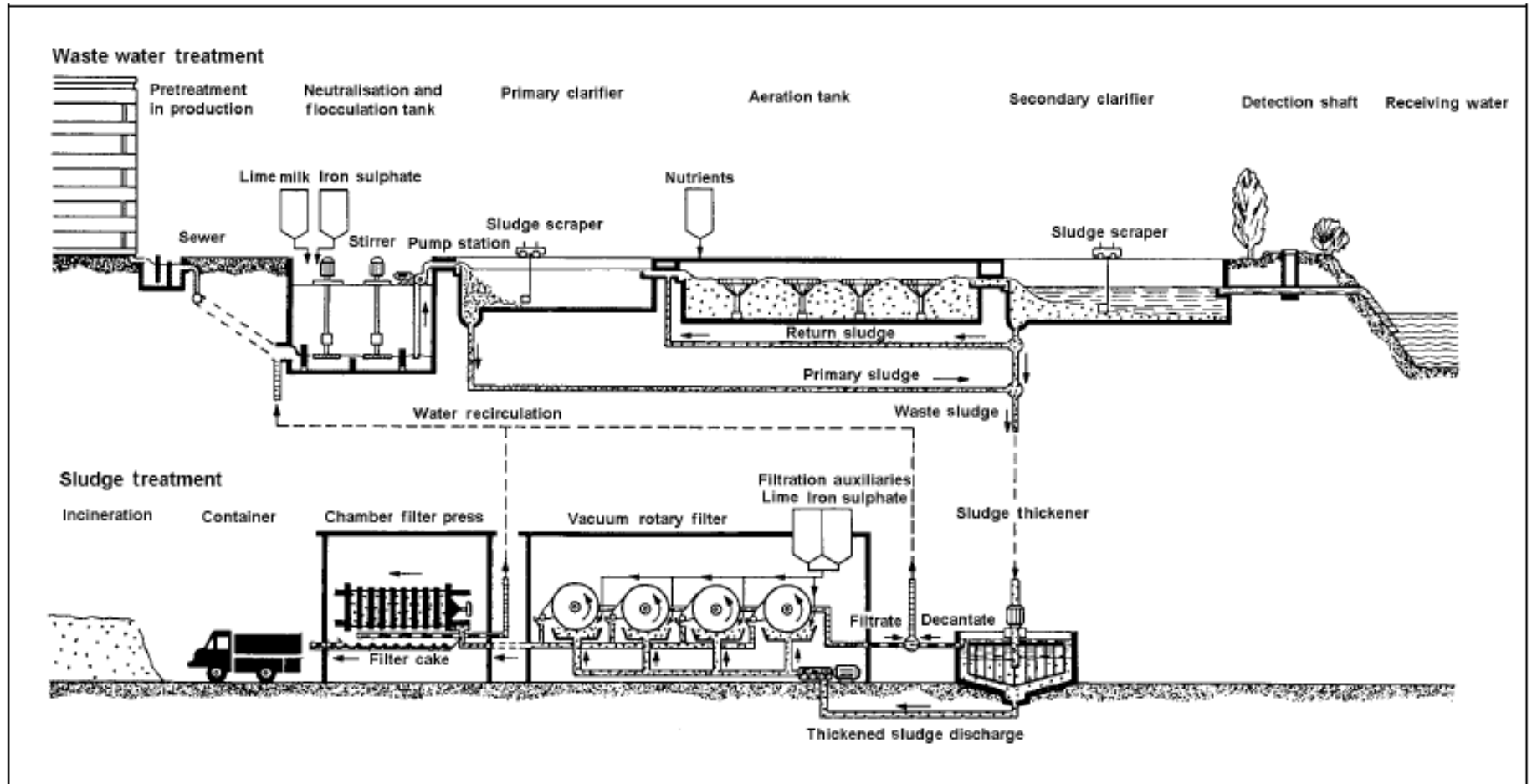


Környezetbarát eljárások BSc kurzus, 2019

Szennyvíztisztítás

Székely Edit

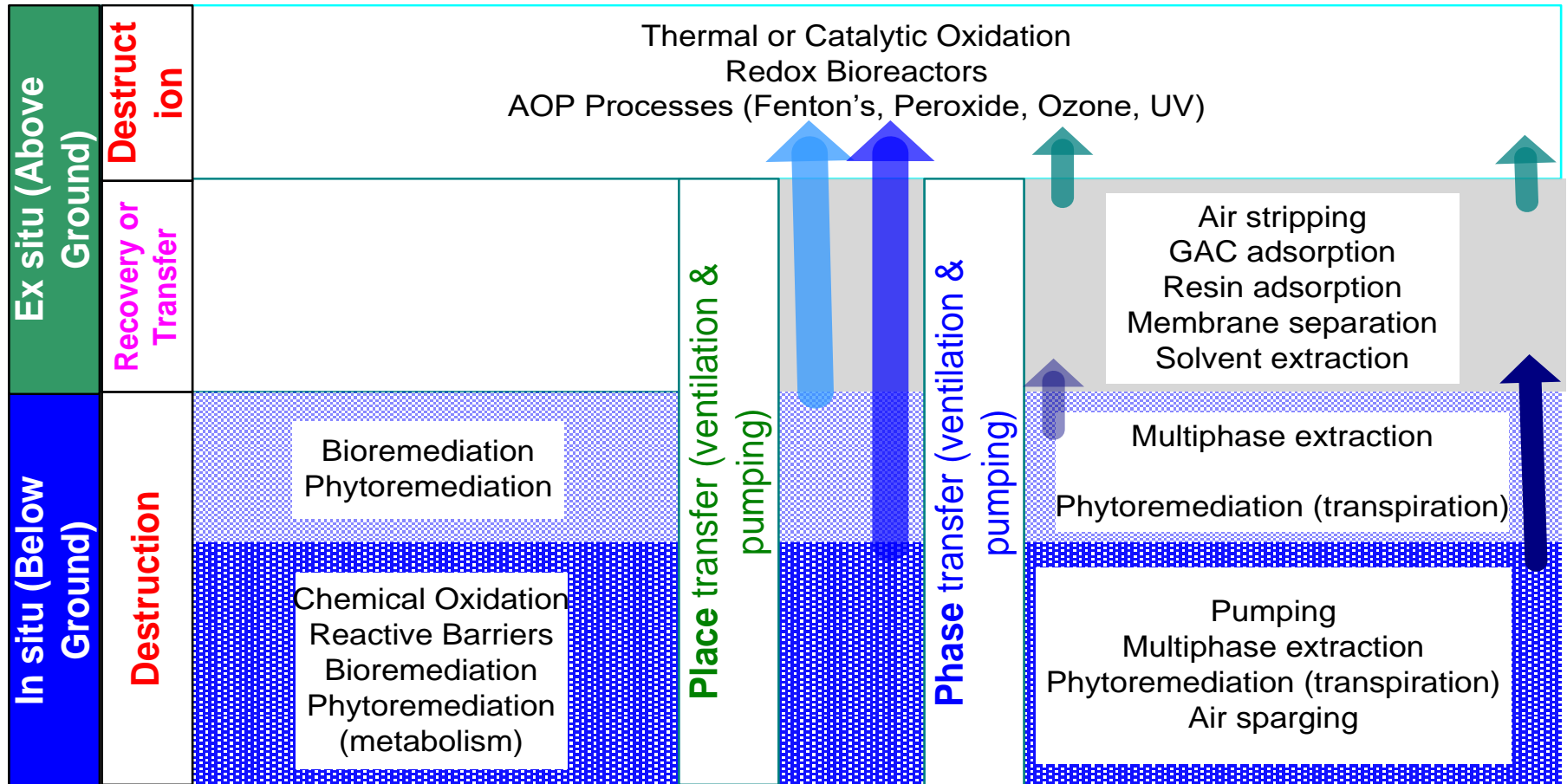
Komplex (kémiai és biológiai) szennyvíztisztító sémája



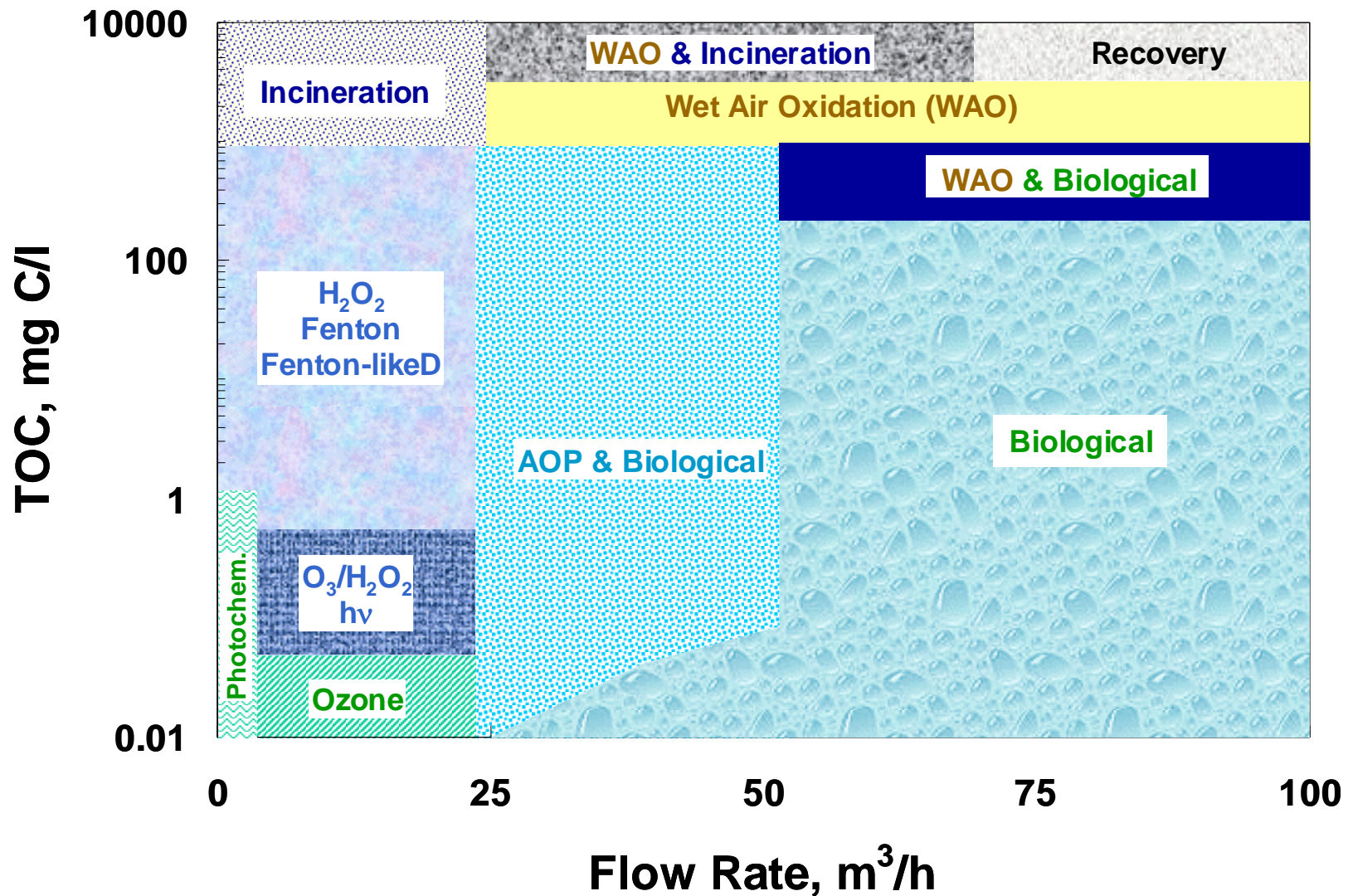
Szennyvizek tisztítási eljárásai

Kezelés	Fizikai, fizikai-kémiai	Biológiai	Kémiai
Szennyezők típusai	Tipikus ipari szennyvíz, szerves, kevés szervesetlen anyag, fémek	Ipari és háztartási szennyvíz, kis koncentrációjú szerves, kevés szervesetlen anyag	Tipikus ipari szennyvíz, szerves, szervesetlen vegyületek, fémek
Módszerek	Szűrés, adszorpció, levegős flotálás, desztilláció, extrakció, flokkuláció, üleptetés	Anaerob, aerob, eleveniszapos	Termikus oxidáció, azaz égetés, kémiai oxidáció, ioncsere, kémiai lecsapás
Előnyök	Kis befektetési költség, biztonságos, könnyű működtetés	Kis fenntartási költség, biztonságos, oldott szennyezők eltávolítása, könnyű működtetés	Nagy hatékonyságú kezelés, nincs másodlagos hulladék, oldott anyagok eltávolítása,
Hátrányok	Illékony emisszió, nagy energia költségek, bonyolult karbantartás	Illékony emisszió, szennyvíziszap elhelyezés, érzékeny a toxinokra	Nagy beruházási és működési költségek, bonyolult működtetés

A víz tisztításának módszerei



Az oxidációs módszerek alkalmazhatósági határai



A kémiai kezelés olyan szennyvizekre korlátozódik, amelyben egyes szennyező komponensek túl lassan bonthatók a hagyományos szennyvíztisztító telepeken, vagy más anyagok biokémiai bontását akadályozzák.

A kémiai bontási folyamatok közül az alábbiak jöhetnek szóba, növekvő hőmérséklet és nyomás szerint rendezve:

- 1) Atmoszférikus nedves oxidáció hidrogénperoxiddal, ózonnal vagy levegővel, vas vagy titándioxid katalizátorral (pl. Fenton)**
- 2) Kis nyomású (<20 bar) nedves levegős oxidáció vas/kinon katalizátorral (LOPROX)**
- 3) Nagy nyomású nedves levegős oxidáció (réz-só vagy más katalizátorral) (Zimpro, ATHOS)**
- 4) Termikus oxidáció, azaz égetés.**
- 5) Szuperkritikus vizes oxidáció**

W(A)O

**Nedves
oxidációk**

Égetés

AOP

**Különleges
oxidációs
eljárások**

SWAO

**Szuperkritikus
vizes oxidáció**

10,000ppm

150,000ppm

500,000ppm



A szerves szennyezők koncentrációja (mg KOI / l)

A fő oxidáns a hidroxil gyök($\cdot\text{OH}$)

- OH generálási módszerek
 - Sugárkémiai módszerek
 - Sonokémiai módszerek
 - Fotokémiai módszerek
 - Kémiai módszerek

A szennyvizek kezelésére szolgáló kémiai oxidációs módszerek

Szennyvíz oxidációs módszerek

Nedves levegős oxidáció WAO	200-350°C 70-230 bar levegő vagy O ₂	Termikus oxidációs eljárások
Katalitikus nedves levegős oxidáció CWAO	<200°C <50 bar levegő vagy O ₂ és katalizátor	
Szuperkritikus vizes oxidáció SCWO	>374°C >221 bar levegő, O ₂ vagy H ₂ O ₂ (és katalizátor)	
Nedves peroxidos oxidáció WPO	>100°C >1 bar H ₂ O ₂	Nedves peroxidos oxidációk
Fenton Nedves peroxidos oxidáció FWPO	~25 °C ~1 bar H ₂ O ₂ + Fe ²⁺	
Különleges oxidációs eljárások AOPs	OH ⁻ gyök intermedier (elektródok, UV fény, elektron, gamma sugárzás, ultrahang impulzusok vagy O ₃)	Speciális oxidációk
Kombinált eljárások	O ₃ +UV, Biológiai+AOPs Adszorpció aktív szénen + CWAO	Kombinált kezelések

<u>Oxidáló szer</u>	<u>EOP (V)</u>
Hidroxil gyök	2.80
Atomos oxigén	2.42
Ózon	2.08
Hidrogén peroxid	1.78
Hipoklorit	1.49
Klór	1.36
Klórdioxid	1.27
Molekuláris oxigén	1.23

Oxidáló ágensek erőssége, összehasonlítás

A speciális oxidációs eljárások (AOP) sikeresen alkalmazhatóak számos veszélyes vegyi anyag elbontására, anélkül, hogy más káros anyagokat generálnának. Definíció szerint az AOP a szerves szennyezők hidroxil gyökök által lejátszódó oxidációját jelenti. AOP folyamatok O_3 , H_2O_2 , és/vagy UV fény használatával zajlanak. A leggyakrabban használt AOP folyamatok:

[Peroxid/ultraibolya fény \(\$H_2O_2/UV\$ \),](#)

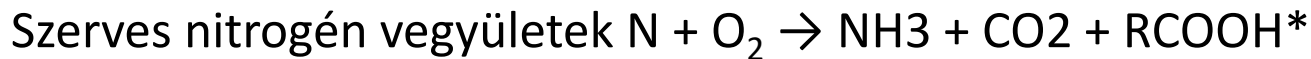
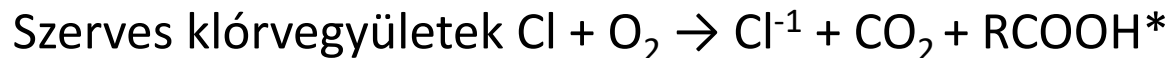
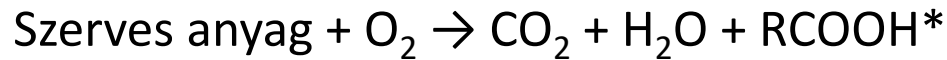
[Ózone/ Itraibolya fény \(\$O_3/UV\$ \),](#)

[Hidrogénperoxid/ózon \(\$H_2O_2/O_3\$ \)](#)

[Hidrogénperoxid/ózon/ultraibolya fény\(\$H_2O_2/O_3/UV\$ \) .](#)

Nedves oxidáció (Wet air oxidation)

- Oldott vagy szuszpendált szerves anyag oxidáció, ahol az oxidáló ágens levegő vagy tiszta oxigén.
- Oxidáció paramétereit $T=150^{\circ}\text{C} - 320^{\circ}\text{C}$, nyomás: 10 - 220 bar
- Tipikus nedves oxidációs reakciók:



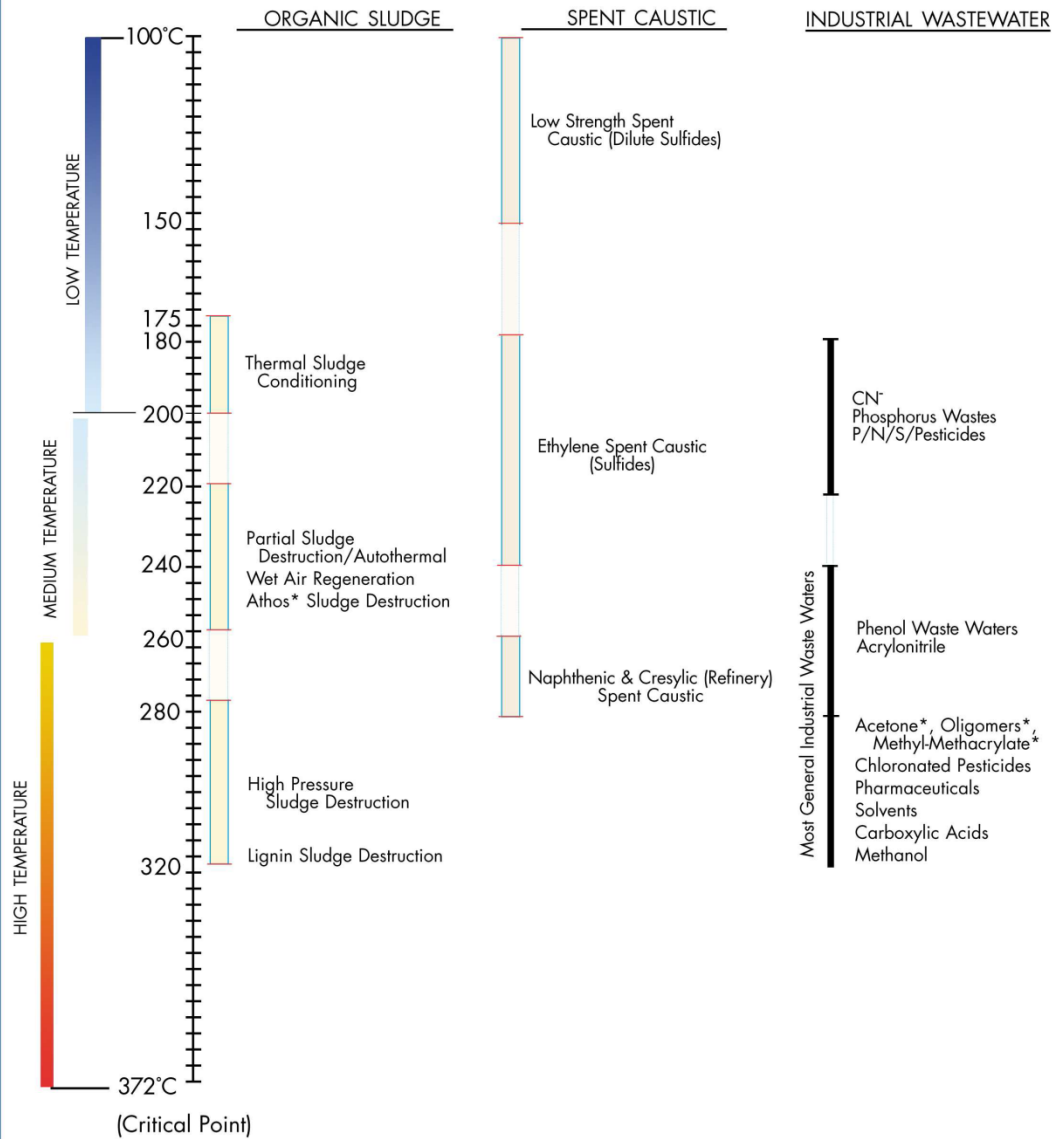
*fő visszamaradó komponensek

Felhasználás

- Bizonyos vegyületek megsemmisítésére
- Reaktivitás és toxicitás megszüntetésére
- Biodegradálható vegyületek előkezelésére
- Folyadékok újrahasznosítására, kinyerésére
- Erős oxidálásra
- Szennyvíz iszap megsemmisítésre

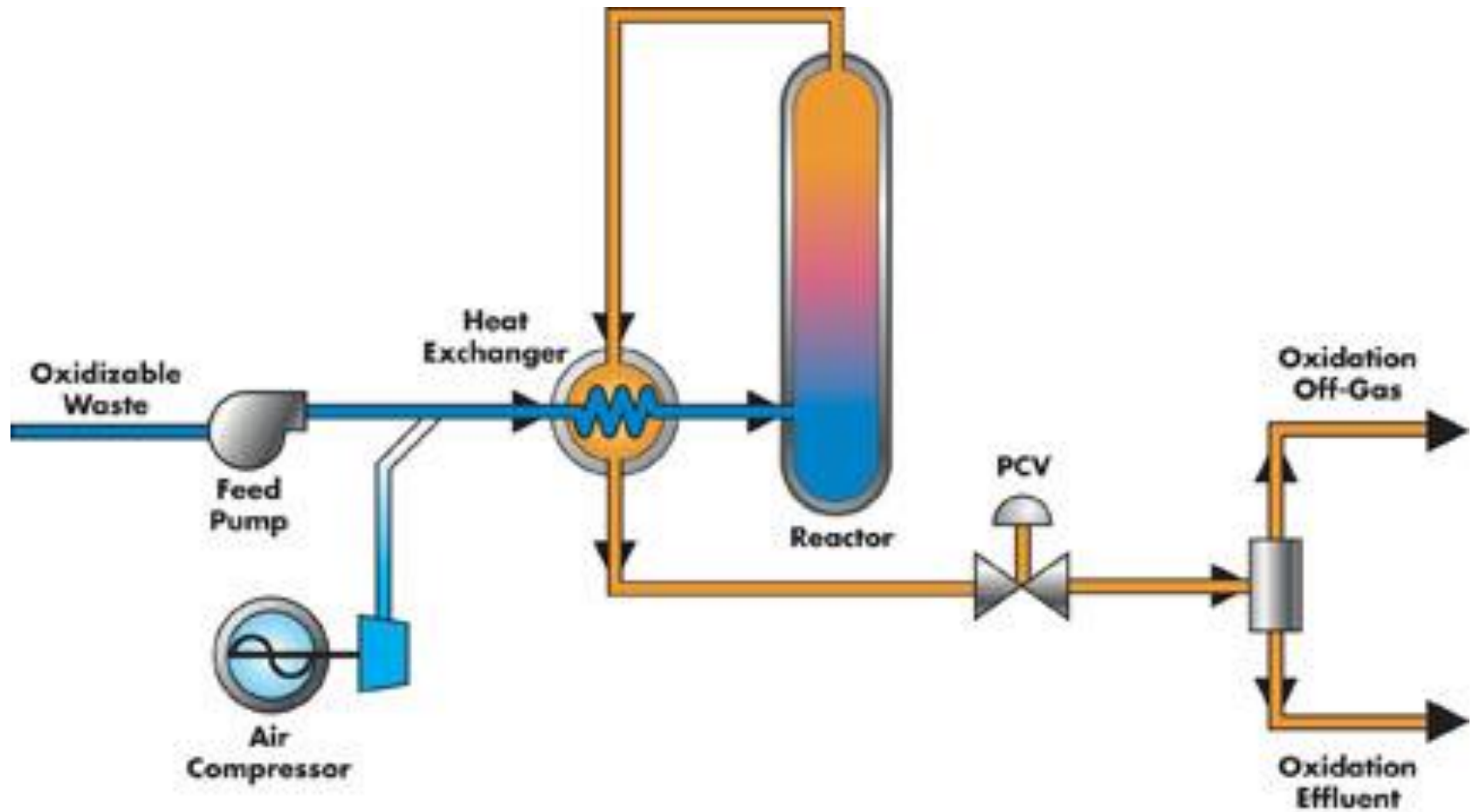
WET OXIDATION WASTE TREATMENT SPECTRUM

(A sampling of typical non-catalytic Zimpro Wet Oxidation applications)



Nem katalitikus WAO hőmérséklet skála

WAO rendszer (példa: Zimpro[®] eljárás)



Nyomás: 80-200 bar

Hőmérséklet: 250-300°C

Megvalósítás



Atofina üzem, Rho, Italy.

1951. szabadalom.

1961. Első ipari méretű üzemek (200 t/nap)

Több száz működő üzem. Jellemző méret 50 m³/h, KOI 10-15 e mg/l



BASF ethylene facility, Port Arthur, Texas.

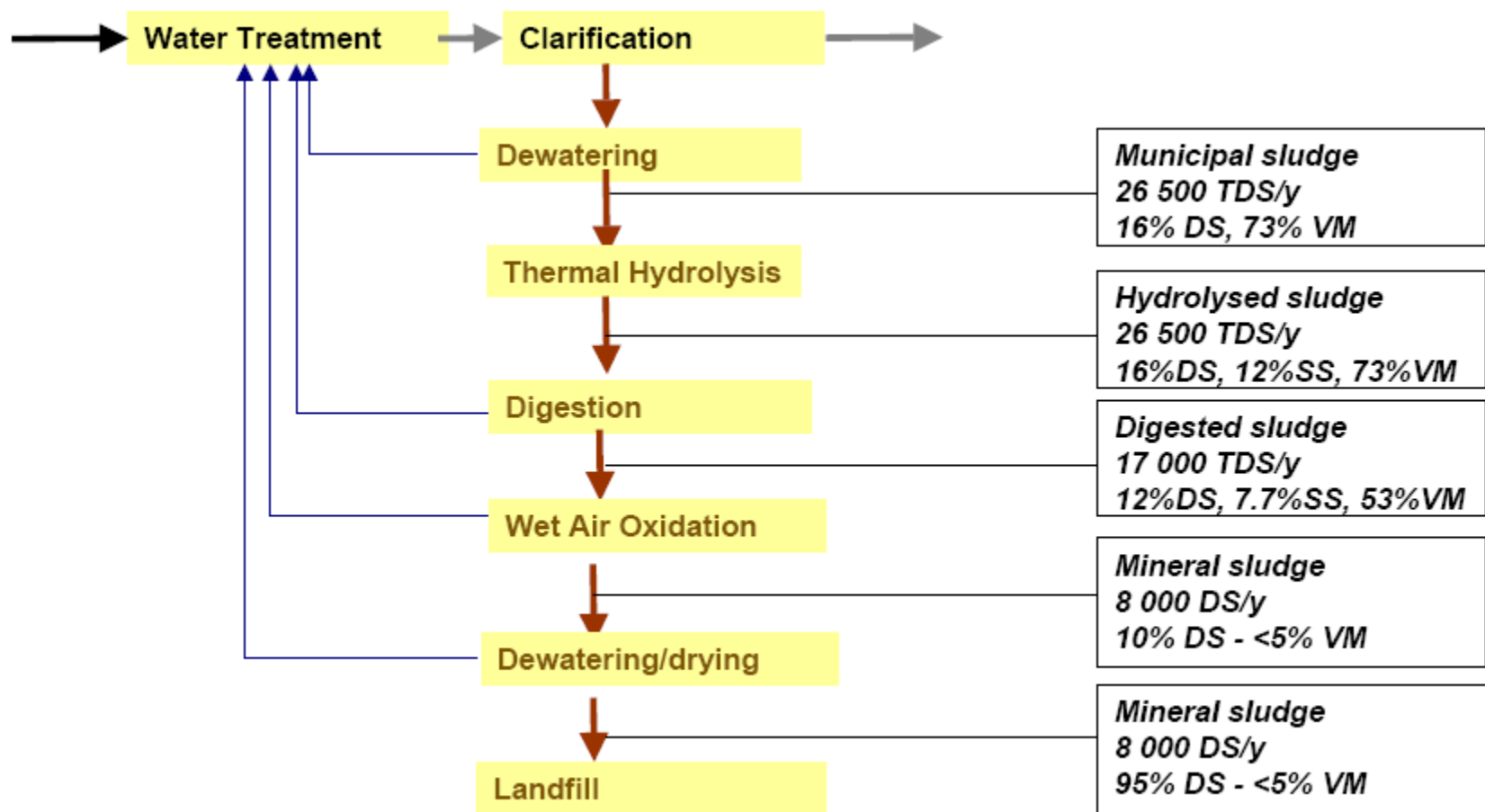
Eastman Fine Chemicals (Newcastle, Nagybrit.)

A KOI értéke 70 és 80 kg m⁻³, nagy mennyiségű szulfit tartalom.
US Filter/Zimpro buborékoszlop reaktort készített, belső titán borítással. A működési hőmérséklet 265°C,
A nyomás 110 bar (levegőt használnak) a névleges áramlási sebesség 0.7m³h⁻¹, ami 2.5 h tartózkodási időnek felel meg. Az oxidáció mértéke 97%.

Monthey (Svájc) Grenzach (Németo.)

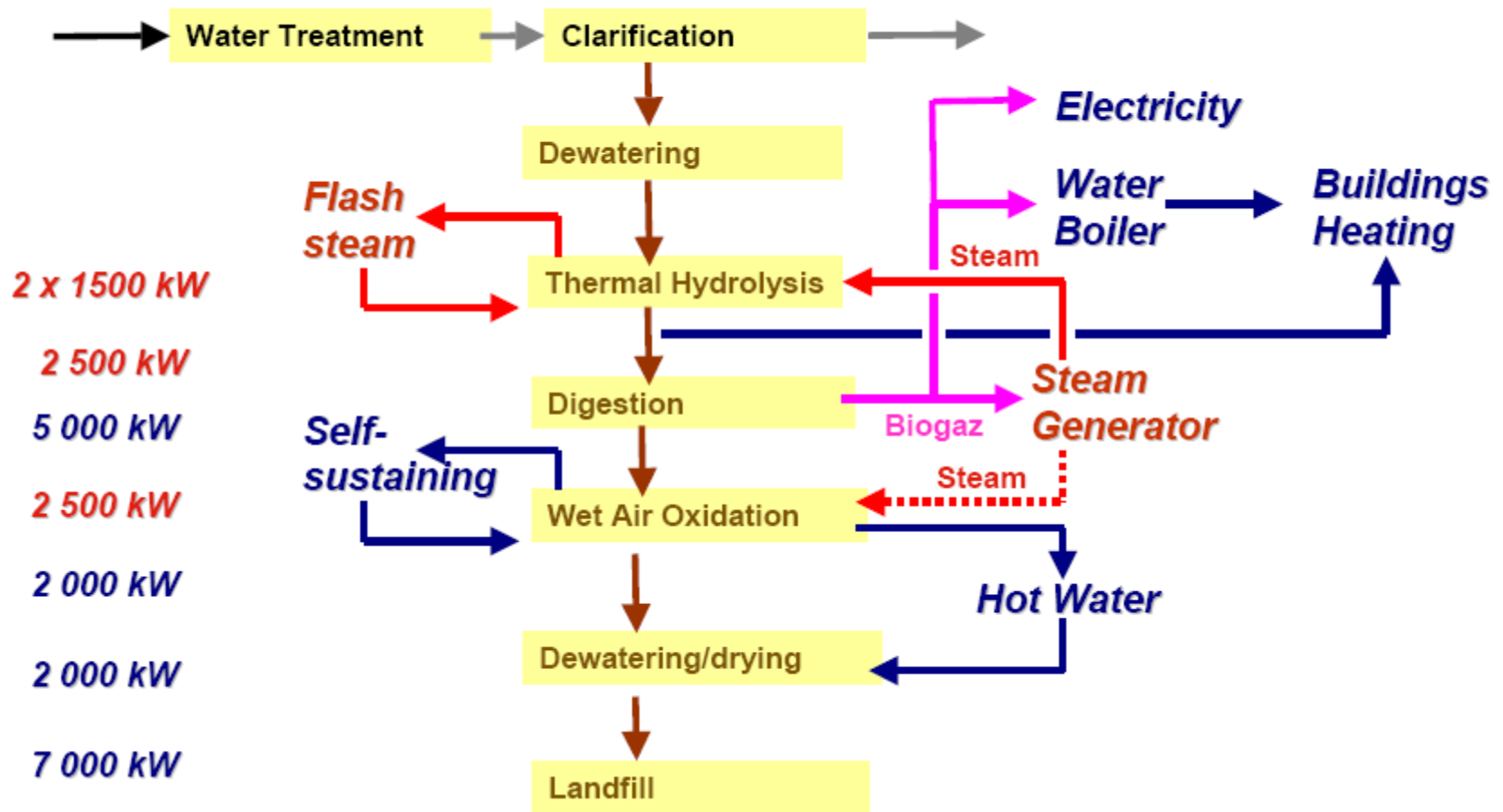
2 buborékoszlop reaktor sorba kötve, mindkettő titánnal bélelt.
Átmérő 1 m, a magasság 25 m. Névleges paraméterek: KOI: 110 kg m⁻³,
hőmérséklet: 295°C, nyomás: 160 bar,
Áramlási sebesség: 10 m³ h⁻¹, azaz kb. 20 tonna KOI/nap, a tartózkodási idő nagyobb, mint 3 h. Hordozó nélküli réz katalizátort használnak, amit szűréssel választanak el és visszaforgatják. Az ammóniát sztrippelik, a véggázt utóégető reaktorban oxidálják a CO eltávolítására.

Szennyvíz iszap kezelése (példa: Athos[®] eljárás)



DS: szárazanyag tonna/év, VM: visszamaradó térfogat. Belgium. 8000 üzemóra évente, 24 m³/óra belépő áram. Épült: 2006.

Szennyvíz iszap kezelése (példa: Athos[®] eljárás) energiahatékonyság



Termikus hidrolízis

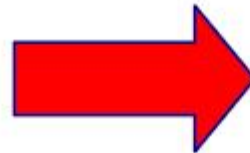
Thermal Hydrolysis



15 - 16% DS sludge

15 - 16 % SS sludge

Thermal
Hydrolysis



15 - 16% DS sludge

10 - 12% SS sludge

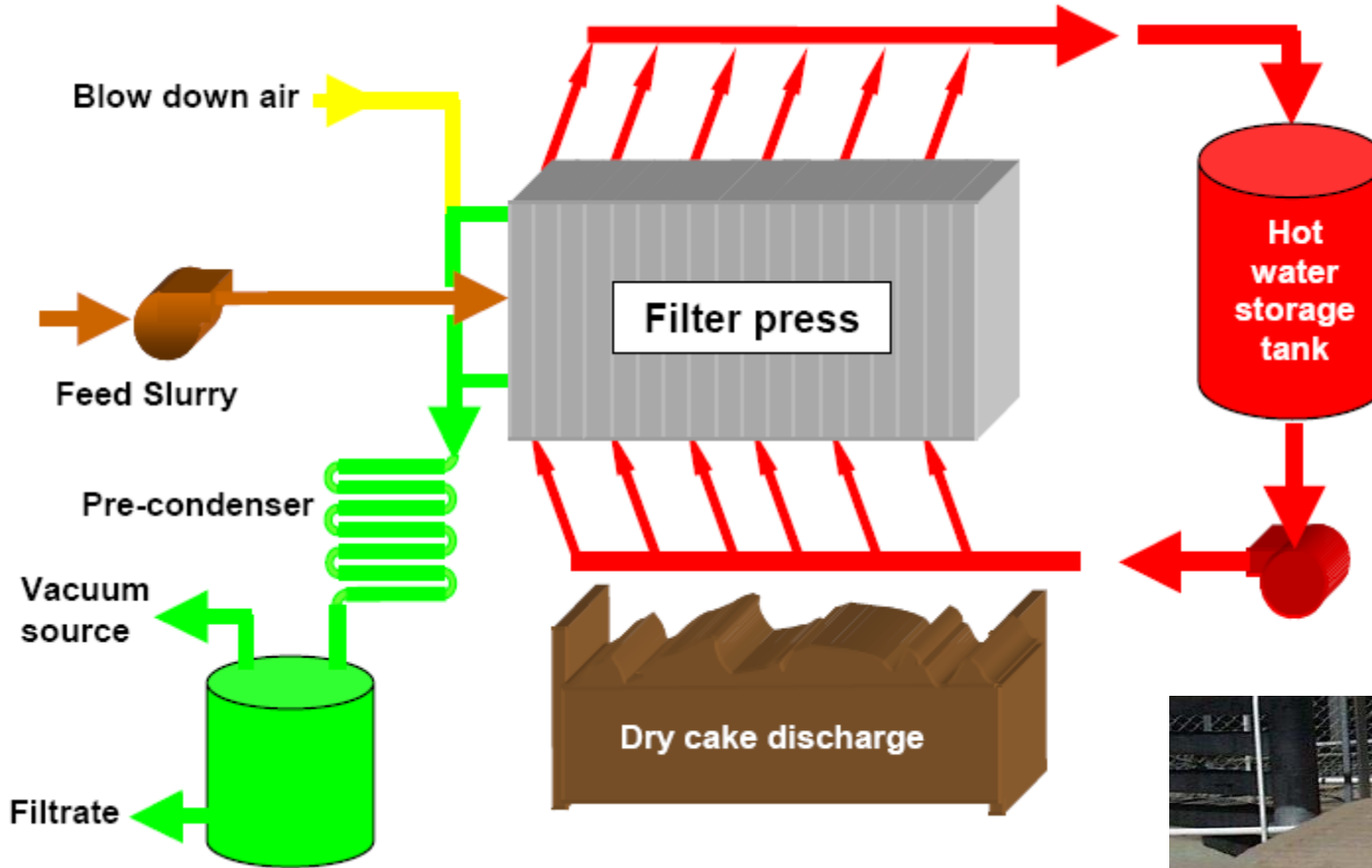
sted
dge



WAO

- Elsősorban ásványosítás
- 250 °C, 50 bar, tiszta oxigén felhasználással
- Kevert reaktor
- Katalizátor: réz-szulfát
- Effluens: 85%-kal csökkent KOI
főleg ecetsav
nincs dioxin, NOx, HCl, por

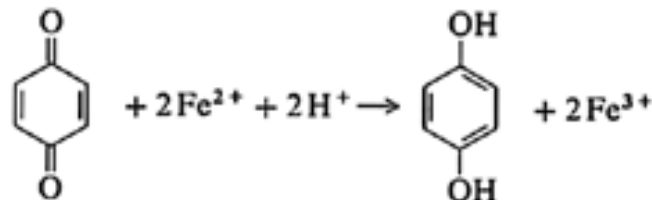
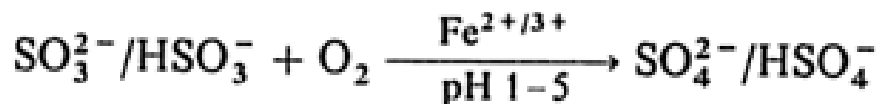
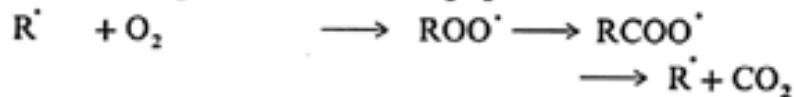
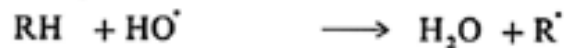
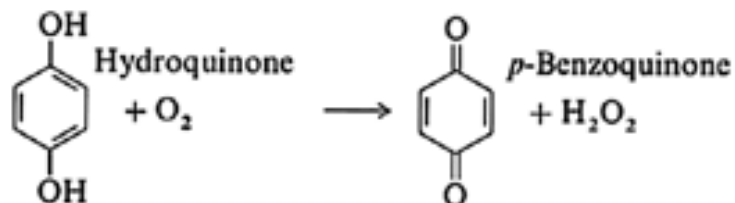
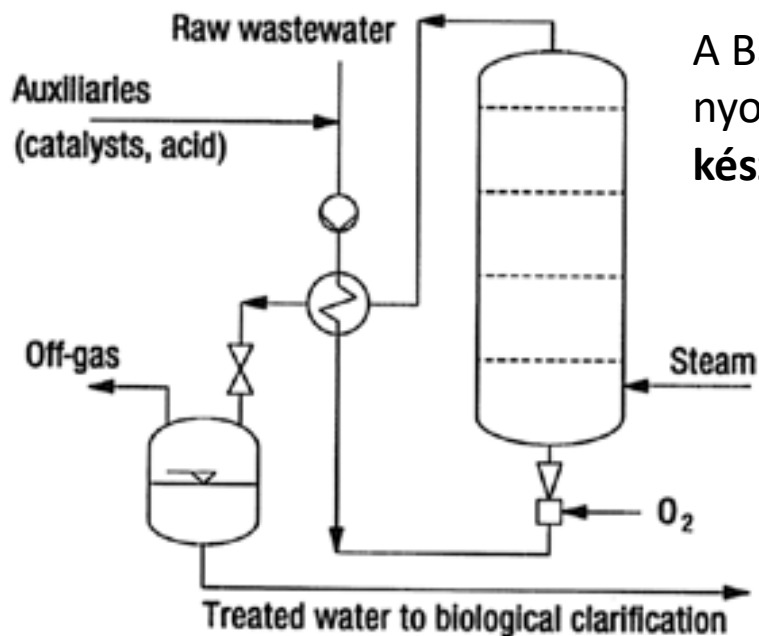
Szűrés



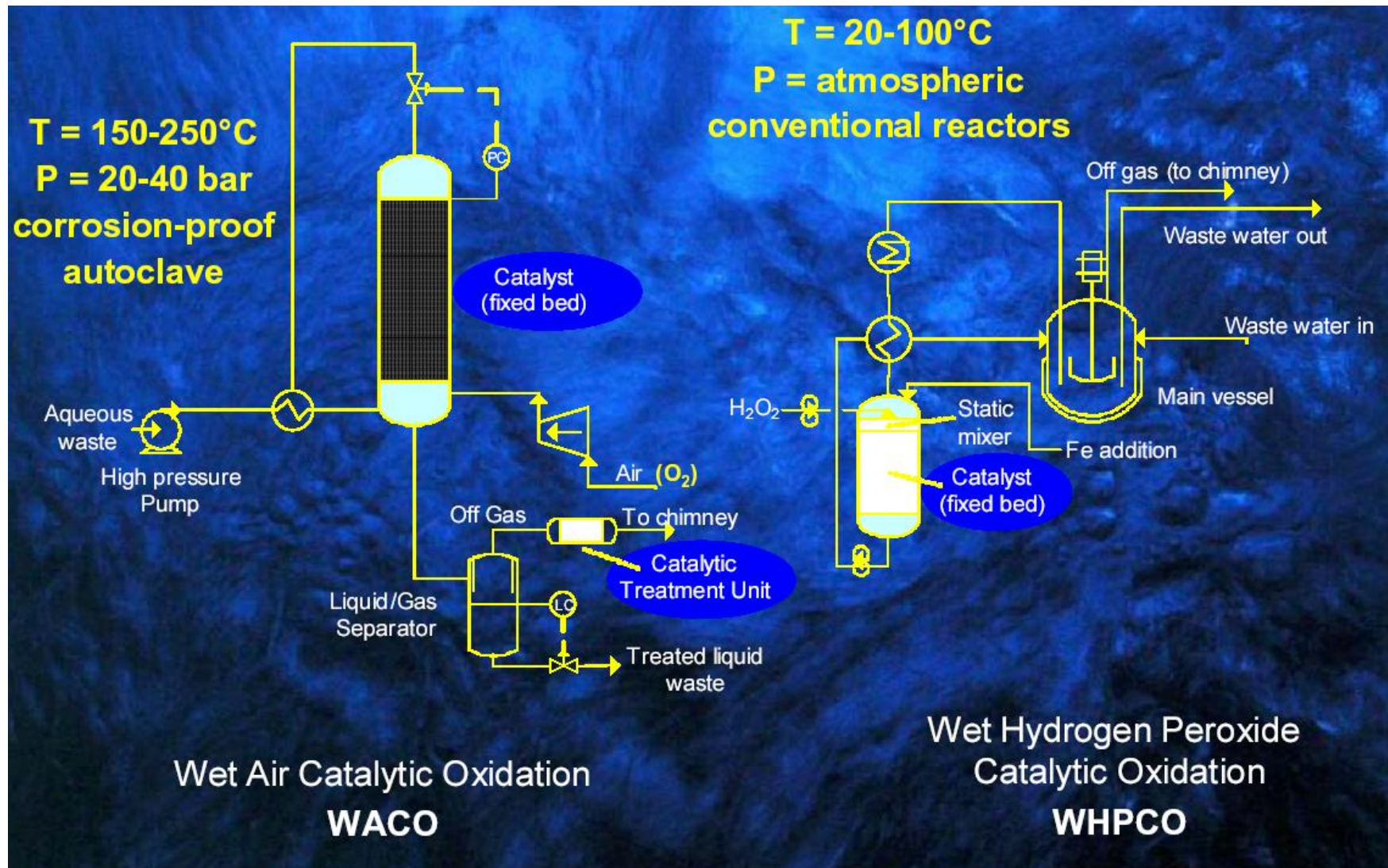
Bayer cég által fejlesztett un. LOPROX eljárás

Működési paraméterek 120 – 200 °C, 3 – 20 bar, pH 1-2

A Bayer egyik szinezék gyártó telepén valósítottak meg kis nyomású oxidációt 140°C-on erősen savas közegben, a **készülék zománczott**, 10,5 m magas és 1,8m átmérőjű.



Katalitikus oxidáció levegővel és hidrogénperoxiddal

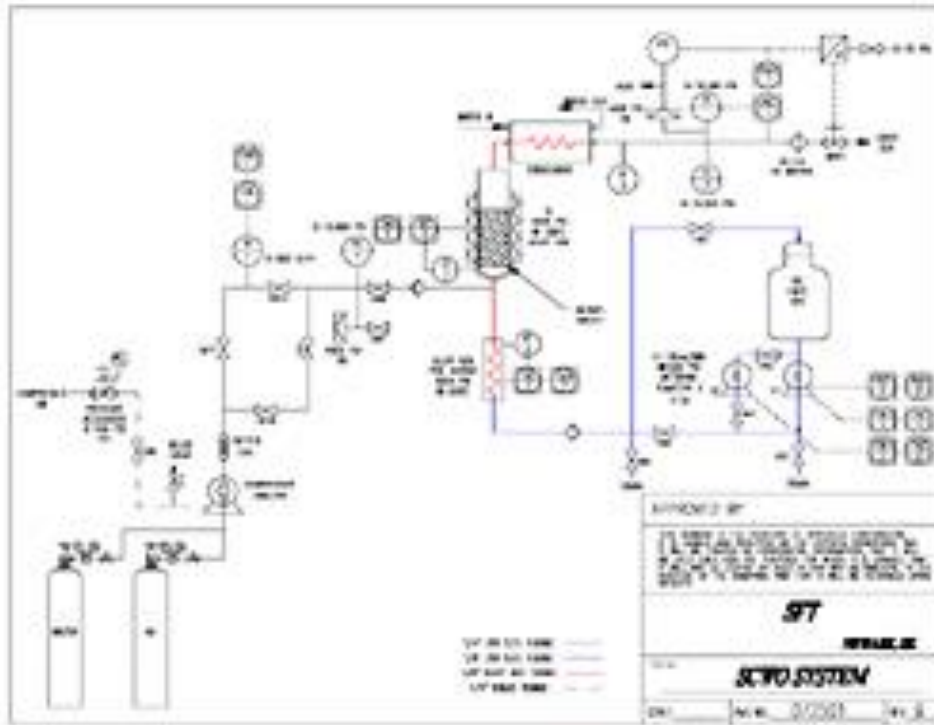


Szuperkritikus vizes oxidáció (SCWO)



- Szerves anyag eltávolítás szerves oldószer használata nélkül
- Magas hőmérséklet (400 °C),
- nagy nyomás ($p > 22$ MPa)
- Tartózkodási idő < 5 min
- $x = 99,99\%$
- Korrozív környezet \longrightarrow Nagyon ellenálló anyagból készülnek a reaktorok (nagy Ni tartalmú ötvözet)

SCWO laboratóriumban



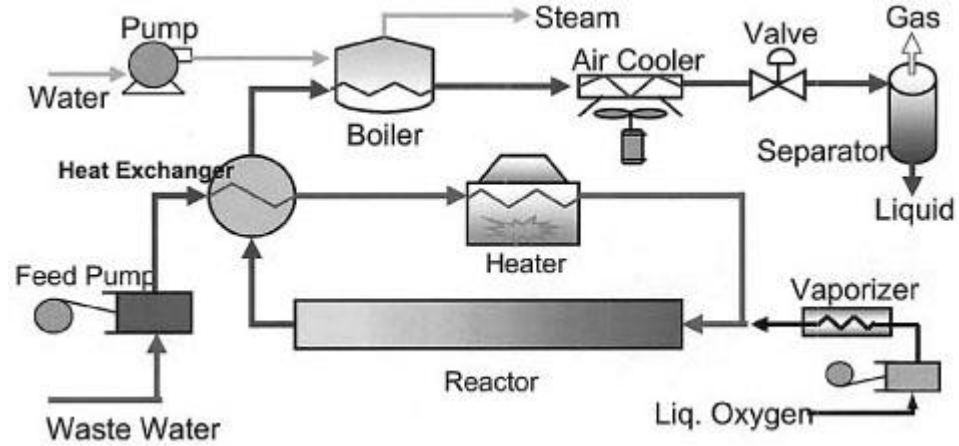
*Supercritical Fluid Water
Reaction Unit, 1000 mL
Main Processing Vessel*



SCWO felhasználás

- Szerves anyagok eltávolítása:
 - Peszticidek, gyógyszerek, oldószerek, festékek
- Robbanó anyagok eltávolítása:
 - Leszerelt hadianyagok, pirotechnikai anyagok
- Szennyvíz tisztítás:
 - Textil- és papíripari, gyógyszeripari szennyvizek, fémipari folyadékok
- Iszapok tisztítása
 - Kommunális szennyvíz iszap, ipari szennyvíz iszap
- Talaj szennyezések eltávolítása
 - Ásványolaj, halogénezett szénhidrogének
- Első ipari méretű üzem 1994, Huston (Eco Waste Technologies).

SCWO rendszer



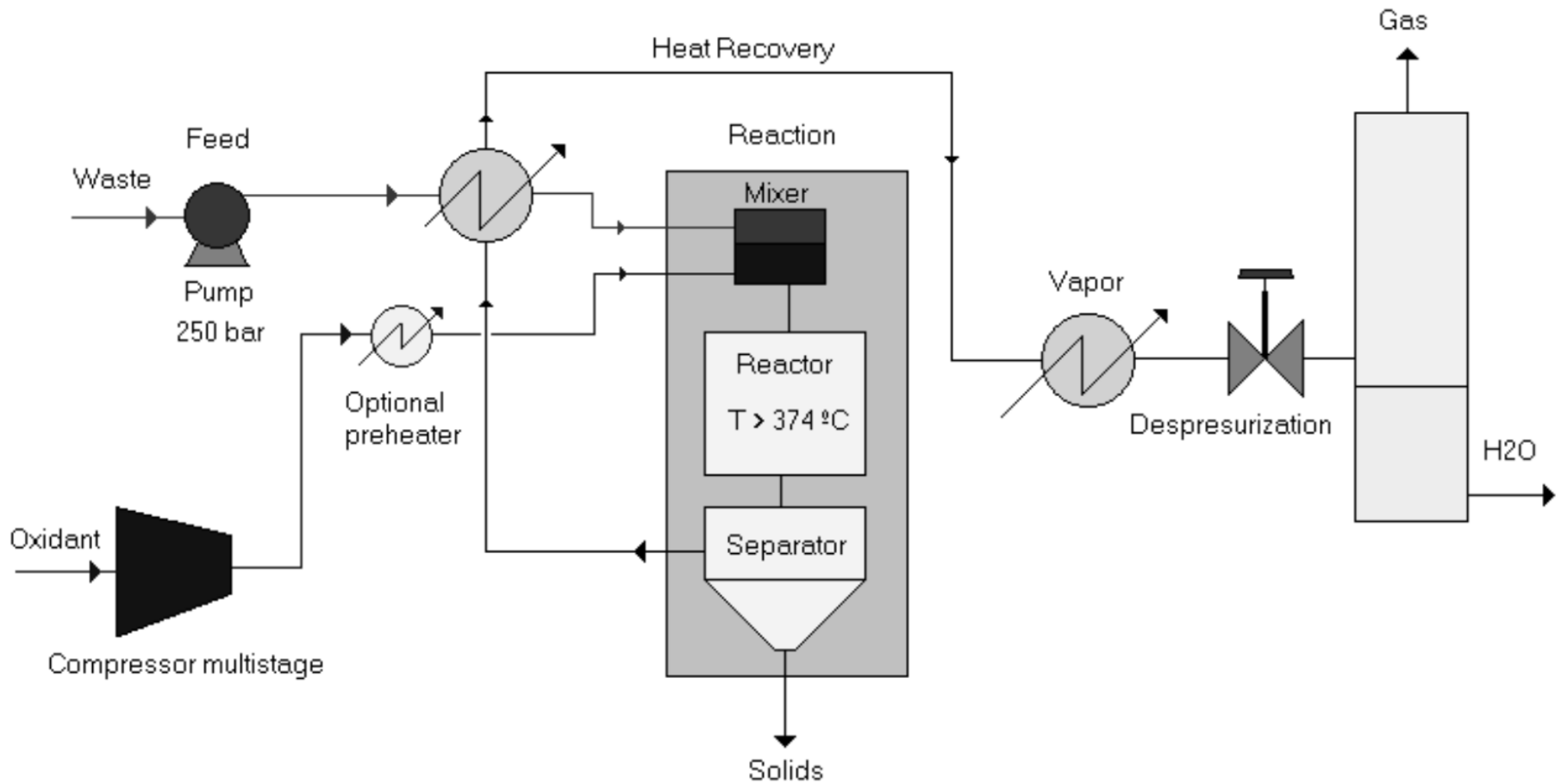
Shinko Pantec's pilot plant , Japán, 1.1 m³/h

SCWO példa

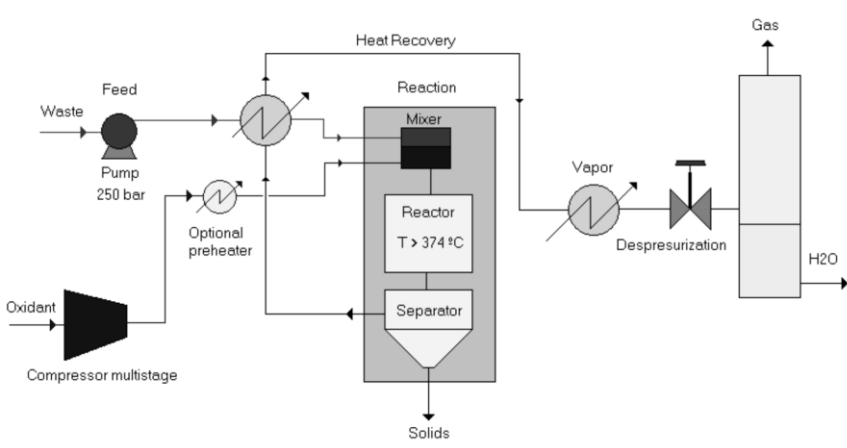
- A szennyeződést tartalmazó anyagot, oldatot felmelegítik a víz kritikus hőmérsékletére (374 °C) (nyomás 217 atm)
- Ezen a hőmérsékleten sok anyag el is „ég”, és nagyon egyszerű, ártalmatlan melléktermékek keletkeznek: N₂, H₂O, CO₂
- nagyon pontos hőmérséklet és nyomás szabályozás
- A vízgőz áthalad egy nyomás és áramlásmérőn, majd egy hőcserélőbe jut, és itt kerül szuperkritikus állapotba



SCWO



SCWO



SCWO reactor and pilot demonstration plant of the High Pressure Process Group of the University of Valladolid (Spain)

Köszönöm Dr. Tungler Antalnak és Dr. Simándi Bélának,
hogy megengedték a diáik felhasználását.