



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

# Klór üzem

## Membráncellás kősóelektrolízis



*Csorba Benjámín*

*Technológiai Támogatás*

[benjamin.csorba@borsodchem.eu](mailto:benjamin.csorba@borsodchem.eu)

*Budapest, 2021. 11. 17.*



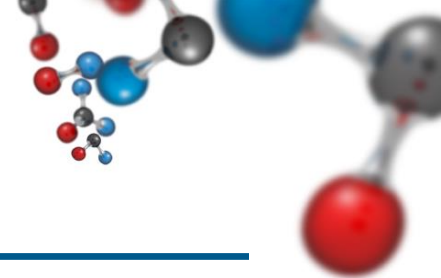
# Tartalom

---

- A. A BorsodChem Zrt. bemutatása**
- B. A klórgyártás múltja, jelene**
- C. Sólékör – szupertiszta sólé (SPB) előállítása**
- D. Membráncellás elektrolízis – elektrolizáló cella működése**
- E. Keletkező nyerstermékek kezelése, elválasztása, tisztítása**
- F. Kapcsolt technológiák**
  - Szulfát-nanoszűrés (SRS-membrán)
  - Szulfát-kristályosítás
  - Kénsav visszatöményítés
  - Lúgbepárlás
- G. Hipó és szupertiszta sósav szintézis**



# A BorsodChem Zrt. bemutatása

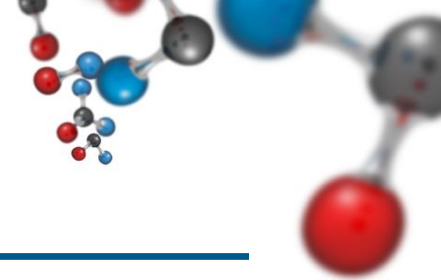


- A. Magyarország egyik legintegráltabb vegyipari üzeme**
- B. Több mint 3000 munkavállaló**
- C. Körülbelül 50 fős kutató-fejlesztői létszám**
- D. Európa egyik piacvezető MDI, TDI, PVC és klóralkáli gyártója.**
- E. Termékek felhasználása: építőipar, bútorigar, cipőgyártás, gépgyártás, járműipar, ragasztók, elasztomerek, tömítések, tisztítószer**
- F. Piacok: Nyugat-Európa, Közép-Kelet-Európa, Észak- és Dél-Amerika, Afrika, Közel- és Távols-kelet**
- G. Fenntarthatóság: Ecovadis – platina fokozat**
- H. Folyamatos bővítés**
- I. Hamarosan induló új üzemek:**
  - Anilin
  - MNB
  - HPM
  - WNA



# A BorsodChem Zrt. bemutatása

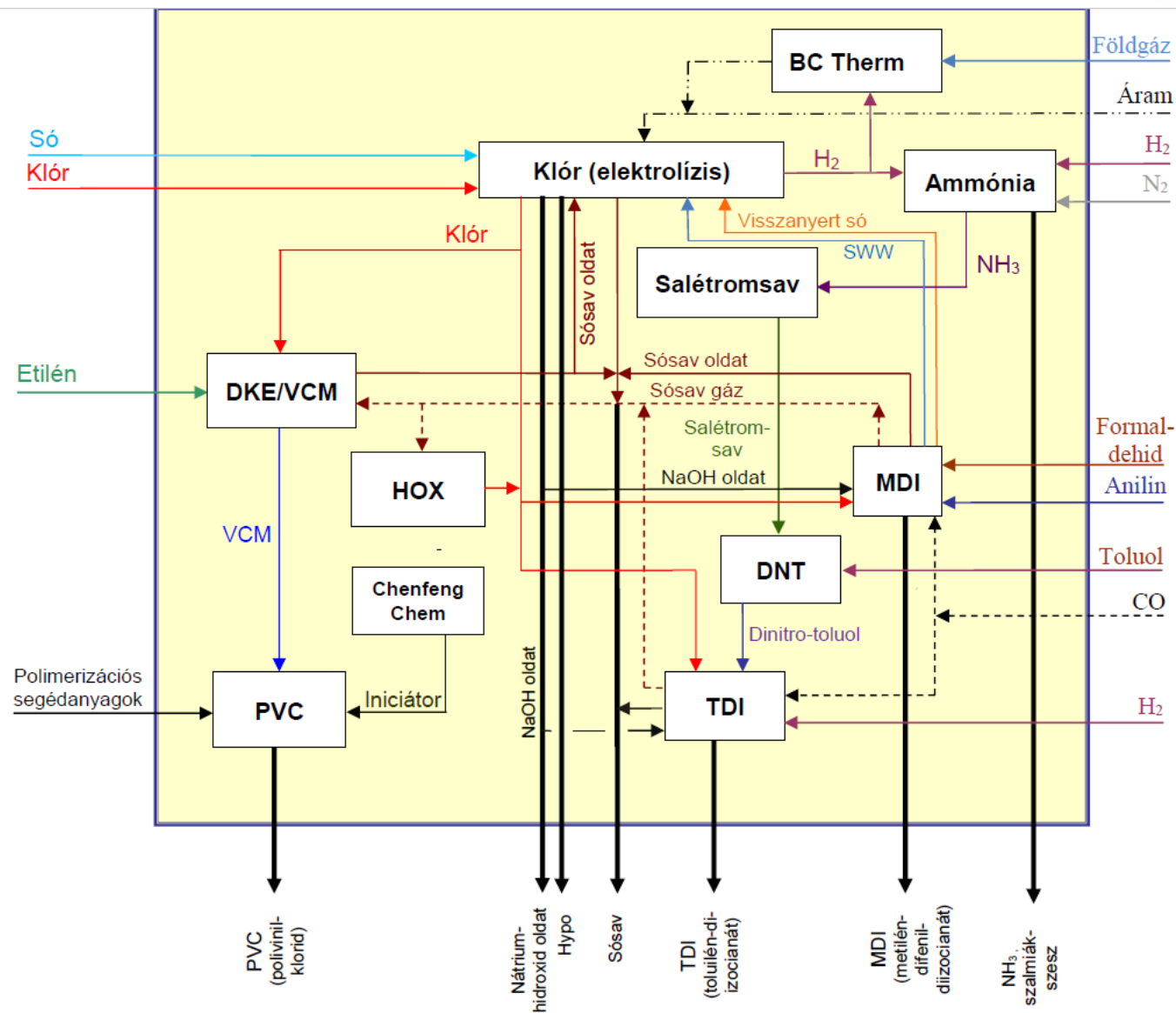
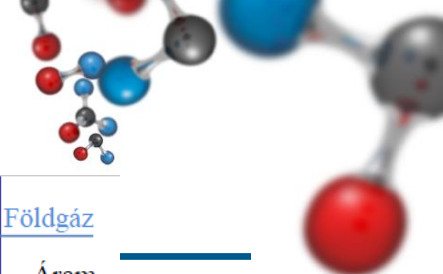
---



- A. Indulás: 1949 – Borsodi Vegyi Kombinát**
- B. 1954 – műtrágyagyártás kezdete**
- C. 1963 – első higanykatódos klórüzem, PVC-gyártás elindulása**
- D. 1991 – létrejön a BorsodChem, elindul az izocianátgyártás (MDI-üzem)**
- E. 2001 – TDI-üzem elindulása**
- F. 2006 – membráncellás klórgyártás elindulása**
- G. 2011 – a Vállalat a kínai Wanhua Industrial Group tulajdonába kerül**
- H. 2016 – elindul a sósavkonverziós (HOX) üzem → klórgyártás**
- I. 2018 – a higanykatódos klórgyártás teljes kivezetése**

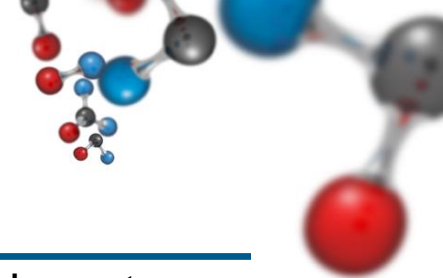


# A BorsodChem Zrt. bemutatása





# A klórgyártás múltja, jelene

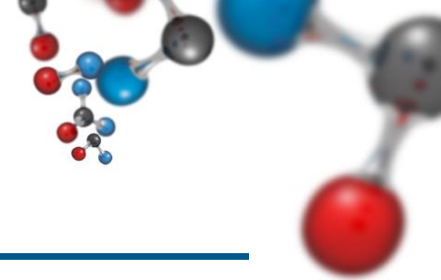


**A. Minamata-egyezmény (aláírva: 2013, ratifikálva: 2017): a higanyt alkalmazó eljárások esetében a higanyfelhasználás fokozatos megszüntetésének előírása**

**B. A membráncellás technológia jelenleg a klórgyártás BAT-technológiája**

Üzem	Indítás éve	Kapacitás (kt/év termelt klór)	Alkalmazott technológia	Leállítás
Marónátron üzem	1963	16	Hg-katód, grafit anód	1987
Sósav üzem	1969	20	Hg-katód, grafit anód	1997
HgC üzem	1978/79	110/130	Hg-katód, fémanód	2018
MC1 üzem	2006, 2013	2006: 144 2013: 192	membráncellás	
MC2 üzem	2018	192	membráncellás	

# Sólékör – szupertiszta sólé (SPB) előállítása

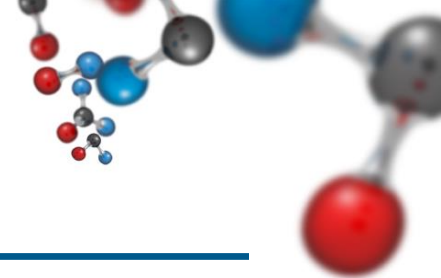


- A. Kihívás: szupertiszta sólé előállítása – a fémszennyezők károsítják az elektrolizáló cella membránját  
Sótartalmú üzemi szennyvizek újrahasznosítása – sós szennyvíz édesvízbe nem adható ki**
- B. Tömegáram: ~700 t/h oldat, folyamatos üzemben.**
- C. 80 % bányából (Erdély) – évi ~500 000 t, a maradék az MDI, TDI és VCM üzemből visszaforgatott bepárolt só és sótartalmú technológiai víz**



# Sólékör – szupertiszta sólé (SPB) előállítása

---



## A. Elvárások – szupertiszta sólé (SPB):

Alumínium: <10 ppb

Magnézium: <20 ppb

Kalcium: <20 ppb

Bárium: <100 ppb

Stroncium: <100 ppb

Vas: <50 ppb

Szilícium-dioxid: <5 ppm

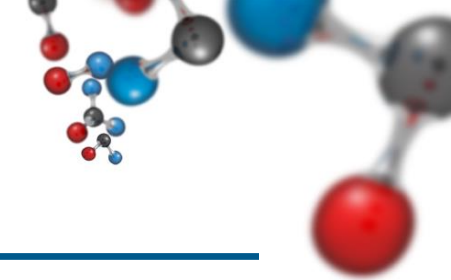
Nátrium-klorát: <15 g/l (MC1), <5 g/l (MC2)

Nátrium-szulfát: <12 g/l (MC1), <10 g/l (MC2)

TOC: <10 ppm



# Sólékör – szupertiszta sólé (SPB) előállítása



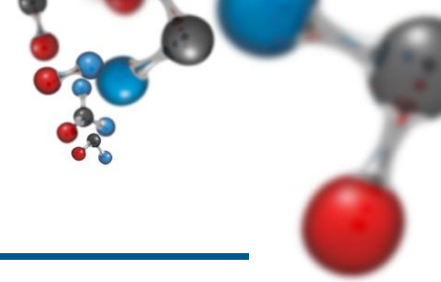
**A.** Só gyorsoldóba szállítása

**B.** Feloldás az elektrolizáló cellából visszaérkező híg sólében, ellenáramban, gyorsoldókban → 70-80 °C-os telített oldat – a kikristályosodás kerülendő!

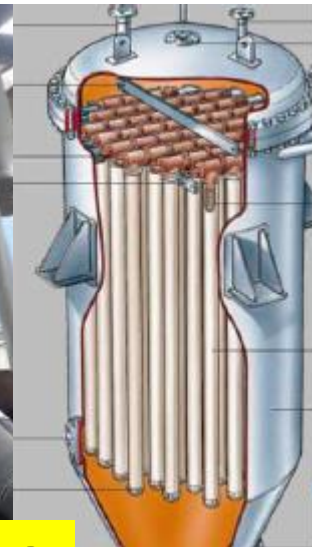
**C.** Karbonát- és hidroxidcsapadékok képzése a nem kívánatos fémekből



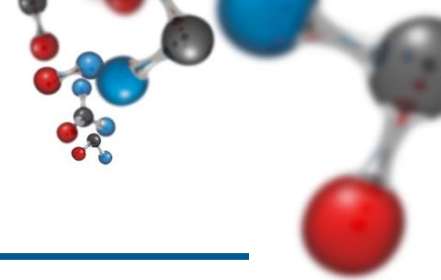
# Sólékör – szupertiszta sólé (SPB) előállítása



- A. A kivált csapadék elsődleges leválasztása: ülepités
- B. Szűrés, 1. lépcső: antracittöltetű szűrőkkel → 2-3 ppm tisztaság
- C. Szűrés, 2. lépcső: speciális gyertyás szűrők  $\alpha$ -cellulóz töltettel → ~1 ppm vagy az alatti tisztaság



# Sólékör – szupertiszta sólé (SPB) előállítása



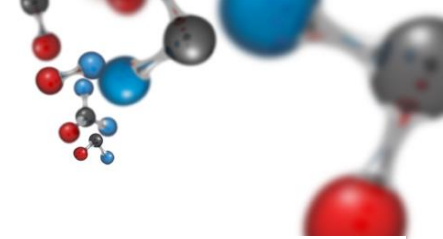
## A. Ioncsere speciális kelátképző gyantakeverék segítségével a maradék oldott szennyező fémion eltávolítására → szupertiszta sólé

Töménység, pH, gyanta regenerálási mód rendkívül fontosak

Regenerálás: nagy tisztaságú NaOH-dal és sósavval (saját termelésű)



# Membráncellás elektrolízis – elektrolizáló cella működése



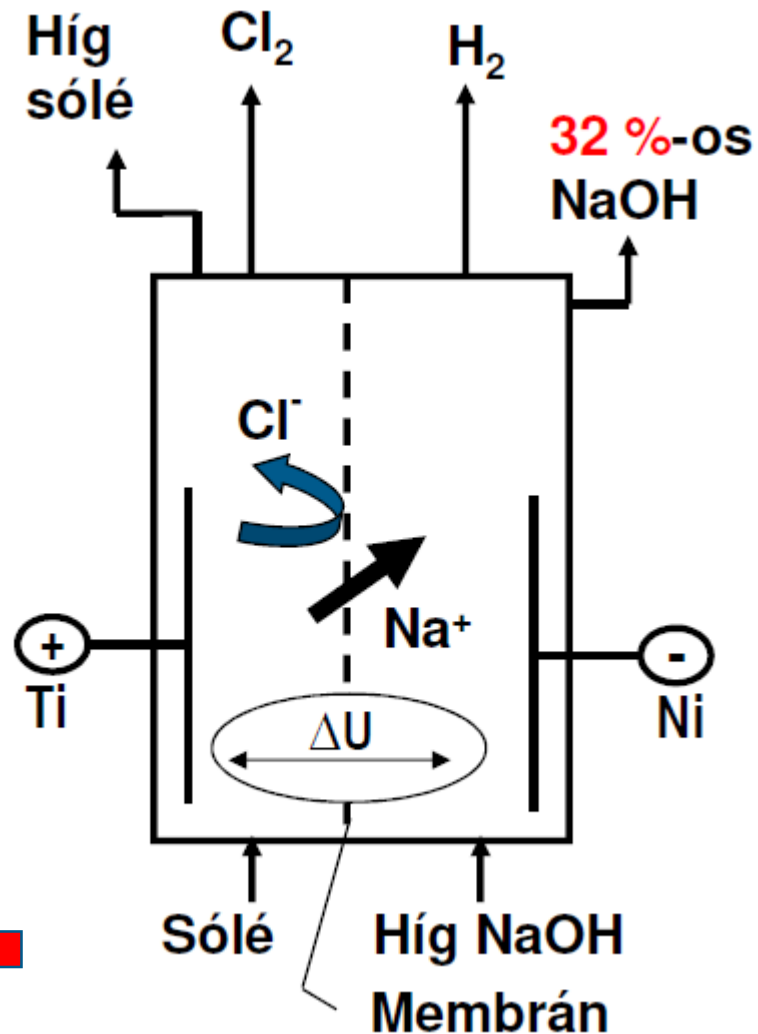
## A. Az új eljárás előnyei:

- Hatékony gáz-gáz és gáz-folyadék elválasztás
- Nagy szelektivitású membrán → tiszta termékek
- Kis ohmikus ellenállás → energiamegtakarítás
- Nagy felületű elektródok használhatók → jó hatásfok
- Kisebb helyszükséglet



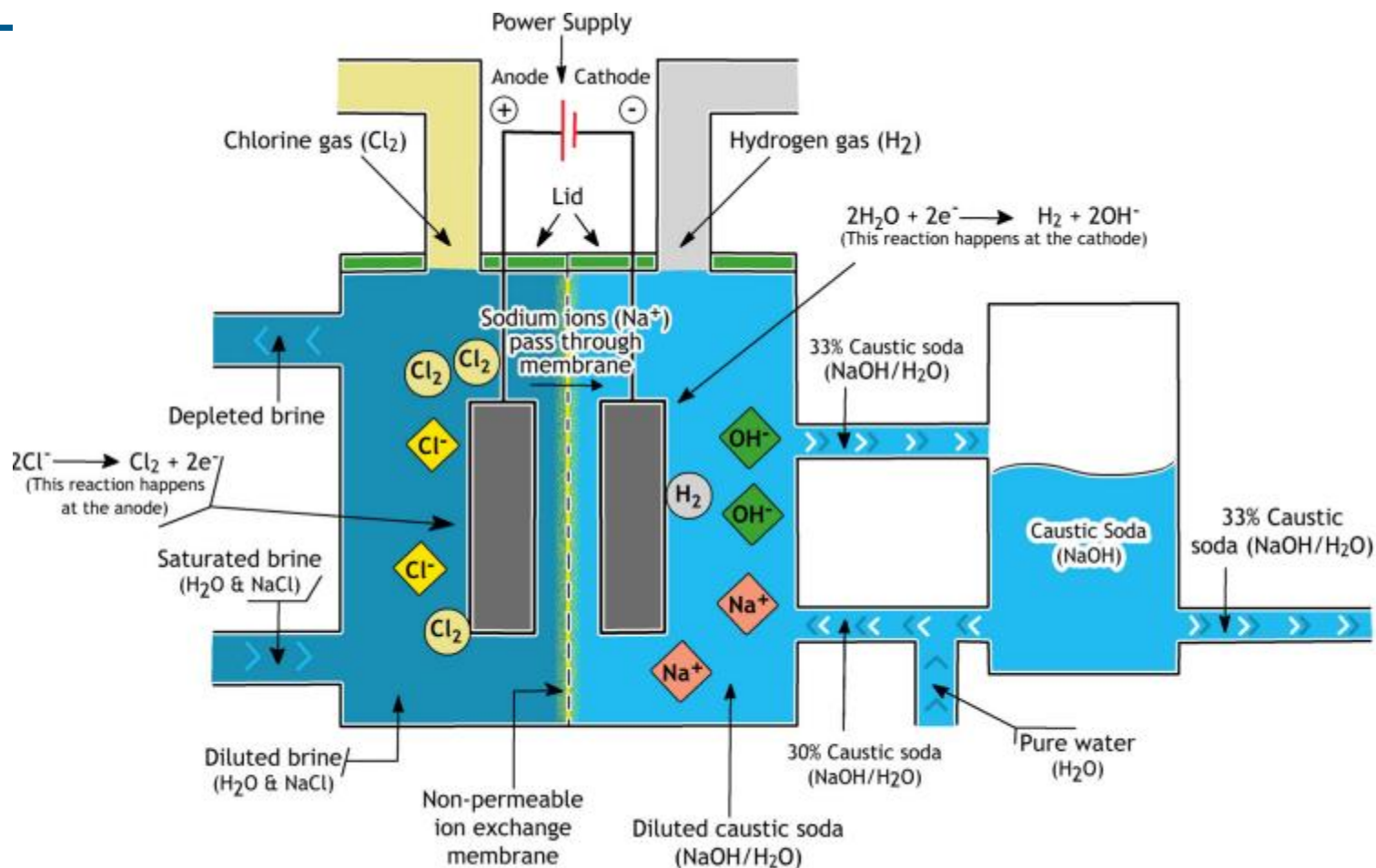
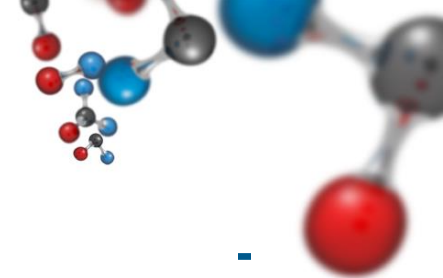
## B. Hátrányok, nehézségek a higanykatódos eljáráshoz képest:

- Rendkívül tiszta alapanyag-igény (sólé)
- Érzékenyebb technológia



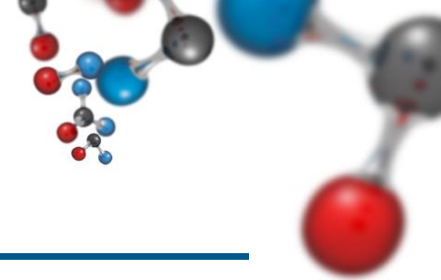


# Membráncellás elektrolízis – elektrolizáló cella működése



# Membráncellás elektrolízis – elektrolizáló cella működése – üzemelési paraméterek (MC2 egység)

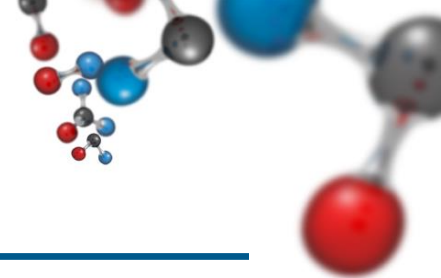
---



- A.** A 120 kV-os hálózati feszültség letranszformálása 2 lépésben ~600 V-ig, egyenirányúsítás
- B.** 8 párhuzamosan kapcsolt cellaegység, egységenként 164 sorba kapcsolt cellával
- C.** Névleges feszültség: 630 V (cellánként 3,8 V)
- D.** Névleges áramerősség: 18 kA, normál üzemeltetés: 14,4 kA
- E.** Az éves magyar villamosenergia-felhasználás 4-5 %-át a BorsodChem adja, mely körülbelül 2/3 részét a klórüzem használja fel (!)
- F.** Az MC1 egység működési paraméterei is hasonló nagyságrendbe esnek, kisebb eltérések ugyanakkor vannak



# Membráncellás elektrolízis – elektrolizáló cella működése

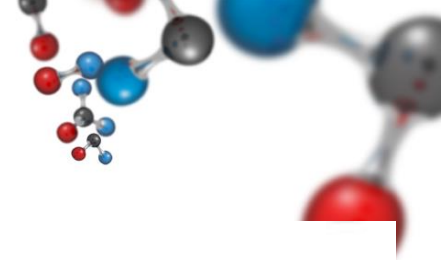


MC1 üzem





# Membráncellás elektrolízis – elektrolizáló cella működése

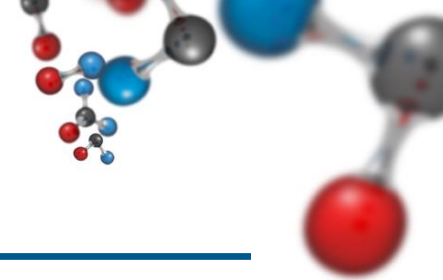


**MC2 üzem**



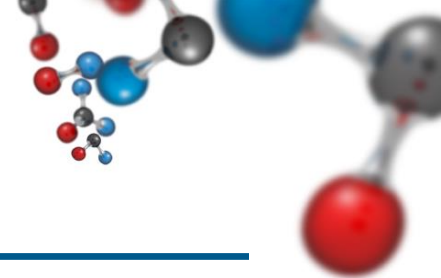
# Keletkező nyerstermékek kezelése, elválasztása, tisztítása - hidrogéngáz

---



- A. Hűtéssel a víztartalom nagy része kondenzáltatható**
- B. Cseppeleválasztók használata**
- C. A hidrogén teljes mennyisége a BorsodChem-nél hasznosul: ammóniaüzem, szintetikus sósavgyártás, BC-erőmű**
- D. Mielőtt a hidrogént a közös üzemi gerincvezetékre adják, felmelegítik annyira, hogy később víz ne váljon ki belőle**

# Keletkező nyerstermékek kezelése, elválasztása, tisztítása - klórgáz



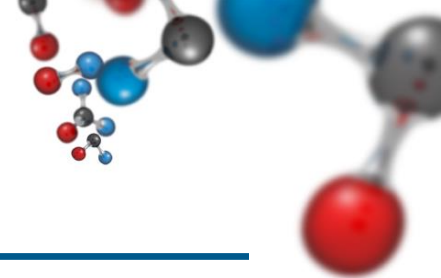
## A. A maradék híg sólében lévő oldott klór eltávolítása:

- Vákuum-klórtalanító: 0,35 bar vákuum, savanyítás sósavval 2-es pH alá
- Fennmaradó klór eltávolítása nátrium-szulfit adagolásával (mivel a klór károsítaná az SRS membránt a sólékörben, mely a nátrium-szulfát eltávolítását szolgálja)

## B. Klórgáz vízmentesítése

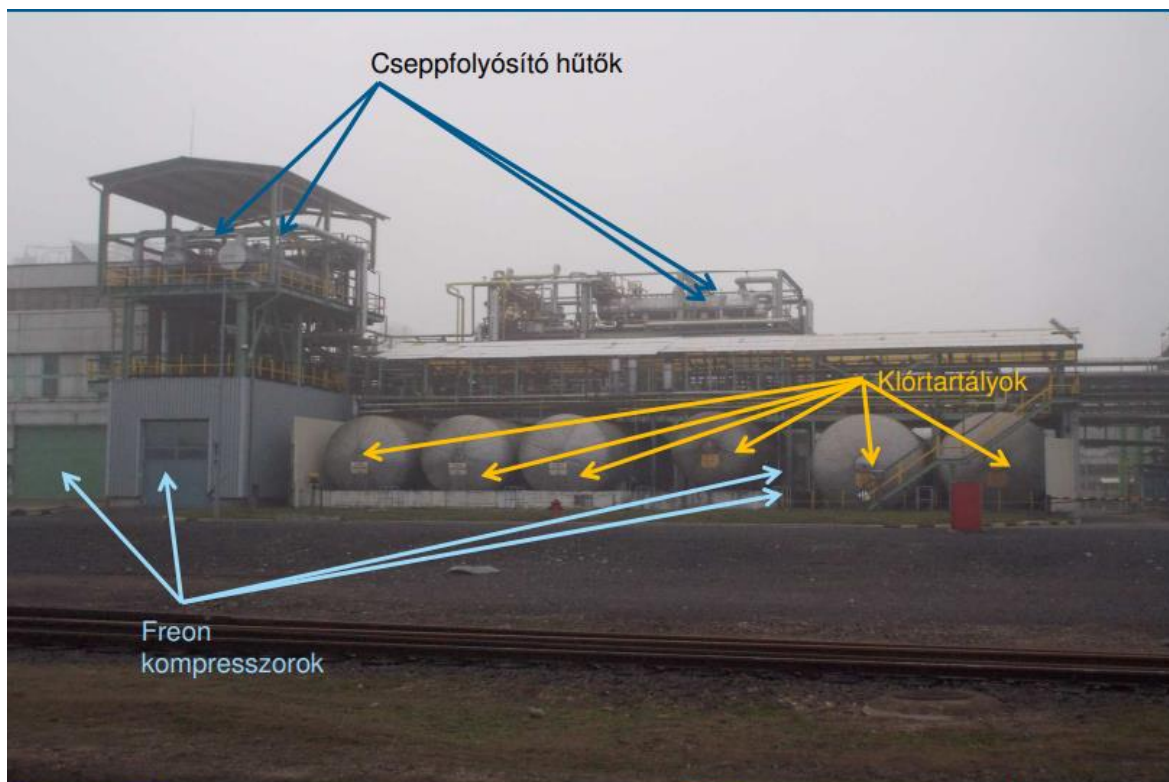
- Hűtés 10-14 °C-ra (alacsonyabb hőmérséklet szilárd klór-hidrát képződése miatt kerülendő)
- Maradék víztartalom eltávolítása cc. kénsavas szárítással.
- Kénsavmentesítés üvegszűrő-gyertyákon.

# Keletkező nyerstermékek kezelése, elválasztása, tisztítása - klórgáz



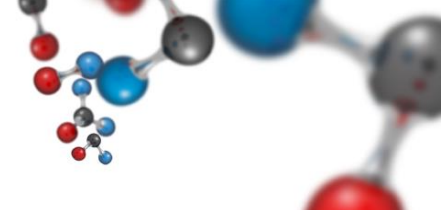
## A. Klórgáz oxigénmentesítése, cseppfolyósítása

- Az oxigén az anódon keletkezik mellékreakció miatt.
- Eltávolítás cseppfolyósítással. Többfokozatú turbókompresszorokkal nyomásfokozás 4-5 barig. A klór lecseppfolyósodik, az oxigén és más szennyező gázok pedig távoznak.





# Keletkező nyerstermékek kezelése, elválasztása, tisztítása - klórgáz

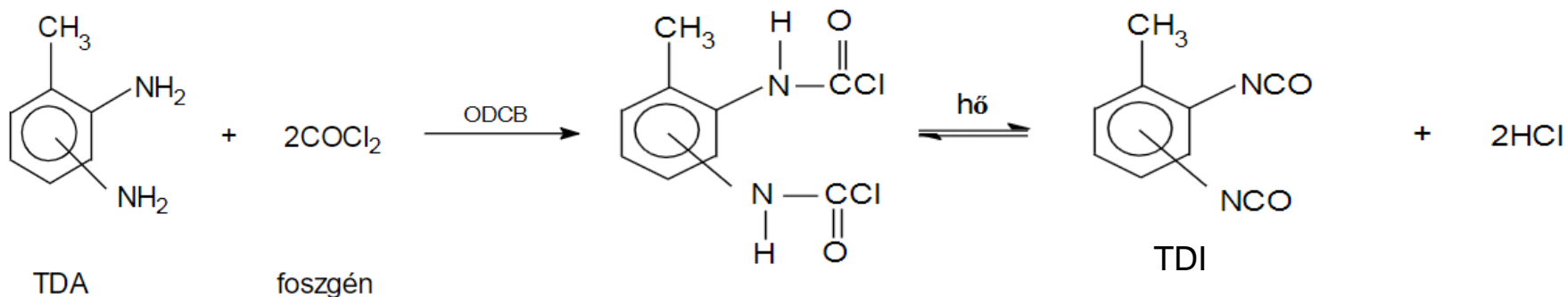
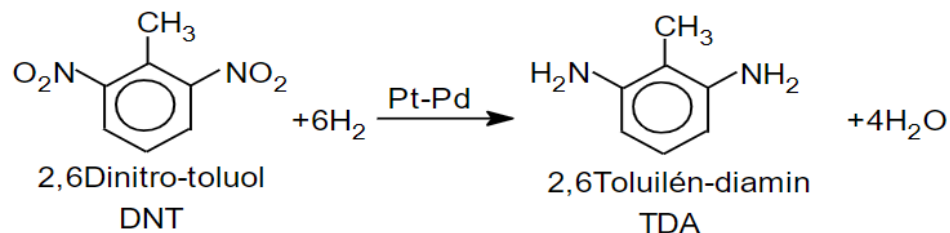
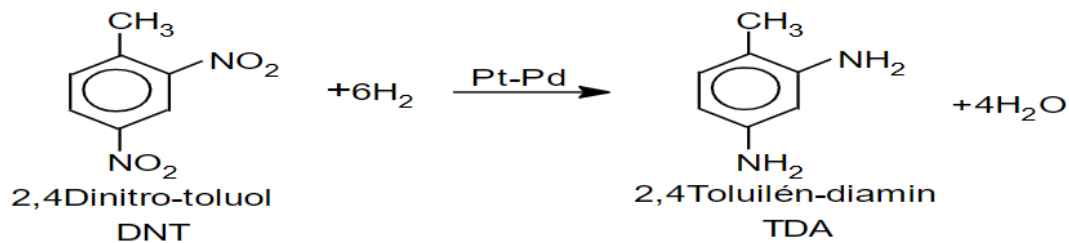
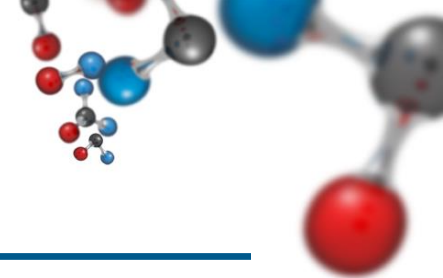


- A. Klór elpárolgatatás: gőzfűtéssel működő cső a csőben hőcserélőkben működik. Oka: az üzemek gáz halmazállapotban használják fel a klórt.
- B. Felhasználás: TDI-, MDI- üzem, közvetve PVC-gyártás, hipó-gyártás, nagy tisztaságú sósavgyártás. (A teljes mennyiség a kazincbarcikai telephelyen hasznosul.)

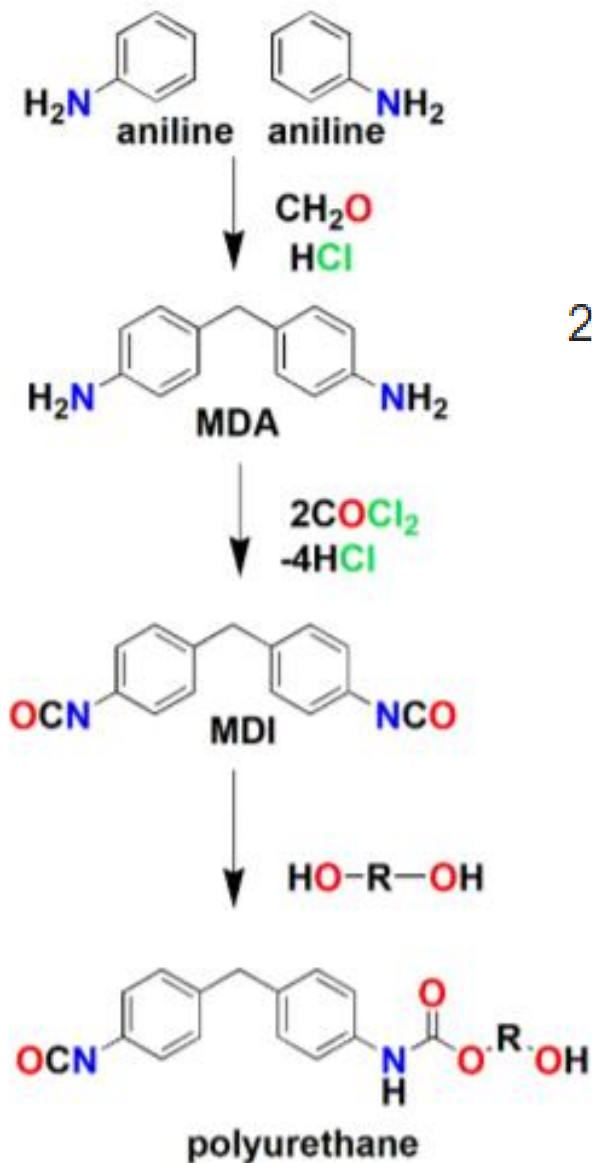
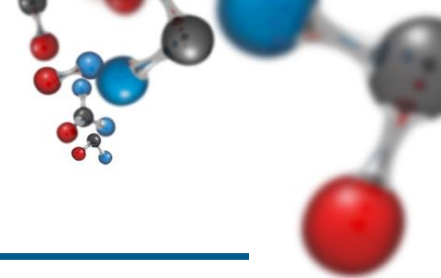




# A klór felhasználása: TDI-előállítás



# A klór felhasználása: MDI- és VCM-előállítás

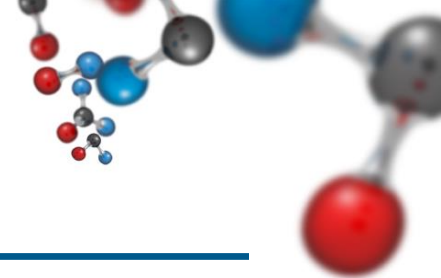


**VCM**  
**Vinil-klorid**

Forrás: Boros Renáta Zsanett: Izocianát Gyártás Elemi Reakcióinak Tanulmányozása - doktori disszertáció, Miskolci Egyetem, Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola, 2019

# Keletkező nyerstermékek kezelése, elválasztása, tisztítása – nátrium-hidroxid

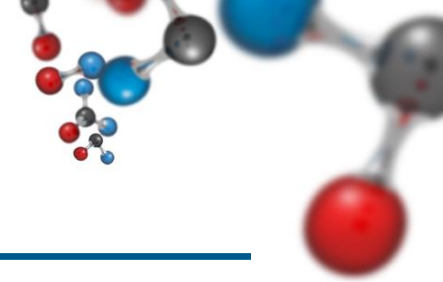
---



- A.** Az elektrolizáló cellán 32-33 m/m %-os lúg nyerhető, ez belső üzemi használatra megfelelő.
- B.** A vevők többnyire 50 %-os lúgot igényelnek → töményíteni kell.  
3 fokozat, nagynyomású gőzzel
- C.** Belső felhasználás: MDI-, TDI-, VCM-üzem, klórüzem (gyantaregenerálás), HOX, Framochem.

# Kapcsolt technológiák – kénsav visszatöményítés

---



- A.** A klór vízmentesítése során termelődő híg kénsavat vissza kell töményíteni.
- B.** Különleges körülmények: 180 °C, 10 mbar vákuum – több vízgyűrűs vákuumszivattyúval, gőzsugárszivattyúkkal, vákuum ejektorokkal
- C.** Klórral szennyezett híg kénsav → korrózióveszély → Ta, SiC hőcserélők, 2 cm vastag boroszilikátüveg felépítmény
- D.** Jelenleg 3 egység üzemel, ebből 2 a klórüzemben

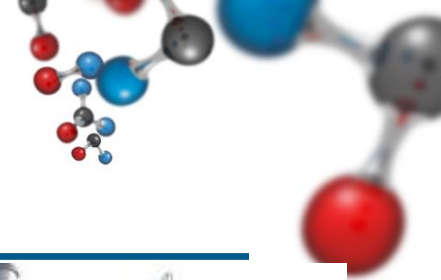
# Kapcsolt technológiák – kénsav visszatöményítés

---





# Kapcsolt technológiák – lúgbepárlás



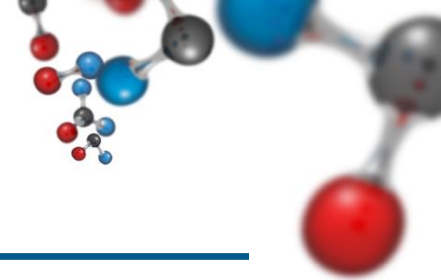
- A. Alkalmazott hőmérséklet: 200 °C, gőzfűtéssel, esőfilmes és túlhevítő bepárló egységek.**
- B. Speciális szerkezeti anyagok szükségesek: SS/Ni201/C276 bepárlótestek és hőcserélők**
- C. A bepárlás 3 lépcsőben történik, a fokozatok közt energiaintegrációval.**
- D. MC1 üzem: két egymástól, független rendszer**
- E. MC2 üzem: egy nagykapacitású egység**





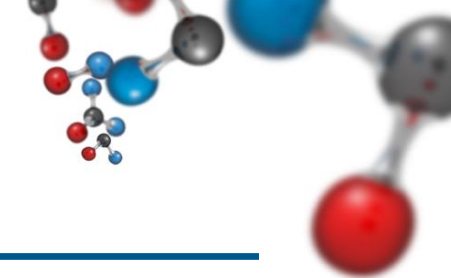
# Kapcsolt technológiák – Szulfát nanoszűrés (SRS-membrán)

---



- A. Bejövő sólé nátrium-szulfát tartalma: ~ 10-20 g/l**
  
- B. Nátrium-szulfát forrásai:**
  - Bányából származó kősó
  - MDI-üzemből visszaforgatott só
  - Vákuum-klórtalanító után még megmaradó maradék klór eltávolítása nátrium-szulfittal
  
- C. Probléma: egyéb nátriumsók jelenléte csökkenti a NaCl oldhatóságát**
  
- D. Régi eljárás: kicsapás bárium-karbonáttal – probléma: mérgező tulajdonság, folyamatos hulladékképződés**

# Kapcsolt technológiák – Szulfát nanoszűrés (SRS-membrán)



A. Jelenlegi eljárás: nanoszűrés SRS-membránnal – a nátrium-szulfát a koncentrátumba, a NaCl a permeátumba kerül

- Többtagú szűrőmembrán-rendszer
- Körülbelül 40 barg túlnyomás
- Sűrűség szabályozás
- A permeátum visszavezetésre kerül a sólékörbe

B. Ez az eljárás kezeli elő a klórmentesített sólevet a szulfát-kristályosításra

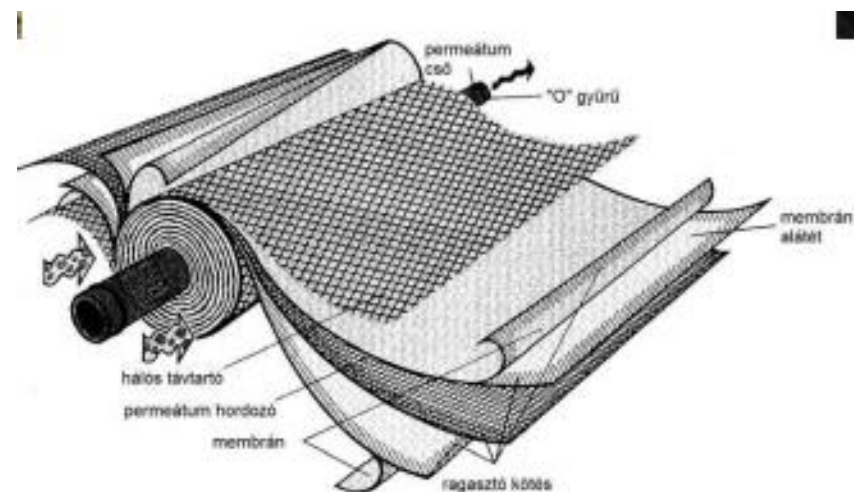
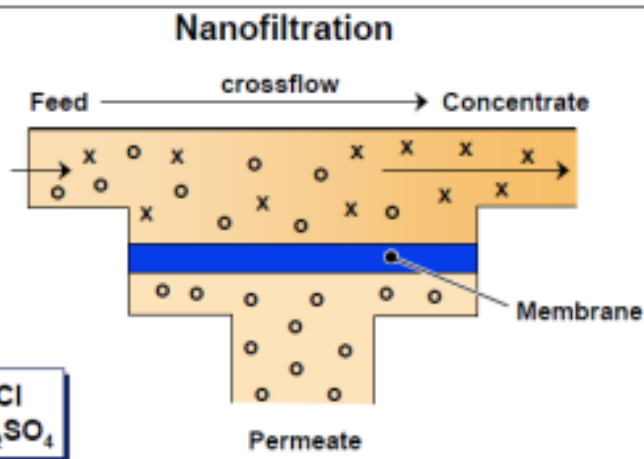
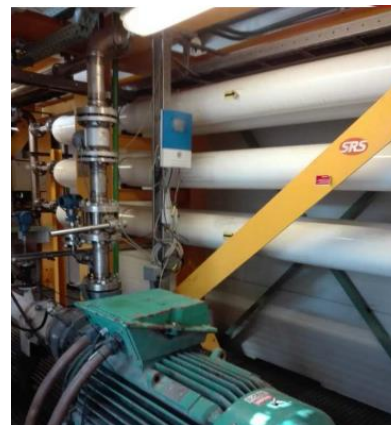
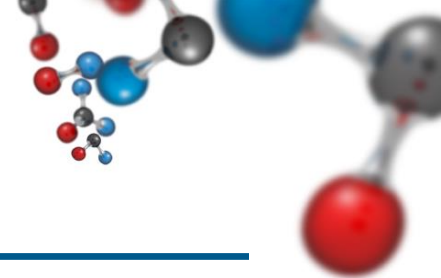


Figure 1. Principles of Nanofiltration

# Kapcsolt technológiák – Szulfát-kristályosítás



## A. Érkező koncentrátum összetétele:

- ~130 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- ~ 180 g/l NaCl

## B. Két kristályosító fokozat

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -leválasztás: 91 °C (anhidrát)
- NaCl-leválasztás: 51 °C

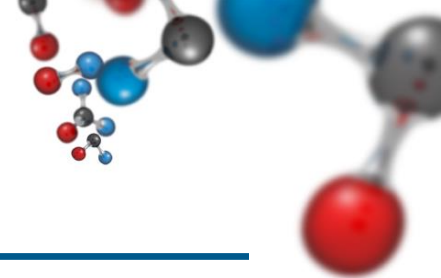
## C. Energiaintegráció

## D. Termék: tiszta, szárított $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (anhidrát, NaCl-tartalom: <1%) – értékesítésre kerül

## E. A kiváló NaCl-t nem szárítják, hanem visszavezetik a sólékörbe



# Szupertiszta sósav szintézis

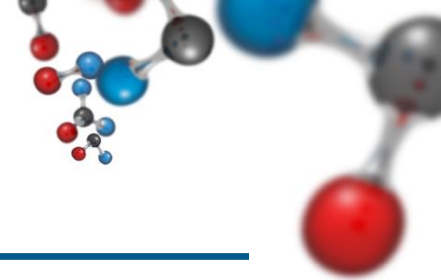


## A. Szupertiszta sósav termelés

- Klór-cseppfolyósító fejgázaiból (kis nyomás) és közvetlen nagynyomású klórból is
- 3 független egység
- Kevért fejgázok irányított égetése hidrogénben (!) – speciális szilíciumüveg égőfej, akár 2400 °C körüli égési hőmérséklet
- Szennyező oxigénből víz keletkezik
- Elnyeletés ionmentes vízben
- Termék: 14-20 °C-os 33-35 %-os sósav
- Főként belső felhasználás (ioncserelő gyanta regenerálása, pH-beállítások, klorátmentesítés), kisebb mennyiségű értékesítés



# Hipó szintézis

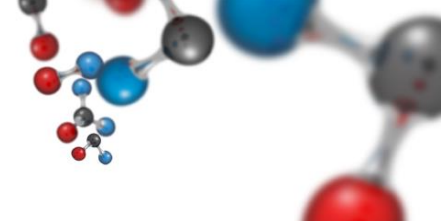


## A. NaOCl-termelés

- Klór-cseppfolyósító fejgázaiból (kis nyomás)
- Vészhelyzet esetén a teljes klórmennyiség megsemmisítésére alkalmas 15 percen át
- 3 tornyos rendszer
- Főként külső értékesítés, kevesebb belső felhasználás



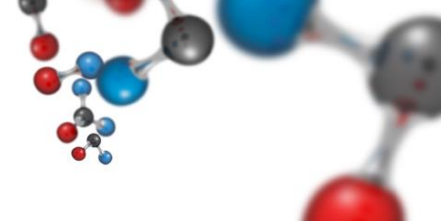
# MC2 üzem felépítése



18 05 2016



# MC2 üzem felépítése





**Köszönöm a figyelmet!**

[benjamin.csorba@borsodchem.eu](mailto:benjamin.csorba@borsodchem.eu)



Felhasznált képek, információk forrása:

Kovács Gábor (technológiai főmérnök, BorsodChem Zrt., klórüzem)

