



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR

HASZNÁLT MEROX LÚGOK ÁRTALMATLANÍTÁSA

TDK DOLGOZAT

Készítette:

Czimer Barna

Témavezető:

Dr. Kovács András

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

címzetes docens

BUDAPEST

2013.

Tartalom

1.	Jelölések jegyzéke	3
2.	Összefoglalás	4
3.	Bevezetés	5
4.	Irodalmi összefoglaló	6
5.	Mérési eljárások.....	11
5.1	A kémiai oxigénigény	11
5.2	Nedves levegős oxidáció.....	12
5.3	Adszorpció	13
5.4	Kolloidkémiai kezelés.....	14
5.5	Biogáz fejlesztés	15
6.	Mérési eredmények.....	18
6.1	Nedves levegős oxidáció.....	18
6.2	Adszorpció	19
6.3	Kolloidkémiai kezelés.....	20
5.4	Biogáz fejlesztés	22
7.	Következtetések, tapasztalatok	34
7.1	Nedves levegős oxidáció.....	34
7.2	Adszorpció	34
7.3	Kolloidkémiai kezelés.....	34
7.4	Biogázfejlesztés	35
8.	Hivatkozások, irodalomjegyzék	36

1. Jelölések jegyzéke

a.sz.v.i.	anaerob szennyvíziszap
BOI	biológiai oxigénigény
e.e.f.	egyesített energiafrakció
e.f.	energiafrakció
k	kation mólszáma
KOI	kémiai oxigénigény
m	tömeg
M	moláris tömeg
m.f.	mosási frakció
n.c.f.	nedves cellulózfrakció
sz.c.f.	száraz cellulózfrakció

2. Összefoglalás

A kőolajfeldolgozás egyik fontos lépése a kénmentesítés. A könnyű szénhidrogénpárlatokat a MEROX eljárással kénmentesítik. A MEROX lúgot regenerálják, de egy idő után annyira telítődik a merox lúg különféle szerves vegyületekkel, hogy a lúg ismételt használatra alkalmatlan lesz. A használt merox lúg pH-ja meghaladhatja a 13-as értéket, kémiai oxigénigénye a 150000 mg/dm³ értéket. Az oldott oxigén-, illetve kéntartalmú szerves vegyületek - fenolok, szulfidok, diszulfidok, stb. - miatt veszélyes - toxikus - hulladékként tartják nyilván. Vizsgálatom célja a jelenleg használt égetéshez képest környezetkímélőbb, költséghatékonyabb módszer fejlesztése volt. A gyakorlati cél az volt, hogy a kezelés után a hulladék biológiai szennyvíztisztítóban kezelhető legyen.

Vizsgáltam a hulladék ártalmatlanítását nedves levegős oxidáció, adszorpció és kolloidkémiai módszerekkel. A kolloidkémiai vizsgálatok alapján egyértelművé vált, hogy miért nem sikerült a bonyolult szerkezetű anyagot a kiválasztott technikákkal ártalmatlanítani.

Kedvező eredményt a papíripari gyakorlatból merítettem. Alkalmasan aprított szalmát kezeltem a hulladékkal. Vizsgáltam a merox lúg: szalma, valamint a kezelés hőmérsékletének és nyomásának hatását a merox lúg lúgosságának, kémiai oxigénigényének csökkentésére. A biológiai lebonthatóságot mezofil anaerob kezeléssel vizsgáltam.

A javasolt technika nem csak jelentősen hozzájárul a használt merox lúgok ártalmatlanítási költségeinek, környezeti hatásainak csökkentéséhez, de hasznos energiahordozó és alapanyag melléktermékeket szolgáltat.

3. Bevezetés

A kőolaj feldolgozás során a könnyű szénhidrogénpárlatok kénmentesítésére használják a MEROX eljárást, ezek az eljárások a kénhidrogént illetve a könnyű merkaptán vegyületeket távolítanak el nátrium-hidroxid oldat és merox katalizátor felhasználásával. Az eljárás mellékterméke a használt merox lúg. Ezt a szennyvizet nem lehet biológiai szennyvíztisztítóba vezetni, mert a erősen lúgos kémhatású ($\text{pH} \approx 13$), nagy kémiai oxigénigényű ($10\,000 - 250\,000 \text{ mg/dm}^3$), valamint a baktériumokra nézve toxikus szerves vegyületeket – pl. fenolokat, tiofenolokat stb. – tartalmaz.

Jelenleg égetéssel dolgozzák fel a merox lúgot, azonban ez nem tekinthető környezetkímélő és gazdaságos megoldásnak, mivel az égetés nagyon energiaigényes (a használt merox lúgot el kell párologtatni az égetés előtt), a kéntartalmú vegyületek SO_2 gázzá oxidálódnak, amit a füstgázból kell abszorbeáltatni. Az égetésnek további hátránya, hogy a veszélyes hulladékot szállítani kell a kőolajfinomító és a hulladékégető között.

A használt merox lúg kezelésével azért is kell foglalkozni, mert nagy mennyiségben keletkezik. Az 1. táblázatban a Dunai Finomítóból 2008-2012. között ártalmatlanításra elszállított használt merox lúg mennyiségei szerepelnek:

1. táblázat: a DUFI használt merox lúg mennyiségei

év	merox lúg tömege [kg]
2008	283 060
2009	393 490
2010	375 250
2011	228 690
2012	187 680

4. Irodalmi összefoglaló

A szennyvíz szerves komponensei oxidációval ártalmatlaníthatók. Az egyszerű háztartási, kommunális szennyvízáramok szerves vegyületeit mikrobiológiai kolóniák energia- és tápanyagforrásként használják. Alkalmas körülmények között – oldott oxigén- és tápanyagtartalom, hőmérséklet, pH, stb. – megléte esetén a mikroorganizmusok biokémiai reakciók rendszerében széndioxiddá és vízre bontják. A viszonylag kis szervesanyag-tartalmú háztartási szennyvizeket decentralizált vagy központi szennyvíztisztítóban a természettől ellesett biológiai oxidációval ártalmatlanítják és vezetik be élővízgyűjtő rendszerekbe, azzal a feltétellel, hogy teljesítik a kibocsátás megengedett, előírt jellemzőit.

Nem vihetők biológiai tisztításra azok a szennyvizek, amelyek a lebontást végző, azt energiaforrásként hasznosító mikrobiológiai kolóniára, baktériumokra mérgezők, a biológiai rendszerben lassan bomlanak le, vagy egyáltalán nem lebonthatók. Ezeket a lebontás szempontjából makacs szennyezőket kémiai oxidációban lehet hasonló szén-dioxid és víz végtermékekre bontani. Nyilvánvalóan, a biológiai lebontás kritériuma az, hogy a szennyvíztisztító mikrobiológiai kolóniája képes-e kellő hatékonysággal elvégezni a kívánt lebontást. Ezt a kritériumot a gyakorlatban elfogadott ökol szabály szerint szokás a kémia és biológiai oxigénigények arányában legfeljebb $KOI:BOI \leq 2$ értékben definiálni, ahol mindkét oxigénigény mértékegysége mgO_2/dm .

A kőolajfinomítási műveletekben több technológiában is keletkezik olyan szennyvízáram, amely jellemzően igen nagy kémiai oxigén igény (KOI) egyenértékű, jellemzően toxikus és intenzív bűzhatást okozó veszélyes hulladék komponenseket tartalmazó, amely veszélyes a szennyvíztisztító baktériumokra. A merox lúg biológiailag nem lebontható, azaz a KOI:BOI arány közelíti a végtelent. Alkalmas anaerob lebontási körülmények között a $pH=7,5$ értékre beállított, alkalmas tápanyagokkal adagolt, de egyéb kezelést nélkülöző hulladék áramok a mikrobiológiai közösséget működésében megakadályozták. Alkalmasan kezelt minta azonos körülmények között lebontható volt

Ezek a szennyező anyagáramok a finomítókban úgy keletkeznek, hogy a gáz és benzin forráspontú üzemanyagokat nátrium-hidroxid vizes oldatával finomítják. Ebben a műveletben az oldott kén-hidrogén- és merkaptán-típusú vegyületek vízben oldható sók képeznek és a vizes fázissal kimoshatók. A finomítók jellemző jelentős léptékei lehetővé teszi, hogy a lúgot a kéntartalmú anyagáram elválasztásával regenerálják, visszaforgassák a semlegesítési folyamatba. A regenerálásban katalitikus oxidációval a kéntartalmú vegyületeket olajban oldódó diszulfiddá alakítják. A szerves és szervetlen fázis elválasztása után a szervetlen lúg

fázist visszaforgatják, a diszulfidos anyagáramot alkalmas technikával ártalmatlanítják. Ez a regenerálási művelet addig végezhető, amíg a szerves (extrakt) anyagáram nem telítődik oly mértékben szerves és szerves anyagokkal, hogy a hatékony fázisválasztást megakadályozza. A diszulfid olajok elválasztása nem spontán folyamat, mert a jelen lévő főleg dimetil-, dietil- illetve metil-etil-diszulfidok a vizes közeghez hasonló sűrűség és forráspont jellemzőkkel rendelkeznek. Ezért benzines, petróleumos mosást, illetve a maradék termékek homokszűrését alkalmazzák a szerves és szerves fázisok finomítására. A szerves fázis alkalmas a kén-hidrogén- és merkaptán vegyületek vízzeloldható sóvá alakítására, a folyamatba visszaforgatásra.

A szulfidokat diszulfiddá oxidáló (merox) katalizátort akkor regenerálják, ha az adszorpció miatt a reaktorban a nyomásesés megközelíti a megengedett 70 kPa értéket. Az aktív szén katalizátor ágyat forró vízzel mossák, az adszorbeálódott szerves vegyületeket és a lúggal képzett szappanokat, lúgmaradékot a pórusokból és azok felületéről eltávolítják. Az aktív centrumok felszabadítására jégcettel mossák át az aktív szenet, hogy az elfolyó vizek pH-ja 5-5.5 értékre csökken, ezzel újabb, oxidációnak potenciálisan makacsul ellenálló szerves vegyületeket juttatnak a hulladék vízáramba. A mosást a stabil pH=8-9 tartomány eléréséig 85-90 °C forró, ionmentes vízzel végzik. A regenerálást nehezíti, hogy a katalitikus oxidáció hordozója, aktív szén, és mint ilyen nagy hatékonysággal adszorbeál poláros vegyületeket. A katalizátor felületének szabadon tételét szolgáló deszorpció (aktiválási) műveletben a deszorbeált komponensek a szerves anyagáramot sárgára színezik. A katalizátor előkészítését követően a vas-kelát katalizátor elegyet cirkuláltatják a katalizátor ágyon, az aktív anyagmennyiség megkötődését követően lúggal kondicionálják a katalizátor és újabb szerves és szerves anyagmennyiséggel terhelik a használt, megsemmisítésre ítélt merox lúgot. További szennyvízterhelést okoz a katalizátor impregnálásához szükséges ammóniaoldatos átöblítés is. Mindezek a szennyező komponensek együttesen terhelik a használt merox lúgnak nevezett hulladék anyagáramot. Ez a nem regenerálható (fáradt) MEROX lúg jelentős veszélyforrás a környezetre. pH értéke meghaladhatja a pH=13-at, dikromátos kémiai oxigén igénye (KOI) 100 000 mgO₂/dm³ nagyságrendű. Annak ellenére, hogy jelentős hígítással -200-400-szoros- és alkalmas mennyiségű - 8-10% tömény kénsav - semlegesítő szerrel elérhető a KOI:BOI≤2 érték és pH=7-8, erős toxicitásuk miatt biológiai rendszerekben nem kezelhető. Sem gazdasági, sem ökológiai szempontok miatt nem lenne elfogadható gyakorlat az ennél nagyobb mérvű hígítás és semlegesítés után biológiai lebontó rendszerbe vezetésük. A nagy szervesanyag tartalom miatt ettől a hulladéktól jelenleg jellemzően étetéssel szabadulnak meg az olajipari cégek. Az ártalmatlanítás költségének

csökkentése a nedves oxidáció aktiválási energiájának csökkentésével érhető el. Nagy számban fejlesztettek ki a feladatra alkalmas katalizátort. Annak ellenére, hogy ezekről, mint a gyakorlatban alkalmazható és megfizethető technológiákról számoltak be (2. táblázat), a kőolajfinomítók nem preferálják ezeknek a katalizátoroknak az alkalmazását, mert a nagy lúgkoncentráció korrozív. Az agresszív közeg a legtöbb ismert katalizátorhordozót rövid üzemeltetési idő alatt feloldja.[1]

Az üzemanyagok környezetvédelmi szabványainak szigorodása miatt egyre hatékonyabb kénmentesítésre van szükség, ennek következtében egyre nagyobb mennyiségben keletkezik a nevezett veszélyes hulladék, egyre drágább az égetéses megsemmisítés. A nevezett anyagáram meglehetősen összetett, összetételében bizonytalan jellege miatt, csak nagy ráfordítások árán ártalmatlanítható. Azokban a finomítókban, amelyekben az aktuális pénzügyi helyzet nem engedi meg az azonnali ártalmatlanítást, átmeneti lerakóban helyezik el a hulladék merex lúgokat. Ezzel a gyakorlattal halasztják, sok esetben növelik az ártalmatlanítás szükséges ráfordítását.

2. táblázat: nedves levegős oxidáció katalizátorai

Katalizátor		Ártalmatlanítandó szennyező	hivatkozás
Aktív fém	Hordozó		
Cu	aluminát	fenol	[2]
	aluminát	fenol	[3]
	aluminát	p-krezol	[4]
Cu	aluminát, szilikát	klorofenolok	[5]
Cu–Zn	aluminát, szilikát	fenolok	[6]
Cu–Mg–La	Zn aluminát	ecetsav	[7], [8]
Mn	aluminát	fenolok	[9]
Mn	SR 115	klorofenolok	[10]
Mn–Ce	nincs	PEG	[11]
Mn–Zn–Cr	nincs	ipari hulladék	[12]
Cu–Co–Ti–Al	cement	fenol	[13]
Co	nincs	alkoholok, aminok, etc.	[14]
Co–Bi	nincs	ecetsav	[15]
Co–Ce	nincs	ammónia	[16]
Fe	silica	klorofenolok	[17]
Ru	cérium oxid	alkoholok, fenol, stb.	[18]
Ru	cérium oxid	ecetsav	[19]
Ru	titán-cirkónium oxid	ipari hulladék	[20]
Ru–Rh	aluminát	nedves oxidált iszapok	[21]
Pt	titán-oxid	fenolok	[22]
Pt–Pd	titán-cirkónium oxid	ipari hulladékok	[23]
Pt–Pd–Ce	aluminát	fekete lúg	[24]

A heterogén katalitikus nedves oxidációban a lúg nagy aktivitása miatt bekövetkező aktív komponensek kioldódása, elhordása és a katalizátor szinterezése jelentik a fő gondokat. A

nagy fajlagos felületű, metastabil hordozók, mint a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alapúak, fázisátalakulást szenvedhetnek és ezért alkalmatlanok a hosszú távú használatra. Az aktív komponens kioldása szempontjából azonban ugyanígy fontos, hogy melyik fémet tekintjük az aktív fémkomponensnek, hogy a hordozó aktív szerepet vállal-e a lebontási folyamatban. Nyilvánvaló, hogy az oldás, elhordódás csökkenthető, megakadályozható az anyagáram semlegesítésével, alkalmas pH és oldékonysági szabályzással. Ennek költsége azonban jelentősen meghaladhatja a katalizátor alkalmazásával elérhető gazdasági előnyöket. Gyakorlati szempontból ezért a hígítás, semlegesítés nem feltétlenül alkalmas technikák. A legalkalmasabb hordozók az Al-, Hf-, Zr- és Ti-oxidok [25].

A nedves levegős oxidáció helyett a merox lúg felhasználására adott ötletet J.Behin cikke. A papír újrahasznosításának fontos lépése a tinta eltávolítása a papír felületéről. Ezt a műveleti lépést az általában használt nátrium-hidroxid oldat helyett merox lúggal hajtották végre és így a korábbiaknál kevesebb tintanyom maradt a papíron, valamint a papír fényvisszaverő képessége nőtt. [26]

A papíriparban már korábban is ismert volt a nátrium-hidroxid oldatos kezelés szerepe. A fehérités célja a termék színének világosítása, míg a nemesítése a további feldolgozáshoz megkívánt különleges tisztaságú, ill. polimerizációs fokú anyag előállítása. A cellulózgyártás során a fehéritési lépésnél használnak nátrium hidroxidos extrakciót.[27]

Fehéritéskor a lúgos extrakció egyetlen célja az előklórozás során kialakított és savassá vált klór-lignin lebontási termékek kioldása (a kismolekulájú, kis polimerizációs fokú cellulózok és egyéb szénhidrátok lúgos közegben többé-kevésbé oldhatók). Nemesítéskor a fehéritésnél nagyobb hőmérsékleten, vagy annál töményebb lúggal extrahálnak, hogy az α -cellulózt kísérő kisebb rendű szénhidrátokat, ill. azok nagy részét kioldják.[28]

Ligninből folyékony üzemanyagok, hidrogén és egyéb vegyipari alapanyagok előállításának lehetőségét vizsgálták az Oxfordi és a Torontói Egyetem kutatói. A lignin felhasználását azért javasolják, mert ez az anyag az élelmiszeriparban nagy mennyiségben keletkezik, nem élelmiszer, ezért nem okoz élelmiszerhiányt a felhasználása. Az elemzés szerint a közeljövőben már épülhetnek lignin depolimerizálását és elgázosítását végző vegyipari üzemek, amelyek folyékony üzemanyagot, hidrogén gázt, aromás vegyületeket állítanak elő.[29]

Kukoricaszárból rostok, elsősorban α -cellulóz előállítását vizsgálta J. Behin és M. Zeyghami. A mezőgazdaságban a kukoricaszár nagy mennyiségben keletkezik és a felhasználásával kevesebb fára lenne szükség a papírgyártáshoz. A cikk nátrium-hidroxidos és

használt merox lúgos feltárást hasonlít össze. Nátrium-hidroxid oldattal 94,8%, használt merox lúggal 97,4% tisztaságú α -cellulózt sikerült előállítaniuk, ezért szerintük ez a technológia csökkentheti a papíripar fafelhasználását.[30]

A szalmából kinyerhető hemicellulóz felhasználását javasolja Run-Cand Sun, szerinte a kőolaj alapú termékeket megújuló alapanyagból készült termékekkel kell kiváltani, mert ezek mind energiahordozóként, mint alapanyagként hasznosíthatók. A hemicellulóznak számtalan felhasználási lehetősége van, ezért egyetemek és ipari vállalatok kutatói is foglalkoznak vele. A modifikált hemicellulóz és származékai kompozit anyagokban is felhasználhatóak. [31]

5. Mérési eljárások

5.1 A kémiai oxigénigény

A mérések során az egyes eljárások hatékonyságát a KOI csökkentéssel mértem. A kémiai oxigénigény megmutatja, hogy 1 dm³ mintában található vegyületek oxidációjához mennyi oxigénre lenne szükség. A mért KOI érték nem mond semmit a vizsgált szennyvízben található anyagok minőségéről, de ennek ellenére az egyik általánosan használt érték a szennyvizeknek „tisztaságának” jellemzésére. Ez az érték a Dunai Finomítóból (Százhalombatta) kibocsátott víznél maximum 80 mg/dm³ lehet.

A kémiai oxigénigényt a dikromátos módszerrel mértem. Az oxidálószer kálium-dikromát kénsavas oldata. Az oxidáció lejátszódásával egyszerre a Cr⁶⁺ ionok Cr³⁺ ionokká redukálódnak, a króm-ionokat az általam használt mérési eljárásnál spektrofotométerrel mértem. 5-50 mg/dm³ KOI között a Cr⁶⁺ ionok fogyását méri a spektrofotométer 420 nm hullámhosszon, míg 50 mg/dm³ KOI felett a keletkezett Cr³⁺ ionok mennyiségét mérjük 600 nm hullámhosszon.

A mérés menete:

A reagenst tartalmazó felráztam. A reagensre óvatosan ráengedtem pipettából 2 ml mintát. Az óvatosság azért fontos, mert a kénsavas reagens és a minta elegyedése exoterm, így az illékony vegyületek elpárolgása miatt a mért KOI kevesebb lenne. Az ampullát lezártam, majd újra felráztam. Ezután 2 órára 150°C hőmérsékletre melegítettem a mintákat. A melegítés után hagytam kihűlni az ampullákat, majd a spektrofotométer által kiírt KOI értéket leolvastam.

5.2 Nedves levegős oxidáció

A nedves levegős oxidációval az égetésnél enyhébb körülmények között lehet oxidálni a toxikus szennyvizet. A mérést egy folyamatos üzemű 230 ml-es reaktorral végeztem. Az oxidáció hatékony lejátszódásához a gáz és a folyadékfázisnak nagy felületen érintkeznie kell, ezt szilárd töltettel valósítottuk meg.

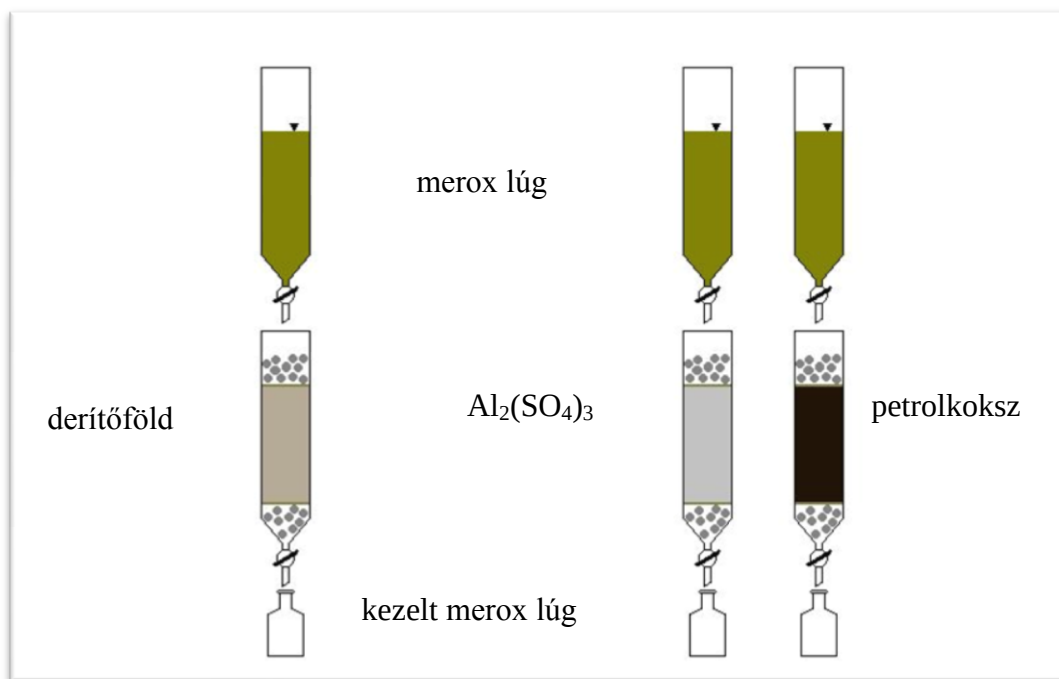
Az oxidáció szobahőmérsékleten nem játszódik le, ezért a reaktort fűteni kell, azonban az erősen lúgos mercox lúg melegítve feloldotta a következő anyagból készült tölteteket: üveg, kerámia, Al_2O_3 , réz. Erre a problémára a saválló acél töltet használata volt a megoldás. A használt fém töltet: Heli-pack saválló töltet, az összetétele: 30% Ni, 12% Mo, 58% Fe volt.

A reaktorról az oxidáció paraméterérzékenységét vizsgáltuk, elsősorban a hőmérséklet hatását. Ezen kívül még a nyomás a gáz betáplálás térfogatárama és a folyadék betáplálás térfogatárama volt szabályozható. A térfogatáramok és a reaktor térfogata helyett a gázarányt és a térébességet célszerű megadni, mivel ezek általános technológiai paraméterek, így a méretnövelés egyszerűbben tervezhető.

Az egyes paraméterek beállítása után 24 óráig üzemeltettük a reaktort, majd a folyadékfázisból vettünk mintát. Az konverziót a KOI csökkenés alapján számoltam.

5.3 Adszorpció

Vizsgáltam, hogy szilárd anyagok felületén mennyire tudnak megkötődni a merox lúg szennyeződései. A méréshez használt készülék rajza az 1. ábrán látható. Az alapanyagot folyamatosan adagoltam, és alul a kezelt merox lúgot 1 literes mintás üvegekbe gyűjtöttem. Ezzel a mérési elrendezéssel lehet becsülni, hogy a vizsgált töltetekkel mennyi merox lúg kezelhető. Az adszorbens alatt és felett szűrővásznon volt, hogy ne tudjon felúszni és kimosódni az adszorbens.



1. ábra: adszorpciós mérés elrendezése

Három különböző töltetet próbáltam ki: derítőföldet, alumínium-szulfátot, illetve petrolkoksot. A derítőföld a kőolajiparban ismert adszorbens, a paraffingyártásnál használják. [32] A petrolkoks előnye, hogy a merox lúghoz hasonlóan a kőolajfinomítóban keletkezik, valamint viszonylag olcsó (sötétáru). Az alumínium-szulfát savas flokkulálószer, ami egyrészt csökkenteni tudja a használt merox lúg bázikus kémhatását, másrészt a KOI-t okozó vegyületek megkötésére használják, ezért feltételeztem, hogy a használt merox lúg KOI-ját is hatékonyan lehet vele csökkenteni.

A kezelés hatékonyságát itt is a KOI csökkenésével mértem.

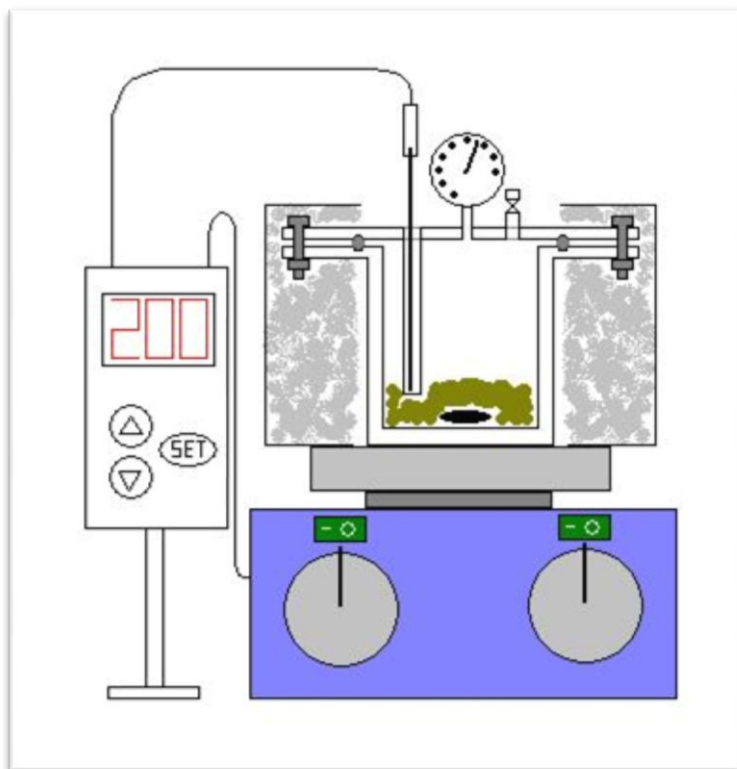
5.4 Kolloidkémiai kezelés

A harmadik kipróbált módszernél többszörösen pozitív töltésű ionok (Al^{3+} és Fe^{3+}) oldatát adtam MEROX lúghoz, ezután a csapadékot leszűrtem és a szűrlet KOI-ját megmértem.

A módszer elvi háttere: a MEROX lúg kolloid állapotú, amit egyrészt a fényszórása másrészt a titrálási görbe alakja bizonyít. A hidroszolok kinetikai stabilitását általában a részecskék felületei között fellépő elektromos taszítás okozza.[33] A Cohen-szabály szerint vízben általában minden mikrofázis negatív elektromos töltésű. Az előbbi gondolatok alapján feltételezem, hogy többszörösen pozitív töltésű ionokkal ez a felületi töltés leárnyékolható, és így a mikrofázisok közötti taszítás megszűnése után azok aggregálódnak és így szűréssel eltávolítható a KOI-t okozó vegyületek jelentős része.

A feladat végrehajtása során a szervetlen sókat - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ és $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - először feloldottam vízben majd ebből az oldatból adtam hozzá különböző mennyiségeket a MEROX lúghoz. Az első mintáknál annyi oldatot öntöttem a MEROX lúghoz, hogy csapadékképződés legyen látható. A második és harmadik minta készítésénél ennél több illetve kevesebb oldatot adtam a MEROX lúghoz.

5.5 Biogáz fejlesztés



2. ábra: szalma feltárásához használt reaktor

A 2. ábrán a szalma feltárásához használt reaktor rajza látható, a reaktor alatt fűthető mágneses keverő van. A reaktort szigetelés veszi körül, így hamarabb elérhető a méréseknél beállított 200°C hőmérséklet.

Az első lépés a szalma feltárása. Ehhez kimértem 10,00 g szalmát és ismert mennyiségű oldószert. A melegítés előtt a reaktort N_2 gázzal 5 bar nyomásra töltöttem fel. A feltárás 200 °C hőmérsékleten, 2 óráig tartott. A reaktorban a melegítés hatására a nyomás kb. 24 bar-ra nőtt.

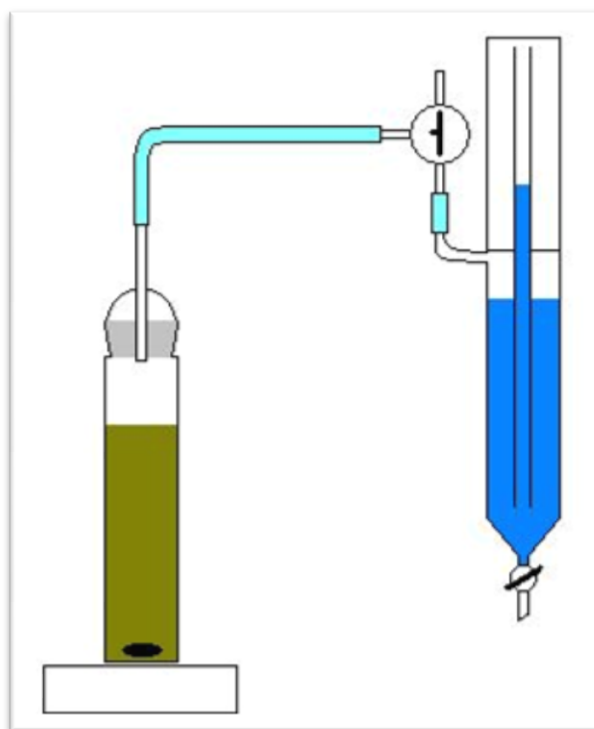
A feltárás után hagytam kihűlni a reaktort, majd az reaktorban levő elegyet Büchner-tölcséren leszűrtem. A szűrlet – az energiafrakció (e.f.) – tömegét megmértem. Ezután kétszer 10 g vízzel mostam a Büchner tölcsérben levő szűrőlepenyt. Ez a második szűrlet a mosási frakció (m.f.), ennek is lemérem a tömegét. Az energiafrakció és a mosási frakció egyesítésével kaptam az egyesített energiafrakciót (e.e.f.).

A nedves cellulóz frakciót (n.c.f.) szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam, majd lemértem a tömegét. A száraz cellulóz frakciókról (sz.c.f.) mikroszkóppal képeket készítettem.

A biogáz fejlesztéshez az egyesített energiafrakciót használtam. Az e.e.f. KOI-jának mérése után az e.e.f. oldott szerves széntartalma becsülhető volt, ami azért fontos, mert így

számolható, hogy mennyi műtrágyát kell a biogáz fejlesztéshez a biogáz reaktorba bemérni, hogy az anaerob szennyvíziszap hatékonyan működjön. A biogáz fejlesztés előtt az egyesítette energiafrakciók pH-ját kénsavval állítottam be 8-ra, ami elsősorban a merox lúgos mintáknál volt szükséges a maradék NaOH semlegesítéséhez. A fejlődő biogáz mennyiségét a hengeres csőben kiszorított folyadék térfogata alapján lehetett számolni. Ehhez minden nap bejelöltem a biogáz reaktoron az aktuális folyadékszintet.

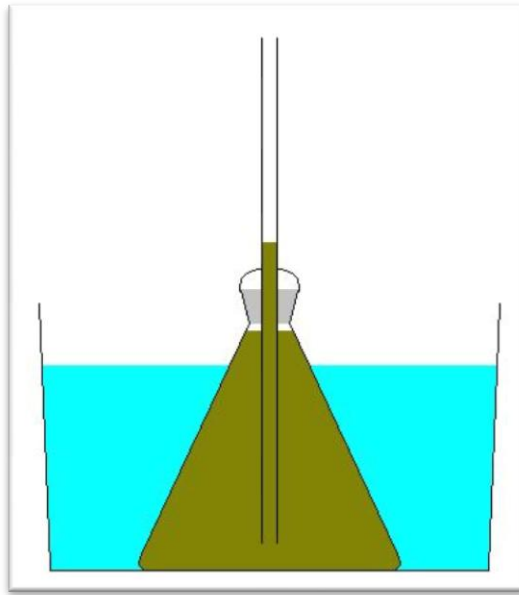
A 3. ábrán a nátrium hidroxidos és a vizes biogáz fejlesztésekhez használt gazométer rajza látható:



3. ábra: biogáz reaktor és gazométer

A 3. ábra bal oldalán levő tartályban képződött a biogáz. A mezofil anaerob szennyvíziszapot fűthető mágneses keverő tartja 35 °C hőmérsékleten. A mágneses keverő használatával egyenletesen lehet melegíteni az elegyet. Az ábra jobb oldalán levő kettős üvegcső a képződő biogáz térfogatának mérésére szolgál.

A 3. ábrán látható elrendezésre azért volt szükség, mert a korábban használt, azaz a 4. ábrán levő készülékek kapacitása nem volt elég nagy ahhoz, hogy ne folyjon ki felül a mezofil szennyvíziszap. A 4. ábrán levő készüléket használtuk a merox lúgos biogáz fejlesztéshez. A biogáz reaktorok szabályozható hőmérsékletű vízfürdőben voltak.



4. ábra: biogáz reaktor

6. Mérési eredmények

6.1 Nedves levegős oxidáció

3. táblázat: nedves levegős oxidáció mérési eredmények

nyomás [bar]	hőmérséklet [°C]	térsebesség [1/h]	gázarány	kiindulási KOI [mg/dm ³]	KOI [mg/dm ³]	konverzió [%]
30	130	0,25	1000	32400	14300	55,86
30	140	0,25	1000	32400	7800	75,93
30	150	0,25	1000	32400	4040	87,53
30	170	0,25	1000	32400	3560	89,01
30	190	0,25	1000	32400	3480	89,26
30	210	0,25	1000	32400	3300	89,81
30	250	0,25	1000	32400	1140	96,48
50	150	0,25	1000	32400	3840	88,15
30	150	0,5	1000	32400	4800	85,19
30	150	0,2	1000	32400	3970	87,75
30	150	0,25	2000	32400	3860	88,09

A 3. táblázatban a gázarány a betáplált levegő és betáplált folyadék térfogatáramának hányadosa. A 250 °C hőmérsékleten végzett mérés során a reaktor eltömődött, ami a merox lúg szárazanyag tartalma okozhatott. Másik magyarázat lehet, hogy az oxidáció során a kéntartalomból szulfát ionok képződtek és nátrium-nátrium szulfát vált ki a túltelített oldatból.

A nyomás szerepe: 30 bar helyett 50 bar nyomást alkalmazva 150 °C hőmérsékleten kevesebb, mint 1%-al nőtt a konverzió. A nyomás növelése elősegíti az oxigén oldódását a merox lúgba, de a nagyobb nyomás használata költségesebb.

Gázarány szerepe: az oxidálószer mennyiségét befolyásolja, hiszen a levegőben levő oxigén az oxidálószer. Ha a gázarány kicsi, akkor az oxidálószer kevesebb, így a konverzió csökken. Túl nagy gázarány használata a túl nagy nyomáshoz hasonlóan nem gazdaságos.

Térsebesség: kisebb térsebesség használatával a tartózkodási idő nő, így jobban lejátszódik az oxidáció, azonban a készülék kapacitása csökken, ami nem gazdaságos.

6.2 Adszorpció

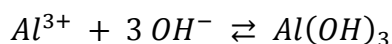
Az adszorpciós oszlopokat kb. 80 cm magasan töltöttem fel az egyes szilárd töltetekkel. Itt elsősorban arra voltam kíváncsi, hogy a kipróbált töltetek közül melyikkel érdemes további méréseket végezni megfelelő KOI csökkenés eléréséhez.

Az egyes oszlopokba betöltött adszorbens mennyisége:

4. táblázat: adszorpciós méréshez használt töltetek

anyag	tömeg [g]
derítőföld	924
Al ₂ (SO ₄) ₃	700
petrolkoks	1 450

A szűrlet minden literéből vettem mintát. A kísérletet egy hétig végeztem. Az alumínium szulfáttal töltött oszlop eltömődött, amit valószínűleg a következő reakcióban képződött csapadék okozott:



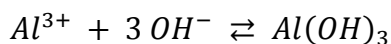
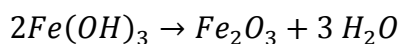
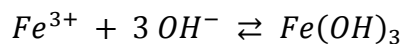
A derítőfölddel töltött oszlopon mindössze kb. fél liter szűrlet folyt át egy hét alatt. A petrolkoks tölteten 6 liter szűrlet folyt át, a minták számozása a keletkezésük sorrendjét jelenti a 4. táblázatban.

5. táblázat: adszorpciós mérés eredményei

minta	KOI [mg/dm ³]	változás [%]
kiindulás	114 000	
derítőföld	46 000	−59,65
petrolkoks 1.	130 000	14,04
petrolkoks 2.	134 000	17,54
petrolkoks 3.	132 000	15,79
petrolkoks 4.	114 000	0,00
petrolkoks 5.	112 000	−1,75
petrolkoks 6.	114 000	0,00

6.3 Kolloidkémiai kezelés

Az alumínium-szulfát oldat hozzáadása után gázfejlődést tapasztaltam és a csapadék nehezen szűrhető volt. A vas(III)-klorid oldat használata során az előbbi reagenstől eltérően nem észleltem gázfejlődést és a csapadék sokkal gyorsabban szűrhető volt. A csapadékképződéssel járó reakciók egyenletei:



Az alumínium-szulfát és a vas(III)-klorid oldatok készítéséhez használt anyagok mennyisége:

6. táblázat: oldatok készítéséhez használt anyagok

anyag	kristályvizes só [g]	víz [g]
$Al_2(SO_4)_3$	34,97	75,48
$FeCl_3$	8,11	32,03

Számolás:

$$m_{fémion} = m_{kristályvizes\ só} \cdot \frac{k \cdot M_{fémion}}{M_{kristályvizes\ só}}$$

A fenti képletben m tömeget, M molekulatömeget, k pedig a sóban a kation mólszámát (alumínium-szulfát esetén k=2, míg vas(III)-kloridnál k=1) jelenti.

A fémion tömeghányada (x) az elegyítés után:

$$x_{fémion} = \frac{m_{fémion}}{m_{kristályvizes\ só} + m_{víz} + m_{merox}}$$

A KOI eltávolítást vizsgálom, ezért figyelembe veszem azt is, hogy a mért KOI attól is csökken, hogy egy 0 mg/dm³ KOI-jú oldattal „hígítom” a merox lúgot. A vas(III)-klorid oldatnál feltételezem, hogy a KOI mérés során nem oxidálódtak a hozzáadott klorid ionok, mert a KOI mérés reagensében HgSO₄ van a klorid ionokat megkötésére. Az elegy mért KOI-ja a merox lúg és a hozzáadott oldat KOI-jából tevődik össze:

$$KOI_{mért} \cdot (m_{merox} + m_{oldat}) = KOI_{merox} \cdot m_{merox} + KOI_{oldat} \cdot m_{oldat}$$

$$KOI_{merox} = KOI_{mért} \cdot \frac{m_{MEROX} + m_{oldat}}{m_{merox}}$$

A KOI eltávolítás hatásfoka:

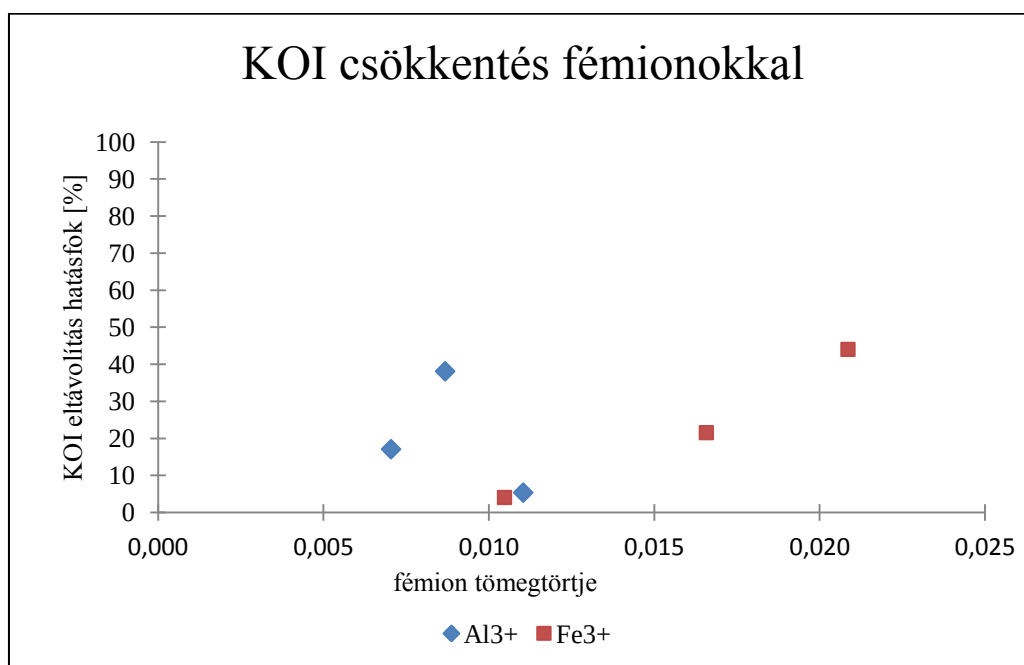
$$KOI\ csökkenés = 1 - \frac{KOI_{merox}}{KOI_{kiindulási}}$$

A számolások elvégzése után a 7. táblázat eredményeit kapjuk.

7. táblázat: kolloidkémiai kezelés eredményei

anyag	m _{merox} [g]	m _{oldat} [g]	m _{krst.v.só} [g]	m _{fémion} [g]	x _{fémion}	KOI _{mért} [mg/dm ³]	KOI _{merox} [mg/dm ³]	KOI eltávolítás hatásfok [%]
Al ₂ (SO ₄) ₃	20,60	14,13	4,47	0,3835	0,0110	64000	107899	5,35
	23,42	8,21	2,60	0,2228	0,0070	70000	94539	17,07
	15,29	7,19	2,28	0,1951	0,0087	48000	70572	38,10
FeCl ₃	13,23	4,42	0,89	0,1849	0,0105	82000	109395	4,04
	13,74	9,02	1,82	0,3773	0,0166	54000	89450	21,54
	13,30	13,23	2,67	0,5534	0,0209	32000	63832	44,01

Az 7. táblázat 6. és 9. oszlopa alapján készítettem az. 1. diagramot:



1. diagram: kolloidkémiai kezelés eredményei

5.4 Biogáz fejlesztés

A szalma feltárását a következő oldószerekkel vizsgáltam: merox lúg, víz, 0,5 N NaOH.

8. táblázat: szalma feltárásával kapott fázisok tömegei

oldószer/szalma arány	e.f. [g]	m.f. [g]	KOI e.e.f. [mg/dm ³]	n.c.f. [g]	sz.c.f. [g]	elpárolgott víz [g]	veszteség [g]
3 merox	15,90	20,95	80500	20,80	11,90	8,90	2,35
4 merox	36,80	20,95	89600	8,90	3,20	5,70	3,35
5 merox	47,70	20,95	80500	10,00	3,10	6,90	1,35
6 merox	62,00	20,95	85000	6,00	1,60	4,40	1,05
3 víz	12,12	20,95	43000	15,16	4,90	10,26	11,77
5 víz	34,64	18,69	34700	12,81	5,33	7,48	13,86
7 víz	47,14	19,67	28000	17,33	5,49	11,84	15,86
3 NaOH	12,60	19,41	32813	14,99	5,49	9,50	13,00
5 NaOH	29,93	21,53	85000	16,21	6,41	9,80	12,33
7 NaOH	47,84	21,32	58750	17,37	5,35	12,02	13,47

A 8. táblázat oszlopai:

e.f.: energiafrakció tömege

m.f.: mosási frakció tömege

KOI e.e.f.: egyesített energiafrakció kémiai oxigénigénye

n.c.f.: nedves cellulóz frakció tömege

sz.c.f.: száraz cellulóz frakció tömege

A veszteség elsősorban a reaktor falára feltapadt, valamint a szűrőpapír által felszívott folyadék miatt lehetséges. A veszteség alatt a reaktorba bemért szalma, oldószer és a szűréshez felhasznált 2·10 g víz tömegének és a szűrés után kapott három frakció tömegének különbségét értem.

$$veszteség = m_{szalma} + m_{oldószer} + 2 \cdot 10g - e.f. - m.f. - n.c.f.$$

A keletkező biogáz mennyiségét jelentősen befolyásolja, hogy milyen kémiai oxigénigényű oldatot használunk fel ehhez. A 8. táblázatban a biogáz fejlesztéshez használt e.e.f.-k kémiai oxigénigényei szerepelnek:

9. táblázat: biogáz fejlesztéshez használt anyagok mennyiségei

arány	oldószer	bemért e.e.f. [g]	összes e.e.f. [g]	KOI [mg/l]	bemért e.e.f. oxigénigénye [mg]	szén [mg]	nitrogénszükséglet [mg]	NPK [g]	a.sz.v.i. [g]
3	merox	32,10	34,40	80500	2584	485	19,38	0,19	8
4	merox	40,00	57,70	89600	3584	672	26,88	0,27	8
5	merox	34,50	67,70	80500	2777	521	20,83	0,21	8
6	merox	40,00	80,00	85000	3400	638	25,50	0,26	8
3	víz	31,07	33,07	43000	1336	251	10,02	0,10	8
5	víz	51,33	53,33	34700	1781	334	13,36	0,13	8
7	víz	64,81	66,81	28000	1815	340	13,61	0,14	8
3	NaOH	30,01	32,01	32813	985	185	7,39	0,07	8
5	NaOH	49,46	51,46	85000	4204	788	31,53	0,32	8
7	NaOH	67,16	69,16	58750	3946	740	29,59	0,30	8

A folyadékoszlopok magasságai a merox lúgból nyert egyesített energiafrakcióknál:

10. táblázat: merox lúgos bogáz fejlesztésnél a kiszorított folyadékoszlop magasságai

idő [nap]	3x [cm]	4x [cm]	5x [cm]	6x [cm]
0	0	0	0	0
1,0	0,6	1,0	1,5	1,2
3,0	1,4	2,3	3,3	7,2
4,0	2,2	3,2	4,8	9,2
4,6	2,6	3,9	5,4	10,4
5,0	2,8	4,1	5,8	11,0
9,0	3,2	4,6	8,1	14,2

A 10. táblázat első sorában az oldószer/szalma arányok, alatta a kiszorított folyadékoszlopok magasságai szerepelnek. A cső keresztmetszete:

$$A = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} = \frac{(2 \text{ cm})^2 \cdot \pi}{4} \approx 3,14 \text{ cm}^2$$

A képződő biogáz térfogatát megkapjuk, ha a folyadékoszlop magasságát megszorozzuk a keresztmetszetével.

A vizes és a nátrium-hidroxidos feltárás során nyert oldatoknál a kiszorított folyadékoszlopok magasságai:

11. táblázat: kiszorított folyadékoszlop magasságai a gazométerben

idő [nap]	víz 3x [cm]	víz 5x [cm]	víz 7x [cm]	NaOH 3x [cm]	NaOH 5x [cm]	NaOH 7x [cm]
0	0	0	0	0	0	0
1			0,9	0,3	0,1	0,1
2			1,1	0,2	2,3	0,7
3	1,3	1,3	1,2	0,5	5,8	
4	1,5	1,5	1,2			
5	1,6	1,6				4,3
6	1,7	1,7		1,0	9,3	5,0
7	1,9	1,8	1,3	1,0	9,8	5,3
8			1,5	1,1	10,1	5,4
9			1,6	1,1	10,5	5,6
10	2,1	2,2	1,7	1,2	10,5	
11	2,1	2,3	1,8			
12	2,2	2,5				5,6
13	2,3	2,6		1,2	10,6	5,6
14	2,3	2,6	2,0	1,2	10,6	5,6

Ezeknél a méréseknél nagyobb kapacitású gazométert (3. ábra) használtunk, mint a meróx lúgos biogáz fejlesztésnél. Itt a keresztmetszet egy $D=3,5$ cm és egy $d=1$ cm átmérőjű körlap területének különbsége:

$$A = \frac{D^2 \cdot \pi}{4} - \frac{d^2 \cdot \pi}{4} = \frac{(3,5 \text{ cm})^2 \cdot \pi}{4} - \frac{(1 \text{ cm})^2 \cdot \pi}{4} \approx 8,84 \text{ cm}^2$$

A biogáz térfogatok ismeretében a következő összefüggéseket vizsgáltam:

- hogyan függ a biogáz mennyisége a szalma/oldószer aránytól 10 g szalmára vonatkoztatva
- hogyan függ a biogáz mennyisége a szalma/oldószer aránytól 100 g egyesített energiafrakcióra vonatkoztatva
- hogyan függ a biogáz mennyisége a szalma/oldószer aránytól 100 g egyesített energiafrakcióra vonatkoztatva, ha ennek $10\,000 \text{ mg/dm}^3$ lenne a kémiai oxigénigénye (azaz melyik esetben képződik a legtöbb biogáz azonos KOI esetén)

a meróx lúgnál kapott eredményeket NaOH oldathoz és vízhez viszonyítom.

A 11-14. táblázatok 3-6 oszlopának számolásai:

3.oszlop:

$$V = h \cdot \frac{(2 \text{ cm})^2 \cdot \pi}{4} \approx h \cdot 3,14 \text{ cm}^2$$

4.oszlop:

$$V = h \cdot A \cdot \frac{m_{\text{teljes e.e.f.}}}{m_{\text{bemért e.e.f.}}}$$

A 4. oszlop számításában azért van eltérés a teljes és a bemért egyesített energiafrakció mennyiségében, mert a KOI méréshez szükség volt 2 ml mintára. Továbbá az 5x és 6x arányú méréseknél nem használtuk az összes e.e.f-t, mert így később éri el a folyadékszint a készülék tetején levő nyílást.

5.oszlop:

$$V = h \cdot A \cdot \frac{100 \text{ g}}{m_{\text{bemért e.e.f}}}$$

Itt 100 g egyesített energiafrakcióra vonatkoztatom a biogáz fejlesztést.

6.oszlop:

$$V = h \cdot A \cdot \frac{100 \text{ g}}{m_{\text{bemért e.e.f}}} \cdot \frac{10000 \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}}{KOI_{\text{e.e.f}}}$$

Az előző oszlop alapján készíthető diagram nem mutatja, hogy melyik esetben képződött több biogáz egységnyi KOI esetén. A képletben szereplő 10 g/dm³ érték helyett természetesen más értékkel is lehet számolni.

3x merox lág

12. táblázat: 3x merox lágos feltárással kapott biogáz mennyiségek

idő [nap]	h [cm]	V [cm ³]	10 g szalma V [cm ³]	100 g e.e.f. V [cm ³]	100g e.e.f. 10 g/l KOI V [cm ³]
0	0	0	0	0	0
1,0	0,6	1,88	2,02	5,87	0,73
3,0	1,4	4,40	4,71	13,70	1,70
4,0	2,2	6,91	7,41	21,53	2,67
4,6	2,6	8,17	8,75	25,45	3,16
5,0	2,8	8,80	9,43	27,40	3,40
9,0	3,2	10,05	10,77	31,32	3,89

4x merox lág

13. táblázat: 4x merox lágos feltárással kapott biogáz mennyiségek

idő [nap]	h [cm]	V [cm ³]	10 g szalma V [cm ³]	100 g e.e.f. V [cm ³]	100g e.e.f. 10 g/l KOI V [cm ³]
0	0	0	0	0	0
1,0	1,0	3,14	4,53	7,85	0,88
3,0	2,3	7,23	10,42	18,06	2,02
4,0	3,2	10,05	14,50	25,13	2,80
4,6	3,9	12,25	17,67	30,63	3,42
5,0	4,1	12,88	18,58	32,20	3,59
9,0	4,6	14,45	20,85	36,13	4,03

5x merox lóg

14. táblázat: 5x merox lúgos feltárással kapott biogáz mennyiségek

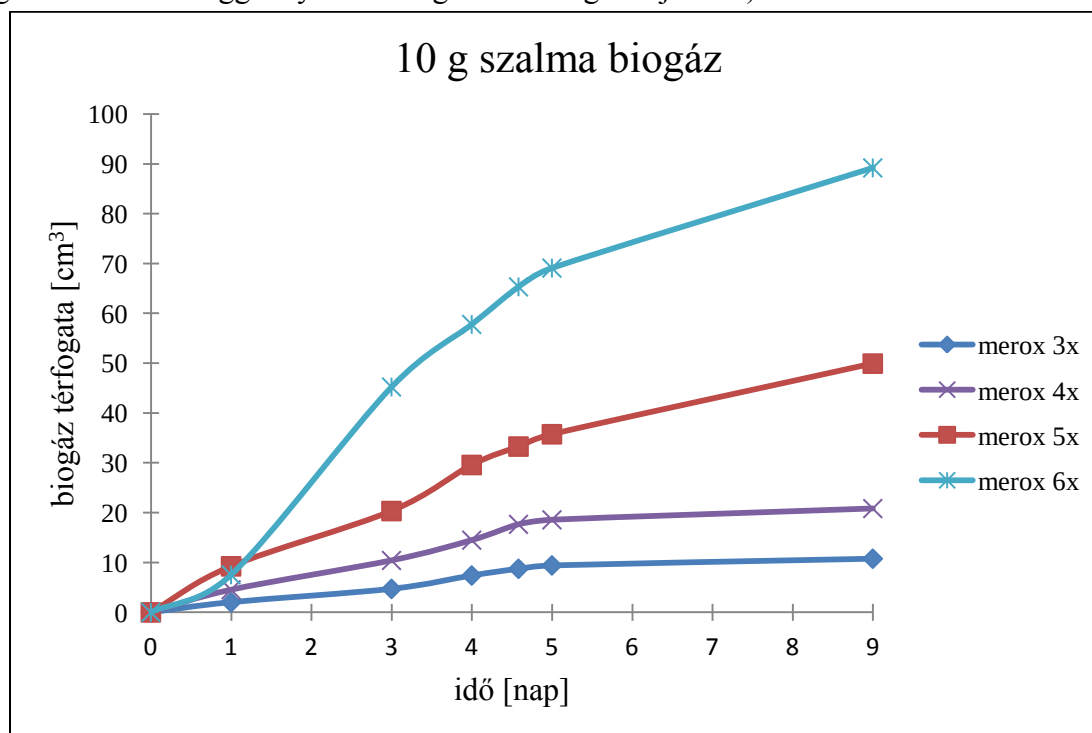
idő [nap]	h [cm]	V [cm ³]	10 g szalma V [cm ³]	100 g e.e.f. V [cm ³]	100g e.e.f. 10 g/l KOI V [cm ³]
0	0	0	0	0	0
1,0	1,5	4,71	9,25	13,66	1,70
3,0	3,3	10,37	20,34	30,05	3,73
4,0	4,8	15,08	29,59	43,71	5,43
4,6	5,4	16,96	33,29	49,17	6,11
5,0	5,8	18,22	35,76	52,82	6,56
9,0	8,1	25,45	49,93	73,76	9,16

6x merox lóg

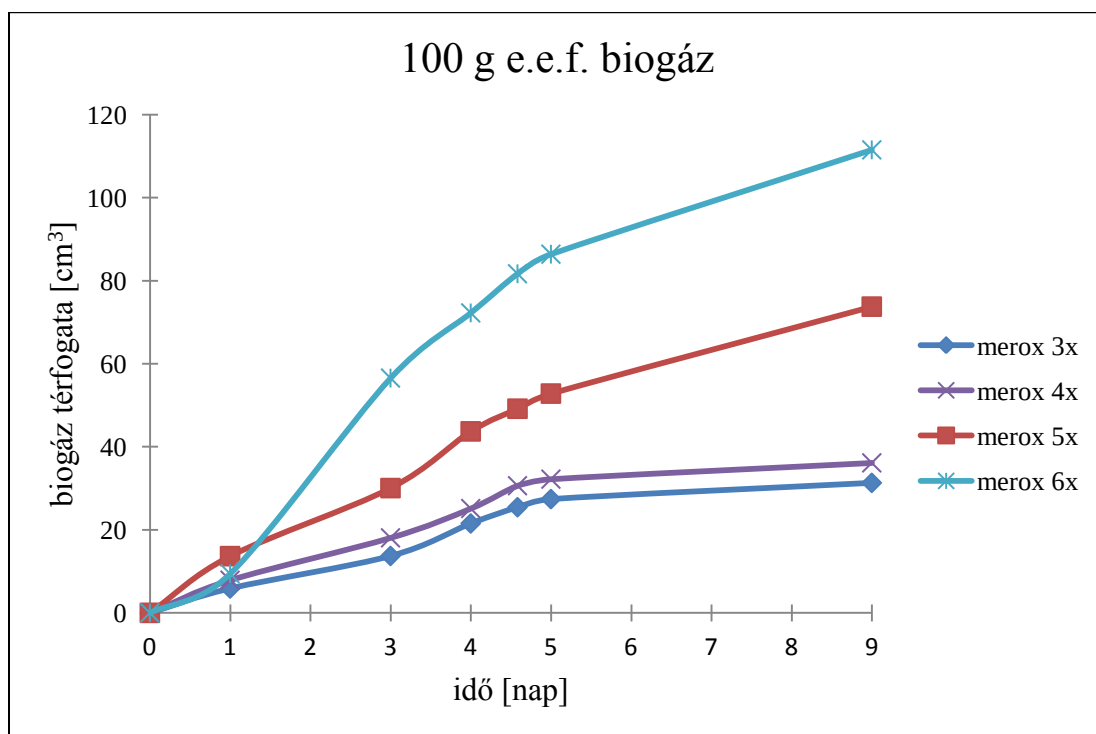
15. táblázat: 6x merox lúgos feltárással kapott biogáz mennyiségek

idő [nap]	h [cm]	V [cm ³]	10 g szalma V [cm ³]	100 g e.e.f. V [cm ³]	100g e.e.f. 10 g/l KOI V [cm ³]
0	0	0	0	0	0
1,0	1,2	3,77	7,54	9,42	1,11
3,0	7,2	22,62	45,24	56,55	6,65
4,0	9,2	28,90	57,81	72,26	8,50
4,6	10,4	32,67	65,35	81,68	9,61
5,0	11,0	34,56	69,12	86,39	10,16
9,0	14,2	44,61	89,22	111,53	13,12

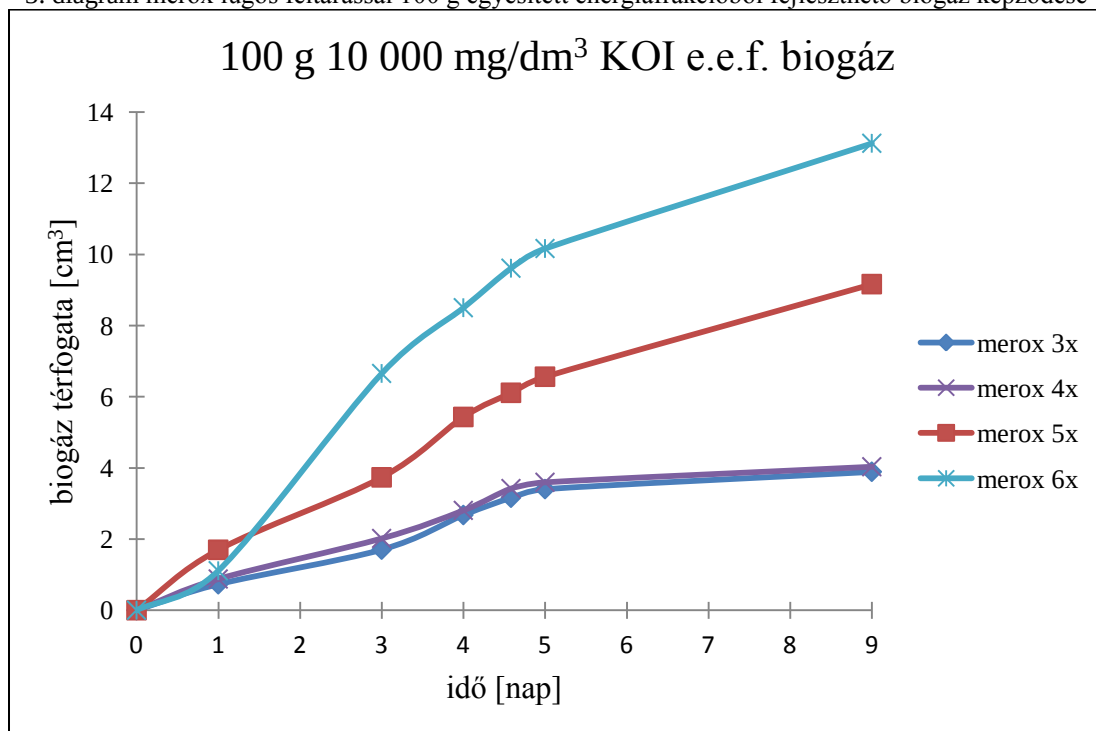
A 12-15. táblázatok 4-6. oszlop alapján az 2-4. diagramokat készítettem (mindhárom diagramnál az idő függvényében vizsgálom a biogáz fejlődést).



2. diagram: merox lúgos feltárással 10 g szalmából fejleszthető biogáz képződése



3. diagram merox lúgos feltárással 100 g egyesített energiafrakcióból fejleszthető biogáz képződése



4. diagram: merox lúgos feltárással egységnyi KOI egyenértékű energiafrakcióból fejleszthető biogáz képződése

Az 2-4. diagramok alapján a nagyobb merox/szalma arány esetén több biogáz fejlődött mindhárom vonatkoztatási lehetőség alapján.

A vizes és a nátrium hidroxidos feltárással kapott biogáz mennyiségeket is már ismertetett elven számoltam.

3x. víz

16. táblázat: 3x vizes feltárással kapott biogáz mennyiségek

idő [nap]	h [cm]	10 g szalma V [cm3]	100g e.e.f. V [cm3]	100g e.e.f 10 g/l KOI V [cm3]
0	0	0	0	0
3	1,3	11,49	34,75	8,08
4	1,5	13,26	40,10	9,32
5	1,6	14,14	42,77	9,95
6	1,7	15,03	45,44	10,57
7	1,9	16,80	50,79	11,81
10	2,1	18,56	56,14	13,05
11	2,1	18,56	56,14	13,05
12	2,2	19,45	58,81	13,68
13	2,3	20,33	61,48	14,30
14	2,3	20,33	61,48	14,30

5x víz

17. táblázat: 5x vizes feltárással kapott biogáz mennyiségek

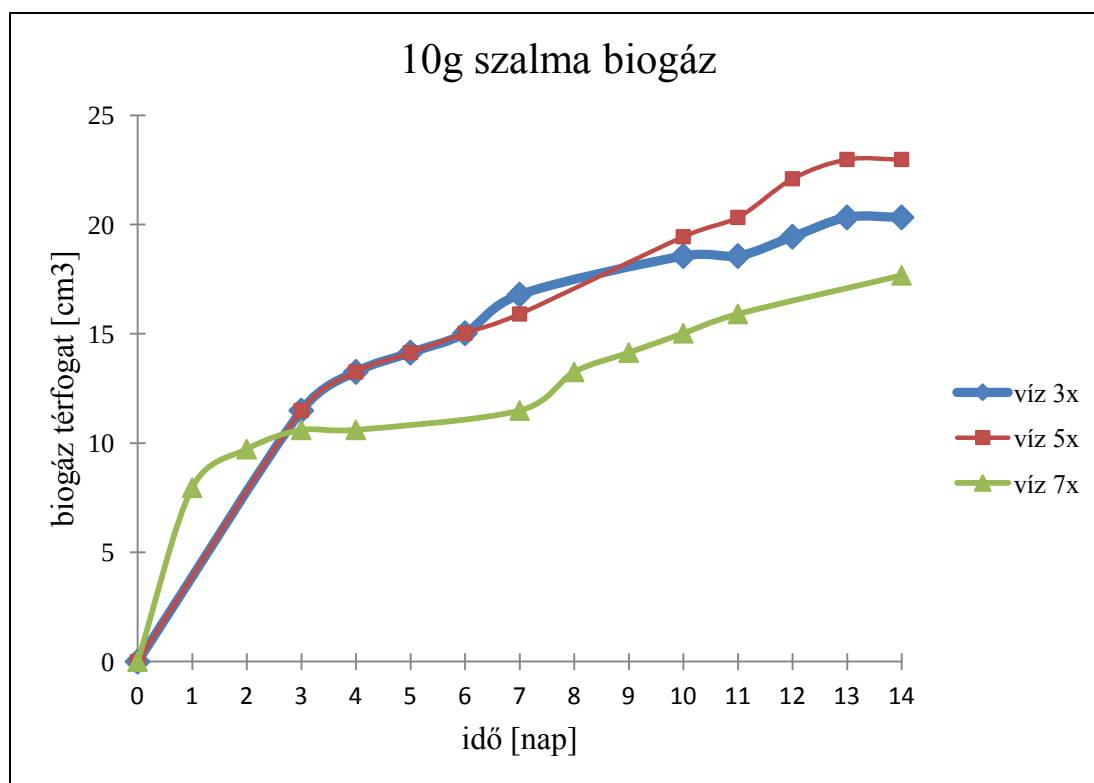
idő [nap]	h [cm]	10 g szalma V [cm3]	100g e.e.f. V [cm3]	100g e.e.f 10 g/l KOI V [cm3]
0	0	0	0	0
3	1,3	11,49	21,55	6,21
4	1,5	13,26	24,86	7,17
5	1,6	14,14	26,52	7,64
6	1,7	15,03	28,18	8,12
7	1,8	15,91	29,84	8,60
10	2,2	19,45	36,47	10,51
11	2,3	20,33	38,12	10,99
12	2,5	22,10	41,44	11,94
13	2,6	22,98	43,10	12,42
14	2,6	22,98	43,10	12,42

7x víz

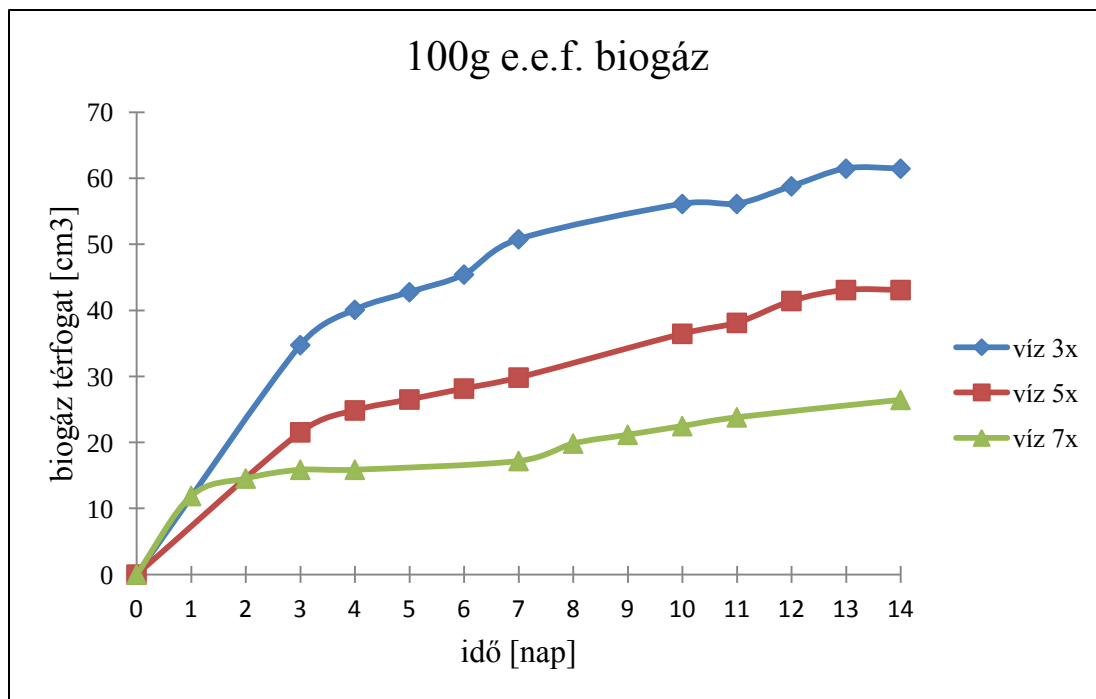
18. táblázat: 7x vizes feltárással kapott biogáz mennyiségek

idő [nap]	h [cm]	10 g szalma V [cm ³]	100g e.e.f. V [cm ³]	100g e.e.f 10 g/l KOI V [cm ³]
0	0	0	0	0
1	0,9	7,96	11,91	4,25
2	1,1	9,72	14,55	5,20
3	1,2	10,61	15,88	5,67
4	1,2	10,61	15,88	5,67
7	1,3	11,49	17,20	6,14
8	1,5	13,26	19,85	7,09
9	1,6	14,14	21,17	7,56
10	1,7	15,03	22,49	8,03
11	1,8	15,91	23,82	8,51
14	2,0	17,68	26,46	9,45

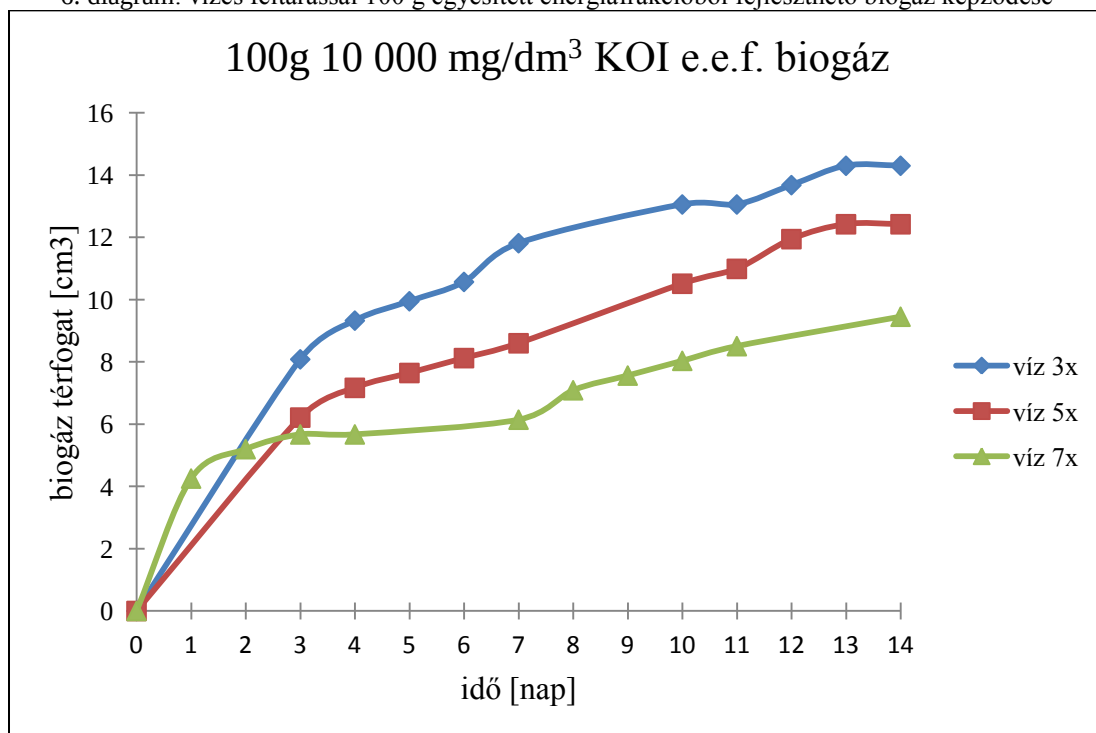
A 16-18. táblázatok alapján készítettem a vizes feltárást követően kapott biogáz mennyiségeket az 5-7. diagramokon.



5. diagram: vizes feltárással 10 g szalmából fejleszthető biogáz képződése



6. diagram: vizes feltárással 100 g egyesített energiafrakcióból fejleszthető biogáz képződése



7. diagram: vizes feltárással egységnyi KOI egyenértékű energiafrakcióból fejleszthető biogáz képződése

A merox lúgos feltárástól eltérően itt nem a legnagyobb szalma/oldószer arány adja a legtöbb biogázt, hanem a középső érték (5-szörös arány). A 3-szoros arány viszont nagyobb arányban fejleszt biogázt egységnyi tömeg és KOI után, mint az 5-szörös arány a 6. diagram alapján.

Nátrium hidroxidos mérések:
3x NaOH

19. táblázat: 3x NaOH-s feltárással kapott biogáz mennyiségek

idő [nap]	h [cm]	10 g szalma V [cm3]	100g e.e.f. V [cm3]	100g e.e.f 10 g/l KOI V [cm3]
0	0	0	0	0
1	0,0	0,22	0,69	0,21
2	0,2	1,77	5,52	1,68
3	0,5	4,42	13,81	4,21
6	1,0	8,84	27,62	8,42
7	1,0	8,84	27,62	8,42
8	1,1	9,72	30,38	9,26
9	1,1	9,72	30,38	9,26
10	1,2	10,61	33,14	10,10
13	1,2	10,61	33,14	10,10
14	1,2	10,61	33,14	10,10

5x NaOH

20. táblázat: 5x NaOH-s feltárással kapott biogáz mennyiségek

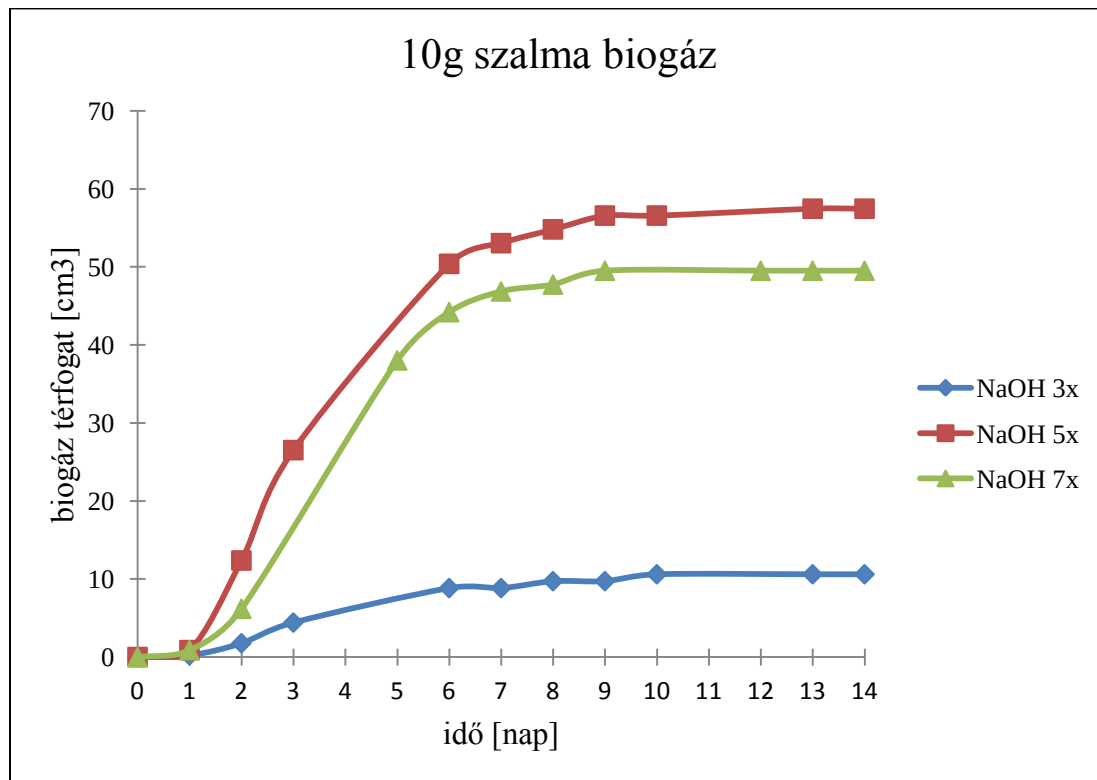
idő [nap]	h [cm]	10 g szalma V [cm3]	100g e.e.f. V [cm3]	100g e.e.f 10 g/l KOI V [cm3]
0	0	0	0	0
1	0,1	0,88	1,72	0,20
2	1,4	12,38	24,05	2,83
3	3,0	26,52	51,54	6,06
6	5,7	50,39	97,92	11,52
7	6,0	53,04	103,07	12,13
8	6,2	54,81	106,51	12,53
9	6,4	56,58	109,94	12,93
10	6,4	56,58	109,94	12,93
13	6,5	57,46	111,66	13,14
14	6,5	57,46	111,66	13,14

7x NaOH

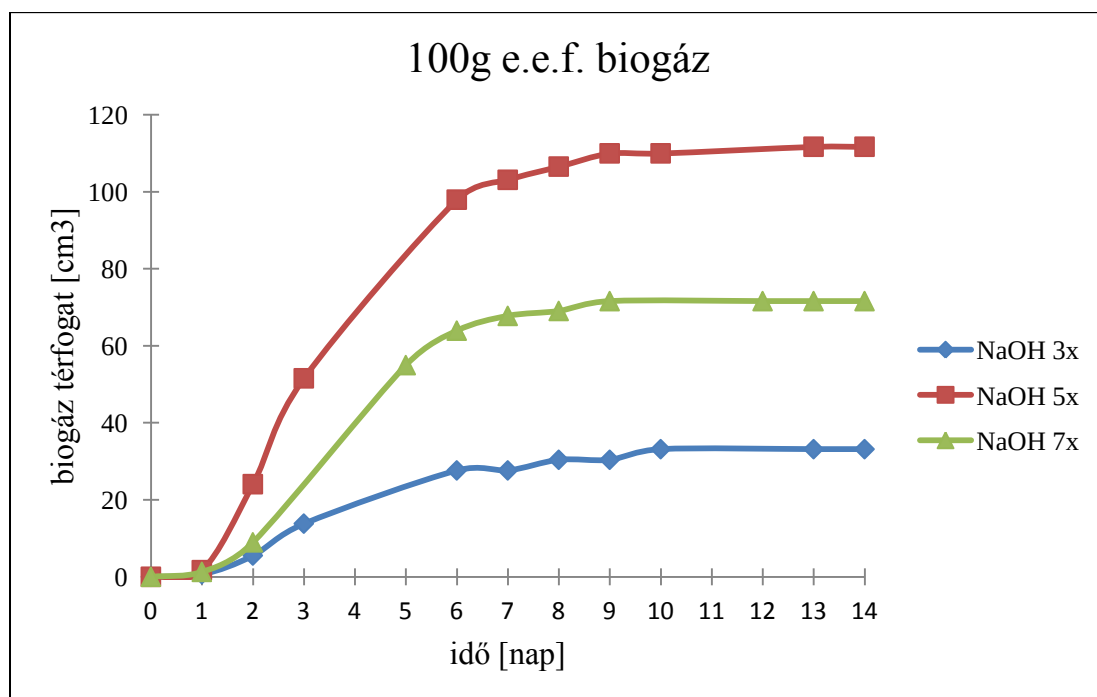
21. táblázat: 7x NaOH-s feltárással kapott biogáz mennyiségek

idő [nap]	h [cm]	10 g szalma V [cm3]	100g e.e.f. V [cm3]	100g e.e.f 10 g/l KOI V [cm3]
0	0	0	0	0
1	0,1	0,88	1,28	0,22
2	0,7	6,19	8,95	1,52
5	4,3	38,01	54,96	9,36
6	5,0	44,20	63,91	10,88
7	5,3	46,85	67,74	11,53
8	5,4	47,74	69,02	11,75
9	5,6	49,50	71,58	12,18
12	5,6	49,50	71,58	12,18
13	5,6	49,50	71,58	12,18
14	5,6	49,50	71,58	12,18

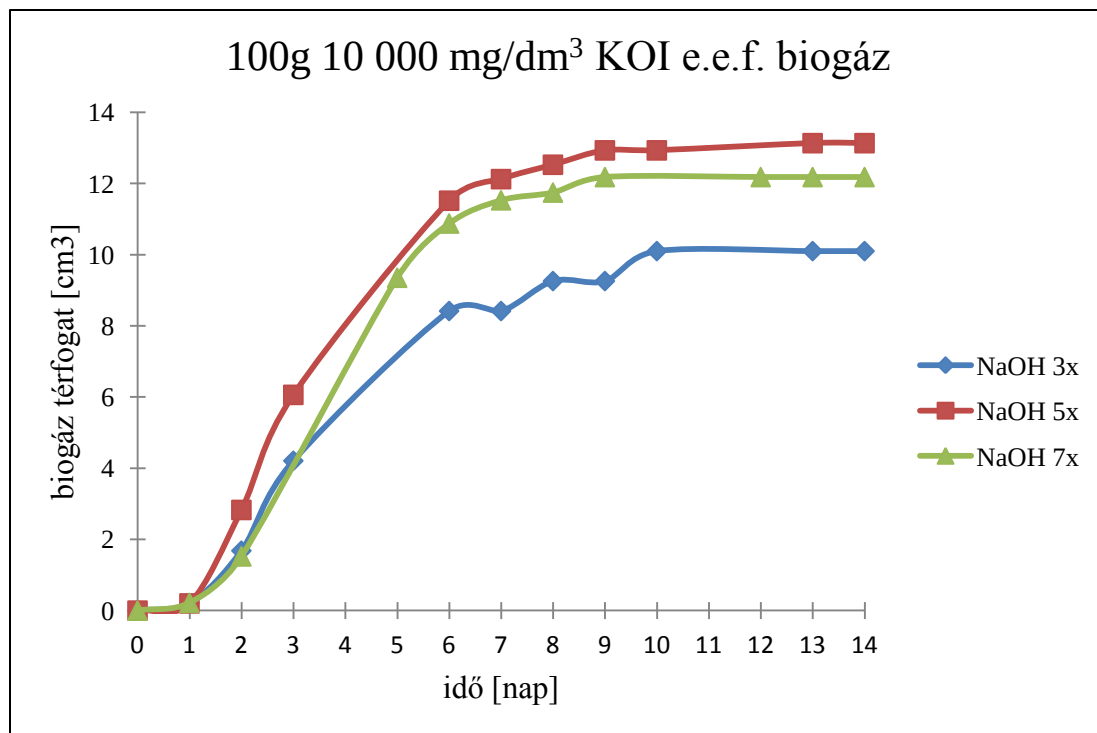
A 19-21. táblázatok alapján készültek a 8-10. diagramok.



8. diagram: NaOH-s feltárással 10 g szalmából fejleszthető biogáz képződése



9. diagram: NaOH-s feltárással 100 g egyesített energiafrakcióból fejleszthető biogáz képződése



10. diagram: NaOH-s feltárással egységnyi KOI egyenértékű energiafrakcióból fejleszthető biogáz képződése

A 10. diagramon a 3 oldószer/szalma arányhoz berajzolt közelítő görbe a lépcsős a 6. és 10. nap között, azonban ezek a mérési eredmények 1-1 mm eltérésből adódtak a folyadékoszlop magasságának mérésekor (19. táblázat).

7. Következtetések, tapasztalatok

7.1 Nedves levegős oxidáció

A nedves levegős oxidáció önmagában, miként az a gyakorlatban is bebizonyosodott nem képes a merox lúgot olyannyira ártalmatlanítani, hogy elérje a kibocsátási határértékeket. A bemutatott eredményeket csak úgy tudtam elérni, hogy a nyers használt merox lúgot 5-szörösére hígítottam. Azonban a nedves oxidáció célja az volt, hogy a kezelt merox lúg biológiai szennyvíztisztítóba vezethető legyen. Az előállított anyagáramok ökotoxikológiai vizsgálata a dolgozat írása idejében folytatódott.

A nedves oxidációban a hőmérsékletet 150-160°C közé érdemes állítani, mert 170-210°C között alig nőtt a konverzió. A gázarány, a nyomás és a térébesség változtatására a konverzió 1% körüli eltérést mutatott, tehát a hőmérséklet szerepe a legfontosabb a vizsgált négy paraméter közül.

7.2 Adszorpció

Az alumínium-szulfát használata nem célravezető, mivel eltömődött az oszlop.

A petrolkoksiz nem csökkentette, hanem növelte az átfolyó merox lúg KOI-ját az első 3 liter mintánál, ami azért lehetséges, mert a petrolkoksiz a keletkezése során könnyű szénhidrogéneket adszorbeál a felületén és valószínűleg ezeket sikerült a merox lúgba mosni. Az első 3 liter minta után viszont az alapanyag KOI-jával megegyezett a mért KOI.

A derítőfölddel töltött oszlopban sikerült megkötni a KOI-t okozó vegyületek közel 60%-át, azonban a szűrlet nagyon lassan képződött (1 hét alatt mindössze fél liter). A kedvező eredmények alapján a paraffingyártási hulladék adszorbenssel végezzük a következő kezelési kísérleteket.

7.3 Kolloidkémiai kezelés

A vas(III)-klorid csökkenti hatékonyabban a KOI-t. Az 1. diagram alapján úgy tűnhet, hogy vas-kloridból több kell hasonló hatás eléréséhez, mint alumínium szulfát esetén, azonban a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ molekulatömege 630 g/mol, ebből 2·27 g/mol az alumínium-ion, míg a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ molekulatömege 270,5 g/mol, ebből 56 g/mol a vas(III)-ion.

A módszer legfőbb hátránya, hogy ténylegesen nem kezeli a nagy KOI-t okozó vegyületeket, hanem csak átviszi őket egy másik fázisba.

7.4 Biogázfejlesztés

A biogázfejlesztési kísérletek legfontosabb eredménye, hogy a használt merox lúggal kezelt szalma folyadék anyagárama biológiai rendszerben kezelhető, a biológiai rendszer a szerves anyag lebontását folyamatosan szolgálta.

A mérési eredmények fontos megállapítása, hogy a merox lúg szalmával kezelve biogáz fejlesztésre alkalmas komponenseket szabadít fel a hulladék biomasszából. A 2. 5. és 8. diagramok alapján megállapítható, hogy a merox lúgos feltárással a nátrium-hidroxidos és vizes feltárásnál több biogázt fejlesztett. Ezt részben magyarázza a biogáz fejlesztéshez használt e.e.f.-k KOI-e, azonban a merox lúgnál a legnagyobb oldószer/szalma aránynál lett a legtöbb biogáz, mint vizes és nátrium-hidroxidos feltárásnál a vizsgált arányok közül az 5-szörös oldószer/szalma aránynál volt a biogáz fejlesztés maximuma.

A 3. 6. és 9. diagramok alapján 100 g e.e.f.-ból a 6x merox lúgos feltárást több biogázt fejlesztett, mint a vizes és nátrium hidroxidos 5x-ös arányú feltárást. Ugyanakkor 3. és 9. diagram alapján az 5-szörös arány mellett a merox lúgos feltárásból kevesebb biogáz képződött, mint az ugyanilyen arányú nátrium-hidroxidos feltárásnál.

A 4. 7. és 10. diagramok alapján az hasonlítható össze, hogy melyik oldószernél és milyen feltárási aránynál fejlődik a legtöbb biogáz azonos mennyiségű oxidálható oldott anyagból. Itt a 3-szoros víz aránynál lett a legnagyobb a biogáz fejlődés. Ez inkább csak elméleti összehasonlítás, ennél sokkal fontosabb, hogy egységnyi tömegű (pl. 10g) szalmából mennyi biogáz nyerhető.

A vizsgált négy kezelési módszer közül a biogáz fejlesztésnek van meg egyedül az előnye, hogy energiahordozót – biogázt – állít elő.

Köszönetnyilvánítás

Témavezetőmnek az értékes útmutatásokért és szakmai és gyakorlati tanácsaiért, Dr. Kovács Andrásnak.

MOL-os szakmai gyakorlatvezetőmnek, Petró Józsefnek, aki lehetővé tette a folyamatos nedves oxidációs kísérletek végzését és folyamatosan támogatta kutatási munkámat.

Pikó Krisztinának és Dr. Keresztényi Istvánnak az ökotoxikológiai vizsgálatokért.

8. Hivatkozások, irodalomjegyzék

-
- ¹ Isaák Gy., Kovács I., Petró J.: Nagy szulfid- és merkaptántartalmú finomítói szennyvizek ártalmatlanítása, MKL 57 (2002) p. 93
- ² A. Sadana, J.R. Katzer: Ind. Eng. Chem. Fundam., 13 (1974), p. 127
- ³ S. Kim, Y.T. Shah, R.L. Cerro, M.A. Abraham, Proc. AIChE Ann. Meet., Pittsburgh, August 1991, p. 46.
- ⁴ V.S. Mishra, J.B. Joshi, V.V. Mahajani Ind. Chem. Eng., 34 (1993), p. 211
- ⁵ R. Sanger, T.T.K. Lee, K.T. Chuang, in: K.J. Smith, E.C. Sanford (Eds.), Progress in Catalysis, Elsevier, 1992, p. 197.
- ⁶ A. Pintar, J. Levec: Chem. Eng. Sci., 47 (1992), p. 2395
- ⁷ E.O. Box, Jr., F. Fahra, US Patent 3 823 088 (1974).
- ⁸ J. Levec, M. Herskowitz, J.M. Smith AIChE J., 22 (1976), p. 919
- ⁹ A. Sadana, J.R. Katzer, Ind. Eng. Chem. Fundam., 13 (1974), p. 127
- ¹⁰ A.R. Sanger, T.T.K. Lee, K.T. Chuang, in: K.J. Smith, E.C. Sanford (Eds.), Progress in Catalysis, Elsevier, 1992, p. 197.
- ¹¹ S. Imamura, M. Nakamura, N. Kawabata, J. Yoshida, S. Ishida: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25 (1986), p. 34
- ¹² D.V. Moses, E.A. Smith, US Patent 2 690 425 (1954).
- ¹³ F.K. Schmidt, R.P. Kochetkova, A.F. Babikov, I.P. Shiverskaia, L.I. Shpilevskaia, C.A. Eppel, Proceedings of the 8th French–Soviet Meeting on Catalysis, Novossibirsk, June 1990, p. 140.
- ¹⁴ M.M. Ito, K. Akita, H. Inoue Ind. Eng. Chem. Res., 28 (1989), p. 894
- ¹⁵ S. Imamura, A. Hirano, N. Kawabata: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21 (1982), p. 570
- ¹⁶ S. Imamura, A. Doi, S. Ishida: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24 (1985), p. 75
- ¹⁷ A.R. Sanger, T.T.K. Lee, K.T. Chuang, in: K.J. Smith, E.C. Sanford (Eds.), Progress in Catalysis, Elsevier, 1992, p. 197.
- ¹⁸ S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida: Ind. Eng. Chem. Res., 27 (1988), p. 718
- ¹⁹ J. Barbier Jr., F. Delanoe, F. Jabouille, G. Blanchard, D. Duprez: J. Catal., 177 (1998), p. 378
- ²⁰ Y. Harada, K. Yamasaki, Proceedings of IDA/WRPC World Conference on Desalin. Water Treatment, Yokohama, 1993, p. 231.
- ²¹ Y. Takahashi, N. Takeda, T. Aoyagi, K. Tanaka, Proc. 4th Eur. Symp. Space Environ. Control Syst., Florence, ESA SP-324, 1991, Vol. 2, p. 643.

-
- ²² C.A. Maugans, A. Akgerman: Wat. Res., 31 (1997), p. 3116
- ²³ T. Ishii, K. Mitsui, K. Sano, A. Inoue, Eur. Patent 431 932 (1991)
- ²⁴ Q. Zhang, K.T. Chuang: Appl. Cat. B: Environmental, 17 (1998), p. 321
- ²⁵ Z.Y. Ding, M.A. Frisch, L. Li, E.F. Gloyna, Ind. Eng. Chem. Res., 35 (1996), p. 3257,
Luck, F: Wet air oxidation: past, present and future alapján, Catalysis Today, 53., 1, 81-91,
1999
- ²⁶ J.Behin: Deinking in bubble column and airlift reactors: Influence of wastewater of Merox
unit as pulping liquor, Chemical Engineering Research and Design, 90 (2012) 1045-1051.
- ²⁷ Bakó Péter, Fogarassy Elemér, Keglevich György: Szerves vegyipari technológiák,
Typotex Kiadó, 2011.
- ²⁸ Dr. Vámos György (szerk): Papíripari kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980.
- ²⁹ Pooya Azadi, Oliver R. Inderwildi, Ramin Farnood, David A. King: Liquid fuels, hydrogen
and chemicals from lignin: A critical review, Renewable and Sustainable Energy Reviews,
21 (2013) p 506-523
- ³⁰ J. Behin, M. Zeyghami: Dissolving pulp from corn stalk residue and waste water of Merox
unit, Chemical Engineering Journal 152 (2009) 26-35
- ³¹ Run-Cang Sun: Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels,
Elsevier, 2010
- ³² http://www.basf.com/group/corporate/en/brand/BLEACHING_EARTH (2013.10.09.)
- ³³ Hórvölgyi Zoltán: A nanotechnológia kolloidkémiai alapjai, Typotex Kiadó, 2011.