

FŐSZERKESZTŐI ELŐSZÓ A hulladekONline E-FOLYÓIRAT HARMADIK SZÁMÁHOZ



***Tisztelt Olvasók!
Kedves Kollégák!***

Nagy várakozással és visszafojtott büszkeséggel ajánlom figyelmükbe a folyóiratunk harmadik számát.

Ez az első számunk, amely az ISSN-nomenklatúrája alatt jelenik meg. Ezen túlmenően, a folyóiratunk számai immár az Országos Széchényi Könyvtár Elektronikus Dokumentum Központban kerülnek archiválásra és hosszú távon is stabil elérési címen megtalálhatók. Ezeket eléggé jelentős szervezési munka előzte meg, amelyben dr. Mádainé Üveges Valéria junior kutató segítségemre volt. A folyóirat internetes háttérét Rácz Ádám junior kutató folyamatosan biztosítja nagy szakértelemmel és odaadással.

Köszönet érte Mindkettőjüknek!

A folyóirat tartalmi oldalát tekintve is történt jelentős haladás.

Mintegy tíz tudományos cikket és több közleményt tartalmazza ez a szám. Nagy öröm, hogy az egyetemi kollégák mellett az ipari szakemberek is szerepelnek mind a tudományos cikkek, mind a közlemények szerzői között. Mindegyik tanulmány szigorú szakmai elbírálási rostán esett át. A Bírálók konstruktív kritikája és értékes javaslatai csak emelnek a cikkek és a folyóirat egészének színvonalán. Köszönetemet fejezem ki, ezúton is, minden Tisztelt Bírálónak, akik önzetlenül és a nyilvánosság előtt inkognitó végzik a munkájukat.

A tudományos cikkek felét ezúttal az „Ipari hulladékok feldolgozása és újrahasznosítása” c. rovatba soroltuk. Vitaindító lehet a bányászati hulladékokkal foglalkozó két tanulmány. Nagy érdeklődésre számíthat a további három – erőműi pernye és fém tartalmú hulladék hasznosításával foglalkozó – tanulmány is.

A „Biohulladékok kezelése és hasznosítása” c. rovatban alapkutatási témáról, a biogáz-termelődésk matematikai modellezéséről szóló tanulmány jelenik meg.

Két cikk a szennyvíztisztítás aktuális problémáit taglalja.

További két tanulmány a települési hulladék kezelésével és hasznosításával foglalkozik. A Szerzők a laboratóriumi kutatási eredményeken túl beszámolnak azok ipari megvalósításáról is, ezzel bizonyítva, hogy az egyetemi kutatás már nem csak az egyetemi teamekben lehet leginkább sikeres, hanem az „egyetem – ipar – K+F vállalkozás” – hármasnak a törekvéseit és potenciálját egyesítve érhetjük el az alap- és alkalmazott kutatás innovációinak rövid időn belül történő ipari megvalósítását. A jelenlegi pályázati rendszer – bár olykor kritizálható – de többnyire szerencsésen egészíti ki az ilyen és hasonló együttműködések.

Köszönet minden Szerzőnek! Jó olvasást, jó gondolkodást és szakmai vitázást, valamint jó egészséget kívánok Mindenkinnek!

Miskolc, 2012. február 29.

Dr. Bokányi Ljudmilla
főszerkesztő

LEHETŐSÉGEK A BÁNYÁSZATI HULLADÉKOK HASZNOSÍTÁSÁRA MAGYARORSZÁGON

Dr. Bóhm József¹, Dr. Gombkötő Imre²

¹ CsC, PhD; intézetigazgató, egyetemi docens; ² PhD; egyetemi adjunktus
^{1,2} Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

ÖSSZEFOGLALÓ

Európában, így Magyarországon is egyre nehezebb az új bányák nyitása. Ennek oka a készletek kimerülése, a kedvezőtlen jogszabályi-gazdasági változások és nagymértékben a növekvő lakossági ellenállás. Társadalmi-gazdasági érdek a jelenleg működő bányák ásványvagyonának teljes körű hasznosítása, e mellett a korábbi bányászati területeken lévő meddőhányók anyagának feldolgozása. Magyarországon jelenleg 5-6000 meddőhányó található a korábbi és mai bányahelyeken, amelyek közül mintegy 2000 felmérése már megtörtént. Az elvégzett kutatások alapján a bányameddők teljes mennyisége 1 Mrd tonnára becsülhető. Ez a mennyiség nem tartalmazza a jelenleg is működő lignit külfejtéseken folyamatosan kitermelt és a bánya területén elhelyezett meddőanyagot.

Több projekt keretében és megbízások alapján vizsgálatokat végeztünk a meddőhányók feldolgozására, a benne található hasznos alkotók hasznosítására. Kőbányászati meddők hasznosítására laboratóriumi és félüzemi kísérletek alapján kidolgoztuk az előkészítési technológiát, amely alkalmazásával a kőbányászati meddők értékes anyagának jelentős része hasznosítható.

Vizsgálatokat végeztünk korábbi vasércbánya meddőhányójának feldolgozására is. A kidolgozott előkészítési technológia alkalmazásával a meddőhányó cementipari adalékanyagként, szigetelőanyagként és építőipari alapanyagként hasznosítható.

A tanulmány részletesen ismerteti a vizsgált meddőhányók főbb jellemzőit, a kőbányászati és a vasércbányászati meddők feldolgozására kidolgozott és félüzemi szinten már alkalmazott előkészítési technológiákat, az anyagmérlegeket és az előállított termékek minőségi jellemzőit.

BÁNYÁSZAT HELYZETE ÉS LEHETŐSÉGEI MAGYARORSZÁGON

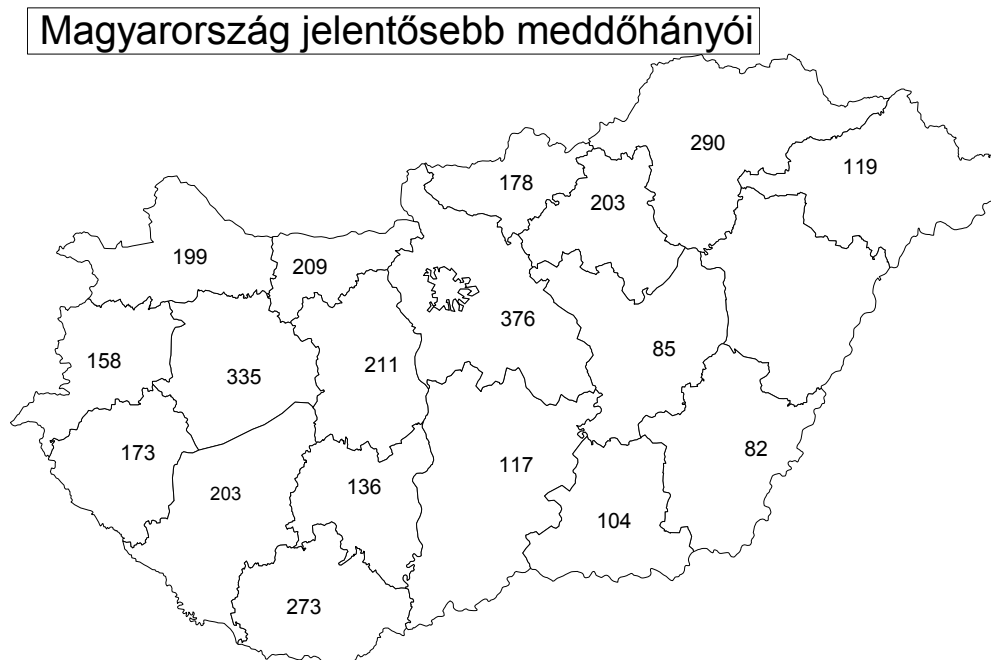
Magyarországon a bányászat, az Európában tapasztalható folyamatokhoz hasonlóan jelentősen csökkent ill. átalakult. A teljes bányászati termelés az elmúlt húsz évben közel jelentősen mérséklődött és a korábban meghatározó széntermelés, részben érctermelés bányászaton belüli részesedése is jelentősen csökkent. 1980-ban a teljes bányászati termelés közel 50%-át a szén és lignitbányászat jelentette, jelenleg ez az arány nem éri el a 20 %-ot. Az érctermelés a mangán és bauxittermelést kivéve gyakorlatilag megszűnt. Az építőanyag termelés, a kő és kavicsbányászat jelentőség ezen idő alatt felértékelődött a korábbi 25-30%-os részesedési arány mára 60-70%-ra növekedett.

Jelentősen megszigorodtak a bányászatot szabályozó rendelkezések, a társadalomban kialakult egy „bányászat ellenesség” a megerősödő zöld mozgalmak mindent megtesznek annak érdekében, hogy bárhol az országba új bánya nyitására kerüljön sor. Jelenleg az ország teljes területének több mint 20%-a tartozik a NATURA 2000 besorolás alá és különböző indokok alapján további területeket vontak védelem alá. A magyarországi vulkáni közet előfordulások döntő része természetvédelmi területen (Balaton felvidék, Tokaj környéke stb.) található így azok kitermelésére jelenleg nincs lehetőség.

Az ásványi nyersanyag-kitermelő iparban keletkező hulladékok kezeléséről elfogadott 2006/21/EK irányelvek magyarországi alkalmazása további nehézségeket jelent a bányászati iparág számára. Ezek a körülmények indokolják, hogy nyersanyagok felhasználást takarékosabban valósítsuk meg, és a bányászat során már korábban kitermelt, s ez ideig nem hasznosított anyagok, bányászati meddők és maradványanyagok minél nagyobb mennyiségben kerüljenek feldolgozásra.

BÁNYÁSZATI MARADVÁNY ANYAGOK, BÁNYAMEDDŐK MENNYISÉGE

Az elvégzett kutatások alapján Magyarországon a bánya meddők teljes mennyisége meghaladja 1 Mrd tonnát és ez a mennyiség nem tartalmazza a szén- és lignit külfejtések letakarítása során kitermelt takaróanyagot, amelyet általában belső hányókon helyeznek el.



1. ábra: Magyarországon található és felmért meddőhányók száma

A meddőhányók 5-6000 korábbi és mai bányahelyen találhatók ld. 1. ábra, amelyek közül csak mintegy 2000 felmérése történt meg, s amelyeken a meddőanyag zöme található. A többi közel 3000 kis méretű, néhány száz, esetleg néhány ezer m³ anyagot tartalmazó meddőhányó.

A meddőanyag mennyiségének nagyságrendjét jól jellemzi, ha összevetjük a magyar bányászat teljesítményével, ami évtizedes átlagban évente 80-90 Mt.

BÁNYÁSZATI MARADVÁNY ANYAGOK, BÁNYAMEDDŐK, MÁSODNYERSANYAG KÉSZLETEK

A meddőhányókat ásványvagyon gazdálkodási szempontból is jelentős másodnyersanyag forrásnak kell tekinteni. Ebben a vonatkozásban nem csak a meddőközetekről van szó, hanem egyéb, a bányászat során felszínre hozott anyagokról is (víz, termálvíz, gáz stb.). Közismert a hulladékgazdálkodásnak azon alapelve is, ami a hulladékok újra hasznosítására (nyersanyagok körfolyamban tartásának elve), újra felhasználására vonatkozik. Ebben az értelemben nagy a hasonlatosság a két ágazat között. A ma még nem műre való, vagy gazdaságosan nem feldolgozható és hasznosítható, bányászati meddőanyagokban, meddőhányókban lekötött nyersanyagkészletek a technikai, technológiai fejlődés és gazdasági változások eredményeként a jövőben értékes nyersanyagforrások lehetnek. Jelenleg első sorban a fém, nemesfémtartalmú meddők hasznosítására, feldolgozására létesülnek vállalkozások. A meddőhányók jövőbeni hasznosíthatósága nagymértékben függ attól, hogy azok megfelelő nyilvántartása, kezelése segítse az ismételt kitermelést és feldolgozást. A meddőhányók anyagának értékesítése azokban az esetekben, amikor szennyeződésektől mentes, "tiszt", nem ütközik különösebb akadályba. Nem ennyire egyszerű a helyzet, ha bármilyen szennyezőanyag található a meddőben akár vele együtt kitermelt, akár később az előkészítési eljárások során belekerült anyagokról, akár felelőtlenül belekevert veszélyes anyagokról van szó. Ilyen esetben már külön vizsgálatra lehet szükség, ami alapján eldönthető az értékesíthetőség, ill. annak a feltételei. A bánya meddők, bányászati maradványanyagok felhasználása alapvetően gazdasági, technológiai, jogi-szabályozási kérdés.

Ma a nyersanyagok árát a kitermelési, előállítási és a szállítási költségek döntően befolyásolják, amelyek a lelőhelyek elszegényedése és a növekvő szállítási költségek miatt is jelentősen emelkednek. A kialakult nyersanyagárak ma még nem ösztönöznék a takarékosabb nyersanyag-felhasználásra és nem elégségesek a környezeti hatások ellensúlyozására fordítandó költségek elviselésére.

Egyes szerzők ezért azt javasolják, hogy a "nemzetgazdasági szempontból" helyes árak a termelési és szállítási költségeken felül tartalmaznia kellene egy ún. szűkülési, továbbá környezeti és hulladék-komponenst. E többletnek fedeznie kellene azon externális költségek, mint a nyersanyag szűkössé válásából következő alkalmazkodási nehézségeket, környezetbe való beavatkozásából adódó,

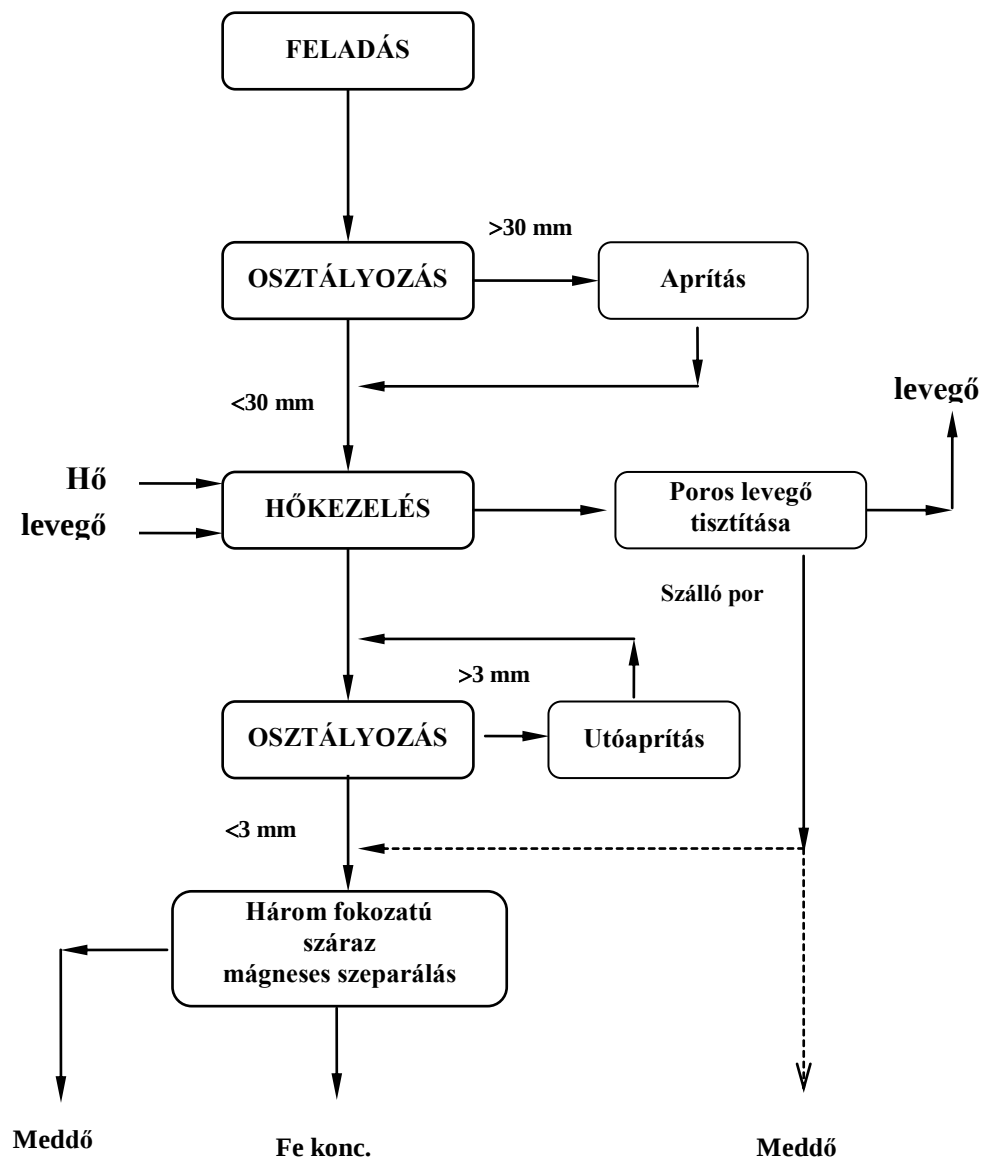
valamint a hulladék lerakás és újrahasznosítás fejlesztésével kapcsolatos nemzetgazdasági többletköltségek figyelembe vételét az árképzésnél.

A bányászati maradvány anyagok, termelési hulladékok, meddők hasznosíthatóságát, felhasználását azok fizikai, fizikai-kémiai tulajdonságai, végső soron kőzetek- és ásványok sajátosságai határozzák meg. A hazai nyersanyag előfordulások kitermelése során maradványanyagként, meddőként jelentkező kísérő kőzeteit az alábbi táblázat mutatja. Ebből kitűnik, hogy a kitermelés során meddőanyagként kezelt kísérő kőzetek-ásványok is hasznos alkotók -természetesen nem az elsődleges bányászati cél figyelembevételével - amelyek a gazdaságban széles körben hasznosíthatók.

VASÉRCBÁNYÁSZATI MEDDŐ ELŐKÉSZÍTÉSE, HASZNOSÍTÁSA

Rudabánya Magyarország egyetlen jelentősebb vasércbányája volt egészen 1986-ig, az üzem bezárásáig. A területen évszázadok óta aktív bányászati tevékenység folyt korábban elsősorban ezüst és színes fémek kitermelésére, majd a második világháború után csak vasércre. A vasércbányászat előbb az oxidos-barnavasérc (limonitos érc) kitermelésére irányult, majd a karbonátos (sziderites) érc termelése folyt. Az oxidos érc a feldolgozás előtt nem igényelt jelentősebb előkészítést, csak 1964-ben a karbonátos ércek feldolgozására létesült előkészítőmű. Az előkészítés során az ércet hőkezelés követően gyengemezős száraz mágneses dobszeparátorokkal dúsították. A feldolgozásra kerülő nyers érc átlagosan 24-26 % Fe tartalma a dúsítás eredményeként 46-48%-ra növekedett. Az előkészítés egyszerűsített technológiai törzsfáját a 2. ábra mutatja.

A nyersércben a hasznosításra kerülő vastartalom mellett jelentős mennyiségben volt barit, valamint réz oxidok és szulfidok esetenként ólom és cink ásványok is. Ezen alkotók a dúsítás során részben a koncentrátumba, részben a meddőbe kerültek. A barit a termikus kezelés hatására jelentős mértékben aprózódott és általában az 1 mm alatti mérettartományba került, ill. a szállóporral eltávolított. A leválasztott szállópor kisebb részben mágneses dúsításra, nagyobb részt közvetlen a meddőhányóra került. A feldolgozásra kerülő nyersérc és a mágneses szétválasztás során keletkezett meddő és a hőkezelésnél távozó és leválasztott szállópor átlagos összetételét az 1. táblázat tartalmazza. A bányászati üzem évszázados működése során nagymennyiségű bánya-meddő és dúsítási meddő került deponálásra, ennek becsült összes mennyisége 150 -200 kt és több mint 250 ha területet fed le a térségben.



2.ábra: Rudabányai vasérc-előkészítőmű egyszerűsített törzsfája

alkotórész	alkotórész tartalom[%]			
	nyers érc	Dúsítási meddő	szállópor	vizsgált minta
Fe ₂ O ₃	2-5	3-6	20-35	6,65
FeO	25-30	6-7	4-8	15,42
CaO	6-8	15-20	8-12	18,13
MgO	8-10	6-8	6-8	7,60
Al ₂ O ₃	2-4	0,6-0,8	2-4	0,70
MnO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	1,28
SiO ₂	5-10	8-10	10-12	9,78
BaSO₄	5-10	10-15	22-28	17,90
össz.Fe	20-30	8-12	20-25	12,10
Fe ²⁺	18-22	n.a.	n.a.	7,45
Mn	0,5-1,5	n.a.	n.a.	0,81
Cu	0,1-0,2	0,1-0,2	0,2-0,3	0,123
Pb	n.a.	n.a.	n.a.	0,06
Zn	n.a.	n.a.	n.a.	0,07
Izz. Veszt.	25-30	n.a.	n.a.	22,44

1. táblázat: A rudabányai érc, dúsítási meddő, szállópor és a vizsgálatoknál felhasznált minta átlagos kémiai összetétele

Még az üzem működésének idején kísérletek történtek a meddő barit és színesfém tartalmának hasznosítására, de ezek az előállított termékek minőségi problémái és gazdaságossági okok miatt nem vezettek gyakorlati megvalósításra alkalmas eredményekre. A meddő barit tartalmát mélyfűrési, papír-ipari és festékipari felhasználásra kívánták hasznosítani, de a flotációs dúsítási eljárás során nyert koncentrátum nem volt megfelelő minőségű. A felhasználás követelte minőség eléréséhez kémiai fehérités, és termikus deszorpció alkalmazására lett volna szükség, de a költségek az eljárást gazdaságtalanná tették. A színesfém ásványok flotációs dúsítása során az érc előzetes termikus kezelése okozott problémákat és az előállított koncentrátum minősége sem volt megfelelő. Ezek miatt a problémák miatt a meddőhasznosítás korábban nem volt megoldható. A térség környezetvédelmi problémáinak megoldására biztosított támogatások és befektetői szándékok lehetővé tették a rudabányai meddő, elsősorban a dúsítási meddő hasznosítási lehetőségeinek ismételt vizsgálatát.

A meddőhasznosításra irányuló újabb kutatások elsősorban a vastartalom és a barit tartalom alacsonyabb minőségi igényeket kielégítő hasznosítását, ill. az anyag egy részének építőanyagként való felhasználását tűzték ki célként, azzal a feltétellel, hogy a hasznosítás lehetőleg a teljes mennyiségre kiterjedő legyen. Megfogalmazódott az a követelmény is, hogy a meddőhasznosítása a környezetvédelmi problémák felszámolása mellett, gazdasági eredmény is hozzon a vállalkozóknak, befektetőknek.

A laboratóriumi vizsgálatokhoz a meddőhányó mintavételezésével több száz kg minta vételére került sor. A minta laboratóriumi vizsgálata kiterjedt a meddő szemcseméret, kémiai összetétel, alkotórész-tartalom meghatározása, a hasznosítható alkotók feltárására irányuló vizsgálatokra. Az aprítás - őrlés - osztályozást követően szétválasztási vizsgálatok végeztünk hidrociklonnal, erős és gyengémezős nedves és száraz mágneses szeparátorokkal.

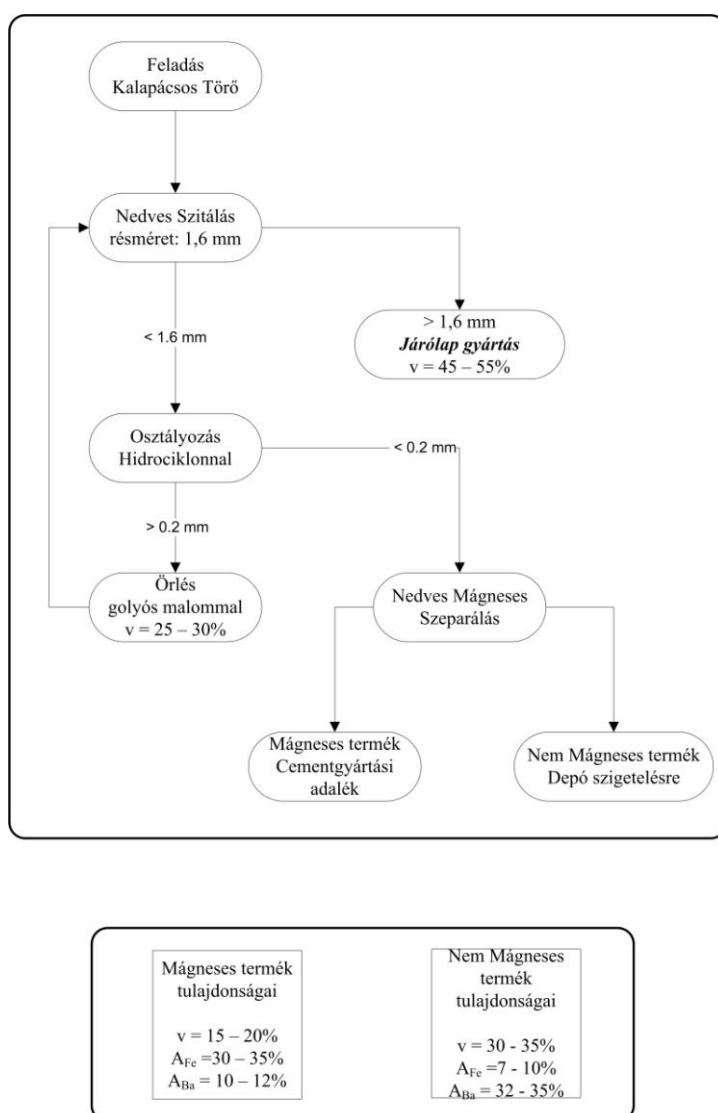
A betétes kalapácsos törővel 2mm alá aprított anyagot 0,25 - 2,0 mm (töret 53,4%-a) és <0,25 mm-es frakciókra (töret 46,6%-a) bontottuk. A durvább frakciót száraz mágneses szeparátoron, a 0,25 mm alatti részt gyengémezős nedves mágneses dobszeparátoron dúsítottuk. A száraz mágneses szétválasztás eredményeit, a szétválasztott termékek összetételét a 2. táblázat tartalmazza. A nedves mágneses dobszeparátorral elvégzett szétválasztás eredményei a 3. táblázatban láthatók

I [A]	Δm [%]	v [%]	BaSO ₄ [%]		Fe [%]	
			A _{Ba}	k _{Ba}	A _{Fe}	k _{Fe}
0,1	55,30	55,30	9,58	43,15	16,50	76,05
0,25	6,01	61,31	10,03	4,91	9,20	4,61
0,5	12,40	73,71	15,20	15,35	7,00	7,23
1,0	10,27	83,98	16,04	13,42	5,70	4,88
2,5	7,77	91,75	16,57	18,08	5,40	6,03
5,0	3,75	95,50				
10,0	1,88	97,38				
NM	2,62	100,0	23,86	5,09	5,50	1,20
összesen	100,0	-	12,28	-	12,00	-

2. táblázat: A Rudabányai meddő száraz mágneses szétválasztási eredményei

termék	Δm [%]	ρ [kg/dm ³]	BaSO ₄ [%]	Fe [%]
Mágneses (M)	38,52	3,3845	13,89	31,0
nem-mágneses (NM)	61,48	3,3081	33,26	8,1
összesen	100		20,45	16,92

3.táblázat: A gyengemezős nedves mágneses dobszeparátoron elvégzett kísérlet eredményei



2.ábra: A vasércbányászati meddő hasznosítására javasolt eljárás technikai rendszer

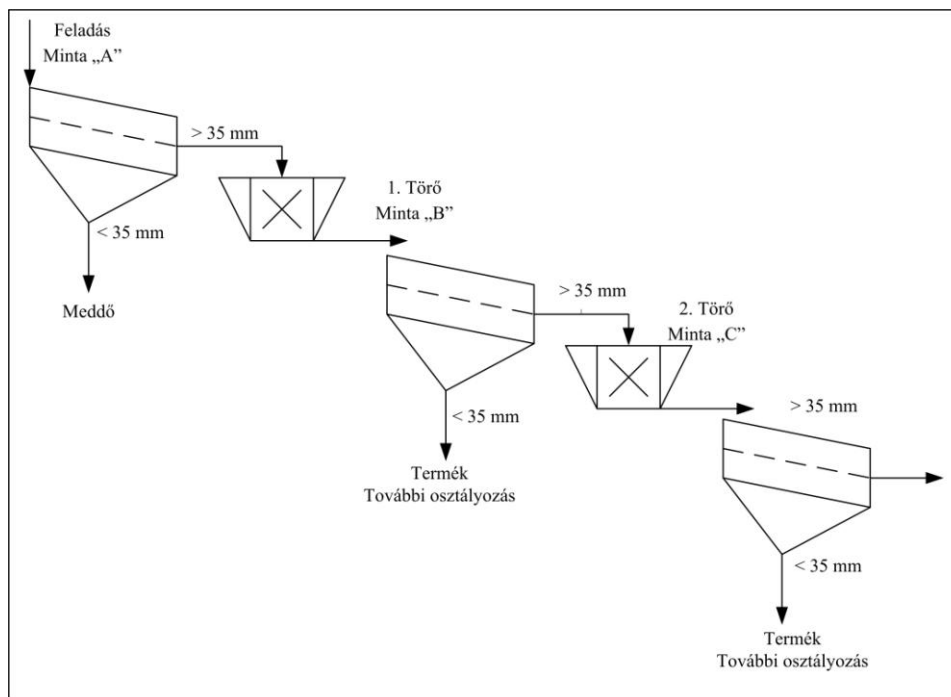
Az alapvizsgálatok eredményei alapján kidolgozásra került a meddőhasznosításra alkalmas előkészítési technológia, amely szerint külfejtési módszerekkel kitermelt, részben már kötött meddőt kalapácsos törőn felaprítjuk 8 mm alá, majd nedves osztályozással az 1,6 mm-nél nagyobb méretű részt építőiparban használjuk fel (ld. 2. ábra). Az 1,6 mm-nél kisebb méretű rész hidrociklonnal zárt körfolyamban dolgozó golyósmalomban 0,2 mm alá őrölve, majd nedves mágneses dobszeparátoron szétválasztva magas Fe tartalmú cementipari adalékanyag, valamint magas barit tartalmú környezetvédelmi célokra alkalmas takaróanyag állítható elő, s így a meddőhányók teljes egészében feldolgozhatók és hasznosíthatók.

KŐBÁNYÁSZATI MEDDŐANYAGOK ELŐKÉSZÍTÉSE ÉS HASZNOSÍTÁSA

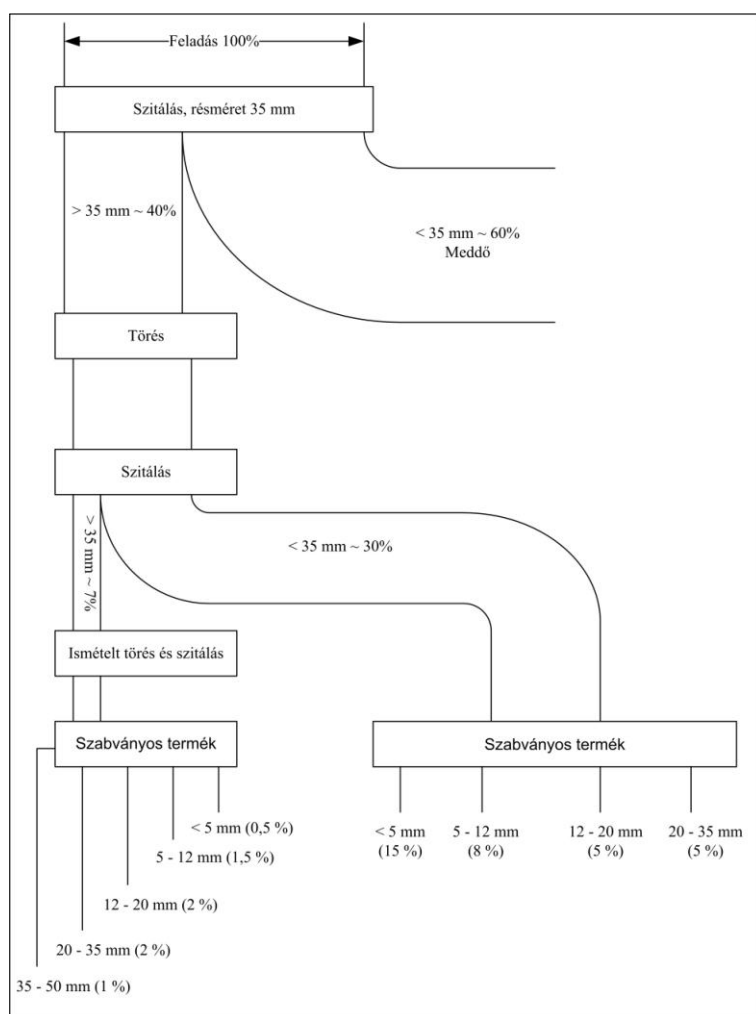
A kőbányászat során jelentős mennyiségben deponálnak olyan meddőanyagot, amely még jelentős mennyiségben tartalmaz hasznosítható kőanyagot. Különösen az új bányák nyitásának problémái miatt egyre nagyobb igény jelentkezik a kitermelt, már ledeponált kőanyag-tartalmú meddők feldolgozására, alacsonyabb minőségű termékek iránti igények meddőhányókból történő kielégítésére. A kőbányászati előkészítési technológiák első lépéseként, vagy egy, vagy kétfokozatú elő-törést követően 50 vagy 80 mm-nél leválasztják a gyengébb szilárdságú aprózódott meddőanyagot. Magyarországon az egyik legnagyobb kőbányában a letakarítás során deponálásra kerülő anyagban a föld/kő arány 20/80%. Az előtörést követően a meddőleválasztás során kiválasztott anyag kőanyag tartalma is 70-80%. A bányában évente megmozgatott 1 500 kt anyag 60-70%-a meddőanyagként deponálásra kerül. A különböző meddőhányókon a bányában jelenleg deponált meddő mennyisége meghaladja a 10.000 kt mennyiséget.

Ennek a meddőnek a felhasználása (autópálya építési útalap, útpadka feltöltés, területfeltöltés, árvízi védekezés stb.) korlátozott mértékben jelenleg is folyik. Az évente keletkező meddő legfeljebb 20-30 %-a értékesíthető feldolgozás nélkül. Az országban számos helyen, több 10 Mt -as mennyiségben, található régi kőbányászati meddőhányók, amelyek hasznosítására feldolgozás nélkül nincs lehetőség.

Egy régi 1904 és 1983 között működő andezit bánya meddőanyagának hasznosítására történt kezdeményezés. A bánya még nem került végleges bezárásra, jelenleg tartósan szünetel a termelés. A laboratóriumi és fülüzemi kísérletek céljára a meddőhányót szabály szerint megmintázva kb. 2 t mintanyagot vettünk a helyszínen. A laboratóriumban elvégzett szemcseméret elemzés, törés és osztályozási kísérletek eredményeit felhasználva dolgoztuk ki a fülüzemi technológiát. A kidolgozott technológia kísérleti megvalósítására (ld. 3. ábra) egy működő bánya előkészítő berendezéseinek használatával került sor. A kísérleti feldolgozás során megvalósult anyagmérleget a 4. ábra mutatja.



3. ábra: Kőbányászati meddőanyag kísérleti feldolgozásának rendszere



4. ábra: A kőbányászati meddőanyag feldolgozásának anyagszáma

Az egyes törési fokozatoknál keletkező B és C jelű anyagáramokból vizsgálatok céljára mintát vettünk, és szabvány szerinti méretfrakciókat állítottunk elő és vizsgáltuk a szemcsék alakját, a „termékek” közetfizikai paramétereit, a Deval, a Los-Angeles és fagyállósági tesztek elvégzésével.

A laboratóriumi és félüzemi kísérletek alapján az alábbi főbb megállapítások tehetők:

- A vizsgált kőbányászati meddőanyagban (általában a kőbányászati meddőkre is igaz) 40-45% útépitési célra hasznosítható kőanyag van.
- A meddőanyagból a 30-35 mm-nél nagyobb részt leválasztva, több fokozatú töréssel és osztályozással előállított útépitési kőanyag szemcsealak szempontjából jó minőségű
- Az előállított termékosztályok Deval és Los-Angeles minősítése A vagy B, tehát jó minőségű
- Az előállított termékek időállósága szulfátkristályosítási vizsgálat alapján nem minősíthet, vagy D minőségű

Az elvégzett laboratóriumi és félüzemi vizsgálatok alapján látható, hogy a kőbányászati meddők feldolgozásával lehetőség van arra, hogy a deponált kőbányászati meddők 40-60 %-a kőbányászati terméként kerüljön felhasználásra, beépítésre, de csak olyan helyeken ahol a fagyállóság nem kritérium.

A földtani készletek csökkenésével, kimerülésével a jelenleginél differenciáltabb termékskála előállításával lehetőség lenne arra, hogy a kőanyagok hasznosítása a jelenleginél hatékonyabb legyen. Erre vonatkozóan Magyarországon már történtek fejlesztések.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A tanulmány/kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

BÁNYÁSZATI HULLADÉKOK MINŐSÍTÉSE A BÁNYÁSZATI HULLADÉK IRÁNYELV ALAPJÁN

Dr. Mádai Ferenc

Miskolci Egyetem, Ásványtani és Földtani Intézet

Összefoglaló

A bányászati hulladék minősítése a hulladékgazdálkodási terv elkészítéséhez új feladatként jelentkezik a bányászati cégek számára, ugyanakkor ennek elbírálása szintén új feladat a bányafelügyeletet ellátó hatóságoknak. Az EU-ban a tagállamok a bányászati hulladék minősítésének kereteit rögzítették, de a hulladékkezelő létesítmények besorolásához, a hulladékgazdálkodási tervek elkészítéséhez a vizsgálati eredmények körütekintő értékelése szükséges. Ehhez nyújtanak segítséget a CEN munkacsoport által elkészített útmutató anyagok. A cikk a bányászati hulladékok minősítésének kereteit tekinti át és vázlatosan bemutatja a CEN útmutatók tartalmát.

BEVEZETÉS

A bányászati hulladékok kezelésének kérdése világszerte, így Európában is az utóbbi egy évtizedben vált fontossá. E szemléletváltás oka, hogy az utóbbi 30 évben a külfejtések dominanciája miatt a bányászati hulladékok mennyisége nagyon megnőtt és számos helyen felszíni átalakulások eredményeként a környezetre káros hatást gyakorolnak. A szemléletváltást mutatja például az is, hogy míg az 1980-as években elkészült magyarországi meddőhányó kataszter¹ célja a bányászati hulladékok mennyiségének és csak nagyon alapszintig minőségének felmérése volt a meddőanyag hasznosíthatóságának céljából, addig a nemrégiben bevezetett jogszabályok elsődleges célja a bányászati hulladékok biztonságos elhelyezésének megteremtése.

A nagy bányászati világcégek az utóbbi évtizedben bányászati hulladékok kezelésére belső szabályokat dolgoztak ki és kezdtek alkalmazni, melyek célja szintén az, hogy az elhelyezett hulladék hosszú távon ne okozzon környezetterhelést, veszélyhelyzetet². A Rio Tinto például feladatként jelöli meg, hogy „meg kell határozni, értékelni és dokumentálni a keletkező bányászati hulladék mennyiségét, fizikai és kémiai jellemzőit és veszélyeit, melyek a nyersanyag kitermelése és feldolgozása során a lelőhely bármelyik részében keletkeznek”³.

Ez a követelmény jelentős szemléletváltást kíván a földtani kutatás oldaláról is, hiszen már a

1 Magyarország meddőhányóinak katasztere NME Ásvány- és Kőzettani Tanszék, kézirat

2 pl. Rio Tinto internal standard E3 - Acid rock drainage prediction and control. December 2008

3 Rio Tinto internal standard E8 - Mineral waste management. December 2008

földtani kutatás során foglalkozni kell azzal, hogy a lelőhely művelése során majd milyen tulajdonságú hulladékok képződhetnek. Az új előírások alapján a bányatervek kialakításához, műszaki üzemi tervhez hulladékgazdálkodási tervet kell készíteni, melyben meg kell határozni a jövőbeni hulladék mennyiségét, várható geokémiai, geotechnikai viselkedését, az ehhez kapcsolódó kockázatokat és a biztonságos hulladékelhelyezés lehetőségeit. Ez az elv tükröződik a földtani kutatást, bányászati projekteket előmozdító nemzetközi fejlesztési szervezetek – Világbank, IFC – anyagaiban⁴, valamint a földtani kutatási és készletszámítási jelentések előírásaiban is⁵.

Európában a bányászati hulladéktárolók szabályozásának szükségességét az ezredforduló idején két zagytarozó baleset – 1998 április Aznalcóllar (Spanyolország), 2000 január Nagybánya – váltotta ki, bár hasonló balesetek, sőt sok halálos áldozattal járó esetek – Aberfan (Wales, 1966), Stava (Olaszország, 1985) - korábban is voltak. 2000 októberében az Európai Bizottság erre válaszul egy akciótervet fogalmazott meg⁶ a bányászati hulladékok biztonságos kezelésének érdekében a következő három feladattal:

- A Seveso-II. Irányelv kiegészítése,
- Összefoglaló tájékoztató dokumentum összeállítása a bányászati hulladékok és zagyok kezeléséhez elérhető legjobb technológiákról⁷ (BREF),
- Egy Európai Irányelv kidolgozása az ásványi nyersanyag kitermelő iparban (a Bányászati Hulladék Irányelv által értelmezett, tágabb értelemben vett bányászat) keletkező hulladékok kezeléséről (2006/21/EK irányelv).

A 2006/21/EK irányelvhez kapcsolódóan, ennek megjelenése után több feladatot el kellett még végezni uniós szinten, melyek a hulladék minősítéséhez, a hulladékkezelők veszélyességi besorolásához nyújtanak segítséget. Így kérdésként merült fel, hogy:

- Az inert hulladék fogalmát az irányelv kereteinek megfelelően hogyan kell meghatározni? Ezt a Bizottság a 2009/359/EK számú Határozatában definiálta⁸.
- A hulladékok jellemzéséhez milyen technikai követelmények tartoznak? Ennek általános követelményeit a 2009/360/EK számú Határozat⁹ foglalja össze, míg a részletes eljárásokhoz

4 Davy, A. (ed.) Environmental Assessment of Mining Projects. EA Sourcebook Updates, Environment Department, The World Bank, 1998; THE WORLD BANK OPERATIONAL MANUAL Operational Policies OP 4.01 1999.

5 PAN-EUROPEAN CODE FOR REPORTING OF EXPLORATION RESULTS, MINERAL RESOURCES AND RESERVES ("THE PERC REPORTING CODE")

6 COM(2000) 664. COMMUNICATION FROM THE COMMISSION. Safe operation of mining activities:a follow-up to recent mining accidents

7 Reference document on Best available Techniques for management of Tailings and Waste-Rock in mining activities http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/mmr_adopted_0109.pdf

8 A Bizottság határozata (2009. április 30.) az ásványi nyersanyag-kitermelő iparban keletkező hulladék kezeléséről szóló 2006/21/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv 22. cikke (1) bekezdése f) pontjának végrehajtása céljából az inert hulladék fogalmának kiegészítéséről

9 A Bizottság határozata (2009. április 30.) a hulladékoknak az ásványi nyersanyag-kitermelő iparban keletkező hulladék kezeléséről szóló 2006/21/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv alapján történő jellemzésével kapcsolatos technikai követelmények kidolgozásáról

tartozó útmutató anyagokat az Európai Szabványügyi Testület (CEN) 292-es, hulladékokkal foglalkozó Technikai Bizottsága által életre hívott 8-as munkacsoport (CEN TC292/WG8) dolgozta ki. E cikk részletesebben a munkacsoport által kidolgozott útmutató anyagokat ismerteti.

- Milyen feltételek esetén kell a hulladékkezelő létesítményt "A" veszélyességi kategóriába sorolni (2009/337/EK számú határozat)? Ennek eldöntéséhez egy uniós projekt keretében készült egy összefoglaló tanulmány¹⁰.
- Milyen részletes szabályok mentén kell a hulladékkezelő létesítmények felügyeletét, felülvizsgálatát ellátni? Ehhez az útmutató kidolgozása 2010 őszén kezdődött el, ennek sajnálatos aktualitását adta a dunántúli vörösiszap baleset.

Magyarországon az uniós jogszabályok alapján készült el a Bányászati hulladékok kezeléséről szóló rendelet (Bhr.)¹¹, mely a hivatalos magyar előírásokat tartalmazza, illetve megszületett egy ehhez kapcsolódó tájékoztató anyag¹² is az MBFH kiadásában.

A BÁNYÁSZATI HULLADÉK MINŐSÍTÉSÉNEK KERETEI

A Bányászati Hulladék Irányelv előírásainak megvalósításához a bányászati hulladék minősítése több szempontból is szükséges: a hulladék veszélyességi besorolásához, a hulladéktároló kategóriájának meghatározásához, a hulladékgazdálkodási terv elkészítéséhez. E minősítési követelményeket a Magyarországon a Bhr. írja elő.

Ásványtani-geokémiai viselkedése alapján a hulladék háromféle lehet: inert, nem inert és nem veszélyes, illetve veszélyes. A jogszabályok részletesen rendelkeznek arról, hogy mi alapján kell egy hulladékot veszélyesnek minősíteni, illetve külön uniós határozat (2009/359/EK) adja meg az inert bányászati hulladékkal szembeni minőségi követelményeket.

A veszélyesség megállapításához a Bhr. alapján a hulladékokra általánosan érvényes kritériumokat kell ellenőrizni, azaz a Hulladékgazdálkodási törvény¹³, a 16/2001 (VII. 18) KÖM rendelet és a 44/2000 (XII. 27) EÜM rendelet előírásait. Így veszélyesnek kell tekinteni a hulladékot, ha az a 16/2001 (VII. 18) KÖM rendeletben közölt alaplístában csillaggal megjelölt kódszámmal rendelkezik, illetve ha a Hulladékgazdálkodási törvény 2. melléklete szerinti veszélyességi jellemzők valamelyikével és a H3-H8, H10, H11 tulajdonságok közül egy, vagy több jellemzővel rendelkezik.

Az alaplísta alapján veszélyesnek minősülnek a szulfidos ércek feldolgozásából származó, visszamaradó savképző hulladékok; az ércek, illetve nemfémes ásványi nyersanyagok fizikai és kémiai feldolgozásából származó veszélyes anyagokat tartalmazó hulladékok; olajtartalmú, vagy

10 European Commission DG Environment: Classification of mining waste facilities. Final Report, December 2007 http://ec.europa.eu/environment/waste/mining/pdf/mwfs_report_dec_07.pdf

11 14/2008. (IV. 3.) GKM rendelet a bányászati hulladékok kezeléséről

12 Tájékoztató a bányászati hulladékok kezeléséről szóló 14/2008. (IV. 3.) GKM rendelet követelményeiről (Magyar Bányászati és Földtani Hivatal, 2011. június)

13 2000. évi XLIII. Törvény a Hulladékgazdálkodásról

veszélyes anyagokat tartalmazó fűrőiszapok és egyéb hulladékok.

A veszélyességi jellemzők közül bányászati hulladék esetében releváns lehet az öngyulladásra való képesség (H3-A); ha a hulladék a karcinogén anyagokat tartalmaz (H7), vagy mérgező gázokat fejleszt (H12), illetve külön kiemelten az, ha érvényesek rá a H13 és H14 pontban megfogalmazott tulajdonságok. Az utóbbi kettő arra tér ki, hogy a lerakást követően számolni kell-e valamilyen veszélyességi jellemző kialakulásával (H13), illetve a hulladék okoz-e veszélyt a környezetre (H14), kiemelve azt is, hogy a hulladékból a környezetbe jutó anyagok esetleg nem azonnal, hanem meghatározott idő elteltével képesek a környezetet károsítani.

Emiatt a minősítés során olyan kémiai-ásványtani vizsgálatok kapnak fontos szerepet, melyek a hulladék jövőbeni viselkedését tudják jellemezni: kioldási tesztek, ásványfázisok felszíni környezeti hatásra lejátszódó átalakulásának jellemzése (kinetikus tesztek), a hulladék ásványtani, kémiai, fizikai, szerkezeti tulajdonságainak jellemzése.

Annak eldöntéséhez, hogy az anyag besorolható-e inert hulladéknak, a minősítés megközelítése hasonló:

- kizárható-e a hulladék öngyulladásának veszélye;
- elhanyagolható mértékben tartalmaz-e savképző ásványokat (szulfidhoz kötött kéntartalom kisebb mint 0,1%), vagy a semlegesítő potenciál háromszor meghaladja a savképző potenciált és a szulfidhoz kötött kéntartalom 1% alatti;
- nem megy át semmilyen jelentősebb fizikai, kémiai, vagy biológiai átalakuláson.

Ez utóbbi keretében kell jellemezni a jövőbeni ásványi összetétel stabilitását, stabilitási korlátait, a lehetséges bontódási folyamatokat, ezek következményeit. A vizsgálati eredmények értékelése ezért egy összetett környezeti ásványtani, környezetgeokémiai feladat. Savképző potenciál esetében erre a cikk végén láthatunk egy példát.

A hulladék geokémiai jellemzői mellett gyakran vizsgálni kell a hulladék geotechnikai tulajdonságait is, ha a hányó, vagy gát stabilitásának megszűnése emberéletre, vagy a környezetre nézve kockázatot jelent. Indokolt, kockázatos esetben – például zagytározó gát tervezése – a geotechnikai tulajdonságokra épített modellezésnek ki kell terjednie az anyag ásványtani-geokémiai tulajdonságainak hosszútávú megváltozásából (mállás, bontódás, kristályszerkezet átalakulása) eredő geotechnikai állapotbeli változásokra is. Ezt a Bhr. úgy fogalmazza meg¹⁴, hogy a hulladékgazdálkodási tervnek foglalkoznia kell azon változásokkal, “amelyeken a bányászati hulladék a reakcióképes felület növekedés és a felszíni viszonyoknak való kitettség kapcsán keresztül mehet”. Ennek példaként említhetjük azt a nemrég újsághírben említett szakvéleményt, melyben az ajkai X. zagytározó kazetta balesetének egyik okaként azt jelölték meg, hogy a tározó aljzatában a lúgos oldat hatásának éveken át kitett szmektités agyagban kationcsere játszódott le, emiatt az agyag

14 Bhr. 4.§ (2) ab

nyírószilárdsága megváltozott.¹⁵

Az Irányelv kidolgozása során felmerült, előbbieken vázolt speciális kérdések megválaszolásához kérte a Bizottság a CEN segítségét, mely erre a célra az említett munkacsoportot (CEN TC292/WG8) hívta össze. A munkacsoport megbízólevelében a következő feladatok szerepeltek:

- megvizsgálni, hogy a hulladékok jellemzéséhez alkalmazott érvényes európai szabványok megfelelőek-e a bányászati hulladékok jellemzéséhez,
- megvizsgálni, hogy a hulladékok mintavételezéséhez alkalmazott európai szabvány (EN 14899) alkalmas-e a bányászati hulladékok jellemzéséhez,
- szabványos eljárásokat kidolgozni a szulfidtartalmú bányászati hulladékok savképző potenciáljának megállapításához.

A munkabizottság e feladatok kidolgozása során megállapította, hogy a bányászati hulladékok tulajdonságainak értékelése, különösen azok hosszútávú viselkedésének megállapítása igen összetett probléma, ezért a kijelölt feladatok megválaszolása mellett további útmutató anyagok elkészítése indokolt. Így a munkacsoport megbízást kapott további feladatok elvégzésére, úgy mint:

- Egy *Általános Útmutató* összeállítása a bányászati hulladékok minősítéséhez¹⁶. Ez az anyag átfogóan tárgyalja a bányászati hulladék minősítésének rendszerét, az egyes szempontokat, anyagvizsgálati módszereket. Külön hangsúlyt fektet a savképző szulfidos hulladékok ásványtani, kémiai jellemzésére, de figyelembe vesz az ásványi nyersanyag kitermelő ipar más területén keletkező hulladékokat is. Az anyag szerkezetében követi a 2009/360/EK határozat szempontjait, melyek szerint a hulladék jellemzésének ki kell térnie a háttér-információkra; a kiaknázandó lelőhely geológiai jellemzőire; a hulladék jellegére és tervezett kezelésére; a hulladék geotechnikai viselkedésére és a hulladék geokémiai jellemzőire és viselkedésére¹⁷.
- Egy szabvány kidolgozása, mely alkalmas a savképző potenciál meghatározására statikus teszt segítségével. Ez a szabvány alapvető fontosságú a szulfidos ércbányászati hulladékok minősítéséhez, de egyik fontos része az inert hulladék jellemzésének is abban az esetben, ha a hulladék szulfidhoz kötött kéntartalma 0,1% - 1% közötti. Ez a vizsgálat annak eldöntésére szolgál, hogy a szulfidos bányászati hulladék milyen – egyszerűen meghatározható – savképző és savlekötő potenciállal bír. E gyorsan – 24 óra alatt – elvégezhető, aránylag egyszerű vizsgálatokat lehetséges szabványba foglalni, viszont az így kapott eredmény nem elegendő a hulladék hosszútávú viselkedésének, a szulfid oxidáció kinetikájának jellemzésére, melyhez hosszú ideig tartó „kinetikus” tesztek szükségesek. Utóbbi vizsgálatok fajtáit, sajátosságait egy külön útmutató¹⁸ taglalja.

15 *Kormányzszakértő menti fel a MAL-t: megépítése óta hibás lehetett a gát.* Népszabadság, 2011. december 23., *Szétrobbant kazetta okozta az iszapkatasztrófát.* Veszprémi Napló, 2011. december 22.

16 Draft prCEN/TR 16376 “Characterization of waste — Overall guidance document for characterization of wastes from the extractive industries”

17 2009/360/EK 1. cikk. 2. pont

18 Draft prCEN/TR 16363 “Characterization of waste – Kinetic testing for assessing acid generation potential of

- Útmutató összeállítása a bányászati hulladékok mintavételezéséhez a bányászati ciklus (földtani kutatás, kitermelés, bezárás, utógondozás) valamelyik fázisában előforduló különböző mintavételi eljárásokhoz.
- Egy speciális útmutató összeállítása a zagytározóba engedett, savban könnyen oldható cianid mintavételéhez és vizsgálatához.

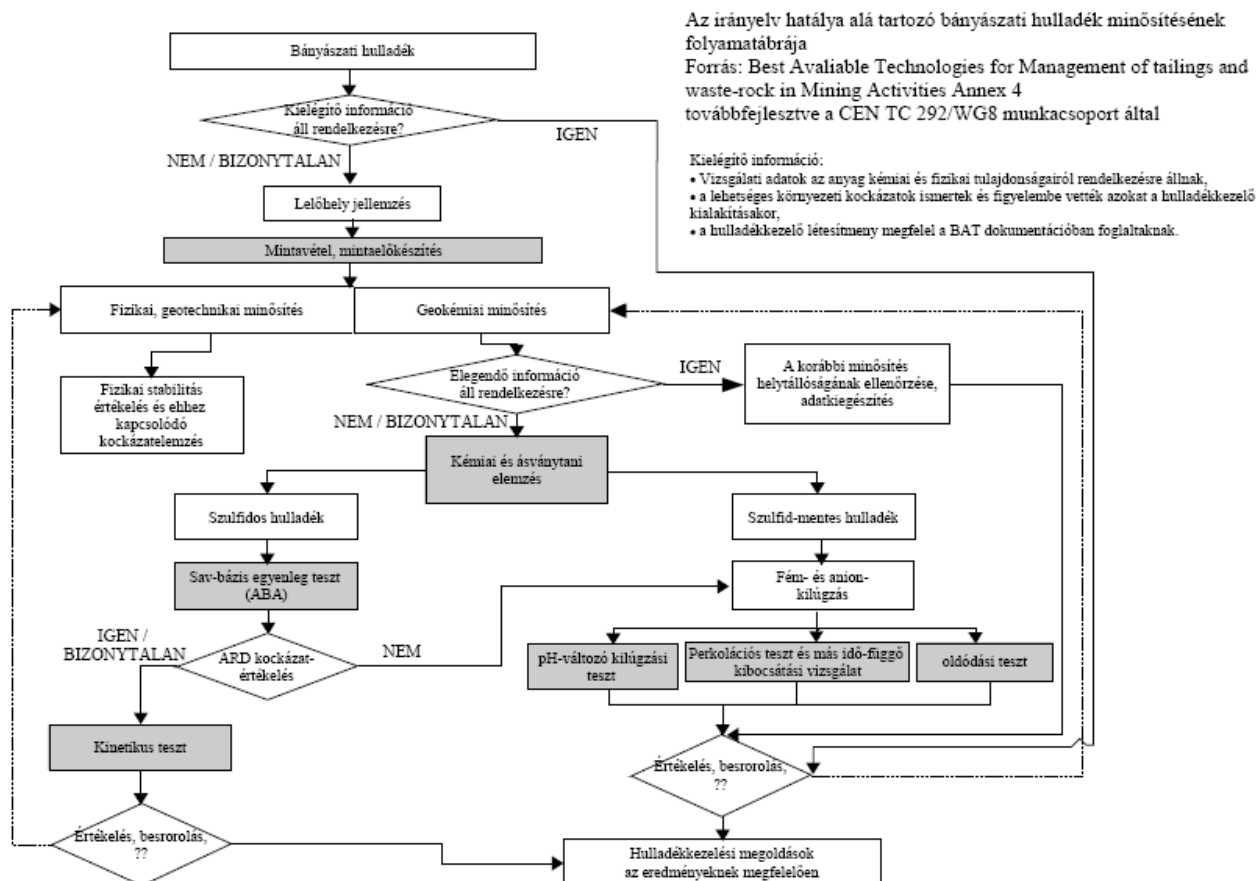
Az útmutató anyagok Műszaki jelentésként (Technical Report, TR) jelennek meg a CEN kiadásában angol nyelven 2012. második felében.

ÁLTALÁNOS ÚTMUTATÓ A BÁNYÁSZATI HULLADÉKOK JELLEMZÉSÉHEZ (PRCEN-TR 16376)

Az útmutató célja, hogy átfogó háttérrel adjon a bányászati hulladékok tulajdonságainak és viselkedésének geokémiai (beleértve kémiai összetételi, ásványtani, kilúgzási, stabilitási) és geotechnikai (szemcseméret, állékonyság, hidraulikai tulajdonságok) minősítéséről, valamint az egyes tulajdonságok egymásra hatásáról és változékonyságáról különböző környezeti paraméterek között.

Fontos megemlíteni, hogy az általános útmutató nem ad részletes előírásokat, hanem ajánlásokat nyújt ahhoz, hogy milyen szempontokat kell figyelembe venni a bányászati hulladék minősítése során. Mivel a hulladék típusa, összetétele szinte lelőhelyenként eltérő, valamint a minősítés céljai is különbözőek lehetnek, ilyen előírás-jellegű útmutató elkészítése túl összetett és részletező lenne. Az útmutató azon módszerek, szabványok eszköztárát foglalja össze, melyek az egyes feladatokhoz alkalmazhatók lehetnek.

A bányászati hulladékok jellemzésének kérdéseivel az útmutató anyagokat megelőzően a BREF 4. melléklete foglalkozott. Ebben található a vizsgálatok egyik lehetséges folyamatábrája, mely elsősorban ércbányászati hulladékok vizsgálatához alkalmazható.



1. ábra. Bányászati hulladékok minősítésének folyamatábrája a BREF 4. melléklete alapján

A folyamatábra szerint a BREF kidolgozói is figyelembe vették, hogy a már rendelkezésre álló földtani, teleptani, bányászati információ adott esetben nem teszi indokoltá a teljes vizsgálat elvégzését. Így a rendelkezésre álló háttér-információ elegendő lehet a hulladék minősítéséhez, ha a lehetséges környezeti kockázatok már ismertek, az anyag fizikai és kémiai-ásványtani tulajdonságairól adat áll rendelkezésre.

Amennyiben elegendő információ nem áll rendelkezésre, úgy megfelelő mintavételezés után a hulladék jellemzéséhez a szükséges geokémiai, ásványtani vizsgálatokra, illetve a geotechnikai tulajdonságok megállapítására lehet szükség.

Az ásványtani vizsgálatok részeként eldöntendő a hulladék szulfidásvány tartalma is. Ha az anyag szulfidtartalmú, akkor statikus teszttel el kell végezni a savképző potenciál megállapítását. Ha ez alapján nem zárható ki, hogy a hulladék savképző potenciállal bírhat, a kinetikus kioldási teszteket is ajánlott elvégezni.

A nem szulfidtartalmú, illetve savképző potenciállal nem rendelkező hulladék esetében is meg kell vizsgálni, hogy a hosszú távú szabadtéri elhelyezés, megváltozó környezeti paraméterek (Eh, pH) hatására az anyag stabilitása megváltozik-e, egyes komponensek képesek-e kioldódni. Ehhez különböző kioldási teszteket (pH-változó kioldás, perkolációs teszt) kell elvégezni.

Az **Általános Útmutató** a vizsgálatok elvégzéséhez, kiválasztásához a BREF 4. mellékletéhez

hasznoló, de az ásványi nyersanyag kitermelő ipar egészére alkalmazható elvet követ. Az útmutató szerkezete a hulladék jellemzésének folyamatát követve épül fel.

E folyamatban elsőként meg kell határozni a hulladék minősítésének célját. A hulladék minősítésének célja a bányászati ciklus különböző fázisaiban eltérő lehet. Míg például a kitermelés megkezdése előtt, így a nagy tömegű bányászati hulladék keletkezése előtt a hulladékgazdálkodási terv elkészítése az elsődleges cél, ehhez a földtani kutatási adatok felhasználásával a hulladék jövőbeni viselkedését, stabilitását, kioldódását kell jellemezni, addig a későbbi fázisokban a minősítés célja leggyakrabban az, hogy a keletkező hulladék összetétele, tulajdonságai alapján a hulladékgazdálkodási terv továbbra is helytálló-e, vagy azon változtatni kell.

A célok meghatározása után a második lépés a jellemzéshez szükséges adatok körének meghatározása. A lelőhelyek jelentős részében – egyszerű ásványtani-geokémiai jelleg, egyszerű földtani szerkezet – a már meglévő földtani kutatási adatok, hasonló lelőhelyek adatainak tanulmányozása, terepbejárás, terepi megfigyelések elegendő adatot szolgáltatnak a keletkező, jövőbeni hulladék jellemzéséhez. Bonyolult ásványtani-geokémiai jellegű, vagy földtani szerkezetű lelőhely esetében viszont hosszú és részletes, költséges vizsgálatokra lehet szükség. Ekkor meg kell határozni az egyes feladatokat (pl. gát stabilitásának vizsgálata, kioldódási tulajdonságok, bontódási reakciók kinetikája), melyek kijelölik az elvégzendő vizsgálatok körét (vizsgálati terv, 3. lépés). A vizsgálati terv egyik lehetőségét mutatja ércbányászati hulladékokra az 1. ábra.

A vizsgálati terv után kell kidolgozni a mintavételi tervet (4. lépés), melyhez külön útmutató készült¹⁹, valamint a részletes vizsgálati tervet (5. lépés).

Az útmutató ismerteti a bányászati hulladékok jellemzéséhez alkalmazható ásványtani, geotechnikai, kémiai vizsgálatokat és részletesen taglalja őket az útmutató mellékleteiben: itt szerepel a kémiai és geotechnikai tulajdonságok meghatározásához alkalmazható szabványok felsorolása és értékelése; a fontosabb ásványtani vizsgálati módszerek, megjelenítve ezek előnyeit és korlátait; kioldósos vizsgálati módszerek; kéntartalom meghatározásának módszerei és az egyes módszerek korlátai.

A vizsgálati módszerek között az útmutató külön rövid fejezetben tárgyalja a savképző potenciál meghatározásának kérdését, mint a bányászati hulladékokkal kapcsolatban felmerülő egyik legfontosabb környezeti probléma vizsgálatának módszereit. A fejezet rövidegét indokolja, hogy az egyes kinetikus módszerek, az értékelés és modellezés kérdéseivel külön útmutató foglalkozik, a savképző potenciál statikus meghatározásához pedig önálló szabvány (prEN 15875) készült.

A vizsgálati folyamat befejező lépése az adatok értékelése (6. lépés). Az értékelés fontos eleme megállapítani azt, hogy az elvégzett vizsgálatok elegendő, kellően megbízható adatot adnak-e a 2. lépésben megfogalmazott kérdések megválaszolásához. Ha nem, akkor a vizsgálati terv módosításával újabb vizsgálatokra van szükség.

19 Mintavételi útmutató, draft pr CEN-TR 16365

Az értékelés másik fontos eleme bonyolult esetekben a hulladék jövőbeni viselkedési modelljének elkészítése a döntések, a hulladékgazdálkodási terv kidolgozásához. Az útmutató egyik függeléke az alkalmazható hidrológiai, geokémiai modellezéshez ad tájékoztatást.

Az értékelést taglaló fejezet kitér az egyes vizsgálatokkal (ásványtani, kémiai elemzések, savképző potenciál jellemzése...) kapcsolatban jelentkező bizonytalanságokra és korlátokra is.

MINTAVTELI ÚTMUTATÓ (DRAFT PRCE/EN/TR 16365)

Ez az útmutató a hulladékok mintavételi eljárását előíró szabvány²⁰ (EN 14899) és a hozzá kapcsolódó műszaki jelentések (CEN/TR 1530/1-5) alapján készült a bányászati hulladékok sajátosságait figyelembe véve. Így az útmutató döntően a mintavételi terv elemeit veszi sorra, majd a terepi mintavételezés egyes kérdéseit (részminták kialakítása, csomagolás, tárolás) és a mintavételezés dokumentálását taglalja.

Ez az útmutató elsősorban a hulladékok ásványtani-geokémiai minősítéséhez szükséges mintavételezést tárgyalja, az itt alkalmazható mintavételi eljárások egyrészt a hulladékok mintavételezéséhez, másrészt a földtani kutatásban alkalmazott eljárásokhoz tartoznak. A geotechnikai mintavételről külön szabványok rendelkeznek (ISO 10381-2, EN ISO 22475-1) Az útmutató melléklete tartalmaz mintavételi terv mintákat a kutatási, kitermelési és bezárási fázisok során lehetséges mintavételi feladatokhoz.

A mintavétel célja – mint a hulladék jellemzésének célja is – a bányászati ciklus egyes fázisokban alapvetően háromféle lehet:

- a hulladék jövőbeni viselkedésének előrejelzése,
- a hulladék tulajdonságainak részletes jellemzése,
- a hulladék tulajdonságainak megfeleltetése a korábban meghatározott jellemzőkkel szemben.

Az első kettő a földtani kutatási fázisban, a második és harmadik a kitermelési fázisban fontos feladat, a bezárási tervek elkészítéséhez mindhárom cél releváns lehet.

Az útmutató kiemeli, hogy az egyes mintavételi eljárások (scenario) a bányászati ciklus több fázisában is érvényesek lehetnek – például magfűrészből történő mintavétel a kutatási, vagy a kitermelési fázisban – ezért az útmutatóban az egyes mintavételi feladatok a mintavételi eljárásokhoz és a fázisokhoz egyaránt köthetők.

Az útmutató röviden taglalja a mintavétel általános technikai követelményeit, az ehhez kapcsolódó statisztikai, méretezési, mintavételi gyakorisági, mennyiségi, megbízhatósági kérdéseket.

20 MSZ EN 14899:2006 Hulladékok jellemzése. Hulladék anyagok mintavétele. A mintavételi terv elkészítésének és alkalmazásának kerete

SZULFIDOS BÁNYÁSZATI HULLADÉKOK SAVKÉPZŐ ÉS SEMLEGESÍTŐ POTENCIÁLJÁNAK MEGHATÁROZÁSÁHOZ ALKALMAZANDÓ SZABVÁNY (PREN 15875)

E szabvány kidolgozását két nemzetközi workshop előzte meg, melyek eredményeként körvonalazódott, hogy a nemzetközi szinten ismert és használt eljárások közül a „modified ABA” (Lawrence & Wang, 1996) módszer nyújt megfelelő alapot ahhoz, hogy a savképző, illetve semlegesítési potenciált egy szabvány szigorú korlátai között lehessen minősíteni. A „modified ABA” eljárást világszerte alkalmazzák, így megfelelő összehasonlító adatbázis és gyakorlati tapasztalat áll rendelkezésre. Az eljárás az eddigiek során bizonyította jó ismételhetőségét és reprodukálhatóságát (Kaartinen & Wahlstrom, 2009).

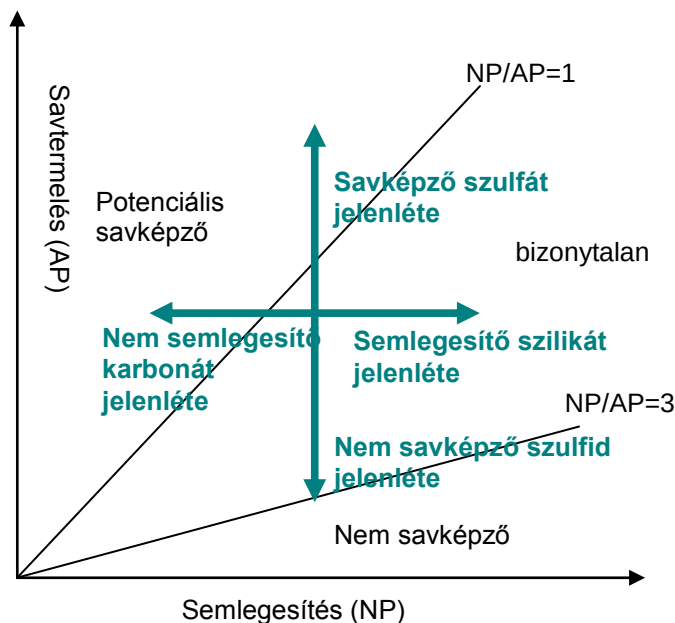
A szabvány két fő részből áll: a savképző (AP) és a semlegesítő potenciál (NP) meghatározásából. A kettő hányadosa a semlegesítő potenciál aránya ($NPR=NP/AP$).

A szabványt elsősorban a szulfidos ércbányászati hulladékok minősítéséhez szükséges alkalmazni, de szerepet kaphat például a hulladék inert státuszának eldöntésekor is, ha a hulladék szulfidhoz kötött kéntartalma 0,1%-1% közötti. Utóbbi esetben a hulladék inert státuszt kaphat, ha az NPR 3-nál nagyobb, azaz a semlegesítő potenciál legalább háromszor meghaladja a savképző potenciált.

A szabvány a savképző potenciált (AP) a teljes kéntartalomból, vagy a szulfidhoz kötött kéntartalomból határozza meg, a semlegesítő potenciált (NP) pedig a Lawrence és Wang (1996) által kifejlesztett eljárással. Az NP értékeként a teljes karbonáttartalom figyelembe vételével azt a savmennyiséget határozza meg, melyet a minta ahhoz igényel, hogy 24 órás reagáltatás után a zagy pH-ja 2-2,5 közötti legyen (Twardowska et al., 2010).

Az eredeti Lawrence és Wang eljárással szemben, ahol a mintához adott sósav kezdeti mennyiségét egy – meglehetősen szubjektív – u.n. pezsgéti teszt (fizz test) alapján adták meg, a szabvány ehhez a minta teljes karbonáttartalmát veszi figyelembe, amit a vizsgálat előtt meg kell mérni.

A módszer azzal számol, hogy a minta összes kéntartalma pirithez kötött kén, a semlegesítő ásvány pedig savval gyorsan reagáló karbonát. Mivel a szulfidos bányászati hulladékoknál egyik sem teljesül feltétlenül, így az eredmények értékeléséhez a minta részletes ásványtani vizsgálata is szükséges. Ennek hiányában a mért eredménnyel alá-, illetve túlbecsülhetjük a savképző potenciált. A 2. ábra ennek különböző elvi lehetőségeit mutatja (Walder et al. 2006). Az ábrán a savtermelő és a semlegesítő potenciál függvényében kijelölhető három mező: ha az NPR 1-nél kisebb, a mintát savképzőnek kell minősíteni, 3-nál nagyobb NPR esetében a minta savképző potenciáljával nem kell számolni, a kettő közötti érték esetében a kérdés nem dönthető el egyértelműen. Az ábrán látható négy szürke nyíl azon lehetőségeket mutatja, melyek a minta ásványos összetételének függvényében a kapott mérési eredmény (NPR) értékelését módosíthatják.



2. ábra. Egy szulfidos bányászati hulladék minta savképző potenciáljának értékelése a minta ásványi összetételének figyelembe vételével Walder et al. (2006) nyomán

Ha a mintában a piritnél gyengébben savtermelő szulfidok (pl. galenit, szfalerit), vagy stabil szulfátok (pl. barit) vannak jelen, és a savtermelő potenciált (AP) a teljes kéntartalom alapján kaptuk, úgy a tényleges AP a szabvány szerint mérténél kevesebb, az AP-t túlbecsültük. Ellenben ha a mintában az AP-t a szulfidhoz kötött kéntartalom alapján állapítjuk meg és a minta könnyen bomló, savképző szulfátokat (pl. jarosit) tartalmaz, az AP-t alábecsüljük.

Hasonlóan, ha a minta jelentősebb mennyiségű lassan bomló, de hatékony savlekötő tulajdonsággal rendelkező szilikátásványt (pl. piroxének) tartalmaz, az hosszú távon növeli a semlegesítési potenciált, amit a szabvány szerinti eljárás nem vesz figyelembe. Ezzel szemben a teljes karbonáttartalomba beszámított sziderit semlegesítési potenciállal nem bír, jelentősebb szideritet tartalmazó mintánál az eljárás az NP-t túlbecsüli. Az eredmények értékeléséhez – mely a szabvány keretein túlmutat – így az ásványos összetétel részletes vizsgálata elengedhetetlen.

SZULFIDOS BÁNYÁSZATI HULLADÉKOK SAVKÉPZŐ POTENCIÁLJÁNAK ÉRTÉKELÉSE KINETIKUS TESZTEKKEL, DRAFT PRCE/16363

A statikus teszttel szemben felmerült kérések már előre vetítik, hogy a statikus teszt csak egy első közelítésben irányadó jelzője lehet annak, hogy a hulladék savképző tulajdonságai hogyan alakulnak a jövőben. Ezeket a tulajdonságokat – a részletes ásványtani, makro- és mikroszerkezeti elemzések mellett – hosszú távú kioldási tesztekkel lehet vizsgálni. A *Kinetikus Teszt Útmutató* a savképző

szulfidos ércbányászati hulladékok minősítéséhez szükséges.

Az útmutató három fő részből áll. Az első rész ismerteti az egyes alkalmazható laboratóriumi és terepi kinetikus kísérleti módszereket, alkalmazhatóságukat és korlátaikat egyes kérdések vizsgálatához. A második fejezet foglalkozik a kísérleti adatsorok értelmezésével, a minta és a kísérleti elrendezés egyes paramétereinek hatásával (szemcseméret, feltártság, szivárgási tényező, hőmérséklet stb.). A harmadik rész a modellezéshez szükséges szempontokat – szulfid oxidáció sebessége, savlekötő potenciál időbeni változása stb. - tárgyalja.

Az alkalmazható kinetikus módszerek köre elég széles, a szabványos „Humidity cell” tesztől²¹ a változatos elrendezésű oszlop-teszteken át a szabadtéri természetes körülményeket imitáló kísérleti hányókig terjed. Ezek mindegyike rendelkezik bizonyos előnyökkel és korlátokkal, amiket az értékeléskor figyelembe kell venni. A laboratóriumi oszlopok előnye, hogy több környezeti paraméter ellenőrizhető, vagy hatásuk kizárható, viszont épp emiatt az eredményeket nem szabad közvetlenül felhasználni a hulladéktároló jövőbeni viselkedésének jellemzéséhez külszíni kísérleti hányók elemzése nélkül.

Mindegyik útmutató közli a tématerületet érintő legfontosabb irodalmat, ahol lehetséges, a téma részletesebb tárgyalásához megjelöli az elérhető összefoglaló tanulmányokat.

A tanulmány/kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalom

14/2008. (IV. 3.) GKM rendelet a bányászati hulladékok kezeléséről

Az Európai Parlament és a Tanács 2006/21/EK Irányelve (2006. március 15.) az ásványinyersanyag-kitermelő iparban keletkező hulladék kezeléséről és a 2004/35/EK irányelv módosításáról: OJ L 102/06 2006 április 11.

A Bizottság határozata (2009. április 30.) az ásványinyersanyag-kitermelő iparban keletkező hulladék kezeléséről szóló 2006/21/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv 22. cikke (1) bekezdése f) pontjának végrehajtása céljából az inert hulladék fogalmának kiegészítéséről

A Bizottság határozata (2009. április 30.) a hulladékoknak az ásványinyersanyag-kitermelő iparban keletkező hulladék kezeléséről szóló 2006/21/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv alapján történő jellemzésével kapcsolatos technikai követelmények kidolgozásáról

COM(2000) 664. COMMUNICATION FROM THE COMMISSION. Safe operation of mining activities:a follow-up to recent mining accidents

European Commission (2009) Reference document on Best available Techniques for management of Tailings and Waste-Rock in mining activities, Seville.
http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/mmr_adopted_0109.pdf

European Commission DG Environment (2007: Classification of mining waste facilities.

21 ASTM D5744-07e1: Standard Test Method for Laboratory Weathering of Solid Materials Using a Humidity Cell

- European Committee for Standardisation: CEN/TS 14429 (2005) – Hulladék kivonat készítése különböző pH értékeken | CEN/TS 14997 (2006). Characterization of waste. Leaching behaviour tests. Influence of pH on leaching with continuous pH-control | MSZ EN 14899:2006 Hulladékok jellemzése. Hulladék anyagok mintavétele. A mintavételi terv elkészítésének és alkalmazásának kerete | prEN 15875 (2008) Characterization of waste – static test for the determination of acid potential and neutralisation potential of sulfidic waste. | Draft prCEN/TR 16363 “Characterization of waste – Kinetic testing for assessing acid generation potential of sulfidic waste from extractive industries” | Draft prCEN/TR 16376 “Characterization of waste — Overall guidance document for characterization of wastes from the extractive industries”
- Davy, A. (ed.) Environmental Assessment of Mining Projects. EA Sourcebook Updates, Environment Department, The World Bank, 1998; THE WORLD BANK OPERATIONAL MANUAL Operational Policies OP 4.01 1999.
- Kaartinen, T. and Wahlström, M. (2009) Development of a european standard for the determination of acid potential and neutralisation potential of sulfidic waste, Proceedings of ”securing the future – mining, metals & the environment in a sustainable society” 23—26 June 2008, skellefteå, sweden.
- Lapakko, K. (2002) Metal mine rock and waste characterization tools: an overview, MMSD, IIED, no 67, 130p.
- Lawrence, R.W. and Wang, Y. (1996) Critical evaluation of static Test Procedures for acid Rock drainage Prediction. MEND Project 1.16.3, MEND Program, Natural Resources Canada, Ottawa, July 31, 1996.
- MBFH (2011) Tájékoztató a bányászati hulladékok kezeléséről szóló 14/2008. (IV. 3.) GKM rendelet követelményeiről (Magyar Bányászati és Földtani Hivatal, 2011. június)
- PAN-EUROPEAN CODE FOR REPORTING OF EXPLORATION RESULTS, MINERAL RESOURCES AND RESERVES ("THE PERC REPORTING CODE")
- Szczepańska J. and Twardowska I. (2004) Mining Waste, 319—386. in: (Twardowska I., Allen H.E., Kettrup A.A.F., Lacy W.J., eds) Solid Waste: assessment, monitoring and Remediation. Elsevier, p.1121
- Twardowska, I., Walder, I., Wahlstrom, M., Kaartinen, T., Drielsma, J.A. (2010) European Waste Characterisation Standards for the prevention of acid/neutral rock drainage. In Wolkersdorfer & Freund (Editors): Mine Water and Innovative Thinking. Sidney, pp. 545-548.
- Walder, I.F., Stein, T., and Shelly Jr, T., (2006) Hydrogeological and Geochemical Characterization of a Waste Rock Pile from a Porphyry copper deposit in the semi-arid South West USA, Paper for the Int. Conf. on Acid Rock Drainage, St. Luis, USA

ERŐMŰI PERNYÉK NYÍRÓSZILÁRDSÁGI PARAMÉTEREINEK VIZSGÁLATA

Gonda Nóra¹, Kántor Tamás², Dr. Kovács Balázs³, Makó Ágnes⁴

¹ okl. hidrogeológus mérnök, predoktorandusz, ^{2,4} PhD hallgató ³ intézetigazgató, egyetemi docens

Miskolci Egyetem, Hidrogeológiai – Mérnökgeológiai Intézeti Tanszék

ÖSSZEFOGLALÓ

Jelen tanulmány célja az erőműi pernyék nyírószilárdsági tulajdonságainak vizsgálata különböző cementáló adalékanyagok tekintetében, valamint az állékonysági paraméterek változásának figyelemmel követése az érettségi fok függvényében. A kisméretű direkt nyírógéppel végzett méréseink során választ keresünk arra is, hogy a későbbi felhasználás tekintetében esetlegesen felmerülő savas környezet hogyan befolyásolja a minták nyírószilárdságát.

BEVEZETÉS

A széntüzelésű energiatermelés széleskörű elterjedésével nagy mennyiségű hulladék keletkezik világszerte. A szén égetéséből származó pernye, ill. hamu mára komoly környezeti problémává vált.

Ezért fontos feladat törekedni ezeknek a melléktermékeknek a depóniába helyezése helyett azok további hasznosítására. Az újra hasznosítás és további alkalmazás számos tényező függvénye, mint pl. a szemcseméret, ásványos ill. kémiai összetétel, geológiai eredet, állékonysági paraméterek, áteresztő képesség, stb. Ezek teszik alkalmassá a pernyéket pl. az építőiparban, a cementgyártásban, a beton és a különféle betonkeverékek előállításában, valamint utak, gátak adalék anyagaként ill. tömedék anyagként való felhasználására [Kovács, 2001; Iyer - Scott, 2001]. Egy további fontos jellemzője ezeknek az anyagoknak – mely lehetővé teszi ezek kötő anyagként való alkalmazását – a puccolános tulajdonság, melynek köszönhetően vízzel és kalcium-hidroxiddal reagálva cementkötésű termékek keletkeznek.

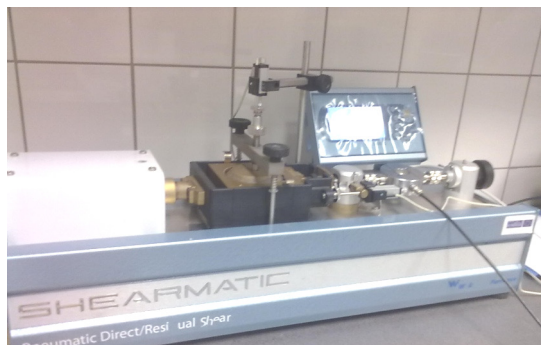
Az erőműi pernyék depóniába helyezése vagy a fent említett felhasználási lehetőségek számos speciális vizsgálatot igényelnek, hiszen ezek a mérnöki létesítmények egyaránt viselkednek teherviselő közegként, illetve jelentenek terhet környezetükre. Kaniraj és Gayathri (2003) különféle szálerősítéses pernye keverékek geotechnikai vizsgálatát végezték el, Zabielska és Adamska (2006) pernyék és geomembránok érintkezési felületének nyíróvizsgálatával foglalkozott. A szakirodalomban számos lehetséges felhasználási módot mutatnak be, ezért különösen fontos ezen anyagok geotechnikai viselkedésének mind behatóbb tanulmányozása, minthogy az erőműi pernyék hasznosítása aktuális kérdés.

A NYÍRÓSZILÁRDSÁG

Az anyagok nyírószilárdságát a Coulomb-féle $\tau = \sigma \tan \varphi + c$ egyenlettel jellemezzük, ahol τ a σ hatékony normálfeszültség mellett rendelkezésre álló nyírószilárdság, φ a belső súrlódási szög és c a kohézió. Utóbbi kettő - a kohézió és a belső súrlódási szög - anyagjellemző, melyeket szokás nyírószilárdsági paramétereknek is nevezni. COULOMB szerint az anyag törését az idézi elő, hogy a szemcsék között fennálló belső súrlódást és kohéziót a nyírófeszültség túllépi.

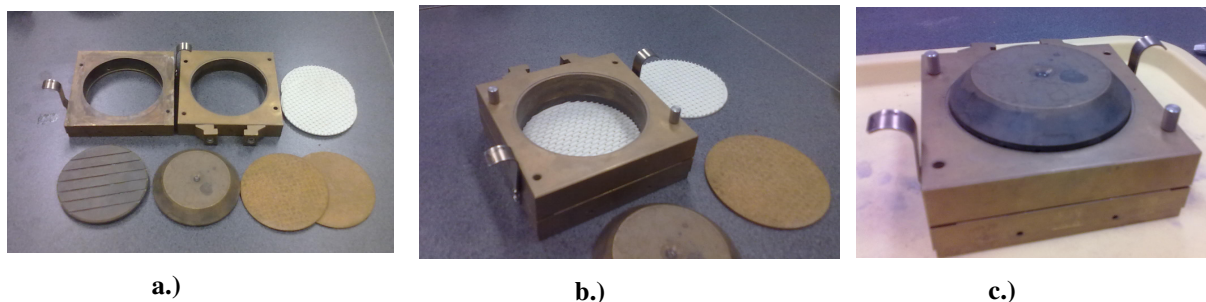
Direkt nyíróvizsgálatok

A nyírószilárdság meghatározása során a vizsgált mintatestben függőleges irányú terheléssel ismert nagyságú nyomófeszültséget ébresztünk, miközben az alakváltozások egyidejű mérése mellett egyre növekvő vízszintes nyíróerőt közlünk, és mérjük azt a vízszintes erőt, mely a mintában már tönkremenetelt, törést idéz elő. Ezt a kísérleti eljárást közvetlen vagy más néven direkt nyírókísérletnek nevezzük, mivel a nyírás egy kényszerfelület mentén történik. A vizsgálatot az 1. ábrán látható nyírógép segítségével végezzük el.



1. ábra Direkt nyírógép

A nyíródoboz a 2/a-c. ábrán látható módon egy alsó álló keretből és egy erre helyezett felső keretből áll, amely vízszintes irányban elmozdítható. A keretek belsejében két szűrőkö és két fogazott terhelőlap között van a minta. A normál erőt a felső keretbe helyezett nyomólap közvetíti, a vízszintes nyíróerőt oldalról egy motor segítségével, a két keret közötti keskeny rés síkjában adjuk át. Többféle méret létezik belőle, valamint a formáját tekintve lehet kör vagy négyzet keresztmetszetű is.



2/a-c. ábra A nyíródoboz

A méréseket a SHEARMATIC 27-WF2180 típusú kisméretű digitális automata nyírógéppel végeztük, $d = 100$ mm átmérőjű, kör keresztmetszetű nyíródoboz felhasználásával. A nyíróvizsgálatok előtt a minta tömegét és magasságát lemértük, valamint a mérések előtt és után is meghatároztuk a minták pórusaiban lévő víz tömegének a szemcsék tömegéhez viszonyított, százalékban kifejezett nedvességtartalmát.

Méréseinknél normálfeszültségként széles tartományba eső értékeket (50-300 kPa) alkalmaztunk. Az adatrögzítés módját a konszolidáció során exponenciálisra, a nyírás esetében lineárisra állítottuk be, illetve a mért adatokat egy speciális kiértékelő program segítségével dolgoztuk fel.

A PERNYÉK

A szénportüzelésű kazánokból kikerülő pernye gyakorlatilag szilárdság nélküli, szürke színű, porszerű, finom (átlagos szemcsemérete 10-30 μm körüli), igen laza anyag, sűrűsége jellemzően 1960 kg/m^3 [Mucsi et al., 2011]. Kémiai összetételét illetően általánosan elmondható a SiO_2 , Al_2O_3 valamint Fe_2O_3 tartalom, de kémiai tulajdonságait nagymértékben befolyásolják az égetett szén tulajdonságai. Alapvetően kétféle típusú pernyét különböztetünk meg:

- Savanyú pernyék: magas SiO_2 (40-50 %), és alacsony CaO (max. 15 %) tartalommal rendelkeznek,
- Bázikus pernyék: ezeket magas 30-40 % CaO , és alacsony, 20-25 % SiO_2 tartalom jellemzi.

A magas kalcium tartalmú pernyék az alacsony rangú szenek (barnaszén) égetésével keletkeznek, és vízzel reagálva önszilárdulók lesznek. Az alacsony kalciumtartalmú (savanyú) pernyék a magasabb rangú (antracitos) szenekből keletkeznek, és jellemző rájuk a korábban említett puccolános jelleg, vagyis vízzel és Ca(OH)_2 -dal reagálva megkeményednek [Ahmaruzzaman, 2009].

Ezen tulajdonságuk, valamint kémiai összetételük és egyéb geotechnikai jellemzőik (pl. szemcseméret, sűrűség, belső súrlódási szög, kohéziós erők nagysága) teszik lehetővé többek között a pernyék hidraulikus kötőanyagként való hasznosítását.

Jelen tanulmány egy deponált, savanyú erőműi pernye hasznosításával foglalkozik. A pernye vizsgálatán túl, égetett mész (CaO) és mészégetési szállópor (LKD) adalékanyag alkalmazhatóságát, valamint a későbbi hasznosítás következtében előálló savas környezet nyírószilárdsági paraméterekre gyakorolt hatását vizsgáltuk.

A laboratóriumi mérésekhez a pernye és az adalékanyagok keverékéből készült mintatesteket szemlélteti a 3. ábra.



3. ábra Az alján drénezett ülepítő hengerben készült, naponta öntözött, majd kiszaluzott mintatestek

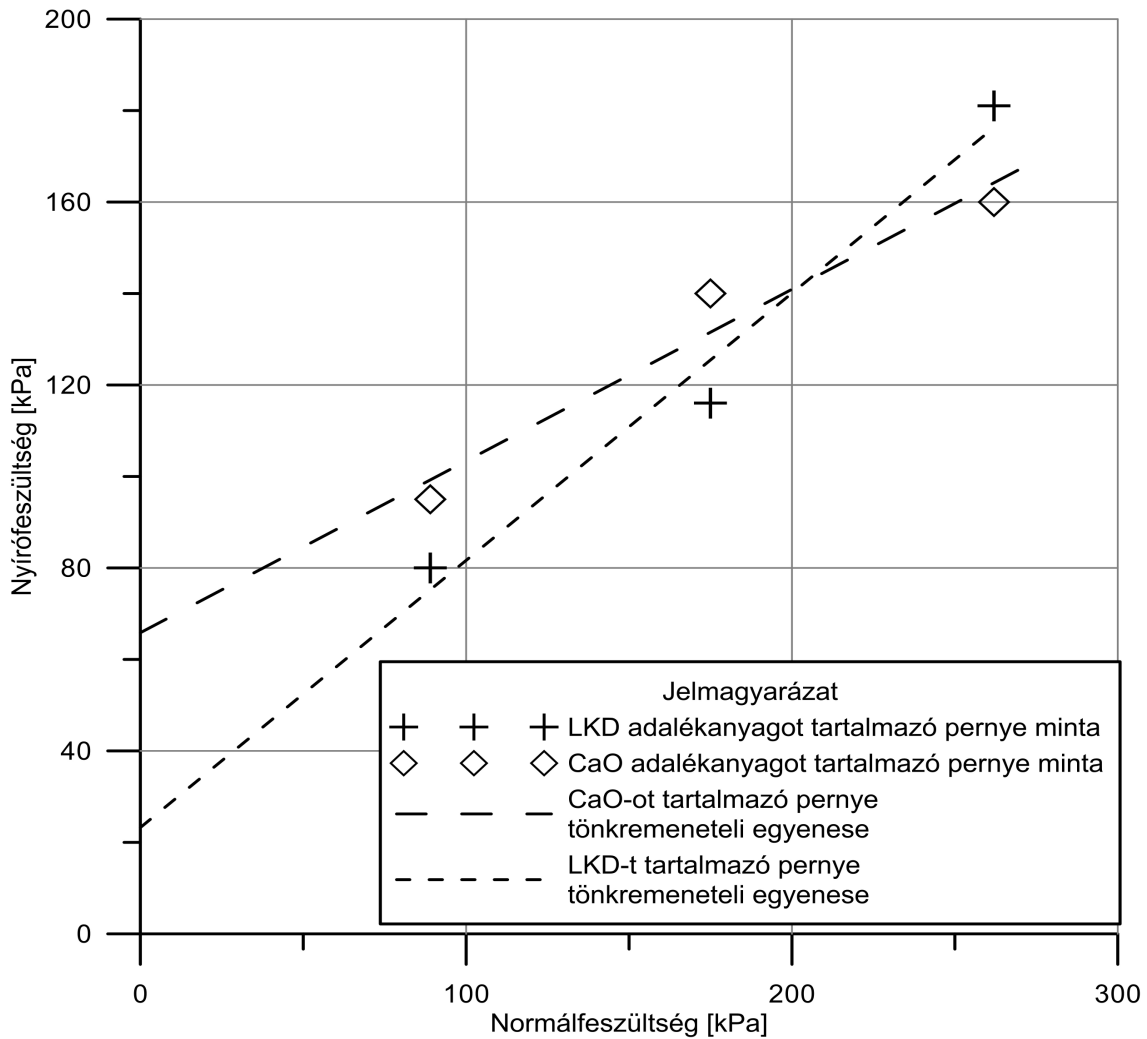
A MÉRÉSI EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA

Az első vizsgálati szempontként a pernyék adalék anyagainak a nyírószilárdsági paraméterekre gyakorolt hatását kívánjuk bemutatni. A későbbiekben alkalmazni kívánt adalékanyag megválasztására összehasonlító méréseket végeztünk a kereskedelmi forgalomban kapható égetett mész (CaO), valamint a kisebb reaktivitású (alacsonyabb reakcióidejű) mészalapú kötőanyag, az LKD tekintetében. Az utóbbi rövidítés jelentése: „lime kiln dust”, azaz mészégetési szállópor.

A vizsgált mintatestek mindkét kötőanyagból 3 m/m %-ot tartalmaztak. Az adott normálfeszültségek (σ) mellett mért nyírófeszültség (τ) értékeket szemlélteti a 4. ábra. A korábban említett törési feltétel értelmében a σ - τ értékpárokra illesztett egyenes segítségével meghatározható a belső súrlódási szög (φ) és a kohézió (c) értéke.

A mérési eredmények különbséget mutatnak a két adalékanyag nyírószilárdságra gyakorolt hatásáról. Jól látszik, hogy a CaO-dal kezelt minták esetében a kialakuló kötések erősebbnek bizonyultak, mint az LKD kötőanyagú pernyéknél, amely a jelentősen nagyobb kohézió értékben nyilvánul meg.

A Cao és LKD adalékanyagot tartalmazó minták nyírószilárdsága

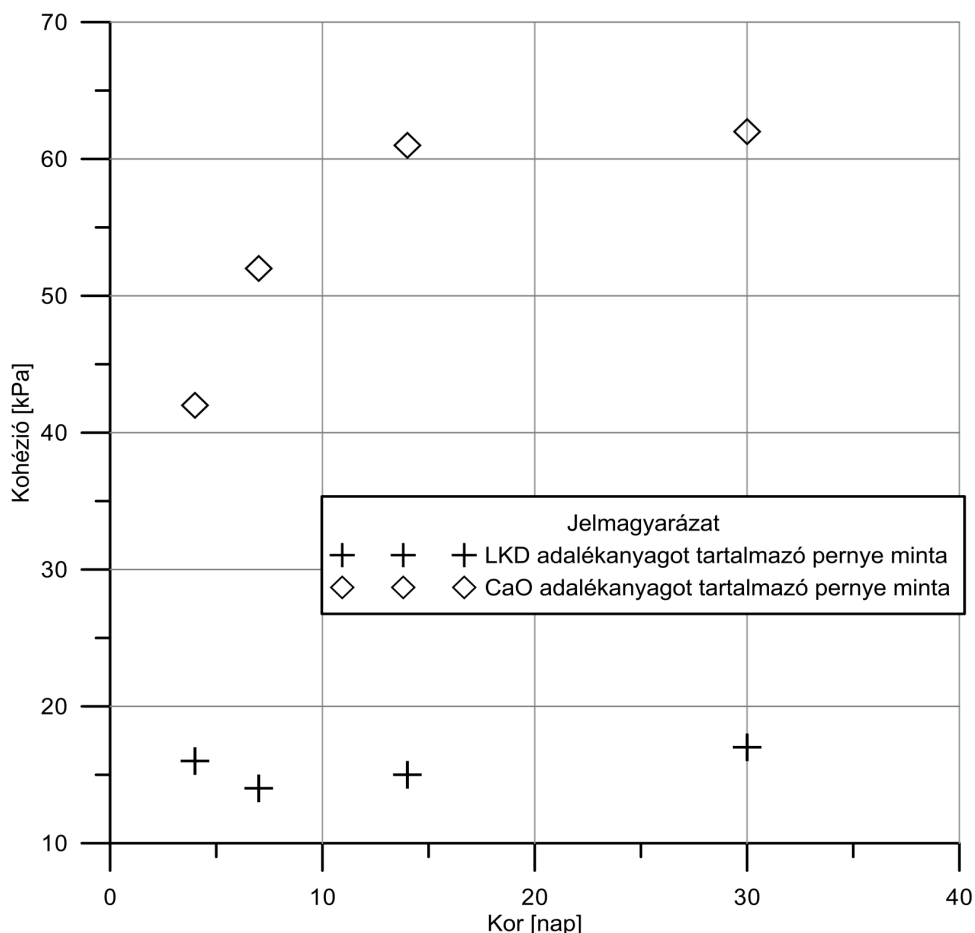


4. ábra A CaO és LKD adalékanyagot tartalmazó minták nyírószilárdsága

Azonban a két adalékanyag hatását célszerű az időben is vizsgálni, vagyis azt, hogy az érettségi fok függvényében hogyan alakulnak az állékonysági paraméterek. Ezért a próbatestek szilárdságát a laboratóriumi vizsgálatok esetében különböző, tervezett: 4, 7, 14 és 30 napos vizsgálati korokban mértük.

Az 5. ábra szemlélteti a kapott eredményeket mindkét adalékanyag esetében az idő előrehaladtával. Az LKD jelű minta esetében látható, hogy a kohézió értékek az érettségi fok növekedésével sem változtak számottevően, ugyanolyan alacsonyak maradtak. Ezzel szemben a „hagyományos” mész tartalmú minták kohézió értékei növekvő tendenciát mutatnak, főként a 14 napos korig, ez után az 1 hónapos minta vizsgálati eredményében markáns növekedés nem tapasztalható.

Az LKD és CaO adalékanyagot tartalmazó minták kohéziójának változása az érettségi fok függvényében



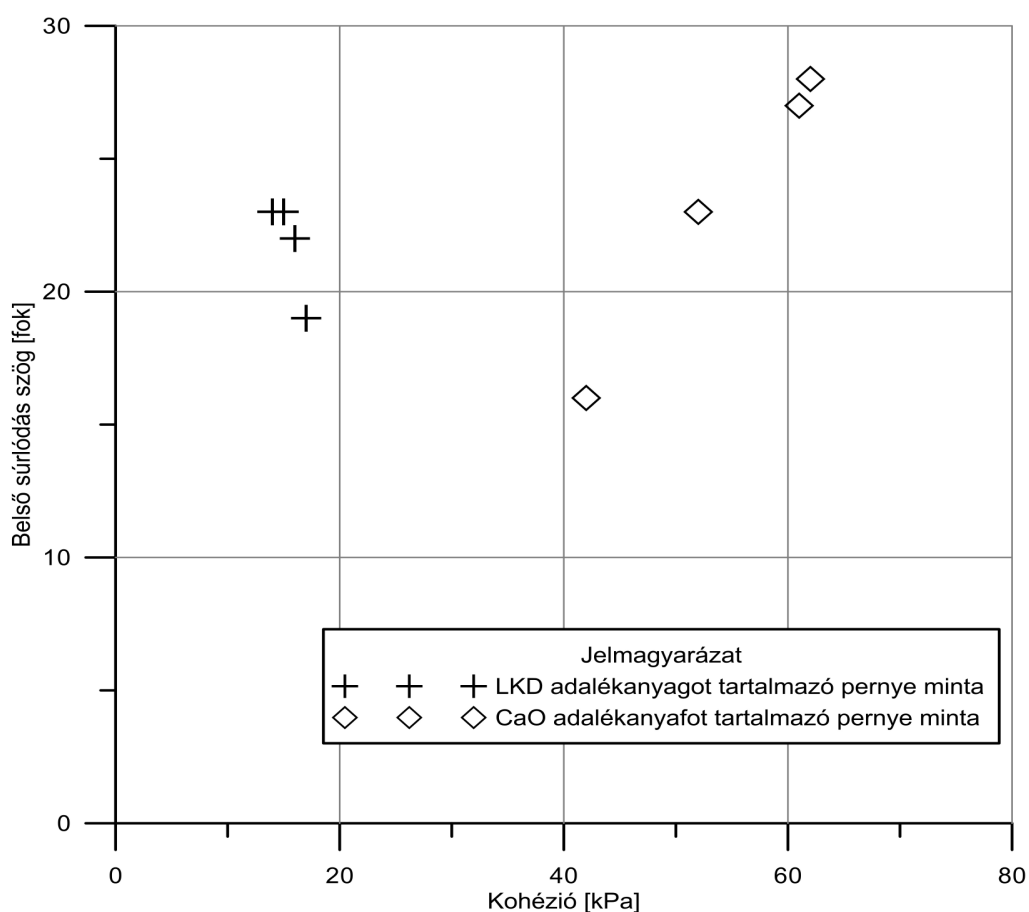
5. ábra A vizsgált adalékanyagokat tartalmazó minták kohézió értékének változása az érettségi fok függvényében

Hasonló következtetések vonhatók le az 1. táblázatban feltüntetett belső súrlódási szögek kapcsán is, azonban a CaO-os minták esetében szokatlan a kohézió értékkel párhuzamosan növekvő (jelentősebben itt is a 14 napos korig) belső súrlódási szög (6. ábra), hiszen általánosan a kohézió értékének növekedésével a belső súrlódási szög csökken, és igaz ez fordítva is. Az LKD-val kezelt pernyék ϕ értékeiben a mért kohéziókhoz hasonlóan nincs számottevő változás a mintatestek érettségének előrehaladtával. Ennek az lehet az oka, hogy a CaO-os minták esetében az érettségi fokkal a mész – pernye közti kötések fokozatosan erősödnek, ezáltal nagyobb szemcseméretű „gumók” keletkeznek, és ez a belső súrlódási szögben jelentkezik. Az LKD adalékanyag tartalmú minták esetében a mért kohézió értékek is azt tükrözik, hogy az előbbi megállapítás itt nem érvényes, a kötések nem erősödnek, így számottevően a belső súrlódási szög értékek sem változnak.

1. Táblázat Az LKD és CaO adalékanyagú minták $c - \varphi$ értékei az érettségi fok függvényében

Kor [nap]	LKD		CaO	
	c [kPa]	φ [fok]	c [kPa]	φ [fok]
4 nap	16	22	42	16
7 nap	14	23	52	23
14 nap	15	23	61	27
30 nap	17	20	62	28

A CaO és LKD adalékanyagot tartalmazó minták nyírószilárdsági paraméterei



6. ábra A CaO és LKD adalékanyaggal ellátott minták nyírószilárdsági paraméterei

A mérési eredmények alapján egyértelműen megállapítható, hogy az LKD kötőanyaggal szemben a hagyományos CaO-dal kezelt pernye minták nyírószilárdsági paraméterei kedvezőbbek a teherviselés igényének kielégítése szempontjából, mely a későbbi alkalmazhatóság, hasznosítás egyik alapfeltétele.

Vizsgálatokat végeztünk arra vonatkozóan is, hogy a kedvezőbbnek bizonyult CaO-dal kezelt minták állékonysági paraméterei növelhetők-e az adalékanyag őrlése, valamint osztályozása által. Az anyag őrlésével még finomabb szemcseméretű termékek állíthatók elő, melynek fontossága a fajlagos felület növekedésében van, ezáltal a szemcsék közti kötések erősödnek.

2. táblázat Az adalékanyag őrlésének hatása a nyírószilárdságra

Kor [nap]	CaO		CaO_őrölt	
	c [kPa]	ϕ [fok]	c [kPa]	ϕ [fok]
7	50	23	56	25
14	61	27	65	20

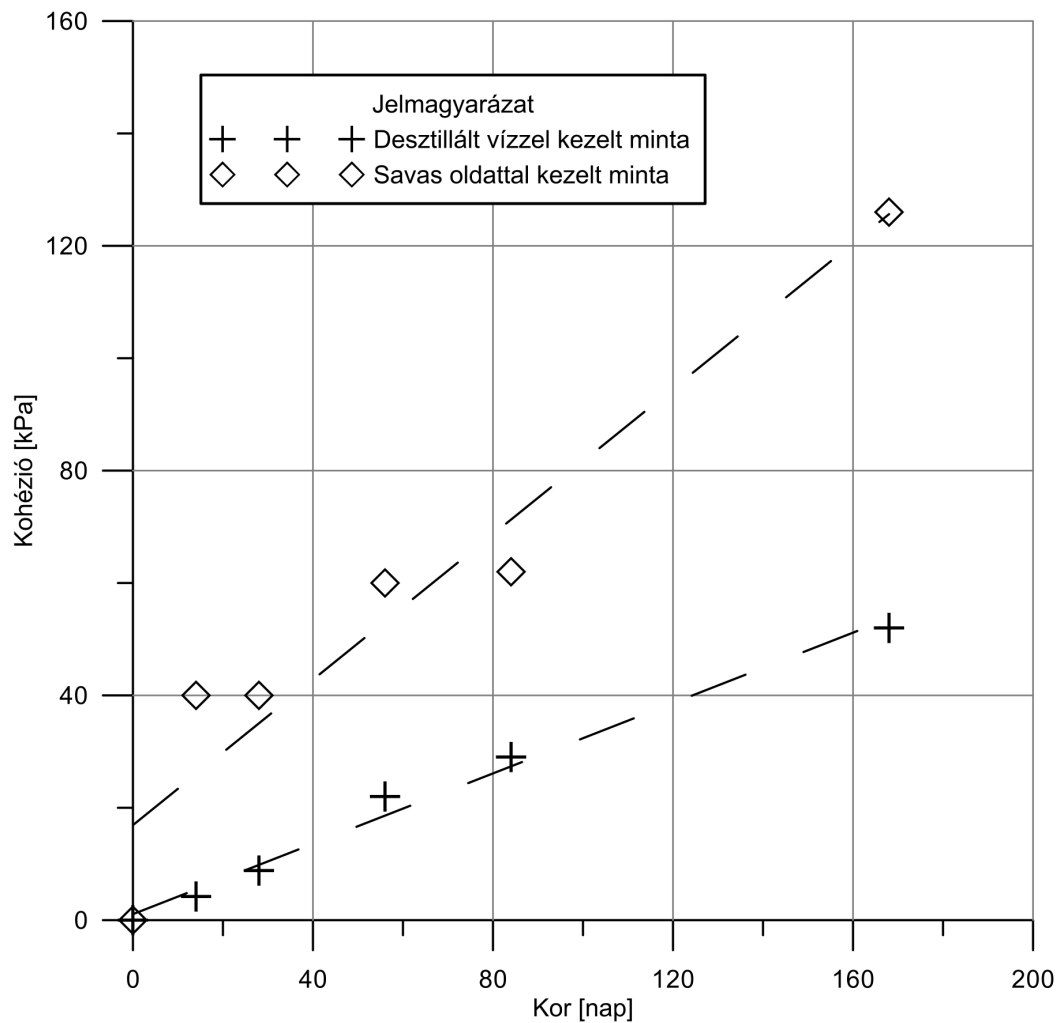
A nyíróvizsgálatok eredményeit a 2. táblázat foglalja össze. Jól látható, hogy a kohézió és belső súrlódási szög értékekben nincs jelentős változás az őrölt CaO alkalmazása után, tehát véleményünk szerint nem gazdaságos az adalékanyag őrlése, hiszen az rendkívül energiaigényes folyamat.

Az erőműi pernyék későbbi felhasználása szempontjából egy további fontos kérdés a környezeti tényezőkkel szemben a minták nyírószilárdságának stabilitása, azaz, hogy az esetlegesen előálló savas környezet milyen mértékben ronsolja a kialakuló kötések. Ezért desztillált vízzel ill. savas oldattal kezelt mintákat vizsgáltunk az idő függvényében. A mintatestek készítésénél az alul drénezett ülepítő hengerekben lévő CaO – pernye keverékeket naponta öntöttük az előbb említett két folyadékkal, melyek pH-ját minden nap ellenőriztük.

A kísérletek célkitűzéséhez képest – azaz annak vizsgálata, hogy a savas környezet milyen mértékben ronsolja a mész és pernye között lejátszódó reakciók eredményeként kialakuló kalcium – hidrát – szilikát kötések – meglepő eredményt kaptunk. A 7. ábrán látható módon a savas környezet hatásaként magasabb kohézió értékeket mértünk a semleges desztillált vizes mintákhoz képest, és ez az érettségi fokkal tovább növekedett. Figyelemre méltó a fél éves minta rendkívül magas kohézió értéke. Mindezekből arra következtethetünk, hogy általánosan a savas környezet nem ronsolja olyan mértékben a mintákat, ahogyan azt vártuk, illetve a laboratóriumi körülmények között állandóan semleges pH-n tartott, teljesen tiszta desztillált víz nem befolyásolja a kialakuló kötések erősségét. Vagy egy másik lehetséges magyarázat, hogy a savas kémhatás a pernyék felületét ronsolja, ezáltal még finomabb szemcseméretű lesz a minta, így a fajlagos felület növekedésével a kötések erősödnek, ami a magasabb kohézió értékekben nyilvánul meg.

A 3. táblázatban feltüntetett belső súrlódási szög értékekben a 28 és 56 napos desztillált vízzel kezelt minták esetében a trendből kiugró értékeket kaptunk, ami valószínűleg mérési pontatlanság eredménye.

A savas közeg hatása a kohézió értékekre a vizsgálati kor függvényében



7. ábra A savas közeg hatása az érettségi fok függvényében a kohézió értékekre

3. Táblázat A savas környezet hatása a nyírószilárdság értékére

Kor [nap]	CaO_deszt. víz		CaO_bányavíz	
	c [kPa]	φ [fok]	c [kPa]	φ [fok]
14	4,2	27	40	20
28	8,8	35	40	21
56	22	38	60	21
84	29	24	62	17
168	52	28	126	8,4

ÖSSZEFOGLALÁS

Az erőműi pernyék hasznosítása aktuális kérdés, valamint alapvető fontosságú a nyírószilárdsági paraméterek vizsgálata. Jelen tanulmányban egy deponált savanyú erőműi pernye hasznosításával foglalkoztunk.

A kisméretű direkt nyírógéppel végzett méréseink első szempontja kétféle adalékanyag, a hagyományos, kereskedelmi forgalomban kapható égetett mész (CaO), és az alacsonyabb reakcióidejű mészégetési szállópor, az LKD vizsgálata az állékonysági paraméterekre vonatkozó hatásuk tekintetében. Az eredményekből egyértelműen megállapítható, hogy a CaO-dal kezelt pernyék nyírószilárdsága a későbbi felhasználás szempontjából kívánatos teherbírás tekintetében egyértelműen kedvezőbb.

A jobbnak bizonyuló CaO adalékanyag tekintetében további vizsgálatokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy az anyag őrlésének, osztályozásának eredményeként adódó nagyobb fajlagos felület által elérhető-e a kötések erősödése. Az eredményekből kiderült, hogy számottevő változás nem következik be a mért kohézió és belső súrlódási szög értékekben.

Az erőműi pernyék későbbi felhasználása szempontjából egy további fontos kérdés a környezeti tényezőkkel szemben a minták nyírószilárdságának stabilitása. Ennek vizsgálatára desztillált vízzel és savas oldattal kezelt minták nyírószilárdságát mértük az idő előrehaladtával. Az eredményekből arra következtettünk, hogy általánosan a savas környezet nem rontsolja olyan mértékben a mintákat, ahogyan azt vártuk, vagy esetleg a pernyék felülete rontcsolódik, így a finomabb szemcsék közti összetartó erők erősödnek.

A cikkben ismertetett kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország fejlesztési terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

AHMARUZZAMAN, M.: **A review on the utilization of fly ash.** Progress in Energy and Combustion Science 36, Assam, India (2009) p. 327-363

IYER, R.S., SCOTT, J. A.: **Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry.** Resources, Conservation and Recycling 31 (2001) p. 217–228

KANIRAJ, S. R. – GAYATHRI, V.: **Geotechnical behavior of fly ash mixed with randomly oriented fiber inclusions** / Geotextiles and Geomembranes 21. (2003) p. 123–149

KOVÁCS, F.: **A barnaszén erőművek salak-pernye anyagai, jellemzőik és hasznosításuk.** A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat, 55. kötet (2001) p. 67-76

MUCSI, G., DEBRECZENI, Á., MÁDAI, V., DUDOK, T., CSŐKE, B.: **Development of hydraulic binder using industrial wastes.** Építőanyag, 63. evf. 1. szám (2011) p. 24-28.

ZABIELSKA – ADAMSKA, K.: **Shear strength parameters of compacted fly ash – HDPE geomembrane interfaces** / Geotextiles and Geomembranes 24. (2006) p. 91–102

ALKÁLI AKTIVÁLT PERNYEALAPÚ KÖTŐANYAG VIZSGÁLATA

Dr. Mucsi Gábor, Prof. Dr. Csőke Barnabás, Molnár Zoltán

adjunktus, egyetemi tanár, MSc hallgató

Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

ABSTRACT: Geopolymers or another name for inorganic polymers are alumino-silicate materials prepared in alkali hydroxide media (NaOH, KOH) which exhibit excellent physical and chemical properties. Due to its special characteristics it can be applied in wide range, e.g. non-structural elements, concrete, pavements and products, containment and immobilization of toxic, hazardous and radioactive wastes, advanced structural tooling and refractory ceramics, and fire resistant composites used in buildings, etc... Power station fly ash is the by-product of the coal firing energy production which is generated in a huge amount worldwide – only in China and India about 300 million tons per year. This paper is focused on the utilization of deposited Hungarian fly ash as a main component of geopolymer; furthermore perlite dust and ground glass waste are used as raw materials during the experiments. After determination of the material properties such as particle size distribution, moisture content, real and bulk density and specific surface area, we focused on the manufacture of geopolymer. For improving the activity of raw materials mechanical activation was performed by laboratory scale ball mill. Then test specimen was produced using a suitable treatment process and uni-axial compressive strength was measured after 7 days. It was concluded that it is possible to produce geopolymer (with proper strength) from deposited fly ash mixed with other waste materials. The strength of specimen strongly depends on the preparation method. The quality of the product can be controlled by the mechanical activation.

BEVEZETÉS

A geopolimerek újfajta, szervetlen polimer szerkezetű anyagok, melyek agyagásványok (alumino-szilikát-oxidok) és alkáli-szilikátok lúgos közegben végbemenő reakciójával állíthatók elő. A geopolimerek szerkezetüket tekintve poli-szilikátok, egyszerűbben fogalmazva mesterségesen előállított kőzeteknek tekinthetők. A hagyományos Portland cementétől gyökeresen eltérő szerkezetüknél és kötési mechanizmusuknál fogva a geopolimerek különleges tulajdonságokkal rendelkeznek: rendkívül jó mechanikai tulajdonságúak, tűz- és hőállóak, kötésük során szinte alig változtatják térfogatukat, formába önthetőek, szobahőmérséklet körüli hőmérsékleteken kötnek és kötési idejük tág határokon belül változtatható. A felsoroltakból eredően az építőipartól a csúcstechnológiai alkalmazásokig nagyon sok területen helyettesíthetik a már ismert szerkezeti anyagokat.

Az előállításukhoz szükséges energia jóval kisebb, mint amit a hagyományos kerámiagyártási technológia igényel, de a modern eljárásoknál is sokkal kedvezőbbek az energiateljesítményi viszonyok a geopolimerek előállítása során. A technológia fő előnye, hogy a hagyományos portlandcement előállításakor keletkezett CO₂ csupán 10...20 %-a keletkezik.

A geopolimerek viszonylag egyszerű, energiateljesítmény, környezetbarát előállításuknak és kiváló mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően alternatív alapanyagot jelentenek a magas- és mélyépítőipar számos területén, úgymint tűzálló kerámiák, kompozitok, veszélyes- és radioaktív hulladékok immobilizálásának mátrixa, monolitok prekursora (elővegyület) stb... A geopolimer szintéziséhez nyersanyagul szolgálhat nagyszámú természetes és iparilag előállított aluminoszilikát alapanyag. Manapság egyre nagyobb mennyiségben alkalmaznak erőműi pernyét a geopolimer készítéséhez a könnyű hozzáférhetőségének, jó bedolgozhatóságának és az ebből készült végtermékek kedvező tulajdonságainak köszönhetően. További nyersanyag lehet a granulált kohósalak, az üveghulladék, a vörösiszap vagy az építési hulladék.

Többek között az alábbi végtermékek állíthatók elő:

- Falazó és szigetelő téglák.
- Önthető út és járdarétegek.
- Vízáró rétegek.
- Járólapok.
- Geopolimer cement.
- Tetőfedésre alkalmas üvegszálas kompozit anyagok.
- Tűz- és hőálló bevonatok.
- Csövek és idomok.
- Csempék, homlokzati díszek, finomkerámiai termékek.
- Napkollektorokban felhasználható szerkezeti anyagok.

Az így előállított építőanyag alacsony energiaszükségleténél fogva nem csak primer ásványkincseink megőrzését teszi lehetővé, hanem az ipari hulladékok ártalmatlanítással egybekötött hasznosítását is megvalósítja, amelynek végeredménye egy gazdaságilag értékes építőipari végtermék lesz (pl.: építő- és burkolóelem, cement). Kísérleteink során szénerőműből származó barnaszén deponált pernyéje képezte az előállított geopolimerek alapanyagát.

1972-ben Davidovits nevezte geopolimereknek a háromdimenziós alumíniumszilikátokat, melyek alacsony hőmérsékleten és nyomáson képződnek a természetes alumíniumszilikátokból [1].

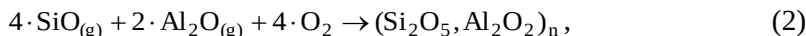
A szialát (Szilícium-Oxo-Aluminát) háló SiO_4 és AlO_4 tetraéderek felváltva történő összekapcsolódásából jön létre azáltal, hogy a tetraéderek minden oxigénatomot megosztanak. Pozitív ionok jelenlétére van szükség a szerkezeti üregekben/lyukakban, úgymint Na^+ , K^+ és Ca^{2+} , hogy az Al^{3+} okozta negatív töltéstöbbletet kiegyenlítsék. A poliszialátok lánc és gyűrű (alakú) polimerek, amelyekben a Si^{4+} és az Al^{3+} 4-es koordinációs számmal szerepel, ugyanis 4 irányban veszik körül őket oxigén atomok. A poliszialátok az alábbi képlettel jellemezhetők $M_n(-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, ahol „z” 1,2,3; „M” egy egyértékű kation, mint K^+ vagy Na^+ és „n” a polikondenzációs fok [2].

A geopolimerizáció során először összekeverjük az alumíniumszilikát port a lúgoldattal, ami által egy paszta keletkezik, ez a paszta pedig gyorsan átalakul kemény (szilárd) geopolimerré. Éppen ezért nincs elegendő idő, sem hely ahhoz, hogy a gélünkől vagy pasztánkból egy jól kristályosodott szerkezetű anyag jöjjön létre [3].

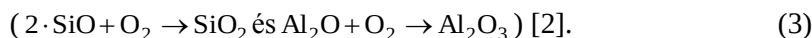
A geopolimerizáció egy exoterm folyamat, amelynek során az oligomerek (dimerek és trimerek) összekapcsolódásával építik fel a három dimenziós makromolekula szerkezetet [2]. Egy a számos szilárduló mechanizmusból az, amikor az alumino-szilikát oxidok alkáli fémekkel és alkáli poliszilikátokkal lépnek kémiai reakcióba létrehozva a polimer Si-O-Al kötéseket. Ezek az alábbi képlettel jellemezhetők: $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$. A reakció az alumino-szilikát hidroxidok $[\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4]$ kalcinációja által megy végbe a reakcióegyenlet szerint:



vagy SiO és Al_2O gőzök kondenzációja által:

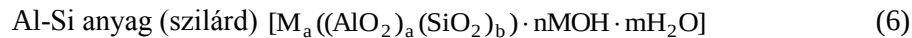
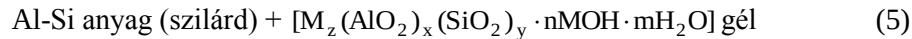


amely kondenzált szilika párát és korundot hoz létre



A geopolimerizáció alaplépései magukba foglalják a szilárd alumino-szilikát oxidok oldódását az MOH oldatban (M: alkáli fém), a feloldott Si, ill. Al komplexek diffúzióját vagy transzportját a szemcsefelülettől a szemcsék közti térbe, végül a polimerizáció és a mellette adagolt szilikát oldat és Al és Si komplexek

által létrehozott gél fázis szilárdulását [4]. A következő reakcióminták Xu és Van Deventer [5] javaslata alapján írhatóak fel, miszerint a polikondenzáció az ásványok geopolimerizációja közben játszódik le.



Az (4)-es és (5)-es reakcióban felhasznált Al-Si anyag mennyisége függ a szemcsemérettől, az Al-Si anyag oldódásának mértékétől és a lúgoldat koncentrációjától. Az $[\text{M}_z(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot n\text{MOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ gél kialakulása elsődlegesen az alumino-szilikát anyag oldódásának mértékétől függ, amíg a geopolimerek amorf szerkezete a (3)-as reakció szerint jön létre. Az alumino-szilikát oldat folytonos gélle történő formálódásához szükséges időt a nyersanyag előkészítésének körülményei fogják meghatározni [6].

A kiindulási anyagok oldódása a legfőbb lépés, amelynek kettős szerepe van. Egyrészt a képződő poliszilát vegyületek felszabadulnak a kiindulási anyagokból hasonló módon, mint a zeolitok képződésénél [7], másrészt az oldódás aktiválja a felületet és beindítja a kötési reakciókat, jelentősen hozzájárulva a szerkezet végső szilárdságához. Az oldódási lépés mértéke a geopolimerizációban még nem teljesen ismert, míg más összetevők részleges vagy nem oldódása további vizsgálatokat igényel.

MINTAANYAG

A kísérletek fő alapanyaga a berentei széntüzelésű erőmű pernyehányójáról származó deponált savanyú pernye volt. Ezen túlmenően öblösüveg őrleményt és a perlit előkészítése során keletkező gyakorlatilag meddőnek számító finom frakciót használtunk fel.

A geopolimer gyártása előtt meghatároztuk a kiindulási alapanyagok fő eljárástechnikai alaptulajdonságait, úgymint szemcseméret eloszlás, valódi sűrűség és nedvességtartalom. Ezen tulajdonságok számszerűen az alábbiak szerint alakultak.

A sűrűségmérés eredményei: $\rho_{\text{pernye}} = 1960 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{üveg}} = 2500 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{perlit}} = 2370 \text{ kg/m}^3$

A száraz tömegre vonatkozó nedvességtartalom értékek a következők voltak: $n_{\text{nyers pernye}}=21,63 \%$; $n_{\text{üvegőrlemény}}=0,1 \%$; $n_{\text{perlit finom frakció}}=0,33 \%$.

1. táblázat: Az alap- és adalékanyagok jellegzetes szemcseméret értékei és fajlagos felületei

Anyagtulajdonságok	Nyers pernye	20 percig őrölt pernye	30 percig őrölt pernye	Perlit finom frakció	Üvegőrlemény
$x_{10}(\mu\text{m})$	10,84	2,64	2,21	12,04	4,92
$x_{50}(\mu\text{m})$	79,00	21,63	17,84	52,84	43,66
$x_{90}(\mu\text{m})$	382,97	83,45	79,79	117,20	164,61
Fajlagos felület (cm^2/g)	1685,82	6005,62	6735,17	1977,58	2154,82

KÍSÉRLETEK

A laboratóriumi kísérletek elsődleges célja geopolimer próbatestek gyártása az előzőleg golyósmalomban mechanikailag aktivált pernyét és más hulladékokat (üveg, perlit) felhasználva, és meghatározni azok nyomószilárdságát. Nyers (kezeletlen), 20 és 30 percig őrölt pernyét használtunk a kísérletek során. Az üveghulladék és perlit por szilárdságot befolyásoló hatásának megállapítása érdekében a szilárd anyagrész 5-10-20 százalékában kerültek bekeverésre a 20 percig őrölt pernye mellé. Aktiválószerként timföldgyártási retúrlúgot (NaOH oldatot) használtunk. A pernye és egyéb adalékanyagok alkotta szilárd fázishoz NaOH oldatot adagoltunk, aminek arányát úgy választottuk meg, hogy a szilárd anyag tömege kétszerese legyen az aktiváló oldat tömegének. A kimért pernyéhez (és esetleges adalékanyagokhoz) lassan öntöttük hozzá az NaOH oldatot, miközben keverést végeztük keverőkanállal.

A keverési idő 5 perc volt. Fontos, hogy homogén masszát kapjunk, a minták anyagi és szilárdsági tulajdonságaiban bekövetkező térbeli egyenlőtlenségek elkerülése érdekében. A keverést követi az anyag sablonba történő döngölése, amelyet manuálisan valósítottunk meg úgy, hogy minden próbatestnél azonos tömörséget hozzunk létre.



1. ábra: Geopolimer próbatestek

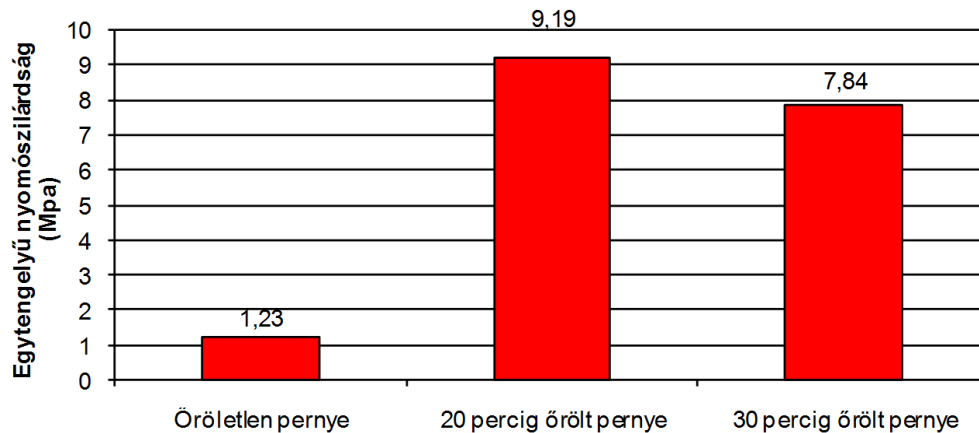
A sablonban tartási idő általában 4 óra volt. A sablonból való kivételt követően pihentettük (12 h) a próbatesteket, majd 4 órás 150 °C-os hőmérsékleten való hőkezelés következett, ami után a próbatesteket szobahőmérsékleten hagytuk kihűlni. Minden keverékből 3 db próbatestet készítettünk.

EREDMÉNYEK

A kész hőkezelt testek szilárdsági vizsgálatát a Miskolci Egyetem Bányászati és Geotechnikai Intézeti Tanszék laboratóriumában végezték el.

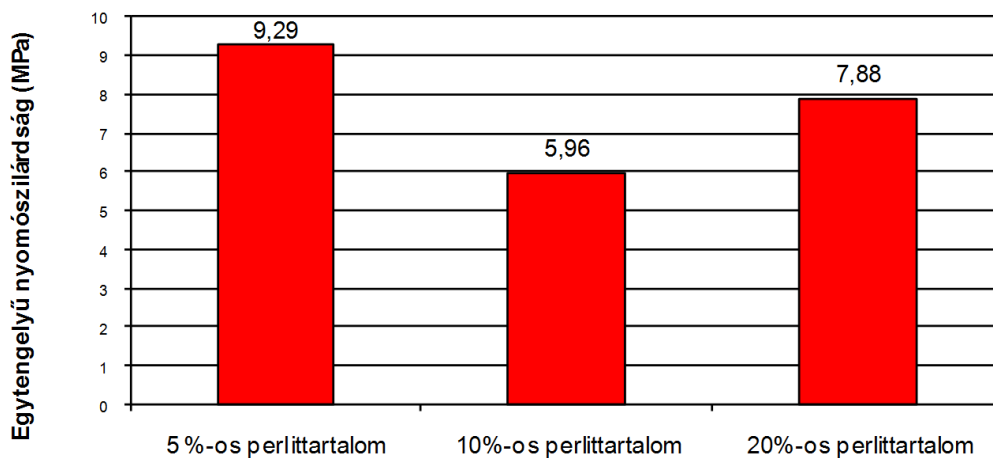
Az összes test átlagos egytengelyű nyomószilárdsága 6,87 MPa. Ehhez képest a nyers pernye alapanyagú minta 1,23 MPa-os értéke messze alulmarad az átlagtól. Azonban, amint az a diagram (2. ábra) alapján is megfigyelhető a mechanikai aktiválás pozitívan befolyásolja a geopolimerek szilárdságát. Legjobb eredményt a 20 percig tartó golyósmalmi őrléssel értünk el, ami már meghaladja az átlagot (33,7%-kal).

Az adalékanyagok is befolyásolják a szilárdsági paramétereket. A perlit-tartalom növekedésének függvényében a kapott értékek csökkenése tapasztalható (3. ábra), amelyek a 10 %-os mintát kivéve még így is meghaladják a 6,87 MPa-os átlagot.



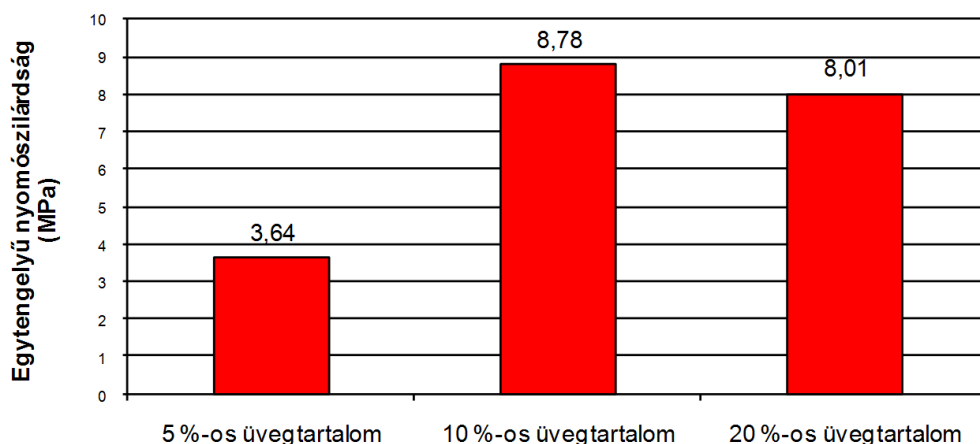
2. ábra: Az alapanyagok őrlési idejének hatása a testek egytengelyű nyomószilárdságára

Az 5 %-ban történő pernyehelyettesítés nem eredményezett jelentős változást, de a 10 %-os esetben már jelentős (kb. 56%-os) nyomószilárdság-csökkenés volt tapasztalható, majd a perlit : pernye arány növekedésével ismét nőtt a nyomószilárdság.



3. ábra: A próbatestek egytengelyű nyomószilárdságának változása az alapanyag perlit-tartalmának függvényében

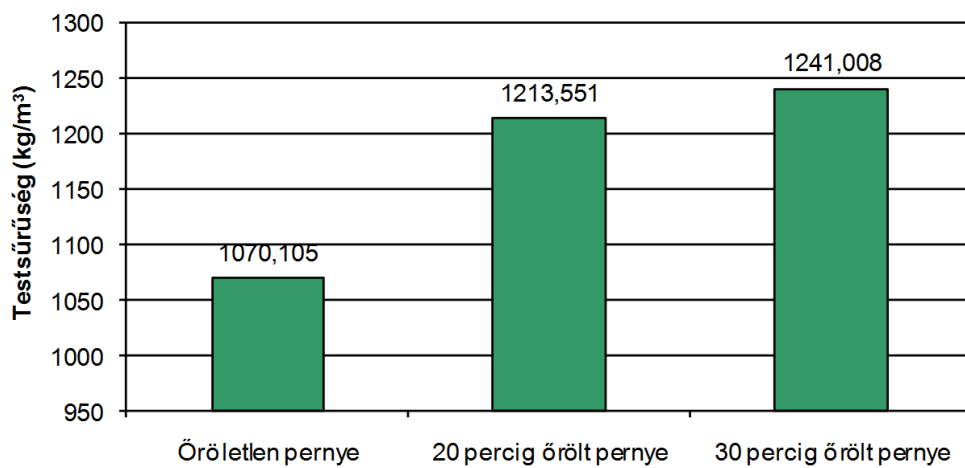
Az üveg adagolása először károsan befolyásolta a testek szilárdságát (4.ábra), majd az szilárd részhányadban betöltött mennyiségének növekedésével a mért érték is emelkedett, jobban a 10 %-ban történő bekeverés esetében (41%-kal az 5 %-os üvegtartalmúhoz képest), de még így sem érte el az adalékanyag mentes 20 perces pernye alapanyagú próbatestek átlagos egytengelyű nyomószilárdságát.



4. ábra: A próbatestek egytengelyű nyomószilárdságának változása az alapanyag üvegtartalmának függvényében

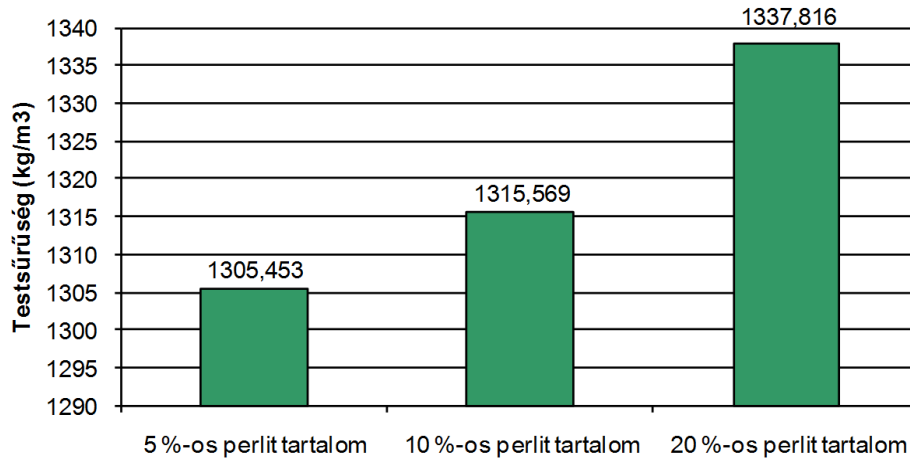
Az összes próbatest átlagos testsűrűsége $1258,64 \text{ kg/m}^3$. A kizárólag pernyéből készült minták átlagsűrűsége ennél kisebb, közülük a legkompaktabbak a 30 perces őrlési idejű pernye alapanyagúak. Az 5. ábra alapján jól látszik, hogy a szemcseméret csökkentése tömörebb geopolimer szerkezetet eredményez. Azonban az is megállapítható, hogy míg a nyerspernye alapanyagú geopolimerekhez képest jelentős azon próbatestek sűrűség növekedése, amelyek a 20 percig golyósmalmi őrléssel előkészített pernyéből készültek (13,4%), addig a 30 perces őrlés már nem eredményezett nagy mértékű tömörödést (2,2%).

A perlit hozzáadása egyértelműen sűrűségnövekedéssel jár (6. ábra), amit a perlit alapanyag nagyobb sűrűségének tulajdonítunk, az adagolás növekedésével, pedig egyre nagyobb értékeket kapunk.



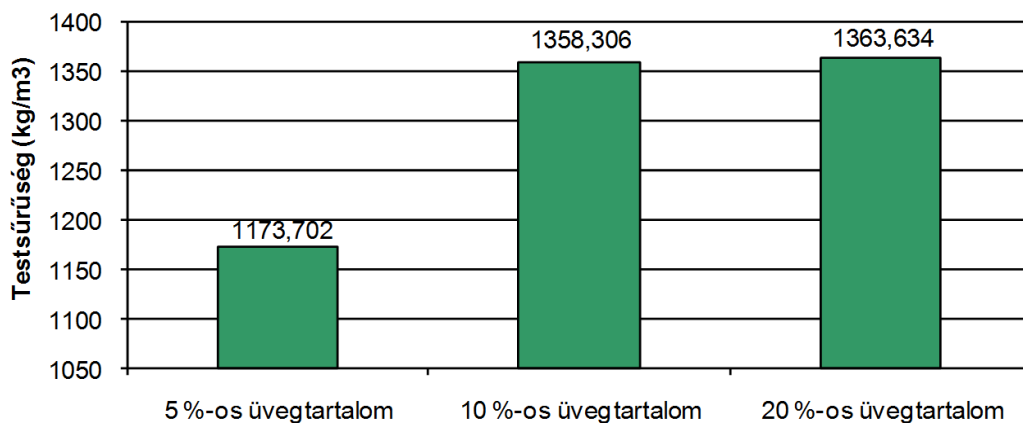
5. ábra: A próbatestek testsűrűségének változása a pernye őrlési idejének függvényében

A nyerspernye alapanyagú testekhez képest 25 %-os a testsűrűség növekedése a 20 %-os perlittartalmú geopolimerek esetében.



6. ábra: A 20 percig őrölt pernye+perlit alapanyagú próbatestek testsűrűségének változása a perlit-tartalom függvényében

Az üvegörlemény hozzáadása is sűrűsénövekedéssel jár (7. ábra), aminek mértéke nagyobb, mint a perlitnél tapasztalt (27%-al nagyobb a 20 %-os üvegtartalmú geopolimerek testsűrűsége a nyers pernye alapanyagúakhoz képest), ugyanis az üvegörlemény sűrűsége meghaladja a perlit finom frakció sűrűségét. Az is megállapítható, hogy 10 % feletti üvegörlemény adagolása után már nem kapunk sokkal kompaktabb próbatestet (1,69%-os csupán a növekedés mértéke).



7. ábra: A 20 percig őrölt pernye+üvegörlemény alapanyagú próbatestek testsűrűségének változása az üvegtartalom függvényében

Megállapíthatjuk, hogy a tömörebb szerkezet nagyobb szilárdságú geopolimert eredményez. Elsősorban ez is az adalékanyagtól mentes testekre vonatkozik, de bizonyos mértékben az üvegőrleménnyel dúsítottaknál is megfigyelhető.

KONKLÚZIÓK

A kísérleti vizsgálatok eredményei alapján a következő megállapításokat tesszük:

- A legfontosabb következtetés az, hogy a vizsgálatba vont deponált pernye minta alkalmas geopolimer gyártására a felhasznált alkáli aktiválószer hozzáadásával.
- Az őrlés kedvezően befolyásolja a geopolimerizációs folyamatot, ugyanis sokkal szilárdabb volt az a mintatest, amelynek alapanyaga előzetesen őrlött pernye volt.
- Az őrlési időt a pernye esetében 20 percre érdemes választani, ami nagyobb hatékonysága mellett energia-megtakarítást is eredményez.
- Az őrlési idő növekedése a testsűrűség növekedését idézi elő, ami tömörebb mikroszerkezetet eredményez, így nagyobb lesz a mechanikai szilárdság is.
- Az adalékanyagtól mentes próbatestek esetében a testsűrűség és az egytengelyű nyomószilárdság nagysága között egyenes arányosság van.
- A geopolimerizációs folyamat nem jár jelentős térfogatváltozással, ezért repedések keletkezésére is kevés az esély.
- A jövőben érdemes lehet a perlit finomőrleményt is mechanikailag aktiválni, továbbá az üvegőrlemény őrlési idejét növelni.
- Az elkövetkezendő kísérletekben valószínűleg kedvezőbb szilárdságot érhetünk el a geopolimereknél, ha növeljük a hőkezelés után eltelt időt (vagyis a vizsgálati kort), ami a mi esetünkben 7 nap volt.
- Érdemes lehet továbbá a hőkezelés során alkalmazott hőmérséklet emelése, természetesen csak abban a tartományban, amiben még a gyártás folyamatának gazdaságossága megőrzi a hagyományos és modern technológiákhoz képest nagy előnyét.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szerzők köszönetüket fejezik ki Dr. Debreczeni Ákos egyetemi docensnek (Miskolci Egyetem Bányászati és Geotechnikai Intézeti Tanszék) az egytengelyű nyomószilárdság meghatározásában nyújtott segítségért.

A cikk a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

IRODALOM

- [1] Davidovits, J., 1988a. Soft Mineralurgy and Geopolymers. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 19–23.
- [2] Davidovits, J., 1988b. Geopolymer chemistry and properties. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1–3 June, pp. 25–48.
- [3] Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2000a. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59 (3), 247–266.
- [4] Xu, H., 2001. Geopolymerisation of aluminosilicate minerals. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia
- [5] Van Deventer, J.S.J., 2000. The conversion of mineral waste to modern materials using geopolymerisation. In: Griffiths, P., Spry, A. (Eds.), Proceedings of the MINPREX 2000 International Congress on Mineral and Processing and Extractive Metallurgy, The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, Australia, 11–13 September, pp. 33–41.
- [6] Phair, J.W., 2001. Compositional effects and microstructure of fly ashbased geopolymers. PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia.
- [7] Grutzeck, M.W., Siemer, D.D., 1997. Zeolites synthesised from class F fly ash and sodium aluminate slurry. *Journal of American Ceramic Society* 80 (9), 2449–2458.

A SZEMCSE ALAK ALAPJÁN TÖRTÉNŐ SZÉTVÁLASZTÁS JELENTŐSÉGE FÉMTARTALMÚ HULLADÉKOK FELDOLGOZÁSA SORÁN

Dr. Gombkötő Imre

PhD; egyetemi adjunktus

Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

1. BEVEZETÉS

A fémeket tartalmazó hulladékok rendszerint tartalmaznak elektromos vezetékeket, kábeleket. Ezek mennyisége sok esetben nem olyan nagy az adott hulladékban, hogy külön kerüljenek kiszérésre és feldolgozásra, ekkor az elektronikai hulladék előkészítésekor kell gondoskodni a kábelek leválasztásáról. A kábel-leválasztás eredményességére azonban hatással az a tény, hogy alakjuk nagymértékben eltér az aprított elektronikai hulladékhalmazt alkotó, többségében kubikus és lemezes szemcsék alakjától. Ezért az első lépcsőben aprított elektronikai hulladék-töretből, e durvább szemcsetartományban ($>3...5$ mm) alkalmas eljárásokkal - örvényáramú szeparátorra, légszérrel és légáramkészülékkel történő szeparálás - a fizikai feltáratlanság és a kábelszemcse, kábeldarabka ill. drótszálak alakja miatt a leválasztásuk nem eredményes. Ugyanakkor éppen a drótszálak, kábelszemcsék, kábeldarabkák sajátos alakja kínál lehetőséget leválasztásukra valamely alak szerinti szétválasztási eljárás alkalmazásával.

2. AZ ALAK HATÁSA AZ EGYES SZÉTVÁLASZTÁSI ELJÁRÁSOKRA

A kábel-szemcsék alakja és összetétele – tiszta Al- vagy Cu-drótszál, tiszta üreges szigetelőhenger, a szigetelőhengert fémvezetővel valamely arányban kitöltő kábeldarabka, a drótszálat valamely arányban szigeteléssel fedő kábeldarabka stb., s mindezek mellett az elsődleges alakon, az egyenes szálon túl rendelkezhetnek valamilyen másodlagos formával, mint gombolyag, kvázi-gömb, U-forma, S-forma stb.- változatos szemcse- és halmazsűrűséget eredményez. Ehhez társul az előkészítés során mutatkozó látszólagos szemcsesűrűség, amely a szemcsét alkotó összetevő anyagi sűrűségétől jelentősen különbözhet: például az üreges szemcsék esetében, nehézközeges szétválasztás alkalmazásakor a nehezítő anyag kiülepedhet a kábel-szemcse üregeiben, megnövelve azzal a szemcsesűrűségét. Hasonló helyzettel találkozunk egyes hidrofób szemcsék nedves közegben történő szétválasztási eljárásának kivitelezésekor, amikor a szemcsék üregeibe levegő buborékok kerülnek, és ezáltal a szemcsesűrűség – habár látszólagosan - jelentősen csökkenthet. Áramkészülékek esetén ahol a szemcsék süllyedési sebessége nagymértékben függ a szemcsék alakjától, csak akkor remélhetjük a sűrűség szerint szétválasztás megfelelő jóságát, ha a szétválasztandó szemcsék alakja is közel azonos.

Örvényáramú szeparálás során a szemcsére nézve időben változó mágneses tér örvényáramokat indukálunk elektromos vezető szemcsékben. A szemcsék örvényárama olyan saját

mágneses mezőt hoz létre, amely taszítja az őt létrehozó mágneses teret. A fellépő taszító erő a vezetőképességnek, szemcsetérfogatnak, **a szemcse alaknak** és a mágneses térben való térbeli elhelyezkedésének is függvénye. Amikor pedig a nem-vas fémek egymástól történő elválasztása a célunk, a szemcsék alakjának döntő fontosságú szerepe van. Az automata válogató berendezésekben az egyes szemcsék felismerése érdekében különböző szenzorokat (optikai kamerák, elektro-mágneses érzékelők, röntgen szenzorok, stb...) és a szenzorok által küldött adatokat feldolgozó algoritmusokat alkalmaznak. A kamerák által megadott képek alapján az egyes szemcsék alaktényezője meghatározható. Az alaktényező és az egyes szenzorok által az adott szemcséhez rendelt egyéb változók (szín, érdesség, visszaverődés mértéke, stb...) adják a felismerés és a szétválasztás alapját. Különleges alakú szemcsék esetén a felismerés hibás eredményre vezethet.

3. ALAK ALAPJÁN TÖRTÉNŐ SZÉTVÁLASZTÁSI ELJÁRÁSOK

Az egyes szemcsehalmazok alkotóinak szétválasztásakor ebben az esetben az eltérő alakból adódó különböző tulajdonságokat használunk ki:

- eltérő süllyedési sebesség, felületen való mozgáskor jelentkező eltérő (gördülő vagy tapadó) súrlódó erő, felülettel történő ütközéskor fellépő eltérő deformáció, viselkedés különböző nyílás-alakú szemi-permeábilis felületen és változó mágneses térben stb..

A feniék alapján a gyakorlatban elterjedten alkalmazott eljárások: a **gurulóképeség szerinti szeparálás**, ahol egy lejtőn leguruló szemcse lényegesen nagyobb sebességgel tud mozogni, mint azok a szemcsék, amelyek csúsznak, mivel ebben az esetben a fellépő nagyobb súrlódási erő jelentősen lassíthatja ez utóbbi szemcsék mozgását.

Egy szemcse vastagsági (legkisebb) mérete általában meghatározza, hogy egy résnyíláson **áthalad-e** vagy sem, a négyzetes nyíláson a középső méret a meghatározó. Minél több irányultságában képes áthaladni, az áthaladás várható ideje úgy csökken. Ezáltal a szítálás kinetikájával, a szítanyílások alakjával ez alapján befolyásolható. Egyes eljárások azt használják ki, hogy anyagminőségtől függően, a szemcsealak és a szemcsék sebességének függvényében egy felülettel történő **ütközéskor (becsapódáskor)** eltérő deformálódnak a szemcsék, míg más eljárások bizonyos speciális alakú szemcsék hulladékáramból történő „**kihalászását**” alkalmazzák.

NÉHÁNY GYAKORLATI PÉLDA

Részítálás. Hagyományos módja a lemezes és hosszúkas szemcsék eltávolításának, ill. a szemcsehalmaz kubikus és lemezes szemcsék halmazára bontásának, a résszíták alkalmazása. A résszíták olyan síkszíták, ahol a rések alakja nem négyzetes vagy kör/ellipszis alakú, hanem olyan téglalap alakú nyílásokkal rendelkezik, ahol a hosszirányú méret a keresztirányú mérettel szemben több 10-szeres is lehet. Az ilyen szítasíkon - egy korábban négyzetes nyílású szitalapon előállított

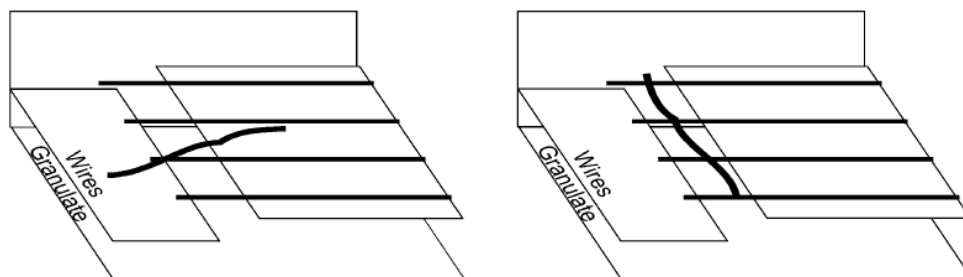
szitafrakcióból, a négyzetes nyílásméret felével egyező (vagy annál kisebb) résnyílás méret mellett - a lapos és hosszúkás szemcsék könnyen átesnek, míg a kubikus szemcsék áthaladnak a szitasíkon, és a szita durva termékébe kerülnek. Egy négyzetes nyílású szitalap felé helyezett résszita arra is alkalmas, hogy a nagyméretű lemezes szemcséktől a valódi osztályozást végző négyzetes szitalapot tehermentesítse (1.ábra)



1.ábra Kaszkád hulladékszita és sematikus rajza [IFE GmbH]

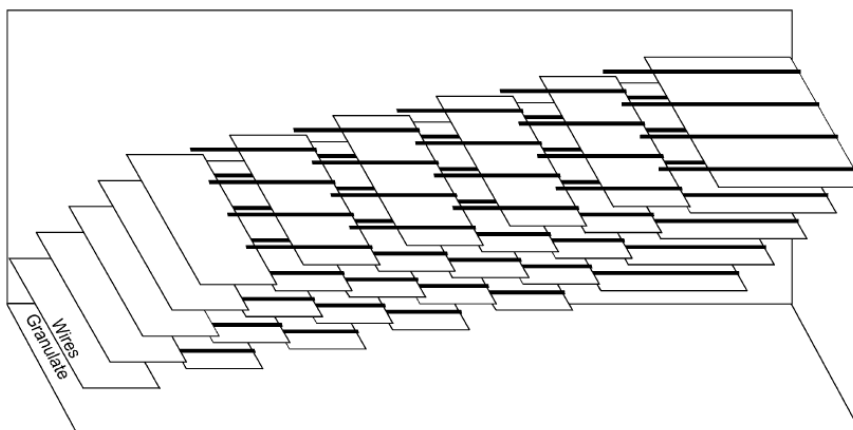
Ilyen elven működik az IFE által [IFE GmbH] kifejlesztett hulladék szita is (1.ábra), amely a nagyfelületű, lapos szemcséket, darabokat egy kvázi felső rés-szitasíkon tartja szitálás közben. Az alsó síkon a kaszkád kialakítás lehetővé teszi a helyigényéhez képest nagy osztályozó szabad szita felület kialakítását úgy, hogy a kaszkád elemeket megdöntik, és az effektív nyílásméretnél nagyobb nyílásméreteket alkalmaznak. A felső sík szintén kaszkád kialakítású résszita, amelynek révén az eltömődés valószínűsége mind az alsó, mind pedig a felső síkon nagymértékben csökken. A felső sík tüskéi/rudai gondoskodnak az anyagáram folyamatos fellazításáról és a nagy felületű, a szabad szitanyílásokat eltakaró, így a szitálás hatásfokát erősen rontó (pl. textil, fólia) darabok eltávolításáról.

Kaskád-szeperátor. Hasonló elven működik az ún. kaskád rendszerű szeperátor, amelynek működését a 2. ábrán szemléltetjük.



2. ábra. Egylépcsős kaskád rendszerű geometriai szeperátor

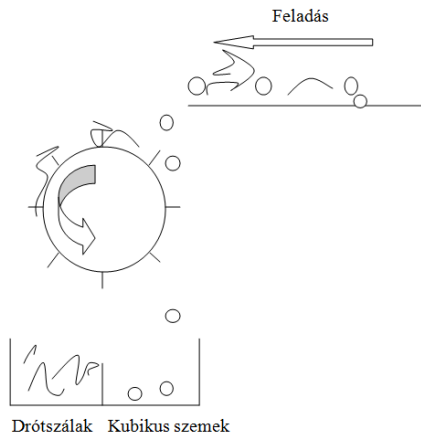
A szeperátor olyan egymással párhuzamos síkokból épül fel, amelyen a szétválasztandó szemcseméret frakciónak megfelelő nyílások találhatóak, az egymás alatt elhelyezkedő síkokon eltolva egymáshoz képest.



3. ábra. Többsíkú geometriai kaskád szeperátor

Ezek a nyílásokon a hagyományos szemcsék könnyedén átesnek a drótszálak azonban alakjuk miatt akkor sem, ha hosszába, vagy keresztbe kerülnek a nyílás fölé. A nagyobb feldolgozó képesség érdekében a nyílások méretét olyan módon kell megválasztani, hogy a nem hosszúkás szemcsék könnyen átessenek rajta (nem kritikus szemek $r=(1,2...1,5) \times [\text{mm}]$), azonban a drótszálak nem. A szétválasztás élességét az egymás alá elhelyezett síkok számának növelésével lehet javítani.

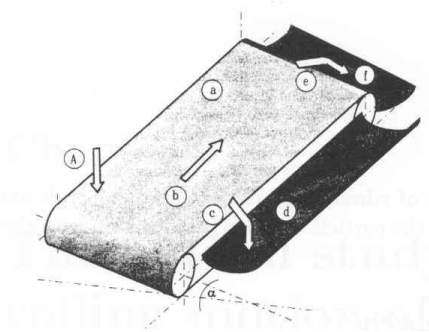
Alakszeperálás szögezett hengerrel. A geometriai tulajdonságokat kihasználó hasonló berendezés az ún. szögezett henger is. A szögezett henger felépítését a 4. ábra mutatja. Hasonló elven végtelenített szögezett szállítóheveder is alkalmazható kellően nagy dőlésszög alkalmazása mellett.



4. ábra. Szögezett henger.

A szétválasztás elvileg két módon lehetséges. Egyik módszer szerint a hengert viszonylag nagy kerületi sebességgel járattjuk, az anyagot pedig egyenáramban (a tűskék lefelé mozgásának oldalán) a dob peremnél adagoljuk a hengerre. Ekkor a nem hosszúkás (kubikus és lemezes) szemcsék viszonylag könnyen leesnek a dob mellett a szögek között, míg a drótszálakat a szögek megütik, és ez pályájukat módosítja, amelynek hatására a nem hosszúkás szemcséktől külön pályát befutva, külön gyűjthetőek. Másik módszer szerint a henger viszonylag kis kerületi sebességgel forog, az anyagot ellenáramban (a tűskék felfelé mozgásának oldalában) adjuk fel a dob pereménél. A kubikus/lemezes (de többnyire nem hosszúkás) szemcsék áthullnak a tűskék között, míg a drótszálak alakjuk miatt a tűskéken fennakadnak, majd a dob átszállítja őket a másik oldalra, ahol a dob túloldalán leesnek a dobról, ezáltal a drótszálak a tőle eltérő alakú szemcséktől külön gyűjthetőek.

Alakszeparálás szalagszérrel. Annak kihasználására, hogy az egyes szemcsék mennyire gurulóképesek vagy nem egy sík felületen, több megoldás létezik. Egy példát láthatunk az 5. ábrán [2]. Itt a szalagszér egy ferde szállítóheveder, amely két irányban is (a szalag síkjára és a mozgásirányára nézve is) döntve van, így azok a szemcsék, amelyek képesek legördülni róla, a feladást követően oldalirányba legurulnak a szállító hevederről. A lemezesen elfekvő szemcséket, darabokat pedig a szalag felfelé elszállítja.



5. ábra. Száraz szalagszér [Keisi, Masami, 1992]

4. A MINTAANYAG ELŐKÉSZÍTÉSE A KÍSÉRLETI VIZSGÁLATOKHOZ

Alaki szeparálás gyakorlati alkalmazásának fontosságát demonstrálandó, laboratóriumi körülmények között elektronikai hulladékok és roncsautó shredderezéséből származó fémtartalmú hulladék-mintákat vizsgáltunk meg. A vizsgált minták jelentősebb mennyiségben tartalmaztak feltáratlan kábeldarabokat és feltárt drótszalakat, amelyek rendre elrontották a fémtermékek minőségét.

A vizsgált termékek – a kábel és drótszalak mellett - jellemzően kubikus szemcsékből állnak a tiszta fém, üveg és közet alkotók esetében, jellemzően lapos szemcsékből a műanyag alkotókat tekintve. A kábeldarabok és drótszalak esetében az átmérő hosszúság arány meghaladja az 1:10 értéket is eléri. A konvencionális dobszíták alkalmazása, ahol sikerrel lehet eltávolítani a hosszúkás szálak jelentős részét, az alak szerint elválasztás nem éles, így az eltávolított részekkel együtt jelentős mennyiségben távolítunk el kubikus szemcséket is, a síkszítákhoz hasonlóan, a dobszita hosszától, tehát a tartózkodási idő mértékétől függően megjelennek a drótszalak a finom termékben is.

A vizsgálatokhoz a rendelkezésre álló mintákat, szemcseméret négyzetes nyílású laboratóriumi szitasorozaton frakciókra bontottuk, és meghatároztuk az egyes szemcseméret frakciókban lévő drótszalak tömegarányát, valamint a drótszalak átlagos hosszát. A kapott eredményeket az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze [Simon, 2010].

1. táblázat: Elektronikai hulladék geometriai jellemzői

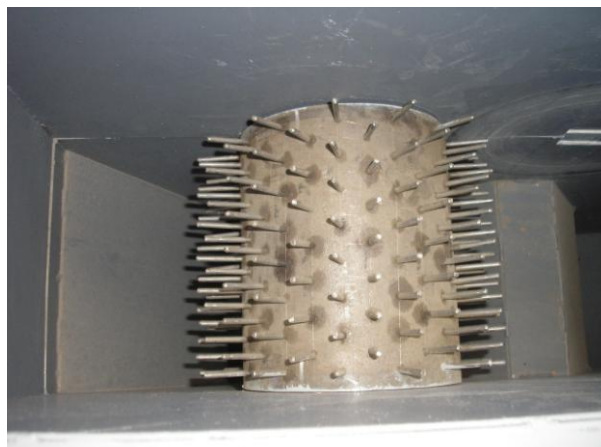
Szemcseméret frakciók [mm]	Szemcseméret eloszlás [%]	Frakcióban lévő drótszalak tömegaránya [%]	Frakcióban lévő drótszalak átlagos hossza [mm]
0 - 3,15	0	0	
3,15 - 5	2,78	17	41
5 - 8	8,59	4,8	44
8 – 10	25,03	2,3	50
10 - 12	39,06	1,5	66
12 - 16	53,57	0,4	67
16 - 20	88,15	1	92
20 - $x_{\max}$	98,79	0,4	100
$x_{\max}$	100	0	
Összesen:		1,8	

2. táblázat: Shrededrezett autóroncs geometriai jellemzői

Szemcseméret frakciók [mm]	Szemcseméret eloszlás [%]	Frakcióban lévő drótszalak tömegaránya [%]	Frakcióban lévő drótszalak átlagos hossza [mm]
0 - 3,15	0	0	
3,15 - 5	13,28	49,3	48
5 - 8	28,63	34,7	63
8 – 10	56,97	6,6	65
10 - 12	58,53	7,3	75
12 - 16	73,58	22,6	62
16 - 20	95,28	4	79
20 - $x_{\max}$	98,23	3,2	90
$x_{\max}$	100	4,7	117
Összesen:		6,2	

5. KÍSÉRLETI VIZSGÁLATOK SZÖGES HENGERREL

A berendezést a Nyersanyagelölésztési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet laboratóriumában terveztük meg. A berendezés egy 190 mm átmérőjű és 210 mm széles dob, amelyre egymástól 25 mm-re eltolt sorokban 60 mm hosszúságú szögek lettek elhelyezve. A szögek menetesek, így az egymástól számított távolságuk 25, 50, 75 és 100 mm-re állítható a feladott szemcseméret függvényében. A dob egy frekvenciaváltón keresztül táplált villanymotor hajtja, amelyek között a mechanikai kapcsolatot lánckerék biztosítja, így a dob kerületi sebessége elviekben 0 és 12 m/s között fokozatmentesen szabályozható. Az Intézeten tervezett szögezett henger a 6. ábrán látható.



6. ábra: Kísérleti szögezett henger

Mind az aprított mintákból az Intézet mágneses szeparátorával vasatlanítottuk. Az így kapott mintákat: 0 – 3,15 mm, 3,15 – 5 mm, 5 - 8 mm, 8 - 10 mm, 10 - 12 mm, 12 - 16 mm, és 16 - 20 mm szemcseméret frakciókra bontottuk laboratóriumi szitálással, majd kézi válogatással kiválogattuk a drótszalakat, ill. kábeldarabokat. Korábban egyes frakciókban a drótok tömegarányát, illetve átlagos hosszát meghatároztuk. (1. és 2. táblázat) Az így kapott mintákat anyag alak-fajtánként külön-külön (a drótszalakat és a szemcsés anyagot) ellenáramban feladtuk a szöges hengerre 0,3; 0,5; 0,9 és 1,2 m/s kerületi sebesség mellett, majd a tömegkihozatalokat meghatároztuk. Mivel a szögek egymáshoz viszonyított távolságát nem változtattuk (25 mm), az eredmények alapján meghatározható az a dróthossz:szögtávolság méretarányszám, amely ahhoz szükséges, hogy az adott kerületi sebesség mellett a szemcsék nagyrészt átesnek könnyű szögek közötti résen.

A vizsgálatok az alábbi eredményre vezettek:

- Ellenáramú feladás esetén a minta-alaktípustól függetlenül a kis (elsősorban 0,3 – 0,5 m/s között) kerületi sebességek alkalmazásával lehetséges jó eredményeket elérni. Ennél nagyobb kerületi sebességek alkalmazása esetén a gép kialakításából következően a kubikus szemcsék is a drótszalak termékbe kerülnek, mivel a gyorsan forgó szögek – amelyek elhelyezése váltott soros, azaz a hézag után a következő sorban szög következik – a kubikus szemeket is kihordják.
- A 25 mm szögek közötti távolság alkalmas a 40 mm -nél hosszabb drótszalak leválasztására. Ilyen szempontból ennél nagyobb s szögek közötti távolság nem eredményes, mivel a potenciálisan jó szétválasztással kecsegtető kis kerületi sebességek mellett a nagyobb szögek közötti távolságnál a szögek közötti hézagokon a drótszalak már nagyobb valószínűséggel esnek át.
- A szétválasztás jó eredményéhez a szögek közötti távolságot úgy kell megválasztani, hogy a kubikus szemcsék x – mérete, nyolcada-tizede legyen a t - s szögek közötti távolságnak ($x \sim t/8 \dots t/10$).
- A berendezés feldolgozó képességét alapvetően nem a szögek között könnyen áteső kubikus szemcsék, hanem a drótszalak mennyisége határozza meg.
- Széles szemcsespektrummal rendelkező anyagoknál a jó eredmény eléréséhez több egymást követő henger kialakítása melletti szeparálás szükséges, ahol a legnagyobb szögtávolsággal rendelkező hengerre adjuk fel először az anyagot, majd az így kapott kubikus terméket – amely még továbbra is „szennyezett” a rövidebb drótszalakkal – adjuk fel a következő kisebb szögtávolsággal kialakított hengerre.

A tanulmány/kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

6. Felhasznált irodalom

- [1] IFE Aufbereitungstechnik GmbH
- [2] Keisi Gotoh, Masami Furuuchi: Shape separation of particles. Powder Technology, 1992.
- [3] Simon Szabolcs: Drótszálak fémtartalmú hulladékáramokból történő eltávolításának technológiai vizsgálata, Szakdolgozat, Miskolci Egyetem, 2010

BIOGÁZ-TERMELŐDÉS MATEMATIKAI MODELLEZÉSE

Varga Terézia¹, Dr. Bokányi Ljudmilla²

¹tudományos segédmunkatárs, ²egyetemi docens

Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

BEVEZETÉS

A biogáz-üzemek száma Európai Unióban egyre nő. Az üzem tervezésének alapja az anaerob fermentációs eljárás alapjelenségeinek kellő mértékű megértése. Akkor tekinthetjük az eljárást biztonságosan tervezhetőnek, ha az alapjelenségeket matematikailag is le tudjuk írni empirikus vagy fenomenológiai modell segítségével. Ebben a tanulmányban beszámolunk néhány kísérleti adatsorunk Gompertz-féle egyenlettel való leírásáról.

MINTAELŐKÉSZÍTÉS ÉS KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA

Az anaerob lebontást négyféle hulladékkal végeztük el, - két zöldhulladék és két szilárd települési hulladék finom szemcseméret frakciójával (<50mm). A zöldhulladék minták fizikai és kémiai paramétereiben nagymértékben nem, viszont összetételükben különböztek egymástól. A Zöld hulladék/I. jelű minta többségében száraz faleveleket tartalmazott és a Zöld hulladék /II. pedig nagyobb arányban faaprítékot. A települési hulladék minták esetében jelentős eltérés adódott a vizsgált paraméterekben a minták minőségi jellege következtében. A TSZH/I. minta a begyűjtött települési hulladék finom frakcióját képezte, míg a TSZ/II. jelű minta valamelyest stabilizált települési hulladék finom frakciója volt.

A laboratóriumi biogáz vizsgálatra való feladás előtt a mintákat homogenizáltuk, mintakisebbítettük, majd függőleges tengelyű vágómalommal aprítottuk 1mm alá.

1. táblázat **Hulladékok fizikai és kémiai paramétere**

	Zöld hull./I.	Zöld. hull./II.	TSZH/I.	TSZH/II.
Szárazanyag tart. (%)	66.44	69.02	58.99	56.34
Hamu tart. (%)	34.53	42.2	40.94	56.6
KOI (g/kg sz.a.)	705.90	739.85	600.90	417.85
TOC (g/kg sz.a.)	201.90	207.85	194.00	153.65
össz. N (g/kg sz.a.)	8.98	11	11.05	10.20

*sz.a. – szárazanyagra vonatkoztatott értékek

Alkalmazott berendezés

A biogáz termelés vizsgálatához szakaszos üzemű, statikus laboratóriumi berendezést alkalmaztunk (1. ábra) a ME Bioeljárástechnikai Laboratóriumunkban. Az előkészített hulladék mintákat vízzel keverve, ill. kis mennyiségű inokulum hozzáadagolásával Erlenmeyer lombikokba helyeztük. A lombikokat gázbiztosan csatlakoztattuk a gázmérő egységhez, illetve a lombikokat alufóliával betekertük a mikroorganizmusok számára szükséges sötét környezet biztosítása érdekében, végezetül pedig a reaktorokat vízfürdőbe helyeztük. A lebontást termofil hőmérsékleti tartományon ($\sim 54^{\circ}\text{C}$) vizsgáltuk.



1. ábra: Statikus laboratóriumi berendezés
(Bokányi L., Varga T., 2011)

A képződő biogáz mennyiségét térfogat kiszorítás elvét követve naponta meghatároztuk. Minden esetben párhuzamos mérést végeztünk és a kapott értékeket átlagolva meghatároztuk a kumulált biogáz hozamot.

BIOGÁZ-TERMELŐDÉS KINETIKAI MODELLE

1825-ben egy angol matematikus, Benjamin Gompertz kidolgozott egy modellt bizonyos biológiai rendszerek növekedési folyamataira, melyet tudósok több tudományágban alkalmazhatónak találtak.

A Gompertz-féle egyenlet módosított alakját gyakran alkalmazzák metán, hidrogén vagy biogáz termelődés matematikai leírására [1, 2, 3, 4]. Azt feltételezve, hogy a biogáz termelődési sebesség szakaszos (batch) üzemmódban megfelel a metanogén baktériumok fajlagos növekedési sebességének,

a biogáz termelődés sebessége megbecsülhető az alábbi, módosított Gompertz-féle egyenlet segítségével [5]:

$$y = A \exp \left\{ -\exp \left[\frac{\mu_m e}{A} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

ahol,

y – fajlagos kumulált biogáz-mennyiség, amely t idő alatt képződött [L/kg]

A – biogáz termelődési potenciálja [L/kg]

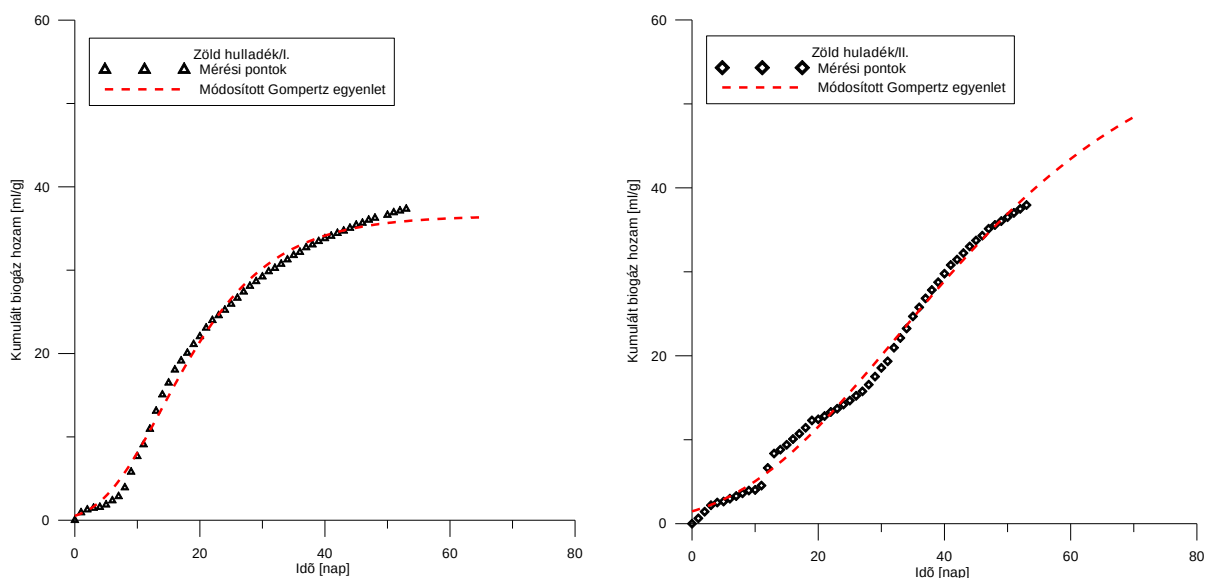
μ_m – maximális fajlagos biogáz termelődési sebesség [$\text{Lkg}^{-1}\text{nap}^{-1}$]

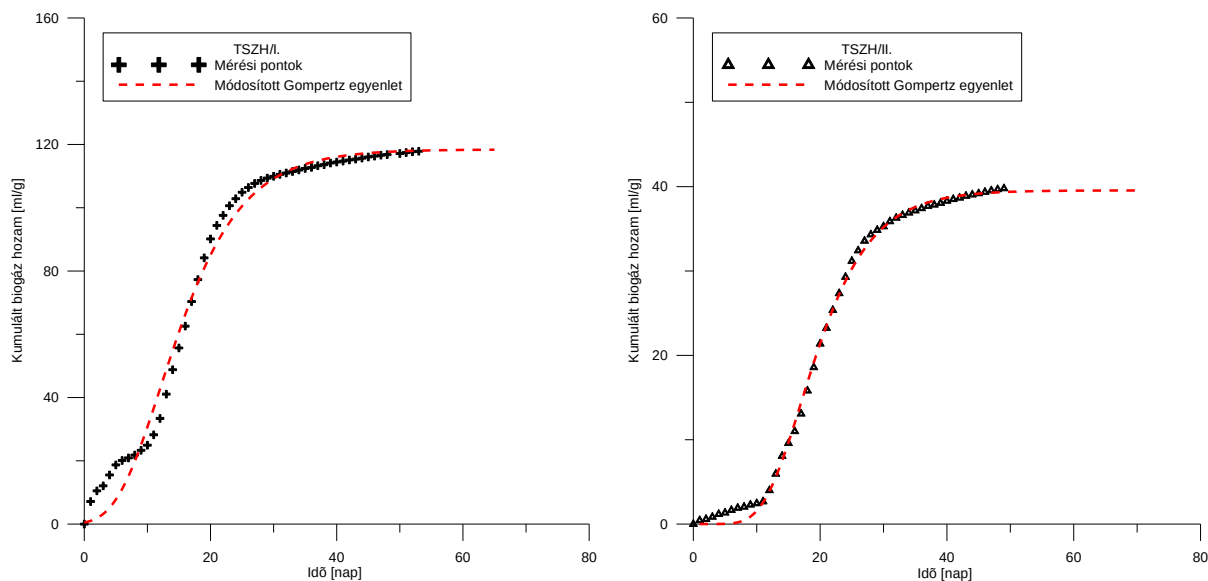
λ – lag fázis (nap) az a minimális idő, ami a biogáz termelődéséhez szükséges, avagy a baktériumoknak a környezethez való alkalmazkodáshoz szükséges idő [nap].

A modellt szemi-fenomenológiaiak lehet tekinteni, mivel pl. a mikrobiológiai aspektuson belül csak a szimbiózisban exisztáló, négy csoportú mikroorganizmusok közül csupán a metanogénét veszi a górcső alá [6].

EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

Az alábbi, 2. ábra szemlélteti a különböző hulladékminták statikus laboratóriumi berendezésben, termofil hőmérsékleti tartományban végzett anaerob lebontási vizsgálatából származó kumulált gáztermelődési kinetikáját. A mérési pontokra a fent leírt módosított Gompertz-féle egyenlet-függvényt illesztettünk Grapher 7.0 programmal. Ezeket is a 2. ábrán feltüntettük.





2. ábra: Kumulált fajlagos biogáz hozamok, termofil hőmérsékleten (54°C) végzett anaerob lebontás során és a módosított Gompertz egyenlet alapján illesztett görbék

A módosított Gompertz-féle egyenlet segítségével meghatározhatók a kinetikai paraméterek, amelyeket az 2. táblázat foglalja össze. A táblázatban a paraméterek mellett a korrelációs együttható négyzete is szerepel. Az utóbbi értékeiből jól látható, hogy az illeszkedés elegendően jó. A módosított Gompertz-féle egyenlet tehát jól leírja a statikus körülményekre vonatkozó biogáz képződésének kinetikáját.

2. táblázat: A módosított Gompertz-féle egyenlet kinetikai paramétere

	A	μ_m	λ	R^2
Zöld hulladék/I.	36,51	1,39	4,30	0,9945
Zöld hulladék/II.	60,18	0,89	7,72	0,9938
TSZH/I.	118,40	6,12	5,03	0,9873
TSZH/II.	39,54	2,41	11,05	0,9979

A gáz-termelődés kinetikai egyenletének paraméter vizsgálatából kitűnik, hogy a kis értékű λ és a maximális fajlagos biogáz termelődési sebesség μ_m magas értéke biztosítja az iparban kívánatos magas biogáz termelődést. Azt is láthatjuk, hogy az azonos vagy hasonló összetételű szubsztrát (TSZH I és TSZH II) eltérő gáz-termelődést is produkálhat. Ez ismét felhívja a figyelmünket a biogáz előállítási eljárás összetettségére. Ezen kutatás folytatni kívánjuk.

ÖSSZEFOGLALÁS

1. Az anaerob fermentáció alapjelenségeinek matematikai leírása empirikus vagy fenomenológiai modell segítségével nagyon fontos a biogáz-üzemek technológiai tervezése szempontjából.
2. A módosított Gompertz-féle egyenlet jól leírja a ME Bioeljárás technikai Laboratóriumunkban statikus termofil körülmények között kapott kísérleti adatainkat.
3. A modellt szemi-fenomenológiai lehet tekinteni, mivel pl. a mikrobiológiai aspektuson belül csak a szimbiózisban exisztáló, négy csoportú mikroorganizmusok közül csupán a metanogénét veszi a górcső alá.
4. A gáz-termelődés kinetikai egyenletének paraméter vizsgálata alapján megállapítható, hogy a kis értékű λ és a maximális fajlagos biogáz termelődési sebesség μ_m magas értéke biztosítja az iparban kívánatos magas biogáz termelődést.
5. A hasonló összetételű szubsztrát eltérő gáz-termelődést is produkálhat. Ez ismét felhívja a figyelmünket a biogáz előállítási eljárás összetettségére.

A tanulmány a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

IRODALOM

- [1] Y. Mu et al.: Kinetic modeling of batch hydrogen production process by mixed anaerobic cultures, Bioresource Technology 97, 2006, p.1302-1307
- [2] S. Ledakowicz et al.: General characteristics and biochemical methane potentials (BMP) of various energy crops grown in Poland, Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Italy, 2010
- [3] M.O.L. Yusuf et al.: Ambient temperature kinetic assessment of biogas production from co-digestion of horse and cow dung, Res. Arg. Eng., Vol 57., 2011., No 3., p.97-104

- [4] H.M. Lo et al: Modeling biogas production from organic fraction of MSW co-digested with MSWI ashes in anaerobic bioreactors, *Bioresource Technology* 101, 2010, p.6329–6335
- [5] Budiyono, I N. Widiassa, S. Johari, and Sunarso: The Kinetic of Biogas Production Rate from Cattle Manure in Batch Mode, *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, 3:1; 2010, p.39-44.
- [6] Bokányi L., Varga T.: Digitális tananyag, *Hulladékgazdálkodás*, 6.3 Biológiai eljárások c fejezet, 6.3.2. Hulladékok kezelése anaerob eljárásokkal c. alfejezet, www.hulladekonline.hu.

AMMÓNIA TARTALMÚ IPARI SZENNYVÍZ KEZELÉSE

Dr. Takács János

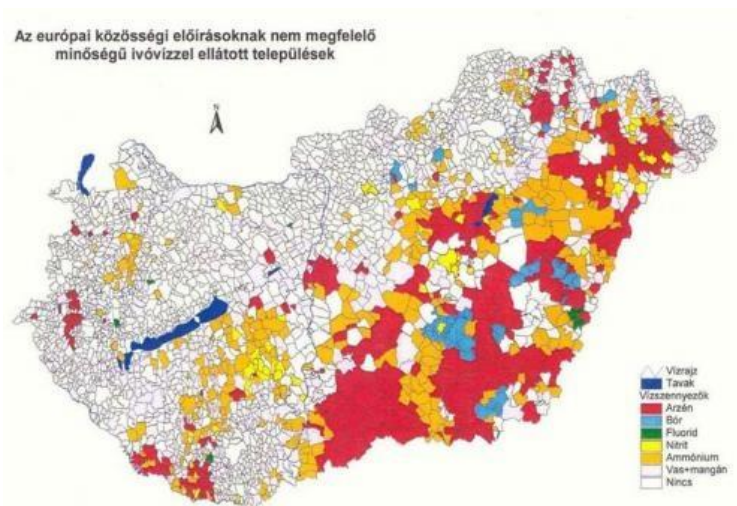
egyetemi docens

Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet

1. BEVEZETÉS

Számos ipari szennyvíz nagy mennyiségű (több g/l koncentrációjú) ammóniát, ammónium-iont tartalmaz, amely kisebb, 20-50 mg/l-es koncentrációban megjelenik a kommunális szennyvízben is. Kikerülve a környezetbe, a vízzel könnyen juthat az élő szervezetekbe, amelyekre méregként hathat. Különböző adottságok mellett sejtméreg, az ember esetében gyomorba kerülve kiválasztó rendszeri, szervi megbetegedéseket, fájdalmakat okozhat.

Ezen káros hatásai miatt a szennyvíztisztítás egyik fő feladata az ammóniát (vagy ammónium-iont) jó hatásfokkal lebontani, illetve a koncentrációját egy megadott érték alá csökkenteni. Az ivóvízben megengedhető mennyisége 2001.októbertől az EU-s szabályozással összhangban 0,5 mg/l. Elég nagy probléma, hogy a rendelkezésünkre álló ivóvíz készlet az ország bizonyos területein ennél nagyobb koncentrációban tartalmazza az ammóniát (1. ábra).



1. ábra: Az előírásoknak nem megfelelő minőségű ivóvízzel ellátott területek Magyarországon

A szennyvizek esetében a vonatkozó kibocsátási határérték, illetve a szennyvíz további kezelése határozza meg az ammónia mentesítés mértékét.

Az ammónia a vízben jól oldódik. Vizes oldatában részben ammónium és hidroxid ionok formájában van jelen, oldatát ammónium-hidroxidnak vagy szalmiákszesznek is nevezik. Az ammónium-hidroxid azonban tisztán nem állítható elő, csak vizes oldatban, oldott ionok formájában létező anyag.



A vizes oldata lúgos kémhatású (az oldatban a hidroxid ionok koncentrációja nagyobb, mint az oxóniumionoké). A savakkal sókat képez, vizes oldata savakkal közömbösíthető.



Katalizátor jelenlétében oxidálható, ekkor a reakció körülményeitől függően nitrogén vagy nitrogén-oxidok és víz keletkeznek.



A vízben ammónia, illetve ammónium-ion van egyensúlyban. Az ion koncentráció a pH függvénye:



Savas közegben az ammónium-ion van túlsúlyban, míg lúgos körülmények között az ammónia koncentrációja magasabb, amely oldatban marad, vagy gáz formában felszabadul, eltávozik a vízből. Az oldatban maradó, egyensúlyi koncentráció az alábbi összefüggésből számítható:

$$C = \frac{H_e}{p} \cdot x$$

ahol: H_e = Henry féle koefficiens

p = az ammónia nyomása a gőztérben

x = ammónia koncentrációja a vízben.

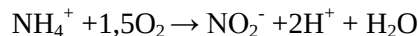
2. A VIZEK AMMÓNIA-MENTESÍTÉSI MÓDJAI

Az ammónia-mentesítésére több lehetőség adódik, amelyek lényege röviden az alábbiakban foglalhatók össze:

- *Törésponti klórozás:* Az ammóniából klóraminokat (monoklór-amint, vagy diklóramint) állítunk elő. Az ammónia tartalom csökkenése azonban nem jelenti a vízben az összes N-tartalom csökkenését is. Hátránya a klórozásnak éppen a klóramin megjelenése, amely az élővilágra lehet káros.

A klóraminok leválasztása érdekében célszerű a folyamatot egy aktív szerves adszorpcióval kiegészíteni. Ezáltal ugyan a vizet megtisztítottuk, de a kimerült aktív szenet regenerálni (a regenerátumot kezelni), illetve ártalmatlanítani kell.

- *Biológiai ártalmatlanítás:* Mikroorganizmusok segítségével, oxigén jelenlétében az ammóniából két lépcsőben, megfelelő körülmények között (megfelelő pH, hőmérséklet, tápanyag, vízkeménység, és a mikroorganizmusok számára méregmentes víz) nitrit majd nitrát keletkezik:



Hátránya a folyamatnak, hogy a víz nitrát tartalma szintén nem kívánatos, valamint nehéz a folyamatot optimálisan kézben tartani, külön feladatként jelentkezik az átalakító mikroorganizmusok leválasztása (fázisszétválasztás), és az előálló iszap kezelése, elhelyezése.

A víz nitrát tartalma egy újabb biológiai folyamattal (anaerob módon) elemi nitrogénné alakítható. A keletkező N_2 a légterbe távozik.

- *Adszorpcióval történő leválasztás:* Néhány nagy fajlagos felületű szilárd anyag képes a felületén laza kötéssel megkötni az ammónium-iont. A szakirodalmak szerint a természetes zeolit adszorpciós kapacitása átlagosan $0,35 \text{ mg NH}_4^+/\text{g}$ zeolit, de függ a zeolit eredetétől, összetételétől, típusától, valamint a vízben eredetileg található ammónium-ion koncentrációtól. Alkalmazása kisebb koncentrációnál képzelhető el.

Hátránya, hogy a kapacitást a zeolit jellemzői mellett befolyásolja a víz keménysége, a benne lévő kationok mennyisége, valamint az a tény, hogy a kimerült adszorbenst regenerálni (termikus, kémiai vagy biológiai), elhelyezni kell, regenerálás esetén a keletkező regenerátum kezelése szükséges.

- *Ioncsere:* Történhet műgyanták illetve természetes anyagok segítségével.

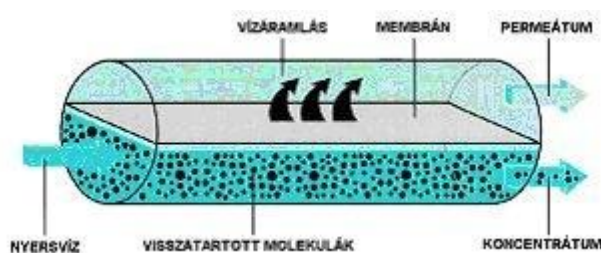
1. Kationcserélő műgyanták alkalmazása:

- Nem szelektívek az ammónium ionra, mint a zeolitok, ezért lényegesen gyengébb a megkötődésük, mint zeolitokon.
- A kétértékű ionok megkötődése lényegesen hatékonyabb.
- A gyanta felületén mikroorganizmusok is megjelenhetnek.
- A módszer nem alkalmas az ammónium ionok hatékony kivonására a vízből.

2. Módosított zeolit alapú, regenerálható, ammónia-mentesítő vízszűrő-közeg (klinoptilolitos riolittufa - GEOPRODUCT KFT.)

Az ammónia megkötése ioncsere és felületi abszorpció útján történik. Az ioncsere folyamata sokkal meghatározóbb, mint a felületi megkötés. A lecserélhető kationok helyére ammónium-ion lép, míg az ammónia a felületen abszorbeálódik. A megkötődés reverzibilis. Legnagyobb mértékben a kalcium abszorbeálódik együtt az ammóniával, szintén reverzibilis módon. Az ásványi anyag speciális elő-kondicionálásának köszönhetően az egyéb ionok megkötődése alárendelt. Sikerült elérni például, hogy a magnézium csak igen kismértékben kötődjön. A Granofilter-NAFE1000 szűrőanyag a nagy szelektivitásával tűnik ki a hasonló készítmények közül. A hatóanyag - az (Na,Fe,H)-klinoptilolit - ammónia-komplexének disszociáció-foka annyira alacsony, hogy szükség esetén akár 0,05 mg/literes ammóniakoncentráció is tartható a vízben.

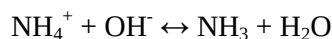
- *Membrán eljárással, fordított ozmózissal (RO) történő leválasztás:* Ennek lényege (2. ábra), hogy egy féligáteresztő hártya (membrán) segítségével az ammónium-ion a méreténél fogva nyomás alkalmazásával leválasztható.



2. ábra: A membrán eljárás (RO) sémája

Hátrány, a nagy nyomás-igény, a koncentrátum koncentrációja behatárolt, a koncentrátum tovább-kezelési igényel.

- *A pH beállítás utáni kiűzés:* A kémiai úton történő ammónium eltávolítás egy lehetséges módja a pH szabályozást követő gázkiűzés. Az eljárás lényege, hogy nagy pH-n a vízben található ammóniumionok ammónia gázzá alakulnak a következő reakcióegyenlet szerint:

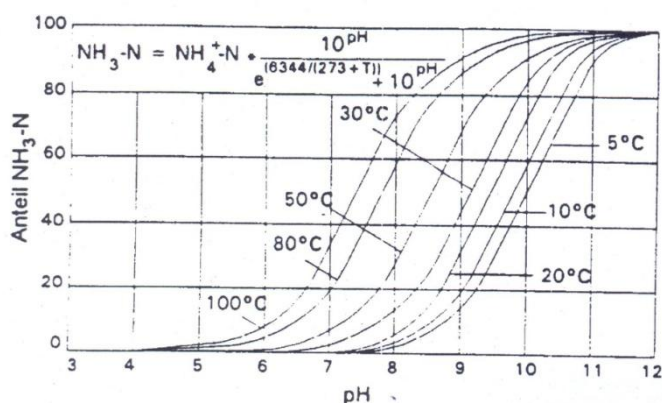


A pH emelésével az egyensúlyi folyamat eltolódik és ammónia gáz szabadul fel. 25 °C-on az ammónia gáz képződésének mértéke (Metcalf és Eddy, 1979):

$$\text{NH}_3 (\%) = 100 / (1 + 1,75 \cdot 10^9 [\text{H}^+]),$$

ahol: $[\text{H}^+]$ a hidrogénionok koncentrációja. 25 °C-on 10,8-as pH érték mellett ez 97,3 %-os ammónia gáz arányt jelent (2. ábra). Ilyen pH érték mellett az eltávolítás, a kiűzés már

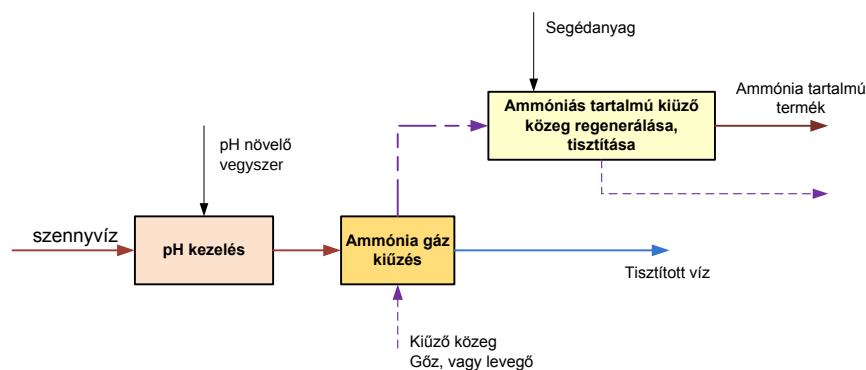
meglehetősen hatékony, alacsonyabb pH értékeken azonban az eljárás meglehetősen rossz hatásfokkal működik.



3. ábra: Az ammónia megjelenési aránya a vízben a pH és hőmérséklet függvényében

A magyarországi vizek pufferkapacitása meglehetősen magas, ezért a pH változtatásához nagy mennyiségű vegyszer adagolása szükséges. Az eljárás után a pH értéket vissza kell állítani, ami további vegyszer adagolását teszi szükségessé. A vázolt technológia alkalmazása ezért ivóvíztisztításra nem túl gazdaságos megoldás.

A vegyszeres kezelés után az ammónia valamely gázzal (levegő vagy gőz) a vízből kiűzhető (4. ábra).



4. ábra: Az ammóniával szennyezett víz tisztításának teljes vázlata

A folyamat tisztított vizet és ammóniában gazdag gőzt/gázt eredményez. Ez utóbbit kezelni kell, melyre az alábbi három megoldás az ajánlható:

1. Katalitikus ammónia oxidáció: Az ammóniával terhelt gáz áramot felhevítés után egy katalizátor segítségével oxidálják:

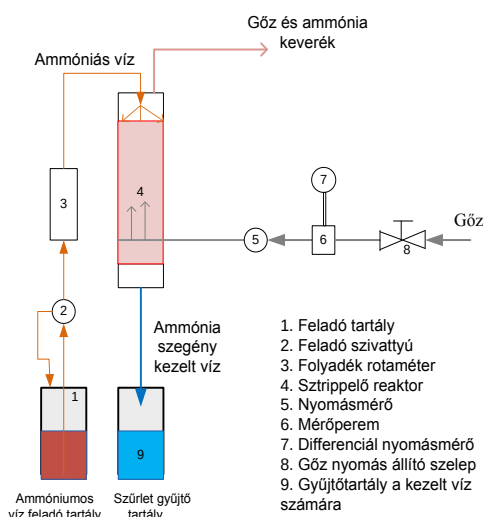
2. Savas mosás: A nagy ammónia tartalmú közeget egy reaktorba vezetve savas mosófolyadékkal (általában kénsavval) hozzák össze. A keletkező ammóniumsulfát kristályosítás után értékesíthető.
3. Kondenzáció: A gőzzel történő kiűzés után a kondenzálódott ammóniás vizet koncentrálják, és mint ammóniás vizet értékesítik.

Az egész vízkezelést zárt rendszerben kell elvégezni, és az ammóniával terhelt kiűző közeget feltétlenül tisztítani kell, ugyanis az ammónia toxikus anyag. Belégzése irritálja, marja a nyálkahártyát, a szemet. Belégzése a légutak gyulladását, illetve tüdőödémát okozhat. Nagy ammónia koncentráció ($1,5\text{-}2,5\text{ g/m}^3$) belégzése 30- 60 perc ideig, akár halálos is lehet. Ellenjavaslat, ecetsav-gőz belégzése.

A gyomorban történő felvétel gyomorvérzést, keringés-összeomlást okozhat. A semlegesítés érdekében ecetsav vagy citromsav fogyasztása javasolt. Felszíni vizekben bázikus körülmények között hal-méreg.

3. KÍSÉRLETI TECHNOLOGIA AZ AMMÓNIA KIŰZÉSÉRE

Az általunk, egy vállalatnál végzett laboratóriumi jellegű kísérletek célja az volt, hogy megállapítsuk az ammónia kiűzés hatásosságát, meghatározni azt, hogy milyen paraméterek, milyen mértékben befolyásolják annak hatásosságát. Ebből a célból egy kísérleti eljárást állítottunk össze, melynek sémája látható az 5. ábrában.



5. ábra: Az ammónia kiűzésre összeállított technológia sémája

A kísérleti technológia a pH beállítást, az ammónia kiűzést, valamint a kiűző közeg tisztítását foglalja magába. Az ammónia tartalmú kiűző közeg tisztítására kísérlet során nem került sor.

A kísérleti technológia a következő:

A kezelt szennyvíz pH-ját mértük, majd Ca(OH)_2 -vel lúgosítottuk, a kiűzési pH-ig. (A mész alkalmazás hátránya nagyobb szulfáttartalom mellett a gipszképződés, illetve kicsapódás. A legtöbb ammóniás víz azonban nem tartalmaz annyi szulfátot, amely a keletkező gipsz kicsapódáshoz vezethetne.) A lúgos szennyvizet egy szivattyúval rotaméteren keresztül, szórófej segítségével adtuk fel a sztrippelő reaktorra. A feladás térfogatárama a rotaméter és a szivattyú nyomóágában kialakított fojtással, szennyvíz visszavezetéssel szabályozható.

A sztrippelő reaktor egy 104 mm-es belső átmérőjű rozsdamentes csőből készült, melyben egy perforált álfenék tartotta az 1 m magas porózus kerámia töltetanyag halmazt.

A kiűző közegként gőzt alkalmaztunk, melynek mértük a nyomását. A gőz felhasználás meghatározhatósága érdekében beépítésre került egy mérőperem, melynek két oldala között mértük a nyomáskülönbséget. A mérőperem méreteit, beépítését, valamint a szállított gőzmennyiségét a mért adatok (nyomás és nyomáskülönbség) ismeretében az MSZ 1709/3-67 szabvány segítségével határoztuk meg. A kiűzött ammóniát (minimális mennyiségét figyelembe véve) a kiűző közeggel együtt a légtérbe vezettük.

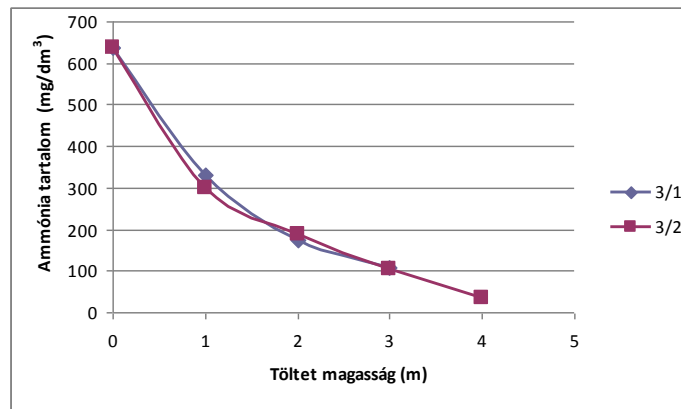
Egy-egy kísérlethez 10-20 liter ammóniás vizet használtunk, a pH-ját 10 és 12 közöttire állítottuk be. A feladási térfogatáramot $50\text{--}200\text{ dm}^3/\text{h}$ -ban határoztuk meg. A kiűző gáz hőmérséklete 133°C , a nyomása 1 bar közelében volt. A sztrippelő reaktorban az előkezelt mintát több alkalommal (3x – 6x) engedték át, magasabb reaktort (töltetet) modellezve.

Kísérletek közben mértük a kezelt víz pH-jának, hőmérsékletének alakulását a kiűző gőz paramétereit, az ammónia tartalom alakulását.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

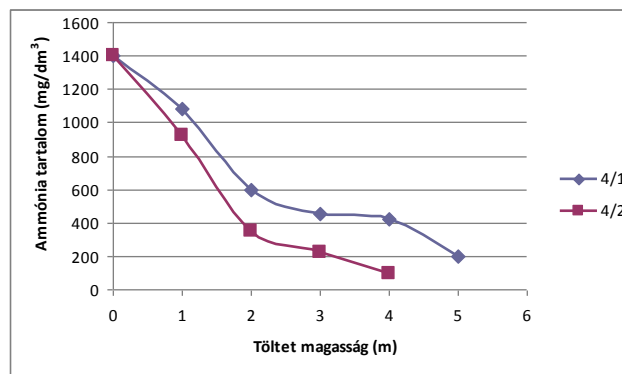
A kísérleteket különböző ammónia tartalmú vizekkel végeztük a technológiai paraméterek változtatása mellett, hogy megvizsgáljuk azok hatásait. Az ammónia tartalom csökkentés jellege mértéke az alábbi 6.-... ábrákban láthatók.

Az első kísérleteknél a víz NH_4 -tartalma nagyon alacsony, mindössze $636,3\text{ g/m}^3$. A kísérlethez alacsonyabb gőznyomást állítottunk be, és a pH hatását vizsgáltuk a kiűzésnél. Az egyik kísérletnél 11,85-re, a másodiknál 10,45-re módosítottuk a kezelendő víz pH értékét Ca(OH)_2 adagolással. A 6. ábra adatai alapján megállapítható volt, hogy az ammónia tartalom a választott paraméterek mellett, a vizsgált pH tartományban gyakorlatilag egy 4m-es reaktorban jelentősen 100 mg/l alá csökkenthető.



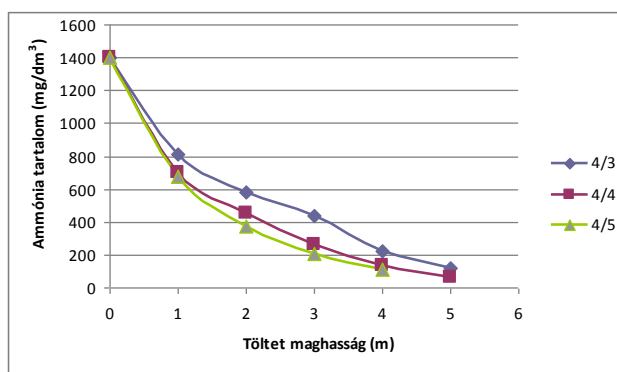
6. ábra: A kezelt víz ammónia tartalmának alakulása a reaktorban levő töltet magasság függvényében (ugyanolyan gőzfelhasználás, feladási térfogatáram mellett)

A következő kezelt víz már magasabb ammónia koncentrációval rendelkezett. A 4/1 jelű kezelést az előző vízhez hasonlóan végeztük. Az eredmény alapján (7. ábra) az ammónia kiűzés hatásfoka jelentősen csökkent, viszont a kiűző gőz fajlagos mennyiségét 25 %-kal növelve (4/2jelű görbe) a víz ammónia tartalma 4 m-es tölteten átengedve jelentősen, kellő mértékűre csökkenthető.



7. ábra: A kezelt víz ammónia tartalmának alakulása a reaktorban levő töltet magasság függvényében (különböző gőzfelhasználás, azonos pH és feladási térfogatáram mellett)

A következő kísérlet sorozatnál a kiűző gőz térfogatáramát és a víz pH-ját is változtattuk (8.ábra).

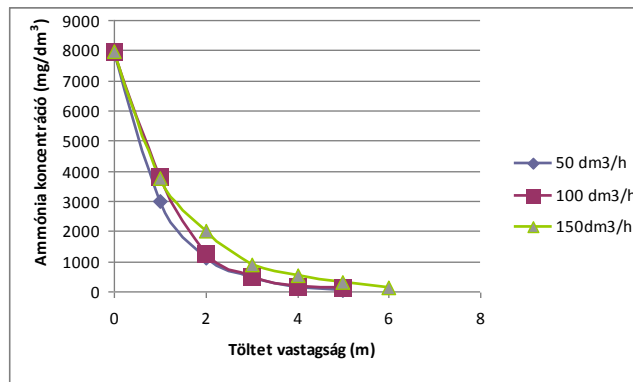


8. ábra: A kezelt víz ammónia tartalmának alakulása a reaktorban levő töltet magasság függvényében (különböző gőzfelhasználás, és pH valamint azonos feladási térfogatáram mellett)

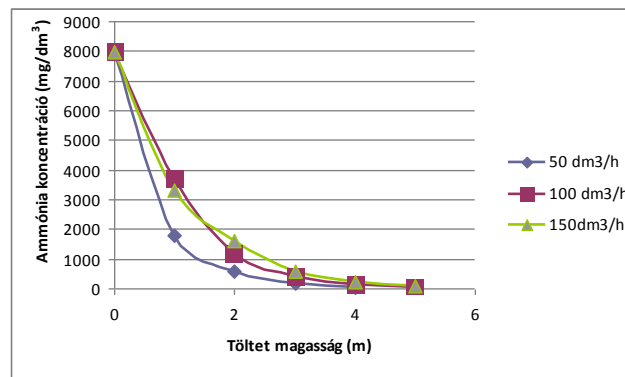
Az eredmények alapján a fajlagos gőzfelhasználás növeli a kiűzhető ammónia mennyiségét, a pH hatásának alakulását viszont a víz sótartalma, jellemzői erősen befolyásolhatják, amely természetesen az ammónia kiválását is befolyásolhatja. Az eredményekből az is látható, hogy egy 4 m-es töltettel a közel 1500 mg/l-es kiindulási ammónia koncentrációból is elérhető 100 mg/l-es vég koncentráció.

A következőkben egy még jelentősen magasabb kiindulási ammónia koncentrációjú víz kezelésére végeztünk kísérleteket. A 9. ábrában feltüntetett eredményeket adó kísérleteknél azonos pH értékű vizet adtunk fel, a kiűző gőz mennyisége konstans, 13,3 kg/h volt, a feladási térfogatáramot pedig jelentősen növeltük. A 10. ábrában pedig jelentősen, 43 %-kal növeltük a fajlagos gőzfelhasználást.

Az eredmények azt mutatják, hogy ilyen magas kiindulási ammónia koncentráció mellett is jelentősen csökkenthető a víz szennyezettsége megfelelő paraméterek alkalmazása segítségével, és ebben az esetben is elérhető volt a 4 illetve 5 m magasságú töltetben való sztrippeléssel a megcélzott 100 mg/l-es ammónia tartalom a kezelt vízben. A görbék lefutása szerint a szennyezett víz feladási térfogatárama jelentősen nem befolyásolta az ammónia kiűzését a kísérleti paraméterek mellett, ugyanakkor a kiűző gáz fajlagos térfogatáramának növelése, a vizsgált tartományban, csökkentette az ammóniamentesítéshez szükséges kontaktidőt, illetve a szükséges reaktor töltet magasságát.



9. Ábra: A kezelt víz ammónia tartalmának alakulása a reaktorban levő töltet magasság függvényében (azonos gőzfelhasználás, és pH, valamint különböző feladási térfogatáram mellett)



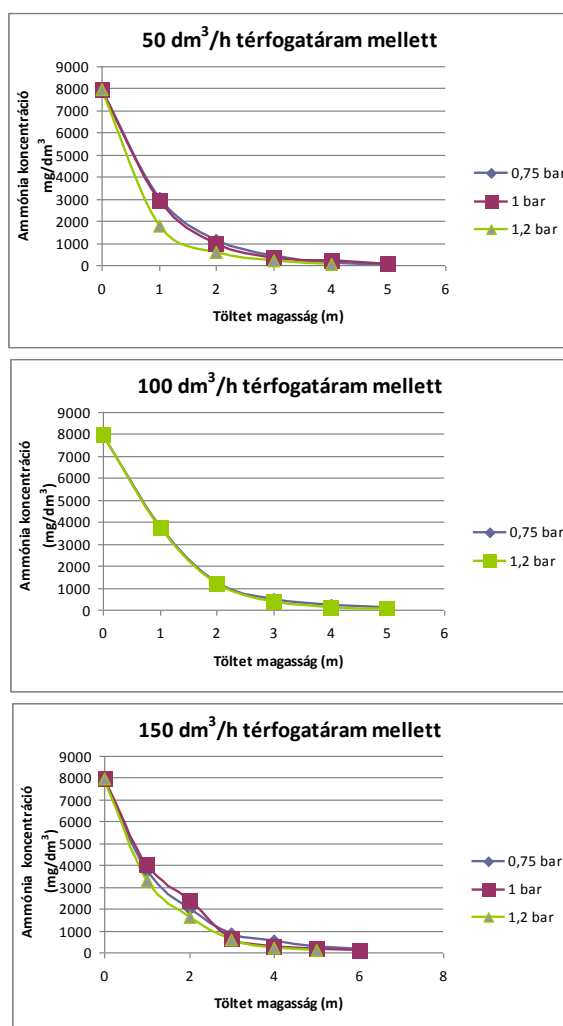
10. ábra: A kezelt víz ammónia tartalmának alakulása a reaktorban levő töltet magasság függvényében (nagyobb, de állandó gőzfelhasználás, azonos pH és változó feladási térfogatáram mellett)

Az előzőekben vázolt kísérletek eredményeit a feladási térfogatáram függvényében is ábrázoltuk a különböző gőzfelhasználást (gőznyomás) figyelembe véve a 11. ábrában. A görbék lefutásából látható, hogy a választott térfogatáram mellett a fajlagos gőzfelhasználás is hatással van az ammónia kiűzésre, melynek mértéke különböző. Az 50 dm³/h térfogatáramnál a 0,75 illetve 1 bar-os sztrippelő gőz hatása közel azonos, míg az 1,2 bar hatására jelentősebb a tisztítás mértéke, és 1 m töltet vastagság megspórolását jelentheti.

100 dm³/h feladásnál a két szélső gőznyomás felhasználása hasonló eredményhez vezet, ugyanakkor az utolsó 2-3 m töltetben a leválasztás a nagyobb gőznyomásnál hatásosabb.

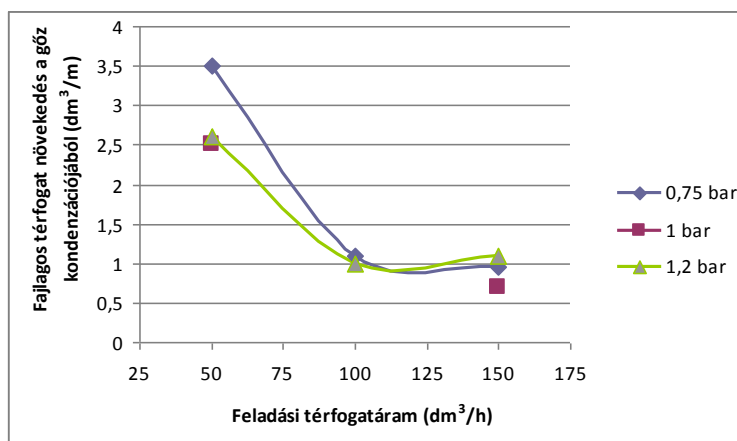
A 150 dm³/h térfogatáram alkalmazásakor szintén a nagyobb gőznyomás eredményez jobb eredményt. Ennek oka az, hogy a nagyobb gőznyomás több kihajtó gőzt is jelent, ugyanakkor ez a gőznyomás nagyobb ellenállást fejt ki a töltetek között lefele áramló vízzel szemben és hosszabb benntartózkodást eredményez, amely a szétválasztásra kedvezően hat.

A feladási térfogatáramok közül viszont a választott legkisebb biztosította a jobb eredményt, azaz a nagyobb fajlagosfelület kialakulását (a fajlagos felület nagysága pozitívan hat a gázkiűzés mértékére). Az eredmények szerint, egy meghatározott paraméterrel rendelkező víz tisztítása esetén a kiűzési paraméterek (fajlagos feladási térfogatáram, kiűző közeg, gőz mennyisége, oszlop magasság stb.) meghatározhatók. A gőz választása esetén azonban számolni kell azzal, hogy kiűzés közben a gőz egy részéből kondenzvíz keletkezik.



11. ábra: Az ammónia kiűzés alakulása a reaktorban levő töltet vastagság függvényében a kiűző gőznyomás és térfogatáram változtatás hatására

A 12. ábrában a 10l víz kezelése közben keletkező, gőzből származó fajlagos kondenzvíz mennyiségek láthatók 1 m töltet vastagságra vonatkoztatva, a feladási térfogatáram és gőznyomás függvényében.



12. ábra: A gőz kondenzációból származó fajlagos víz térfogat növekedés 1 m vastagságú töltetben a feladási térfogatáram és kiűző gőz nyomása függvényében.

Az ábra alakulása szerint a feladási térfogatáram és a gőznyomás is hatással van a kondenzvíz mennyiségére. A kisebb feladási térfogatáram (50 dm³/h) kétszer, háromszor több kondenzvíz keletkezéséhez vezet, mint a 100 illetve 150 dm³/h értékű térfogatáramok. A kísérleteink szerint az alkalmazott paraméterek mellett a gőz nyomása kisebb mértékben hatott a kondenzvíz keletkezésére. Kis térfogatáramnál az 1,2 bar 1 dm³-rel kevesebb kondenzvíz keletkezéséhez vezetett, mivel a kezelt víz hőmérséklete már az első méteren jelentősen magasabb lett, és végig néhány fokkal magasabb volt. Az adatok alapján a 100 és 150 dm³/h feladási térfogatáramok a kondenzvíz keletkezésének mennyiségét lényeges nem befolyásolták.

5. AZ EREDMÉNYEKBŐL LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK

Összefoglalva az elvégzett kísérletek eredményeit az alábbi következtetések tehetők.

A kísérletek eredményei egyértelműen igazolják, hogy a pH beállítás (a javasolható pH érték jelen víznél 11,5 -12 közötti) utáni gőzzel való ammóniakiűzés a kérdéses technológia kezelésére eredményesen alkalmazható.

Ez esetben a gőzből származó kondenzvíz pH csökkentő hatása nem számottevő, az ammóniamentesítés hatásfokát nem csökkenti. A víz lugosítása történhet Ca(OH)₂-vel, illetve NaOH-val. A meszes kezelés előnye hogy olcsóbb, azonban a kezelt vízben jelentős pelyhesedést okoz, mely azonban a töltet első részében kiszűrődik (ez a probléma pH kezelt víz előzetes ülepítésével jelentős mértékben javítható). A NaOH alkalmazása ugyanakkor kedvezőtlen mértékben szennyezi a vizet, növelve annak Na⁺- ion tartalmát, és veszélyesebb anyagnak is minősül.

A felületi terhelés a kiűző reaktorban célszerűen kisebb legyen, mint 10-12 m³/m²h, és lehetőleg konstans. Ennél nagyobb értékek esetén is végbemegy az ammóniamentesítés, de nagyobb töltet

vastagság szükséges a hasonló mértékű tisztítás eléréséhez. A reaktorban kialakított szükséges töltet magasság a víz eredeti ammónia tartalmának, a kívánt tisztítási hatásfok valamint az üzemeltetési paraméterek függvénye.

A kiüző közeg lehet gőz vagy levegő. Az ajánlott fajlagos gőzhasználat a kísérlet eredményei alapján nagy, több ezer mg/l ammónia tartalomnál 0,18-0,19 t gőz/m³ víz, amely 1000 mg/l esetén közel 2/3-ára csökkenthető. A gőz felhasználása a technológia közben kondenzvíz keletkezésével jár, melynek mennyisége a gőz, a sztrippelő oszlop töltetének, a kezelt víz hőmérsékletének, valamint a gőz térfogatáramának, a töltet magasságának függvénye.

A levegő felhasználása kb. 2000 m³ levegő/m³ betáp víz fajlagos térfogatáram igényre van szükség. Felhasználás előtt a levegőt legalább 40 °C-ra kell melegíteni és gondoskodni kell a kezelendő víz felmelegítéséről is, kb. 60-70 °C-ra.

A reaktorból távozó ammóniás gőz levegő kellemetlen illatú, toxikus anyag rendszer, ezért a feladat szigorúan zárt rendszerben végezhető, és továbbkezelése szükséges.

A tanulmány a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

6. IRODALOMJEGYZÉK

1. Ammoniak, NH₃. Wasser-Wissen, Das Internetportal für Wasser und Abwasser; www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/ammoniak.htm.
2. S. Meckl, R. Römer, L. Schlüter, R. Wunder: Strippen von Ammoniak aus den Abwaesser von Rauchgaswaeschen; BASF AG, Ludwigshafen
3. J. Gebel, A. Frye, S. St. Kollbach, W. Dahm: Ammoniakrecycling aus den Prozesswaessern der Schlammmentwaesserung; ENVIRO CONSULT; Korrespondenz Abwasser, Nr.4/94.
4. R. Rautenbach, J. Gebel, A. Frye, J. St. Kollbach, W. Dahm: Bilanzierung einer Ammoniak-Strippkolonne unter Berücksichtigung des Dissoziationsgleichgewichtes Ammoniak/Ammonium; Korrespondenz Abwasser Nr. 1/95
5. Technológiai fejlesztések; MAVÍZ MB 2005-2007.
6. Vizek ammóniatartalmának eltávolítása természetes zeolitokkal, laboratóriumi kísérletek; Új Kör-Kép, 1994. Július-Augusztus.
7. Galbács Z., Nagy J.: Regenerálható ammónia eltávolító; The 12th Symposium on Analytical and Environmental Problems; Szeged, 2005. 09. 26.
8. Folyadékáram mérés mérőperemmel; MSZ 1709/3-67
9. Laboratóriumi kísérletek

GYÓGYSZEREK ÉS METABOLITJAIK ELTÁVOLÍTHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA SZENNYVÍZBŐL

Dr. Bokányi Ljudmilla¹, Dr. Emmer János¹, Leskó Gábor^{1,2}, Varga Terézia¹

¹Miskolci Egyetem

²ÉMK Észak-Magyarországi Környezetvédelmi Kft.

BEVEZETÉS

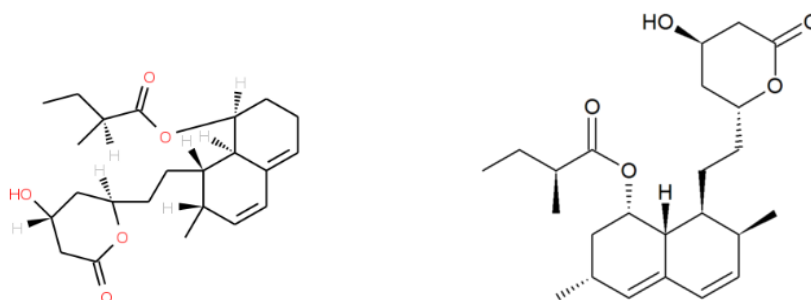
Nagyon komoly probléma a modern fogyasztói társadalomban a nehezen lebomló gyógyszerek és a metabolitjainak megjelenése a szennyvízben, talajvizekben és az ivóvízben [1]. A metabolitok az emberi anyagcsere köztes és végtermékei, amíg a gyógyszermaradványok a gyógyszergyártási folyamatokból származnak. Számos tudományos kutatási projekt folyt már és folyik jelenleg is ezeknek az anyagoknak a kimutatására, azonosítására. Azonban ezeknek az ipari méretekben történő eltávolításuknak megoldása még nagy kihívást jelent világszerte a kutatók számára. A Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézete együttműködve az ÉMK Kft.-vel, mint ipari partnerrel, illetve a Kémiai Intézettel karöltve vizsgálatokat végzett a gyógyszermaradványok és metabolitjainak eltávolítására szennyvízből, labor és üzemi körülmények között, valamint meghatározta a gyógyszermaradványok megoszlását a szennyvíztisztítás különböző köztes technológiai lépcsőiben és a tisztított vízben. A tanulmány ezekből az eredményekből mutat be néhányat.

GYÓGYSZERGYÁRTÁSBÓL SZÁRMAZÓ FERMENTLÉ ANAEROB LEBONTÁSÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA

Az ÉMK Kft. szennyvíztisztító telepe a kommunális szennyvizekkel együtt gyógyszeriparból származó fermentleveket is kezel. Ez a szennyvíz kompaktin és lovastatin fermentációjából származó reziduumokat tartalmaz, és magas lebegőanyag és szervesanyag tartalom jellemzi. A reziduumok olyan poli-hetero-aromás vegyületek, amelyek biológiailag nehezen bonthatók, ahogy ez az *1. ábrán* látható.

Az anaerob lebontás lehetőségét egy kutatási együttműködés keretében vizsgáltuk a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézete az ÉMK Kft.-vel, laboratóriumi és

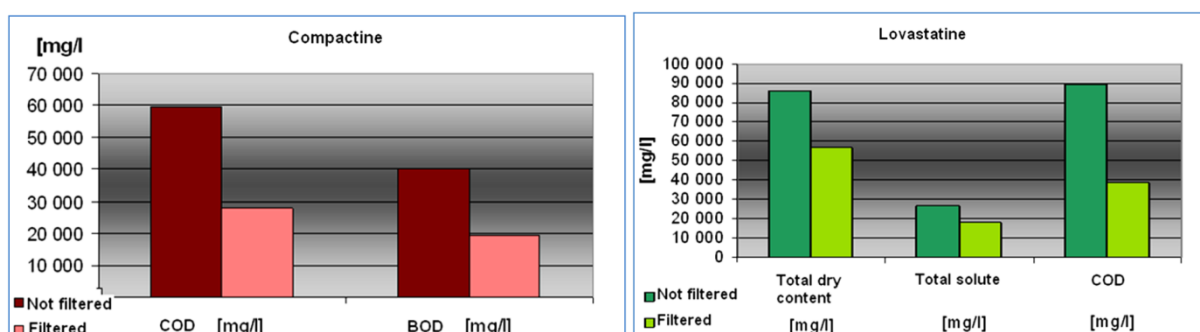
félüzemi körülmények között. A kísérleteket szűrt és szűretlen nyers fermentlével végeztük. A minták fizikai és kémiai paraméterei a 2. ábrán láthatók.



1. ábra: Kompaktin (bal) és lovastatin (jobb) szerkezeti képlete

A szűretlen kompaktin fermentlé KOI értéke 60.000 mg/L, alacsonyabb, mint lovastatin fermentlé esetében (90.000 mg/L). A gyógyszermaradványok jellemzőinek diagramja a 2. ábrán látható.

A laborkísérleteket termofil körülmények között végeztük (54° C) a DIN 38414 S8 szabvány szerint [2]. A félüzemi kísérletek termofil és mezofil (28 ° C) körülmények között is zajlottak. Az összes anaerob kísérlet során megfelelő oltóanyagot használtunk.



2. ábra: Fermentlevek fizikai, kémiai paraméterei

Sem a labor, sem az üzemi kísérlet nem hozott pozitív eredményt. Az üzemi kísérletben a BOI-nak csak egy kis része alakult át biogázzá [3].

Az a következtetés vonható le eredményképpen, hogy a nehezen bontható poli-hetero-aromás vegyületeket nem lehet közvetlenül biológiailag lebontani, ugyanis azok a mikroorganizmusok számára nem hozzáférhetőek. Tehát ahhoz, hogy a fermentlevek szükséges lebontását elérjük, más technológia, vagy több módszer kombinációjának alkalmazása szükséges.

Ezt követően megvizsgáltuk más eljárások alkalmazásának lehetőségét a metabolitok eltávolítására a köztes technológiai lépcsőknél és a tisztított szennyvizeknél egyaránt a szennyvízkezelőben.

FERMENTLEVEK OXIDÁCIÓS ÉS UV-SUGÁRRAL TÖRTÉNŐ KEZELÉSE

Az ÉMK Kft. szisztematikus kísérleteket végzett az aerob módon előkezelt fermentlé szennyvizekkel. Az aerob körülmények között biológiailag előbontott szennyvizek KOI értékei magasabbak voltak 1000 mg/L-nél, BOI értéke 0-10 mg/L között mozgott. A biológiai előkezelést követően a mintáknak volt egy vöröses barnás színe.

Laborkörülmények között az oxidációs kísérletek során a következő erős oxidáló szereket használtuk: nátrium-hypoklorid, hidrogén-peroxid és ózon.

A nátrium-hipoklorid adagolás hatásosnak bizonyult, azonban csak abban az esetben, ha nagy feleslegben került adagolásra, ami azonban negatív hatással van a biológiai rendszerekre. A kezelt fermentlé színe alig változott. A H_2O_2 adagolás változtatott a fermentlé színén, világossárga lett, azonban ezt is nagy dózisban történő adagolás mellett, amelyet KOI növekedés és egyéb más problémák követtek [4].



3. ábra: Ózon reaktor (bal) és fermentlé az ózonos kezelés előtt (barnás színű), ózonos kezelés után (áttetsző)

Az ózonos kezelés eredménye teljesen áttetsző víz lett, ahogy az a 3. ábrán is látható. A szennyvíz KOI értéke jelentősen csökkent, míg a BOI_5 értéke nőtt. Ez azt jelenti, hogy az ózonos oxidáció a szerves anyag egy részét oxidálta el teljesen CO_2 -ig, a többi részét csak degradálta, ezzel hozzáférhetővé téve a mikroorganizmusok számára. Hasonló eredményekről számol be egy korábbi tanulmány [5].

2011. augusztusában Sajóbáonyba egy ipari ozonizáló rendszer került telepítésre, amellyel azóta is folyamatosan zajlanak a kísérletek (3. ábra). A rendszer egy 4 kg/h ózon kapacitású ózongenerátorral van ellátva. A generátor két sorbakapcsolt ózonreaktorhoz és egy ülepítőhöz csatlakozik. Az ózon-gáz beadagolása ellenáramban történik. A vizsgálatok alatt maximum 4kg/h ózont adagoltunk 10 m³/h lovastatin vagy kompaktin fermentléhez. Kompaktin fermentlé adagolása során az optimális ózon

dózis 3 kg/h körül volt. A KOI érték 600...700 mg/L-re csökkent, a BOI_5 150...200 mg/L-re nőtt, míg a szennyvíz kellemetlen színe teljesen eltűnt. Tapasztalataink szerint 1 kg ózon 0,3 kg KOI-t tud eloxidálni és a további 0,3 kg KOI-t biológiailag bonthatóvá tenni. Ezért a teljes hatásfok körülbelül 50-60%.

Következésképpen az ozonizálást egy előkezelésnek kell tekinteni, melyet egy biológiai kezelés követ.

Az UV-sugárzás is tesztelésre került. Ez a kezelés egy minimális színváltozást váltott ki a szennyvízben, de a KOI egyáltalán nem változott. Valószínűleg ennek oka az volt, hogy a rövidhullámú sugarakat elnyeli a sötét színű szennyvíz. Egy kevés ózon keletkezett, azonban ez nem volt elegendő.

DICLOFENAK ELOSZLÁSÁNAK MEGHATÁROZÁSA A SZENNYVÍZTISZTÍTÁSI TECHNOLOGIA KÖZTES ÉS VÉGTERMÉKEIBEN

A diklofenák egy gyakran előforduló gyógyszer a fogyasztói társadalmakban [6]. Ezért ezt a gyógyszert választottuk, mint nyomjelzőt a metabolit vizsgálataink során. A laborkísérletek során 1 m³ normál kommunális szennyvizhez kevertünk be 1g hatóanyag-tartalmú tiszta diklofenák gyógyszert. Modelleztünk egy kommunális szennyvíztisztító technológiát, amely állt egy homogenizálásból és egy koagulálásból, ahol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alkalmazásával a pH-t 8,5-re emeltük fel, majd FeCl_3 hozzáadásával 8-ra állítottuk be. Ezután 20 perces keverést követően 3 óra ülepedés következett. A leválasztott iszap mennyisége 20...30 L volt. Minden fázisból mintavétel történt, majd a diklofenák koncentrációjának mérése következett a "Kis Analitika" Kft. laborjában GC-MS-sel, illetve a Miskolci Egyetemen a HPLC-VWD 275 nm, UPLC-PDA 275 nm, UPLC-MS ESI-SIR, 294 UPLC-MS ESI-SIR 250 módszerekkel, ill. műszerekkel.

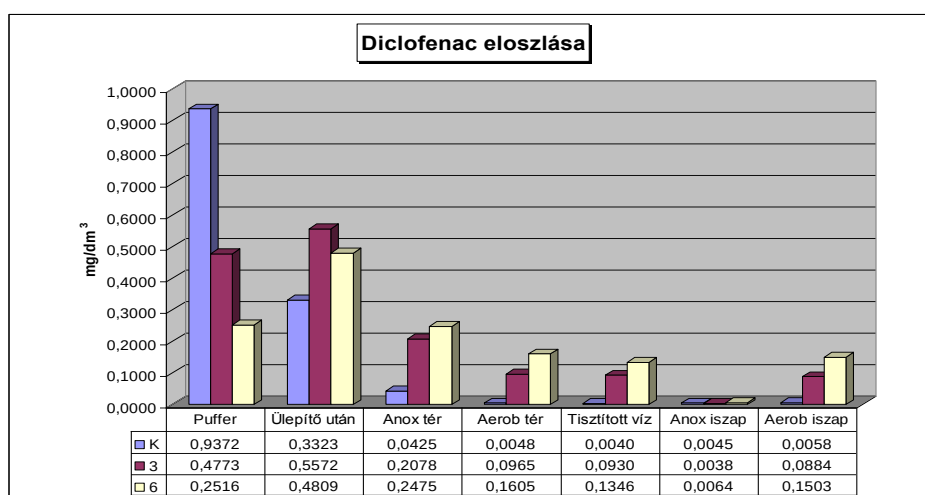
A metabolit nyomjelző eloszlását meghatároztuk a félüzemi rendszerben is egy fejlesztés alatt álló kis szennyvíztisztító berendezésben [5], amely aerob és anaerob biológiai részt is tartalmaz. *Ez utóbbi kutatást a WWTREC09 kétoldali projekt támogatta.*

Ebben az esetben 12...15 m³ kommunális szennyvizet szennyeztünk be 8g diklofenák gyógyszerrel. A mintákat egy szisztematikus tervnek megfelelően vettük. A kísérlet kiértékelése megmutatta a különbségeket a különböző technológiai lépések között a gyógyszermaradványok és metabolitjainak tekintetében. Látható volt, hogy a koaguláció és ülepedés után a metabolit nyomjelző 7%-kal csökkent a laborkísérletben, és 18%-kal a kis ipari berendezésben. Az eltávolítás nem egyenlő a lebomlással, a gyógyszer egyszerűen megoszlott a kiülepedett iszap fázis és a szuszpenzió fázis között. Az iszapban a

diklofenák indikálható volt oldott formájában. Ezért is a leválasztott szennyvíziszap kezelése elengedhetetlen. A későbbiekben részletesebben fogunk foglalkozni ezzel a kérdéssel.

A 4. ábra szemlélteti a diklofenák koncentrációját a kifejlesztett kis szennyvíztisztító köztes technológiai lépcsőiben [4]. A diklofenák eltávolítása a biológiai lépcsőben viszonylag magas volt: 65%. A további membránszűrés eredményezett 11%-os eltávolítást. Ezért a teljes gyógyszermaradvány eltávolítása 76%-os volt.

Mindazonáltal a kezelt vízben maradó 24% azt mutatja, hogy további kezelés szükséges.

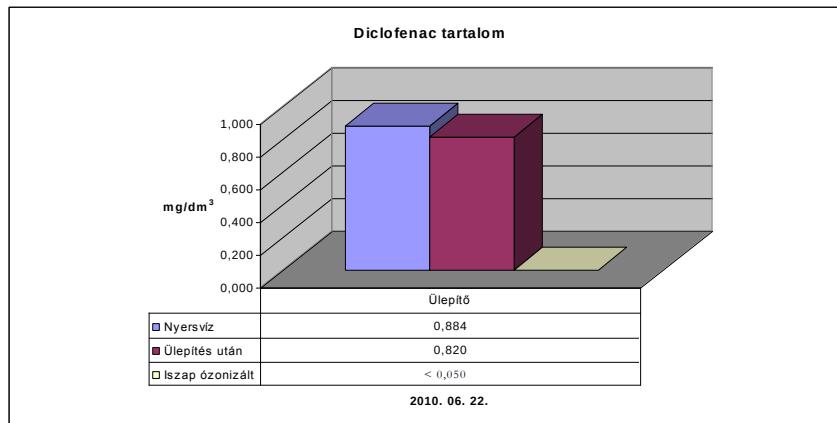


4. ábra: A diklofenák koncentrációja a kifejlesztett kis szennyvíztisztító köztes technológiai lépcsőiben

A TISZTÍTOTT SZENNYVÍZ ÉS A SZENNYVÍZISZAP FERTŐTLENÍTÉSÉNEK LEHETŐSÉGE

Annak érdekében, hogy utó tisztítsuk a tisztított szennyvizet beépítettünk egy ozonizálót a tisztított víz áramba, és az ózont bubokékoltattuk be a tisztított szennyvízbe. A kísérlet meglehetősen sikeresnek bizonyult, a diklofenák nem volt kimutatható.

Az ülepítés után kapott szennyvíziszapot ózonnal kezeltük, azért hogy meghatározzuk, hogy lehetséges-e ózonnal fertőtleníteni azt a gyógyszermaradványoktól és metabolitjaitól.



5. ábra: Diklofenák koncentráció a nyers szennyvízben és a szennyvíziszapban ülepítés és ozonizálás után

Az 5. ábrán az ozonizálás hatását láthatjuk a diklofenák koncentrációra az iszapban, összehasonlítva a nyers szennyvízzel és az ülepített szennyvíziszappal. Az ozonizált iszapban a diklofenák nem volt kimutatható.

KÖVETKEZTETÉSEK

A gyógyszermaradványok és metabolitjainak eltávolításának lehetőségét, ami egy nagyon fontos K+F feladat napjainkban, vizsgáltuk labor és üzemi szinteken. Megállapítást nyert, hogy a biológiai lebontás ezeknél a nehezen bontható anyagoknál nem elégséges, a biztonságos eltávolításhoz a különböző technológiák kombinációjának alkalmazására van szükség, ahhoz hogy megelőzzük vizeink szennyezését és az emberi egészséget óvjuk. Az ozonizálás egy ígéretes technológiai erre a célra.

A tanulmány a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

IRODALOM

1. Heberer, Th.: **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data** .Toxicology Letters 131 (2002) 5–17.
2. VARGA, T. - BOKÁNYI, L.: **Biogas production from municipal wastes and derivatives**, Micro CAD, International. Scientific Conference, ISBN 978-963-661-742-4Ö, ISBN 978-963-661-744-8, Miskolc, 2007, p.15-20
3. Sztankovics D.: **Gyógyszeripari szennyvíz anaerob bontási és biogáz előállítási kísérlete**, Diplomamunka (Témavezető: Dr. Bokányi, L.) Miskolci Egyetem, 2009
4. **Kis méretű szennyvíz-tisztító és víz újrahasznosító berendezés fejlesztése c. projekt** WWTREC09. II. sz. jelentés
5. Thomas A. Ternesa,*, Jeannette St. ubera, Nadine Herrmanna, Derek McDowella, Achim Riedb, Martin Kampmannb, Bernhard Teiserc: **Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?**, Water Research 37 (2003) 1976–1982.
6. Dele Stülten, Sebastian Zühlke, Marc Lamshöft, Michael Spiteller: **Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents**. Science of the Total Environment 405 (2008), 310-316

A NAGY FŰTŐÉRTÉKŰ MBH TERMÉK TOVÁBBI NEMESÍTÉSÉNEK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATA

Nagy Sándor¹, Cseppely Vivien²

tanszéki mérnök

MSc hallgató

*Miskolci Egyetem, Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet, 3515 Miskolc-
Egyetemváros*

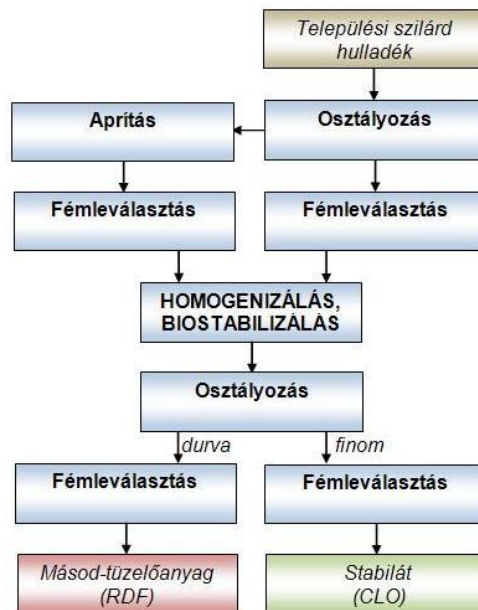
Összefoglaló. Intézetünk az AVE- Miskolc Kft.-vel együttműködve vizsgálta az Avas városrész hulladékának mechanikai-biológiai kezelésének lehetőségét [1]. Cikkünkben a kezelés során kapott nagy fűtőértékű frakció fémmentesítésének és brikettálhatóságának vizsgálatának eredményeit közöljük. A kísérleti dugattyús préssel végzett kísérletekkel behatárolhatóvá váltak a brikettálás optimális paraméterei a préselési nyomás illetve hőmérséklet vonatkozásában. Meghatároztuk a vizsgált technológia teljes anyagmérlegét.

1. BEVEZETÉS

A Magyarországon évente keletkező mintegy 5 millió tonna szilárd települési hulladék (TSZH) kb. 75%-a deponálásra kerül. A lerakásra kerülő mennyiség (szelektív hulladékgyűjtés maradékanyaga) tömegcsökkentésére és stabilizálására többféle technológia alkalmas, melyekkel a vegyes hulladék nagy fűtőértékű, energetikai célokra alkalmas frakcióra és egy komposzt szerű stabilátra bontható. Az egyik legelterjedtebb kezelési mód a mechanikai biológiai hulladékkezelés (MBH). Az intézetünkben kutatómunka folyt MBH technológiával történő hulladékkezelésre az AVE-Miskolc Kft.-vel együttműködve, amelynek során előállítottunk egy nagy fűtőértékű frakciót, aminek vizsgáltuk a tüzelőanyaggá alakíthatóságát.

2. HULLADÉK KEZELÉSI TECHNOLÓGIÁK

A települési szilárd hulladékból történő másodlagos tüzelőanyagok (Refuse Derived Fuel, röviden RDF) előállítását szolgáló mechanikai eljárások mintegy 20-25 éve ismeretesek. A biológiailag lebontható rész nedvességtartalmának csökkentésére és a jobb minőségű tüzelőanyag előállítása érdekében került sor a TSZH maradék anyagának ún. stabilizációs kezelésére. Ma a maradék hulladék kezelésének ez a módszere a mechanikai, biológiai vagy termikus eljárások kombinált alkalmazásából tevődik össze. A mechanikai biológiai hulladékkezelés általános folyamatát mutatja az 1. ábra.



1. ábra. Általános MBH technológia

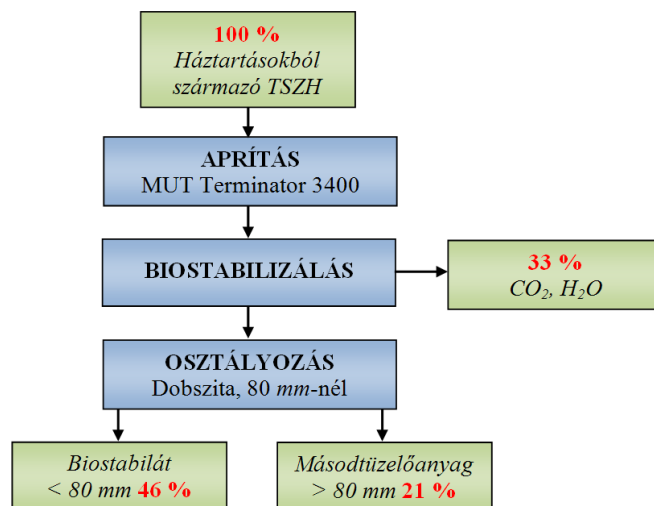
A Magyarországon alkalmazott technológiák közül az egyik esetben a beérkezett települési szilárd hulladékot az aprítást és fém leválasztást követően biológiai kezelésnek vetik alá, ebben az esetben a biológiai kezelés után, a dobszítával leválasztott durva termék az energetikailag hasznosítható frakció. Ilyen technológiára példa hazánkban a Győr-Sashegyi Hulladékkezelő Központ, valamint a Felső-Bácskai Hulladékgazdálkodási Kft. [2, 3].

A másik esetben a települési szilárd hulladékból az aprítást és osztályozást követően csak a 80-100 mm-nél kisebb frakció kerül biológiai stabilizálásra. Ebben az esetben az energetikailag hasznosítható termék egyrészt a technológiai sor elején leválasztott 80-100 mm-nél nagyobb frakcióból és a biológiai kezelést követően előállított durva termékből áll össze. Erre a technológiára példa a Zöld Híd Régió Kft. Kerepes, Ökörtelek-völgyi telepén működtetett hulladékkezelő központ [2, 3].

Az MBH technológiával nyert másodlagos tüzelőanyagokat a hazai gyakorlat szerint erőművek, illetve cementgyárak vásárolják fel, de az elgázosító művek, pirolízis üzemek szintén potenciális felvevőpiacot jelentenének [8].

3. MBH KÍSÉRLETEK AZ AVE MISKOLC KFT-NÉL

A vizsgálatok helyszíne a Miskolctól mintegy 35 km-re fekvő Hejőpapi nagyközség külterületén elhelyezkedő regionális hulladéklerakó volt, amelynek üzemeltetését az AVE Miskolc Környezetvédelmi és Hulladékgazdálkodási Kft. végzi. Az intézeti kutatómunka során MBH technológia alkalmazását vizsgáltuk az Avas lakótelep vegyes szilárd települési hulladékára 2010. júliusában. A hulladékot az MBH kezelésnek vetettük alá (GORE Cover semipermeábilis membránnal fedett statikus, kényszerszellőztetésű ágy, ill. prizma), folyamatosan figyelemmel kísérve a hulladék szemcseméret-eloszlását és összetételét idő függvényében [6, 7]. A négy hétig tartó biostabilizálás folyamatát és anyagmérlegét a következő ábra szemlélteti.

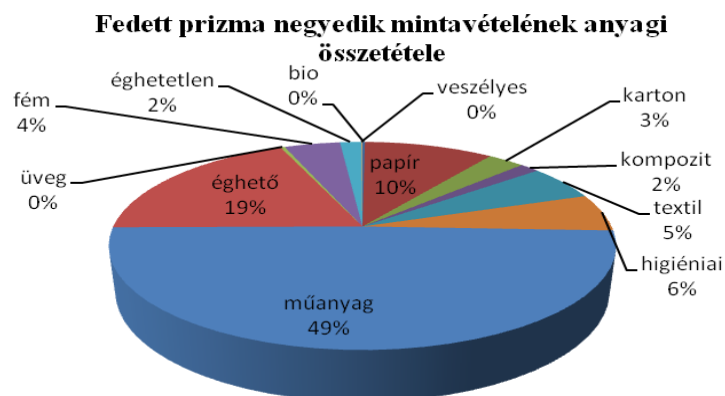


2. ábra. Biostabilizálás folyamatábrája és anyagmérlege

A másodtüzelőanyag frakció szemcseméreteloszlását az 1. táblázat, anyagi összetételét a 3. ábra mutatja be.

1. táblázat. Biostabilizált hulladék szemcseméreteloszlása.

szemcseméret osztály, x [mm]	0... 50	50...75	75...100	100...150	> 150
tömeghányad, Δm [%]	43	12	12	23	10



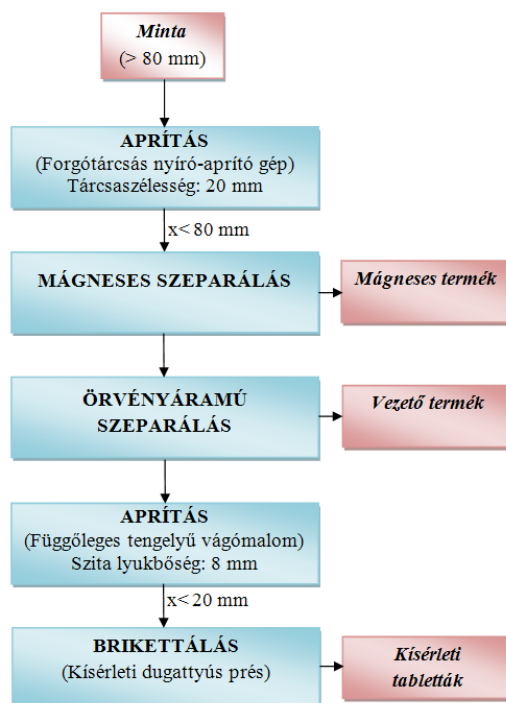
3. ábra. Prizma összesített anyagi összetétele az 50 mm feletti frakcióban az aerob biológiai kezelés végén (4. mintavétel)

Az adatokból megállapítható, hogy a fedett prizma esetén az aerob biológiai lebontás során 33 %-kal csökkent a hulladék tömege, a másod-tüzelőanyag frakció tömegkihozatala 21 % a feladott anyagmennyiségre vonatkoztatva. Ez a frakció egy prekursor terméknek tekinthető és tovább nemesíthető [11].

4. NAGY FŰTŐÉRTÉKŰ FRAKCIÓ NEMESÍTÉSÉRE IRÁNYULÓ KÍSÉRLETEK

A nemesítés során a heterogén települési szilárd hulladékból, illetve azok kezelt változataiból első lépésben általában a nagyméretű darabok leválasztása történik kézi válogatással, a fémek leválasztása mágneses-, és örvényáramú szeparátorok segítségével valósul meg. Inert anyagok (kőzet, beton, téglák stb.) leválasztásának leggyakoribb eszköze a légáramkészülék. Az ilyen módon kezelt és tisztított hulladék adott esetben pelletálható is a jobb kezelhetőség, adagolhatóság és nagyobb fajlagos energiasűrűség elérése céljából [5, 9, 10]. Publikációnk keretén belül a fémek leválasztására, és a pelletálásra vonatkozó mérési eredményeinket közöljük.

A prizma dobszítával történő osztályozása során kaptunk egy finom (< 80 mm) és egy durva frakciót (> 80 mm). A szitálás után a durva termékből vettünk reprezentatív mintát és azon végeztünk a nemesítésre irányuló vizsgálatokat, a teljes vizsgálat sor folyamatábrája a 4. ábrán látható.



4. ábra. Nemesítési kísérlet folyamatábrája (mintakisebbitések nélkül)

4.1 Aprítás forgótárcsás nyíró-aprító berendezéssel

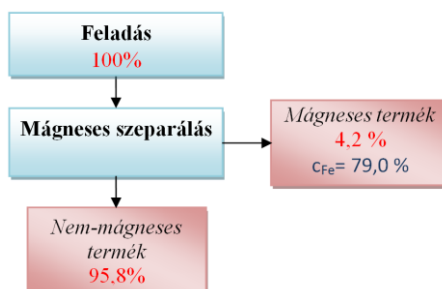
A nemesítési vizsgálatokat 180 kg, biológiai kezelés > 80 mm-es frakciójával végeztük. Első lépésben forgótárcsás nyíró aprító berendezéssel aprítottuk a mintát. Az aprítás során, a nagyméretű éghetetlen anyagokat (pl. kő, téglák) a gép megóvása érdekében eltávolítottuk, de ezek súlya elhanyagolható volt. A töret szemcseméret-eloszlásának nevezetes értékek: $x_{50}=32$ mm, $x_{80}=58$ mm.

2. táblázat. Aprított minta szemcseméret eloszlása

x [mm]	Δm_i [%]	F(x) [%]	f(x) [%/mm]
(80) >63	16,2304	100,0000	0,9547
63...40	19,8953	83,7696	0,8650
40...20	33,5078	63,8743	1,6754
20...12	13,6126	30,3665	1,7016
12...8	7,3298	16,7539	1,8325
8...4	5,7592	9,4241	1,4398
(0) <4	3,6649	3,6649	0,9162
Σ	100,0000		

4.2 Mágneses fémek leválasztása

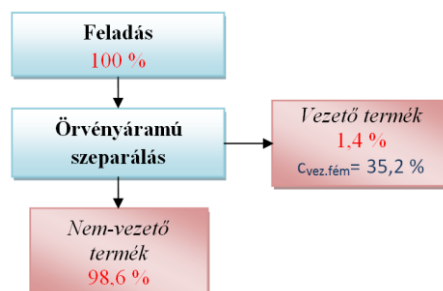
Az aprított anyagból a vas, valamint más ferromágneses és jól mágnesezhető fémek leválasztására az intézetünkben található felsőszalagos mágneses szeparátort (gyártó: TERRACENTER Kft.) alkalmaztuk. Első lépésben meghatároztuk az alsó-, illetve felső szalag közötti távolságot a berendezés megfelelő működése érdekében ($h = 120$ mm). Az alsó szalag sebességét 0,5 m/s-ra állítottuk. Az 5. ábra mutatja a mágneses fém leválasztás tömegkihozatalait, valamint a termék vastartalmát (c_{Fe}).



5. ábra. Mágneses szétválasztás folyamatábrája és néhány szétválasztási paramétere

4.3 Nem mágneses fémek leválasztása

Az intézeti örvényáramú szeparátor (gyártó: ERIEZ, szalagszélesség: 305 mm) segítségével a vezető és nemvezető szemcsék szétválasztására adódik lehetőség. A szeparátorra a már mágneses anyagot nem tartalmazó hulladékot adtuk fel. A heveder sebességét 0,48 m/s-ra, a rotor fordulatszámát 1900 1/perc-re állítottuk. A terelőlemez paramétereit is pontosan behatároztuk jobb szétválasztás érdekében. A szétválasztás eredménye (tömegkihozatalok, és vezetőtartalom) a 6. ábrán láthatók.



6. ábra. Örvényárammal történő szétválasztás tömegkihozatalai

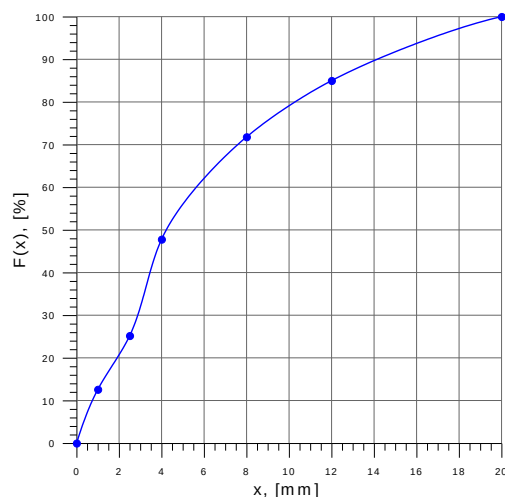
A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a leválasztott vezető termék tömegkihozatala kicsi, mindössze 1,4 %, vezető fémtartalma 35,2 %. A termékben nagyrészt alumínium volt, mint pl. sörös doboz vagy üdítő doboz, a nagy arányban jelenlévő szennyezőanyag pedig műanyag fólia, kazettaszalag és egyéb műanyag volt, melyek alakjukból adódóan a vezető termékekhez kapcsolódtak. Ipari berendezés tervezésekor az aprítási fok csökkentésével (nagyobb szemcseméretű feladott anyag), és a szeparátorra feladott szemcsehalmoz agitálásával, fellazításával jelentősen növelhető a vezető termék fémtartalma. Vizsgálatokat végeztünk minta anyaggal (az eredeti hulladékkal azonos szemcseméretű, azzal megegyező arányban tartalmaz műanyagot, fát, fém italos dobozt és papírt, kartont), mely során megfelelő szeparátor beállítás esetén, és szemcséket egymástól a feladás során lehetőség szerint elkülönítve, a vezető termék fémtartalma megközelítette a 100 %-ot.

4.4 Brikettálási kísérletek

A brikettálási kísérleteket az Intézetben található kísérleti dugattyús préssal végeztük. Az anyagot – az előzőekben bemutatott előkészítési lépéseket követően- 8 mm-es szitabetéttel ellátott függőleges tengelyű vágómalommal aprítottuk a brikettálásra megfelelő szemcseméretre. Meghatároztuk az így kapott anyag szemcseméret-eloszlását (3. táblázat és 7. ábra) és nedvességtartalmát (10,3 %).

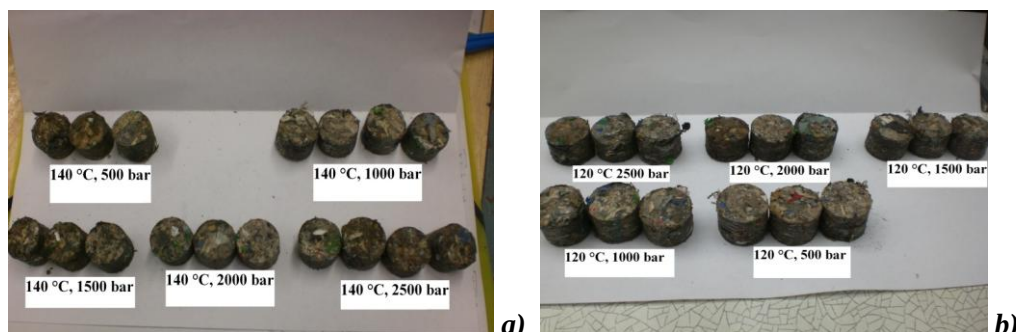
3. táblázat. Kísérleti brikettálás alapanyagának szemcseméret eloszlása

x [mm]	Δm_i [%]	F(x) [%]	f(x) [%/mm]
(20) >12	15,0192	100,0000	1,8774
12...8	13,1845	84,9808	3,2961
8...4	24,0093	71,7963	6,0023
4...2,5	22,6299	47,7870	15,0866
2,5...1	12,5595	25,1571	8,373
(0) <1	12,5976	12,5976	12,5976
Σ	100,0000		



7. ábra. Brikettálásra kerülő anyag szemcseméret eloszlása

A brikettálást különböző hőmérsékleteken valamint nyomásokon végeztük, a kísérleti tablettákat sűrűségük és húzószilárdságuk alapján minősítettük. Az alkalmazott hőmérsékletek a 100 °C, 120 °C és a 140 °C voltak, a nyomások pedig 50 MPa, 100 MPa, 150 MPa, 200 MPa és 250 MPa. Körülbelül 10 g hulladékot mértünk ki minden egyes brikett elkészítéséhez, amelyeket az alkalmazott hőmérsékletű szárítószekrényben előmelegítettünk 20 percig, majd a prэшüvelyben is melegítettük 5 percig, és ezek után történt meg a darabosítás. A préselő dugattyú sebességét 20 mm/s-ra állítottuk (8. ábra).



8. ábra. Kezelt TSZH-ból készült tabletták (a: 140 C°, b: 120 C°)

A tabletták sűrűségét a geometriai méretei és a tömege alapján határoztuk meg. Mivel minden nyomáson 3 db tablettát készítettünk, ezeknek a sűrűségeit átlagolva adtuk meg a sűrűségértékeket a különböző paraméterek mellett (4. táblázat).

4. táblázat. A brikettek átlagsűrűségei különböző paraméterek mellett

Nyomás/ Hőmérséklet	50 MPa	100 MPa	150 MPa	200 MPa	250 MPa
140 °C	964 kg/m ³	1037 kg/m ³	996 kg/m ³	1146 kg/m ³	1031 kg/m ³
120 °C	942 kg/m ³	955 kg/m ³	1036 kg/m ³	1060 kg/m ³	1065 kg/m ³
100 °C	Nem állt össze a hulladék tablettává				

A húzószilárdság meghatározásához a különböző paraméterrel rendelkező briketteket egytengelyű nyomó kísérleteknek vetettük alá. A Mechanikai Technológiai Tanszéken található hidraulikus törőgép (gyártó: MTS Systems Corporation) segítségével vizsgáltuk a tablettákat. A berendezés az összenyomó erőt az elmozdulás függvényében rögzíti a géphez kötött számítógép segítségével. A méréseknél a befogószerkezetben sima nyomólapokat alkalmaztunk. A vizsgálat során a munkahenger elmozdulása 5 mm volt, a mozgási sebessége 30 mm/min, a méréstartomány pedig 25 kN. A tablettákat két síklap közé élükre állítva történt a szilárdság meghatározása (9. ábra). A húzó szilárdság a következő képlet szerint számítható:

$$\sigma_h = 2 F_{\max} / (\pi h D),$$

ahol:

σ_h : a tabletta húzószilárdsága,
 $F_{\max}$: a maximálisan erő a törés során.

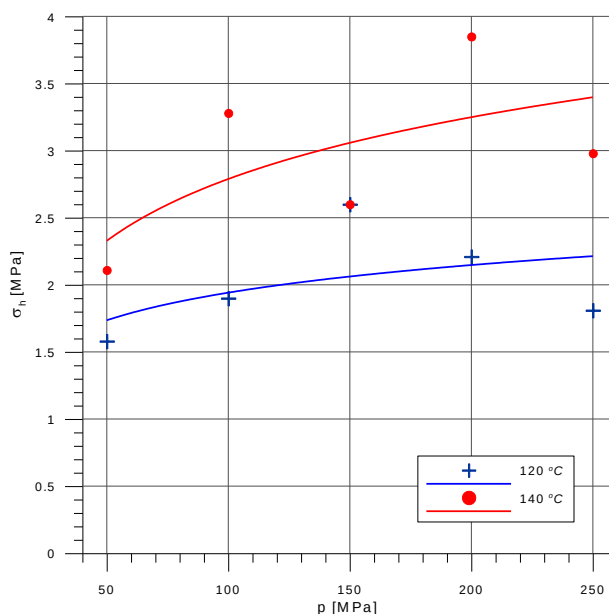


9. ábra. Tabletták közvetett húzószilárdságának meghatározása

A meghatározott erőkből a húzószilárdság számítható, az eredményeket az 5. táblázat mutatja be.

5. táblázat. A brikettek húzószilárdsága

Nyomás / Hőmérséklet	50 MPa	100 MPa	150 MPa	200 MPa	250 MPa
120 °C	1,58 MPa	1,90 MPa	2,60 MPa	2,21 MPa	1,81 MPa
140 °C	2,11 MPa	3,28 MPa	2,60 MPa	3,85 MPa	2,98 MPa



10. ábra. A különböző hőmérsékleten készített brikettek húzószilárdsága a nyomás függvényében

Megfigyelhető, hogy 100 C°-on nem áll össze megfelelő szilárdságú tabletta. Adott hőmérsékleten, az alkalmazott préselési nyomás növelésével nagyobb szilárdságok érhetők el, mindazonáltal a kapott értékek szórása jelentős. A minta anyagi összetétel elemzéséből látható, hogy közel 50 %-ban tartalmaz műanyagot. Ilyen szemcseméretű minta és dugattyú átmérő esetén (az ipari alkalmazás során sincsen ez másként) nem biztosítható, hogy minden tabletta összetétele azonos legyen, különös tekintettel arra, hogy a műanyag frakció is több eltérő tulajdonságú (pl.: sűrűség, lágyuláspont) műanyagból áll. Bizonyos műanyagok 140 °C-on lágyulhatnak (pl.: PP, PS), ez által jó kötőanyaggá válva növelik a tabletta sűrűségét ill. szilárdságát. Az ilyen brikettek minőségével szemben nem támasztanak nagy elvárásokat (cementgyár, pirolízis üzem, stb.)

ÖSSZEFOGLALÁS

Az Intézetünkben elvégzett kísérletek során megállapítható, hogy a TSHZ-ből mechanikai-biológiai kezeléssel előállított nagy fűtőértékű frakcióból leválasztott mágneses termék nagy fémtartalmú ($C_{Fe} = 79,0 \%$). A nemvezető fémek örvényáramú szeparátorral történő leválasztása során a berendezés sok – a fémekhez kapcsolódott- zavaróanyagot is leválasztott. Tisztább termék elérése érdekében a feladás előtt az anyag fellazítása szükséges. Brikettálásra a továbbaprított fémmentesített minta került. A vizsgálatok során a brikettálást a kísérleti tabletták sűrűségével és törési szilárdságával minősítettük. Az értékek nagy szórást mutattak az alapanyag heterogén összetétele miatt, azonban kijelenthető, hogy 120 C°-on és a fölötti brikettálási hőmérsékleten megfelelő sűrűségű és szilárdságú brikettek állíthatók elő. A kísérletek alapján a begyűjtött TSHZ mintegy 20 %-a kerülhet brikettálásra, melynek várható fűtőértéke 14,3 GJ/t. A brikettálással történő nemesítésre kerülő frakció mennyisége növelhető, amennyiben az MBH technológiában az osztályozás elválasztási szemcseméretét csökkentjük.

Köszönetnyilvánítás

A publikáció a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] „Az Észak-magyarország, különösen Miskolc Térségében keletkező alternatív tüzelőanyagokként felhasználható hulladékanyagok, ill. ipari melléktermékek mennyiségének feltárása fizikai és kémiai, valamint tüzeléstechnikai jellemzőinek meghatározása.” című GOP-1.1.2-08/1-2008-0002 azonosítós számú projekt (25. Környezetvédelmi technológiák, újrahasznosítás részprojekt) zárójelentése, projektvezető: Prof. Dr. habil Csőke Barnabás, Miskolci Egyetem
- [2] Bezecsky-Bagi Beáta: A Győr-Sashegyi Hulladékkezelő Központ. BIOhulladék 2010. október, p2-7
- [3] Bezecsky-Bagi Beáta: Példaértékű hulladékkezelés és hasznosítás a Zöld Híd Régió Kft. telepein. BIOhulladék 2011. január, p2-8
- [4] Cseppely Vivien: Mechanikai biológiai stabilizálásból származó másod-tüzelőanyag frakció nemesítése, szakdolgozat, ME-NyKE, 2010.
- [5] Gombkötő Imre: Szétválasztási technológiák a biomassza feldolgozásban: Osztályozás; Biohulladék, 2009, 4. évfolyam 3. szám, p 25-31
- [6] Gulyás Ágnes Viktória: Mechanikai biológiai stabilizálás alkalmazása az Avas városrész vegyes szilárd települési hulladékára, szakdolgozat, ME-NyKE, 2010.
- [7] Nagy S., Mádainé Üveges V., Ladányi R., Gulyás Á.: MBH technológiával kapcsolatos vizsgálatok az AVE Miskolc Kft. Hejőpapi I. telepén / Experiments with MBT technology at the Hejőpapi I. Plant of AVE Miskolc Ltd., BIOhulladék/BIOwaste 2/2011, p 25-30
- [8] Nagy, S., Ferencz, K.: Tüzelőanyag előállítása a polgárdi pelletáló üzemben/Fuel production in the pellet plant located in Polgárdi, BIOhulladék/BIOwaste 2-3/2010, p18-22
- [9] Prof. Csőke Barnabás, Dr. Alexa László, Olessák Dénes, Ferenczy Károly, Dr. Bokányi Ljudmilla: Mechanikai biológiai hulladékkezelés kézikönyve, Profikomp Kft.
- [10] Csőke, B.: A hulladékfeldolgozás szeparátorai. Első rész: Száraz szeparátorok. Hulladéksors. 2009.X.évf. 5.szám., 20-23
- [11] Prof. Dr. habil Csőke Barnabás, Dr. Bokányi Ljudmilla, Nagy Sándor: Hulladékgazdálkodás - 7.1. Szilárd települési hulladékok előkészítése és hasznosítása, digitális tananyag, Hulladékonline szakmai oldal, 2011., web: <http://hulladekonline.hu/files/177/>

SZILÁRD TELEPÜLÉSI HULLADÉK KOMPLEX KEZELÉSI ÉS HASZNOSÍTÁSI RENDSZERÉNEK KIFEJLESZTÉSE VASKÚTON

*Prof. Dr. Csőke Barnabás¹ - Agatics Roland² - Dr. Alexa László³ – Dr. Bokányi Ljudmilla^{4,1}
Nagy Sándor^{5,1} - Varga Terézia Erzsébet^{6,1}*

¹egyetemi tanár, ²ügyvezető igazgató, ³vezérigazgató, ⁴egyetemi docens, ⁵tanszéki mérnök,
⁶tudományos segédmunkatárs

¹Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet (NYKE)

²Felső-Bácskai Hulladékgazdálkodási Kft., ³ProfiKomp Környezettechnika Zrt.

1. BEVEZETÉS

Jelen tanulmányban bemutatjuk a települési szilárd hulladék korszerű kezelési rendszerének fokozatos kiépítését az „Innovatív, fenntartható energetikai termékek és technológiák fejlesztése” c. NKFP-A3-2006-0024 sz. K+F projekt (Jedlik Ányos program) a Felső-Bácskai Hulladékgazdálkodási Kft.-ben. A rendszer az anyagában történő, valamint az energetikai hulladék-hasznosítást teszi lehetővé.

A települési szilárd hulladék minél nagyobb mérvű energetikai hasznosításához a biofrakcióból történő biogáz előállítása is jelentősen hozzájárulhat. Ezzel a lerakandó biostabilát-hányad csökken, a hulladéklerakó élettartama viszont számottevően megnő. Fentiek a mikro-és a makrogazdasági szinten egyaránt pozitív mozzanatok.

2. A FELSŐ-BÁCSKAI HULLADÉKGAZDÁLKODÁSI KFT.

A Felső-Bácskai Hulladékgazdálkodási Kft. 2002.-ben alakult meg, többségi önkormányzati tulajdonnal és feladatául tűzte ki egy korszerű térségi komplex szilárd települési hulladékgazdálkodás kiépítését. A Kft. tagja a Homokhátsági Regionális Hulladékgazdálkodási Rendszernek, mind az ellátott területek nagysága, mind a szakmai tapasztalat alapján a konzorciumvezető szakmai társasága. A Homokhátsági Regionális Hulladékgazdálkodási Rendszerben a Felső-Bácskai Hulladékgazdálkodási Kft. jelenleg 53 településen, mintegy 160 ezer lakosnak biztosítja a közszolgáltatást.

A szolgáltatás ellátásához 2004.-ben megépült a vaskúti regionális hulladékkezelő komplexum, ahol biztosítottá vált a térség települései hulladékának - az uniós előírásoknak is megfelelő - kezelése,

ártalmatlanítása, hasznosítása. A szolgáltatási terület az évek alatt folyamatosan nőtt. A komplexum a regionális hulladéklerakót, a válogatóművet, a bálázót, a hulladékudvarokat, az átrakóállomást, a komposztáló telepet és az elektronikai hulladékbontó üzemet foglalt magába a közel múltban. Sokéves és eredményes fejlesztő munka eredményeként – a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézettel, valamint a ProfiKomp Környezettechnika Zrt.-vel szoros együttműködésben - megépült előbb egy mobil mechanikai-biológiai hulladékkezelő üzem, majd ezt az utóaprító egységgel tovább fejlesztették. A K+F munka folytatásaként a 3A technológia került megtervezésre, egy része már meg is valósult, a száraz fermentációs egységére pedig építési engedély van. Az ipar – egyetem – K+F vállalkozás hármas gyümölcsöző együttműködése ebben a fejlesztői körben már korábban is eredményesnek bizonyult [3].

A komplex hulladékkezelési rendszer eljárástechnikai célkitűzése - a települési szilárd hulladék korszerű ártalmatlanítása mellett – a maradék-frakciójának minél nagyobb hányadának hasznosítása anyagában és energetikailag egyaránt.

3. VASKÚTI MECHANIKAI-BIOLÓGIAI HULLADÉKKEZELÉSI (MBH) TECHNOLOGIA

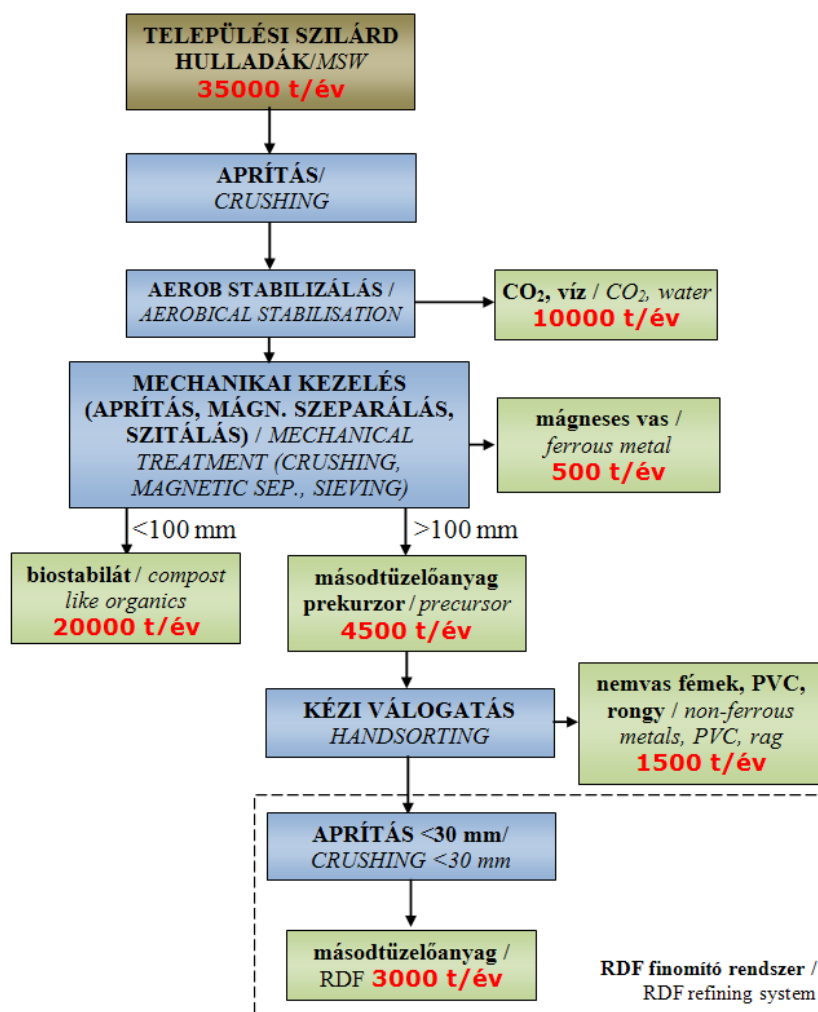
3.1. A technológiai koncepció

A települési szilárd hulladék kezelése ma már a törvényi előírások miatt elengedhetetlen. A kezelés célszerűen a mechanikai-biológiai hulladékkezelés (MBH) valamelyik technológiai megoldásával tehető meg [1, 2].

A vaskúti műszaki fejlesztések első üteme egy olyan, főleg mobil berendezésekkel ellátott technológia megtervezése és megvalósítása volt, amely eljárástechnikai célkitűzése *a lehető legegyszerűbb módon történő biológiailag bomló szerves anyag stabilizálása és a hasznosítható másodtüzelőanyag előállítása volt.*

Az 1. ábrán bemutatott technológiai folyamat lényege az, hogy a TSZH maradék-frakcióját a Doppstadt kalapácsos törővel való aprítását követően - MBH-technológiának megfelelően – kényszer-levegőztetési statikus ágyas aerob biostabilizálásnak vetjük alá. A kapott stabilát-terméket a lehető legkisebb fordulatszám és a legnagyobb rácsnyílás mellett ismételt szelektív aprításnak tesszük ki a Doppstadt kalapácsos törővel. A szelektív aprítást annak érdekében végezzük, hogy a biofrakció minél nagyobb tömeghányaddal a finomabb szemcsefrakcióba kerüljön. Az utóaprított stabilátot SM-414 típusú dobszitával 100 mm-nél szétszítáljuk. A finom <100 mm-es frakció lerakásra kerül, megfelelve a TOC-szerinti rendeleti előírásoknak.

A >100mm-es durva frakció a másodtüzelőanyag-prekurzor termék. A mágneses szeparálással leválasztjuk belőle a hasznosítható vasat. A kapott nem-mágneses terméket ellenőrző kézi válogatásnak vetjük alá, kiválogatva a nemkívánatos PVC-, és nem-vas fém-darabokat. Ezt a műveletet a válogatóüzemben végzik.



1. ábra: Vaskúti MBH-technológia folyamatábrája és anyagmérlege

3.2. A kifejlesztett MBH-technológia validálása

A kidolgozott és megvalósított MBH-technológia validálásához, ill. a további fejlesztéseket megalapozóan, a vaskúti telepen 2010. júniusában a Miskolci Egyetem munkatársai mintavételezést hajtottak végre. A mintavételt a két kényszer-levegőztetéses, semi-permeábilis fóliával takart statikus ágyból (prizmából), az aerob biostabilizálás tartózkodási idejének lejártakor végeztük el. Az egyesített mintát 40 mm-es dobszítára vezettük. A szítálás tömeghányadai: 37,7% a felső termék és 62,3% az alsó termék voltak.

A durva termékből - homogenizálást követően - elemzési mintát képeztünk, amelynek szemcseméret-eloszlását és az anyagi összetételét meghatároztuk. A mérési adatokat az 1. táblázat tartalmazza [4].

1. táblázat: $A \geq 40$ mm-es stabilát-termék szemcseméret-eloszlása és anyagi összetétele

Szemcseméret osztály	Am [%]	Összetétel [%]												
		1. Bio	2. Papír	3. Karton	4. Kompozit	5. Textil	6. Higiéniai	7. Műanyag	8. Éghető	9. Üveg	10. Fém	11. Éghetetlen	12. Veszélyes	Σ:
>150	22,6	0	5,6	2	1,1	31,7	0,4	37,9	16,5	0	4,8	0	0	100
100-150	17,9	0	14,5	3,4	4,7	13,4	0,9	41,6	15,3	0	6,2	0	0	100
75-100	12,6	0	22,2	5,2	5	11,7	1,6	26,5	14,8	0,2	12,8	0	0	100
50-75	14,6	0	25,8	4,9	0,5	9,8	0,5	23,4	24,8	0,5	9,8	0	0	100
<50*	32,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ:	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A táblázat adataiból jól kitűnik, hogy a stabilát durva szemcse-frakciója biofrakciót gyakorlatilag nem tartalmaz. A másodtüzelőanyag (RDF)-ként hasznosítható hányada a szemcsefrakcióinak ezzel szemben 87,0...95,2 %-a között mozog.

A másodtüzelőanyag értékesítése a hulladékkezelő vállalkozások által Magyarországon még korlátozott, kevés a termikus hasznosító létesítmény. Vaskút esetén azonban a Beremendi Cementgyár alkalmas átvevőnek tűnik. A cementipar nagyon szigorú követelményeket támaszt az RDF-fel szemben. Így természetes volt, hogy az MBH-technológia validálása alkalmából megvizsgáltuk a minták fűtőértékét, valamint klór-tartalmát.

A fűtőérték-mérést a Miskolci Egyetem Energia és Minőségügyi Intézete, míg a klórtartalom-meghatározást a Holcim Rt. akkreditált laboratóriuma végezte el. Az adatokat a 2. táblázatban szemléltetjük. Ezeket a meghatározásokat a stabilát finom termékére (<40 mm) is elvégeztük.

2. táblázat: $A \geq 40$ mm-es stabilát-termék szemcsefrakciónkénti fűtőértéke és klórtartalma

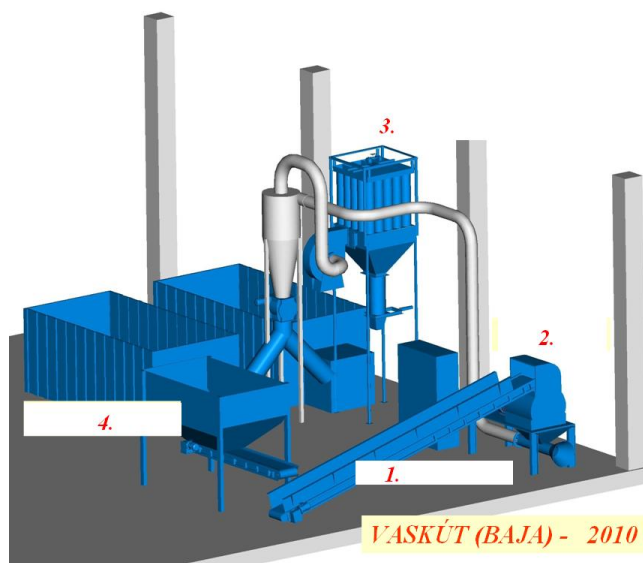
Minta megnevezése	Átlagos fűtőérték [kJ/kg]	Elemzési Cl-tartalom [%]
<40 mm	5460	0,749
<50 mm	8650	0,726
50-75 mm	14250	1,058
75-100 mm	20000	0,779
100-150 mm	22870	0,906
>150 mm	21070	0,309

3.3. Az MBH-technológia finomítása

A Vaskúti MBH-technológia validálási adatai alapján bizonyítást nyert az a tény, hogy a bemutatott technológia képes az évi 2.000...3.000 t másodtüzelőanyag előállítására. Az így előállított RDF fűtőértéke 21.850 kJ/kg, míg a klórtartalma 0,573 %.

A cementipar a felső két minőségi paraméteren túl az RDF 30 mm-es maximális szemcseméretét is előírja. Ahhoz, hogy a Felső-Bácskai Hulladékgazdálkodási Kft. meg tudjon felelni ennek a minőségi követelménynek is, a technológiai rendszer finomítását végeztük el.

Az MBH technológiára épülő RDF finomító rendszer (2. ábra) részét képezi a 2011.-ben átadott utóaprító egység. Az utóaprító egység fő elemei a kalapácsos shredder és a tömörítő konténer. Ez a rendszer végzi az előző alfejezetben bemutatott MBH technológia durva termékének 30 mm alá történő aprítását. A technológia tervezője és kivitelezője a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézete, a Terra Center Kft. és Classicmechanik Kft. A tervezésnél törekedtük az összes aprítási feladatnál egységesen a kalapácsos törő, ill. shredder alkalmazására.



2. ábra: A másodtüzelőanyag utóaprító üzemegysége

A rendszert a (4) adagolótartály és adagoló gumiszalag táplálja. A feladószalag (1) hordja fel az anyagot a kalapácsos shredderre (2). A shredder (3. ábra) rotorjának átmérője és hossza egyaránt 800 mm, a meghajtásáról 55 kW-os motor gondoskodik. Az aprítógép termékét pneumatikus úton szállítják el: egy porleválasztó ciklonon keresztül ventilátor szívja. A ciklon durva terméke a tömörítő konténerekbe kerül. A finom terméket, a port a lerakóba deponálják. Az üzem tervezett kapacitása 500.....750 kg/h, vezérlése teljesen automatizált.



3. ábra: Kalapácsos shredder Vaskúton

4. AZ MBH-TECHNOLÓGIA 3A-TECHNOLÓGIÁVÁ VALÓ TOVÁBBFEJLESZTÉSE

A fentiekben bemutatott hulladékkezelési technológia megoldja a szilárd települési hulladék szerves bomló frakciójának stabilizálását és a biztonságos lerakását is biztosítja. Ezen túlmenően lehetőség nyílik a hasznosítható ferro- és nem ferro-fémek leválasztására, valamint a cementipar szigorú minőségi követelményeit is kielégítő RDF-termék előállítására is. Ugyanakkor, az *1. ábrán* szereplő anyagmérlegből világosan kitűnik, hogy a feladott hulladék-mennyiséghez képest az RDF-termék tömeghányada mindössze 10-12% körüli, miközben a hulladék mintegy 60%-a a hulladéklerakóba kerül. A lerakóba deponálandó mennyiség irodalmi és saját tapasztalataink szerint [3] akár 10%-ra is lecsökkenthető, míg a hulladékból kinyert energia-hányad számottevően növelhető, így a „hulladékból energia” európai hulladékkezelési preferenciaelv is sokkal jobban érvényesíthető. Ezért a továbbiakban fejlesztési célul a beérkező hulladék energetikai hasznosítási hányadának jelentős növelését tűztünk ki.

Ehhez először megvizsgáltuk a biogáz kinyerhetőségét a TSH biofrakciójából, valamint más szerves hulladék-fajtából.

4.1. A hulladékok anaerob lebonthatóságának kísérleti vizsgálata

Megvizsgáltuk tehát a biogáz előállítás lehetőségét előbb laboratóriumi körülmények között a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet Bioeljárástechnikai Laboratóriumában.

A Felső-Bácskai Hulladékgazdálkodási Kft. két sorozat zöldhulladékot, szennyvíziszapot és települési hulladékot (<50mm) szállított. Megfelelő előkészítést követően (homogenizálás, mintakisebbités, aprítás) először a beérkezett hulladék-minták fizikai (szárazanyag tartalom, hamutartalom) és kémiai (KOI, TOC, összes N) paraméterei kerültek meghatározásra, majd megvizsgáltuk a minták anaerob bonthatóságát laboratóriumi statikus berendezésben, valamint

folyamatos keverésű reaktorban is. Ez utóbbi esetben a feladást a hulladékok megfelelő arányú keveréke jelentette. Az anaerob lebontási vizsgálatokat mind termofil, mind mezofil hőmérsékleti tartományon elvégeztük, illetve mindkét esetben a képződő biogáz összetételét és mennyiségét is meghatároztuk.

A minták fizikai és kémiai paramétereit a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: Vaskúti hulladék-minták fizikai és kémiai paramétereit

	Zöld hull./I.	Zöld. hull./II.	TSZH/I.	TSZH/II.	Szennyvíz iszap/I.	Szennyvíz iszap /II.
Szárazanyag tart. (%)	66.44	69.02	58.99	56.34	20.05	19.88
Hamu tart. (%)	34.53	42.2	40.94	56.6	21.41	29.15
KOI (g/kg sz.a.)	705.90	739.85	600.90	417.85	963.6	1143.95
TOC (g/kg sz.a.)	201.90	207.85	194.00	153.65	159.10	323.30
összes N (g/kg sz.a.)	8.98	11	11.05	10.20	49.42	33.95

*sz.a. – szárazanyagra vonatkoztatott értékek

Összehasonlítva az elemzési adatokat, látható, hogy a fizikai és kémiai tulajdonságok a különböző hulladékoknál típusonként eltérőek voltak, ugyanakkor néhány esetben jelentős eltérés mutatkozott a hasonló kategóriájú hulladék-minta között is. Például, a szennyvíziszap és a települési hulladék minták kémiai tulajdonságai (KOI: 964 és 1144, ill. 601 és 418 g/kg _{sz.a.} rendre; TOC: 159 és 323 g/kg _{sz.a.}). Ez utóbbi magyarázatul szolgál a beérkező minták közötti szemmel érzékelhető különbség, miszerint az TSZH/I. minta nyers hulladék finom frakciója volt, míg a TSZH/II. valamelyest stabilizált települési hulladék finom frakcióját képezte.

A zöld hulladék minták fizikai és kémiai paramétereit hasonlóra adódtak, annak ellenére, hogy a minták összetételében eltérés volt tapasztalható, mivel a „zöld hulladék/I.” minta zömében faleveleket tartalmazott, a „zöld hulladék/II.” mintát pedig nagyobb arányban fa apríték alkotta.

4.1.1. Kísérletek statikus laboratóriumi berendezésben

Megvizsgáltuk a minták biogáz leadó képességét kétféle laboratóriumi berendezésben. Első esetben statikus berendezést alkalmaztunk (4. ábra), ahol a mintákat külön-külön vizsgáltuk párhuzamos méréseket végezve. Reaktorként Erlenmeyer lombikokat használtunk, a hulladékot vízzel kevertük és kis mennyiségű szennyvíziszapot adagoltunk az egy időben beérkező mintából inokulumként. A lombikokat gázbiztosan csatlakoztattuk a gázmérő egységhez, illetve a lombikokat alufóliával betekertük a mikroorganizmusok számára szükséges sötét környezet biztosítása érdekében, végezetül pedig a reaktorokat 54°C-os vízfürdőbe helyeztük, ahhoz, hogy az anaerob lebontást termofil hőmérsékleti tartományon vizsgálhassuk.



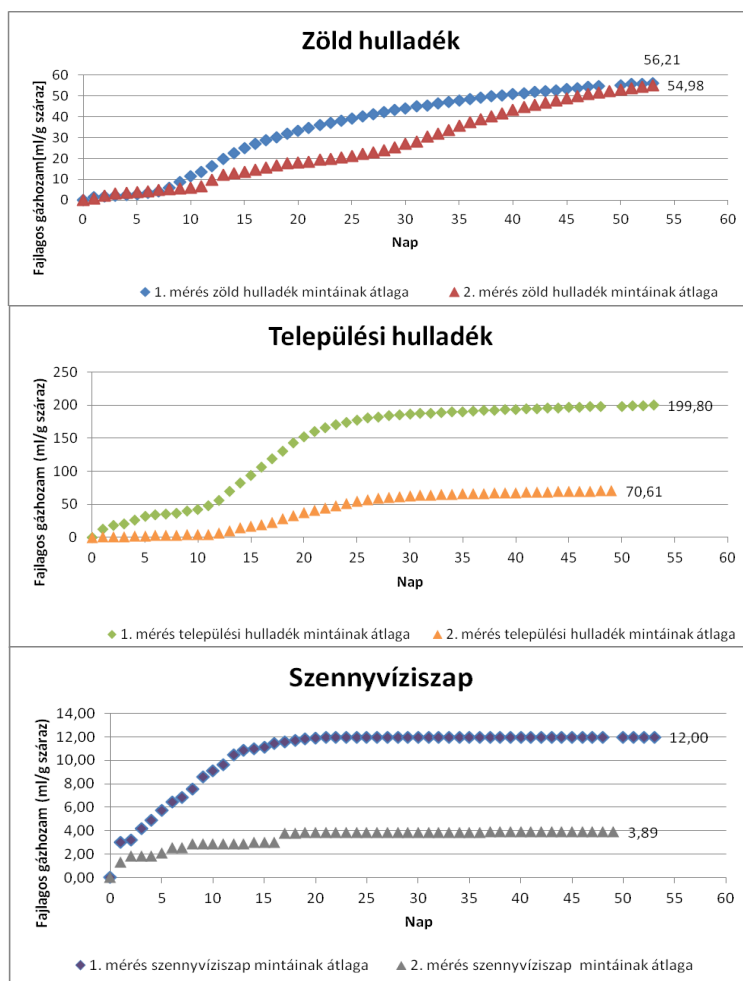
4. ábra: Statikus laboratóriumi berendezés [5,8]

A képződő biogáz mennyiségét naponta meghatároztuk. Minden esetben párhuzamos mérést végeztünk. A továbbiakban az átlagolt értékek kerülnek bemutatásra. A szárazanyagra vonatkoztatott kumulált fajlagos gáztermelődési kinetikát az 5. ábra szemlélteti. A diagramon látható a gázképződés tendenciája, a képződött fajlagos biogáz mennyisége, valamint szakaszos üzemmódban a lebontáshoz szükséges tartózkodási idő.

A zöld hulladék mintákból származó kumulált fajlagos gázmennyiség kb. azonosra adódott (56 és 55 ml/g szárazanyag) 53 napos lebontást követően. Ezen hulladékok fizikai és kémiai paraméterei is hasonlóak voltak annak ellenére, hogy összetételükben különböztek egymástól. Ez az összetételbeli különbség a kinetikai görbék lefutásában észrevehető.

A települési szilárd hulladék-minták anaerob laboratóriumi bontásából származó eredményeket összehasonlítva, jelentős eltérés látható nem csak a termelődött gázmennyiségben (200 and 71 ml/g száraz.), hanem a kinetikai görbék lefutásában is. A vizsgálati adatokban tapasztalt jelentős eltérés magyarázható azzal - a korábbi fejezetben leírtak szerint - hogy a TSZH/I. jelű minta nyers települési hulladék finom szemcseméret frakciója volt, míg a TSZH/II. minta valamelyest stabilizált hulladékból leválasztott finom frakció.

Végezetül, látható, hogy a szennyvíziszap minták termelték a legkisebb mennyiségű biogázt. Ezen szennyvíziszap minták víztelenített formában érkeztek az intézeti laboratóriumba, ugyanakkor keletkezésük technológiájáról, előkezelésükről, összetételükről nem kaptunk információt.



5. ábra: Kumulált fajlagos biogáz hozamok a hulladék szárazanyag tartalmára vonatkoztatva

4.1.2. Folyamatos keverésű reaktorban végzett vizsgálat

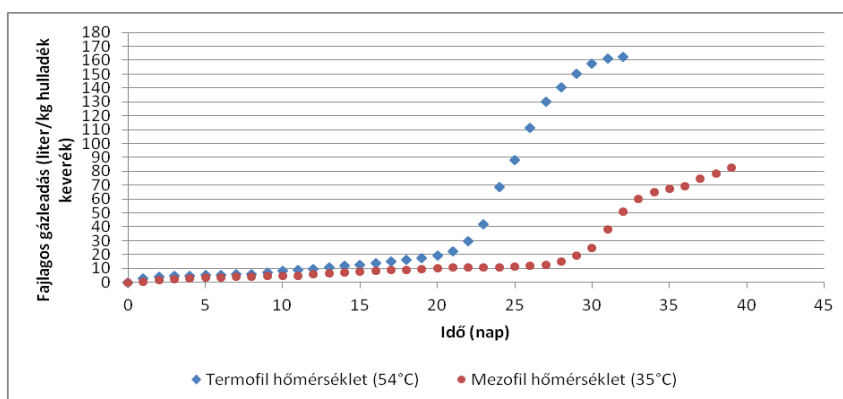
Az előzőleg ismertetett statikus laboratóriumi vizsgálat mellett folyamatosan kevert reaktorban is elvégeztük a lebontást, viszont ez esetben a zöldhulladék/II. a TSZH/II. és a szennyvíziszap/II. minták keverékét adtuk fel víz hozzáadásával. A lebontást először termofil hőmérsékleten ($\sim 54^{\circ}\text{C}$) végeztük, majd mezofil hőmérsékleten ($\sim 35^{\circ}\text{C}$) megismételtük.

A laboratóriumi Braun típusú berendezés (6. ábra) egy 10 literes térfogatú üveg reaktor, melyben a megfelelő hőmérséklet biztosítása meleg víz keringetésével történik. A hőmérséklet szabályozása automatikus. A képződő biogáz a reaktor tetején át egy mechanikus gázmennyiség mérő egységbe kerül. Itt van lehetőség a képződő biogáz megmintázására az összetétel meghatározáshoz.

Meghatároztuk a termelt biogáz mennyiségét, a gáztermelődéskinetikáját (7. ábra), valamint a képződött biogáz összetételét is – metán és széndioxid vonatkozásában (8. ábra).



6. ábra: Braun-féle keverővel ellátott bioreaktor

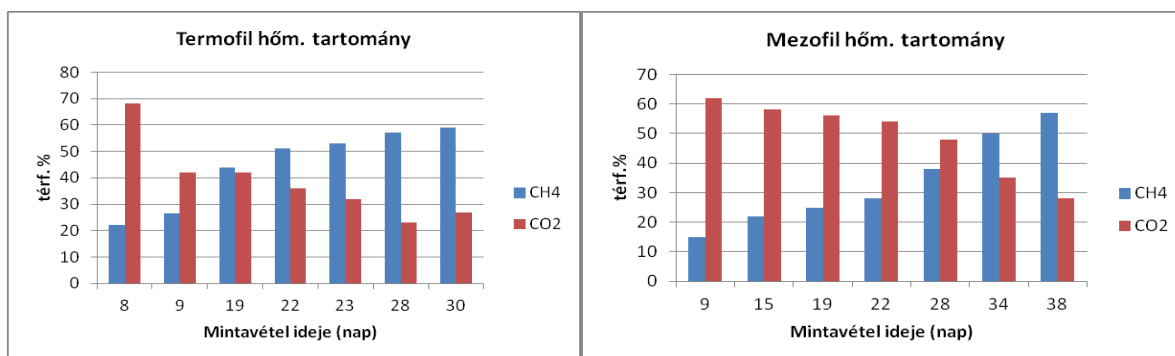


7. ábra: Folyamatos keverésű reaktorban, a különböző hőmérsékleti tartományon végzett lebontás során képződött kumulált gázmennyiség

Az eredményeket összehasonlítva az látható, hogy termofil hőmérsékleten végzett vizsgálat során az intenzívebb biogáz képződés a 22. napon indult be és a lebontás a 31. nap körül már befejeződni látszott. A 32 napos lebontás mellett a kumulált fajlagos biogáz hozam elérte a 162 liter/kg hulladék értéket. Alacsonyabb hőmérséklet esetében a lebontás folyamata lassúbb, hosszabb tartózkodási időt igényel. Magasabb gáztermelődéskinetika a 29. napon mutatkozott és a lebontás folyamata 39 napos tartózkodási idő után sem ért véget. Eddig a napig összesen 82 l/kg hulladék biogáz képződött.

A folyamatos keverésű reaktorban végzett lebontási vizsgálatok során meghatároztuk a képződő biogáz összetételét is egy hordozható gázelemző készülékkel, mely infravörös CO₂ és CH₄ szenzorokkal felszerelt. A 8. ábrából látható, hogy termofil hőmérsékleten végzett kísérletnél a metántartalom a 22. napon elérte az 51%-ot és ez az érték a 30. napra 59%-ra emelkedett.

Ugyanakkor, a mezofil hőmérsékleten végzett lebontás során a metántartalom csupán a 34. napon érte el az 50%-ot.



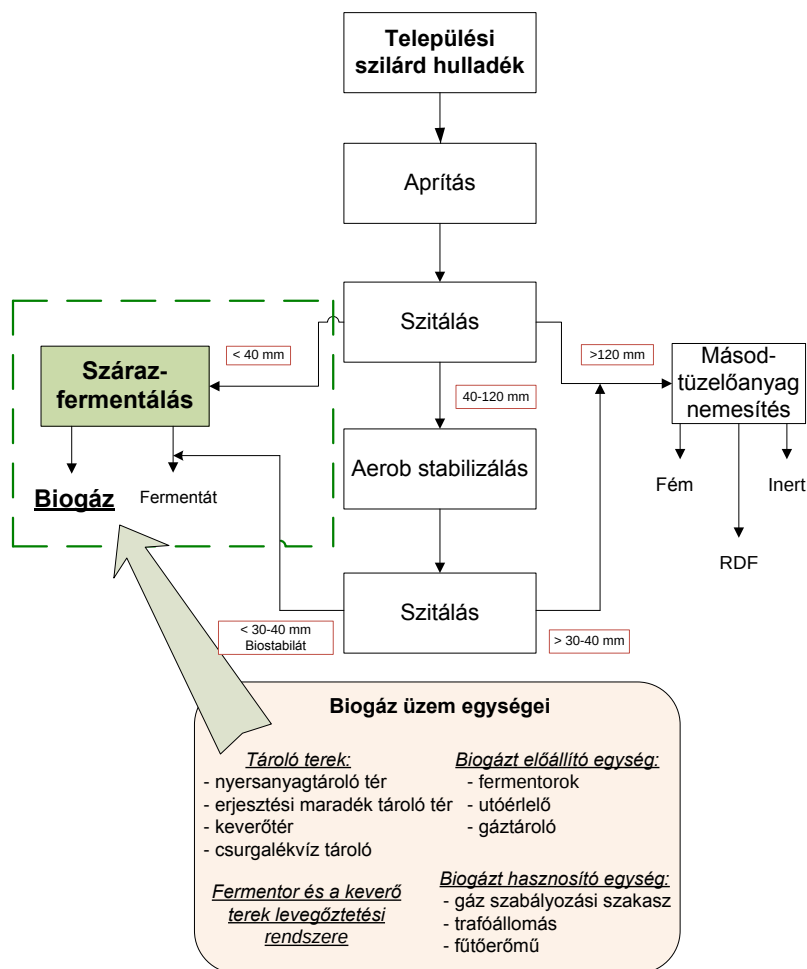
8. ábra: A CH₄ és CO₂ tartalom a különböző hőmérsékleti tartományon végzett anaerob bontási vizsgálatnál

4.2. A száraz fermentációt is magába foglaló 3A technológiai fejlesztés megvalósítása

A Felső-Bácskai Hulladékgazdálkodási Kft. célja, hogy a telephelyén működő korszerű hulladékkezelési rendszerét a szakmai tapasztalatok és a több éves együttműködésben kifejtett kutatás-fejlesztési tevékenység alapján a települési szilárd hulladékokból nyerhető maximális kihozatalú energiahordozók előállítására irányuló koncepcióval egészítse ki. A komplex átfogó koncepció vázlatát szemlélteti az 9. ábra.

Az alapvizsgálatok eredményeire támaszkodó kidolgozott koncepció szerint a települési szilárd hulladékot, kéméletes aprítást követően, dobszita segítségével három szemcseméret-frakcióra bontjuk, melyek ezután teljesen önálló technológiai műveletsorra kerülnek. Ezek a frakciók az alábbiak:

- ✓ a legdurvább rész (>120 mm), a nagyfűtőértékű komponenseket, a fémeket és az inert anyagot tartalmazó frakció;
- ✓ a köztes szemcseméret-frakció (40-120 mm), ami mind a két (éghető és biológiailag bontható) anyagban egyaránt szegényebb, vegyes összetételű;
- ✓ a legfinomabb (<40 mm) szemcsefrakció a nagy biológiailag bomló anyag-tartalmú rész.



9. ábra: Továbbfejlesztett technológiai koncepció és a tervezett biogáz üzem egységei

4.2.1. A másodtüzelőanyag előállítása

A >120 mm-es szemcsefrakciót a másodtüzelőanyag nemesítésének vetjük alá. Ekkor a legdurvább frakció tisztaságát, tehát a fűtőértékét is, mechanikai úton fogjuk javítani. Ez a technológiai egység a mágneses-, az örvényáramú szeparálást, a szelektív aprítást és /vagy légáramkészülékben történő dúsítást foglalja magába. Ennek eredménye a minőségi másodtüzelőanyag, a fémek és az inert anyagtól mentes termék, amelynek minőségét tovább javítjuk a kalapácsos shredderben való <30 mm-re aprítással. Ehhez a technológiai egység kiépítéséhez felhasználjuk a már meglévő berendezéseket és eszközöket. A szükséges új berendezések beszerzése folyamatban van.

4.2.2. A köztes frakció technológiai egysége

A köztes, 40-120 mm-es szemcseméret-frakciót a jelenlegi aerob biológiai hulladékstabilizálásra visszük a továbbiakban is, hiszen ebből a frakcióból nem lehet közvetlenül megfelelő hatásfokkal sem a további RDF-et, sem a biogázt kinyerni.

Az aerob stabilizálást a szitálás követi. A >30-40 mm-es szitamaradvány anyagárama egyesül az RDF üzemegység aprított anyagáramával. A szitaáthullás a biostabilát, amely a szárazfermentációs egység melléktermékével – a fermentáttal – egyesül és továbbiakban az energetikai ültetvények talajerejének pótlására fordítható.

4.2.3. A szárazfermentálás technológiai egysége

A fejlesztés részét képezte egy anaerob szárazfermentáló rendszer kiépítése, melynek célja a mechanikai előkezelés során leválasztott nagy biológiai-anyag tartalmú, finom szemcseméret frakcióból történő biogáz előállítása. A tervezett biogáz üzem egységeit szintén az 9. ábra szemlélteti. A Magyar Kereskedelmi Engedélyezési Hivatal Szegedi Mérésügyi és Műszaki Biztonsági Hatósága engedélyezte az FBH Kft. számára a 0,5MW teljesítményű biogázos villamos kiserőmű, valamint a kiszolgáló építményeinek megépítését az engedélyezési eljárásban részt vett szakhatóságok hozzájárulása alapján 2010-ben.

Az erőmű megépítése során számos előírásnak kell megfelelni, többek között pl.:

- A hulladékokat a feldolgozás idejéig kiépített tárolóban környezetszennyezést kizáró módon kell tárolni.
- A létesítést követően próbaüzemet kell végezni, melynek időtartama max. 6 hónap.
- A terület üzemeltetőjének a lehető legjobb technika alkalmazásával kell megakadályozni, hogy bűz kerüljön a környezetbe.
- A szennyező anyagok emissziója nem haladhatja meg a kibocsátási határértéket.
- Az előírás szabályozza a gázfáklya használatát, a biofilter leválasztási hatásfokát.
- Az üzembe helyezést követő 1 éven belül megvalósítási ütemtervet kell benyújtani az előállított biogáz hőenergiájának hasznosítása vonatkozásában.

A tervezett technológia leírása

A fejlesztés során megvalósítandó száraz fermentációs technológia lényege, hogy a hulladék szárazon, azaz a természetes nedvességtartalmához közelálló nedvességtartalom mellett egylépcsős reaktoros fermentálásra kerül.

A mechanikai előkezelés során leválasztott finom szemcseméret frakciójú (<30-40 mm) szilárd hulladékot néhány napos exoterm aerob kezelésnek vetik alá. A levegőztetés feladata a megfelelő hőmérséklet spontán módon való elérése (37-40°C). Ezt követően a levegőztetést leállítják és a hulladékot a statikus reaktorba adják, majd a perkolátot (kezelés során keletkező, a mikroorganizmusokat is tartalmazó csurgalékvizet) permeteznek rá az anaerob feltételek kialakulásának elősegítése érdekében. Az anaerob fermentálás időtartama 28 nap, amelyet újabb aerob kezelés követ a reaktoron kívüli utóérlelőben. A 4-6 hetes utókezelés során az erjesztési maradékok stabilizálódnak, illetve teljes körű higiénizáció is végbemegy a levegőztetés hatására bekövetkező hőmérsékletemelkedés (65-70°C) hatására.

A tervezett technológia előnye, hogy az FBH Kft. a rendelkezésre álló gépeket és berendezéseket felhasználhatja a technológia során (homlokrakodógépek, aprítók és szétválasztók); a szilárd alapanyag könnyen kezelhető (feladás, átrakodás szempontjából); a technológia modulárisan bővíthető, üzemeltetése flexibilis; az alapanyagváltás, ill. az üzemeltetési problémák könnyen megoldhatók a problémás fermentor kitermelésével.

4. táblázat: A technológia méretezéséhez figyelembe vett paraméterek

Fermentálásra kerülő hulladék mennyiség:	9 900 tonna/év
Hulladék szárazanyag tartalma:	60%
Hulladék szervesanyag tartalma:	40% (szárazanyagra vonatkoztatva)
Fermentorok mérete:	735 m ³ (30x7x5m; 3,5m-es anyagmagasság)
Fermentáció időtartama:	28 nap
Fermentorok száma:	3 db
Előállított biogáz mennyisége:	594 000 m ³
Átlagos metán tartalom:	55%
Hőenergia (35%):	4 104 072 MJ/év
Villamos energia (46%):	224 747 kW/év

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutató-fejlesztő munka során kidolgozott és megvalósított, ill. a megvalósítás alatt álló komplex kezelési és hasznosítási rendszer még egyszer bebizonyította, hogy a TSHZ túlnyomó részében hasznosítható. Az anyagában hasznosítható komponensek kinyerése mellett komoly lehetőség nyílik a minőségi, cementipar követelményeit is kielégítő másodtüzelőanyag, valamint a biogáz és a melléktermékként jelentkező biotrágya előállítására. Az RDF és a biogáz a megújuló

energiaforrások, tehát a kifejlesztett rendszer a fenntartható fejlődés, valamint a fenntartható környezet kialakításához számottevően hozzájárul.

A tanulmány a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Csöke B., Alexa L., Olessák D., Ferencz K., Bokányi L.: *Mechanikai-biológiai hulladékkezelés kézikönyve*, Profikomp könyvek, Global Kiadó, 2006, Gödöllő.
- [2] Prof. Dr. Csöke B., Dr. Bokányi L., Nagy S., Digitális tananyag, *Hulladékgazdálkodás*, 7.1. Szilárd települési hulladékok előkészítése és hasznosítása c. fejezet, 7.1.4. Maradékanyag-hasznosítás, kezelés mechanikai-biológiai stabilizálással (MBH). Másodtüzelőanyag-előállítás szilárd települési hulladékokból c. alfejezet, www.hulladekonline.hu.
- [3] Dr. L. Alexa, Dr. L. Bokányi, Prof. Dr. B. Csöke, T. Varga (2011): *A novel complex MSW and biomass processing system with the economical and environmental target to maximize waste-to-energy output*, 19th European Biomass Conference, ISBN 978-88-89407-55-7, Berlin, p.1851-1857.
- [4] Nagy S., Agatics R., Csöke B.: *MBH technológia és másodtüzelőanyag előkészítő rendszer a Felső-Bácskai Hulladékgazdálkodási Kft-nél/MBT technology and secondary fuel preparation system at the Felső-Bácska Waste Management Ltd.*, BIOhulladék/BIOwaste 1/2011, p. 9-12.
- [5] Varga T., Bokányi, L.: *Biogas production from municipal wastes and derivatives*, Micro CAD, International Scientific Conference, ISBN 978-963-661-742-4Ö, ISBN 978-963-661-744-8, Miskolc, 2007, p.15-20.
- [6] Varga T., Bokányi L.: *Experimental investigation of biogas production*, 6th International Conference of PhD Students, ISBN 978-963-661-783-7Ö, ISBN 978-963-661-779-0, Miskolc, 2007, p. 161-166.
- [7] Soltész B.: *Biogáz-üzem tervezése települési szilárd hulladék-maradék frakció, valamint szennyvíziszap komplex hasznosításához*, Diplomamunka (konzulensek: Dr. Bokányi Ljudmilla és Varga Terézia Erzsébet), Miskolc, 2011.
- [8] Bokányi L., Varga T.: Digitális tananyag, *Hulladékgazdálkodás*, 6.3 Biológiai eljárások c. fejezet, 6.3.2. Hulladékok kezelése anaerob eljárásokkal c. alfejezet, www.hulladekonline.hu.



SAJTÓKÖZLEMÉNY

„MAGYARORSZÁG MEGÚJUL”: BIOMASSZÁBÓL - ÜZEMANYAG ELŐÁLLÍTÁSA. INNOVATÍV BIO-ENERGETIKAI ÉS KÖRNYEZETVÉDELMI ELJÁRÁS ÉS PROTOTÍPUS FEJLESZTÉSE (GOP-1.1.1-08/1-2008-0010).

2012 január 20.

Az innovatív bio-energetikai projekt célkitűzése biomassza integrált és pirolízissel kombinált, hő- és villamos energia termelő prototípus berendezés kifejlesztése. A célkitűzés, összhangban az EU 2001/77/EC számú direktívájában megfogalmazott célokkal, elősegíti a biomassza fokozottabb mértékű és hatékonyabb hasznosítását elektromos energiatermelésre. A fejlesztés biomasszából, azaz mező- és erdőgazdasági hulladékokból, energiafűből, illetve csontlisztből, valamint kőszénből állít elő pirolízis gáz termékgázt C1-C5 szénhidrogént és H₂/CO/CO₂ elegyet. Lényegében szintézisgáz konvertálás történik. A pirolízis gáz katalitikus, vízgőzös reformálása a <50 m³/óra pirolízis gáz kapacitású gyors pirolízis berendezés integrálásával történik, kapcsolva a fejlesztés tárgyát képező katalitikus konvertert és egy gázmotor/generátor egységet. Az innovációs projekt iparorientált eredményeinek a hasznosítása már 2012 év során várható.

Az innovatív bio-energetikai és környezetvédelmi eljárás projekt olyan megoldást keresett, ami a természetes folyamatokat másolja le, így a növényi és állati szerves anyag tartalmú nyersanyagok hatékonyabban hasznosíthatók, a szerves anyagok termikus bontásával. Az eljárás eredményeként pirolízis gáz, illetve széntartalmú maradék, azaz bioszén keletkezik. A Terra Humana Kft. az MTA Kémiai Kutatóközpont Nanokémiai és Katalízis Intézetével (MTA KK NKI, Mikro és Mezőporózus Anyagok Osztályával) együttműködve egy összeurópai problémára is megoldást találtak.

Komoly nehézséget okoz az állattenyésztőnek ugyanis, hogy a felnevelt állatok testtömegének jó, ha felét hasznosítják élelmiszerként. A maradék húst és csontot a fehérje feldolgozóknak ártalmatlanítva kezelik az úgynevezett hús- és csontliszt. Ennek tápszerbe keverését az Európai Unióban 2001-től megtiltották, mivel a kergemarha kór terjedését ez okozhatta. Az ENSZ Egészségügyi Világszervezetének (WHO) jelentése szerint az anthrax és a szalmonella elterjedését konkrétan elősegíti a kezeletlen csontliszt közvetlen alkalmazásai. Ennek megfelelően az óriási mennyiségű vágóhídi melléktermékek ártalmatlanítása jelentős költséget jelent az ipárnak illetve a fogyasztóknak. A csontliszt igen összetett anyag, melynek közvetlen elégetése nehézkes, közvetlen hasznosítása nem biztonságos és nem gazdaságos. Viszont az új eljárás szénesezési technológiája a problémás anyagból értékes végterméket állít elő, mely során magas foszfor tartalmú csontszén – természetes talajjavító - és biogáz keletkezik. Katalizátorok segítségével, az olajfinomításhoz hasonlóan a szerves alapanyagokat faktorokra bontva viszont sikerült a már elterjedt gázmotorban elégethető biogázt és bio foszfor talajjavító tápanyagot ebből is előállítani.

Terra Humana Kft.
8154 Polgárdi, Gyula Major
Cím: Innovatív bio-energetikai és
környezetvédelmi eljárás és prototípus
fejlesztése (GOP-1.1.1-08/1-2008-0010)
E-mail: edward@terrenum.net
www.terrenum.net/katalizator
www.ujszecenytterv.gov.hu

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujszecenytterv.gov.hu
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósul meg.

TÖRÉSEL, OSZTÁLYOZÁSSAL KOMBINÁLT MOBIL KÉZI VÁLOGATÓ BERENDEZÉS

Társaságunk, a KUHN Földmunkagép Kft. a törés és osztályozás terén világszerte jó hírnevet szerzett Powerscreen berendezések forgalmazója Magyarországon.

Termékeink között megtalálhatóak a pófás, kúpos, vízszintes és függőleges tengelyű mobil törők különböző méretekben, illetve az osztályozás területéről a lejtős rostafelületű nehéz (400, 600 és 1000 mm feladható szemnagyság), könnyű (maximum 150 mm feladható szemnagyság) és a nagy felületű dobrosták. A nagy elválasztási élességet biztosító vízszintes szitafelületű rosták a kőbányászat finomabb frakcióinak előállításánál nyújtanak kiváló teljesítményt.

Az elmúlt időszakban a hulladékkezeléssel kapcsolatos jogi szabályozás jelentősen megváltozott, közeledik a lerakási díj bevezetése, mely a szelektív hulladékgyűjtés helyett az anyagában, vagy energetikai célra hasznosítható összetevők válogatását tűzi ki célul a tömeges lerakás csökkentésére.

A kommunális bontási törmelékek feldolgozása csak jelentős többlet beruházás megvalósításával oldható meg, mivel a lerakóra beszállított alapanyag szennyezett. Az épület felújítások alkalmával konténerbe került anyagok (linóleum, tapéta, festékes dobozok, vödrök, zsákos felújítási hulladékok) a bontási törmeléket elszennyezik, melyek kezelés nélkül az inert hulladék ismételt felhasználását ellehetetlenítik.

A javasolt törési – osztályozási - kézi válogatási géplánccal a tiszta inert hulladék visszanyerhető, újra hasznosításra alkalmas végtermék képződik.

A Powerscreen cég az újrahasznosítás területén szövetségre lépett más gyártókkal, hogy a hulladékkezelési problémák megoldására komplex megoldást nyújtsanak. A „Blue Group” cégszövetségben belül a Kiverco Ltd. tervezett a kézi válogatáshoz - a gyártási palettán lévő statikus válogató rendszerek mellett – mobil, kézi válogatót, mellyel a különböző helyen lerakott inert készletek feldolgozása helyben megvalósítható, az egyre emelkedő szállítási költségek mellett növelve a berendezés gazdaságosságát.

Az MPS 1200 típusú mobil válogató elemei:

- fogadó, felhordó gumihevederes szállítószalag, melynek feladási pontjához ventilátoros keresztáramú légszeparátor kapcsolható a könnyű szennyeződések eltávolítására, így azok hálóval burkolt tárolótérbe fújva összegyűjthetők;
- konténeres kézi válogató egység 2x2 vagy 3x2 ledobó aknával szerelve, 2 vagy 3 pár dolgozónak teremtve meg a szennyeződések szelektív válogatását, azok konténerbe gyűjtését;
- a kézi válogatást követően, a konténeren kívül függesztett mágnesszalaggal tudjuk a fémtartalom szeparálását megoldani a késztermék leöntési pontja előtt.

A szabványos konténerbe világítás, fűtés, klíma rendelhető a felhasználói igények szerint, az egység energiaellátását dízelmotorral hajtott generátor szolgáltatja, így nem függ a villamos energia hálózat kiépítésétől.

Az egység nyerges vontatóhoz kapcsolható, gumikerekes kivitelű, így telephelyen belül könnyen mozgatható. A közúti közlekedéshez szükséges biztonsági berendezések opcionálisan megrendelhetők.

Az MPS 1200 mobil kézi válogató egység mobil törő és osztályozó berendezésekkel jól kombinálható, mellyel a kívánt tiszta, osztályozott inert hulladék végeredményt a készletek mozgatása nélkül el tudjuk érni.

Törő György

Projekt menedzser

☐: 06-30 / 228-2998

toro.gyorgy@kuhn.hu

KUHN Földmunkagép Kft.



Puppy Linux gyorseszti.

Futtatás merevlemez nélkül
SD kártyáról

Talán már a cikk címre is furcsán hangzik szeretném a cikk elején leszögezni ez az alkalmazás nem elsősorban asztali Pc-n hatékony, de a tesztelés során ilyen gép állt rendelkezésre.

Ennek a cikknek a fő célja hogy bemutassa kisméretű sok programmal ellátott magyar nyelvű Windowshoz hasonló felületű Puppy linux operációs rendszer is lehet gyors s a kis helyigénye miatt hatékony rendszer amely ráadásul akár egy 1 Gigabytes memória kártyáról is képes futni. A kis helyigény a gyorsaság könnyű kezelhetőség magyar nyelvű kezelőfelület érvei mind-mind a Puppy Linux mellett szólnak.



A teszteléshez asztali 775-ös integrált alaplapt, 3.07 GHz-es dual magos Intel processzoros irodai gépet használtam ami 2x512 Mbyte ramot tartalmaz.

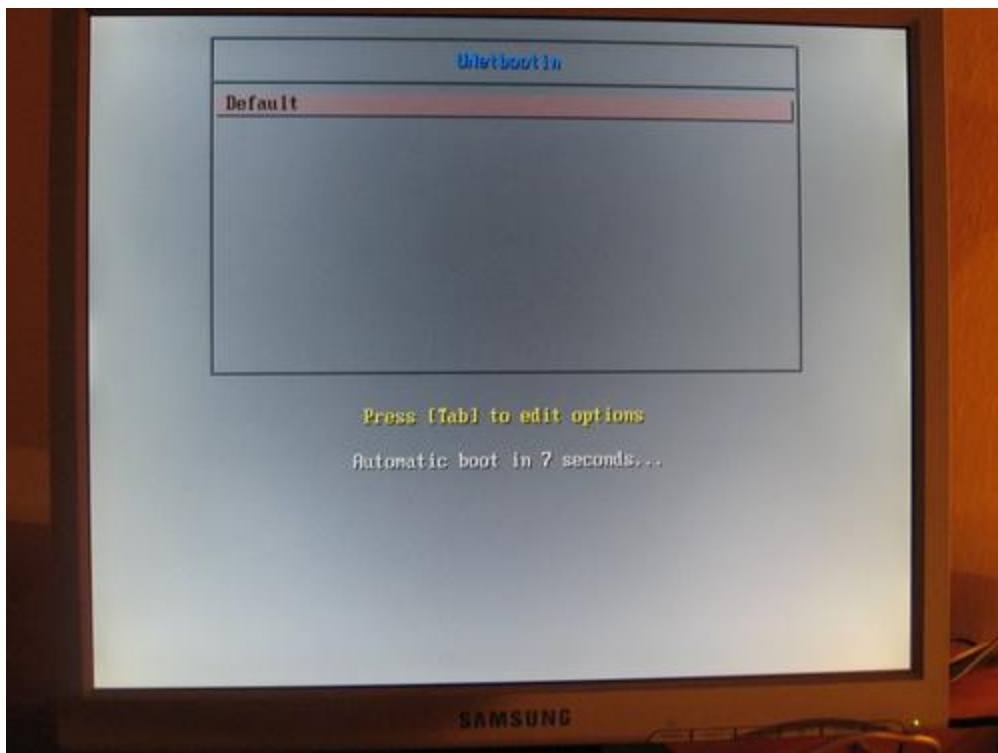
A legfontosabb kritérium az volt hogy a gép képes legyen usb eszköztől bootolni.



A képen is látszik a Linux rendszer kiegészítve a Photo Filtre a Radió Sure, és a Softmaker Office 2008-as irodai program hordozható változataival kényelmesen ráfér az 1 Gbytes SD memóriakártyára. Mivel volt a gépben elég memória

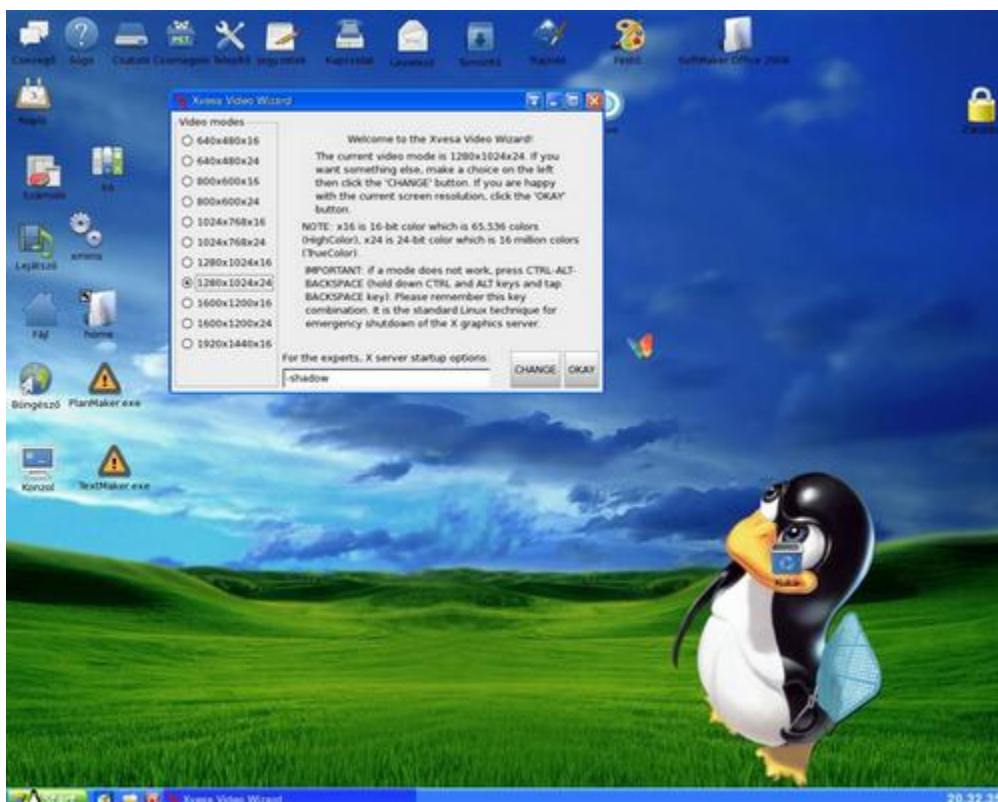
UNetbootin programmal az iso fájlt megnyitva a megfelelőfájlokat átmásolva a program segítségével indíthatóvá téve a memóriakártyáról is futtatható a rendszer felkerült még a 2 fájl is amiről a beállításokat indításkor betölti a rendszer.

Ilyen a boot képernyő



Az indulás és a rendszerbetöltődés folyamata gyorsan néhány pillanat végbemegy. A képernyő kezelési mód alapszinten vesa módban történt 1024x768 24 szín. Választható felbontások.

Az asztal felület



Látható a felület sok szempontból hasonlít a Windowsra, ebbe a Puppy be van integrálva a wine ami lehetővé tesz hogy linuxos környezetben windows alatt lévő programok is fussanak. Akinek nem lenne elég az Abiword és a Gnumeric táblázatkezelő, az használhatja a SoftMaker Office 2008 amely teljes értékű ingyenes Ms. Office dokumentumokkal kompatibilitással használható irodai program.



Miután gyorsan betöltött az operációs rendszer első körben a hálózatot állítottam be. Könnyű dolgom volt csupán az auto DHCP opcióra kellett kattintanom. Korábbi teszt során ugyanez a rendszer az Amiló L sorozatú mikró478-as processzorú celeron laptop wifi kártyáját is gond nélkül kezelte. Mivel Seamonkey böngésző beépített fash playerrel rendelkezik így nekiláttam a következő tesztnek.

Youtube-ról az Avatar és az eredet trailert 720p ben gond nélkül lejátszotta teljes képernyős módban.



A következő próbaként kipróbáltam egy flv kiterjesztésű kisfilmet a Gxine lejátszó gond nélkül lejátszotta az állományt. A photofiltre a radio Sure programok is gond nélkül futottak a wine segítségével.

Kikapcsoláskor egyik kicsit ez betudható az SD kártya írási sebességének is illetve annak hogy a puppy nem telepített módban hanem a mentett fájlba írja a változásokat. A teszt során a memória használatot tekintve majd 512 Mbyte memória maradt szabadon.

Ez egy alap gyors teszt de véleményem jól bizonyítja hogy akár egy 1 Gbytes memóriakártyáról is futtatható teljes értékű operációs rendszer akár telepítés és más egyéb külső nélkül is! hogy kis méretű kis fogyasztású (barbone, Micro atx itx Xi3,) rendszerek esetén nagy előnyt jelent. Véleményem szerint a rendszert érdemes lenne minél több fajta platformon és hardveren tesztelni és szükség esetén a drivereket „chipspecifikusabbá” tenni.

Különösen Szeretném ajánlani a skami.homelinux.org weblapot mert a Staudinger Károly és barátai által fejlesztett és magyarított puppy linuxok nagyon jól használhatóak.

Előnyök:

- telepítés nélkül is futtatható
- Ingyenes
- gyors működés
- jó hardverfelismerés
- kis méret tárhely igény
- wine segítségével Windows alapú programok futtatása
- akár memóriakártyáról is futtatható

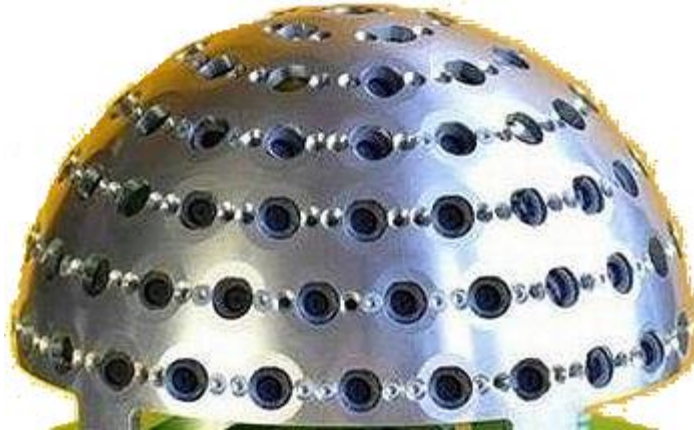
Molnár László

okl. környezetmérnök

A NAPKÖVETŐ RENDSZER EGY LEHETSÉGES MAGVALÓSÍTÁSI MÓDJA

Molnár László okl. környezetmérnök

A vezérlés abban segít, hogy a napelemeket a mozgató mechanizmus segítségével a nap járásának megfelelően mindig optimális szögbe állítsa be. Erre az egyik lehetőség a rovarszemhez hasonlóan egy félgömbfelületen optikai érzékelők elhelyezése / fotodióda vagy fotó ellenállás /



Így az érzékelő nem mozog. A vezérlési algoritmus a minimum vagy maximum keresésre épülne.

Analóg digitális átalakítás után az optikai érzékelők jelszintjét lekérdezve meghatározható, hogy mikor melyik érzékelőkre hat a legerősebb napsugárzás ebből pedig meghatározható az is hogy a kiindulási pozícióhoz képest milyen irányba kell elmozdítani az a napelemet mozgató mechanizmust, hogy a napelemeket az optimális szögben érje a napsugárzás. A vezérlés véleményem szerint ma már megoldható egy mikrovezérlőt tartalmazó áramkör segítségével is.

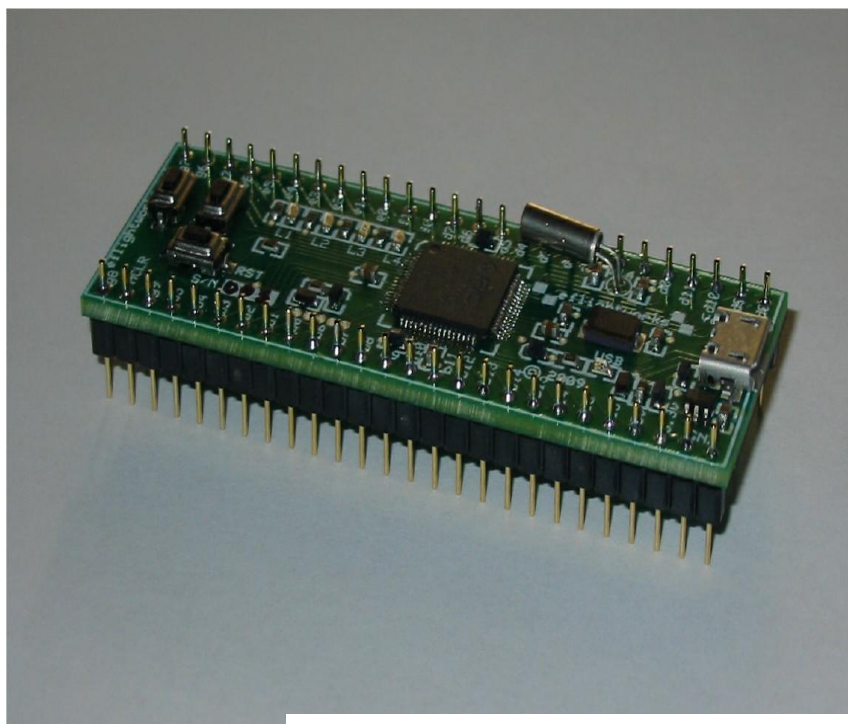
A rendszer nagy előnye hogy mind vertikális mind horizontális síkban optimális szögbe állítaná a napelemeket. Olcsó jól pozicionálható mozgató mechanizmusként szóba jöhet a léptetőmotoros mozgítás amit elektromágnes rögzítés tart megfelelő pozícióba



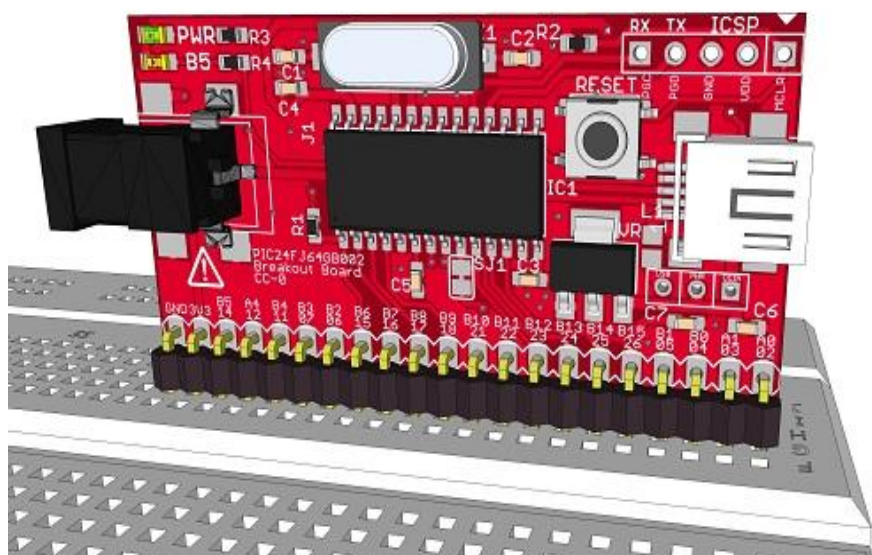
A nyomtatott áramköri hulladék csökkentése az „all in one” elv és Pic32 és érintőkijelző alkalmazásával

Molnár László okl. környezetmérnök

Napjaink egyik egyre inkább égető problémája a nagy tömegben keletkező elektronika hulladék, ezen belül is a nagy tömegben keletkező nyomtatott áramköri lapok. A nyomtatott elektronikai áramkörök mennyiségének csökkentésének egyik lehetősége az „all in one” elrendezésű berendezések építése fejlesztésre, aminek a két alapkőve a PIC 32-es mikrovezérlő és a különböző méretű érintőképernyős kijelzők ára is egyre jobban megfizethető, így viszonylag kis méretű egyre bonyolultabb feladatokat is ellátó vezérlőegységek építhetők, mint például: érintéssel vagy akár sms-el is vezérelhető hűtés fűtés világítás szabályzó egységek. Itt moduláris és csatlakozórendszerrel valamint a PIC32



és a kijelző foglaltba
helyezésével a két fő rész, a
mikrovezérlő és akár a
kijelzőegység is
újrahasznosítható lenne később
így is csökkentve a keletkező
hulladék mennyiségét.



Már jelenleg is készülnek egy nyomtatott áramkört panelen elhelyezkedő érintőképernyős fejlesztői eszközök



Ez a kialakítás az eszközöket is költséghatékonyra és olcsóbbra teszi. Véleményem szerint a genetikai algoritmusok és a nanotechnológia fejlődésével egy új hatékonyabb elektronikai kötések kialakításában is segíthet a jövőben.