

# Veszélyes kémiai reakciók

\*\*\*

## Környezetvédelem a gyógyszeriparban 2.

Szerző: Ritz Ferenc vegyészmérnök

**AZ ELŐADÁS ANYAGA, KÉPEK,  
RAJZOK  
KIZÁRÓLAG OKTATÁSI CÉLRA,**

**KORLÁTOZOTT HOZZÁFÉRÉSSEL  
HASZNÁLHATÓK !**

**INTERNETRE KORLÁTLAN  
HOZZÁFÉRÉSSEL  
FELTENNI TILOS !**



## Szennyvizek és talajvizek vizsgálata

### Fontosabb jogszabályok a felszíni vizek minőségéről

**220/2004.** (VII.21.) Korm. Rendelet A felszíni vizek minősége védelmének egyes szabályairól

**27/2005.** (XII.6.) KvVM rendelet A használt és szennyvizek kibocsátásának ellenőrzésére vonatkozó részletes szabályokról

**28/2004.** (XII.25.) KvVM rendelet A vízszennyező anyagok kibocsátásaira vonatkozó határértékekről és alkalmazásuk egyes szabályairól

**90/2007.** (IV. 26.) Korm. Rendelet A környezetkárosodás megelőzésének és elhárításának rendjéről

## *Az egyes közcsatorna becsatlakozáson betartandó paraméterek határértékei*

A közcsatornába elengedett szennyvízre jelenleg az alábbi paraméterek betartása kötelező. A határérték túllépéséért a táblázatban megjelölt bírságot kell fizetni.

Az ellenőrzést önellenőrzés keretében a Környezetvédelmi Laboratórium végzi. Esetenkénti ellenőrzést - *előre nem ismert időpontban* - a Fővárosi Csatornázási Művek Zrt végez. A mért értékek a következő ellenőrzés napjáig érvényesek.

### *Fizetendő bírságok számítása*

A bírságok számítása a becsatlakozási pont szennyvízforgalma és a határérték túllépéséből számított szennyezőanyag mennyisége alapján történik.

### *A) Károsító anyagok küszöbértékei és egységnyi bírságtételei*

Megnevezés	Küszöbérték (mg/l)	Bírságtétel (Ft/kg)
Dikromátos oxigénfogyasztás (KOI)	1000	140
Szerves oldószer extrakt (olaj-zsír)	50	2 800
Fenolok	10	7 000
Kátrány	5	16 800
pH	6,5 alatt; 10,0 felett	700
Szulfid	1	14 000
Szulfát	400	140
N(NH3-NH4)	150	700
Aktív klór	30	7 000
Összes só		
- természetes eredetű	2500	28
- technológiai eredetű	2500	140
Fluoridok	50	7 000
Összes vas	20	280
10 perc alatt ülepedő anyag	150	140

A vizsgálatot jogszabállyal kötelezővé tett szabvány szerint, vagy jogszabály előírása alapján kell végezni.

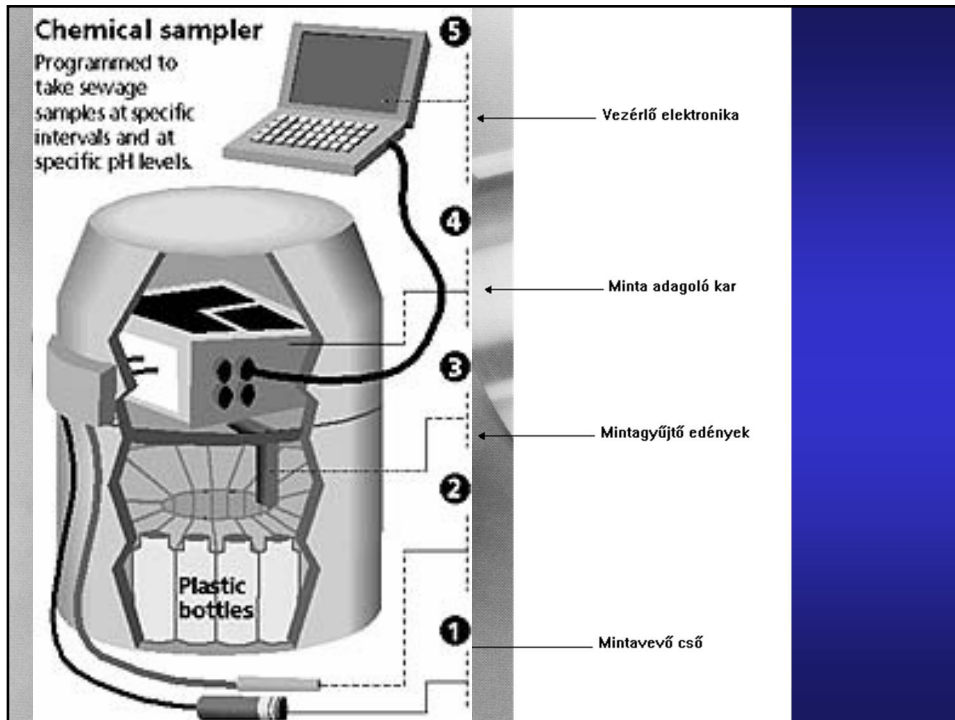
## B) Mérgező anyagok küszöbértékei és egységnyi bírságtételei

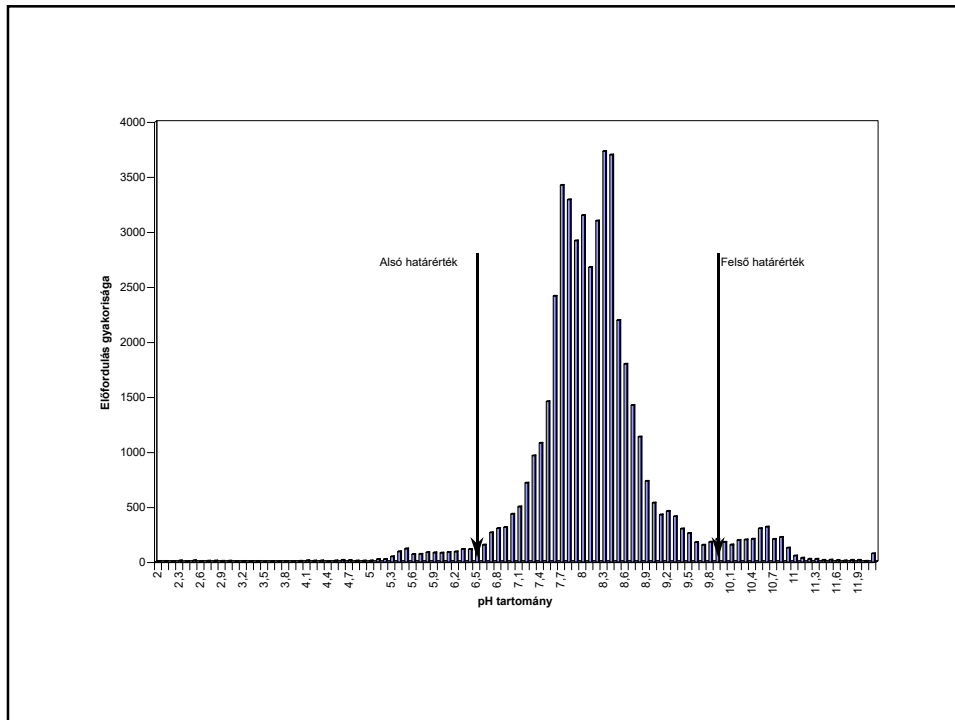
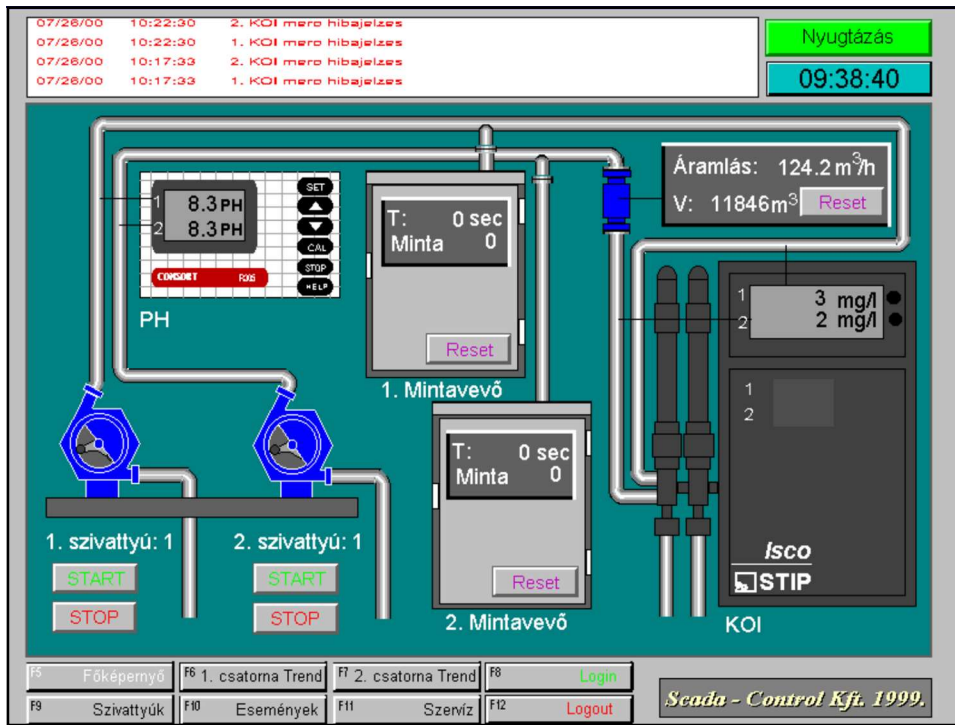
Megnevezés	Küszöbérték (mg/l, ill. *ml/l)	Bírságtétel (Ft/kg)
AOX	8	140 000
Könnyen felszabaduló cianidok	0,1	700 000
Összes cianid	1	7 000
Összes réz	2	7000
Összes ólom	0,2	28 000
Összes króm	1	7 000
Króm VI.	0,5	28 000
Összes arzén	0,2	28 000
Összes kadmium	0,1	140 000
Összes higany	0,05	1 400 000
Összes nikkel	1	28 000
Összes ón	2	7 000
Összes cink	2	7 000
Összes kobalt	1	28 000
Összes ezüst	0,2	140 000
BTEX*	0,1	10 000
Toxicitás	LC 50%-os hígítási igény	140 Ft/ m <sup>3</sup>
Azbeszt (Krizotil-azbeszt)	30	20 000

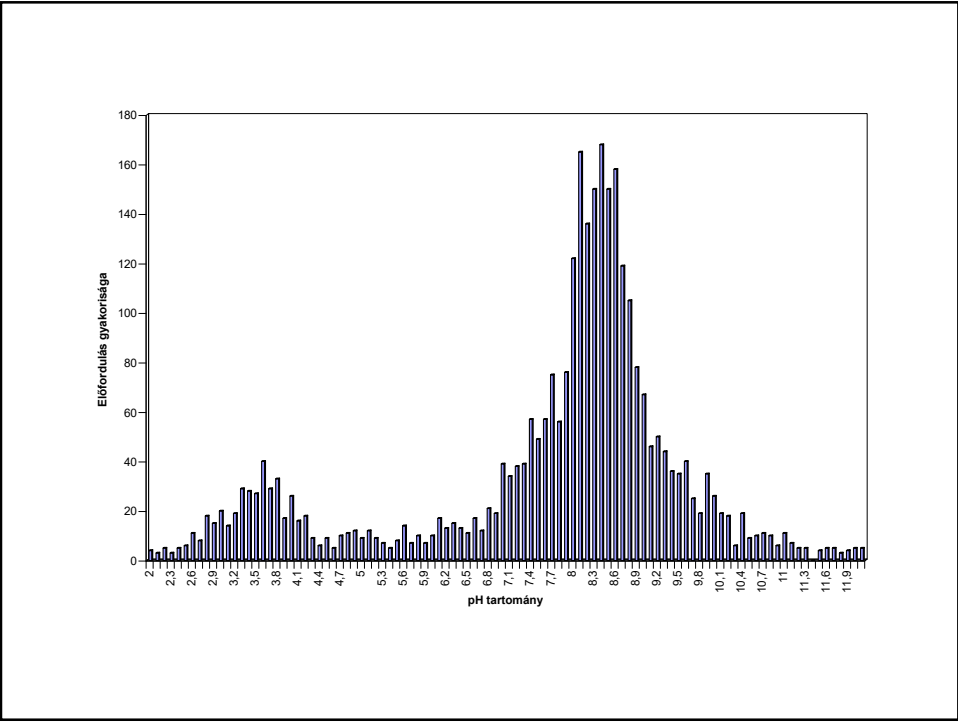
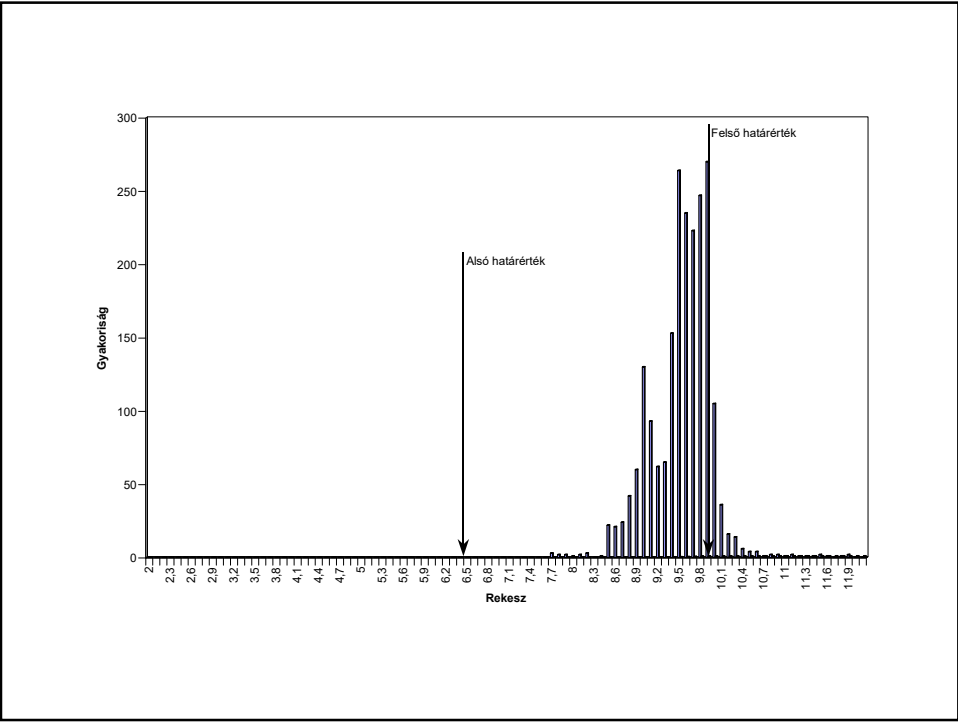
A vizsgálatot jogszabállyal kötelezővé tett szabvány szerint, vagy jogszabály előírása alapján kell végezni.



## A kibocsátott szennyvíz pH értékének vizsgálata









## Adszorbeálható szerves halogén tartalom (AOX) a szennyvizekben

28/2004. (XII.25.) KvVM rendelet

2. sz. melléklet, II. rész, 25. fejezet

*D) Szennyvízminőségre vonatkozó követelmények más szennyvizekkel való elkeveredés előtt*

1. Adszorbeálható szerves kötésű halogének, minősített pontminta vagy 2 órás átlagminta alapján (AOX):

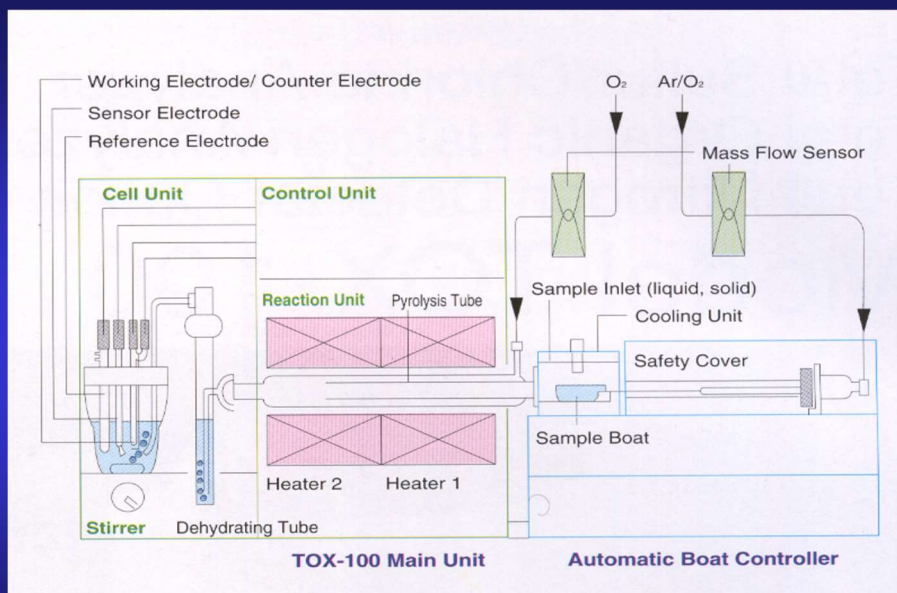
d) AOX szempontjából meghatározó szerves színezékek és aromás közbenső termékek előállításából származó szennyvíz, ha az utóbbi termékek túlnyomórészt szerves színezékek előállítását szolgálják: ➡ 8 mg/l

e) AOX szempontból meghatározó gyógyszer-, növényvédőszer hatóanyagok, intermedier előállításából származó szennyvíz: ➡ 8 mg/l





MITSUBISHI TOX 100 adszorpciós minta-előkészítő



MITSUBISHI TOX 100 égető és titráló egység



MITSUBISHI TOX 100 égető és titráló egység

### Sample Report

**Sample Charts**

Data ID : AOX120041021.002

Reps: 1 04.10.11 11:54  
Sample ID : desztvis  
Counts(ppg) : 1,883

Reps: 1 04.10.11 11:51  
Sample ID : 3rcat/1a  
Counts(ppg) : 14,976

Reps: 1 04.10.11 11:14  
Sample ID : 3rcat/2a  
Counts(ppg) : 54,263

Reps: 1 04.10.11 11:04  
Sample ID : 3rcat/3a  
Counts(ppg) : 23,940

Reps: 1 04.10.11 11:54  
Sample ID : szennyviz  
Counts(ppg) : 20,141

# AOX vizsgálat

Richter Gedeon RT  
Környezetvédelmi Osztály

A szennyvízminta AOX-tartalma

### Sample Report

**Sample All Data**

Data ID : AOX120041021.002  
Blank : 1,778 pg/2column

Reps.	Sample ID	Sample Size	Dilution Rate	Counts(ppg)	Concentration	ABC No.
1	desztvis	30,00 ml	1,0000	1,883	3,50 pg/l	6
n = 1		$\bar{X} = 3,50$ pg/l		SD = ****,*	RSD(%) = **,*	
1	3rcat/1a	30,00 ml	1,0000	14,976	439,83 pg/l	6
n = 1		$\bar{X} = 439,83$ pg/l		SD = ****,*	RSD(%) = **,*	
1	3rcat/2a	30,00 ml	1,0000	54,263	1,75 mg/l	6
n = 1		$\bar{X} = 1,75$ mg/l		SD = ****,*	RSD(%) = **,*	
1	3rcat/3a	30,00 ml	1,0000	23,940	738,73 pg/l	6
n = 1		$\bar{X} = 738,73$ pg/l		SD = ****,*	RSD(%) = **,*	
1	szennyviz	30,00 ml	0,0100	20,141	61,21 mg/l	6
n = 1		$\bar{X} = 61,21$ mg/l		SD = ****,*	RSD(%) = **,*	

Titrlási görbék és összefoglaló eredmény jelentés

## A vakérték szerepe a számításban

A szennyvizeket (különösen a technológiai vizeket) előzetesen 10-100-szorosan hígítjuk, nehogy túllépjük a méréshatárt (túltrálás).

A mintatáblába a hígítás beírható, de a kiértékelő szoftver a vak értékét ilyenkor is a hígítást nem figyelembe véve vonja le.

Ez problémát okoz, ha a mért érték kisebbnek adódik a vaknál.

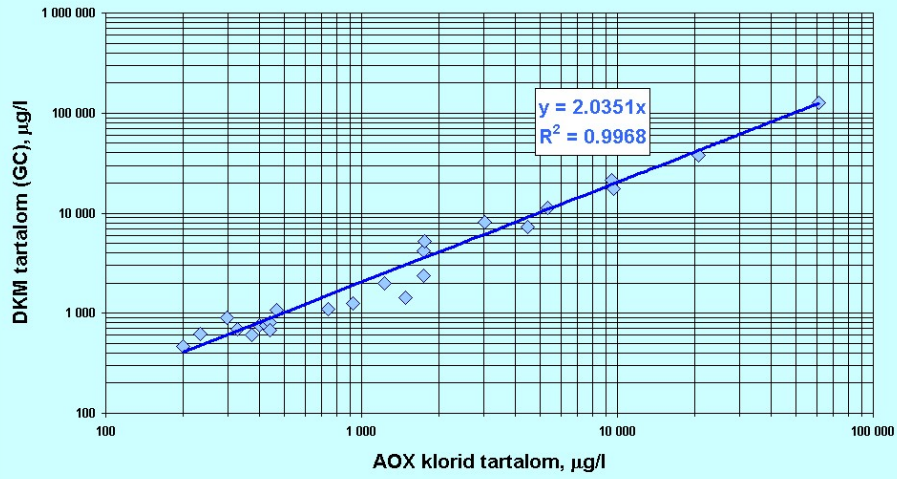
**A minta hígítását úgy kell megválasztani, hogy a klórtartalomban kifejezett AOX terület a 2-3x-os vakérték és 10 µg közé essen.**

## Az AOX és a GC kapcsolata

Az iparban gyakran előforduló szerves halogén tartalmú oldószer a diklór-metán, ezért megpróbáltunk hígítási sorozatokat mérni egy esetleges összefüggés megállapítására a GC-vel mérhető DKM tartalom ill. az AOX tartalom között (ugyanazt méri-e a kettő? az elméleti számított koncentrációhoz képest mennyit nyerünk vissza?).

Kísérleteink szerint a csatorna mintáinkra 200 – 62 000 µg/l-es AOX tartományban jó közelítéssel kb. kétszeres szorzó alkalmazható.

### AOX-GC eredmények arányossága



Az AOX és a GC kapcsolata



KOI és TOC mérések és  
az oldószer tartalom

**KOI:** az oldott és a lebegő anyagok oxidációjához szükséges, dikromáttal egyenértékű oxigén tömegkoncentrációja, ha a vízmintát az előírt módon kezeltük dikromáttal.

A KOI mérése során minden olyan anyagot megmérünk, ami oxidálható.

A TOC mérési módszer szerint magas hőmérsékleten, katalizátorral oxidáljuk a szerves anyagokat, és a keletkező széndioxid koncentrációjával jellemezzük az összes szerves szén tartalmát.

A TOC mérése során a minta széntartalmát mérjük, akár szerves, akár szervetlen.

A minta a KVO-ba érkezett:	Üzemi jele:	Iktatószáma a KVO-ban:
.....	.....	.....
¶		
$V_0$ : a meghatározáshoz használt vízminta térfogata:	.....	..... $\text{cm}^3$
$V_1$ : a vakpróba által fogyasztott vas(II)ammónium-szulfát-oldat:	.....	..... $\text{cm}^3$
$V_2$ : a vízminta által fogyasztott vas(II)ammónium-szulfát-oldat:	.....	..... $\text{cm}^3$
$V$ : a $C$ érték meghat. kor. fogyasztott vas(II)ammónium-szulfát-oldat:	.....	..... $\text{cm}^3$
$c$ : a vas(II)ammónium-szulfát-oldat koncentrációja ( $c=2,4/V$ ):	.....	..... $\text{mól/dm}^3$
8000: 1/2 $\text{O}_2$ -nek megfelelő tömeg, mg/mól	.....	.....
<b>Az eredmény kiszámítása és megadása:</b> ¶		
	→ →	$\text{KOI} = \frac{8000 \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{V_0} \cdot [\text{mg/dm}^3]$ ¶
A minta kémiai oxigén igénye:		<input type="text"/> $\text{mg/dm}^3$
Dátum: .....	→ →	A mérést végezte: .....
	→ →	Ellenőrizte: .....

A KOI mérés a szennyvizek minősítésére szolgál.

A TOC mérését a tiszta vizek minősítésére találták ki. Hogy szennyvizek mérésére is alkalmas, az már nem mindig egyértelmű.

A KOI és a TOC között korrelációt csak akkor lehet megállapítani, ha a  $KOI > 30$ .

A KOI és a TOC között elméletileg egy 2,67-es faktor teremthet kapcsolatot.

Ha a szennyvíz csak pl. metanol, etanol, etilacetát, stb. vagyis "könnyen" oxidálható oldószert tartalmaz, ez az arányszám közelít az elméletihez.

Ha azonban nehezen oxidálható, több oxigént „fogyasztó” vegyületek is vannak (pl. magas mólsúlyú, szerves vegyületek és sóik), az arányszám növekszik.

Ha a szennyvízben a szerves anyagokon, oldószereken kívül oxidálható szervetlen anyag is található, (pl. klorid, bromid, jodid, nitrit vagy bizonyos fémvegyületek) akkor „szénmentes”, vagyis széntartalomhoz nem köthető oxigén-igényt is mér(het)ünk.

A minta sótartalma befolyásolja a mérést, amit a szabványban is rögzítenek.

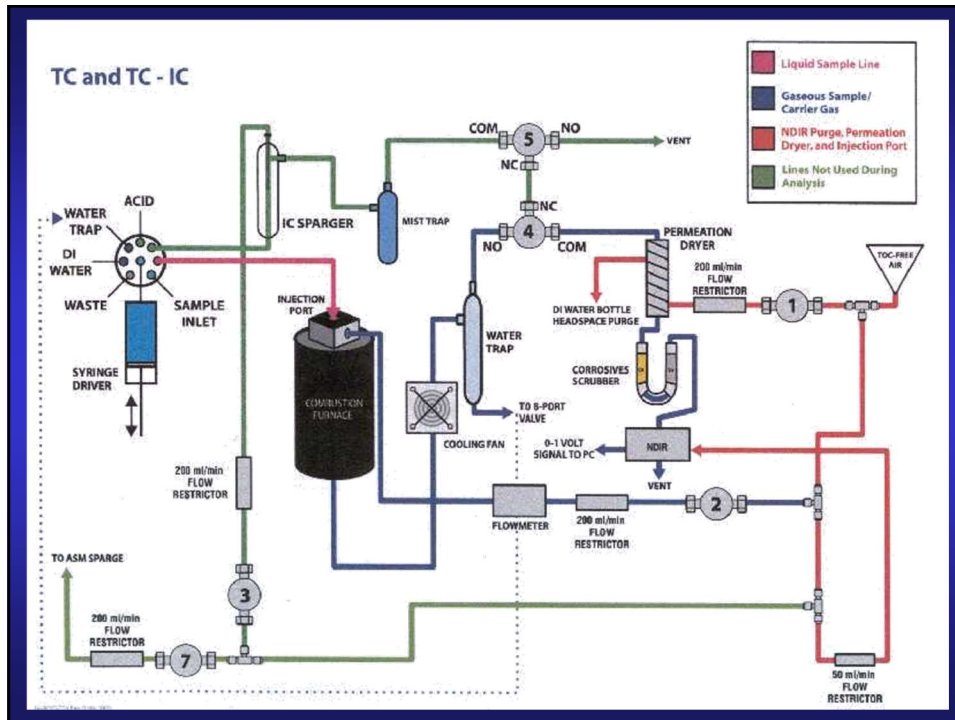
A TOC mérést a minta sótartalma nem befolyásolja. Adott esetben pl. a kősó elektrolízis sóoldatának szerves anyag tartalma is megmérhető.

## A TOC mérése

A TOC meghatározása során a keletkező széndioxid mennyiségét NDIR detektorral mérjük. Maga a mérés rövid: legföljebb húsz perc alatt eredményt kapunk, beleértve a minta-előkészítést is.

Többféle módszer szerint határozhatjuk meg a TOC-t:

- ❑ Megmérjük az összes széntartalmat, majd a szervesetlen széntartalmat, és kivonjuk egymásból ➡ TC-IC
- ❑ Kétlépcsős mérésben; először savazzuk a mintát, kihajtjuk belőle a szervesetlen széntartalmat, majd mérjük a minta maradék széntartalmát ➡ TOC
- ❑ Savazzuk a mintát, levegőztetjük, de közben mérjük az eltávozó gázok égethető széntartalmát is, majd mérjük a minta maradék széntartalmát ➡ POC+NPOC



## A TOC mérése és a széndioxid

A széndioxid mérő NDIR detektor a széndioxidot **2375-2350  $\text{cm}^{-1}$**  hullámszám tartományban méri, ami **4,211-4,255  $\mu\text{m}$**  – nek felel meg.

Ebben a tartományban van azonban olyan, a szerves anyag bomlásából származó vegyületeknek is egy intenzív elnyelési sávja, amik keletkez(het)nek a rothadási folyamatok során (pl. szerves foszfor-vegyületek P-H kötése).

A talajvíz mintákban az oxidációs folyamatok során széndioxid is keletkezik, ami miatt egyes mintákban 150 – 500 ppm körüli szerves széntartalom értékeket mérünk. Erre ráakódhat még az esetleges szerves foszforvegyületek jelenléte miatti jelnövekedés is.

## A TOC és az IC kapcsolata

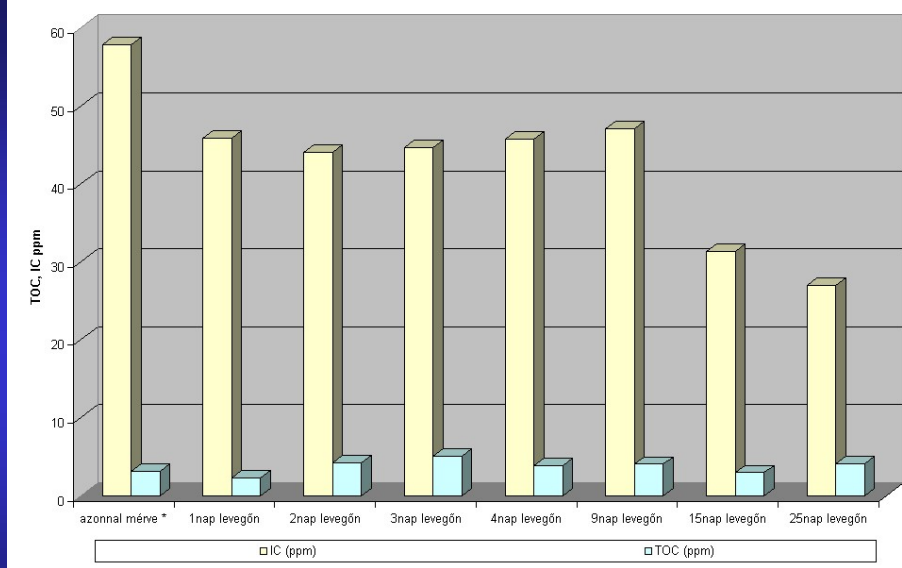
A KOI összefüggése a szerves szén tartalommal elsősorban a TC értékkel mérhető, mert kis szerves szén tartalom esetén a TC-IC számítás miatt a TOC negatív lesz.

Ezt tapasztalhatjuk pl. a szennyvíz mintákban is, mert itt lényegében szennyezett ivóvíz kibocsátás történik. Az ivóvíz IC, vagyis szerves szén tartalma méréseink szerint 40 - 60 ppm között változik.

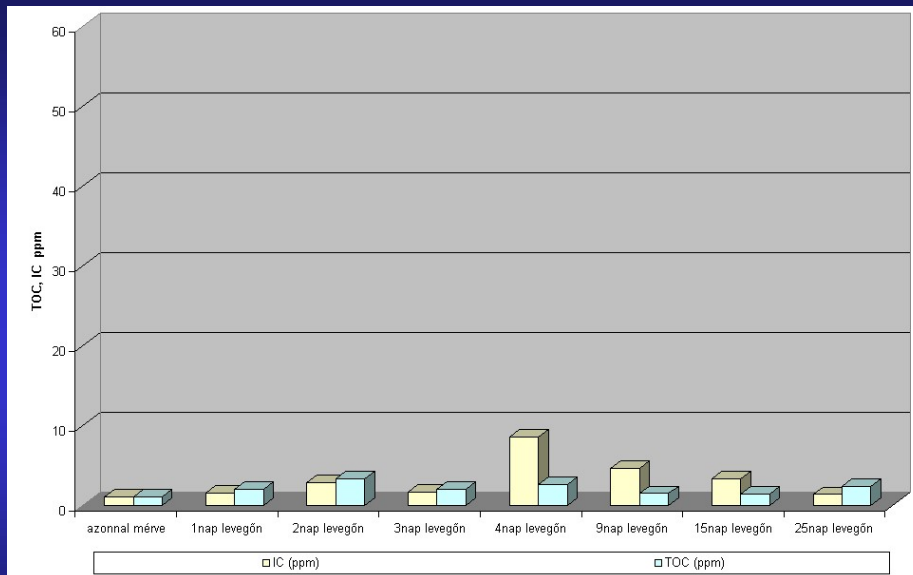
A technológiai szennyvizekre az ivóvíz használat miatt ugyanez jellemző, de a benne levő oxidáló anyagok hatására képződött széndioxid tovább növel(het)ji a koncentrációt (akár 500 ppm fölé is mehet).

Mi van akkor, ha nem friss vízzel dolgozunk?

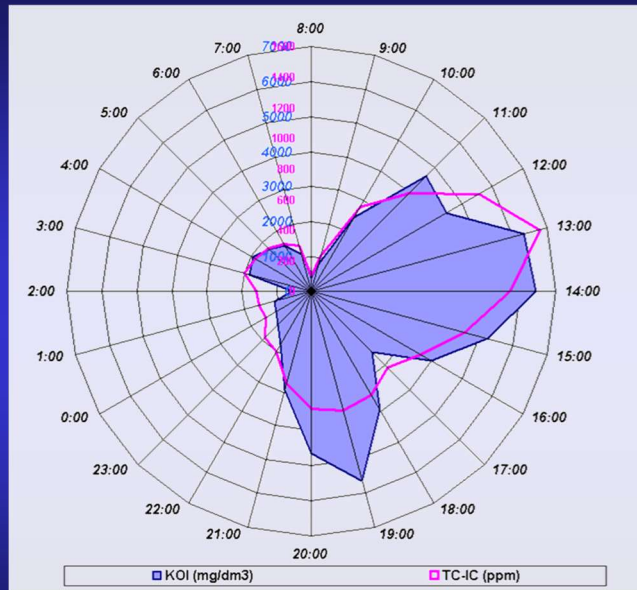




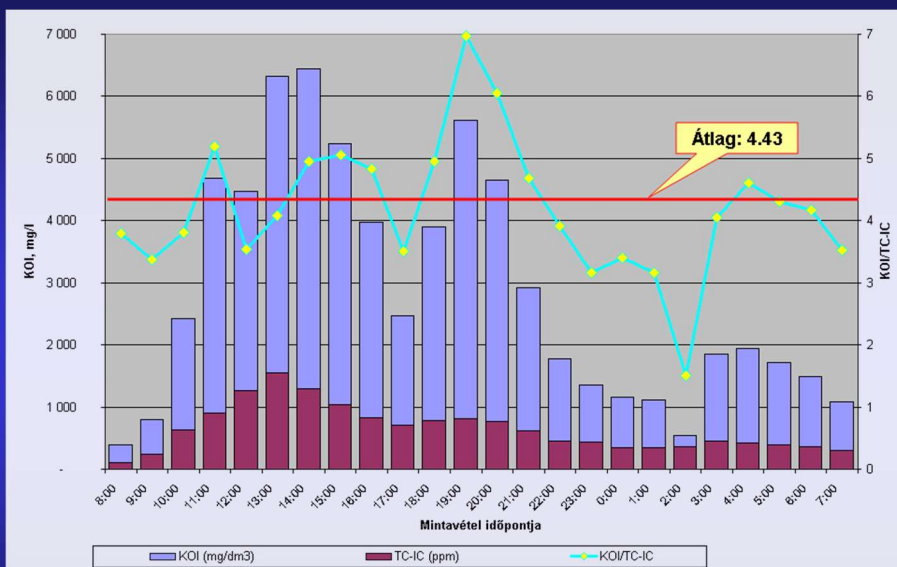
**Csapvíz tárolási kísérlet**



**DI víz tárolási kísérlet**



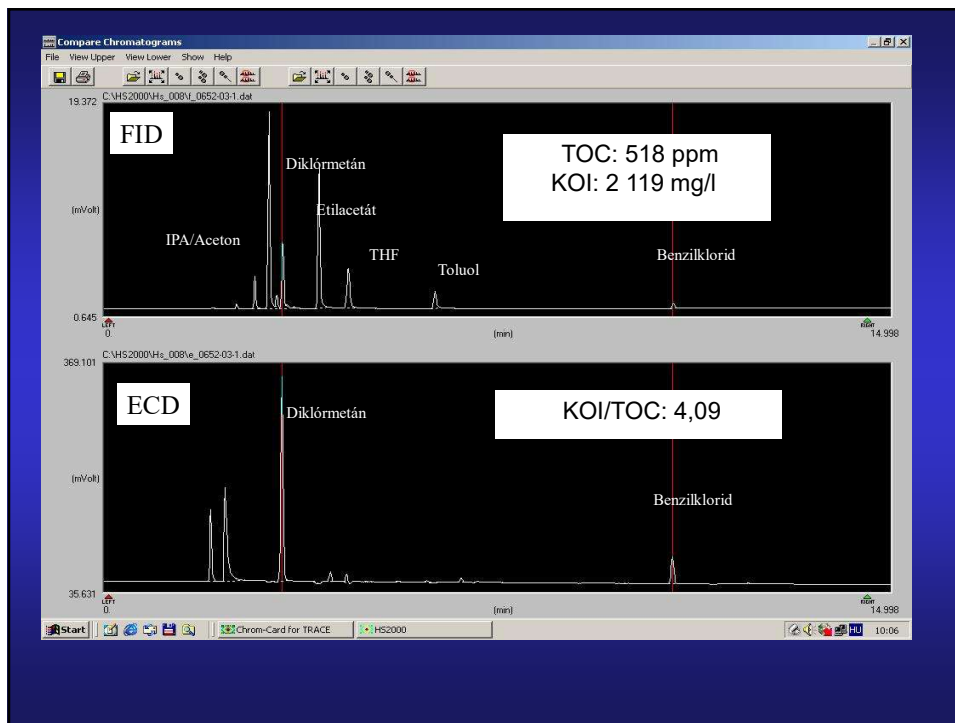
A KOI és a TOC együttfutása

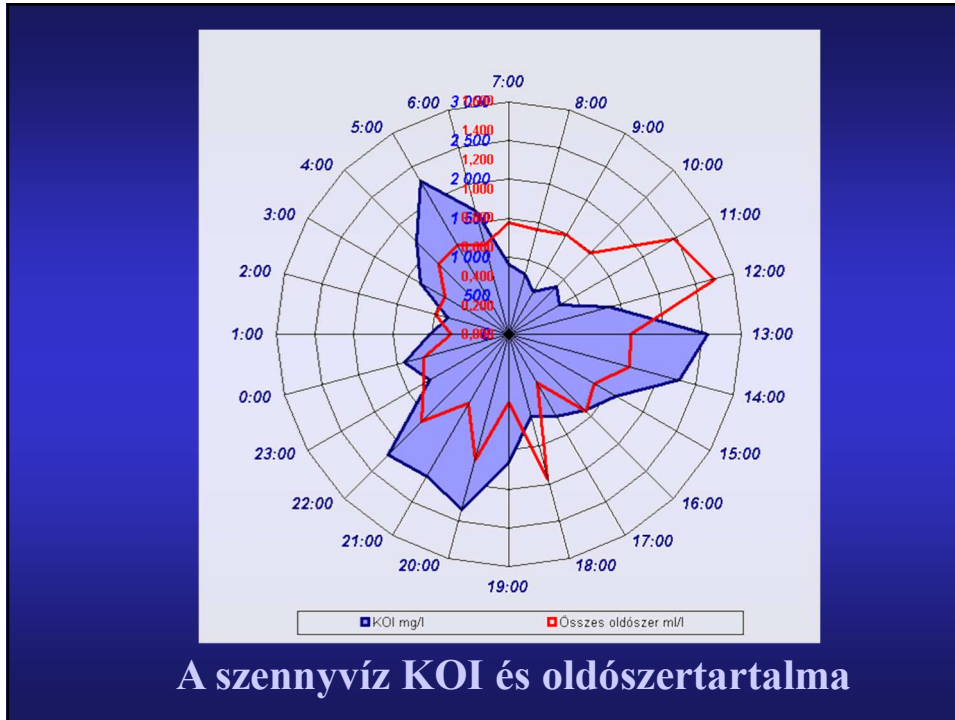
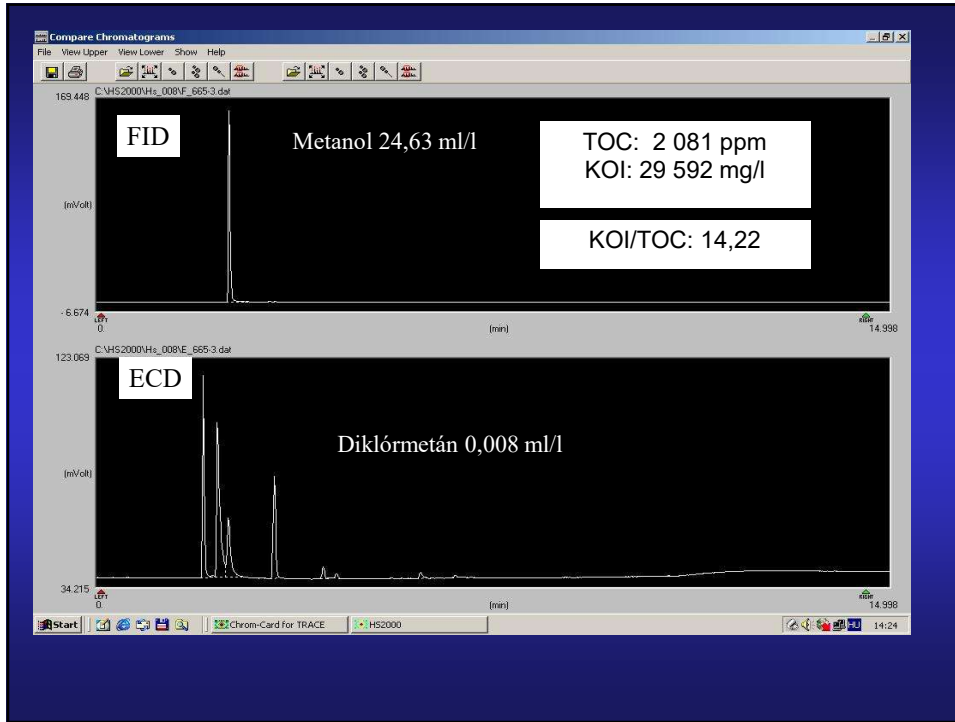


A KOI/TOC arány üzemi szennyvizek esetében

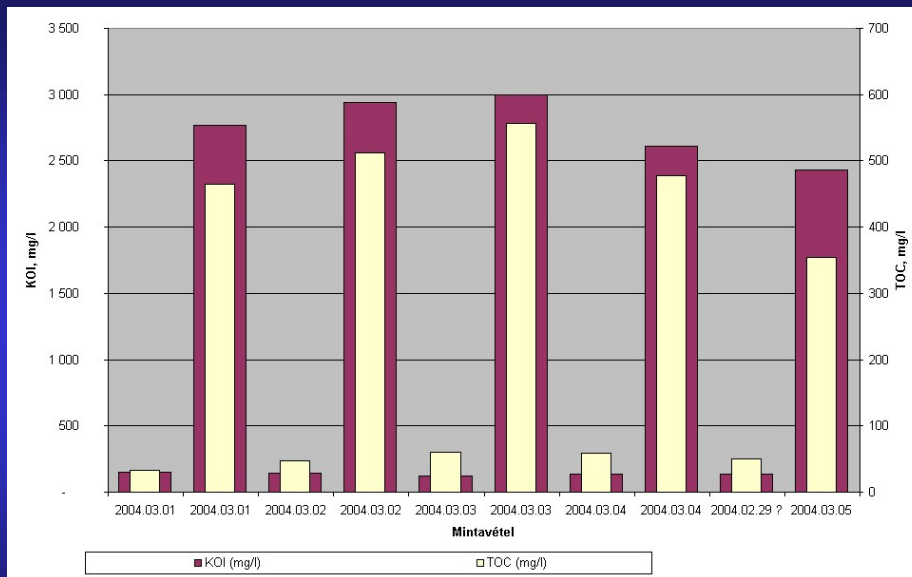


## Oldószer tartalmú szennyvizek vizsgálata





A szennyvíz KOI és oldószertartalma



**Biológiai szv.tisztító KOI és TOC eredményei**

## Mi a KOI és mi a TOC?

- ❑ Ha azt mondom, a szennyvíz TOC-ja 350 mg/l, akkor talán már tudjuk, miről van szó:
- ❑ Nagy valószínűséggel átléptük a közcsatorna határértéket, és a KOI szennyezés miatt bírságot kell majd fizetnünk:
- ❑ Kb. 3 Ft-ot köbméterenként, ha az arányszám négy körüli érték az üzemi szennyvizekre (~ 12 000 Ft/nap)

## KOI csökkentési technológiák

### Miért van rá szükség?

A gyártás során képződnek olyan szennyvizek, melyek szerves anyag tartalma illetve a szárazanyag tartalma magas. Ezek mennyisége csekély az összes termelt szennyvízhez képest, viszont gondot jelent az, hogy emelik a kibocsátott szennyvíz KOI (Kémiai Oxigén Igény) tartalmát. A környezethasználati díj bevezetése miatt azonban a határérték alatt az élővízbe kibocsátott KOI mennyiség után is fizetni kell.

Az esetleges toxikus hatás, és a hatékonyabb kémiai-biológiai tisztítás érdekében ezeket a szennyvizeket (anyalúgokat) célszerű még a többi technológiai szennyvízhez való keverés előtt, vagyis az üzemhatáron kezelni, előzetesen megbontani.

## KOI csökkentési technológiák

A kezelési eljárások a következő módszerek egyikébe besorolhatók:

- Oldószer-mentesítés (desztilláció, membránszűrés)

Ez az eljárás leginkább előkezelésnek minősíthető.

- Kémiai oxidáció
- Elektrokémiai oxidáció
- Fotokémiai oxidáció
- Kombinált eljárások (oxidálószer és UV besugárzás, oxidálószer és elektrolízis)

Azt is mondhatnám, hogy a KOI mérés során használt analitikai eljárást variálják, nagyobb léptékben.

## KOI csökkentési technológiák

### Mit vizsgáljunk?

Fontos lehet a technológia szempontjából:

- milyen az oldószer összetétel,
- a szárazanyag főtömegét milyen anyagok alkotják,
- a sótartalom NaCl, vagy szerves só,
- milyen illékony anyagok keletkeznek,
- hogyan változik az oldószertartalom stb.

Az anyalúgok keletkezése során azonban még akár „jellemző” összetétel meghatározása is irreális. Egy technológiai melléktermékről van szó, ahol az összetétel nem szempont, emellett gond a megfelelő mintavétel is. Az összetétele tehát folytonosan változik.

## KOI csökkentési technológiák

Egy olyan szennyvizet (anyalúgot), amelyet kezelni fogunk, a következő átlagos tulajdonságokkal jellemezhetünk:

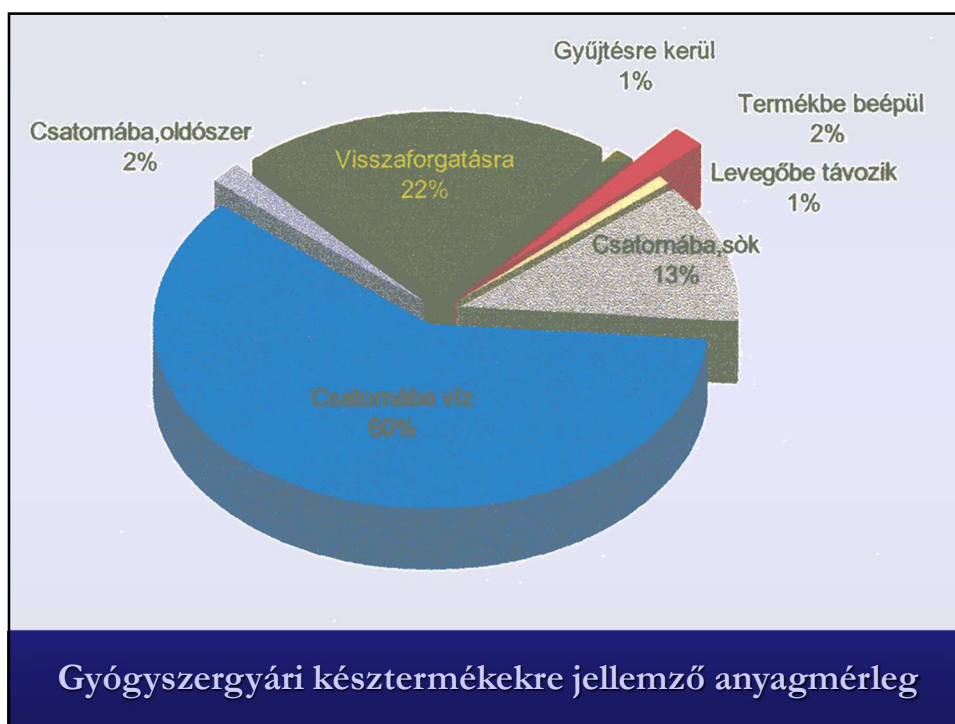
- Oldószertartalom 2-18 %
- Szárazanyag tartalom, összes só 1-8 %
- KOI tartalom 100-300 ezer mg/liter

A folyamat követése analitikai módszerekkel történik.

Az analitikai eljárások viszont ilyen koncentráció tartományban közvetlenül nem alkalmazhatók, a mintát hígítani kell.

A hígítás azonban a mérési eljárás pontosságát nagymértékben elrontja.

KOI (elméleti)	Szükséges hígítás	Mérési hiba	Eltérés
100 000	100 X	± 10%	± 10 000



## Hulladékok vizsgálata



## *2012. évi CLXXXV. törvény a hulladékról*

A törvény hatálya nem terjed ki a szennyvizekre, a levegőbe kibocsátott anyagokra, a radioaktív hulladékokra.

*Hulladék:* bármely anyag vagy tárgy, amelytől birtokosa megválnik, megválni szándékozik vagy megválni köteles

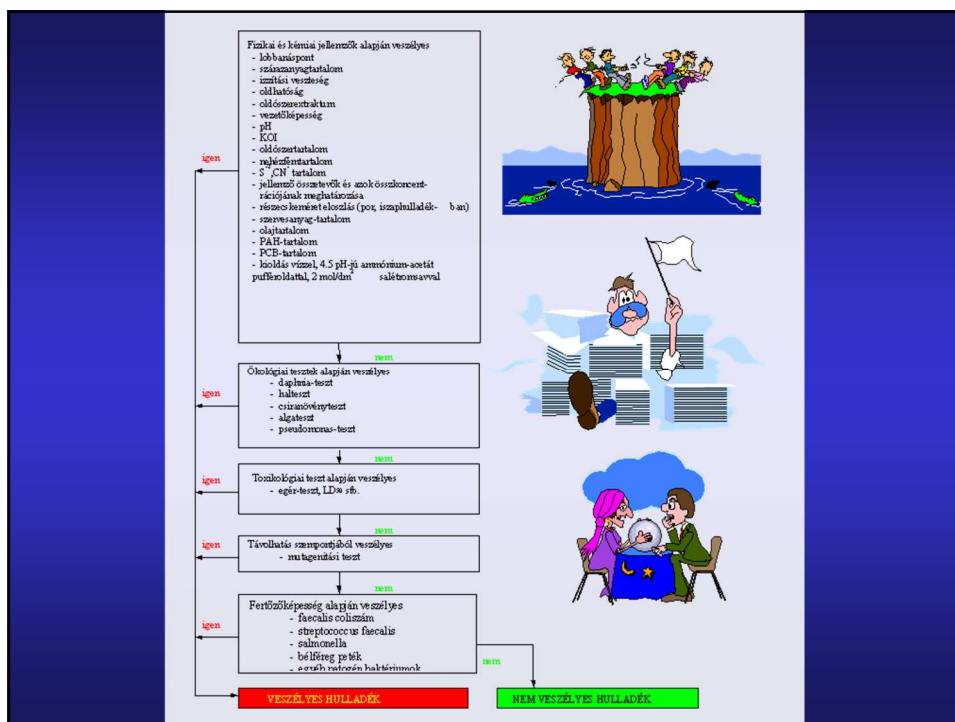
*Veszélyes hulladék:* az 1. mellékletben meghatározott veszélyességi jellemzők legalább egyikével rendelkező hulladék

*Biohulladék:* a biológiailag lebomló, parkokból származó vagy kerti hulladék, háztartásokban, éttermekben, étkeztetőkben és kiskereskedelmi tevékenységet folytató létesítményekben képződő élelmiszer- és konyhai hulladék, valamint az ezekhez hasonló, élelmiszer-feldolgozó üzemekben képződő hulladék

*Biológiailag lebomló hulladék:* minden szervesanyag-tartalmú hulladék, amely aerob vagy anaerob úton biológiailag lebomlik vagy lebontható, ideértve a biohulladékot is

### **A jogszabályokból leszűrhető legfontosabb megállapítások:**

1. A hulladékok kezelése, tárolása, szállítása engedélyekhez kötött.
2. *A követhetőség elve.* Az anyagmozgatás során az általános szállítmányozási okmányok mellett részletes, a szállított anyag tulajdonságára, tulajdonosára utaló, a veszély jellemzőinek felsorolását is tartalmazó ún. Sz -jegy kitöltése szükséges. Ennek egyik változata a K-jegy, ami a kisebb mennyiségű anyagok begyűjtéséhez használható.
3. *Az elszámolhatóság elve.* A hulladékok keletkezéséről, tárolásáról, a gyártásokhoz való hozzárendelésről nyilvántartásokat kell vezetni, éves hulladékbevallást kell készíteni a hatóságok részére.



## A hulladékok besorolását eldöntő vizsgálatok

### Fizikai kémiai jellemzők

lobbanáspon  
szárazanyag-tartalom  
izzítási veszteség, oldhatóság, oldószerextraktum, oldószertartalom  
pH vezetőképesség  
KOI  
nehézfém-tartalom  
szulfid, cianid tartalom  
jellemző összetevők és azok összkonzentrációjának meghatározása  
részecske méret eloszlás (por, iszaphulladékban)  
szervesanyag-tartalom  
olajtartalom  
PAH-tartalom, PCB-tartalom  
kioldás vízzel, 4.5 pH-jú ammónium-acetát pufferoldattal, 2 mol/dm<sup>3</sup> salétromsavval

### Ökológiai jellemzők

daphnia-teszt, halteszt, csiranövényteszt  
algateszt  
pseudomonas-teszt

### Toxicológiai jellemzők

egér-teszt, LD<sub>50</sub>, stb.

### Mutagenitási hatások

mutagenitási teszt

### Fertőzőképesség

faecalis coliszám, streptococcus faecalis  
salmonella  
bélféreg peték  
egyéb patogén baktériumok

# 83

*különböző  
mérési  
eredmény*

