

# Környezetkémia II.

2016.11.07.

# Vörösiszap katasztrófa

2010.okt.4-én



800 000 m<sup>3</sup> vörösiszap

1017 ha

Devecser, Kolontár,  
Somlóvásárhely



# Magyar Alumínium Termelő és Kereskedelmi (Mal) Zrt.

## kolontári vörösiszap-tározó

### Főtevékenység:

Timföldgyártás

Galliumgyártás

Zeolitgyártás

Alumínium ötvözet gyártás, salakfeldolgozás

### Kapcsolódó tevékenység:

Vízellátó rendszer

Ipari szennyvíztisztító

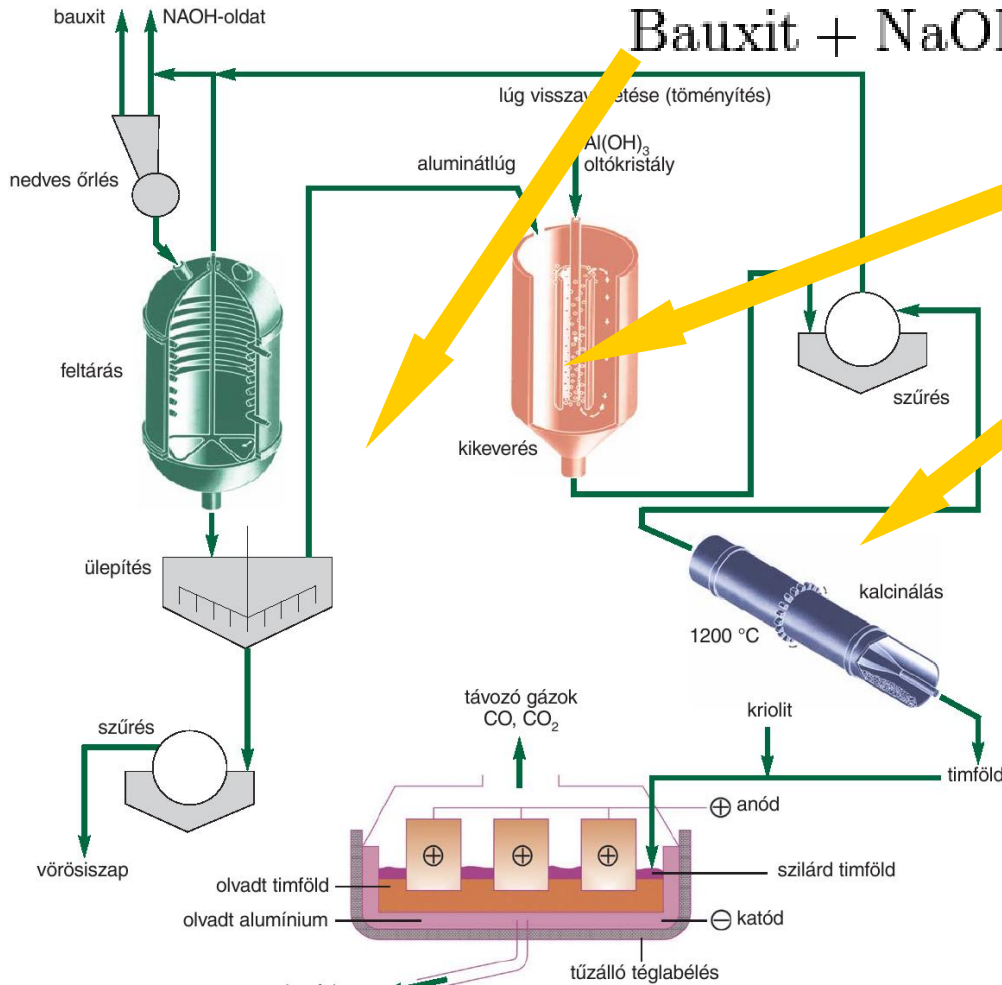
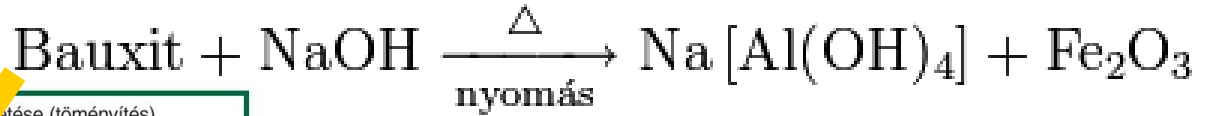
Hulladék (vörösiszap) lerakás

Ajkán 1942 óta folyik timföldgyártás. Ezen idő alatt mintegy 30 millió tonna vörösiszap halmozódott fel, amelyet 10 tározóban helyeztek el. A gátszakadás a 10. jelű tározónál történt.

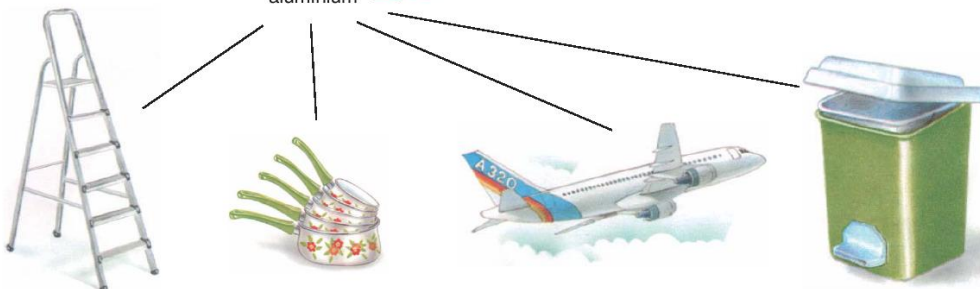
A timföldgyár 10 tározójában 50 millió köbméter szürke- és 30 millió köbméter vörösiszapot tárolnak, amely közül az utóbbi **enyhén radioaktív és rákkeltő.**

# ALUMÍNIUM-GYÁRTÁS

Vörösiszap = 1-1,5 × timföld



A feltárást, azaz a bauxit alumíniumoxid-tartalmának feloldását, egymáshoz kapcsolt autoklávok sorában végzik. Az autoklávok légmentesen záródó, vastag falú, túlnyomással működő tartályok. Az első autoklávba nagy nyomású zagyszivattyú tölti be a feltárandó zagyot, amely a bauxitot és a feltáráshoz szükséges mennyiségű lúgot tartalmazza. A betöltött zagy hőmérséklete 95 °C körül van. A zagy folyamatosan áramlik át a gőzzel fűtött többi autoklávba, miközben hőmérséklete 250 °C-ra emelkedik, és megtörténik az alumíniumoxid oldódása. Az utolsó expanziós tartálysoron átáramolva 120 °C-ra hűl, végül a hígító tartályba jut. Az alkalmazott hőmérséklet a bauxit ásványos összetételétől függ. A [gibbsites](#) (Al(OH)<sub>3</sub>) bauxitok kisebb hőmérsékletet (~140 °C), a [böhmites](#) és [diaszporos](#) (AlO(OH)) bauxitok 250 °C körüli hőmérsékletet igényelnek. A feltárás során oldatba megy a bauxit alumíniumtartalmának nagy része, ez az [aluminátlúg](#) (Na[Al(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]). A maradék szilárd fázist - ülepítés és gyakran szűrés után - az ún. [vörösiszap](#) formájában távolítják el. Az aluminátlúg és a vörösiszap elválasztása nagy térfogatú [Dorr-ülepítő](#)kben történik.



# A vörösiszap

A vörösiszap összetétele:

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (vasoxid) 40-45 % ez adja az iszap vörös színét
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumíniumoxid) 10-15 %
- $\text{SiO}_2$  (szilíciumdioxid) 10-15 % nátrium vagy kalcium-alumíniumszilikátként van jelen,
- $\text{CaO}$  (kalciumoxid) 6-10 %
- $\text{TiO}_2$  (titándioxid) 4-5 %
- $\text{Na}_2\text{O}$  kötött nátron 5-6 %

[http://www.mal.hu/engine.aspx?page=showcontent&content=Vorosiszap\\_HIR\\_HU](http://www.mal.hu/engine.aspx?page=showcontent&content=Vorosiszap_HIR_HU)

A vörösiszap színét a 24-35 százaléknyi vasoxid-tartalom adja, de **az iszap nagy mennyiségű mérgező fémet is tartalmaz, egyebek mellett ólmot is. Ezenfelül még különféle oxidok is találhatóak benne:** alumínium-oxid 3-11, szilícium-dioxid 5-20, nátrium-oxid 5-11 és kalcium-oxid 1-3 százalékban. Egy százalék alatti mennyiségben gallium-, vanádium és ritkaföldfémek oxidjai is jelen vannak az alumíniumgyártás üledékében (a százalékos mennyiségek a szárított vörösiszatra vonatkoznak).

# Analitika

Minták	Vörösiszap fémtartalma (mg/kg)						
	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
MTA KK AKI 2010.10.05 <sup>1a</sup>	135-144	n.d.	632-677	1,64-8,59	192-219	189-195	47,9-56,7
MTA KK AKI 2010.10.05 <sup>1b</sup>	33,4-35,7	n.d.	83,4-85,8	n.d.	64,3-73,1	43,2-53,9	36,8-43,6
Bálint Analitika 2010.10.05 <sup>2</sup>	43,6-44,5	2,30-2,42	689-721	0,54-0,67	281-289	80,9-83,2	142-155
Bálint Analitika 2010.10.05 <sup>3</sup>	27,9-32,3	0,24-0,34	57,6-74,5	0,18-0,28	26,3-36,4	7,52-11,8	64,2-77,9
MÁFI 2010.10.06 <sup>4</sup>	81,6-131	0,82-1,44	360-694	0,61-2,83	143-322	96,2-177	108-172
<b>Határértékek szennyvíziszapra<sup>5</sup></b>	<b>75</b>	<b>10</b>	<b>1000</b>	<b>10</b>	<b>200</b>	<b>750</b>	<b>2500</b>

n.d. nem mérhető

1a,b Az MTA KK AKI által 2010.10.05-én a gátszakadástól 100 méterre, illetve Kolontártól 1 km-re nyugatra vett minta adatai;

2 A Bálint Analitika által 2010.10.05-én a gátszakadástól mintegy 30, illetve 50 méterre vett 2 iszapminta adatai (határértékek);

3 A Bálint Analitika által 2010.10.05-én Kolontár belterületén vett 2 iszapminta adatai (határértékek);

4 A MÁFI által 2010.10.06-án Kolontár és Devecser térségében vett 10 iszapminta adatai (határértékek);

5 Az 50/2001 (IV. 3) Korm. rendelet szerint a mezőgazdaságban felhasználásra kerülő szennyvíziszapra megadott határértékek

[http://mta.hu/data/HIREK/iszap/AKI\\_eredmenyek\\_osszefoglalasa.doc](http://mta.hu/data/HIREK/iszap/AKI_eredmenyek_osszefoglalasa.doc)

**Heterogén  
összetétel**

**Helyről helyre  
változó összetétel**

# Kioldódás

Oldhatóság g/100 ml víz	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,000098 (29°C)
SiO <sub>2</sub>	-
CaO	0,131 (10°C)
TiO <sub>2</sub>	-

„a vörösiszap az EU hulladék szabványa szerint **nem minősül veszélyes hulladéknak**, (kód: EWC European Waste Catalogue - 010309) összetevői **stabil**, kötött formában vannak jelen azokat a **víz semmilyen formában nem oldja**”

Vegyészek zsebkönyve, Bp, 1963. p404-423

száraz vörösiszap mintákon, desztillált vizes, illetve az MSZE 21420-31 szabvány szerinti pH=4,5-s ammónium-acetátos pufferben kezelése után

Minták	Oldatok fémtartalma (µg/l)						
	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
MTA KK AKI 2010.10.05 <sup>1</sup> desztillált víz	k.h.a	k.h.a	k.h.a	k.h.a	190	60	k.h.a
MTA KK AKI 2010.10.05 <sup>1</sup> ammónium-acetát puffer	k.h.a	k.h.a	k.h.a	k.h.a	k.h.a	k.h.a	k.h.a
<b>Mérés kimutatási határa</b>	<b>20</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>0,7</b>	<b>8</b>	<b>0,8</b>
<b>Határértékek szennyvízre<sup>12</sup></b>	<b>200</b>	<b>20</b>	<b>2500</b>	<b>10</b>	<b>1000</b>	<b>1000</b>	<b>5000</b>

k.h.a. - kimutatási határ alatt

1 Az MTA KK AKI munkatársai által 2010.10.05-én a gátszakadás helyének közeléből és Kolontár külterületén vett










2 minta adatai

[http://mta.hu/data/HIREK/iszap/AKI\\_eredmenyek\\_osszefoglalasa.doc](http://mta.hu/data/HIREK/iszap/AKI_eredmenyek_osszefoglalasa.doc)

# pH

## „Maró oxidkóktél”

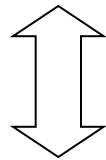
„ Erősen lúgos kémhatású, pH-értéke 13,5-14. Ehhez képest a tengervíz pH-értéke 8-9, az ammóniaoldaté 11, a háztartásban használatos fehérítő vagy sütő-, gáztűzhely-tisztító folyadékoké 12-13. ..

Így néz ki a pH-értékek skálája		
hidrogénionok koncentrációja desztillált vízhez képest		Az adott pH-értékű vegyületek
0000000	 pH = 0	Akkumulátorsav, hidrogénfluorid-sav
000000	 pH = 1	Sósav
00000	 pH = 2	Citromsav, gyomorsav, ecet
0000	 pH = 3	Grépfrút, narancslé, kóla
000	 pH = 4	Paradicsomlé, savas eső
00	 pH = 5	Lágy ivóvíz, feketekávé, tiszta eső
0	 pH = 6	Vizelet, nyál, tej
	 pH = 7	"Tiszta" víz, vér
/10	 pH = 8	Tengervíz
/100	 pH = 9	Szódabikarbóna
/1000	 pH = 10	Szappan
/10000	 pH = 11	Ammóniaoldat
/100000	 pH = 12	Fehérítő
/1000000	 pH = 13	Sütőtisztító, vörösiszap
/10000000	 pH = 14	Folyékony lefolyótisztító, vörösiszap



# A szennyezés nem fenyegeti a Fekete-tengert egy orosz szakértő szerint (200-300 km Duna-szakasz...)

Jablokov: „a vörösiszappal átitatott talajon semmi sem terem meg. Földcserére lesz szükség, és a szennyezett földet Jablokov szerint "közepes aktivitású vegyi hulladékként" kell kezelni"



8,19-es pH-értéket mértek. Szakértők elmondása szerint a szennyezett lé az egyre nagyobb vízhozamú folyókon áthaladva oly mértékben felhígult, hogy a komáromi, illetve a szobi szakaszokon már valószínűleg nem okoz gondot. Szobnál a Duna vízhozama eléri a másodpercenkénti 1500 köbmétert

# Hatások 1

## Radioaktív?

Az ÁNTSZ bejelentette, hogy a korábban felröppent állításokkal szemben a katasztrófa következtében akut sugár-egészségügyi ártalom nem volt: méréseik során csak esetenként tapasztaltak a helyszíni normális háttérsugárzásnál - 80-100 nSv/h (nanosievert/óra) - magasabb értéket (160-250 nSv/h). Az Országos Katasztrófavédelmi Főigazgatóság (OKF) információi szerint Magyarországon a természetes háttérsugárzás 60-160 nSv/h között ingadozik. [




# Radioaktivitás

- A bauxit  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  és Rn tartalma nagyobb, mint a talajokban mért átlagos koncentráció



Szinte a teljes mennyiség a vörösiszapba kerül

Lehetséges következmények:

- Lerakódott vörösiszapban lévő radionuklidok bomlásából  $\gamma$ -fotonok levegő gamma-foton teljesítménye nő 
- Magasabb  $^{226}\text{Rn}$ -tartalom  radonexhaláció
- Kiszáradt finom szemcsés vörösiszap felporzódása belélegzés általi sugárterhelés 

## Valós eredmények:

- $\gamma$ -dózis: 110-135 nGy/h (10-30 nGy/h-val több); határérték: 300-500nGy/h  
hosszabb távon: 0,042mSv/év többletdózis (háttér: 3mSv/év)
- Radionuklid koncentráció vörösiszap mintákban: magasabb a talajok átlagértékénél, de alatta van radioaktív anyagokra vonatkozó aktivitás értékeknek
- Rn-koncentráció a levegőben:  $\approx 60\text{Bq/m}^3$  lakásokban ajánlott:  $300\text{Bq/m}^3$
- Por koncentráció: részecskeméret  $< 20\mu\text{m}$ , legveszélyesebb frakció belélegzés szempontjából
- Vörösiszap belélegzésből származó sugárterhelés: töredéke a lakosságra vonatkoztatott 1 mSv/év dóziskorlátnak
- Minimális külső sugárterhelés a gamma-dózisteljesítmény-növekmény miatt , min. belső sugárterhelés a belélegzett por miatt
- Rn koncentráció általi sugárterhelés elhanyagolható



# Hatások 2

„Ha a szántóföldekre, az utakra kiömlött vörösiszap megszárad, akkor a levegőben terjedve okozhat egészségkárosodást, míg az ivóvízből ólom, cink és egyéb nehézfémek juthatnak be a szervezetbe. Ez rákkeltő. Hozzáfűzte: a teljes kármentesítéshez több száz hektárnyi talaj cseréjére volna szükség. „

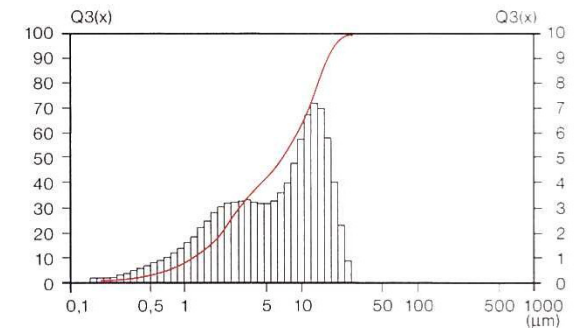
Illés Zoltán

• a levegő szálló por koncentrációja Devecseren 31,7 mikrogramm köbméterenként, az egészségügyi határérték -  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  - alatt van.

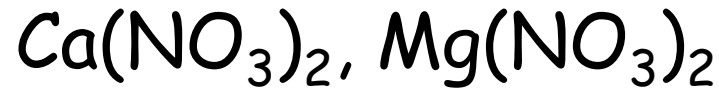
Átlag:  $33,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$   
(0,1-114), éjszaka a fűtés miatt nagyobb

1. táblázat. A vörösiszap szemcseméret-eloszlása

Részecskeméret ( $\mu\text{m}$ )	Vörösiszap (m/m%)
> 125	2,1
80-125	0,7
63-80	2,0
30-63	0,3
20-63	0,2
< 20	94,7



2. ábra. A vörösiszap finomszemcsés eloszlása



„a beleöntött magnézium és kalcium-nitrát a Rába és a Marcal torkolatáig **csökkentette a ph értéket**, ezzel a Mosoni Dunát megvédték, nem látni szennyeződést” [FN.hu](http://FN.hu), [MTI](http://MTI), Illés Zoltán környezetvédelmi államtitkár



pH≈13

$$[\text{OH}^-] = 0,1\text{M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 3,1 \times 10^{-5}$$

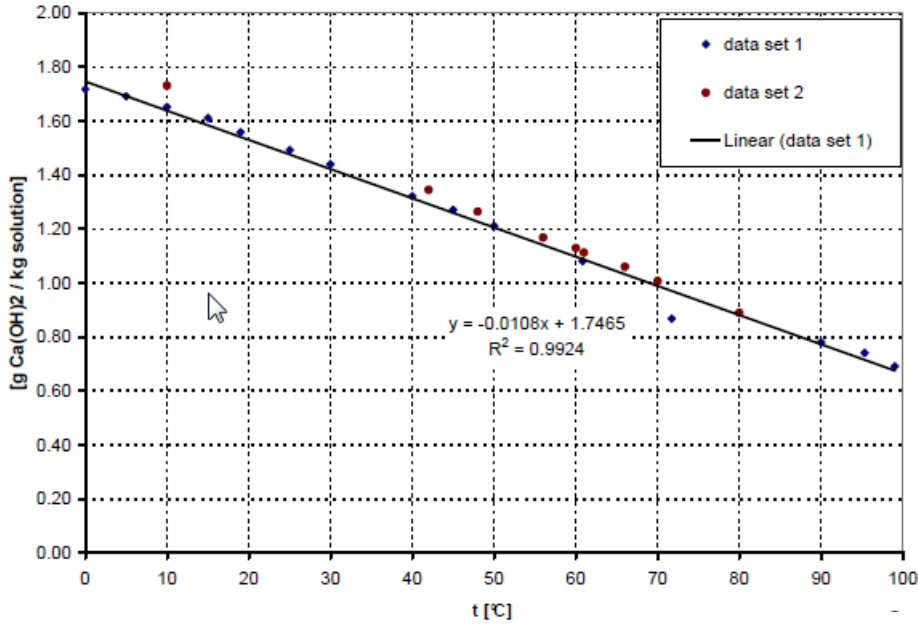
$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \frac{3,1 \times 10^{-5}}{0,01} = 3,1 \times 10^{-3} \text{M} \implies 0,23 \text{ g/l}$$

Oldhatóság: 0,185 g/100ml 0°C

Oldékonysági szorzat:  $3,1 \times 10^{-5}$

$$9,33 \times 10^{-6}$$

lime water : solubility calcium hydroxide in water



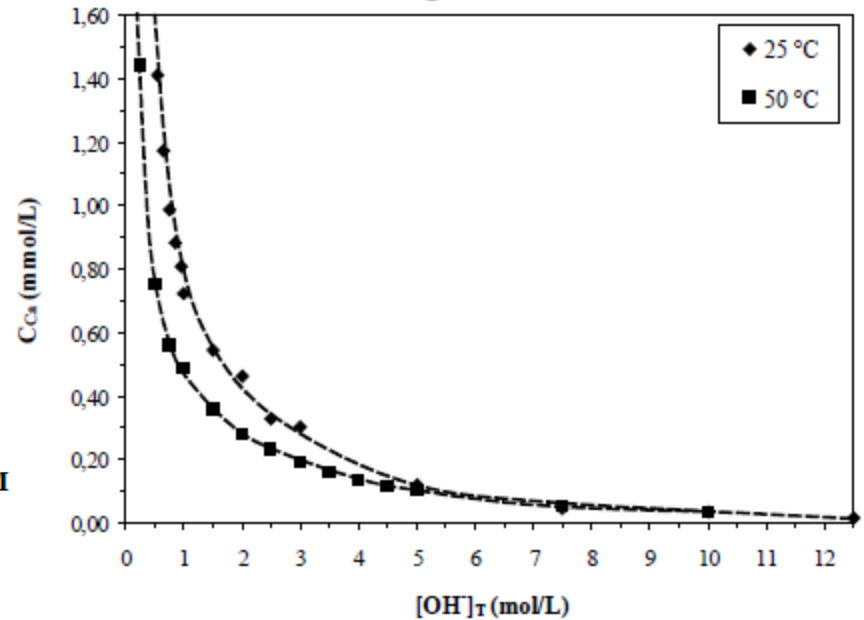
Wikipedia:

[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solubility\\_Ca\(OH\)2.pdf](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Solubility_Ca(OH)2.pdf)

### KALCIUM-HIDROXID OLDHATÓSÁGA LÚGOS ÉS EXTRÉM LÚGOS KÖZEGBEN 25 ÉS 50 °C-ON

Gácsi Attila<sup>1</sup>, Pallagi Attila<sup>1,2</sup>, Tasi Ágost Gyula<sup>1</sup>, Peintler Gábor<sup>3</sup>,  
Pálinkó István<sup>2</sup>, Sipos Pál<sup>1</sup>

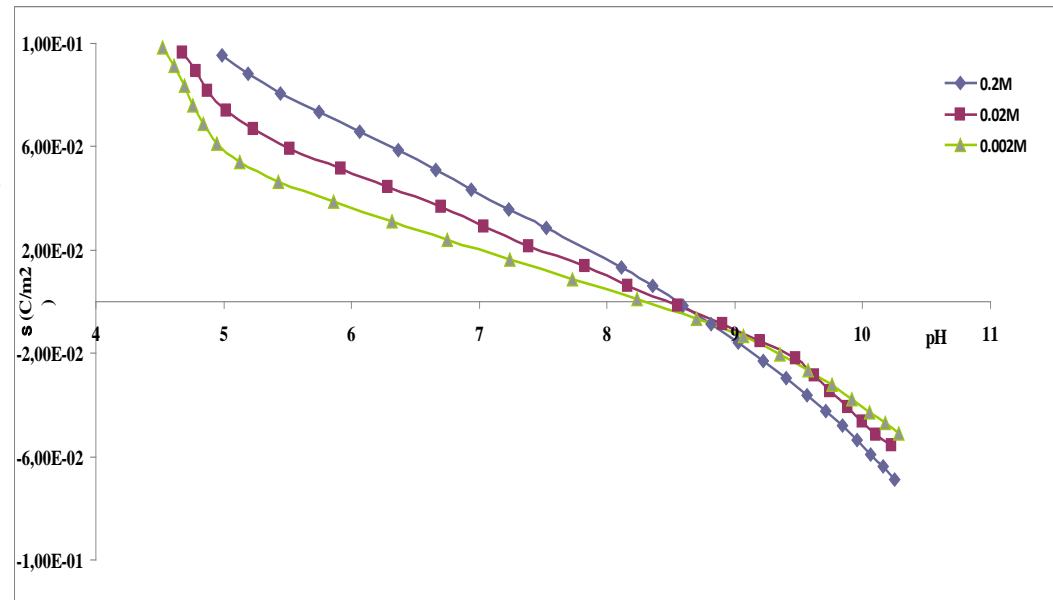
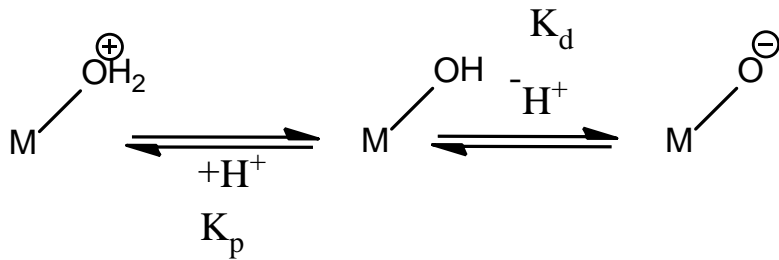
Kalcium-hidroxid oldhatósága nátrium-hidroxidban 25 és 50 °C-on



# Kolloidkémia...

## Ca<sup>2+</sup> koaguláltat?

Fém-oxidok felületi töltése:



$$\text{c.c.c} \propto \frac{1}{Z^6}$$



# Gipsz

„A védekezéshez a mátrai erőműből eddig  
500-600 tonna gipszet szállítottak ki.”

- adszorbens: kolloid  
részecskék adszorpciója,

jobb ülepedés

- $\text{Ca}^{2+}$  koaguláltat

- Oldékonyság  $6,1 \cdot 10^{-5}$

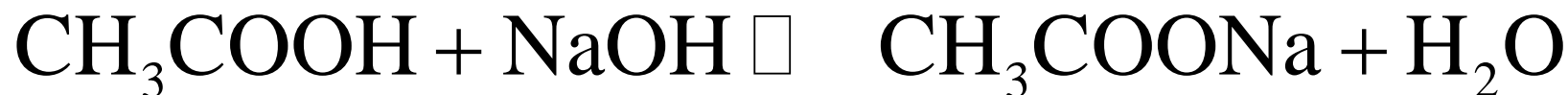
( $> \text{Ca}(\text{OH})_2$ )

0,241 g/100 ml 0°C-on



# Ecetsav

•Semlegesít:



•Fe-acetát komplex

•Na-acetát: Akut toxicitás

LC<sub>50</sub> (belélegzés útján, patkány): >30 mg/l / 1 h (RTECS).

LD<sub>50</sub> (bőrön át, nyúl): >10000 mg/kg (RTECS).

LD<sub>50</sub> (bőrön át, patkány): >3530 mg/kg (RTECS).

További toxikológiai információk:

Porait belélegezve: a légutak irritációs tünetei.

## Ökotoxicitás

Biológiai hatások:

Toxicitás halakra: L.macrochirus LC<sub>50</sub>: 5000 mg/l / 24h (Irod.)

Toxicitás Daphniára: Daphnia magna EC<sub>50</sub>: > 1000 mg/l / 48 h (IUCLID)

Baktériumtoxicitás: Ps.putida EC<sub>50</sub>: 7200 mg/l / 18 h (IUCLID)

---  
Nem szabad vizekbe, szennyvízbe vagy talajba engedni!

vége