

UTVINNING AV FOSFOR OCH ANDRA
PRODUKTER UR SLAM OCH ASKA

SLUTRAPPORT

Bengt Hultman*, Erik Levlin*, Monica Löwén*,
Agnes Mossakowska** och Kristina Stark*

*Avd. för Vattenvårdsteknik, KTH

**Stockholm Vatten AB

Februari 2002

FÖRORD

Ett nära samarbete har förelegat mellan Stockholm Vatten AB och avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, sedan flera år. Detta var till en början främst inriktat mot avloppsvattenrening. I det fortsatta samarbetet har slamfrågan lyfts fram och föreliggande rapport ”Utvinning av fosfor och andra produkter ur slam och aska”, är ett led i denna samverkan. Tidigare samarbete om slam har redovisats i rapporterna ”Uthållig slamhantering. Förstudie, Stockholm Vatten AB, R. Nr 23 sept-97“, ”Fosforutvinning ur aska, Stockholm Vatten AB, R. Nr 54 nov-98” och ”Utvinning av fosfor och andra produkter ur slam och aska. Delrapport, Stockholm Vatten R. Nr 6, mars 2001”.

För projektets genomförande tillsattes en projektgrupp med följande medlemmar:

Bengt Hultman, Vattenvårdsteknik, KTH
Erik Levlin, Vattenvårdsteknik, KTH
Monica Löwén, Vattenvårdsteknik, KTH
Agnes Mossakowska, Stockholm Vatten AB
Kristina Stark, Vattenvårdsteknik, KTH

Till projektet knöts vidare en styrgrupp med följande medlemmar:

Berndt Björleinius, Stockholm Vatten AB
Bengt Göran Hellström, Stockholm Vatten AB
Bengt Hultman, Vattenvårdsteknik, KTH
Agnes Mossakowska, Stockholm Vatten AB

Projektledare var Agnes Mossakowska och uppdragsansvarig Bengt Hultman.

Projektets övergripande målsättning var att ta fram förslag till systemteknik för utvinning av produkter ur avloppsslam. Den mest intressanta produkten för utvinning är fosfor som anses vara en begränsad resurs. De brytvärda tillgångarna på fosforhaltig apatit uppskattas till 100-200 år med dagens brytningstakt. Andra värdefulla produkter är fällningskemikalier, organiskt material och energi. Projektet skulle därmed bidra till att Stockholm Vattens resultatmål 2:5 uppnås.

Fem huvudaktiviteter formulerades:

1. Analys av olika kommersiella system för produktutvinning ur avloppsslam och bedömning av deras tillämpning på Henriksdals reningsverk
2. Bedömning av lämplig teknik för produktutvinning vid Henriksdals reningsverk vid dagens drift
3. Bedömning av lämplig teknik för produktutvinning vid Henriksdals reningsverk vid modifierad drift - partiell biologisk fosforreduktion
4. Bedömning av lämplig teknik för produktutvinning vid Henriksdals reningsverk vid modifierad drift - biologisk fosforreduktion
5. Sammanställning och utvärdering av de studerade alternativen för bedömning och rekommendation av lämplig teknik för utvinning av produkter ur slam från Henriksdals reningsverk

De övergripande målen och huvudaktiviteter som formulerades 2000-03-21 har följts i föreliggande slutrapport. Intresset för produktutvinning ur slam har alltmer ökat och andra intressenter/finansiärer har bidragit till avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, FoU-verksamhet om fortsatt slamhantering med speciellt fokus på produktutvinning. Det är naturligt att dessa aktiviteter samordnats för att så långt som möjligt ta fram det vetenskapliga underlaget för att komma fram till beskrivna slutsatser och rekommendationer i denna slutrapport. Parallella FoU-insatser med projektet från Stockholm Vatten har varit:

- FoU-projekt om produktutvinning ur slam finansierat av MISTRA (inom programmet "Urban Water")
- Projekt om slamkvalitet och trender för slamhantering finansierat av VA-Forsk och MISTRA (Urban Water)
- Arbete med uppdrag från Naturvårdsverket (SEPA) att utvärdera rimligheten att sätta krav på fosforutvinning från VA-system
- Verksamhet inom ramen för polsk-svenskt samarbete finansierat av Svenska Institutet (SI)

Föreliggande slutrapport har direkt koppling till delrapporten och artiklar som publicerades under 2001:

Hultman B., Levlin E., Löwén M., Mossakowska A. och Stark K. (2001) Utvinning av fosfor och andra produkter ur slam och aska. Delrapport, Stockholm Vatten AB, R. Nr 6 mars 2001.

Hultman B., Levlin E., Mossakowska A. och Stark K. (2001) Effects of wastewater treatment technology on phosphorus recovery from sludges and ashes. 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout Nederländerna 12-13 mars 2001.

Stark K., Hultman B., Mossakowska A. och Levlin E. (2001) Kemikaliebehov vid fosforutvinning ur avloppsslam. Vatten Vol 57, Nr 3, sid. 207-215.

Hultman B. och Löwén M. (2001) Combined phosphorus removal and recovery. Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Nowy Targ - Zakopane Oktober 24-26, 2001 Wastewater sludge and solid waste management, Report No 9 ISBN 91-7283-190-1. sid. 11-18.

Levlin E., Löwén M., Stark K. och Hultman B. (2001) Effects of phosphorus recovery requirements on Swedish sludge management. 2nd World Water Congress of IWA, Berlin 15-18 oktober.

Stark K. (2001) Phosphorus release from sewage sludge by use of acids and bases. Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Nowy Targ - Zakopane Oktober 24-26, 2001 Wastewater sludge and solid waste management, Report No 9 ISBN 91-7283-190-1. sid. 19-30.

Andra rapporter och artiklar publicerade under 2001 med knytning till projektet är:

Levlin E. (2001) Recovery of phosphate and separation of metals by ion exchange. Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Nowy Targ - Zakopane October 24-26, 2001 Wastewater sludge and solid waste management, Report No 9 ISBN 91-7283-190-1. sid. 81-90.

Levlin E., Tideström H., Kapilashrami S., Stark K. och Hultman B. (2001) Slamkvalitet och trender för slamhantering. VA-forsk 2001-05, ISBN: 91-89182-56-1, 70 sidor.

Mohamed A. (2001) Phosphorus recovery from sewage sludge. Examensarbete, Vattenvårdsteknik, KTH, AVAT-EX-2001-04. (med handledning av Hultman B. och Stark K.)

Stypka T., Płaza E., Stypka J., Trela J. och Hultman B. (2001) Regional planning and recovery as tools for sustainable sludge management. 2nd World Water Congress of IWA, Berlin 15-18 oktober.

Vid projektet har material utvecklats som i huvudsak genomförts under 2001 och som kommer att publiceras i början av 2002. Detta material har även utnyttjats vid bedömningar i denna slutrapport:

Balmér P., Book K., Hultman B., Jönsson H., Kärrman E., Levlin E., Palm O., Schönning C., Seger A., Stark K., Söderberg H., Tiderström H., Åberg H. System för återanvändning av fosfor ur avlopp. Rapport i manuskriptform inlämnad till SEPA 2002-01-14.

Stark K., Hultman B., Levlin E., Löwén M. och Mossakowska A. Calculation of chemical needs in combined phosphorus removal and recovery at Henriksdal WWTP, Sweden. Insänd poster som kommer presenteras på IWA-konferens, Melbourne, Australien 7-12 april 2002.

Stark K., Hultman B. och Levlin E. New system technology for combined phosphorus removal and recovery. Insänd poster som kommer presenteras på IWA-konferens, Melbourne, Australien 7-12 april 2002.

Stark K. Phosphorus recovery from sewage sludge by thermal treatment and use of acids and bases. Abstrakt accepterat till "Kemira-konferens" i Göteborg 17-19 juni 2002, manuskript ska sändas in före 2002-02-15.

Avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, svarade även för medverkan i handledning av Dan Fujii som med medel från Sweden-Japan Foundation studerade teknik i Japan för slamförbränning och återvinningsteknik av produkter från slam. Detta arbete är redovisat i:

Fujii D. (2001). Slamförbränning och -återvinning i Japan. Vatten Vol. 57 Nr. 3, sid 223-232.

SAMMANFATTNING

Teoretiska och experimentella försök har genomförts för att ge underlag för hur fosfor och andra produkter kan utvinnas ur slam och aska med speciell tillämpning på Henriksdals reningsverk. Teoretisk underlag har tidigare presenterats i en delrapport (Stockholm Vatten R nr 6, mars 2001) och experiment beskrivs även i artiklar närmare angivna i förordet. Speciell vikt har i slutrapporten lagts vid att bedöma lämplig systemteknik vid Henriksdals reningsverk och därvid utifrån teknik som tillämpats eller ligger nära fullskaletillämpning.

Studien har gett följande huvudresultat:

1. Vid nuvarande driftsätt med tvåpunktsfällning med tvåvärt järn leder termisk teknik med syralakning (KREPRO och BioCon) till så höga kemikalieförbrukningar av syror och baser (ca 800 kg/ton TS) att tekniken bedöms vara olämplig. Aqua Reci-processen med alkalisk lakning av restprodukt från superkritisk vattenoxidation har bedömts vara den intressantaste tekniken om nuvarande driftsätt behålls. Tekniken kan ge en ca 80 %-ig utvinning av inkommande fosfor vid en total basförbrukning på 200 kg/ton TS.
2. Övergång till partiell biologisk fosforreduktion innebär möjligheter till besparingar av erforderliga kemikalier. Besparingarna är dock relativt små (ca 20 - 30%) och medför fortfarande ett högt kemikaliebehov vid användning av processer som KREPRO och BioCon. Samma utvinningsgrad som i första driftfallet kan erhållas, dvs ca 80%.
3. Med långtgående biologisk fosforreduktion kan den fosfor utvinnas som inte binds i rötslammet. Utvinningsgraden blir därmed högst ca 50-60%. Utvunnen fosfor kan erhållas som kalciumfosfat eller magnesiumammoniumfosfat. För att tekniken skall vara genomförbar behövs vissa ombyggnader i reningsverket. Ur ekonomisk synvinkel bör organiska syror nödvändiga för den biologiska fosforreduktionen produceras internt, för att undvika kostnader för tillsats av externt organiskt material. Den totala mängden syror och baser bör understiga 500 kg/ton TS.
4. Den systemteknik som - vid sidan av Aqua Reci-processen med bibehållande av nuvarande driftsätt - bedöms mest intressant är tvåstegsteknik för utvinning av fosforprodukter med långtgående biologisk fosforreduktion. Därvid utvinns en delmängd av fosfor (upp till ca 50 - 60% av inkommande fosformängd) från klarvatten med hög fosforhalt erhållen vid anaerob behandling av ett delflöde av returslammet. Ytterligare fosforutvinning kan göras från rötslam och därvid kan processer som KREPRO, BioCon och Aqua Reci användas. Vid KREPRO och i mindre grad BioCon kan frigt organiskt material vid kemikaliebehandling utnyttjas för att underlätta den biologiska fosforreduktionen. Vid termisk teknik och syraupplösning av oorganiskt material i slam eller aska bedöms totala kemikaliebehovet av syror och baser för fosforutvinningen uppgå till ca 350 kg/ton TS vid en fosforutvinningsgrad på ca 80%.

REKOMMENDATIONER TILL FORTSATT UTVECKLINGSARBETE

Utifrån den genomförda studien rekommenderas fortsatt utvecklingsarbete om följande processer:

- **Alkalisk lakningsteknik av slamrester efter termisk behandling.** För att denna skall fungera bör sannolikt den termiska behandlingen inte överskrida ca 600 °C. En teknik som förefaller lämplig för den termiska behandlingen är superkritisk vattenoxidation men även pyrolys och upphettningförfaranden kan vara intressanta (men inte närmare studerade). Efter den termiska behandlingen och utlakningen av aluminat är dennas fällningsegenskaper och möjligheter till återvinning av stort intresse. Det intressanta med alkalisk lakningsteknik är att huvuddelen av övriga metaller är kvar i restprodukten. Möjligheter att utnyttja aluminiuminnehållet i zeoliter som fällningskemikalie är även av intresse att närmare utvärdera.
- **Ändrad drift av Henriksdals reningsverk till partiell eller långtgående biologisk fosforreduktion.** Därvid bör speciellt undersökas:
 - Möjligheter att friställa volymer vid Henriksdals reningsverk för syre- och nitratfri behandling av aktivt slam. En intressant möjlighet är att behandla en delström av returslammet anaerobt i en ombyggd röt-kammare.
 - Möjligheter att internt producera organiskt material lämpligt för att åstadkomma biologisk fosforreduktion t ex genom jäsning av primärslam, användning av olika termiska metoder (t ex termisk hydrolys, våtförbränning och torkning) eller kemiska metoder, t ex användning av natriumhydroxid.
 - Utprovning av tvåstegsteknik för fosforutvinning. Fosfor utvinns härvid dels från fosfatrikt klarvatten efter anaerob behandling av aktivt slam från en anläggning med biologisk fosforreduktion dels från fosfatrikt vatten erhållet vid termisk och/eller kemisk behandling av rötslam. En sådan teknik skulle t ex kunna utvärderas vid försöksanläggningen i Hammarby Sjöstad.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

FÖRORD	I
SAMMANFATTNING	V
REKOMMENDATIONER TILL FORTSATT UTVECKLINGSARBETE	VI
INNEHÅLLSFÖRTECKNING	VII
BAKGRUND	1
DRIFTTEKNIK VID HENRIKSDALS RENINGSVERK MED HÄNSYN TILL FOSFORUTVINNING	2
ÖVERSIKT	2
FOSFORUTVINNING MED NUVARANDE DRIFTSÄTT	4
Översikt	4
Bedömning av KREPRO och BioCon	6
Bedömning av Aqua Reci	7
Utvärdering	8
NUVARANDE DRIFTSÄTT MODIFIERAT TILL PARTIELL BIOLOGISK FOSFORREDUKTION	9
Översikt	9
Bedömning av tekniken	10
Utvärdering	10
NUVARANDE DRIFTSÄTT FÖRÄNDRAT TILL LÅNGTGÅENDE BIOLOGISK FOSFORREDUKTION	11
Översikt	11
Bedömning av tekniken	13
Utvärdering	14
LÅNGTGÅENDE BIOLOGISK FOSFORREDUKTION MED TVÅSTEGSTEKNIK FÖR FOSFORUTVINNING	15
Översikt	15
Bedömning av tvåstegsteknik	17
Biologisk teknik kopplad till KREPRO	17
Biologisk teknik kopplad till BioCon	17
Biologisk teknik kopplad till Aqua Reci	20
Utvärdering	20
DISKUSSION	21
UTVINNINGTEKNIK AV FOSFORPRODUKTER OCH FÄLLNINGSKEMIKALIER	21
EFFEKTER AV OLIKA DRIFTSÄTT	23
Översikt	23
Fosforutvinning med nuvarande driftsätt och med användning av Aqua Reci	24
Långtgående biologisk fosforreduktion med tvåstegsteknik för fosforutvinning	24
ANVÄNDNING AV FOSFORPRODUKTER	25
ANDRA VIKTIGA FRÅGOR VID BEDÖMNING AV FOSFORUTVINNINGSTEKNIK	27

BILAGA 1. SUPERKRITISK VATTENOXIDATION AV AVLOPPSSLAM	29
PROCESSBESKRIVNING	29
Superkritiskt vatten	29
Aqua Critox® - Sverige, Karlskoga	29
OXIDATION AV SLAM	31
Testkörning med orötat slam vid olika temperaturer	31
Testkörning med rötat och orötat slam vid 30 timmar	31
Testkörning med Stehags vattenverksslam	32
Testkörning med Norsborgs vattenverksslam	32
Testkörning med Brommaslam	33
Slamoxidation i Japan och USA	33
Jämförelse med andra metoder	34
LCA-studie	34
FOSFORUTVINNING	35
Aqua Reci processen	35
Kemikaliebehov och produktutvinning	36
Upplösning med syra	36
Upplösning med natriumhydroxid och utvinning av apatit	37
Diskussion	38
BILAGA 2. FOSFORUTVINNING MED SYRA OCH JONBYTESTEKNIK	41
BESKRIVNING AV KREPRO- OCH BIOCON-PROCESSERNA	41
KREPRO-processen	41
BioCon-processen	42
Kemikalieförbrukning beroende på järn/fosforkvoten	44
FOSFORUTVINNING MED JONBYTESTEKNIK	46
Återvinning med jonbytare efter syralakning	46
Aluminatjonbytare regenererad med bas	47
Rem-Nut-processen	48
FOSFORUTVINNING MED RECIRKULERANDE JONBYTARE	49
Magnetisk jonbytare	49
Jonbytare på transportband	50
Elektrolytisk regenerering	50
BILAGA 3. RESULTAT FRÅN KTH-FÖRSÖK MED SCWO-SLAM	51
BROMMASLAM	51
KARLSKOGA- OCH BORLÄNGESLAM	53
JÄMFÖRELSE MELLAN FÖRSÖK MED ASKA OCH SCWO-SLAM	53
JÄMFÖRELSE MELLAN FERLCO'S EXPERIMENTKÖRNING OCH KTH	55
BILAGA 4. LITTERATURFÖRTECKNING	57

BAKGRUND

Fosfor i hushållsavfall utnyttjas främst som näringsämne vid födoing och som beståndsdel i detergent. Ungefärlig mängd per person och dygn är från urin 1,0 g (56%), från fekalier 0,5 g (28%) och från BDT-vatten 0,3 g (17%) eller totalt 1,8 g. Till ett avloppsverk kan därtill tillföras fosfor från industrin och dagvatten men dessa mängder är vanligtvis små jämfört med de från hushållen.

Tidigare har utsläpp från fosforhaltigt vatten från hushåll främst setts som ett eutrofieringsproblem och små insatser har lagts vid att utvinna fosfor i avloppsvattnet i ett kretslopp om direkt jordbruksanvändning inte är möjlig. Utvinning av fosfor är främst aktuellt för avskilt slam och flera motiv finns för detta:

- Uthållig utveckling med hänsyn till att fosfor är en icke ersättningsbar resurs för alla livsprocesser och nödvändig för produktion av grödor
- Brytvärd fosfor mineral är en begränsad resurs
- Undvikande av diffust läckage av fosfor vid deponering av slam
- Möjligheter att erhålla en viss ersättning för utvunna fosforprodukter
- Möjligheter till mer kostnadseffektiv slamhantering med hänsyn till minskad slammängd och förbättrade slamegenskaper vid fosforutvinningen
- Möjligheter till förbättrad drift av avloppsverket t ex minskad återföring av fosfat i rejektivatten eller minskad utfällning av magnesiumammoniumfosfat i röt-kammare eller vid avvattning

Denna utveckling främjas bl a av:

- Nationellt mål i Sverige följt av eventuellt myndighetskrav om återföring av fosfor i ett kretslopp där fosfor återanvänds
- Förbud mot vissa slutliga slamhanteringsmetoder som deponering av organiskt material från och med 2005
- Intresse från fosfatindustrin att återanvända fosforhaltigt material (med hög renhet) som råvara vid produktion av fosforprodukter
- Teknisk utveckling inom slamhanteringen för att möjliggöra utvinning av olika produkter inkl. fosforprodukter

De två första punkterna kommer att diskuteras i en rapport från Naturvårdsverket (föreligger i manuskriptform) och fosfatindustrins möjligheter att utvinna fosforprodukter från olika restmaterial beskrivs i den tidigare delrapporten (Hultman m fl 2001a). Denna slutrapport fokuseras på hur den tekniska utvecklingen inom slambehandlingsområdet kan tillämpas för Henriksdals reningsverk för att utvinna fosfor.

DRIFTTEKNIK VID HENRIKSDALS RENINGSVERK MED HÄNSYN TILL FOSFORUTVINNING

ÖVERSIKT

Avloppsverk har sedan lång tid haft krav på att underskrida en viss fosforhalt i utgående avloppsvatten. Det som är nytt är att krav på att den härvid avskilda fosfor återförs i ett kretslopp. Om och i så fall hur långt detta krav kommer att drivas utreds för närvarande av Naturvårdsverket som ett regeringsuppdrag. Ett första förslag från en kommitté knuten till regeringen var en återföringsgrad till kretslopp på 75%. Allmänt sett kan avskiljning och återföring av fosfor drivas mycket långt men en mycket långtgående avskiljning/återföring kan leda till orimliga kostnader samt kemikalie- och energibehov som medför betydligt större miljöbelastning än de miljövinster en fosforrecirkulering i ett kretslopp innebär. Därför har utvinningsystem med fosfor utvärderats främst utifrån kriterierna:

- Minst 50% fosforutvinning med möjlighet att senare höja utvinningsgraden
- Låg förhöjd kemikalie- och energiförbrukning
- Befintliga volymer skall kunna utnyttjas
- Kompletterande teknik skall ha tillämpats eller vara nära fullskaletillämpning

De system för fosforutvinning som valdes för närmare bedömning utgörs av:

- Fosforutvinning från slam erhållet med nuvarande driftsätt
- Fosforutvinning från slam erhållet med nuvarande driftsätt modifierat till partiell biologisk fosforreduktion
- Fosforutvinning från slam erhållet vid driftsätt med långtgående biologisk fosforreduktion
- Tvåstegsteknik för utvinning av fosfor ur slam, dels från slam med främst biologiskt bunden fosfor, dels från slam med främst kemiskt bunden fosfor

De olika systemen beskrivs närmare av tabell 1.

Tabell 1. Fosforutvinning ur slam.

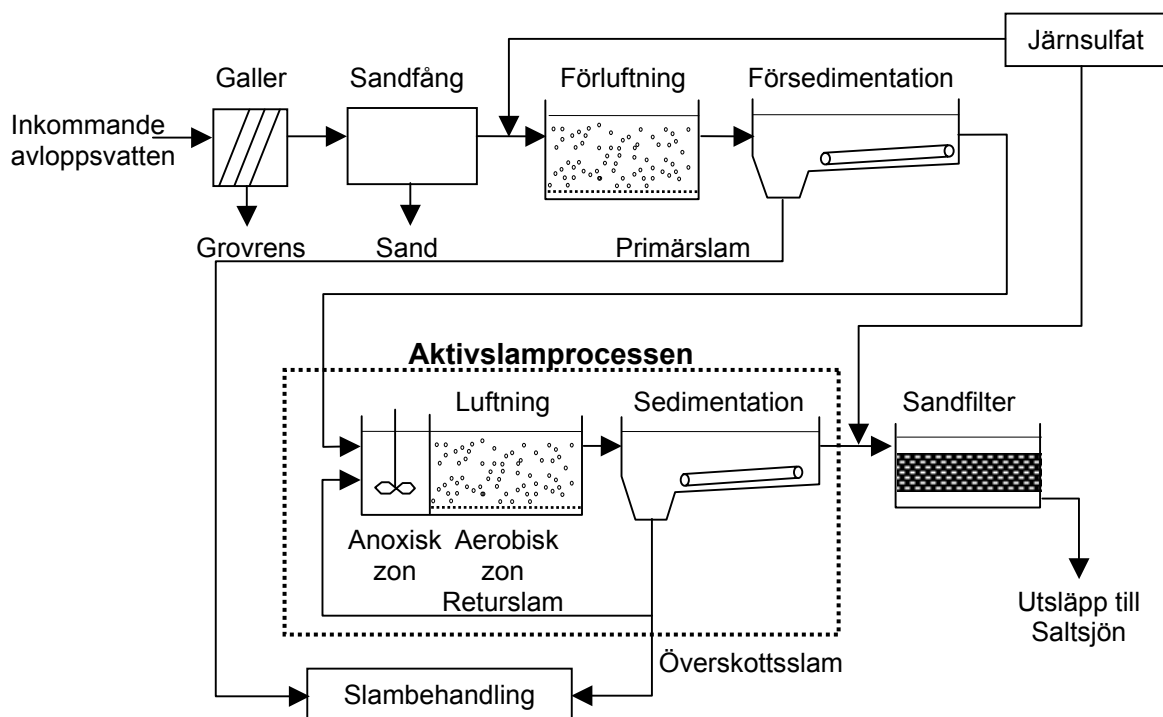
Driftsätt	Kortfattad beskrivning	Fosforutvinningsteknik
I. Nuvarande driftsätt	Tvåpunktsfällning med tvåvärt järn och behandling av allt slam i gemensamma rötkammare	Termisk teknik, lakning med syra- eller bastillsats, utvinning av fosforprodukt ur erhållet lakvatten (KREPRO, BioCon eller Aqua Reci)
II. Nuvarande driftsätt modifierat till partiell biologisk fosforreduktion	Införande av syre- och nitratfri zon i luftningsbassängen, modifierad drift av försedimenteringen för produktion av organiska syror och behandling av allt slam i gemensamma rötkammare. Minskad dosering av tvåvärt järn.	Samma som vid driftsätt I. Motiv för att modifiera driftsättet är att spara kemikalier vid fosforutvinningen.
III. Nuvarande driftsätt förändrat till långtgående biologisk fosforreduktion	Enbart låg dosering av tvåvärt järn före filter. Införande av syre- och nitratfri zon i luftningsbassängen. Separat förtjockning/jäsning av primärslam för produktion av organiska syror. Anaerob behandling av del av returslamflödet i en separat rötkammare.	Separation av anaerobt behandlad del av returslammet till ett fosforfattigt slam och ett fosfatrikt klarvatten. Utfällning (kristallisation) av fosfat i klarvattnet till kalciumfosfater eller magnesiumammoniumfosfat.
IV. Långtgående biologisk fosforreduktion med tvåstegsteknik för fosforutvinning	Användning av driftsätt III för avloppsvattenrening (ev. med vissa modifikationer)	Frigörning från biologiskt slam enligt driftsätt III och från rötslam t ex med teknik enligt driftsätt I.

De olika driftsätten kommer att diskuteras i det följande.

FOSFORUTVINNING MED NUVARANDE DRIFTSÄTT

Översikt

Vid fosforutvinning från slam med nuvarande driftsätt är en stor del av fosfor i uttaget rötslam kemiskt bunden. Detta innebär att relativt kraftiga åtgärder erfordras för att frigöra fosfor från slammet till en koncentrerad lösning, som senare utnyttjas för framställning av en fosforprodukt. Tre kommersiella system finns tillgängliga (KREPRO, BioCon och Aqua Reci) som kan utvinna en hög andel fosfor ur slam. Aqua Reci beskrivs i bilaga 1, KREPRO och BioCon beskrivs i bilaga 2 och olika egenskaper hos systemen summeras i tabell 2 där även en jämförelse sker med direktanvändning av slam till jordbruk (och liknande användningar). Driftsättet för avloppsvattenrening illustreras i figur 1 och olika slambehandlingsalternativ i figur 2.

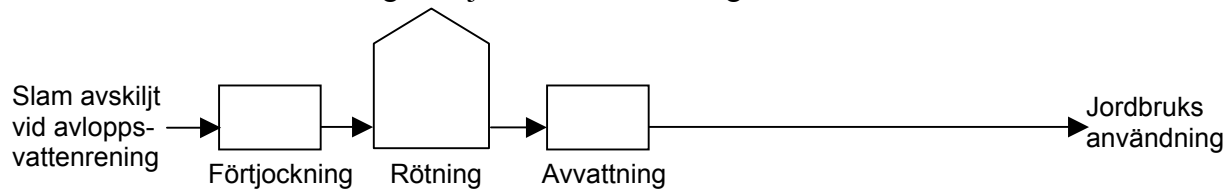


Figur 1. Flödesschema för Henriksdals reningsverk vid nuvarande driftsätt.

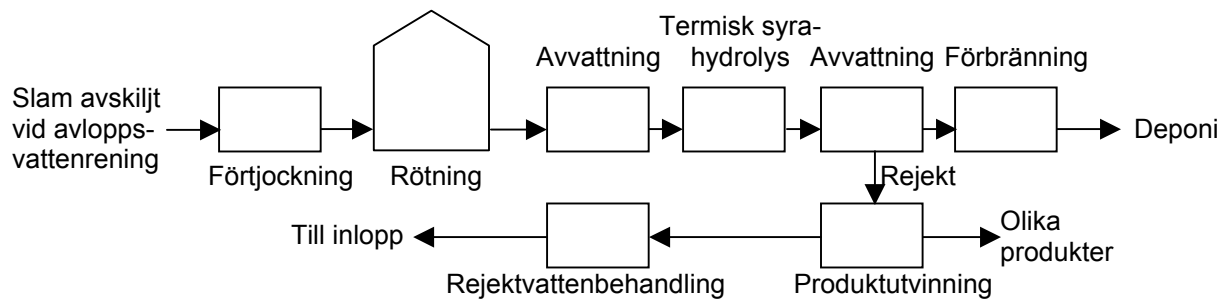
Tabell 2. System för återföring av fosfor ur rötslam.

Funktioner	Direktanvändning	Produktutvinning av fosfater		
		KREPRO	BioCon	Aqua Reci
Avlägsnande av organiskt material	_____	Biologisk nedbrytning av hydrolysat/förbränning av restprodukt	Torkning/förbränning	Superkritisk vattenoxidation
Upplösning av fosfat	_____	Termisk hydrolysis vid högt tryck och lågt pH-värde	Syrabehandling av aska	Bas- (syra)behandling av restprodukt
Kemikalier vid fosfatupplösning	_____	Svavelsyra	Svavelsyra	Natriumhydroxid, (svavelsyra)
Kemikalier vid fosfatutvinning	_____	Natriumhydroxid, magnesiumoxid, väteperoxid	Svavelsyra, saltsyra, kaliumklorid, natriumhydroxid	Natriumhydroxid, kalk, (magnesiumoxid, svavelsyra)
Fosforprodukt	Rötslam, anläggningsjord m.m.	Järn(III)fosfat	Fosforsyra	Kalcium- och/ eller magnesiumfosfater
Tungmetaller	Återfinns i rötslammet	Huvuddel i slamåterstod för förbränning/ mindre andel i sulfidfälld delström	Huvuddel vid regenerering av separat jonbytare	Huvuddel i restprodukt vid basisk teknik/ i vätskefas vid syraupplösning
Organiska miljögifter i fosforprodukt	Återfinns i rötslammet	Sannolikt försumbart	Försumbart	Försumbart
Hygien	Sannolikt behov av hygienisering	God	God	God
Investeringsbehov utöver fosforutvinningsdel	Hygienisering av slam, slamlagring	Behandling av rejektvatten, återvinning av fällningskemikalie, hantering av tungmetaller	Återvinning av fällningskemikalier, hantering av tungmetaller	Återvinning av fällningskemikalier, hantering av tungmetaller
Produktanvändning	Osäkerheter om renhet, acceptans och växttillgänglighet av fosfor	Osäkerhet om växttillgänglighet	Användning inom jordbruk, fosfatindustri m m	Användning inom jordbruk, fosfatindustri m m
Behov av samverkan och acceptans av andra organisationer	LRF, livsmedelsindustrin, Naturskyddsföreningen m fl	Förbränning av organisk restprodukt (avfallsbolag, värmeverk), användare av slutprodukt	Fosfatindustri m fl	Fosfatindustri m fl
Kritiska funktioner	Hygien, produktrens renhet, växttillgänglighet av fosfor	Korrosion, lukt, arbetarskydd, kompetenskrav för personal, växttillgänglighet av fosfor i slutprodukten	Funktion och livslängd för jonbytare, kompetenskrav för personal	Igensättningar, livslängd hos utrustning, produktion av syre, arbetarskydd, kompetenskrav för personal

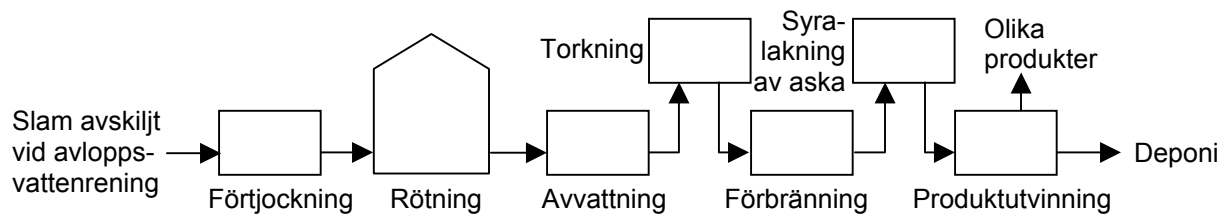
A. Traditionell slambehandling med jordbruksanvändning av slam.



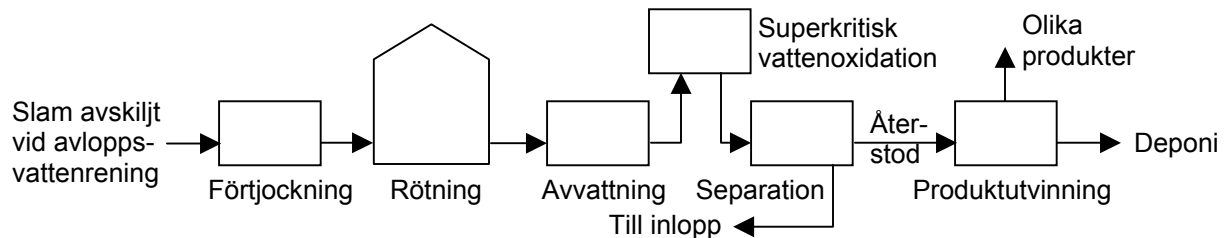
B. Principschema för KREPRO



C. Principschema för BioCon



D. Principschema för Aqua Reci



Figur 2. Exempel på olika slambehandlingsschema med hänsyn till fosforåtervinning från rötslam.

Bedömning av KREPRO och BioCon

Dessa system har utförligt bedömts med hänsyn till kemikaliebehov för fosforutvinningen (Hultman m fl, 2001a, och Stark m fl, 2001b). Ett syra- och basbehov på ca 800 kg/ton TS rötslam erfordras för metoderna med nuvarande driftsätt vid Henriksdal. Denna kemikalieåtgång bedöms orealistiskt hög för att utnyttjas. Erfarenheter av KREPRO och BioCon förväntas erhållas från planerade anläggningar i Malmö respektive Falun.

Svagheten med KREPRO och BioCon vid behandling av kemikaliehaltigt rötslam är att samtidigt som fosfat löses ut från slammet/askan frigörs även huvuddelen av slammets/askans innehåll av

oorganiskt material (förutom kiseldioxid och delar av aluminiumet). Tillsats av fällningskemikalier leder därför till ett högt kemikaliebehov för frigöring av fosfat från slam och den efterföljande utvinningen av en fosforprodukt.

Bedömning av Aqua Reci

Systemet Aqua Reci har först nyligen börjat studeras med hänsyn till fosforåtervinning. Experimentella resultat har redovisats från Feralco AB (2001) och gjorda försök vid avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, beskrivs i bilaga 3. Huvudreaktioner för utvinning av fosfor med Aqua Reci redovisas i tabell 3.

Tabell 3. Fosforutvinning med Aqua Reci.

Teknik	Upplösning	Utvinning av fosforprodukt
Sur upp-lösning	Reaktioner enligt Hultman m fl (2001a); Stark m fl (2001b)	Möjligheter till utvinning med liknande teknik som KREPRO och BioCon
Basisk upp-lösning	$\text{FePO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{FeOH}_3$ $3\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{AlPO}_4 + 15\text{NaOH} \rightarrow$ $6\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{Na}_3\text{PO}_4$	$3\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} + 5\text{CaCl}_2 \rightarrow$ $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4) + 10\text{NaCl}$

Tre egenskaper är av speciellt intresse vid fosforutvinning från restprodukter från den superkritiska vattenoxidationen:

- Upplösning med syra av fosfat och olika metaller. För långtgående utvinning erfordras ungefär detsamma kemikalie-mängderna som vid KREPRO och BioCon. Upplösning förefaller dock gå enklare än vid syralakning av aska. Vid syratillsats i rumstemperatur förefaller en betydande andel fosfor kunna lösas upp innan järn börjar lösas upp (se bilaga 3).
- Basisk upplösning med natriumhydroxid ger i lösning främst natriumfosfat och natriumaluminat. Genom en förtvätt kan kalcium- och magnesiumsulfat avlägsnas så att natriumhydroxidförbrukning på grund av bildning av kalcium- eller magnesiumhydroxid undviks.
- Alkalisk teknik (tillsats av natriumhydroxid) kan utnyttjas för att frigöra en stor del av fosfor (t ex 80%). Eftersom inte järn eller kalcium frigörs kan relativt låga kemikaliedoseringar användas för frigöringen (ca 100 - 200 kg NaOH per ton TS rötslam).

Svagheten med Aqua Reci är att processen är i laboratorieskala. Utförda försök bygger på att utveckla processen vid en temperatur på minst 90 °C, tillsats av natriumhydroxid samt tillsats av kalk för att erhålla kalciumfosfat som slutprodukt. Tillsatsen av kalk är ca 4 ggr mer än mängden natriumhydroxid, men med hänsyn till återvinning av hydroxid vid kalktillsatsen blir totala kemikaliebehovet för upplösning av fosfat och utfällning av apatit ca 200 kg/ton TS (se bilaga 1) (Feralco, 2001).

Den basiska lakningen innebär även att alumini- et lakas ut tillsammans med fosfaterna. Detta måste beaktas vid framställningen av en fosforprodukt. Mängden av natriumhydroxid kan eventuellt minskas med en inledande vattentvätt.

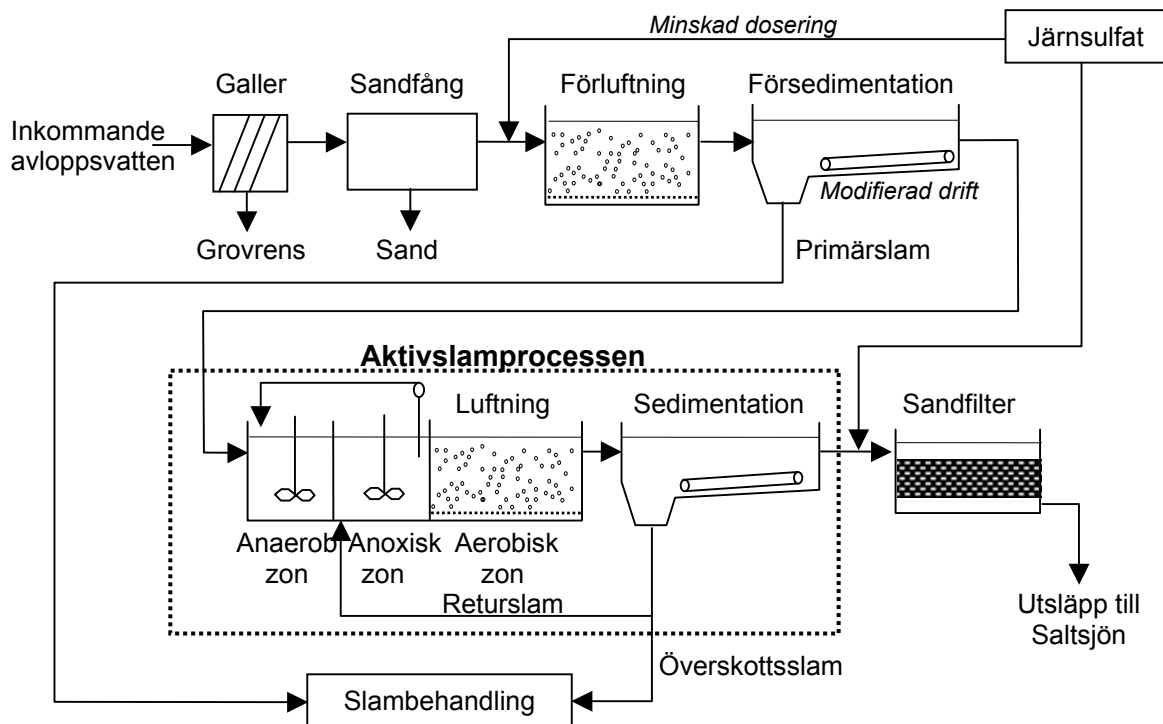
Utvärdering

Med termisk teknik och syratillsats för frigörning av fosfat erfordras en hög kemikalietillsats för utvinning av fosfor. Basisk teknik är av intresse eftersom främst aluminium och fosfat löses upp, medan järn-, kalcium- och magnesiumjoner inte frigörs i samma steg (om en föregående tvättning utnyttjats). För frigöringen av fosfor erfordras ca 100 - 200 kg NaOH per ton TS rötslam och totala kemikaliebehovet uppgår till ca 200 kg/ton TS av CaO och NaOH för fosforfrigörning och fosforutfällning till apatit.

NUVARANDE DRIFTSÄTT MODIFIERAT TILL PARTIELL BIOLOGISK FOSFORREDUKTION

Översikt

Detta system visas i figur 3 och har som huvudsaklig funktion att minska dosen av tvåvärt järnsulfat för en effektiv fosforreduktion. Avsikten är att fosfor i högre grad skall avskiljas från avloppsvattnet med biologisk teknik.



Figur 3. Flödesschema för Henriksdals reningsverk vid modifierad drift med kombinerad biologisk och kemisk fosforreduktion med: (1) minskad dos av järnsulfat, (2) modifierad drift av försedimenteringen för ökad produktion av organiska syror och (3) användning av en syre- och nitratfri (anaerob) zonen i början av luftningsbassängen.

En fosforprodukt utvinns från erhållit rötslam med samma teknik som diskuterats med nuvarande driftsätt, dvs med KREPRO, BioCon eller Aqua Reci. Skillnaden mot nuvarande driftsätt är att den modifierade driften ger ett rötslam med mindre järnhalt och därmed ges möjligheter till en lägre kemikalieförbrukning vid utvinningen av en fosforprodukt.

Processtekniska modifikationer och antaganden är främst:

- Modifierad drift av försedimenteringen så att slammets uppehållstid ökas. Därmed sker en jäsningsprocess så att organiska syror bildas. Dessa är en förutsättning för att få en fungerande biologisk fosforreduktionsprocess.
- Installerande av en helt syre- och nitratfri (anaerob) zonen i början på luftningsbassängen.

- Ingen betydande frigöring sker av slammets fosforinnehåll i röt-kammaren på grund av dess innehåll av absorberande ämnen (t ex zeoliter) och fällningsprodukter.

Bedömning av tekniken

Detta driftsätt har tidigare översiktligt bedömts för Henriksdal (Hultman m fl, 2001a, och Stark m fl, 2001b). Minskningen av syra- och basbehovet beror på hur mycket järndoseringen kan minskas utan att utgående reningsresultat försämrats. Detta illustreras i bilaga 2 figur 2.4. I tidigare bedömningar antogs att järndosen minskades till 10 mg Fe/l jämfört med 16,5 mg Fe/l. Med en sådan minskning av järndoseringen kan kemikalieförbrukningen för fosforåtervinning minskas från ca 800 kg/ton TS till ca 660 kg/ton TS rötslam (eller med ca 20%) och med antaganden om ca 80% återvinningsgrad.

Om system installeras med KREPRO eller BioCon vid Henriksdals reningsverk förefaller det svårt att understiga ca 500 kg kemikalier/ton TS rötslam vid fosforutvinning. En möjlighet att öka graden av biologisk fosforreduktion och därmed erforderlig dosering av järnsulfat är dosering av ättiksyra. Kostnaden för denna dosering blir dock hög (Stark m fl, 2001b).

Utvärdering

Vid en omändring av nuvarande driftsätt till partiell biologisk fosforreduktion kan tekniska metoder som KREPRO, BioCon och Aqua Reci utnyttjas på liknande sätt som vid nuvarande driftsätt. Omändringen i driftsätt innebär att kemikalieförbrukningen kan minskas vid användning av termisk teknik kombinerad med upplösning av fosfat vid låga pH-värden. Om sur teknik används vid fosforutvinningen kan kemikalieförbrukningen minskas med ca 20-30 % (användning av KREPRO och BioCon), medan den inte påverkas i betydelsefull omfattning om alkalisk teknik utnyttjas (Aqua Reci) eftersom trevärt järn inte löses upp vid den basiska lakningen. Kemikalieförbrukningen blir ändå betydligt lägre än för KREPRO och BioCon.

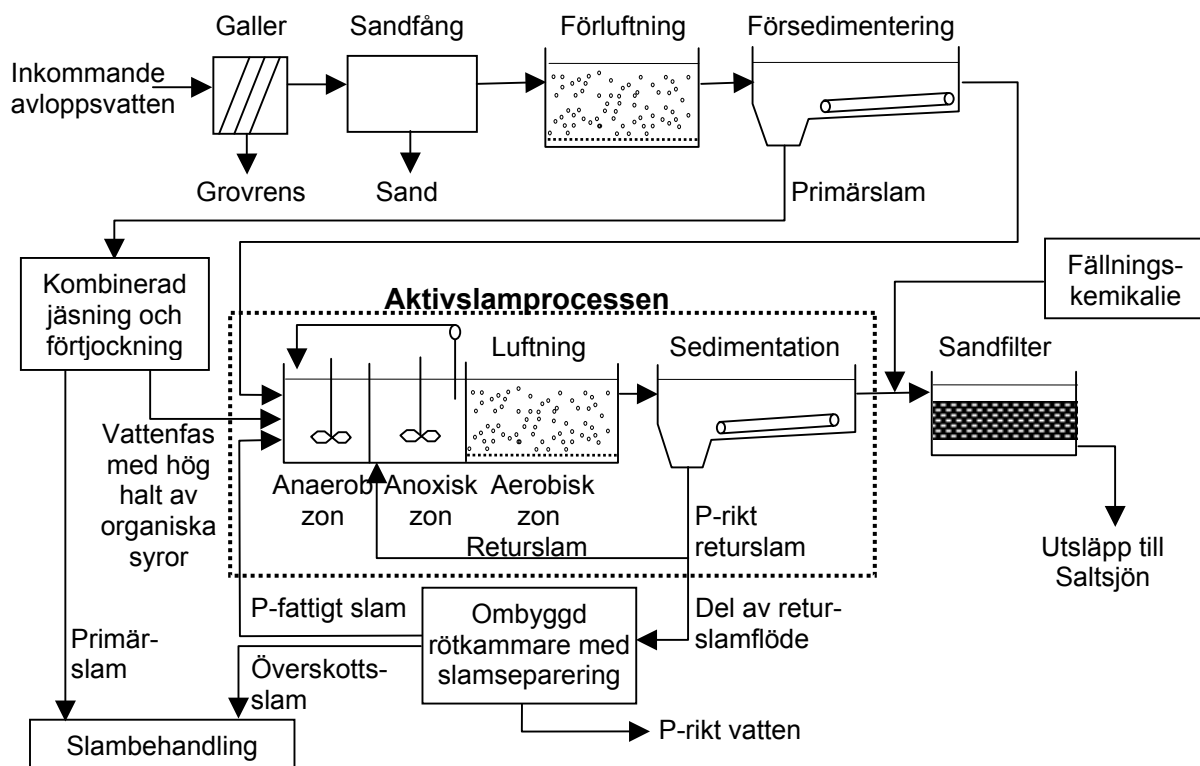
NUVARANDE DRIFTSÄTT FÖRÄNDRAT TILL LÅNGTGÅENDE BIOLOGISK FOSFORREDUKTION

Översikt

I figur 4 visas ett förändrat driftsätt vid Henriksdals reningsverk med syftet att erhålla en långtgående biologisk fosforreduktion följt av separat utvinning av den fosfor som är bunden till aktivt slam. Föreslagna förändringar som även medför behov av investeringar är:

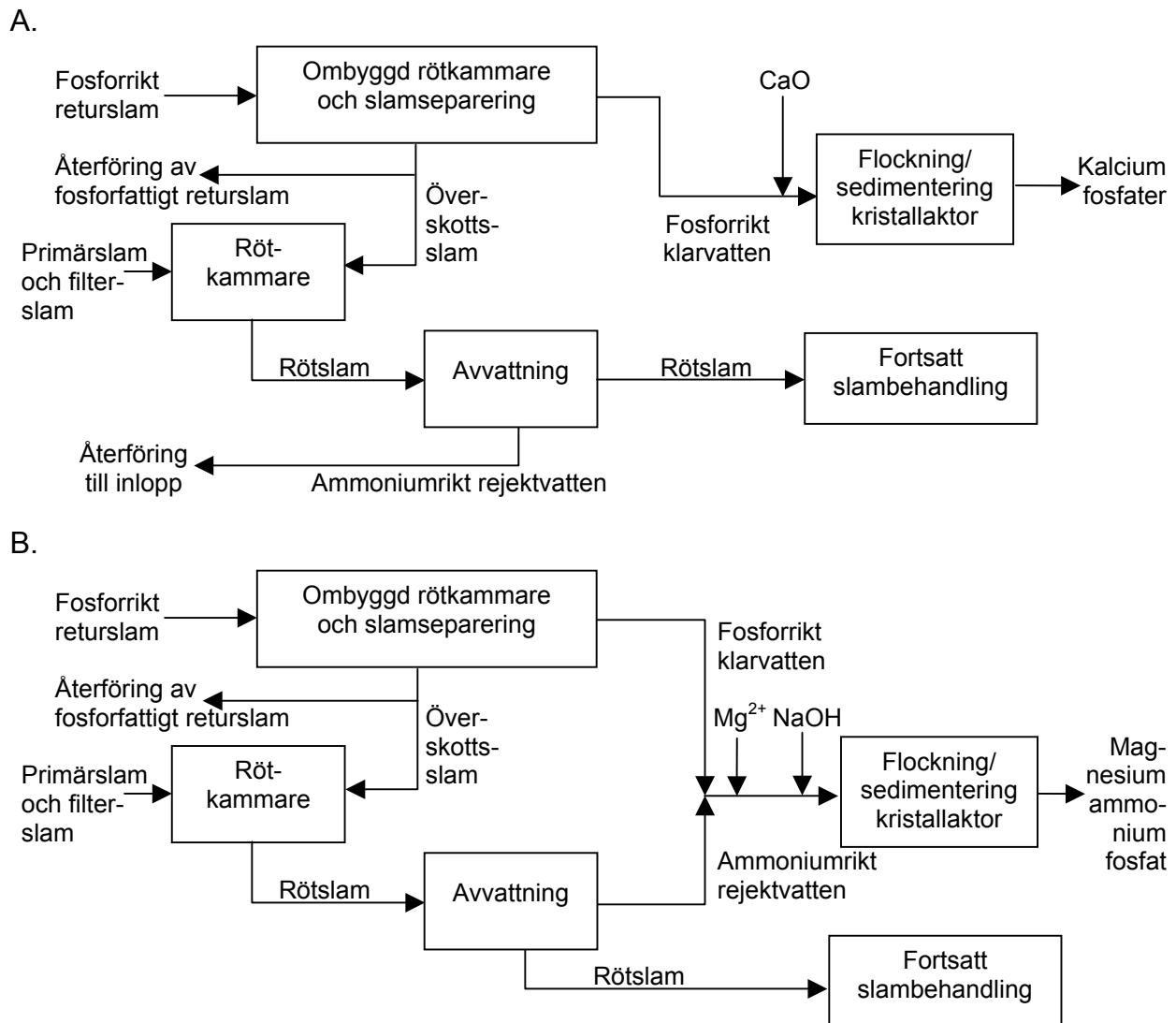
- Separat steg för kombinerad förtjockning och jäsning av primärslam för att öka produktionen av organiska syror från primärslam
- Användning av en av röt-kammarna för anaerob behandling av ett delflöde av retur-slamm (på liknande sätt som i PhoStrip)
- Användning av en syre- och nitratfri zon i början av luftningsbassängen

Med dessa åtgärder bedöms förutsättningarna vara goda för att utan fällningskemikaliedosering till förluftningen nå en utgående fosforhalt från aktivslamprocessen under ca 1 mg P/l. Denna fosforhalt behöver sedan avlägsnas i sandfiltren med en låg polerdos av järnsulfat (t ex 2-3 mg Fe/l).



Figur 4. Flödesschema för Henriksdals reningsverk med biologisk fosforreduktion.

Fosfor utvinns från ett fosforrikt returslam som behandlas anaerobt i en ombyggd röt-kammare (se figur 5). Slammet från röt-kammaren kan i en separationsprocess uppdelas i ett fosforfattigt slam (som återförs till aktivslamprocessen) och ett fosforrikt klarvatten. Detta klarvatten kan behandlas antingen separat med tillsats av kalk för utvinning av kalciumfosfater eller tillsammans med rejektivatten från övriga röt-kammare för utvinning av magnesiumammoniumfosfat genom tillsats av magnesiumjoner och natriumhydroxid.



Figur 5. Slambehandlingssystem med långtgående biologisk fosforreduktion för utvinning av fosfor som kalciumfosfater (alternativ A) eller magnesiumammoniumfosfat (alternativ B).

De antaganden som ligger till grund för processen är främst:

- Det är nödvändigt med ett separat steg för en utökad produktion av organiska syror än enbart förändring av driftsättet i försedimenteringen.

- Enbart en anaerob zon i luftningsbassängens början är inte tillräcklig för att erhålla en långtgående biologisk fosforreduktion utan en kompletterande anaerob behandling av returslam erfordras för att gynna fosforackumulerande bakterier.
- För att undvika återfixering av frigjort fosfat får biologiskt slam med hög fosforhalt inte komma i kontakt med primärslam (med en hög halt av t ex adsorberande zeoliter) eller efterfällt slam. Därför är separat frigöring av fosfat från enbart biologiskt slam lämplig (istället för en rötkammare kan andra volymer vara lämpliga för denna anaeroba behandling).

Bedömning av tekniken

För att utnyttja tekniken erfordras ett antal investeringar och ombyggnader inkl. separat produktion av organiska syror, ombyggnad av luftningsbassänger och en rötkammare samt utrustning för separation av del av returslammet och för utvinning av fosfor.

Endast en viss andel av inkommande fosfor kan utvinnas med denna teknik på grund av att en del av fosfor är bunden i primärslam, avskilt överskottsslam och efterfällt slam. Denna partikelbundna fosformängd är ca 20 - 30% av inkommande fosformängd. Därför torde den föreslagna biologiska tekniken med utvinning av fosfor bara kunna utvinna ca 50 - 60% av inkommande fosformängd.

Den väsentliga fördelen med tekniken är det låga kemikaliebehovet för fosforutvinningen. Apatit fälls ut enligt formeln:



Teoretisk mängd CaO för stökiometrisk utfällning av 1 kg fosfor uppgår till 3,0 kg CaO eller 90 kg CaO/kg TS för slam med en fosforhalt på 3 %. Denna mängd kan jämföras med beräknat syra- och basbehov för fosforutvinning med nuvarande driftsätt vid Henriksdals reningsverk på 800 kg/ton TS.

Olika sidoreaktioner (utfällning av kalciumkarbonat m m) och erhållande av lämpligt pH-värde ökar nödvändig dos av kalk upp till 5 kg. Beräkningen visar dock på att fosforåtervinning via biologisk fosforreduktion och utvinning av apatit som produkt kan göras kemikaliesnålt. Användning av heptahydrat för fosforutfällning vid molförhållandet Fe/P på 1,9 uppgår till 17 kg/kg P.

Framställd apatit har en lägre halt av föroreningar än avloppsslam. Eftersom huvuddelen av olika miljöfarliga ämnen i avloppsvatten överförs till slam erhålls en betydligt lägre kvot mellan förorening och fosfor jämfört med sammansättningen för inkommande avloppsvatten eller rötslam. Speciellt vid användning av kristallisationsteknik bör en produkt med hög renhet kunna erhållas. Av tabell 4 som visar halter i Phostrips fosforprodukt jämfört med aska framgår att koppar och zinkhalterna är ca 100 gånger lägre (Schipper m fl 2001). I Phostrip-processen utvinns fosfor ur returslam genom anaerob behandling i en "stripper" varvid fosfat frigörs. Efter separation av slamfasen skiljs fälls frigjord fosfat ut som kalciumfosfat i en kristallaktor. Vid frigöringen av fosfat i strippern stannar de till slammet bundna metallerna i slammet, som avskiljs innan fosfatprodukten fälls i kristallaktorn. Därmed erhålls en fosfatprodukt av hög renhet som kan användas som råvara i fosfatindustrin.

Tabell 4. Halter av fosfat, koppar, zink och järn i aska från slamförbränning jämfört med Phostrips fosforprodukt och krav för användning av fosforindustrin (Schipper m fl 2001).

	P ₂ O ₅ g/kg	Koppar mg/kg	Zink mg/kg	Järn g/kg
Aska från ordinärt avloppsslam (primär och sekundärslam)	190	1600	3500	100
Aska från bioP-slam (sekundärslam)	360	1500	3100	16
Phostrips fosforprodukt (Crystalactor®)	260	1.6	35	-
Krav för användning av fosforindustrin	> 250	< 500	< 100	< 10

Kemikalieförbrukningen vid utvinning ur en delström av returslammet är dels ättiksyra för "strippern" och kalk för kalciumfosfatfällningen. Enligt Woods m fl (1999) är kalkförbrukningen vid utfällning ur sidoström 7,6 kg/kg P (3,18 mol Ca(OH)₂/mol P). Utfällning ur delström av returslammet med lika höga fosfathalter torde kräva lika stor kalkdosering. Rensink m fl (1997) har uppgett en dosering av ättiksyra i strippern på 10 - 20 g/kg TS, vid en uppehållstiden i strippern på 4 timmar. Behovet av ättiksyra beror dock på uppehållstiden, varvid en längre uppehållstid minskar behovet av ättiksyra. För att maximera fosforfrigöringen i "strippern" skall slammet genom dosering av natriumhydroxid pH-justeras till 7,3 och för att minimera bildning av kalciumkarbonat i kristalaktorn skall lösningen genom dosering av svavelsyra pH-justeras till 5 (Gaastra m fl, 1998).

Vid utvinning av fosfor som magnesiumammoniumfosfat ur rejektvatten efter rötning tillsätts magnesiumhydroxid så att molförhållandet magnesium/fosfor blir 1 (magnesiumförbrukningen är 1 mol Mg/mol återvunnen P) och pH-nivån höjs till 8,2 – 8,8 genom tillsats av natriumhydroxid (Ueno och Fujii, 2001). Det magnesium som finns i slammet bidrar till att ge magnesiumammoniumfosfatbildning i röt-kammaren, vilket binder fosfor till slammet. Ammoniumhalten i rejektvatten är större än vad som behövs för magnesiumammoniumfosfatfällning. Genom att blanda rejektvatten med hög ammoniumhalt med vatten som har hög fosfor men låg ammoniumhalt (t ex från slamavvattning) kan optimal fosfor- och ammoniumhalt erhållas.

Utvärdering

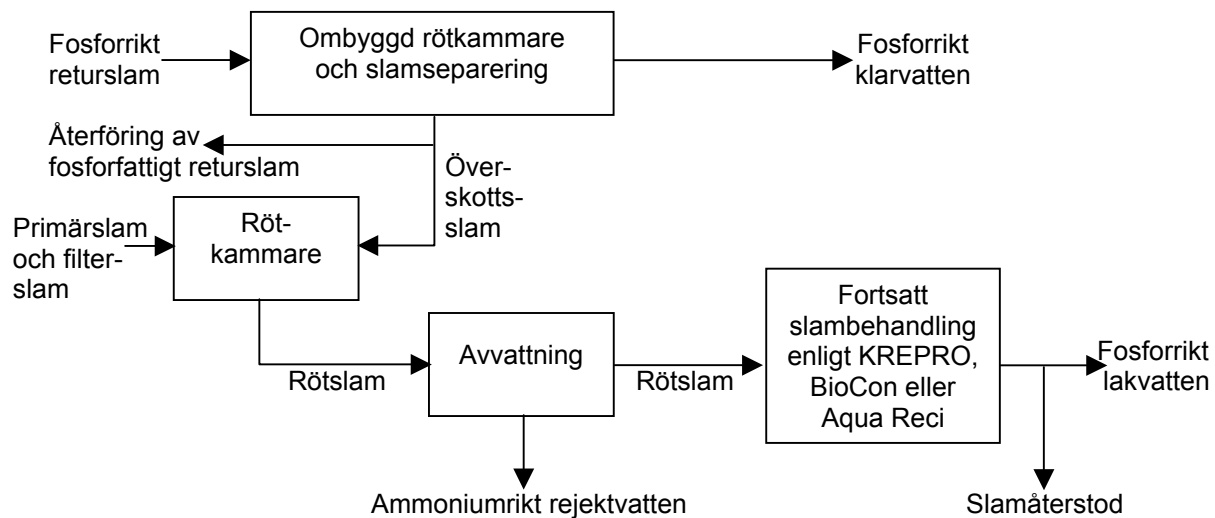
Långtgående biologisk fosforreduktion ger möjligheter till en fosforutvinning på upp till ca 50 - 60 %. Produkter som kalciumfosfat och/eller magnesiumammoniumfosfat kan utvinnas. För att fosforutvinningen skall vara ekonomiskt rimligt bör extern tillsats av kolkälla (t ex ättiksyra) undvikas. Organiska syror bör istället produceras internt med hydrolysmetoder och användning av lång uppehållstid för anaerob behandling av t ex returslam.

För att fosforutvinningen skulle öka ytterligare skulle olika metoder erfordras för att minska rötslamm mängden, så att därmed slambunden fosfor minskas. Detta erfordrar speciella behandlingsmetoder som hydrolys av slam med ultraljud, natriumhydroxid eller termisk teknik.

LÅNGTGÅENDE BIOLOGISK FOSFORREDUKTION MED TVÅSTEGSTEKNIK FÖR FOSFORUTVINNING

Översikt

Denna systemteknik bygger på att utvinna fosfor dels från frigjord fosfor från returslam vid behandling i separat ombyggd röt-kammare dels från rötslam med något av alternativen KREPRO, BioCon och Aqua Reci. Principiell uppbyggnad av reningssystemet visas i figur 6. Fosforrika delflöden alstras dels vid separation av anaeroft behandlat delflöde av returslam, dels vid behandling med upplösningmetoder av rötslam, aska och restprodukt enligt metoderna KREPRO, BioCon respektive Aqua Reci. Därtill erhålles ett ammoniumrikt rejektivatten vid avvattning av rötslam och ammoniumrikt kondensvatten vid torkning av slam. Behandlingsmetoder för de olika vattenströmmarna för att underlätta fosforutvinning beskrivs översiktligt i tabell 5.



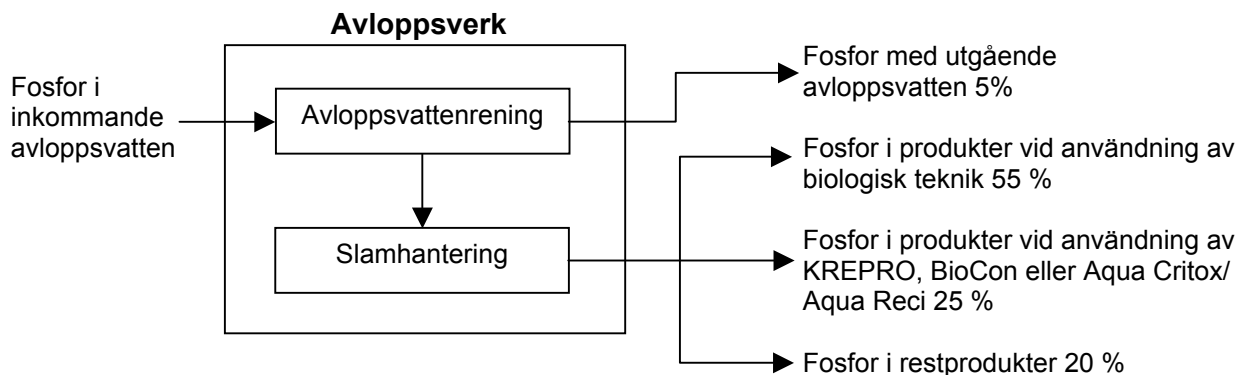
Figur 6. Tvåstegsteknik för utvinning av fosforrika vattenflöden.

Tvåstegsteknik med fosforutvinning kan schematiskt illustreras av figur 7. Om fosformängden i utgående avloppsvatten är 5% och fosformängden i produkter från biologisk teknik 55 % av inkommande fosformängd behöver vid ett återföringskrav av fosfor på 80 % endast 25% av fosformängden i inkommande avloppsvatten återfinnas i fosforprodukter från KREPRO, BioCon eller Aqua Reci. Ca 55% av fosfor i rötslammet behöver härvid utvinnas från dessa processer. Tvåstegsteknik kan därför vara lämplig om höga krav ställs på återföringsgrad av fosfor.

Vid användning av tvåstegsteknik är det intressant att utvärdera möjligheterna att kombinera biologisk fosforreduktion med termisk teknik för att erhålla en kolkälla för biologisk fosfor- och kvävereduktion vid termisk hydrolys (KREPRO), behandling av slam med ånga (Cambi), (Radke m fl, 1998) eller våtoxideration (Djafer m fl, 2000 och Shanableh och Shimizu, 2000).

Tabell 5. Exempel på behandlingsteknik av närsaltrika strömmar vid användning av tvåstegsteknik enligt figur 6.

System	Närsaltrika strömmar	Effekt på fosforutlösning från del av returslam	Fosforutvinning ur närsaltrika strömmar
Biologisk fosforreduktion och slamrötning	<ul style="list-style-type: none"> Fosfatrikt klarvatten Ammoniumrikt rejektivatten 	—————	Utvinning av kalciumfosfat och möjligheter till sambehandling för utvinning av magnesiumammoniumfosfat
Biologisk fosforreduktion, slamrötning och behandling med KREPRO	<ul style="list-style-type: none"> Fosfatrikt klarvatten Ammoniumrikt rejektivatten Termiskt hydrolysat med hög halt organiskt material och ammonium 	Möjligheter att tillföra termiskt hydrolysat efter utvinningen av järnfosfat till röt-kammare för anaerob behandling av returslam	Möjligheter att erhålla fosfor bunden som kalciumfosfat eller magnesiumammoniumfosfat förutom det som bundits som järnfosfat
Biologisk fosforreduktion, slamrötning och behandling med BioCon	<ul style="list-style-type: none"> Fosfatrikt klarvatten Ammoniumrikt rejektivatten Kondensat från torkning med hög halt organiskt material och ammonium 	Möjligheter att tillföra kondensat från torkning till röt-kammare för anaerob behandling av returslam	Möjligheter att erhålla fosfor bunden som kalciumfosfat eller magnesiumammoniumfosfat förutom den fosfor som utvinns som fosforsyra
Biologisk fosforreduktion, slamrötning och behandling med Aqua Reci	<ul style="list-style-type: none"> Fosfatrikt klarvatten Ammoniumrikt rejektivatten Fosfatrikt vatten från lakning av restprodukt 	—————	Möjligheter att erhålla fosfor bunden som kalciumfosfat eller magnesiumammoniumfosfat



Figur 7. Fosforbalans vid användning av tvåstegsteknik för fosforutvinning ur slam.

Bedömning av tvåstegsteknik

Biologisk teknik kopplad till KREPRO

Exempel på processutformning visas i figur 8 och har bl a egenskaperna:

- Det termiska hydrolysatsat utnyttjas för att dess halt av lättnedbrytbart organiskt material skall underlätta biologisk fosforreduktion
- Ammoniumhaltigt rejektivatten och termiskt hydrolysat medför att utgående klarvatten från anaerob behandling i ombyggd röt-kammare får en hög halt av både fosfat och ammonium, så att kalciumfosfat kan utvinnas vid kalktillsats (figur 8A) eller magnesiumammoniumfosfat kan utvinnas vid tillsats av magnesiumjoner och natriumhydroxid (figur 8B)

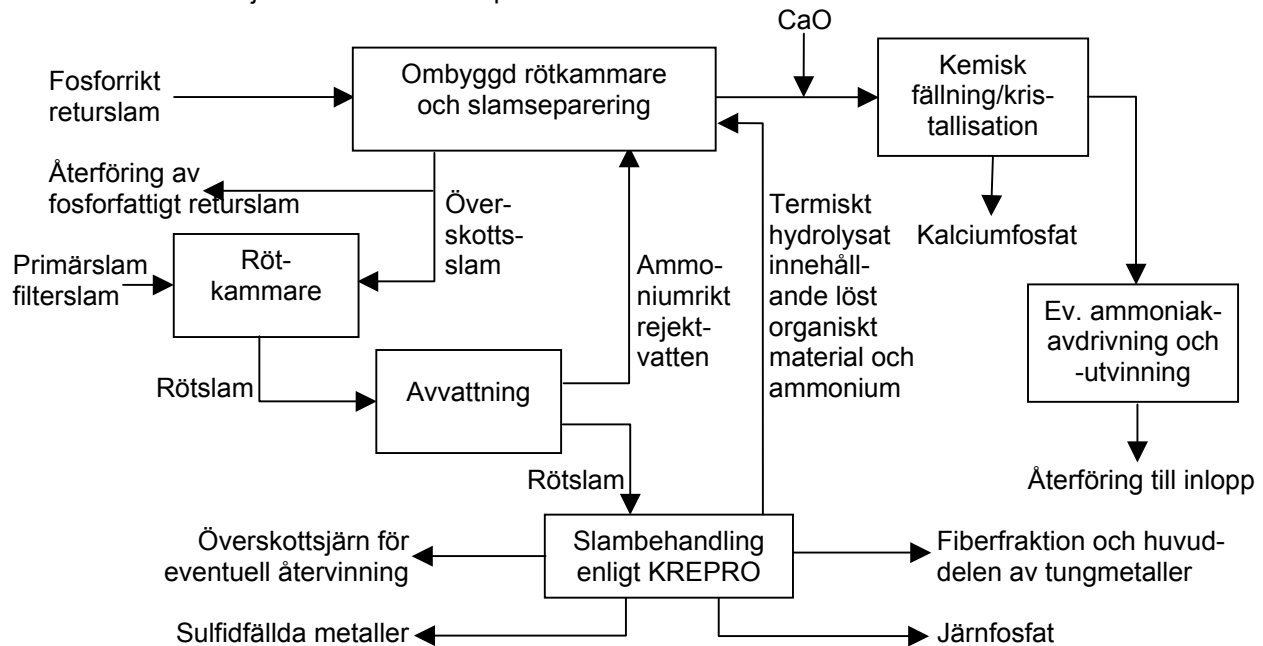
Jämfört med en KREPRO-anläggning vid traditionell drift vid Henriksdal uppnås följande fördelar:

- Inbesparingar av kemikalier dels eftersom biologisk teknik utnyttjas för att avskilja fosfor ur avloppsvatten dels att utvinningen av järnfosfat från röt-slammet kan genomföras med minskat kemikaliebehov.
- Värdet för fosforprodukten ökar genom att t ex två tredjedelar återfås som kalciumfosfat (figur 8A) eller magnesiumammoniumfosfat (figur 8B) och bara en tredjedel som järnfosfat.
- Kväve kan avskiljas från olika slamvatten så att kvävebelastningen på avloppsreningsdelen minskar

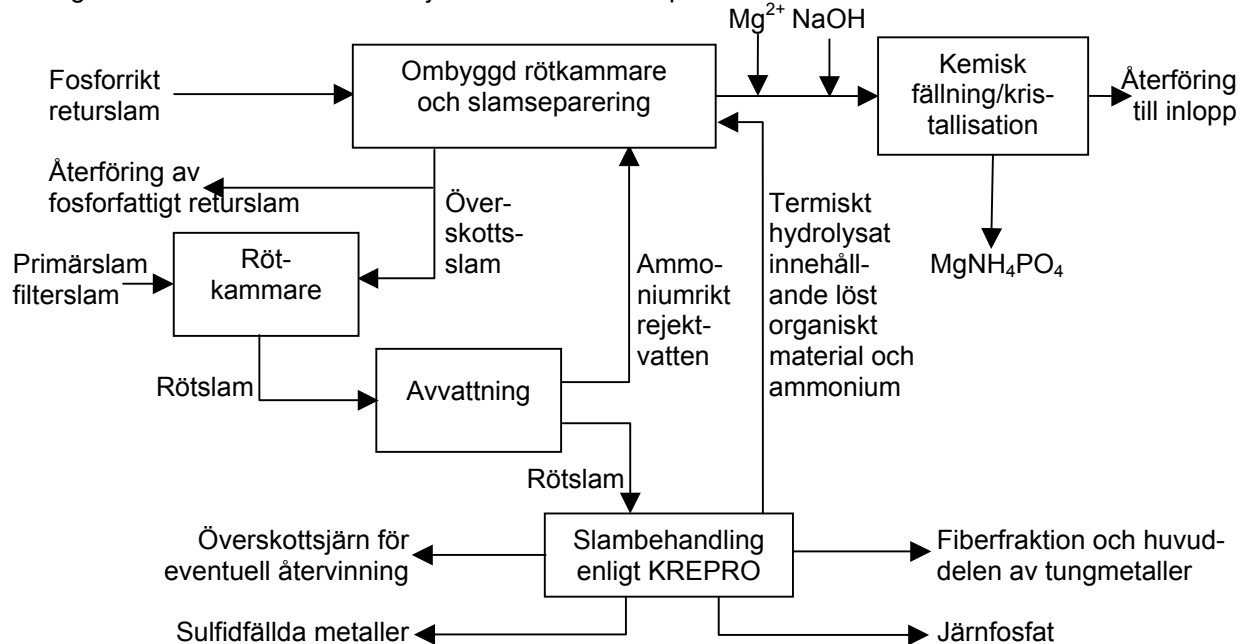
Biologisk teknik kopplad till BioCon

Ett liknande processchema som figur 8 kan upprättas för tvåstegsutvinning av fosfor från returslam och med BioCon från aska (se figur 9). Effekten av att stimulera biologisk fosforreduktion av kondensat från torkning av slam är dock betydligt lägre än för termisk hydrolys av slam. Minskad järn- och fosformängd i askan jämfört med användning av BioCon på kemiskt fällt röt-slam medför möjligheter till stora kemikaliebesparingar vid fosforutvinningen. Om processchema 9A utnyttjas och med ammoniakavdrivning kan avdriven ammoniak absorberas av den fosforsyra som erhålls i BioCon-delen så att ammoniumfosfat erhålls som slutprodukt.

A. Kalciumfosfat och järnfosfat som fosforprodukter

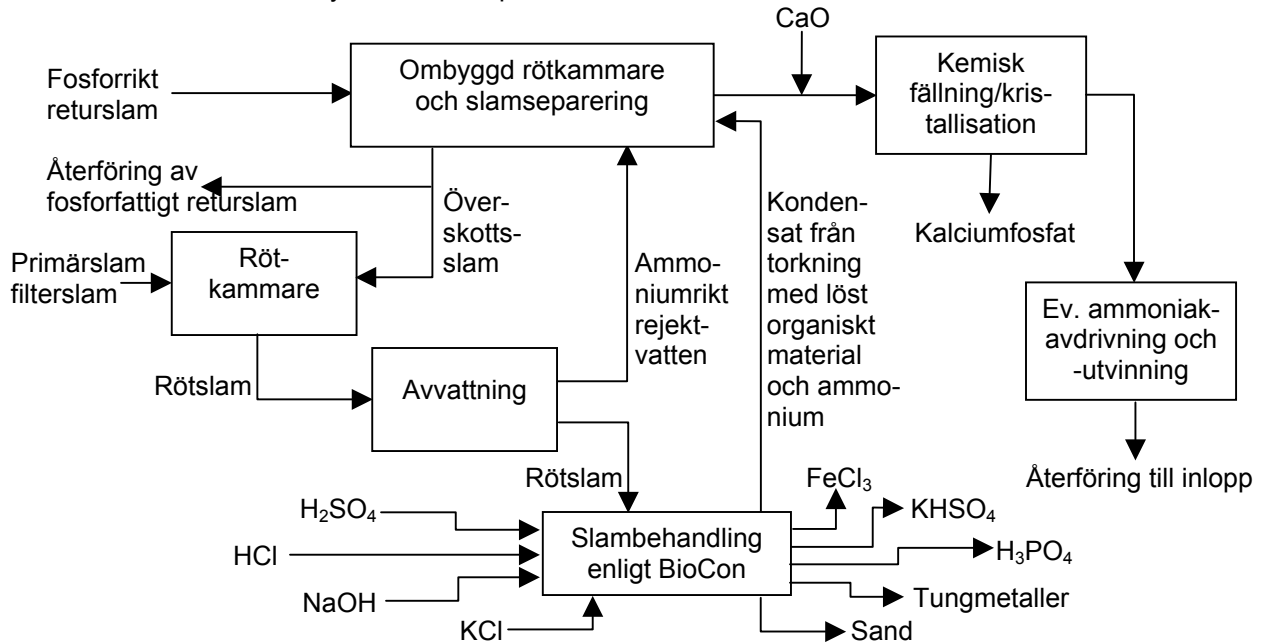


B. Magnesiumammoniumfosfat och järnfosfat som fosforprodukter

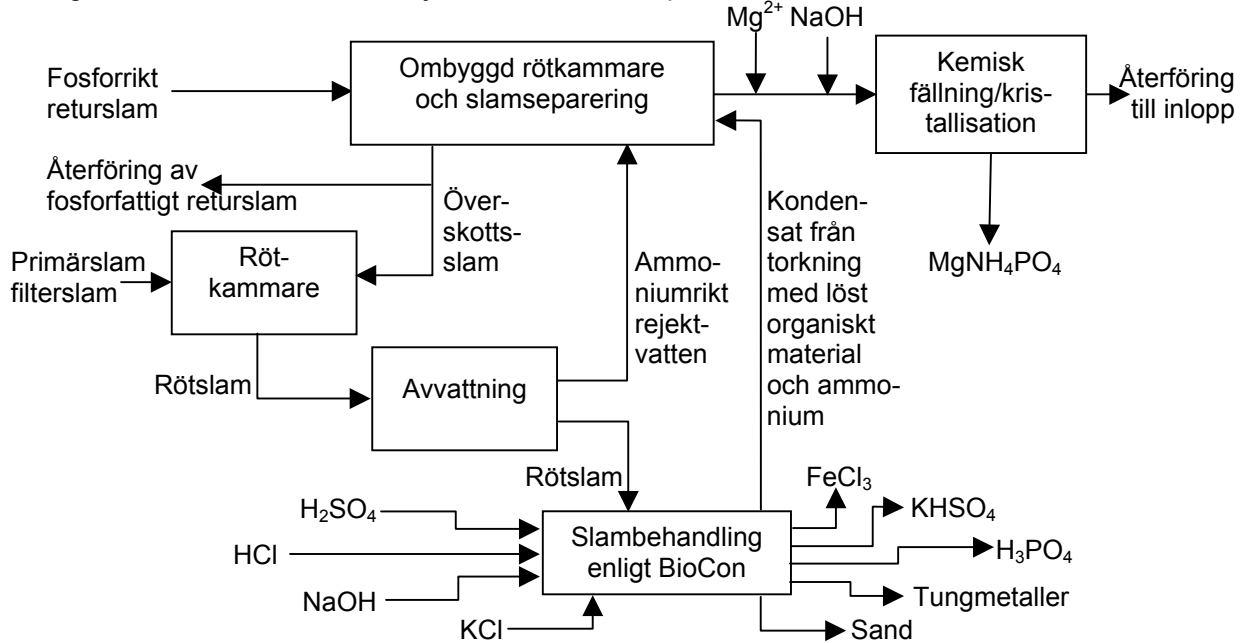


Figur 8. Tvåstegsutvinning av fosfor med långtgående biologisk teknik och KREPRO med kalciumfosfat och järnfosfat (alternativ A) respektive magnesiumammoniumfosfat och järnfosfat som fosforprodukter (alternativ B).

A. Kalciumfosfat och fosforsyra som fosforprodukter



B. Magnesiumammoniumfosfat och järnfosfat som fosforprodukter

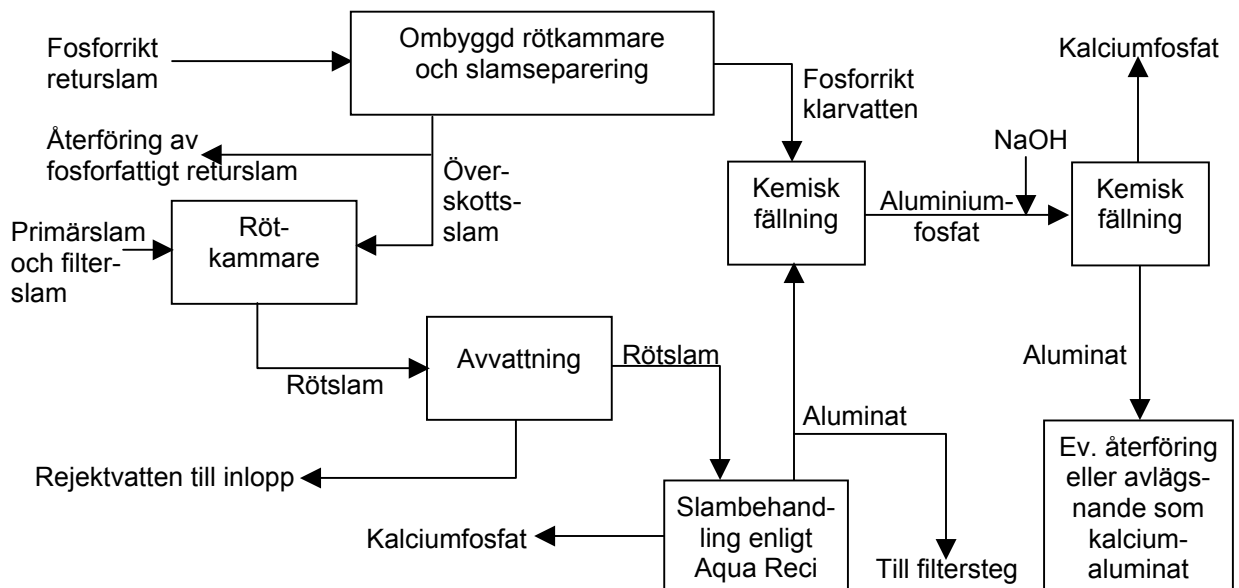


Figur 9. Tvåstegsutvinning av fosfor med långtgående biologisk teknik och BioCon med kalciumfosfat och fosforsyra (alternativ A) respektive magnesiumammoniumfosfat och fosforsyra som fosforprodukter (alternativ B).

Biologisk teknik kopplad till Aqua Reci

Vid superkritisk vattenoxidation är vattenfasen mycket ren och kan därför inte underlätta biologisk fosforreduktion. Däremot får den biologiska fosforreduktionen effekten att utvinningsgraden av fosfor från Aqua Reci kan minskas eftersom fosforprodukter utvinns som tvåstegsteknik (jämför figur 7). Möjligheter kan även finnas att genomföra utvinnandet av kalciumfosfat i ett steg eftersom kalciumfosfat kan vara en produkt både i samband med biologisk fosforreduktion och vid fosforutvinning med Aqua Reci.

Ytterligare en kombinationsprocess med långtgående biologisk fosforreduktion och Aqua Reci kan vara att återföra aluminat till filtersteget och till ett fällningssteg för fosforrikt klarvatten från den ombyggda röt-kammaren (se figur 10). För att undvika aluminiumanrikning kan en viss mängd avlägsnas som kalciumaluminat genom tillsats av kalk. Därmed skulle ett avloppsverk kunna bli självförsörjande på fällningskemikalier och dess innehåll av aluminium (t ex zeoliter) skulle därmed vara råvaran. Kalciumaluminat kan t ex användas inom cementindustrin.



Figur 10. Exempel på kombinationsprocess med biologisk fosforreduktion och Aqua Reci.

Utvärdering

Tvåstegsteknik förefaller vara mest flexibel för fosforutvinning ur slam. Utvinning av en fosforprodukt från fosforrikt klarvatten från ombyggd röt-kammare för behandling av del av returslam och av en fosforprodukt vid slambehandling av slam med KREPRO, BioCon eller Aqua Reci ger en god handlingsfrihet vid val av framtida slamhantering vid krav på fosforåtervinning i ett kretslopp. Tvåstegsteknik ger även möjligheter till en hög grad av fosforåtervinning.

DISKUSSION

UTVINNINGSTEKNIK AV FOSFORPRODUKTER OCH FÄLLNINGSKEMIKALIER

För att fälla ut fosfor vid avloppsvattenbehandling kan främst aluminium- och järnsalter samt kalk utnyttjas. Vid höga koncentrationer av fosfor kan även magnesiumsalter utnyttjas. Dessa föreningar kan även utnyttjas vid kemisk fällning av råvatten vid framställning av renvatten.

Återvinning av fällningskemikalier har främst studerats vid behandling av råvatten. Vid produktutvinning ur avloppsvatten önskas både utvinning av en fosforprodukt, återvinning av fällningskemikalie och överföring av toxiska metaller till en liten delfraktion.

De kommersiella systemen KREPRO och BioCon utnyttjar termisk teknik kombinerat med sur upplösning för att lösa upp fällningskemikalie (järn), fosfat och tungmetaller. Det finns även andra kombinationer av upplösning av ämnen i slam och aska och utvinning av fällningskemikalier och fosfor (se tabell 6).

Tabell 6. Exempel på alternativa metoder för utvinning av fällningskemikalie och fosfor ur kemikaliehaltig slam eller aska.

Fällningskemikalie	Upplösningsteknik	Utvinningsteknik
Aluminiumsalt	Basisk väg med bildning av aluminatjon och fosfatjon	Utfällning med kalciumjoner eller kalk till kalciumfosfat och återanvändning av aluminat som fällningskemikalie
Järnsalt	Tillsats av svavelväte så att järnsulfid bildas och fosfat går i lösning	Utfällning av fosfat med kalk till kalciumfosfat och upplösning av järnsulfid med syra så att svavelväte kan recirkuleras och upplöst järn användas som fällningskemikalie
Kalk	Kalcinering så att kalciumkarbonat vid hög temperatur överförs till bränd kalk (CaO) varefter denna upplöses med vatten (släckt kalk)	Kvarvarande rest efter kalcinering och upplösning av CaO innehåller en hög andel kalciumfosfater

Den basiska tekniken med tillsats av natriumhydroxid för bildande av aluminatjon och fosfatjon och utvinning av kalciumfosfat utnyttjas av Aqua Reci. Tekniken med behandling av järnhaltigt slam med svavelväte för att lösa upp fosfat har endast studerats i laboratorieskala (Suschka m fl, 2001). Däremot har kalkåtervinnig studerats i full skala vid South Tahoe Water Reclamation Plant, USA, under två år (Culp och Culp 1971) och indikerade att tekniken kan vara ekonomisk (EPA, 1971a). Kvarvarande hydroxyapatit efter kalcinering och upplösning av bränd kalk är växttillgänglig till 80-94 % mätt som citratlöslighet (Adams, 1972).

Även magnesiumföreningar har studerats i samband med återvinning och produktutvinning. Vid vattenrening har magnesiumkarbonat utnyttjats som koagulant och med återvinning (EPA, 1971b,

Culp och Culp, 1974). Möjligheter finns även att recirkulera magnesium och fosfat vid behandling av rejektvatten. Om magnesiumammoniumfosfat behandlats med natriumhydroxid och värme (70 - 110 °C) frigörs ammoniak och bildad magnesiumnatriumfosfat kan utnyttjas för att åter bilda magnesiumammoniumfosfat (Bosshart m fl, 1993 och Siegrist m fl, 1992). För Henriksdals reningsverk torde det inte inom en närmare tidsperiod vara aktuellt med användning av kalkfällning eller användning av magnesiumsalter för att avlägsna fosfor ur huvudströmmen för avloppsvattnet. Olika återvinningsprocesser av kalk eller magnesiumföreningar är därför främst av intresse för behandling av fosfor och/eller ammoniumrika delflöden.

Möjligheter att utnyttja teknik med användning av aluminiumföreningar för kemisk fällning av avloppsvattnet bör däremot vara av intresse för Henriksdals reningsverk. Vid basisk behandling av restprodukter vid superkritisk vattenoxidation löses främst aluminiumföreningar upp och erhålls som aluminatjon. Aluminium finns i inkommande avloppsvatten (zeoliter från tvättmedel, lera etc) och aluminat skulle därför kunna produceras från beståndsdelar i inkommande avloppsvatten. Aluminat kan dels utnyttjas för utfällning ur fosforrika delströmmar i samband med biologisk fosforreduktion (Hillenbrand m fl, 1999) dels för utfällning av fosfor före filter.

Om termisk teknik utnyttjas för behandling av slam är temperaturen en avgörande faktor för upplösning av aluminium. Vid temperaturer mellan 400 och 600 °C finns aluminiumet sannolikt främst som $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vid temperaturer över ca 600 °C är $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obeständig och omvandlas mellan ca 750 och 1000 °C till $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ som är mycket hård och olöslig i syror (Ericsson och Lundberg, 1970).

Superkritisk vattenoxidation ger således en restprodukt där aluminium är mer lösligt än vid traditionell förbränning. Detta bör även gälla lågtemperaturpyrolys som sker vid temperaturer under 500 °C.

Även upplösning av järn påverkas mycket av typ av termisk behandling. Vid termisk behandling av slam vid reducerande miljö (pyrolys, termisk hydrolys av rötslam etc) föreligger järnet i tvåvärd form medan järnet är i trevärd form vid kemisk behandling i oxiderande miljö (superkritisk vattenoxidation, förbränning etc). Tvåvärda järnföreningar är lättare att lösa upp vid sur eller alkalisk miljö än trevärda järnföreningar.

EFFEKTER AV OLIKA DRIFTSÄTT

Översikt

Fyra olika driftsätt vid Henriksdals reningsverk har diskuterats med hänsyn till effekter på utvinning av fosfor ur slam. Dessa driftsätt och väsentliga slutsatser vid bedömning av alternativen har sammanställts i tabell 7.

Tabell 7. Effekter av olika driftsätt vid Henriksdals reningsverk på återvinning av fosfor ur slam.

Driftsätt vid avloppsvattenreningen	Fosforutvinningsteknik ur slam	Bedömning
I. Nuvarande driftsätt	Teknik enligt KREPRO, BioCon eller Aqua Reci	Termisk teknik kombinerad med syraupplösning av slam/aska leder till alltför stort kemikaliebehov av syra och baser använda totalt för fosforutvinningen (ca 800 kg/ton TS). Däremot förefaller alkalisk behandling av restprodukt efter superkritisk vattenoxidation vara realistisk (kemikaliebehov ca 200 kg/ton TS, utvinningsgrad av fosfor ca 80 %).
II. Nuvarande driftsätt modifierat till partiell biologisk fosforreduktion	Teknik enligt KREPRO, BioCon eller Aqua Reci	Möjligheter att vid Henriksdals reningsverk minska kemikaliebehovet med 20-30% vid användning av termisk teknik kombinerad med syraupplösning av fosfor till 500-600 kg syra och baser per ton TS använda totalt för fosforutvinningen. Även denna kemikalieförbrukning har bedömts vara för hög (utvinningsgrad av fosfor ca 80 %).
III. Nuvarande driftsätt förändrat till långtgående biologisk fosforreduktion	Utfällning som kalciumfosfat eller magnesiumammoniumfosfat av fosfat frigjort vid anaerob behandling av del av returslam	Teknik som innebär en låg kemikalieförbrukning (under 500 kg/ton TS) för erhållande av en fosforprodukt med godtagbar kvalitet (utvinningsgrad av fosfor ca 50 - 60 %).
IV. Långtgående biologisk fosforreduktion med tvåstegsteknik för fosforutvinning	Tvästegsteknik med kombination av (1) utfällning av kalciumfosfat eller magnesiumammoniumfosfat från anaerobt behandlat returslam och (2) teknik utvecklad av KREPRO, BioCon eller Aqua Reci	Lovande teknik på grund av att fosforutvinning från returslam kan göras kemikaliesnål (ca 350 kg/ton TS). Erhållen produkt har ett resursvärde och kombinationseffekter med KREPRO, BioCon eller Aqua Reci kan erhållas (utvinningsgrad av fosfor ca 80 %).

Utifrån beskrivningen i tabell 7 har bedömningen gjorts att två tekniker är lämpliga för Henriksdals reningsverk:

- (1) Användning av nuvarande driftsätt och superkritisk vattenoxidation av rötslam och med huvudsaklig fosforutvinning med alkalisk teknik för utlakning av restprodukt följt av utvinning av kalciumfosfater

- (2) Kombination av biologisk fosforreduktion med tvåstegsteknik för fosforutvinning med (1) utvinning av fosfat från anaeroft behandlat returslam och (2) någon av teknikerna enligt KREPRO, BioCon eller Aqua Reci

Fosforutvinning med nuvarande driftsätt och med användning av Aqua Reci

Superkritisk vattenoxidation är en teknik som först nyligen tillämpats för oxidation av slam från reningsverk. Fullskaleerfarenhet med denna teknik är begränsad. Utveckling av teknik för återvinning av fosfor från den erhållna restprodukten har endast påbörjats. Inledande försök (se bilaga 3) tyder på att olika ämnen i restprodukten lättare kan lakas ut med syra än från aska och att även alkalisk teknik kan utnyttjas för att laka ut fosfor. I samband med alkalisk utlakning frigörs aluminium men inte järn eller kalcium. Eftersom järn inte lakas ut vid tillsats av natriumhydroxid kan relativt låga kemikaliedoseringar utnyttjas för att laka ut fosfat trots att järn används som fällningskemikalie. Använd dos av natriumhydroxid uppgår till ca 100 - 200 kg/ton TS rötslam. För utfällning av fosfat från den fosfathaltiga laklösningen erfordras tillsats av kalciumjoner. Totalt erforderlig kemikaliedosering för fosforutvinning från rötslammet uppgår till ca 200 kg/ton TS behandlat rötslam via den superkritiska vattenoxidationen och med återvinning med natriumhydroxid.

Långtgående biologisk fosforreduktion med tvåstegsteknik för fosforutvinning

Biologisk fosforreduktion erfordrar att slammet eller del av slammet passerar en helt syre- och nitratfri zon i aktivslamprocessen. För Henriksdals reningsverk föreslås användning av en av röttningskammarna för att en del av returslammet skall passera en syre- och nitratfri zon. Kemikaliebehov för att fälla ut frigjord fosfor är betydligt lägre vid kalkutfällning i en koncentrerad delström än utfällning av fosfor i huvudflödet med heptahydrat (tvåvärt järn) ca 5 kg CaO/kg avlägsnad fosfor jämfört med ca 17 kg heptahydrat/kg avlägsnad fosfor vid nuvarande järndosering i Henriksdal.

Vid användning av termisk teknik och upplösning av oorganiskt material ur slam eller aska med syra bestäms erforderlig kemikalieåtgång för framtagning av en fosforprodukt dels av slammet glödrest erhållen från inkommande avloppsvatten dels doserad järnmängd. Behov av syra- och baser med hänsyn till slammets glödrest (förutom järn) uppgår till ca 200 kg/ton TS. Med långtgående biologisk fosforreduktion kan erforderlig dosering av järn minskas till ca 25% (dosering ca 4 g Fe/m³). Syra- och basbehovet för fosforutvinningen beroende på järntillsatsen uppgår till ca 150 kg/ton TS. Den totala erforderliga syra- och bastillsatsen för fosforutvinning med system som KREPRO och BioCon kan därmed minskas till ca 350 kg/ton TS.

ANVÄNDNING AV FOSFORPRODUKTER

Vid fosforutvinning erhålls rangordnade efter produktvärde i första hand följande fosforprodukter:

- Fosforsyra (BioCon)
- Kalciumfosfat (Aqua Reci och utfällning ur sidoström med Bio-P)
- Magnesiumammoniumfosfat (Utfällning efter rötning med Bio-P)
- Järn(III)fosfat (KREPRO)

Kalciumfosfat är en fosforprodukt som är lämplig för användning som råvara i fosfatindustrin och har därmed ett kommersiellt värde. Fosforsyra är en produkt som produceras av fosfatindustrin med kalciumfosfat som råvara och har därmed ett högre förädlingsvärde än kalciumfosfat. Återvinning av fosfor som fosforsyra minskar även förbrukningen av de resurser (främst svavel i svavelsyra) som behövs för att producera fosforsyra. Järnfosfat kan inte, med befintliga processer, användas som råvara i fosfatindustrin. De processer som används (Corbridge, 1995) är dels framställning av fosfor genom elektrisk ugn (10 % av produktionen) dels framställning av fosforsyra genom lakning med svavelsyra (90 % av produktionen). Vid lakning med svavelsyra kan enbart kalciumfosfat användas och vid fosforframställning med elektrisk ugn kan både kalcium- och aluminiumfosfat användas. De kemiska reaktionerna för framställning ur kalciumfosfat är:

Lakning med svavelsyra: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Elektrisk ugn: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 + 5\text{C} \rightarrow 3\text{CaSiO}_3 + 5\text{CO} + \frac{1}{2}\text{P}_4$

Förekomst av järnfosfat minskar utbytet i processerna varför man vill ha en råvara som är fri från järnfosfat. Som ekonomiskt brytvärd fosfatmineral räknas enbart kalciumfosfat av tillräcklig renhet och koncentration. Den ekonomiskt brytvärda mängden fosfatmineral uppskattas till ca 10^9 ton fosfor, av en total mängd fosfatmineral på 10^{15} ton fosfor (Butcher m fl, 1994). Järnfosfat, vilken förekommer i rikligare mängd i naturen än kalciumfosfat, kräver en annan och mer komplicerad och därmed dyrare process för att omvandlas till fosforsyra.

Järnfosfat och magnesiumammoniumfosfat har enbart värde vid direkt användning för gödsling. Då fosfor är starkare bundet i järnfosfat än i andra fosforprodukter är fosfor i järnfosfat mindre växttillgänglig varför fosfor som järnfosfat därmed bedöms ha det lägsta produktvärdet. Växterna utnyttjar i första hand mer lättillgängligt fosfat om det finns i marken, och gödsling med lättillgängligt fosfat ger en mer omedelbar gödslingseffekt. Dock kan man få problem med utläckage av fosfor. Fosfat som stannar i marken kommer dock med tiden att bindas till järn och aluminium och blir därmed mindre lättillgängligt. För att bestämma återvinningsgraden av fosfor bör man därmed bedöma hur stor del av fosfaten som kan tillgodogöras vid gödsling. Då järnfosfat är mer svårlösligt medför det ett mindre utläckage av näringsämnen i samband med gödsling. Järnfosfat kan vara att föredra vid skogsgödsling, där man gödslar någon eller några gånger under en växtcykel, som sträcker sig upp mot 80 år. Skogsmark som är i behov av gödsling är främst näringsfattig torvmark. Arealen utdikad torvmark lämplig för skogsbruk, och

där fosfor behövs, är ca en miljon hektar eller 4 % av den produktiva skogsmarken (Skogsstyrelsen, 2000).

Enskog och Johansson (1999) rangordnade efter produktvärde; kalciumfosfat magnesium-ammoniumfosfat, järnfosfat och aluminiumfosfat. Aluminiumfosfat bedömdes som minst värdefull då potentialen för gödselmedel var tveksam och det fanns farhågor för aluminiums toxicitet. Aluminium är dock det vanligast förekommande ämnet i naturlig jord. Aluminium blir farligt då den löses upp vid låga pH-värden, men aluminium upplöst från marken ger därvid ett större bidrag till toxiciteten än aluminium i tillfört slam. Aluminiumfosfat kan även användas som råvara vid fosforframställning i elektrisk ugn.

Veskimäe m fl (1997) föreslår användning av kalciumkarbonat eller dolomit som upphettas till 700 - 900 °C som adsorptionsmedel för fosfat. Detta skulle sedan kunna utnyttjas som gödselmedel. Vid flera processer kan ammoniak utvinnas som gas (avdrivning med luft eller ånga eller upphettning av magnesiumammoniumfosfat). Den erhållna ammoniaken skulle kunna absorberas av fosforsyra så att ammoniumfosfat bildas.

Om försedimenteringen effektivt avlägsnar miljöfarliga föroreningar är tänkbar användning av överskottsslam med hög fosforhalt från en aktivslamprocess med biologisk fosforreduktion. Detta slam har en betydligt lägre kvot miljöfarliga ämnen/fosfor än rötslam. För att överskottsslammet skall behålla sin höga fosforhalt får det inte behandlas anaerobt som t ex i en rötchammare utan stabiliseras på annat sätt (t ex torkning).

ANDRA VIKTIGA FRÅGOR VID BEDÖMNING AV FOSFORUTVINNINGSTEKNIK

Föreliggande rapport har främst inriktats mot tekniska lösningar och anvisar vägar att lösa slamhanteringsfrågor med förbättrad teknik och med speciell tillämpning på Henriksdals reningsverk och möjligheter till utvärdering t ex i pilotanläggningen vid Hammarby Sjöstad. En analys av slamhanteringssystem med krav på fosforutvinning erfordrar även bedömning utifrån miljö och naturhushållning (inklusive energifrågor), hygien, ekonomi, produktmarknad, organisation och brukarspekter. Dessa frågor har diskuterats i uppdraget från Stockholm Vatten AB men är mer utförligt beskrivna i den rapport som 2002-01-14 i manuskriptform inlämnats till Naturvårdsverket (Balmér m.fl, 2002). Vid biologisk fosforreduktion erhålls en lägre biogasproduktion eftersom mer organiskt material bryts ned i aktivslamprocessen jämfört med om förfällning utnyttjas (Ødegaard, 1995). Detta medför även att mer energi behövs till blåsmaskinerna för luftningen av aktivslamprocessen.

De olika systemen med fosforutvinning med olika driftsätt (nuvarande driftsätt, driftsätt modifierat till partiell biologisk fosforreduktion, förändrat till långtgående biologisk fosforreduktion och med långtgående biologisk fosforreduktion med tvåstegsteknik för utvinning av fosfor) skiljer sig med avseende på slamproduktion och slamegenskaper vid hanteringen av avloppsvatten och rötslam främst med hänsyn till inverkan av järndoseringen. Denna ökar slamproduktionen samtidigt som slamegenskaperna något förbättras. Effekten på driften blir därför relativt liten och kan genomföras på samma sätt som tidigare. Övrig hantering av slam för fosforutvinning blir i huvudsak beroende på val av teknik.

Val av termisk teknik för slamhantering har en betydande roll för fortsatt utvinning av en fosforprodukt. Olika termiska metoder illustreras av tabell 8. Några speciella faktorer som påverkar fosforutvinningen är bl a:

- Möjligheter att i basisk miljö och vid temperaturer mellan ca 70 och 110 °C avdriva ammoniak från magnesiumammoniumfosfat så magnesiumfosfat återstår
- Användning av förfaranden som löser ut bl a organiska material (termisk hydrolys, torkning och våtoxideration) som tänkbar kolkälla för att gynna biologisk fosforreduktion
- Möjligheter att utnyttja temperaturer under ca 600 °C så att aluminium lättare kan lakas ut från restprodukten
- Möjligheter att utnyttja reducerande miljö (termisk hydrolys av rötslam och pyrolys) så att järnet erhålles i tvåvärd form och därmed lättare lakas ut än trevärt järn
- Användning av olika upphettningmetoder för att avlägsna organiskt material från t ex hydroxidslam och överföra karbonater till oxider (t ex magnesium- och kalciumkarbonat till magnesium- och kalciumoxid).

Först vid mycket höga temperaturer kan slammet överföras till en smälta som vid avkylning bildar en inert slagg eller fosfater som vid hög temperatur och med speciell teknik kan överföras till fosfor. Olika termiska metoder kombineras ofta och energibehov blir därför även beroende av möjligheter till värmeväxling och systemutformning.

Tabell 8. Exempel på olika termiska metoder vid slamhantering

Metod	Temperatur	Syretillförsel för oxidation	Olika produkter	Anmärkning
Pastörisering	70 °C (ca 1 h)	—	Hygieniserat slam	Hygienisering sannolikt framtida krav
Ammoniakavdrivning med ånga		—	Ammoniak	Inte närmare utvärderad för kommunala avloppsverk
Ammoniakavdrivning från magnesiumammoniumfosfat	70 - 110 °C	—	Ammoniak, magnesiumfosfat	Sker i basisk miljö
Termisk hydrolys/konditionering	80 - 200 °C	—	Konditionerat slam med god avvattning, rejektvatten med hög halt organiskt material och ammonium	System som Cambi; ofta kombinerad med högt tryck och tillsats av kemikalier (t ex KREPRO)
Torkning		—	Torkat slam, kondensat med organiskt material, ammonium m m	Vanligt försteg till förbränning
Våtoxideration	120 - 350 °C	Oxiderande betingelser	Slamåterstod; upplösta organiska ämnen och ammonium	1 - 10 MPa (oxidationen sker i vattenfas)
Superkritisk vattenoxidation	400 - 600 °C	Syrgas	Restprodukt (fast återstod)	Över 374,2 °C och 22,1 MPa
Pyrolys	400 - 700 °C	—	Pyrolyskoks, pyrolysgas	Pyrolyskoks och pyrolysgas kan förbrännas. Kondensering av pyrolysgas ger en oljeartad produkt
Förgasning	800 - 1000 °C	Sker med syreunderskott	Gaser som koloxid, vätgas, metan, kolväten, koldioxid, kväve, svavelväte och vatten	Användning som råmaterial eller energikälla
Förbränning	800 - 950 °C	Visst syreöverskott	Aska	Möjligheter till fosforutvinning enl. BioCon
Smältning	1200 - 1040 °C	—	Inert slaggprodukt	Användning som byggnadsmaterial
Rostning, kalcinering m m	400 - 600 °C	Oxidation av organiskt material	Överföring av aluminiumhydroxidslam till γ -Al ₂ O ₃	Möjlig förbehandling vid aluminiumåtervinning ur vattenverksslam
	750 - 1000 °C	Oxidation av organiskt material	Överföring av aluminiumhydroxidslam till α -Al ₂ O ₃	Bildande av svårslöslig aluminiumförening
	650 - 750 °C		Överföring av dolomit till MgO och CaCO ₃	Möjligt adsorptionsmedel av fosfat
	900 - 1000 °C		Överföring av kalciumkarbonat till CaO	Teknik för utvinning av kalk och med apatit som återstod
Elektrisk ugn	1450 °C	—	Fosfor, fosforsyra	Termisk behandling av apatit, sand och kol
	1600 °C	—	Fosfor, fosforsyra	Termisk behandling av aluminiumfosfat, kalk och kol

BILAGA 1. SUPERKRITISK VATTENOXIDATION AV AVLOPPSSLAM

PROCESSBESKRIVNING

Superkritiskt vatten

Superkritisk vattenoxidation (SCWO) är en effektiv nedbrytningsmetod för avloppsvatten och slam med ett högt innehåll på organiskt material. En stor fördel med SCWO systemet är att det är kapabelt att totalt bryta ned det organiska materialet och producerar nästan inga skadliga utsläpp (Paterson m fl, 2001). SCWO processen använder sig av vatten över dess kritiska punkt som ligger vid 374°C och 22,1 MPa. I superkritiskt vatten formar både gas och vätska en homogen fas. Syre är helt upplöst i superkritiskt vatten. Vattnets densitet är lägre, vilket gör att diffusion och jonrörligheten är högre. Det är också allmänt känt att organiska föreningar är mycket lösliga i denna sorts miljö. Kombinerat med hög temperatur ger dessa egenskaper ett resultat med snabb oxidation av organiska föreningar.

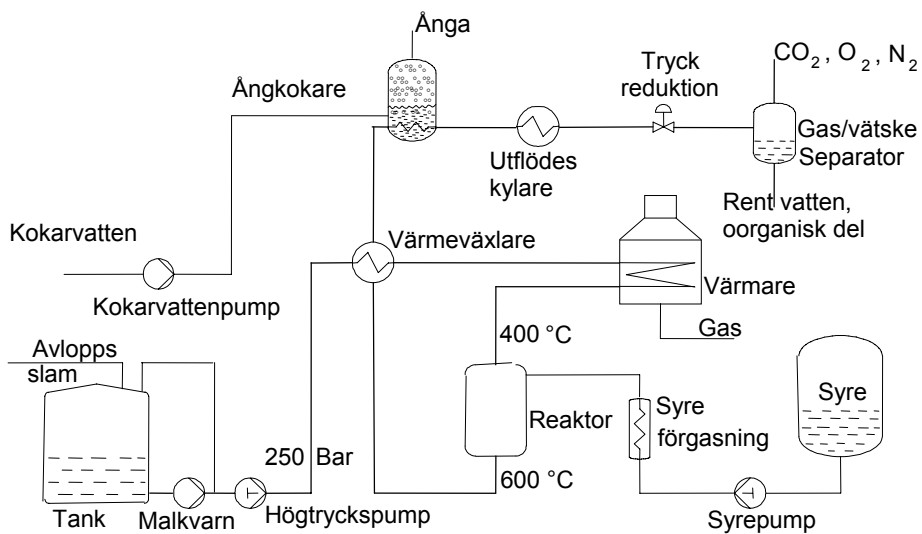
Reaktionstiden för total nedbrytning är mellan 30 - 90 s, beroende på reaktionstemperaturen. SCWO kan leda till en komplett nedbrytning där organiskt kol blir koldioxid, organiskt och oorganiskt kväve blir kvävgas, organiska och oorganiska halogener bryts ned till korresponderande syra, organiska och oorganiska sulfater blir till svavelsyra, metaller oxideras till högsta valenstal och alla lättflyktiga partiklar bryts ned. SCWO är en radikal oxidationsreaktion som även är exotermisk. Således när väl inmatningen av organiskt material är tillräckligt koncentrerat kan reaktionen producera tillräckligt med energi för att behålla temperaturen i reaktorn.

Aqua Critox® - Sverige, Karlskoga

I Karlskoga, Sverige finns en SCWO pilotanläggning som testkör med olika avloppsslam och under olika processtider. Chematur Engineering AB (CEAB) har kommersialiserat SCWO processen som framtagits av Eco Waste Technology. Denna process marknadsförs under namnet Aqua Critox® processen. Pilotanläggningen i Karlskoga har ett flöde på 250 kg/h. Om ingångsmaterial har en COD-halt av minimum 70 000 mg/l, kommer processen att vara självförsörjande på energi (Stendahl, 2001). Reaktionsvärmen från förbränningen ger dessutom överskottsenergi i form av ett ca 250 °C utgående vatten. Denna pilotanläggning har varit i bruk sedan 1998. I början kördes spillvatten från industrier medan man på senare tid har testkört med avloppsslam. Chematur Engineering AB (CEAB) har arbetat på att minimera tidigare problem som uppstått med SCWO processen. Ett av problemen är saltavlagringar i rören vid uppskalning. Detta minskar effektiviteten i värmeöverföringen och kan plugga igen rören. Man har även arbetat med att minimera allvarliga korrosionsproblem i efterreaktor, värmeväxlare och kylare som orsakades av syror som innehåller svavel, halogener och fosforämnen som bildas under processen.

Figur 1.1 visar flödesschemat över Aqua Critox® processen. Följande processbeskrivning är hämtad från Gidner m fl, 2000 och visar i princip pilotanläggningen i Karlskoga förutom att de inte har en ångkokare. Avloppsslam matas in i processen via en omrörningstank. Utflödet i botten av tanken är kopplad till en pump som skapar ett återcirkulerat flöde. Slammet pumpas sedan till en tank som med hjälp av en högtryckspump ökar trycket till 25 MPa och slammet pumpas genom SCWO-processen. Slammet går in i en tub på sidan av en värmeväxlare med dubbelrör

där det förvärms av utflödet från reaktorn. Därefter går slammet in i värmaren och det varma slammet går sedan in i reaktorn. I reaktorn injiceras syre för att starta oxidationsprocessen som i sin tur genererar värme vilket gör att temperaturen stiger. Eftersom slamkoncentrationen i inflödet är för hög för fullständig oxidation i ett steg, oxideras slammet istället i två steg. Den andra syreinjektionen sker längre ned i reaktorn, varvid kylvatten tillsätts med syret. Kylvattnet behövs för att det tillsatta syret ska fortsätta oxidationreaktionen utan att temperaturgränsen på 600 °C överskrids. Efter att ha passerat reaktorn fortsätter utflödet genom värmeväxlare där den förvärmer det inmatade flödet. Värmen av reaktion kan lätt utnyttjas i en ångkokare som producerar en ånga av god kvalitet. Utflödet avkyls ned till utgående temperatur i utflödeskylaren och sedan går det igenom en tryckreduktion. Trycket sänks från 23 MPa till något över atmosfäriskt tryck. Sedan går utflödet igenom en gas och vätskeseparator där koldioxid som genereras i processen separeras från utflödet.



Figur 1.1. Aqua-Critox® processen (Chematur Engineering AB) för superkritisk vattenoxidation (Gidner m. fl. 2000).

OXIDATION AV SLAM

Testkörning med orötat slam vid olika temperaturer

Ett flertal testkörningar har genomförts i pilotanläggningen i Karlskoga med orötat slam (Gidner m fl, 2000). Man har velat testa påverkan av temperatur och olika slamkoncentrationer. En testkörning hade målet att hitta en lägsta temperatur som processen klarar av för att nedbryta allt kväve i vätskefasen. Det behövs en minimum temperatur för en viss kvot mellan kol och kväve (TOC/Tot-N). Ju högre kvoten är desto lättare nedbryts kvävet och denna temperatur är vanligtvis högre än temperaturen att nedbryta organiska föreningar. Testkörningarna visar att det organiska material lätt nedbryts. En minimitemperatur på 540 °C uppmättes för att en fullständig nedbrytning av kvävet. Nedbrytningseffektiviteten av organiskt material med SCWO är mycket högre jämfört med vad som erhålls vid våtluftoxidation (WAO) eller processer som arbetar under vattnets kritiska punkt. Vanligtvis nedbryts 70 % av det organiska kolet.

Den oorganiska fasta fasen av utflödet är praktiskt taget inte lagningsbar med vatten och analyserna visar inga skadliga ämnen, men detta beror självklart på slammets innehåll av tungmetaller. Återstoden kan vara en möjlig produkt som kan användas inom byggnadsindustrin.

Luftföroreningarna visar på nästan inget VOC eller NO_x, men lite av kvävet omvandlas till N₂O. Lustgas är en växthusgas som kan få strängare restriktioner i framtiden.

Testkörning med rötat och orötat slam vid 30 timmar

En testkörning har genomförts med Aqua Critox® processen för att testa orötat och rötat slam på en körperiod på 30 timmar (Patterson, 2001). Testkörningen sponsrades av BOC tillsammans med sex brittiska vattenbolag, medan WS Atkins var ansvarig för koordinationen. Pilotanläggningen kördes på ett flöde på 230 kg/h och höll en medeltemperatur på 570 °C och ett tryck på 23,3 MPa. Reaktions tiden var 60 s.

4 m³ av vardera råslam och rötat slam från Karlskoga avloppsreningsverk användes i testkörningen. Slammet avvattnades till 15% TS genom centrifugering utan tillsats av polymerer. Sedan transporterades slammet i förslutna tankar till pilotanläggningen.

Det visade sig att Aqua Critox® processen var kapabel att oxidera både orötat och rötat slam, och producerar tre utgående strömmar. Dessa är (1) en gasfas dominerande innehållande CO₂ och O₂, (2) en inert oorganisk fast fraktion innehållande Fe₂O₃, SiO₂, P₂O₅ och Al₂O₃, och (3) en vätskefas med låga koncentrationer av NH₄⁺ och ibland spårelement av lättflyktiga fettsyror som ättiksyra.

Analysresultaten visar en COD reduktion på 99,98%. Detta indikerar att i stort sett allt organiskt och oorganiskt material med låg oxidationsstatus t ex metaller har blivit oxiderade. BOD i vätskan är försumbar. Ammonium visade en koncentration upp till 77 mg/l, men i genomsnitt lägre värde. Metallerna i inflödet verkar hamna i den fasta fasen efter processen. Det sker en viss pH ökning, vilket kan bero på ammoniak närvarande som ammonium i utflödet. Koldioxid är den dominerande komponenten i gasutflödet. Det förekommer också syre, kväve och spår av kolmonoxid. Tidigare studier visar att denna gas inte innehåller VOC eller NO_x. Små mängder av N₂O har hittats.

Testkörning med Stehags vattenverksslam

Slam från vattenverket i Stehag testades i Karlskogas pilot anläggning. 2 m³ avvattnat slam erhöles i två stycken 1 m³ containers. TS-halten låg på ca 15%, vilket innebar att det var mer fast än flytande. Slammet spädades ut så en TS-halt på 9,6% erhöles. Inga problem med pumpning uppstod under processen. Om slammet kan hållas under omrörning bör en TS-halt av min. 12% inte innebära några pumpningsproblem. Efter utspädningen hade slammet en COD-halt på 67 000 mg/l, kvävehalt på 560 mg/l och järnhalt på 3,2%.

Anläggningen förvärmades till 400 °C innan inmatningen av slam påbörjades. Den organiska fasen i slammet antändes omedelbart vid injicering av syrgas, varvid temperaturen i reaktorn steg till strax över 500 °C. Denna temperatur var tillräcklig för att förvärma det inkommande slammet till ca 370 °C. Men på grund av att COD-halten understeg det erforderliga 70 000 mg/l fortsatte en stödelning så att temperaturen höjdes ytterligare 20 °C, dvs till 390 °C under hela försöksperioden. Försöket genomfördes under 5 h drift. Slut-pH på vattenfasen låg på 2,8.

Stendahl (2001) redovisar att slammet från Stehag inte visade några som helst problem att behandlas i en Aqua-Critoxprocess. En fullständig förbränning av den organiska fasen i slammet uppnåddes. Restprodukterna efter processen visade sig bestå av en vattenfas av mycket hög renhet samt en oorganisk fas som bestod av trevärd järnoxid som i huvudsak härstammar från fällningskemikalien. Järnoxiden visade sig vara lätt att förtjocka till min 50% TS. Den restprodukt som återstår efter behandling av 10 000 ton slam är ca 1 000 ton järnoxidslam med 50% TS som efter uppslutning i saltsyra för produktion av järnklorid reduceras till ca 20 ton silikatrest.

Testkörning med Norsborgs vattenverksslam

I augusti 2001 genomfördes en testkörning med slam från Norsborgs vattenverk. 2 m³ avvattnat slam uttogs och kördes i Karlskoga-anläggningen. Slammet spädades till pumpbar konsistens med koncentrationen 11,4 %.

En tillsatsenergi erfordrades för att höja temperaturen i reaktorn då COD-halten på slammet inte var tillräckligt högt (uppmättes till 44 000 mg/l). Det utgående slammet höll ett pH på 5,8 och en TS-halt på 5,1 %. Det innebär att förbränningen av den organiska substansen minskade TS-mängden med 55 % (Feralco, 2001).

Det utgående slammet visade sig vara svårfortjockat, till skillnad från tidigare försök med slam. Maximal förtjockning blev en TS-halt på 10% vilket kan jämföras med försöket med slam från Stehag som förtjockades med en TS-halt på över 50 %. Diesel tillsattes slammet, för att testa om det kunde motverka COD-bristen och det gav en omedelbar verkan med temperaturhöjning i reaktorn.

Slammets dåliga förtjockningsegenskaper kan bero på att förutom aluminioxid från fällningskemikalien innehöll även den oorganiska fasen höga halter silikater. Vid försökstillfället var oorganiska andelen i slammet onormalt högt.

Testkörning med Brommaslam

I augusti 2001 genomfördes även en testkörning med avloppsslam från Bromma reningsverk. 2 m³ avvattnat slam uttogs och kördes i Karlskoga-anläggningen. Bromma tillförs även slam från Lovö vattenverk.

Slammet spädes till pumpbar konsistens med en TS-halt på 14,6 % och hade en COD-halt på 125 000 mg/l. Genom den höga COD-halten erfordrades ingen förvärmning av slammet innan reaktorn, utan värmeväxlaren mot utgående slam gav tillräckligt hög temperatur för att hålla igång processen (Feralco, 2001).

Utgående slam förtjockades från 5,4 % TS till ca 20 % TS, d v s något sämre än vad som har uppmätts för tidigare slam. Förutom sämre förtjockningsegenskaper uppstod inga störningar vid den 4 timmar långa körningen. Anledningen till sämre förtjockning antas vara innehållet av vattenverksslam vilket antas ha samma innehåll av lerpartiklar som störde förtjockningen för Norsborgsslammet.

Slamoxidation i Japan och USA

Chematur Engineering AB (CEAB) har även en japansk licens, Shinko Pantec, som också använder sig av Aqua Critox® processen för att behandla slam. Shinko Pantec har byggt en anläggning i fullskala i Kobe, Japan. Anläggningen uppfördes i juli 2000.

I Texas, USA på Harlingen avloppsreningsverk no2 installeras en SCWO process byggd av företaget HydroProcessing, L.L.C. Den första av de två Hydrosolids® enheter installerades i april 2001. (Enligt Harlingen Water Works Systems hemsida <http://www.hwws.com/> uppdaterad okt 2001 håller processen på att installeras fortfarande.) Det kommer att bli en visningsanläggning för den här nya processen i USA. Det kommer att bli det största hydrotermiska oxidations-systemet i världen och den enda anläggningen i fullskala byggd för att behandla avloppsslam. SCWO processen på Harlingen avloppsreningsverk kan behandla 9,8 ton torrsubstans per dag. Varje enhet (2st) kan processa en slammatning på 50 l/min. Processen utförs inom en standard industribyggnad vilket gör att allmänheten inte störs av t ex lukt eller ljud. Processen är lättstyrd och behöver endast 25% av en operatörs tid för båda SCWO-enheterna.

På Harlingen avloppsverk behandlas orötat avloppsslam. De existerande rötkammarna används nu till slamomrörning och slamförvaring. Primärt och sekundärt slam tas emot från båda avloppsverken (Harlingen no 1 och no 2) plus spillvatten från en närliggande textilindustri. En 3,3 m förtjockare tar emot slam från dekanter i den andra av två förvaringstankar och förtjockar det till 6-9 viktsprocent med COD-värde mellan 80 000 –120 000 mg/l. Det förtjockade slammet förvaras en dag innan det matas in i SCWO-processen.

Slaminmatningen regleras till det tryck som behövs genom en lågtrycks- och en högtryckspump. Förvärmning utförs i värmeväxlare där energi från reaktorns utflöde överförs till inmatningen. Syret som leveras med lastbil från San Antonio, Texas, förvaras i en syrebehållare på platsen och tillförs det förvärmade slammet. Därefter värms slammet till nödvändig temperatur. I SCWO reaktorn sker en fullständig oxidation av det organiska materialet. Reaktions tiden är mellan 20 till 90 s. Hydrocykloner separerar utflödet från SCWO-processen i ett underflöde som innehåller 98% av totala partiklar och ett överflöde. Båda flödena utnyttjas för att värma slammatningen. Extra kylning behövs för överföring av värme till vattenström som går tillbaka till textilindustrin

med en temperatur på 70-95 °C. Detta ger en inkomst plus att extra energi inte behöver användas i textilindustrin. Båda flödena från processen har undertryck. Vätske/gas och vätske/gas/fast fas separatorer används för att separera vattenutflödet från våta inerta partiklar och gaser. Koldioxid från SCWO-processen säljs även till textilindustrin, där den används för att neutralisera höga pH-värden i utflödet. En del av koldioxiden används även inom avloppsreningsverket för att sänka pH-värdet i vattenströmmen. Den våta inerta restprodukten från processen sprejas direkt på avsatt landområde nära anläggningen.

Komponenter som tillsätts en SCWO-process är slam, värme, syre och elektricitet. Det som kommer ut från processen är vattenutflödet, koldioxid och andra gaser. Slam tillsätts med 7% torrsubstans och med ett flöde på 5,6 ton slam per timme, vilket ger ett totalflöde på 0,4 ton TS per timme för de båda enheterna tillsammans. Värme från de gaseldade värmarna är 145 kWh/h eller 0,36 kWh/kg TS. Syrekonsumtionen är 1,5 kg/kg TS. Elektricitet till pumparna är 0,55 kWh/kg TS. 100 kg TS av våt fast restprodukt produceras per timme. Energi motsvarande 6,5 kWh/kg TS återförs till textilfabriken.

Jämförelse med andra metoder

Teknikprocesser såsom SCWO som minskar både slammassan och volymen och samtidigt producerar en användbar slamprodukt är en metod som får mer och mer intresse. Det finns flera andra metoder för slamoxidation såsom förbränning och Wet Air Oxidation (WAO).

Förbränning brukar vara den sista utvägen man vill ta till. Förbränningsanläggningar är en dyr investering och en energikrävande process. Strikt lagstiftning med tillstånd och folkopinion mot förbränning ökar begränsningen av förbränningsanläggningar. SCWO –processen använder sig av temperaturer ungefär hälften av vad som används vid förbränningen. Utsläppen är även större vid vanlig förbränning.

WAO har även studerats och kommersiellt testats på avloppsslam. En nackdel kan dock vara att det organiska materialet inte nedbryts fullständigt utan lämnar flyktiga fettsyror (VFAs) i utflödet. Möjligheter finns dock att bildade fettsyror kan utnyttjas för att underlätta biologisk fosforreduktion.

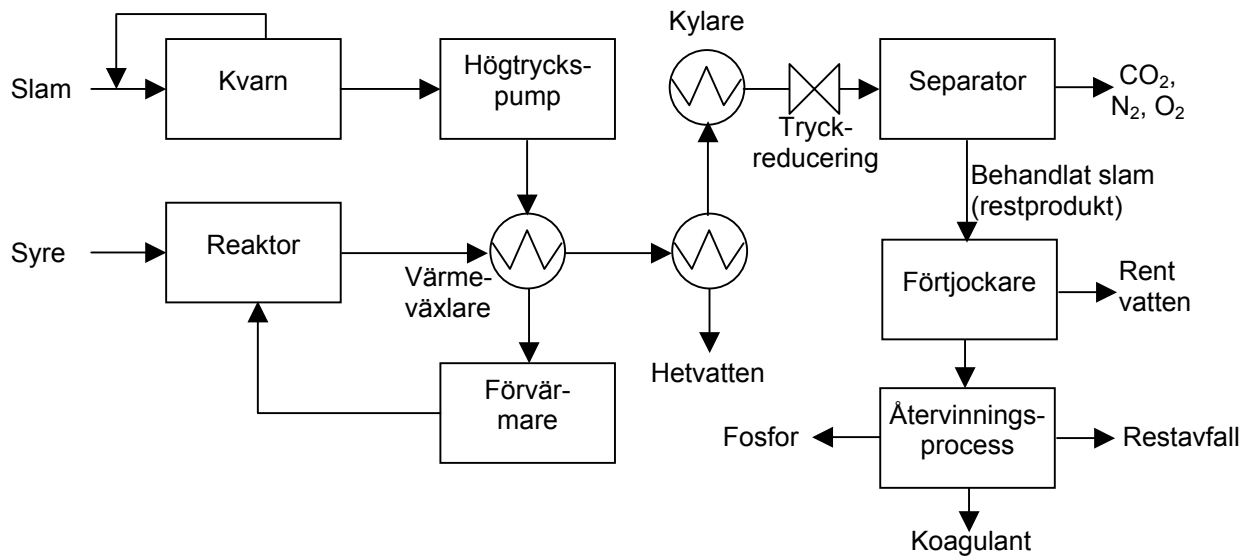
LCA-studie

SCWO har tidigare visat sig vara en ekonomiskt attraktiv behandlingsmetod för avloppsslam (Modell och Svanström, 2001). Svanström m fl (2001) visar genom LCA-studie av SCWO-processen att den har några klart direkta miljöfördelar jämfört med andra behandlingsmetoder. Genom att återvinna värmen från SCWO-processen minskas konsumtionen av naturgas för värmegenerering. Detta är en viktig del i att reducera den globala uppvärmningen och spara naturresurser. Genom att ytterligare spara elektricitet och syrebehov minskar den totala miljöpåverkan för hela systemet. Recirkulation av syre skulle kunna reducera nettomängden med upp till 40%. Studien visar att resultaten från en LCA-studie av SCWO-processen med avloppsslam bestäms till stor del av lokala förutsättningar runt SCWO-anläggningen.

FOSFORUTVINNING

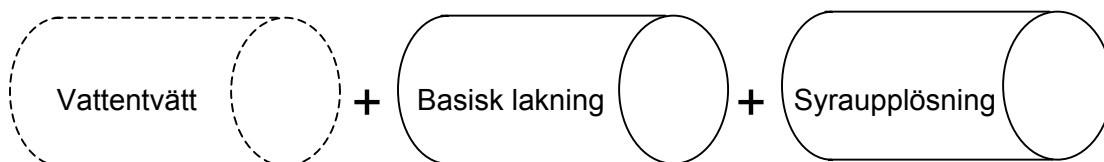
Aqua Recipro processen

För att återvinna fosfor i den oorganiska askan har Chematur Engineering AB i samarbete med Feralco AB lanserat Aqua Recipro processen, där superkritisk vattenoxidation kombineras med fosforåtervinning (se figur 1.2). Laboratieförsök med utlakning på den utgående slurry från en SCWO-anläggning har gjorts vid en temperatur av 90 °C och tillsats av natriumhydroxid visades ge bäst resultat för att frigöra fosfor. Produkten kalciumfosfat skapas genom att kalk tillsätts (Feralco, 2001).



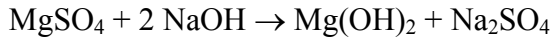
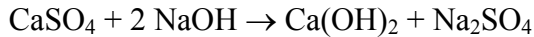
Figur 1.2. Aqua Recipro processchema med superkritisk vattenoxidation och efterföljande fosforutvinning (modifierat från Feralco AB, 2001).

Återvinning kan ske med syra eller bas. Av speciellt intresse är basisk teknik eftersom denna främst ger upphov till upplösning av aluminium som aluminatjon och fosfater men inte järn eller kalcium. Den basiska tekniken kan kombineras med en vattentvätt som försteg och en syraupplösning som efterbehandling för att öka utvinningsgraden av fosfor (se figur 1.3).

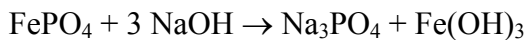


Figur 1.3. Basisk teknik för utlakning av fosfat (Feralco AB, 2001).

Vid vattentvätten kan lösliga ämnen avlägsnas vilka annars förbrukar natriumhydroxid enligt formlerna:



Det är möjligt att biologiskt bunden fosfat även kan avlägsnas i vattentvätten om denna sker vid förhöjd temperatur (50 - 80 °C). Matsuo (1996) har visat att aska från fosforrikt slam från en biologisk fosforreduktionsanläggning i teknisk skala frigav fosfat vid vattentvättning samtidigt som även magnesium och kalium frigavs. Vid basisk miljö och förhöjd temperatur (ca 50 °C) kan järnfosfat överföras till järnhydroxid enligt formeln:



Vid den basiska lakningen av restprodukten erhålls fosfat och natriumaluminat och vid tillsats av kalciumjoner utfälls kalciumfosfater samtidigt som natriumaluminat kvarstannar i lösning och kan utnyttjas som fällningskemikalie. En fortsatt syrabehandling ger en utökad fosforutlösning samtidigt som olika metalljoner frigörs.

Kemikaliebehov och produktutvinning

Upplösning med syra

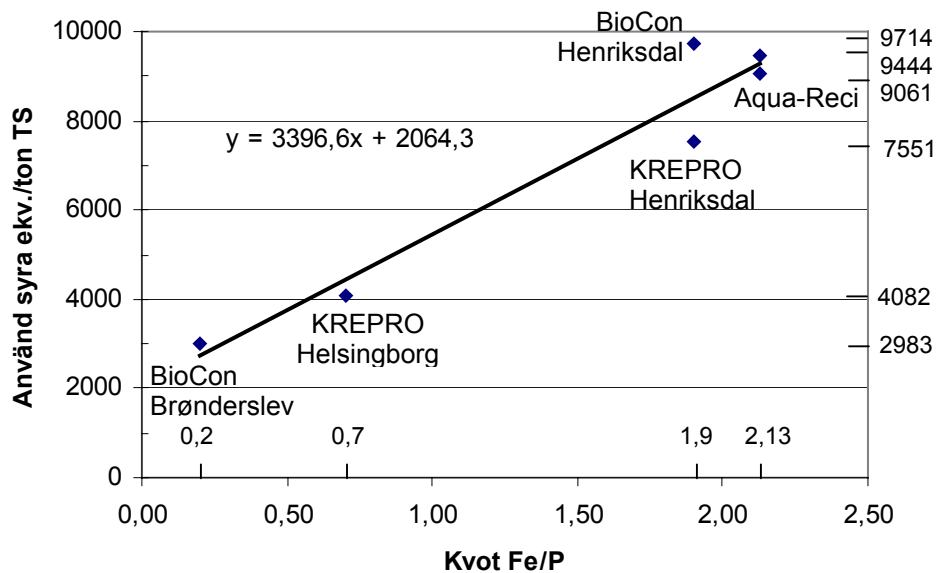
Vid pilotförsök med utlakning av fosfat från aska efter superkritisk oxidation av 1000 ton TS slam från Bromma (Feralco AB, 2001) användes 444 ton svavelsyra (9061 ekv/ton TS), se vidare tabell 1.1 för kemikalie mängder vid sur teknik. Slammet innehöll 123 ton järn och 32 ton fosfor vilket ger kvoten järn till fosfor 2,13. På samma slam genomfördes även försök vid KTH med upplösning av fosfor ur slam vid tillsats av saltsyra (HCl). Förbrukningen har jämförts med förbrukning för KREPRO i Helsingborg, BioCon i Brønderslev och beräknad förbrukning för KREPRO och BioCon i Henriksdal (Hultman m fl, 2001a) och redovisas i tabell 1.1 och figur 1.4.

Försöken visar att upplösning av restprodukt vid kemisk-termisk hydrolys (KREPRO), syralakning av aska (BioCon) eller restprodukt vid superkritisk vattenoxidation (Aqua Reci) ger ungefär samma kemikalieförbrukning. Den väsentliga faktorn är slammets inkommande järninnehåll angivet som kvot järn/fosfor. Något lägre förbrukningssiffror för KREPRO beror på att järn är i tvåvärd form vid upplösningen, medan järnet vid förbränning eller superkritisk vattenoxidation är i trevärd form.

Produktutvinningen efter superkritisk vattenoxidation kan ske med liknande teknik som vid KREPRO och BioCon. Kemikalieförbrukningen räknat i ekvivalenter eller approximativt i kg kemikalier för fosforutvinning blir relativt likvärdig vid sur upplösning av restprodukt vid KREPRO, BioCon och superkritisk vattenoxidation. Lägre pH-värden erfordras vid superkritisk vattenoxidation för upplösning än vid förbränning beroende på användning av lägre temperatur vid oxidationen. Möjligheter att minska kemikalieförbrukningen är mer beroende på teknik att minska slammets järninnehåll, d v s ökad användning av biologisk fosforreduktion.

Tabell 1.1. Upplösning av fosfor ur slam med sur teknik

Slam	Fe/P mol/mol	Syra kg/ton TS	Ekv/ton TS	Referens
Brønderslev, Danmark (BioCon)	0,2	143 kg H ₂ SO ₄	2983	Hultman m fl (2001a) tabell 7
Helsingborg (KREPRO)	0,7	200 kg H ₂ SO ₄	4082	Hultman m fl (2001a) tabell 7
Henriksdal (beräknat BioCon)	1,9	476 kg H ₂ SO ₄	9714	Hultman m fl (2001a) tabell 7
Henriksdal (beräknat KREPRO)	1,9	370 kg H ₂ SO ₄	7551	Hultman m fl (2001a) tabell 7
Bromma SCWO	2,1	444 kg H ₂ SO ₄	9061	Feralco (2001)
Bromma SCWO	2,1	340 kg HCl	9444	Stark (2002c)
Bromma SCWO	2,1	387 kg H ₂ SO ₄ Försteg: 132 kg NaOH	7898 3300	Feralco (2001)
			<i>Summa: 11198</i>	



Figur 1.4. Förbrukad svavelsyra i ekvivalenter per ton TS för fosforutlakning som funktion av kvoten Fe/P.

Upplösning med natriumhydroxid och utvinning av apatit

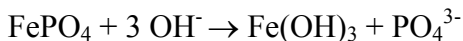
Med basisk teknik med tillsats av natriumhydroxid upplöses främst aluminium och fosfor. Experimentellt erhållna och beräknade värden redovisas i tabell 1.2.

Tabell 1.2. Upplösning av fosfor ur slam med alkalisk teknik och utvinning av apatit

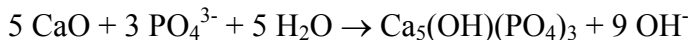
Slam	Fe/P, mol/mol	Upplösta ämnen	Kemikaliebehov för upplösning (experimentella värden)	Kemikaliebehov för upplösning och utfällning av apatit (beräknade värden)
Bromma SCWO	2,1	5 kg Al /ton TS 28 kg P/ton TS	132 kg NaOH/ton TS (3300 ekv/ton TS)	23 kg NaOH/ton TS (575 ekv/ton TS) 84 kg CaO/ton TS (3000 ekv/ton TS) <i>Summa: 107 kg/ton TS</i> (3575 ekv/ton TS)

Följande reaktioner har antagits:

Upplösning med lut:



Utfällning av apatit:



Lutåtgången för upplösning av 5 kg Al som aluminiumhydroxid till aluminatjon är stökiometriskt 7,4 kg NaOH eller 296 ekv och för att överföra 28 kg P från järnfosfat till löst fosfat 108,4 kg NaOH eller 2710 ekv. Erhållen förbrukning är ca 20 % högre i jämförelse med teoretiska värden (132 kg NaOH respektive 3300 ekv).

För utfällning av 28 kg P som apatit erfordras 84 kg CaO (3000 ekv). Därvid bildas 151 kg apatit. Den tillsatta dosen av 84 kg CaO ger ett alkalitetstillskott på 2700 ekv av hydroxidjoner, vilka kan återföras för upplösning av aluminatjoner och fosfat. En tiondel av bildade hydroxidjoner vid tillsats av kalk (CaO) faller ut som apatit (270 ekv). Teoretisk skulle en alkalitetstillförsats av 270 ekv hydroxid erfordras för att lösa upp restprodukten och i praktiken t ex 600 ekv eller 23 kg NaOH.

Diskussion

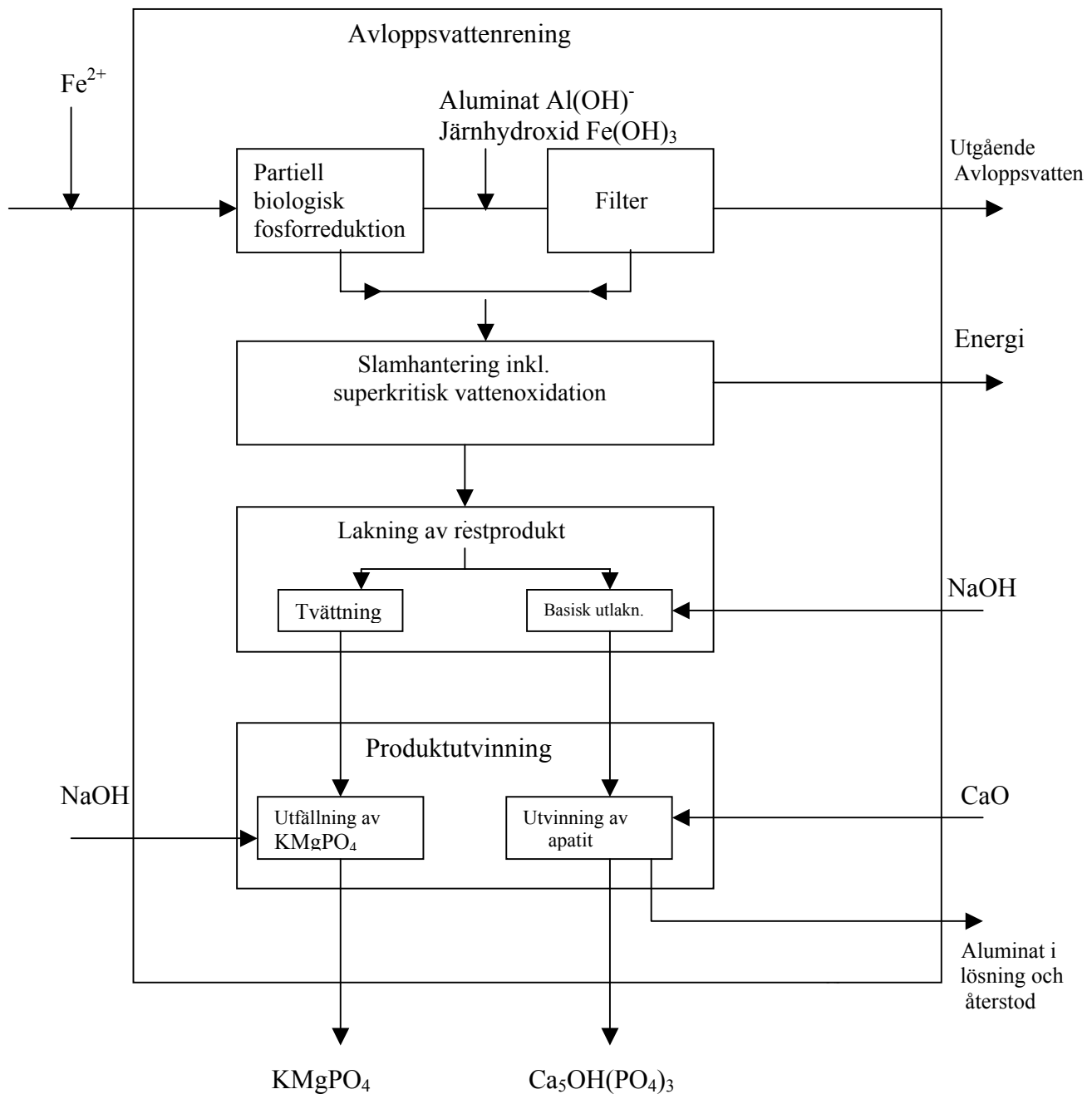
Basisk teknik för utlakning av fosfat med kompletterande vattentvätt och möjligheter till efterföljande syratvätt illustreras av figur 1.3. Bedömning av tekniken för de olika stegen är:

- Tvättningen skulle kunna förstärkas med höjning av temperaturen vid tvättningen och viss pH-sänkning med hjälp av tillsats av syra. Därvid skulle utlakning av kalcium- och magnesiumföreningar kunna förstärkas och biologiskt bunden fosfor kunna frigöras så att fosfatföreningar löses upp samtidigt som kalcium- och magnesiumjoner går i lösning om biologisk fosforreduktion utnyttjats. Vid efterföljande pH-sänkning med NaOH kan kaliummagnesiumfosfat fällas ut.

- Den basiska utlakningen med NaOH och efterföljande utfällning av apatit kan ha olika sidoreaktioner så att svårslösliga kalciumaluminiumföreningar bildas. Därför kan en högre dos kemikalier behövas än de framräknade (ca 110 kg/ton TS), t ex 200 kg/ton TS. Den återstod som erhålles av aluminat, järnhydroxid mm kan sannolikt delvis utnyttjas för att avlägsna fosfat i filter. Aluminat fungerar som fällningskemikalie och järnhydroxiden som adsorptionsmedel. Den del som inte återförs till filtersteget skulle kunna utnyttjas efter utfällning av aluminat till cementindustrin.
- Syraupplösning erfordrar stora kemikaliedoseringar för upplösning och bör ses som i första hand en möjlighet att återanvända lösta järn- och aluminiumföreningar som fällningskemikalie.

Omändring av driften av Henriksdals reningsverk med minskad järndosering (partiell eller långtgående biologisk fosforreduktion), behandling av rötslam med superkritisk vattenoxidation och tvättning följt av alkalisk lakning är ett intressant alternativ för kombinerad fosforavskiljning och fosforutvinning. Systemtekniken illustreras av figur 1.5. Kemikaliebehovet av natriumhydroxid ooh kalk bedöms totalt vara ca 200 kg/ton TS vartill kommer dosering av järnsulfat beroende på hur långtgående den biologiska fosforreduktionen kan drivas. Systemet enligt figur 1.5. är inte bundet till användning av superkritisk vattenoxidation. Möjligheter till användning av våtoxidation, pyrolys eller upphettning av slammet till ca 400-600 °C är alternativ som bör utvärderas.

System för avloppsvattenhantering



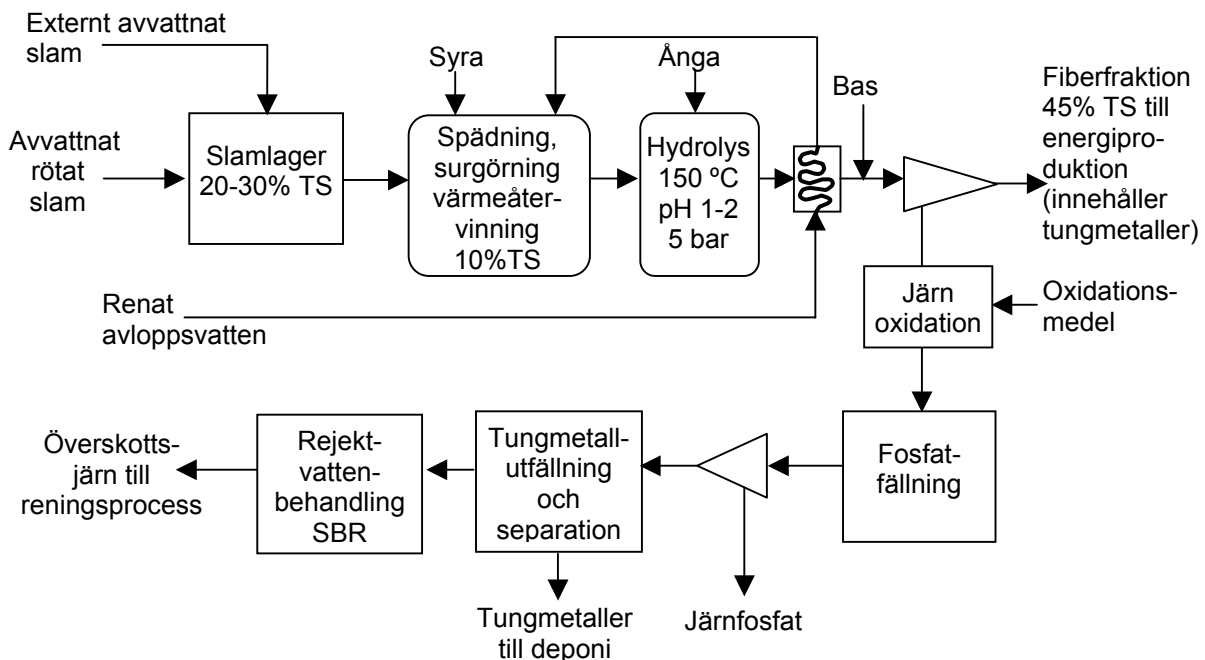
Figur 1.5. System för avloppsvattenhantering med produktutvinning och användning av superkritisk vattenoxidation.

BILAGA 2. FOSFORUTVINNING MED SYRA OCH JONBYTESTEKNIK

BESKRIVNING AV KREPRO- OCH BIOCON-PROCESSERNA

KREPRO-processen

KREPRO-processen i Helsingborg har beskrivits och analyserats i delrapporten (Hultman m fl, 2001a). I den anläggning som nu planeras för Malmö (se figur 2.1) har processen modifierats. Slammet späds i reaktorn med renat avloppsvatten som med värmeväxlaren värmts upp med värmen från det utgående slammet. Järnfosfat fälls genom att en del av det tvåvärda järnet oxideras med väteperoxid. 75 % av fosfor i slammet utvinns som järnfosfat och resten återfinns i fiberfraktionen. Hur stor andel fosfor som återvinns beror på vid vilken pH-nivå som fiberfraktionen skiljs och avvattningsgraden av den avskilda fiberfraktionen. Om fiberfraktionen skiljs vid ett lägre pH-nivå minskar fosforandelen i fiberfraktionen, och andelen återvunnen fosfor ökar. Tungmetallerna fälls som sulfider i ett separat steg efter separering av fosfat. Om fiberfraktionen skiljs vid en högre pH-nivå avgår dock en större del av tungmetallinnehållet med fiberfraktionen och kostnaden för separering av tungmetaller minskar. Resterande mängd tvåvärt järn separeras genom tillsats av lut och används som fällningskemikalie i reningsverket. För att minska kvävebelastningen på reningsverket behandlas rejektivattnet i ett biologiskt reningssteg. Möjligheten att använda Cambi-processen för att behandla slammet efter rötning i en kombinerad Cambi/KREPRO-process har studerats. I Cambi-processen behandlas slammet satsvis vid hög värme före rötningen, vilket bryter ned större organiska föreningar och ökar biogasproduktionen vid rötningen med ca 20%. Att behandla slammet med syra efter rötningen gav en stor gasutveckling som medförde problem vid den satsvisa behandlingen av slammet.



Figur 2.1. Skiss över förslag till KREPRO-process för Malmö.

Tabell 2.1 visar förbrukning av kemikalier och energi för anläggningen i Malmö beräknad per ton TS och tabell 2.2 visar järn och fosforbalansen. I inflödet till processen kommer 480 ton fosfor och 1100 ton järn per år, vilket ger att molförhållandet järn/fosfor är 1,27.

Tabell 2.1. Kemikalie- och resursåtgång för KREPRO-processen i Malmö.

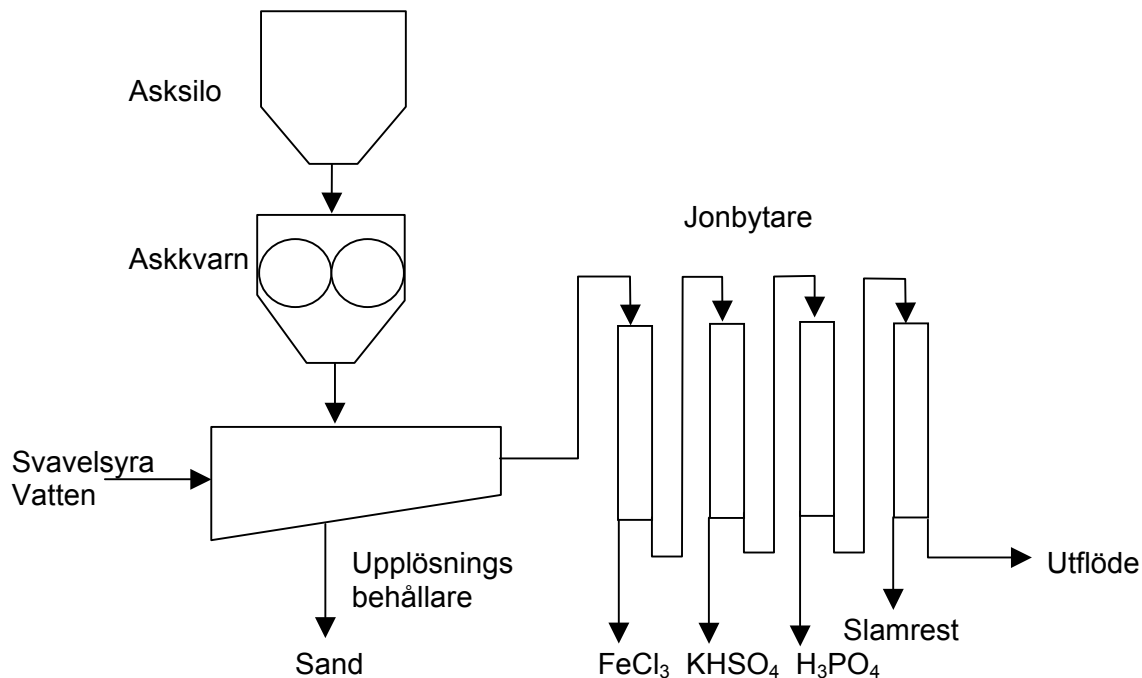
	<i>Molvikt g/mol</i>	<i>per ton TS</i>	<i>mol/tonTS</i>	<i>ekv./ton TS</i>
Svavelsyra H ₂ SO ₄	98	350 kg	3570	7140
Magnesiumoxid MgO	40,3	50 kg	1240	2480
Natriumhydroxid NaOH	40	100 kg	2500	2500
			Summa:	12120
Polymer		4 kg		
Oxidationsmedel		40 kg		
Natriumsulfid		5 kg		
Energi (gas, olja)		400 kWh		
Elenergi		170 kWh		

Tabell 2.2. Fosfor och järnbalans för KREPRO-processen i Malmö.

	Inflöde	Metallfraktion	Fiberfraktion	Fosfatfraktion	Rejektvatten
P, ton/år	480	15	75	380	10
Fe, ton/år	1100	20	70	660	350

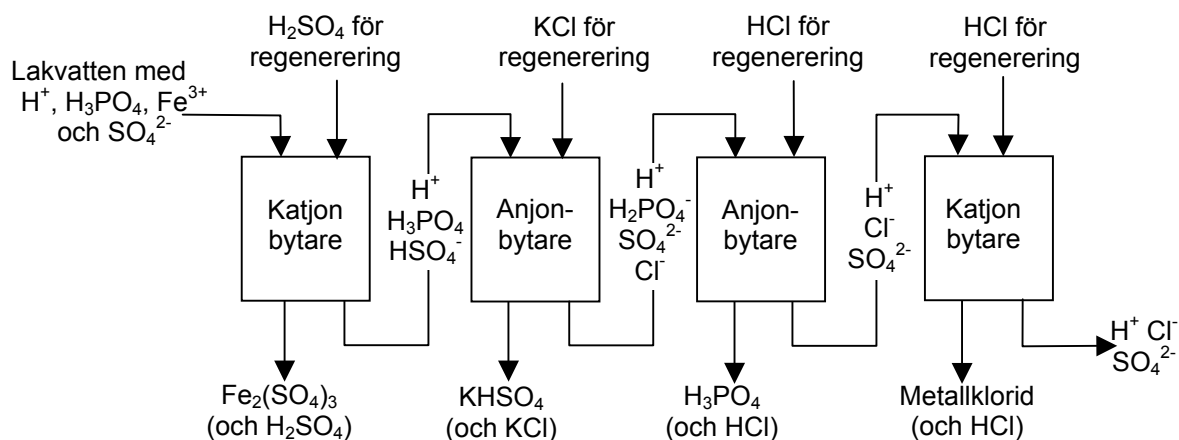
BioCon-processen

BioCon-processen i Brønderslev, Danmark, där BioCon har byggt en förbränningsanläggning samt träffat en överenskommelse att bygga en återvinningsanläggning, har beskrivits och analyserats i delrapporten (Hultman m fl, 2001a). I Sverige byggs nu en anläggning i Falun (Pettersson, 2001). Processen består av tre delar, torkningsanläggning för slam, förbränningsanläggning och återvinningsanläggning. I återvinningsdelen (se figur 2.2) lakas aska från förbränningen med syra. Askan finfördelas i en kvarn och lakas med svavelsyra varvid metaller och fosfat går i lösning. Därefter separeras ämnena i lösningen med jonbytare. De jonbytare som används är svagt sura katjonbytare som består av styren-divinyl-bensen copolymerer med sulfonat-grupper.



Figur 2.2. Resursåtervinning från aska med BioCon systemet (Svensson, 2000).

Jonbytarbatteriet består av fyra sektioner (se figur 2.3). Den första sektionen är katjonbytare och här upptas järnjonerna. Vid regenerering med saltsyra, HCl , bildas FeCl_3 och med svavelsyra, H_2SO_4 , bildas $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, som kan användas som fällningskemikalie på avloppsreningsverket. Nästa sektion är anjonbytare och här upptas sulfat som efter regenerering med kaliumklorid bildar kaliumvätesulfat KHSO_4 . Då kaliumklorid används för att regenerera en anjonbytare kommer kloridjonerna att via jonbytare överföras till laklösningen medan kaliumjonerna förenas med vätesulfatjoner från laklösningen, varför ingående och utgående kaliummängder bör vara lika. Kalium från slammet tas inte upp av en anjonbytare varför producerad kaliumvätesulfat innehåller inga kaliumjoner från slammet. Dessa tas troligen upp av den fjärde jonbytaren tillsammans med tungmetallerna. I tredje sektionen som är en anjonbytare upptas fosfat, H_2PO_4^- , som bildar fosforsyra (50 %) genom regenerering med saltsyra. Fosforsyran kan användas bland annat som råvara till fosforgödningsmedel. Vid pH lägre än 2 finns fosfat som H_3PO_4 , vilket inte är en jon, varför den inte kan separeras med jonbytare, varför pH nivån måste vara högre än 2 i den tredje jonbytaren. Vid pH över 2 erhålls kaliumvätesulfaten som kaliumsulfat K_2SO_4 , varför pH-nivån i den andra jonbytaren bör vara lägre än 2. Utbyte av vätesulfatjoner mot kloridjoner i den andra jonbytaren medför dock att pH-nivån blir högre i den tredje jonbytaren än i den andra. I den sista jonbytaresektionen, som är en katjonbytare, tas lösningens innehåll av tungmetaller upp. Genom att regenerera jonbytarna med saltsyra avskiljs en slamrest, som innehåller tungmetallerna som kloridföreningar. Slamresten uppsamlas för deponering. Den resterande delen av lösningen förs tillbaka till reningsverket.



Figur 2.3. Regenerering av jonbytarbatterier för utvinning av fosforsyra.

Tabell 2.3 visar förbrukning av kemikalier för anläggningen i Falun beräknad per ton TS. Dessa siffror är av leverantören beräknad förbrukning. 380 mol producerad $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ och 670 mol producerad H_3PO_4 per ton TS ger att kvoten järn/fosfor är 1,13. Då regenerering av jonbytare kräver ett stort kemikalieöverskott beror förbrukningen på hur detta kan reduceras. Vid regenerering av första jonbytare med svavelsyra erhålls en lösning innehållande svavelsyra och järnsulfat. Genom att använda sig av motströmsprincipen kan andelen järnsulfat i lösningen maximeras. Alternativt kan man separera järnsulfat från lösningen och cirkulera svavelsyran.

Tabell 2.3. Kemikalieåtgång och produktutvinning för BioCon-processen i Falun.

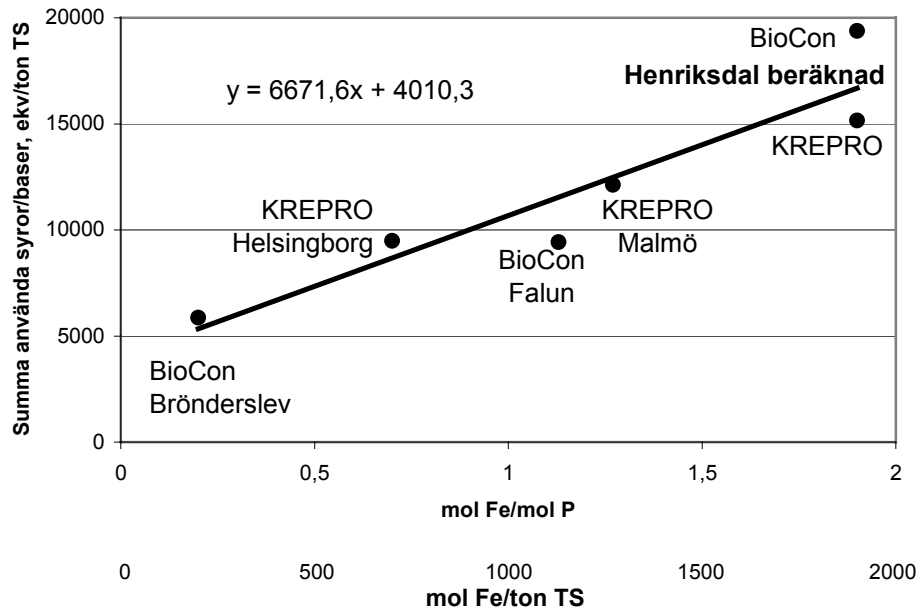
Kemikalieåtgång	Molvikt g/mol	kg/ton TS	mol/ton TS	ekv./ton TS
Svavelsyra H_2SO_4	98	287	2920	5880
Saltsyra HCl	36,5	63	1730	1730
Kaliumklorid KCl	74,5	116	1560	1560
Natriumhydroxid NaOH	40	10	250	250
			Summa:	9420

Produkter och restprodukter	Molvikt g/mol	kg/ton TS	mol/ton TS	ekv./ton TS
Fosforsyra H_3PO_4	98	66	670	2020
Fällningskemikalie $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	399	150	380	2250
Kaliumvätesulfat KHSO_4	136	216	1580	1580
Tungmetallslam		21		
			Summa:	5850

Kemikalieförbrukning beroende på järn/fosforkvoten

Kemikalieförbrukningen för processen är beroende av mängden använda kemikalier för fosforfällning i reningsverket (Hultman m fl, 2001a). Förbrukningen för verket i Brønderslev (kvoten järn/fosfor 0,2) är 5870 ekv per ton TS jämfört med 9493 för KREPRO i Helsingborg (kvoten järn/fosfor 0,7). Det slam som bränns i Brønderslev är från ett verk med biologisk fosforreduktion medan Helsingborg är en del av slammet biologiskt medan en del är från kemisk

fällning med järn. Figur 2.4 visar sambandet mellan använda kemikalier i ekvivalenter/ton TS och molförhållandet järn fosfor samt mol järn/ton TS för processerna i Helsingborg, Malmö, Brönderslev och Falun jämfört med beräknade värden av Hultman m fl (2001a) för Henriksdal.



Figur 2.4. Effekt av molförhållandet Fe/P eller järninnehållet i slam (mol Fe/ton TS) på totalt kemikaliebehov av syra och bas (ekvivalenter/ton TS) för KREPRO och BioCon jämfört med värden för Henriksdal beräknade av Hultman m fl (2001a).

Genom beräkningar av kemikaliebehovet för en Biocon och en Krepro anläggning för Henriksdals reningsverk med ett slam med järn/fosforkvoten 1,9 framkom att kemikaliebehovet i huvudsak bestäms av järninnehållet. Total kemikalieförbrukning, K_e , (ekv/ton TS) kan skrivas:

$$K_e = 4000 + 6000 * Fe_m/P_m$$

eller om slammet innehåller 1000 mol P/ton TS

$$K_e = 4000 + 6 * Fe_m$$

Där Fe_m = antal mol Fe i slammet/ton TS

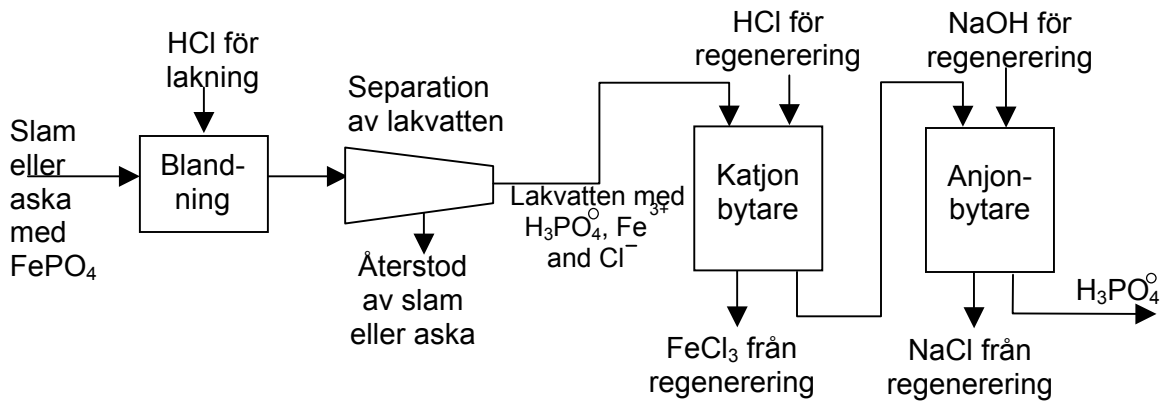
P_m = antal mol fosfor i slammet/ton TS

Om denna formel används för resursförbrukningen erhålls; för KREPRO-processen i Malmö (kvoten järn/fosfor är 1,27) en förbrukning på 11620 ekv./ton TS. (12120 ekv./ton TS ger kvoten 1,35) och för BioCon- i Falun (kvoten järn/fosfor är 1,13), en förbrukningen på 10780 ekv./ton TS. (9420 ekv./ton TS ger kvoten 0,9).

FOSFORUTVINNING MED JONBYTESTEKNIK

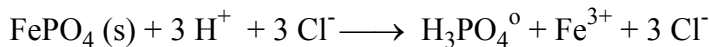
Återvinning med jonbytare efter syralakning

I BioCon-processen används jonbytesteknik för fosforåtervinning efter syralakning. Detta synes vara en lämplig metod att separera metaller och fosfat efter lakning med syra (Levlin, 2001a). Figur 2.5 visar ett processschema där jonbytare används för att separera joner i lösning efter lakning med syra.

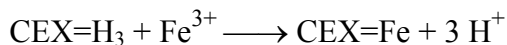


Figur 2.5. Processchema för lakning och separation av metaller från fosfat med jonbytare (Levlin, 2001a).

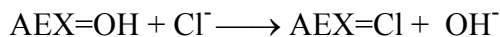
Först lakas askan/slammet med syra.



Därefter separeras metalljonerna med katjonbytare.



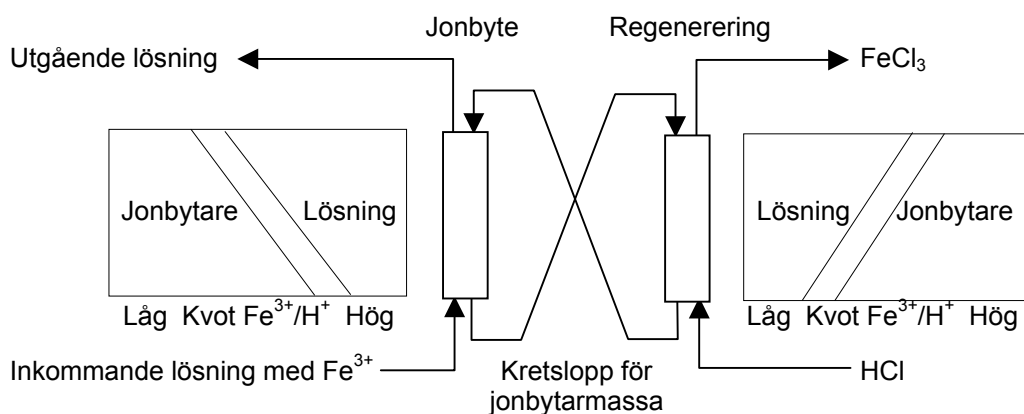
Sedan separeras anjonerna med anjonbytare.



Efter lakningen tas metalljonerna upp med katjonbytare före det att anjonerna separeras med anjonbytare. Om anjonbytare sätts först kommer hydroxyljoner som frigges i anjonbytaren att höja pH-nivån, vilket ger en utfällning av metallfosfat i anjonbytaren. Kemikalieförbrukningen kan beräknas till 6 mol saltsyra per mol fosfat, 3 mol för fosfatupplösning och 3 mol för regenerering av katjonbytaren. Förbrukningen av natriumhydroxid är lika stor som syraförbrukningen, d.v.s. 3 mol behövs för att regenerera anjonbytaren och 3 mol för att återställa pH-nivån.

Regenerering av jonbytare kräver dock ett stort överskott av regenereringskemikalier, speciellt om man vill ha jonbytare som har en stark bindning till upptagna joner och därmed ger låga halter

i lösningen (Helfferich, 1995). Kemikaliebehovet avgörs av hur regenereringen av jonbytaren utformas. Figur 2.6 visar hur regenereringen kan utformas för att minimera kemikaliebehovet. Om jonbytarmassan byter ut Fe^{3+} mot H^+ eller H^+ mot Fe^{3+} bestäms av kvoten $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+$ i jonbytaren respektive i den omgivande lösningen. För att maximera upptagningen av järn i jonbytaren och därmed få en låg järnhalt i den utgående lösningen måste kvoten $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+$ vara låg i regenereringsmassan. Detta kan åstadkommas genom ett stort överskott av regenereringslösning som ger en låg kvot $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+$ i regenereringslösningen. För att minimera kemikaliebehovet måste dock kvot $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+$ i regenereringslösningen efter regenereringen vara stor. Genom att cirkulera jonbytarmassan i jonbytes- och regenereringskolumnerna motströms mot lösningarna kommer kvoterna i jonbytarmassan och lösningarna att variera under kretsloppet så att bästa möjliga utbyte erhålls samtidigt som kemikaliebehovet minimeras. Diagrammen visar hur kvoten $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+$ i jonbytarmassa och lösning förändras under passagen genom jonbytar- och regenereringskolumnen. Jonbytarmassan kan cirkuleras med skruvtransportörer som tillåter att kvarvarande lösning i jonbytarmassan dräneras tillbaka.



Figur 2.6. Skiss över hur kretslopp för jonbytarmassa kan utformas för att minimera kemikaliebehovet för regenerering av jonbytaren (Levlin, 2001a). Diagrammen visar hur kvoten $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+$ i jonbytarmassa och lösning förändras under processen.

Som alternativ till jonbytarena i figur 2.5 kan en elektrolytisk process användas där lösningen passerar mellan ett katjonselektivt och ett anjonselektivt membran. Med en pålagd elektrisk ström förmås järnjonerna att vandra ut genom det katjonselektiva membranet och kloridjonerna genom det anjonselektiva, varvid en fosforsyralösning erhålls. Med elektrolytisk teknik undviks det kemikalieöverskott som behövs vid regenerering av jonbytare.

Aluminatjonbytare regenererad med bas

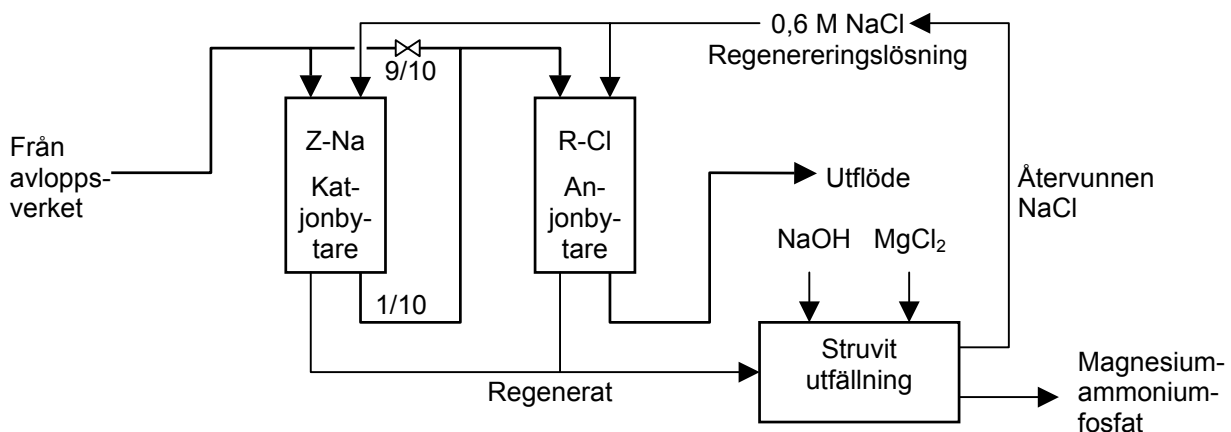
Anjonbytare av aktiverad aluminiumoxid kan användas för att utvinna fosfat från en fosfathaltig lösning (Brattebø, 1983). Vid pH-nivåer lägre än 8 - 8,5 har aluminiumoxidpartiklar en positiv ytladdning och kan därvid binda till sig fosfatjoner. Fosfat kan därvid avlägsnas genom att fosfatlösningen får passera en kolumn med aluminiumoxid. För att frigöra fosfaten tillsätts natriumhydroxid så att pH-nivån höjs, varvid fosfaten frigörs från aluminiumoxiden. Emellertid ökar aluminiumoxidens löslighet med ökande pH-värde varför regenerering med för stark natriumhydroxidlösning ger en förlust av jonbytar material. Koncentrationen på natrium-

hydroxidlösningen måste därför avvägas så att en rimlig fosfatfrigörning erhålls utan en för stor förlust av jonbytarmaterial. Processen har prövats i pilotskala (Donnert och Salecker, 1998). Aluminiumoxiden Al_2O_3 aktiverades vid $600\text{ }^\circ\text{C}$ och för regenerering användes 0,5 molar natriumhydroxid. Genom tillsatts av kalciumhydroxid återvanns fosfor ur regenereringslösningen som kalciumfosfat genom utfällning och återstående natriumhydroxid återanvändes till regenerering.

Rem-Nut-processen

Figur 2.7 visar Rem-Nut-processen där fosfor utvinns med jonbytesteknik som struvit, magnesiumammoniumfosfat, från utflödet från ett avloppsverk (Liberti m fl, 2001). I en första katjonbytare som är av zeolittyp byts ammoniumjoner ut mot natriumjoner. I den följande anjonbytaren byts fosfat ut mot kloridjoner. Bägge jonbytarna regenereras med en natriumkloridlösning. Regeneratet från katjonbytaren (ammoniumhaltig natriumkloridlösning) blandas med regeneratet från anjonbytaren (fosfathaltig natriumkloridlösning). Till detta sätts magnesiumklorid varvid en fällning av magnesiumammoniumfosfat bildas. För att öka pH-nivån och därmed främja struvitfällning tillsätts även natriumhydroxid. I utflödet från avloppsverket är ammonium/fosfatförhållandet större än vad som krävs för struvitbildning, varför även fosfat måste tillsättas om kvävereduktionen skall maximeras genom att hela flödet från avloppsverket leds genom katjonbytaren. Denna form av RimNut (N-styrd RemNut) finns i drift vid avloppsverket i Västra Bari, Italien (Liberti m fl, 1986). För att undvika kostnaden för fosfattillsatts, kan en delmängd av utflödet passera katjonbytaren och resten leds direkt till anjonbytaren. Flödet genom katjonbytaren regleras därvid så att ammonium/fosfatförhållandet blir optimalt för struvitfällning (P-styrd RemNut). I detta fall leds endast 1/10 av flödet genom katjonbytaren, varför katjonbytaren kan vara mindre än anjonbytaren.

RemNut-processen bör kunna användas för att utvinna magnesiumammoniumfosfat från fosfatrika och ammoniumrika delströmmar erhållna vid biologisk fosforreduktion. Vid anaerob behandling av returslam erhålls en fosfathaltig ström och vid rötning av överskottsslam erhålls ett ammoniumrikt rejektivatten. Om dessa strömmar blandas ihop bör ett för struvitfällning optimalt ammonium/fosfatförhållande erhållas.

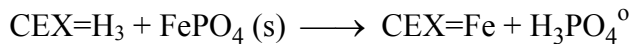


Figur 2.7. Rem-Nut-processen för utvinning av fosfor med jonbytesteknik (Liberti m fl, 2001).

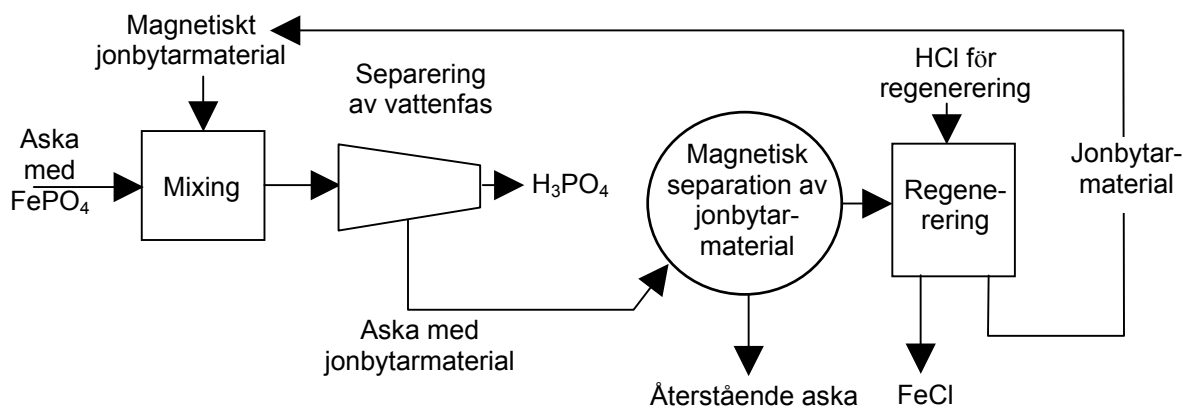
FOSFORUTVINNING MED RECIRKULERANDE JONBYTARE

Magnetisk jonbytare

Kemikaliebehovet för jonbytesprocessen bör kunna reduceras om jonbytaren används till att laka askan, varvid lakning och jonbyte sker i samma steg (Levlin, 2001a). Vid lakning av slam med magnetisk jonbytare blandas jonbytarmassa med slammet varvid vätejoner som frigörs från jonbytaren surgör slammet (Swinton m fl, 1989). Metallerna i slammet går därmed i lösning och tas upp av jonbytaren.



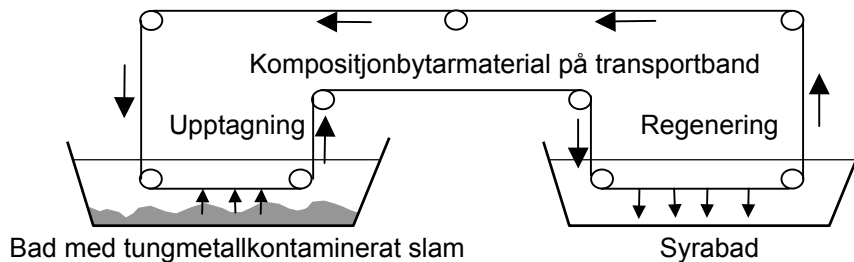
Jonbytarmassan separeras därefter med hjälp av en magnetisk trumma, varefter jonbytarmassan regenereras med syra. Figur 2.8 visar hur processschemat ser ut. Kemikaliebehovet, som endast är syra för regenerering av jonbytarmassan, är mindre vid lakning med jonbytare än vid syralakning då jonbytarmassan minskar metalljonkoncentrationen i lösningen, och lakningen kan ske vid ett högre pH-värde (pH 2,5-3). Genom att ingen syra tillförs för lakningen behövs ingen anjonbytare för att ta bort de anjoner som tillförs med syran. Då jonbytarmassan blandas med askan/ slammet kan dock inte jonbytaren arbeta enligt motströmsprincipen. Regenereringen av jonbytarmassan bör dock kunna ske enligt motströmsprincipen. Regenereringen kan även ske vid ett lägre pH-värde (koncentrerad saltsyra) än lakningen. Kemikaliebehovet för lakning från aska kan grovt uppskattas till 5,25 gånger mängden järn, som är 1,4 gånger mängden fosfor (rötat kemiskt fällt slam) d.v.s. 1,75 mol HCl per mol fosfor (eller per kg TS med 3,1 % fosfor). Den fosforsyrarhaltiga lösning som erhålls, kan som i fosfatindustrin, koncentreras genom indunstning.



Figur 2.8. Processchema för lakning och separation av metaller från fosfat med magnetisk jonbytare.

Jonbytare på transportband

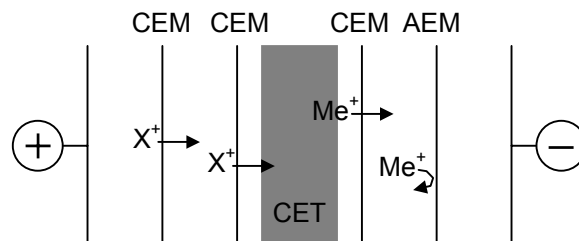
Figur 2.9 visar en process där jonbytarmaterialet sitter på ett transportband (Sengupta och SenGupta, 1997). Transportbandet är belagt med ett material som består till 80 % av kompositjonbytpartiklar sammanbundna av polytetrafluoretylenfibrer. Vätejoner från katjonbytparmaterialet på transportbandet surgör slamm, varvid frigjorda metalljoner tas upp av jonbytparmaterialet. Då transportbandet med jonbytparmaterialet regenereras i ett syrabad, varvid upptagna metalljoner frigörs. Kemikalieförbrukningen för regenerering av jonbytparen kan sänkas om elektricitet används vid regenereringen.



Figur 2.9. En kontinuerlig dekontamineringsprocess för att rena slam från tungmetaller med katjonbytparmaterial på transportband (Sengupta och SenGupta, 1997).

Elektrolytisk regenerering

Basta m fl (1998) beskriver en process där en katjonbytpare i form av ett textilmaterial regenereras med en elektrisk ström. Katjonbytpartextilen har aktiva sulfat eller karboxylgrupper som kan ta upp metalljoner ur en lösning. Regenereringen sker i en elektrolytisk cell där jonbytpartextilen omges av katjonselektiva membran (figur 2.10). De i textilen upptagna metalljonerna vandrar med strömmen ut genom det ena membranet och ersätts med andra katjoner som vandrar in genom det andra membranet.

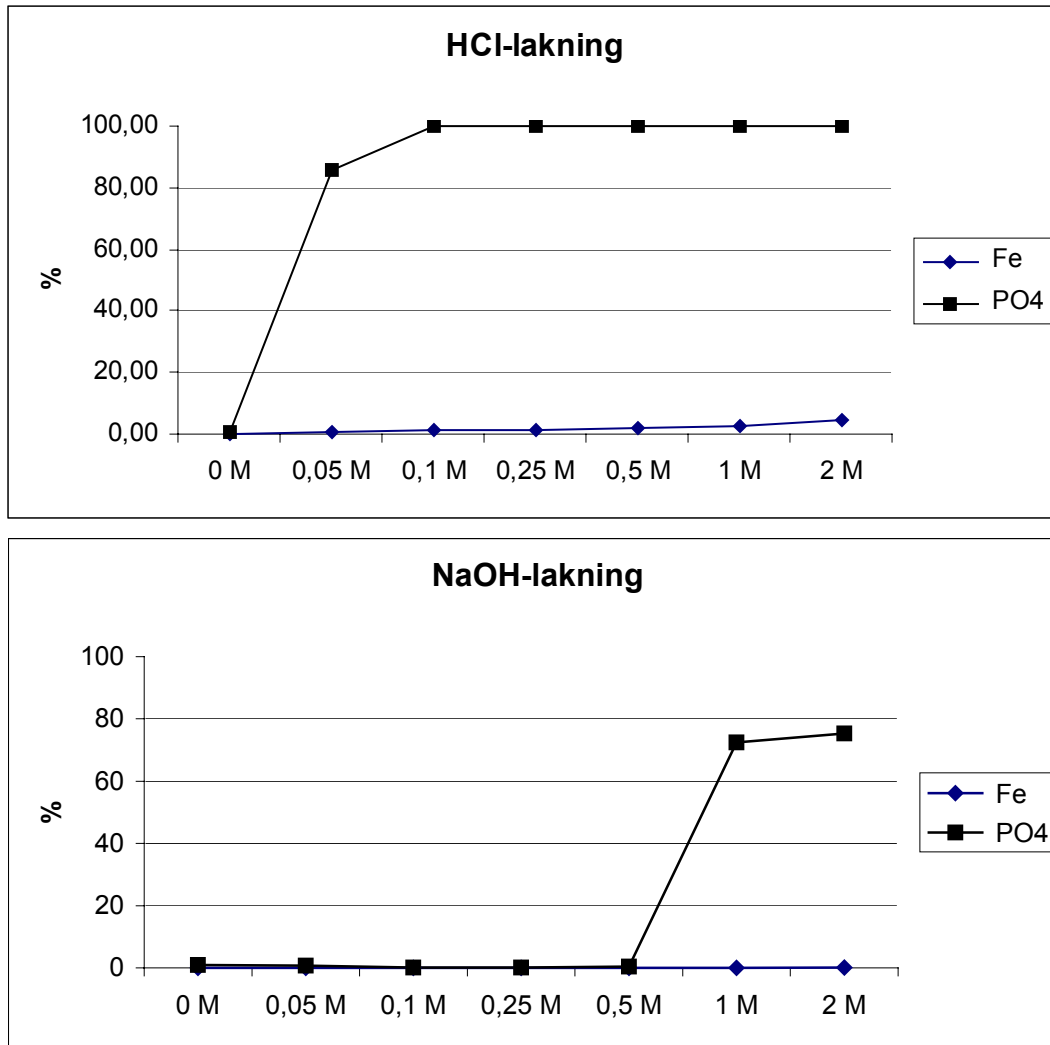


Figur 2.10. Regenerering av katjonbytpartextil med elektrolytisk cell (Basta m fl 1998). CET är katjonbytpartextil, CEM är katjonselektivt membran och AEM är anjonselektivt membran.

BILAGA 3. RESULTAT FRÅN KTH-FÖRSÖK MED SCWO-SLAM

Experiment med superkritiskt slam har utförts på institutionen för Mark och Vattenresurser, KTH. Slam från avloppsverket i Bromma testkördes i SCWO-anläggningen i Karlskoga och med dess slutprodukt utfördes lakningsförsök med syra och bas. Liknade försök har även utförts med slam från Karlskoga och Borlänge avloppsreningsverk. Utlakad halt av fosfor, järn och andra tungmetaller analyserades i försöken. Samtliga försök utfördes i rumstemperatur.

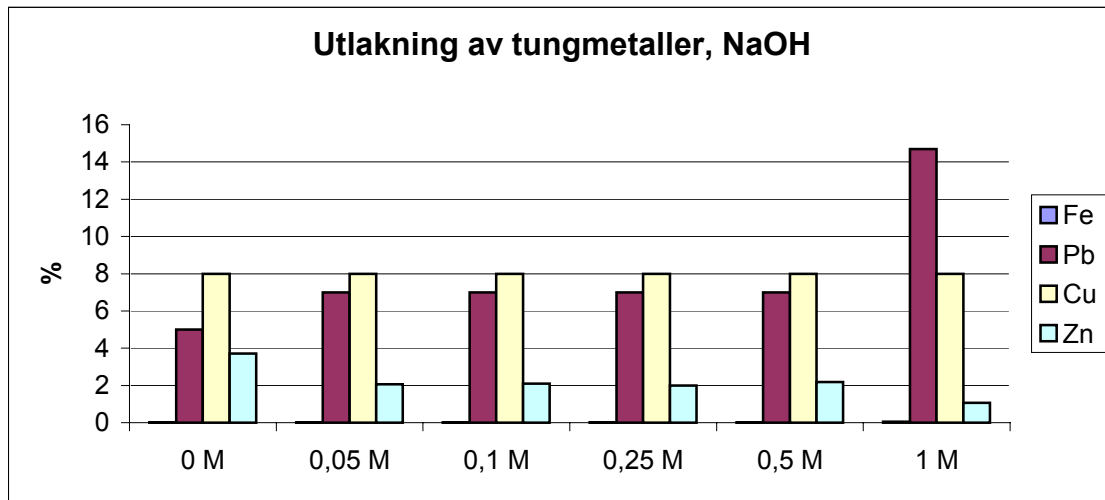
BROMMASLAM



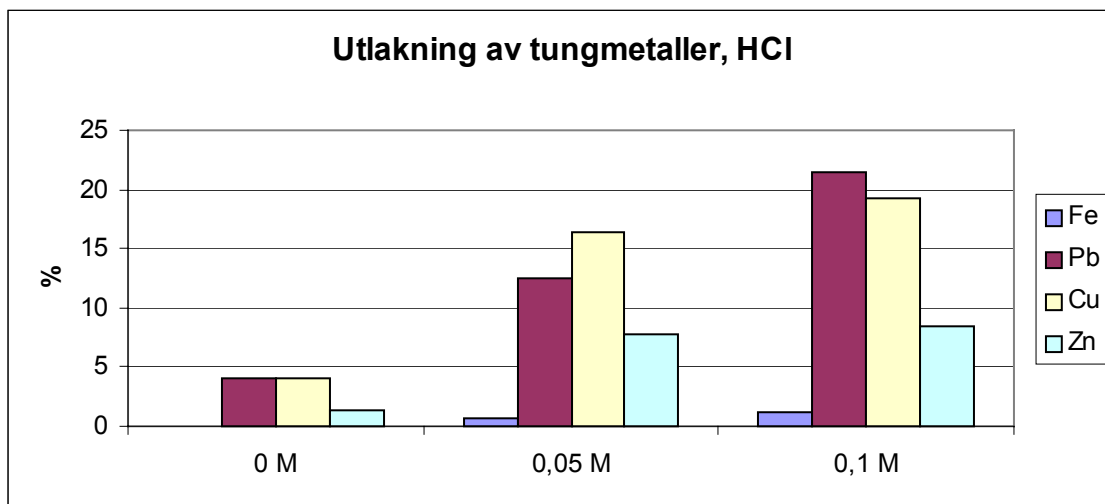
Figur 3.1. Utlakning av fosfat och järn med HCl och NaOH.

Figur 3.1 visar två diagram över utlakningen av fosfat och järn med syran HCl och basen NaOH från superkritisk vattenoxidation. Försöken är utförda i rumstemperatur. Vid HCl-lakning nås ett 100% utbyte av fosfat vid 0,1 M (0,34 g HCl/g TS), järnhalten har då lakats ut med 1 %. Vid NaOH-lakning nås ett fosfat utbyte av 70% vid 1 M (3,72 g NaOH/g TS), medan järn lakats ut 0,04%.

Utlakning av tungmetaller (i %) ifrån KTH-försöken med superkritisk vattenoxidation presenteras nedan i intervallet valt efter högt utbyte av fosfor. Järnet visar nästan ingen utlakning vid användning av NaOH (figur 3.2) och visar en liten utlakning med HCl (figur 3.3).



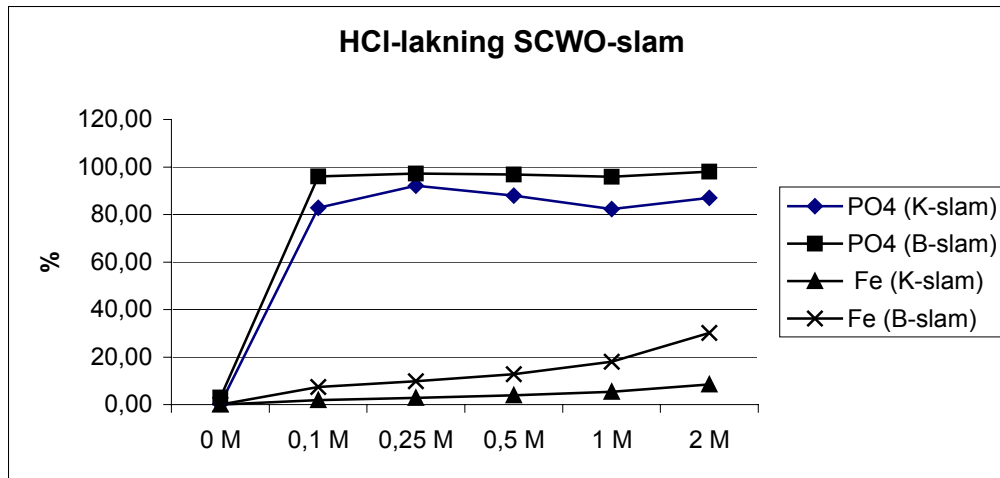
Figur 3.2. Utlakning av tungmetaller med NaOH.



Figur 3.3. Utlakning av tungmetaller med HCl.

KARLSKOGA- OCH BORLÄNGESLAM

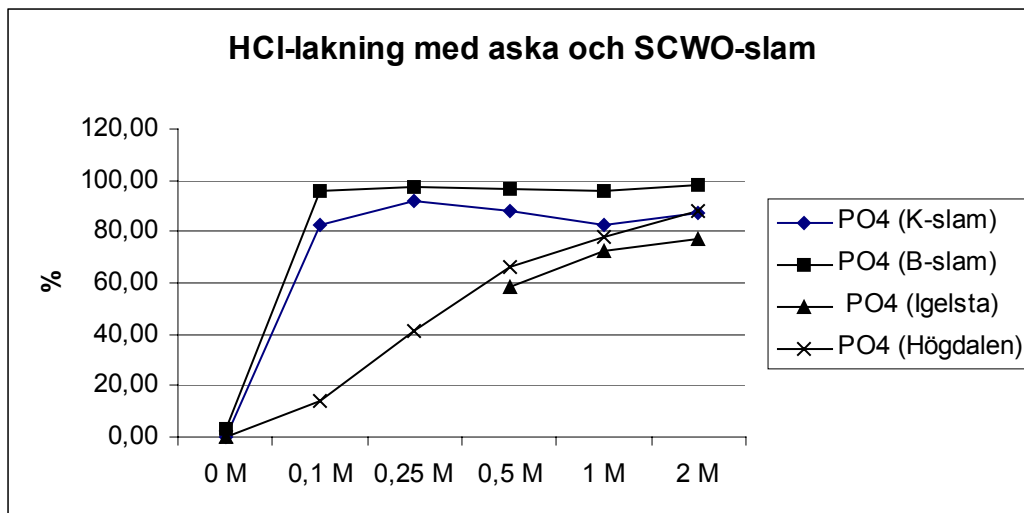
Figur 3.4 presenterar resultatet från experimentet med syralakning av rötslam från Karlskoga och Borlänge. Nedan följer diagram från HCl-utlakning av fosfat och järn från superkritisk vattenoxidation kört på slam från Karlskoga (K-slam) och Borlänge (B-slam). Dessa försök utfördes på KTH 2000 och syralakningen är utförd vid rumstemperatur. Vid HCl-lakning nås ett 80% utbyte av fosfat vid 0,1 M (0,34 g HCl/g TS) för K-slammet, järnhalten har då lakats ut med ca 2 %. B-slammet får ett fosfat utbyte av 95% vid 0,1 M (0,34 g HCl/g TS), medan järn lakats ut ca 7%.



Figur 3.4 Utlakning av Karlskoga och Borlängeslam, järn och fosfat med HCl.

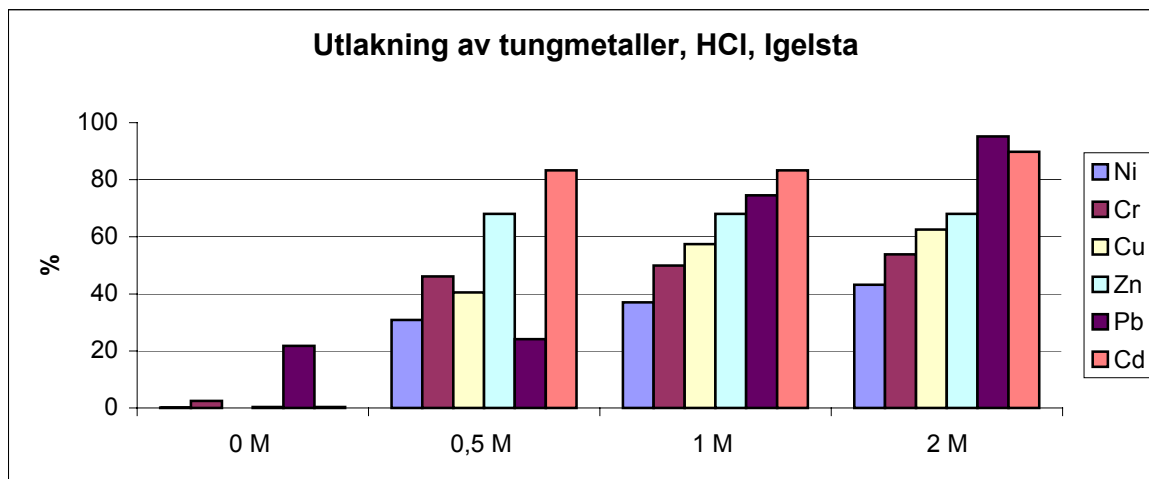
JÄMFÖRELSE MELLAN FÖRSÖK MED ASKA OCH SCWO-SLAM

Utlakning med HCl för aska har även utförts på KTH. I diagrammet i figur 3.5 presenteras fosfathalten från slam från superkritisk metod (K-slam och B-slam) samt aska från Igelsta och Högdalen, varvid Igelsta samförbrände med 80% biobränsle (returflis) och 20% avvattnat slam och Högdalen samförbrände 90% hushållsavfall och 10% torkat slam. Vid 1 M har 70% av P utlakats från Igelsta, medan Högdalen visar en utlakning på 77% av fosfor. Det går alltså åt mera syra att laka ut fosfor från askan jämfört med superkritisk vattenoxidation.



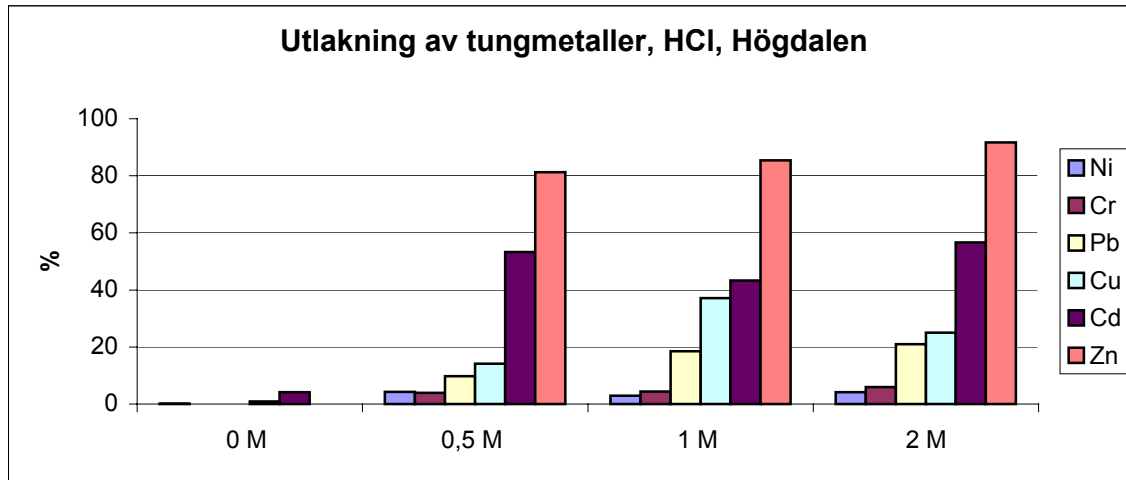
Figur 3.5. Jämförelse mellan utlakning från slam från superkritisk metod (K-slam och B-slam) samt aska från Igelsta och Högdalen.

Vid syrautlakning löser sig även tungmetallerna i slammet eller askan. Diagram över tungmetallutlakningen från askan i Igelsta presenteras i figur 3.6. Aska från Igelsta utlakades med HCl under 4h. Vid 2M har 76% av fosfor lakats ut, men också stor procent av tungmetallerna. 95% av bly och ca 90% av kadmium har t ex lakats ut.



Figur 3.6. Utlakning av tungmetaller från aska från Igelsta.

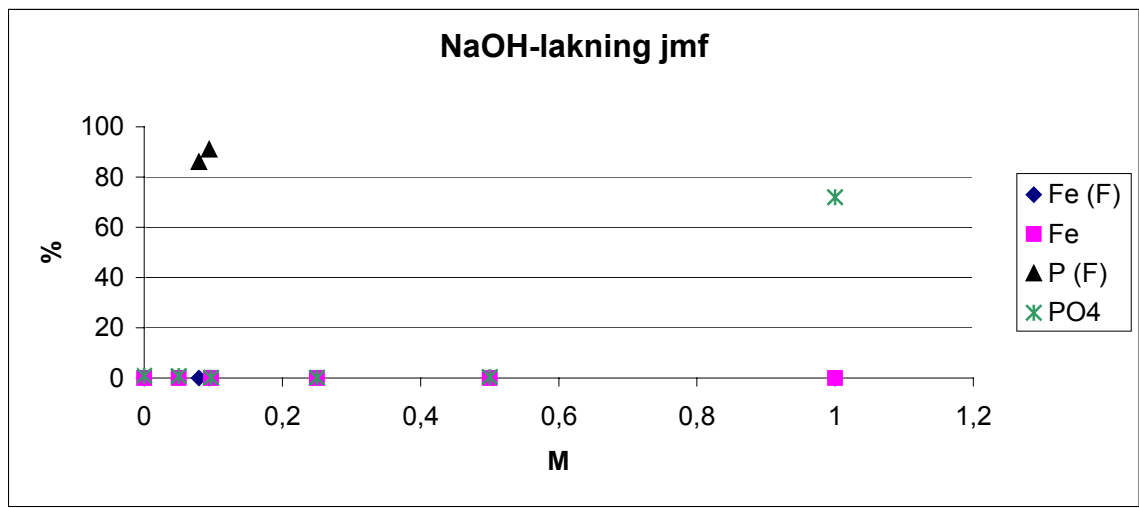
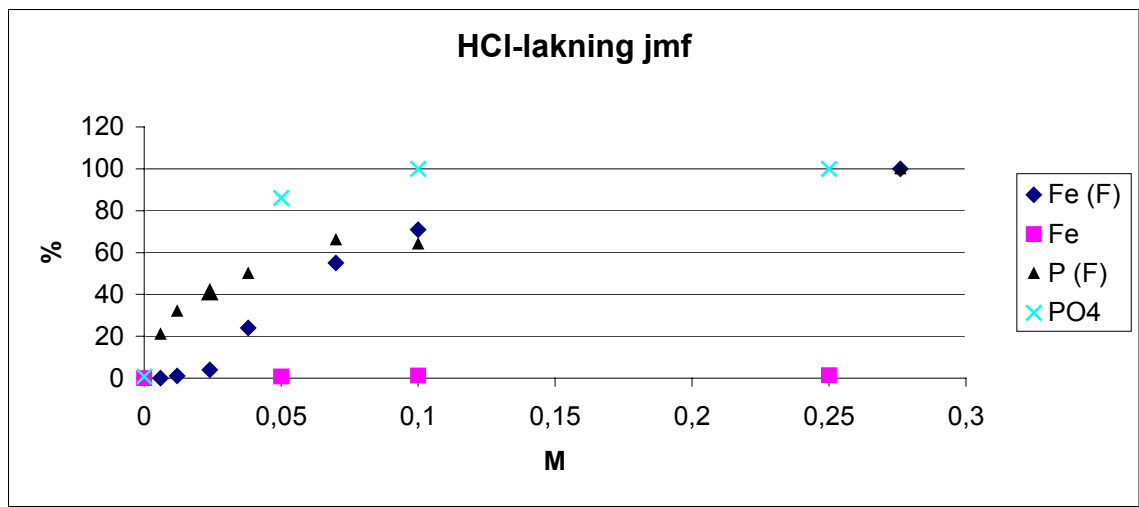
Högdalen visar även hög utlakning av tungmetaller (figur 3.7). Då materialen har olika sammansättning vid förbränningen visar sig det även i skillnad av mängd tungmetaller. Från Högdalen utlakas ca 92% av zink och ca 57% av kadmium vid 2M (88% av fosfor har utlakats). Högdalen samförbrände 90% hushållsavfall och 10% torkat slam, medan Igelsta samförbrände 80% biobränsle (returflis) och 20% avvattnat slam. Högdalen utlakades med HCl under 4h och gav följande utlakning av tungmetaller.



Figur 3.7. Utlakning av tungmetaller från aska från Högdalen.

JÄMFÖRELSE MELLAN FERALCO'S EXPERIMENTKÖRNING OCH KTH

En jämförelse kan göras med Feralco's utlakningsförsök, som utfördes vid 90 °C. Figur 3.8 visar HCl och NaOH-utlakning för fosfat och järn (F representerar Feralco's värden). Med HCl får KTH-försöken ett högre utbyte av fosfaten plus att järnet inte utlakas lika fort som vid Feralco's körning. Vid NaOH-utlakningen får Feralco snabbare ett högre utbyte av fosfor, medan järnet inte visar någon skillnad vid temperaturökning.



Figur 3.8. Jämförelse mellan utlakningsförsök vid Feralco (F) och vid KTH.

BILAGA 4. LITTERATURFÖRTECKNING

Adams C.E. (1972) Disposal and recovery of sludges from physical-chemical processes. Application of New Concepts of Physical-Chemical Wastewater Treatment, Nashville Tennessee, 18-22 september 1972, Progress in Water Technology, Vol. I, sid 291-307.

Balmér P., Book K., Hultman B., Jönsson H., Kärrman E., Levlin E., Palm O., Schönning C., Seger A., Stark K., Söderberg H., Tiderström H., Åberg H. (2002) System för återanvändning av fosfor ur avlopp. Rapport i manuskriptform inlämnas till SEPA 2002-01-14.

Basta K., Aliane A., Lounis A., Sandeaux R., Sandeaux J. och Gavach C. (1998) Electroextraction of Pb^{2+} ions from diluted solutions by a process combining ion-exchange textiles and membranes. *Desalination*, Vol. 120, Nr. 3, sid. 175-184.

Bosshardt U., Ebnetter J., Freitag A., Hungerbühler E., Kutil H., Mögerli B., Oswald R. och Siegrist H. (1993) Stickstoff - Entfernung aus dem Schlammwasser von Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) Schriftenreihe Umwelt Nr. 195, Gewässerschutz, Bern.

Brattebø H. (1983) Phosphorus removal from wastewater by fixed-bed adsorption on granular activated alumina, Doctors thesis Div. of Hydraulic and Sanitary Engineering, University of Trondheim, Norwegian Institute of Technology.

Butcher S.S., Charlson. R.J., Orians G.H. och Wolfe G.V. (1994) Global Biogeochemical Cycles, 2nd ed., Academic Press Ltd, ISBN 0-12-147685-5.

Corbridge D.E.C. (1995) Studies in Inorganic Chemistry 20, Phosphorus, An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses, 5:e utgåvan, Elsevier Science, ISBN 0-444-89307-5.

Culp R.L. och Culp G.L. (1971) Advanced Wastewater Treatment, Van Nostrand Reinhold Company.

Culp G.L. och Culp R.L. (1974) New Concepts in Water Purification, Van Nostrand Reinhold Company ISBN 0-442-21781-1

Djafer M., Luck F., Rose J.P. och Cretenot D. (2000) Transforming sludge into a recyclable and valuable carbon source by wet air oxidation. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 41, Nr. 8, sid. 77 - 83.

Donnert D. och Salecker M. (1998) Elimination of phosphorus from municipal and industrial waste water, AWT98 Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse Milano, 14 - 16 September 1998, Conference Proceedings Vol 1. sid 311-318.

Enskog, L., och Johansson, L. (1999) Bra fosforprodukter från avloppsslam. Stockholm Vatten R nr 29.

EPA (1971a) Advanced waste water treatment as practiced at South Tahoe. USEPA, Water Pollution Control Research Series 17010ELQ08/71.

EPA (1971b) Magnesium carbonate. A recycled coagulant for water treatment. USEPA, Water Pollution Control Research Series 12120 ESW 06/71.

Ericsson B. och Lundberg B. (1970) Återvinning av aluminiumsulfat vid ytvattenverk *Vatten* Vol. 70, Nr. 4, sid 370-388.

Feralco AB (2001) Pilotförsök att slutligt omhänderta slam från Stockholm Vattens vattenrepektive avloppsverk genom Aqua Reci-processen. Arbetsdokument från Feralco AB.

Fujii D. (2001) Slamförbränning och -återvinning i Japan. *Vatten* 57:3, sid 223-232.

Gaastra S., Schemen R., Bakker P. och Bannink M. (1998) Full scale phosphate recovery at sewage treatment plant Geestmerambacht, Holland. International Conference on Phosphorus Recovery from Sewage and Animal Wastes, Warwick University, UK. 6 - 7 maj 1998.

Gidner A., Alemark M., Stenmark L och Ekengren Ö. (2000) Treatment of sewage sludge by supercritical water oxidation. IBC's 6th Annual Conference on Sewage Sludge, 16-17 Feb, 2000, London, England.

Helfferich F. (1995) Ion Exchange. Dover Publ. Inc. ISBN 0-486-68784-8.

Hillenbrand T., Böhm E. och Bartl J. (1999) Bewartung des erweiterten Phostripverfahrens und Vergleich mit anderen Verfahren zur Phosphorelimination. *Wasser Abwasser*, Vol 140, Nr. 2 sid 86-92.

Hultman B., Levlin E., Löwén M., Mossakowska A. och Stark K. (2001a) Utvinning av fosfor och andra produkter ur slam och aska, delrapport. Stockholm Vatten AB, R. Nr 6 mars.

Hultman B., Levlin E., Mossakowska A. och Stark K. (2001b) Effects of wastewater treatment technology on phosphorus recovery from sludges and ashes. 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout Nederländerna 12-13 mars 2001 (<http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/Nordwijkerhout/Hultmann.doc>)

Hultman B. och Löwén M. (2001c) Combined phosphorus removal and recovery. Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Nowy Targ - Zakopane October 24-26, 2001 Wastewater sludge and solid waste management, Report No 9 ISBN 91-7283-190-1. sid. 11-18.

Levlin E. (2001a) Recovery of phosphate and separation of metals by ion exchange. Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Nowy Targ - Zakopane October 24-26, 2001 Wastewater sludge and solid waste management, Report No 9 ISBN 91-7283-190-1. sid. 81-90.

Levlin E., Löwén M., Stark K. och Hultman B. (2001b) Effects of phosphorus recovery requirements on Swedish sludge management. 2nd World Water Congress of IWA, Berlin 15-18 oktober.

Levlin E., Tideström H., Kapilashrami S., Stark K. och Hultman B. (2001c) Slamkvalitet och trender för slamhantering. VA-forsk 2001-05, ISBN: 91-89182-56-1, 70 sidor.

Liberti L., Limoni, N. Lopez A., Passino R. och Boari G. (1986) The 10 m³h⁻¹ Rim-Nut demonstration plant at West Bari for removing and recovering N and P from wastewater. *Wat. Res.* Vol 20, Nr 6. sid 735-739.

Liberti L., Petruzzelli D. Och de Florio L. (2001) Rem Nut ion exchange plus struvite precipitation process. 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout Nederländerna 12-13 mars 2001.

Matsuo Y. (1996) Release of phosphorus from ash produced by incinerating waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 34, Nr 1-2, sid. 407-415.

Modell M. och Svanström M. (2001) Comparison of supercritical water oxidation and incineration for treatment of sewage sludges. 6th Conference on Supercritical Fluids and Their Applications. 9-12 sep 2001, Maiori, Salerno, Italien.

Mohamed A. (2001) Phosphorus recovery from sewage sludge Examensarbete, Vattenvårdsteknik, KTH, AVAT-EX-2001-04.

Patterson D.A., Stenmark L och Hogan F. (2001) Pilot-scale supercritical water oxidation of sewage sludge. 6th European Biosolids and Organic Residuals Conference, 12 – 14 Nov 2001, UK.

Pettersson G. (2001) Livscykelanalys av fyra slamhanteringstekniker. Kemisk miljövetenskap, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg. Examensarbete 2001:4.

Radke D., Buer T. Och Brands E. (1998) Der Einsatz der Dampf-Druck-Behandlung zur Kläranlageninternen Verwertung von Klärschlamm. *Korrespondenz Abwasser*, Vol. 45, Nr. 6, sid. 1156 - 1164.

Rensink J.H., van der Ven J., van Pamelan G., Fedder F. och Majoor E. (1997) The modified Renphosystem: A high biological nutrient removal system. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 35, Nr 10, sid. 137-146.

Schipper W., Klapwijk B., Potjer B., Rulkens W., Temmink H., Kiestra F. och Lijmbach D. (2001) Phosphate recycling in the phosphorus industry. 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout Nederländerna 12-13 mars 2001 (<http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/Nordwijkerhout/Schipper1704.doc>).

Sengupta S. och SenGupta A.K. (1997) Heavy-metal separation from sludge using chelating ion exchangers with non-traditional morphology. *Reactive & Functional Polymers* Vol. 35, Nr 1-2, sid. 111-134.

Shanableh A. och Shimizu Y. (2000) Treatment of sewage sludge using hydrothermal oxidation - technology application challenges. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 41, Nr 8, sid. 85 - 92.

Siegrist H., Gajcy D., Sulzer S., Roeleveld P., Oschwald R., Frischknecht H., Pfund D., Mörgeli B. och Hungerbühler E. (1992) Nitrogen elimination from digester supernatant with magnesium-ammonium-phosphate precipitation. Proceedings of the 5th Gothenburg Symposium 1992, Nice Frankrike 28-30 september 1992, sid. 457-465.

Skogsstyrelsen (2000) Skogsstatistisk årsbok 2000. [www.svo.se /fakta/stat/ska2/](http://www.svo.se/fakta/stat/ska2/).

Stark K. (2001a) Phosphorus release from sewage sludge by use of acids and bases. Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Nowy Targ - Zakopane October 24-26, 2001 Wastewater sludge and solid waste management, Report No 9 ISBN 91-7283-190-1. sid. 19-30.

Stark K., Hultman B., Mossakowska A. och Levlin E. (2001b) Kemikaliebehov vid fosforutvinning ur avloppsslam. *Vatten* Vol 57, Nr 3, sid. 207-215.

Stark K. (2002c) Phosphorus recovery from sewage sludge by thermal treatment and use of acids and bases. Abstrakt accepterat till "Kemira-konferens" i Göteborg 17-19 juni 2002, manuskript ska sändas in före 2002-02-15.

Stark K., Hultman B., Levlin E., Löwén M. och Mossakowska A. (2002d) Calculation of chemical needs in combined phosphorus removal and recovery at Henriksdal WWTP, Sweden. Poster som kommer presenteras på IWA-konferens, Melbourne, Australien 7-12 april 2002.

Stark K., Hultman B. och Levlin E. (2002e) New system technology for combined phosphorus removal and recovery. Poster som kommer presenteras på IWA-konferens, Melbourne, Australien 7-12 april 2002.

Stendahl K. (2001) Pilotförsök för slutligt omhändertagande av slam från Sydsvattens anläggning I Stehag med Aqua-Reci processen, maj 2001. Feralco och Chematur Engineering, 2001-06-14.

Stumm W. och Morgan J.J. (1981) Aquatic chemistry, An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., ISBN 0-471-04831-3.

Stypka T., Płaza E., Stypka J., Trela J. och Hultman B. (2001) Regional planning and recovery as tools for sustainable sludge management. 2nd World Water Congress of IWA, Berlin 15-18 oktober.

Suschka J., Machnicka A. och Poplawski S. (2001) Phosphates recovery from iron phosphates sludge. 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout Nederländerna 12-13 mars 2001

Svanström M., Fröling M., Modell N., Peters W.A. and Tester J. (2001) Life cycle assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge. 6th European Biosolids and Organic Residuals Conference, 12 - 14 Nov 2001, UK.

Svensson A. (2000). Fosfor ur avloppsslam – en studie av KREPRO-processen och BioCons process ur ett livscykelperspektiv. Examensarbete Kemisk miljövetenskap Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg.

Swinton E.A., Eldridge R.J. och Becker N.S.C. (1989) Extraction of heavy metals from sludges and muds by magnetic ion-exchange. Sewage sludge treatment and use: new developments, technological aspects and environmental effects. Elsevier science publ. ISBN 1-85166-418-1, sid 394-404.

Ueno Y. och Fujii M. (2001) 3 years operating experience selling recovered struvite from full-scale plant. 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Holland, NL, 12-13 mars 2001.

Vesikimäe H., Knusik R. och Veiderma M. (1997) Phosphorus removal from solutions by carbonaceous wastes. Proc. *Estonian Acad. Sci. Chem.* Vol. 46, Nr. 1/2, sid. 21 - 30.

Woods N.C., Sock S.M. och Daigger G.T. (1999) Phosphorus recovery technology modeling and feasibility evaluation for municipal wastewater treatment plants. *Environmental Technology* Vol. 20 Nr. 7, sid. 663-679.

Ødegaard H. (1995) An evaluation of cost efficiency and sustainability of different wastewater treatment processes. *Vatten* Vol. 51 Nr 4. Sid 291-299.