

Veszélyes vagy nem veszélyes, - avagy zománciszap-hulladékok minősítésének tanulságai

Barta Emil, Lampart Vegyipari Gépgyár RT.

19. Nemzetközi Zománckonferencia, 2001. május 21-25., Velence

Az európai unióhoz való csatlakozás egyik feltétele, hogy az ott alkalmazott környezetvédelmi szabályzóknak a Magyarországi cégek is megfeleljenek. Ennek köszönhetően a Magyarországon alkalmazott normák szigorodtak, a direktívák be nem tartása súlyos következményekkel járhat. Napjainkban Magyarországon is szükségessé vált a környezetvédelemmel foglalkozni.

A Lampart Rt. vezetése a közelmúltban elhatározta, hogy rendet tesz saját portáján a zománciszap-hulladékok tekintetében. Célja az volt, hogy a privatizáció előtti időkből megörökölt zománciszap-hulladékot törvényeknek megfelelően deponálja, az ezután keletkezőt pedig a hatályos rendeletek szerint kezelje.

Mivel a zománciszap-hulladék a veszélyes hulladék jegyzékben szerepel, de veszélyességi osztályba sorolás nélkül, a legnagyobb környezeti veszélyt jelentő összetevőjének megfelelő veszélyességi osztályúnak, azaz II. osztályúnak kell tekinteni.

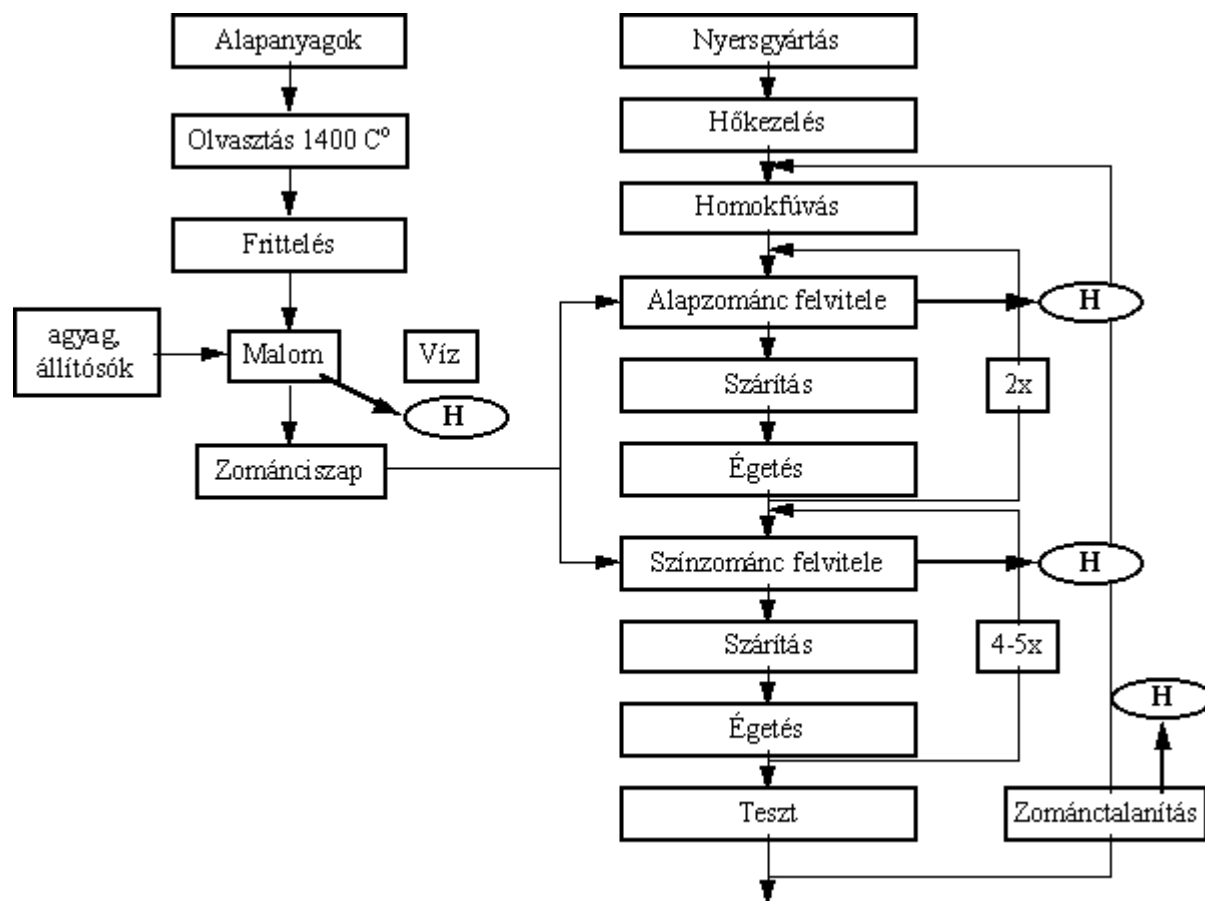
A hulladékminősítés szerves része a hulladékgazdálkodásnak, ugyanis egy adott hulladék gyűjtése, tárolása, kezelése, szállítása esetleg hasznosítása vagy ártalmatlanítása szorosan összefügg a veszélyességi osztályba való besorolásával, illetve a "nem veszélyes hulladék" kategóriába történő átsorolásával. A zománciszap hulladék minősítése lehetőséget ad a hulladék tulajdonosának arra, hogy az eddigi II. osztályú automatikus besorolás kedvezőbb besorolást nyerjen, esetleg, ha a vizsgálati eredmények azt indokolják, a hulladék a "nem veszélyes hulladék" kategóriába kerüljön.

Mi, zománc-szakemberek, szakmai ismereteink birtokában reménnyel feltételeztük annak lehetőségét, hogy a zománciszap-hulladék (a Cd és Pb tartalmú kivételével) a "nem veszélyes hulladék" kategóriába sorolható. Ezért indítottuk el zománciszap-hulladékunk minősítését.

I. 1. vizsgálat

A minősítésre a privatizáció előtti időkből ránk maradt zománciszap-hulladékot választottuk. Ennek állapota félig beszáradt iszap. Összetevőire nézve alapzománc fritt, saválló-zománc fritt, agyag és állítószók, továbbá ismeretlen alkotók finomra örölt keveréke. A vizsgált hulladék zománczott vegyipari berendezések gyártásakor, javításakor ill. felújításakor keletkezik az 1. ábrán vázolt gyártástechnológia során.

1.sz. ábra



A minősítés lépései:

1. Mintavétel: a 102/1996 (VII.12.) kormányrendelet szerint az MSZ 21978/1-86 szabvány előírásainak megfelelően
2. Mintaelőkészítés: az MSZ 21978-4 szabvány előírásainak megfelelően
3. Kivonatkészítés: az MSZ 21978-9 szabvány előírásainak megfelelően
4. Fizikai és kémiai tulajdonságok vizsgálata
5. Mobilizálható komponensek mennyiségének és környezeti hatásának vizsgálata
6. Ökotoxikológiai és toxikológiai vizsgálatok
7. Eredmények értékelése
8. Javaslattétel
9. Hatósági szerv minősítése a rendelkezésre álló szakvélemények alapján

Vizsgálati eredmények

A vizsgálatok során készített kivonatok az alábbi oldó ill. eluáló szerekkel készültek: desztillált víz, 4,5pH-jú acetát puffer és 2 mólos salétromsav. Az előző kettő az élővizek és talajvíz, valamint a savas eső és a kommunális hulladéklerakók csurgalékvizének hatását modellezi, az utóbbi pedig a hulladék össz-fém tartalmára ad információt.

A kapott eredményeket ivóvíz ill. szennyvíziszap és talajhatárértékekhez viszonyítva lehet értékelni (1.sz.táblázat).

1.sz.táblázat:
Veszélyességi osztálybasorolás a határérték-túllépés alapján

Határérték-túllépés	Veszélyességi osztályok			
	Nem veszélyes	III.osztály	II.osztály	I.osztály
szennyvíziszap határértékhez viszonyítva	0x	>1x	>10x	>100x
mezőgazdasági talajokra vonatkozó határértékhez				

viszonyítva	0-10x	>10x	>100x	>1000x
ivóvíz-határértékhez viszonyítva deszt.vizes kivonatban	0-10x	>10x	>100x	>1000x
ivóvíz-határértékhez viszonyítva acetát-pufferes kivonatban	0-100x	>100x	>1000x	>10000x

1. Fizikai és kémiai tulajdonságok vizsgálatának eredményei

A **2.sz. táblázat** az eredeti mintából végzett vizsgálatok eredményeit tartalmazza összevetve a vonatkozó határértékekkel

2.sz. táblázat

Vizsgált paraméter	Mértékegység		Szennyvíziszap határérték (mg/kg)	Talajhatárérték (mg/kg)	Határérték-túllépés x (.szoros)
Szárazanyag	%	78	-	-	-
Izzítási veszteség	%	2,3	-	-	-
Könnyen felszabadítható cianidok	mg/kg	0,02		0,2	0
Összes cianidok	mg/kg	0,08		2	0

Az eredeti mintából végzett vizsgálatok eredményei között nincs kifogásolható paraméter.

A **3.sz.táblázat** a desztilláltvizes kivonatból végzett vizsgálatok eredményeit tartalmazza.

3.sz. táblázat

Vizsgált paraméter	Mértékegység		Ivóvízhatárérték (mg/l)	Határérték-túllépés x (szoros)
pH		9,5	7,0-8,0	
Elvezetés	mS/cm	523	1350	0
KOI _k	mg/l	29,3	15	2
nitrit	mg/l	0,50	0,1	5
nitrát	mg/l	1,1	20	0
fluorid	mg/l	11,6	1,5	7,7
klorid	mg/l	43	80	0
szulfát	mg/l	22	200	0
szulfid	mg/l	0,5	0,05	10
ammónia	mg/l	0,57	0,1	5,7
anionaktív detergens	mg/l	0,01	0,2	0
foszfát	mg/l	-	0,26	0

A vizes kivonat 9,5 körüli pH értéke kifogásolható. Egyéb paraméterek tekintetében nem emelhető kifogás.

2. Mobilizálható komponensek mennyiségének és környezeti hatásának vizsgálata

A **4.sz.táblázat** a toxikus fémvizsgálatok eredményeit mutatja összevetve a vonatkozó határértékekkel deszt.vizes és acetát-pufferes kivonatokban

4.sz.táblázat

Vizsgált elem	Határérték ivóvízre (mg/l)	Desztvizes kivonat (mg/l)	Határérték- túllépés x(szoros)	Acetát-pufferes kivonat (mg/l)	Határérték- túllépés x(szoros)
Alumínium	0,1-0,2	43	430	2,3	23
Arzén	0,05	-	-	-	-
Bárium	1,0	1,5	1,5	9,7	9,6
Bór	1,0-5,0	33	33	43,3	43
Ólom	0,05	-	-	-	-

Kadmium	0,005	-	-	-	-
Króm össz.	0,05	2,1	42	0,45	9
Króm VI	0,1-0,5	1,1	11	-	-
Kobalt	0,1	1,4	14	-	-
Réz	0,2-1,0	0,2	1	0,11	0
Mangán	0,1	0,2	2	0,1	0
Molibdén	0,07	-	-	-	-
Nikkel	0,02	0,7	35	-	-
Higany	0,001	-	-	-	-
Ezüst	0,01-0,05	-	-	-	-
Tallium	0,01	-	-	-	-
Vanádium	0,05	0,26	5,2	0,1	2
Vas	0,2-0,3	8,6	43	0,8	4
Cink	0,2-1,0	4,3	21	0,63	3,2
Ón	0,05	-	-	-	-

A mobilizálható fémtartalomban a desztilláltvízes kivonatnál az ivóvíz megfelelő határértékeit 10x-esen meghaladja: **B, Cr, Co, Ni, Fe, Zn**. Az **Al** több mint 100x-osan haladja meg a határértéket.

Az acetát-pufferes kivonatok értékei általában kisebbek a desztilláltvízes kivonatok értékeinél és egyetlen fém mennyisége sem haladja meg a veszélyességi kategóriahatárt jelentő ivóvíz-határértéket 100x-osan meghaladó mennyiséget.

Jelen esetben számunkra legmeglepőbb az alumínium ilyen nagymértékű megjelenése volt, mivel a receptjeink alapján az alumínium-oxid mennyisége a hulladék-keverékben annak keverékarányát tekintve átlagosan 1-2%, összes mennyisége nem haladja meg a 4%-ot, melynek egy része malomadalékként, agyag formájában kerül a rendszerbe.

Az **5.sz.táblázat** a toxikus fémvizsgálatok eredményeit mutatja összevetve a vonatkozó határértékekkel 2M salétromsavas kivonatban

5.sz.táblázat

Vizsgált elem	Fémtartalom (mg/kg sz.a.)	Határérték szennyvíziszapra (mg/kg sz.a.)	Max. megengedhető konc. talajban (mg/kg)	Határérték-túllépés x(szoros)
Alumínium	7420	-	-	-
Arzén	-	100	15	-
Bárium	5210	-	150	34,7
Bór	6390	-	100	63,9
Ólom	-	1000	100	-
Kadmium	-	15	3	-
Króm össz.	93	1000	100	0
Kobalt	707	100	50	7 / 14
Réz	327	1000	100	3,2
Mangán	376	2000		0
Molibdén	-	20	10	-
Nikkel	700	200	50	3,5 / 14
Higany	-	10	1	-
Ezüst	-	-	2	-
Tallium	-	-	1	-
Vanádium	17	-	25	0
Vas	4500	-	-	-
Cink	1350	3000	300	0 / 4,5
Ón	-	-	5	-

Az össz-fémtartalomban a szennyvíziszapra vonatkozó határértéket a **Co** és **Ni** haladja meg, a termőtalajokra vonatkozó határérték 10x-esét a **Ba**, a **B**, a **Co** és a **Ni** haladja meg.

A toxikológiai és mutagenitási vizsgálatokat most nem részletezném, ezek eredményei minden esetben egyértelműen negatívak voltak, azaz a hulladék ebből a szempontból nézve veszélytelen. A Daphnia és algateszt enyhe ökotoxikus hatást jelzett.

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a vizsgált zománciszap-hulladékot a toxikus fémvizsgálatok eredményei miatt, amennyiben eltekintենék az alumínium toxikus fémként való értékelésétől, III. veszélyességi osztályba lehetne sorolni

Az értékelő-bizottság azonban az alumínium-ionok aggkori elbutulást jelentő Alzheimer-kór kialakulását elősegítő mivolta miatt nem tekintett el ettől, így a vizsgált zománciszap-hulladékot a II. veszélyességi kategóriába sorolta.

Az értékelés során heves szakmai vita alakult ki az alumínium ilyen nagy mértékű feldúsulásáról, melynek eredményeként lehetőséget kaptunk a frissen keletkező hulladék alumíniumra való ismételt bevizsgálására. Feltételezés szerint az alumínium nem a mi technológiánk eredménye, hanem szennyezésként kerülhetett a nem megfelelően tárolt iszaphulladékhoz. Ez volt a hivatalos álláspont, ám szakmailag ez engem nem elégített ki, ezért további vizsgálatokat végeztünk.

II. 2. Vizsgálat

A minősítés során felmerült hogy a minta alumínium tartalma nem jellemző a jelenleg is keletkező hulladékokra. A hulladék tartalmaz ugyan lebegtetőanyagként szolgáló igen finom szemcseméretű agyagot, az agyag alkalmazási arányát tekintve azonban nem érhető ilyen nagy mennyiségben való megjelenése. A kétségek tisztázása érdekében az utóbbi években képződött, zárt helyen, konténerben gyűjtött és tárolt zománc-hulladékból történt az alumínium meghatározása.

A vizsgálatok során kiderült, hogy az alumínium a vizes kivonatban nem haladja meg az ivóvíz-határérték tízszeresét. Az acetát-pufferes kivonatban az ivóvíz-határérték 126-140 szerese mutatható ki, ami a veszélyességi határ meghaladását jelenti és a III. veszélyességi osztályú besorolást vonja maga után.

A 2M salétromsavas kivonat esetében az első minta átlagolt alumíniumértékéhez, (5113 mg/kg), viszonyítva a második minta alumíniumtartalma csökkent (3297 mg/kg) (**6.sz.táblázat**).

6.sz.táblázat

	Alumíniumtartalom (mg/kg) a kivonatokban		
	Desztvizes	Acetát-pufferes	2M-salétromsavas
H1	61,7	2,3	5113
H2	0,83	14	3297

Feltűnő, hogy ezen csökkenés mértékéhez képest a vizes kioldódás jóval kisebb mértékűnek bizonyult. Ez jelzi, hogy az alumínium más kémiai kötésben fordul elő a friss hulladékban. Ezt látszik igazolni az acetát-pufferes magasabb kioldódás is.

Végső megállapításként, az alumínium megtalálható a második mintában is, de a vízzeloldható része határérték alatti és csak az acetát-pufferes kivonatban jelentkezik III. veszélyességi osztályra jellemző mérték. Ennek köszönhetően az ezután keletkező zománciszap hulladék a III. veszélyességi osztálybesorolást kapta.

III. 3. vizsgálat

Annak ellenére, hogy az újabb vizsgálatnál sikerült a hulladék alacsonyabb fokozatba sorolása, az eddigi megállapítások számomra továbbra sem voltak megnyugtatók, mivel számomra ellentmondásos az, hogy egy agyagásványban kötött jelenlevő alumínium bármiféle hatással lehetne a környezetre, annak ellenére, hogy más alkotók miatt a vizsgálat végeredménye a zománc-hulladékot jelenlegi állapotban veszélyes hulladéknak minősítette.

Ezért a második mintát további vizsgálatnak vetettük alá. Feltételeztük, hogy az alumínium valahogy bekerül a mérési rendszerbe és téves eredményt ad.

A szűrletkészítés során két mintát készítettünk. Az egyiket szűrés előtt 4500 min⁻¹ fordulatszámon 10 perces centrifugálásnak vetettük alá.

Az alumínium mennyisége a centrifugálással kezelt mintában mintegy tizede volt a kezeletlen mintához képest (**7.sz.táblázat**).

7.sz.táblázat

Alumínium mennyisége (mg/l)	

	Centrifugálással kezelt	Kezeletlen
H1		44
H2	0,83	
H3	0,6	7

A mérési eredményekből látható, hogy a minta alumíniumtartalma a centrifugálás következtében csökkent. Ezzel az látszik valószínűnek, hogy az első minta mintáiban a több százszoros határértéktúllépés nem az Al^{3+} -ionoktól, hanem feltehetően a lebegő agyagszemcsékben kovalens kötással, kristályrácsban kötött alumínium méréséből származik. Ugyanis az ICP-AES spektrométerbe a szuszpenzió porlasztásakor bejuttatott 1 mm-nél kisebb méretű, szilárd részecskék az Ar plazma 6000-7000 K hőmérsékletén teljesen vagy részlegesen atomokra disszociálnak. Ily módon centrifugálás nélkül a lebegő szilárd szemcsékben kötött alumínium és az ionosan oldott alumínium együttes mennyisége, centrifugálással pedig az ionos formában oldott mennyiség határozható meg ICP-AES technikával.

Ugyanilyen elgondolás alapján a zománcfritt 1 mm alatti részecskéi is képesek a szűrőn áthatolni, így a mérési eredményeket meghamisítani. Szakmai értelemben az mégsem engedhető, hogy ilyen baklövés miatt az esetleg veszélytelen hulladék veszélyes besorolást kapjon. Ennek igazolása és ezek alapján a szabvány pontosítása a jövő feladata lesz.

IV. 4.vizsgálat

Kíváncsiak voltunk arra, hogy a keletkező zománchulladékot, mely most már a III. osztálybesorolást kapta, át lehet-e alakítani esetleg "nem veszélyes" besorolást nyelő hulladékká. Legkézenfekvőbb volt számunkra a hulladék szárítását és homogenizálását követően annak átolvasztása. Ezzel a művelettel egy ismeretlen összetételű zománcfrittet kapunk, melynek felülete sokkal kisebb, mint az őrlés során keletkező felület. A vizsgálat során gyakorlatilag az 1.vizsgálatot ismételtük meg a most már átalakított zománchulladékon. A kivonatkészítésnél ezúttal a szűrést megelőző centrifugálás sem maradt el.

Vizsgálati eredmények

1. Fizikai és kémiai tulajdonságok vizsgálatának eredményei

A **8.sz. táblázat** az eredeti mintából végzett vizsgálatok eredményeit tartalmazza összevetve a kezeletlen hulladék vizsgálati eredményeivel.

8.sz. táblázat

Vizsgált paraméter	Mértékegység	Átolvasztott hulladék	Kezeletlen hulladék	Határérték-túllépés x (szoros)
Száranyag	%	99,84	78	-
Izzítási vesz.	%	0,08	2,3	-
Könnyen felszabadítható cianidok	mg/kg	-	0,02	0
Összes cianidok	mg/kg	-	0,08	0

Az eredeti mintából végzett vizsgálatok eredményei között nincs kifogásolható paraméter.

A **9.sz.táblázat** a desztilláltvízes kivonatból végzett vizsgálatok eredményeit tartalmazza

9.sz. táblázat

Vizsgált paraméter	Mértékegység	Átolvasztott hulladék	Kezeletlen hulladék	Határérték-túllépés x (szoros)
PH		7,63	9,5	
El.vezetés	mS/cm	61	523	0
KOI _k	mg/l	17	29,3	1,1
Nitrit	mg/l	0,22	0,50	2,2

Nitrát	mg/l	1,9	1,1	0
Fluorid	mg/l	0,4	11,6	0
Klorid	mg/l	7	43	0
Szulfát	mg/l	-	22	-
Szulfid	mg/l	-	0,5	-
Ammónia	mg/l	-	0,57	-
anionaktív detergens	mg/l	0,05	0,01	0

A vizes kivonat analízisének a veszélyességi kategória-határt (az ivóvíz határérték 10x-esét) egyetlen komponens értéke sem haladja meg. A pH értéke megfelelő.

2. Mobilizálható komponensek mennyiségének és környezeti hatásának vizsgálata

A **10.sz.táblázat** a toxikus fémvizsgálatok eredményeit mutatja összevetve a kezeletlen hulladék vizsgálati eredményeivel deszt.vizes és acetát-pufferes kivonatokban

A mobilizálható fémtartalomban nincs veszélyességi határt meghaladó érték, azaz a vizes kivonatoknál az ivóvíz-határértéket 10x-esen, az acetát-pufferes kivonatoknál az ivóvíz-határértéket 100x-osan meghaladó túllépés.

10.sz.táblázat

Vizsgált elem	Átolvasztott hulladék Desztvizes kivonat (mg/l)	Kezeletlen hulladék Desztvizes kivonat (mg/l)	Átolvasztott hulladék Acetát-pufferes kivonat (mg/l)	Kezeletlen hulladék Acetát-pufferes kivonat (mg/l)	Határérték-túllépés x(szoros)
Alumínium	0,05	43	0,22	2,3	0
Arzén	-	-	-	-	-
Bárium	0,123	1,5	0,625	9,7	0
Bór	0,3	33	2,37	43,3	0
Ólom	-	-	-	-	-
Kadmium	-	-	-	-	-
Króm össz.	-	2,1	-	0,45	0
Króm VI	-	1,1	-	-	-
Kobalt	0,009	1,4	0,175	-	-
Réz	0,009	0,2	0,030	0,11	0
Mangán	0,005	0,2	0,035	0,1	0
Molibdén	-	-	-	-	-
Nikkel	0,012	0,7	0,47	-	0
Higany	-	-	-	-	-
Ezüst	-	-	-	-	-
Tallium	-	-	-	-	-
Vanádium	0,005	0,26	0,005	0,1	0
Vas	0,04	8,6	0,165	0,8	0
Cink	0,045	4,3	1,11	0,63	0
Ón	-	-	-	-	-

Az **11.sz.táblázat** a toxikus fémvizsgálatok eredményeit mutatja összevetve a kezeletlen hulladék vizsgálati

eredményeivel 2M salétromsavas kivonatban

11.sz.táblázat

Vizsgált elem	Átolvasztott hulladék Fém tartalom (mg/kg sz.a.)	Kezeletlen hulladék Fém tartalom (mg/kg sz.a.)	Határérték-túllépés x(szoros)
Alumínium	15,9	7420	-
Arzén	-	-	-
Bárium	14,6	5210	0
Bór	6,6	6390	0
Ólom	-	-	-
Kadmium	-	-	-
Króm össz.	-	93	-
Kobalt	9,4	707	0
Réz	0,9	327	0
Mangán	0,64	376	0
Molibdén	-	-	-
Nikkel	12,4	700	0
Higany	-	-	-
Ezüst	-	-	-
Tallium	-	-	-
Vanádium	0,4	17	0
Vas	40,7	4500	0
Cink	10,5	1350	0
Ón	-	-	-

Az össz-fém tartalomban nincs túllépés a szennyvíziszap határértékre ill. a talajhatárértékek 10x-esére vonatkozóan.

Összegzésként megállapítható, hogy a fenti vizsgálatok esetében az átolvasztással kezelt zománcfritt hulladék a fizikai és kémiai vizsgálati eredmények alapján kielégíti a "nem veszélyes hulladék" kritériumait. Az elvégzett vizsgálatok természetesen csak tájékoztató jellegűek.

Vizsgálati eredményekből megállapítható, hogy az átolvasztással kezelt hulladék esetében csaknem minden érték nagyságrendekkel kisebb, mint a kezeletlen hulladék esetében. Az átalakítás következtében a veszélyes komponensek erősebben kötődnek az üvegmátrixban, a támadási felület jelentősen csökken, továbbá kilúgozódással nem kell számolni (ltd.pH érték).

IV. Véggözetkeztetés

A mérési eredményekből az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

- a hulladék tárolása befolyásolhatja a minősítés eredményét
- figyelemmel kell lenni a minősítés során a mintakészítésnél arra, hogy csak ionos állapotban levő anyagok kerüljenek oldatba, a szabvány módosításával pontosítani kell a szűrés és centrifugálás menetét a minta-előkészítésben, különös tekintettel azokra a hulladékokra, melyeknél összetételüknél és fizikai mivoltjuknál fogva feltételezhető mikrorészecskék vizsgálóoldatba való jutása
- meggondolandó egy hulladék-átalakító technológia kialakítása a "nem veszélyes hulladék" kategória elnyerése érdekében

Megjegyzés: a Lampart Rt. zománciszaphulladékának bármilyen kategóriába való sorolása nem automatikus érvényű más cégeknél keletkező zománciszap hulladék ugyanebbe a kategóriába történő sorolhatóságára. Minden hulladék egyedi elbírálás ill. minősítés tárgya.