



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

---

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR  
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

**Elválasztástechnikai folyamatok környezetközpontú tervezése és  
ipari alkalmazása**

Tézisfüzet

Szerző: Koczka Katalin  
okleveles vegyészmérnök

Témavezető: Dr. Mizsey Péter  
MTA doktora

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

2009



## 1. BEVEZETÉS

Napjainkban környezetünk védelme az egész világot átfogó, aktuális probléma. Annak ellenére, hogy a környezetvédelemben a hulladékok keletkezésének megelőzése a cél, mégis, számos esetben elkerülhetetlen, hogy hulladék keletkezzen. Az ipari folyamatok és gyártások során keletkező hulladékok megfelelő kezelése, mennyiségének minimalizálása, visszaforgatása vagy ártalmatlanítása komoly kihívást jelent. A mai mérnöktársadalomra vár a feladat, hogy a már meglévő és működő ipari folyamatokat átalakítsák, vagy kiváltsák úgy, hogy azok megfeleljenek az egyre szigorodó környezetvédelmi előírásoknak. Hosszú távon a környezetvédelem végső célja a “nulla emissziós technológiák” (NET) kialakítása.

A hulladékok kezelésekor alkalmazott főbb biológiai és fizikokémiai módszerek már régóta ismertek, de minden újabb eljárás kidolgozásánál az adott feladatnak megfelelően kell kialakítani az alkalmazandó módszereket és azok struktúráját. A környezetvédelem területén is egyre szélesebb körben terjednek el az olyan megoldások, amelyekben több, különböző műveleti egységet kapcsolnak össze, így növelve annak hatékonyságát (hibrid műveletek). Külön említést érdemelnek a tiszta technológiák és ezen belül az elválasztástechnika fejlődése, például a membránműveletek széles körű elterjedése

Egy probléma megoldására rendszerint több alternatíva közül választhatunk, ezért egy olyan célfüggvény meghatározása a cél, mely segít a döntés meghozatalában. A célfüggvényt úgy célszerű kialakítani,

hogy az eljárások között egyszerűen fel lehessen állítani egy rangsort, mely gazdasági és környezeti szempontokat is tartalmaz.

## **2. CÉLKITŰZÉSEK**

A környezetvédelmi problémák korszerű kezelése, mindinkább megköveteli olyan megoldások alkalmazását, amelyek a környezetre káros anyagok kibocsátását csökkentik. A megoldásoknál az alábbi preferencia sorrendnek megfelelően kell eljárni:

- a „nulla emissziós technológia” alkalmazása;
- az újrafeldolgozás és visszanyerés;
- a hulladék ártalmatlanítása és energiatartalmának kinyerés.

A vizsgálatok során valós, iparban felmerült problémák környezetközpontú tervezésére és az ismertetett elveknek megfelelő megoldására törekedtem.

## **3. IRODALMI HÁTTÉR**

A hulladékgazdálkodás alapvető szempontrendszere szerint minden tevékenységet úgy kell megtervezni és végezni, hogy

- biztosítsa a hulladék keletkezésének megelőzését,
- a keletkező hulladék mennyiségének és veszélyességének csökkentését,
- a hulladék hasznosítását,
- környezetkímélő ártalmatlanítását.

Ez a prioritási sorrend egyben meghatározza a cselekvések egymáshoz való viszonyát. Csak akkor lehet a sorrendben később szereplő megoldást választani, ha az előző lépcsőben megoldási lehetőség már nincs.

A vegyiparban az egyik legnagyobb környezetvédelmi problémát a technológiai vizek jelentik. A technológiai vizek két csoportba oszthatók: bemeneti vizekre (pl. vízkezelés, vízelőkészítés) és kimeneti vizekre, az ún. technológiai hulladékvizekre. A dolgozatban az utóbbival foglalkoztam. A szennyező anyagok változatossága jellemző a vegyiparra. A vegyipari technológiai hulladékvizek rendszerint nem semleges kémhatásúak, ezért azokat kezelni kell, és emellett számos szerves illetve szervetlen agyagot is tartalmazhatnak. Törekedni kell a technológiai hulladékvizekben található anyagok kinyerésére.

A következőkben áttekintem a jelen munka számára fontosabb elválasztástechnikai folyamatokat.

A rektifikálás a folyadékelegyek elválasztására leggyakrabban és legszélesebb körben alkalmazott művelete. A rektifikálás alkalmazási területe az elválasztástechnikában óriási, és jól alkalmazható a hulladékvizek kezelésére is. Amennyiben hagyományos desztillációval nem választhatók el a komponensek, különleges desztillációs eljárást célszerű választani a feladat megvalósítása érdekében. A disszertációban hagyományos desztilláción kívül azeotrop és extraktív desztillációval is foglalkoztam.

A membránműveletek közös jellemzője, hogy valamely hajtóerő eredményeként szelektív transzport megy végbe a membránon keresztül. A membránszeparációs műveletek általános elve a következő: a szétválasztandó elegyet a membrán egyik, ún. betáplálási oldalára

vezetjük. A hajtóerő hatására az elegy komponensei keresztülhaladnak a membránon és annak átellenes ún. permeátum oldalára kerülnek. A membránoknak azt a tulajdonságát, hogy a különböző anyagokat különböző mértékben engedik át, permszelektivitásnak nevezik. A kifejezés magába foglalja a két elválasztástechnika szempontjából legjellemzőbb tulajdonságokat a permeabilitást és a szelektivitást.

A disszertációban a membránműveletek közül csak a pervaporációval foglalkoztam. Pervaporáció jellemző alkalmazási területei:

- azeotrop elegyek elválasztása
- oldószernyomok eltávolítása vizes oldatokból
- szerves oldószerek vízmentesítése
- közeli forráspontú elegyek elválasztása

Sok esetben a pervaporáció nem képes a megfelelő termék előállítására, ahhoz további műveleti egységre van szükség. Ezért a pervaporációt sokszor más műveletekkel (pl. desztillációval, abszorpcióval) kombinálják és így ún. hibrid eljárásokat hoznak létre. A hibrid elválasztási technikák egyre nagyobb szerepet kapnak a gyakorlatban, és ez újabb eljárások megvalósulásához vezet, melyekkel a problémák komplexen kezelhetők.

A pervaporáció egy új műveletnek tekinthető, mert a különböző professzionális programcsomagok még rendszerint nem tartalmazzák a leírására alkalmas modult és a hozzá tartozó adatbázist. Éppen ezért céлом egy professzionális folyamatmérnöki környezetben működő pervaporáció modellezésére alkalmas modul létrehozása is volt. A feladat megvalósítására a ChemCAD szoftverkörnyezetet választottam, melyben megvalósítottam a pervaporáció modellezését, így lehetővé vált

pervaporáción alapuló hibrid elválasztási technikák precíz számítása és tervezése.

#### **4. KÍSÉRLETI ÉS SZÁMÍTÁSI MÓDSZEREK**

Az ipari problémák korszerű kezelésekor különböző elválasztástechnikai folyamatok vizsgálatára volt szükség, melyeket kísérleti úton és/vagy professzionális folyamatmérnöki szoftver használatával végeztem.

A pervaporáció modellezése természetesen különböző modellekkel is megvalósítható, én a szemempírikus „oldódás-diffúziós” modellt választottam. A modell paramétereit mérésekkel határoztam meg, tehát komponensenként a transzportkoefficiens egy vonatkoztatási hőmérsékleten, melyet 20°C-nak választottam; az aktiválási energiát, és a membrán porózus rétegének ellenállására jellemző permeabilitási koefficienset. Ezen paraméterek ismeretében lehetővé válik a pervaporáció modellezése.

Egy konkrét probléma megoldásakor rendszerint több alternatíva közül lehet választani. Gazdaságossági vizsgálatokat végeztem, hogy eldönthető legyen, hogy az egymással versengő elválasztási eljárások közül melyiket célszerű megvalósítani. Célfüggvénynek az éves összköltséget választottam.

## **5. A KUTATÓMUNKA SORÁN ELVÉGZETT VIZSGÁLATOK MENETE**

### **1.1. Technológiai hulladékvizek oldószermentesítése rektifikálással (hulladékvizek csővégi kezelése)**

A vizsgált ipari technológiai hulladékvizekről megállapítottam, hogy rektifikálással az illékony szerves oldószerek kinyerhetők, és a szerves halogént tartalmazó elegyek esetében a diklórmétán is könnyen eltávolítható.

Olyan rektifikáló oszlop tervezése volt a cél, melyben különböző összetételű elegyek hasonló módon feldolgozhatók. Meghatároztam a rektifikáló oszlop működési paramétereit (elméleti tányérszámot, betáplálás helyét és a refluxarányt), és a kapacitás figyelembe vételével ipari méretű rektifikáló oszlopokat terveztem, melyeket az iparban meg is építettek.

Stratégiát javasoltam a finomkémiai/gyógyszeripari technológiai hulladékvizek kezelésére. A kutatás eredményeit az **1. tézisben** foglaltam össze.

### **1.2. Oldószer visszanyerése hulladékvizekből**

Az alkalmazott ipari elválasztási technikák tanulmányozása után megállapítottam, hogy a regenerálási technikán lehet javítani mind gazdaságossági mind környezetvédelmi szempontból. A tetrahidrofurán-víz (THF-víz) biner elegy elválasztásakor a pervaporációt alkalmazó új hibrid eljárás (PV+D) esetén az üzemeltetési költséget 84%-ra, az éves összköltséget 78%-ra sikerült csökkenteni a régi ipari technológiával összehasonlítva.



A tetrahidrofuran-metanol-víz (THF-MeOH-víz) elegy vizsgálatánál jelentős költségcsökkenés érhető el az új hibrid eljárás bevezetésével. Ez esetben az üzemeltetési költség 60%-ra, míg az éves összköltség 90%-ra csökken a régi ipari technológiához képest. Ez jelentős mértékben a helyesen megválasztott technológiának köszönhető, ami természetesen egybeesik a THF veszteségének jelentős mértékű csökkenésével is. A kis energiafelhasználásra és a felesleges oldószervesztés elkerülése miatt ajánlott a pervaporációs egység alkalmazása. Összességében elmondhatom, hogy érdemes az oldószerregenerálási technológiák fejlesztésével folyamatosan foglalkozni, hiszen az elválasztási folyamatok folytonos fejlődésével ezeket nemcsak egyre gazdaságosabban, hanem kevésbé környezetterhelő módon lehet megvalósítani. Ez megfelel a vegyészmérnöki tudomány negyedik paradigmájának, miszerint a természettudomány és a mérnöki tudomány legújabb eredményeit együttesen felhasználva egy környezetközpontú folyamattervezés megvalósítása a cél. A kutatás eredményeit a **2. tézisben** foglaltam össze.

### **1.3. Pervaporáción alapuló hibrid eljárás kidolgozása hulladékmentes elválasztásra**

Célom egy professzionális folyamatmérnöki környezetben működő pervaporáció modellezésére alkalmas modul létrehozása. A pervaporáció modellezésére a Rautenbach-féle szemiempirikus „oldódás-diffúziós” modellt választottam. A modell izoterm esetet tételez fel, ezért kiegészítettem hőmérleg egyenlettel. A modul így alkalmas izoterm és

adiabatikus pervaporáció modellezésére is, és a hőmérleg segítségével meghatározható az elválasztás hőszükséglete. A kutatás eredményeit a **3. tézisben** foglaltam össze.

A 3. tézisben leírt eredményeim alapján a pervaporáció már modellezhető egy professzionális szoftverkörnyezetben, pervaporáción alapuló hibrid eljárásokat vizsgálhatam precíz számítási módszerekkel. Egy konkrét ipari példán a desztilláció és pervaporációs egységeket szisztematikusan, különböző sorrendben kötöttem össze, és kerestem az optimális elválasztási struktúrát, mind izoterm, mind adiabatikus pervaporáció esetén. Az optimalizálást dinamikus programozással végeztem el etanol-víz elegyre. Az új hibrid eljárásokat egy hagyományos azeotrop desztillációs eljárással is összehasonlítottam. Célfüggvénynek az éves összköltséget választottam. A kutatás eredményeit a **4. tézisben** foglaltam össze.

## **6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEIM**

### **1. tézis**

Új rektifikációs eljárásokat dolgoztam ki fimonkémiai/gyógyszeripari technológiai hulladékvizek illékony szerves szennyezéseinek és szerves halogén vegyületeinek eltávolítására. Ezzel a technológiai vizek KOI és AOX értékét jelentősen csökkenteni lehet, számos esetben ezek a csatornázási határérték alá csökkenthetők.

Stratégiát dolgoztam ki fimonkémiai /gyógyszeripari technológiai vizek kezelésére. A stratégia magába foglalja a fiziko-kémiai módszerek, valamint a biológiai tisztítást alkalmazásának sorrendiségét [1, 5].

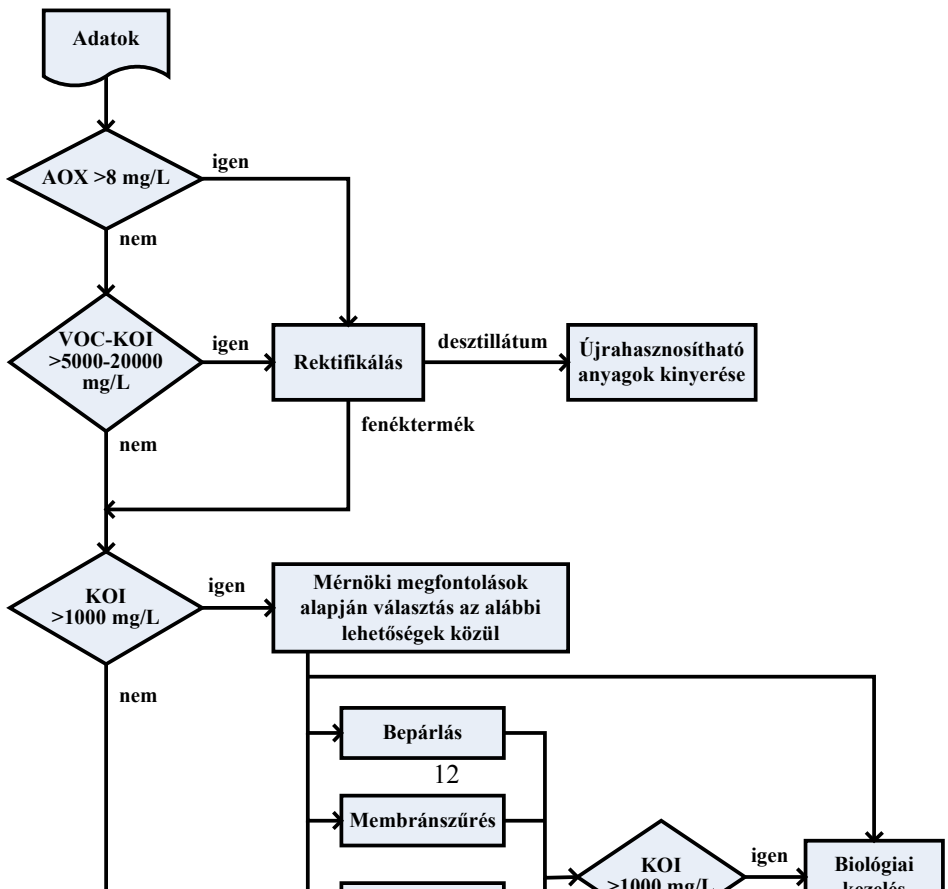
### **2. tézis**

Új oldószerregenerálási folyamatokat dolgoztam ki tetrahidrofurán visszanyerésére. A folyamatok ipari esettanulmányon alapulnak. A folyamatok lényege, hogy a pervaporációt különböző desztillációkkal (hagyományos és extraktív) kombinálok. Az így létrejövő új hibrid elválasztási eljárások alkalmazásával megszüntethető az idegen anyag felhasználása, a veszélyes hulladékok keletkezése és nagyságrendekkel csökkenthető a tetrahidrofurán vesztesége [2].

### **3. tézis**

A pervaporáció modellezésére továbbfejlesztettem a Rautenbach-féle modellt. A továbbfejlesztés lényege, hogy figyelembe vettem a hőmérséleget

és a modellt alkalmassá tettem professzionális folyamatszimulátorban



## **Stratégia technológiai hulladékvíz-kezelő módszerek alkalmazására**

történő alkalmazásra. A modell ily módon alkalmas mind izoterm, mind adiabatikus pervaporáció precíz modellezésére [3, 4].

#### **4. tézis**

Megállapítottam azt az optimális hibrid elválasztási struktúrát, mely alkalmas azeotrop elegy elválasztására. Az optimalizálást dinamikus programozással végeztem. A vizsgált elegy, ipari példa nyomán etanol-víz elegy volt. A hibrid elválasztási struktúra pervaporációból és desztillációból állt, melyeket különböző sorrendben kapcsoltam össze. Az optimalizálás eredményeként megállapítottam, hogy a desztillációt követő pervaporáció az optimális struktúra. Amennyiben nagytisztaságú oldószer (tisztább mint 99,7 tömeg% etanol) előállítása a cél, úgy az optimális sorrend: desztilláció, pervaporáció, desztilláció. Mind izoterm, mind adiabatikus pervaporációra megállapítottam az optimális műveleti paramétereket (berendezés mérete, anyagáram, összetétel) [3].

## 7. EREDMÉNYEK GYAKORLATI HASZNOSÍTHATÓSÁGA

A technológiai hulladékvizek tisztításával kapcsolatos kutatásaim eredményeként tervezett mindkét rektifikáló oszlopot (KOI, AOX) a gyógyszeriparban megvalósították és jelenleg is a terveknek megfelelően üzemel.

A tetrahidrofurán-metanol-víz elválasztására kidolgozott új rektifikációs eljárást az iparban alkalmazzák.

A tetrahidrofurán-víz elválasztására kidolgozott eljárás az iparban alkalmazható.

A pervaporáció modellezésére általam továbbfejlesztett Rautenbach-féle modellt a ChemCAD cég elfogadta és beépítette professzionális szoftverkörnyezetébe. Ezáltal lehetővé válik a pervaporáció más műveleti egységekkel történő precíz modellezése. Ezt a fejlesztést ipari esettanulmány (etanol-víz) optimalizálására hasznosítottam.

## 8. PUBLIKÁCIÓK LISTÁJA

### Dolgozat alapjául szolgáló közlemények

#### Folyóiratcikkek:

1. Mizsey Péter, **Koczka Katalin**, Tungler Antal: Technológiai hulladékvizek kezelése fiziko-kémiai módszerekkel, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2008**. 114 évf. 3. szám 107-113.
2. **K. Koczka** , J. Manczinger, P. Mizsey, Z. Fonyó: Novel hybrid separation processes based on pervaporation for THF recovery, *Chemical Engineering and Processing*, **2007**. 46, 239-246. (IF:1,156, I:5)
3. **Katalin Koczka**, Peter Mizsey and Zsolt Fonyó: Rigorous modelling and optimization of hybrid separation processes based on pervaporation, *Central European Journal of Chemistry*, **2007**. 5, 1124-1147. (IF:0,754, I:1)
4. Mizsey Péter, **Koczka Katalin**, Deák András, Fonyó Zsolt: Pervaporáció szimulációja az „oldódás-diffúziós” modellel, *Magyar Kémikusok Lapja*, **2005**. 60 évf. 7. szám 239-242. (IF:-, I:2)
5. **K. Koczka**, and P. Mizsey: New area for Distillation: Wastewater treatment, *Periodica Polytechnica*, **elfogadott**.

#### Konferenciakiadványok:

6. **Katalin Koczka**, Peter Mizsey: Waste water treatment with physico-chemical tools: the DISTILLATION, *PERMEA 2007*, Siófok, pp 160.



7. **Katalin Koczka**, Péter Mizsey, Zsolt Fonyó: Analysis and optimization of hybrid separation systems based on pervaporation, *Periodica Polytechnica* **2007**, 51/2 pp 93.
8. **K. Koczka**, P. Mizsey, Z. Fonyo: Development and Analysis of Hibrid Separation Systems Based on Pervaporation, *ISIE 2005 Conference 2005*. júni 12-15 Stockholm, Sweeden pp 101-102.
9. **Koczka K.**, Mizsey P., Manczinger J., Deák A., Rezessy G., Fonyó Zs.: Új hibrid eljárás tervezése tetrahidrofurán regenerálására, *XII. Membrántechnikai Konferencia*, Budapest, 2004. szeptember 02. pp 33-35.
10. **Koczka Katalin**, Mizsey Péter, Manczinger József, Deák András, Rezessy Gábor, Fonyó Zsolt: Új hibrid eljárás tervezése tetrahidrofurán regenerálására, **Műszaki Kémiai Napok '04**, Veszprém **2004**. április 20-22 pp 248-249.
11. **Koczka Katalin**, Deák András, Szanyi Ágnes, Manczinger József, Rezessy Gábor, Mizsey Péter, Fonyó Zsolt: Pervaporáció vizsgálata alkohol-víz elegyek elválasztásánál, *AWARENET, Szimpózium az agrár-és élelmiszeripari hulladékok csökkentésének lehetőségeiről*, Budapest, **2003** október 29. pp 40-43.

#### **Előadások:**

12. **Koczka Katalin**: Pervaporáción alapuló hibrid elválasztási műveletek optimalizálása, *Műszaki Kémiai Napok '07, MTA Műszaki Kémiai Komplex Bizottság és MTA Műveleti Munkabizottság ülése*, Veszprém **2007**. április 27.
13. **Koczka Katalin**: Új hibrid eljárás tervezése tetrahidrofurán regenerálására, *Doktornáns Konferencia*, Budapest, **2007**. február.
14. **Koczka Katalin**: Pervaporáción alapuló hibrid elválasztási eljárások analízise és optimalizálása, *Doktornáns Konferencia*, Budapest, **2006**. január.

15. **Katalin Koczka**, Peter Mizsey, Zsolt Fonyo: Analysis and optimization of hybrid separation systems based on pervaporation, *CAPE Forum 2005*, Románia, Kolozsvár.
16. **Koczka Katalin**, Mizsey Péter, Manczinger József, Deák András, Rezessy Gábor, Fonyó Zsolt: Új hibrid eljárás tervezése tetrahidrofurán regenerálására, *Műszaki Kémiai Napok '04*, Veszprém **2004**. április 20-22.

### **Posztterek:**

17. **Katalin Koczka**, Peter Mizsey: Waste water treatment with physico-chemical tools: the DISTILLATION, *PERMEA 2007*, Siófok
18. **K. Koczka**, P. Mizsey, Z. Fonyo: Development and analysis of hybrid separation systems based on pervaporation, *ISIE 2005 Conference 2005*. júni 12-15 Stockholm, Sweden
19. **Koczka K.**, Mizsey P., Manczinger J., Deák A., Rezessy G., Fonyó Zs.: Új hibrid eljárás tervezése tetrahidrofurán regenerálására, *XII. Membrántechnikai Konferencia*, Budapest, **2004**. szeptember 02
20. **Koczka Katalin**, Mizsey Péter, Manczinger József, Deák András, Rezessy Gábor, Fonyó Zsolt: Új hibrid eljárás tervezése tetrahidrofurán regenerálására, *Ipari Nyílt Nap*, Budapest, **2004**. márc. 3.
21. **Koczka Katalin**, Deák András, Szanyi Ágnes, Manczinger József, Rezessy Gábor, Mizsey Péter, Fonyó Zsolt: Pervaporáció vizsgálata alkohol-víz elegyek elválasztásánál, *AWARENET, Szimpózium az agrár-és élelmiszeripari hulladékok csökkentésének lehetőségeiről*, Budapest, **2003**. október 29.

## A dolgozat témájához szervesen nem kapcsolódó közlemények és előadások

22. E. Cséfalvay, K. Angyal-Koczka, Zs. Major, P. Mizsey: Application of Hybrid Separation processes to Treat Pharmaceutical Waste Water, *Tatranska Matliare, Slovakia*, **2008**, ISBN:978-80-227-2903-1, pp 199. Konferencia kiadvány
23. E. Cséfalvay, **K. Koczka**, P. Mizsey, Treatment of pharmaceutical waste water by hybrid separation processes, *ECCE-6, European Congress of Chemical Engineering*, Koppenhága, Dánia, **2007**, ISBN: 978-87-91435-56-0, pp 465-466. Konferencia kiadvány
24. Jalel Labidi, Zsolt Szitkai, **Katalin Koczka**, Rodrigo Llano-Ponte, Peter Mizsey: Heat Exchangers Network Synthesis for Pulp and Paper Processes Using Different Methodologies, *International Mediterranean Modeling Multiconference 2006*. October 4-6, Barcelona, Spain, pp 367-372. Konferencia kiadvány
25. Jalel Labidi, Zsolt Szitkai, **Katalin Koczka**, Rodrigo Llano-Ponte, Peter Mizsey: Heat Exchangers Network Synthesis for Pulp and Paper Processes Using Different Methodologies, *International Mediterranean Modeling Multiconference 2006*. October 4-6. Barcelona, Spain. Angol nyelvű előadás
26. T. Benko, **K. Koczka**, A. Szanyi, P. Mizsey, Z. Fonyo: Agreements and Contradictions in the Environmental and Economic Evaluation of Waste Solvent Treatment Options, *ISIE 2005, The 3<sup>rd</sup> International Conference of the International Society for Industrial Ecology*, **2005**. júni 12-15. Stockholm, Sweden pp 96-97. Konferencia kiadvány
27. Tamas Benko, Agnes Szanyi, **Katalin Koczka**, Peter Mizsey, Zsolt Fonyo: Environmental and Economical Evaluation and Comparison of Non-ideal Waste Solvent Treatment Options, Proceedings- 31<sup>st</sup> International Conference of Slovak Societe of Chemical Engineering, *Tatranska Matliare, Slovakia*, **2004**, pp 115. Konferencia kiadvány

28. Benkő Tamás, **Koczka Katalin**, Szanyi Ágnes, Rezessy Gábor, Mizsey Péter, Fonyó Zsolt: Nemideális oldószerkelegyek hulladékkezelési lehetőségeinek környezetvédelmi és gazdaságossági elemzése, *Műszaki Kémiai Napok*, Veszprém **2004.** április 20-22. pp 250-252. Konferencia kiadvány
29. Szanyi Ágnes, Benkő Tamás, **Koczka Katalin**, Mizsey Péter, Mészáros Alajos, Borus Andor, Fonyó Zsolt: Oldószer-regenerálás Extraktív Heterogén-Azeotróp Rektifikálással, *Műszaki Kémiai Napok*, Veszprém **2004.** április 20-22. pp 246-247. Konferencia kiadvány
30. Szanyi Ágnes, Benkő Tamás, **Koczka Katalin**, Mizsey Péter, Mészáros Alajos, Borus Andor, Fonyó Zsolt: Oldószer-regenerálás Extraktív Heterogén-Azeotróp Desztillációval, *AWARENET, Szimpózium az agrár-és élelmiszeripari hulladékok csökkentésének lehetőségeiről*, Budapest, **2003.** október 29. pp 47-50. Konferencia kiadvány

