

Gyórfi A. - Rostás A. K. - Leitól Cs. - Kiss T.

*Pécsi Tudományegyetem, Műszaki és Informatikai Kar,
Mérnöki és Smart Technológiák Intézet, Környezetmérnöki Tanszék*

HULLADÉKBÓL SZÁRMAZTATOTT TÜZELŐANYAG NEHÉZFÉMTARTALMÁNAK VIZSGÁLATA

ABSZTRAKT

A fűtőerőművekre és a cementgyárakra vonatkozó környezeti jogszabályok egyre nagyobb szigorításokkal rendelkeznek. Ennek következtében megnőtt az igény a hulladékból származtatott másod-tüzelőanyag minőségének javítására. Az előállítónak érdekében áll a jelenleg működő technológiai fejlesztése, annak érdekében, hogy a tüzelőanyag jobb kihozatali aránnyal és jobb fizikai, kémiai - mint nedvességtartalom, fűtőérték, hamutartalom, klórtartalom, nehézfém-tartalom - tulajdonságokkal rendelkezzen. A kutatás során azt vizsgáltuk, hogy milyen összefüggések vannak a hulladékból származtatott tüzelőanyag szemcsemérete és nehézfém-tartalma között. A mérési eredmények azt mutatták, hogy a nehézfém koncentrációja és a szemcseméret között fordított arányosság van, azaz minél kisebb a tüzelőanyag szemcsemérete, annál nagyobb mennyiségben található benne a vizsgált elem. Azon minták esetében, amelyek ettől a tendenciától térnek el a hulladék összetétel inhomogenitása a magyarázat. A vizsgálatokból azt a következtetést lehet levonni, hogy a kisebb, mint 10 mm-es átmérőjű szemcseméret tartományban és a nagyobb, mint 40 mm-es frakcióban az összesített nehézfém-tartalom között mintegy 70%-os eltérés mutatható ki.

BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

Az Európai Unióban a hulladékgazdálkodás fő előírásait a hulladékról szóló 2008/98/EK irányelv tartalmazza. Gazdasági és környezeti szempontból fő irány a keletkező hulladék mennyiségének, illetve lerakásának és energetikai célú felhasználás nélküli égetésének csökkentése. [1] Európában, így Magyarországon is évről évre egyre több hulladék keletkezik. [2] A települési szilárd hulladék (TSZH) nagy része a mai napig deponálásra kerül annak ellenére, hogy ez a módszer a hulladékhierarchia legalsó szintje, amit a leginkább kerülni kellene. [3]

A hulladékoknak általánosságban háromféle hasznosítási módszerét alkalmazzák: újrahasználat, újrahasznosítás és energetikai hasznosítás. Előnyben részesítendő az anyagában való hasznosítás, ha ez nem lehetséges, akkor alkalmazandó az energetikai hasznosítás. [4] Hazánkban a keletkezett hulladék mennyiségnek csak mintegy a fele az, amit anyagában vagy energetikai céllal hasznosítanak. Utóbbi kategóriába tartozik a hulladékból származtatott tüzelőanyag hasznosítása égetéssel vagy együttegéssel. A 2012. évi CLXXXV. törvény kimondja, hogy hulladékégető műben vagy hulladék-együttegető műben hulladékégetés vagy hulladék-együttegetés akkor engedélyezhető, ha az égetés vagy együttegetés elektromos-, illetve hőenergia termelésre irányul, vagy pedig cement-, téglá-, illetve építőipari cserép- és kerámiagyártásra. Hulladékégető műben vagy hulladék-együttegető műben égetni, vagy együtt égetni csak olyan hulladékot lehet, amely anyagában már nem hasznosítható. [5]

Számos tényezőtől függ a települési szilárd hulladékok összetétele, ilyen a lakosok fogyasztási szokásai, a település nagysága és elhelyezkedése. Jellemzően élelmiszermaradékokat, zöldség, gyümölcs héjat, csomagoló anyagokat (papír, műanyag), egyéb háztartási eszközöket, otthoni felújításokból származó bontási maradékot tartalmaz. [6] Ennek következtében a hulladékból származtatott tüzelőanyag (RDF/SRF) minősége igen

nagy változékonyságot mutat. A TSHZ kezelésére szolgáló mechanikai technológiák három osztályba sorolhatóak: mechanikai-biológiai stabilizálás (MBS), mechanikai-fizikai stabilizálás (MFS) és mechanikai-biológiai hulladékkezelés (MBH). [7] Az MBH technológia legnagyobb előnye, hogy jól illeszkedik a hulladéklerakókról szóló 1999/31/EK irányelv céljaihoz. [8]. Ez a kezelési sor egy összetett folyamat, aminek az első lépcsője egy mechanikai-fizikai szétválasztás, melynek egyik kimenete a biológiailag lebomló anyagokban dús, kis szemcseméretű (általában <60-80 mm) frakció, mely biológiai kezelésre kerül, a másik kimenete pedig egy magas fűtőértékű, jó tüzeléstechnikai tulajdonságokkal bíró frakció (általában >60-80 mm), amely energetikai hasznosításra kerül. [9]

A mechanikai kezelőkben keletkezett RDF/SRF minősítésére és osztályozására vonatkozóan Magyarországon még nincsen jogszabály, ezért erre az MSZ EN 15359:2012 szabványt használják. Az SRF-et három fő paraméter alapján osztályozzuk, amelyek a fűtőérték, klór- és higanytartalom. A szabványban szerepel 12 nehézfém a kötelezően vizsgálandó komponensek között, az általános tüzeléstechnikai tulajdonságok meghatározásához szükséges paramétereken kívül. [10] Ezek vizsgálatára azért van szükség, mert a tüzelőanyag égetése során a nehézfémek különböző vegyületekben a keletkező füstgázzal és hamuval a természetbe kerülhetnek, így visszakerülve a növényeket tápláló talajba, tovább szennyezve a környezetet. [11]

ANYAGOK ÉS MÓDSZERTAN

Pécs-Kökény Regionális Hulladékkezelő Központ mechanikai-biológiai hulladékkezelő műben keletkező RDF/SRF nehézfém-tartalmát vizsgáltuk szemcseméret eloszlás alapján. A napi beérkező hulladékból, miután a mechanikai-biológiai hulladékkezelési fázisokon átesik, hulladékból származtatott tüzelőanyag keletkezik, amelyből az elvégzendő vizsgálatokhoz szükséges nyers mintákat vettük. A mintát egy saját tervezésű síkrosta soron vezetjük végig, amelynek segítségével szemcseméret szerint a következő tartományokra osztályozzuk: <10 mm, 10-20 mm, 20-30 mm, 30-40 mm, illetve >40 mm. A további méréseket az egyes tartományokra végeztük el, az osztályozás nélküli nyers anyagból vett mintával együtt.

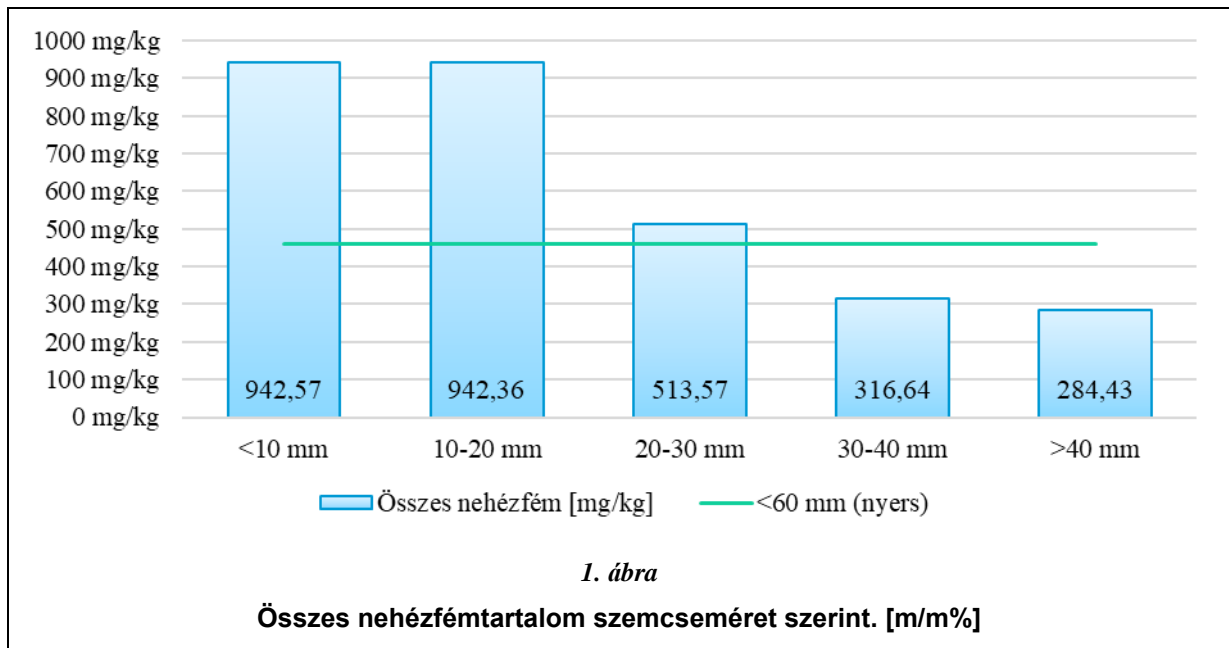
A szemcseméret szerint szétválogatott mintákból minden frakcióra 3 párhuzamos mintasor készült, amelyet a telepen lévő labor szárító szekrényben 105 °C-on szárítottunk, majd visszamértünk. A száraz, visszamért mintákat a reprezentativitás érdekében egy 10 mm szemcseátmérőjű aprítón vezetjük keresztül. A nehézfém-tartalom méréséhez a mintákat <0,25 mm átlag szemcseméretre kellett aprítanunk, majd 270°C-os homokfürdőben nyílt kémiai roncsolást végeztünk. A nehezen oldódó fémek oldatba viteléhez sósavat (HCl) és salétromsavat (HNO₃) használtunk. A szervesanyag oxidációja érdekében hidrogén-peroxidot (H₂O₂) adagoltunk a mintákhoz. A roncsolás végeztével egy kis pórusátmérőjű (0,45 μm) fecskendőszűrőn nyomtuk át a mintákat.

A nehézfém-tartalom meghatározásánál az MSZ EN 15359:2012 szabványnak megfelelően antimon (Sb), arzén (As), kadmium (Cd), króm (Cr), kobalt (Co), réz (Cu), ólom (Pb), mangán (Mn), higany (Hg), nikkel (Ni), tallium (Tl), vanádium (V) mérés történt. A méréseket induktív csatolású plazmaégitő optikai emissziós atom-spektroszkópiás (ICP-OES) módszerrel végeztük.

EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉS

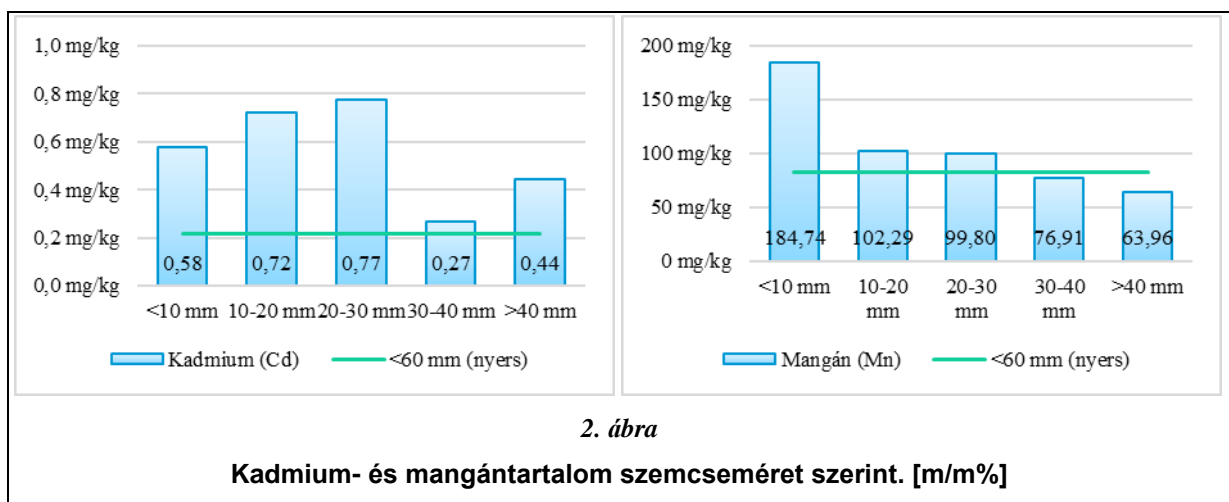
A vizsgált összes nehézfém-tartalmat a 1. ábra mutatja be. A kapott vizsgálati eredmények alapján megállapítható, hogy minél kisebb a szemcseméret, annál több nehézfémet tartalmaz egy adott frakció. A nehézfémek legnagyobb része a hulladékba kerülő ipari termékekből, mint kerámiagyártás (V, Ni, Mn, Cr, Sb), üvegyártás (Ti, Mn, Pb, Cr, As, Sb), acélgártás (V, Ni, Mn, Cr, Cd), festékipar (Ni, Pb, Co, Cr, Cd, As, Sb), elemgyártás (Ni, Mn), ötvözetek

készítése (Ti, Ni, Mn, Pb, Co, Cr, Cd, As, Sb), továbbá az ételmaradékokból (As, Mn, Cr, Cd, Hg) származik. [12]



Külön komponensekre vizsgálva hasonló eredmények mutatkoznak. Ettől a kadmium, antimon, tallium, króm és az arzén mutat eltérést, illetve a nikkel, de ott csak a 10-20 mm-es frakció az, ami nem illeszkedik az összes nehézfém tartalom által mutatott trendre.

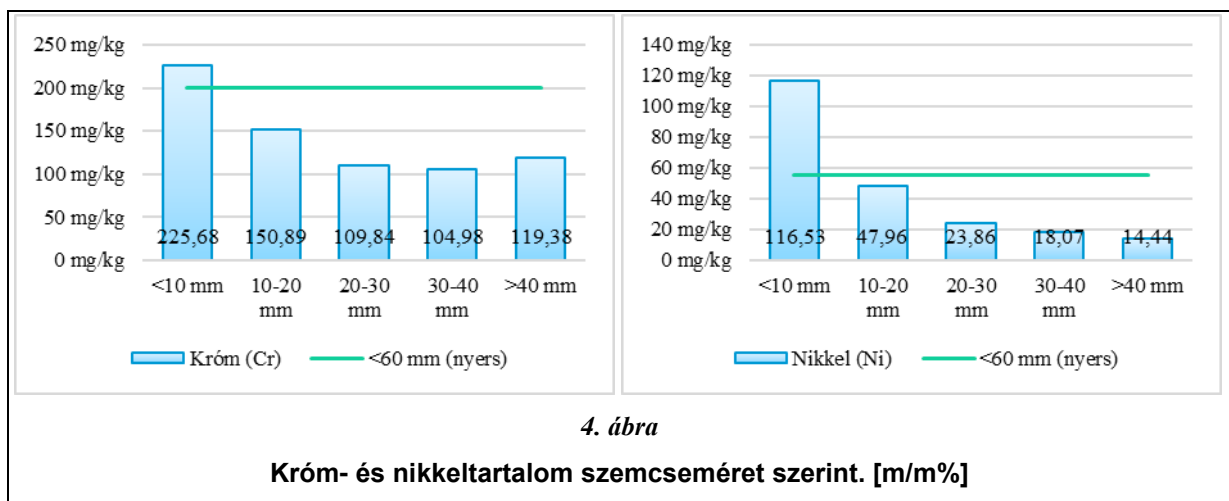
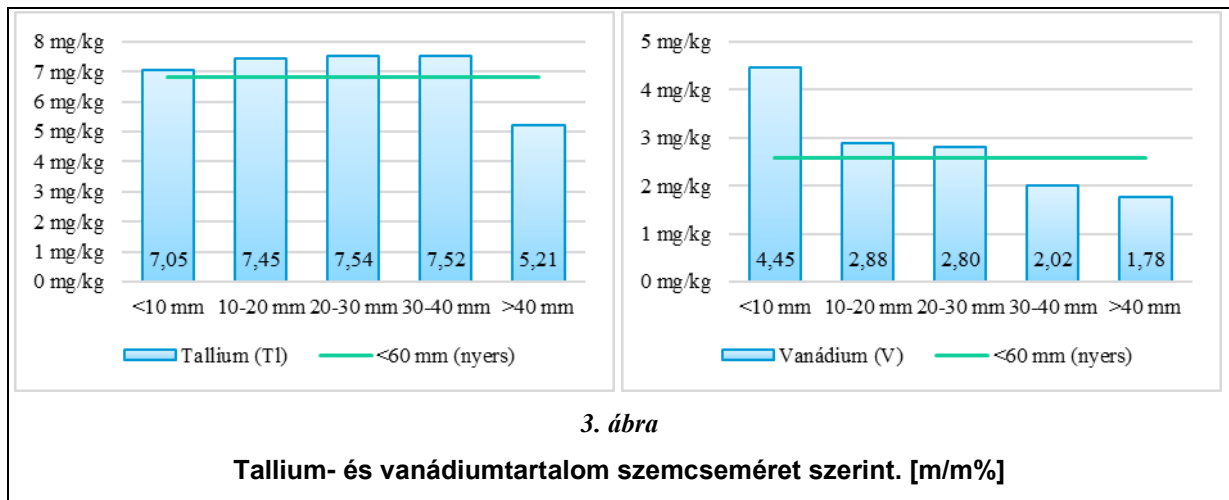
Kadmium és mangán (2. ábra) nagyobb mennyiségben a kompozit anyagokban, fémek ötvözőjeként, elemekben és akkumulátorokban, festékekben és műanyagokban fordul elő. Előbbiek a 10-30 mm mérettartományban fordulnak elő, míg utóbbi inkább a >40 mm mérettartományba csúszik át. [12] [13]



Tallium (3. ábra) a bányászatból származó nyersanyagok használata során szennyezőként kerül számos termékbe. Vanádiumot (3. ábra) a vaskohászatban használják jó ötvözőtulajdonságai miatt. [14]

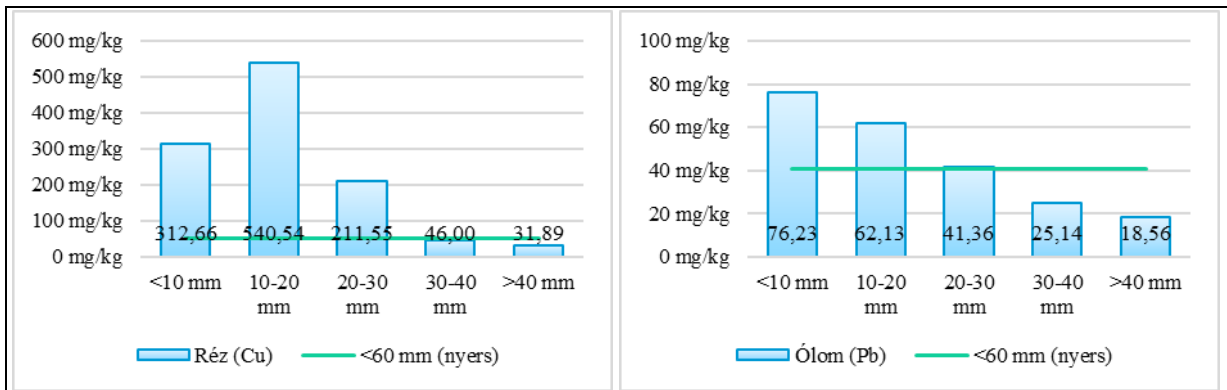
Króm (4. ábra) az üvegekben, a kompozit anyagokban, elektronikai eszközökben és fémek ötvözőjeként fordul elő. Nikkel (4. ábra) bekerül a talajba, élelmiszerekbe, vízbe és légkörbe a földkéreg eróziójával, illetve nagyon sok ipar is felhasználja, mint nyersanyag. Jó

ötöző anyag és mágnesezhető, így felhasználják, mint elemek, evőeszközök, gyújtógyertyák, festékek gyártásához. [12]



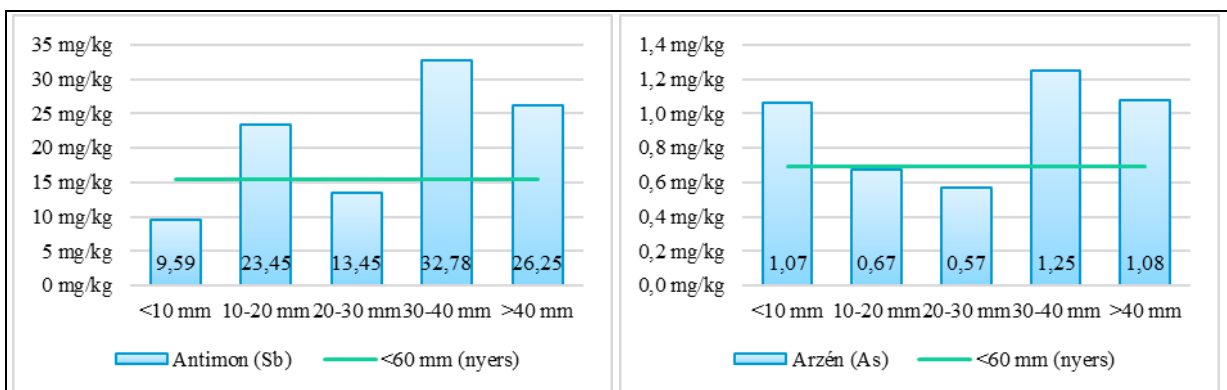
A réznek (5. ábra) a magas tartalma adódik abból, hogy vezetőként használják különböző elektromos kábelekhez. Mivel ezek kis fajsúllyal rendelkeznek és viszonylag kicsik, így benne maradnak a hulladékáramban, nem kerülnek leválasztásra, mert más anyagokhoz hozzátapadnak. [15] Az ólomnak (5. ábra) sokrétű felhasználása ismert. A kutatás szempontjából azok az anyagok jelentősek, melyek háztartási hulladékként végezhetik. Ilyenek lehetnek a horgászathoz használt ólomnehezékek, kompozit anyagok, illetve ezt az anyagot használják még csövek és kábelek burkolására is. [12]

Antimont (6. ábra) az üvegekben, fémekben, elektronikai eszközök tűzgtató bevonatában és a PET gyártásban használnak. [16] A hulladékban található arzén (6. ábra) javarészt a szerves eredetű hulladékokból származik, mint például az élelmiszermaradékok és a kerti hulladékok. [17]



5. ábra

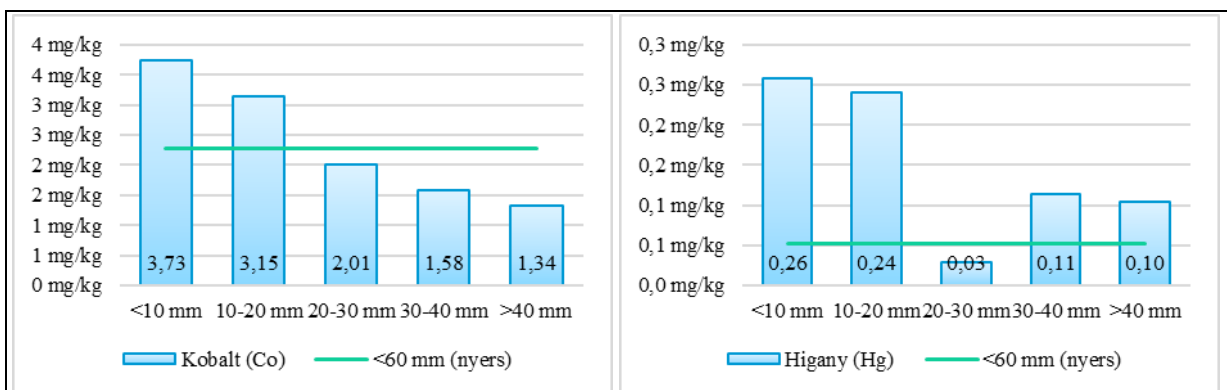
Réz- és ólomtartalom szemcseméret szerint. [m/m%]



6. ábra

Antimon- és arzéntartalom szemcseméret szerint. [m/m%]

Kobalt (7. ábra) gyakran fordul elő az inert hulladékokban, a fémek ötvözőjeként és a műanyagokban is. A higanytartalom (7. ábra) az élelmiszerhulladékokban, az éghető anyagokban és a műanyagokban fordul elő nyomokban. [12]



7. ábra

Kobalt- és higanytartalom szemcseméret szerint. [m/m%]

KÖVETKEZTETÉSEK

A vizsgálatok során megállapítható, hogy minél kisebb a szemcseméret, annál nagyobb mennyiségben tartalmaz nehézfémeket. A legnagyobb arányban a réz, nikkel, mangán és ólom van jelen a mintákban.

A vizsgált nehézfémek főként csomagolóanyagokban található meg, fémek esetében ötvözőanyagként, műanyagok esetében pedig festékek alkotójaként is. Az elektronikai berendezések és a veszélyes hulladékok nem megfelelő gyűjtése is eredményezi ezeknek a komponenseknek a megjelenését a tüzelőanyagban.

A hulladékkezelő gépek kopása is hozzájárulhat a nehézfémtartalmakhoz, hiszen a gyakorlati tapasztalat azt mutatja, hogy az üzemekben nagy sebességgel amortizálódnak a hulladék súrlódásának folyamatosan kitett kések, rámpák, szalagok.

Vannak olyan nehézfémek, amelyek különböző vegyületekben a szerves hulladékokban is megtalálhatók, ezek magas nedvességtartalmuk miatt könnyen a nagyobb, jól éghető tüzelőanyagdarabokra ragadva szintén a kész termék nehézfémtartalmának növekedését eredményezik.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A publikáció az EFOP-3.6.2.-16-2017-00010 „Fenntartható nyersanyag gazdálkodás tematikus hálózat fejlesztése -RING 2017” projekt részeként valósul meg.

HIVATKOZÁSOK

1. **Az Európai Parlament és a Tanács 2008/98/EK irányelve:** “a hulladékokról és egyes irányelvek hatályon kívül helyezéséről”
2. **Központi Statisztikai Hivatal:** „A közszolgáltatás keretében elszállított települési hulladék keletkezése” https://www.ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat_eves/i_ur009b.html
3. **Központi Statisztikai Hivatal:** „Az egyes hulladékfajták mennyisége a kezelés módja szerint” http://www.ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat_eves/i_ur006b.html
4. **Faitli J., et al.:** „Developing the combined magnetic, electric and air flow (KLME) separator for RMSW processing” *Waste Management & Research* (2018) 36:9, 1-9.
5. **2012. évi CLXXXV. törvény:** „a hulladékról”
6. **Bodnár I.:** „Hulladékok energetikai célú hasznosításának vizsgálata energiahatékonyság, költség-haszon és életciklus-elemzési módszerekkel” *Miskolci Egyetem, Gépészmérnöki és Informatikai kar* (2016) PhD értekezés
7. **Dr. Csőke B., et al.:** „Mechanikai-biológiai hulladékkezelés kézikönyve” *Profikomp könyvek, Gödöllő* (2006)
8. **A Tanács 1999/31/EK irányelve:** „a hulladéklerakókról”
9. **Dr. Leitöl Cs.:** „Visszacsatoláson alapuló több szempontú műszaki, környezeti és közgazdasági elemzés alkalmazása a mechanikai-biológiai hulladékkezelő művek technológiai tervezésében” *Pécsi Tudományegyetem, Műszaki és Informatikai kar* (2017) PhD értekezés
10. **MSZ EN 15359:** „Szilárd újrahasznosítható tüzelőanyagok. Jellemzés és osztályok” (2012)
11. **Jagodzinska, K., et al.:** “The impact of additives on the retention of heavy metals in the bottom ash during RDF incineration” *Energy* (2019) 183, 854-868.
12. **Viczek, S.A., et al.:** “Origins and carriers of Sb, As, Cd, Cl, Cr, Co, Pb, Hg, and Ni in mixed solid waste – A literature-based evaluation” *Waste Management* (2020) 103, 87-112.

13. **Ono, K.:** “Past and future cadmium emissions from municipal solid-waste incinerators in Japan for the assessment of cadmium control policy” *Journal of Hazardous Materials* (2013) 262, 741-747.
14. **D'Orazio, M.,** et al.: „Thallium pollution in water, soils and plants from a past-mining site of Tuscany: Sources, transfer processes and toxicity” *Journal of Geochemical Exploration* (2020) 209, 106434
15. **Haccuria, E.,** et al.: „Effective treatment for electronic waste - Selective recovery of copper by combining electrochemical dissolution and deposition” *Journal of Cleaner Production* (2017) 152, 150-156.
16. **Intrakamhaeng, V.,** et al.: „Antimony mobility from E-waste plastic in simulated municipal solid waste landfills” *Chemosphere* (2020) 125042
17. **Zhang, H.,** et al.: „Source analysis of heavy metals and Arsenic in organic fractions of municipal solid waste in a megya-city (Shanghai)” *Environmental Science & Technology* (2008) 42:5, 1586-1593.