

7.1 Etiléngyártáskor keletkező anyalúg hasznosítása

Tárgyszavak: etiléngyártási anyalúg; kezelés nedves levegővel; égetés; anyalúg-összetétel; olajmentesítés és gáztalanítás; Pretreat eljárás; eredmények.

Brazíliában 1999 júliusában helyezték üzembe az etiléngyártáskor keletkező anyalúg előkezelésére alkalmas első gyárat. Az amerikai szakemberek által szabadalmaztatott eljárással az etiléngyártáskor keletkező, különböző szerves és szervetlen anyagokat tartalmazó anyalúg tisztítás után alkalmas papírgyári felhasználásra.

A Pretreat eljárás nedves levegővel végzett oxidációból (wet air oxidation = WAO) és ózonnal történő kezeléssel áll. Az üzem felépítését félüzemi kísérletek előzték meg, amelyek során három különböző gyárból származó, eltérő összetételű anyalúgot dolgoztak fel. Az anyalúg feldolgozásakor nincs szennyvízkibocsátás, és hasznosítható az évi 6 E t nátriumsó (elsősorban nátrium-karbonát és nátrium-szulfát).

Az eljárással különböző üzemzavarokhoz vezető anyagok (pl. polimerizációs prekursor, polimerek és valamennyi oldott szénhidrogén) eltávolíthatók az anyalúgból. A szénhidrogéneket az üzemben használatos aromás oldószerekkel vonják ki. Az anyalúg magas kémiai oxigénigénye (KOI), ami elsősorban a Na₂S tartalomából adódik, mindenféleképpen kezelést igényelne a benne levő hasznos anyag kinyerése nélkül is.

A legelterjedtebb anyalúgkezelési módszer a WAO eljárás és az égetés. Az előkezelés mind a hagyományos, mind a katalitikus WAO berendezések teljesítményét növeli, emellett javul az üzemelés biztonsága. Az égetéskor pedig csökken az előmelegítőben és az égőfejnél jelentkező dugulás.

Az anyalúg összetétele

Az etilén-előállításnál használt anyalúg az ismert mennyiségű nátriumsók és lúg mellett nagy mennyiségben tartalmaz különböző szennyező anyagokat, amelyek közé az oldott szénhidrogének, polimerek és aktív polimer prekur-

zorok tartoznak. Ezenkívül olyan kevésbé ismert szennyező anyagok is jelen vannak, amelyek a későbbi technológia során dugulást idéznek elő és gátolják a nátrium-szulfid oxidációját nátrium-szulfáttá.

A polimer prekursorok polimerizációs sebessége a hőmérséklet és a nyomás emelkedésével arányosan nő. A karbonilgyökök polimerizációját a nátrium-hidroxid oldat katalizálja, míg a diének polimerizációját az oxigén, oxidáló ágensek és nehézfémek segítik elő.

A szerves szennyező anyagok kétféle formában fordulnak elő: oldatban és külön fázist alkotva. Az oldott komponensek koncentrációja oldhatóságuktól függően különböző. A telítetlen és könnyű aromás komponensek oldhatósága jobb, mint a telítetteké és a nehézfrakcióké. Az oldhatósági határ alatt jelenlevő vegyületek a vizes fázistól elkülönülő, olajos cseppekben válnak ki, míg a szilárd polimer részecskék az anyalúgban jól láthatóan diszpergálva jelennek meg.

Az anyalúg hagyományos kezelése

A hagyományos technológia olajmentesítésből és gáztalanításból áll. Az olajmentesítő tartályban az anyalúgot nagy fölöslegben alkalmazott benzinnel kezelik, ennek során kis mennyiségben adagolnak friss oldószert, és folyamatosan vezetik el a kioldott olajat és polimer részecskéket tartalmazó kimerült benzint. A polimerek nagy része ezzel a módszerrel eltávolítható, ugyanakkor az anyalúg telítődik a benzin komponenseivel, és az oldott szerves vegyületeknek csak igen kis része távozik el.

Az olajmentesítés során a szabad szénhidrogének és a szilárd polimer részecskék jó hatásokkal távolíthatók el, de a polimer prekursorok oldatban maradnak. Az oldott szénhidrogének eltávolítása nem kielégítő, ami az extrakció kis áramlási sebességével magyarázható.

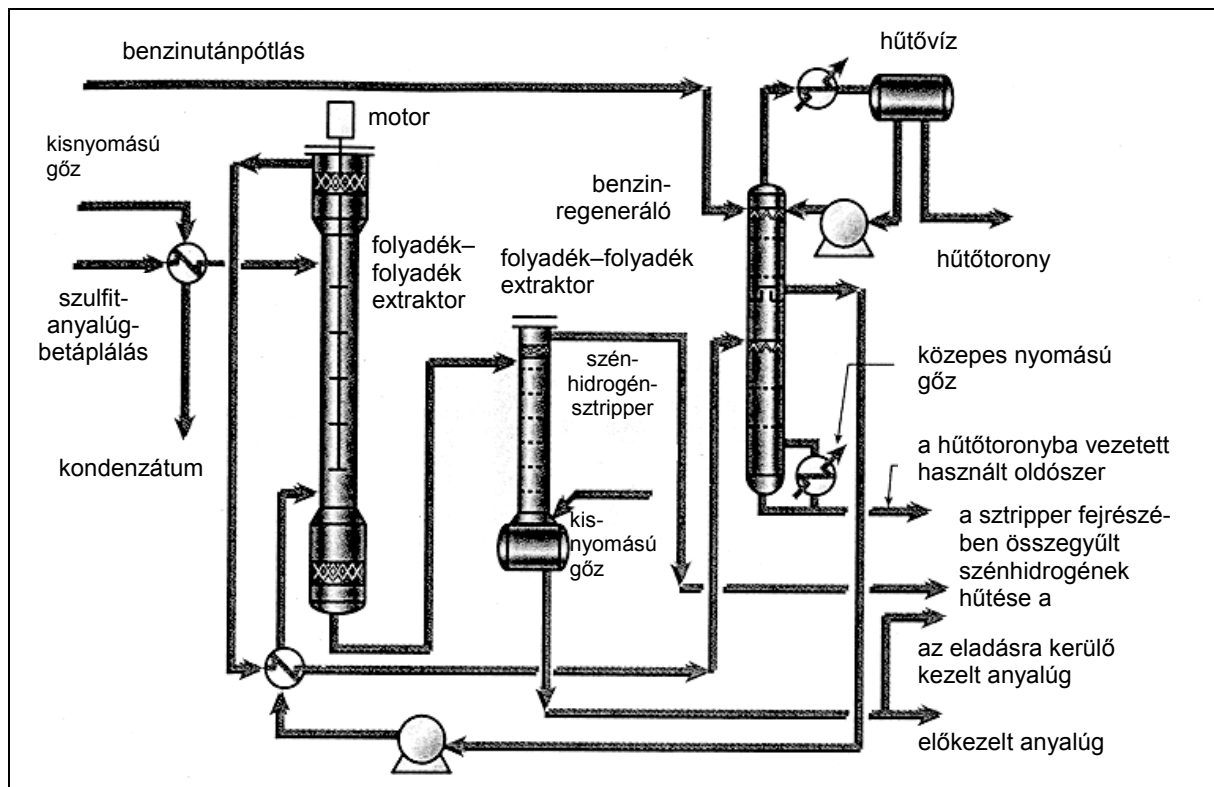
A gáztalanítás a nagynyomású anyalúg nyomáscsökkentésével történik, ennek során a könnyű, kis oldékonyságú szénhidrogének eltávolíthatók. Az aktív és reakcióképes telítetlen és nehéz szerves vegyületek, a tulajdonképeni polimer prekursorok, oldatban maradnak.

A Pretreat eljárás

A reakciótoronyból távozó anyalúgot először olajmentesítik, ennek során az anyalúgban keletkezett polimereket távolítják el. A gáztalanításkor az oldott szénhidrogén gázokat részben elégetik, majd az anyalúgot a tárolótartályba továbbítják, ahol az olaj és a polimer az oldat tetején gyűlik össze, így ott összegyűjthető és könnyen eltávolítható.

A technológia a következő berendezésekből áll (1. ábra):

1. folyadék–folyadék (Karr) extraktor
2. szénhidrogén-sztripper,
3. benzinregeneráló.

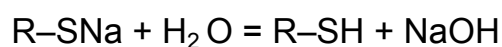


1. ábra A Pretreat eljárás folyamatábrája

Az olajmentesített anyalúg és az aromás oldószer ellenáramban áramlik a Karr-extraktorban, így kiküszöbölik az emulzióképződést. Az extraktort 5–10 elméleti tányérszámra tervezik, ahol az anyalúg a 75–85 °C-os hidrogénezett benzinnel érintkezik. Az extrakció során a polimerizációra képes karbonilgyökök és diének az anyalúgból átvándorolnak az aromás oldószerfázisba. Az extraktor hatásfoka több mint 95%.

A benzinnel kezelt anyalúgot a folyadék–folyadék extraktor aljáról vezetik el, eközben az anyalúg telítődik a benzin könnyű aromás vegyületeivel, amelyeket a szénhidrogén-sztripperben kihajtanak, ezek a sztripper tetején összegyűlnek, ahonnan hűtőtoronyba vezetve kondenzálódnak.

Az oldószeres extrakció után az anyalúgot forró gőzzel kezelik, aminek során a benzol és a könnyű aromás vegyületek több mint 99%-a, ill. a toluol több mint 95%-a eltávolítható. Ugyanebben a lépésben az anyalúg különböző merkaptánvegyületei, amelyek túlnyomórészt CH_3SNa -ból, kisebb részben $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ -ból állnak, illó CH_3SH és $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ vegyületekké alakulnak, amelyek az extraktor tetején gyűlnek össze, ezeket onnan vezetik el. A folyamat a következő egyenlettel írható le:



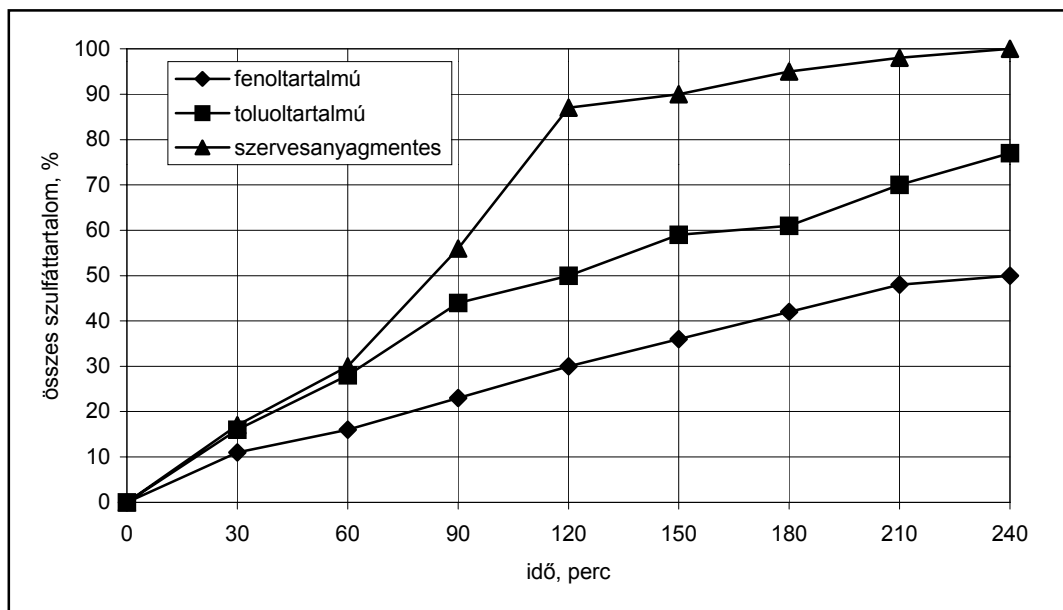
A sztrippelés során keletkezett polimereket szűréssel választják le az anyalúgból, míg a nehéz szerves vegyületek visszamaradnak az anyalúgban.

A folyadék-folyadék extraktorból elvezetett benzint regenerálják, majd visszavezetik az extraktorba.

A módszer előnyei

1. Az anyalúgból értékes, hasznosítható anyagot nyernek ki.
2. Ha nem értékesítik a regenerált anyagot, akkor az anyalúg kezelésére használható fel.

A WAO reaktorban az anyalúgot oxidálják, ezáltal a KOI az előírt szintre csökkenthető, amennyiben szennyvízként távozik az üzemből. Az oxidáció határfoka az anyalúgban oldott szénhidrogének mennyiségétől függ. A félüzemi kísérletek során kapott eredményeket a 2. ábra mutatja be. A diagramon jól látható, hogy az anyalúg toluol- és fenoltartalma jelentősen csökkenti a WAO reaktor oxidációs határfokát a nátrium-szulfit nátrium-szulfáttá alakításakor. Szoros összefüggés van a Pretreat eljárás oxidációt fokozó hatása, a további oxidációt kivédő hatása és a kihozatal között.



2. ábra Az aromás vegyületek hatása a kisnyomású WAO oxidációs határfokára

Az etilén-előállításakor keletkező anyalúgot a papíriparban a papírgyártásnál használt nátronlúg pótlására lehet felhasználni, ha a papírgyártás szempontjából nemkívánatos vegyületektől, pl. aromás szénhidrogénektől, polime-

rektől és polimer prekursoroktól megszabadítják. A Pretreat eljárással a zavaró vegyületek koncentrációja 10 ppm alá csökkenthető.

Az etilényártás anyalúgia a nemesfém katalizátorok előállításában, fémkezelésben és bőrcserzésben is hasznosítható. Természetesen a felhasználók között első helyen a világon mintegy 5700 papírgyár áll, és az anyalúghasznosításban rejlő környezeti és gazdasági előnyöket még messze nem használták ki kellőképpen. Az eljárással az egyébként veszélyes anyagok értékes melléktermékké alakíthatók és más iparágakban hasznosíthatók.

A próbaüzemelés összegzése

A brazíliai telephelyen két etilén-előállító egység működik. A két üzemben keletkező anyalúgot elő- és utókezelésnek, továbbá oxidációnak vetik alá, ezek a következő lépésekből állnak:

- Pretreat egység, amely egy folyadék–folyadék (Karr) extraktorból, szénhidrogén-sztripperből és benzinregenerálóból áll.
- Kisnyomású WAO oxidáció.
- Ózonnal végzett oxidáció, a berendezés egy ózongenerátorból és ózonreaktorból áll.
- Semlegesítő állomás.

1. táblázat

Az anyalúgkezelés tervezésének alapadatai

	A betáplálásra kerülő anyalúg, olajmentesítés után	Elvezetés az extraktorból	Elvezetés a sztripperből	Elvezetés a WAO-ból	Elvezetés az ózonreaktorból	Elvezetés a semlegesítőből
Karbonilvegyületek	50–100	<5	<1	<1	<0,1	<0,1
Diének	100–1000	<20	<5	<1	<0,1	<0,1
Toluol	1000	1000	<10	<1	<0,1	<0,1
pH	13–14	13–14	13–14	12–14	12–14	8–9
Na ₂ S	<3	<3	<3	<1	<5 ppm	
A szulfid/szulfát konverzió			0%	>70%	>90%	

Az 1. táblázat az egyes technológiai lépések után mért szennyezőanyag-koncentrációt tartalmazza. A 2. táblázat az anyalúg sókoncentrációját mutatja be kezelés előtt. A tervezéskor mindkét etilén-előállító vonalon 4 t/h anyalúg árammal számoltak. Próbaüzeme-

2. táblázat

Az anyalúg szervesetlenvegyület-tartalma, %(m/m)-ban

NaOH	1,44
Na ₂ CO ₃	4,39
Na ₂ S	3,72
Összes sókoncentráció	9,55

léskor a mérési eredmények (3. táblázat) az előírt értékeket nem haladták meg, sőt alatta maradtak. Az extraktor tervezésekor a következő értékekkel számoltak:

- a karbonilvegyületek teljes és a diének több mint 95%-os eltávolítása az anyalúgból,
- a diénkoncentráció 20 ppm alá csökkentése az extrakció után.

3. táblázat

A folyadék–folyadék (Karr) extraktor jellemzése

Keverő sebessége, ford/perc	A betáplált anyalúg diéntartalma, ppm	A tisztított anyalúg diéntartalma, ppm	Diénel távolítás %-ban
110	221	10	95,5
120	158	8	95,0
125	141	8	94,3
135	156	5	96,7
140	162	5	96,9

4. táblázat

A kezelt anyalúg összetétele

Benzol, ppm	nem mérhető
Toluol, ppm	0,12
C ₈ S, ppm	0,005
C ₉ +, ppm	0,040
Metil-tercier-butyl-éter, ppm	0,186
Olaj és zsír, ppm	146

A folyadék–folyadék extraktorból távozó anyalúgból 135 °C-os gőzzel hajtják ki a szénhidrogéneket. A szénhidrogénmentesítés hatásosságát a toluolkoncentráció 1 ppm alá csökkentésével ellenőrizték. A 4. táblázatban az előkezelt anyalúg szénhidrogén-koncentrációja szerepel.

A próbaüzem 18 hónapja tart, ezalatt a sztripper folyamatosan, meghibásodás nélkül üzemelt, aminek következtében az anyalúgot sikerült teljesen benzolmentesíteni és a toluolkoncentrációt 0,12 ppm-re csökkenteni. Az olaj- és zsírtartalom 145 ppm értéke a diénből képződő polimerrel függ össze. Az anyalúgot 5 µm-es szűrőn engedték át, hogy a szuszpendált polimer koncentrációját 10 ppm alá csökkentsék.

A próbaidő alatt az ózonizátor is hibamentesen üzemelt. Az 5. táblázat tartalmazza a WAO-ban és ózonizátorban előforduló kénvegyületek koncentrációját. Érdeemes megjegyezni, hogy az ózonizátor két esetben is a tervezett-nél jobb eredményt adott:

- az oxidált vegyület N₂S tartalma 1 ppm alatt maradt, a tervezett érték 5 ppm volt,
- a Na₂S konverziófoka Na₂SO₄-tá elérte a 97%-ot, a tervezett érték 90% volt.

Az oxidációs reaktor jellemzése

	Na_2S ppm	$\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + Na_2SO_3 ppm	Na_2SO_4 ppm	Na_2SO_4 konverzió %
Betáplált anyalúg	25 500	25 500	21 300	0
WAO A reaktor	5 362	16 062	27 140	49
WAO B reaktor	6,7	5 446	47 110	85
WAO C reaktor	1,3	3 408	49 390	90,1
Ózonreaktor	<1	1 012	56 600	97,3

(Haidekker Borbála)

Kurukchi, S.: Spent-caustic treating technology. = Oil & Gas Journal, 99. k. 19. sz. 2001. máj. 7. p. 48–52.

Pandey, A.; Soccol, C. R. stb.: Biotechnological potential of agro-industrial residues: sugarcane bagasse. = Bioresource Technology, 74. k. 1. sz. 2000. aug. p. 69–80.

HÍR

A réz újrafeldolgozása

A fémek és műszaki anyagok újrafeldolgozásáról rendezett negyedik konferencián (Pittsburg, 2000. okt. 22–25.) egy indiai kutatóintézet előadója szerint az elektrosalakos olvasztási módszer hatékony újrafeldolgozási eljárás réz és más értékes fémhulladék hasznosítására. Ebben az eljárásban hagyományosan olyan elektródot alkalmaznak, amely elfogy az eljárás során. Az előadásban olyan eljárást ismertettek, amelyben az olvasztótégely és az elektród is grafitból készült és amellyel 10 ppm-nél kevesebb oxigént tartalmazó réztömböket lehetett előállítani. Ugyanezzel az eljárással rézhulladékból réz–króm és réz–titán ötvözetek is készíthetők.

Rézvisszanyerés galvanizáló oldatokból

Egy belga cég előadója a hordozós folyadékmembrán technológiáról (SLM) tartott előadást, amelynek segítségével a réztartalmú galvánfürdő-maradékokból lehet visszanyerni a rezet. Az olyan maradékok, mint pl. a savas öblítőoldatok vagy cianidos, réztartalmú galvánfürdő-hulladékok, viszonylag kis mennyiségben tartalmazzak rezet. Egy 18 m² összfelületű, 2 SLM modul tartalmazó félüzemi berendezést behatóan megvizsgáltak, mind rövid, mind

hosszú idejű alkalmazásokban. Kiderült, hogy a berendezés segítségével 40 l/h áramlási sebességgel lehet 500 ppm rézet tartalmazó réz-szulfátos öblítőoldatokat kezelni. Az így keletkező hulladékoldat réztartalma néhány ppm-re csökkenthető, a fémrezet pedig az ilyen módon betöményített oldat elektrolízisével lehetett kinyerni. Ezt a technológiát más híg, réztartalmú oldatok kezelésére is alkalmazni lehet, pl. rézfeldolgozó üzemek szennyvizére vagy bányavizekre.

Egy amerikai előadó az Energiaügyi Minisztériumból azt vizsgálta, hogy a folyadékemulziós membránok (LEM) hogyan használhatók a réz és cink szelektív eltávolítására és visszanyerésére bányaszennyvizekből. A vizsgálatok kiterjedtek egy hordozható, félüzemi méretű, átfolyós rendszerű LEM rendszerre is. A vizsgált bányavizek réztartalma 100 és 1400 ppm között változott. A tipikus eredmény mintegy 90%-os visszanyerési hatásfok volt. Annak ellenére, hogy a kiindulási oldatok sok szennyeződést tartalmaztak, a kapott réz tiszta volt.

Rézkinyerés salakból

A moszkvai Színesfém Intézet előadója arról beszélt, hogy a rézkinyerés eddig ismert legjobb módja a szulfidos alapanyagok autogén olvasztási technológiájának salakjából az, hogy az olvasztott salakot villamos kemencében kezelik redukálószerrel (pl. koksz) és szulfidálószerrel (pl. pirit) hozzáadása mellett. Az eljárás egyetlen hátránya, hogy az így kapott salak még mindig legalább 0,5% rézet tartalmaz. Ehelyett egy olyan módszert vizsgáltak meg, amelyben metán–kén-dioxid keverékkel kezelik az olvadt salakot, oxigén jelenlétében. Az 1373–1573 K hőmérséklet-tartományban a gázelegyből redukáló és szulfidáló komponensek (H_2S , S, COS, CO, CO_2 , H_2 , H_2O) keletkeznek. 1 tonna salakhoz mintegy 100–150 normál m^3 gázelegyre volt szükség. Azzal, hogy a Fe^{3+} ionok koncentrációját 10–15%-ról 2–3%-ra sikerült csökkenteni, csökkent a rézionok oldhatósága is az olvadékban, és a gázok keverő hatásának eredményeként felgyorsult a szulfidos fázis és a salak szétválása. A kiindulási salak réztartalma 0,8–1,3%, hőmérséklete 1523 és 1573 K közötti volt, míg az eljárás után a salak réztartalma 0,12–0,14%-ra csökkent. Az így nyert dúsított anyagot a olvasztási maradékkal együtt (50–55% Cu-tartalommal) konvertálták. A keletkezett gázokat a savüzembe vezették kén-visszanyerés céljából.

(Metall, 55. k. 7–8. sz. 2001. p. 444–445.)