

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Környezettudományi Centrum

HIGANYFORMÁK VIZSGÁLATA VESZÉLYESHULLADÉK-ÉGETŐ SZENNYVIZÉBEN

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Készítette:

CSÁTI VIKTÓRIA ÉVA
KÖRNYEZETTUDOMÁNY MESTERSZAKOS HALLGATÓ

Témavezetők:

LOVAS A. GYÖRGY PhD.
vegyéssz mérnök
egyetemi docens

SZILÁGYI ESZTER
környezetmérnök
környezetvédelmi szakértő

**Budapest
2014**

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. A veszélyeshulladék-égető bemutatása	4
3. Higany a szennyvízben.....	6
4. Jelenleg alkalmazott higanymentesítési technológia	10
5. Higanytartalom mérése	12
5.1. Induktív csatolású plazma ionforrással működő tömegspektrométer	12
6. Higanyformák vizsgálata	15
6.1. Vákuumszűrés és ICP-MS vizsgálat	15
6.2. Röntgendiffrakció.....	16
6.3. Pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras analízis	19
7. Eredmények értékelése	29
8. Összefoglalás	31
Köszönetnyilvánítás.....	33
Irodalomjegyzék	34

1. Bevezetés

A veszélyeshulladék-égetők füstgázmosójában keletkező toxikus nehézfémeket tartalmazó szennyvíz ártalmatlanítása hatóságilag ellenőrzött kötelezettség. A dolgozatomban vizsgált hulladékégetőről elfolyó füstgázmosó szennyvíz higanytartalma gyakran a jogszabályilag előírt határérték felett van, ami arra utal, hogy az üzemben található higanymentesítő berendezés nem elég hatékony. Az elégtelen működés elvileg több okra is visszavezethető, ezért fontos meghatározni, hogy az a berendezés korából, elhasználódásából adódik, vagy a higany olyan formában található a szennyvízben, amit az alkalmazott technológia nem tud hatékonyan eltávolítani.

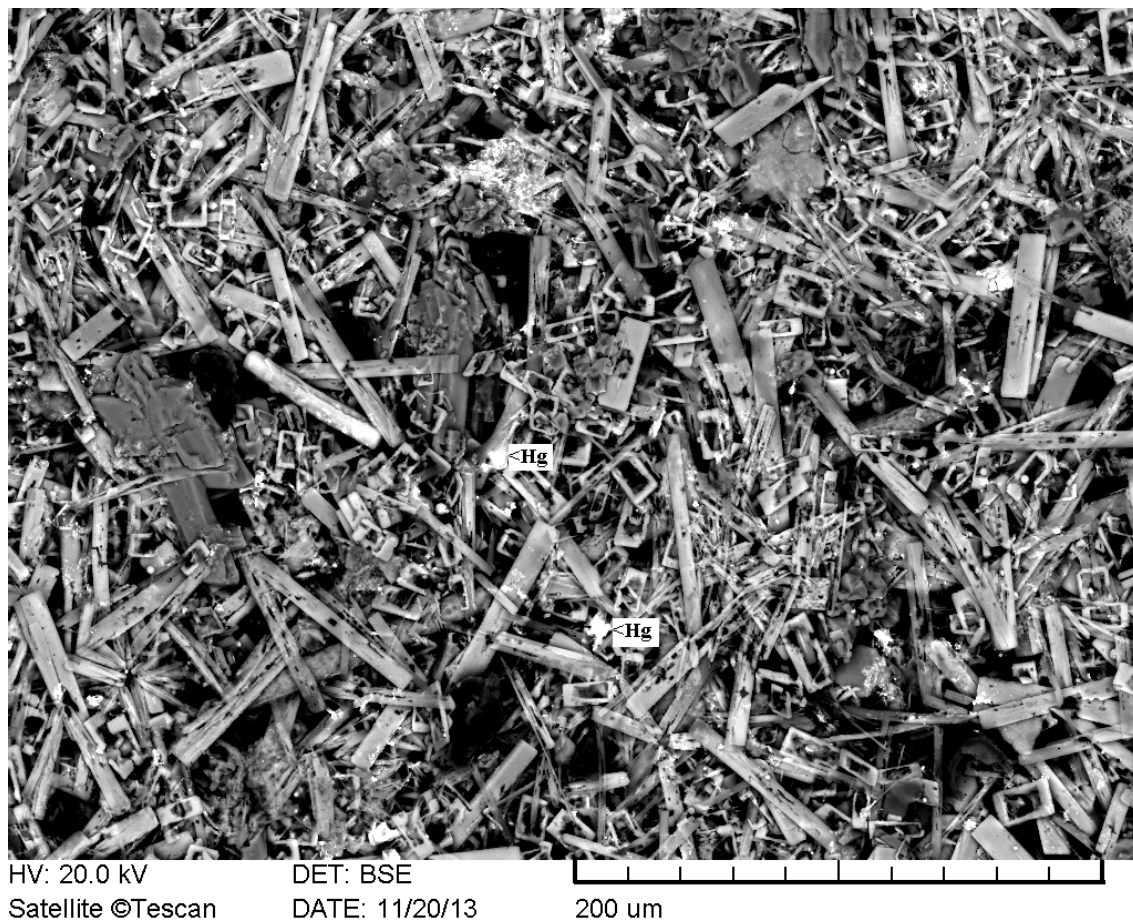
Dolgozatomban röviden bemutatom a vizsgált veszélyeshulladék-égető működését, a higany előfordulását a szennyvízben, majd ismertetem az üzemben jelenleg alkalmazott higanymentesítési technológiát. Ezután a vizsgálati eredményeimet részletezem.

A szennyvíz össz-higanytartalmát induktív csatolású plazma ionforrással ellátott tömegspektrométerrel (ICP-MS) vizsgáltam. A méréseket a kezeletlen szennyvíz mellett elvégeztem 0,45 μm pórusátmérőjű szűrővel elválasztott mintákon is. Ennek célja a potenciális kolloid (<500 nm) frakció és a szűrhető szilárd fázisok elkülönítése volt. Megmértem a szűrletben maradó (oldott/kolloid) higany mennyiségét is ugyancsak ICP-MS módszerrel, de munkám során elsősorban a retentátum (oldhatatlan) higanytartalmát és annak formáit vizsgáltam.

A retentátumot alkotó fő fázisokat röntgendiffrakciós módszerrel (XRPD) azonosítottam. Ezt követően elektronsugaras mikroanalízissel kombinált pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM + EDX) vizsgáltam az XRPD-vel mennyiségi/szemcseméreti okokból ki nem mutatható fázisokat, különös tekintettel a higanytartalmú szemcsékre. A kutatás egyik legnagyobb kihívását az jelentette, hogy a kezelendő szennyvízminták higanykoncentrációja 3 nagyságrendben ($10\text{-}10^3 \mu\text{g/l}$) változik, a higanytartalmú szemcsék mérete pedig alig néhány tízed μm .

Az EDX spektrumok tanulsága szerint a higany minden esetben kénnel együtt jelenik meg, azonban a kis szemcseméret, a módszer korlátai, valamint a higanyvegyületek sugárérzékenysége nem tette lehetővé a köztük lévő kapcsolat pontos meghatározását. A szilárdfázisú higanyformák azonosítására nagyfelbontású kétsugaras pásztázó elektronmikroszkópos (SEM/FIB) vizsgálat adott módot morfológiai jellemzők alapján.

Az eredmények alapján betekintést nyerünk a veszélyeshulladék-égető szennyvizében előforduló higanyformák jellegébe, ami alapul szolgálhat a higanymentesítő berendezés jövőbeli technológiai fejlesztéséhez.



1.ábra: Visszaszórt elektronokkal készült (kompozíciós) kép
Készült: ELTE TTK Mikroszkopos Laboratórium

2. A veszélyeshulladék-égető bemutatása

A dolgozatomban vizsgált veszélyeshulladék-égető 1980-as évek óta üzemel, hőkapacitása 40 GJ/h, az égethető hulladék mennyisége kb. 26 000 t/év. Az óránként elégethető anyag mennyisége függ a megsemmisítendő anyag fűtőértékétől. Az üzemben főleg kőolaj-feldolgozásból származó hulladékok, például kitermelt olajos föld, paraffin hulladék, centrifuga iszap, tartályiszap, bitumen hulladék, olajos iszap, olajos textil és biológiai tisztításból származó szennyvíziszap kerül ártalmatlanításra. Az égetés technológiáját az alábbiakban ismertetem.

A szilárd hulladék az égetést megelőzően a homogenizáló medencébe, az iszapszerű hulladékok pedig a homogenizáló tartályba érkeznek. A szilárd hulladék egy markoló segítségével a homogenizáló, adagoló rendszerbe kerül, ahonnan egy hidraulikus működésű szilárdanyag szivattyú juttatja a hulladékot a forgókemencébe. A folyékony hulladékok a szennyvíztelepről beérkező iszapokkal együtt centrifugálják, majd égetés előtt a szilárd hulladékhhoz keverik.

Az égetés a tűzálló bevonattal védett forgókemencében történik. A kemence maximum 1150 °C-ra fűthető fel, a beadagolt hulladék lassú forgás közben kiég. A felfűtést saját égéslevegő ventilátorral rendelkező olaj és gázégők biztosítják, melyek fűtőgázt használnak fel. A hamu és salak a forgódob végén a salakhűtő- és kihordó berendezésbe kerül, ahonnan láncos kihordóval konténerekbe továbbítják. A füstgázok tökéletes kiégését egy utóégető kamra biztosítja (oxidatív környezet). Az innen kilépő 900-1000 °C hőmérsékletű füstgáz a hőhasznosító kazánba kerül, ahol lehűl, a hűlés során kinyert hőt pedig gőztermelésre hasznosítják. A kilépő füstgáz már csak 180 °C-os. A hőhasznosító kazánba a füstgázzal együtt érkező por/pernye egy része a füstjáratokon kiválik, nagyobb része viszont a füstgázzal együtt a füstgáztisztító berendezésbe távozik.

A füstgáztisztító rendszer száraz-nedves eljárással üzemel, egy zsákos porszűrőből, egy hűtőből, egy töltetes mosóból és egy ventilátorból áll. A berendezésbe belépő füstgáz hőmérséklete 180-210 °C. Az érkező füstgázhoz Sorbalitot, egy 95% Ca(OH)_2 -ből és 5% barnaszénkokszból álló adszorbenst adagolnak, majd a zsákos szűrőn vezetik keresztül. A füstgázban lévő dioxinokat és furánokat a Sorbalit kokszt komponense megkötö, a port pedig a zsákos szűrő speciális szűrőszöveve választja ki, melyet periodikusan tisztítanak sűrített

levegővel. Az elhasznált filterpor-Sorbalit keverék tárolókba kerül, ahonnan az adszorbenst recirkuláltatják, a filterport pedig egy silóba továbbítják, majd veszélyes hulladékként, megfelelő csomagolásban - ártalmatlanítási lehetőség hiányában - lerakásra kerül.

A szűrőből távozó „tiszta” füstgáz belép a hűtő berendezésbe. Itt kb. 50 °C-ra hűl, majd a polipropilén töltetű mosóban adszorpcióval leválasztásra kerülnek a savas komponensei (SO₂, HCl) egyenáramban cirkuláltatott semleges vizes mosóoldattal. A semleges kémhatás beállítása 40%-os NaOH adagolásával történik. Ezután cseppmentesítés következik, majd a füstgáz egy elszívó ventillátoron át a kéménybe jut. A kéménybe beépített emisszió-mérő rendszer folyamatos tájékoztatást ad a füstgáz mennyiségéről, hőmérsékletéről, szilárd anyag tartalmáról, valamint a SO_x, NO_x, CO, HCl, szénhidrogén és O₂ koncentrációjáról. A füstgáztisztító rendszer 2004-ben befejeződött korszerűsítésével jelentősen csökkent a hulladékégető mű emissziója.

A füstgázmosóról elfolyó víz az úgynevezett ETP (Effluent Treatment Plant) berendezésben kerül tisztításra. Az ETP a vas(III)-klorid és merkaptáncsoportot tartalmazó vegyszer adagolását követő szűréssel végzi a füstgázmosó víz tisztítását. Víztelenítés az után a kapott iszapot veszélyes hulladékként kezelik (AECOM DB MAGYARORSZÁG KFT. 2013).

3. Higany a szennyvízben

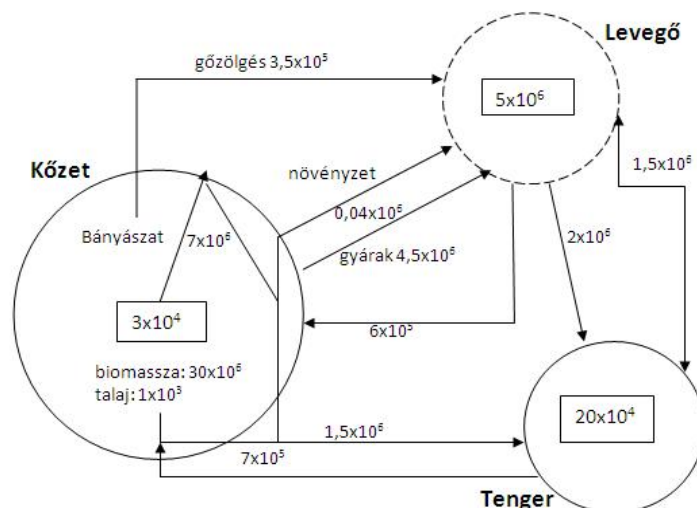
A higany a periódusos rendszer nyolcvanadik eleme, moláris tömege kerekítve 201 g/mol. Sűrűsége $13,534 \text{ g/cm}^3$, így a nehézfémek közé soroljuk. Geokémiai szempontból erősen illó, kalkofil elem, tehát főleg a földköpenyben, szulfid ásványok formájában fordul elő. A természetben megtalálható elemi formában, valamint szerves és szervetlen vegyületek alkotórészeként is. A környezetbe természetes úton vulkáni tevékenység és mállási folyamatok során jut, antropogén forrását pedig főleg az ipari tevékenység, bányászat, kohászat, mezőgazdaság és a fosszilis energiahordozók égetése (SALMA 2012), aranyérc és vasmentes ércek feldolgozása, cementgyártás, NaOH előállítása, valamint az orvosi és gyógyszeripari felhasználása jelenti (SHAFEEQ et al. 2012). A higany és vegyületei előfordulnak a természetes vizekben is, nyersanyag-feldolgozásból és kőolaj-finomításból származó szennyvizeknek pedig állandó összetevői (TRAKARNPRUK – CHIRANDORN 2005).

A füstgázmosó szennyvízben megtalálható higany forrása a kőolaj-feldolgozásból származó szennyvíziszap. A kőolaj átlagos higanytartalma $32 \mu\text{g/l}$ mozog. A feldolgozás során a higany a kőolajból a szennyvízbe kerül. A szennyvízkezelési eljárás révén a higany a szennyvíziszapban gyűlik föl, ami az általam vizsgált hulladékégetőben kerül ártalmatlanításra. Hevítés hatására a higanyvegyületekből elemi higanygőz keletkezik, ami a füstgázba jut. A füstgázmosás során az alkalmazott folyadék higanykoncentrációja jelentősen megnő, így nem lehet közvetlenül a csatornahálózatba vezetni. A hulladékégetőről elfolyó szennyvíz higanytartalma az égetett hulladék minőségének függvényében tág határok közt ingadozik. A füstgázmosó folyadék higanymentesítését az úgynevezett ETP konténer végzi, melynek működését az 4. fejezetben részletezem. A konténer által tisztított vizet ezután egy szennyvíztisztító telepre vezetik, ahol további tisztítási folyamatokon megy keresztül mielőtt az élővízbe bocsátanák.

A higany, más toxikus fémekhez hasonlóan az élő szervezetekben dúsulásra hajlamos. Az élőlények felveszik a környezetükből és beépítik saját szervezetükbe, így képesek a környezethez képest nagyságrendekkel megnövelni a toxikus anyagok koncentrációját a saját testükben. Ezt a folyamatot *bioakkumulációnak* nevezzük.

Általánosságban elmondható, hogy minél nagyobb egy elem vagy vegyület moláris tömege, annál kevésbé lesz vízoldható, míg az apoláris oldószerekben való oldhatósága nő.

Ezek szervezetbe bekerülve a zsírszövetekben halmozódnak fel, és minél jelentősebb a hidrofób jellegük, annál nagyobb egészségi és környezeti problémát jelentenek. A nem oldódó vagy az oldatból kicsapódó szennyezők megkötődnek az üledékrészecskék, növények felszínén, ami bekerül a vízi élőlények szervezetébe, így beépül a táplálékláncba is. A táplálékláncok magasabb szintjein álló élőlények szervezetében egyre nagyobb mennyiségben található a toxikus anyag, a legnagyobb koncentrációt a csúcsragadozó tartalmazza. Ez a *biomagnifikáció* jelensége (TATÁR – ZÁRAY 2012).



2. ábra: Higany körforgása (az adatok kg-ban értendők)
 Forrás: VARGA (2008) – Bioszervetlen kémia

A higany esetében fontos megkülönböztetni a különböző vegyületformákat. Legnagyobb toxicitása a szerves higanyvegyületeknek (etil-higany, metil-higany) van, a szervezetbe kerülve ezek a formák szinte teljesen felszívódnak. Könnyen bekerülnek a véráramba, ahol a vörös vértestekhez kötődnek, átjutnak a véragyáton és a placentán is, majd a májban, az izmokban és a hajban halmozódik fel. A higany erős mérég, gátolja az enzimműködést, gyomor- és bélrendszeri panaszokat okoz, károsítja az idegrendszert, a vesét és a májat. A toxicitáson kívül mutagén és teratogén hatással is bír, idegrendszeri és agyi fejlődési zavarokat idéz elő (SALMA 2012). A higanyvegyületek elsősorban a szájüreg és a vastagbél nyálkahártyáján keresztül szívódnak fel. Az idült mérgezés első és legjellemzőbb tünete a kéz finom remegése, ezt követi a fejfájás, nyálkahártya-gyulladás, koncentrációképesség csökkenése, ingerlékenység, valamint az elmezavarig fokozódó depresszió (EMBER 2006).

A higany toxicitásának oka az, hogy az élő szervezetbe jutva a metil-kobaltamin koenzim által biometilezési reakción megy keresztül. Az így képződő lipofil, disszociációra nem hajlamos dimetil-higany ($\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$) gond nélkül átjut a lipid-kettősrétegből felépülő

sejtmembránokon. A Hg^{2+} és R-Hg^{2+} ionok nagy affinitással kapcsolódnak a sejtekben található kéntartalmú aminosavak tiolcsoportjához, igen stabil vegyületeket hoznak létre, ami a fehérjék harmadlagos szerkezetének változását idézi elő. A megváltozott térszerkezetű fehérje már nem képes ellátni eredeti funkcióit. Az inaktív higany-fehérje komplexekből a higany kelátképző szerek (pl. dimerkaptopropanol, dimerkaptoborkősav) adagolásával kivonható, előídezhető a detoxifikáció.

A mutagenitás és a teratogenitás magyarázata, hogy a szerves higanyvegyületek és a Hg^{2+} ionok kapcsolódnak a DNS-t és RNS-t alkotó nukleinsavak bázisában található nitrogén atomokhoz, a hidrogének helyére így egy $^*\text{Hg-R}$ -csoport kerül, ezért a DNS-ről átíródó RNS, majd az az alapján szintetizálódó fehérjék nem lesznek tökéletesek.

Higany jelenlétében több kulcsfontosságú enzim gátlódik, felborul az anyagcsere egyensúlya (VARGA 2008).

A higanyszennyezés legismertebb példája az 1950-es években Japánban, a Minamata-öbölben történt tragédia, mely tünet-együttest azóta Minamata-kórként ismerünk. Az öböl közelében üzemelő acetaldehid-gyár katalizátorként higanyt használt, a keletkező magas higanytartalmú hulladékot pedig kezelés nélkül az öböl vizébe engedte. A vízbe került fém higanyt a baktériumok és más vízi élőlények erősen toxikus szerves higanyvegyületekké alakították, melyek akkumulálódtak az élő szervezetekben. Végighaladva a táplálékláncokon végül a halászok és családjaik szervezetébe is bekerült, akiknél heveny mérgezést idézett elő. Főbb tünetek az ujjak, nyelv és az ajak részleges bénulása, erős fejfájás, nagyothallás, beszűkült látótér, vetélés, halvaszületés vagy születési rendellenességek voltak. A betegek vörös vértestjei minden esetben tartalmaztak higanyt. Megfigyelték, hogy a várandós nők nem, vagy csak igen gyenge tüneteket produkáltak. Ez arra engedett következtetni, hogy a Hg felhalmozódik a placentában, szülés vagy vetélés során pedig eltávozik a szervezetből. Az első halálesetek után még több évnyi tüntetésre volt szükség ahhoz, hogy felelősségre vonják a szennyező vállalatot és felhívják a világ figyelmét a súlyos környezetszennyezésre.

Higany jelenlétével természetesen nem csak a vizsgált jellegű hulladékégetők füstgázmosó vizében kell számolni. A higany-emisszió jelentősebb hányadáért a fosszilis energiahordozó-tüzelésű erőművek, kommunális hulladékégetők, orvosi hulladékot ártalmatlanító üzemek, más veszélyeshulladék-égetők, krematóriumok, illetve ipari kemencék felelősek (WATER ENVIRONMENT RESEARCH FOUNDATION; CARPI 1996).

Sajnálatos módon kevés információ áll rendelkezésünkre az ilyen körülmények közötti megjelenő higany speciációjáról. Alapvetően három higanyforma fordulhat elő: elemi higany,

illetve ionos vagy kötött állapotú higany (GE POWER & WATER 2005). Oxidatív közegben HgO , nagy klórkoncentráció esetén HgCl_2 keletkezik (NIKSA – FUJIWARA 2005). Széntartalom hatására már égetéskor csökken a higanyemisszió, a hamuban maradt el nem égett szén felületén pedig megkötődik a higany. Kén jelenlétében stabil HgS vagy HgSO_4 keletkezik. A higany igen nagy affinitást mutat a kénhez, minden más atomnál jobban kötődik hozzá. Ha kén van a rendszerben, a higany minden esetben kapcsolódik hozzá, így ez a folyamat kizárja más, jól oldódó higanyvegyületek keletkezését. A higany ugyancsak stabil vegyületet képez szelénnel is (HgSe) (WATER ENVIRONMENT RESEARCH FOUNDATION). A szelén a periódusos rendszerben a 6. főcsoportban, közvetlenül a kén alatt helyezkedik el, így vegyértékelektron-szerkezete, kémiai tulajdonságai hasonlítanak a kénéhez, vegyületekben részben vagy egészben könnyen helyettesítheti azt.

A szennyvízben lévő higanyformák megoszlásáról több tanulmány is készült. A vizsgálatok szerint a higanymentesítést végző berendezésre (ez lehet külön készülék, vagy maga a füstgázmosó berendezés is) befolyó szennyvíz főleg szilárd higanyvegyületeket tartalmaz, míg az onnan elfolyó, „higanymentesített” szennyvízben az ionos forma dominál (NALCO 2011).

Természetesen az eltérő higanyformák más-más higanymentesítési technológia alkalmazásával távolíthatók el hatékonyan. A megfelelő technológia megválasztásához elengedhetetlen a higany megjelenési formáinak pontos ismerete az adott létesítmény szennyvizében.

4. Jelenleg alkalmazott higanymentesítési technológia

A hulladékégető NaOH-dal lúgosított füstgázmosó vize jelenleg az úgynevezett ETP (Effluent Treatment Plant) konténerben kerül tisztításra. Az eredeti eljárás elve a következő: a víz vas elektródák között áramlik, kb. 4-10 V egyenáram hatására a reaktor alsó részén a vas oldódik, a felsőbb részeken pedig elektrokémiai reakciók következtében megnövekedett pH vas(II)-hidroxid pelyhek képződését idézi elő, melyek elnyelik a vízben lévő kolloid állapotú nehézfémeket. A lejátszódó redox reakciók hatására a reaktorban kis mennyiségű hidrogéngáz keletkezik, mely mikrobuborékok formájában elnyelődik a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ flokkulátumokon. Ennek hatására a pelyhek flotálnak, felúsznak a reaktor-folyadék tetejére.

Az oldott higany és más toxikus nehézfémek megkötődnek a katódon, ahol semlegesítődnek. Kb. 30 percenként az elektródák polarizációja megváltozik, így a semleges higany kolloidként az oldatba kerül, amit a $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pelyhek megkötnek.

A 9-11 körüli pH érték beállítása NaOH adagolásával történik. Ebben a pH tartományban a vas(II)-hidroxid pelyhek képződése vegyszeradagolás nélkül is végbemegy. A készülék tartalmaz egy keverő berendezést is, melynek feladata a pH egyenletes beállítása és a flokkulumok elosztatása a rendszerben. Ahogy a víz-flokkulátum-keverék áramlik, a pelyhek ülepedni kezdenek. A szuszpenzió egy bukócsövön keresztül a tartály második részébe folyik, ami puffertartályként funkcionál a folyamatosan működő reaktor és az iszap szétválasztó között. A keverék innen egy szivattyú segítségével a dekanterbe szállítódik, ahol a pelyhek leülepednek. Az iszap a szűrőprésbe kerül, ahol nagynyomású levegő alkalmazásával megtörténik a csurgalékvíz/kibocsátható szennyvíz és a vastagiszap elválasztása.

A tisztított, gyengén lúgos kémhatású víz átkerül a kiadótartályba, ahonnan egy szűrőn keresztül a csatornába jut, majd a szennyvíztelepre vezetik. Ha a víz minősége nem megfelelő, a berendezés megfelelő beállításával vissza lehet vezetni a technológia elejére (PLETYÁK 2009).

Az üzemi tapasztalatok alapján ez az eljárás nem biztosította a határérték alatti Hg-koncentrációt, így jelenleg a higanymentesítés - kísérleti jelleggel - elektrolízis helyett vegyszeradagolással történik.

A módosított eljárás szerint a higanymentesítés továbbra is az ETP konténerben történik, első lépésként azonban óránként 75 ml TMT-15-öt (trimerkapto-triazin-trinátriumsó 15%-os

oldatát) és ugyanennyi FeCl_3 -ot adagolnak $0,5 \text{ m}^3$ szennyvízre vonatkoztatva (a két vegyszer dózisa így 150-150 ppm). Az eljárás további lépései gyakorlatilag megegyeznek az előzőekben leírtakkal.

Ezzel a módszerrel ugyan jobb eredményeket lehet elérni, mint az elektrolízissel, de a tisztított szennyvíz higanytartalma még így is gyakran határérték fölött van. Másrésről az alkalmazott vegyszerek miatt a módszer jóval költségesebb is, mint az eredeti eljárás volt, így mindenképpen szükség lenne egy hatékonyabb és költségtakarékos higanymentesítő technológia kidolgozására.



3.ábra: ETP Konténer

5. Higanytartalom mérése

5.1. Induktív csatolású plazma ionforrással működő tömegspektrométer

A higanytartalom meghatározása ICP-MS készülékkel történik, mely kiváló szerkezetvizsgáló és elemanalitikai módszer. Az eljárás során a mintát ionizálják, majd a keletkezett részecskéket tömeg/töltés (m/Z) szerint szeparálják. Az analízis eredményeként tömegspektrumot kapunk, amely a beütésszámot (keletkezett ionok viszonyszáma) ábrázolja az m/Z hányados függvényében. Ez utóbbi nagysága a belépő ionok számával arányos.

A berendezés fő részei a mintabeviteli rendszer, az ionforrás, interfész a plazma és a tömegspektrométer között, iongyorsító és tömeganalizátor, detektor valamint az adatfeldolgozó egység. A minta egy perisztaltikus pumpa segítségével folyamatosan jut a *mintabeviteli rendszerbe*, ahonnan egy Babington típusú porlasztóval argon gáz segítségével a ködkamrába kerül. A ködkamrában a nagyobb cseppek lecsapódnak, így csak egy meghatározott mérettartományú cseppek kerülnek az ionforrásba.

ICP-MS berendezésben az *ionforrásként* használt induktív csatolású plazma (ICP) feladata a minta alkotóinak ionizálása, melyek majd az interfészen keresztül a tömegspektrométerbe jutnak. Az ICP jól alkalmazható ionforrásként, mert ionizációs hatékonysága az elemek jelentős része esetén 90% körüli. A mintát aeroszol vivőgáz juttatja a plazmába.

Az *interfész* anyaga jó hővezető tulajdonságú fém. Két kónuszból áll, az ICP-hez közelebbi, nagyobb kúpszögű mintázó, és a tömeganalizátor felőli merítő kónuszból, köztük légmentes tér található.

A *tömeganalizátor* feladata az ionok tömeg/töltés szerinti szétválogatása. A higanytartalom rendszeres mérését végző akkreditált laboratórium ICP-MS készülékbe kvadrupol tömeganalizátort használnak, melynek kimutatási határa ^{202}Hg esetén $0,024 \mu\text{g/l}$.

Detektorként egy Faraday-cella, illetve elektronsokszorozó van a műszerbe építve (TATÁR–ZÁRAY 2012, AGILENT TECHNOLOGIES 2004).

A hulladékégetőről és az ETP konténerről elfolyó szennyvíz higanytartalmát rendszeresen mérik, az eredmények pedig a területileg illetékes környezetvédelmi hatóság felé továbbításra kerülnek. Az ICP-MS vizsgálati eredményeket az 1. számú táblázat tartalmazza.

	Higanytartalom [$\mu\text{g/l}$]	
	ETP befolyó	ETP elfolyó
2012. július	241000	21,6
2012. október	1140	77
2012. november	2860	6
2012. december	4990	294
2013. január	2450	218
2013. február	878	2

*1.számú táblázat: Higanytartalom változása a szennyvízben
(Az illetékes környezetvédelmi hatóság felé továbbított adatok)*

A táblázat alapján látható, hogy az ETP konténerről elfolyó szennyvíz higanytartalma a legtöbb esetben meghaladja a törvényileg előírt $10 \mu\text{g/l}$ -es határértéket.

Érdemes megfigyelni az ETP konténer befolyójánál mért értékeket is. Megállapítható, hogy a szennyvíz higanytartalma – az égetett hulladék függvényében - jelentős ingadozást mutat. Mivel az égetendő hulladék higanytartalma időről időre változik, így nem lehet a bemenő összetételt bekeveréssel úgy beállítani, hogy a higanytartalma optimális, közel állandó legyen. A hatalmas ingadozás miatt nagyon nehéz olyan technológiát találni, ami szélsőségesen nagy és rendkívül kicsi koncentrációban is egyforma hatékonysággal távolítaná el a higanyt.

A hulladékégetőről elfolyó füstgázmosó víz higanytartalma még egy égetési cikluson belül sem állandó. A 2. számú táblázat a 2013. szeptember 26-i égetés adatait mutatja. A mintavételek között 2 óra telt el.

Mintavétel ideje	Higanytartalom [$\mu\text{g/l}$]		
	ETP Konténer befolyó		ETP Konténer elfolyó
9:00	2028 $\pm$ 223		3 $\pm$ 0,3
11:00	1869 $\pm$ 205		10 $\pm$ 1,1
13:00	2056 $\pm$ 226		3 $\pm$ 0,3

*2. számú táblázat: Higanytartalom változás egy égetésen belül
2013. szeptember 26-i eredmények*

Látható, hogy az elfolyó szennyvíz higanytartalma nagyságrendileg megfelel a 2012-2013-as hatósági jelentésekben foglalt adatoknak. Azonban fontos megjegyezni, hogy ez

esetben az ETP konténerről távozó, higanymentesített szennyvíz értékei megfeleltek a hatósági elvárásoknak.

A higanytartalom naponkénti ingadozását is megvizsgáltam, amit a 3. számú táblázat foglal össze.

Mintavétel dátuma	Hg-tartalom [µg/l]	
	ETP befolyó	ETP elfolyó
2013.10.28	280 ± 31	44 ± 5
2013.10.29	165 ± 18	26 ± 3
2013.10.30	190 ± 21	26 ± 3
2013.10.31	207 ± 23	43 ± 5

3.számú táblázat: Higanytartalom napi ingadozása
2013. októberi eredmények

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a hulladékégetőről elfolyó víz higanytartalma mind a 4 nap egy nagyságrenddel a szeptemberi értékek (2. számú táblázat) alatt maradt. A 2. számú táblázat adatainak értelmezése során fontos megjegyezni, hogy a hulladékégető mű szeptember 26-án leállt, a leállási procedúra során pedig az üzemmenet eltért az átlagostól. Az előregedett zsákok megnövekedett pórusméretén átjutva több filterpor kerülhetett a drain tankba, így a filterpor felületén kötött higany is a szennyvízbe került.

6. Higanyformák vizsgálata

Az ICP-MS vizsgálat nagy pontossággal megadja, hogy mennyi higany van a szennyvízben. Arról azonban nem ad tájékoztatást, hogy ez a higany mennyiség hogyan oszlik meg a különböző higanyformák között, azaz hogy oldott (ionos), elemi állapotú, vagy valamilyen vegyület alkotórészeként fordul elő. Ha ionos, akkor Hg^+ vagy Hg^{2+} formájában van az oldatban? Ha vegyület, akkor milyen más atomokkal, molekulákkal alkot egy fázist? Mekkora a szemcsék mérete? Ezekre a kérdésekre igyekszem választ találni egy optimálisabb higanymentesítési eljárás megalapozása érdekében.

A ppb nagyságrendű higanytartalom nem teszi lehetővé az oldott/ionos formájú Hg^+ (2N HCl reagenssel, kimutatási határ: 30 $\mu\text{g/g}$) illetve Hg^{2+} (2N NaOH reagenssel, kimutatási határ: 1000 $\mu\text{g/g}$) (ERDEY 1970) ionok jelenlétének klasszikus ionreakciókkal történő igazolását/elvetését. Erre – szükség esetén – a későbbiekben más módszerekkel (pl. szelektív ioncsere, fordított ozmózis) kell majd visszatérni.

6.1. Vákuumszűrés és ICP-MS vizsgálat

Legelső lépésben a mintákat 0,45 μm pórusátmérőjű cellulóz szűrőn vezettem át. A szűrletet ICP-MS módszerrel vizsgáltam, hogy megállapítsam, a higanytartalom mekkora részét sikerült egyszerű vákuumszűréssel eltávolítani. Az eredményeket a 4. számú táblázat foglalja össze.

Mintavétel ideje	Hg-tartalom [$\mu\text{g/l}$]	
	ETP Befolyó	Szűrlet
2013.09.26 (09:00)	2028 $\pm$ 233	62 $\pm$ 7
2013.09.26 (11:00)	1869 $\pm$ 206	227 $\pm$ 25
2013.09.26 (13:00)	2056 $\pm$ 226	262 $\pm$ 29
2013.10.28	280 $\pm$ 31	300 $\pm$ 33
2013.10.29	165 $\pm$ 18	96 $\pm$ 11
2013.10.30	190 $\pm$ 21	152 $\pm$ 17
2013.10.31	207 $\pm$ 23	179 $\pm$ 20
2012.12.13 (6:00)	1370 $\pm$ 50	650 $\pm$ 10
2012.12.13 (9:00)	1390 $\pm$ 20	730 $\pm$ 10

4. számú táblázat: Higanytartalom a kezeletlen és a szűrt szennyvízben

Látható, hogy a 4. számú táblázatban bemutatott szeptemberi nagy befolyó koncentrációk esetén a higanyeltávolítás hatékonysága 90% körüli, a kis kiindulási koncentrációk esetén (az anomáliás október 28-i eredménytől eltekintve) viszont jóval kevesebb, mindössze 25%. A ppb nagyságrendben már jelentős a minták másodlagos elszennyeződésének veszélye, így akár ezzel is magyarázható az október 28-i eredmény. A higanyformák változékonyságát tükrözi, hogy a decemberi minták esetben a magas kiindulási koncentrációt 0,45 µm-es szemcseméret szerinti elválasztással csak a felére sikerült csökkenteni.

Az elválasztás során nyert retentátum („oldhatatlan”) és a szűrletbe jutott „oldott” higany mennyiségét ICP-MS módszerrel határoztam meg. Amint azt a későbbiekben bemutatom, nem lehet teljes bizonyossággal kijelenteni, hogy a szűrletben maradt higany oldott (azaz ionos) állapotban van, ahogy azt sem, hogy a retentátumban felhalmozódó higany mennyiség kizárólag oldhatatlan fázis(ok)ot alkot.

6.2. Röntgendiffrakció

A szűréssel eltávolított szilárd fázis vizsgálata is hasznos információkkal szolgált.

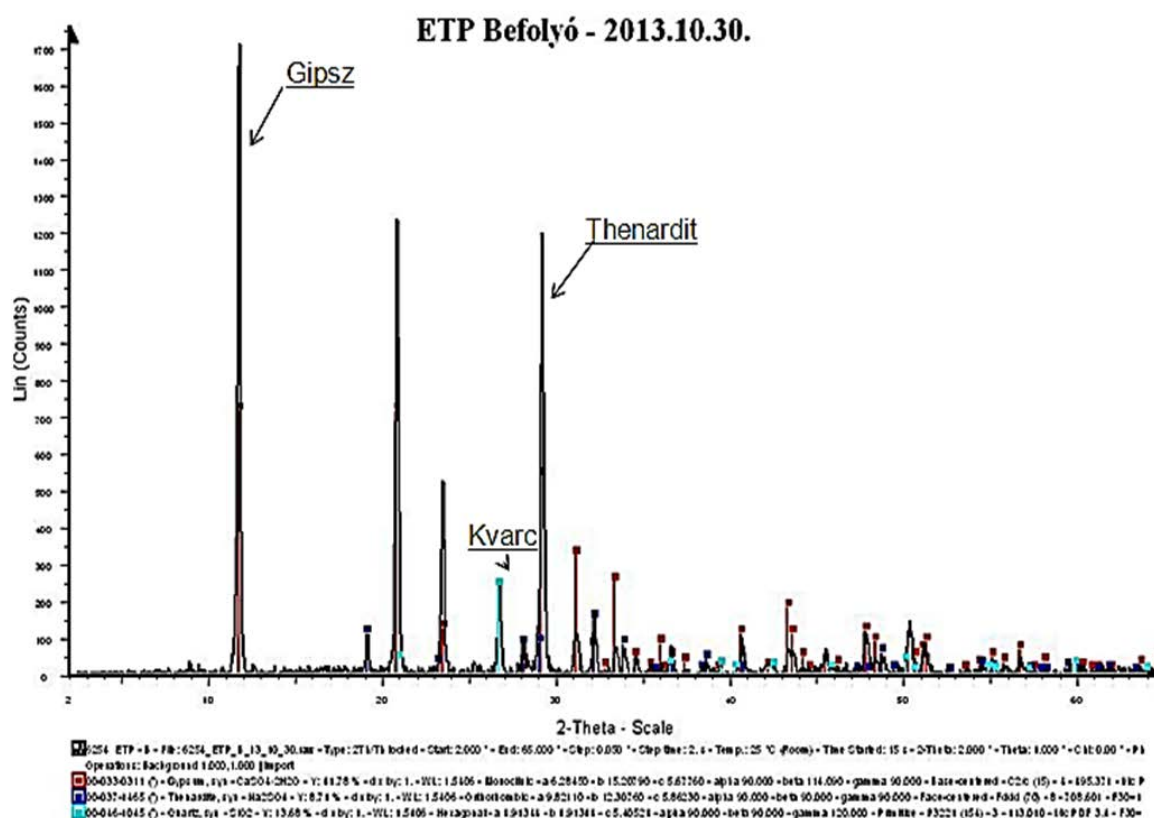
A szűrőről ultrahangos módszerrel eltávolított retentátumot röntgendiffrakciós (XRPD) módszerrel vizsgáltam.

Röntgendiffrakciós mérés során a röntgensugarak kristályrácsra való elhajlását használjuk ki, és ennek révén anyagszerkezeti információt kapunk a mintát alkotó vegyületekről. A szórási képről mérhető rácssík-távolság (d-érték) – intenzitás adatpárok alapján egyértelműen azonosíthatók az egyes csúcs-sorozatokhoz tartozó kristályos, rendezett szerkezetű fázisok.

A mérés alapfeltétele, hogy a mintát alkotó krisztallitok orientációja teljesen véletlenszerű legyen, biztosítva ezzel, hogy a jelen lévő vegyületek kristályainak összes rácssíkja reflexiók helyzetbe kerüljön. Ehhez a mintákat achátmozsárban az ideális porméret (~1 µm) eléréséig porítottam. A diffraktogramok kiértékeléséhez a PowderX és Bruker-EVA programokat használtam.

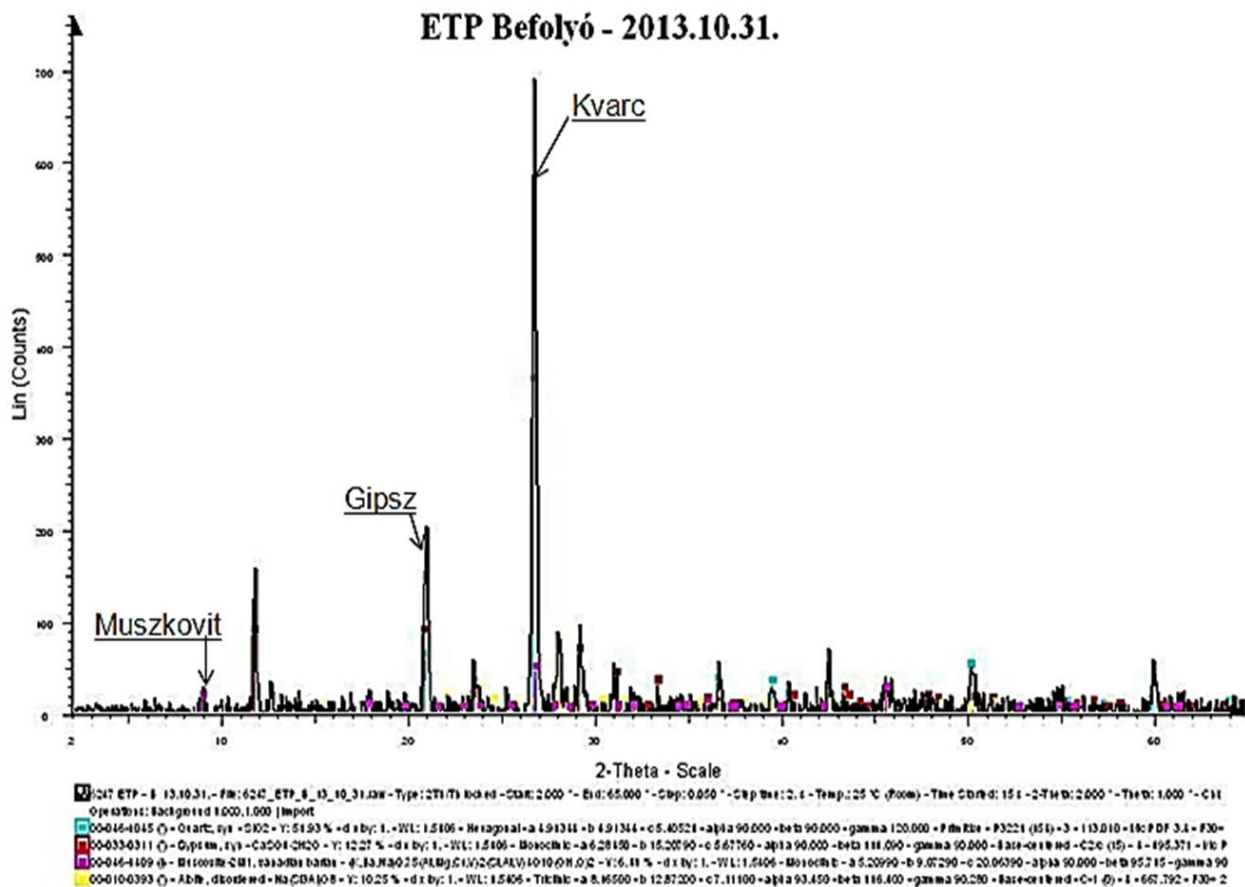
A feldolgozott diffraktogramok alapján megállapítható, hogy a minták fő fázisa minden esetben gipsz ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}^{\text{monoklin}}$). Ez – ismerve a füstgázmosás technológiáját – nem

meglepő. A gipsz mellett több mintában kimutatható volt a nátrium-szulfát (thenardit, $\text{Na}_2\text{SO}_4^{\text{rombos}}$). Váratlan megjelenése azt igazolja, hogy tútelített rendszerben még az ilyen nagy oldhatóságú (19,5 g/100 g (IUPAC-NIST SOLUBILITY DATABASE 2007)) vegyület is szilárd, kiszűrhető fázisban maradhat vissza. Kimutathatóak voltak még közetalkotó ásványok, így a kvarc ($\text{SiO}_2^{\text{trigonális/hexagonális}}$), csillám (pl. $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2^{\text{monoklin}}$), illetve földpát (pl. $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{\text{triklin}}$) jelenlétére utaló csúcsokat is, melyek tipikus szervesetlen salak- illetve pernyealkotók lévén a füstgáz aeroszolok szokásos komponensei.

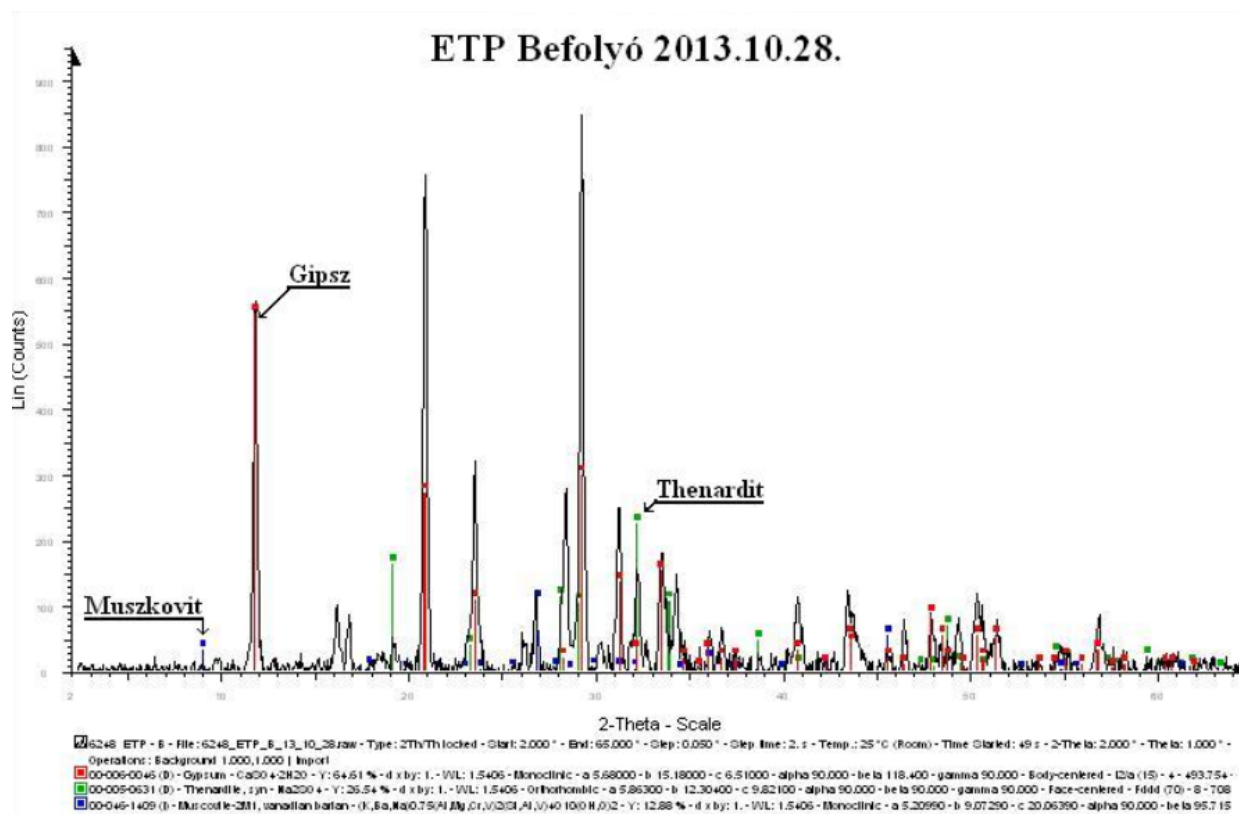


4. ábra: Az október 30-i minta diffraktogramja

E vizsgálatok során nagy hangsúlyt fektettem a higanytartalmú fázisok jelenlétének (különös tekintettel: higany-szulfid (cinnabarit ($\text{HgS}^{\text{trigonális}}$), metacinnabarit ($\text{HgS}^{\text{szabályos}}$), hipercinnabarit ($\text{HgS}^{\text{hexagonális}}$)), higany-szulfát (Hg_2SO_4 és HgSO_4), elemi higany és higany-oxid (Hg_2O és montroydit ($\text{HgO}^{\text{rombos}}$)) esetleges felismerésére. Ezek azonban – ahogy az ICP-MS eredmények is mutatták – olyan kis mennyiségben vannak jelen a mintákban, hogy nem vizsgálhatók röntgendiffrakciós módszerrel.



5. ábra: Az október 31-i minta diffraktogramja



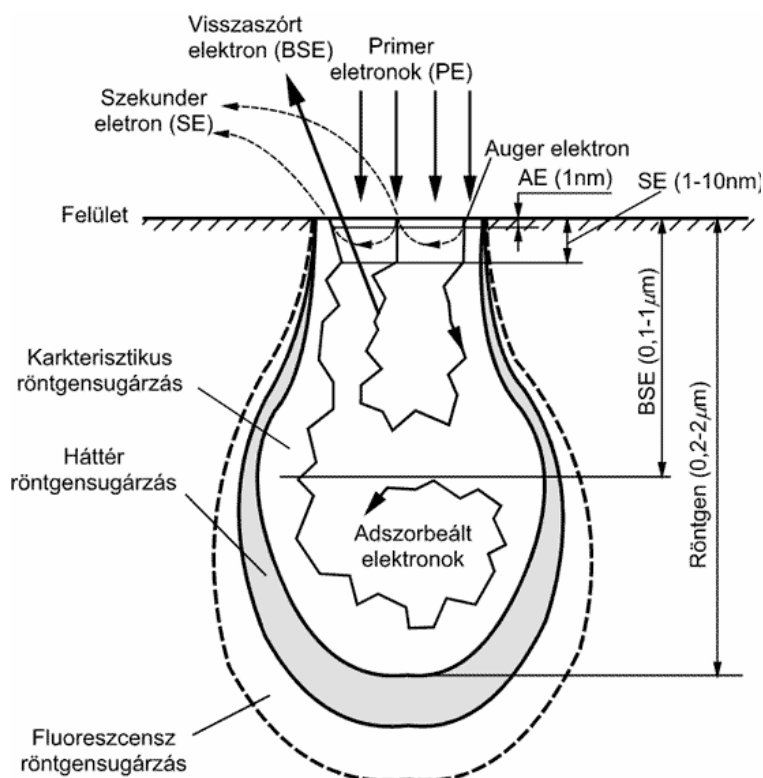
6. ábra: Az október 28-i minta diffraktogramja

6.3. Pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras analízis

Pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope – SEM) és vele összekapcsoltan használt elektronsugaras mikroanalízis segítségével mikrométerű szilárd anyagok alaki (morfológiai) sajátosságait és kémiai összetételét vizsgálhatjuk elektronsugarak segítségével.

Vizsgálat során a gerjesztő elektronok a minta anyagában különböző jeleket keltenek, melyek mind más-más információt hordoznak. A keletkező jeleket különböző módszerekkel detektálhatjuk.

A minta és az elektronsugár közti kölcsönhatás – és így az a mintatérfogot, amelyre a nyerhető információ vonatkozik – az úgynevezett *gerjesztési körtével* jellemezhető (7. ábra). A gerjesztett térfogat nagysága függ az elektronsugár gyorsító feszültségétől és a minta átlagos rendszámától. A fókuszált elektronsugár átmérője nagyjából 1 μm . A gerjesztett térfogat különböző részeiben – ahogy az ábrán is látható – eltérő hullámhosszú sugárzások keletkeznek.



7. ábra: Gerjesztési körte

Forrás: www.tankonyvtar.hu

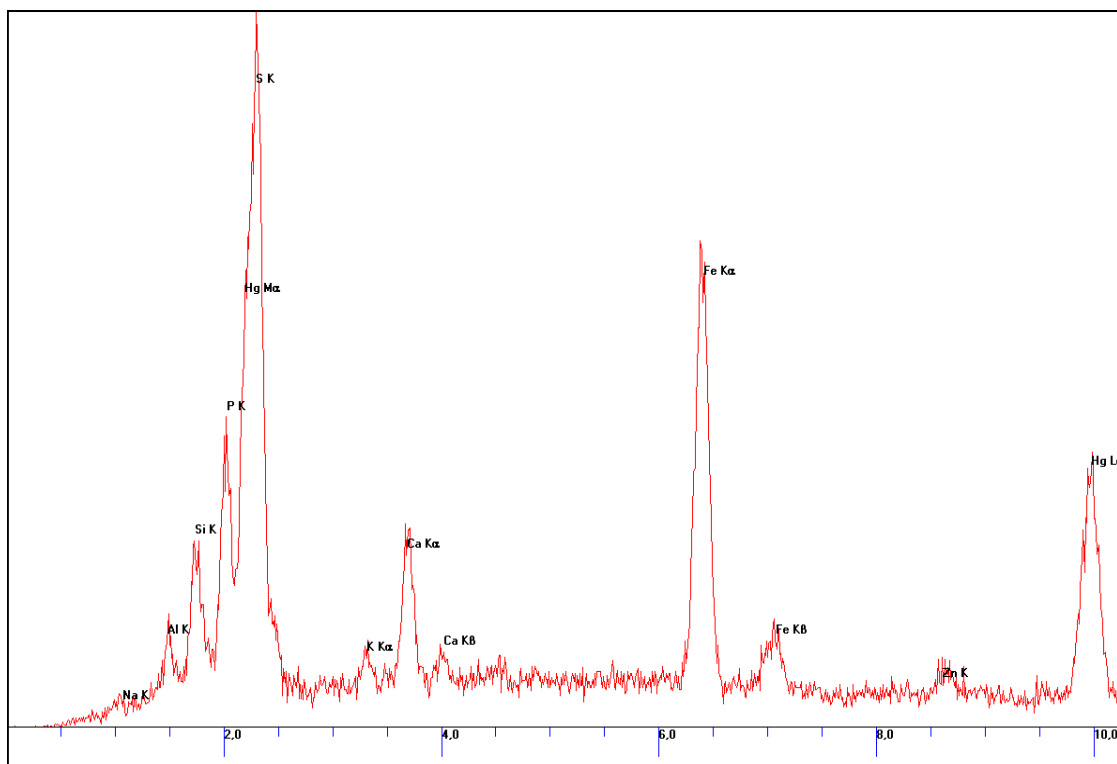
A minták képalkotásos vizsgálatokor a *szekunder elektron (SE)* és a *visszaszórt elektron (BSE)* üzemmódban dolgoztunk. SE üzemmódban a minta felső, 5 nm-es rétegéből nyertünk információt az ott található atomok külső elektronhéjáról leszakított, úgynevezett szekunder elektronok által. A szekunder elektronok mennyisége nem függ a rendszámtól, viszont morfológiai vizsgálatokra kitűnően alkalmazható.

BSE üzemmódban már a minta mélyebb rétegeiből, körülbelül 200 nm-ről kapunk információt. Ekkor a minta összetételéről is tájékozódhatunk, ugyanis a reflektált elektronok mennyisége függ a fázist alkotó atomok rendszámától. Minél nagyobb az átlagrendszám, annál nagyobb a visszaszórási koefficiens, tehát a BSE képen annál világosabbnak fogjuk látni a szemcsét. Az egyidejűleg gerjedő karakterisztikus röntgensugárzás spektrumának vizsgálatával pontosan azonosíthatóak a kibocsátó kémiai elemek. Ilyenkor a gerjesztés hatására a belső héjról kilépő elektron a külső héjról pótlódik, a két héj közti energiakülönbség pedig röntgensugárzás formájában távozik. Ezt a röntgensugárzást detektáljuk *elektronsugaras mikroanalízis* során. Mivel a két héj közti energiakülönbség mindig elemre jellemző, a hullámhossz (WDS) vagy energia (EDS) mérésével pontosan azonosíthatók a mintában található atomok. A mérések során energiadiszperzív (EDS) módszerrel dolgoztunk.

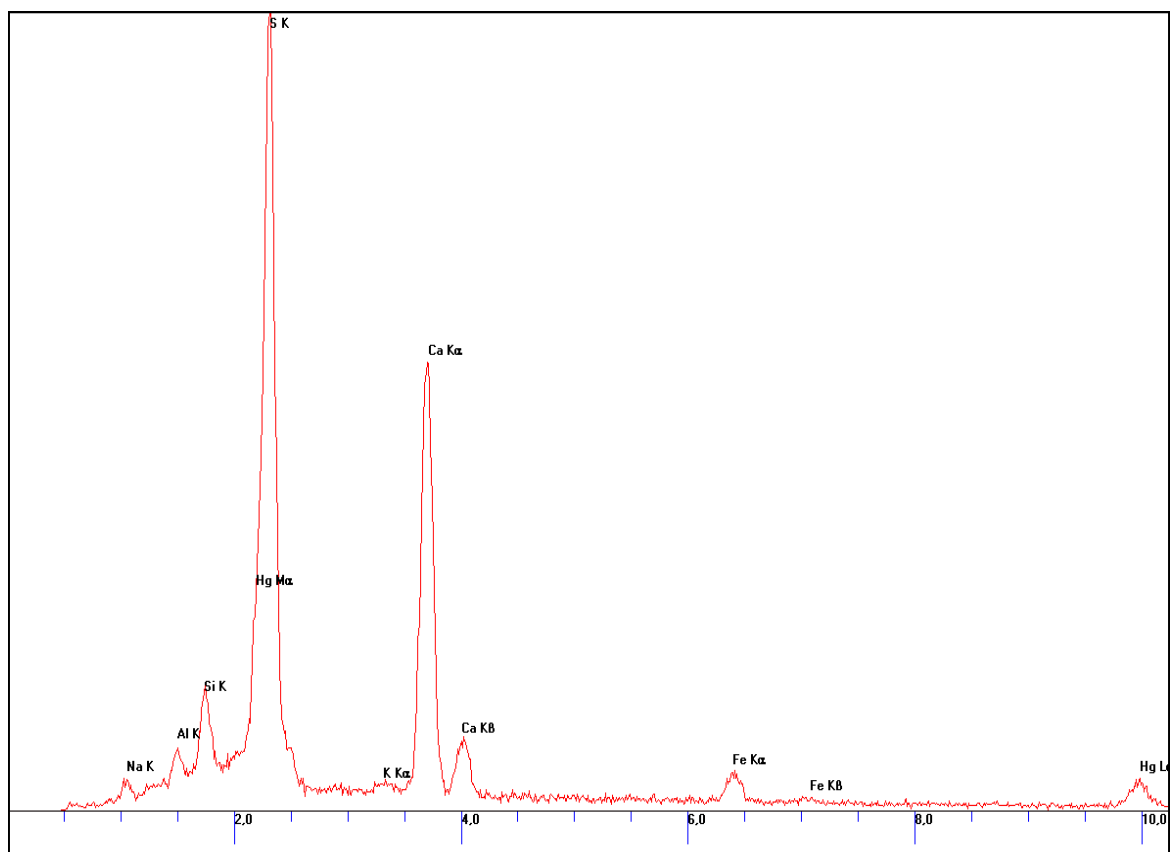
Az elektronmikroszkópos képen is jól kivehetők voltak a jól fejlett gipsz kristályok, melyek minden mintában igen nagyszámban előfordultak. Láthatóak voltak még nagyon vékony, az elektronsugár számára „átlátszó”, szintén kalciumból és kénből álló kristályok is. Mivel ezek magasabb kontrasztúak (tehát nagyobb átlagrendszámúak) voltak, mint a gipszkristályok, vízmentes kalcium-szulfátként (anhidrit) értelmezhetők, melyek feltehetően a gipsz sugárkárosodásának (dehidratáció) termékei. A mintákban ugyancsak azonosítható volt még az XRPD vizsgálatban is kimutatott nátrium-szulfát is. Egyes minták igen gazdagok voltak szilikátos és/vagy fémes, vastartalmú olvadékból álló, belül üreges apró gömböcskékben. Fontos megjegyezni, hogy az eltérő időpontból származó minták – hasonló kémiai összetételük ellenére – egymástól igen eltérő képet mutattak.

A vizsgálat során főleg BSE üzemmódban dolgoztam, célirányosan a világos, nagy átlagrendszámú szemcsékre fókuszálva. A vizsgált szemcsék közül a legtöbb valamilyen vas-ötvözet, acél vagy vas-oxid volt, de találtunk ritkaföldfémeket (pl. cérium), uránt, tóriumot, ezüstöt tartalmazó szemcséket is.

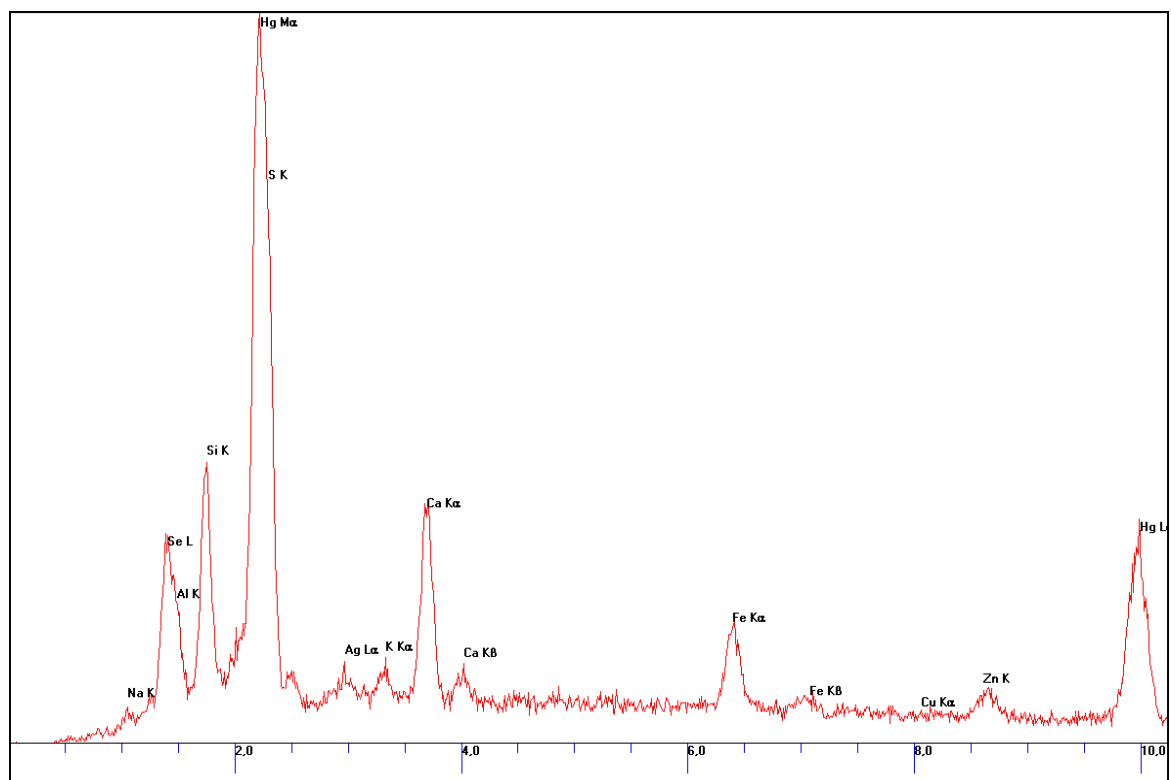
A BSE vizsgálatból megállapítható, hogy a higanytartalmú szemcsék nagyon apró (néhány tized μm) méretűek, más szemcsék, főleg gipsz és nátrium-szulfát felületre kiülve, aggregálódva fordulnak elő. Kémiai összetételük meghatározása nehéz feladat, hiszen apró méretük miatt a szemcse közvetlen környezete is megjelent a spektrumon (mivel, ahogy az a 3. számú ábrán is látható, a fókuszált elektronsugár átmérője ugyan kb. 1 μm , a kémiai információ azonban a gerjesztett térfogatból származik). A kis szemcseméret miatt könnyen előfordulhat, hogy a gerjesztési körte térfogata nagyobb, mint a vizsgált szemcse mérete, így a gerjesztett térfogat túlnyúlik a higanytartalmú szemcse határain, és a környező szemcsékből is érkezik a jel. A vizsgált mintákban a higany minden esetben kénnel együtt fordult elő, de több mintában előfordult olyan szemcse, ahol szelénnel alkotott egy fázist. A vizsgált mintákban nem találtunk olyan szemcsét, amiben a higanyon kívül semmilyen más kémiai elem nem volt mérhető, így az elemi higany, illetve a higany-oxid jelenléte elvethető.



8. ábra: Vastartalmú szemcse felületén aggregálódott Hg-S tartalmú szemcsék EDX spektruma a 2013.10.30-i mintából.

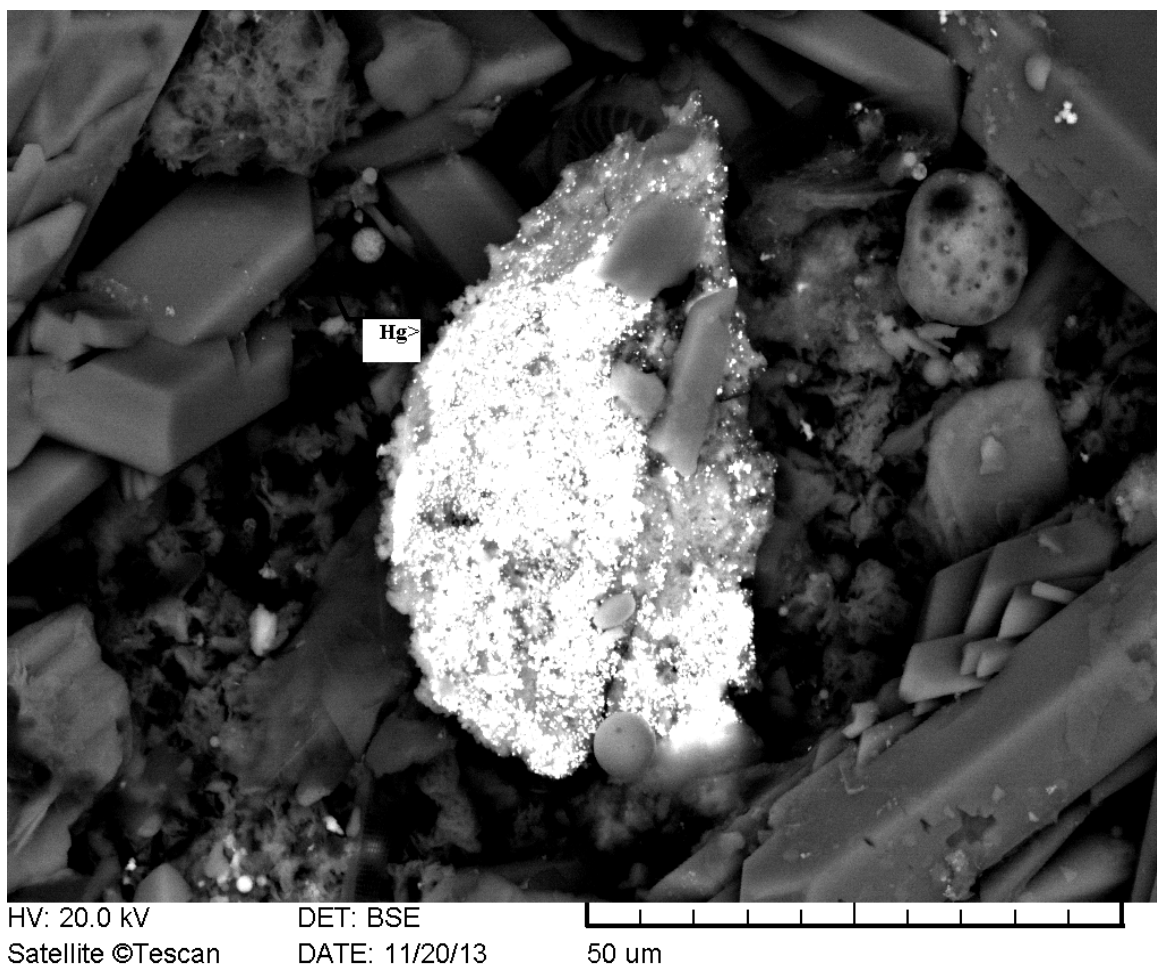


9.ábra: Gipsz felületén lévő Hg-S szemcse EDX spektruma a 2013.10.28-i mintában



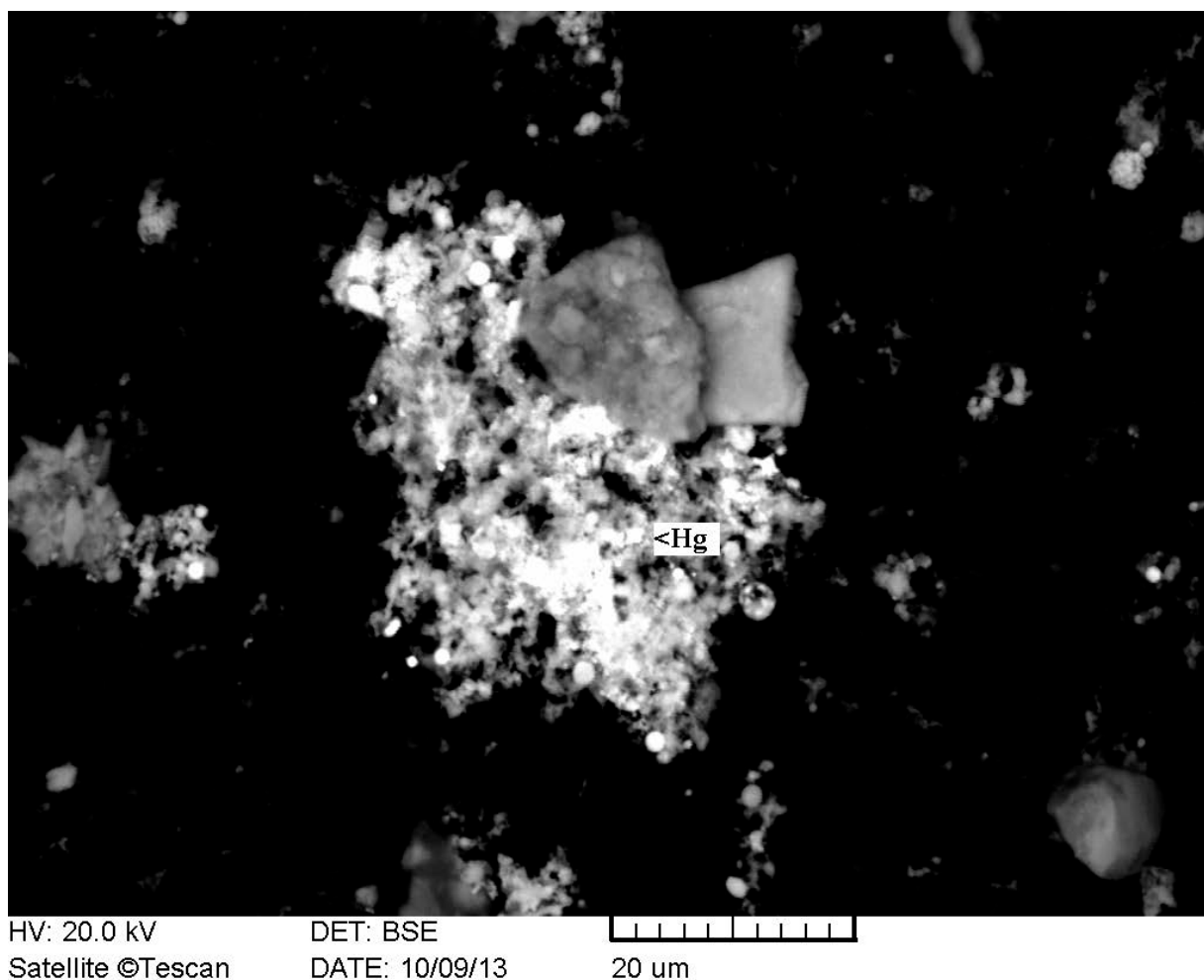
10.ábra: Hg-S-Se szemcse EDX spektruma a 2013. szeptemberi mintában

Fontos kiemelni, hogy higany eloszlása a mintákban közel sem volt homogén. A mikrométernél kisebb méretű higanytartalmú szemcsék más szilárd fázison történő aggregálódása tette lehetővé az elektronsugárral történő kémiai elemzést.



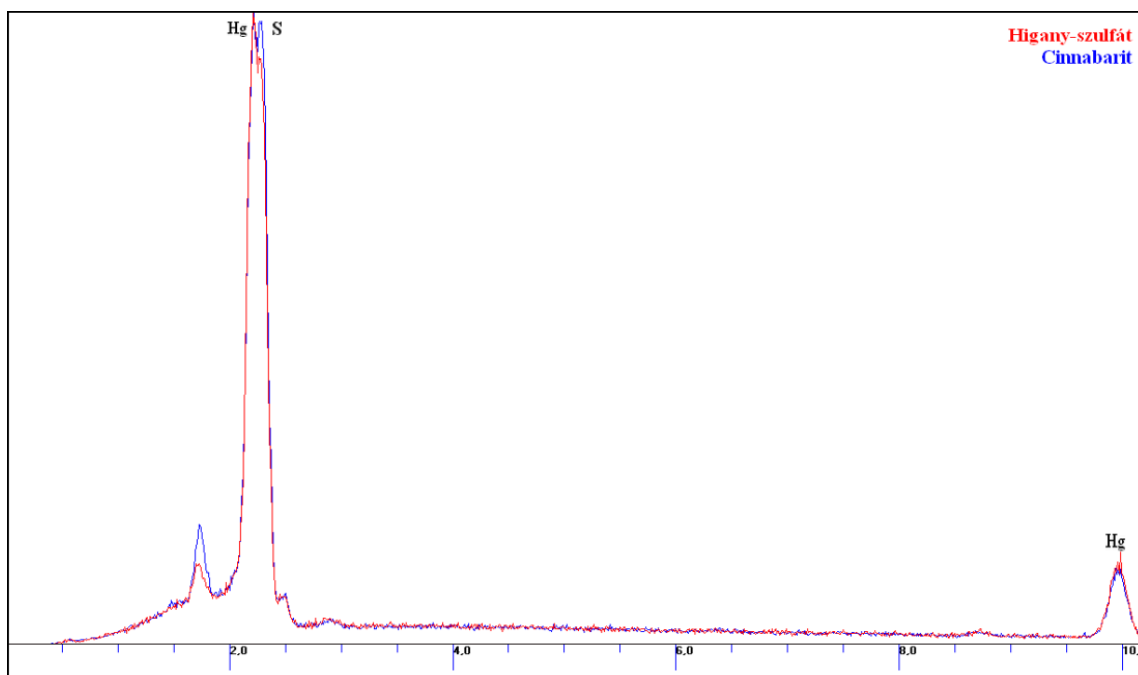
11. ábra: Vastartalmú szemcsén felhalmozódott higanyvegyületek a (2013.10.30)
ELTE TTK Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Mikroszonda Laboratórium

Készítettem felvételt az ETP konténer elfolyó („higanymentesített”) mintáiról is, ahol ugyancsak találtam higanytartalmú szemcséket. A higany itt is kén (esetenként szelén) mellett mérhető, a kisméretű szemcsék szintén más fázisok felületén aggregálva találhatók, eloszlásuk a mintában erősen inhomogén.



12.ábra: Hg-S tartalmú szemcsék az ETP konténer elfolyó vizében (2013.09.28)
 ELTE TTK Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Mikroszkóp Laboratórium

Láttuk, hogy a higany minden esetben kén jelenlétében volt mérhető. Fontos lenne tudni, hogy van-e közöttük kémiai kapcsolat, illetve, hogy a spektrumon szereplő kémiai információk egy szemcséből érkeztek-e, vagy az apró szemcseméret miatt bemértük a szemcsék környezetét is? Ahhoz, hogy megvizsgáljuk, az elérhető legjobb fókuszálás mellett a „tisztá” vegyületekben hogyan viszonyulnak a higany- és kéncsúcsok egymáshoz, kontrollként felvettük kristályos higany(II)-szulfát (HgSO_4) és higany(II)-szulfid (cinnabarit, $\text{HgS}^{\text{trigonális}}$) spektrumát. A két különböző higanyvegyület spektrumát a 13. ábra mutatja.



13. ábra: Higany-szulfát és cinnabarit spektruma

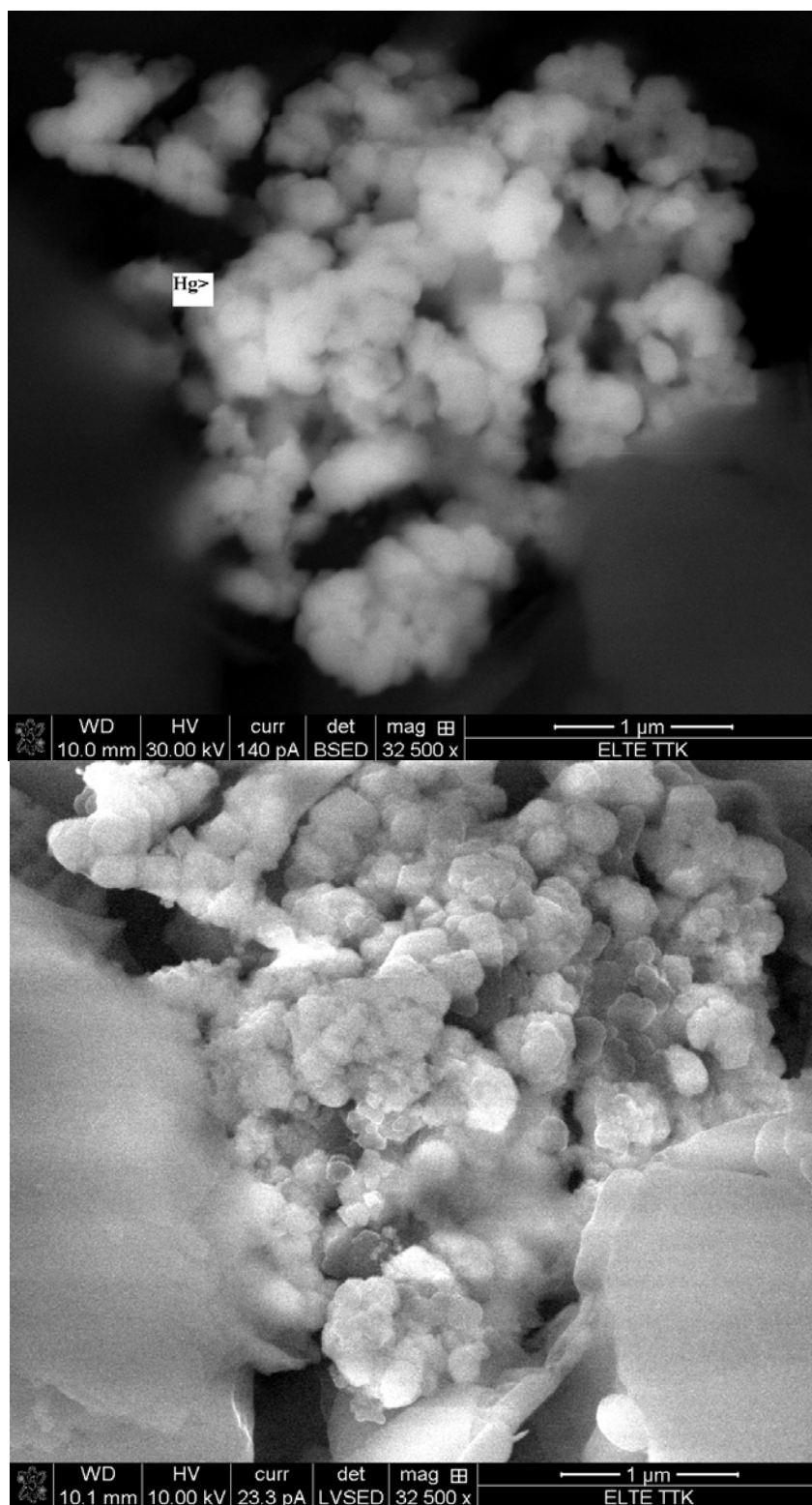
Az ábrán jól látszik, hogy a két különböző vegyület EDX spektruma nagyon hasonló lefutást mutat. Mindkét esetben a higany csúcsa a magasabb, míg a vizsgált mintákban kén-dominancia figyelhető meg (kivéve ahol szelén is jelen van). Evvel igazoltuk, hogy a higanytartalmú szemcsék apró mérete miatt minden esetben bemértük a környezetüket is, a higany és a kén kapcsolatát e módszerrel nem lehet minősíteni.

Azoknál a fázisoknál, ahol a higany kénnel alkot vegyületet, fontos meghatározni, hogy a fázis oldhatatlan szulfid vagy mérsékelten vízdoldható szulfát-e (oldhatósága vízben 20 °C-on 42,77mg/100g) (IUPAC-NIST SOLUBILITY DATABASE 2007). Ha a higany főleg szulfátos formában van jelen a mintában, arra következtethetünk, hogy a füstgázmosó szennyvizében előfordulhat ionos formában, ha pedig szulfid, úgy a kötött állapotú higany a vízben apró szilárd szemcséket alkot. E kérdés eldöntésére azonban a SEM+EDX módszer nem alkalmas.

Az apró szemcseméret miatt a kémiai összetétel pontos meghatározását a módszer korlátai nem teszik lehetővé, azaz nem lehet eldönteni, hogy a higany elemi, oxid vagy kénvegyület formájában van jelen, ezért a higanytartalmú fázis azonosításában a morfológiai jellemzőire lehet/kell hagyatkozni.

A morfológiai vizsgálatokat egy *FEI Quanta 3D nagyfelbontású, kétsugaras elektronmikroszkóppal* végeztem, az ELTE TTK Központi Kutató és Műszer Centrumában. A mérés során alacsony vákuumban, vízporlasztás mellett dolgoztunk SE és BSE üzemmódban.

A készülék maximális felbontóképessége szekunder elektronok esetén körülbelül 1 nm, így lehetővé vált a mikrométernél kisebb méretű higanytartalmú szemcsék alaki vizsgálata is.



14. ábra: Higanytartalmú szemcse BSE és SE képe
ELTE TTK Központi Kutató és Műszer Centrum

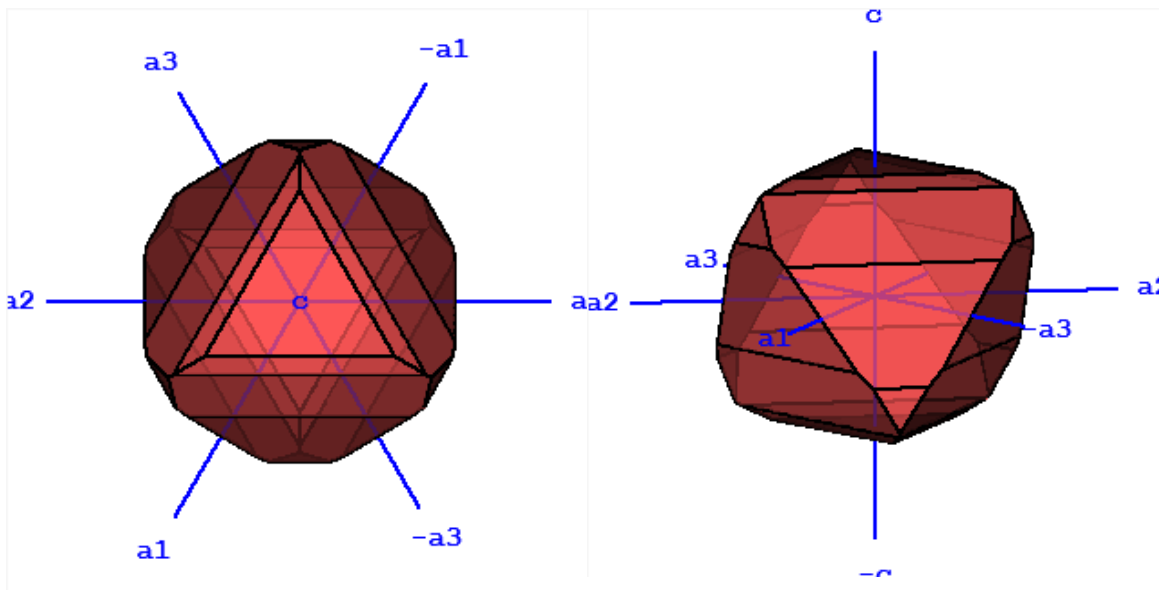
A nagyfelbontású SEM/FIB képeken a higanytartalmú szemcséknek csupán a körvonalai látszanak, ezek közt azonban számos jellegzetes alakú, hatszöges megjelenésű szemcse fedezhető fel. Összehasonlítva ezeket a különböző higanytartalmú ásványok morfológiájával, következtethetünk a vizsgált szemcsék kémiai összetételére.



15. ábra: A vizsgált higanytartalmú szemcse elektronmikroszkópos képe és a higany-szulfid ásványok (cinnabarit és metacinnabarit) morfológiája

Forrás: www.wikimedia.org, www.marinmineral.com

A mintában található szemcsék megjelenése nagy hasonlóságot mutat higany-szulfid ásványokkal (cinnabarit ($\text{HgS}^{\text{trigonális}}$), metacinnabarit ($\text{HgS}^{\text{szabályos}}$), hipercinnabarit ($\text{HgS}^{\text{hexagonális}}$)). A pontos kristályrendszer meghatározására természetesen nincs lehetőség pusztán a felvételeken látható morfológai jegyek alapján, de a trigonális/hexagonális szimmetria egyértelműen felismerhető, és így egyértelmű a HgS -változatokkal való rokonság.



16. ábra: Cinnabarit kirstály morfológiája
www.mindat.org

A higany-szulfátok jellegzetesen eltérő, alacsonyabb szimmetriájú kristályformáival ($\text{Hg}_2\text{SO}_4^{\text{monoklin}}$, $\text{HgSO}_4^{\text{rombos}}$) rendelkező higanytartalmú szemcse nem figyelhető meg a mintában, így jelenlétük elvethető.

7. Eredmények értékelése

A vonatkozó szakirodalom (GE POWER & WATER 2012; NALCO 2011) és a vizsgálati eredményeim alapján elmondható, hogy a vizsgált szennyvízben a higany alapvetően nem-ionos formában van jelen a rendszerben. A 0,45 µm alatti tartományról biztos speciációs információval nem rendelkezünk, de racionális az a feltételezés, hogy a szűrletben mérhető higany mennyiség legalább részben ugyancsak kolloidális szilárd szemcsékből származik.

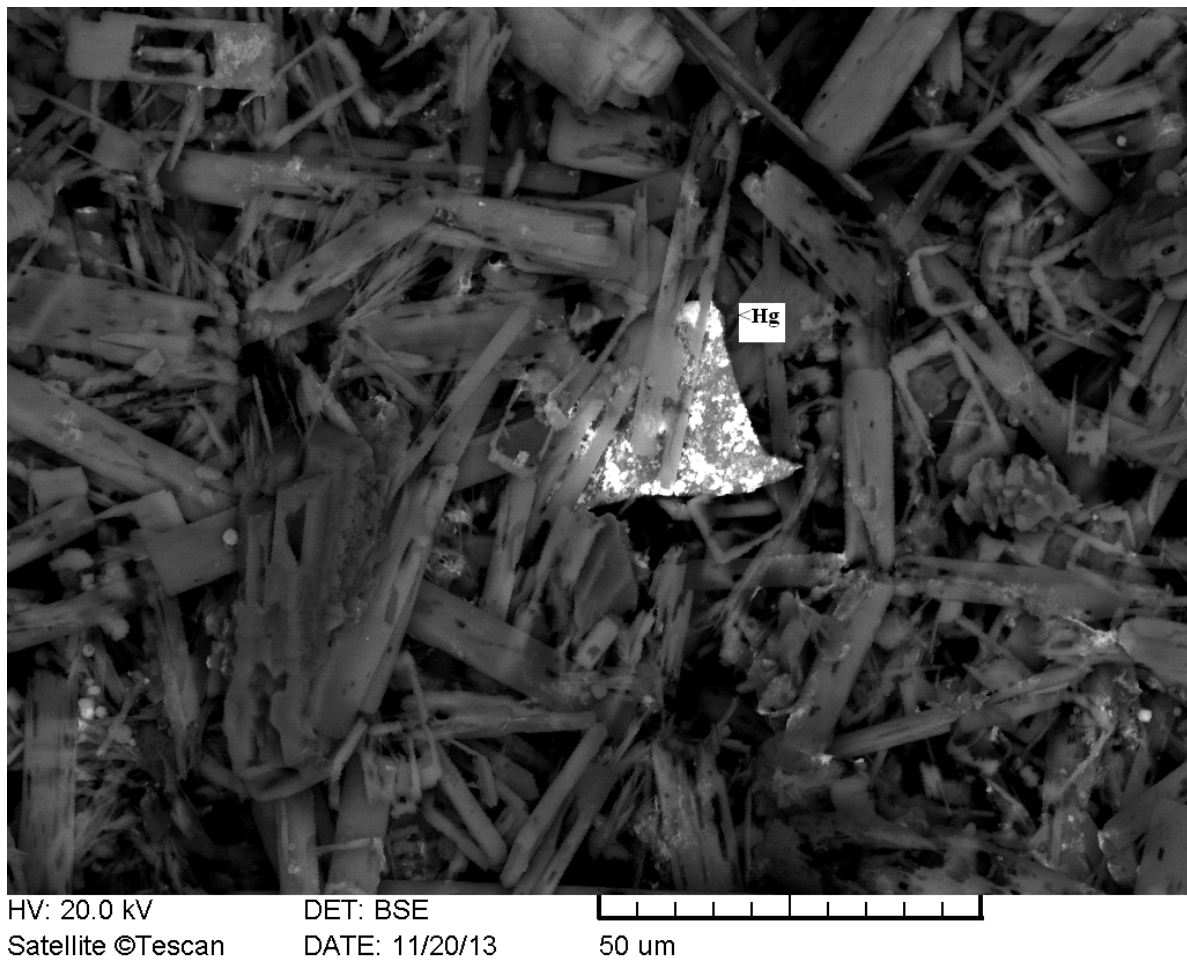
A higany-szulfát jelenléte nem zárható ki teljesen, viszont ha előfordul a rendszerben, akkor a kis oldhatóságra és a túltelítettségi viszonyokra tekintettel nem-ionos, szilárd fázis formájában található. Az ionos forma ellen szól az a tény is, az olyan, más kationnal rendelkező szulfátok, amiknek az oldhatósága nagyságrenddel nagyobb a higany-szulfáténál (pl. Na_2SO_4), is megfigyelhetők a mintákban kristályos, disszociálatlan formában. Az a tény, hogy a viszonylag jól oldódó sók szilárd, kristályos formában (is) fellelhetők, arra enged következtetni, hogy a rendszer nagyon gazdag kénben, illetve szulfátban, tehát az amúgy is kis oldhatóságú és savasan hidrolizáló HgSO_4 oldódása a lúgos (pH~10) közegben nagymértékben visszaszorul.

A szűrt szennyvízben maradó higanytartalom jellegének meghatározásához további vizsgálatok szükségesek. Egyik továbblépési lehetőség a szűrt szennyvíz specifikus ioncserélő gyantán történő átvezetése, majd a higanytartalom mérése. Ha ugyanis ioncserével érdemben csökkenthető a minta higanytartalma, az arra utal, hogy 0,45 µm alatti mintarészletben a higany mennyiség nagyrészt ionos állapotban található.

A hulladékégetőben jelenleg alkalmazott higanymentesítési technológiát főleg ionos állapotú higanytartalom kezelésére fejlesztették ki, nincs felkészítve a szilárd fázisú higany eltávolítására, ezért elégtelen az eltávolítás mértéke.

Mivel a higanytartalom nem (csak) ionos formában található, a rendszer pedig kénben igen gazdag, vegyszeradagolással merkaptán-csoportokon történő további kénbevitel nem növeli érdemben a higanyeltávolítás hatékonyságát. Az ETP konténer viszonylagos higanytartalom-csökkentő képességét magyarázhatja az is, hogy a TMT-15 mellett adagolt FeCl_3 -ból lúgos közegben $\text{Fe}(\text{OH})_3$ keletkezik, ami felületén megköti a higanytartalmú szemcséket. Ezeket a flokkulumokat szűrővel eltávolítják, így kikerülhetnek a rendszerből higany és más toxikus nehézfémeket tartalmazó szilárd szemcsék is.

A jövőben fontos lesz olyan higanymentesítési technológiát keresni, ami egyszerre tudja kezelni az oldott (ionos) és nem-ionos állapotú szennyezőket is.



17.ábra: Higanytartalmú szemcsék BSE képe
ELTE TTK Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Mikroszonda Laboratórium

8. Összefoglalás

Tudományos diákköri dolgozatomban irodalmi adatok alapján röviden áttekintettem egy főként kőolaj-feldolgozásból származó hulladékokat ártalmatlanító hulladékégető üzem technológiáját, majd ismertettem a higany, mint kémiai elem jellemzőit, legfőbb vegyületeit, ezek előfordulását, valamint hatását az emberi egészségre és a környezetre. Ezt követően bemutattam az üzemben jelenleg alkalmazott higanymentesítési technológiát, a Hg-tartalom mérés módszerét, eredményeit.

Dolgozatom készítésekor célom volt megvizsgálni a füstgázmosóról elfolyó szennyvízben található higany kémiai formáit és ezek egymáshoz való viszonyát.

A füstgázmosóról elfolyó szennyvizet először 0,45 µm-es pórusátmérőjű szűrőn elválasztottam, majd ICP-MS módszerrel vizsgáltam. A kis szemcseméret (<1 µm) miatt nem lehet teljes bizonyossággal kijelenteni, hogy a szűrletben maradt Hg oldott állapotban van, ahogyan azt sem, hogy a retentátumban visszamaradó mennyiség kizárólag oldhatatlan fázis(oka)t alkot.

A szűréssel eltávolított szilárd fázisokat röntgendiffrakciós (XRPD) vizsgálatnak vetettem alá. E módszerrel az alacsony higanykoncentráció és a kis szemcseméret miatt csak a $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (gipsz), Na_2SO_4 (thenardit) valamint salak- illetve pernyealkotó szilikátok jelenléte volt kimutatható.

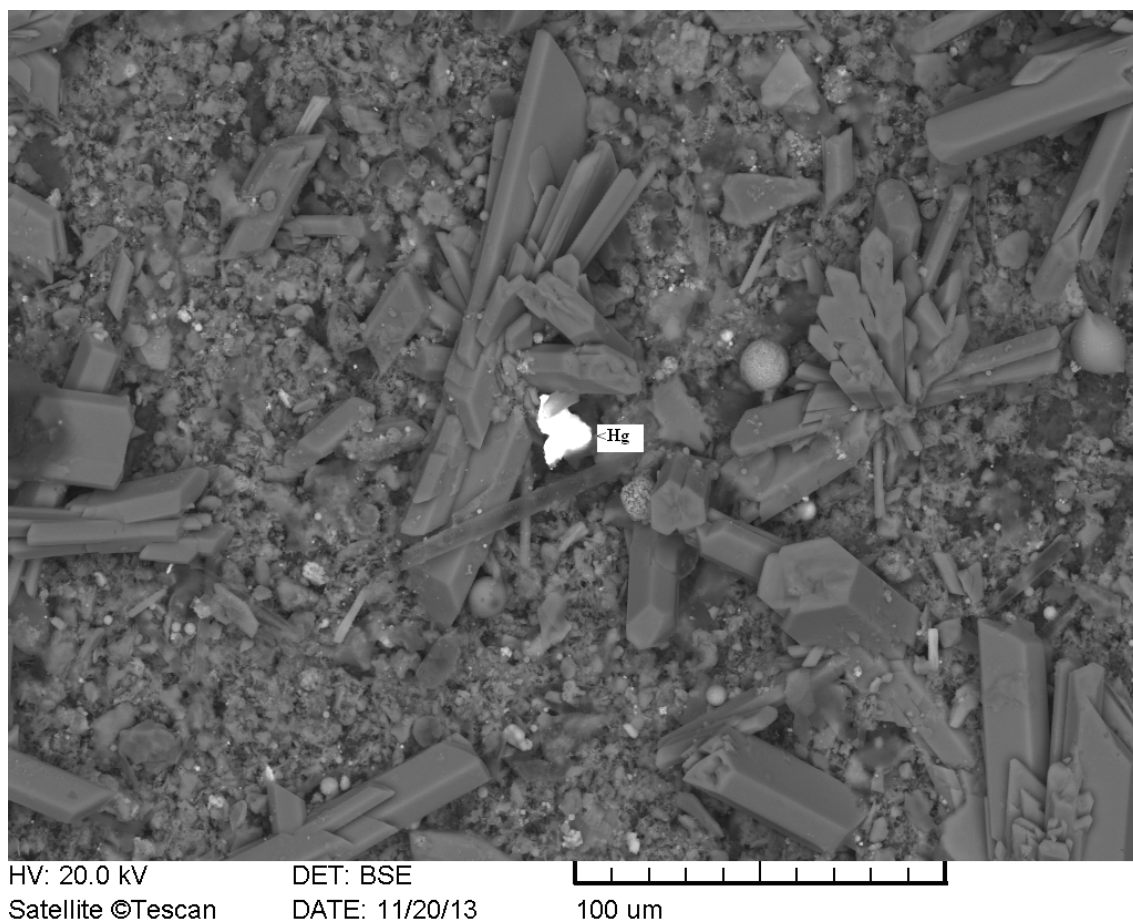
Pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálattal (SEM+EDX) megállapítottam, hogy a Hg-tartalmú szemcsék többségében <1 µm méretűek, így a nyerhető kémiai információ nem lokalizálható egyetlen fázisra. Bár a higany mindig kénnel (esetenként szelénnel) együtt volt mérhető, a köztük lévő kémiai kapcsolatot e módszerrel nem lehet meghatározni.

A szilárdfázisú higanyformák morfológiai jellemzők alapján történő azonosítására nagyfelbontású kétsugaras pásztázó elektronmikroszkópos (SEM/FIB) vizsgálat adott módot. Az alaki sajátosságok alapján a mintában lévő higanytartalmú szemcséket feltehetően trigonális/hexagonális szimmetriájú szulfid-ásványok alkotják.

Megállapítottam, hogy a higany jelentős részben nem-ionos, hanem szilárd fázis formájában van jelen a rendszerben.

A vizsgálati eredmények arra utalnak, hogy az üzem higanymentesítő technológiáját ki kell terjeszteni szilárd fázisok kezelésére is, továbbá, hogy az oldott (ionos) állapotú higany

jelenlétének és arányának felderítésére további célzott vizsgálatok (pl. specifikus ioncsere (OWENS - GOLTZ 2008) nanoszűrés, fordított ozmózis) szükségesek.



18. ábra: Higanytartalmú szemcsék és gipszkristályok BSE képek
ELTE TTK Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Mikroszkop Laboratórium

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt hálás köszönettel tartozom témavezetőimnek, Szilágyi Eszternek és Dr. Lovas Györgynek áldozatos munkájukért, szakmai és emberi támogatásukért, türelmükért, tanácsaikért, segítségükért.

Köszönettel tartozom a kísérleti munkám során nyújtott segítségért Bendő Zsolt úrnak, a Mikroszonda Laboratórium vezetőjének, Dr. Óvári Mihály egyetemi adjunktus úrnak, Dr. Szabó Csaba és Dr. Havancsák Károly egyetemi docens uraknak, valamint az ELTE TTK Központi Kutató és Műszer Centrum munkatársainak.

Végül, de egyáltalán nem utolsó sorban köszönöm a szüleimnek, testvéremnek, barátaimnak türelmüket, megértésüket és támogatásukat.

Irodalomjegyzék

- AECOM DB MAGYAROSZÁG KFT. 2013: Hulladékégető Technológiai leírás, *AECOM DB Magyarország Kft.*, Százhalombatta, 65-70.
- AGILENT TECHNOLOGIES 2004: Agilent 7500 ICP-MS Hardware manual, 2-17 o.
- CARPI, A. 1996: Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere, *Water, Air and Soil Pollution*, September 1997, Vol. 98, Issue 3-4, 244. o.
- EMBER I. 2006: Környezet-egészségtan, *Dialóg-Campus Kiadó*, Budapest-Pécs, 204-205.
- ERDEY L. 1970: Bevezetés a kémiai analízisbe - Minőségi kémiai analízis, *Tankönyv-kiadó*, Budapest, 68, 71. o.
- GE POWER & WATER 2005: Optimizing Mercury Removal Preprocesses for Industrial Wasterwaters, *GE Power & Water, Water & Process Technologies*, Technical Paper, 1-3 o.
- IUPAC-NIST SOLUBILITY DATABASE 2007: Version 1.0, NIST Standard Reference Database 106, www.srdata.nist.gov
- NALCO 2011: Improved Mercury Removal from FGD Wastewater With Nalco NALMET[®] Technology, *Case Study CH-1080*
- NIKSA, S. – FUJIWARA, N. 2005: The Impact of Wet Flue Gas Desulfurization Scrubbing on Mercury Emission from Coal-Fired Power Stations, ISSN 1047-3289 *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005/55: 970-977
- OWENS, M. – GOLTZ, H. R. (2008): Trace Mercury Removal from Flue Gas Desulfurization Wastewater, www.degremont-technologies.com
- PLETYÁK D. 2009: ETP Konténer Technológiai utasítás, *Earth Tech Magyarország Kft.*, Százhalombatta, 1-5.
- SALMA I. 2012: Környezetkémia, *Typotex Kiadó*, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, 327-328.
- SHAFEEQ, A. – MUHAMMAD, A. – SARFRAZ, W. – TOQEER, A. – RASHID, S. – RAFIQ, M. K. 2012: Mercury Removal Techniques for Industrian Waste Water, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 72/2012, 1259-1262.
- TATÁR E. – ZÁRAY GY. 2012: Környezetminősítés, *Typotex Kiadó*, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar, 15, 76-78, 99-114.

TRAKARNPRUK, W. – CHIRANDORN, N. 2005: Treated Clay for Adsorption of Mercury(II) Ions, J. Sci. Res. Chula. Univ., Vol. 30, No. 2. 137-151.

VARGA M. 2008: Bioszervetlen kémia, *ELTE Eötvös kiadó*, Budapest, 163. o.

WATER ENVIRONMENT RESEARCH FOUNDATION: Minimizing Mercury Emission in Biosolids Incinerators, www.werf.org