

SZENNYVÍZISZAP ÉGETÉS HAMUJÁNAK JELENLEGI SORSA, TÁVLATI HASZNOSÍTHATÓSÁGA

DR. KÁRPÁTI ÁRPÁD PHD.
PANNON EGYETEM, KÖRNYEZETMÉRNÖKI INTÉZET

Kulcsszavak: körkörös gazdálkodás, szennyvíziszap égetés, hamu, kezelési módszerek, újrahasznosítási lehetőségek

BEVEZETŐ

A szennyvíziszapok mezőgazdasági hasznosítása napjaink körkörös gazdálkodásának egy nagyon fontos eleme. Hasznosítja a szennyvíz szerves anyagait, redukált nitrogén és foszfát tartalmát is. Persze felmerül számos problémája is, mint a higiénés biztonság garantálása, s a veszélyes szerves anyagok és nehézfémek áttétes hatásai a talajokban. Megfelelő tovább feldolgozással, biztonságos kihelyezéssel, adagolással ezek ma már kellőképpen kézben tarthatók. Az iszap égetése ugyanilyen biztonságot jelent, de egyben óriási veszteséget is a tápanyagok újrahasznosítását illetően. Az iszapban az égetés után már csak a foszfát az esetlegesen hasznosítható komponens, sajnos szennyezve az égetés során koncentrálnódó nehézfém tartalommal. Éppen ezért jelenleg az csupán építőanyag komponensként kerül hasznosításra. Európában legtöbb szennyvíziszap hamut Németország termeli. Iszaphamuját a mezőgazdasága nem hasznosítja. Mintegy harmadát utépítésben használják fel, harmadát

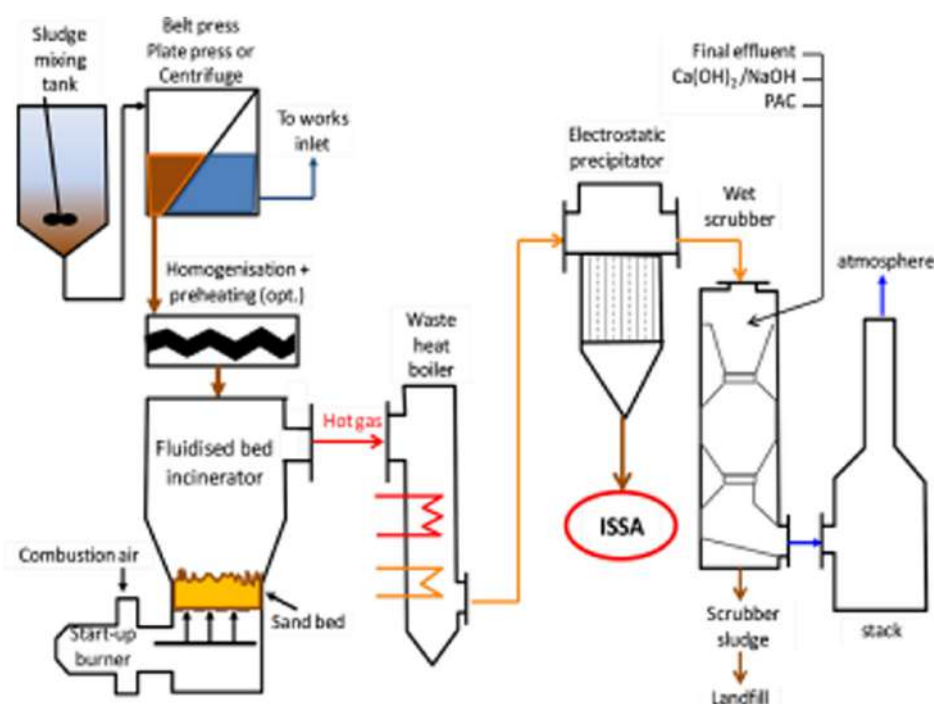
különböző bányajáratokban helyezik el, további harmadát elföldelik. A hamu foszfát tartalma növényi hasznosíthatóságának növelése, valamint a nehézfém tartalmának a szeparálása, esetleges újrafelhasználása jelent napjaink kutatóinak fontos feladatot, továbblépést jövő számára a körkörös gazdálkodás adott termelői ág tekintetében történő zárásához, a szennyvíziszapok hamujának a felhasználásához.

SZENNYVÍZISZAP ÉGETÉS HAMUJÁNAK JELENLEGI SORSA, TÁVLATI HASZNOSÍTHATÓSÁGA

A szennyvíziszap égetés és hamujának összetétele

A szennyvíziszapokat cementgyárakban, egyes tüzelésű berendezésekben és mono-égetőkben is el lehet égetni. Gyakorlati megvalósításáról, műveleti problémáiról kitűnő áttekintőt készített (Werther és Ogada, 1999). Ez rövidítve magyarul is megjelent Peszmeg és Pulger (2006) ismertetőjében, valamint egyik oktatási jegyzetünkben (Fazekas et al. 2013). Napjainkra a szennyvíziszapok fluid ágyas mono-égetése vált általánossá, melynél így a hamu csak az iszapból ered (1. ábra).

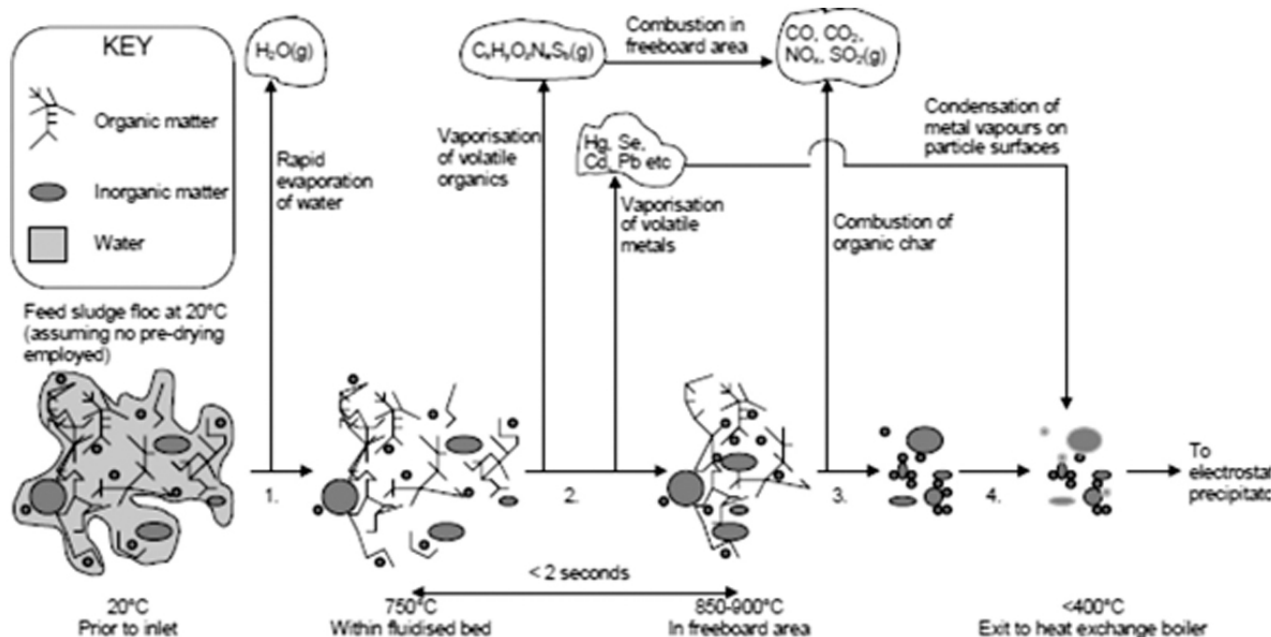
- Sludge mixing tank – Iszaptartály
- Belt press, Plate press or Centrifuge – Iszapvíztelenítés
- Combustion air – Égetéshez levegő
- Sand bed – Homokágy
- Fluidised bed incinerator – Fluid ágyas égetőtér
- Hot gas – Forró füstgáz
- Waste heat boiler – Hulladékhő hasznosító
- Electrostatic precipitator – Elektrosztat. porleválasztó
- Wet scrubber – Nedves mosó
- Scrubber sludge – Mosó iszapja
- Landfill – Lerakás
- Stack – Füstelvezető (légkörbe)



1. ábra A szennyvíziszap égetés fő egységei, lépései (Arundel, 2000)

Az iszapot az ilyen égetésnél valamilyen előmelegítés után a fluid ágyas égetőtérbe juttatják, ahol a víztartalma gőzzé alakul. Ugyanitt szerves anyagai részben illó molekularészekké bomlanak. Ezt követően az utóbbiak a kondenzált széntartalommal, ammóniummal együtt 850-900 °C hőmérsékleten elégnék. A forró füstgázba kerül az égéstermékekkel együtt a maradék szilárd szervesetlen rész is, amelyet hűtés, füstgáz hő-hasznosítás után általában 200-250 °C-on elektrosztatikus porleválasztóban tartanak vissza. Gázfázisba kerül az égéstérben az iszap nehézfém tartalmának egy része is (Hg, Se, Cd, Pb és egyéb, adott hőmérsékleten illó vegyületek), melyek azután a kiégett hamu-részecskékre kondenzálódva a füstgáz lebegő részeivel együtt kerülnek eltávolításra a porleválasztóban, vagy a füstgáz nedves mosásakor (2. ábra)

1. Iszap bevitele a fluidágyas égetőbe – víz gyors elpárolgatatása a fluidágyban 750 °C-n
2. Illó részek távozása a száraz iszaptól, ugyanitt a szerves molekulatöredékek oxidációja,
3. Szilárd szerves maradék égése, miközben időszakosan oxigénhiányos terekben fém-sók (Hg, Se, Cd, Pb, stb) redukciója, párolgása, ismételt oxidációja, a szerves anyagok teljes kiégése (CO , CO_2 , NO_x , SO_2 gázokká) végbemehet. 850-900 °C-on alumina-szilikátok részleges megolvadása is megtörténik.
4. Füstgáz hőcseréje, lehűlése után gőz állapotú fém-sók kondenzációja 200-250 °C-on a füstgáz szilárd részecskéire, majd azok elválasztása az elektrosztatikus porleválasztóban.

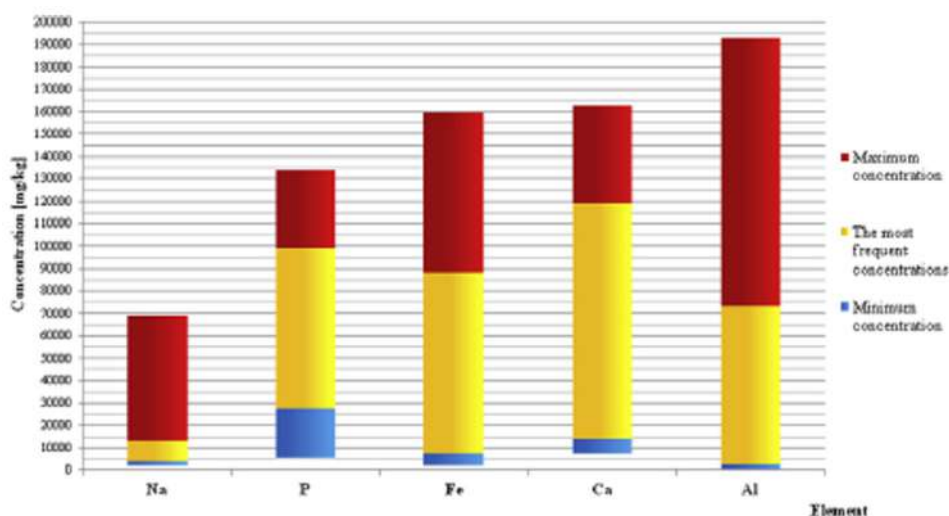


2. ábra Az iszapégetésnél az égőtérben, a hő-hasznosítóban és a porleválasztásnál lejátszódó folyamatok tömör áttekintése (Donatello, 2009)

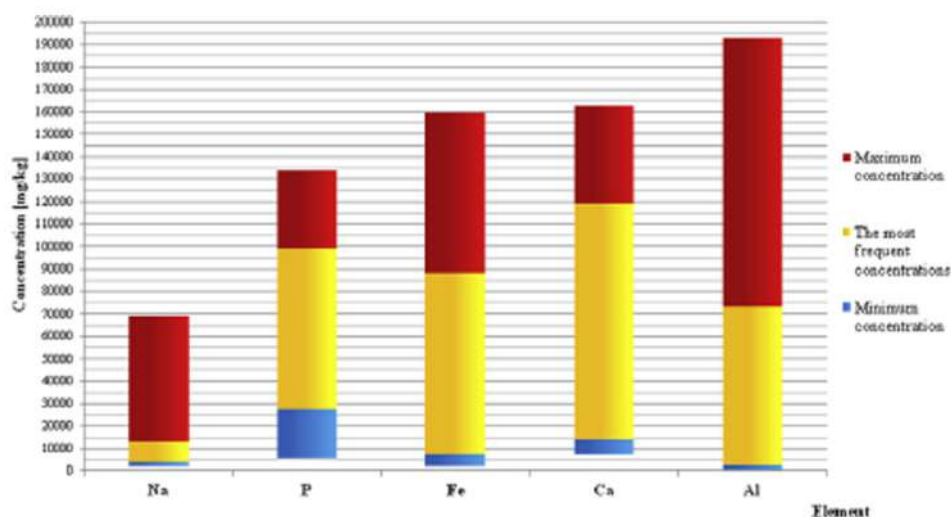
Fontos tudni, hogy a mono-égetés hőmérséklete több száz fokkal kevesebb, mint a vegyes égetése. Részben ezért is a hamujának az összetételén túl a megjelenési formája is más, mint a vegyes égetésé, sokkal finomabb, porszerű. A rothasztott iszap szárazanyagának a mintegy harmada inert rész lesz a hamumaradék, benne az iszap foszfát tartalmával, a hidroxidjaiból keletkező oxidokkal, és szilikátokkal.

Az iszapégetésnek a század elejétől bekövetkezett nagyarányú fejlődése, elterjedése hozta szükségyszerűen magával az égetési maradék, az iszaphamu elhelyezésének problémáját. Azt a lényegesen kisebb értéke miatt közvetlenül már senki nem akarja a talajokra kihelyezni, holott értékes komponenseinek koncentrációja még igen jelentős (Cieslik et Konieczka, 2017). K, Mg, Na, és P tartalmuk 1.5-12.1, 9.9-14.9, 3.6-13.3, valamint 27,4-99,0 g/kg között változik. Általános annak a föld alá történő elhelyezése, deponálása. Csak kisebb része hasznosul ma még az útépitéseknél. Ez az iszaphamu teljes anyagmennyiségében történő bedolgozás, a

jövőben esetleg növekvő értékű ritkaföldfém komponenseinek szelekciója, foszfor tartalmának hasznosítása nélkül (Donatello et Cheseaman, 2013; Krüger et Adam, 2015). Kérdés, hogy az égetés hamujának hasznosíthatóságát lehet-e valamiképpen a tovább feldolgozással növelni. Jelenleg közvetlenül adódó lehetőségek még a különböző téglákba, térburkoló elemekbe, könnyű építőelemekbe, könnyű és nehéz kerámiákba, vakoló és betonkészítmények cementjeibe, köztük a Portlandcementbe történő beépítés is (Smol et al. 2015). Azonban ezek a megoldások is az iszaphamu foszfát tartalmának az elvesztését jelentik. Pedig az iszaphamu foszfát tartalma a gyenge minőségű nyersfoszfát nyersanyagokéhoz hasonló. Az iszaphamuknak viszont jelentős mellette a nehézfém tartalma, ami a már bemutatott korlátozás miatt a termőtalajokra történő közvetlen kihelyezésüket megakadályozza. A szennyvíziszap égetés hamujának az átlagos összetételét a **3. és 4. ábrák** mutatják (Cieslik et Konieczka, 2017).



3. ábra A főbb komponensek (elemek) koncentrációi az európai és ázsiai országok szennyvíziszap hamuiban (maximumok/átlagok/minimumok).



4. ábra Az iszaphamuban közepes koncentrációkban levő elemek koncentrációi az európai és ázsiai országok esetében (maximumok/átlagok/minimumok).

A szennyvíziszap hamujának a döntő része Si, Al, Ca, Fe és P vegyület. Kristályos formáik a kvarc (SiO_2), a kalcium-foszfát (Whitlockite - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) és a hematit (Fe_2O_3). Az iszap alumínium tartalma feldspárként és amorf üvegyszerű fázisban lesz jelen. A hamu küllemre nagyon finom por. Széntartalma rendszerint 3 % alatti. A szennyvíziszap Hg, Cd, Sb, As és Pb tartalmának egy része illó formába kerülhet az égetésnél (Elled et al. 2007), de üzemi vizsgálatoknál úgy tapasztalták, hogy végül is a Hg 20, az As 93, a Cd és Pb esetében annak 100 %-a maradt vissza az égetés hamujában az arra történő kondenzációjuk révén (Van de Velden et al. 2008). Fontos lehet azonban, hogy a hamuknak nem a teljes, hanem csak az oldható nehézfém tartalma veszélyes a talajokban a növényzetre. Más kérdés, hogy a talajok mikroorganizmusai a közvetlenül nem oldható nehézfémeket is képesek hosszabb távon bizonyos mértékben mobilizálni, vízzeloldhatóvá tenni. Lassú ütemben beoldhatják a fémeket is szerves komplexek formájába az általuk folyamatosan alakításban levő talajba. Német-

országban jelenleg a szennyvíziszap égetők hamujának (mintegy 300 ezer tonna/év) minimális részaránya (5 %-a) kerül abból újrahasznosításra a mezőgazdaságban, míg kevesebb, mint harmada (29 %) hasznosul az útépitésben. 39 % bányákban kerül elhelyezésre, 29 % pedig talajfelszín alatt kerül deponálásra (Krüger et Adam, 2015).

A 26 németországi mono-égető hamujának a vizsgálatából megállapították, hogy a döntően lakossági szennyvizet tisztító üzemek iszaphamujának az átlagos foszfor tartalma 8,9 %, míg iparival kevert szennyvizet tisztítókénál ez átlagosan csak 4,9 %. Tisztán ipari szennyvizet tisztító üzemek iszaphamuja pedig már átlagosan csak 2,2 % foszfort tartalmaz. Ez azt jelenti, hogy a foszfor döntően a lakosságtól ered, és független az iszapégetés módjától. Az iszaphamuk talajra akkor hasznosíthatók, ha a műtrágya előírásoknak eleget tesznek a nehézfém szennyezettségüket illetően. A német előírásoknak viszont az ott keletkezett iszaphamuk döntő hányada valamelyik mutatója tekinteté-

ben nem felelt meg. Ezek a határértékek jelenleg Németországban a hamu mezőgazdasági hasznosíthatóságára a következők:

Komponens	Koncentráció (mg/kg)
Arzén	40
Kadmium	50
Nikkel	80
Ólom	150
Higany	1

Ez azt is jelentette, hogy az országos iszapmennyiségnek ott a 78 %-a, illetőleg a foszfor tartalmának a 68 %-a közvetlenül hasznosíthatatlan a német mezőgazdaságban. Egyidejűleg az iszaphamukból, a foszfor (foszfát) növényi felvehetősége is meglehetősen gyenge. Az égetés után közvetlenül átlagosan csak 25,6 %-os, bár az egyes üzemek hamuit illetően az mérési eredmények 18,4-55,8 % tartományban szórtak. Mindezek elengedhetetlenül szükségessé teszik majd a jövőben az iszapégetés hamujának a célirányos tovább feldolgozását, hiszen Donatello et al. (2010) egyértelműen bizonyították, hogy a Hg, Se és Mo 13%, 39% és 40% mennyisége termikus kezeléssel egyszerűen eltávolítható az iszaphamuból, valamint a foszfor felvehetősége is javítható.

AZ ISZAPHAMU JÖVŐBEN VÁRHATÓ FELHASZNÁLÁSI LEHETŐSÉGEI

A németországi iszaphamuk összes mennyisége 2015-ös adat alapján (Krüger et Adam, 2015) a már említett, mintegy közel 300 000 t/év, amely 42 669 t/év kalciumot, 38 637 t/év szilíciumot, 29 049 t/év vasat, 18 812 t/év foszfort és 14 999 t/év alumíniumot tartalmaz. Az utóbbi egyébként az ország foszfor importjának a 16 %-a.

A hamu építőipari hasznosítása foszfát-értékének az elvesztését jelenti. Ugyanakkor Földünk foszfát készletei korlátosak. A foszfátlelőhelyek már csak rövid ideig biztosítják a mezőgazdaság, és azon keresztül az emberiség számára szükséges foszfátellátást. Ezért elengedhetetlen a szennyvizekből történő visszaforgatásáról is gondolkodni. A jelenlegi felhasználás mellett a készleteket csak 50-100 esztendőre becsülik (Cordell et al. 2009; Franz, 2008). Különösen nagy Európa problémája, hiszen egyáltalán nem rendelkezik foszfát tartalékokkal. A foszfát kinyerése a szennyvíziszapok hamujából ezért neki, s azon belül is a legsűrűbben lakott országoknak lesz a legfontosabb. Legegyszerűbb lenne azt az iszaphamukból közvetlenül kinyerni, amire ma már működik a struvitos elválasztás, ugyan viszonylag gyenge kihozattal (Doyle et Parsons, 2002). Az iszap szárításánál, égetésénél viszont a foszfát teljes mennyisége a szilárd fázisban marad kalcium-foszfátként ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). A különböző szennyvíziszapok hamujában a foszfortartalom 10-25 % lehet P_2O_5 formára számolva. Az iszaphamu állaga is ígéretesebbnek mutatja az abból, mint a híg szennyvíziszapból történő foszfát visszanyerést.

Az iszaphamu foszfor tartalma a nehézfémektől történő elválasztása után a talajok értékes tápanyaga lehet. Mütrágyát, foszforsavat lehet gyártani abból. Napjainkban már az is igazoltanak tűnik, hogy a hamu foszfátjának az elválasztása után maradó rész számos ritkaföldfém kinyerésére is alkalmas alapanyag lehet (Herzel et al. 2016). Jelenleg az ilyen szeparáció és tovább feldolgozás inkább csak elméleti vonatkozásaiban tisztázott. A realizálás akadálya leginkább a komolyabb kísérleti üzemi megvalósítás és tapasztalat hiánya, aminek persze az oka a mai árszinten jelentkező jelentős költséggel szemben az elérhető haszon messze jelenték-

telenebb. Előrelépést a jövőben a mezőgazdaság foszfor tápanyag készleteinek a beszűkülése (árnövekedése), valamint az iszaphamu elhelyezésének a hasonló költségnövekedése erőltethet ki.

Iszaphamu kezelés foszfátfelvehetősége javítására

Nedves kémiai kezelés

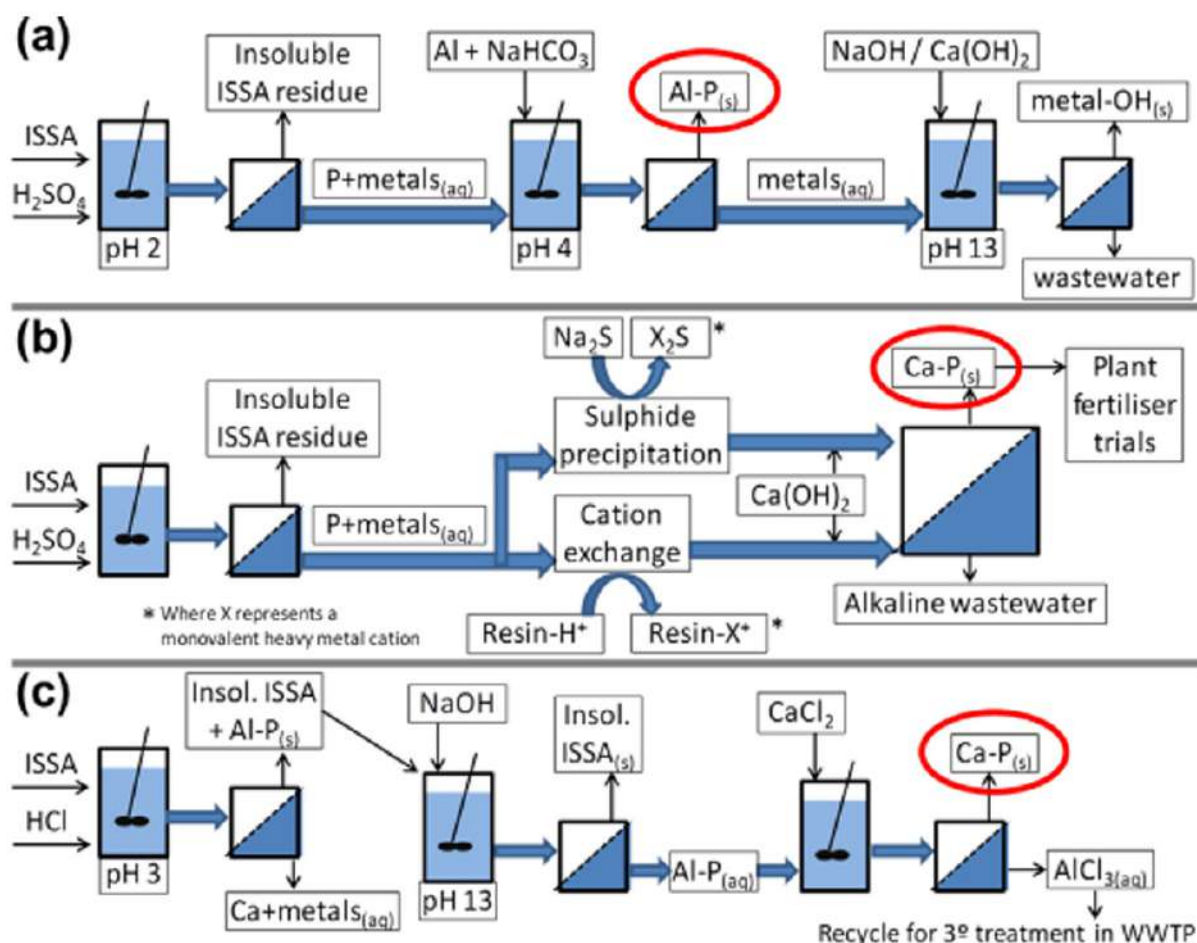
A nyers foszfát ércből történő kénsavas feltáráshoz, foszfát kinyeréshez hasonló megoldásra az iszaphamu esetén igen sok vizsgálat készült (Herzel et al. 2016). A módszert azonban évtizedekkel ezelőtt a kénsav és sósav és a műtrágya árviszonylatában gazdaságtalannak találták. Mára az árviszonyok kedvezőbbek, de még mindig nem eléggé ahhoz, hogy ilyen megoldás szóba jöhesse. A savas változatok utóbbi években kifejlesztett ígéretes kombinációit az **5. ábra** tekinti át.

A savas feltáródás mértéke a sav/hamu aránytól, s az iszap Ca/Al/Fe tartalmától is erősen függ. Savas és lúgos iszapkezelések azt mutatták, hogy 1 mólos sósavas kirázással 2 óra alatt a hamu foszfátjának a 80 %-a nyerhető ki a hamuból. 1 mólos NaOH-val ellenben csak mintegy a 70 %-a. Lúg felhasználásakor 300 g NaOH/kg iszaphamu fajlagosra számíthatunk (Schaum, 2007). A savas kioldás viszont igen nagy folyadék vegyszerigényt jelent. Petzel et al. (2012) összefoglaló értékelése szerint 0.3 - 0.68 kg sav/kg iszaphamu kell a foszfát 66.5–99.4% P tartalma növényi felvehetőségének az eléréséhez. A feltárást híg savval kell végezni, ami 1 t iszaphamu feltáráshoz 10 t 6 %-os savat igényel (Schaum, 2007). Más szerzők hasonló, 2 órás feltárásnál a szükséges kénsav és oxálsav igényt 14 kg/kg P értéknek találták (Atienza-Martinez et al. 2014). A vizsgálatok szerint ekkor a hamuból nagy mennyiségű kalcium is

beoldódik a híg savba. Ezért is inkább a kénsavas kioldást javasolták a sósavassal szemben, mert annál a kalcium kicsapódhat $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ formájában. A hamuból történő savas foszfát kioldás a két változat közül egyébként az egyszerűbb és olcsóbb. A savban nem oldódó maradék sorsával azonban alig foglalkoztak. Pedig ez az anyag is fémszennyezett, s további elhelyezése komoly problémát jelenthet.

A savas foszforkimosás problémája, hogy annál a fémek nagy része is feloldódik az iszaphamuból. Ezen próbál segíteni Takahashi (2001) (5. ábra a) javaslata, a savas oldás három lépcsőbe rendezésével. Az első kénsavval pH=2 mellett feloldja a foszfátot és a fémeket, visszahagyva a hamu oldhatatlan maradékát. A második lépcsőben nátrium-bikarbonát és pontosan meghatározott alumínium-szulfát $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dózis adagolásával négyes pH-n a foszfátot szelektíven kicsapják alumínium-foszfátként (AlPO_4) majd szűréssel elválasztják az oldatból. Az utolsó lépcsőben az oldatban maradt nehézfémeket nátrium-hidroxid, vagy mészhidrát hozzáadásával lúgos pH-nál (pH=10) választják el a vízből. A megoldás hátránya az AlPO_4 alacsony piaci értéke. A mezőgazdaság foszforsavat szeret felhasználni, s az alumínium-foszfát Al_3^+ ionjaira nem tartana igényt.

A SESAL eljárás (Petzet et al. 2012) a Takahashi megoldás módosított változata, amely végeredményként szilárd kalcium-foszfátot és alumínium-klorid oldatot termel. Az utóbbi visszaforgatható a szennyvizek tisztításába, mint koaguláns és foszfát kicsapó segédanyag. Ennél a megoldásnál a pH-t szigorúan 3 közelében kell tartani sósan adagolásával, hogy a Ca-P vegyületek feloldódjanak, s egyidejűleg az Al-P vegyületek kicsapódjanak (5. ábra c). A hamuban már jelen volt, illetőleg ekkor ott keletkező alumínium-foszfátok a szűrőn



5. ábra Különböző savas foszfor kinyerési megoldások az iszaphamu további feldolgozására

(a) Takahashi és társai, 2001), (b) Franz (2008) and (c) Petzet és társai, 2011)

ISSA: Égetett iszaphamu; Insoluble residues: Oldhatatlan maradékok; Sulphide precipitation: szulfidos kicsapódás; Cationi Exchange: kationcsere; Metals: fémek; Plant fertiliser trials: növénytrágyázási kísérlet; Alkaline Wastewater: lúgos szennyvíz;

maradnak a hamunak a savban oldhatatlan részeivel együtt, míg a oldott nehézfémek és Ca_2+ ionok átjutnak a szűrletbe. A kiszűrt részt ezután NaOH-val kezelik 13-as pH-nál, ahol az Al-foszfátok feloldódnak, és elválaszthatók az ott oldhatatlan szilícium-dioxidtól, alumino-szilikáttól és a hematittól. A szűrletet ezu-

tán $CaCl_2$ -vel kezelve a foszfát Ca-foszfátként csapódik ki, míg az alumínium-klorid formájában oldatban marad.

Franz (2008) (5. ábra b) az iszaphamuból történő foszfát-műtrágya előállításra alternatív módszert javasolt. Ez is kénsavas kioldással

kezdődik, melynél a nehézfémek is feloldódnak. A nehézfémek elválasztására viszont ezt követően ioncserét vagy szelektív szulfidos kicsapást javasolt. Szerinte mindkét megoldás egyformán megfelelő. A foszfátot, a nehézfémeket már nem tartalmazó oldatból méshidráttal csapatták ki. A savas foszfátkinyerések közül néhány megoldásra félüzemi, vagy kisebb méretű ipari megvalósítás is kiépült (Krüger et al., 2015), azonban ezek néhány év után le is álltak, mert az árviszonyon a nagyüzemi megvalósítást megakadályozták.

Termikus módszerek a szennyvíziszap hamujából történő foszfor visszanyerésre.

Ezeknél is a legnagyobb gond az értékes foszfor elválasztása a problémás nehézfémektől. Szóba jöhet ezeknél a fehér foszfor előállítása, magas hőmérsékleten, redukáló környezetben történő kezeléssel, amennyiben a hamunak kicsi a vastartalma. Ez a vas szennyvíztisztításnál történő felhasználásának a csökkenésével jöhet csak szóba. A vas mellett azonban a Cu és Zn tartalom is zavarja a termikus megoldást. Talán ezért is a foszfát könnyebb növényi felvehetőségének növelése, és egyidejűleg a nehézfémtartalmának csökkentése érdekében, a kisebb hőmérsékletű kezeléseknek lehet nagyobb létjogosultsága. Ezek közül is két irányzat igen ígéretes. Egyik a redukáló környezetben, segédanyagok nélküli hőkezelés, másik a nehézfémeket illékonyabbá alakító sók adagolásával történő hasonló hőkezelés. Kísérletek történtek a széntartalmú anyaggal, például szárított szennyvíziszappal, redukcióval történő hőkezelésre is, azonban azoknál sokféle továbbszennyezés veszélye is fennállhat. Az ilyen megoldások közül példaként csak a fém kloridokkal, szulfátokkal, karbonátokkal, hidroxidokkal történő kezeléseket említjük meg.

Az iszaphamu 5-15 % KCl-el vagy $MgCl_2$ -vel, 900-1000 °C történő kezelésénél a maradék Pb, Cd, Cu and Zn tartalma mintegy 90 %-al, Mo tartalma 80 %-al, Sn tartalma 70 %-al csökkent (Mattenberger et al. 2010). Egyidejűleg sajnos a foszfor 30 %-a is a finom füstgázzal veszendőbe megy, míg a Ni és Cr szinte teljesen a hamuban marad. A foszforvesztesség csökkentésére a kutatók granulált iszap kezelését javasolták (Mattenberger et al. 2010). A megoldás AshDec néven vált ismertté, s 2008-2010 között üzemelt is Leobenben, de ma már nem működik. A kezelt hamu nem minden típusú talajra gyakorolt kedvező hatást (Nanzer et al. 2014).

Az iszaphamu és termokémiai kezelésen átesett változatainak a foszfor növényi hozzáférhetőségére gyakorolt hatását Adam et al. kimerítően vizsgálták (2009). Eredményeik alapján a jelenlegi mezőgazdasági iszaphamu kihelyezési előírásoknak Zn és Cu koncentrációikkal nem megfelelő a németországi égetők hamujának a nagyobb része. A 15 % $MgCl_2$ -vel történő kezelése (1000 °C-on 60 perces időtartammal) a Cu és Zn jóval 90 % feletti eltávolítását eredményezte azokból $CuCl_2$ és $ZnCl_2$ formájában. A hőmérséklet 800 °C fölé emelése a foszfor biológiai hozzáférhetőségét a műtrágyákéhoz hasonló mértékűre növelte. Ez a whitlockite ($Ca_3(PO_4)_2$) klórapatittá ($Ca_5(-PO_4)_3Cl_x(OH)_x$) történő átalakulásának eredménye volt. Közel azonos időben NPK műtrágya iszapégetés hamujából történő előállításának lehetőségét is vizsgálták ezen az úton, NH_4NO_3 és K_2SO_4 felhasználásával (Vogel et al. 2010).

Herzel et al. Na és K vegyületekkel redukáló környezetben végezve a hőkezelést a foszfát nagyon jó feltáródását érték el. A szulfát, karbonát és hidroxid is megfelelően bizonyult a

feltáráshoz. Nátriumsók esetében 1,75 fölötti Na/P arány kellett ahhoz, míg káliumsóknál $P/K > 2,5$. A nátrium szulfátos termikus redukciót ipari méretben is ellenőrizték, és annál a foszfor jó növényi felvehetőségén túl, az illó fémek és átmeneti fém szennyezők jelentős csökkenését is biztosítani tudták a maradékban (As - 61, Cd - 80, Hg - 68, Pb - 39, Zn - 9 %) (Herzel et al. 2016). Az így kezelt iszaphamuban így ezeknek a kritikus fémeknek a koncentrációja a német műtrágya előírás határértékei alá került, valamint a foszfát műtrágyákra előírt növényi felvehetőség minőségi igénye is teljesült.

Segédanyagként történő hasznosítás

Ha a hamut kellően magas hőmérsékletnek, időbeni hőhatásnak teszik ki, diszkrét részecskéi kölcsönhatásba kerülnek, atomjaik kicsérlődése, átkötése következik be, miközben megszilárdul. Ez más anyagokkal keverve is hasonló eredményt adhat. Ez a folyamat és hatása a kerámiaparban, a téglák, csempék és könnyű járólapok gyártásánál lehet fontos (Smol et al. 2015). Ehhez az iszaphamu összetétele kedvező, mert könnyen megfolyósodva a folyamatot jelentősen gyorsítja 980-1080 °C hőmérséklet tartományban. Egyidejűleg porozítás csökkentést is biztosít az anyagkeverékekben. A magasabb hőmérséklet már káros a megszilárduló anyag minőségére, miközben a hamu kristályszerkezetét a vizsgálatok változatlanak mutatták (kvarc, hematit és whitlockite).

Az iszaphamu a foszfor mellett meghatározóan, Si, Al, Ca és Fe tartalommal rendelkezik. Az agyaghoz történő adagolása a dózis növelésével a téгла nyomásállóságát csökkenti éppen a fenti elemek adagolása eredményeként. A téglák ilyen adagolásakor azokból nő a nehézfém kioldódás is, amit az égetési hőmérséklet mintegy 100 °C-al történő növelésével lehet kom-

penzálni (Wiesbusch et al. 1998). Könnyűbeton készítésénél iszaphamu alkalmazható súlycsökkentésre és hőszigetelő képesség javítására. A szénhamuéhoz hasonló hatást biztosít. Túlzott mennyisége azonban már káros lehet, amit a fő komponensek ($SiO_2-Al_2O_3$) megfelelő arányának a beállításával lehet kompenzálni (Tsai et al. 2006). Az üvegkerámiák készítésére az iszaphamu mintegy 10 % CaO hozzákeverésével képzelhető el (Suzuki et al. 1997), de a gyakorlati példák hiánya inkább csak kutatási eredményre utal, sem mint gyakorlati megvalósításra.

Mivel a Portlandcement fő elemei is Ca, Si, Al és Fe, az iszaphamu hasonló összetétele jó összeférhetőséget jelenthet. Talán mégis jóval nagyobb a cementipari alkalmazásnál a víztelenített, vagy szárított szennyvíziszapokkal történő energia bevitelének a szerepe, mint a cement szervesetlen alapanyagához történő hozzájárulás. A hamu anyaga egyébként jól beépül az 1450 °C körül kialakuló klinkerbe. A hamu foszfát tartalma egyébként 0,45 % fölé növelve az alapanyag keverékben a beton megszilárdulási idejét megnövelte és szilárdságát is csökkentette. A 2 % hamu a cement alapanyagában nem okozott káros hatást, 8 % azonban már egyértelműen kedvezőtlen volt (Lam et al. 2010). Ez azt jelenti, hogy lassú ütemben esetleg a korábban deponált iszaphamuk egy része is felhasználható a jövőben a cementgyártásnál. Ezzel szemben az iszaphamu betonmixtúrákhoz segédanyagként történő keverése nem bizonyult különösebben sikeresnek. Maga a keverés, homogenizálás is munkaigényesebb, de azon túl a megszilárdulás sebességét is csökkentette. Semmiképpen nem is javasolták azt 5–10 súlysúlyszázaléknál nagyobb részarányban (Khanbilvardi et Afshari, 1995).

Más anyag-visszaforgatási, visszanyerési lehetőségek

Az iszaphamut az iszapokhoz hasonlóan réz adszorpciójára is javasolták Pan et al. (2003) és Bouzid et al. (2008). A hamu adszorpciós kapacitása persze messze elmaradt az aktív szénétől, és igen érzékeny volt a mindenkori közeg pH-jára (Smith et al. 2009). Ipari alkalmazása természetesen ennek a lehetőségnek sem valósult meg, az előzőekben bemutatott foszfor visszaforgatási, visszanyerési módszerekéhez hasonlóan.

A Németországi vizsgálatok ellenére más szerzők elképzelhetőnek tartják a kezeletlen, viszonylag kis foszfát tartalmú iszaphamu mezőgazdasági hasznosítását is mészhidráttal, esetleg cementtel keverve talajok szilárdítására. A nehézfém tartalmuk gyenge kioldhatósága, különösen a lúgosabb pH-nál ezt fokozottan elősegíti (Lin et al., 2007; Chen et Lin, 2009b). A közvetlen talajra helyezésüket Japánban maximálisan 40 tonna/ha mennyiségig engedélyezték. Ez azonban messze nem jelenti az ilyen dózisban valaha is megtörtént kihelyezést is. Ettől függetlenül ma már a kutatók speciális mikroorganizmus rendszerek felhasználásával is kísérleteznek a talajok foszfát tartalma növényi felvételének a gyorsítására. Ez látszik talán legígéretesebb útnak. Ugyanakkor tisztázatlan, hogy ilyenkor a nehézfémek oldhatóságában, hasonló átalakításában milyen hatások jelentkeznek. A foszfát trágyákból, komposztokból történő felvételének ilyen mikrobiális segítségével ugyanakkor hazánkban már vannak kereskedelmi forgalomban is alkalmas termékek (Vajda, 2012).

ÖSSZEFOGLALÁS

A szennyvíziszap fő komponensei (szerves anyag, nitrogén és foszfor) döntően a lakosság étel-miszer nyersanyagainak, valamint kiválasztási maradékának a tisztítással történő koncentrációjával kerülnek abba. Ide kerülnek azok a makro és mikroelemek is, melyek az ivóvízzel, valamint a növényi, állati eredetű anyagok emberi feldolgozása mellékterékeként jutnak oda. Ezek visszaforgatása a mezőgazdaságban, növénytermesztése azok zárt körforgásos hasznosítását jelenti. Sajnos a szennyvizekbe kerül mellettük az ipar fémszennyezése, s a gyógyszeripar, szerves vegyipar számos kedvezőtlen szerves anyag szennyezése is. Ezeknek ugyanúgy a szennyvíziszap a lehetséges elnyelője, mint az emberek által felvett, hasznosított foszfát anyagoké is. Közvetlen mezőgazdasági hasznosításuk ezért az ipari behatás miatt bizonyos kockázatot jelent. Az iszapégetés a szerves szennyezőket döntően széndioxiddá alakítja, tehát higiénés biztonságot jelent. A nehézfém szennyezéseket ugyanakkor döntően a hamuban hagyja. Az abban maradó foszfát ugyan még érték lehet a mezőgazdaságnak, de éppen a fémtartalom akadályozza meg jelenleg annak az oda történő körforgását. A hamu harmada kerül jelenleg csupán viszonylag kevésbé értékes körforgásba az építőipari felhasználása révén. A jövőben ezért a foszfát kinyerésének technológiáit, valamint a maradéknak az építésben történő hasznosítását lesz a legcélszerűbb fejleszteni.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A munka kidolgozásának támogatásáért köszönet a GINOP-2.3.2-15 Excellence of strategic R+D workshops Development of modular, mobile water treatment systems and waste water treatment technologies based on University of Pannonia to enhance growing dynamic export of Hungary (2016-2020) projektjének.

HIVATKOZÁSOK

- Arundel, J. (2000) Sewage and Industrial Effluent Treatment, second ed. Blackwell Science.
- Atienza-Martinez, A., Gea, G., Arauzo, J., Kersten, S. R. A., Maarten, A., Kootstra, J. (2014) Phosphorus recovery from sewage sludge char ash. Biomass and bioenergy 65, 42-50.
- Bouzid, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M., Montiel, A. (2008) A study on the removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. J. Hazard. Mater. 152, 838–845.
- Chen, L., Lin, D.F. (2009) Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement. J. Hazard. Mater. 162 (1), 321–327.
- Cieslik, B., Konieczka, P. (2017) A review of phosphorus recovery methods at Various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of "no solid waste generation" and analytical methods. Journal of Cleaner Production 142 (2017) 1728-1740.
- Cordell, D., Drangert, J.O., White, S. (2009) The story of phosphorus: global food security and food for thought. Glob. Environ. Change 19, 292–305.
- Donatello, S. (2009) Characteristics of incinerated sewage sludge ashes: potential for phosphate extraction and re-use as a pozzolanic material in construction projects, PhD thesis, Imperial College London.
- Donatello, S., Tong, D., Cheeseman, C.R. (2010a) Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). Waste Manage. 30, 1634–1642.
- Donatello, S., Cheeseman, C. R. (2013) Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. Waste Management 33 (2013) 2328–2340.
- Doyle, J.D., Parsons, S.A. (2002) Struvite formation, control and recovery. Water Res. 36 (16), 3925–3940.
- Elled, A.L., Amand, L.E., Leckner, B., Andersson, B.A. (2007) The fate of trace elements in fluidised bed combustion of sewage sludge and wood. Fuel 86, 843–852.
- Fazekas, B., Kárpáti, Á., Kovács, Zs. (2013) Szennyvíztisztítás korszerű módszerei. Elektronikus jegyzet. Környezetmérnöki Tudástár. Pannon Egyetem, Sorozat szerkesztő: Domokos, E. XXXII. kötet pp. 256.
- Franz, M. (2008) Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). Waste Manage. 28 (10), 1809–1818.
- Herzel, H., Krüger, O., Hermann, L., Adam, C. (2016) Sewage sludge ash – A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. Science of the Total Environment, 542, 1136–1143.
- Karvelas A., Katsoyiannis A., Samara C. (2003) Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process, Chemosphere, 53, 1201–1210.
- Khanbilvardi, R., Afshari, S. (1995) Sludge ash as fine aggregate for concrete. J. Environ. Eng-ASCE 121, 633–637.
- Krüger, O., Adam, C. (2015) Recovery potential of German sewage sludge ash. Waste Management 45, 400–406
- Lam, C.H.K., Barford, J.P., McKay, G. (2010) Utilization of incineration waste ash residues in Portland cement clinker. Chem. Eng. Trans. 21, 757–762.

- Lin, D.F., Lin, K.L., Hung, M.J., Luo, H.L. (2007) Sludge ash/hydrated lime on the geotechnical properties of soft soil. *J. Hazard. Mater.* 145 (1–2), 58–64.
- Mattenberger, H., Fraissler, G., Joller, M., Brunner, T., Obernberger, I., Herk, P., Hermann, L. (2010) Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser (II): influences of ash and granulate type on heavy metal removal. *Waste Manage.* 30, 1622–1633.
- Mininni, G., Dentel, S. (2013) Highlights of current legislation on sludge and bio-waste in EU member states and in the United States. *Conférence Internationale « Gestion innovante des boues d'épuration à l'échelle européenne » Charleroi Espace Meeting Européen*, 22 Octobre 2013. mininni@irsa.cnr.it, dentel@udel.edu
- Mininni, G., Blanch, A. R., Lucena, F., Bersell, S. (2015) EU policy on sewage sludge utilization and perspectives on new approaches of sludge management. *Environ Sci. Pollut. Res.* (2015) (22) 7361–7374. DOI 10.1007/s11356-014-3132-0
- Nanzer, S., Oberson, A., Berger, L., Berset, E., Hermann, L., Frossard, E. (2014) The plant availability of phosphorus from thermo-chemically treated sewage sludge ashes as studied by ³³P labeling techniques. *Plant Soil* 377, 439–456.
- Pan, S.C., Lin, C.C., Tseng, D.H. (2003) Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater. *Resour. Conserv. Recy.* 39, 79–90.
- Peszmeg, G. – Pulger, V. (2006) Szennyvíziszap termikus hasznosítása és áttételes hatásai. *Műszaki Információ / Környezetvédelem.* (23–24) 87–97.
- Petzet, S., Peplinski, B., Bodkhe, S.Y., Cornel, P. (2011) Recovery of phosphorus and aluminium from sewage sludge ash by a new wet chemical elution process (SESAL-Phos-recovery process). *Water Sci. Technol.* 64, 29–35.
- Petzet, S., Peplinski, B., Cornel, P. (2012) On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water Res.* 46, 3769–3780.
- Pulger, V. – Peszmeg, G. – Kárpáti Á. (2006) A szennyvíziszap-égetés gyakorlati megvalósítása. *Műszaki Információ / Környezetvédelem.* (23–24) 74–86.
- Smith, K.M., Fowler, G.D., Pullket, S., Graham, N.J.D. (2009) Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Res.* 43, 2569–2594.
- Smol, M., Kulczycka, J., Henclik, A., Gorazda, K., Wzorek, Z. (2015) The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy. *J. of Cleaner Production* 95 45–54.
- Suzuki, S., Tanaka, M., Kaneko, T. (1997) Glass-ceramic from sewage sludge ash. *J. Mater. Sci.* 32, 1775–1779.
- Takahashi, M., Kato, S., Shima, H., Sarai, E., Takao, I., Hatyakawa, S., Miyajiri, H. (2001) Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge. *Chemosphere* 44, 23–29.
- Tsai, C.C., Wang, K.S., Chiou, I.J. (2006) Effect of SiO₂–Al₂O₃–flux ratio change on the bloating characteristics of lightweight aggregate material produced from recycled sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* B134, 87–93.
- Vajda, S. (2012) A beforgatott jövő – Talajbiológiai és baktériumtrágyázási ismeretek mindenkinek. Phylazonit Kft. Nyíregyháza.
- Van de Velden, M., Dewil, R., Baeyens, J., Jossion, L., Lanssens, P. (2008) The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC). *J. Hazard. Mater.* 151 (1), 96–102.
- Vogel, C., Adam, C., Peplinski, B., Wellendorf, S. (2010) Chemical reactions during the pre-

paration of P and NPK fertilizers from thermochemically treated sewage sludge ashes. *Soil Sci. Plant Nutr.* 56, 627–635.

Werther, J., Ogada, T. (1999) Sewage sludge combustion. *Prog. Energy Combust.* 25, 55–116.

Wiesbusch, B., Ozaki, M., Watanabe, H., Seyfried, C.F. (1998) Assessment of leaching tests on construction materials made of incinerator ash (sewage sludge): investigations in Japan and Germany. *Water Sci. Technol.* 38, 195–205.

Yunyi Li , Shuai Shi , Li Zhang, Yangsheng Liu (2016), Global trends and performances of publication on sewage sludge from 1991 to 2012 *Procedia Environmental Sciences* 31. 65 – 74.

