

Absztrakt

A finomkémiai iparágakban (pl. gyógyszeriparban) hulladékvizek keletkezése elkerülhetetlen. Ugyanakkor az ezekben lévő hulladék értékes anyag, amelyet máshol, pl. oldószerként hasznosítani lehet. Ehhez speciális hulladékkezelési megoldásokat kell alkalmazni, melyek az ún. fiziko-kémiai eljárások. Ezek a biológiai eljárásokkal szemben képesek a hulladékvízben lévő értékes anyag kinyerésére, mely lehetővé teszi azok újrahasznosítását. Jelen munka két eljárás alkalmazását vizsgálja: a rektifikálást és a membránműveleteket. Ezekkel magas kémiai oxigénigényű (KOI) és magas adszorbeálható szerves halogéntartalmú (AOX) technológiai hulladékvizeket lehet kezelni úgy, hogy a bennük lévő szerves anyag kinyerhető és oldószerként, akár más iparágakban, pl. festékipar, újrahasznosítható. A különböző hulladékvíz kezelési módszerek megfelelő alkalmazására egy metodológia is javaslatra kerül. Valós gyógyszeripari technológiai hulladékvizeken végzett desztillációs és membránszűrési laboratóriumi kísérleti eredmények és költség-számítások igazolják a választott hulladékvíz kezelési technológia hatékonyságát. Ugyanakkor megvalósult ipari tervezéseink is bizonyítják a módszer iránti gyakorlati igényt.

Kulcsszavak: technológiai hulladékvizek, KOI- és AOX-mentesítés, fiziko-kémiai hulladékkezelés, rektifikálás, membránművelet

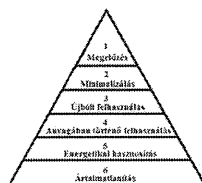
Bevezetés

A gyógyszeriparban számos technológia nagyon sok szerves oldószert igényel és ezekből nagy mennyiségű hulladék képződik. A keletkezett melléktermék tömege rendkívül nagy a késztermékhez képest (Mizsey, 1994). Probléma ugyanakkor, hogy ezek a hulladékvizek biológiailag nem vagy csak nagy hígítás esetén bonthatók

A nagy melléktermék mennyiség mellett jellemző még az, hogy a vegyipari hulladékvizek nagyon sok esetben azeotropot képező elegyek. Ugyanakkor a hagyományos eleveniszapos szennyvíztisztítási rendszerben a mikrobák nem képesek átalakítani saját tápanyagukká ezeket a hulladékvizeket, valamint a biológiai kezelés sokszor hatóságilag nem engedélyezett. Így más alternatív módszert kell keresni a probléma megoldására.

Technológiai hulladékvíz kezelési stratégia – elvi koncepciók

A technológiai hulladékvizek két csoportba oszthatóak: bemeneti vizekre (pl. vízkezelés, vízelőkészítés) és kimeneti vizekre, az ún. technológiai hulladékvizekre. Munkánkban az utóbbival foglalkozunk.



A környezeti fenntarthatóság szempontjából az ártalmatlanító hulladékgazdálkodási eljárások (égetés és lerakás) vagy nem olcsók, vagy nem hatékonyak, ráadásul a természetes környezetünkbe juttatjuk vissza a vegyi anyagokat. Így a hierarchiában felettük álló eszközökből célszerű felállítani a hulladékkezelési stratégiánkat.

1. ábra: Hulladékkezelés hierarchia-diagram, saját szerkesztés (OHT-II., 2009)

Az 1. ábrán felvázolt általános elvű integrált hulladékkezelési hierarchiát tanulmányozva az egyes szinteknél a hulladék oldószerek esetén az alábbi kérdésekre célszerű a válaszokat megtalálni:

Megelőzés. Kell-e egyáltalán szerves oldószert? Ha a megelőzés nem eredményes az ipari ökológia elveit alkalmazzuk. Ezek a következők:

Minimalizálás. Ha igen, a mennyisége csökkenthető-e a művelet optimalizálásával? Az eredetileg tervezett oldószert helyettesíthető-e:

¹ A munka egyes részei már publikálásra kerültek: András József Tóth, Felicián Gergely, Péter Mizsey, Physicochemical treatment of pharmaceutical process wastewater: distillation and membrane processes, Periodica Polytechnica, 55/2 (2011), 1-8 (ISSN: 0324-5853)

Ha a hulladékvíz KOI- és AOX-értéke megfelel a környezetvédelmi előírásoknak, akkor csatornázható. Amennyiben nem, akkor mérnöki megfontolások alapján a nem illékony anyagokat el kell távolítani az elegyből.

A fiziko-kémiai műveletek után ismét meg kell vizsgálni, hogy a hulladékvíz már csatornázható-e. Amennyiben még mindig nem felel meg a kritériumoknak, akkor gazdasági megfontolások alapján kell dönteni egyéb kezelési eljárások alkalmazásának szándékáról. A környezetvédelmi bírságtételek nagyságát kell összehasonlítani a tisztítási technológia árával (Koczka, 2009; Tóth, 2011).

Fiziko-kémiai kezelési módszerek a gyakorlatban

Az 1. táblázatban különböző gyógyszergyári hulladékvizek összetételei és fizikai-kémiai jellemzői találhatóak. Itt adjuk meg az analitikai módszereket: az illékony komponenseket gázkromatográffal, a víztartalmat pedig Karl-Fischer titrálással határoztuk meg. A KOI-elemzést az ISO 6060-as Magyar Szabvány szerint, az AOX-mérést pedig az ISO 9562-es alapján végeztük.

Minta	Sűrűség [g/cm ³]	pH	Sz.a. [m/m%]	Sz. komp. [m/m%]	KOI [mgO ₂ /l]	AOX [mg/l]	Keletkezés [t/év]
1.	1,01	6,9	0,66	0,21 Aceton 0,44 DKM 0,42 MeOH	12400	7850	792
2.	0,97	5,8	0,23	15,7 EtOH	298000	-	648
3.	1,02	5,5	9,31	26,2 MeOH	238000	-	96
4.	1,01	7,0	0,00	3,14 EtAc 0,76 EtOH	40000	-	26
5.	0,97	7,0	0,70	0,42 DKM 7,92 EtOH 0,16 MeOH	51000	2360	1440

1. táblázat: Gyakorlati hulladékvizek (Tóth et al., 2011)

Jelölések: „Sz. a.” - szárazanyag; „Sz. komp.” - szennyező komponens; „DKM” - diklórmétán; „EtOH” - etanol; „MeOH” - metanol; „EtAc” - etil-acetát.

Az 1. táblázat adatait tanulmányozva látható, hogy a nagyon magas KOI- és AOX-tartalom miatt a csatornába engedés komoly környezeti problémával jár mindegyik hulladékvíz esetében. A fizetendő bírság tétele is nagyon jelentős, az égetéssel történő ártalmatlanítás szintén drága, mert nagy a víztartalmuk a mintáknak. Így egy alternatív, olcsóbb megoldást kell találni.

Rektifikálás

Az előző pontokban felsorolt technológiákat és a hulladékvizek komponenseinek tulajdonságait tanulmányozva a feladat megoldásának a rektifikálást választottuk. Az illékony kémiai oxigénigény (VOC-KOI) dúsítható a fejtermékben (Koczka és Mizsey, 2010).

A sokféle hulladékvizet nem célszerű a kísérleti stádiumban összekeverni, mert nem lehet később megállapítani, hogy melyikük a kritikus, azaz a legnehezebben tisztítható, és melyik az, amelyik problémát okoz a rektifikálás során, pl. eltömődéseket okoz, korróziós jelenségek lépnek fel.

Mivel a gyárban nagy mennyiségben keletkezik mindegyik hulladékvíz és szükség van szegényítő oszloprészre is, ezért célszerű folyamatos üzemű rektifikáló oszlop tervezése és ennek előzetes kísérleti vizsgálata. Így a már meglévő szakaszos rektifikációs eredményeket felhasználva a folyamatos üzemű rektifikálás megvalósíthatóságának vizsgálatát tűztük ki.

A desztillátumban érdemes jelentősen dúsítani a szennyező komponenseket, mert így a kisebb víztartalom miatt olcsóbb lesz égetés. A fenéktermékben halogéntartalmú hulladékvizeknél (1. és 5.) az AOX-értéket a határérték alá (8 ppm) kell csökkentenünk, ami régebbi esettanulmányok alapján elérhető célnak látszik (Koczka és Mizsey, 2010). Látva az 5. hulladékvíz mintánál a nagyon magas KOI-értékeket, vélhetően a fenéktermék egyik esetben sem csökkenthető az 1000 ppm-es határérték alá, ezért még a rektifikálás előtt érdemes további fiziko-kémiai kezelési módszere(ke)n gondolkodni. Elvileg a KOI-t tovább csökkenthetjük

membránszeparáció alkalmazásával. Ilyenkor próbáljuk meg elérni a lehető legdrasztikusabb szegényítést, mert kímélnünk kell a szennyezésre rendkívül érzékeny membránt (Koczka, 2009).

Laboratóriumi kísérletek

A laboratóriumi desztillációs kísérleteket egy 1,2 m magasságú 4 cm belső átmérőjű, 6 mm-es átmérőjű üveg Raschig-gyűrűkkel töltött oszlopon végeztük. Az oszlop elméleti tányérszáma, metanol-víz eleggyel mérve, 9-nek adódott. A hulladékvíz betáplálását egy szivattyúval oldottuk meg, a betáplált oldatot nem melegítettük elő. Az oszlop melegítését egy 1 kW-s névleges teljesítményű elektromos fűtőlappal szabályoztuk.

A kísérletek előtt számítógépes szimulációt végeztünk a ChemCAD 6. 2. 0. szoftverrel, hogy lecsökkentsük a szükséges kísérletek számát. Az optimális refluxarányt, betáplálást és az üstelvételel határoztuk meg a kísérletileg kimért fűtőtelsítménnyel összevetve.

A kísérletek eredményei a **2. táblázatban** és a **3. ábrán** láthatóak.

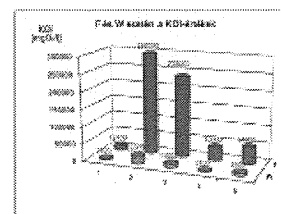
Minta	R	D		D/F arány	W	
		Sz. komp. [m/m%]	T [°C]		Sz. komp. [m/m%]	AOX [ppm]
1.	10	65,3	87,3	0,01	0,14	2
2.	4	75,6	83,2	0,19	ny.	-
3.	4	99,8	64,8	0,26	ny.	-
4.	10	11,9	93,5	0,26	0,06	-
5.	10	94,1	76,5	0,07	0,32	8,5E-03

2. táblázat: A rektifikációs kísérletek eredményei (Tóth et al., 2011)

Jelölések: „R” – refluxarány; „ny” – nyomokban.

3. ábra: A rektifikálás KOI-csökkentő hatása (Tóth et al., 2011)

A legfontosabb célt, vagyis a drasztikus KOI-csökkentést minden hulladékvíznél sikerült elérnünk. A fenékterméket azonban további kezelés alá kell vetni, mert ott a KOI még a határérték felett volt. Ezzel ellentétben elmondható, hogy az AOX-et a határérték alá csökkentettük.

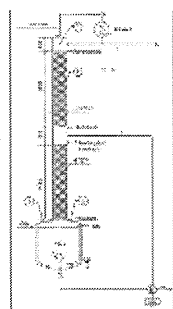


Félüzemi kísérletek

A halogéntartalmú hulladékvizekkel (1. és 5.) félüzemi kísérleteket is végeztünk, ahol a fűtést is optimalizáltuk. Ezeket a kísérleteket egy 50 mm belső átmérőjű, Sulzer Mellapak 750 típusú rendezett töltettel töltött, 3 m magas kolonnán végeztük. Az oszlop elválasztó-képességét etanol-víz elegy rektifikálásával állapítottuk meg, ami megfelelt 14 elméleti tányérnak. Az oszlop fűtése 2 bar abszolút nyomású direkt fűtőgőz bevezetésével történt.

Rektifikáló oszlop tervezése

A laboratóriumi kísérletek elvégzése után a félüzemi kísérletek eredményeit felhasználva tervezhetünk ipari berendezést. A rektifikáló oszlop tervezését úgy célszerű elvégezni, hogy egy kolonna elegendő legyen több víz feldolgozására, azaz az üzemnek ne kelljen minden egyes hulladékvízre külön berendezést építeni. Ezért ha a kolonna méreteit rögzítjük, melyhez a betáplálás helyét is hozzávesszük, akkor a refluxarány és a D/F arány helyes megválasztásával a kívánt tisztítást elérhetjük.



A rektifikálás energiaszükségletét jelentősen csökkenthetjük a hulladékvizek tisztításánál, ha a kolonnából távozó forró üstmaradékkal előmelegítjük a betáplálást. A rektifikálás további különlegessége, hogy mivel hulladékvízzel dolgozunk, ezért nem kell az oszlophoz külön üstöt tervezni, direkt vízgőzbefúvatást lehet alkalmazni. Ebben az esetben a lekondenzálódó fűtőgőz hígító hatására tovább csökkenthető a fenéktermékben a KOI és az AOX (Koczka, 2009; Tóth, 2011).

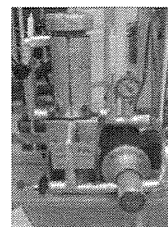
4. ábra: A tervezett rektifikáló oszlop sematikus felépítése (Tóth, 2011)

A fenti megfontolásokat követve az előzetes kísérletek alapján egy 17

elméleti tényéres, rendezett töltetes, középbetáplálásos rektifikáló oszlopot terveztünk. Az oszlop időközben meg is valósult és az elvárásoknak megfelelően üzemel, sőt újabb tervezések és megvalósulások is történtek, melyek igazolják az itt bemutatott elvek és módszer iránti gyakorlati igényt.

Membránművelet

A nem halogéntartalmú (II., III. és IV.) hulladékvizeknél a fenéktermék KOI-értékének további csökkentése céljából membránszűrési kísérleteket végeztünk a CM-CELFA Membrantechnik AG P-28-as típusú készülékkel.



5. ábra: CM-CELFA Membrantechnik AG P-28-as típusú készülék fotója (Cséfalvay, 2009)

Ultra- és nanoszűréssel, illetve fordított ozmózissal próbálkoztunk. Eredményeink a **3. táblázatban** olvashatóak.

Minta	KOI [mgO ₂ /l]			
	F	W	W-NF	W-RO
2.	298000	22000	16600	3800
3.	238000	11000	9600	-
4.	40000	3700	1030	-

3. táblázat: A membránszűrés KOI-csökkentő hatása (Tóth et al., 2011)

Jelölések: „NF” – nanoszűrés; „RO” – fordított ozmózis.

Ultraszűrés hatására nem csökkent a KOI, ezeket a kísérleteket fel sem tüntettük a táblázatban. Nanoszűrést (NF) végezve a 4.-es mintánál a határértéket el tudtuk érni. Jelentősebb csökkenést fordított ozmózist (RO) alkalmazva értünk el. Összegezve elmondható, hogy olyan esetekben éri meg membránszűréssel kezelni a fenékterméket, amikor a kémiai oxigénigény közel van a határértékhez, illetve nem tapasztalunk jelentős lerakódást és eltömődést.

Azonban mielőtt az adott technológia, jelen esetben a rektifikálás (és esetleg membránművelet) alkalmazásáról döntenénk, a beruházási és üzemeltetési költségeken túl, fontos kiszámolnunk a szennyvízdíjakat is.

Szennyvízdíj számítása

A nyers hulladékvizet, vagy a rektifikálás fenéktermékét engedhetik a közcatornába, így ezeknek az éves anyagáramaival számoltunk. **A csatornahasználati díj több részről tevődik össze: szennyvízelvezetési díj + vízterhelési díj + áfa (FCSM Zrt., 2012). A 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendeletet és a 220/2004. (VII. 21.) Korm. rendeletet kell tanulmányoznunk.**

Minta	Szennyvízdíj [millió Ft/év]		
	F	W	Csökkentés [%]
1.	107616	0,59	99,999
2.	28,06	1,77	94
3.	3,16	0,13	96
4.	0,15	0,02	90
5.	61115	2,03	99,997

Összeadva a csatornahasználati díjakat és a bírságokat megkapjuk a tényleges szennyvízdíjakat:

4. táblázat: Szennyvízdíjak (Tóth et al., 2011)

A **4. táblázat** tanúsítja a technológia költség szempontú hatékonyságát. Lényeges megemlíteni azt, hogy ha rektifikálunk, akkor akár 90%-al is csökkenthető a szennyvízdíj (Tóth et al., 2011).

Összefoglalás

Jelen munkában igazoltan hatékony megoldási módszerekkel, a rektifikálással és a membránművelettel foglalkoztunk. Öt ipari hulladékoldószer-elegy példáján keresztül igazoltuk a rektifikálás ún. illékony kémiai oxigénigény (VOC-KOI) és AOX csökkentési képességét. Kiszámoltuk, hogy a gyógyszergyártó cégnek mindenképpen jobban megéri felállítani a kolonnát és tisztítani a hulladékvizet, mintha beleengedné a közcatornába és kifizetné a bírságot; vagy a teljes mennyiséget elvinné égetni.

Olyan esetekben érdemes megfontolni a membránszeparáció alkalmazását a fenéktermék kezelésére, ahol nincs a membránra nézve káros oldószer a hulladékvízben, a kémiai oxigénigény közel van a határértékhez és a kísérletek során nem tapasztalunk lerakódásokat, melyek a membrán megfelelő viselkedését meggátolják.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük a következő pályázatok támogatását: 76139-es számú OTKA, TÁMOP-4.2.1-08/1/KMR-2008-0001, TÁMOP 4.2.1/B-09/11/KMR-2010-0002, TÁMOP-4.2.2.B-10/1-2010-0009, TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025, TÁMOP-4.2.2/A-11/1/KONV-0443560/130 és az SH 7/2/14-es számú svájci-magyar közös projekt.

Irodalomjegyzék

- 28/2004. (XII. 25.) KvVM rendelet a vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól - http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0400028.KVV (2012.04.04)
- 220/2004. (VII. 21.) Korm. rendelet a felszíni vizek minősége védelmének szabályairól - http://www.complex.hu/jr/gen/hjegy_doc.cgi?docid=A0400220.KOR (2012.04.04)
- Cséfalvai, E., (2009) Membrane operations in the green technology: Solvent recovery and process water treatment, PhD értekezés, BME, Budapest.
- FCSM Zrt. (2012) Csatornahasználati díj. <http://www.fcsm.hu/content/index.php/31> (2012.04.25)
- IPPC Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (2003) - ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/cww_bref_0203.pdf (2012.04.04)
- Koczka, K., (2009) Environmental Conscious Design and Industrial Application of Separation Processes. PhD értekezés, BME, Budapest.
- Koczka, K., Mizsey, P., (2010) New area for distillation: wastewater treatment. *Periodica Polytechnica*, 54/1: 41–45.
- Mizsey, P., (1994) Waste reduction in the chemical industry - a two level problem. *Journal of Hazardous Materials*, 37: 1–13.
- Mizsey, P., Koczka, K., Tungler, A., (2008) Technológiai hulladékvizek kezelése fiziko-kémiai módszerekkel. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 114/3: 107–113.
- Országos Hulladékgazdálkodási Terv 2009-2014. 2009. http://www.kvvm.hu/cimg/documents/OHT_II_febr_18.pdf (2012.05.09)
- Tóth, A.J., (2011) Gyógyszergyári hulladékvizek fiziko-kémiai kezelése, MSc Diplomamunka, BME, Budapest.
- Tóth, A.J., Gergely, F., Mizsey, P., (2011) Physicochemical treatment of pharmaceutical process wastewater: distillation and membrane processes. *Periodica Polytechnica*, 55/2: 59–67.