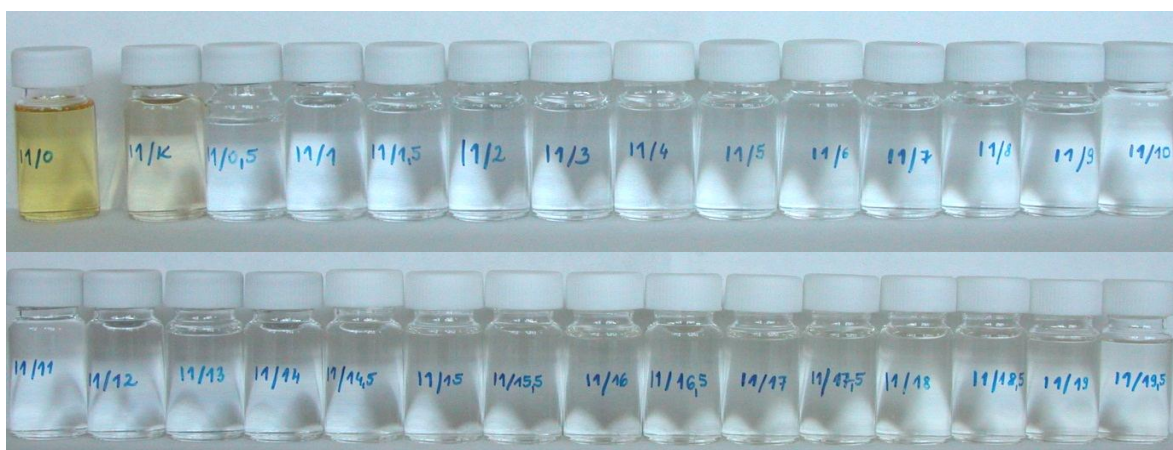
6. ábra: Aktív szenes adszorpció berendezése

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

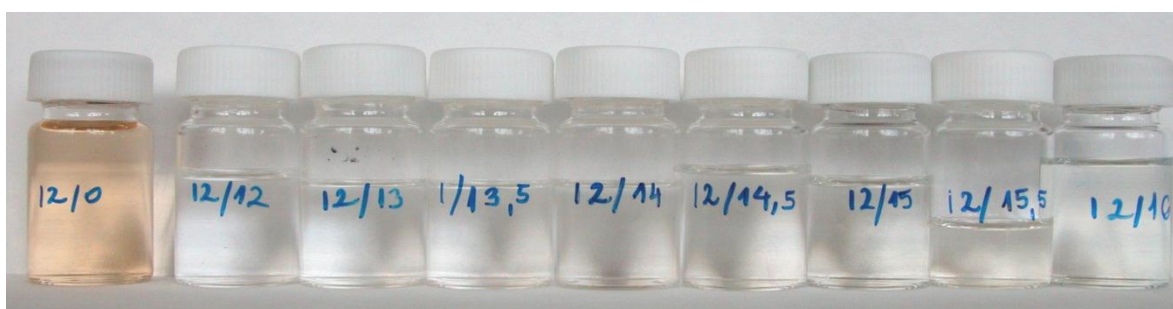
Az adszorpció hatékonyságát úgy vizsgáltuk, hogy az aktív szenes oszlopon átfolyó oldatból mintákat vettünk, amiknek az anilin tartalmát UV spektrofotometriás módszerrel határoztuk meg.

A 7. ábrán látható az adszorpciós folyamat során keletkezett minták fotója.



7. ábra: Adszorpció Filtrasorb aktív szénen

Az első méréssorozat vizsgálatát követően arra a következtetésre jutottunk, hogy a mintavételek száma csökkenthető a nagyobb gyakoriságot az áttörés környékén célszerű megtartani (8. ábra).



8. ábra: Adszorpció AquaSorb aktív szénen

Mivel a kis mennyiségű mintáknál nem volt jól érzékelhető a színeltérés, ezért az áttörés környékén vettünk még nagyobb mennyiséget is, aminek fotója a 9. és 10. ábrán látható.

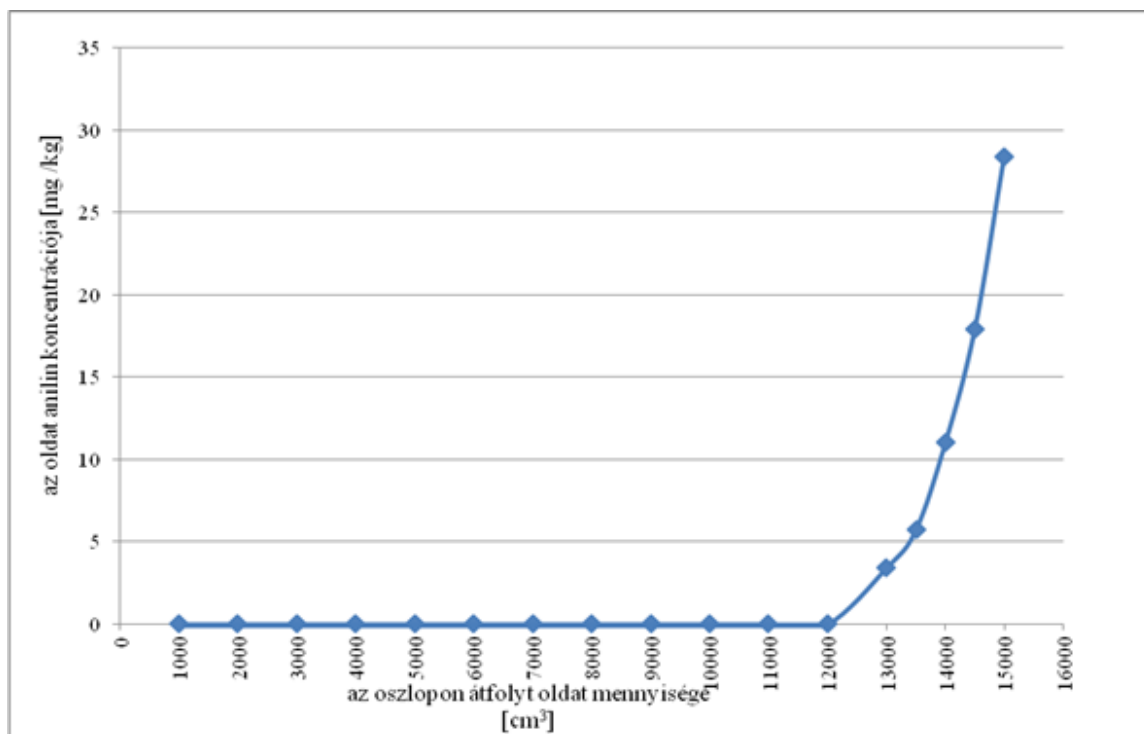


9. ábra: Adszorpció Filtrasorb aktív szénen

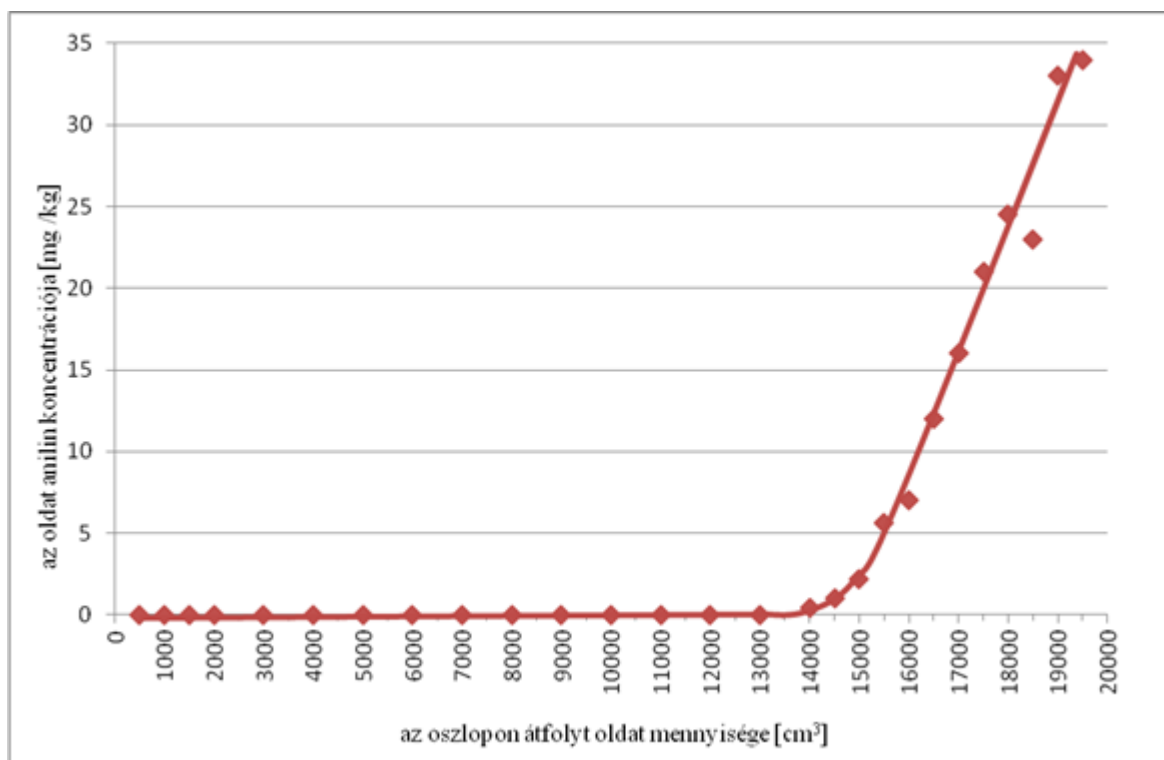


10. ábra: Adszorpció-2 AquaSorb aktív szénen

A 11. és 12. ábrán a minták anilin koncentrációjának meghatározása után kapott áttörési görbéket kaptuk meg:



11. ábra: Anilin áttörési görbéje Filtrasorb szénrel töltött oszlopon



12. ábra: Anilin áttörési görbéje AquaSorb szénrel töltött oszlopon.

A 12. 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 folytattuk, így feltehetőleg az éjszaka alatt az adszorpció hatékonysága javult.

Az adszorpciót addig folytattuk, amíg az oszlopon átfolyt vízben az anilin tartalom meg nem haladta a 10 ppm-et. A gyakorlatban sem használják ki az aktív szén teljes adszorpciós kapacitását, hanem csak addig amíg megfelelő tisztaságú vizet képesek előállítani. Az előbb említett határértéket figyelembe véve és a megfelelő számításokat elvégezve megállapítottuk, hogy: 1g Filtrasorb 228,62 mg anilint (2,45 mmol/g), míg 1 g AquaSorb 201,7 mg-ot kötött meg (2,17 mg/g). (A rész-számítások a 2. és 3. mellékletben találhatóak.)

Következtetés: A két szén közül a Filtrasorbnak mintegy 10%-kal nagyobb az anilin megkötési képessége. Bár az áttörési kapacitás kisebb a statikus kapacitás értéknél, de a tendenciája azonos a 1.a táblázatban jódszámmra megadott tendenciával.

A két szénfajta a szorpcióképesség szempontból közel azonos jellemzőkkel rendelkezik, ezért egymás versenytársa lehet. Az, hogy az üzem melyiket használja az a mindenkori piaci helyzettől függhet.

4.2. Vízisztítási technológiában használt szorbensek regenerálása

4.2.1. Deszorpciós modellkísérletek anilin tartalmú aktív szenekekről

Ha egy aktív szenes oszlop kimerül, akkor két lehetősége van egy üzemnek vagy kicserélni, 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 deszorpciós folyamat részlegesen végbemegy, de ez a tapasztalatok szerint nem kielégítő mértékű.

A munkánk során célul tűztük ki, hogy a deszorpció hatékonyságát megnöveljük.

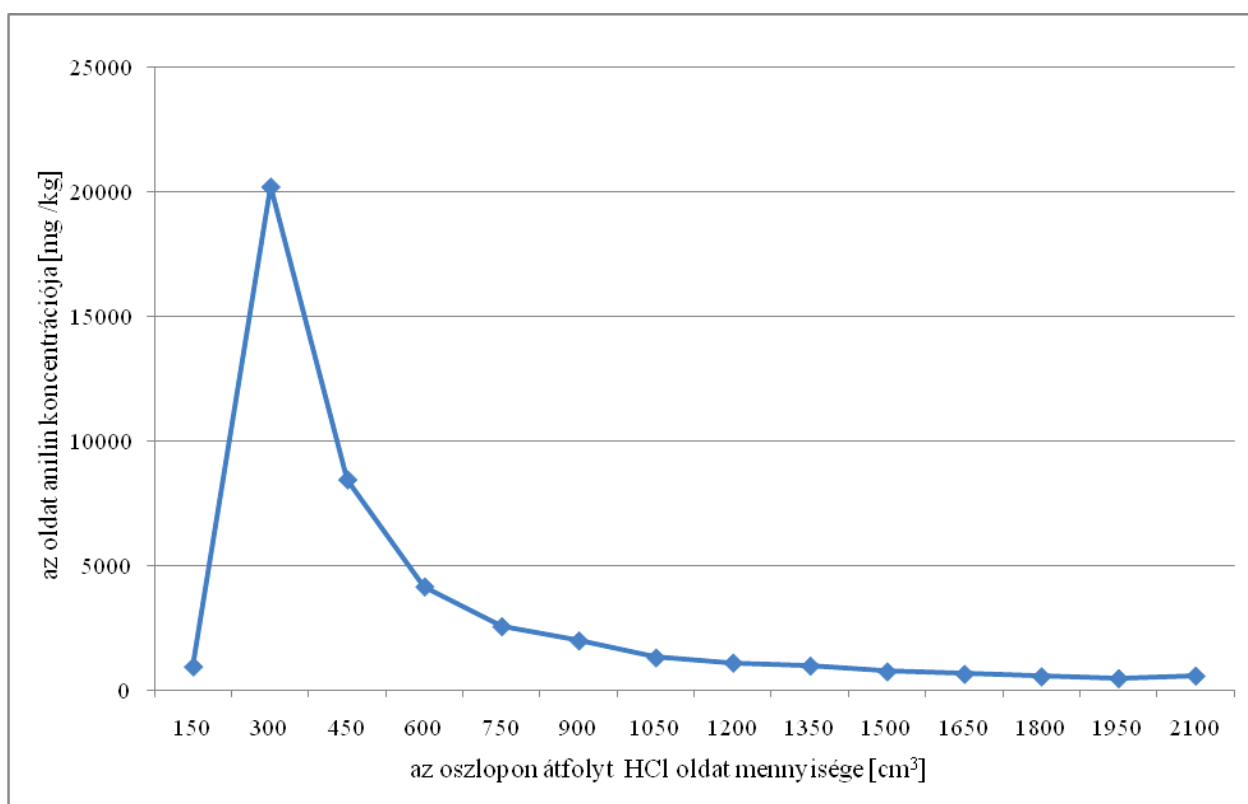
Az előző mérés során telítődött aktív szeneket regeneráltuk, úgy hogy a kísérlethez készítettünk 1 mol/l sósav oldatot, és ezzel végeztük a deszorpciót szobahőmérsékleten. A két liter oldatot a töltött oszlopon felülről lefelé engedték megfelelő sebességgel (1 l/óra) - ami egyébként megegyeztetett az adszorpció sebességével -, miközben 150 ml-ként mintát vettünk, amiknek az anilintartalmát UV spektrofotometriás módszerrel határoztuk meg. Mivel adszorpció lúgos közegben játszódott le, a regenerálás pedig savas kémhatású, ezért a pH ellenőrzésével megfigyeltük a deszorpció kezdetét. A 13 és a 14. 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 15. és 16. ábrán látható.



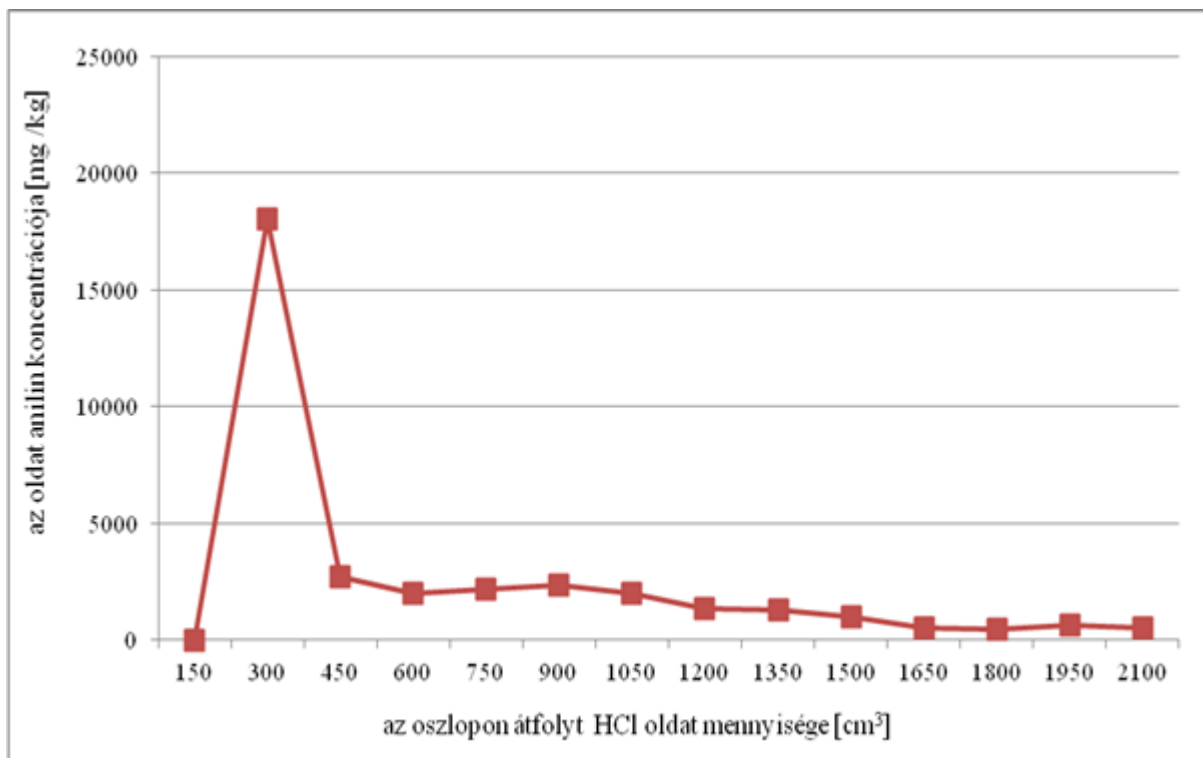
13. ábra: Anilin deszorpciója AquaSorb szénről



14. ábra: Anilin deszorpciója Filtrasorb szénről



15. ábra: Anilin deszorpciója Filtrasorb szénről



16. ábra: Anilin deszorpciója AquaSorb szénről

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

A fenti ábrákon (15. és 16.) 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 tudtuk eltávolítani Filtrasorbbról, míg az AquaSorból a 43%-át. (A rész számítások a 4. és 5. mellékletben találhatóak.)

A sósav oldat használata egy jó lehetőség, mert látható hogy az általunk alkalmazott áramlási sebességgel mintegy 50%-ban megtörtént a deszorpció.

Következtetés: A vizsgálati körülmények azt mutatják, hogy a Filtrasorb esetében hatékonyabb a deszorpció, de a kötött anilin 50%-a még mindig rajta marad az aktív szénen.

4.2.2. A technológiai víz tisztítására használt aktív szén regenerálása

4.2.2.1. Regenerálás eluensek felhasználásával

A munkánk során megvizsgáltuk az aktív szenet különböző eluensekkel történő regenerálási lehetőségeit és azok hatékonyságát. A vizsgálatot semleges, lúgos és savas közegben is elvégeztük a 17. ábrán megfigyelhető kísérleti berendezés felhasználásával. A mérésekhez az üzemből kapott használt aktív szénrel dolgoztunk.



17. ábra: Aktív szenes deszorpció berendezése

a) Deszorpció forró desztillált vízzel semleges közegből

A mérés során 25,03 g aktív szenet bemértünk egy három nyakú lombikba, majd feltöltöttük 735,10 g desztillált vízzel. A lombik tartalmát folyamatosan fűtöttük 100°C-ra. Amikor elérte az előbb említett hőfokot, akkor óránként mintát vettünk belőle, és a szervesanyag-tartalmát TOC méréssel határoztuk meg.

5. táblázat: Aktív szén regenerálása forró vízzel

Minta	mintavételi idő [perc]	minta tömege [g]	TOC [mg/kg]
s_1	60	41,35	12,8
s_2	120	45,50	14,2

*A teljes lehozatalnál várható TOC: 154 000 mg/kg (6. melléklet)

Az 5. táblázatban látható, hogy csak igen csekély mennyiségű szerves anyag deszorbeálódott desztillált vízzel a szénről, ezért ez arra enged következtetni, hogy a forró víz nem alkalmas az aktív szén regenerálására.

b) Vízgőz desztillációval történő regenerálás semleges közegből

Az előbbi kísérlet eredménye után a mérést megismételtük még egyszer csak most nem a lombikból (bemért szén tömege: 25,20 g; hozzáadott víz: 800,22 g), hanem a párlatból vettünk mintát és azt vizsgáltuk, ugyanis elképzelhetőnek tartottuk azt, hogy a keletkezett gőzbe több szerves anyagot fogunk találni, de a 6. táblázatban megfigyelhető, hogy nem így történt. Tehát megállapítható, hogy a forró vízben deszorbeálódó anyag nem illékony.

6. táblázat: Aktív szén regenerálása vízgőz desztillációval semleges közegből

Minta	mintavétel párlatból [cm ³]	TOC [mg/kg]
I-1	100	3,87
I-2	200	2,58
I-3	300	2,10

*A teljes lehozatalnál várható TOC: $154000 \cdot 0,025 / 0,8 \text{ mg/kg} = 4812 \text{ mg/kg}$

c) Vízgőz desztillációval történő regenerálás lúgos közegből

15,82 g 20 m/m%-os NaOH-ot használtunk az lúgosításhoz, így 12,97 pH-jú oldatot kaptunk. A bemért szén tömege 25,04 g és a hozzáadott víz mennyisége 802,85 g volt. Az előző vizsgálathoz hasonlóan itt is 100°C-ra melegítettük fel az oldatot, majd 1 órás hőn tartást követően az lombikból mintát vettünk. A kivett folyadékmennyiséget folyamatosan desztillált vízzel pótoltuk. A párlatból történő mintavétel 100 cm³-ként történt.

7. táblázat: Aktív szén regenerálása vízgőz desztillációval lúgos közegből

Minta	Mintavétel párlatból [cm ³]	TOC [mg/kg]
I-4	100	4,99
I-6	200	3,66
I-8	300	3,03
Minta	Mintavétel üstből [g]	TOC [mg/kg]
I-5	55,6	21,6
I-7	37,6	19,6
I-9	42,4	22,4

*A teljes lehozatalnál várható TOC: $154\,000 \text{ mg} \cdot 0,025 / 0,802 \text{ mg/kg} = 4800 \text{ mg/kg}$.

A 7. táblázatban látható értékek arra engedtek következtetni, hogy semleges közegű vízgőz desztillációhoz képest ebben az esetben az aktív szénről egy kicsivel több szerves anyag

oldódott ki, mivel a megkötött szerves anyag nagy része (x %) deszorbeálatlan marad, ezért ez a módszer sem felel meg az aktív szén hatékony regenerálására.

d) Vízgőz desztillációval történő regenerálás savas közegből

A mérés és a mintavétel ugyanúgy zajlott, mint az előző esetben, kivéve az alkalmazott közeget. A savanyításhoz 30,67 g 37 m/m%-os HCl-at a használtunk fel, így a pH-t 1,46-ra állítottuk be. A vizsgálathoz felhasznált aktív szén mennyisége 25,12 g, a hozzáadott vízé pedig 807,10 g volt.

8. táblázat: Aktív szén regenerálása vízgőz desztillációval savas közegből

Minta	Mintavétel párlatból [cm ³]	TOC [mg/kg]
I-11	100	3,96
I-13	200	6,75
I-14	300	2,40
Minta	Mintavétel üstből [g]	TOC [mg/kg]
I-10	40,9	390
I-12	39,6	409
I-14	42,2	411

*A teljes lehozatalnál várható TOC: $154000 \cdot 0,0251 / 0,807 \text{ mg/kg} = 4770 \text{ mg/kg}$.

Következtetés: A párlatból vett minta szerves anyag tartalma itt is csekély. A 8. táblázatnál jól látható, hogy az előzőekhez képest az lombikban a savas víz, mint eluelálószer hatására a deszorbeálódott szerves anyag mennyisége megnövekedett, bár továbbra is alacsony, a TOC-értékek összehasonlítása alapján ~ 10%. A sósav oldat használata egy jobb lehetőség, mert nagyobb arányban történt deszorpció, mint az előzőekben ismertetett másik két kísérletnél.

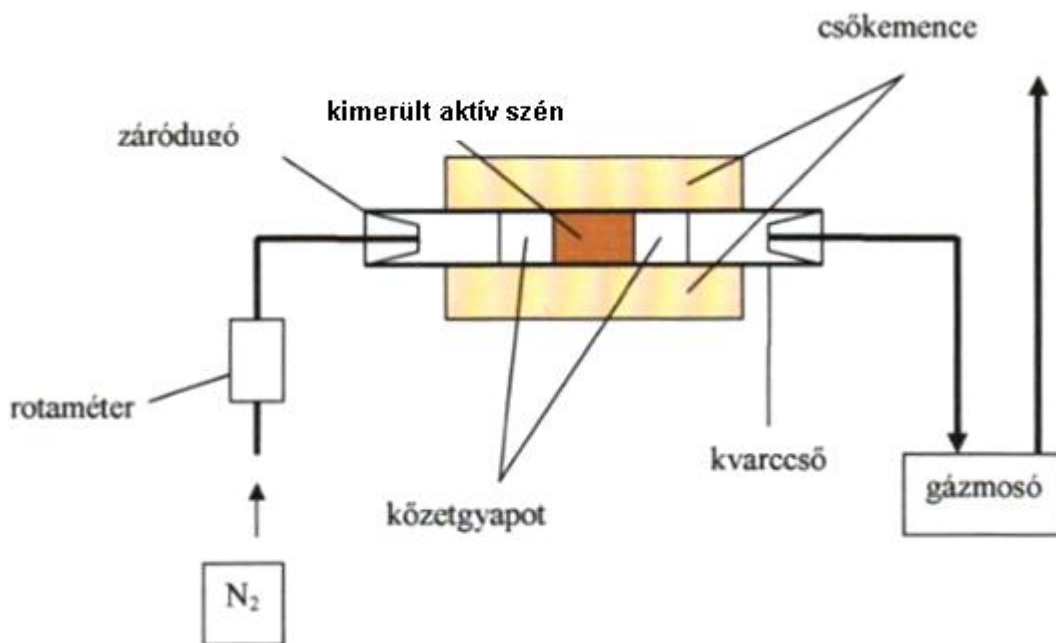
4.2.2.2. Aktív szenek termikus regenerálása

4.2.2.2.1. Karbonizálás

Mivel a vízgőz desztillációval kombinált savas deszorbeáltatás is csak kb. 10%-os regenerálást tudott biztosítani, így a kísérleteket a termikus regenerálás irányába folytattuk tovább.

A pirolizálást két a víztisztítási technológiában áttörésig használt aktív szénen végeztük el, melyből az egyiket előzetesen 2 mol/l koncentrációjú H_2SO_4 -val kezeltük. A művelet megkezdése előtt 105°C -on szárítottuk azért, hogy a maradék nedvesség-tartalom is eltávozzon. Ezután mindkét esetben, csőkemencében 700°C -os hőmérsékleten végeztük el a karbonizálást. A bemért anyagokat kvarccsőbe helyeztük, majd mindkét oldalát kőzetgyapottal rögzítettük. A kemencébe rakott kvarccső végeit kifűrt dugókkal zártuk le, amelyen keresztül nitrogént vezettünk be, amely az anyag elégését akadályozta meg. Ennek az áramlási sebessége 200 l/h volt. A kemencét $600^\circ\text{C}/\text{h}$ sebességgel fűtöttük fel 700°C -ig, majd mindkét szenet 1 órán át tartottuk ezen a hőmérsékleten.

A karbonizálás befejeztével a nitrogén áramlását a karbonizátum lehűléséig fenntartottuk. A karbonizáláshoz használt berendezés összeállításának vázlata 18. ábrán látható.



18. ábra: Karbonizáló készülék sematikus ábrája

Minden esetben kb. 120 g nedves anyagot karbonizáltunk, majd megmértük a megmaradt anyagok tömegét (9. táblázat).

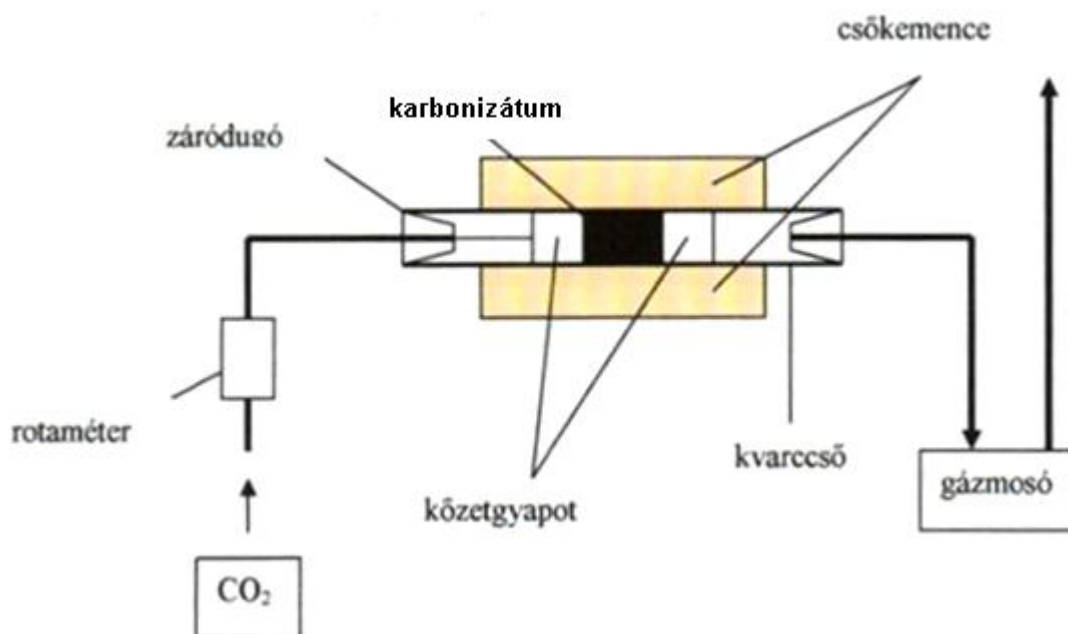
9. táblázat: Kimerült aktív szenek karbonizálása

	Filtratorb	
	Kimerült, 1 órán át karbonizált aktív szén	H ₂ SO ₄ -val előkezelt, 1 órán át karbonizált szén
Bemért nedves kimerült szén tömege, g	121,43	-
Nedvességtartalom, %	11,76	-
Bemért száraz szén tömege, g (105°C)	107,1	120,04
Karbonizátum tömege, g	91,84	94,55
Kihozatal*	85,8	78,5

* száraz anyagra vonatkoztatva

4.2.2.2.2. Karbonizált aktív szenek aktiválása

A pirolizált szenekeket 900°C-os hőmérsékleten szén-dioxiddal aktiváltuk. A művelethez ugyanazt a berendezést használtuk (19. ábra), mint a karbonizáláshoz. A folyamatot minden alkalommal a pirolizálásnál megmaradt karbonizátummal végeztük. A bemért anyagot csőkemencében 600°C/h fűtési sebességgel 900°C-ra hevítettük, majd a kénsavval kezelt szenet 1 órán át, a nem kezelt esetben pedig 1 és 3 órán át tartottuk ezen a hőmérsékleten. Az idő leteltével leállítottuk az aktiváló gáz (CO₂) adagolását, és kikapcsoltuk a kemence fűtését.



19. ábra: Karbonizátum aktiválásra használt berendezés vázlata

Az eredmények a 10. táblázat foglalja össze.

10. táblázat: Filtrasorb típusú szénből készült karbonizátum aktiválása szén-dioxiddal

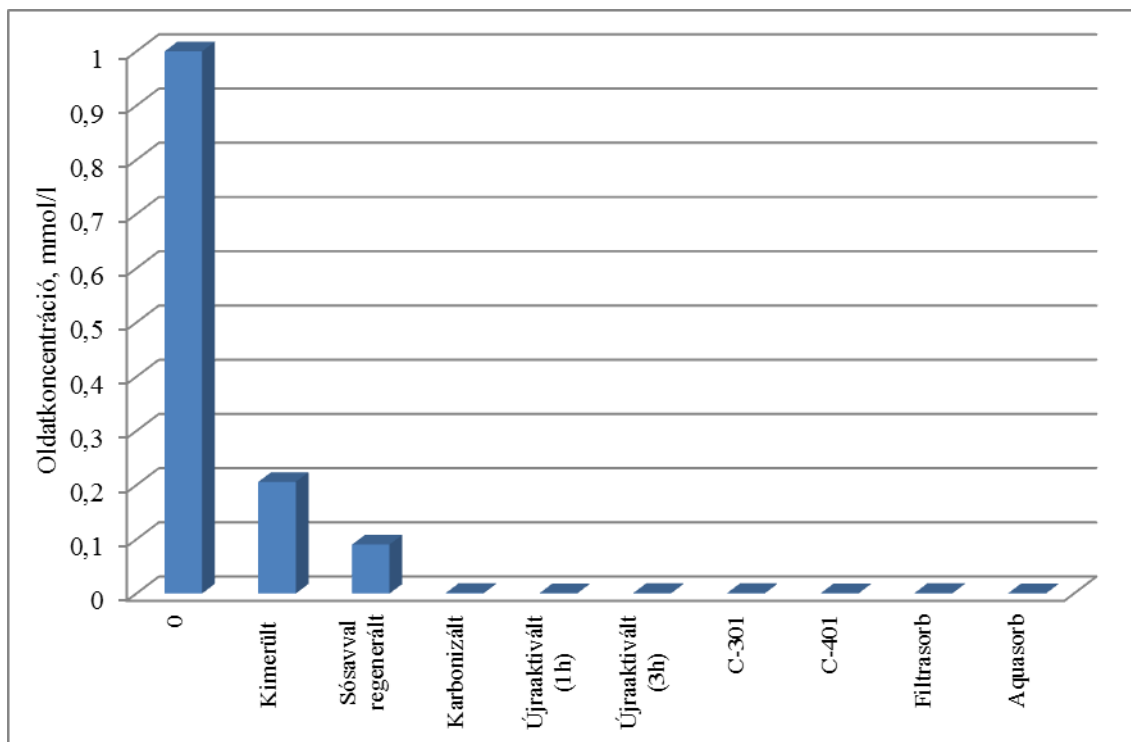
	Filtrasorb		
	Kimerült		H ₂ SO ₄ -val kezelt
Az aktiválás időtartama, óra	1	3	1
Karbonizátum tömege, g	50,08	20,63	94,88
Aktivált szén tömege, g	43,85	15,83	76,07
Elgázosított szén, %	12,4	23,3	19,8

4.3. A regenerált, illetve újraaktivált szenek szorpció képességének meghatározása

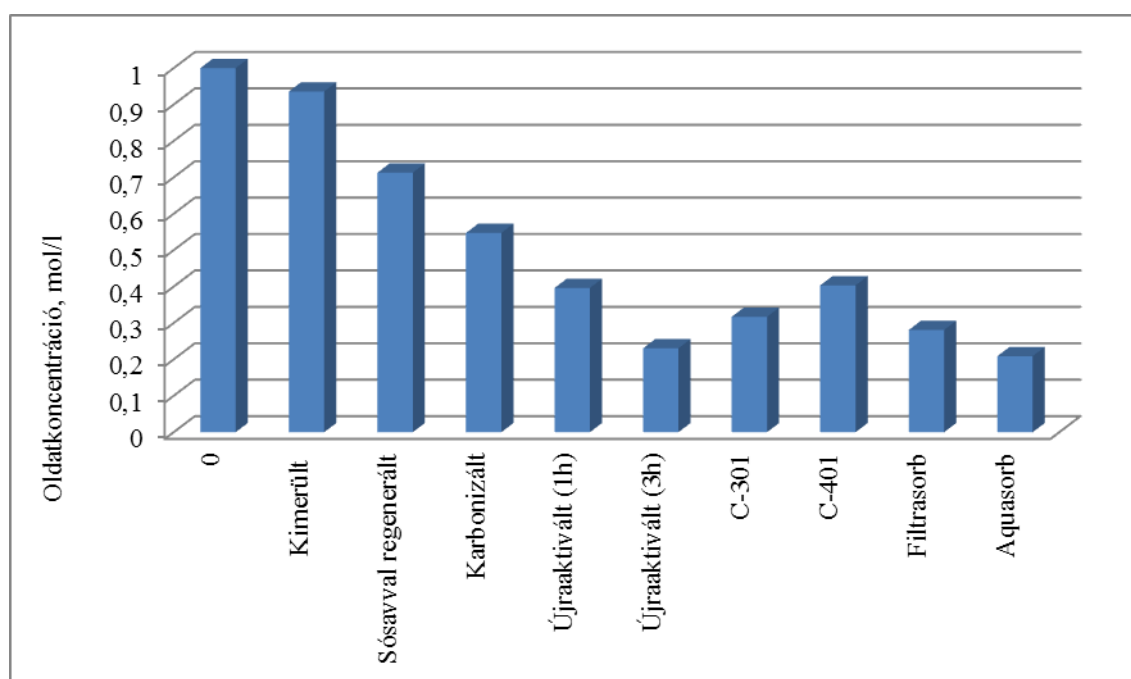
A regenerálás és a termikus kezelés hatékonyságát oldat adszorpció és gáz adszorpció mérések alapján végeztük el. Metilénkék és para-nitro-fenol szorpciója segítségével egy gyorsesztest végeztünk úgy, hogy minden aktív szén mintát egy adott azonos koncentrációjú metilénkék ill. para-nitro-fenol oldattal hoztunk érintkezésbe és a szorpció egyensúly beállta után meghatároztuk az oldatokban visszamaradt szorbát mennyiségeket.

Kísérleti eredményeinket a 20 - 23. ábrák tartalmazzák (részeredmények 7-9. mellékletben találhatók). A diagram oszlopai elsősorban a nagyobb kezdeti szorbát koncentráció estén egyértelműen mutatják a kimerült aktív szén és a regeneráltak szorpció képességének változását a még nem használt szénéhez képest. Látható az is hogy a sósavas oldattal regenerált csak részbeni szorpció kapacitás visszaállítást tesz lehetővé, míg a termikus regenerálással csaknem teljesen visszaállítható az aktív szén használat előtti állapota.

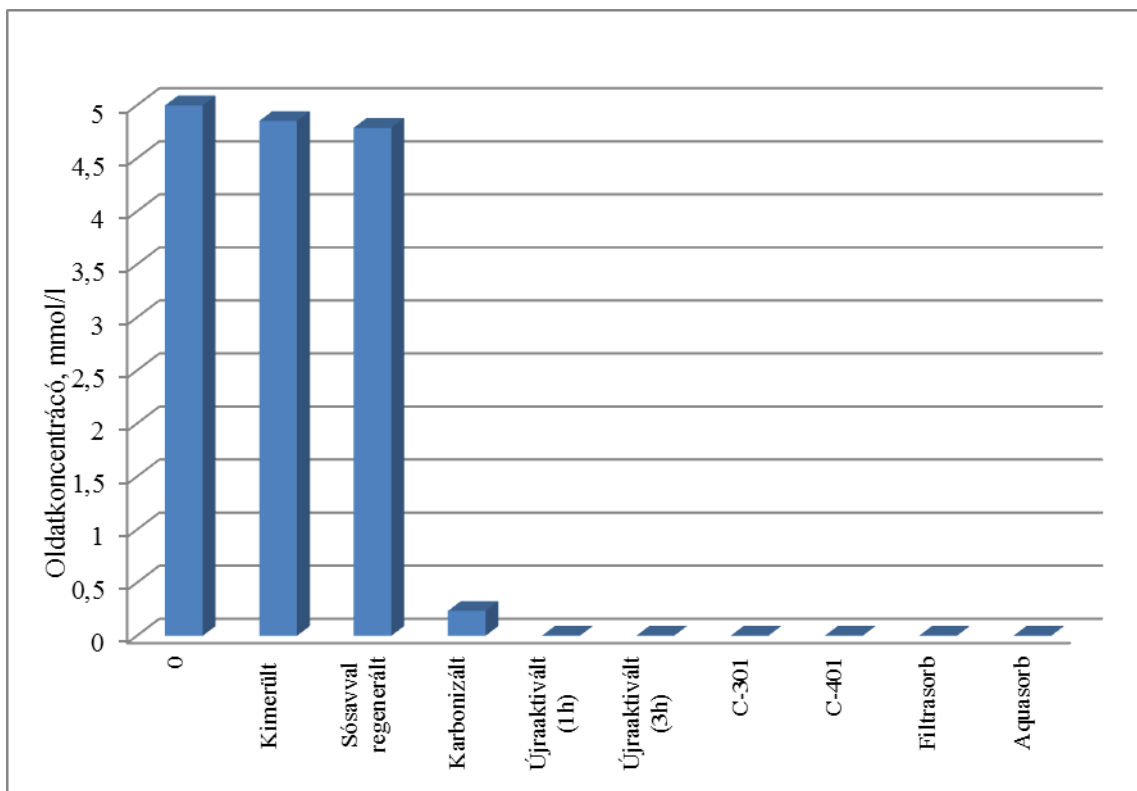
A gázadszorpció mérések adatit a 11. táblázatban adtuk meg. Ezen izotermák pontosabban jellemzik a szenet, mint a gyorsesztként használt festékadszorpció. A táblázatból levonható következtetések azonosak a festékadszorpció kísérletnél fentebb leírtakkal.



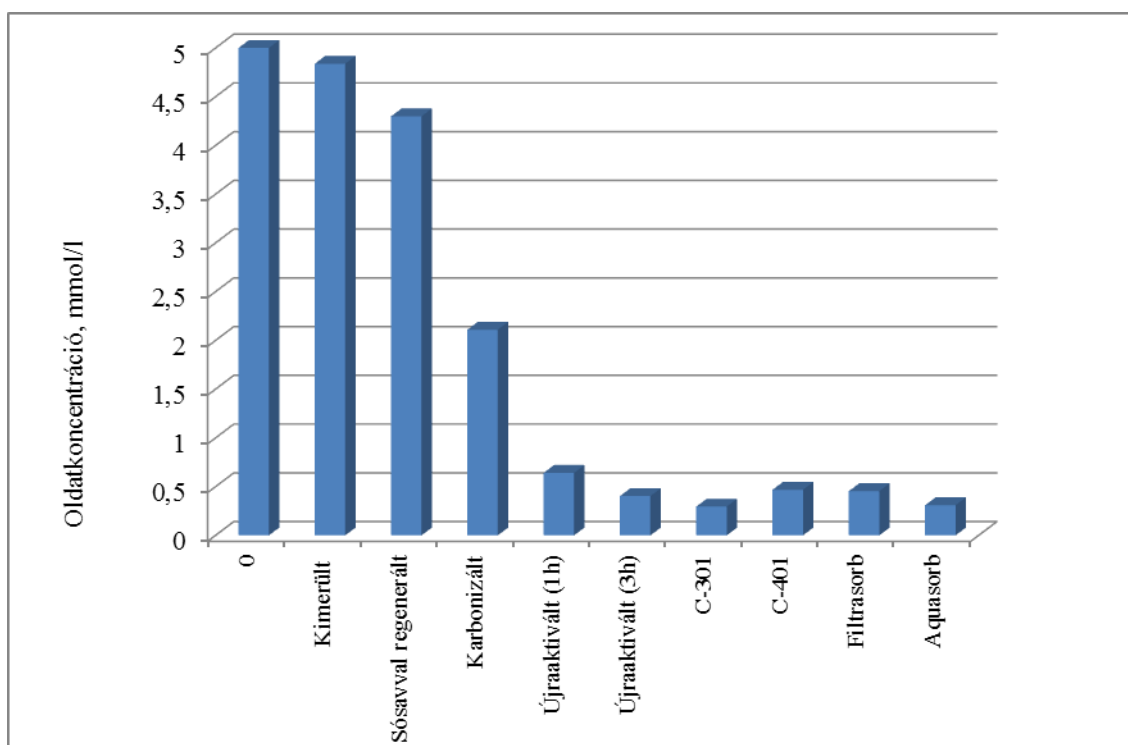
20. ábra: 1 mmol/l koncentrációjú metilénkék szorpciójának összehasonlítás aktív szeneken



21. ábra: 1 mmol/l koncentrációjú para-nitro-fenol szorpciójának összehasonlítás aktív szeneken



22. ábra: 5 mmol/l koncentrációjú metilénkék szorpciójának összehasonlítás aktív szeneken



23. ábra: 5 mmol/l koncentrációjú para-nitro-fenol szorpciójának összehasonlítás aktív szeneken

11. táblázat: A gáz adszorpciós izotermák alapján meghatározott fajlagos felületek

	Fajlagos felület, m²/g	
	Dubinín (CO₂, 273 K),	BET (N₂, 77 K)
Aquasorb	771	822,6
Filtrisorb	914	884
C-301	611	743,2
C-401	750	793
Kimerült	87,9	36,6
Karbonizált (1h)	441	456
Újraaktivált (1h)	674	669,4
Újraaktivált (3h)	-	843,6
Sósavval regenerált aktív szén	-	33,88
2 mol/l H₂SO₄-val kezelt, 105°C-on szárított	-	5,57
Karbonizált (2 mol/l H₂SO₄-val kezelt, 1h)	-	325,2
Aktivált (2 mol/l H₂SO₄-val kezelt, 1h)	-	582

5. Összefoglalás

A munkám során megismerkedtem az MDI gyártása során keletkezett nagy sótartalmú szennyvizek tisztítására használt technológiai folyamataival. Ezek több lépéses tisztítási folyamatában egyik lépésként aktív szenes adszorpciót alkalmaznak.

Az aktív szenek pórusgazdag, rendkívül nagy fajlagos felülettel rendelkező anyagok, amelyeket a technológiában adszorbensként hasznosítják, hogy a sós vízben az előkezelések után visszamaradó szerves anyagokat megkösse. A szorbenssel való szerves anyag eltávolításnak főként az a célja, hogy a megtisztított sós szennyvízből szennyezőktől mentes, kristályos só (NaCl) állíthassanak elő, ezzel a só visszaforgatható legyen az elektrolízis üzembe.

A tisztítási célra használt aktív szén kapacitása véges, egy idő után telítődik, ezért időként vagy regenerálni, reaktiválni, vagy ha egyik sem lehetséges, akkor cserélni kell. Mivel az aktív szén drága, ezért a gyakorlatban, így a BorsodChemnél is, ha lehetséges törekszenek a kimerült aktív szén újrahasznosítására. Ez a költségeket tekintve akkor lehetséges, ha a regenerálás kevesebbe kerül, mint az új aktív szén megvásárlása. A regenerálásra több út is kínálkozik. Ezek közül a dolgozatom a különböző eluensekkel, gőzöléssel, ill. termikus regenerálással kapott eredményeimet foglalja össze.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy az eluensekkel történő regenerálás nem elég hatékony, ugyanakkor a termikus újraaktiválással a szén eredeti szorpciós képességének kb. 90%-a visszaállítható.

A szén állapotának jellemzésére, a regenerálás hatékonyságának meghatározására gáz és oldat adszorpciós kísérleteket végeztem. A gázadszorpciós-mérések esetén az adatokat összehasonlítva megállapítható, a gyártó által közölt adatlapon és az általunk meghatározott fajlagos felület adatok közelítőleg megegyeznek.

Mind a festékadszorpciós, mind a gázadszorpciós-mérések egyértelműen mutatják a kimerült aktív szén és a regeneráltak szorpció képességének változását a még nem használt szénéhez képest. Megállapítható volt az is, hogy a sósavas oldattal történő regenerálás csak részbeni szorpciós kapacitás visszaállítást teszi lehetővé, míg a termikus regenerálással csaknem teljesen visszaállítható az aktív szén használat előtti állapota.

6. Felhasznált irodalom

- [1] *Dr. Ábrahám József*: Vegyipari és Petrolkémiai technológiák elektronikus jegyzet II. kötet, Miskolci Egyetem (2009) p. 115, 125-146.
- [2] *Christian Muller, Eckhard Stroef*: MDI Production by means of liquid phase and gas phase phosgenation, United States Patent Application Publication (2008), p.3.
- [3] *Samu Gyula, Vincze István*: Felületek fizikai kémiája esszé, Elektronikus jegyzet, Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2012), p.1-7
www.oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/fizkem/felfizkem (2012. október 10.)
- [4] *Dr. Pécs Miklós*: Adszorpció, BME elektronikus könyv, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, (2010) www.oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/mezgaz/bioelvalmuveletek (2012. november 15.)
- [5] *F.Rouquerol, J.Rouquerol & K. Sing*: Adsorption by powders & porous solids, Academic Press, London (1999), p. 347.
- [6] *Erdey-Grúz Tibor*: Fizikai kémia alapjai; Műszaki Tankönyvkiadó, Budapest (1963)
- [7] *Szántó Ferenc*: Kolloidika kémia alapjai, Budapest (1987), p. 54-55, 59.
- [8] *Rugóczy Péter*: Karbonyöngy katalizátor-hordozó előállítása polimerekből, TDK dolgozat, (2003)
- [9] *László Krisztina*: Felületek fizikai kémiája, Elektronikus könyv, Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2011), p. 26-29. www.tankonyvtar.hu
- [10] *Fonyó Zsolt-Fábry György*: Vegyipari művelettani alapismeretek, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (1998) p. 869-890.
- [11] *A. Mihalkó – L. Farkas – N. Major – Dr. J. Ábrahám – Dr. Z. Kozár*: Analysis of active carbon catalysts, Material Sci. and Eng. II. 34, (2) (2009), p. 41-51.
- [12] *H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso*: Activated carbon, Elsevier Science & Technology Books (2006)
- [13] *Nasrin R. Khalili, Marta Champbell, Giselle Sandi, Janus Golas*: Production of micro-mesoporous activated carbon from paper with sludge 38, (1999), p 1905-1915
- [14] *V.J. Inglezakis and S.G. Pouloupoulos*: Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier, UK (2006) p. 31-33, 347
- [15] *Dr. Horváth Erzsébet*: Talaj- és talajvízvédelem, TAMOP 4.2.5 Pályázati könyv, Veszprém, 2010, 8-9, <http://www.tankonyvtar.hu> (2012. november 17.)
- [16] *Fakla Ida*: Hulladékanalitikai gyakorlatok, gyakorlati kézikönyv és feladatgyűjtemény, Tokaj, <http://www.tfgnorveg.hu/készulekek/TOC> (2012. november 22.)

- [17] *Dr. Erdey László: A kémiai analízis súlyszerinti módszerei 1. kötet, Akadémiai kiadó, Budapest, 1960, p. 19, 66-67, 340.*
- [18] *Berecz Endre: Fizikai-kémiai analitikai laboratóriumi gyakorlatok, Tankönyvkiadó, Budapest (1991).*
- [19] *J. de D. Lopez González, C. Valenzuela Calanhorro, A. Navarrete Guijosa, V. Gomez Serrano: Adsorption of p-nitrophenol by activated carbons prepared from olive wood, Quimica Inorganica Analitica (1988), p. 47-51, 84*

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnnek Dr. Lakatos János egyetemi docesnek, valamint Farkas Lászlónak a BorsodChem Zrt. Tudományos munkatárásának, akik munkámat szakmai tapasztalataikkal, tanácsaikkal segítették.

"A Tudományos diákköri dolgozat a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0008 "A Miskolci Egyetemen működő tudományos képzési műhelyek összehangolt minőségi fejlesztése" jelű projekt részeként az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg"

7. Mellékletek

A vizsgált aktív szenek nedvességtartalmának és hamutartalmának meghatározása

1. táblázat: Nedvességtartalom meghatározása

Edény száma	Minta neve	Edény tömege [g]	Edény+bemért anyag [g]	Bemért anyag [g]	Edény+szárász anyag tömege [g]	Nedvesség tartalom [m/m%]
AC-1	Filtratorb	47,1732	52,3249	5,1517	51,7022	12,09
AC-2	Aquatorb	42,7722	47,9495	5,1773	47,6014	6,72
AC-3	C-301	55,8862	60,9011	5,0149	60,8145	1,73
AC-4	C-401	35,2815	40,346	5,0645	40,2016	2,85
AC-5	Kimerült szén	67,3327	72,4652	5,1366	71,869	11,61

A nedvességtartalom meghatározása a következő képlet szerint történt:

$$\text{nedv. m/m\%} = \frac{(\text{edény} + \text{bemért anyag [g]} - \text{edény [g]}) - (\text{edény} + \text{szárász anyag [g]} - \text{edény [g]})}{\text{edény} + \text{bemért anyag [g]} - \text{edény [g]}} \cdot 100$$

2. táblázat: Hamutartalom meghatározása

Tégely száma	Minta neve	Tégely tömeg [g]	Tégely+bemért anyag [g]	Bemért anyag [g]	Tégely+izzítási maradék [g]	Izzítási maradék* [m/m%]	105°C-ig szárított minta [g]	Izzítási maradék** [m/m%]
10/7	Filtratorb	46,016	47,0554	1,0394	46,0672	4,93	0,91	5,60
10/10	Aquatorb	45,6444	46,6960	1,0516	45,7313	8,26	0,98	8,86
10/11	C-301	42,43	43,4659	1,0359	42,523	8,98	1,02	9,14
117	C-401	40,2174	41,2868	1,0694	40,3206	9,65	1,04	9,93
109	Kimerült szén	45,0532	46,0746	1,0214	45,055	0,18	0,90	0,20

*nedves állapotra vonatkoztatva

**szárász állapotra vonatkoztatva

A hamutartalom meghatározása a következő képlet szerint történt:

$$\text{Hamutartalom m/m\% (nedves)} = \frac{(\text{tégely} + \text{izzítási maradék [g]} - \text{tégely [g]})}{\text{tégely} + \text{bemért minta [g]} - \text{tégely [g]}} \cdot 100$$

$$\text{Hamutartalom m/m\% (szárász)} = \frac{(\text{tégely} + \text{izzítási maradék [g]} - \text{tégely [g]})}{(\text{tégely} + \text{bemért minta [g]} - \text{tégely [g]})} \cdot \frac{100}{(1 - \text{nedvességtartalom}/100)}$$

2. melléklet

3. táblázat: Anilin adszorpciójának meghatározása AquaSorb szénrel töltött oszlopon

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

Oszlop jellemzők: bemért szorbens: 50 g, oszlop átmérő: 35 mm, töltet magasság: 140 mm
Folyadék áramlási sebessége: 1000 ml/s

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; 10000 cm³ * 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; 6500 cm³ * 1,15 g/cm³ = 7475 g = 7,475 kg az oldat tömege.

2. melléklet

1000 g oldat 580 mg anilint tartalmaz

7475 g $\rightarrow$ x mg

$x = 10925 / 1000 * 580 = \underline{4335,5 \text{ mg}}$ anilint tartalmaz

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

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

1 g AquaSorb 2000 megkötött x mg-ot

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

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

3. melléklet

4. táblázat: Anilin adszorpciójának vizsgálata Filtrasorb aktív szénrel töltött oszlopon

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

Oszlop jellemzők: bemért szorbens: 50 g, oszlop átmérő: 35 mm, töltet magasság: 140 mm
Folyadék áramlási sebessége: 1000 ml/s

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

A kezelendő szennyvíz sűrűsége: 1,15 g/cm³

14 liter = 14000 cm³ oldat folyt át az oszlopon; 14000 cm³ * 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 = 11431 mg anilint tartalmaz

Bemért 50 g Filtrasorb megkötött 11431 mg anilint

1 g Filtrasorb megkötött x mg-ot

x = 1 / 50 * 11431 = 228,62 mg = 0,228 g

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

5. táblázat: Anilin deszorpcbeáltatása AquaSorb aktív szénről sósavas eluenssel

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
----------	--------

Az oszlopon megkötött anilin mennyisége:

201,7 mg / 1 g szén * 50 g szén = 10085 mg / 50 g szén

Oszlop jellemzők: bemért szorbens: 50 g, oszlop átmérő: 35 mm, töltet magasság: 140 mm

Folyadék áramlási sebessége: 1000 ml/s

Mérési eredmény:

Az oszlopon átengedett összes oldat:

10 liter = 10000 cm³ oldat folyt át az oszlopon; 10000 cm³ * 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

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

1000 g oldat 580 mg anilint tartalmaz

10925 g → x mg

x = 10925 / 1000 * 580 = 6335,5 mg anilint tartalmaz.

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

5263,5 mg / 12086,5 mg = 0,4354 * 100 = **43%**

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

6. táblázat: Anilin deszorbeáltatása Filtrasorb szénről sósavas eluenssel

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
----------	--------

Az oszlopon megkötött anilin mennyisége:

228,62 mg / 1g szén * 50g szén = 11431 mg / 50g szén

Oszlop jellemzők: bemért szorbens: 50 g, oszlop átmérő: 35 mm, töltet magasság: 140 mm

Folyadék áramlási sebessége: 1000 ml/s

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 mg anilint tartalmaz.

6727,5 mg / 13064 mg = 0,5149 * 100 = **51%**

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

Eluenssel történő regenerálás hatásfokának a becslése anilinire vonatkoztatva

A kezelendő szennyvíz anilin tartalma: 600 mg/kg

Elkészítettünk egy 600 mg/kg anilin vizes oldatát, amiből egy lombikba bemértünk 400 g-ot és erre rámértem 1 g szilárd aktív szenet. Az egyensúly beállásáig kevertettük a rendszert, majd mintát vettünk belőle, amit analízisnek vetettük alá. Az adott szén adszorpciós kapacitását a vizes anilin koncentráció csökkenéséből számítottuk ki.

Filtratorb

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

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

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

Anilin összegképlete: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

$$M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} = 93 \text{ g/mol} = 93 \text{ mg/mmol}$$

$$M_{\text{szén}} = 12 \text{ g/mol}$$

Az anilin megkötési kapacitása: $200 \text{ mg} / 93 \text{ mg/mmol} = 2,15 \text{ mmol/g}$

A szén anilin megkötési kapacitására számolt TOC: 154 mg/g

A deszorpciós vizsgálatoknál mért TOC értéket a hatékonyság becslésénél ehhez a TOC-értékhez viszonyítjuk.

7. melléklet

7. táblázat: 1 mmol/l koncentrációjú metilénkék szorpciója aktív szénen

	Hullámhossz, nm			Bemért szén tömege, g	C nem szorbeált mmol/l	C szorbeált mmol/g			
	550	600	650						
	Abszorbancia								
0	1	1	1	-	1	1			
Aquasorb	0,029	0,025	0,027	0,2118	0,00070	0,23603			
Filtrisorb	0,036	0,032	0,036	0,2013	0,00090	0,248340			
C-301	0,029	0,031	0,034	0,2144	0,00087	0,233168			
C-401	0,026	0,025	0,024	0,2392	0,00070	0,20900			
Kimerült*	0,038	0,073	0,135	0,2739	0,205981	0,175028			
Karbonizált	0,028	0,038	0,059	0,2087	0,001072	0,239526			
Újraaktivált (1h)	0,024	0,023	0,024	0,2126	0,000648	0,235152			
Újraaktivált (3h)	0,021	0,031	0,051	0,2006	0,000874	0,249208			
Sósavval regenerált	0,853	3,203	2,918	0,2042	0,090378	0,240432			

*Hígítási arány

A kiindulási oldat koncentráció: 1 mmol/l

A bemért aktív szén mintákra ráértük az 1 mmol/l oldatból 10 ml-t. Ekkor az összes minta erősen sötétkék színű volt. 5 nap elteltével csak a kimerült szén minta volt erősen kék színű, a többi színtelen.

8. melléklet

8. táblázat: 5 mmol/l koncentrációjú metilénkék szorpciója aktív szénen

	Hullámhossz, nm			Bemért szén tömege, g	C _{nem szorbeált} , mmol/l	C _{szorbeált} , mmol/g			
	550	600	650						
	Abszorbancia								
0	5	5	5	-	5	5			
Aquasorb	0,042	0,043	0,045	0,2132	0,00121	0,23446			
Filtrisorb	0,053	0,063	0,074	0,2143	0,00178	0,23323			
C-301	0,038	0,041	0,051	0,2078	0,00116	0,24056			
C-401	0,057	0,065	0,073	0,2016	0,00183	0,24792			
Kimerült*	0,387	1,72	2,27	0,213	4,85327	0,00689			
Karbonizált*	0,043	0,083	0,134	0,214	0,23420	0,22270			
Újraaktivált (1h)	0,078	0,089	0,091	0,2022	0,00251	0,24716			
Újraaktivált (3h)	0,054	0,056	0,061	0,2137	0,00158	0,23390			
Sósavval regenerált*	0,038	1,697	2,24	0,2046	4,78837	0,01034			

*Hígítási arány 1:100

A kiindulási oldat koncentráció: 5 mmol/l

Az aktív szénekre 10 ml-t mértünk rá az 5 mmol/l koncentrációjú oldatból. Kezdetben és 5 nap elteltével is az összes minta erősen kék színű volt.

9. táblázat: 1 mmol/l koncentrációjú para-nitro-fenol szorpciója aktív szénen

	Hullámhossz, nm			Bemért szén tömege, g	C _{nem szorbeált} mmol/l		
	380	400	420				
	Abszorbancia						
0	1	1	1	-	1		
Aquasorb	0,028	0,029	0,027	0,2094	0,2088		
Filtrisorb	0,038	0,039	0,037	0,213	0,2808		
C-301	0,043	0,044	0,421	0,2286	0,3168		
C-401	0,051	0,056	0,667	0,2055	0,4032		
Kimerült	0,079	0,13	0,655	0,2367	0,9359		
Karbonizált	0,041	0,076	0,039	0,2537	0,5472		
Újraaktivált (1h)	0,032	0,032	0,031	0,2133	0,2304		
Újraaktivált (3h)	0,054	0,055	0,051	0,2016	0,3960		
Sósavval regenerált	0,065	0,099	0,49	0,2076	0,7127		

A kiindulási oldat koncentráció: 1 mmol/l

A bemért aktív szén mintákra ráértük az 1 mmol/l oldatból a 10 ml. Ekkor az összes minta sárga színű volt. 5 nap elteltével színtelenek lettek a minták a kimerült szén kivételével.

10. táblázat: 5 mmol/l koncentrációjú para-nitro-fenol szorpciója aktív szénen

	Hullámhossz, nm			Bemért szén tömege, g	c _{nem szorbeált} mmol/l
	380	400	420		
	Abszorbancia				
0	5	5	5		5
Aquasorb	0,042	0,043	0,045	0,2186	0,3096
Filtrisorb	0,053	0,063	0,074	0,2046	0,4536
C-301	0,038	0,041	0,051	0,2189	0,2952
C-401	0,057	0,065	0,073	0,2018	0,4680
Kimerült	0,387	0,672	1,27	0,202	4,8380
Karbonizált	0,043	0,293	0,134	0,2013	2,1094
Újraaktivált (1h)	0,078	0,089	0,091	0,2175	0,6407
Újraaktivált (3h)	0,054	0,056	0,061	0,2079	0,4032
Sósavval regenerált	0,038	0,597	1,1	0,2083	4,2981

A kiindulási oldat koncentráció: 5 mmol/l

Az aktív szénekre 10 ml-t mértünk rá az 5 mmol/l koncentrációjú oldatból. Kezdetben sárga színűek voltak, majd 5 nap elteltével a kimerült a karbonizált és a sósavval regenerált aktív szén kivételével a minták elszíntelenedtek.