

Fémekkel szennyezett felszíni víz kezelése bioszénnel

Készítette: Mucza Norbert

Tervezési feladat, BME, 2015.

1. Bevezetés

A természetes vizek természetes forrásból is tartalmazhatnak egészségre káros anyagokat, azonban a vizek szennyeződésének fő oka az emberi tevékenység következményeivel azonosítható. A városok fejlődése, ipar, közlekedés (Pb), bányászat, peszticidek (Cu, Hg, Sn), foszforműtrágyák (Cd), szennyvíztisztításkor flokkuláltató szerek használata (Fe, Al) – a fémek természetes biogeokémiai körforgásban részt vevő mennyiségének sokszorosát termeli ki és juttatja a környezetbe.

A vízminőségi problémák egyik legfontosabb kérdése a toxikus fémtartalom mennyisége és minősége. A tápláléklánc végén lévő élőlényekben a biomagnifikáció révén nagy dózisu fém halmozódhat fel. A fémek meghatározhatatlan ideig megmaradnak egyik, vagy másik formában és a környezetbeli tartózkodási formák egymásba alakulása miatt bármikor megjelenhetnek a környezetre és az élőlényekre hozzáférhető, káros formában.

A 2000-ben bekövetkezett, a Tiszát és a Szamost érő romániai eredetű cianid- és nehézfém szennyezés súlyosan károsította a folyók élővilágát (László 2000, TERRA 2001). Az okozott közvetlen gazdasági kár mértékét mintegy ötmilliárd, az élővilágot ért kár és a helyreállítás költségét 25 milliárd forintra becsülték (Prommer és Skwarek 2001). Fleit és Lakatos (2003) a cianid-szennyezés levonulása után a Szamoson és a Tiszán vett üledékmintákban több esetben a szennyezett talajokra vonatkozó beavatkozási határértéket meghaladó koncentrációban talált kadmiumot, cinket, rezet és arzént.

2. Nehézfémek káros hatása a szervezetben

A nehézfémek elsődleges negatív hatásai alapvetően a táplálékhálózatok alsó és felső szintjein jelentkeznek. A nagy oxigéntartalmú vizekben a nehézfémek vegyületei többnyire rosszul oldódnak, kicsapódva leülepednek az iszappal. A többszörös pozitív töltésű fémionok negatív töltésű részecskékhez (pl. agyagszemcsék) kötődnek és leülepednek. A nehézfémek felhalmozódnak az üledék felszíni rétegében, ahol hatással vannak az ott gyökerező növényekre és a bentikus faunára. Mint nem lebomló szennyezőanyagok, a táplálékláncban feldúsulnak (biomagnifikáció), fokozottan veszélyeztetve a harmadlagos fogyasztókat, például a halakat fogyasztó madarakat és az embert (Ryding et Thornton 1999).

Ólom

Megtalálható kerámiaedényekben, vízvezetékekben, konzervdobozokban, forrasztófémekben, festékekben. Egyre inkább az élelmiszerekben is előfordul, főként a salátában, zöldségekben és az ezeket fogyasztó élőlényekben. A felszívódó és vérben keringő ólom 90%-a a vörösvérsejtekhez kötődik. Lerakódhat a májban, a vesében és a csontokban. Az ólom kiürülése, kiválasztódása a szervezetből igen lassú folyamat. A felhalmozódás során kialakult ólommérgezés izom- és csontfájdalmakat, emésztőrendszeri zavarokat, májpanaszokat, vérszegénységet, idegrendszeri panaszokat okoz.

Réz

A réz a szuperoxid- dizmutáz kofaktora a vörös vérsejtekben, így jelentős szerepet játszik a vércépzésben, valamint a szabályozás, a sejtleggés és az enzimháztartás folyamatában is. Az ivóvíz megemelkedett réztartalma veszélyes lehet az egészségre. A rézmérgezés hemolitikus anémiát, hányást és hasmenést okozhat.

Kadmium

A legmérgezőbb elemek közé tartozik. A kadmium főleg a sárga festékekben, a dohányfüstben, a növényekben (mákban, gabonafélékben, gombában, tökmagban, rizsben) és állati eredetű élelmiszerekben, belsőségekben, halakban található meg. A kadmium felszívódása a gyomor-béltraktusból igen gyors, lerakódása után a vesében és a májban még évek múlva is kimutatható. A kadmium felhalmozódása a szervezetben gyengíti az immunrendszert, akadályozza a vas anyagcseréjét, tüdőgyulladásra, tüdőtágulatra, a hörgők gyulladására, ízületi gyulladások kialakulására hajlamosít.

Cink

A cink létfontosságú szerepet tölt be a vércukorszint-szabályozásban, ellenőrzi és szabályozza az anyagcsere-folyamatokat. A cinkmérgezés levertséget, hidegrázást, köhögést, ízületi fájdalmakkal járó tüneteket okoz. Az ólom- és kadmium szennyezésnek kitett emberek számára különösen fontos a szervezet megfelelő cinkellátottsága, ugyanis segítségével csökkenthető az említett fémek toxicitása.

Higany

A szennyezés ipari tevékenység hatására jön létre. A szerves higany lerakódva az iszapban, az ott élő baktériumflóra hatására mono és dimetil higannyá alakul át, amely a kagylók és a halak húzában feldúsult. Ezen állatok húzának rendszeres fogyasztása vezet a Minamata betegség kialakulásához. A körkép főbb tünetei, az ujjak, ajkak, nyelv részleges bénulása, ataxia, tremor, nagyothallás, fejfájás.

Nikkel

Elsősorban az ipari szennyvizekben előforduló nehézfém, melynek toxikus hatása erős komplexképző tulajdonságával magyarázható.

Króm

A krómhat oxidációs számú formájában erősen toxikus hatású, nagy affinitást mutat a fehérjék iránt és azokat denaturálja.

3. A nehézfém szennyezés fő forrásai

Nehézfémek igen változatos módon kerülhetnek a levegőbe, természetes vizekbe, iszapba és a talajba. A szennyeződés forrása lehet a levegőből leülepedő aeroszesztonok, a talajból kimosott vegyszerek, műtrágyák, azonban a legfontosabb forrás a szennyvíz.

Az ólomszennyezés forrásai általában az ólomtartalmú üzemanyagok elégetése, a fémkohók és ólomfeldolgozó üzemek, a petrolkémiai ipar, a szénégetés, az ólomtartalmú 14 hulladékok, a Pb-akkumulátorok és elemek, szennyvíziszapok valamint a Pb-tartalmú peszticidek lehetnek

A rézszennyezés forrásai: fémek bevonásával és galvanizálással foglalkozó üzemek, bányászat, réztartalmú permetező- és fertőtlenítőszeres, papír- és kőolaj-feldolgozó ipar.

A kadmium felhasználása igen szerteágazó: az iparban festékpigmentekben, műanyagokban, ötvözetekben, bányászatban, kerámiagyártásban és az ezüst-kadmium elemekben használják.

Nagyobb mennyiségű cink a felületkezeléssel foglalkozó és galvanizáló üzemekből, cink-mangán elemekből, textil- és bőrfeldolgozásból, autó- és repülőgyártásból kerül a környezetbe.

Műtrágyák, irtószeres A N- és P-műtrágyák Cd tartalma jelentős, akár 100 mg/kg is lehet, de más nehézfémeket is tartalmazhatnak. Mivel előállításuk nyersfoszfátokból savas feltárással történik, így szabad savtartalmuk révén csökkentik a talaj pH-ját, ezzel pedig a nehézfémek oldhatóbbá válását

Az ipari szennyvizek és szennyvíziszapok is potenciális veszélyforrást jelentenek. A kommunális szennyvízbe, ill. élővizekbe kerülve, azok fémion tartalmát veszélyes szintre emelhetik. A szennyvíziszapot időnként szerves trágyaként használják fel, így a nehézfémek visszakerülnek a talajba, onnan az élő vizekbe, ill. felszívódás útján a növényekbe. Az iszapban kelátok és komplexek formájában vannak jelen, melyek segítségével nő a fémek oldhatósága, és mikrobiológiai detoxikációja lassul.

Az ipari tevékenység, a bányák és meddőhányók, a nehézfém tartalmú hulladékok illegális lerakása, valamint a közlekedés nehézfém emissziója is jelentős szennyező forrás. A füstgázokkal a környezetbe kerülő, és a talajra kiülepedve szennyezést okozó fémek Pb, As, Cu, Cd, Zn, Cr, Ni. Ezek egy része a talaj részecskéihez kötődik, így nehezebben mobilizálható. A talaj savanyodása (esők, műtrágyák) hatására azonban újra oldhatóvá válhatnak.

A közlekedésben résztvevő járművek is szennyező források. Az akkumulátorokból (benzinből) ólom, a fékbetétek és a súrlódó felületek kopásából cink és réz, a gumiköpenyek porlásából, és egyes fém alkatrészek kopásából kadmium kerül a porba, amely a levegőből az út mellett ülepszik ki. A környezetbe különböző módon kikerülő nehézfémek eltávolítása fontos környezetvédelmi és gazdasági szempontból is.

4. Felszíni vizek fémszennyezettségének csökkentése állati trágyából készült bioszénnel

Szennyezett terület leírása (fiktív) – probléma/szennyezettség, terület mérete, elhelyezkedése, szennyezőanyag koncentrációk

A nehézfém szennyezésnek - a fentiekben leírtakból kitűnik- számos forrása lehetséges. A különböző fém feldolgozó üzemeken keresztül, a műtrágyákon át, egészen a környezetbe kiengedett szennyvizekig. Ebben az esetben a legjobb megoldásnak a szennyezőanyag környezetbe kerülésének a megakadályozása tűnik. Egyszerű megoldani ezt a pontforrások esetében, de pl.: a mezőgazdasági területekről a felszíni vizekbe kerülő diffúz szennyezés ellen nehezebb védekezni. Ámbár ezen a téren is lehet javulást elérni, mint például az egyes belvívcsatornákon lefolyó víztömeg felszíni vizekbe való engedése előtti megtisztításával.

Azonban a már szennyezett felszíni vizek nehézfém-tartalmának csökkentése is megoldandó probléma.

A Kelet-Magyarországon található felszíni vizek nehézfém-tartalma igen eltérő. Nehézfém szennyezések esetében ritka a rövid idő alatt bekövetkező, nagy koncentrációban való környezetbe jutás. Azonban a kis mennyiségek felhalmozódása is nagy veszélyt jelent, ezért ezek környezeti kockázatának csökkentése is fontos eredmény. Az állati trágyából készült bioszénnel folytatott kísérletek kimutatták, hogy hatékonyan alkalmazhatóak nehézfémek felszíni vizekből való eltávolítása során.

Technológia leírása részletesen (mennyiségek, folyamatok)

A felszíni vizekből történő nehézfém eltávolítása egy adszorpción alapuló ex situ kezelés. Adszorpció esetében folyadékokban oldott szennyező anyagok kötődnek meg az adszorbens felületén, amelynek eredményeként a folyadék fázisban koncentrációjuk csökken. Az adszorbens a mi esetünkben az állati trágyából készült bioszén.

A vizek tisztítása a tisztítandó vízre való rácsatlakozással kezdődik. A tisztítandó felszíni vízből a durvább szilárd úszó, vagy lebegő szennyeződésekkel kell eltávolítani szita vagy dobszűrővel a szívócső előtt. A szívócsövön át a szivattyú a vizet az előtér tartályba szívja onnan az iszapcsapdán keresztül a tisztító egységbe jut. A kiszivattyúzott felszíni vizet átvezetik a bioszén tartalmazó oszlopokon, amely megkötöi a toxikus nehézfémeket. A művelet befejeztével megtisztított vizet visszaengedik. A fémekkel szennyezett felszíni vizek kezeléséhez használt bioszén nem regenerálható, ekkor gondoskodni kell a biztonságos lerakásáról.

Az állati trágyából készült bioszén fajlagos felülete 5-6 m²/g között mozog, ami messze elmarad az adszorberekben használatos aktív szén 1000-1200 m²/g-os fajlagos felülete mellett, viszont kapacitása messze meghaladja az aktív szén kapacitását. Mindezek ellenére a megfelelő tisztításhoz több reaktorra van szükség. A fix ágyas, sorosan kapcsolt alul kifolyó rendszer esetén a fémszennyezettség mértékéhez igazodó mennyiségű bioszén alkalmazása is megvalósítható.

A különböző helyszíneken szükséges tisztítás miatt költséghatékonyabb megoldás egy mobil konténer egység kialakítása mely könnyen szállítható és tartalmazza a tisztításhoz szükséges összes eszközt. Nagyobb szennyezőanyag koncentráció esetén a megfelelő tisztításhoz több egység is használható. A vízkezelő rendszer szabványos méretű, hőszigetelt konténerben kerül elhelyezésre. A rendszer elektromos energia ellátása diesel motoros áramfejlesztő készülékkel történik, e mellett beépítésre kerül a külsőhálózat fogadásához szükséges csatlakozó is.

A konténerek egyaránt alkalmasak közúti, vasúti, vízi és légi úton történő szállításra. A konténerek felépítményként és belső berendezésükben is magas szintű szilárdsági követelményeknek vannak megfeleltetve, ezáltal alkalmasak a terepen történő szállításra is. A szállítójárművek lehetnek: multilift rendszerrel szerelt terepjáró konténerszállítók, oldalrakodós konténerszállítók, valamint mélybölcsős vontatmányok egyaránt.

A konténer berendezéseinek helyes működését elektronikus távfelügyeleti megoldás biztosítja. Az adatok számítógépes adatbázisba kerülnek, és statisztikai módszerekkel analizálható a rendszer futásteljesítménye, a minőségi működés, a működőképesség, várható karbantartási igény.

Technológia megnevezése	Fejlesztési állapot	Alkalmassági fok	Alkalmazhatósági szint	Megbízhatóság, kezelhetőség	Kármentesítés időtartama	Technológiai hatás
Bioszenes Adszorber	Üzemszerű	Korlátozottan	Jó	Jó	Átlagos	Megkötés

Technológia monitoring (legfontosabb technológiai és környezeti paraméterek)

A bioszén kutatások még úgymond gyerekcipőben járnak, de már a környezetvédelem egyik „zöld” megoldásának tekintik. A megfelelő következtetések levonásához azonban nem csak a felszíni vizek állapotában elért javulást, hanem a gyártás során keletkező szennyező anyagokat is figyelembe kell vennünk. A legfontosabb a levegő-szennyezettség mérése, ugyanis lassú pirolízis esetén az alapanyag 30% gázhalmazállapotba kerül.

Várható eredmények ismertetése

Fém	Eltávolítási hatásfok [%]
Pb	78.5
Cu	55.4
Zn	75.5
Cd	87.5

Technológia verifikáció

Anyagmérleg és kockázat

Szennyező	Kezeletlen víz szennyező tartalma [ppm]	Kezelt víz szennyezőanyag tartalma [ppm]	Átlagos eltávolítási hatékonyság	PNEC	RQ	Kezelés utáni veszélyeztetési szint
Pb	0.57	0.12	78.5	0.2	0.6	enyhe
Cu	1.18	0.44	62.4	0.5	0.9	enyhe
Zn	10.6	5.36	49.4	10	0.5	enyhe
Cd	0.01	0.01	51.2	0.02	0.2	kicsi

Gazdasági szempontok

A gazdasági szempontok értékelésénél két verziót vettem figyelembe. Mivel nagy területen dolgozunk azért az egyik változatban egy nagy regionális bioszén előállító erőmű, a másikban több, minden megyében megtalálható pirolizáló létesítésével számoltam.

Értékelési szempontok	Sok kisebb erőmű	Regionális erőmű
beruházási költség	nagy	nagy
szállítási költség	közepes	nagy
fenntartási költség	nagy	közepes
időigény	közepes	közepes
költséghatékonyság	jó	jó-kiváló

	1. alternatíva (Ft)	2. Alternatíva (Ft)
Engedélyek, szabványok	300 000	300 000
Terület jellemzése, mintavételezés	200 000	200 000
Eljárási terv elkészítése, előkészítés	50 000	50 000
Helyi előkészület, kitelepítés	150 000	150 000
Mérnöki munka	300 000	300 000
Mobil egységek költsége (előállítás, szállítás)	10 000 000	10 000 000
Bioszén szállítása	150 000	200 000
Üzemanyag költség	50 000	150 000
Fenntartási költség	80 000	80 000

SWOT

Előnyök	Gyengeségek
<p>Nehézfém szennyezett víz hatékony tisztítása. Természetes alapanyagot használ, melyet környezetkímélő módon, vegyszerek használata nélkül tudunk előállítani. Viszonylag alacsony a fenntartási, illetve kezelési költség. Nincs melléktermék. A szennyezés mértékéhez igazítható technológiai kialakítás.</p>	<p>Kiforratlan technológia. Magas a létesítési költség. A módszer hatékonysága nagyban függ szennyezőanyagok összetételétől, pH-tól, hőmérséklettől, meteorológiai viszonyoktól. A bioszén nehezfém megkötő kapacitása függ azok koncentrációjától, emiatt a bioszén telítettségének ellenőrzését és a töltet szükséges cseréjét is meg kell oldani. A monitoring és utómonitoring költségei magasak. A működtetéshez energia befektetésre van szükség. A szennyezett közegeket veszélyes hulladékként kell kezelni és rendezett biztonságos körülmények között szükséges lerakni.</p>
Lehetőségek	Veszélyek
<p>Nehézfémek eltávolítására jobb hatásfokú és olcsó megoldást kínálhat. Egyéb technológiákkal kombinálva teljesebb körű szennyezés eltávolítást is biztosíthat. Versenyképes megoldás. Szélesebb körű alkalmazás. Más nehézfémek esetében is alkalmazható.</p>	<p>A rendszer feltöltődhet a nehézfémek csapadékaival, továbbá a toxikus anyagok felhalmozódhatnak a vízi élőlényekben. Sok az előre nem látható, ki nem küszöbölhető veszély. Toxikus is lehet az élővilág számára. Időigénye nagy lehet</p>

Technológia zöldítése:

1. Lehetőség van a bioszén környezetre kevésbé káros és kisebb energiaszükségletet igénylő előállítására. A jelenleg használt 600-700 °C-on működő technológia alternatívája lehet egy alacsonyabb, 300-350 °C-on működő pirolízáló. Így kevesebb energiára van szükség, azonban ennél a technológiánál szükséges a bioszén utólagos vízzel történő átmosására, hogy a magasabb hőfokon működő technológiával előállított bioszén fajlagos felületének értékéhez hasonló bioszenet kapjunk
2. Mivel mind a bioszén előállításához szükséges nyersanyag, mind a technológia mobil voltából adódó szállítás mértéke jelentős, így a szállítási eszközök helyes megválasztásával is környezetkímélőbbé tehetjük a technológiánkat.
3. A mobil tisztító egységünk hajtó motorja jelenlegi elképzelés szerint egy dízel motor. E helyett is lehetséges egy környezetkímélőbb áramforrás beépítése.

Források:

Halász Gábor Endre (2010): Felszíni vizek és üledékeik minőségének megítélésére alkalmas analitikai és ökotoxikológiai módszerek fejlesztése és alkalmazása

Kőnigné Péter Anikó (2014) Nehézfém adszorpció jellemzése különböző bioszorbenseken

Shannon Hollis, Harold Keener, and Meghan Smith (2013): Manure Processing Technologies

BME, Vízisztítás (2007):

http://www.epito.bme.hu/vcst/oktatas/feltoltesek/BMEEOVKASG3/vizisztitas_jegyzet.pdf

James A. Ippolito,* David A. Laird, and Warren J. Busscher (2012): Environmental Benefits of Biochar

Mandu Inyang, Bin Gao, Ying Yao, Yingwen Xue, Andrew R. Zimmerman, Pratap Pullammanappallil, Xinde Cao (2012): Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass

Xiaoyun Xu, Xinde Cao , Ling Zhao (2013): Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars

P. Cely, G.Gascó, J.Paz-Ferreiro, A.Méndez (2015): Agronomic properties of biochars from different manure wastes