

A MÉLYSÉGI VIZEK ARZÉNTARTALMÁNAK MEGKÖTÉSE – A VÍZ TISZTÍTÁSA SORÁN VÍZMŰBEN KELETKEZŐ ARZÉN-MENTES ÖBLÍTŐVÍZBEN KÉPZŐDŐ – VAS (III)-HIDROXIDBÓL (VASISZAP) TERMIKUS GRANULÁLÁSSAL ELŐÁLLÍTOTT ADSZORPCIÓS TÖLTETTEL

Megyesi Csaba

Kivonat

Az innováció leírása a mélységi vizek arzén-tartalmának megkötésére szolgáló, termikus granulálással előállított adszorpciós víztisztító megoldást tartalmazza a nyersanyag keletkezésétől a víztisztítási folyamat lezárásáig. Rése a nyersanyag előállításának ismertetése, annak előkezelése, az összetevők – adalékok – ismertetése, az előállítás módja, a technológiába történő beépítés lehetőségei, az előtisztítással végzett arzéneltávolítás, az előkezelés nélkül végzett arzénadszorpciós kísérletek eredményei, összefoglalva az eddig rendelkezésre álló arzéneltávolítási eredmények értékelése, a távlati tisztítási lehetőségek elemzése.

Kulcsszavak: mélységi víz, vasiszap, hulladékból hasznonyag, granulálás, arzéneltávolítás, adszorpció, regenerálás, élettartam növelés, piac

Bevezetés

Korunk kihívása a Föld lakosságának egészséges ivóvízzel történő ellátása. A Föld vízkészlete állandó, így a lakosság növekedésével egyre újabb és újabb -szennyezőkkel terhelt - vízkészletek bevonása válik szükségessé. Ennek következtében a tisztítási technológia fejlesztése is egyre nagyobb szakértelmet, ismeretet kíván. Számos szennyező eltávolítása a klasszikus oxidáció, koaguláció és szűrés megoldással eltávolítható, azonban vannak olyan szennyezők, amelyek ezzel a megoldással csak korlátozott mértékben, vagy nem távolíthatók el. Ebbe a körbe tartozik az ivóvíz arzéntartalmának eltávolítása.

A felszín alatti vizekben előfordulhat az arzén, amely geológiai vagy antropogén eredetű lehet. Az arzén eltávolításának ismert módszerei: koaguláció (vas-, vagy alumínium alapú), adszorpció, ioncsere, meszes lágyítás, MF, UF és NF szűrés, szűrés, fordított ozmózis és mások. Gyakran használt módszer az adszorpció alkalmazása aktivált alumíniumoxidon és vasoxidos tölteten. Erre például porózus szerkezetű alumínium-oxidok (Al_2O_3 , timföld, alumina) alkalmasak.

Az adszorpciós töltet a mélységi vizek arzéneltávolítására szolgáló technológia egy fontos része. A rétegvizek felhasználásának - sok egyéb szennyezőn túl - egyik korlátja a víz magas arzéntartalma, amely az egészségre ártalmas. A mélységi vizekben az arzén rendszerint a vassal és mangánnal együtt fordul elő, s ezek eltávolítását együttesen célszerű megoldani. Az eljárás során először el kell végezni a gyorsan oxidálható, oldatban levő ammónium-ion, vas-, mangán- és arzén-vegyületek teljes oxidálását, az ammónium-ionok lebontását, majd a fizikai szűrést, amellyel a kicsapott vas és mangán-hidroxidok távolíthatók el. Ezt követi az arzén-formák ion-adszorpciós fázisszétválasztása, amely felületi megkötés révén biztosítja az arzén határérték alá csökkentését.

A víz tisztításában alkalmazott töltetek granulált, osztályozott szemszerkezetűek és nagy fajlagos felülettel rendelkeznek. A töltetek a víztisztítási technológiai folyamatokban komoly szerepet játszanak, így az oldott szennyezőket tartalmazó vizek tisztítása esetén az oxidációt, kicsapást és szűrést követő, fontos technológiai elemnek számítanak. A töltet adszorpciós képessége révén felületén megköti az ivóvízben levő arzént. Az ion-adszorpciós képessége alapján a töltetek többnyire regenerálhatók.

A nyersanyag, mint hulladék

Különböző számítási módszerek alkalmazása alapján a vízművek öblítővizéből hulladékként keletkező éves vas-, és mangániszap mennyiség megközelítően 1.000 tonna (kiszáritott tömegre vonatkozik). A jelenleg érvényben levő szakmai (környezetvédelmi) előírások alapján a nem veszélyesnek minősített iszapot hulladéklerakó telepeken helyezik el, a veszélyes hulladéknak minősített iszapot pedig megsemmisítőbe szállítják és kezelik. Ez a leírás a nem veszélyes hulladékként besorolt vas-, mangániszap hasznosításával foglalkozik.

Víztisztító kapacitás

Magyarország víztisztítási kapacitása a KSH adatai szerint 4,5 millió m³/nap, amelynek kihasználtsága az évszakok (hőmérséklet és csapadék) függvényében átlagosan 60-70 % közé tehető, és a vízbeszerzést tekintve zömében felszín alatti vizekről van szó.

- Magyarország napi víztisztító kapacitása 4.5 millió m³, amelynek 90%-a mélységi víz
- A mélységi vizek általában magas vastartalommal rendelkeznek
- A technológiai folyamatok – szennyezőanyag tartalomtól függően - megkívánják a 24-48 óránkénti öblítéseket, amelyek jelentős mennyiségű vasat tartalmaznak
- Az öblítővíz ülepités/dekantálás után két fázisra bomlik, amelyből a mi szempontjaink alapján a visszamaradó és folyamatosan felgyűlő iszap a fontos
- Ez az iszap jelenleg hulladékként a hulladéklerakó telepekre kerül, amely után a víziközmű szolgáltatók költségtérítést fizetnek – szennyező fizet elv!
- Az éves szinten keletkező iszap mennyiség száraz súlyát tekintve 1.000 tonna lehet
- A jelenleg előállított, egyes adszorpciós célú termékek nyersanyag költsége olyan magas, amelyhez képest a vasiszap előállítás-beszerzés-előkezelés költsége versenyképes pl. a titán-dioxid, vagy a cérium-hidroxid beszerzéséhez képest

Vízminőség

Mélységi vizeink minőségét a geológiai és antropogén eredetű szennyeződések határozzák meg. A rétegvizek szennyeződését jellemzően vas, mangán, ammónium és arzén okozta expozíció eredményezi. A rétegvizek jellemző tulajdonsága a reduktív környezetben előforduló vas és mangántartalom, amelynek eltávolítására számos kidolgozott technológia ismert. Ezekhez illeszkednek a további technológiai lépések, az ammónium-ion eltávolítás, valamint az arzénmentesítés. A technológiai folyamatok jellemző lépései az oxidáció, a koaguláció és a fizikai fázisszétválasztás.

A vas-, mangántalanító technológiák

A fizikai eltávolítás eredményeként a kiszűrt vas-, és mangánhidroxid csapadékot visszaöblítéssel (mosatással) el kell távolítani. Ennek a technológiai lépésnek az eredménye az öblítővízben koncentrált vas-, és mangániszap, amely ülepitő medencébe kerül. Az öblítővízből kiüledés (dekantálás) után a sűrített iszap visszamarad, és különböző szempontok (szennyeződés koncentrációk, pl. arzéntartalom) alapján sorolják be veszélyes, vagy nem veszélyes hulladékként. Ez a besorolás határozza meg az elhelyezés és ártalmatlanítás további lépéseit.

Az arzéntartalom eltávolításának megoldásai

Tisztítástechnológia	Arzenit-eltávolítás %	Arzenát-eltávolítás %
Fe koaguláció (pH=7,8), (ülepítés), szűrés	60	95
Al koaguláció (pH=7,8), (ülepítés), szűrés	15	80
Meszes lágyítás (pH=11)	70	99
Ioncsere (SO_4^{2-} <100 mg/l)	0	>95
Aktivált alumínium (pH=5,5-6,0)	0	>98
Fordított ozmózis	60	>95
GEH eljárás és ArzenX ^{np} (foszfát tartalom és pH függő!)	~60	>94
Ion-adszorpció*	90	>98

Dr. Dombay Gábor: A hatékony arzénmentesítés módszerei

* Ion-adszorpció a kiemelt technológiai megoldás

Ezeknek a megoldásoknak számos előnye és hátránya van, amelyek között fontos szempontokat kell mérlegelni, így a

- beruházási költséget
 - o üzemelési költséget (környezetterhelés szempontú környezettudatosságot, a vegyszerfelhasználást)
- technológia bonyolultságát (pl. pH eltolás és vissz szabályozás)
- regenerálhatóságot, ami az élettartamot befolyásolja

Az arzéneltávolítás módszereinek fejlődése

Az ivóvíz arzéntartalmának kezelésében jól követhető a fejlődés. A kezdeti spontán oxidáció és a vasba történő beépülés a klasszikus eltávolítás körébe tartozik. A jogszabályok szigorodása következtében a technológia folyamatosan bővült, a spontán módszert követte a célirányos oxidáció, a tervezett koaguláns adagolás és a méretezett szűréssel történő eltávolítás. Ezt a megoldást az oxidáció hatékonyságának növelésével javították tovább, amely a koaguláns adagolás mértékének csökkenését eredményezte. Természetesen ezek mellett szükségessé vált a technológiák továbbfejlesztése is, aminek következtében számos – a fenti táblázat által tartalmazott ioncsérés, AA, GEH adszorpció, RO, ion-adszorpció – megoldás született. A leírt adszorber a regenerálható szorpció töltetek csoportjába tartozik.

A töltet előállítása

Az adszorber töltet egyik és fő összetevője az 5–20 µm méret-tartományú vas(III)-hidroxid, a másik összetevője a 20–200 µm méret-tartományú klinoptilolit zeolit, illetve granulálást lehetővé tevő kötőanyag.

A vasiszapot térfogatállandóságig kell szárítani, majd porítással kell a szükséges szemcseméretig visszaörölni. A kiloptilolit zeolit szintén térfogatállandóságig szárított, majd kellő méretig örölt mikroszemcsékből áll. A két fő összetevőt homogenizálni kell, majd a kötőanyaggal keverve kell előállítani a granulátumot. A granulátum így válik alkalmassá szorpció feladatok ellátására. Az előállított granulált adszorber tartályokban elhelyezhető töltet, amely alkalmazható teljes technológiai folyamatban, illetve meglévő technológiák kiegészítő egységébe illesztve egyaránt az arzén eltávolítására.

Az innováció rövid bemutatása, az elképzelés lényege

A leírás célja bemutatni egy olyan alkalmazást, amely egy eddig nem hasznosított hulladék - nem veszélyes hulladékként kezelt, azaz arzén szennyezőanyagtól mentes vasiszapok - felhasználására vonatkozik.

A vasiszapból előállított granulátum feladata a rétegvizek arzéntartalmának adszorpciós eljárással történő kezelése, amely biztosítja a határérték alatti arzéntartalmat a tisztított ivóvízben.

- A vízművek iszapját begyűjtés után fel kell dolgozni – **másodlagos nyersanyag hasznosítás elve!**
- Az iszaptól kezelés után, felületnövelő adalékkal ellátva granulátumot kell előállítani – **kereskedelmi terméké válik!**
- Az előállított termék a víztechnológiai piacon **versenyképes alternatívát** jelent a kereskedelemben kapható „kimerülő és/vagy regenerálható” termékekhez képest
- Az előállítható mennyiség meghaladja a Magyarországon fellépő igényeket, így **export termék** lehet belőle
- Fontos kiemelni azt, hogy az export oly módon növelhető, hogy nem csak terméket, hanem célszerűen komplex – vízminőség és hely specifikus – technológiák – a **víz tudás** - is értékesíthetők, összhangban a KKM (stb.) által meghirdetett elvek szerint a **Víz diplomácia** előtérbe helyezésével

A találmány célja és a felismerés lényege

Az üzemeleti tapasztalatokból szerzett elképzelés alapján egy olyan új adszorbens-töltet kifejlesztése történt meg, amely a fent ismertetett tisztítási módszerek hiányosságait figyelembe véve, egyszerű technológiai folyamatokat alkalmazva, kiemelkedő hatékonyságot biztosít. Az elképzelés megvalósítása során kiderült, hogy a GEH önmagában ismert, előnyös tulajdonságai szignifikánsan fokozhatók nagy felületű zeolit hozzáadásával. Meglepő módon már néhány százaléknyi zeollal való összekeverés jelentős hatékonyság-növelést eredményezett. Az így összeállított új, granulált adszorpciós töltet-keverék kitűnően alkalmazható zárt, nyomás alatti tartályokban történő arzén-eltávolítás céljára.

Az előállítható termék mennyisége

A nyersanyag (vasiszap) és az adalékanyag keverékéből előállított ipari mennyiségű granulátum – csak az éves magyarországi mennyiségeket figyelembe véve - elérheti az 1.000 tonnát, ami a térfogat növel hozzáadásával számolva is cca 2.000 m³ adszorber töltetet jelenthet. Ez a mennyiség túlmutat a magyarországi felhasználáson, így jelentős mértékű exportot eredményezhet.

A gyártás jellemző lépései röviden

- az öblítésből származó iszap összegyűjtése és elszállítása feldolgozó üzembe
- a beszállított iszap víztelenítése
- a víztelenített iszap szárítása (térfogat állandóságig, ami egyúttal csíráatlanítás is)
- az összeszáradás és csomósodás kiküszöbölésére őrlés
- az őrlött és szárított iszap keverése felületnövelő ásvánnyal (klinoptilolit zeolit)
- keverés - homogenizálás
- kötőanyag bekeverés, homogenizálás
- granulátum előállítás
- csomagolás
- tárolás
- felhasználás

A kidolgozott granulátum előállítási technológia biztosít egy állandó gyártási kapacitást.

Mire elég ez a mennyiség?

- 1 m³ adszorber töltet – szennyezőanyag tartalomtól függően - képes megtisztítani 10-15 m³/h vizet, ami naponta 230-350 m³, éves mennyiség pedig 80.000- 120.000 m³-re tehető
- A naponta megtisztítható vízmennyiség így 575.000 és 1.050.000 m³/nap mennyiséget is elérheti

Mennyi az 1 főre eső vízigény komfort fokozattól függően?

A fogyasztási – vízhasználati – szokások nagyon eltérnek a Földön. Ez alapvetően meghatározza a naponta felhasznált vízmennyiséget is. A harmadik világban ez rendkívül nagy lélekszám ivózellátását képes biztosítani, de a kritikus helyeken, magasabb fogyasztási színvonal esetén is jelentős szolgáltatási potenciált tartalmaz.

Hol vannak – ismert - arzén expozíció okozta problémák?

- Európa – Magyarország (Alföld), Szerbia (Vajdaság), Románia (Dél-Erdély) Horvátország (Szlavónia), Dánia, Anglia (Dél-Wales)
- Ázsia – Banglades, India, Kína, Pakisztán
- Afrika - nincs megbízható vízminőségi adat, de jelentős a szám
- Dél-Amerika – Argentína, Brazília, Chile, Peru

Magyarországon a lakosság 15 %-át érintő a probléma, ez a világban hozzávetőleg is ilyen mértékű, lakos számra vetítve elérheti az 1 milliárd főt. Ebből a piaci lehetőségek látszanak, így az adszorpciós termékekre potenciálisan nagy felvevő igény jelentkezhet.

Mi szükséges a projekt megvalósításához?

Az adszorber előállítását (gyártás), technológiai vizsgálatát, a víztisztítás hatékonysági vizsgálatát megalapozó félüzemi és üzemi kísérleteket elvégeztük. A piaci lehetőségeket megvizsgáltuk, a forgalmazás technológiai tanácsadással együtt biztosíthatja a termék elterjedését.

- Elkészült egy rendszer szintű terv, amelynek része
 - o K+F projekt terv
 - o műszaki
 - o gazdasági
 - o forrás, finanszírozás
- Az innováció további feladatai
 - o működési engedély
 - o begyűjtő háttér és kapacitás
 - o feldolgozó kapacitás kiépítése
 - o technológiai alapú tanácsadás és tervezés
 - o technológia gyártás
 - o piackutatás
 - o marketing
 - o kereskedelem

Összefoglalás

Az ismertető szerinti töltet a vas(III)-hidroxid arzénmegkötő képességét nagy mértékben növeli. Jelentőségét az adja, hogy eddig hulladékként lerakóban elhelyezett vasiszap felhasználásával készül, előállítását tekintve a granulálás egy egyszerű folyamat, a létrehozott szorpciós töltet víztisztítási hatékonysága nagy. Az arzéntartalmú felszín alatti (mélységi) vizek kezelésére szolgáló oxidációt, mechanikai fázisszétválasztást követő, ion-adszorpciós arzénmegkötést tesz lehetővé ivóvíz minőségű víz biztosításához. Megjegyzendő az a tény, hogy – kisebb hatékonysággal, de előoxidáció nélkül – képes a 3 vegyértékű arzén (arzenit) megkötésére is. A töltet kiemelkedően magas fajlagos felülettel rendelkezik és így a könnyen átjárható, megnövelt felület biztosítja a vízben levő arzén molekulák vas(III)-hidroxid molekulához történő kapcsolódását és az ivóvízből történő eltávolítását. Komoly előnye lehet a töltetnek, hogy alkalmazásával egyaránt megköthetjük a 3- és 5-vegyértékű arzén-vegyületeket. A felületen megkötött arzén-vegyületek regenerálással könnyen eltávolíthatók, amely által a granulátum tovább alkalmazható vizek arzén-mentesítésére.