

ÁSVÁNYI SZENEK ALKALMAZHATÓSÁGA A SZENNYEZÉSEK TOVATERJEDÉSÉT MEGAKADÁLYOZÓ GÁT-TECHNOLÓGIÁKBAN

Lakatos János⁽¹⁾, Madarász Tamás⁽²⁾

⁽¹⁾ Egyetemi docens, Miskolci Egyetem, Kémiai Intézet, 3515 Miskolc – Egyetemváros
mtasotak@uni-miskolc.hu

⁽²⁾ Egyetemi docens, Miskolci Egyetem, Környezetgazdálkodási Intézet, Hidrogeológiai - Mérnökgeológiai Intézeti Tanszék, 3515 Miskolc – Egyetemváros,
hgmt@uni-miskolc.hu

Összefoglalás

Lignitek és ásványi szenek alkalmazhatóságát vizsgáltuk meddőhányókból, a nem megfelelően szigetelt hulladéklerakókból kiáramló szennyező anyagok tovaterjedésének korlátozására létrehozandó reaktív permeábilis gát aktív anyagaként. Statikus és áramló rendszerben végzett kísérletek bizonyították, hogy a szorpció időigényének figyelembevételével fenti természetes anyagok felhasználásával a toxikus fémionokat hatékonyan megkötő gát tervezhető.

Kulcsszavak: felszín alatti vizek, nehézfém-szennyezés, reaktív gát, szorpció, ásványi szenek.

Abstract

Lignites and coals as sorbents were investigated as active component of permeable reactive barriers for protection of aquatic reservoirs against the pollutants leached out from mining waste deposits and improperly sealed landfills. Based on static and dynamic experiments the applicability of these natural sorbent was proved.

Keywords: underground water, heavy metals, reactive barrier, sorption, coals.

1. Hazai szeneink felhasználhatósága permeábilis gát aktív anyagaként

Az ásványi szenek ionmegkötő képessége régóta ismert, [1-8]. Az ionmegkötésért felelős funkciós csoportok léte elsősorban az oxigén heteroatomnak köszönhető, a csoportok gyengén savas jellegűek. Ez lényeges körülmény a gátanyagként való felhasználás szempontjából, ugyanis az a jellegzetessége, hogy a nehézfémek és az átmeneti fémek megkötődése nagy alkálifém és alkáliföldfém koncentrációnál is jelentős marad. Az ionmegkötésért felelős funkciós csoportok száma a szénüléssel csökken, a lignit és a barnaszén előfordulásainkban van csak akkora heteroatomokat tartalmazó funkciós csoport tartalom, amelyik elegendően nagy

ionmegkötést tud biztosítani. Ha ionmegkötésre szénültebb szenet akarunk használni olyan előkezelés szükséges, amelyik megfelelő számban alakít ki ionmegkötésben szerepet játszó csoportokat a felületen. Az ásványi szenek meddő formájában mindig tartalmazzák a geológia környezetet. Ez két módon befolyásolhatja az alkalmazhatóságot: reakcióba léphet a kezelendő folyadékkal ezáltal módosulhat a kezelendő víz ionösszetétele. Ez a jelenség akkor lehet lényeges, ha a kőzetből az oldódás során a megkötendő ionnal versengő ionok juthatnak a kezelendő vízbe. Ilyen versengő ion a meddővel rokon kőzeteknél elsősorban a vas ionjai lehetnek. A másik a lignit, szén geológiai környezetével összefüggő jellegzetesség, hogy a cserepozíciókban lévő kationok minősége a geológiai környezet jellegzetességeit tükrözi vissza. Az 1. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy kalcium, magnézium és esetenként kevés vas található ioncserével mobilizálható formában a vizsgált szenek cserehelyein. Nátrium, kálium gyakorlatilag nincs ilyen módon kötötten a szeneken. A lecserélhető ionok összegeként adódó érték a cserekapacitás jó becslésének tekinthető.

1. táblázat. *A szenek cserehelyein található kationok megoszlása.
(1 M BaCl₂ hatására mobilizálódó fémionok)*

Minta	Kioldott elem mennyisége [mmol g ⁻¹] száraz szén					
	Na	K	Mg	Ca	Fe	Na+K+ Mg+Ca+ Fe
Bükkábrány (d<100µm)	0	0	0,06	0,44	0,06	0,56
Visonta (d<500µm)	0	0	0,09	0,40	0,00	0,49
Borsod (d<500µm)	0	0	0,08	0,43	0,00	0,52
Nógrád (d<500µm)	0	0	0,09	0,28	0,00	0,37
Tatabánya (100µm < d<315µm)	0	0	0,07	0,32	0,00	0,39
Dorog (d<500µm)	0	0	0,02	0,36	0,00	0,39
Mecsek (d<500µm)	0	0	0,02	0,13	0,05	0,19
Pécsi külfejtés (d<100µm)	0	0	0,02	0,10	0,00	0,12

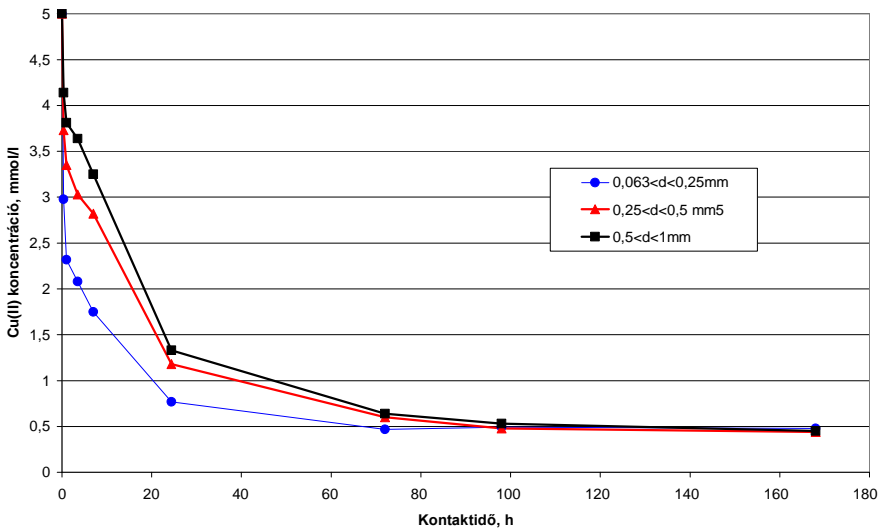
Összevetve az izotermákból számolt cserekapacitás értékeivel, (2. táblázat), a különböző elveken mért ionmegkötési adatok között jó egyezés adódik. Az 1. táblázat alapján megállapítható, hogy a vizsgált szenek funkciócsoportjaihoz zömében olyan ionok kötődnek amelyek mobilizációja a gátban történő alkalmazáskor nem jelent számottevő környezeti kockázatot. Ez összhangban van azzal az irodalomból ismert megállapítással, miszerint a szenek és a talajok esetében a nyomelemek koncentrációjának intervalluma nem tér el számottevően egymástól azaz a szenek és a talajok összeilleszthetősége jó [9].

A humin anyagokon, a szeneken végbemenő ionmegkötésért elsősorban karboxil (-COOH), ill. fenolos -OH csoportok a felelősek [1-8]. A karboxil csoport egy gyengén savas ioncserélő csoport, a fenolos hidroxil elsősorban mint ligandum a koordinatív kötéssel kialakuló szorpcióban játszik szerepet, protonja számottevően ugyanis csak pH > 9 fölött disszociál. A gátban ezért ioncserén alapuló ionmegkötés főleg a karboxil csoportokon lesz várható. Az alkálifémekkel végzett ioncsere vizsgálat alkalmas arra, hogy ezt a folyamatot jellemezze. Különböző ligniteken és szénültebb szeneken meghatározva a szorpciós izotermákat kiszámíthatók a szorpciós akapacitás adatok, 2. táblázat, amelyik az aktív szenekkel összemérhető, elegendően nagy ahhoz, hogy gazdaságosan kialakítható gátmérettel hatékony szennyezés visszatartást valósítsunk meg [10-11].

2. táblázat. A tőzegek, lignitek és szénültebb szenek kalcium ionszorpciók kapacitása pH:5 és pH:8-nál

Szorbens	Teljes széntartalom C dmmf [%]	Aromás és teljes szén tartalom aránya $C(sp^2)_{rel}$ db	pH:5		pH:8.2	
			Erős kölesönha -tásból származó kapacitás q_1, db [mM g ⁻¹]	Teljes kapacitás $q_1 + q_2, db$ [mM g ⁻¹]	Erős kölesönha -tásból származó kapacitás q_1, db [mM g ⁻¹]	Teljes kapacitás $q_1 + q_2, db$ [mM g ⁻¹]
Skye tőzeg	56.2	0.24	0.16	0.45	0.79	0.79
Visonta lignit	56.6	0.39	0.14	0.7	0.41	0.64
Mequinenza lignit	65.8	0.44	0.15	0.22	0.28	0.46
Hamback lignit	67.5	0.63	0.15	0.41	0.60	0.60
Can lignit	69.0	0.60	0.12	0.12	0.14	0.34
Tatabányai lignit	70.5	0.47	0.17	0.56	0.54	0.54
N-Dakota lignit	74.5	0.76	0.21	0.56	0.58	0.58
Gedling nagy illó tartalmú feketeszén	81.6	0.62	0.007	0.014	0.019	0.019
Gedling oxidált szén	-	-	0.62	0.95	0.68	0.87

A maximális megköthető ionmennyiség szén szerkezeti sajátosság, így a különböző pH-nál kapott izotermákból számolt kapacitás értékeknek azonosnak kell lenni. Az izotermákat linearizált formában ábrázolva megállapítható, hogy többségük nem írható le az egyszerű Langmuir modellel, hanem az ún. „két felületű”, Langmuir hipotézist kell alkalmazni, [12]. Ez azzal magyarázható, hogy a felületen különböző erősségű kölcsönhatások kialakulására van lehetőség. (A felület heterogenitása a két felületű Langmuir modellben egy erős és egy gyenge kölcsönhatásra van felbontva). Az erős kötést kialakító szorpciós helyekhez tartozó kapacitás a 2. táblázatban q_1 , míg a teljeset q_2 értékeként adtuk meg. A kapacitás adatokat a különböző forrásból származó, de azonos szénültességű szeneknél összehasonlítva megállapítható, hogy az erős kölcsönhatásokhoz tartozó kapacitás nem mutat nagy különbséget. A származási helytől függő eltérés a kapacitásokban a gyenge kölcsönhatásokhoz rendelhető. Ha a gátban el akarjuk kerülni azt, hogy a gyenge kölcsönhatással megkötött ionok a folyadék pH változása, kedvezőtlen víz összetételbeli változások miatt szabaddá váljanak célszerű az erős kölcsönhatáshoz tartozó kapacitást alapul venni a gát tervezésénél.



1. ábra. A szorpció sebessége. Cu(II) ionok megkötődése különböző méretfrakciójú bükkábrányi ligniteken. (m szilár/ m folyadék : 1:40, $c(\text{Cu})$: 5 mM).

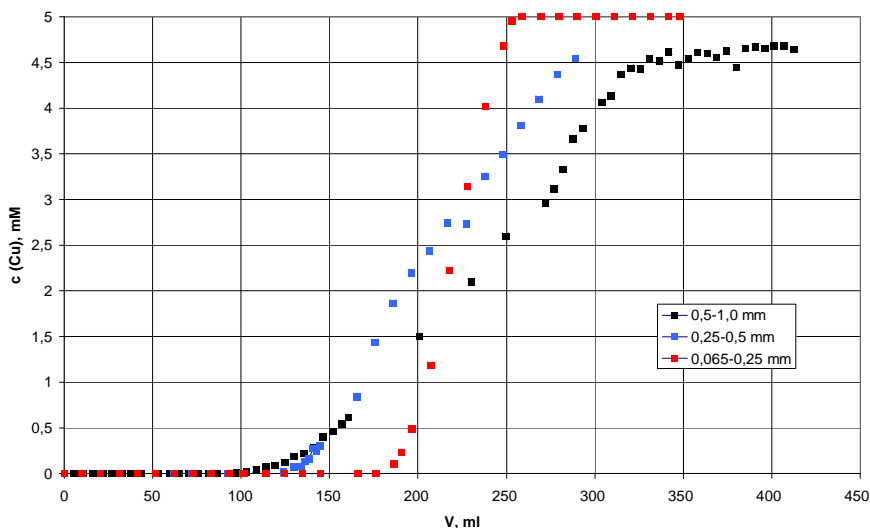
A 2. táblázat oxidált fekete szénre (Gedling) vonatkozó adatai rámutatnak arra is, hogy azoknál a szeneknél, ahol az ioncseréért felelős funkciócsoportok hiányoznak a csoportok egyszerű kezeléssel (oxidáció) kialakíthatók. Ha a megkötésben nem csak a karboxil csoportok vesznek részt, hanem koordinatív kötés kialakítása révén a fenolos –OH is szerepet kap a szén a fent tárgyaltaknál

nagyobb mennyiségű ion megkötésére lesz képes, ionmegkötő képessége a nagyobb szénültés irányába kitolódik. Ez az eset jellemzően az átmeneti fémeknél fordulhat elő.

Az ionszorpciós kapacitás nem mutat, az egyensúly beállakor nem mutatható részecske méret függést. Részecskeméret függés a szorpció sebességében várható. A szorpció sebességét az 1. ábrán bemutatott görbék arról tanúskodnak, hogy a szorpció sebessége kicsi. Nem kevert rendszerben 100 h (kb. 4 nap) kell ahhoz, hogy az egyensúly beálljon. Ez egy gátban 0,01 pórusrét/h áramlási sebességnek felel meg. A szorpció sebesség alapján azzal kell számolni, hogy az egyensúlyi kapacitással jellemzett ionvisszatartás (2. táblázat) csak megfelelő hosszú tartózkodási idővel tervezett gát esetében lesz megvalósítható.

2. Az ioncserekapacitás kihasználhatósága áramló rendszerben

A kérdés vizsgálatához egy modell gátat alakítottunk ki, amelyben homokkal megtámasztva, homok lignit keverék jelenti az aktív anyagot. A gát megtöltése légszákok elkerülése miatt nedvesen történik, a pórusrétfogat számítása a száraz és a vízzel telített rendszer tömegkülönbségeként áll elő. A szorbensként különböző szemcseméretű bükkábrányi lignitet tartalmazó modell gát áttörési görbéit a 2. ábrán mutatjuk be.



2. ábra. Cu(II) ion áttörési görbék bükkábrányi lignit-fehérvárcsurgói homok tölteten különböző méretű lignit szemcsék bekeverésekor. ($m(\text{lignit}) = 2 \text{ g}$, $c(\text{Cu}) = 5 \text{ mM}$, $v = 0,1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($0,5 \text{ pórusrét/h}$)).

A modell gátban a szorbenst önállóan ionvisszatartást nem mutató fehérvárcsurgói homokkal 1:10 arányban keverve használtuk. Az áttörési görbék alapján két kapacitás adat számítható: az áttörési kapacitás és a gát telítődéséhez tartozó teljes kapacitás. Ezeket az adatokat az 3. táblázat tartalmazza. A dinamikus kísérletekből jól látható, hogy a vizsgált áramlási sebesség mellett a szorbens szemcseméretének szerepe van az áttörési görbék alakjában. Az áttörési görbék és szorbens részecskeméret összefüggésben két megállapítás tehető:

- az áttörési kapacitás a részecskeméret csökkenésekor nő,
- az áttörési görbe a részecske méret csökkenésekor egyre meredekebbé válik, azaz egyre kevesebb lesz az áttörés után kihasználatlan maradt kapacitás hányad.

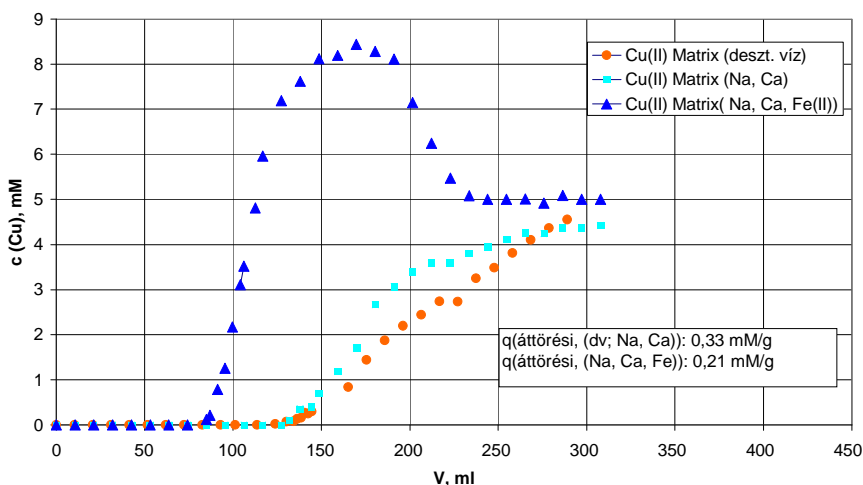
3. táblázat. *Dinamikus mérésekből és a „kétfelületű., Langmuir izotermák alapján számított kapacitás adatok összehasonlítása.*

Bükkábrányi lignit szita frakciói d , [mm]	Áttörési térfogat V_1 , [ml]	Áttörés utáni ekvivalens térfogat V_2 [ml]	V_1+V_2 , ml	Áttörési kapacitás q_1 , [mM/g]	Telítési kapacitás q_1+q_2 [mM/g]
0,065<d<0,25	176	38	214	0,44	0,535
0,25<d<0,5	124	113	237	0,31	0,5925
0,5<d<1,0	97	127	224	0,2425	0,56
Statikus kapacitás				0,41	0,64

(Kezelt oldat: 5 mM Cu(II) Pórustér: 10 cm³. Áramlási sebesség. 0,5 pórustér/h.)

Az áttörési görbéből származtatható adatokat összegző 3. táblázatban a V_1 -et felfoghatjuk úgy, mint a gáton tökéletesen megtisztítható 5 mM Cu(II) iont tartalmazó folyadék fázis térfogatát, míg V_2 -t úgy, mint azt a részt, ami megtisztítható lett volna a gát maximális kapacitásának kihasználásakor. Az adatokat kapacitásra átszámolva látható, hogy az áttörésig csak az erős kölcsönhatások játszanak szerepet a szennyező visszatartásában. A modellezhetőség szempontjából is fontos, hogy az izotermákból számolt statikus kapacitás adatok jól egyeznek a dinamikus mérésből számolt áttörési és telítési kapacitás értékeivel, lásd. 3. táblázat. A valóságban a megkötendő ion nem önmagában, hanem más ionokkal együtt áramlik a gáton. A környezet szerepének meghatározásához egy bükkábrányi lignitet tartalmazó gátmodellen összehasonlítottuk a Cu^{2+} ion megkötődését desztillált víz, a rétegvizekben előforduló Na^+ és

Ca^{2+} ionokat valamint Na^+ , Ca^{2+} és Fe^{2+} ionokat tartalmazó oldatok esetében, 3. ábra. Az ábra alapján megállapíthatjuk, hogy a vízben jelenlévő Na^+ és Ca^{2+} ionok számottevően nem befolyásolják a gát működését, az áttörési kapacitás a Cu^{2+} ionokra gyakorlatilag azonos a desztillált vízben mért értékkel: $0,33 \text{ mM g}^{-1}$.



3. ábra. Cu^{2+} ion áttörési görbéi bükkábrányi lignit fehérvércsurgói homok modellen különböző összetételű folyadékoknál.

A szorpciós helyekért a Cu^{2+} -vel összemérhető erővel versengő Fe^{2+} ill. Fe^{3+} hatással van a Cu^{2+} ionok megkötődésére: az áttörési kapacitás csökken ($0,21 \text{ mMg}^{-1}$), már az Fe^{2+} ion áttörése előtt megkezdődik a szorbeált Cu^{2+} ion leszorítása a szorpciós helyekről. Így, ha redukzív földtani viszonyok mellett végbemehet a Fe^{3+} vagy a $\text{Mn}^{3+;4+}$ ionok redukciója, a kőzetekből mobilizálódó Fe^{2+} és Mn^{2+} ionok deszorpciót válthatnak ki gátban ill. csökkenthetik gátban a visszatartandó ionra ideális esetben fennálló áttörési kapacitását.

3. Összefoglalás

Összegezve a kísérleti eredményeket megállapíthatjuk, hogy a szorpciós kapacitásuk alapján az ásványi szenek az átmeneti fémek, ill. nehézfémek megkötésére hatékonyan alkalmazható gátanyagok. A szorpció lassúsága miatt ennek a kapacitásnak a kihasználása csak kellően hosszú tartózkodási idő mellett biztosítható, ami a gátméret és a folyadék áramlás sebességének összehangolását igényli.

4. Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

5. Irodalomjegyzék

- [1] Szalay A.: Cation exchange properties of humic acids and their importance in geochemical enrichment of UO_2^{++} and other cations, *Geochim. Cosmochim. A.* 1964, 28, 1605.
- [2] Szilágyi M.: Valence change of metal ions in the interaction with the humic acid, *Fuel*, 1974, 53, 26-28.
- [3] Lakatos B. Tibai T. Meisel T.: EPR spectra of humic acids and their metal complexes. *Geoderma*, 1977, 19, 319-329.
- [4] Stuart A. D.: Selective cation-exchange using acidic groups in coal and oxidised coal, *Fuel*, 1986, 65, 1003-1007.
- [5] LAKATOS J.: Study of the Ion Exchange Properties of Hungarian Coals, *New Trends in Coal Preparation Technologies and Equipments*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, Ed.: W. S. Blaschke, 1996, 549-556.
- [6] J. Lakatos, S. D. Brown, C. E. Snape: High sulphur coals and oxidised high rank coals as efficient sorbent for mercury removal from industrial waste solution. Ed.: S. Atak, G. Onal, M. S. Celik, *Innovation in Mineral and Coal Processing*, A. A Balkema, Rotterdam, Brookfield, 1998, 755-759.
- [7] Lakatos J., Szabó I., Csöke B., Snape, C. E.: Coals and biomass as active materials for permeable reactive barriers, *Anyagmérnöki Tudományok*, Miskolc, 2007, 33, 13-22.
- [8] Lakatos, J., Brown, S.D., Snape, C.E.: Coals as sorbents for removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams, *Fuel*; 2002, 81, 691-698.
- [9] Swaine D. W.: Trace elements in coal 1990. Butterworth Ltd. Ch 3. p. 27., Ch 6. p 185.
- [10] P. Szűcs, F. Civan, M. Virág: Applicability of the most frequent value method in groundwater modeling, *Hydrogeology Journal*, 2006, 14, 31-43.
- [11] Böhm J., Debreczeni A., Gombkötő I., Simon F. G., Csövári M.: Laboratory Tests Using Natural Groundwater, In: K. E. Roehl, T. Meggyes, F. G. Simon, D. I. Stewart (szerk.) *Long Term Performance of Permeable Reactive Barriers 7.*, Elsevier, Amsterdam, 2005, 111-136.
- [12] Sposito G.: On the use of the Langmuir Equation in the interpretation of Adsorption Phenomena II. The two surface Langmuir equation, *Soil Sci.Soc. Am. J.* 1982, 46, 1147-1152.