

Szennyvízkezelés során képződő, technológiai szempontból káros ásványkiválások feltérképezése és javaslattétel ezek hasznosítására

Benyó Judit^{1,2,3*}, Mireisz Tamás³, Harman-Tóth Erzsébet^{1,4},
Márialigeti Károly⁵, Weiszbürg Tamás^{1,6}

¹ Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtani Tanszék, Budapest, Magyarország

² ELTE Környezettudományi Doktori Iskola, Budapest, Magyarország

³ Fővárosi Vízművek Zrt., Budapest, Magyarország

⁴ ELTE Természettudományi Múzeum, Budapest, Magyarország

⁵ Eötvös Loránd Tudományegyetem, Mikrobiológiai Tanszék, Budapest, Magyarország

⁶ Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Környezettudományi Tanszék, Kolozsvár, Románia

*Levelező szerző, e-mail: bejubor@staff.elte.hu

Beérkezett: 2022. szeptember 21.; elfogadva: 2022. december 12.

Összefoglalás

A kibányászható foszfátércsek fogyóban vannak. A nemzetközi kutatások alapján a felmerülő foszfáthiány enyhítésére megoldást jelenthet a szennyvíztelepeken spontán képződő, és ott üzemeltetési problémát is okozó foszfátásványok hasznosítása. A vizsgált szennyvíztisztítóban két foszfátásvány, a struvit ($[\text{NH}_4]\text{Mg}[\text{PO}_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{rombos}}$) és a vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}^{\text{monoklin}}$) okoz problémát. A technológiai folyamatban azonosítottuk azt az egyik pontot, ahol ma – szándékolatlanul – szubmikrométeres vivianitkristályok nukleációja történhet. E ponton beavatkozva, vagy e pont után egy új műtárggyal tudatosan erősítve a kristályképződést mind a nyersanyag-leválasztás, mind az üzemeltetési probléma csökkentése lehetővé válhat.

Kulcsszavak: szennyvíziszap, környezeti ásvány, struvit, vivianit, foszfát

Mapping the formation of technologically harmful mineral precipitates during wastewater treatment and proposal for the utilisation of the precipitates

Judit Benyó^{1,2,3}, Tamás Mireisz³, Erzsébet Harman-Tóth^{1,4},
Károly Márialigeti⁵, Tamás G. Weiszbürg^{1,6}

¹ Department of Mineralogy, Faculty of Science, ELTE – Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary

² ELTE Doctoral School of Environmental Sciences, Budapest, Hungary

³ Budapest Waterworks, Budapest, Hungary

⁴ Eötvös Museum of Natural History, Faculty of Science, ELTE – Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary

⁵ Department of Microbiology, Faculty of Science, ELTE – Eötvös Loránd University, Budapest, Hungary

⁶ Environmental Science Department, Sapientia Hungarian University of Transylvania, Cluj-Napoca, Romania

Summary

Based on the experience of the past decades, the 21st century is challenged with several environmental problems that call for a solution at a global level. One such problem of the foreseeable future is, according to scientific forecasts, the shortage in phosphate rocks. Phosphate minerals forming spontaneously in sewage plants and causing operational difficulties at the same time, with a proper technological design can alleviate the emerging problem of phosphate shortage.

We examined the phosphate mineral precipitation processes in a large-capacity sewage treatment plant in Hungary. Both the precipitated phases and phosphorus content characteristics of the sewage sludge were studied.

X-ray powder diffraction (XPD) was used to identify the minerals. The total phosphorus content (expressed as phosphate concentration) and the dissolved orthophosphate content of the sewage sludge samples were measured by molybdenate spectrophotometric method.

Our findings point to two main phosphate minerals: struvite ($\text{Mg}(\text{NH}_4)[\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{orthorhombic}}$) and vivianite ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{\text{monoclinic}}$) formed as technologically harmful precipitates at the sewage plant (Figure 1). The two minerals occur downstream of the digester, at separate, well-defined points of the technological line (Figure 2). Both crystalline compounds are potentially suitable for the alleviation of the impending global phosphate shortage.

We determined the total P content (expressed as phosphate concentration) of sewage sludge samples, along with the quantitative distribution of the dissolved (liquid; orthophosphate) and solid (organic phosphate, polyphosphate, phosphate minerals) fractions of the sludge prior and after the anaerobic digester tanks (Figure 3). The total P content (expressed as phosphate concentration) – in full agreement with the expectations – has practically not changed during digestion (Figure 3; columns # K1 MW vs. 5 MW). Concerning the P forms present in the sludge we expected an increase of dissolved orthophosphate at the expense of bonded phosphate after the digestion (Figure 3; column # „elméleti”); however the actual orthophosphate content dropped by 80% in the sample after the digester (Figure 3; columns # K1 vs. 5). The misfit between the stable total P content and the decreasing amount of both the dissolved (ortho)phosphate and solid polyphosphate in the digester clearly indicates the formation of submicroscopic vivianite, confirming from the P speciation side the findings of Wilfert et al. (2018). That process is triggered by the addition of FeCl_3 into the digester. The more controlled FeCl_3 treatment and/or a new technological step (mineral separator tank) included right after the digester may help the separation of up to 50% or more of phosphorus from the sludge in the form of vivianite. By that step the spontaneous and harmful mineral formation, currently visible on the technological equipment following the digestion, could also be reduced significantly.

Keywords: sewage sludge, wastewater, environmental minerals, struvite, vivianite

Előszó

Két, 19. század óta ismert igen egyszerű ásvány (struvit: $[\text{NH}_4]\text{Mg}[\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{rombos}}$, vivianit: $\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}^{\text{monoklin}}$) és a 21. századi nagy léptékű eleveniszapos komplex szennyvíztisztítási technológiák viszonya hasonló az elvesztett patkószeg és az elvesztett csata középkor óta sokak által idézett viszonyához. A szilárd fázis nemkívánatos megjelenése az alapvetően folyadékra tervezett technológiában komoly fennakadásokat eredményez, ennek minden gazdasági és környezeti kárával. Annak ellenére, hogy természettudományos, ásványtani szempontból egy nagyon egyszerű kémiai folyamatról van szó, a valós technológiában rendkívül nehéz a folyamat tényleges lefolyásának prognosztizálása, mivel túl sok a paraméter. Közülük a modellezésnél több klasszikus tudományterület (pl. ásványtan, fizikai kémia, mikrobiológia) egyidejű átlátása esetén van csak esély a megfelelőek kiválasztására. Ráadásul, miközben itt a rendszerben a kicsapódó foszfátokkal küzdünk, a foszfát már lassan tíz éve szerepel az Európai Unió kritikus nyersanyagainak listáján. A két problémakör összekötésével kínálkozik a lehetőség: alakítsuk másodnyersanyaggá a szennyvíziszapban tárolt foszfátot úgy, hogy közben a technológiai folyamatot is zavarmentessé tesszük.

Dr. Weiszburg Tamás

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtani Tanszék,
Budapest, Magyarország
Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem,
Környezettudományi Tanszék, Kolozsvár, Románia

A szennyvízkezelés során a rothasztási technológia okozta körülmények következtében a rothasztó tornyokat követő vezetékben, illetve gépészeti berendezésekben az üzemeltetést megnehezítő, olykor ellehetetlenítő mennyiségű szilárd ásványkiválások figyelhetők meg. A nemkívánatos kiválások a csővezetékek átfolyó keresztmetszetének drasztikus szűkülését és a gépészeti berendezések intenzív kopását okozzák, az üzemeltető számára komoly karbantartási feladatokat generálva. A karbantartási feladatok elvégzése a technológiai sorban fennakadásokat okoz, amelyek veszélyeztetik a megfelelő mértékű tisztítási hatékonyságot. Amennyiben sikerülne ezen anyagokat térben és időben tervezetten leválasztani, az nemcsak az üzembiztonságot, de az üzemeltetési költségek csökkenését is jelentené. A jelen kutatás egyik közvetlen eredményeként a felsorolt műszaki problémák jelentős részének megszűnését várjuk.

Mireisz Tamás

Fővárosi Vízművek Zrt., Budapest, Magyarország

Bevezetés

A foszfát az élő szervezetek nélkülözhetetlen alkotója, ezenkívül a megfelelő, megszokott színvonalú életminőség fenntartásához is elengedhetetlen, például ipari vagy mezőgazdasági felhasználása révén. A foszfát kinyerése a természetből döntően foszfáttartalmú kőzetek bányászásával történik. Napjainkban a népességnövekedés egyik

velejárója, hogy egyre nagyobb mennyiségben van szükség a foszfátnyersanyag kitermelésére, a források azonban végesek. Globális szinten annyira lecsökkent a kitermelhető foszfáttartalmú kőzetek mennyisége, hogy a foszfát 2014 óta szerepel az Európai Bizottság kritikus nyersanyagait összesítő listáján (Horta 2017). A nemzetközi kutatások előrejelzései alapján a jelenlegi foszfátkészletek erősen végesek (Vanden Nest et al. 2021). A fenntartható fejlődés érdekében új foszfátforrások megtalálása, illetve a megfelelő helyen és időben, minél hatékonyabb hasznosítása a cél. Az egyik ilyen potenciális foszfátforrás lehet a jelenlegi készlethiányok enyhítésére a szerves hulladékok foszfáttartalmának kinyerése és megfelelő hasznosítása (Vaneckhaute et al. 2015). Ez az irány több szempontból is előnyös lenne mind gazdasági, mind környezetvédelmi szempontból. Jelenleg ezeknek az anyagoknak a nagy része gazdasági terhet jelent, mivel gondoskodni kell a megfelelő elhelyezésről, hulladékként történő biztonságos lerakásról. Ugyanakkor környezeti szempontból is gondos odafigyelést igényelnek ezek az anyagok, ügyelni kell a megfelelő kezelésükre, mivel például élővizekbe jutva eutrofizációt okozhatnak, és ez komoly környezeti, természeti és ökológiai károkhhoz vezethet (Konczak–Huber 2022). Ezek a jelenleg több szempontból gondot okozó anyagok értékes összetevőik révén potenciális nyersanyagok, és megfelelő technológia kidolgozásával hasznosíthatók is lehetnek. Ilyen új, hasznosítható foszfátforrás lehet a kommunális szennyvíz (Qin et al. 2022). A szennyvízkezelés során a csővezetékekben spontán is képződnek foszfátásványok. Ezek a kristályos anyagok jelenleg üzemeltetési többletterhet rónak a szennyvíztisztító telepekre, mivel a csővezetékekben, hőcserélők falán kiválva rontják a működési hatékonyságot (Sharp et al. 2013; Wilfert et al. 2018). Ezek a szennyvízkezelés során képződő kiválások nagy foszfáttartalmú szerves hulladékoknak minősülnek (Kominko–Gorazda–Wzorek 2021). Számos kutatás bizonyítja, hogy amennyiben megfelelő mennyiségben és minőségben sikerül célzottan nagy foszfáttartalmú ásványkiválásokat leválasztani a szennyvízkezelés során, az nem csupán a szennyvíztelep üzemeltetési biztonságát növeli, hanem hozzájárulhat az egyre fenyegetőbb globális foszfátnyersanyag-hiány csökkentéséhez is (Saoudi et al. 2022). Bár a jelenség több mint fél évszázada ismert globális szinten, mégsem sikerült ez idáig valódi megoldást találni a problémára annak sokrétűsége miatt. Általában két fő potenciálisan hasznosítható foszfátásvány jelenik meg a kommunális szennyvízkezelés során: a struvit és a vivianit (Wilfert et al. 2018).

Struvit

A struvit rombos kristályrendszerben kristályosodó magnézium-ammónium-foszfát-hexahidrát ($[\text{NH}_4]\text{Mg}[\text{PO}_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{rombos}}$), mely általában fehér vagy sárgás színű, szabálytalanul törő, üveges fényű átlátszó vagy áttetsző ásvány. A struvit oldhatóságát elsősorban a mag-

nézium, ammónium és foszfát koncentrációja, valamint az oldatok pH-ja határozza meg, de képződését elősegíti a lúgos kémhatású közeg is (Doyle–Parsons 2002). A természetben leggyakrabban guanóban és húgyúti kövekben fordul elő. Szennyvíztisztítóknál képződését leginkább a szennyvíz Mg-tartalma korlátozza, célzott struvit-leválasztásnál legtöbbször szükséges a Mg adagolása is a rendszerbe (Doyle–Parsons 2002; Lorick et al. 2020).

Vivianit

A vivianit monoklin kristályrendszerű vas-foszfát-oktahidrát ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}^{\text{monoklin}}$). Üveges fényű, színtelen ásvány, mely a levegőn történő oxidáció hatására jellegzetes kékeszöldes színűvé válik (Ogorodova et al. 2017). Képződéséhez hozzájárul a pH emelkedése. Természetben főleg tengerek, tavak oxigénhiányos üledékében található meg.

A potenciálisan foszfát-nyersanyagként felhasználható ásványok képződésének elsődleges feltétele, hogy az őket alkotó ionok kellő mértékben jelen legyenek az oldatban, és megfelelő pH, hőmérséklet és áramlási viszonyok legyenek a rendszerben (Lorick et al. 2020). Szennyvíztisztítóknál a vivianit képződéséhez szükséges vasat a koagulálószerként alkalmazott vas-sók (FeCl_3 vagy vas-szulfátok) szolgáltatják (Wilfert et al. 2018).

A szennyvíztisztító telepeken az eleveniszapos szennyvízkezelési eljárás során mikrobiális közreműködéssel az oldott foszforformák kötött polifoszfáttá alakulnak (Staal et al. 2019). A szennyvíziszap-kezelés további lépésében, az anaerob rothasztásos technológia körülményeinek következtében a sejtek által megkötött polifoszfát ismét oldatba kerül ortofoszfát anionok formájában. A rothasztó létesítmények után, a hőcserélőkben, csővezetékekben a megváltozó viszonyok miatt lecsökken az oldatban lévő ionok oldhatósága, és ez működési hatékonyságot rontó ásványkiválások megjelenését okozza. A vasas koagulálószer alkalmazása előtt a struvitfókuszú leválasztáson volt a hangsúly (Doyle–Parsons 2002; Sharp et al. 2013), de mostanra a vivianit került a kutatások fókuszába (Wilfert et al. 2018), hiszen a koagulálószer új fázist eredményeznek (vivianit), ami rontja a struvitleválasztás hatékonyságát.

A vizsgálataink célja, hogy meghatározzuk a szennyvíztisztítás során képződő, az üzemeltetési hatékonyságot rontó ásványokat. Elemezzük a kristályok képződési környezetét, a szennyvíziszapban található foszfát megjelenési formáit. A szennyvíztelepen képződő ásványokat olyan szemmel is vizsgáljuk, hogy a technológiai folyamat mely pontján lehetne ezeket célzottan leválasztani, ezáltal a foszfátmentesítés során egyben foszfátnyersanyagot is termelni.

Vizsgálati anyag és módszer

A szilárd ásványos és folyékony szennyvíziszapminták egy magyarországi nagy kapacitású szennyvíztisztító telepről származnak (1–2. ábra). A mintákat a szennyvíztisztító telep több pontjáról vételeztük, kiemelve a spontán ásványképződés szempontjából leginkább érintett területeket. A mintavételek során a mintázás pillanatában helyszíni pH- és hőmérsékletmérés is történt, mivel ez a két paraméter jelentős hatással van a szennyvíztelep csővezetékeiben spontán lejátszódó ásványképződési mechanizmusokra.

A szilárd ásványkiválások minőségi azonosításához röntgen-pordiffrakciós (XPD) módszert használtunk (1. ábra), míg a folyékony halmazállapotú szennyvíziszapminták foszfáttartalmának mennyiségi és minőségi elemzése (3. ábra) megfelelő minta-előkészítési eljárás után spektrofotometriás módszerrel történt. A kémiai vizsgálat fő célja a szennyvíziszapminták összes foszfortartalmának (foszfátként kifejezve), illetve annak meghatározása volt, hogy ez a foszfát oldott (ortofoszfát) vagy kötött (szerves foszfát, polifoszfát, foszfát ásvány) formában van-e jelen. A tanulmányban két, a szennyvíztisztítási technológia szempontjából leglényegesebb mintavételi pontból származó szennyvíziszapmintát elemzést mutatjuk be.

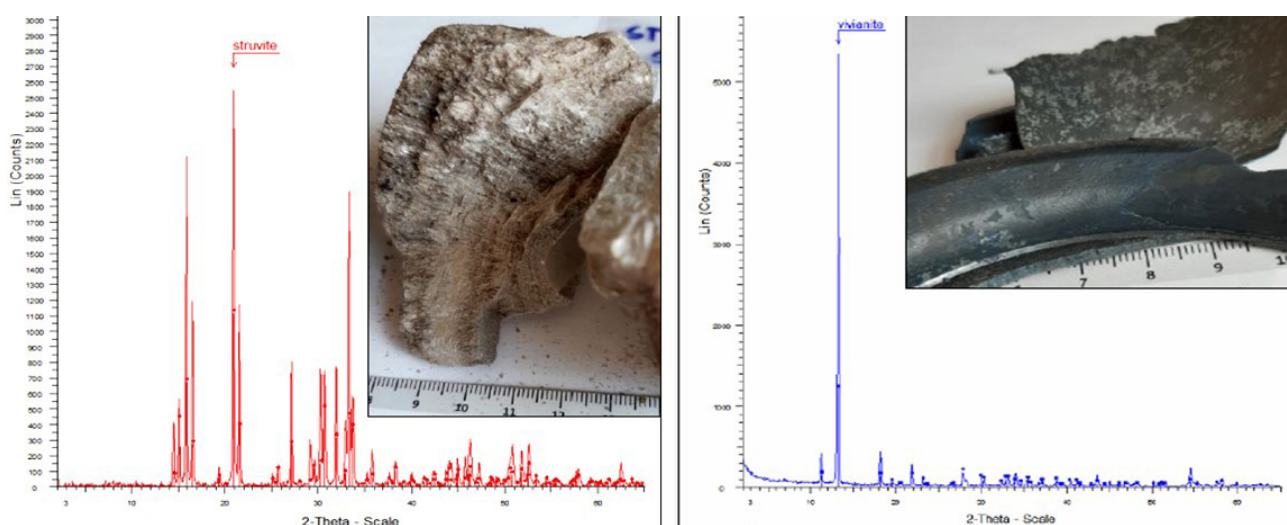
Ásványtani vizsgálatok

A röntgendiffrakciós módszer szilárd, kristályos anyagok szerkezetének meghatározására alkalmazható eljárás. Fázisanalitikai vizsgálmódszer. Működésének lényege, hogy a röntgensugár a minta kristályrácsát alkotó atomok elektronhéján, anyagra jellemző módon szóródik. A diffraktogramon megjelenő csúcsok pozíciója (szóró-

dási szöge) minőségi információval szolgál, míg a csúcs alatti területek nagyságából egy összetett mintában az egyes ásványok mintán belüli mennyisége is meghatározható. A röntgen-pordiffrakciós mérés Siemens D5000 típusú készülékkel történt, mely szcintillációs detektorral és HOPG monokromátorral van felszerelve. A felvételek 2θ üzemmódban, Bragg–Brentano-geometriával, Cu $K\alpha$ gerjesztő sugárzással készültek a $2-65^\circ$ 2θ tartományban, $0,05^\circ$ lépésközzel, lépésenként 2 s detektálási idővel (1. ábra). A minta-előkészítés során a csővezetékek faláról gyűjtött szilárd mintákat szobahőmérsékleten hagytuk megszáradni. Az előkészítés során a mintákat achát mozsárban porítottuk. A kiértékelés a Bruker AXS DIFFRAC^{plus} BASIC Evaluation Package programcsomag és adatbázis segítségével történt.

Kémiai analitikai vizsgálatok

Tanulmányunkban két iszapmintát (egy rothasztás előtti, jele K1), illetve egy rothasztás utáni (jele 5) foszfátelemező adatait közöljük. A szennyvíziszapminták összes foszfor- (foszfátkoncentrációval kifejezve) és primer (oldott) ortofoszfát-tartalmát molibdenátos spektrofotometriás módszerrel határoztuk meg. Ennek lényege, hogy az oldatban lévő, vagy oldatba vitt foszfát savas közegben ammónium-molibdenáttal foszfor-molibdén-savat képez. A keletkezett foszfor-molibdén-savban a Mo(VI)-t Mo(V)-é redukáljuk metolszulfít alkalmazásával. A reakció során kék színű komplex képződik. A kék oldatok elnyelési maximuma 680 nm. A komplexet nátrium-acetát puffer stabilizálja. Mivel a feltárt mintában jelen lévő szilikátok hasonló színreakciót adnak, ezért ezek maszkolásához citromsavoldatot (100 g/L) használtunk. A spektrofotometriás mérések Shimadzu UV-mini 1240 készülékkel, 640 nm hullámhosszúságú fény-



1. ábra Szennyvízkezelés során kiváló ásványok röntgendiffrakciós elemzésének eredményei. Bal oldal: struvit ($[\text{NH}_4]\text{Mg}[\text{PO}_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}_{\text{rombos}}$), jobb oldal: vivianit ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}_{\text{monoklin}}$)

Forrás: saját ábra

nyel történtek. A berendezéshez az adott tartományban rendelt relatív mérési hiba kb. 4%, azonban a kiértékelésnél – konzervatív megközelítéssel – 10% relatív hibával számoltunk, szerepeltetve ebben a minta-előkészítésből és a szerves minta jellegéből adódó lehetséges bizonytalanságokat is (3. ábra).

Az iszap teljes foszfortartalmának (foszfátként kifejezve) meghatározásához első lépésként a folyékony halmozállapotú mintákat bepárlócsészében, melegítőlapon szárazra pároltuk (alkalmazott hőmérséklet $70 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$), hogy víztartalmuk ne befolyásolja a minta-előkészítés további lépéseit. A száraz mintákból ezután savas mikrohullámú feltárást alkalmazva (készülék: Milestone Ethos-One mikrohullámú feltáró, feltárószer: 7 ml 65% HNO_3 , 1 ml 30% H_2O_2 , paraméterek: $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 1000 W, 10 perc felfűtési és 30 perc hűtési időtartam) oldatot készítettünk. Ezen feltárt minták spektrofotometriás mérésével kaptunk információt a szennyvíziszap teljes foszfor-koncentrációjáról (foszfátként kifejezve, 3. ábra).

Az iszapban ortofoszfát ionként oldott foszfor mennyiségének meghatározásához centrifugával választottuk el az oldatot a pelyhes frakciótól. A mintákat Hermle Z 207 M típusú centrifugával, 13 500 rpm sebességgel fél órán keresztül centrifugáltuk. Ezután a minták felülúszóját tekintettük oldat fázisnak, és ennek foszfortartalmát vizsgáltuk a fent ismertetett molibdenátos spektrofotometriás módszerrel, az eredményt itt is foszfátként adtuk meg.

A szennyvíziszapminták kötött foszfát (szerves foszfát, polifoszfát és/vagy foszfát ásvány) tartalmának meghatá-

rozása indirekt, számításos módon történt. Mivel a minták összes foszfortartalma ismert a teljes iszap feltárából származó méréseink által (foszfátkoncentrációban kifejezve), illetve a minták folyadék frakciójának ortofoszfát-tartalmát is mértük, jó közelítéssel a két mérés különbsége adja a minták bármilyen módon kötött állapotú foszfáttartalmát.

Vizsgálati eredmények

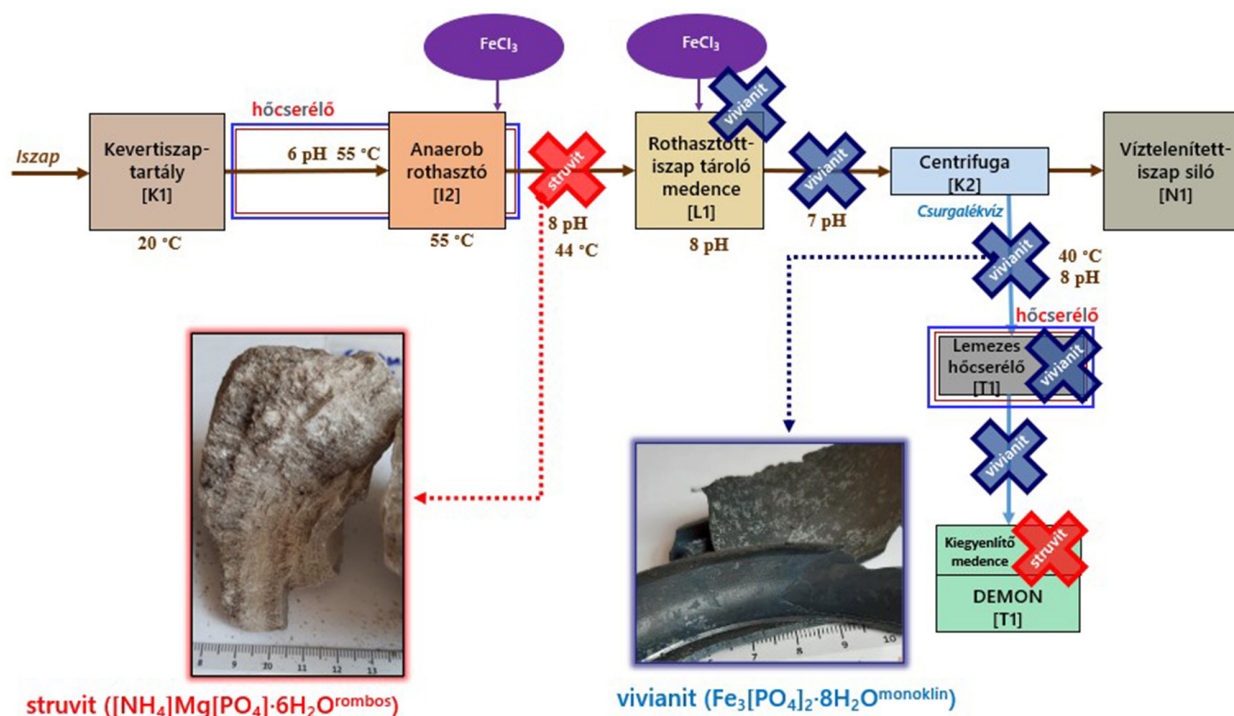
Ásványtani vizsgálatok

A röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján a szennyvíztisztítás iszapkezelési technológiájának különböző pontjain megjelenő kiválásokat két fő ásvány alkotja: az egyik a struvit ($[\text{NH}_4]\text{Mg}[\text{PO}_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rombos), a másik pedig a vivianit ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ monoklin). A két ásvány sosem válik ki azonos helyen, de mindkettő a rothasztás fázisa után jelenik meg. A mérés során kapott röntgendiffraktogramok és a vizsgált minták az 1. ábrán láthatók.

Az azonosított ásványok megjelenési helye az eleveniszapos szennyvíztisztítási eljárás során, valamint a mért hőmérséklet- és pH-értékek a 2. ábrán láthatók.

Kémiai analitikai vizsgálatok

A szennyvíziszap foszfátkoncentrációban kifejezett teljes foszfortartalmának és annak fázisok közti mennyiségi és minőségi megoszlásának vizsgálatokor a 3. ábrán látható



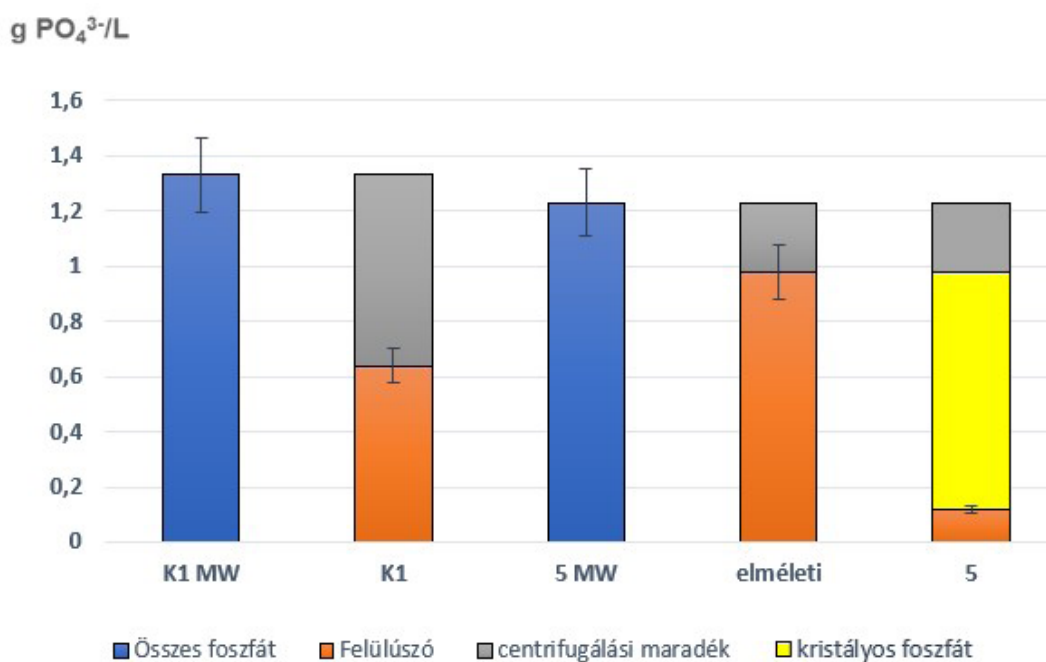
2. ábra | Biológiai foszforeltávolítást alkalmazó eleveniszapos szennyvíztisztítás szennyvíziszap-kezelésének egyszerűsített folyamatábrája az azonosított, technológiailag káros ásványkiválások megjelölésével
Forrás: saját ábra

eredményeket kaptuk. A K1 megnevezésű minta az anaerob biológiai rothasztást megelőző, az 5-ös minta pedig a rothasztási lépés utáni szennyvíziszapmintát jelöli. A mintajelölések után szereplő „MW” a savas mikrohullámú feltárással készített mintákra, azaz az iszap teljes foszfortartalmára utal. A mérés során kapott eredményekhez konzervatív megközelítéssel 10% relatív hibát rendeltünk. Ez a megadott hibaszázalék azonban nem befolyásolja a minták között mért jelentős eltéréseket, ahogy ez a 3. ábrán is látható. Mivel a rothasztásos szennyvíziszap-kezelési lépés során a polifoszfát nagy része újra oldott ortofoszfát formává alakul, az „elméleti” megnevezésű oszlopba ezt a várt, becsült fázisonkénti megoszlást tüntettük fel: nő az oldott ortofoszfát aránya (narancssárga oszlophányad a rothasztás előtti, azaz a K1 állapothoz képest). A mérés szerint a rothasztott minta szeparált folyadékfázisának oldott ortofoszfát tartalma ugyanakkor jelentősen, a hatodára csökkent (K1 oszlophoz képest az 5-ös minta narancssárga oszlophányada).

Vizsgálati eredmények értékelése, következtetések levonása

Az ásványtani vizsgálatok és az üzemeltetési tapasztalatok alapján megállapítható, hogy számottevő ásványképződés csak az anaerob rothasztási lépés után tapasztalható. Az elvégzett röntgendiffrakciós elemzés szerint a szennyvíztelepek csővezetékeiben és technológiai berendezéseiben jelenleg spontán képződő és üzemeltetési problémákat okozó szilárd halmazállapotú kiválásokokat (2. ábra) – összhangban a szakirodalommal – a vizsgált szennyvíztisztítónál is két fő ásvány okozza: a struvit ($[\text{NH}_4]\text{Mg}[\text{PO}_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}^{\text{rombos}}$) és a vivianit ($\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}^{\text{monoklin}}$). Ezek sosem együtt, hanem egyedüli kiválásként fordulnak elő a technológiai berendezésekben. Hozzáférhető foszfáttartalma miatt mindkét ásvány potenciálisan hasznosítható lehet foszfát nyersanyagként.

A spontán ásványképződés okait keresve nyomon követtük a rothasztóberendezés bemeneti és kijöveteli ol-



3. ábra

Szennyvíziszap foszfortartalmának spektrofotometriás módszerrel meghatározott értékei és azok megoszlása a szennyvíziszap fázisai között. A rothasztás során az iszap teljes, foszfátként megadott foszfortartalma kismértékben csökkent. A centrifugálással folyadék (= felülúszó) és szilárd csapadék (= centrifugálási maradék) fázisokra szeparált rothasztás előtti iszapban az oldott ortofoszfátion mennyisége (K1) az iszap teljes foszfortartalmának gyakorlatilag a fele, míg a rothasztás utáni iszapban az oldott ortofoszfátion mennyisége (5) az iszap teljes foszfortartalmának 10%-a körül mozog.

Mintajelölések:

K1 MW: az anaerob rothasztás előtti minta mért teljes foszfortartalma, foszfátként kifejezve (savas mikrohullámú feltárási nyomán);

K1: az anaerob rothasztás előtti minta mért oldott ortofoszfát tartalma („felülúszó”);

5 MW: az anaerob rothasztás utáni minta mért teljes foszfortartalma, foszfátként kifejezve (savas mikrohullámú feltárási nyomán);

elméleti: elvi séma, ami a rothasztásos szennyvízkezelési lépés után a fázisok várt eltolódási irányát mutatja (csökkenő polifoszfát – a pelyhes centrifugálási maradékból, illetve növekvő ortofoszfát oldva, a felülúszóként definiált oldat fázisban);

5: az anaerob rothasztás utáni minta mért oldott ortofoszfát tartalma („felülúszó”), és az elméletileg várttól eltérő változási irány értelmezése (az ásványfázis megjelenése)

Forrás: saját ábra

dalán az iszap teljes foszfortartalmát (foszfátként kifejezve), és ezen belül az egyes foszforformák mennyiségének változását. Mint az analitikai vizsgálatainkból látszik, a szennyvíziszap összes foszfortartalma a rothasztás során – összhangban az elvárásokkal – lényegesen nem változik. Az oldott foszfor (ortofoszfát) mennyisége a rothasztó után jelentősen, mintegy hatodára csökken, szemben az elvárt növekedéssel. Ugyanakkor nem vonható kétségbe, hogy ebben a technológiai lépésben a sejtekben kötött polifoszfát mennyisége is csökken. A változatlan összfoszfortartalom mellett tehát mindkét ismert, várt foszforforma (oldott ortofoszfát és biológiailag kötött foszfát) mennyisége csökken. Ez az ellentmondás csak egy harmadik – a polifoszfáthoz hasonlóan szintén nem oldatban lévő – foszfátforma jelenlétével magyarázható meg. Ez a harmadik foszfátforma a kristályos foszfát. Kristályos fázis a mintavételi szakaszon még nem válik ki a csövek falára, és közvetlenül a rothasztott iszapban sem vehető észre optikai mikroszkópi megfigyeléssel. Mindez arra utal, hogy szubmikrométeres kristályokként keletkezik a rothasztás utolsó szakaszában. Kiválásként a rendszer rothasztás utáni szakaszában előbb struvit jelenik meg a rothasztó utáni föld alatti csővezetékben, majd sokáig vivianit jelentkezik, végül a nitrógenmentesítés előtt újra struvit jelenik meg (3. ábra).

A rothasztóra menő kevert iszap hőmérséklete 20 °C-ról 55 °C-ra emelkedik, miközben a pH is emelkedik, kb. 6-ról kb. 8-ra. Mindkét változás kedvez a struvit kicsapódásának. Vasadagolás kétszer történik, először a rothasztóba, a teljes vasmennyiség kb. harmada, majd a maradék a rothasztott iszaptárolóba. Az elsőként adagolt vas mennyisége látszólag kevés a vivianit érdemi kiválásához, hisz a rothasztó és a rothasztottiszap-tároló közötti csővezetékre a struvitkiválás jellemző. A rothasztóból kijövő iszap hőmérséklete útban a rothasztott iszap tárolómedencéje felé 10 °C-kal csökken, 55 °C-ról kb. 45 °C-ra. A rothasztottiszap-tárolótól kezdve viszont – a vas nagy koncentrációja okán – sokáig a vivianit lesz a berendezésben leváló foszfát (2. ábra). Keletkezését a felszabaduló ortofoszfát és redukzív körülmények miatt a hozzáadagolt vas(III)-kloridból származó vas(II)ionok teszik lehetővé. A parányi kristályokat a rothasztóból távozó iszap ragadja magával, hogy azután a hűlő rendszer áramlási szempontból kritikus részein ezek nukleációs magként viselkedve a csőfalakon is elősegítsék a kristályok megtapadását és továbbnövekedését. A centrifugák környezetében is jellemző a vivianit leválása, a centrifugálás nyomán elkülönülő vízvonalon. A centrifugálás egyrészt megemeli a víz hőmérsékletét, másrészt a turbulenciából adódóan CO₂-kigázosodás és ebből adódóan pH-emelkedés is előfordulhat, ami szintén kedvez a vivianitleválásnak. A vízvonalon a denitrifikáló berendezés előtti kiegyenlítő tartályban már újra a struvit lesz a kiváló foszfát, mellette a főlös vas már oxi-hidroxidként válik le.

Mindezek alapján a vivianit rothasztó utáni spontán kiválásának (1–2. ábra) okát elsődlegesen nem közvetle-

nül a problémás csőszakaszok hőmérséklet- és/vagy pH-változásaiban kell keresni, hanem korábban, magában a rothasztóban. Megfigyeléseink összhangban állnak a vas szemszögéből, szintén főlösiszap-, illetve rothasztottiszap-mintákból szerzett adatokkal (Wilfert *et al.* 2018). A szerzők a vasadagolás (akár Fe²⁺, akár Fe³⁺ formában) miatt potenciálisan keletkező vivianit oldaláról vizsgálták az iszapokat, iszaprothasztást is alkalmazó létesítményekben. Wilfert és munkatársai (Wilfert *et al.* 2018) azt találták, hogy már a főlösiszapban, a rothasztás előtt is az Fe²⁺ a domináns (>50%) vasforma, a rothasztás után ez a dominancia tovább erősödik. A rothasztás előtti főlösiszapban is jelen volt már a vivianit a Mössbauer-spektroszkópiás mérések tanúsága szerint, és a vivianitban kötött foszfát aránya a rothasztott iszapban elérhette a teljes foszfáttartalom 70-90%-át is (maximum, függetlenül a feleslegben adagolt vas mennyiségétől). Munkánk tehát a foszfátformák oldaláról közelítve erősítette meg, hogy a rothasztóban kristályos foszfát, minden valószínűség szerint vivianit kristályok növekedése kezdődik, ez rakódik le a későbbiekben a berendezésben (rothasztott iszaptároló, centrifuga előtti és utáni régió).

A nemzetközi kutatások alapján a szennyvízből és szennyvíziszapból történő irányított foszfátleválasztás egyik lehetséges módja – a pH- és ionarány változtatása (Siciliano *et al.* 2020), illetőleg az elektromos erőterrel történő kicsapás (Kuscu-Eke 2021) mellett – a kristályok növekedéséhez szükséges nukleációs magok bejuttatása a rendszerbe (Ueno-Fujii 2001). Eredményeink azt mutatják, hogy a vizsgált szennyvíztisztítóban a kristálycsírákat – akaratlanul – egy nem kívánt helyen létrehozuk. Ha itt – például a vas-klorid jobban szabályozott adagolásával – elkerülhető a kristálycsírák kialakulása, akkor a következő csőszakaszokon várhatóan nem kell számolni a vivianit kiválásával. Vagy megfordítva: ha a rothasztóban elindítjuk és akár fokozzuk is a nukleációt, akkor egy, a rothasztó utánra közvetlenül beépített új műtárgyban a vivianit kiválasztható lehet, és ezzel a szennyvíziszap összes foszfortartalmának akár több mint 50%-a is újrafelhasználhatóvá válik.

Konklúzió

Az eddigi vizsgálataink alapján a szennyvíztisztítóban az üzemeltetési problémákat okozó szilárd halmazállapotú kiválások a rothasztó után jelennek meg, anyaguk struvit ([NH₄]Mg[PO₄].6H₂O^{rombos}), illetve vivianit (Fe₃[PO₄]₂.8H₂O^{monoklin}). Mindkét azonosított ásvány kristályos foszfátvegyület, a szennyvíztisztítás folyamatában adott berendezésszakaszon vagy egyik, vagy másik fázis van jelen, együtt nem fordulnak elő. A vivianit a vasadagolás után, redukzív közegben jelenik meg. A kivált foszfátok hasznosításának egy lehetséges módja a foszfátnyersanyagként történő felhasználás. Eredményeink azt mutatják, hogy a szennyvíziszapban lévő összes foszformennyiség akár fele is leválasztható lehet a rothasztó utáni beavatkozással.

A kutatásunk során elért eredmény elősegíti a projekt további előrehaladását. Célunk, hogy a technológiai folyamatba egy kerülőág kiépítésével és kristályképződés szempontjából ideális, manipulált körülmények biztosításával irányítottan leválasztható legyen a potenciálisan hasznosítható foszfát-nyersanyag, amivel egy időben a rothasztás után a technológiai berendezéseken jelenleg megjelenő káros spontán ásványképződés is jelentősen mérséklődne.

A szennyvíztisztítóban lejátszódó folyamatok pontosabb feltérképezéséhez elengedhetetlen az iszapban feltételezett kristálycsírák azonosítása (pl. Mössbauer-spektroszkópia segítségével a vivianit esetében). Az ideális technológiai lépések megtalálása érdekében eddigi eredményeinkre támaszkodva a továbbiakban modellezési kísérleteket végzünk majd.

Köszönetnyilvánítás

A 999840 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2020 pályázati program finanszírozásában valósult meg.



Irodalomjegyzék

- Doyle, D. J. & Parsons, A. S. (2002) Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, Vol. 36 pp. 3925–3940. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00126-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00126-4)
- Horta, C. (2017) Bioavailability of phosphorus from composts and struvite in acid soils. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Vol. 21. No. 7. pp. 459–464. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v21n7p459-464>.
- Kominko, H., Gorazda, K., & Wzorek, Z. (2021) Formulation and evaluation of organo-mineral fertilizers based on sewage sludge optimized for maize and sunflower crops. *Waste Management*, Vol. 136. pp. 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.09.040>
- Konczak, M. & Huber, M. (2022) Application of the engineered sewage sludge-derived biochar to minimize water eutrophication by removal of ammonium and phosphate ions from water. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 331. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129994>
- Kuscu, O. S. & Eke, E. (2021) Recovery of struvite from sewage sludge using pulsed electric field technique and process optimization. *Water Air and Soil Pollution*, Vol. 232. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05220-1>
- Lorick, D., Macura, B., Ahlstrom, M., Grimvall, A., & Harder, R. (2020) Effectiveness of struvite precipitation and ammonia stripping for recovery of phosphorus and nitrogen from anaerobic digestate: a systematic review. *Environmental Evidence*, Vol. 9. <https://doi.org/10.1186/s13750-020-00211-x>
- Ogorodova, L., Viganina, M., Mel'chakova, L., Rusakov, V., Kosova, D., Ksenofontov, D., & Bryzgalov, I. (2017) Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphate: Vivianite. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 110. pp. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.02.020>
- Qin, P., Hui, H., Song, W., Wu, H., & Li, S. (2022) Characteristics of fused calcium magnesium phosphate fertilizer (FCMP) made from municipal sewage sludge and its properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 10. No. 6. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108563>
- Saoudi, M., Dabert, P., Vedrenne, F. & Daumer, M.-L. (2022) Mechanisms governing the dissolution of phosphorus and iron in sewage sludge by the bioacidification process and its correlation with iron phosphate speciation. *Chemosphere*, Vol. 307. Part 2., 135704. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135704>
- Sharp, R., Vadiveloo, E., Fergen, R., Moncholi, M., Pitt, P., Wankmuller, D., & Latimer, R. (2013) A theoretical and practical evaluation of struvite control and recovery. *Water Environment Research*, Vol. 85. pp. 675–686. <https://doi.org/10.2175/106143012X13560205145253>
- Siciliano, A., Limonti, C., Gurcio, G. M., & Molinari, R. (2020) Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater. *Sustainability*, Vol. 12. No. 18. 7538. <https://doi.org/10.3390/su12187538>.
- Staal, L. B., Petersen, A. B., Jorgensen, C. A., Nielsen, U. G., Nielsen, P. H., & Reitzel, K. (2019) Extraction and quantification of polyphosphates in activated sludge from waste water treatment plants by 31P NMR spectroscopy. *Water Research*, Vol. 157. pp. 346–355. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.065>
- Ueno, Y. & Fujii, M. (2001) Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology*, Vol. 22. No. 11. pp. 1373–1381. <https://doi.org/10.1080/09593332208618196>.
- Vanden Nest, T., Amery, F., Fryda, L., Boogaerts, C., & Billbao, J. (2021) Renewable P sources: P use efficiency of digestate, processed animal manure, compost, biochar and struvite. *Science of the Total Environment*, Vol. 750. 141699 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141699>
- Vaneckhaute, C., Janda, J., Meers, E., & Tack, F. M. G. (2015) Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use in time: a comparison between recovered struvite, FePO₄-sludge, digestate, animal manure, and synthetic fertilizer. In: Rakshit, A., Singh, H. B., & Sen, A. (eds) *Nutrient use efficiency: From basics to advances*. Springer, New Delhi, pp. 73–85. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2169-2_6.
- Wilfert, P., Dugulan, A. I., Goubitz, K., Korving, L., Witkamp, G. J., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2018) Vivianite as the main phosphate mineral in digested sewage sludge and its role for phosphate recovery. *Water Research*, Vol. 144, pp. 312–321. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.020>