

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

207 498 B

(21) A bejelentés száma: 2627/89
(22) A bejelentés napja: 1989. 05. 24.
(23) Módosítási elsőbbség: 1992. 11. 25.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 38 22 922 1988. 07. 07. DE

(51) Int. Cl.⁵

C 02 F 1/52

C 02 F 1/62

C 01 B 17/42

(40) A közzététel napja: 1991. 05. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1993. 04. 28. SZKV 93/04

(72) (73) Feltalálók és szabadalmasok:

dr. Fülöp, Julius, Kerpen-Sindorf (DE)

Kádas József, Miskolc (HU)

dr. Vékony Sándor, Miskolc (HU)

(74) Képviselő:

dr. Asbóth, dr. Biczi, dr. Kátai Jogi és Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) Eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására, valamint az erre alkalmas kicsapószer előállítására

(57) KIVONAT

A találmány eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására alkalmas poliszulfid-alapú kicsapószer előállítására olyan módon, hogy az alkálifémek és alkáliföldfémek hidroxidjait, szulfidjait, oxidjait vagy egyéb bázikus sóit vagy ezeket tartalmazó ipari nyersanyag(ka)t vagy melléktermék(ek)et kénforrással, előnyösen őrlött kénnel, vizes közegben reagáltatjuk.

A találmány továbbá eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására savas közegben végzett

szulfidos/poliszulfidos kicsapással úgy, hogy a szennyvízhez, adott esetben pH=3-5 értékre történő savanyítás után, a fenti eljárással előállított kicsapószeret adagoljuk a szennyező fémtartalom alapján számított mennyiségben lúgos oldattal, előnyösen kalcium-hidroxid-oldattal a pH-értéket 7,0-8,5-re állítjuk, a flokkulumot üleptítjük, az iszapot kívánt esetben leválasztjuk.

A találmány tárgya új eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására, savas közegben végzett szulfidos/poliszulfidos kicsapással. Az eljárás közelebről különböző fémeket, így arzént, ónt, krómot, nikkelt és egyéb nehézfémeket tartalmazó szennyvízből a fémek eltávolítására vonatkozik.

A találmány tárgya továbbá eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására alkalmas poliszulfid-alapú kicsapószer előállítására.

A nehézfémeket a modern gazdaságban sokoldalúan alkalmazzák. Fémeket és műanyagokat korrózióvédelem és díszítés céljából cinkkel, krómmal, nikkellel, rézzel, kadmiummal, ónnal és ezüsttel vonnak be. Az elektromos áram tárolására alkalmas elemekbe és akkumulátorokba nagy mennyiségben építenek be ólomot, nikkelt és kadmiumot. Az ásványolajok elégetése után visszamaradó koromban és salakban vanádium, a papírgyártás szennyvizében szelénium dúsul fel. Sok higanyt alkalmaznak amalgám formájában a fogászatban, valamint hőmérők és más mérőműszerek előállításához, hogy csak néhány példát említsünk.

Feladatuk betöltése után a nehézfémek a hulladékok közé és a szennyvízbe kerülnek. A szerves hulladékokkal ellentétben a nehézfémek, melyek közül valamennyi mérgező, biológiai leépítéssel és égetéssel nem semmisíthetők meg, vagyis nem alakíthatók veszélytelen anyagokká. Ezek csak megfelelő, a kémiai szaknyelvben kicsapószernek nevezett adalékanyagok hozzáadásával alakíthatók vízben oldhatatlan anyaggá és távolíthatók el iszap formájában. A nehézfémek nagyobb koncentrációiban főleg a savas vízben fordulnak elő, mivel ezek savban oldódnak.

Semlegesítés, vagyis marónátron, marókálium, mész vagy szalmiák és hasonló anyagok vízhez történő hozzáadása esetén ezek nagyrészt hidroxid formájában kiválnak, kivéve ha komplex vagy anionos formában, például kromát formájában fordulnak elő. Megfelelő körülmények között valamennyi nehézfém komplexet képez, például a mosószerekből származó foszfátokkal és úgynevezett komplexképzőkkel, így etilén-diamin-tetraecetsavval (EDTA-val) vagy az emberi és állati ürülékből a szennyvízbe került ammóniával és sóival.

A növényvilág is szolgáltat komplexképzőket, ilyen például a citromsav és más gyümölcssavak, valamint ezek sói, a növények zöld anyagát képző klorofill, valamint a sziderofor baktérium.

A lúgos, hidroxidos kicsapás azonban jelentős hátrányokkal rendelkezik, melyeket az alábbiakban részletezünk.

A komplex formájában megkötött nehézfémek nem csaphatók ki. A kicsapószer feleslegében egyes nehézfémek ismét feloldódhatnak. A tárolóban a lúgosan kicsapott iszap savas eső, vagy valamilyen komplexképző folyamat hatására ismét a vízbe kerülhet. A kicsapás után az oldékonyságtól függően a vízben kevés oldott nehézfém marad vissza. Ez az „oldékonyság” a kicsapási folyamat természetes határát képezi. A gyakorlatban kezelt szennyvíz azonban csak ritkán fordul elő ideális állapotban. Általában egyéb oldható vegyületek, így a nátrium, kálium vagy ammónium kloridja, nitrátja és más oldható sója is terheli. Ezek a ballasztanyagok általában növelik a nehézfémek oldékonyságát. Emellett, a frissen kicsapott hidroxidos csapadék, talán a ballasztionok hatására, könnyen képez nehezen kezelhető kolloid oldatot. Ez tovább növeli a kezelt víz maradék fémtartalmát, amit a maradék oldékonyság vizsgálata során nem szoktak figyelembe venni. Az olcsó kicsapószerkeket, melyek szintén kolloidképződéshez vezethetnek, a gyakorlatban általában feleslegben alkalmazzák, hogy ezzel is javítsák a nem kielégítő hatásfokú lúgos kicsapást. Ezt a hivatalos előírások is elősegítik, mivel, nyilvánvalóan a savas esők hatására, a szennyvízben pH = 10 értékű maradék lúgosítást engednek meg. A maradék nehézfém-tartalomra vonatkozó hivatalos előírások, melyek évről évre szigorodnak és az ellenőrzés előterébe kerülnek, a lúgos hidroxidos kicsapással nem elégíthetők ki.

Ismert továbbá, hogy a szulfidos kicsapás, vagyis a nehézfémek kénhidrogénnel vagy oldható szulfiddal, így nátrium-szulfiddal vagy ammónium-szulfiddal végzett leválasztása savas közegben, lényegesen hatékonyabb, mint a lúgos, hidroxidos kicsapás.

A két eljárás közötti különbséget az 1. táblázat mutatja be.

1. táblázat
Nehézfémek maradék oldékonysága (K_L)

K_L (mól ² /l ²)	kadmium	ólom	réz	nikkel	cink	higany	króm III
hidroxid	10^{-14}	$11^{-15,6}$	10^{-20}	10^{-14}	10^{-17}	–	10^{-30}
szulfid	10^{-27}	11^{-28}	10^{-27}	10^{-24}	10^{-24}	10^{-52}	–

A maradék oldékonyságnál található különbség 10^{-7} és 10^{-14} között van, vagyis durván számolva a maradék fémtartalom hidroxid esetében tízezerszer-tízmilliószor nagyobb, mint szulfid esetében (mól/liter értékben számolva).

Ehhez társulnak a következő előnyök:

Szulfidos kicsapásnál a nehézfémek komplexeiből felszabadíthatók és kicsaphatók. Savas vízben ismét nem oldódnak fel, mivel savból lettek kicsapva.

A potenciális előnyök és lehetőségek ellenére a szulfidos kicsapás a gyakorlatban nem terjedt el. Ezért a következő, ugyancsak jelentős hátrányok a felelősek.

A kénhidrogén gáz halmazállapotú és mérgező hatása és robbanékony tulajdonsága miatt bizonyos körülmények között a gyakorlatban nehezen kezelhető. Az oldható szulfidok, így a nátrium-, kálium- vagy ammónium-szulfid savas szennyvízbe adagolva nagyon gyorsan, vagy pillanatszerűen kénhidrogént adnak le. Így túl gyors adagolás vagy túladagolás esetén mérgező gázfelhő keletkezhet. A biztonsági távolság nagyon kicsi, az eljárás során hiba nem követhető el. Ez a veszély csak nagyon bonyolult berendezésekkel és/vagy kémiailag képzett személyzettel küszöbölhető ki. Ezek a követelmények azonban nem elégíthetők ki, ha utánagondolunk, hogy a

gazdaságon belül milyen sok különböző helyen képződik fém tartalmú szennyvíz.

A szulfidos kicsapás hátrányainak elkerüléséhez szerves kénvegyületeket, például xantogenátokat vagy trimetil-triazint alkalmaznak, ez azonban azzal az újabb hátránnyal jár, hogy viszonylag nagy mennyiségű szerves anyagot kell kezelni, amely például xantogenátok esetében bonyolult berendezéseket (nagy szűrőfelület, ülepítőkád) igényel. A trimetil-triazin nem alkalmas a háromértékű nehézfémek, például a króm(III) kicsapására. Az eljárás során lúgos közegben dolgoznak, és emiatt az anionos visszaoldódás (például cink vagy króm nátrium-hidroxiddal történő kicsapása esetén), valamint a komplex-képződés (például ammóniával történő kicsapás esetén) nem vagy csak nehezen zárható ki.

Az ismert eljárások, így a hidroxidos kicsapás, valamint a montmorillonittal vagy más agyagásvánnyal végzett kezelés közös hátránya, hogy a komplexben megkötött nehézfémeket, elsősorban a nagy stabilitás-konstanssal rendelkező komplexben, így az EDTA-komplexben megkötött nehézfémeket, melyek gyakran előfordulnak, nem vagy csak további segédanyag vagy berendezés felhasználásával tudja kicsapni.

Ugyanez érvényes az anionosan kötött fémekre, melyek a szennyvízben eredetileg is előfordulnak vagy lúgos kezelés hatására ismét feloldódnak. Ezek vagy amfoter vegyületek, mint az anionos cink- vagy ólomsó esetében, vagy magasabb oxidációs számú vegyületé oxidálhatók, mint a kromát vagy vanadát esetében, és így lúgosan oldódnak. Ez utóbbiak a redukálódástól eltekintve savas közegben is stabilak.

Különösen környezetkímélő az autóiparban keletkező szennyvizek krómmentesítése. Ezt két fontos eljárási lépésben végzik: nátrium-szulfittal végzett redukció és hidroxidos kicsapás. Savas közegben végzett szulfidos kicsapás esetén csak egy eljárási lépés és egy kicsapószer szükséges, ami különösen akkor előnyös, ha a szennyvízben csak kromát található. Egyre gyakoribb azonban, hogy a különböző üzemegységek szennyvizeit egyesítik és együtt dolgozzák fel. A különböző forrásokból származó szennyvizek semlegesítése, hígítása és kicsapása során olyan közös szennyvíz keletkezik, amely több különböző nehézfémeket tartalmaz kationos, anionos vagy komplexben kötött formában. A maradék fém tartalom a hígítás után is 10–1000-szeresen túllépheti a törvényesen megállapított értékeket.

Mint fent említettük, a környezetvédelem mai stádiumában a nehézfémek szulfidos szerekkel és eljárásokkal történő eltávolításáról nem lehet lemondani, népgazdasági jelentőségük egyre nő, de csak a rendszerbe beépített olyan biztonsági megoldással együtt alkalmazhatók, amely a veszélyes kénhidrogénnek a légkörbe jutását megfelelő mértékben csökkenti. Oldható szulfidoknak savas közegben történő adagolása esetén másodperceken belül kénhidrogén képződik, ha a jelen lévő nehézfémekkel nem lépnek reakcióba. A kénhidrogén a hidrogén-cianidhoz hasonlóan mérgező és robbanékony. Az utóbbival ellentétben azonban intenzív szaga időben elámulja. A veszélyeket és az elvi-

selhető mértékeket a 2. táblázatban foglaljuk össze, ahol az adatok a kénhidrogénnek a levegőre vonatkoztatott mennyiségét adják meg ppm-ben.

2. táblázat

5	Az emberi orr küszöbértéke	0,1– 0,2
	Éles, nehezen elviselhető szag	3– 5
	Küszöbérték (MAK)	10
	Komoly szemkárosodás (gázszem)	50– 100
10	Szaglás bénulása	150– 250
	Tüdődéma, közvetlen életveszély	300– 500
	Azonnali összeesés légzésbénulással	1000–2000

Látható, hogy az észlelés és a komoly károsodás közötti biztonsági távolság 50/0,2, vagyis 250-szeres, amelynél fetelelezhető, hogy mindenki időben elmenekül. A kénhidrogén szaga kellemetlen, de nem veszélyes. Azt kell tehát megakadályozni, hogy a kénhidrogén pillanatszerűen és nagy mennyiségben keletkezzen, és az észlelés és veszélyes dózis között elegendő idő maradjon a meneküléshez.

Az ismert szulfidos eljárások kísérletet tesznek az említett veszély kiküszöbölésére, azonban csekély eredménnyel és elsősorban nagy ráfordítással.

A 3245314 sz. NSZK-beli közrebocsátási irat olyan eljárást ismertet, melynek során valamennyi nehézfém kicsapásához szükséges sztöchiometrikus mennyiségnél kisebb mennyiségben adagolják a szulfid alapú kicsapószeret (amely alkáliföldfém-szulfidot, alkálifém-biszulfidot és alkálifém-szulfidot tartalmaz) és így biztosítják a keletkező szulfidionok és szag teljes megkötését. A folyamat ellenőrzése és szabályozása a szulfidra és kénhidrogénre érzékeny mérőeszközzel lehetséges, amint a folyadékszint fölött, illetve alatt helyeznek el. Az eljárás megvalósítása során azonban érezhető a kénhidrogén kellemetlen szaga, mivel a szulfidos kicsapószeret a folyadékszint alatt adagolják. Az eljárás feltételezi a pillanatnyi nehézfém tartalom pontos ismeretét, ami jelentős analitikai ráfordítást igényel. A kénhidrogén balesetveszélyének csökkentése irányában azonban csak csekély eredményt ér el. A túladagolás hatása észlelhető a szulfidmennyiség kétharmad részénél, illetve nehézfémeket nem tartalmazó szennyvíz téves kezelése esetén. Az idézett irodalom oltalmi körében igénylik a savas, enyhén lúgos szulfidos kicsapás egy sor jellemzőjét, például a különböző pH-tartományokban végrehajtott csoportos kicsapást vagy olcsó, triviális kicsapószeret, így nátrium-szulfid, ammónium-szulfid és hasonló anyagok alkalmazását.

A 3242189 sz. NSZK-beli közrebocsátási irat olyan eljárást ismertet, melynek során a komplexben megkötött nehézfémeket először nem toxikus fémek, például vas adagolásával felszabadítják a komplexből és ezután szulfidosan kicsapják. A kicsapást lúgos közegben végzik, melynek során finoman eloszlatott és nehezen szűrhető szulfidos csapadék keletkezhet. Emiatt szűrési segédanyagokat, így aktív szenet vagy agyagásványokat adagolnak a szennyvízhez, melyek egyidejűleg a szulfid tárolására is szolgálnak.

Kicsapószerként oldható szulfidokat és poliszulfidokat neveznek meg. A poliszulfidok azonban lúgos

közegben nagyon instabilak és kénhidrogén felszabadulása közben könnyen bomlanak.

A 3 433 618 sz. NSZK-beli szabadalmi leírás betekintést nyújt arra, hogy milyen berendezések szükségesek a nehézfémek szabályozott körülmények között végzett folyamatos szulfidos kicsapásához. A szennyvizet először semlegesítik (hidroxidos kicsapás vagy részleges kicsapás), majd szabályozott körülmények között oldható szulfiddal elegyítik. Mivel a pH-értéket közelebről nem adják meg, biztonsággal nem lehet megállapítani, hogy kell-e veszélyes kénhidrogénfejlődésre számítani.

A 3 611 448 sz. NSZK-beli közrebocsátási irat szerint a nehézfémeket tartalmazó szennyvízhez vizes szulfid-oldatot adnak erősen savas közegben. Ezt követően a leválasztást, a csapadékképzést lúgok (például mésztej) adagolásával teszik teljessé.

Végül említésre érdemes a 3 620 502 sz. NSZK-beli közrebocsátási irat, melyben olyan eljárást írnak le, ahol a nehézfémeket vízdoldható tri-tio-karbonáttal, előnyösen nátrium-tri-tio-karbonáttal, pH=6–9 értéken kezelik, majd a kapott fázisokat szétválasztják.

Jelen találmány célja olyan eljárás kidolgozása nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására, mely egyesíti a savas közegben végzett szulfidos kicsapás előnyeit és ugyanakkor csökkenti a túladagolás veszélyét, azaz növeli a kénhidrogénképződés meggátolását.

Kísérleteink szerint azt a meglepő felismerést tettük, hogy a fenti cél egy sajátos összetételű – alkálifém- és alkáliföldfém-kationok kénforrással végzett reakciójából származó – poliszulfidos kicsapószerrel eredményesen megoldható.

A találmány tárgya tehát eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására alkalmas poliszulfid alapú kicsapószer előállítására olyan módon, hogy alkálifémek és alkáliföldfémek hidroxidjait, szulfidjait, oxidjait vagy egyéb bázikus sóit vagy ezeket tartalmazó ipari nyersanyag(ka)t vagy melléktermé(ke)ket kénforrással, előnyösen őrölt kénnel vizes közegben reagáltatjuk.

Az eljárásban kénforrásként őrölt kenet, darabos granulált vagy folyékony kenet vagy kéntartalmú vegyület(ek)et, előnyösen poliszulfidokat alkalmazunk.

A találmány tárgya továbbá eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására savas közegben végzett szulfidos/poliszulfidos kicsapással olyan módon, hogy a szennyvízhez, adott esetben pH=3–5 értékre történő savanyítás után a fenti eljárással előállított kicsapószerrel adaguljuk, lúgos oldattal, előnyösen kalcium-hidroxid-oldattal a pH-értéket 7,0–8,5-re állítjuk, a flokkulumot üleptítjük, az iszapot kívánt esetben leválasztjuk.

Egy előnyös változat szerint egy kromát-tartalmú szennyvízből a krómot úgy távolítjuk el savas közegben végzett szulfidos/poliszulfidos kicsapással, hogy a kromát-tartalomtól függően pH=1–3 értékre állítjuk kénsav-oldattal, 1 mg/dm³ króm-tartalomra számított 100–250 g/m³, fent említett eljárással előállított kicsapószerrel kezeljük, majd kalcium-hidroxid-oldattal az elegy pH-

ját 8–8,5-re állítjuk és a kivált króm-tartalmú iszapot eltávolítjuk.

Egy további változatban ólmot, kadmiumot, higanyt, ónt, krómot, nikkelt és egyéb nehézfémeket tartalmazó szennyvízből a fémek eltávolítását szulfidos/poliszulfidos kicsapással savas közegben úgy végezzük, hogy a szennyvíz pH-ját 2-es értékre állítjuk, a fent említett eljárással előállított kicsapószerrel kezeljük, a kapott, kipelyhesedett csapadékot leszűrjük, a szűrlethez ismét kicsapószerrel adunk, majd a pH-t alkálifém-hidroxid-oldattal 8,1–8,3-ra növeljük és a levált, főként króm-nikkel-tartalmú iszapot eltávolítjuk.

A találmány szerinti kicsapószer előállításánál a kéntartalmú vegyület, előnyösen elemi kén és az alkálifém-, alkáliföldfém-hidroxidok vagy alkáliföldfém-szulfidok meleg, vizes szuszpenzióban végzett közvetlen reagáltatása során tiosulfátokat vagy ditionitokat tartalmazó elegyet kapunk.

A találmány szerinti kicsapószer tehát lényegében nátrium- vagy kalcium-poliszulfid és kis mennyiségű kalcium-szulfid, kalcium-dihidroszulfid, kalcium-tiosulfát és kalcium-hidroxid komplex keverékből áll.

A találmány szerinti kicsapószer fő kationként nátriumot, kalciumot és a sztöchiometrikusnál kisebb mennyiségben bárium-, magnézium-, alumínium-, vas- és hasonló ionokat tartalmaz.

A találmány szerinti kicsapószerrel előnyösen 50–110 °C közötti, előnyösen 60–80 °C közötti hőmérsékleten 5–80 tömegszázalék, előnyösen 30–60 tömegszázalék szilárdanyag-tartalmú vizes szuszpenzióban vagy oldatban végzett reakcióval állítjuk elő, melynek során a fém-kationok általában hidroxid- és szulfid- vagy más anionnal képzett vegyület formájában vannak jelen.

A találmány szerinti kicsapószerben a kén/kalcium atomok aránya 1 : 0,2–5, előnyösen 1 : 0,8–1,5.

A találmány szerinti kicsapószerrel előnyösen fehér mészhidráttól, oltott mészből, kicsapott kalcium-hidroxidból és más kalcium-hidroxid tartalmú iszapból, égetett mészből, égetett és oltott dolomitból, valamint gipsz, kalcium-oxid és -szulfid tartalmú technológiai salak, gáztisztító massa és hasonló anyagok redukciójából származó kalcium-szulfidból származó kalcium-kationt tartalmaz.

A találmány szerinti kicsapószerrel előállításához a mellékkationok kiindulási anyagként nátrium-, bárium-, magnézium-, vas- és hasonló anyagok oxidjai, hidroxidjai, szulfidjai és bázikus sói szolgálnak.

A találmány szerinti kicsapószerrel kénforrásként őrölt kenet, kicsapással és más kémiai eljárással kapott kenet, nátrium- és káliumpoliszulfidot és öregített szulfid-vegyületeket tartalmaz.

A kicsapószerrel egy előnyös előállítása során úgy járunk el, hogy mintegy 23 kg fehér mészhidráttal és mintegy 10 kg őrölt kenetként mintegy 90 kg vízzel elegyítünk és az elegyet mintegy 1 órán keresztül mintegy 50–80 °C hőmérsékleten intenzíven keverjük, melynek során mintegy 1/2 óra után, miközben a hőmérséklet elérte az 50 °C értéket, egy homogén, citromsárga szuszpenzió keletkezik, amely csak nagyon lassan ülepszik. Ezután

mintegy 65 °C hőmérsékleten egy intenzív reakció indul be, amely a reakcióelegy narancssárga elszíneződéséből és a hőmérsékletemelkedés fokozódásából ismerhető fel, és amely mintegy 80 °C értéken cinóber elszíneződéssel fejeződik be. Ezután a fűtést és a keverőt leállítjuk és szuszpenzió formájában mintegy 115 kg csapadékot kapunk, melynek fajlagos tömege 1,15 kg/liter, pH-értéke mintegy 13,0 és szárazanyagtartalma mintegy 23 tömegszázalék.

Eljárhatunk úgy is, hogy egy gyúró- és keverőgépben felvesszünk mintegy 70 kg fehér mészhidrátot és mintegy 35 kg kénport és mintegy 5 perces lassú gyúrás és keverés közben mintegy 125 kg tömegű és mintegy 65 °C hőmérsékletű vízzel elegyítjük. A keletkező sárga, zagyos és krémszerű konzisztenciájú szuszpenziót további, mintegy 65 kg fehér mészhidráttal és mintegy 20 kg kénporral elegyítjük és mintegy 60–65 °C hőmérsékleten további, mintegy 3 órán keresztül gyúrjuk és kevertetjük. A képződött mintegy 250 kg narancssárga színű szuszpenzióban, amely nyílt tárolás közben több óra alatt lassan ülepszik, mintegy 7 hónap tárolási idő után a leülepedett iszapot a narancssárga színű folyadékkal enyhén elkeverjük, szivattyúzható állapotba visszük és a tárolás során képződött vöröses, tűszerű kristályokat a vízben opálosan feloldjuk.

A találmány szerinti kicsapószer előállításánál eljárhatunk továbbá úgy is, hogy mintegy 250 kg porított, oltott meszet mintegy 900 kg vízzel keverünk, majd mintegy 40 °C hőmérsékleten kevertetés közben mintegy 100 kg porított kénnel elegyítjük, amely jelentős mértékben össze van tapadva. A mintegy 1 órás adagolás után az elegyet további, mintegy 4 órán keresztül kevertetjük, míg a hőmérséklet mintegy 65 °C értékre emelkedik, melynek során a keverőt mintegy 40 fordulat/perc értéken üzemeltetjük.

A találmány szerinti kicsapószer előállításánál eljárhatunk továbbá úgy is, hogy mintegy 26,5 kg fehér mészhidrátot és mintegy 16,5 kg őrölt kén mintegy 110 kg vízzel elegyítünk és az elegyet mintegy 90–95 °C hőmérsékleten mintegy 150 fordulat/perc értéken kevertetjük, melynek során mintegy 15 perc után először egy keverhető fázis, majd egy teljesen homogén, intenzív narancssárga színű keverék képződik. Mintegy 80–85 °C hőmérsékleten mintegy 30 percen keresztül végzett kevertetés után lehűtve mintegy 125 kg barna szilárd anyag képződik, amely kevertetés közben tixotróp tulajdonságokat mutat, ezért keverhető és szivattyúzható.

A találmány szerinti kicsapószer előállításánál eljárhatunk végül úgy is, hogy mintegy 4,2 kg báriumhidroxid-monohidrátot mintegy 11 kg forró vízben felvesszünk és mintegy 1 kg őrölt kénnel elegyítjük, a keveréket mintegy 3–4 percen keresztül mintegy 150 fordulat/perc értéken mintegy 70–75 °C hőmérsékleten kevertetjük, majd a keletkezett mély, barnás-narancssárga színű homogén keveréket mintegy 20 percen keresztül mintegy 90–95 °C hőmérsékleten kevertetjük. Végül a fűtést és a keverőt leállítjuk, melynek hatására mintegy 3–4 perc alatt a cseresznyepiros, tiszta, átlátszó folyadékból kevés iszap válik le. Eköz-

ben mintegy 13,5 kg termék képződik, amely lehűtés közben barna, tixotróp masszává szilárdul.

A nehézfémek találmány szerinti eltávolítása során savas szennyvíznél a kicsapószer beadagoljuk és mésztejjel pH=7–8 értékig semlegesítjük. A semleges vagy lúgos szennyvizet a jelen lévő fémektől és azok mennyiségétől, valamint a komplex képzőktől és más szulfidfelhasználóktól függően pH=0–6, előnyösen pH=4–5 értékre savanyítjuk, majd a kicsapószerrel elegyítjük és mésztejjel pH=7,0–8,5 értékre semlegesítjük.

Az eljárás megvalósítása során az alkalmazott kicsapószerkeket úgy csoportosítjuk, hogy a találmány szerinti poliszulfid-reakció közvetlenül a kicsapás előtt vagy a kicsapás közben a reakcióelegyben önmagától lejátszódjon.

A szennyvizet a kezelés során az ionerősség csökkentésével vagy más módon egy általános tisztításnak vagy intenzív előtisztításnak vetjük alá. Ennek során a kationos nehézfémek nagy hatású kicsapása mellett az anionos nehézfémeket és más anionos szennyezőanyagokat is, így a cianidokat, szulfitokat és nitriteket is elimináljuk és/vagy leválasztjuk. A hatértékű króm mennyiségét külön kezelés nélkül, egy lépésben, pl. 2 mg/liter értékről 0,02 mg/liter érték alá csökkentjük. A nehézfémeket gyenge- közepesen erős komplex-képzők és pufferek jelenlétében, valamint például nikkel-EDTA-komplex formájában is kicsapjuk. A kis mennyiségű, például 1–2 mg/liter ólmot nagy mennyiségű szulfát jelenlétében a szulfát mennyiségének jelentős, például 500–600 mg/liter értékre történő lecsökkentésével választjuk le. A kis mennyiségű, pl. 50–250 mg/liter kadmium leválasztását nagy mennyiségű, pl. mintegy 12 000 mg/liter cink jelenlétében végezzük. A csekély mennyiségű, pl. 200–500 mikrogramm/liter kadmium mennyiségét mintegy 30–50 mikrogramm/liter értékre csökkentjük.

A találmány szerint kicsapott anyagok pH=7–8 értéken pelyhesednek, 15–60 perc alatt híg iszapréteg formájában leülepednek, amely külön pelyhesítőszert, szűrési segédanyag vagy más adalék nélkül kvantitatív szűrőpapíron, így kamrás nyomószűrőn szűrhető és sűrű iszappá alakítható, melynek szárazanyag-tartalma 35–40 tömegszázalék. A szűréskor nyert lepény kis térfogatú, kézzel törhető, porózus szerkezetű és hamar szárad. Térfogata csak 10–20 százalékát képezi az ismert lúgos semlegesítéssel nyert iszapoknak.

A folyamat szabályozását és ellenőrzését egyszerűen és gyorsan a helyszínen hajtjuk végre, ami kisebb és nagyobb mennyiségű szennyvizek szakaszos kezelését, valamint az elválasztás élessége, az egészségügyi és baleseti veszélyek kiküszöbölése és a vízben visszamaradó kicsapószer-felesleg elkerülése vonatkozásában jelentős biztonság elérését teszi lehetővé.

A gyors szulfitos reakció, a könnyű pelyhesedés és a kívánt pH-tartományban elérhető gyors ülepedés olyan eljárást és kicsapószer teszt lehetővé, amely rövid tartózkodási idő melletti folyamatos feldolgozást, könnyű kezelhetőséget, a tervezési ráfordítások csökkentését és folyamatos berendezés kiépítését biztosítja.

A kalcium-poliszulfid, valamint kis mennyiségű kalcium-szulfid, kalcium-dihidro-szulfid, kalcium-tio-szulfát és kalcium-hidroxid komplex keverékéből álló kicsapószer vízben nehezen oldódik, oldékonysága a szárazanyagra vonatkoztatva mintegy 3-4 tömegszázalék. A rendszernek a kénhidrogén savas közegben történő pillanatszerű felszabadulásával szemben mutatott biztonsága a következő okokkal magyarázható:

A kicsapószer alacsony oldékonysága miatt a savas szennyvízbe nagy koncentrációban nem adagolható. Ha hibás kezelés következtében nagyobb mennyiségű oldatot erősen savas vízzel, pl. = 8 értékű vízzel elegyítünk, akkor is csak kis mennyiségű kénhidrogén kerül a légkörbe, mivel a poliszulfidionok savban stabilak.

A kicsapás a mindenkor nehézfémmion (analitikából ismert) optimális kicsapásának megfelelő pH-érték beállításával kezdődik. Így például higany, réz és ólom kicsapásához pH=0-3 értéket (kénhidrogéncsoport, beleértve a kloridcsoportot is), kadmium és cink kicsapásához pH=5-6 értéket (ammónium-szulfid-csoport) állítunk be.

Ha a szennyvíz összetétele és egyéb tulajdonságai ismertek, az rögtön a kezelés előtt figyelembe vehető. Ha például az üzemben belül valahol savas nehézfém-tartalmú szennyvíz keletkezik, a találmány szerinti kicsapószer mindjárt a keletkezés helyén adagolható és a közös semlegesítő tartályba szivattyúzható, ahol több különböző összetételű szennyvíz található. Ez az eljárásváltozat különösen előnyös az üzem teljes nehézfémmentesítésére, mivel az egyszer már szulfidosan kicsapott fémeket a más forrásból származó szennyvíz esetleges komplex-képző-tartalma nem oldja fel.

Az optimális pH-érték beállítása tehát a következő faktoroktól függ: a nehézfémek fajtája és azok mennyisége (koncentráció), illetve mennyiségi eloszlása, ezek oxidációs foka (pl. 3, illetve 6 értékű króm kicsapása), komplex-képzők jelenléte és típusa (pl. erõműveknél a nitrogén- és kénmentesítés hatására fellépő nagy mennyiségű ammónium-só), valamint foszfátok, citrátok és hasonló anyagok jelenléte, továbbá más kémiai, üzemi és gazdaságossági tulajdonságok.

A folyamatos eljárás megvalósítása, vagyis a szükséges berendezés és az ehhez kapcsolódó mérés és szabályozó technika és az optimális folyamatvezetés a fenti tulajdonságoktól függ.

Kis mennyiségű szennyvizekhez (0-10 köbméter) és szakaszos kicsapáshoz, valamint kis nehézfémkoncentrációjú és kevésbé ismert szennyvizekhez, említésre méltó tulajdonságokkal nem rendelkező hígított szennyvizekhez alkalmazható berendezés előkalkulációja az alábbiak szerint végezhető.

A pH-t, előnyösen sósavval, 4-5 értékre, előnyösen 4,5 értékre állítjuk. Alkalmazhatók azonban más ásványi savak is. A sav egyenletes elkeveréséhez alkalmazható megfelelő keverőberendezés, vagy pl. sűrített levegő, vagy a folyadék cirkuláltatása.

Egy előtartályban a találmány szerinti kicsapószerrel vízzel 1:10 arányú szuszpenzióvá hígítjuk és elkeverjük. Rövid keverési idő után homogén, sárga oldat keletkezik, amely kis mennyiségű oldhatatlan maradé-

kot tartalmaz, melyet azonnal a szennyvízhez adunk. A kicsapószerrel és a szennyvizet alaposan elkeverjük, ehhez általában mintegy 10-20 perces kevertetés szükséges. Ezután következik a semlegesítés, előnyösen mésztejjel, melynek során pH=7-8 értéket, előnyösen pH=7,5 értéket állítunk be. Például az előtárolóban 5-10 kg fehér méshidrátot 100 liter vízben felveszünk és a szennyvízhez szivattyúzzuk. A semlegesítés végzethető tetszőleges eredetű mésztejjel vagy más lúgos iszappal. A szükséges mennyiségű semlegesítőszer hozzáadása után a szennyvizet mintegy 30-60 percen keresztül kevertetjük. Mintegy pH=7-8, előnyösen pH=7,5 értéken a csapadék kipelyhesedik és leülepszik. A leülepedett csapadék fölötti víz tiszta és átlátszó.

Ellenőrzés céljából 5-10 ml tiszta víz fázist egy lombikba 1-2 csepp metil-narancs-indikátor-oldattal elegyítünk, majd 3,5 tömegszázalékos sósavat adagolunk hozzá addig, míg a sárga szín vörösre változik (pH=4-4,5). Ezután 1-2 csepp találmány szerinti kicsapószerrel adunk hozzá. Ha a tiszta vízben nehézfém található, úgy azonnal jelentős zavarosodás lép fel.

Hasonló módon számítjuk ki a szükséges reagensmennyiséget is. 100 ml kezelendő szennyvizet lombikba töltünk és hozzáadunk 3-5 csepp metil-narancs-indikátoroldatot. Ezután az oldatot 3,5 tömegszázalékos sósavval színváltozásig savanyítjuk (a szennyvíz pH-jától függően 10-30 csepp sósav szükséges). Ezután a szennyvizet a találmány szerinti kicsapószerrel titráljuk, vagyis egy beosztással ellátott pipettából intenzív kevertetés közben addig csepegtetünk kicsapószerrel a szennyvízhez, míg elérjük a pH=6 értéket. (A mérés megvalósítható zseb pH-mérővel vagy indikátorpapírral.) Ezután 0,05-0,1 gramm (késhegynyi) méshidráttal semlegesítjük.

Végpontként ebben az esetben is pH=7-8, előnyösen pH=7,5 értéket állítunk be. Ez könnyen felismerhető arról, hogy a zavaros vízben gyors kipelyhesedés és tisztulás lép fel.

Az igényt az alábbi képlettel számoljuk:

$$\text{Igény} = \text{kicsapószer-felhasználás (ml)} \times 35/250 = \text{találmány szerinti kicsapószer liter/köbméter szennyvízben kifejezve. Számolási példa: } 0,7 \text{ ml kicsapószer-felhasználás}$$

$0,7 \times 35/250 = 0,1 \text{ l/köbméter.}$

A savigény kiszámolásához a 3,5 tömegszázalékos savból elhasznált cseppek számát osztjuk 100-zal és így megkapjuk az 1 köbméter szennyvízhez szükséges 35 tömegszázalékos sósav mennyiségét literben kifejezve. Számokban: 20 csepp 3,5 tömegszázalékos sósav elhasználása esetén $20/100 = 0,2$ liter 35 tömegszázalékos sósav 1 köbméter szennyvízre számolva.

Ugyanilyen egyszerűen számolható ki a méshidrát szükséges mennyisége. Ehhez a liter/köbméterben kifejezett kicsapószer mennyiséget 1,5-tel szorozzuk, számokban: $0,1 \times 1,5 = 0,15$ kg méshidrát 1 köbméter szennyvízre számolva.

A következő általános példával bemutatjuk, hogyan lehet szennyvizek nehézfém-tartalmát a találmány szerinti kicsapószerrel és eljárás segítségével hatékonyan és

a törvényes előírásoknak megfelelően eltávolítani. A megoldás kis és közepes mennyiségű szennyvizeket termelő üzemek számára is lehetővé teszi az egyébként évről évre szigorodó törvényes előírások betartását.

1. példa

Egy szemétegetőben, amelyben nagy mennyiségű speciális hulladékot (pl. klinikai hulladékot), valamint tisztító iszapot égetnek el, a tartályokat, abszorbereket és egyéb berendezéseket megtisztítunk a füstgázoktól. A tartályok faláról és a hőcserélő csövekről vízzel sűrű, csomós réteget mosunk le. Ez a réteg pH=3–5 értékre történő állítás után a vízben túlnyomórészt feloldódik.

5 Különböző összetételű és pH-értékű és mintegy 80 köbméter térfogatú savas szennyvíz keletkezik attól függően, hogy mosó- vagy öblítővízről, tárolóedény vagy abszorber vízeről van-e szó. A szennyvizeket 7, ideiglenes felállított és mintegy 15 köbméter térfogatú tárolóedényben gyűjtjük össze.

10 A szennyezőanyagok típusát és eloszlását analízissel állapítjuk meg, melynek során nem vizsgáljuk a koncentrációértékeket. A mérési eredményeket a 3. táblázatban foglaljuk össze, ahol az adatokat ppm = mg/l mértékegységben adjuk meg.

3. táblázat

pH-érték/fajlagos tömeg (kg/l)	A tárolóedény jelzése		
	I.	II.	III.
	4,0/1,06	4,8/n. a.	n. a*
vezetőképesség μ /cm	31,600		
ólom (Pb)	2,5	2,0	2,0
kadmium (Cd)	250,0	278,0	161,0
cink (Zn)	10 143,0	11 300,0	7600,0
higany (Hg)	0,001 alatt	n. a.	n. a.
réz (Cu)	213,0	51,0	26,0
nikkel (Ni)	8,3	4,0	3,0
króm (Cr)	0,5	n. a.	n. a.
nátrium (Na)	n. a.	14 780,0	7890,0
kálium (K)	n. a.	6000,0	2700,0
kalcium/magnézium (Ca/Mg)	n. a.	680/1510	430/1070
ammónium (NH)	n. a.	450,0	180,0
szulfát (SO ₄)	n. a.	85 620,0	35 740,0
klorid (Cl)	n. a.	3850,0	1650,0
foszfát (PO ₄)	n. a.	610,0	320,0

* n. a. = nincs adat

Minden egyes tárolóedényben a fent ismertetett gyors meghatározással meghatározzuk a kicsapószerigényt és a vízmennyiséget (edényenként 11–14 köbméter). A kicsapószer szükséges mennyiségét (1,5–11,5 l/köbméter szennyvíz) 30–100 liter vízben oldjuk és az oldatot az edény teljes tartalmának kevertetése közben a szennyvízhez adagoljuk. A szennyvizet 1 órán keresztül intenzíven kevertetjük, miközben a pH=5 értékre áll be. A pH-változás befejeződése után a szennyvizet mésztejjel semlegesítjük (a pH=7,5 érték enyhén túlléphető). A méshidráttal felhasználása edényenként 30–100 kg (2,5–8,5 kg/köbméter szennyvíz). További 1,5–2 órás kevertetés után a keverőt leállítjuk (a kicsapás eredményét a fent ismertetett gyors módszerrel, valamint cink- és kadmiumpálcákkal ellenőrizzük). Az iszap mintegy 30 perc alatt leülepszik és további 1 óra alatt besűrűsödik. A felül úszó tiszta vizet leszivattyúzzuk (dekantáljuk) és a híg iszapot vizet kamrás szűrő-présen szűrjük. Minden tárolóedényenél mintát veszünk az iszaptól és a tiszta vízből, és a nehézfémek maradék tartalmát atomabszorpciós spektroszkópiás méréssel határozzuk meg, majd csa-

40 tornába engedjük. Az analízis eredményét a 4. táblázatban foglaljuk össze, ahol az adatokat mg/l értékben adjuk meg.

4. táblázat

Tárolóedény sorszáma	pH	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr
1.	9,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,6	n. n
2.	8,9	0,9	0,1	0,6	0,1	0,7	n. n
3.	10,6	1,2	n. n	0,1	n. n	0,2	n. n
4.	10,3	0,7	n. n	0,1	n. n	0,2	n. n
Abszorber sorszáma							
1.	7,3	0,9	0,1	0,2	0,1	0,8	n. n
2.	8,9	0,3	n. n	0,2	n. n	0,5	0,1
Törvényes határérték	6–11,0	2,0	0,5	2,0	1,0	2,0	2,0

55
60 n. n: atomabszorpciós spektroszkópiával nem mérhető.

2. példa

Az autógyárak passzíváló üzemében krómtartalmú szennyvíz képződik, melyek különböző koncentrációban 6 értékű krómot tartalmaznak (kromatozás). Mint ismeretes, a kromát a szokásos kicsapószerrel nem távolítható el és a vizet különleges kezelésnek kell alávetni (szulfitos kromátmentesítés). A találmány szerinti kicsapószerrel a 6 értékű króm egy lépésben leválasztható. Három, különböző eredetű és a szokásos szerekkel tisztított, semlegesített és szűrt szennyvizet a találmány szerint kezelünk: a szennyvizet sósavval mintegy pH = 3 értékre állítjuk. Hozzáadjuk a kicsapószer fent megadott módon meghatározott mennyiségét és 5–10 percen keresztül kevertetjük. Ezután mésztej adagolásával ismét mintegy pH = 7,5 értékre állítjuk, majd mintegy 15 percen keresztül kevertetjük. A keverő leállítása után mintegy 10 percen belül csapadék ülepszik le, majd összesen 30 perc állásidő után a tiszta vizet dekantáljuk és a maradék iszapot szűrjük. Az adagolási értékeket, valamint a kezelés előtt és után mért krómtartalmat az 5. táblázatban foglaljuk össze.

5. táblázat

Szennyvíz sorszáma	1	2	3
Krómtartalom kezelés előtt (mg/l)	2,0	6,8	51,8
Krómtartalom kezelés után (mg/l)	0,02	0,02	
Kicsapószer (kg/m)	0,1	0,4	1,0
33 tömegszázalékos sósav (kg/m)	1,7	2,0	2,5
Fehér mészhidrát (kg/m)	2,0	2,5	3,0

A krómtartalom meghatározását fotometriásan difenil-karbaziddal végezzük. A módszer érzékenysége 0,02 mg/l króm. A mintákat ezután atomabszorpciós spektrofotometriásan analizáltuk, melynek során kimutatható anyagot nem találtunk.

3. példa

Egy páncéljavító és -helyreállító üzemből kadmiumtartalmú szennyvíz keletkezik. A páncélt a korrózió ellen kadmiummal kezelik és ebből a célból galvanizálást alkalmaznak. Emellett a páncélt egy mosótérben lúgos reagenssel tisztítják. A szennyvíz ezért az üzemen belül alkalmazott tisztítás ellenére mindig tartalmaz kis mennyiségű kadmiumot, amely a kommunális szennyvíztisztító iszapjában gyűlik össze.

A vízügyi hatóságok 2 hónapos vizsgálati sorozatot végeztek, melynek során a mintákat nagy teljesítményű atomabszorpciós módszerrel vizsgálták a mikrogramm tartományon belül. A mérési eredményeket a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat

kadmiumtartalom (µg/l)
galvanizálás a cianidmentesítés után 2100

páncélmosótér	50–160
üzemi tisztítás (elfolyásnál mérve)	
(csak az egyik részáramot tisztítják)	5–64
bevezetés a kommunális tisztítóba	
5 74 egyedi mérés (mintegy 56%)	1–10
32	11–50
17	51–100
9	101–850

A kommunális szennyvíztisztító tárolójában összegyűlő nyers iszap 44 egyedi mérés alapján 310–340 mg kadmiumot tartalmaz 1 kg száraz iszapra vonatkoztatva.

A vizsgálatot végző hatóság feltételezése szerint a kadmiumnak csak egy része oldódik a vízben, a másik része lebegő-iszap (maradék zavarosság) formájában a kommunális szennyvíztisztító tárolójába kerül. Ez összhangban van azzal a tapasztalattal, hogy a hidroxidos-iszapok a szulfidos iszapokkal ellentétben nehezen ülepednek, illetve szűrhetők. Az üzemen belüli szennyvíztisztító úgy üzemel, hogy marónátron és foszforsav váltakozó adagolásával pH = 12,5 értéket állítanak be és tartanak fenn, majd közvetlenül ezután a szennyvizet kénsavadagolással pH = 4 értékre állítják. A nehézfémek kicsapása szempontjából ez felesleges vegyszerfelhasználást és a víz sótartalmának felesleges növelését jelenti.

A gyűjtőkádból, a semlegesítés előtti edényből és az előüleptetőből vett mintákat a bevezetőben említett módszerrel analizáljuk. Egyensúlyi számítások szerint a szennyvíz kicsapószerigénye 0,28 l/m. Az adagolást a semlegesítő edényben végezzük. A berendezés megváltoztatása nélkül, csupán a marónátron és a foszforsav elhagyásával kiküszöböljük a kadmiumcsúcsokat, a kadmium maradék mennyiségét a standard atomabszorpciós vizsgálattal kimutatható érték (mintegy 50 g/l) alá szorítjuk vissza és a kicsapószerrel előállított kompakt csapadék segítségével kizárjuk, hogy a lebegő anyag kadmiumot vigyen el.

A bemutatott példák nem mesterségesen összeállított laboratóriumi kísérleteket, hanem a gyakorlatból vett konkrét felhasználási területeket mutatnak be. A példákban kezelt szennyvizek a különböző típusú és mennyiségű nehézfémek mellett ballasztcsókat, így nátrium, kálium, ammónium, klorid, szulfát, nitrát vegyületeket, anionos vagy kationos tenzideket tartalmazó tisztítószer-maradékokat, foszfátokat, citrátokat, glükonátokat és, ami különösen fontos, EDTA komplexképzőket tartalmaznak.

Ezek az anyagok egyrészt gátolják (inhibálják) a hidroxidos kicsapást, másrészt az EDTA olyan stabil komplexet képez, hogy a komplex-képződés az oldható szulfidokkal, így nátrium-szulfiddal végzett szulfidos kicsapással is konkurálni képes. Az adott, tetszőleges típusú nehézfém leválasztásának gátlására utaló jeleket sem a fent említett, sem bármely más, üzemből vagy laboratóriumból származó szennyvíznél nem tapasztalunk. Ezt a közvetett bizonyítékot a független ellenőrző kísérletek is alátámasztják. A kezelt szennyvizeket csak a maradék szennyeződés hivatalos vizsgálata után engedjük a csatornába.

Az EDTA-komplex-képzőnek a találmány szerinti kicsapószerre a pH=4 körül mutatott csekély hatása feltehetően azzal magyarázható, hogy a rendkívül gyors szulfidos kicsapás állandóan és hatékonyan megzavarja az EDTA-komplex és a nehézfém közötti egyensúlyt, a kicsapószerrel adagolt kalciumionok legalább részben lekötik a szabad EDTA-vegyértékeket, és a mézstejjel végzett semlegesítés során felszabaduló kalciumionok teljes mértékben elbontják a maradék nehézfém EDTA-komplexeket.

Ha általánosságban kell is számolnunk azzal, hogy az üzemi és kommunális szennyvíz EDTA-t tartalmaz, ennek koncentrációja a legtöbb esetben alacsony (pl. legfeljebb 100 mg/l). Másrészt, az EDTA vízdoldékonysága a pH csökkenésével, így pH=3 érték körül erősen csökken, ami arra utal, hogy pH=4-3 tartományban a ligandumok erőteljesen protonálódnak és a kétértékű nehézfémek komplex képzése visszaszorul. Az EDTA viselkedésének fenti megváltozása összhangban van a nehézfémeknél felvehető kizorítási sor pH-függésével: pH=3-5: Fe(III) - Cr - Cu - Ni - Zn - Co pH=5-7: Ni - Cu - Fe(III) - Co - Zn - Cd - Ca

Ellentétes változást mutat a szulfidok oldékonysága (lásd pl. a cink és a nikkelt oldékonyságát, az adatokat mg/l értékben adjuk meg).

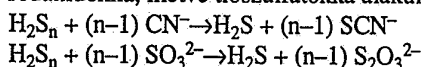
	pH 3	pH 5	pH 7
Zn	0,7	0,008	0,001
Ni	20,0	0,3	0,004

A különösen stabil és nehezen kezelhető nikkelt EDTA-komplex példája mutatja, hogy a találmány szerinti kicsapószer és eljárás legalábbis potenciális és kiépíthető lehetőséget nyújt ahhoz, hogy a nehézfémek leválasztásának legnehezebb eseteiben is a gyakorlatban alkalmazható megoldást találjunk.

A nikkelt EDTA-komplex alacsony pH-értékeken elveszíti stabilitását és nikkelt-ionokat ad le. Ha a pH 5-7 értékre emelkedik, a nikkelt-EDTA-komplex stabilitása ismét nő, de ilyenkor már erős konkurenciát jelent a szulfidos kicsapás. Emellett a reakcióelegyben nagy mennyiségű kalciumion található. A kalcium pH=5-7 tartományban nagy affinitást mutat EDTA-komplex kialakítására (az EDTA kalciumfelvétele: 20-50 mg Ca²⁺/g EDTA). A Ni²⁺ - S²⁻ - Ca²⁺ EDTA-rendszerben látszólagos egyensúly alakul ki a nikkelt-EDTA-komplex rovására.

A találmány szerinti kicsapószerrel és eljárással nemcsak a kationok csaphatók ki, hanem eltávolítható egy sor anionos szennyezőanyag is, bár nem a törvényekben előírt mértékben. A kezelés a víz általános tisztítását vagy bizonyos esetekben intenzív előtisztítását jelenti.

A cianidok és szulfidok lényegében veszélytelen rodanidokká, illetve tiosulfátokká alakulnak.



A nitrátok, nitritek, kromát-bikromátok, klorát/perklorátok, jódátok, bromátok (valamint jodidok), peroxidok, perborátok, vanadátok, volframátok, molibdatok, perszulfátok és hasonló anyagok redukálódnak (és így csaphatók). A találmány szerinti eljárással

kicsapjuk továbbá a fluoridokat, karbonátokat, szilikátokat, tetraborátokat, arzeniteket és arzenátokat, foszfátokat, szulfitokat, szulfátokat, szelenátokat, tellurátokat, citrátokat, tartarátokat, oxalátokat és hasonló vegyületeket. Vízben oldhatatlan anyagokká alakulnak továbbá a szappanmaradékok, anionos tenzidok, zsírsavak és hasonló anyagok, és ezáltal az esetleges emulzió legalább részben megbomlik. Így a vízfázisból az olajok és kolloidosan oldott anyagok is eltávolíthatók.

A vízben oldott vagy emulgeált formában található ballasztanyagok eltávolítása a nehézfémek kicsapása szempontjából is nagy jelentőségű.

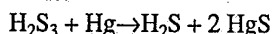
Az ionerősség csökkentésével hatékonyabbá válik a szulfidos kicsapás, közelebb kerül az ideális állapothoz, amelynél a maradék oldékonyság irodalomban megadott értékét meghatározták.

A jelentős mértékben lecsökkent ionkoncentráció és a védőkolloidok kiküszöbölése megkönnyíti a kicsapott szulfidok pelyhesedését, melynek során pH=6,5-8,5 tartományban, előnyösen pH=7-8 tartományban egy tiszta vízfázis és egy jól szűrhető csapadék képződik.

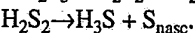
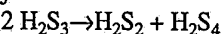
A szennyvíz (sósavval végzett) megsavanyítása, amely a legtöbb esetben oldott anyagok komplex rendszerét jelenti, a találmány szerinti kicsapószerben található reakcióképes kalcium-poliszulfiddal egy sor különböző reakciót indít el, melynek végén az előírt maradék fémtartalmat mutató tiszta víz és iszap keletkezik.

A lejátszódó folyamatok egy része pillanatnyilag nem írható le, mivel egyrészt nem ismert, másrészt a szennyvizeknél észlelhető különbségek ezt nem teszik lehetővé. A folyamatok nagy része azonban szulfidionok felhasználásán alapul.

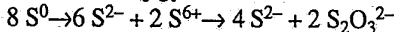
A találmány szerinti kicsapószernek a közepesen sósavas oldathoz történő adagolása során a poliszulfid nem képes pillanatszerűen kénhidrogénre és kénre bomlani. A poliszulfid-kémiából ismert, hogy a poliszulfidok (szulfánok) sósavban metastabil emulziót képeznek. Minél kisebb a savkoncentráció, annál kisebb a stabilitás. A kolloid, metastabil oldatot a kalcium-klorid jelenléte stabilizálja. A nehézfémionok egyrészt katalizálják a metastabil egyensúlyi állapot felbontását, másrészt kicsapásukkal elhasználják a szulfidionokat. A bomlást más szulfidfelhasználók is iniciálják. Ezek a reakciók, a higany + triszulfán reakciójához hasonlóan, analitikai meghatározások alapján képezik, ez utóbbi azonban kvantitatíve száraz szén-tetrakloridban játszódik le.



A lassú és szabályozott bomlás biztosításának egy ismert módja a szulfid/poliszulfid oldatok öregítése, ami lényegében mindig nagyobb homológokra és végül hetek és hónapok után elemi kénre történő bomlást jelent.



A kén bomlása mézshidráttal oldatban 60-80 °C hőmérsékleten az S₈-gyűrű felbomlása során játszódik le:



Ismert, hogy a nehézfém-poliszulfidok nemcsak szulfánfeleslegben, hanem különleges körülmények között is képződnek, így pl. a NiS_3 és CuS_3 ecetsavból, a ZnS_3 széndiszulfid-oldatban cinketilátból vagy a PbS_3 ólom-butyl-merkaptidból benzolos oldatban.

Ismert továbbá, hogy a tiosulfát-ion poliszulfidon keresztül szulfiddá és szulfáttá vagy kénné és szulfáttá bomlik.

NMR-analízissel megállapították, hogy az Na_2S_x ($x = 1-5$) protonálása során H_2S_4 mindig előfordul, míg H_2S_2 gyakorlatilag nem mutatható ki. A Na_2S_4 például a következő összetételű szulfánt eredményezi:

H_2S_2 0%, H_2S_3 18%, H_2S_4 33%, H_2S_5 17%, H_2S_n ($n=6$) 32%.

A viszonylag stabil tetraszulfid kalcium-poliszulfidoknál is jelentős szerepet játszik, ami az ismeretek szerint többé-kevésbé független az S/Ca = 1-5 aránytól.

A szulfánok eloszlása egyébként független a sav típusától (sósav, kénsav, foszforsav), a hőmérséklettől, a kationoktól (Na vagy K) és a protonálódás más körülményeitől. Minden oldat tartalmaz OH^- , HS^- , S_4^{2-} és S_5^{2-} anionokat, míg az alacsonyabb szulfánok (így H_2S és H_2S_2) ionos formában is csak csekély mértékben vannak jelen. Az alacsonyabb szulfánok, illetve szulfidionok csekély koncentrációja ellenére a kicsapószer/sósav elegy a kicsapás során úgy viselkedik, mintha oldott monoszulfidból állna. Ezt igazolja a következő kísérlet is:

12,5 gramm cink-kloridot (vízmentes) 100 ml desztillált vízben oldunk ($\text{pH} = 6$). Ebből 20 ml-t kivesszünk és 80 ml vízzel elegyítjük. Az így kapott oldatot 3 tömegszázalékos sósavval $\text{pH} = 4$ értékre állítjuk. A cink-oldatot ezután találmány szerinti kicsapószerrel (3 tömegszázalékos, vizes oldat, Ca/S atomarány 1 : 1, ami megfelel 2,8 tömegszázalék CaS-tartalomnak) titráljuk. A titrálást kevertetés közben 50°C hőmérsékleten végezzük, melynek során mérjük a pH -értéket. A kicsapószerből készült mérőoldatot részletekben adagoljuk addig, míg $\text{pH} = 6,5$ értéken további kicsapás nem észlelhető. Ezután az oldatot 2 tömegszázalékos nátriumhidroxiddal $\text{pH} = 7,5$ értékre állítjuk és a csapadékot hagyjuk ülepedni. A tiszta oldatban sem cink (ditizon), sem szulfid (ezüstnitrát) nem mutatható ki. A találmány szerinti kicsapószerből 55 ml szükséges.

Számpélda

$$\text{ZnCl}_2 = 12,5 \times 0,2 / 136,3 = 0,0183 \text{ mól}$$

$$\text{CaS} = 55 \times 0,028 / 72 = 0,0214 \text{ mól}$$

$$0,0183 / 0,214 = 0,855$$

Ez azt jelenti, hogy az adagolt kén több mint 85%-ban cink-monoszulfid formájában van jelen.

A metastabil poliszulfán rendszer savas, kolloidos oldatban viszonylag lassan bomlik. A rendszer erősen reakcióképes és a reakció a tömeghatás elve alapján az adott szennyvízben jelen lévő reakciópartnerek típusától és mennyiségétől függően játszódik le. A szulfid elhasználása esetén az egyensúly a szulfidképződés irányába tolódik el. Ha a szulfidfelhasználás megszűnik, a reakció iránya megváltozik és mindig magasabb szulfánhomológok, és végül elemi kén képződésének

irányába tolódik el, amely a szokásos csapadékokkal együtt a szennyvízből leülepszik. A késleltetett felszabadulás és a vízben oldhatatlan termékek leülepedése csökkenti a túladagolás veszélyét, és így a mérgező kénhidrogén felszabadulását és szulfidionok vízben történő visszamaradását. Ha a kicsapáshoz oldható szulfidot alkalmazunk, ez a veszély csak bonyolult berendezésekkel, ellenőrző- és mérőműszerekkel vagy további segédanyagokkal csökkenthető.

A találmány szerinti kicsapószer előállítását a következő példákkal mutatjuk be.

4. példa

23 kg fehér mészhidrátot és 19 g örölt ként mintegy 90 kg vízzel elegyítünk és az elegyet intenzív kevertetés közben 80°C hőmérsékletre melegítjük. Fél óra elteltével, miközben a hőmérséklet elérte az 50°C értéket, homogén, citromsárga szuszpenzió keletkezik, amely csak nagyon lassan ülepszik. Mintegy 65°C hőmérsékleten egy intenzív reakció indul be, amely a reakcióelegy narancssárga elszíneződéséből és a hőmérséklet-emelkedés fokozódásából ismerhető fel. Összesen 1 óra kevertetés után a hőmérséklet eléri a 80°C értéket, miközben a reakcióelegy mély cinóberszint veszt fel. Ekkor a fűtést és a keverőt leállítjuk.

Mintegy 115 kg terméket kapunk szuszpenzió formájában, melynek fajlagos tömege $1,15 \text{ kg/l}$, pH -értéke mintegy 13,0, szárazanyagtartalma mintegy 23 tömegszázalék.

5. példa

70 kg fehér mészhidrátot és 35 kg kénport egy gyűrőgéppben felveszünk és 125 liter forró vízzel (65°C) elegyítjük. A gyűrőgép bekapcsolása után 5 perccel (lassú keverés és gyúrás) sárga, zagyos és krémszerű konzisztenciájú szuszpenzió keletkezik, melyhez további 65 kg fehér mészhidrátot és 20 kg kénport adunk. Az elegyet 3 órán keresztül $60-50^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékleten gyúrjuk. A kapott 250 kg narancssárga színű szuszpenziót, amely több óra alatt lassan ülepszik, homogén állapotban zárható polietilén edényekbe töltjük anélkül, hogy a fedőt szorosan lezárnánk. 7 hónapos tárolási idő után a leülepedett iszapot a narancssárga színű folyadékkal óvatosan elkeverjük és szivattyúzható állapotba visszük. A fenti eljárás során vöröses, tűszerű kristályok is képződnek, melyek a vízben opálosan oldódnak.

6. példa

250 kg porított oltott meszet 900 l vízzel elkeverünk és az elegyet 40°C hőmérsékletre melegítjük. Kevertetés közben 100 kg kénport adunk hozzá, amely jelentős mértékben össze van tapadva. A mintegy 1 órás adagolás után az elegyet mintegy 4 órán keresztül tovább kevertetjük, miközben a hőmérséklet 65°C értékre emelkedik. A lapátos keverőt mintegy 40 fordulat/perc értéken üzemeltetjük. A terméket mintegy

2,0 köbméter/óra teljesítményű szivattyúval NW 35 vezetéken keresztül letöltjük.

7. példa

26,5 kg fehér mészhidrárt és 16,5 kg őrölt kén 110 l vízzel elegyítünk és az elegyet 90–95 °C hőmérsékletre melegítjük és mintegy 150 fordulat/perc értéken kevertetjük. 15 perc elteltével az elegy teljesen homogén és intenzív narancssárga színt mutat. Ezután további 30 percen keresztül 80–85 °C hőmérsékleten kevertetjük. Lehűlés után 125 kg barna, szilárd massa képződik, amely kevertetés közben tixotrop tulajdonságokat mutat, ezért keverhető és szivattyúzható.

8. példa

Kationként báriumot tartalmazó poliszulfid keverék előállítása.

4,2 kg bárium-hidroxid-monohidrárt 11 l forró vízben felvesszünk és 1 kg őrölt kénnel elegyítjük. Mintegy 150 fordulat/perc értéken és 70–75 °C hőmérsékleten 3–4 percen keresztül kevertetjük, melynek során homogén és mély barnás narancssárga színű keveréket kapunk. Ezt 20 percen keresztül 90–95 °C hőmérsékleten kevertetjük, majd a fűtést és keverőt leállítjuk. Mintegy 3–4 perc alatt a cseresznyepiros, tiszta, átlátszó folyadékból kevés iszap válik le. Így 13,5 kg terméket kapunk, mely lehűtés közben barnás masszává szilárdul, mely tixotrop tulajdonságokat mutat.

9. példa

Eljárás Na_2S_x -tartalmú kicsapószer előállítására

Egy 800 l-es turbinakeverővel és hűtőkígyóval ellátott nemesacél tartályba 500 l vizet töltünk és keverés közben granulált vagy pelyhesített 100 kg nátrium-hidroxidot adunk a vízhez. A lúg feloldódása után 1 órán keresztül 100 kg porított kenet adagolunk az oldathoz, amely a beállott 80 °C-os hőmérsékleten maradéktalanul feloldódik. Ezután az oldat hűtése és keverése közben ismét 100 kg NaOH-ot adagolunk az elegyhez úgy, hogy annak hőmérséklete a 95 °C-ot ne haladja meg. További 100 kg kén hozzáadása és feloldása után, az élénk meggy színű folyadékot még egy óráig keverjük, majd szobahőmérsékletre hűtve műanyag hordókba letöltjük.

Termék: 700 l, 1,42 g/cm³ sűrűségű Na_2S_x -tartalmú kicsapószer.

Végül a találmány szerinti eljárás előnyeit összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a nehézfémek eltávolítására szolgáló eljárás összehasonlíthatatlanul előnyösebb, mint a jelenlegi technika állását képező lúgos semlegesítési módszerek. Így

1. a nyert iszapok könnyen kezelhetők és kis térfogatúak,

2. a savanyú közegből szulfidos lecsapással termelt iszapokból a természetes vizek, például a savanyú esők a nehézfémek nem tudják kioldani,

3. a kapott iszappal a nehézfém-hulladékok végleges tárolása is megoldható.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására alkalmas poliszulfid-alapú kicsapószer előállítására, melyben a kén – alkálifém-, illetve alkáliföldfém arány 1:0,2–5, előnyösen 1:0,8–1,4, *azzal jellemezve*, hogy alkálifémek vagy alkáliföldfémek hidroxidjait, szulfidjait, oxidjait vagy egyéb bázikus sóit vagy ezeket tartalmazó ipari nyersanyagokat vagy melléktermékeket elemi kénnel vagy kén tartalmú vegyülettel 50–100 °C közötti, előnyösen 60–80 °C közötti hőmérsékleten 5–80 tömeg%, előnyösen 30–60 tömeg% szilárdanyag tartalmú vizes szuszpenzióban vagy oldatban keverés közben reagáltatunk.
(Elsőbbsége: 1992. 11. 25.)
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy elemi kénként őrölt kenet, darabos granulált vagy folyékony kenet, kén tartalmú vegyületként poliszulfidokat alkalmazunk.
(Elsőbbsége: 1992. 11. 25.)
3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkáliföldfém-ionokat tartalmazó ipari nyersanyagként vagy melléktermékként fehér mészhidrárt, oltott meszet, kicsapott kalcium-hidroxidot, kalcium-hidroxid tartalmú iszapot, égetett meszet, gipszet, kalcium-oxid és -szulfid tartalmú technológiai salakot, gáztisztító masszából származó kalcium-szulfidot alkalmazunk.
(Elsőbbsége: 1992. 11. 25.)
4. Az 1. igénypont szerinti eljárás Na_2S_x tartalmú, ahol $x = 1-5$, folyékony kicsapószer előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a nátrium-hidroxidot és a porított kenet 1:1 arányban vizes oldatban először 80 °C-on, majd 95 °C-on reagáltatjuk keverés közben, és az oldatot 1–2 órán át továbbkevertetjük.
(Elsőbbsége: 1992. 11. 25.)
5. Eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására alkalmas poliszulfid-alapú kicsapószer előállítására, melyben a kén-alkáliföldfém arány 1:0,2–5, előnyösen 1:0,8–1,5, *azzal jellemezve*, hogy alkáliföldfémek hidroxidjait, szulfidjait, oxidjait vagy egyéb bázikus sóit vagy ezeket tartalmazó ipari nyersanyagokat vagy melléktermékeket elemi kénnel vagy kén tartalmú vegyülettel 50–110 °C közötti, előnyösen 60–80 °C közötti hőmérsékleten 5–80 tömeg%, előnyösen 30–60 tömeg% szilárdanyag tartalmú vizes szuszpenzióban keverés közben reagáltatunk.
(Elsőbbsége: 1989. 05. 24.)
6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy elemi kénként őrölt kenet, darabos granulált vagy folyékony kenet, kén tartalmú vegyületként poliszulfidokat alkalmazunk.
(Elsőbbsége: 1989. 05. 24.)
7. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkáliföldfém-ionokat tartalmazó ipari nyersanyagként vagy melléktermékként fehér mészhidrárt, oltott meszet, kicsapott kalcium-hidroxidot, kalcium-hidroxid tartalmú iszapot, égetett meszet, gipszet, kalcium-oxid és -szulfid tartalmú technológiai salakot, gáztisztító masszából származó kalcium-szulfidot alkalmazunk.
(Elsőbbsége: 1989. 05. 24.)

8. Eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására savas közegben végzett szulfidos/poliszulfidos kicsapással, *azzal jellemezve*, hogy a szennyvízhez keverés közben – adott esetben pH 1–5 értékre történő savanyítás után – az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított kicsapószert adagoljuk a szennyező fémtartalom alapján számított mennyiségben, majd az elegy pH-ját 7,0–8,5 értékre állítjuk, előnyösen kalcium-hidroxid-oldattal, a kivált flokkulumokat üleptjük és a keletkezett iszapot kívánt esetben elkülönítjük.

(Elsőbbsége: 1992. 11. 25.)

9. Eljárás nehézfémek szennyvízből történő eltávolítására savas közegben végzett szulfidos/poliszulfidos kicsapással, *azzal jellemezve*, hogy a szennyvízhez keverés közben – adott esetben pH 1–5 értékre történő savanyítás után – az 5–7. igénypontok bármelyike szerinti eljárással előállított kicsapószert adagoljuk a szennyező fémtartalom alapján számított mennyiségben, majd az elegy pH-ját 7,0–8,5 értékre állítjuk, előnyösen kalcium-hidroxid-oldattal, a kivált flokkulumo-

kat üleptjük és a keletkezett iszapot kívánt esetben elkülönítjük.

(Elsőbbsége: 1989. 05. 24.)

5 10. A 9. igénypont szerinti eljárás kromáttartalmú szennyvízből króm eltávolítására, *azzal jellemezve*, hogy a szennyvíz pH-ját a kromáttartalomtól függően pH 1–3 értékre állítjuk be kénsav-oldattal, 1 mg/dm³ krómtartalomra számított 100–250 g/m³ kicsapószerral kezeljük, majd kalcium-hidroxiddal az elegy pH-ját 8,0–8,5 értékre állítjuk be és a kivált krómtartalmú iszapot eltávolítjuk.

(Elsőbbsége: 1989. 05. 24.)

15 20 11. A 9. igénypont szerinti eljárás ólom, kadmium, higany, cink, nikkell, króm és egyéb nehézfémeket tartalmazó szennyvízből a fémek eltávolítására, *azzal jellemezve*, hogy a szennyvíz pH-ját 2-es értékre állítjuk be, a kicsapószerral kezeljük, a kivált, kipelyhesedett csapadékot leszűrjük, a szűrlethez ismét kicsapószert adunk, majd a pH-t alkálifém-hidroxiddal 8,1–8,3 értékre növeljük és a levált, főként króm-nikkel-tartalmú iszapot elkülönítjük.

(Elsőbbsége: 1989. 05. 24.)