



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
ENERGETIKAI GÉPEK ÉS RENDSZEREK TANSZÉK
PATTANTYÚS-ÁBRAHÁM GÉZA GÉPÉSZMÉRNÖKI TUDOMÁNYOK DOKTORI
ISKOLÁJA



REDEL



LEMO

The Original Push-Pull Connector

REDEL ELEKTRONIKA KFT. – LEMO GROUP

Nehézfém tartalmú hulladékvizek ártalmatlanítása fiziko-kémiai eljárásokkal a Cu^{2+} és Ni^{2+} analógiáján alapulva

Ph.D. Tézisfüzet, írta:

Torma Csilla Zsófia

Témavezető:

Cséfalvay Edit, *Ph.D.*

Budapest, 2018

1. Összefoglalás és célkitűzés

Az ipari tevékenységek során hatalmas mennyiségű magas sótartalmú hulladékvíz keletkezik, melynek sótartalma korlátozza annak további felhasználását. Ennek okán a hulladékvíz kezelés és sótalanítás kiemelt fontosságúvá vált az ipari vízgazdálkodásban. A magas sótartalom mellett a nehézfém tartalom tovább nehezíti a vízkezelést. Számos technológia létezik a hulladékvizek kezelésére; csapadékképzéses eljárások, bepárlás, ioncsere, komplex képzés, stb., de általában ezek kombinációja biztosít megfelelő megoldást a nehézfémek eltávolítására. Az alkalmazott technikák közül a membrántechnológiai eljárások széles körben tanulmányozott környezetbarát eljárások; hiszen esetükben nem (vagy csak kis mértékben) szükséges vegyszer adagolás.

Mivel a gyártási technológiák csak nehezen változtathatóak meg, ezért nagyobb hangsúlyt kell fektetni a hatékony hulladékkezelésre, a hulladék térfogat és/vagy szennyező anyag tartalmának csökkentésére a kibocsátási határértékek betartása érdekében. Az ipari vízkezeléssel kettős célt érhetünk el; technológiába visszaforgatható tiszta vizet lehet előállítani, valamint értékes komponenseket visszanyerni.

Az elektro dialízis (ED) egy feltörekvő eljárás az ivóvíz előállításban, pl. tengervíz sótalanítása vagy adott komponensek visszanyerése esetében [1], ugyanakkor csak néhány tanulmány lelhető fel a szakirodalomban, ahol az ED-t nehézfém- és magas sótartalmú hulladékvizek kezelésére használják, kiváltképpen nem ipari eredetű valódi hulladékvizek kezelésére. Érdemes lehet az újszerű eljárásokat, mint pl. az ED-t összevetni a jól ismert, kipróbált technológiai megoldásokkal, mint pl. a nanoszűrés (NF).

Mivel a NF membrán visszatartja a többértékű ionokat, alkalmas fém ionok folyadék fázisból történő eltávolítására. A galvániparból

származó leggyakoribb szennyező nehézfém komponens, a réz ion esetében a NF 47 – 98 %-os eltávolítási hatékonyságot [II; III; IV; V] lehet elérni a kiindulási koncentrációtól, összetételtől és alkalmazott nyomástól függően. Habár a vizsgált réz ion koncentrációk lefedték a valódi galvánipari hulladékvizek koncentráció tartományát a réz ion tekintetében, de a teljes ion koncentráció nem közelítette meg a magas sótartalmat, sem a valódi hulladékvizek teljes ion tartalmát. Valódi hulladékvizek esetében a viszonylag alacsony kezdeti réz ion koncentráció ellenére, a teljes sótartalom jelentős hatást gyakorol a réz visszatartásra [V], kb. a felére csökkent visszatartást (41 – 45 %) eredményez a modell oldatoknál tapasztalt értékekhez (94 – 98 %) képest [VI].

A galvanizációs eljárások alapvető problémája a cseppáthordás (*drag-out*), amely révén a galvánfürdő-veszteség mellett az öblítővizekben folyamatosan emelkedik a nehézfémek koncentrációja. Az öblítővizek ED kezelésével a fémtartalom koncentrálnálható és visszaforgatható az aktív fürdőbe, ekképpen a fürdő nehézfém vesztesége csökkenthető, továbbá a diluátumot hasznosítva a párolgási veszteség is kompenzálható, ezáltal csökkentve a szükséges anyagpótlás mértékét [VII]. Az ED-t sikeresen alkalmazták fényes nikkelt fürdő öblítővizét modellező szintetikus oldatok kezelésére. A kezelés következtében a modell oldat fajlagos elektromos vezetőképessége (továbbiakban vezetőképesség) számottevően csökkent és a tisztított fázist újra felhasználták öblítővízként. A nikkeltben feldúsult koncentrált fázis elméletileg alkalmas lehet a galvánfürdőbe való visszaforgatásra [VIII]. Habár ígéretes eredményeket értek el szintetikus oldatok esetében, az ED eljárást nem alkalmazták valódi nehézfém-tartalmú hulladékvizek kezelésére.

A projekt és a disszertációm célja egy olyan technológia kidolgozása nehézfém- és magas sótartalmú hulladékvizek kezelésére, amely a szervesetlen szennyező komponensek eltávolítása és energiafelhasználás szempontjából is hatékony, szem előtt tartva az ipari megvalósíthatóságot, megfelelő léptéknövelést követően.

2. Alkalmazott módszerek és kísérleti berendezések

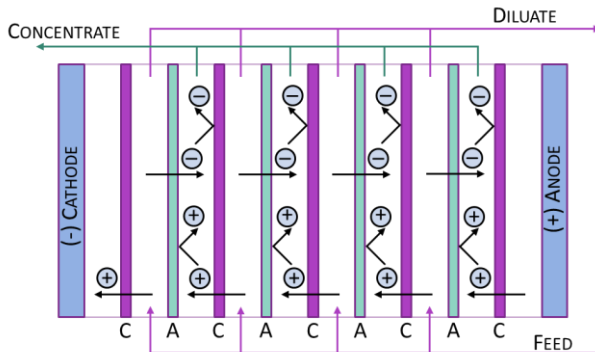
A membrántechnológiai kísérletek során meghatározásra kerültek a membránokat jellemző kulcs paraméterek; a NF esetében tiszta vizes- és permeátum fluxus, visszatartás és demineralizációs százalék, az ED esetében pedig demineralizációs százalék, százalékos extrakció és szeparációs koefficiens. A vezetőképességet, pH-t, $KOIk$ -t és a vizsgált ionok koncentrációját (Ni^{2+} ; Cu^{2+} ; Na^+ ; Cl^- ; SO_4^{2-} ; NO_3^-) szintén vizsgáltuk. Az ED kísérletek esetében a berendezés elektromos energia fogyasztását is regisztráltuk.

2.1. Nanoszűrés

A NF kísérleteket egy univerzális labor léptékű membránszűrő berendezésen végeztük (CM-Celfa P28) szakaszos üzemben, keresztáramú szűrési módban. A kísérlethez Desal DL lapmembránt használtunk, 28 cm^2 -es aktív felülettel. Az alkalmazott nyomás 30 bar volt és a kísérleteket állandó hőmérsékleten hajtottuk végre.

2.2. Elektrodialízis

Az ED egy membrán szűrési eljárás, amelynek hajtóereje az elektromos potenciál gradiens. Segítségével lehetővé válik különböző szervesetlen komponensek elválasztása a betáplált oldatból; miáltal a disszociált ionok áthaladnak a megfelelő ionszelektív membránokon, két elválasztott folyadékáramot hoznak létre; egy ion-mentes fázist, a diluátumot és egy ionokban feldúsított fázist, a koncentrátumot, ahogy ez megfigyelhető az *1. ábrán*.



1. ábra. ED elvi folyamata

Az ED kísérleteket egy labor léptékű ED-R berendezésen (Membrain P EDR-Z/10-0.8) végeztem, amely 10 db RALEX AM(H)-PP és 11 db RALEX CM(H)-PP heterogén ioncserélő membránt tartalmazott, melyeknek aktív felülete egyenként 64 cm^2 volt.

2.3. Hőszivattyús vákuumbepárlás

A bepárlási kísérleteket egy félüzemi léptékű hőszivattyús vákuumbepárló készüléken (Veolia Water R150v03) végeztük, amelynek munkaközege R407C gáz volt.

A teljes rendszer pillanatnyi áramfelvételét, a pára kondenzátum térfogatáramát, az üstben lévő relatív nyomást (vákuum) és a pára kondenzátum vezetőképességét folyamatosan mértük. A betáplált oldat és a koncentrált fázis vezetőképességét a kísérlet kezdetén és a végén mértük meg.

2.4. ED matematikai modellezése

Az ED folyamata leírható alapvető elektrokémiai szabályok, azaz az ellenállás modell alapján. A hulladékvizeket jellemző globális paraméter, a fajlagos elektromos vezetőképesség információt szolgáltat a teljes oldott sótartalomról. Célunk egy olyan modell megalkotása volt,

amelyben a vezetőképesség szolgál kulcs paraméterként. Egy adott alkalmazott feszültség esetén, egy adott oldatra vagy hulladékvízre a szemi-empirikus modell paramétereinek meghatározása után, ismerve a kiindulási oldat vezetőképességét, a vezetőképesség és az abszolút áramerősség időbeli lefutása, továbbá a szükséges kezelési idő meghatározható.

3. Tézisek és eredmények

Munkám során először a nanoszűrés és az ED alkalmazhatóságát vizsgáltam nehézfém- és magas sótartalmú modell és valódi galvánipari eredetű hulladékvizek esetében. Mindkét eljárás tekintetében meghatározásra kerültek az optimális működési paraméterek.

A beprálás egy széles körben alkalmazott hőtani művelet, amely során az ED-hez hasonlóan alacsony vezetőképességű tiszta fázist nyerhetünk, függetlenül a betáplált oldat egyértékű ion tartalmától. Erre alapozva összevettem ezt a két technikát fajlagos elektromos energia felhasználás szempontjából, 1 dm³ előállított tiszta vízre vonatkozóan.

Végül az ellenállás modellből és a Kohlrausch összefüggésből kiindulva egy matematikai modellt állítottunk fel az ED folyamatának leírására, amely segítségével egy adott összetételű hulladékvízre megbecsülhetjük a kezelés eredményét. Az ED technika ipari folyamatba történő integrálása esetén jelentős haszna lehet a modellnek; segítségével megbecsülhetőek a szükséges üzemeltetési paraméterek a kibocsátási határértékek teljesítése, az újrahasználathoz szükséges vízminőség elérése, vagy a vezetőképességgel arányos koncentráció maximálása érdekében, hogy a lehető legkisebb térfogatú veszélyes hulladékot kapjuk.

Mivel az ED hajtóereje az elektromos potenciál gradiens, az elválasztás az ionok elektromos töltésén alapszik. Következésképpen az

ED kapcsán elért, disszertációmban ismertetett eredmények egyértelműen kiterjeszthetők a galvanizációs eljárásokban előforduló összes nehézfém ionra (pl. Sn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Au^+ , Ag^+ , Cr^{3+} , Cr^{6+} , stb.), az elektromos térben a Cu^{2+} és Ni^{2+} ionokhoz hasonló viselkedésük alapján.

1. Tézis

A kutatásom során fény derült arra, hogy az elektrodialízis (ED), amelyet az ivóvíz előállításban és az energetika iparban már kb. 10 éve használnak, nehézfém tartalmú ipari hulladékvizek kezelésére azonban nem alkalmazták. Modell oldatokkal végzett kísérletek után elsőként alkalmaztam az ED-t valódi galvánipari eredetű hulladékvizek kezelésére és bizonyítottam, hogy az ED hatékony eljárás nehézfém ionok és sók egyidejű eltávolítására, modell- és valódi ipari hulladékvizek esetében, 30000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kiindulási fajlagos elektromos vezetőképesség értékig. Meghatároztam a kezeléshez szükséges minimálisan alkalmazandó feszültség értékét is; legalább 6 V alkalmazott feszültség szükséges a vizsgálfhoz hasonló összetételű hulladékvizek ED-sel történő kezeléséhez.

Kapcsolódó publikációk: 1; 2; 5; 6; 8

2. Tézis

Összevettem a nanoszűrés (NF) és ED technikák hatékonyságát nehézfém tartalmú hulladékvizek esetén. Megállapítottam, hogy mindkét technika hasonló hatékonyságú és alkalmas nehézfém ionok oldatból történő eltávolítására; 81,0 – 90,5 % közötti visszatartást tapasztaltunk Cu^{2+} és Ni^{2+} ionokra NF esetében, míg 80,8 – 96,6 % közötti százalékos extrakciót Cu^{2+} és Ni^{2+} ionokra ED esetében, a vizsgált 0,005 – 13,2 mg/l kiindulási koncentráció tartományban.

Kapcsolódó publikációk: 1; 2; 7

3. Tézis

Vizsgáltam a nehézfém ionok és magas sótartalom együttes jelenlétének hatását a NF hatékonyságára, először modell oldatok, majd valódi nehézfém- és magas sótartalmú hulladékvizek esetében. Megállapítottam, hogy az ionok visszatartására hatással van együttes jelenlétük: habár a NF membrán a nehézfém ionok 94 – 98 %-át vissza tudja tartani 4 g/l-es nehézfém tartalmú oldatok esetén, az egyértékű ionok jelenléte (pl. nátrium- és kloridionok) negatív hatást gyakorol a nehézfémek visszatartására; 12,5 – 90,5 %-ra csökkent visszatartást eredményezve 0,051 – 0,888 mg/l-es nehézfém koncentráció tartományban, 1,2 – 46,8 g/l egyértékű ion (Na^+ és Cl^-) tartalom mellett.

Kapcsolódó publikációk: 1; 3; 7; 9

4. Tézis

Vizsgáltam a nehézfém ionok és magas sótartalom együttes jelenlétének hatását az ED hatékonyságára, először modell oldatok, majd valódi nehézfém- és magas sótartalmú hulladékvizek esetében. A nanoszűrőssel ellentétben az ED jelentősen magasabb eltávolítási hatékonyságot biztosít egyértékű ionok jelenlétében. Extrém magas fajlagos elektromos vezetőképességű valódi hulladékvizek esetében, 30000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -ig, az ED demineralizációs százaléka magasabb, mint 91 % és 99 % volt, míg a NF esetében ugyanezek az értékek 26 % és 62 %-nak adódtak az ilyen típusú vizsgált két valódi hulladékvíz esetében.

Kapcsolódó publikációk: 1; 7

5. Tézis

A nagy tisztaságú víz előállítására alkalmas hőszivattyús vákuumbepárlás és ED energetikai összehasonlítása során megállapítottam, hogy az ED egy nagyságrenddel kevesebb energiát ($0,059 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{dm}^3$) használ fel egységnyi tiszta víz előállításához a hőszivattyús vákuumbepárláshoz képest ($0,543 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{dm}^3$), megegyező minőségű tiszta víz előállítása mellett.

Kapcsolódó publikációk: 4; 5; 6

6. Tézis

Valódi hulladékvizek esetén a fajlagos elektromos vezetőképesség információt szolgáltat a teljes oldott sótartalomról. Kidolgoztunk egy az ellenállás modellen és a Kohlrausch összefüggésen alapuló modellt az ED folyamatának leírására, amelyben a vezetőképesség szolgál kulcs paraméterként. Egyidejűleg a modell szemi-empirikus konstansai is meghatározásra kerültek, 6 V-on kezelt NaCl and Na₂SO₄ oldatokra.

A mért abszolút áramerősség értékekre legjobban illeszkedő függvény a tangens hiperbolikus:

$$I[\text{A}] = I_0 \cdot \left[\tanh \left(-\frac{t[\text{min}]}{k_1} + k_2 \right) + 1 \right]$$

ahol I_0 [A] a kezdeti abszolút áramerősség, k_1 [min] és k_2 [-] konstansok és t [min] a kezelési idő. I_0 , k_1 és k_2 más-más értéket vesznek fel különböző kiindulási fajlagos elektromos vezetőképességű oldatok és különböző alkalmazott feszültség esetén.

7. Tézis

Az ellenállás modelltől kiindulva az abszolút áramerősség számítható az oldat pillanatnyi fajlagos elektromos vezetőképesség értéke alapján egy adott ED berendezésre, a következőképpen:

$$I = \frac{U}{n_{AM} \cdot R_{AM} + n_{CM} \cdot R_{CM} + R_D + R_C}$$

ahol U [V] az alkalmazott feszültség, n_{AM} és n_{CM} [-] rendre az anion- és kationcserélő membránok száma, R_{AM} [Ω] az anioncserélő membrán ellenállása, R_{CM} [Ω] a kationcserélő membrán ellenállása, R_D [Ω] a diluátum ellenállása és R_C [Ω] a koncentráció ellenállása.

Kifejtve:

$$I = \frac{U}{n_{AM} \cdot \frac{R_{AM,s}}{A_{AM,eff}} + n_{CM} \cdot \frac{R_{CM,s}}{A_{CM,eff}} + \frac{h}{\kappa_D \cdot A} + \frac{h}{\kappa_C \cdot A}}$$

ahol U [V] az alkalmazott feszültség, n_{AM} és n_{CM} [-] rendre az anion- és kationcserélő membránok száma, $R_{AM,s}$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] az anioncserélő membrán felületi ellenállása, $R_{CM,s}$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] a kationcserélő membrán felületi ellenállása, h [cm] az áramlási hossz, azaz a *spacer*-ek által meghatározott távolság a membránok között, A [cm^2] az áramlási keresztmetszet az ion transzport szempontjából, amely megegyezik az egyes membránok effektív felületével, κ_D [S/m] az egyesített diluátum áram fajlagos elektromos vezetőképessége és κ_C [S/m] az egyesített koncentráum áram fajlagos elektromos vezetőképessége, mindkettő az ED cellából kilépve, az egyesített áramokban mérve.

8. Tézis

A fajlagos elektromos vezetőképesség értékekre legjobban illeszkedő függvény a tangens hiperbolikus:

- a koncentráum fázisra:

$$\kappa_C \left[\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right] = C_1 \cdot \tanh\left(\frac{t[\text{min}]}{C_2}\right) + C_3 \quad (1)$$

- a diluátum fázisra:

$$\kappa_D \left[\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right] = D_1 \cdot \tanh\left(-\frac{t[\text{min}]}{D_2}\right) + D_3 \quad (2)$$

ahol C_1 [$\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$], C_2 [min], C_3 [$\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$], D_1 [$\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$], D_2 [min] és D_3 [$\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$] szemi-empirikus konstansok és t [min] a kezelési idő.

4. Publikációs lista

Folyóirat cikkek

- [1] C. Z. Torma, E. Cséfalvay: *Nanofiltration and Electrodialysis: Alternatives in Heavy Metal Containing High Salinity Process Water Treatment*. Chemical Papers 2018; 72 (5): 1115-1124.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0433-7>
- [2] C. Z. Torma, E. Cséfalvay: *Review of heavy metal containing, high salinity water treatment via nanofiltration and electrodialysis*. Proceedings of the 13th Conference on Heat Engines and Environmental Protection. 2018; pp. 153-160.
ISBN: 978-963-313-280-7, DOI: –
- [3] C. Z. Torma, E. Cséfalvay: *Nanofiltration: a final step in industrial process water treatment*. Periodica Polytechnica Chemical Engineering 2017; 62 (1): 68-75.
DOI: <https://doi.org/10.3311/PPch.10640>
- [4] Torma Cs. Zs., Cséfalvay E.: *Magas sótartalmú hulladékvizek kezelési lehetőségei: bepárlás és elektrodiálízis*. Energiagazdálkodás 2017; 58 (4-5): 13-17., DOI: –

Konferencia előadások és absztraktok

- [5] Torma Cs. Zs., Cséfalvay E.: *Hulladékvíz sótalanítás a galvániparban*. Magyar Víz- és Szennyvíztechnikai Szövetség: Innováció a szennyvíztisztításban és az ivóvízkezelésben Szakmai Nap – előadás Budapest, Magyarország, 2018.11.07
- [6] Torma Cs. Zs., Cséfalvay E.: *Elektrodiálízis: nehézfém- és magas sótartalmú hulladékvizek hatékony kezelési lehetősége az iparban*. Magyar Víz- és Szennyvíztechnikai Szövetség: Dr. Dulovics Dezső Junior Szimpóziuma 2018. – előadás Budapest, Magyarország, 2018.03.22

- [7] C. Z. Torma, E. Cséfalvay: *Nanofiltration and electrodialysis: alternatives in high salinity process water treatment*. In: 44th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering – előadás és összefoglaló a konferencia kiadványban
Demänovská dolina, Nízke Tatry, Szlovákia, 2017.05.22-26.
Proceedings of the 44th International Conference of SSCHE, pp 108, ISBN: 978-80-89597-58-1
- [8] C. Z. Torma, E. Cséfalvay: *Influence of applied voltage on electrodialysis' efficiency in case of artificial and real heavy metal containing process waters*. In: 15th Workshop on Progress in Trace Metal Speciation for Environmental Analytical Chemistry – előadás és összefoglaló a konferencia kiadványban
Gdańsk, Lengyelország, 2016.09.04-07.
TraceSpec 2016 Book of abstracts, pp 32, ISBN: 978-83-62984-36-7
- [9] C. Z. Torma, V. Horváth, E. Cséfalvay.: *Treatment possibilities of heavy metal containing process waters*. In: Műszaki Kémiai Napok 2016. – előadás és összefoglaló a konferencia kiadványban
Veszprém, Magyarország, 2016.04.28
Conference proceeding of MKN'16. pp 138, ISBN: 978-963-396-087-5

Egyéb

- [10] C. Z. Torma, V. Horváth, E. Cséfalvay: *Nehézfémek eltávolítása hulladékvizekből*. Magyar Tudomány Ünnepe 2016, MTA EK Energia és Társadalom – előadás
Budapest, Magyarország

5. Irodalomjegyzék

- [I] Gabbarón, S., Gernjak, W., Valero, F., Barceló, A., Petrovic, M., RodríguezRoda I. Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electrodialysis reversal technology. *Journal of Hazardous Materials* 309:192–201. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.015>

- [II] Al-Rashdi, B., Somerfield, C., Hilal, N. Heavy metals removal using adsorption and nanofiltration techniques. *Separation and Purification Reviews*. 40(3):209–259. 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1080/15422119.2011.558165>
- [III] Ahmad, A.L., Ooi, B.S. A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chemical Engineering Journal*. 156(2):257–263. 2010.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.014>
- [IV] Oh-sik, K. Removal of heavy metals in wastewater using a nanofiltration. Membrane technology. Korea Environmental Industry and Technology Institute. 2011.
http://www.eiskorea.org/01_EnvironmentalTech/01_newTech_down.asp?schMenuCode=M9300&schTabCode=&strIdx=1158&strFileIdx=1&schCom=&schSearch=&intPage=1. Accessed on 15th June 2017.
- [V] Torma, C.Z., Cséfalvay, E. Nanofiltration: a final step in industrial process water treatment. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 62:68–75. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.3311/PPch.10640>
- [VI] Cséfalvay, E. Membrane operations in the green technology:solvent recovery and process water treatment. PhD thesis, Budapest University of Technology and Economics. Budapest. 2009.
<https://repozitorium.omikk.bme.hu/bitstream/handle/10890/835/ertekez.es.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [VII] Audinos, R. Improvement of metal recovery by electrodialysis. *Journal of Membrane Science* 27:143–154. 1986.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82051-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82051-7)
- [VIII] Benvenuti, T., Krapf, R.S., Rodrigues, M.A.S., Bernardes, A.M., Zoppas-Ferreira, J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 129:106–112. 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.002>