



# Környezetbarát eljárások

Simándi Béla  
BME Kémiai és Környezeti  
Folyamatmérnöki Tanszék  
[simandi@mail.bme.hu](mailto:simandi@mail.bme.hu)

# Az előadás vázlata

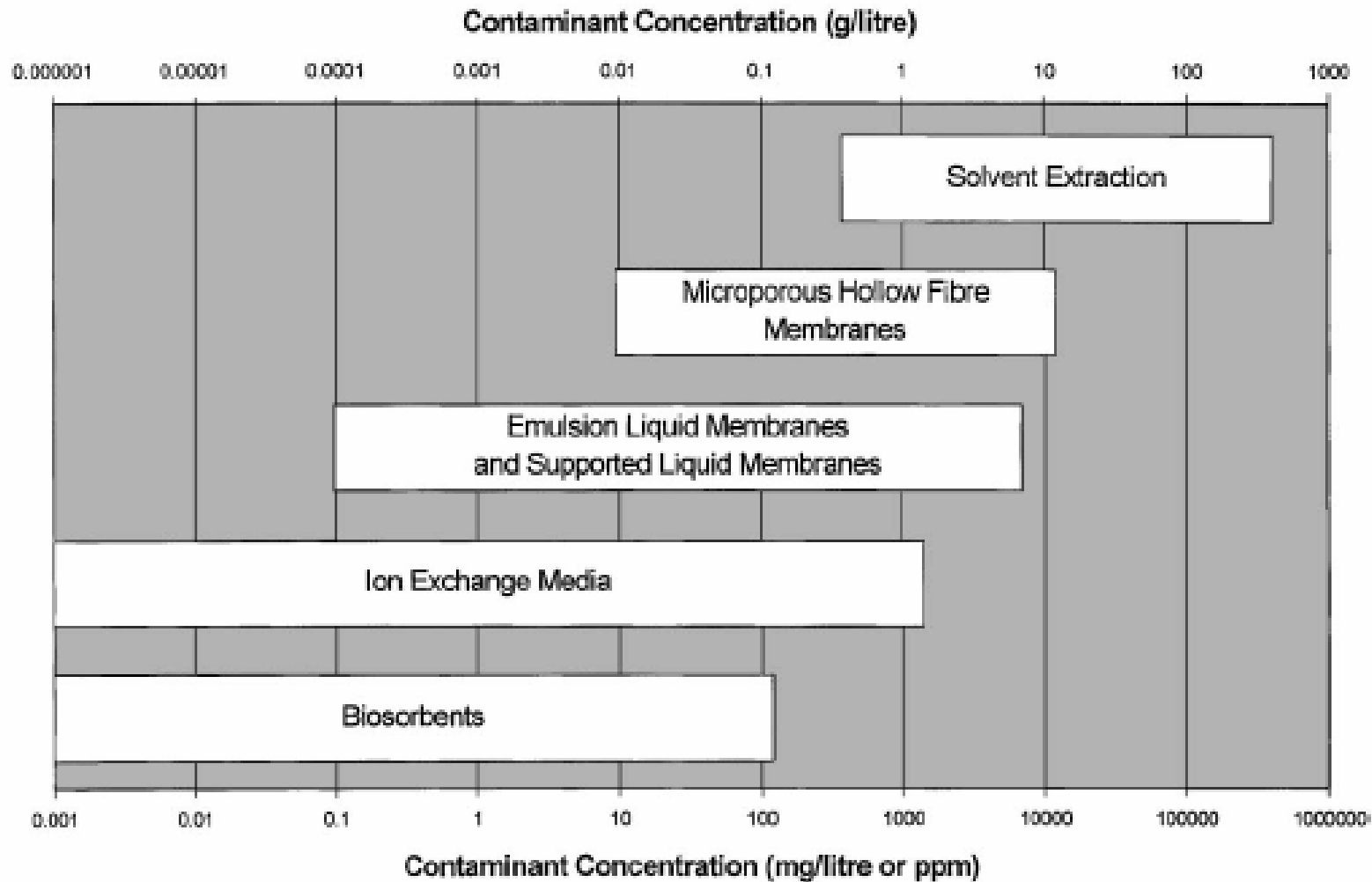
- Folyadékmembránok
- Illékony szerves anyagok kinyerése híg vizes oldatokból
- Fémionok kinyerése vizes oldatokból
- Talaj méregtelenítése
- Esettanulmányok

# Fémionok kinyerése vizes oldatokból

- Kicsapás
- Oldószeres extrakció
- Membránszeparáció
- Folyadékmembrán extrakció
- Ioncsere
- Adszorpció
- Bioszorpció



# A művelet kiválasztása



# Kicsapás

- Fém hidroxidok:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$
- Fém karbonátok:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- Fém szulfidok:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$
- Fém szulfátok:  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Fém komplexek:

Nátrium-dimetil-ditiokarbamát = DMDTC

Trimerkapto-S-triazin-trinátrium só = TMT



# Kicsapás: hátrányok

- Nagy vegyszerfelhasználás
- A fémek visszanyerése nem gazdaságos
- Az iszap veszélyes hulladék
- Kis koncentrációban marad fém a vízben



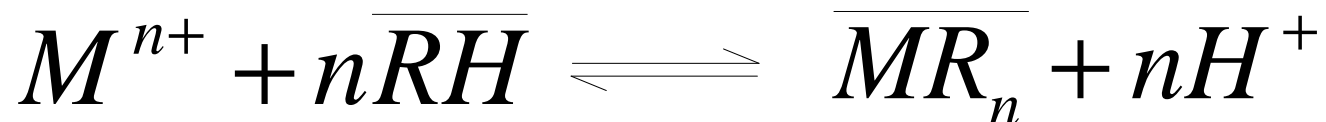
# Fémionok kinyerése extrakcióval

- Analitika: oxin (1929)  
ditizon (1937)  
fenantrolin (1941)
- Urán/plutónium elválasztás (1942)
- Egyéb fémek Cu, Ni, Co, Zn stb. (1970)

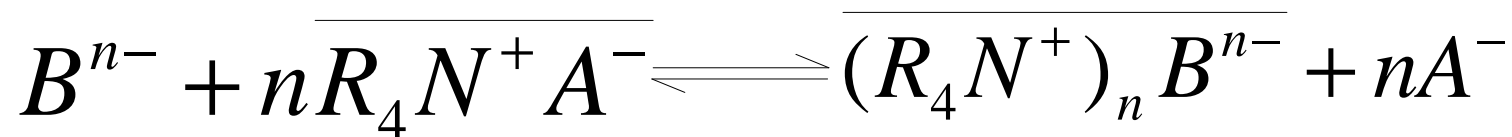


# Fémek extrakciója

**Kationcsere**



**Anioncsere**



**Átoldás**





# A szerves fázis összetétele

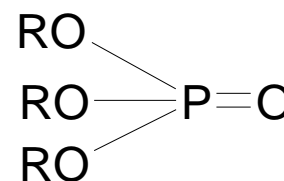
- Extraháló szerek (reagensek): az aktív molekulák, amelyek az extrahálható komplexet képezik a fémionnal
- Módosítók (adalékok)
- Oldószer (hígítók)



# Reagensek

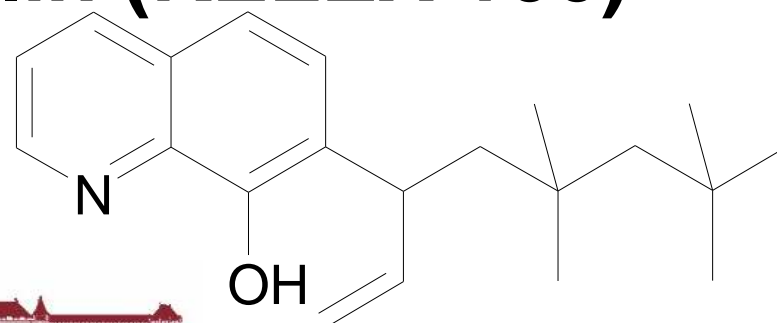
Inert **metil-izobutil-keton (MIBK)**

Bázikus **tributil-foszfát (TBP)**

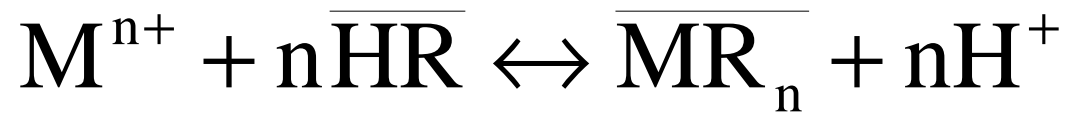


Savas **di-(2-etil-hexil)foszforsav (D2EHPA)**

Kelátképző **7-(1-vinil-3,3,5,5-tetrametil-hexil)-8-hidroxikinolin (KELEX 100)**



# Megoszlási egyensúly

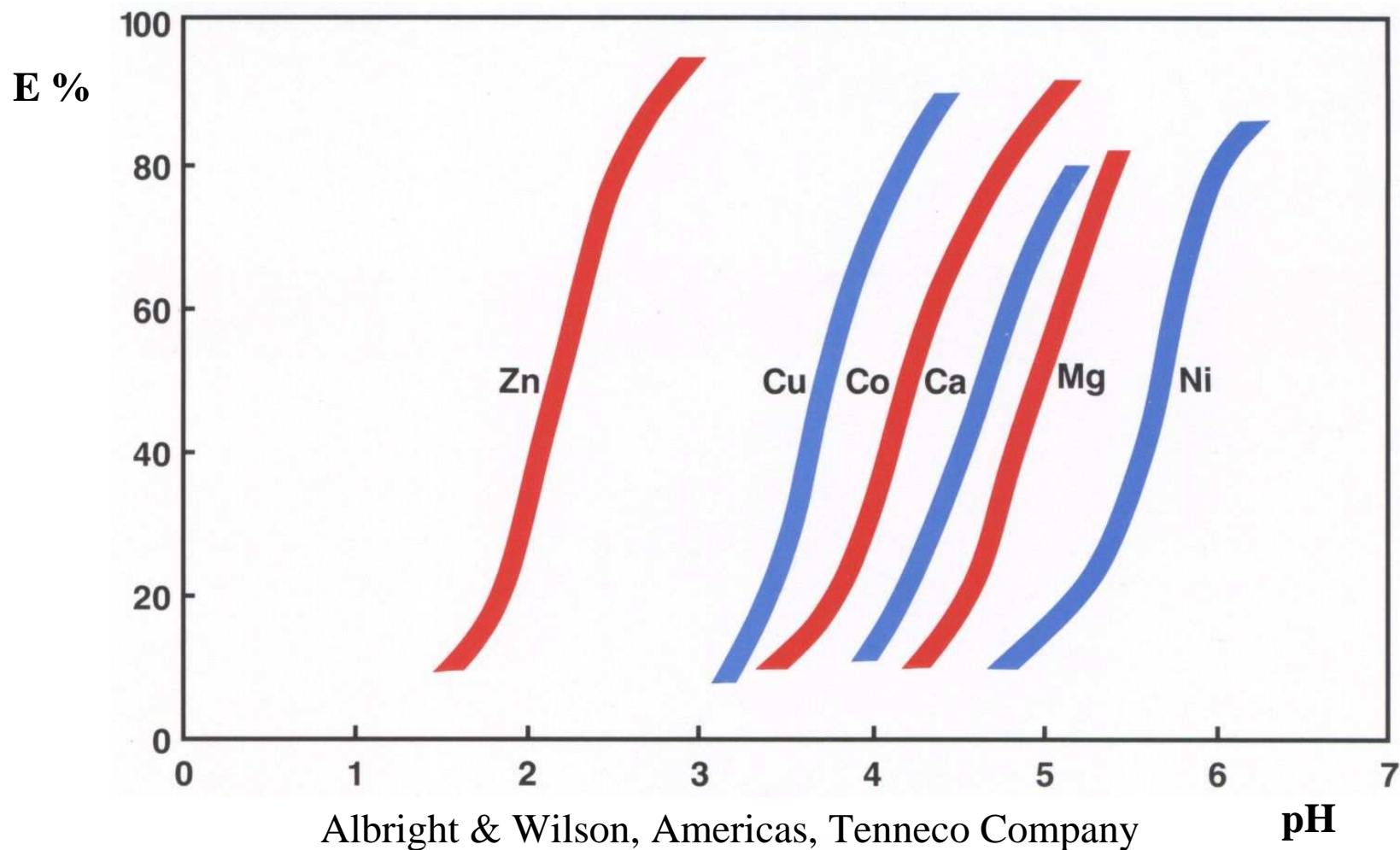


$$K = \frac{\overline{a}_{MR_n} \cdot a_{H^+}^n}{a_{M^{n+}} \cdot \overline{a}_{HR}^n}$$

$$m = \frac{[MR_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad K^1 = \frac{[MR_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HR]_{org}^n}$$

$$\log m = \log K^1 + n \cdot \log[HR]_{org} + n \cdot pH$$

# Extrakciós görbe (pH hatása)



# Módosítók

- Pl. izo-dekanol, nonil-fenol, 2-etil-hexanol, tri-n-butyl-foszfát
- Hatások:
  - Megakadályozzák harmadik fázis keletkezését
  - Katalizátorok, gyorsítók
  - Növelik a reagens oldékonyságát a szerves fázisban
  - Növelik a megoszlási hányadost
  - Módosítják a határfelületi tulajdonságokat

# Oldószerek (hígítók)

- Különböző alifás- aromás szénhidrogén keverékek (kerozin)

- Tulajdonságok:

Oldja a reagenst (mindkét formában)

Kicsi legyen az oldékonysága a vízben

Kellően stabil legyen

Magas lobbanáspontja legyen

Egyéb tulajdonságok:

$T_{\text{forrpont}} > 60^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho \sim 800 \text{ kg/m}^3$ ,  $\Delta\rho > 100 \text{ kg/m}^3$ ,  $\eta < 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$



# Fémek nagyüzemi extrakciója



Fém	Kapacitás, t/év	Forma	Anyalóg mennyiség, m <sup>3</sup> /h	Koncent- ráció, g/dm <sup>3</sup>	Reagens	Oldószer	Hely
Cu	80 000	szulfát	3200	3–4	24% LIX64N <sup>a</sup> + 14% SME529 <sup>b</sup>	Escaid 100	Chingola, Zambia
Cu	36 000	ammónium- komplex	84	28–33	32% LIX64N	Nap 470B	Anaconda, USA
Cu	33 000	szulfát	1400	2,9	12% LIX64N	Chevron kerosene	Twin Buttes, USA
Cu	33 000	szulfát	1400	5	30% LIX64N	?	Arequipa, Peru
Cu	63 000	szulfát	1440	?	?	?	Cananea, Mexico
Cu	18 000	szulfát	1200	?	?	?	Chuquicamata, Chile
Ni(Co)	9 000 (4,5)	klorid	50	120	4% TBP + 10% Ashland 383 <sup>c</sup>	Solvesso 100	Kristiansand, Norvégia
Ni(Co)	3 600 (1200)	ammónium- komplex	?	?	SME 418 <sup>d</sup>	?	Hitachi, Japan
V	2 000	szulfát	?	?	20% D2EPHA + 15% TBP	kerozin	Svédország
Zn	8 000	klorid	?	?	D2EPHA	?	Bilbao, Spanyolország

<sup>a</sup> LIX64N keverék reagens LIX65N + LIX63 (=5,8-dietil-hidroxi-dodekanon-oxim)

<sup>b</sup> SME529 (=2-hidroxi-5-nonil-acetofenon-oxim)

<sup>c</sup> Ashland 383 (=tri-isooktil-amin)

<sup>d</sup> SME418 (=2-etil-hexil-foszforsav-mono-2-etil-hexil-észter)

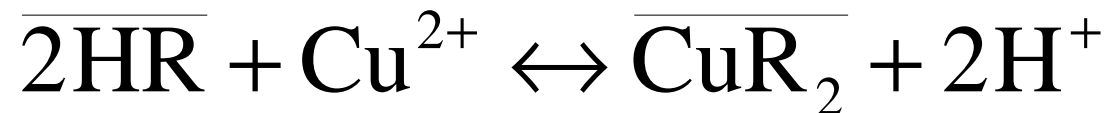


# Réz extrakció

XVIII. sz. réz cementálása (Spanyolország)

XIX. sz. savas feltárás azután cementálás  
(USA, Oroszország)

Ipari termelés kb. 300 – 400 ezer t/év



Reagensek:

LIX63: 5,8-dietil-7-hidroxi-dodekanon-oxim

LIX65N: 2-hidroxi-5-nonil-benzofenon-oxim

Oldószer: kerozin (0 – 25% aromás)

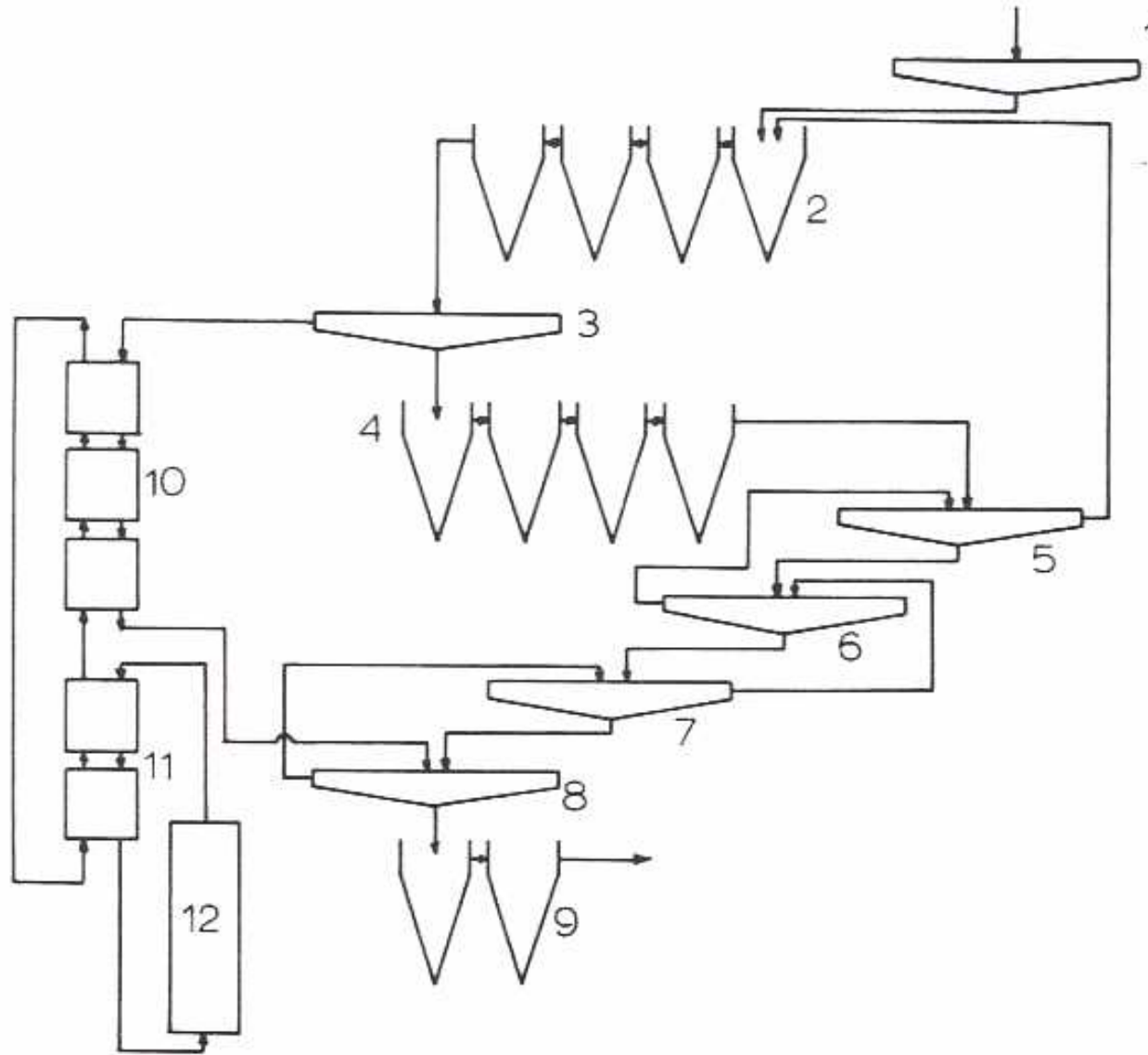


# Az technológia lépései

- Feltárás
- Extrakció
- Mosás
- Visszaextrakció (sztrippelés)
- Termék kinyerés (elektrolízis)

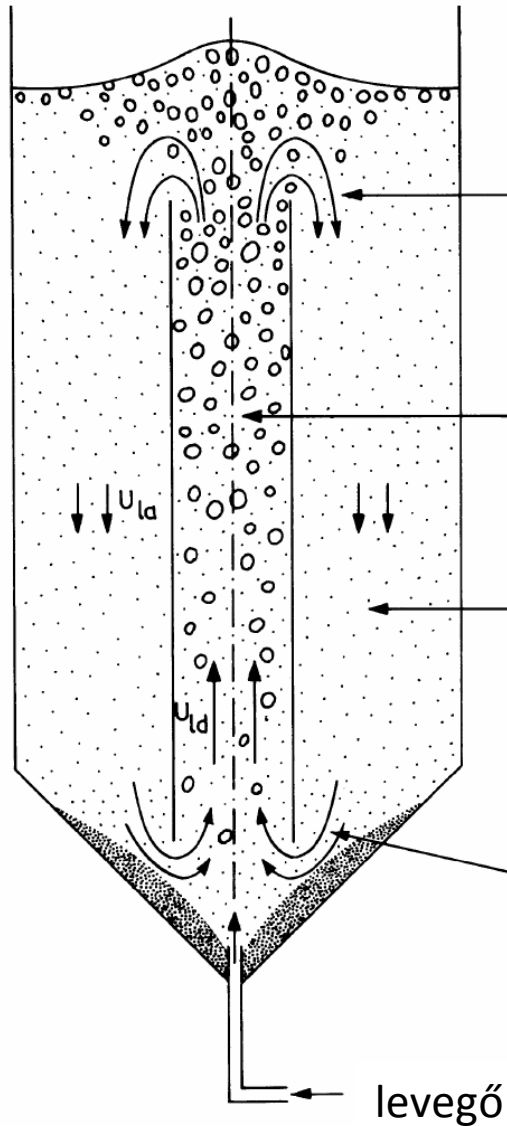


# Réz extrakció (Chingola, Zambia)



1. Elősűrítő
2. Első feltáró
3. Sűrítő
4. Második feltáró
5. - 8 mosó sűrítők
9. Semlegesítő
10. Extraktor
11. Sztrippelő
12. Elektrolizáló

# Pachuca edény



Áramlási irány megfordul.  
Expanzió a tartály tetején

A gáz és zagy keverék árama a belső csőben

Zagy a külső gyűrűben

Áramlási irány megfordul.  
Kontrakció a tartály alján

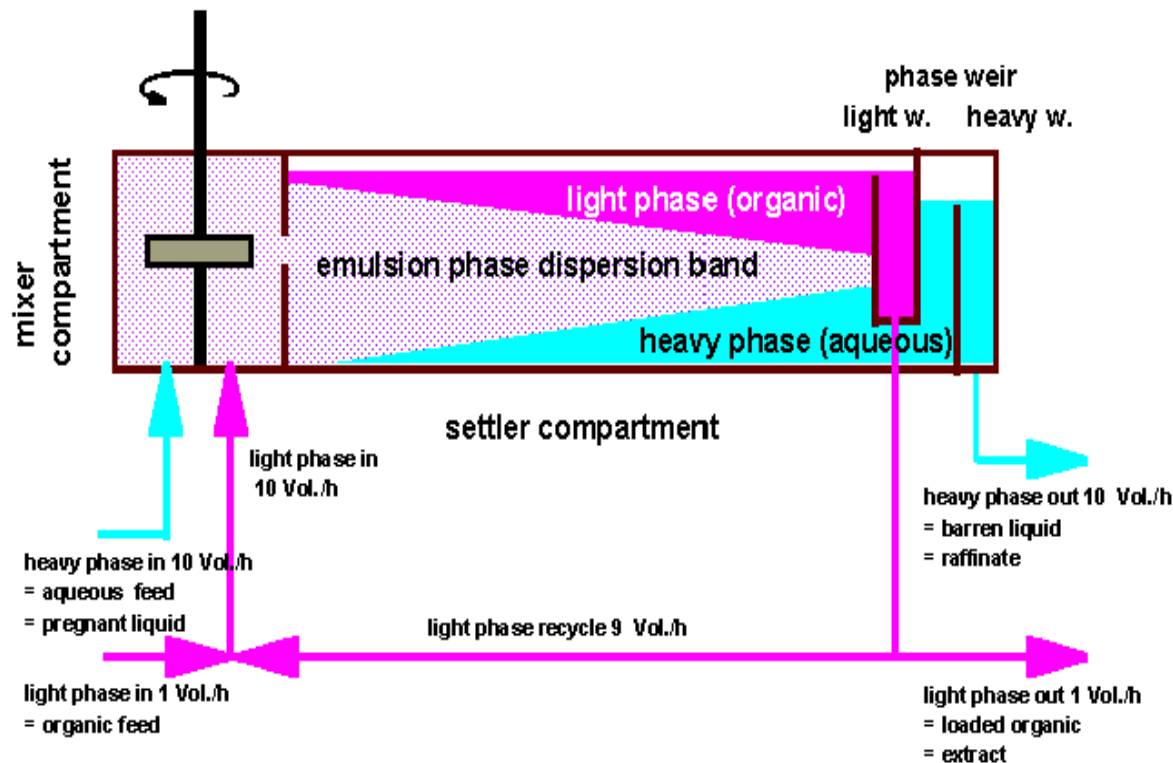
levegő





# Keverő-ülepítő – Gravitációs ülepítő

Conventional Mixer-Settler Contactor



→ : könnyű fázis  
→ : nehéz fázis

Chingola:

Keverő:  $D=5,9$  m

$H=3,7$  m

$d=2,7$  m

Ülepítő:  $12,2 \times 36,5 \times 0,76$  m

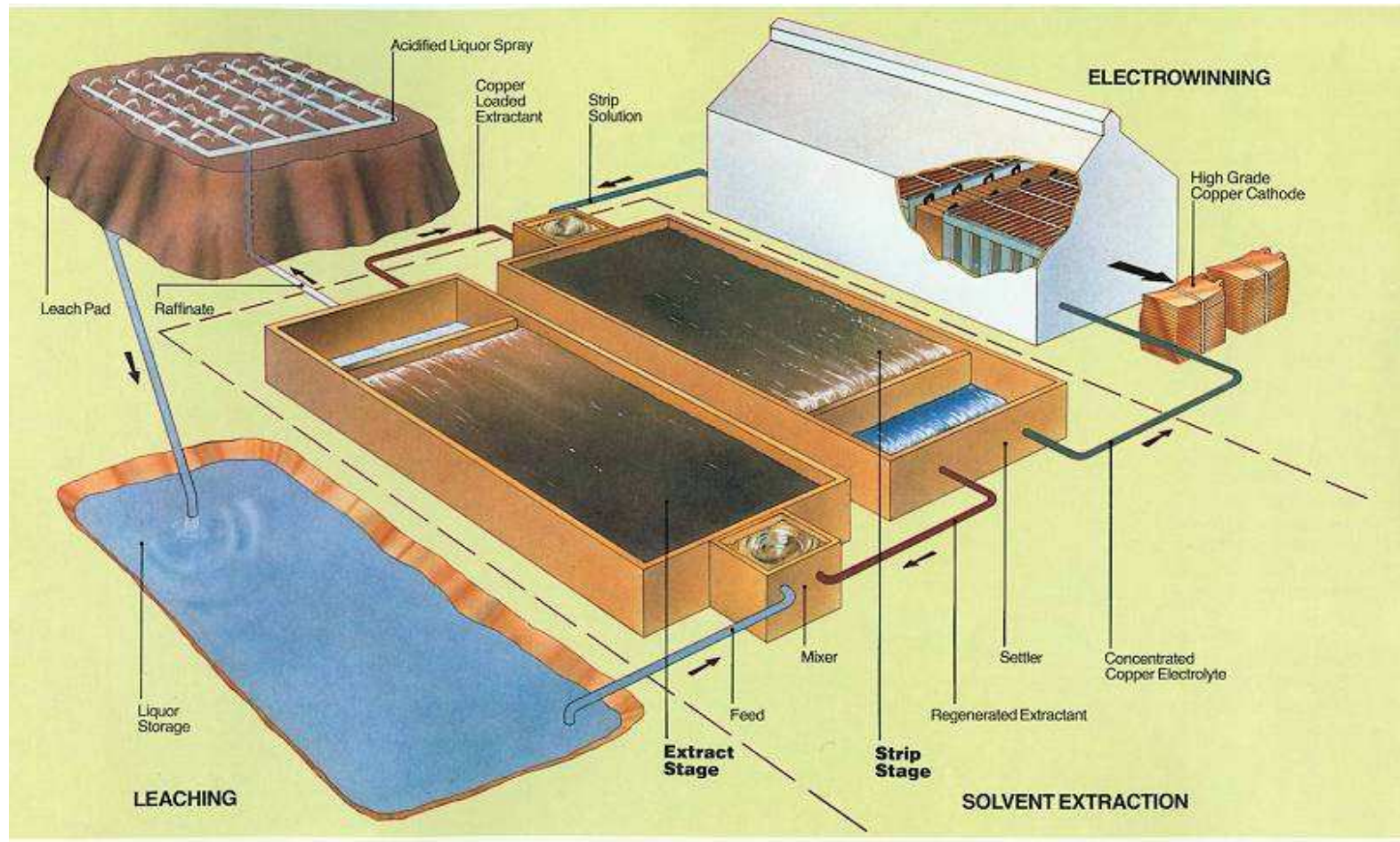
# Elektrolízis

- Anód: ólomötvözet
- Katód: réz vagy titán
- Elektrolit:  $25 \text{ g/l} < \text{Cu tartalom} < 60 \text{ g/l}$   
 $80 \text{ g/l} < \text{H}_2\text{SO}_4 < 160 - 200 \text{ g/l}$





# Réz extrakció



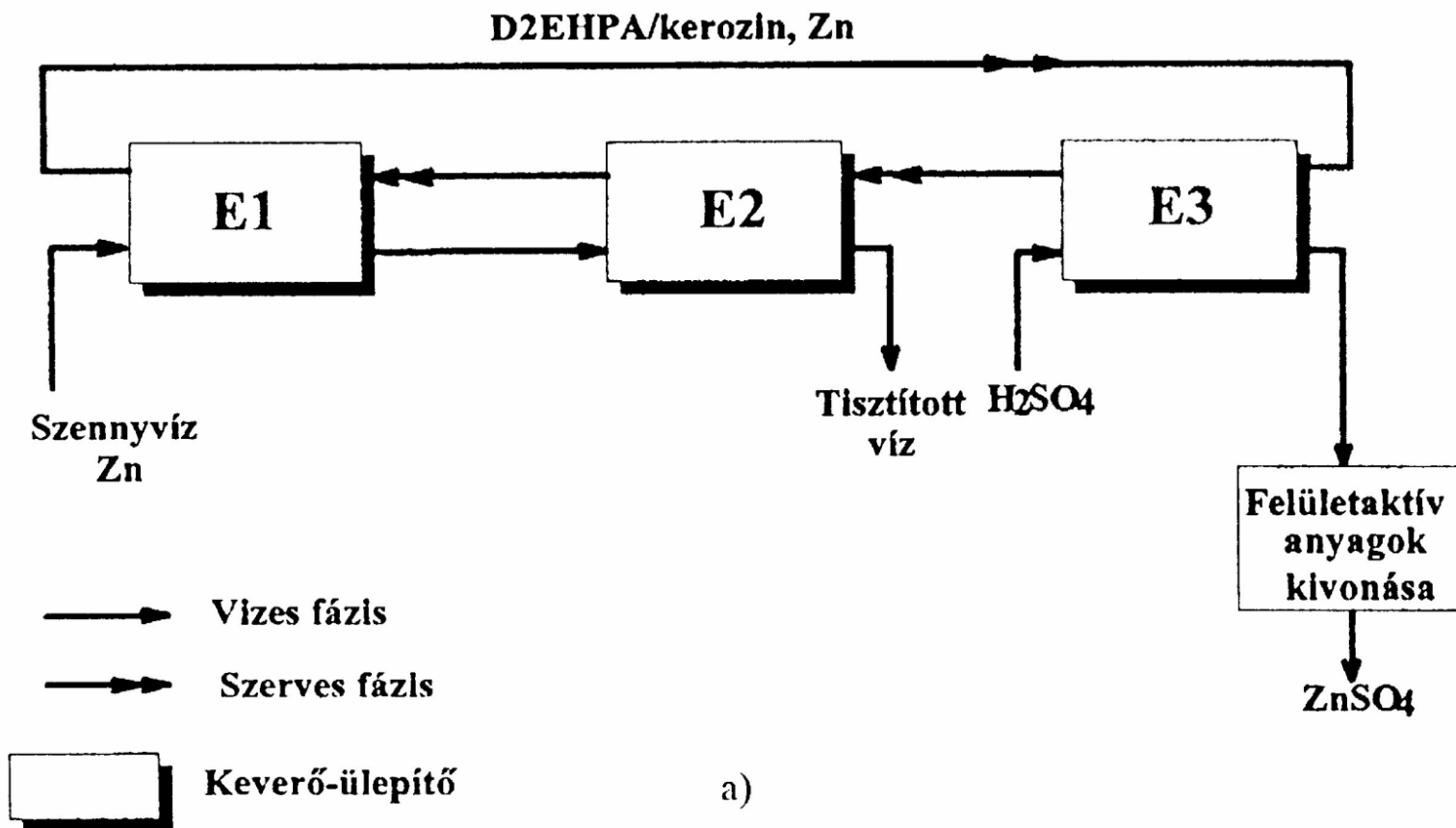
# Cobalt extrakció telep



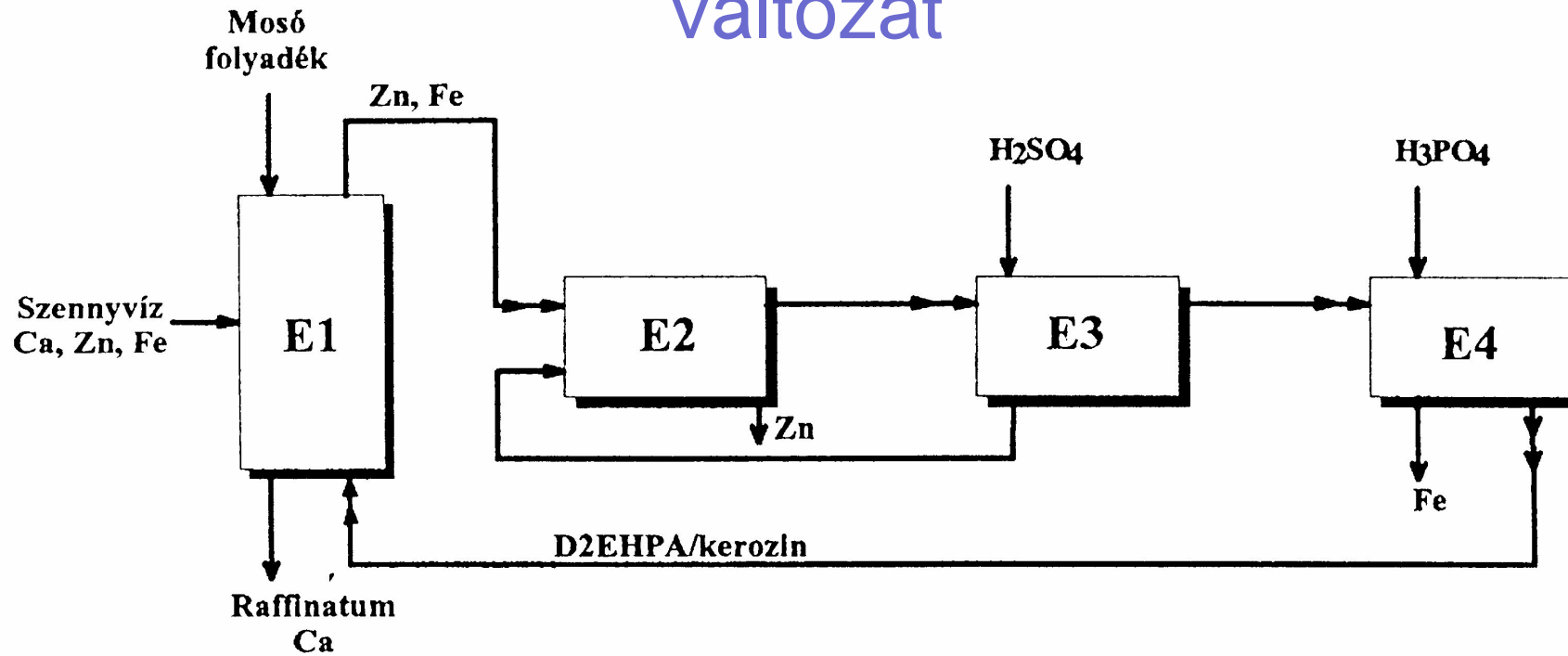
Kasese Cobalt company Ltd.





# Cinktartalmú szennyvíz tisztítása régebbi változat



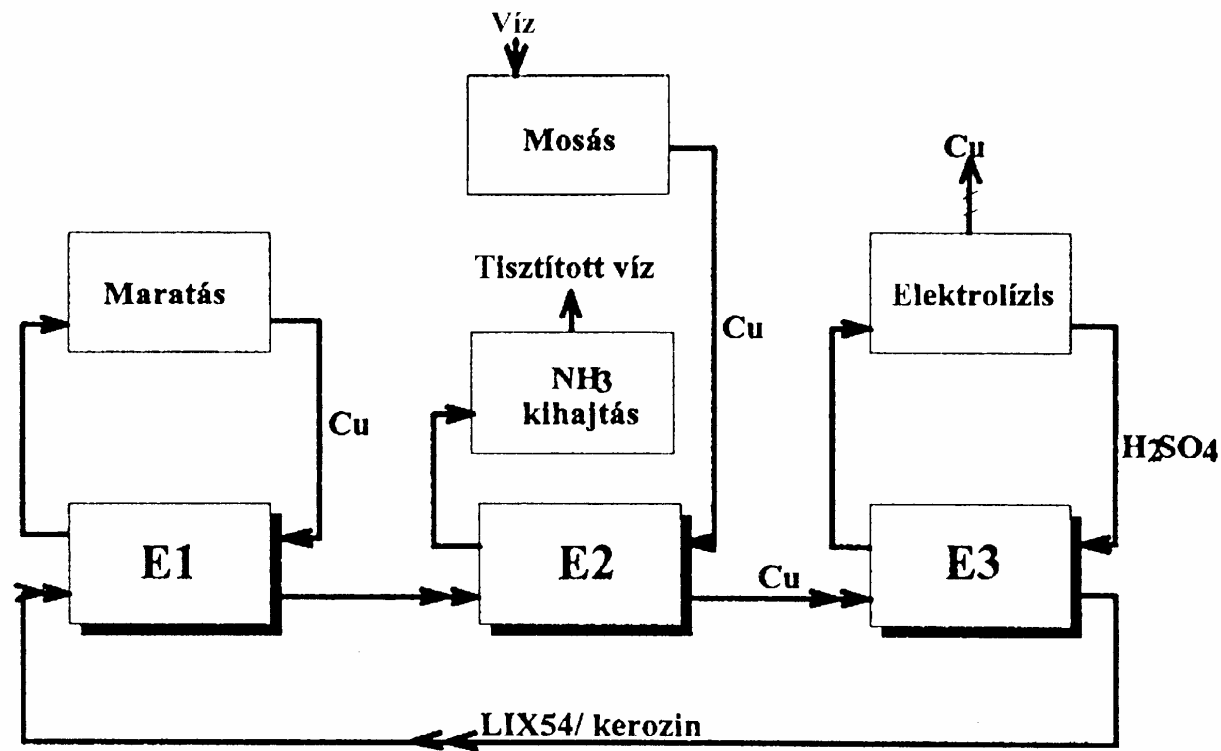
# Cinktartalmú szennyvíz tisztítása újabb változat



- Vizes fázis
- Szerves fázis
-  Forgótárcsás oszlop
-  Keverő-ülepítő

b)

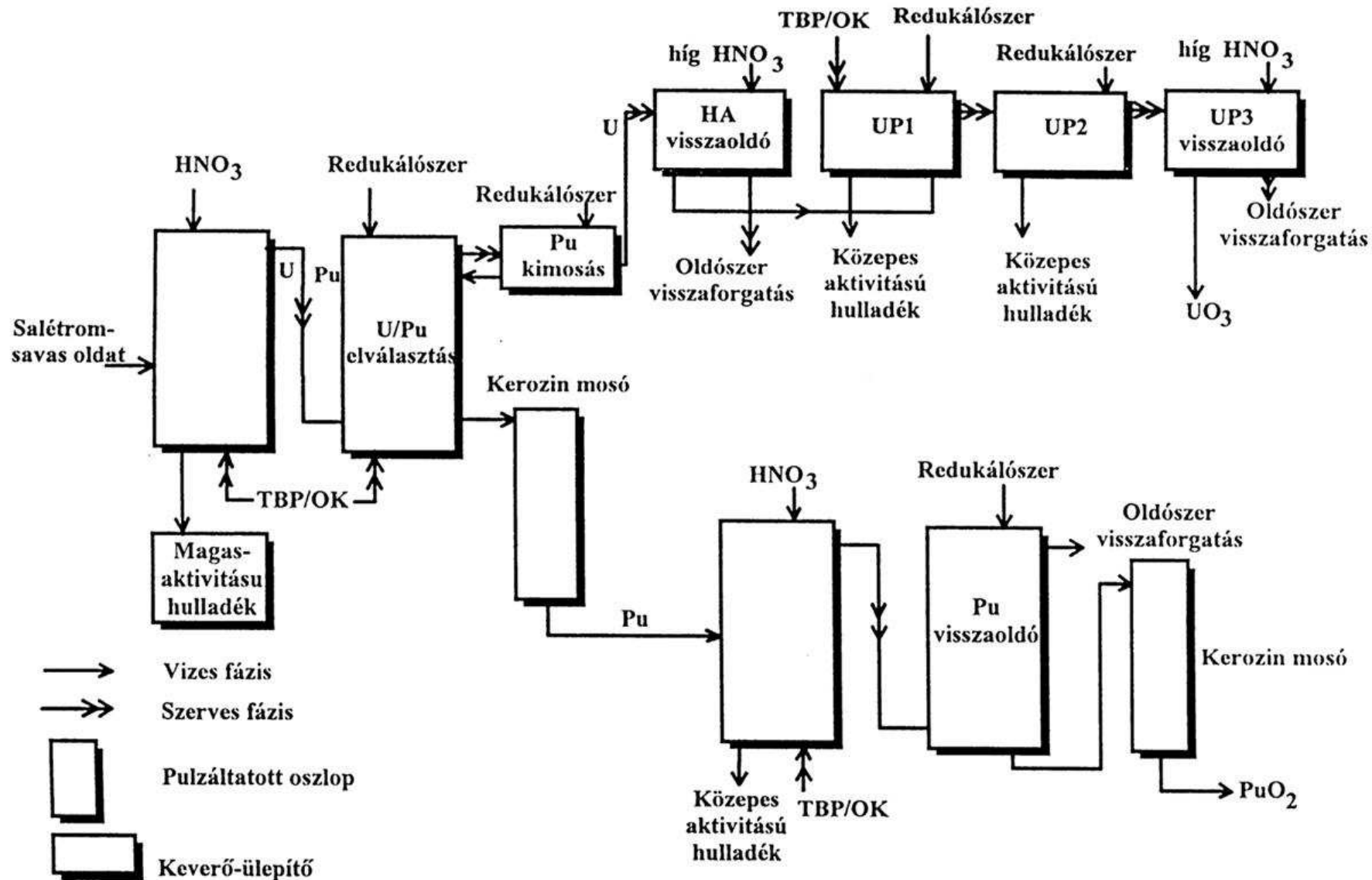
# A víz visszanyerése nyomtatott áramköröknél használt marató folyadékból



→ Vizes fázis  
→ Szerves fázis

□ Keverő-ülepítő

# Urán/plutónium elválasztás

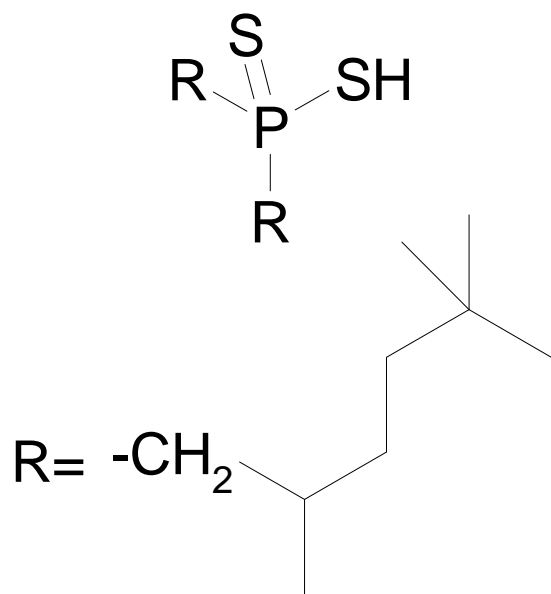


# Fémionok oldása szuperkritikus oldószerekben



# Komplexképzés Cyanex 301 reagenssel

Kinyerési hatások (E) az opt. paramétereknél

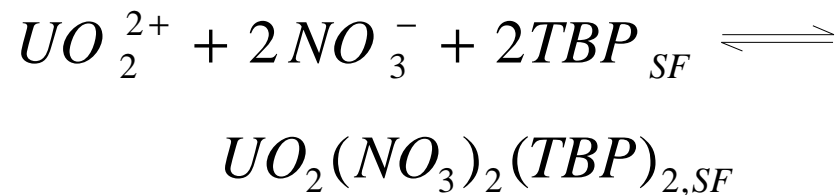


Pourmortazavi et al., 2004

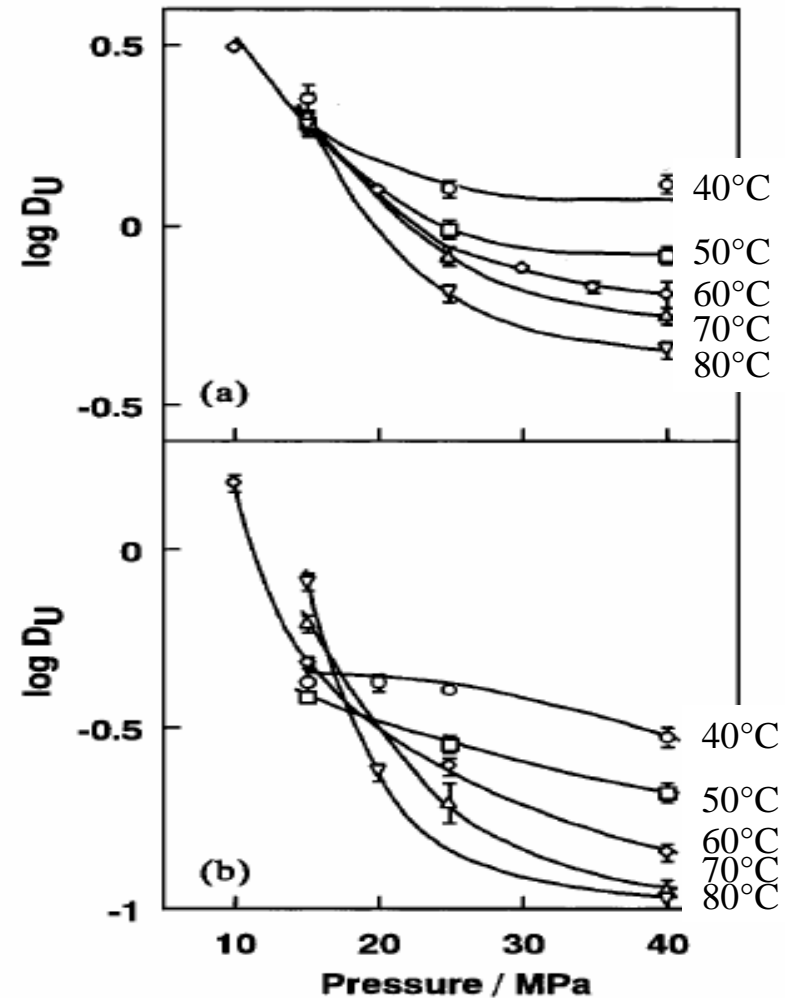
Katio n	Param. (P/T/mod) (bar/°C/v/v%)	Hatásfok (%)
Ag <sup>+</sup>	300/45/5	92
Pb <sup>2+</sup>	300/45/0	46
Mn <sup>2+</sup>	300/45/0	61
In <sup>3+</sup>	200/45/5	101
Bi <sup>3+</sup>	300/45/0	68
Au <sup>3+</sup>	200/45/0	72



# Urán (VI) megoszlása CO<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> oldatban



- a) 0,31 M TBP  
b) 0,15 M TBP

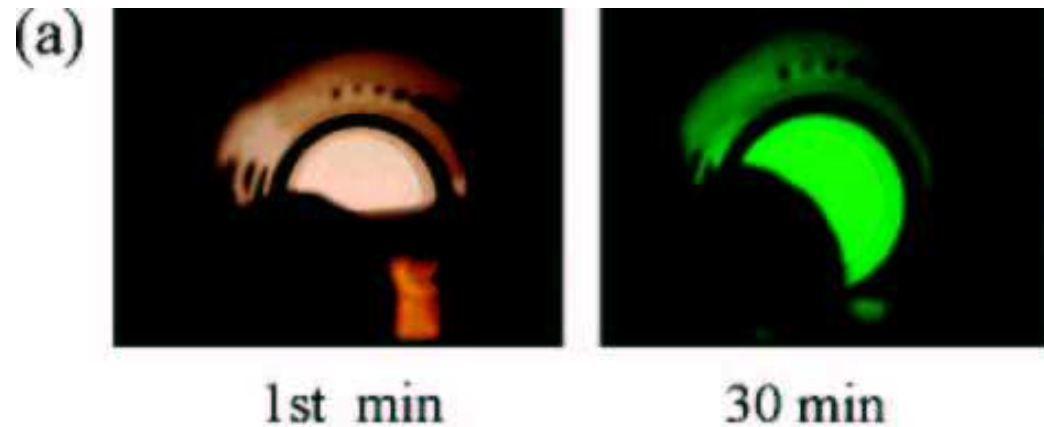


Meguro et al., 1998

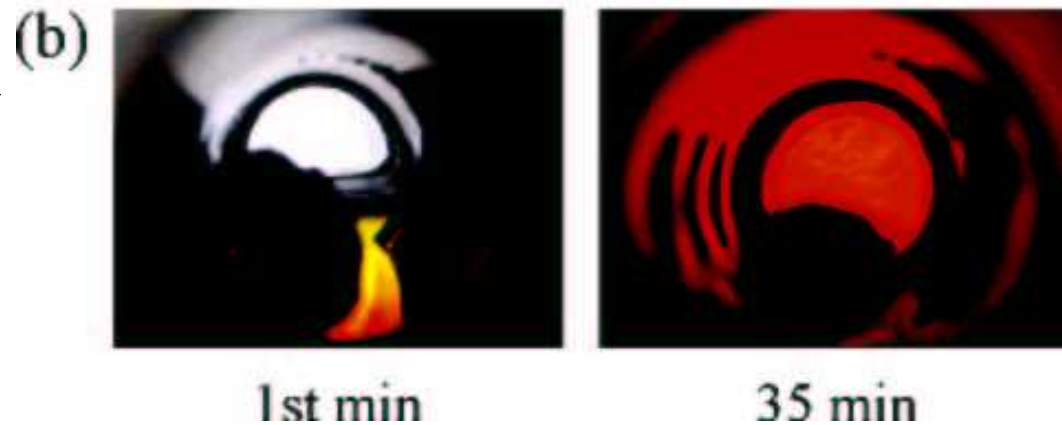
# Réz és arany megoszlása CO<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> oldatban

40°C, 150 bar,  
TBP jelenlétében

réz

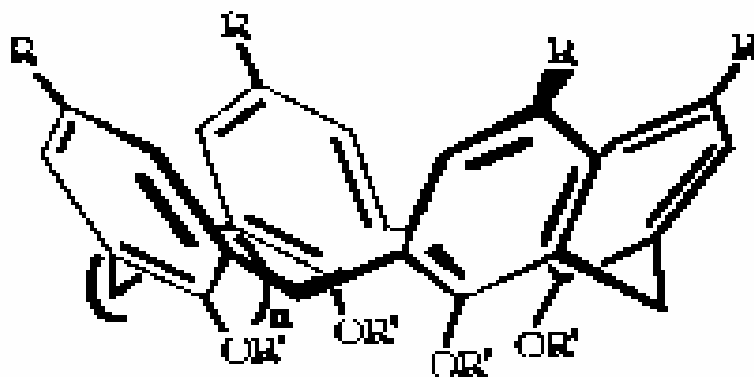


arany



Wang et. al., 2005

# Szelektív reagensek: kalixarének



Glennon et.al.,  
Anal.Chem., 1997, 69,  
2207-2212

<b>C1</b>	<b>R=t-butil</b>	<b>R'=H</b>	<b>n=1</b>
<b>C2</b>	<b>R=t-butil</b>	<b>R'=H</b>	<b>n=3</b>
<b>C3</b>	<b>R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub></b>	<b>R'=H</b>	<b>n=1</b>
<b>C4'</b>	<b>R=t-butil</b>	<b>R'=CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	<b>n=1</b>
<b>C4</b>	<b>R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub></b>	<b>R'= CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></b>	<b>n=1</b>
<b>C5'</b>	<b>R=t-butil</b>	<b>R'=CH<sub>2</sub>(C=O)NHOH</b>	<b>n=1</b>
<b>C5</b>	<b>R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub></b>	<b>R'= CH<sub>2</sub>(C=O)NHOH</b>	<b>n=1</b>

# Szelektív reagensek: kalixarének

**Table 1. Solubility of Selected Fluorinated and Nonfluorinated Calixarenes in Supercritical CO<sub>2</sub> at 60 °C and 200 atm**

ligand	solubility (mmol/L)	ligand	solubility (mmol/L)
C1	0.62	C4	> 94
C2	0.50	C5 <sup>t</sup>	0.10
C3	> 120	C5	1.64
C4 <sup>t</sup>	0.18		

Glennon et.al., Anal.Chem., 1997, 69, 2207-2212



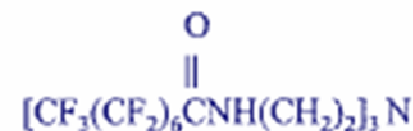
# PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> extrakciója folyadék szén-dioxiddal



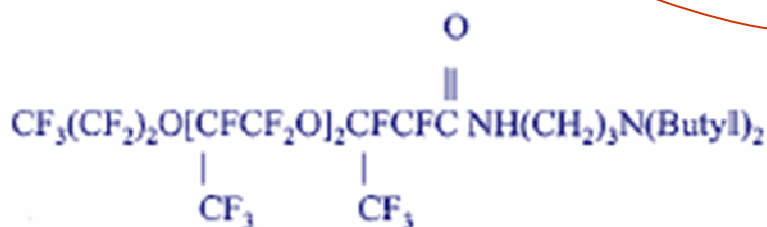
Single-tail Fluoroalkyl



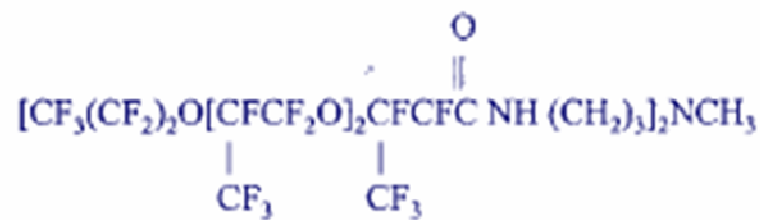
Double-tail Fluoroalkyl



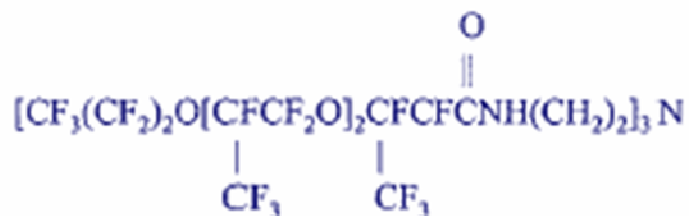
Triple Tail Fluoroalkyl



Single Fluoroether



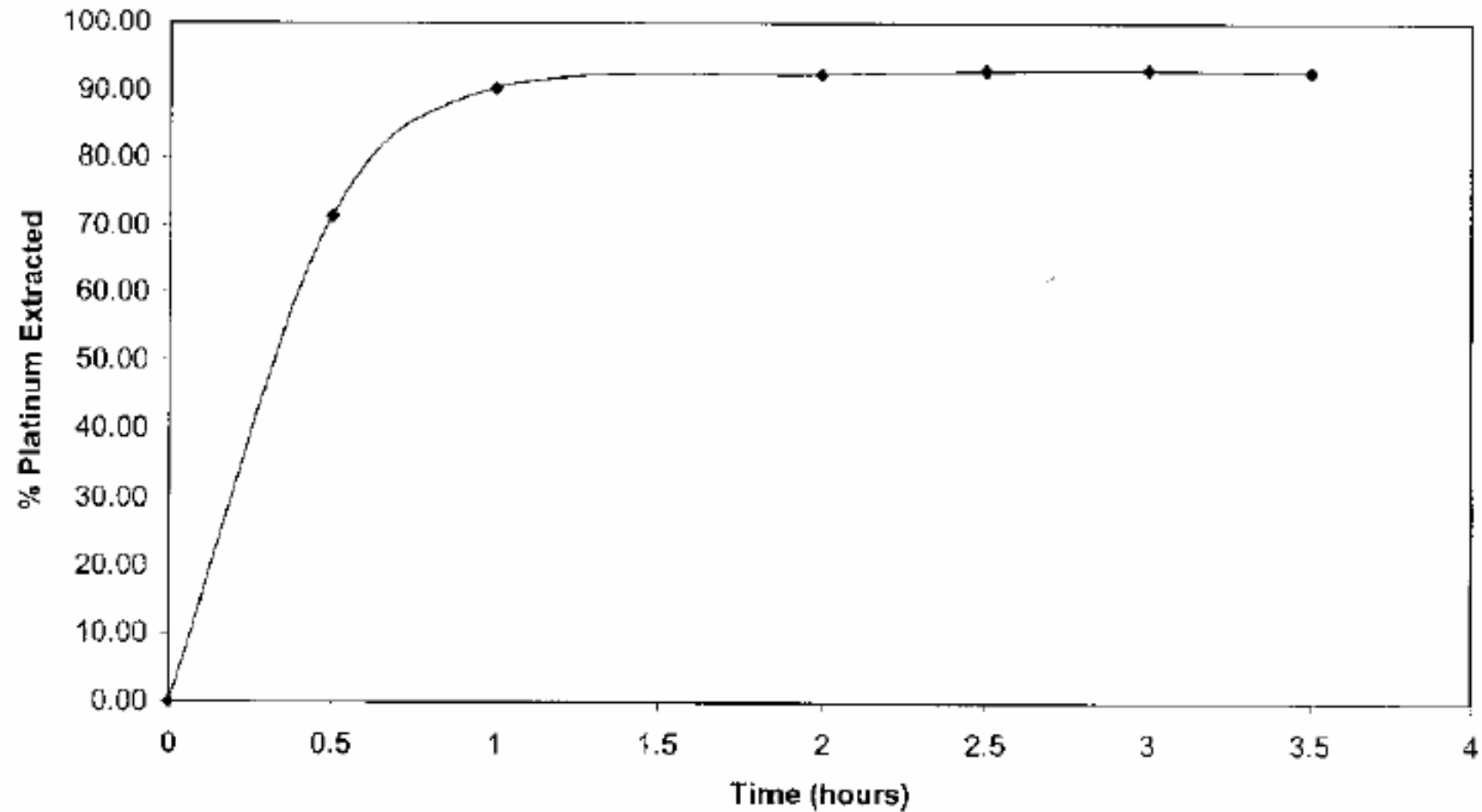
Double Tail Fluoroether



Triple Tail Fluoroether

Powell and Beckman, 2001

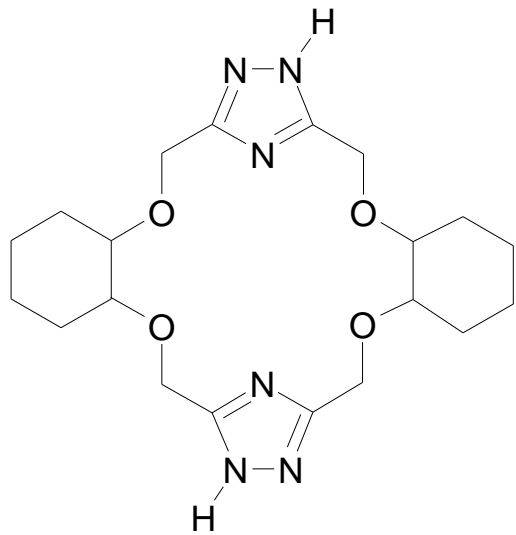
# $\text{PtCl}_6^{2-}$ extrakciója folyadék szén-dioxiddal



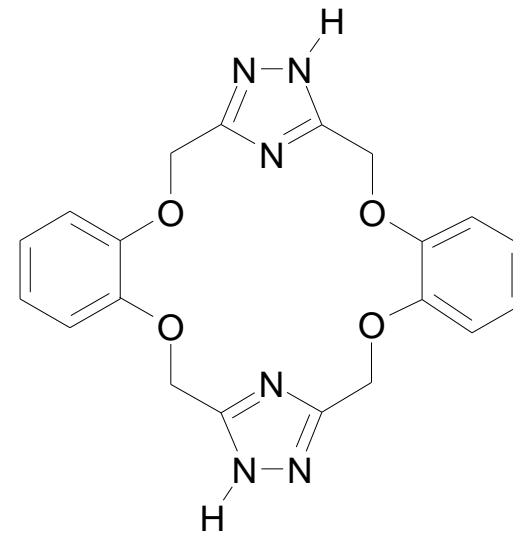
Powell and Beckman, 2001



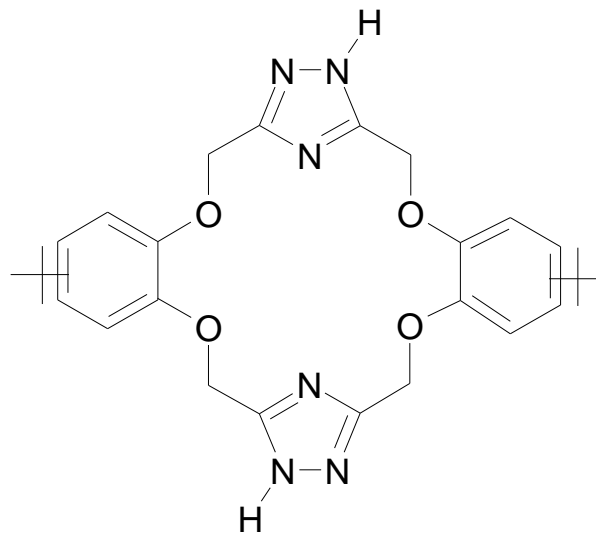
# Hg<sup>2+</sup> ionok extrakciója bis-triazolo-koronaéterekkel



Korona-1



Korona-2



Korona-3

Wang et al., 1995

# Hg<sup>2+</sup> ionok extrakciója bis-triazolo-koronaéterekkel

Ligandum	Fluid fázis	Mátrix	Extrakciós kinyerés	
			Hg	Au
Korona1	CO <sub>2</sub>	Száraz	24±2	<1
	CO <sub>2</sub>	Nedves	42 ±3	2 ±2
	CO <sub>2</sub> +5% MeOH	Száraz	64 ±3	17 ±3
	CO <sub>2</sub> +5% MeOH	Nedves	81 ±2	52 ±3
Korona 2	CO <sub>2</sub>	Száraz	19 ±2	<1
	CO <sub>2</sub>	Nedves	26 ±2	<1
	CO <sub>2</sub> +5% MeOH	Száraz	51 ±3	5 ±2
	CO <sub>2</sub> +5% MeOH	Nedves	81 ±2	49 ±3
Korona 3	CO <sub>2</sub>	Száraz	<1	<1
	CO <sub>2</sub>	Nedves	45 ±2	4 ±2
	CO <sub>2</sub> +5% MeOH	Száraz	60 ±3	6 ±2
	CO <sub>2</sub> +5% MeOH	Nedves	98 ±3	79 ±3

Wang et al., 1995



# Alkalmazási lehetőségek

- Homogén katalízis szuperkritikus oldószerekben
- Polimerek impregnálása fémorganikus komplexekkel
- Polimer-fém nanokompozitok előállítása
- Szervetlen szubmikron részecskék előállítása
- Mikroelektronikában nanoszerkezetek (filmek) létrehozása szilárd felületeken
- Fémek extrakciója szennyezett vízből és talajból
- Kiégett nukleáris fűtőelemek újrafelhasználása

# Adszorpció

- Aktív szén
- Ásványok: montmorillonit
- Növényi anyagok:
  - Lignin
  - Korpa (módosított)
  - Faforgács (módosított)

# Nehézfémek bioszorpciója

- Analitikai alkalmazás (ppb koncentráció)

*Chlorella vulgaris*: Cd, Zn, U, Ni, Cu

*Citrobacter* törzs: U

*Pseudomonas aeruginosa*: Cu

# Bioszorpció

## *Aspergillus niger* penészgomba

Fém	$m$ (mg/g)	pH	T (°C)	$c_o$ (mg/lit)
Co	95	4-5	23	8,5-1000
Co	2,4	6,5	30	2,5
Cu	4	5	-	5-100

$c_o$  a nehézfém kezdeti koncentrációja az oldatban

Kuyucak, N., Volesky, B.: Biotechnol. Lett., 10 (2) 137 (1988)

Sakaguchi, T., Nakajima, A.: Accumulation of heavy metals such as uranium and thorium by micro-organisms, in Mineral Bioprocessing (Eds Smith, R.W. and Misra, M.) The Minerals, Metals and Materials Society, 1991

Venkobachar, C.: Water Sci. Technol., 22, 319 (1990)

# Bioszorpció

## ***Rhizopus arrhizus* penészgomba**

Fém	$m$ (mg/g)	pH	T (°C)	$c_o$ (mg/lit)
Cd	25	3,5	26	10-400
Co	2,9	6,5	30	2,5
Cr (VI)	4,5	1-2	25	25-400
Cu	9,5	5,5	25	0,6-25
Ni	18,7	6-7	-	10-600
Pb	55,6	5-7	-	10-600
Pb	75	3,5	26	10-300
Zn	13,5	6-7	-	10-600

$c_o$  a nehézfém kezdeti koncentrációja az oldatban

Sakaguchi, T., Nakajima, A.: Accumulation of heavy metals such as uranium and thorium by micro-organisms, in Mineral Bioprocessing (Eds Smith, R.W. and Misra, M.) The Minerals, Metals and Materials Society, 1991

Volesky, B.: Removal of heavy metals by biosorption, in Harnessing Biotechnology for the 21st Century (Eds Ladisch, M.R. and Bose, A.) Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1992

Nourbakhsh, M. et al.: Process Biochem., 29, 1 (1994)

Gadd, G.M., et al.: Heavy metal and radionuclide by fungi and yeast's, in Biohydrometallurgy (Eds Norris, P.R. and Kelly, D.P.) Rowe, A., Chippenham, UK, 1988

Fourest, E., Roux, J.C.: Appl. Microbiol. Biotechnol., 37, 399 (1992)

# Bioszorpció

## *Saccharomyces cerevisiae* élesztő

Fém	$m$ (mg/g)	pH	T (°C)	$C_o$ (mg/lit)
Cd	1	5	25	5,6
Co	5,8	6,5	30	2,5
Cr (VI)	3	1-2	25	25-400
Cu	0,4-0,8	4	25	3,2
Pb	2,7	5	25	10,4
Zn	17	-	-	5-200

$C_o$  a nehézfém kezdeti koncentrációja az oldatban

Sakaguchi, T., Nakajima, A.: Accumulation of heavy metals such as uranium and thorium by micro-organisms, in Mineral Bioprocessing (Eds Smith, R.W. and Misra, M.) The Minerals, Metals and Materials Society, 1991

Volesky, B.: Removal of heavy metals by biosorption, in Harnessing Biotechnology for the 21st Century (Eds Ladisch, M.R. and Bose, A.) Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1992

Nourbakhsh, M. et al.: Process Biochem., 29, 1 (1994)

Huang, C.P. et al.: Water Res., 24, 433 (1990)



# Bioszorpció

## ***Streptomyces noursei* baktérium (T = 30°C)**

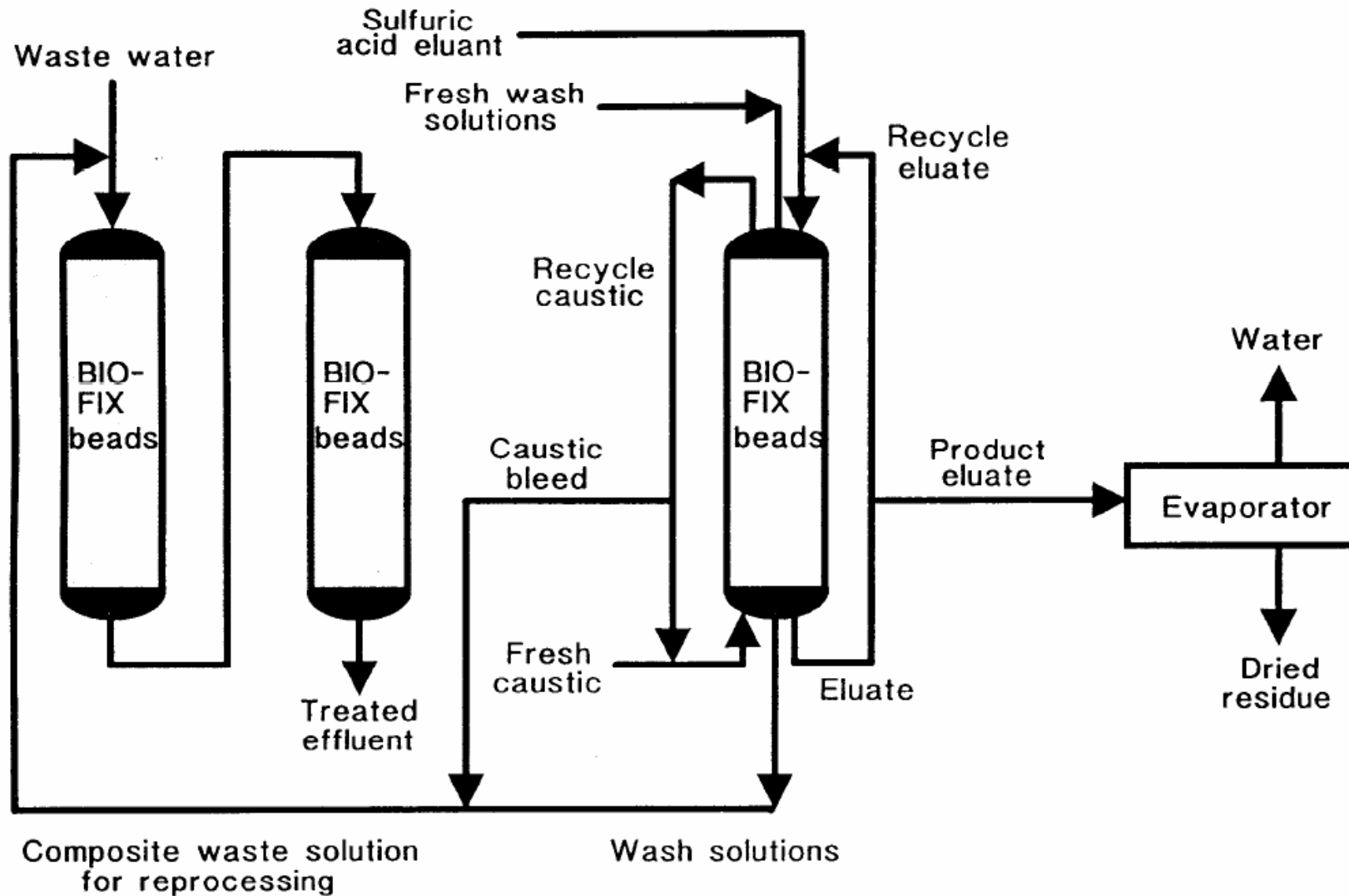
Fém	$m$ (mg/g)	pH	$c_0$ (mg/lit)
Cd	3,4	6,0	1-110
Co	1,2	5,8	0,6-60
Cr (III)	10,6	5,5	0,5-52
Cu	9	5,5	0,6-65
Pb	36,5	6,1	2-207
Zn	1,6	5,8	0,6-65

$c_0$  a nehézfém kezdeti koncentrációja az oldatban

Mattuschka, B., Straube, G.: J. Chem. Technol. Biotechnol., 58, 57 (1993)



# BIO-FIX

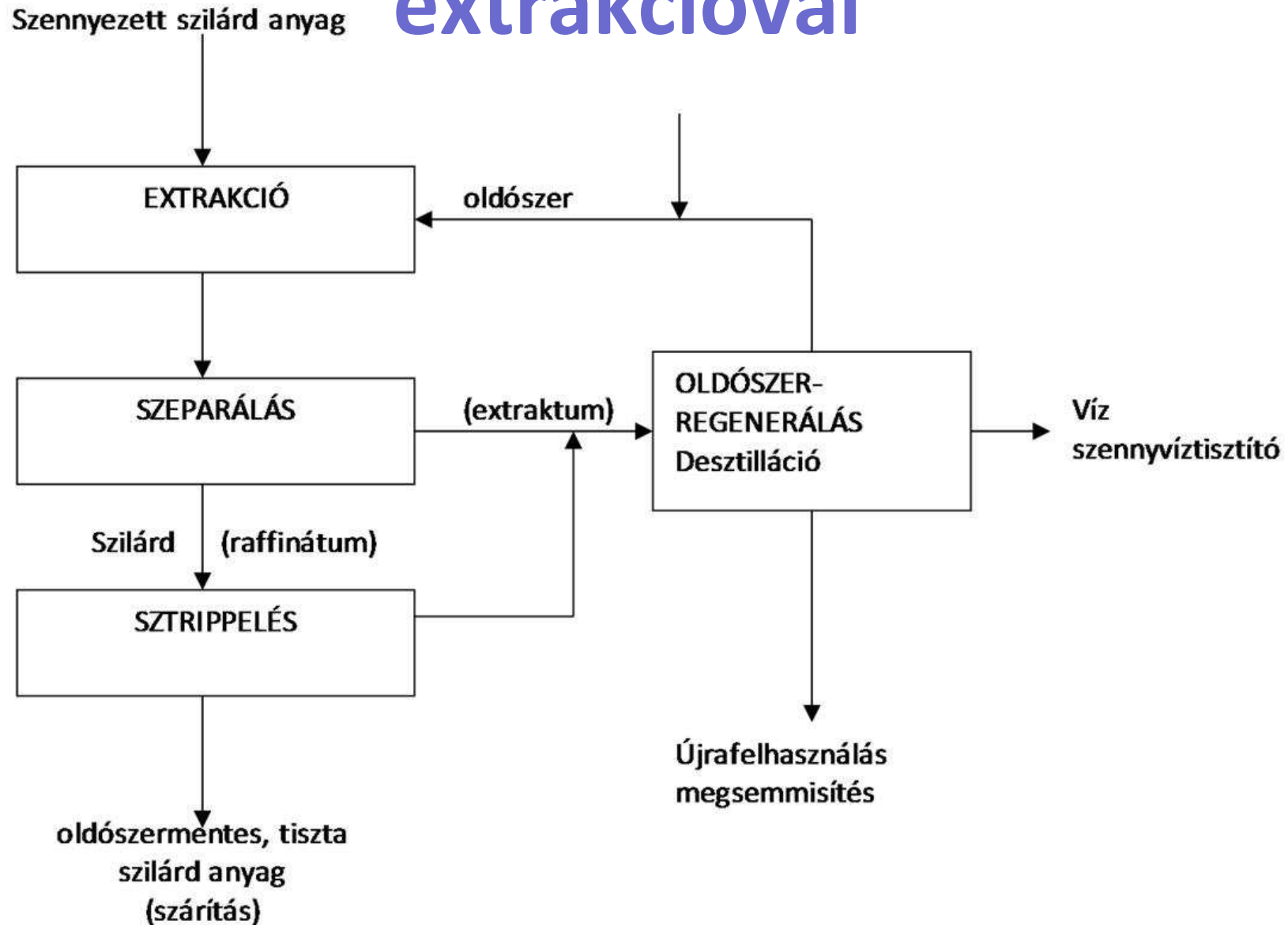




# Talaj méregtelenítése



# Talaj és iszapok tisztítása extrakcióval



# A művelet lépései

- Előkészítés

aprítás, őrlés  $d_p=3 - 6$  mm

- Extrakció

Szakaszos - folyamatos

- Az oldat és szilárd anyag elválasztása

Ülepítés – szűrés - centrifugálás

- Oldószer regenerálás

Desztilláció – sztippelés - fázisszétválasztás



# Szuperkritikus fluidum extrakció (CF Systems)

- Oldószerek

Szén-dioxid, 100 – 300 bar, 40 - 60°C

Propán, 12 – 27 bar, 20 - 65°C

- Alkalmazás

BTX (benzol, toluol, xilol)

PCB (poliklórozott bifenil)

PAH (poliaromás szénhidrogének)

Kőolajszármazékok

Zsírok, olajok



# Biotherm Carver-Greenfield eljárás

- Oldószer

Isopar-L élelmiszeripari izoparaffin ( $T_{\text{forrpont}} \sim 204^{\circ}\text{C}$ )

Izo-oktanol

- Eljárás

f~10, extrakció 65 - 93°C, víz deszt. 110 - 135°C,  
oldószer deszt. 180°C

- Alkalmazás

Vágóhídi szilárd hulladék; PCB, PAH, dioxinok



# BEST (Basic Extractive Sludge Treatment)

- Oldószer

Trietil-amin [TEA =  $N(CH_2CH_3)_3$ ]

18°C alatt korlátlanul elegyedik a vízzel; 55°C felett két fázis

- Eljárás

f ~ 3, pH ~ 10,5 – 11, TE ~ 55°C

Regenerálás: TEA – víz hetero-azeotrop deszt. (~77°C)

- Alkalmazás

PCB, PAH

VOC (illékony szerves anyagok)

Növényvédő szerek

KO44 – KO52 (kőolaj feldolgozásnál hulladék)



# További talajtisztítási eljárások

**Table 1** Summary of Various Solvent Extraction Processes

Technology	Preferred wastes	Contaminant <sup>a</sup>	Solvent	Capacity (commercial unit)
CF Systems	Slurried solids, waste water, aqueous systems	Hydrocarbons, aromatics, halomethanes, BTX, alcohols	Propane, butane, CO <sub>2</sub> , (supercritical fluid)	10–100 tons/day; 5–50 gal/min
Biotherm Carver–Greenfield	High water content wastes, rendering waste	Fuel oils, PCBs, PAHs, dioxins, metals	Isopar-L, Isooctanol	5–50 tons/day
IRCC BEST	Soils, sludges, sediments	PCBs, PAHs, VOCs, SVOCs, pesticides, K044 to K052	Triethylamine N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100 tons/day
Extraksol	Soils, sludges, sediments	Oil and grease, PAHs, PCP, metals	Proprietary and various	24 tons/day
LEEP; META-LEEP for metals remediation	Soils, sludges, sediments, high moisture wastes	Petroleum hydrocarbons, pesticides, chlorophenols, metals	Acetone, others	168–336 tons/day
NuKEM	Soils, sludges, oily waste water	PCBs (demonstrated); VOCs, SVOCs (anticipated)	Proprietary and various	None
Terra-Kleen Soil Restoration Unit	Soils, sludges, sediments	PCBs, diesel fuel, potentially metals	Proprietary and various	48 tons/day

<sup>a</sup>BTX, benzene, toluene, and xylene; VOCs, volatile organic compounds as defined by RCRA; SVOCs, semivolatile organic compounds as defined by RCRA.

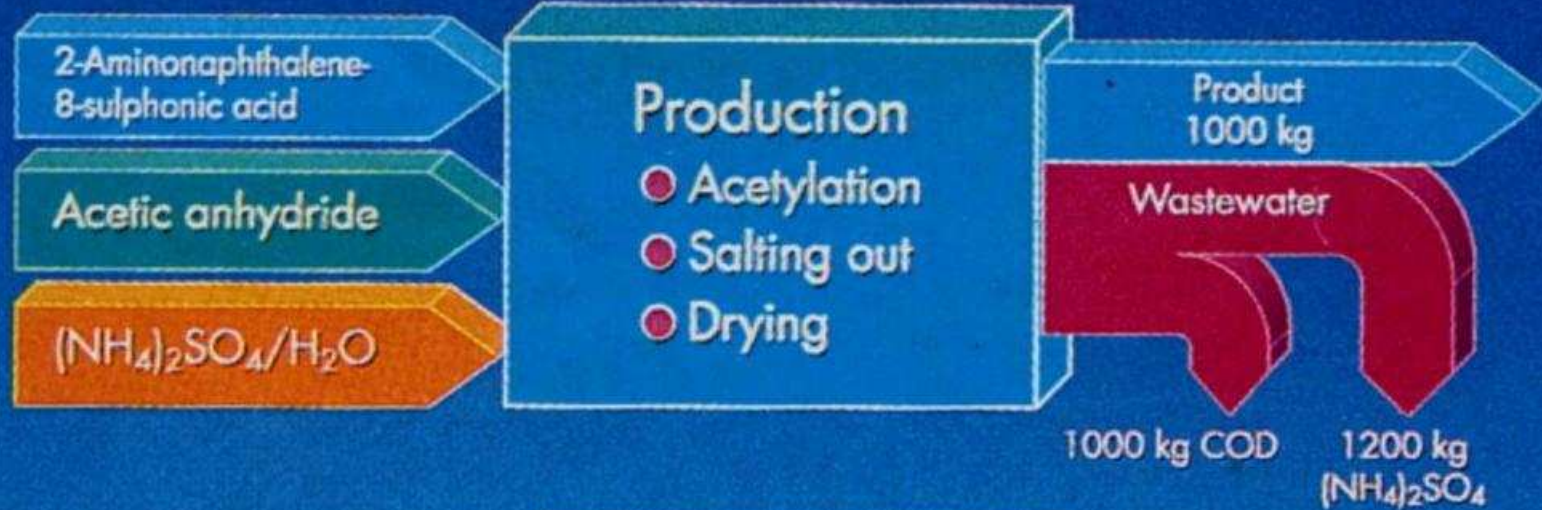
# Esettanulmányok

- Christ C. (Hoechst AG): Chem. Tech. Europe, 19-25 (1996)

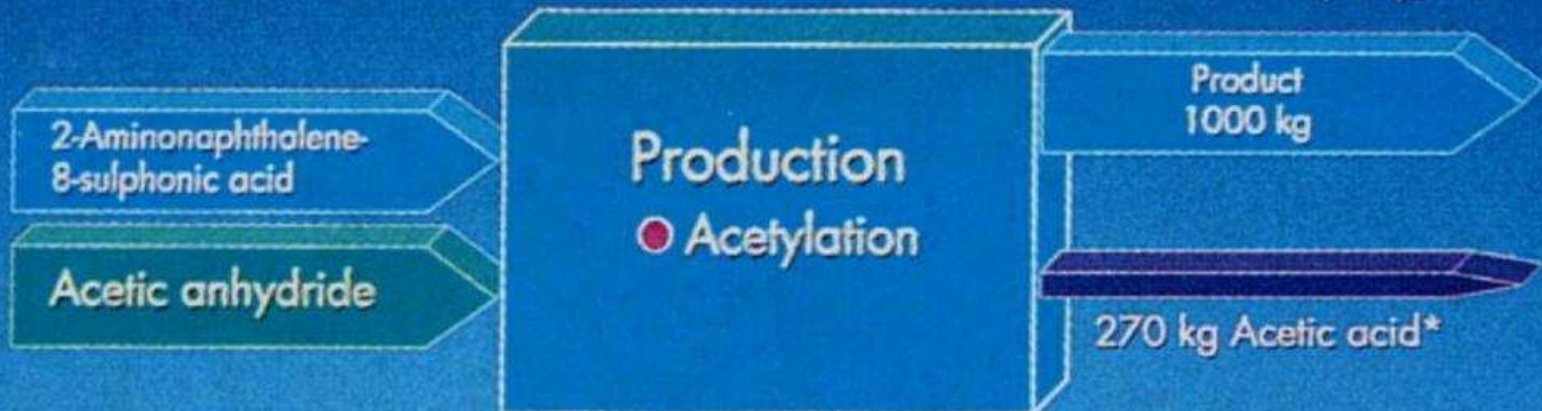


# Manufacture of 2-acetaminonaphthalene-8-sulphonic acid

Previously

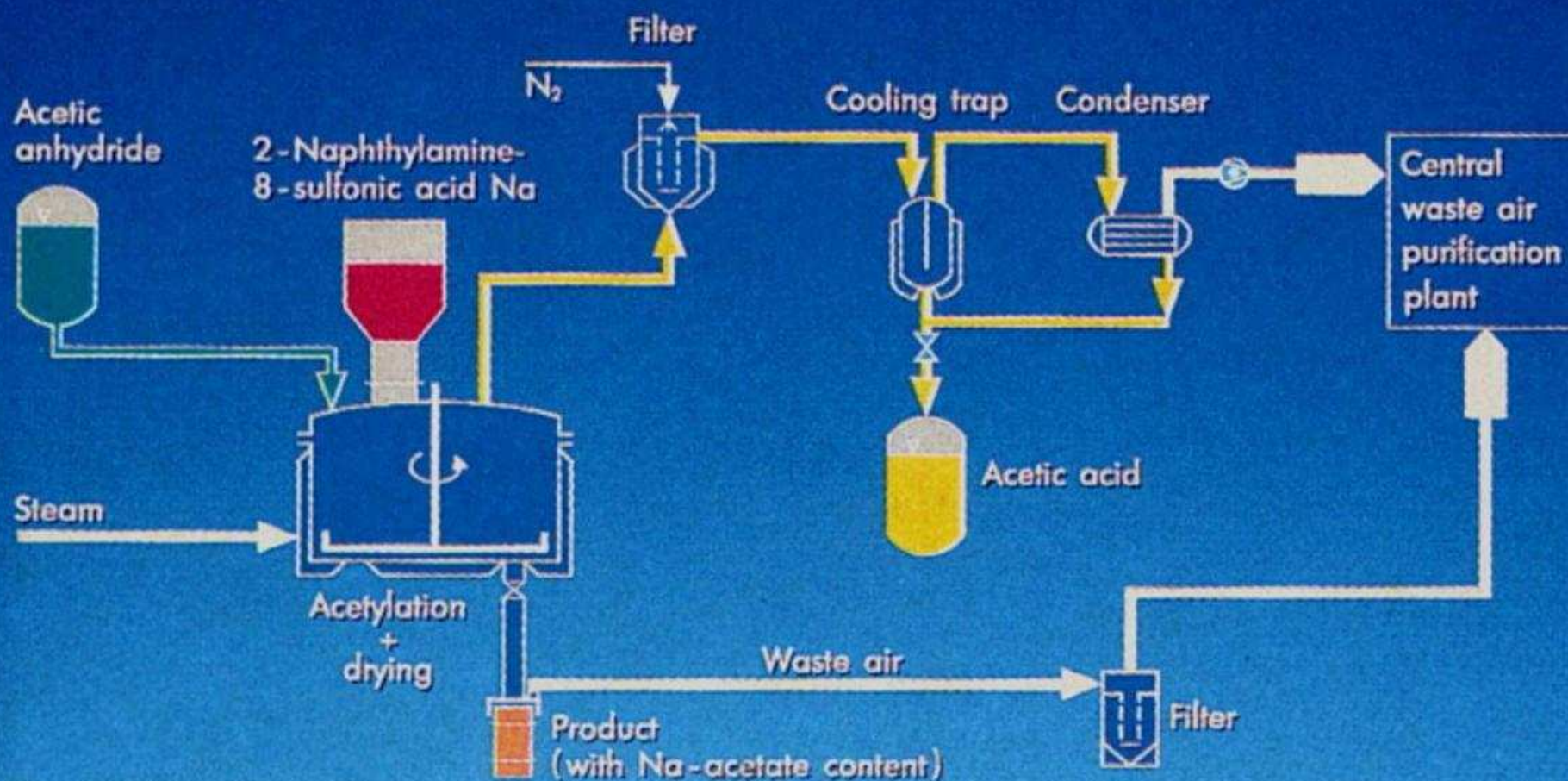


Today

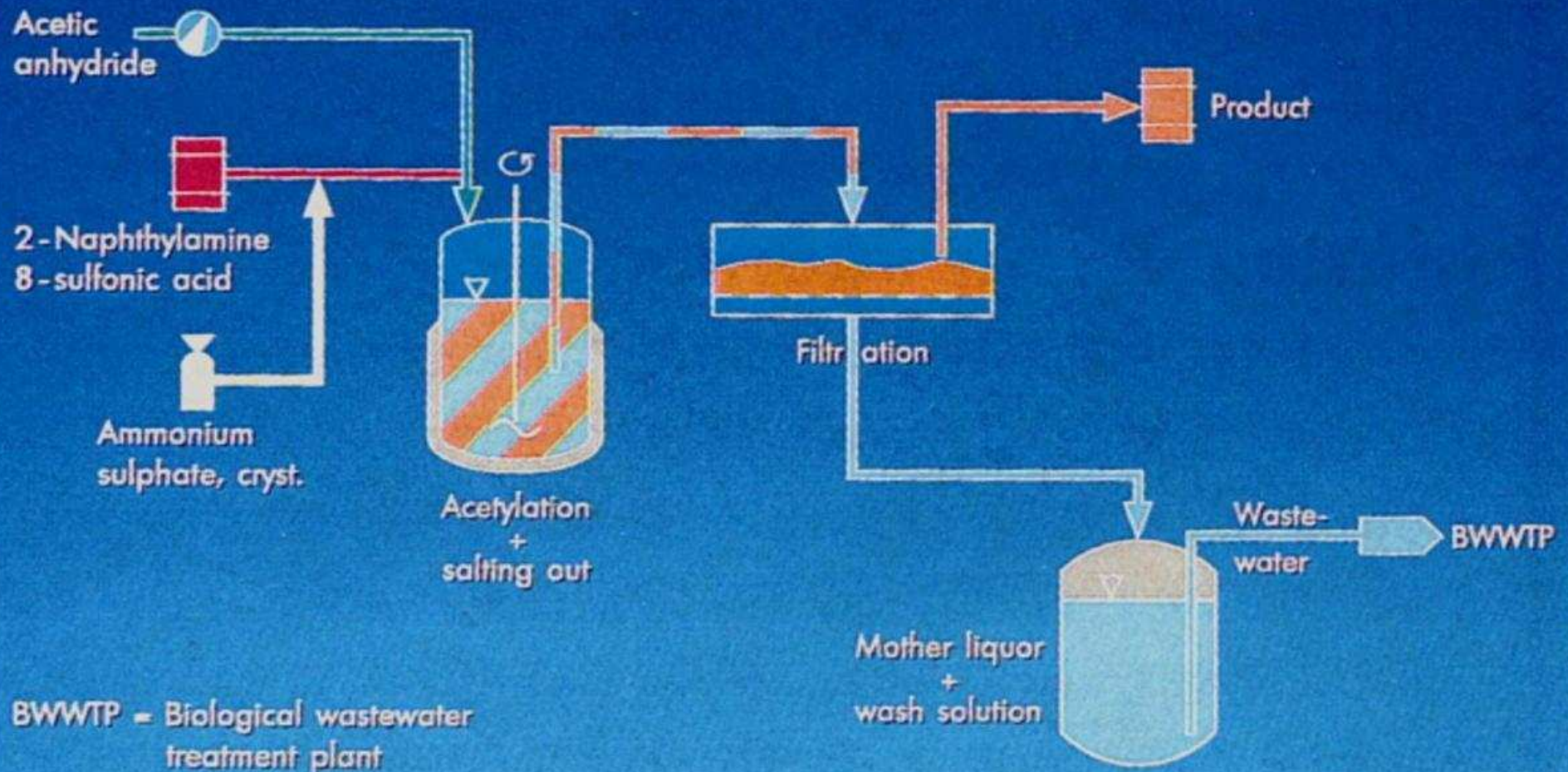


\*Utilization

# Manufacture of 2-acetaminonaphthalene-8-sulfonic acid - Dry acetylation -



# Manufacture of 2-acetaminonaphthalene-8-sulfonic acid - Wet acetylation -

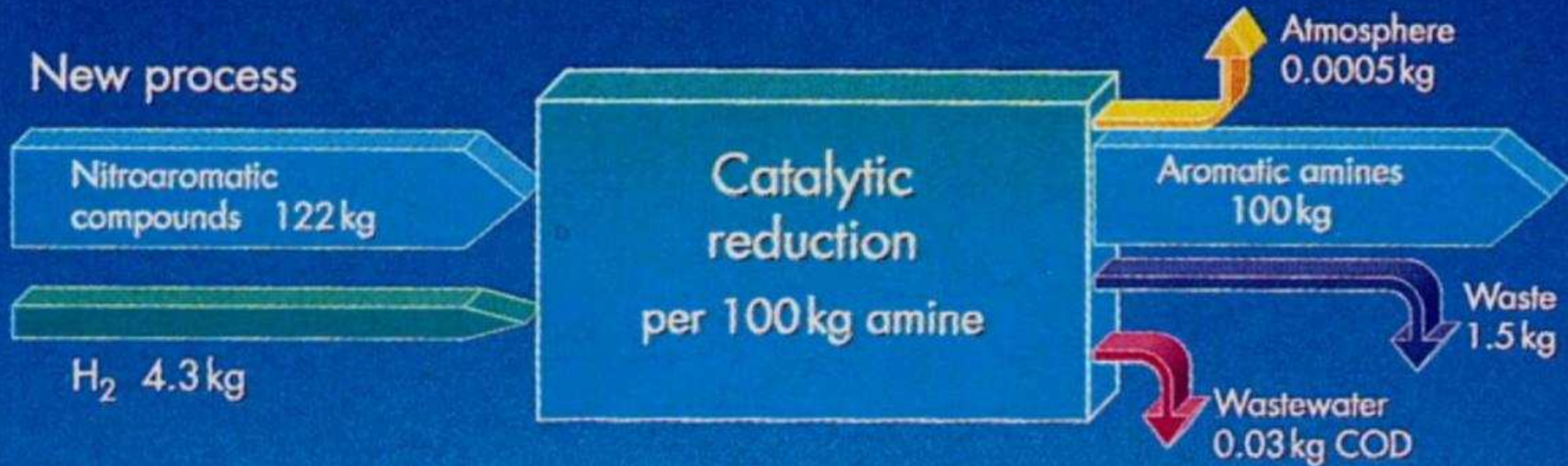


*Reactor with double helix stirrer*

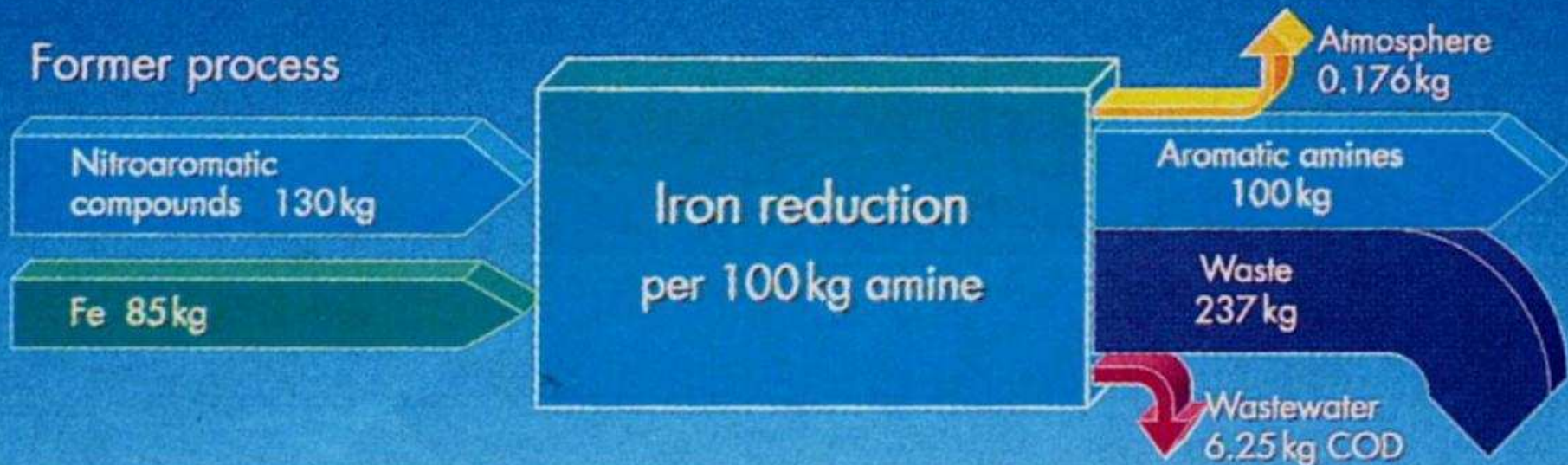


## Reduction of nitroaromatic compounds

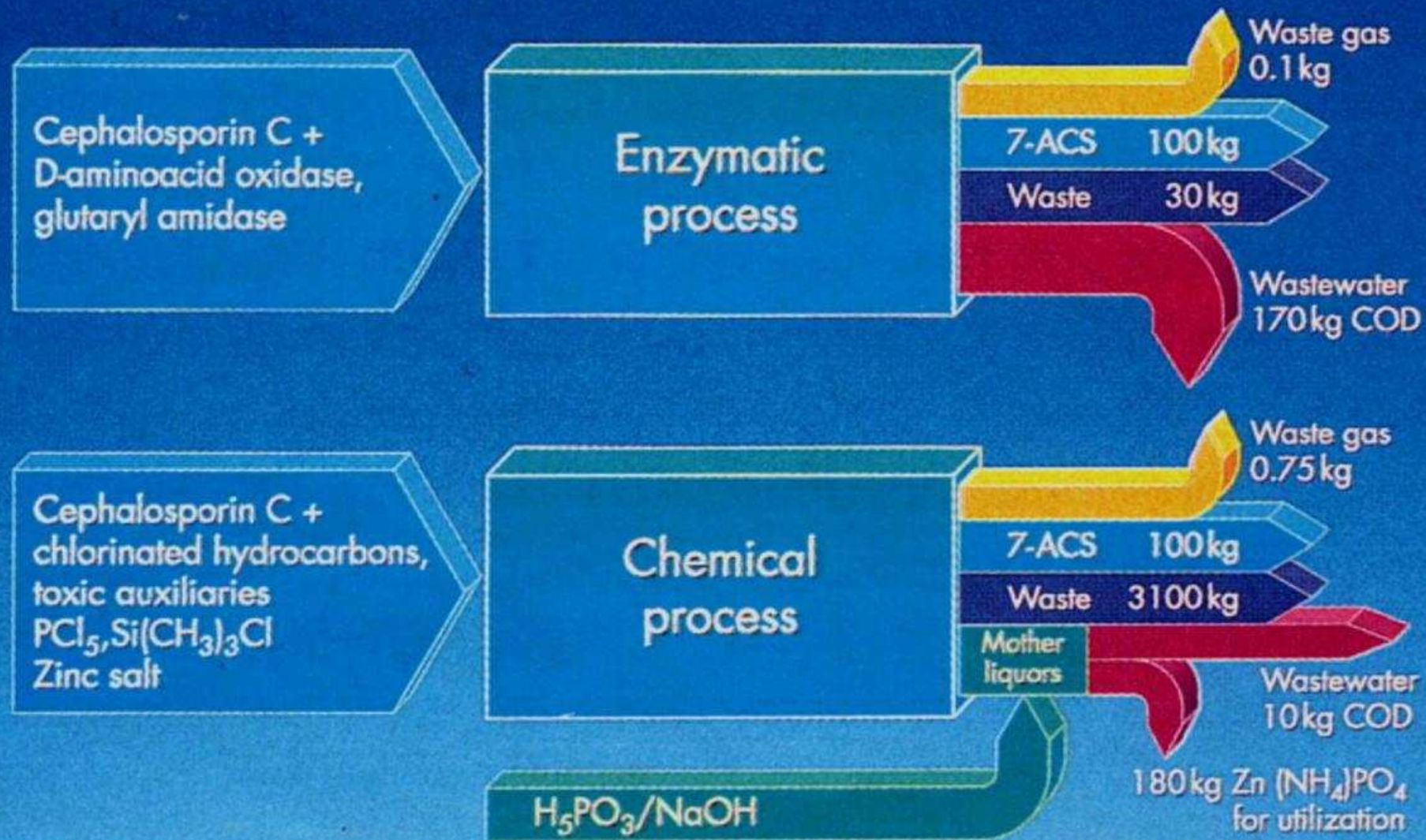
### New process



### Former process



# Production of 7-aminocephalosporanic acid



*Köszönöm a figyelmüket!*