



Pályázat

A Magyar Feltalálók Egyesülete
2005. évi EKO 2005 versenyére

Nagy sótartalmú technológiaivíz-kezelő rendszer

Pályázó:	BorsodChem Rt.	ZENON Systems Kft.
Vezető:	Kovács F. László vezérigazgató	Hideg Miklós ügyvezető igazgató
Cím:	3700 Kazincbarcika, Bolyai tér 1.	2803 Tatabánya, Vigadó u., Pf. 353
Telefon:	48/511-500	34/316-197
Megvalósító:	BorsodChem Rt. Környezetvédelmi Főo. és VCM Üzem	
Szakterület:	Vegyipar, műanyagalapanyag gyártás	Víz- és szennyvízkezelés, membrántechnika

Innovációs Környezetvédelmi Verseny – EKO 2005

A project címe

Nagy sótartalmú technológiaivíz-kezelő rendszer

A célkitűzés, a megoldandó probléma

Olyan eljárás kidolgozása magas koncentrációban, elsősorban nátrium-kloridot, egyéb szerves vegyületeket, továbbá szerves vegyületeket oldott és kolloid állapotban tartalmazó ipari szennyvizek kezelésére, amellyel újrahasznosítható, nagytisztaságú vizet és felhasználható, tiszta sót állítunk elő.

A megoldás fajtája (aláhúzendó)

Termék (berendezés) – Eljárás – Termék (berendezés) és eljárás

A megoldás definiálása

Az innováció témája egy olyan korszerű, speciális vízkezelési technológia kidolgozása és beillesztése egy vegyipari gyártástechnológiai folyamatba, melyet a **BorsodChem saját K+F tevékenységének eredményeire alapozva** valósított meg. Az eljárás megvalósításához, napjaink legmodernebb vízkezelő technológiai eljárásait, a membrántechnikát és membrán biotechnikát használtuk fel. A megvalósított eljárással egy addig fel nem használható, gyakorlatilag hulladék anyagáramnak minősülő koncentrált szennyvízből, **nagy tisztaságú nátrium-klorid** állítható elő, mely a gyártelepen működő **klórgyártás technológiájába visszaforgatható és ott újrahasznosítható**. A szintén **nagytisztaságú visszanyert vizet technológiai vízként lehet hasznosítani**.

A megoldás iparjogvédelme (aláhúzendó)

Bejelentett találmány, használati vagy ipari minta, növényfajta, időpont:

Szabadalom, használati vagy ipari minta oltalom, növényfajta oltalom,

érvényességi terület: Eljárás ipari szennyvizek kezelésére

Szerzői mű, az alkotás időpontja: a technológia üzembe helyezése 2004-ben, míg a szabadalom benyújtása 2005-ben történt.

A feltaláló/k, az alkotó/k neve/i

Kovács F. László	okl. vegyészmérnök
Papp István	biológus
Molnár József	okl. vegyészmérnök
Nagy László	okl. vegyész
Dr. Csuták János	okl. biológus
Lőrincz Szilvia	okl. vegyész
Szabó István	vegyipari üzem mérnök
Sziklai Sándor	vegyipari gépészmérnök
Holvay Benedek	biomérnök

Krüzsely Sándor gépészmérnök
Dr. Pólik András környezetvédelmi mérnök
Tomacsek Tamás vegyészmérnök
Vécsey László gépészmérnök

A feltaláló/k, az alkotó/k bemutatkozása

BorsodChem részéről: Kovács F. László (vezérigazgató), Papp István (osztályvezető), Molnár József (technológus), Nagy László (technológiai vezető), Dr. Csuták János (főosztályvezető), Lőrincz Szilvia (technológus), Szabó István (üzemvezető), Sziklai Sándor (műszaki ellenőr),
A felsoroltak (sok esetben) több évtizedes szakmai tapasztalatukkal, a laboratóriumi vizsgálatok irányításában és kivitelezésében, a technológia tervezésénél, kivitelezésénél és beüzemelésénél nyújtott kiemelkedő munkájukkal segítették a projekt sikeres megvalósítását.

Zenon részéről: Holvay Benedek (csoportvezető), Krüzsely Sándor (project manager), Dr. Pólik András (ajánlati mérnök), Tomacsek Tamás (technológus), Vécsey László (CAD tervezőmérnök)
A felsoroltak a technológia tervezésében, a kivitelezésben és a próbaüzem lebonyolításában végeztek kimagasló munkát.

A jogosult/ak neve/i

BorsodChem Rt.
3702 Kazincbarcika,
Bolyai tér 1., Pf. 208

Zenon Systems Kft.
2803 Tatabánya,
Vigadó u., Pf. 353

A jogosult/ak bemutatkozása

BorsodChem Rt.: fő profil műanyagipari alapanyagok gyártása, meghatározó termékek PVC por, izocianátok (MDI, TDI), sósav, nátrium-hidroxid stb.

Zenon Systems Kft.: víz- és szennyvízkezelő technológiák tervezése és kivitelezése, elsősorban membrán biotechnika és reverzozmózis alkalmazásával.

A megoldás környezetvédelmi besorolása (aláhúzandó)

Mérés, értékelés – Tisztítás – Ártalmatlanítás – Újrahasznosítás – Ártalom csökkentése – Káros hatás kivédése – Természeti erőforrás kímélése – Egyéb:

A megoldás megvalósításának foka (aláhúzandó)

Még nincs megvalósítva – Terv – Modell – Kísérletezés – Prototípus – Termék – Működő eljárás

Az innovációs folyamat bemutatása

A BorsodChem Rt. több, nátrium-hidroxidot illetve sósavat felhasználó technológiájában keletkeznek olyan koncentrált anyagáramok, ún. nagy sótartalmú technológiai vizek, melyeknek kezelése a társaság korszerű szennyvíztisztítási technológiájának ellenére sem megoldható a magas sótartalom miatt. Kezdetben ezeket a sós vizeket, melyeket a megfelelő kezelési technika hiányában az erre a célra szolgáló szigetelt medencékben tároltuk, majd a vegetációs periódus végén (téli időszak), ellenőrzött körülmények között a megfelelő hatósági engedélyek birtokában a Sajó folyóba engedték.

Az európai uniós elvárások, illetve az egyre szigorodó hazai környezetvédelmi előírások miatt, és ami talán még ennél is fontosabb, a saját közvetlen környezetünk épségének megóvása érdekében, kulcsfontosságú volt egy olyan programcsomag kidolgozása, amelynek segítségével az elmúlt években jelentősen le tudtuk csökkenteni a társaság technológiáit elhagyó sós vizek mennyiségét.

Ennek a programnak a keretén belül 1999-ben épült az első sóbepárló és kristályosító egység, amely az izocianátok gyártása során keletkező nagy sótartalmú technológiai vízből történő nátrium-klorid visszanyerésére szolgál.

Korábbi terveink szerint a VCM Üzemben keletkező sós technológiai vizeket is egy hasonló bepárló egységben kezeltük volna, azonban ennek a sós víznek a magas szennyezőanyag-tartalma miatt ez nem volt megvalósítható.

Ezért egy olyan eljárás kidolgozását tűztük ki célul, amellyel meg lehet valósítani a kérdéses sós víz szerves és szervetlen szennyező komponenseinek eltávolítását, alkalmassá téve ezáltal ezt a sós vizet is a bepárló-kristályosító egységben történő végleges kezelésre, majd ezt követően az újrahasznosításra.

2003-ban a BorsodChem saját kutatólaboratóriumában megkezdtek a kísérleteket egy olyan eljárás kidolgozására, amely segítségével olyan mértékben lehet megtisztítani a VCM üzemi szennyezett sós vizet, hogy az abból visszanyert nagytisztaságú nátrium-klorid és szintén nagytisztaságú víz a gyártástechnológiáinkban újrahasznosítható legyen.

A kísérleti periódust követően elkészültek a tervek, amelyek alapján 2004-ben megépítettük ezt az újszerű, saját kutatómunka és fejlesztés eredményei alapján készült vízkezelő technológiát. A technológia tervezésében és megépítésében a BorsodChem a Zenon Systems Kft.-vel működött közre, a cég technológia szabadalmaztatását is közösen végezte.

A próbaüzem a 2004. év végén zárult le. A próbaüzemi eredmények még a laboratóriumi kísérletek eredményei alapján tervezett értékeknél is jobbak lettek. A technológia jelenleg is folyamatosan, magas hatásfokkal üzemel.

Alkalmazási terület (aláhúzandó)

Általános – Ipar – Mezőgazdaság – Vízgazdálkodás – Építés – Energia – Közlekedés – Hírközlés – Kereskedelem – Háztartás – Oktatás – Szórakozás – Egészségügy – Egyéb: Szennyvízkezelés

Bemutató

A BorsodChem Rt. vinil-klorid monomert előállító üzemében (VCM Üzem) keletkező sós vizek mennyiségének csökkentésére már évekkel ezelőtt történtek lépések. Az első műszaki megoldások, melyekben az üzem egy ultraszűrő telepítésén túl a reverzozmózis elvén működő berendezéseket alkalmazta, ugyan csökkentették a képződő sós víz mennyiségét, teljes megoldásra azonban nem vezettek. Így szükségessé vált egy olyan komplex technológia kidolgozása, amely műszaki szempontból véglegesnek tekinthető, gazdasági szempontból megoldható, ugyanakkor a jogszabályi követelményeknek való megfelelést is biztosítja.

A sós technológiai víz sajátos összetételéből adódó feladatok

1. táblázat A VCM üzemi nagy sótartalmú technológiai víz jellemző összetétele

	TOC* (mg/dm³)	Összes Alumínium (mg/ dm³)	pH	Vezetőképesség (mS/cm)	Só tartalom (g/ dm³)
Kiindulási sós víz	1000	100	9,5	31	20

* Total Organic Carbon

Az adatokból látszik, hogy a VCM üzemi sós víznek nemcsak a szervesanyag tartalma magas, hanem jelentős mennyiségű szerves komponens (TOC) is található benne, amelynek túlnyomó többsége nárium-formiát.

Az összetételből adódó kezelési problémák, szakmai kihívások:

- A magas összes oldott anyag tartalom miatt a sós víz nem vezethető a társaság szennyvíztisztító telepére, mivel az ott működő technológia nem alkalmas a só koncentráció határérték alá történő csökkentésére.
- Az elektrolízis technológia alapanyagaival szemben fennálló igen szigorú minőségi követelmények miatt a nagy sótartalmú technológiai vizet nem lehet közvetlenül a meglévő bepárlóba engedni, mert ott a szerves és szerves szennyezőanyagok kivonása nem történik meg.
- A jelenlévő szennyeződések speciális megjelenési formája megnehezítené bármely vízkezelő technológia üzembiztos működtetését.

A fentiek alapján a következő feladatokat kellett megoldani:

- A szerves szennyező komponensek (elsősorban a magas alumínium-tartalom) mennyiségének csökkentése illetve eltávolítása.
- A szervesanyagok eltávolítása a sós technológiai vízből.
- A sóoldat oly mértékű betöményítése, hogy a VCM üzemi sós víz a társaság többi sós vizével együtt gazdaságosan bepárolhatóvá és kristályosíthatóvá váljon.

K+F tevékenység

A K+F tevékenység során laboratóriumban külön-külön modelleztük a technológiai folyamat egyes lépéseit, majd a kapott eredmények alapján felállítottuk a nagysótartalmú technológiai víz kezelésének végleges technológiai folyamatát.

Szervetlen komponensek, elsősorban az alumínium eltávolítása

A vízben nagyon finom eloszlásban korund (alumínium-oxid katalizátorhordozó anyag) volt jelen, ami egyszerű üleptéssel nem volt eltávolítható. A kolloidrendszer „megtörését”, illetve jól ülepedő csapadékok kialakítását, polielektrolit segítségével próbáltuk elérni.

A laboratóriumi kísérletek azonban azt mutatták, hogy önmagában ez még nem elég a jó hatásfokú flokkuláláshoz.

A flokk-képződési gócpontok kialakításához ezért foszforsavat adagoltunk a vízhez. Ennek hatására a sós vízben lévő alumíniumionokból csapadék keletkezett, amely katalizálta a flokkok képződést.

Ezzel a megoldással a szennyezést okozó oldott, illetve kolloid formában jelenlévő alumíniumnak több mint a 95%-át el tudtuk távolítani a sós vízből. Ez a technológiai lépés biztosította azt, hogy mind az ultraszűrők, mind pedig az RO membránok kifogástalanul tudjanak működni.

Szervesanyag eltávolítás

A VCM üzemi sós víznek nemcsak szerves, hanem jelentős mennyiségű szerves szennyezői is vannak. Ezek a komponensek elsősorban poláros, kis szénatomszámú vegyületek, főként nátrium-formiát és glikol.

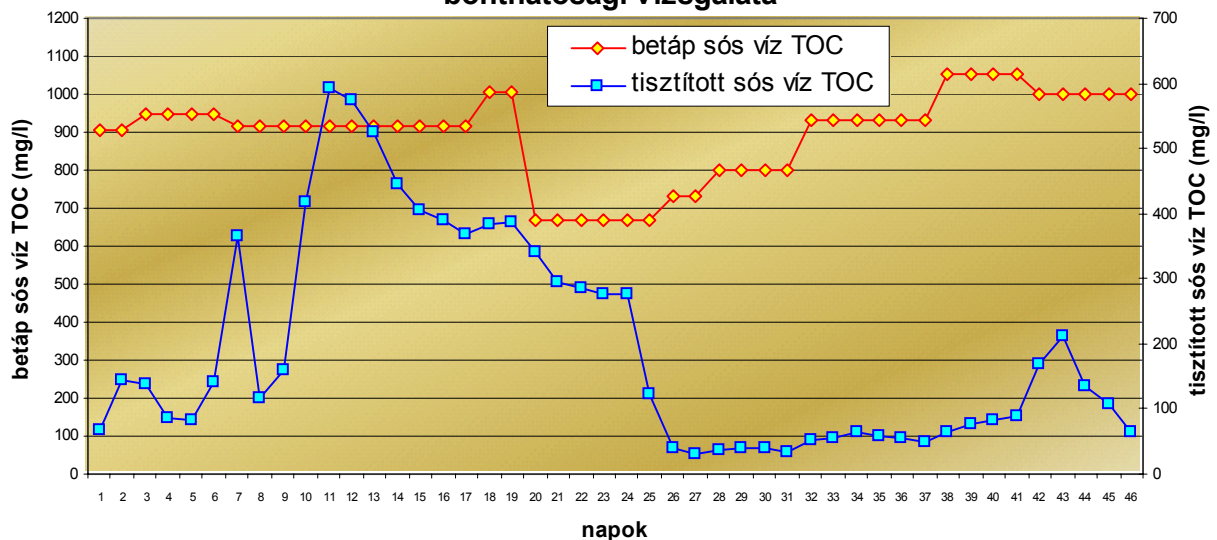
Ezek a vegyületek a vegyiparban használt leggyakoribb eljárások révén (sztrippelés, aktív szén adszorpció, stb.) nem távolíthatók el a kívánt hatásfokkal.

A szerves szennyezőanyagok tulajdonságainak ismeretében célszerűnek látszott, hogy **a szervesanyag mentesítést biológiai módszerrel oldjuk meg.** Ezek a szerves szennyezőanyagok ugyanis könnyen biodegradálhatók. Tekintettel a speciális viszonyokra, a meglévő ultraszűrő rendszernek a bioreaktor kialakításához történő felhasználásával létrehoztunk egy membrán bioreaktort. A reaktorban a tisztított víznek a biomasszából álló lebegőanyagát ezekkel a membránokkal választjuk le.

Az elgondolás egyszerűnek tűnt, azonban **speciális körülményként jelentkezett a technológiai víz magas, 15-20 g/l körüli sótartalma**, mivel ez a koncentráció már a szennyvízkezelésben használt baktériumok „só tűrésének” felső határát súrolja. Ismerve a mikroorganizmusok nagyfokú alkalmazkodási képességét, jó esélyt láttunk arra, hogy sikerül kitenyészteni olyan, ún. adaptált biomasszát, amely – tápanyagként használva a sós víz szerves szennyezőanyagát – képes megélni ilyen extrém körülmények között is. A laboratóriumi kísérletek alatt több ízben is megismételtük a biomassza adaptációs kísérleteket, hogy pontos képet kapjunk a gyakorlati megvalósítás során várható üzemviteli paraméterekről. Az 1. ábrán egy ilyen közel 50 napos kísérleti periódus eredménye látható, amely során adaptáltattuk az aerob mikroorganizmusokat ehhez a magas sótartalmú vízhez.

A szervesanyagok lebontásának hatásfokát a betáp sós víz és a bioreaktorból elfolyó víz TOC-jának az összehasonlításával értékeltük.

1. ábra A VCM üzemi sós szennyvíz membrán bioreaktoros bonthatósági vizsgálata



Az ábrán látható, hogy a kezdeti szakaszban még az 50%-ot sem érte el a szervesanyag lebontás hatásfoka. Egy speciális adaptációs technikát kidolgozva azonban sikerült elérni, hogy a baktériumok viszonylag hamar (közel 1 hónap alatt), adaptálódtak a szélsőséges körülményekhez. Ezt követően, laboratóriumi körülmények között, a 90% feletti hatásfokú szervesanyag eltávolítást is nagy biztonsággal tudtuk tartani.

Az innováció gyakorlati megvalósítása

A vizsgálatok alapján megtervezett és megvalósított technológia felépítése és működési blokk-sémája az 1. számú mellékletben található.

A laboratóriumi kísérletek eredményei alapján egy 500 m³-es, 20 órás hidraulikai tartózkodási idővel működő membrán bioreaktort terveztünk.

A bioreaktor előtt megépített flokkuláló és előüleptető egység egy 40 m³-es (gyors és lassú keverővel ellátott) és egy 30 m³-es puffer tartályból áll.

A szerves komponensek eltávolítása üzemi körülmények között

A laborvizsgálatok alapján meghatározott szükséges foszfátmennyiséget a flokkuláló részbe történő foszforsav beadagolással biztosítjuk. A foszforsav szerepe kettős, egyrészt segíti a flokkulálást a fém ionok leválasztása révén, másrészt biztosítja a kellő mennyiségű inorganikus foszfátot a baktériumok számára.

Ezt követően a sós víz pH-ját sósavval állítjuk be 7-re, majd beadagoljuk a polielektrolitot. Ekkor csapadék formájában kiválnak a vízben lévő szervesetlen komponensek, amelyeket a Dortmundi típusú előüleptetőben választunk el a víztől.

Az előüleptetés során kb. 95%-os hatásfokkal eltávolítjuk a fémeket, amelyek koncentrációja még tovább csökken a bioreaktorban, ahol a csapadék adszorbeálódik az eleveniszap felületéhez. A bioreaktor után a szervesetlen komponensek leválasztása 98-99%-os hatásfokúra nő.

A szerves komponensek eltávolítása a technológiai folyamatban

A szervesanyagok lebontása a bioreaktorban történik. A folyamatot az eleveniszapot alkotó mikroorganizmusok végzik.

A bioreaktorban lévő baktériumok optimális életkörülményeinek a biztosításához több szabályzó kört is kiépítettünk. Az állandó, 25 °C körüli hőmérsékletet egy hőcserélő segítségével biztosítjuk. A reaktorban lévő konstans só koncentrációt egy vezetőképesség mérő műszer alapján történő hígító víz beadással szabályozzuk, míg az állandó pH-ról egy külön pH szabályzó kör gondoskodik.

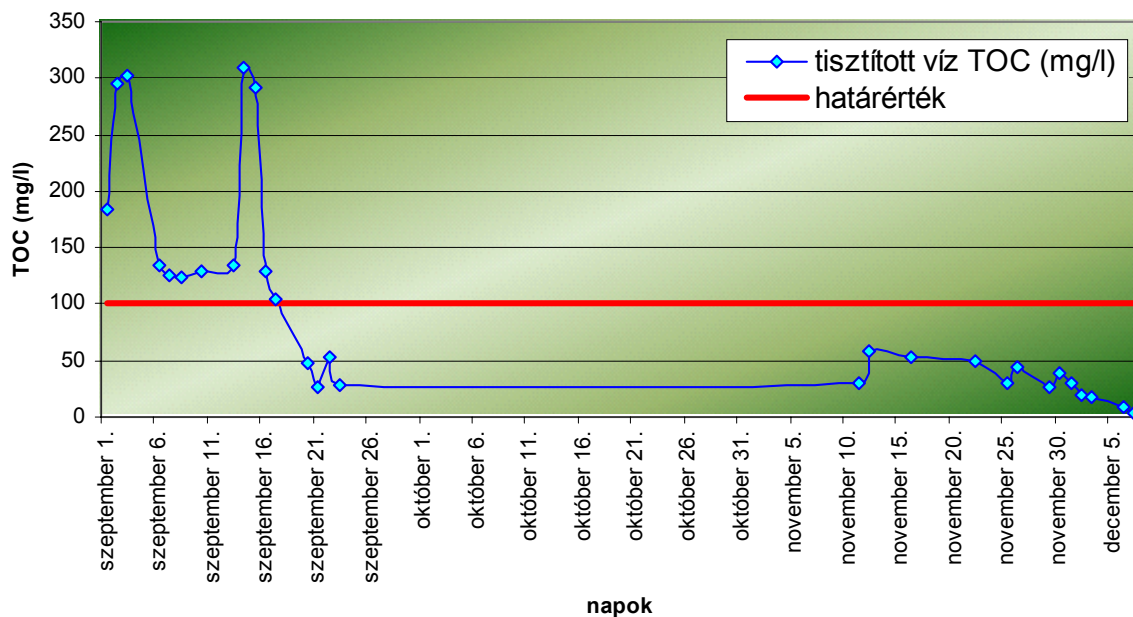
A bioreaktor külön pH szabályzó körének kialakítását az indokolta, hogy a laboratóriumi kísérletek során jelentős mértékű lúgosodást tapasztaltunk a szervesanyagok lebontása közben.

Ezt a jelenséget a sós vízben lévő nátrium-formiát lebontása okozza. A folyamat során nátrium-hidroxid képződik, miközben a vegyület hangyasav részét a baktériumok szén-dioxiddá és vízzé alakítják át.

A technológia a próbaüzem során nyerte el a végleges formáját. Az üzemeltetési tapasztalatok alapján optimalizálni tudtuk a rendszer működését, amely várakozáson felüli eredményeket produkált.

A 2. ábrán látható a tisztított sós víz szervesanyag tartalmának változása a próbaüzem alatt.

2. ábra A próbaüzem alatt mért szervesanyag tartalom alakulása a bioreaktorról elfolyó vízben



Az ábrán látható, hogy a próbaüzem kezdeti szakaszában viszonylag magas volt a tisztított víz szervesanyag tartalma. A laboratóriumi körülmények között kidolgozott adaptációs technika segítségével a bioreaktorban lévő optimális oldott oxigén koncentráció biztosításával, viszonylag hamar sikerült a garanciális érték alatti TOC eredményeket elérnünk.

A laboratóriumi kísérletek eredményei alapján legalább 90%-os hatásfokú szervesanyag eltávolítást garantáltunk, ami 100 mg/l-es maximális TOC koncentrációt jelent a tisztított vízben.

A próbaüzem első három hónapjában a tisztított vízben átlagosan 50 mg/l körüli TOC értékeket mértünk (ez 90-95 %-os lebontást jelent), azonban 3 hónap elteltével újabb, folyamatosan csökkenő tendenciát tapasztaltunk a szerves anyag tartalomban és a kimérés lezárásakor elértük az 5 mg/l alatti értéket is. **Ez 99% feletti hatásfokot jelent. A technológia jelenleg is ezen a magas hatásfokon üzemel.**

A bioreaktorról elfolyó, szervesanyag-mentesített, de még magas sótartalmú víz egy puffer tartályon keresztül az RO rendszerre kerül, ahol permeátumra és koncentrátumra válik szét. **A permeátum nagytisztaságú víz, amely a VCM Üzem hűtővízkörébe kerül bevezetésre, újrahasznosításra.**

Az RO berendezés utáni koncentrátum sótartalma – a már említett okok miatt - mintegy duplája a kiindulási koncentrációnak. Ezt az anyagáramot már - egy további előtöményítést követően - az MDI üzemi sóbepárló és kristályosító rendszerbe vezethetjük, ahol nagytisztaságú, az elektrolízis technológiába visszavezethető nátrium-klorid keletkezik.

A bepárlás során felhasznált energia jelentős részét a VCM Üzemben keletkező, hulladékhő hasznosítása révén nyerjük, ezzel is csökkentve a költségeket és szem

előtt tartva a környezetvédelmi szempontokat. Az így visszanyert sót az elektrolízis üzembe szállítjuk, ahol az a klórgyártás során teljes egészében újrahasznosul.

Környezetvédelmi vonatkozások kiemelése, előnyök

Az innovációval egy új környezetvédelmi technológia kidolgozásával és gyakorlati megvalósításával lehetővé vált egy korábbi, nagy környezetterhelést jelentő hulladékanyag-áram gyártástechnológiába integrált, újszerű technológiai eljárással történő kezelése, újrahasznosítása. Ezzel a hulladék anyagból alapanyagot állítottunk elő, aminek következtében jelentős felszínvíz-terhelés szűnt meg.

Az eddig évente mintegy 100.000, a kapacitásbővítések következtében pedig további 100.000 m³ sós víz felszíni vízbe történő beeresztésének szükségessége megszűnt, így ez a környezetterhelés a későbbiek során nem éri a Sajót.

További környezetvédelmi előny, hogy a nagytisztaságú párolt sót a technológiába visszaforgatva ennek megfelelő mennyiségben (évi 3-4 ezer tonnával, a későbbiek során várhatóan 5-6 ezer tonnával) kevesebb kősót kell kibányászni és a telephelyre szállítani. Ezen túlmenően a visszanyert nagytisztaságú víz mennyiségével megfelelő mértékben fokozódik a BorsodChem már eddig is jelentős víztakarékossága.

Az innováció gazdasági jelentősége

Környezetvédelmi beruházások esetében nem mindig lehet megtérülési idővel számolni, azonban jelen esetben ez megtehető, mivel a Klór Üzem számára értékes alapanyagot tudunk visszanyerni.

A számításoknál a saját fejlesztésű, a VCM üzemi sós víz kezelési technológia beruházási költségeit vettük figyelembe, amely összesen:

825 M Ft.

A megtérülési idő számításánál figyelembe vettük továbbá a keletkező sós technológiai víz évenkénti tárolási költségét, amely alól ennek a sós víz kezelő technológiának a megépítésével mentesül a BorsodChem. Számoltunk továbbá a folyamat során kinyert és újrahasznosított nátrium-klorid, illetve nagytisztaságú víz árával is. Mivel ez a sós víz mennyiség teljes egészében újrahasznosul, a jövőben mentesülünk a Környezetterhelési Díj fizetési kötelezettsége alól is, amelyet eddig a Sajóba történő leeresztések során fizettünk.

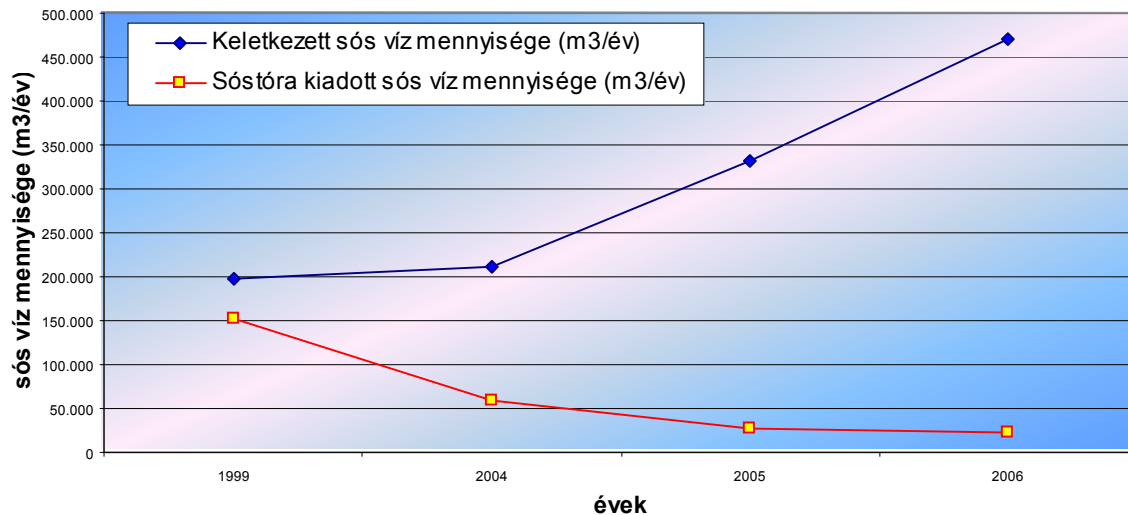
A fenti összegekkel számolva, a beruházás megtérülési ideje **4 évre** tehető, amely rendkívül jónak mondható.

Környezetvédelmi vonatkozások bizonyítékai

A társaság sós víz csökkentési programjának köszönhetően a sóstóra kiadott víz mennyisége 1999-től fokozatosan csökkent és 2004-től a kapacitásbővítések nyomán ugrásszerűen növekvő sós víz mennyiségek ellenére is stagnál, illetve kismértékben csökken a Sajóba jutó sós víz mennyisége.

A 3. ábra két görbéje egy ollóra emlékeztet. A görbék közötti terület arányos azzal a só mennyiséggel, amely az összes társasági sós víz csökkentési program következtében újrahasznosul, ezáltal nem terheli a környezetet.

3. ábra A keletkező és a sóstóra kiadott sós víz mennyiségének alakulása az idő függvényében



Mint már említettük, ennek a technológiának a megvalósításával évente kb. 200.000-220.000 m³ sós vízzel kevesebbet engedünk be a Sajó folyóba, ezzel jelentős csökkentve annak só terhelését.

A rendelkezésre álló dokumentáció megnevezése, hivatkozások

Szabadalmi bejelentés: Eljárás technológiai vizek kezelésére

Beadás dátuma: 2005.02.21.

Iktatószám: 0504553

Kapcsolat

Név: Kovács F. László

Postai Cím: 3702 Kazincbarcika, Bolyai tér 1., Pf. 208

E-mail: ferenc.laszlo.kovacs@borsodchem.hu

Fax: (48) 354-496

Telefon: (48) 310-955

Melléklet: 11 oldal (fényképek + folyamatábra).