

## Polisziloxánok a szennyvízben

A háztartási és az ipari szennyvízzel a szennyvíztisztítóba polisziloxánok jutnak be, amelyek feldúsulhatnak a biogázban. A biogáz hasznosításakor (elégetésekor) ez műszaki problémákat okozhat. Svájcban alaposan vizsgálták a szennyvíztisztítóban kimutatható polisziloxánokat.

*Tárgyszavak: környezetvédelem; szennyvíztisztítás; szilikonolaj; polisziloxán; háztartási szennyvíz; ipari szennyvíz; fő szennyező kiszűrése; költségmegosztás.*

A szennyvíztisztító telepek biogázait felhasználó blokkfűtő erőművekben egyre gyakrabban észlelnek az égetőtérben kristályos vagy üvegszerű lerakódást. Ez bekezdve a rendszerbe koptatja a berendezéseket, idő előtt tönkreteszi a motorokat. A lerakódás szilícium-dioxid, amely a biogázban lévő illékony polisziloxánok elégetéséből keletkezik.

A polisziloxánok (köznapi nevükön szilikonolajak vagy sziloxánok) a háztartási és ipari szennyvízzel kerülnek be víztisztítóba. A szennyvíziszapban feldúsulnak, és az iszapkezelés részét képező rothasztótartályban egy részük a gázfázisba kerül. A blokkfűtő erőművek berendezéseit gyártók kb.  $10 \text{ mg/Nm}^3$ -ben határozzák meg az elégetendő biogáz sziloxántartalmának felső határát, de ezt a gáztisztító nélkül működő víztisztítók szinte kivétel nélkül túlhaladják. A sziloxánok eltávolításához kiegészítő gáztisztító egység (aktívszenes szűrő, alacsony hőmérsékletű kondenzátor) szükséges. Az átlagosnál nagyobb sziloxánkoncentráció miatt növelni kell az aktívszenes szűrő méretét és gyakrabban kell cserélni a betéteket. Mindez beruházással és megnövekedett üzemi költséggel jár.

### A polisziloxánok

A polisziloxánok szerves szilíciumvegyületek, amelyek szénhidrogén-csoportból, szilíciumból és oxigénből épülnek fel. Lehetnek lineárisak vagy gyűrű formájúak, és valamennyi oldhatatlan a vízben. A szennyvíztisztítóba főképpen az illékony metil-sziloxánok (VMS, volatile methyl-siloxane) és a kevésbé illékony poli(di-metil-sziloxánok) (PDMS) kerülnek be.

A folyékony halmazállapotú és kis gőznyomású PDMS-eknek nagy az affinitása a szilárd szerves anyagokhoz, ezért adszorbeálódnak a szennyvíziszapon, amellyel a

rothasztótartályba kerülnek. Mivel kémiaiilag stabil vegyületek, itt nem épülnek le, de nem is mennek át a gőzfázisba, *hanem benne maradnak az iszapban*.

A kis viszkozitású és nagy gőznyomású VMS-ek ezzel szemben szinte teljesen kipárolognak a szennyvízből csak csekély hányaduk marad az iszaphoz kötődve. Az iszap rothasztása alatt ez a maradék azonban a gáztérbe jut, és növeli a biogáz sziloxántartalmát.

A rothasztóban összegyűlő biogázban elsősorban oktametil-ciklotetrasziloxán (D4) és dekametil-ciklopentasziloxán (D5) található nagyobb koncentrációban. A többi sziloxánvegyület elhanyagolható mennyiségben fordulhat elő.

A sziloxánokat sokféle termék (kozmetikai szerek, testápolók, élelmiszerek, gyógyszerek, tisztítószer, impregnálószer) gyártásához használják. A sziloxánok egy része diffúz forrásként a háztartási szennyvízzel jut be a tisztítóüzembe, és meghatározza a szennyvíz háttérértékét. A sziloxánokkal dolgozó ipari üzemek viszont magas sziloxántartalmú szennyvizükkel pontszerű forrásként kezelendők.

## **Az ipari szennyezők azonosítása**

Az ipari szennyezők akár nagy háttérterhelés mellett is azonosíthatók, különösen ha közel vannak a víztisztítóhoz, mert ilyenkor az iparban használt illékony sziloxánok legnagyobb része is beérkezik az üzembe, és a háztartások háttérterhelésére jellemző D4 és D5 típusú vegyületekkel szemben speciális vegyületek is vannak. A D4 és D5 szokatlanul nagy koncentrációja is ipari kibocsátóra jellemző.

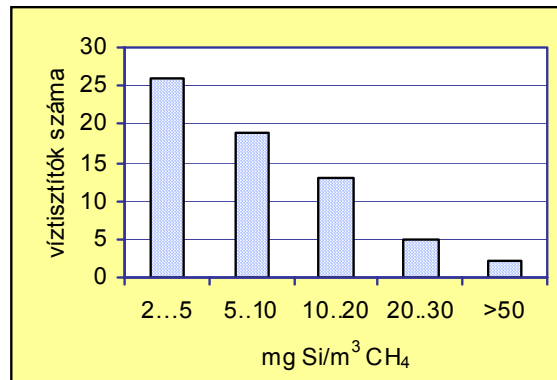
A szennyvíz szilikonterhelésének meghatározásakor párhuzamos méréseket végeznek a víz kibocsátásánál és a tisztítótelep befolyásánál. Ha hosszú az odaáramlás időtartama, megváltozhat a szennyvíz összetétele. A kijelölt napokon 24-órás mintát vesznek, amelyeket homogenizálás után elemeznek. A mintavételi kampány szokásos esetben 5 napig tart. Egyedi esetekben a csatornarendszer több pontján is végezhetnek mérést, pl. ha a háttérterhelést akarják mérni kiegyensúlyozás céljából. Ilyen ellenőrzések során rendszerint a szennyvíziszapot és a biogázt is elemzik. A mérőpontokat az érintettek és a laboratórium szakértői közösen, a vizsgáladó feladatnak megfelelően jelölik ki.

Egy próbavételi kampány előkészítésekor tájékoznak a potenciális szennyezőről. A víztisztítót igénybe vevő üzemektől adatokat kérnek arról, hogy dolgoznak-e szilikonolajjal; esetleg üzemi bejárást is szerveznek.

## **Egy ipari szennyező azonosítása Svájcban**

Egy svájci víztisztító üzem biogázát felhasználó blokkfűtő erőműben a szokásosnál gyakrabban hibásodtak meg a motorok, amelyekben durva SiO<sub>2</sub>-lerakódást észleltek. A víztisztítóból származó biogázban az ajánlott 5, a maximálisan megengedhető 10 mg Si/m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> helyett annak tízszeresét mutatták ki. (A magas sziloxántartalom nem ritka a svájci víztisztítóknál, amint azt az *1. ábra* is mutatja). Emiatt kénytelenek voltak a blokkfűtő erőmű elé egy kiegészítő aktív szén szűrőt beépíteni, amellyel ha-

sonló esetben más üzemekben sikeresen szűrték ki a sziloxánokat. Második lépésként elhatározták, hogy felderítik a szennyezés forrását.



1. ábra 30 svájci vízisztító megoszlása a bennük képződő biogáz sziloxántartalma szerint

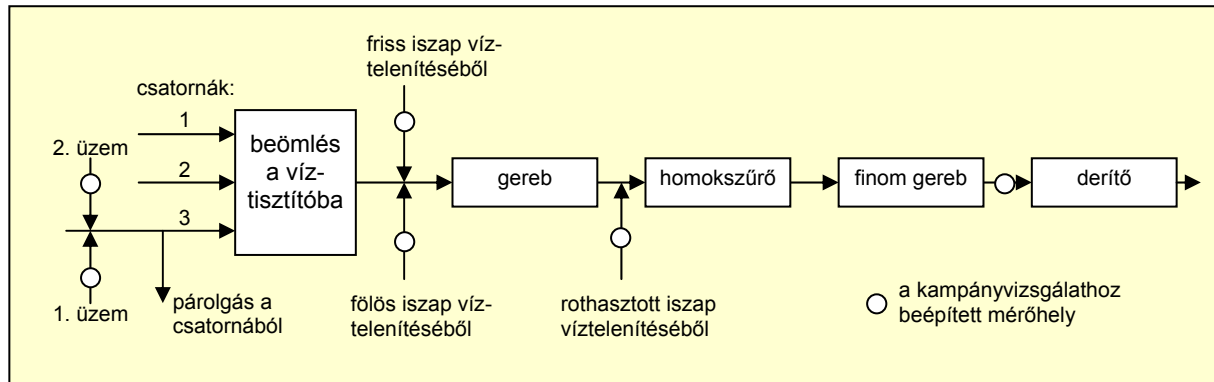
Az üzem azonosítását egy ilyen vizsgálatokra szakosodott luzerni cégre, a **Holinger AG**-re bízták. A gyanú az egyik közeli üzemre esett (1. üzem), amelyben adalékanyagként használnak szilikonolajat, és feltételezték, hogy a felhasznált mennyiség 1%-a a szennyvízbe kerül. Ezt az üzem területén a szennyvízben ki is mutatták. Hogy az esetleges további komolyabb szennyezőket is kiszűrjék, a kanton környezetvédelmi hivatalától kértek tanácsot, amely még egy lehetséges forrást is megnevezett (2. üzem).

A Holinger AG *jelenleg az egyetlen svájci vállalat, amely a szennyvizek sziloxántartalmának meghatározásával foglalkozik.* A lehetséges erős szennyezőforrások kiszűrésére elegendő 2–3 szűrőpróba, amelyekhez a vízisztítás költségeinek megosztására végzett szokásos ellenőrző mérések során lehet 24-órás mintákat venni. Ez nem különösebben munka- és költségigényes eljárás. Ha az üzem területén van a szennyvíz számára keverő- és kiegyenlítőtartály, elegendő az esetleges mintavétel. Ha ezeknek a mintáknak a sziloxántartalma meghaladja a háztartási szennyvizét, meg kell határozni, hogy a különböző erős szennyezők milyen arányban járulnak hozzá a pluszszennyezéshez, és ennek arányában kell elosztani a gáztisztítás megnövekedett költségeit.

Az arányok meghatározására nagyon gondosan kell elhelyezni a mérőhelyeket. Egyrészt meg kell mérni a háztartási szennyvíz háttérterhelését, másrészt pontosan kell meghatározni az egyes üzemekből beáramló pluszterhelést. Ehhez előzetes tervet kell készíteni a csatornahálózat adottságainak figyelembevételével.

Az adott feladathoz a 2. ábrán látható tervet készítették el, amelynek alapján a szokásos mérőhelyek mellett a célnak megfelelő néhány ideiglenes mérőhelyet jelöltek ki. A csatornahálózat lehetővé tette, hogy a háztartások szennyvizét kizárólag az 1. és 2. csatornán keresztül vezessék be a tisztítóba, a 3. csatornában pedig valamennyi na-

gyobb ipari üzem vize áramlott be. A 3. csatornában még a víztisztító előtt építettek be egy 24-órás mintavételi helyet. (Ha a szennyvizek ilyen szétválasztása nem lehetséges, a háttérterhelést is közvetlenül a csatornában mérik olyan helyen, ahol az még biztosan nem keveredhetett ipari szennyvízzel.)



2. ábra A sziloxánszennyezés forrásának meghatározásához beépített mérőhelyek

Mérték a friss, a főlös és a rothasztott iszap víztelenítése során kapott és a rendszerbe visszavezetett vizek sziloxántartalmát is, hogy meghatározzák, mennyivel növekednek ezek a biogáz Si-tartalmát.

A szennyezés helyes arányainak meghatározásához pontosan kell mérni az egyes üzemek által kibocsátott szennyvíz mennyiségét. A legtöbb üzem maga telepít ilyen mérőhelyet, ezért a mennyiségi adatok általában rendelkezésre állnak. A víztisztító berendezésekből elfolyó víz koncentrációját nem mérték, mert korábbi mérések igazolták, hogy az a további lépések szempontjából elhanyagolható.

A „kampányvizsgálat” mintavétele öt napig tartott, a minták 24-órás homogénizált vizelegyek voltak. A víztisztító üzem befolyása előtt vett vízminták elemzéseinek eredményeit az 1. táblázat, a víztisztítón belüli minták koncentrációit a 2. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A befolyás előtti mérőhelyeken mért sziloxánkoncentrációk

Mérőhely	Sziloxánkoncentráció, mg/l		
	átlag	max.	min
1. csatorna (háztartási víz)	0,03	0,04	0,01
2. csatorna (háztartási víz)	0,02	0,03	<0,01
3. csatorna (ipari víz)	0,16	0,382	0,04
1. üzem	11,29	27,44	2,06
2. üzem	0,06	0,209	0,04

A víztisztító területén elhelyezett mérőhelyeken mért sziloxánkoncentrációk

Mérőhely	Sziloxánkoncentráció, mg/l
Víz a finom gereb után	0,11
Víz a rothasztott iszaptól	0,01
Víz a fölös iszaptól	0,03
Víz a friss iszaptól	0,04
Iszap	22,86

A kizárólag háztartási szennyvizet szállító mindkét csatornából külön-külön vettek mintát, hogy meghatározhassák az esetleges különbségeket. Ezek nagyon csekélyeknek bizonyultak. A 2. üzemet nem lehetett egyértelműen „erős szennyező”-nek minősíteni, szennyvizének sziloxánkoncentrációja csak csekély mértékben haladta meg a háztartások szennyvizéét.

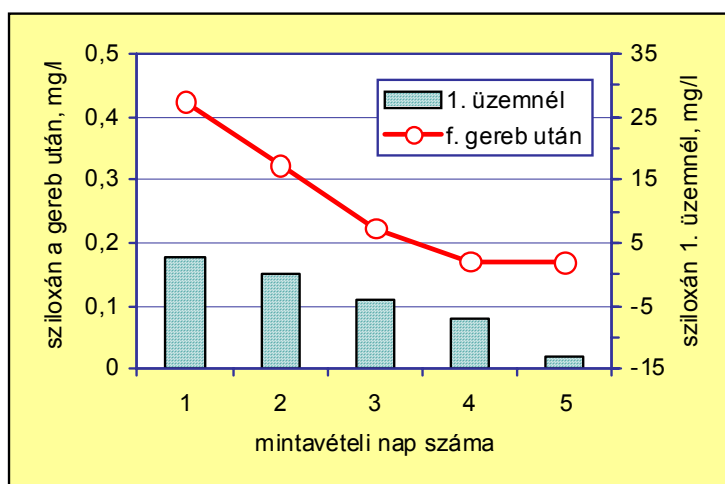
Sokkal magasabb koncentrációkat mértek az 1. üzem szennyvizében a csatorna-rendszerhez csatlakozás mérőpontján, és erre jellemző volt a koncentráció erőteljes ingadozása, ami az üzemben naponta felhasznált szilikonolaj változó mennyiségével magyarázható. A víztisztítóig vezető szakaszon a sziloxánok egy része elpárolog, ennek részarányát maximálisan 39%-ra, átlagosan 19%-ra becsülték.

A különböző állapotú iszapok víztelenítéséből származó és a fő vízáramba visszatáplált vizek sziloxánkoncentrációját a szennyezés részarányának pontosabb meghatározása érdekében mérték. Ezekből a vizekből és az iszaptól is háromszor vettek mintát. Mérték az iszap sziloxántartalmát a rothasztótoronyban az idő függvényében is.

A finom gereben áthaladó víz átlagos sziloxánkoncentrációja magasabb (0,11 mg/l) volt, mint a víztisztítóba bevezető három csatorna átlagos koncentrációja (0,08 mg/l). A visszatáplált vizek koncentrációja a háztartási szennyvizekéhez volt hasonló, a többlet tehát csak az ipari vizekből származhatott, amit bizonyít a finom gereb utáni víz és az 1. üzem szennyvizében kimutatott sziloxánkoncentráció hasonló időbeli változása (3. ábra). A mérési adatok alapján úgy ítélték meg, hogy a szennyvíz sziloxántartalmának 2/3-a a 3. csatornán keresztül, az ipari szennyvízzel jut be a víztisztítóba. A visszatáplált vizekkel bekerült sziloxán mennyiségét nem határozták meg, de feltételezték, hogy az a háztartási szennyvizekéhez hasonló, részarányát 20%-nak feltételezték (3. táblázat).

Mivel az ipari szennyvíz sziloxántartalma nem kizárólag az 1. üzemből származik, de minden kétséget kizáróan ez az üzem a fő szennyező, a költségek elosztásában a következő feltételezésekből indultak ki:

- az ipari szennyezők szennyvizében – az 1. üzem kivételével – átlagosan 0,06 g-ml a sziloxán,
- a háztartási szennyvizekből nem párolognak el sziloxánok.



3. ábra A napi sziloxánkoncentrációk az 1. üzem szennyvizében és a víztisztítóban, a finom gereb után

3. táblázat

#### A sziloxánterhelés megoszlása

A sziloxánterhelés eredete vagy helye	Átlagos koncentráció mg/l	A teljes terhelés rész-aránya, %
3. csatorna (ipari víz)	0,16	64
1+2 csatorna, (háztartási víz)	0,03	16
Visszatáplált víz	nem mérték	20
Finom gereb után	0,11	100

Ebből arra a következtetésre jutottak, hogy az 1. üzem a felelős a szennyvíz sziloxántartalmának minimálisan 28, maximálisan 40%-áért. Az 1. üzem javára szolgált az a feltételezés, hogy a nem vizsgált üzemek mind maximálisan a 2. üzem szennyvizének megfelelő mennyiségű sziloxánt bocsátanak ki.

A költségmegosztásról még folynak a tárgyalások. Amennyiben az 1. üzem elfogadja, hogy részt vállal az üzemeltetési költségek fedezésében, annak mértékét az éves sziloxánterhelés alapján lehetne kiszámítani. Ennek érdekében évente többször végeznének szűrőpróbaszerű mintavételt, és évente újra meghatároznák a terhelés részarányát a víztisztítóba beömlő szennyvízben.

Összeállította: Pál Károlyné

Scharrenbach, D.: Siloxane im Abwasser. Teil 1. Herkunft und Bestimmung = Gas, Wasser, Abwasser, 89. k. 7. sz. 2009. p. 581–582.

Scharrenbach, D.: Siloxane im Abwasser. Teil 2. Messergebnisse und Kostenbeteiligung Industrieeinleiter = Gas, Wasser, Abwasser, 90. k. 1. sz. 2009. p. 67–70.