

## KÉMIAI HULLADÉKKEZELÉSI ELJÁRÁSOK

A kémiai hulladékkezelési eljárások során a hulladék anyagi szerkezetét kémiai reakcióban vagy reakciósorozatban megváltoztatják a veszélyesség csökkentése, ártalmatlanítás vagy hasznosítás céljából.

### Semlegesítés

A savas vagy lúgos hulladékok ártalmatlanítása érdekében a semlegesítés során a rendszer pH-értékét pH = 7-re állítják be.

Többnyire a keletkezés helyén, más kezelési módszerekkel együtt alkalmazzák (pl. derítés, csapadékos leválasztás). A folyamat könnyen automatizálható. Az eljáráshoz általában korrózióálló bevonatú betonkádát alkalmaznak, melyet keverőkkel, terelőlemezekkel látnak el.

#### *Semlegesítőszerek*

Amennyiben savas és lúgos hulladék is keletkezik, célszerű azokat egymás semlegesítésére felhasználni.

Lúgos hulladékokhoz:

- sósav (Előnye az oldható reakciótermék.),
- kénsav (Olcsóbb, de kénhidrogén is keletkezhet.), széndioxid (gazdaságos, ha füstgáz áll rendelkezésre).

Savakhoz:

- nátrium-hidroxid (Drága, de könnyen kezelhető, tárolható, gyors a reakció, oldható a végtermék.),
- nátrium karbonát (Olcsóbb, de nem elég reakcióképes, a keletkező szén-dioxid habzást eredményez.),
- égetett mész (Előzetes porítás után oltott mésszé alakítva használják. Kén-savhoz alkalmazva gondot okoz a keletkező csapadék.),
- dolomit (A keletkező sók jobban oldódnak, a felszabaduló széndioxidot levegőztetéssel el kell távolítani.).

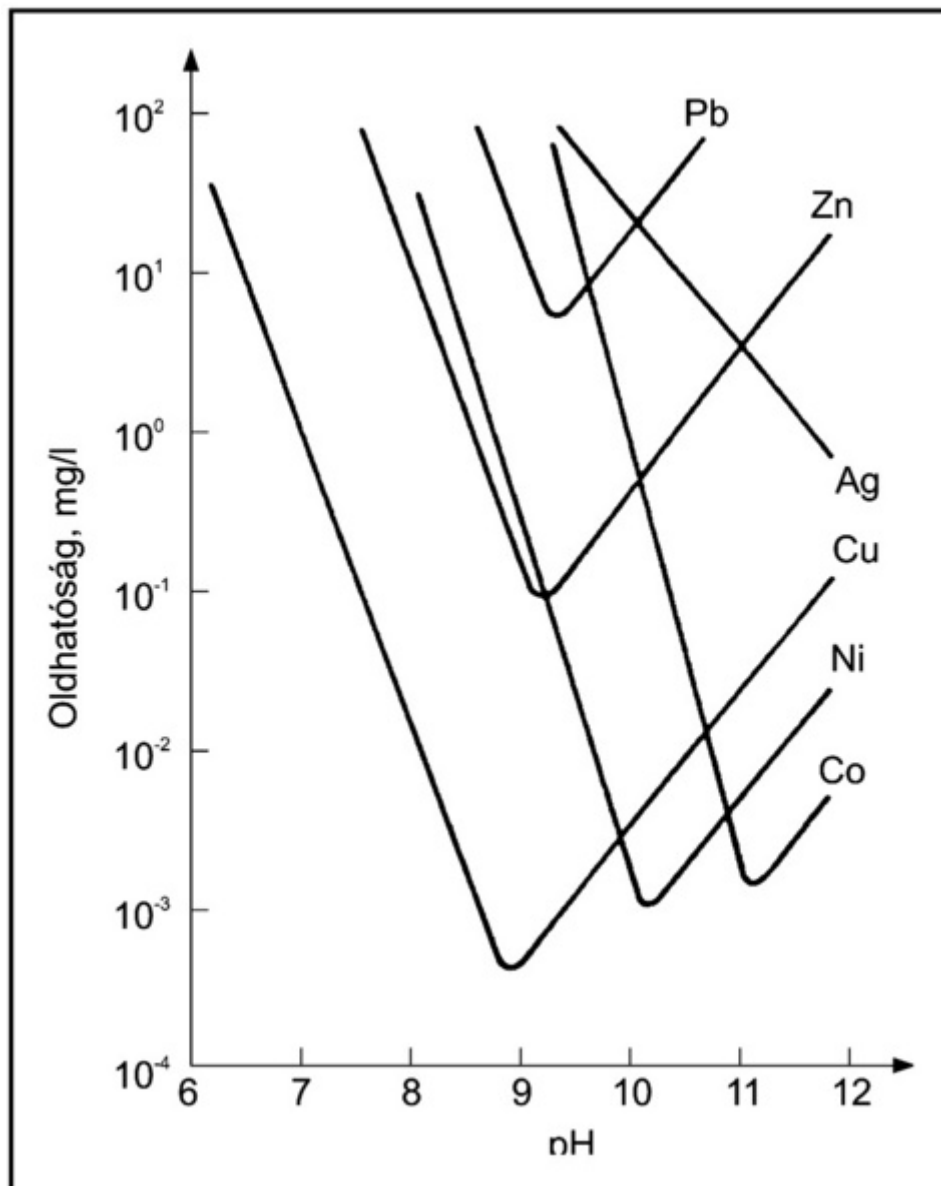
A semlegesítő szerek kiválasztásánál a semlegesítő kapacitást, a reakciósebességet, a termék minőségét és mennyiségét valamint a szer árát kell figyelembe venni.

### Csapadékos leválasztás

A csapadékos leválasztás során a vízben oldható vegyületeket oldhatatlanná alakítják. Ez történhet kémiai reakcióval, vagy az oldat összetételének megváltoztatásával, amely során a vegyület oldhatósága csökken.

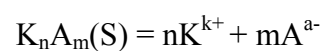
Az eljárással elsősorban a mérgező fémeket (pl. As, Ba, Cd, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Ta) valamint egyes anionszennyezőket (pl. foszfát) csapattják ki. A vizes oldatban rosszul oldódó ionvegyületek egyensúlyi viszonyait az oldhatósági szorzattal fejezik ki.

Az oldhatóságot elsősorban a közös ion koncentrációjával befolyásolhatják. Idegen ionok is befolyásolhatják az oldhatóságot azáltal, hogy megváltoztatják az aktivitásokat. A pH-értéknek általában jelentős hatása van az oldhatóságra.



Néhány nehézfém-hidroxid elméletileg számított oldhatósága a pH függvényében (Árvai, 1991)

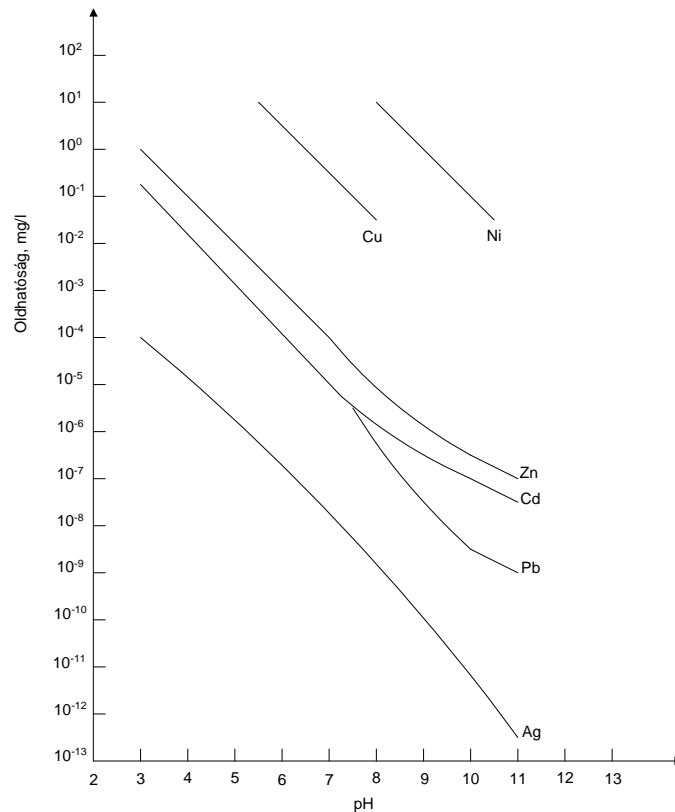
A vízben rosszul oldódó vegyületek egyensúlyi viszonyait az oldhatósági szorzattal ( $K_o$ ) fejezzük ki, amely adott hőmérsékleten állandó.



, ahol  $k$  a K kation töltése, az  $a$  pedig az A anion töltése;  $n$  a kationok száma,  $m$  az anionok száma vegyületben.

Ha az anionok koncentrációját az oldatban megnövelik, hogy a  $K_o$  változatlan maradjon, az oldatban lévő kationok mennyisége csökken. A keletkező csapadék ülepítéssel vagy szűréssel távolítható el.

A pH-értéknek jelentős hatása van az oldhatóságra. Mivel a mérgező nehézfémek hidroxidjai amfoter jellegűek, meg kell találni azt a legkedvezőbb pH-értéket, ahol az oldhatóság a legkisebb.



Néhány nehézfém-szulfid oldhatósága a pH függvényében (Árvai, 1991)

### **Leggyakoribb kicsapató szerek**

Hidroxidok: mésztej, nátrium-hidroxid (Könnyen kezelhető, de drága).

Szulfidok: nátrium-szulfid, nátrium-hidrogén-szulfid, vas(II)-szulfid.  
(Hátránya, hogy mérgező hidrogén-szulfid keletkezhet és a szulfid felesleg miatt a szennyvíz esetleges utókezelésére van szükség. Előnye a szulfidok kisebb oldhatósága a hidroxidokkal szemben.)

Karbonátok: nátrium-karbonát.

(Előnye a kisebb pH-érték és a sűrűbb, jobban szűrhető iszap. Nem alkalmazható minden fémre.)

Nátrium-[tetrahydro-borát] ( $\text{Na}[\text{BH}_4]$ ):

nehézfémionok elemi állapotú fém alakjában történő kinyerésére alkalmas  
pH=8...11 tartományban.

A fémek csapadékos leválasztási módszereit elsősorban a galvánipari szennyvizek (hulladékok) kezelésére alkalmazzák. Gyakran kombinálják más tisztítási módszerekkel.

Foszfátok leválasztására meszet, alumínium és vas sókat alkalmaznak.

### Hidrolízis

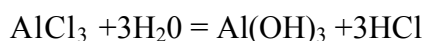
A hidrolízis olyan kémiai folyamat, amely során víz hatására legalább két új vegyület keletkezik.

Célja a hulladékkezelési eljárások során a veszélyesség csökkentése vagy a vízzel hevesen lejátszódó folyamatok ellenőrzött körülmények között tartása. Ezért a reakcióparamétereket (hőmérséklet, pH-érték, betáplálási sebesség) gondosan meg kell választani.

A hidrolízis termékek gyakran erősen savas vagy lúgos vegyületek, ezért az eljáráshoz többnyire semlegesítés is kapcsolódik.

Néhány, a hulladékgazdálkodásban gyakran előforduló hidrolízis reakció:

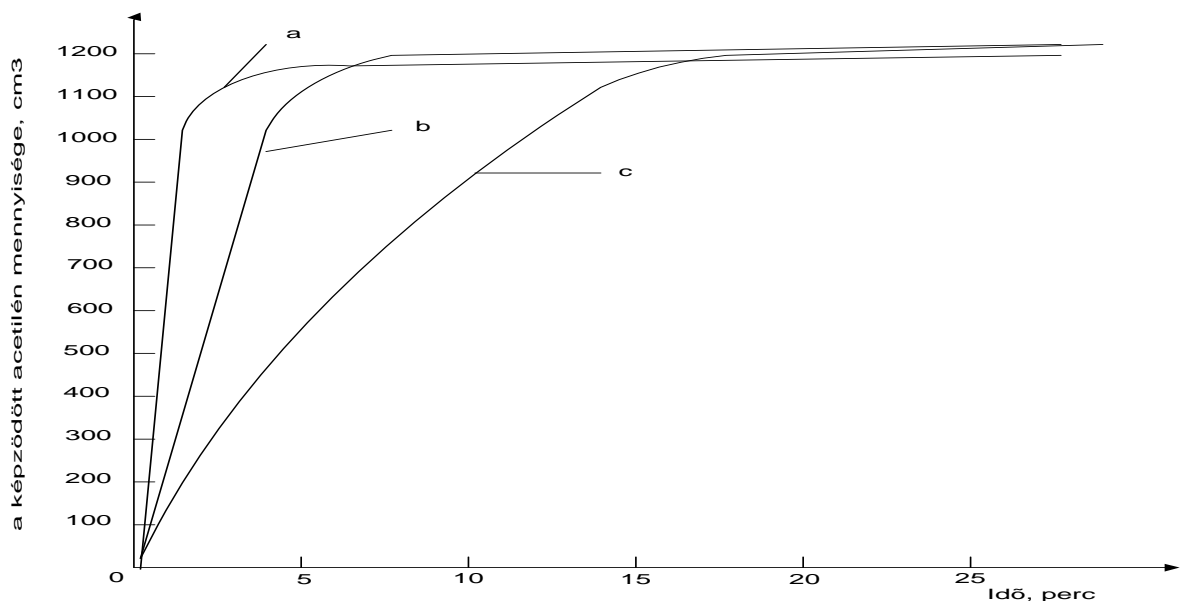
*Halogenidok:*



*Karbidok:*



A kalcium-karbid hidrolízisének reakció-sebessége a karbid aprítási fokától, a tárolás körülményeitől, a reakció hőmérsékletétől és a pH-értéktől függ. A reakció heves gázképződéssel jár, ezért el kell kerülni, hogy nagy mennyiségű reagálatlan karbid hirtelen lépjen reakcióba a vízzel.



A kalcium-karbid hidrolízisének sebessége különböző pH-értékek esetén a – víz; b – 12%-os nátrium-hidroxid oldat; c – 25 %-os nátrium-hidroxid oldat (Árvai, 1991)

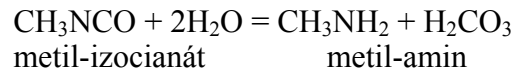
A kalcium-karbid zárt edényekben szállítószalagon érkezik a kalapácsmalomba, amelyen cirkuláltatják a nátrium-hidroxid vizes oldatát. Itt indul meg a reakció, amely a malom rácsos alja alatt lévő tartályban fejeződik be. Amikor a reakcióelegy telítetté válik, a vizes közeget leszűrjük. A szennyvízkezelés után csatornába engedhető, a szilárd hulladék pedig lerakással ártalmatlanítható. A keletkező gázok gázmosóba kerülnek. A berendezést robbanásbiztos épületben, megszívott légtérben helyezik el.

### Cianidok



A reakció kielégítő sebességgel folyadékfázisban csak nagyobb hőmérsékleten ( $> 150\text{ }^\circ\text{C}$ ) végezhető. Nagy nyomásra és korrózióálló berendezésre van szükség. Szilárd halmazállapotú cianidok hidrolízisét lehet olvadékban is lejátszani. Ez esetben a cianidtartalmú olvadékba vízgőzt vezetnek  $700\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten.

### Cianátok

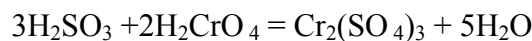


## Redukció

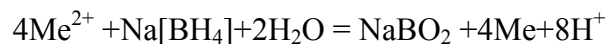
A redukció (elektronfelvétel) a hulladékkezelésben ritkán alkalmazott eljárás, elsősorban fémek (króm (VI), higany), fémtartalmú vegyületek (fémorganikus vegyületek, fémkelátok) kezelésére használják.

Alkalmazott redukálószer: kén-dioxid, nátrium-biszulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), nátrium-metabi-szulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), vas(II)-vegyületek, nátrium-[tetrahydro-borát] ( $\text{Na}[\text{BH}_4]$ ).

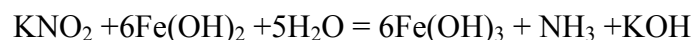
A legfontosabb redukciós eljárás a *hatértékű krómsavak* átalakítása háromértékűvé. Redukáló szerként leggyakrabban kén-dioxidot használnak.



A *mérgező fémek* (ólom, higany, réz, nikkel, kadmium, arany, ezüst, platina) redukálása nátrium[tetrahydro-borát] segítségével a következők szerint megy végbe:



A *nitrátok és nitritek* redukciója vas(II)-hidroxiddal történik.



## Oxidáció

### Vegyszeres oxidáció

Az oxidáció (elektronleadás) általában nem szelektív eljárás. A hulladék valamennyi komponense oxidálódik valamilyen mértékben. Lehet teljes mértékű, amikor minden komponenst a lehető legmagasabb oxidációfokig oxidálnak, de lehet részleges is.

## ***Leggyakoribb oxidálószer***

### Nátrium-hipoklorit (NaOCl):

10-30 %-os oldat formájában forgalmazzák, könnyen szállítható. Főleg galvánipari cianid tartalmú hulladékok, hidrogénszulfid tartalmú szennyvizek kezelésére használják. A hipoklorit ionok szobahőmérsékleten elbomlanak:  $\text{ClO}^- = \text{Cl}^- + \text{O}$  korrozív sósav és naszcensz oxigén keletkezik.

A cianidokból először cianát majd nitrogén és széndioxid lesz:  $\text{CN}^- \rightarrow \text{CNO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$

### Kalcium-hipoklorit (Ca(OCl)<sub>2</sub>):

Alkalmazási területe hasonló az előzőhöz. Könnyű kezelhetősége és szállíthatósága miatt elterjedten alkalmazzák. Granulált formában forgalmazzák.

### Hidrogén-peroxid(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>):

30-70 %-os oldat formájában forgalmazzák. Spontán bomlásának megakadályozása érdekében inhibitorokkal kezelik és hűvös helyen tárolják különleges kialakítású alumínium, illetve műanyag edényzetekben. Széles pH-tartományban nagy az oxidációs aktivitása. Maradványa nem veszélyes a környezetre, nincsenek káros melléktermékek az alkalmazás során. Hátránya a magas ára. Cianidok, szerves és szervetlen kénvegyületek, fixir- és előhívófürdők, formaldehid és fenoltartalmú szennyvizek kezelésére használják.

### Kálium-permanganát (KMnO<sub>4</sub>):

Sötétlila kristályok vagy granulátum alakjában forgalmazzák. Hűvös, száraz helyen, megfelelő edényben, évekig tárolható. Hátránya a magas ára. Ugyancsak cianid-, fenol-, szulfid-, tioszulfát és formaldehidtartalmú szennyvizek kezelésére alkalmazzák. A kicsapódó mangán-dioxid mint flokkulálószer is hasznosul.

A vegyszeres oxidációt rendszerint szakaszosan, álló hengeres reaktorban végzik. A tartályok alapanyagát általában műanyaggal bélelt szénacél.

## ***Nedvesoxidáció***

Vizes fázisban lejátszódó folyamat, amelyben az anyagot magas hőmérsékleten és nyomáson oxidálják.

A reakció-hőmérséklet kiválasztása alapján három hőmérséklet-tartományt szoktak megkülönböztetni.

### *Kis hőmérsékletű tartomány:*

150-200 °C, háztartási eredetű iszapok kondicionálására a szervesanyag-tartalom csökkenése nélkül.

### *Közepes hőmérsékletű tartomány:*

200-280 °C, biológiailag nehezen bontható szerves anyagok kezelésére, bonthatóvá tételére, kimerült aktív szén regenerálására.

### *Nagy hőmérsékletű tartomány:*

280-325 °C, 20-40 perc tartózkodási idő alatt a legtöbb szerves vegyület 99,9 %-os hatásfokú teljes oxidálására, biológiai fölösiszapok, bőrgyári iszapok, papíripari szennyvizek, cukor tartalmú iszapok kezelésére.

A nedvesoxidációval a legtöbb szerves vegyület teljesen oxidálható, miközben a szén szén-dioxiddá, a hidrogén vízzé, a halogének halogenidekké, a kén szulfáttá, a nitrogén ammóniává vagy nitrogénné, a foszfor pedig foszfáttá alakul. Akkor alkalmazzák, ha a biológiai kezeléshez sók, az égetéshez kevés a szervesanyag tartalom és a biológiai hasznosítás lehetősége nem adott. Ilyen pl. a gyógyszeripari és más ipari technológiai szennyvizek, szennyvíziszapok jelentős része. Az eljárás előnye, hogy a biorezisztens és mérgező anyagok oxidálására is alkalmas. A keletkező véggázok tisztítása elengedhetetlen.

A nedvesoxidáció lefolyását befolyásoló főbb reakciókörülmények a hőmérséklet, a nyomás és az oxigénkoncentráció. Nagyon fontos az oxigénnel való minél intenzívebb érintkezés. Az eljárás beruházási költségei magasabbak a hasonló kapacitású égető-berendezés beruházási költségénél, de az üzemeltetés költségei kisebbek. Leggyakrabban a függőleges elrendezésű buborékoltató tornyokat alkalmazzák.

### ***Szuperkritikus nedvesoxidáció***

A szuperkritikus nedvesoxidáció az a folyamat, amikor vízben oldott anyagokat (nagy víztartalmú hulladékokat) a víz kritikus hőmérsékleténél (374 °C) nagyobb hőmérsékleten és kritikus nyomásánál (22,4 MPa) nagyobb nyomáson, oxigéngázzal vagy levegővel oxidálnak.

A kritikus hőmérsékleten a folyadék-gázfázis határa eltűnik. A szerves vegyületek többsége minden arányban, korlátlanul elegyedik a vízzel.

*A folyamat jellemzői:*

- hőmérséklet: 400...650 °C,
- nyomás: 25...30 MPa;
- reakcióidő: 0,5...5 min;
- hatásfok: 99,9...99,999%.

A kb. két nagyságrenddel hosszabb tartózkodási idő kompenzálja az égetésnél jóval alacsonyabb hőmérsékletből eredő kisebb reakciósebességet.

*Az eljárás előnyei:*

- az oxigén teljes oldhatósága;
- gyakorlatilag valamennyi szerves vegyület (halogénezett aromások is) gyors oxidálódása, kivéve a nagy molekulásúlyú polimer jellegű kátrányos anyagok;
- végtermék a víz és a szén-dioxid, a véggázok tisztítása nem szükséges, a víz általában utókezelés nélkül csatornába vagy felszíni vízbe engedhető;
- szerves komponensek kiválasztása oldhatatlan csapadék alakjában;
- az energia nagyobb hatásfokkal történő visszanyerése gőz alakjában;
- a hidrociklonban leválasztott szilárd anyag biztonságos lerakóban elhelyezhető.

A véggázok szén-monoxid tartalmának mérésével lehet követni az oxidáció hatásfokának változását. Az eljárással kapcsolatosan üzemi tapasztalatok még nincsenek. A félüzemi kísérleteket nagy nikkeltartalmú ötvözetekből készített reaktorokban végzik.

### ***Ózonos oxidáció***

Az ózon az oxigén háromatomos allotrop módosulata. A természetben a magasabb légköri rétegekben keletkezik a Nap ultraibolya sugárzásának hatására. Mesterséges úton nagyfeszültségű elektromos ívkisülésben oxigéntartalmú gázokból állítják elő. Az egyik legismertebb oxidálószer. Nedves környezetben könnyedén oxidál – az arany, irídium és platina kivételével – csaknem minden fém, a hidrogén-fluorid kivételével minden hidrogén-halogenidet. A legtöbb szerves vegyület szelektivitás nélkül teljesen oxidálható ózon segítségével. Jobban oldódik a vízben mint az oxigén. Az eljárás széles pH-tartományban alkalmazható, hatásfoka ultraibolya sugárzással sok esetben növelhető.

Az ózonos oxidációt először ivóvizek kezelésére alkalmazták. Széleskörű elterjedését az ózon előállításának nagy energia szükséglete miatti magas költségek akadályozták. Az előállítás mindig az alkalmazás helyén történik. A folyamat során meg kell akadályozni, hogy a kis koncentrációban is igen mérgező ózon a környezeti levegőbe vagy a munkatérbe jusson.

A hulladékkezelésben a cianidok, cianátok, fenolok, szerves színezékek (textil ipar), szerves kénvegyületek ózonos ártalmatlanításának van nagy jelentősége.

### **Dehalogénezés**

A halogénezett szerves vegyületeket tartalmazó hulladékok veszélyesek a környezetre, mert biológiailag nehezen bonthatók, és közülük több rákkeltő hatású. Ezen hulladékok (különösen az aromások) égetése során kedvezőtlen égési körülmények között a hidrogén-halogenidek mellett mérgező hatású dibenzdioxinok és dibenzfuránok keletkeznek.

Az aromás vegyületek közül elsősorban a legnagyobb gondot okozó PCB-k (poliklórozott bifenilek) és PCB tartalmú hulladékok (transzformátor-, kondenzátor- és hidraulikaolajak) dehalogénezésére dolgoztak ki módszereket.

Ilyen eljárás pl. a nátriumtartalmú szerves reagenssel történő dehalogénezés, amikor a PCB-ből polimerizált bifenil és nátrium-klorid képződik. Mindkét reakciótermék szűréssel eltávolítható.

### **Elektrokémiai módszerek**

Az elektrokémiai módszereket elsősorban szervesetlen komponenseket tartalmazó veszélyes hulladékok, ill. vizes oldatok kezelésére használják.

#### *Fémvisszanyerés elektrolízissel*

Az elektrolízis során az elektrolizáló cellában az elektródokra kapcsolt potenciál hatására az elektrolitba merülő katódon a fémionok elemi fémmé redukálódnak, az anódon pedig oxidáció következtében rendszerint gáz fejlődik. Ilyen módon leválasztható a réz, nikkel, ezüst, kadmium és a nemesfémek. Az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer a réz visszanyerése kénsavas oldatból.

A celláknak és az elektródoknak többféle kialakítási módja ismeretes:

- mozgó elektródokkal vagy turbulenciát elősegítő elemekkel működő cellák ;



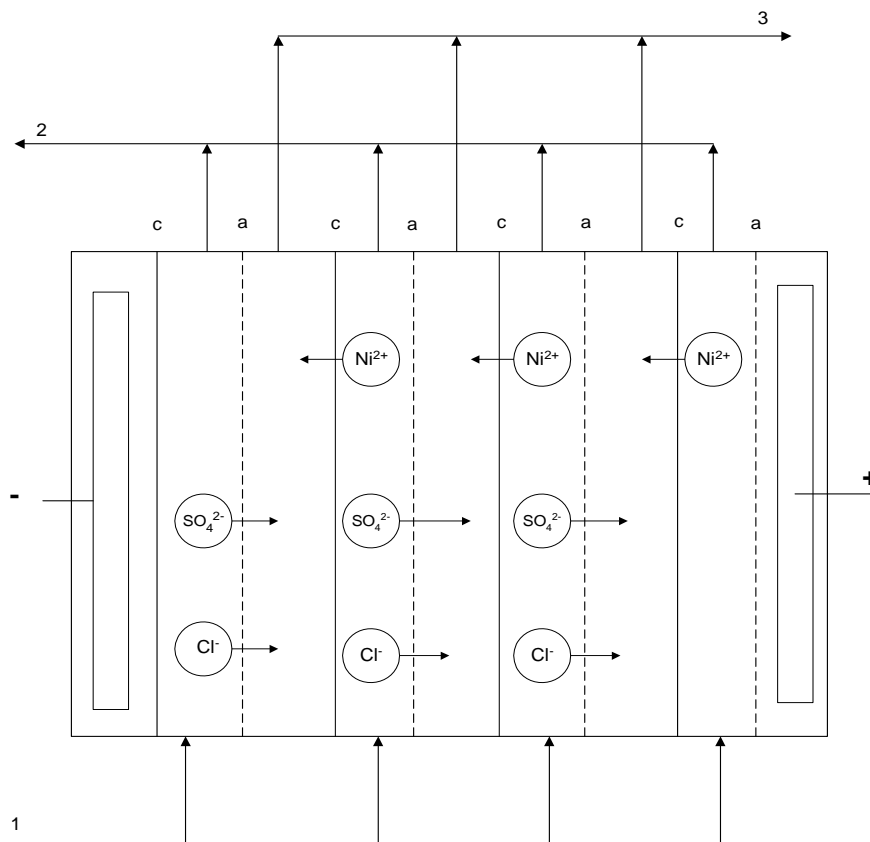
- nagy fajlagos felületű cellák;
- háromdimenziós elektródokkal működő cellák.

Ha egy adott cellában egyszeri átáramlással nem érhető el a megfelelő fémkoncentráció, úgy a kezelendő oldatot recirkuláltatják, vagy több cellából álló kaszkádot helyeznek egymás után.

### **Elektrodialízis**

A fémionok híg fürdőkből való eltávolítására alkalmas hulladékkezelési eljárás az elektrodialízis. Sóoldatok ionmentesítésére, ionos oldatok töményítésére, ionos és nem ionos molekulafajták szétválasztására használják.

Az elektrodializáló-cellákat lemezes-keretes formában alakítják ki. A cella belső terét váltakozva kation- és anioncserélő membránokkal választják el. Működési elvét az alábbi ábra mutatja. Gyakran alkalmazzák fordított ozmózissal kombináltan is.



Elektrodializáló vázlata 1 - galvanizáló öblítővíz; 2 - híg elektrolit; 3 – koncentrátum  
(Árvái, 1991)

### **Elektroflotálás**

Az elektroflotálás során víz-elektrolízis megy végbe, oxigén és hidrogén keletkezik. Az olajos vagy szuszpendált szilárd részecskéket tartalmazó oldat a cella tetején lassan átfolyik. A gázbuborékok a vízben felfelé haladva a szerves anyagokhoz kötődnek és azokat a felületre emelik.

## Fotolízis

A fotokémiai reakciók a hulladékkezelésben több potenciálisan veszélyes vegyület, vegyületcsoport nagy hatásfokú ártalmatlanítására használhatók. A természetben a napsugárzás hatására, a sugárzási energia abszorpciójával bizonyos vegyületek elbomlanak kisebb, kevésbé veszélyes vegyületekké. Ez a természetes folyamat azonban kis sebességű és gyenge hatásfokú. Mesterséges körülmények között az UV sugárzás vegyületspecifikus jellege miatt - jól alkalmazható szerves halogéntartalmú peszticid és herbicid tartalmú hulladékok ártalmatlanítására. Sikeresen kezelhetők ilyen módon a robbanóanyagokat és lőport tartalmazó szennyvizek is.

### *Felhasznált irodalom:*

Árvai J.: Hulladékgazdálkodási kézikönyv

Vermes L.: Hulladékgazdálkodás, hulladékhasznosítás, Mezőgazdasági kiadó, Budapest

Barótfi I.: Környezettechnika, Mezőgazdasági kiadó, Budapest