



Genindvinding af fosfor fra spildevandsslam 2 – Produktion af fosforgødning fra spildevandsslam MUDP-projekt

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Bjørn Malmgren-Hansen, Teknologisk Institut
Lotte Bjerrum Friis-Holm, Teknologisk Institut
Morten Lykkegaard Christensen, Aalborg Universitet
Martin Thau, Vandmiljø Randers

Grafiker/bureau:

Teknologisk Institut

Fotos:

Teknologisk Institut
Vandmiljø Randers A/S

ISBN: 978-87-7038-700-2

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram

Projektet, som er beskrevet i denne rapport, er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet, der støtter udvikling, test og demonstration af miljøteknologi.

MUDP investerer i udvikling af fremtidens miljøteknologi til gavn for klima og miljø i Danmark og globalt, samtidig med at dansk vækst og beskæftigelse styrkes. Programmet understøtter dels den bredere miljødagsorden, herunder rent vand, ren luft og sikker kemi, men understøtter også regeringens målsætninger inden for klima, biodiversitet og cirkulær økonomi.

Det er MUDP's bestyrelse, som beslutter, hvilke projekter der skal modtage tilskud. Bestyrelsen betjenes af MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen.

MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5, 5000 Odense| Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: ecoinnovation@mst.dk
[MUDP's hjemmeside](#)

Denne slutrapport er godkendt af MUDP, men det er alene rapportens forfatter/projektlederen, som er ansvarlige for indholdet. Rapporten må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Forord	6
2.	Summary and conclusion	7
3.	Sammenfatning og konklusion	9
4.	Introduktion	11
4.1	Baggrund for projektet	11
4.2	Præsentation af Renseanlæggene	11
4.2.1	Vandmiljø Randers	11
4.2.2	BlueKolding	13
4.2.3	Provas-Haderslev	14
5.	Laboratorieforsøg med genindvinding af fosfor	16
5.1	Genudfældning af syreopløst fosfor	16
5.1.1	Laboratorieforsøg	17
5.1.1.1	Undersøgelser af fældningskemi til fældning og genindvinding af fosfor	17
5.1.1.2	Adsorption af orthophosphat til layered double hydroxides (LDH)	23
5.1.1.3	Membrankrystallisering	25
5.1.1.4	4) Elektrodialyse	26
5.1.1.5	Test med modificeret jordbrugskalk	26
5.1.1.6	2-trins fosforfrigivelse for at reducere syreforbruget	26
5.1.2	Evaluering af forsøg	26
5.2	Metode til genindvinding af fosfor via BioP	27
5.2.1	BioP-tilpasning på Randers Centralrenseanlæg	28
5.2.2	Forsøg med udfældning	32
5.2.3	Indledende forsøg med flokkulering	34
5.2.4	Test af aktivitet af fosforakkumulerende bakterier efter polymerflokkulering af slam	39
5.2.5	Udfældningsforsøg i laboratoriet	40
5.2.6	Konklusioner for laboratorieforsøg	46
6.	Pilotforsøg med genindvinding af fosfor	47
6.1	Design af pilotanlæg	47
6.2	Pilotanlæg	48
6.3	Pilottests	49
6.3.1	Separation af slam med lamelseparator	49
6.3.2	Fældningstest	51
6.3.3	Adsorption med LDH	56
6.3.4	Opsamling på resultater fra pilotforsøg	57
7.	Businesscase for genindvinding af fosfor	58
7.1	Potentiale	58
7.2	Genvindingsgrad	59
7.3	Gødningsværdi	59
7.4	Miljøgevinst	60

7.5	Estimat af behandlingsøkonomi	60
8.	Diskussion og perspektivering	62
9.	Referencer	63

1. Forord

Dette udgør slutrapporten for projektet 'Genindvinding af fosfor fra spildevandsslam 2 – Produktion af fosforgødning fra spildevandsslam', der er udført under tilskudsordningen Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet i 2017. Projektet blev gennemført i perioden 1. januar 2018 til 30. juni 2021. I projektet deltog HJORTKÆR maskinfabrik a/s, Vandmiljø Randers A/S, BlueKolding A/S, Provas-Haderslev Spildevand A/S, Aalborg Universitet og Teknologisk Institut.

Projektets overordnede formål var:

- At udvikle en ny, kosteffektiv teknologi til effektiv genindvinding af fosforressourcen i spildevand
- At der opnås et fosforprodukt uden miljøfremmede stoffer, der kan indgå i et salgbart gødningsprodukt til landbruget.

I projektet er der indledende arbejdet videre med udvikling af en metode til separation af fosfor fra spildevandsslam udviklet i det foregående projekt 'Genindvinding af fosfor fra spildevandsslam' (2015-2017). Da det imidlertid ikke var muligt at opnå en tilfredsstillende renhed af den udvundne fosfor samt en tilfredsstillende behandlingsøkonomi, er det i nærværende projekt valgt at flytte fokus til at udvinde fosfor fra den primære behandling af spildevandet via udnyttelse af biologisk fosforakkumulering efterfuldt af fosforfrigivelse i anaerob tank, slamseparation og efterfølgende udfældning af calciumfosfat.

Undervejs i projektet er der gennemført en lang række laboratorieforsøg på Aalborg Universitet og på Teknologisk Institut samt pilotskalaforøg på Randers Centralrenseanlæg. Den nye metode ser ud til potentielt at være forholdsvis billig, når der sammenlignes med alternativer til udvinding af fosfor og med et potentielt højt fosforudbytte (>50 %). Nærværende rapport giver et overblik over det arbejde, der er udført i projektet.

Projektets styregruppe bestod af:

- Alf Simonsen, HJORTKÆR maskinfabrik a/s
- Martin Thau, Vandmiljø Randers A/S
- Marlene Staub, Provas-Haderslev Spildevand A/S
- Karin Refsgaard, BlueKolding A/S
- Morten Lykkegaard Christensen, Aalborg Universitet
- Lotte Bjerrum Friis-Holm, Teknologisk Institut.

Øvrige aktive projektdeltagere:

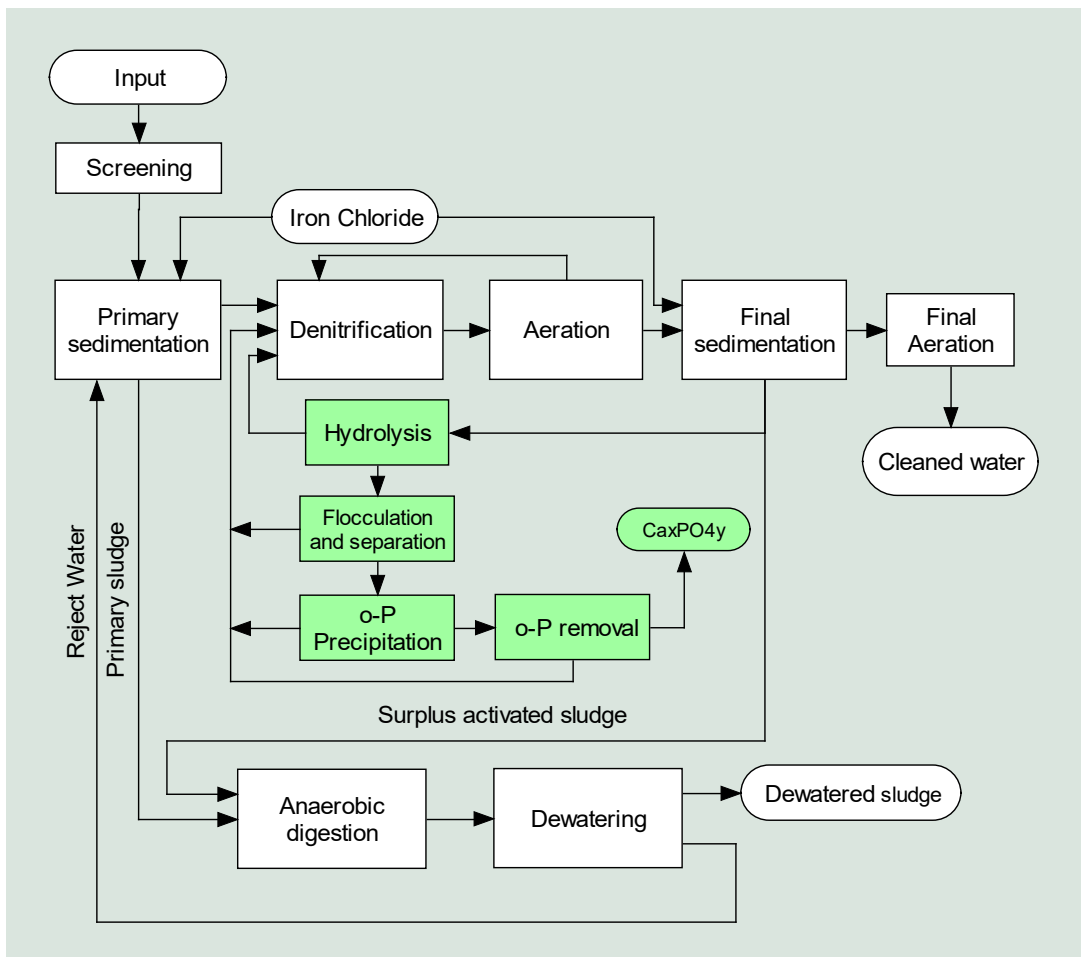
- Torben Sand Simonsen, HJORTKÆR maskinfabrik a/s
- Kirsten Nørgaard, Vandmiljø Randers A/S
- Cejna Anna Quist-Jensen, Aalborg Universitet
- Dilan Seker, Aalborg Universitet
- Bjørn Malmgren-Hansen, Teknologisk Institut
- Martin Rosenørn Eskildsen, Teknologisk Institut
- Tommas Bang Leth, tidligere ansat ved Teknologisk Institut
- Hanne Løkkegaard, tidligere ansat ved Teknologisk Institut.

2. Summary and conclusion

A lot of attention is currently paid to phosphorous both on a national and international level as it is expected to become a scarce resource in the future. The aim of this project is to develop a cost-effective method for recovering phosphorous from biological wastewater treatment.

Initially, work has been done on reprecipitating acid-dissolved phosphorus from sewage sludge with very promising results. However, there were challenges with the product in the form of iron precipitation and insufficient purity of the subsequent fertilizer product. Thus, the focus was shifted to the biological phosphorous accumulation in the primary stream during wastewater treatment, and a new method was developed and demonstrated by project participants at a pilot scale at Randers Central wastewater treatment plant (Randers Centralrenseanlæg).

The main principle of the developed method is shown in the figure below:



FIGUR 1. Main principle of the developed method.

Phosphorous-accumulating bacteria accrue phosphorous under aerobic conditions and release the accumulated phosphorous under anaerobic conditions in the side-stream hydrolysis tank. Sludge and bacteria are then flocculated and separated with a lamella separator. Phosphorous precipitation is performed with calcium on the reject water, after which the precipitated

calcium phosphate is collected in a filter. The method was tested both at a laboratory and at a pilot-scale plant established at Randers Central wastewater treatment plant.

The data received from the pilot plant show that more than 95% of all organic material can be removed by flocculation and subsequent separation with a lamella separator. The efficiency of the process depends on how phosphorus is removed from the wastewater in the main process of the wastewater treatment plant, as only the biologically accumulated phosphate can be expected to be released in the hydrolysis tank. Thus, if it is possible to reduce, for example, iron chloride dosage over time, bioaccumulation and release of o-P in the hydrolysis tank can be increased. By adding calcium salts (in the ratio Ca:P 2:1), it was possible to precipitate more than 90% of the phosphate in the reject water. The extracted phosphorus product contains 55% calcium phosphate, 20% organic material and less than 5% iron and magnesium. The particles are very small, but optimization of the precipitation process is expected to result in larger particles. It is possible to retain the precipitated particles by filtration if the filtration process is controlled so that the formed filter cake contributes to the efficiency of the filter.

In the business case for this technology, the treatment price has been estimated to 47 DKK/kg P for the most favorable scenario, which is not expensive compared to the struvite process. The price is, however, much higher than the current price of rock phosphate, but as this is a limited resource, prices are expected to increase over time.

The fertilizer product has been assessed to be marketable if it continuously complies with the requirements in the Danish executive order on the use of waste for agricultural purposes no. 1001/2018 (Bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål nr. 1001/2018).

A positive side effect of the process is considered to be a reduced need for the use of ferric chloride at the wastewater treatment plant.

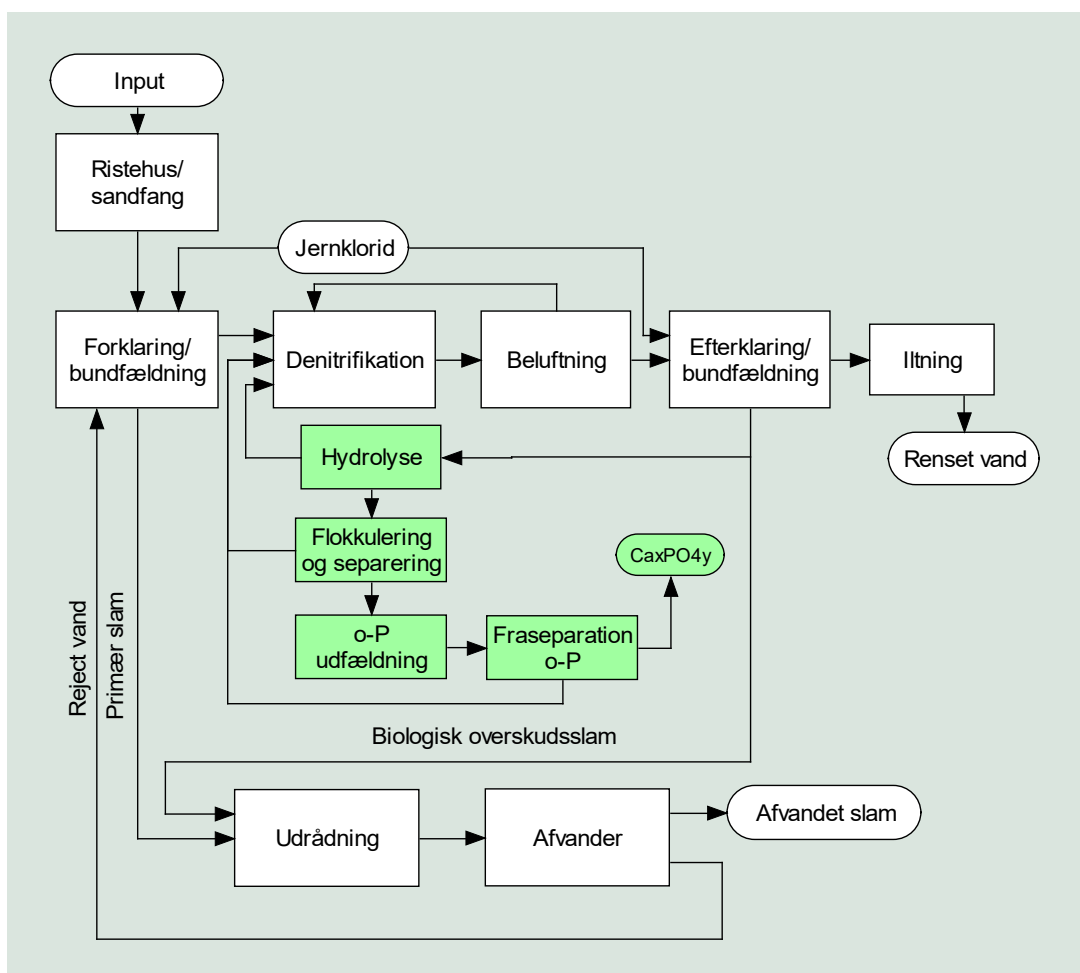
To be able to assess whether the process is a beneficial alternative to the struvite process, further development and demonstration of the process is required in a final separation setup over a longer period of time. Additionally, the fertilizer product must be assessed when produced in larger quantities to decide whether further processing of the fertilizer product is necessary.

3. Sammenfatning og konklusion

Både nationalt og internationalt er der meget fokus på fosfor, som forventes i fremtiden at blive en knap ressource. Projektets formål har været at udvikle en kosteffektiv metode til at genindvinde fosfor fra biologisk spildevandsrensning.

Der er til en start arbejdet med genudfældning af syreopløst fosfor fra spildevandsslam, hvilket tegnede meget lovende. Dog viste der sig udfordringer med produktet i form af jernudfældning og utilstrækkelig renhed for et efterfølgende gødningsprodukt. Derfor blev fokus flyttet til den biologiske fosforakkumulering i primærstrømmen under spildevandsrensning, og en ny, effektiv metode blev af projektets partnere udviklet og eftervist i pilotskala ved Randers Centralrenseanlæg.

Princippet i den udviklede metode er vist på figuren herunder.



FIGUR 2. Princippet i den udviklede metode.

Fosforakkumulerende bakterier ophober fosfor ved aerobe betingelser og afgiver den ophobede fosfor ved anaerobe betingelser i sidestrømshydrolyse. Herefter flokkuleres og separeres

slam og bakterier med en lamelseparator. På rejektivandet udføres fosforfældning med calcium, og til sidst frasepareres det udfældede calciumfosfat. Metoden blev testet både i laboratoriet og på et pilotanlæg etableret ved Randers Centralrenseanlæg.

Data fra pilotanlægget viser, at mere end 95 % af alt organisk materiale kan fjernes ved flokkulering og efterfølgende separation med lamelseparator. Effektiviteten af processen afhænger af, hvordan fosfor fjernes fra spildevandet i renseanlæggets hovedproces, da kun det biologisk akkumulerede fosfat kan forventes frigivet i hydrolysetanken. Hvis man således over tid kan reducere fx jernkloriddoseringen, vil bioakkumulering og frigivelse af o-P i hydrolysetanken kunne øges. Ved at tilsætte calciumsalte (i forholdet Ca:P 2:1) var det muligt at binde mere end 90 % af fosfatet i rejektivandet. Det udvundne fosforprodukt indeholder 55 % calciumfosfat, 20 % organisk materiale og mindre end 5 % jern og magnesium. Partiklerne er små, men det forventes, at optimering af processen i fremtiden vil resultere i større partikler. Det er muligt at tilbageholde de udfældede partikler ved filtrering, hvis filtreringsprocessen styres, således at den dannede filterkage bidrager til filterets effektivitet.

I businesscasen for teknologien er beregnet en behandlingspris, som i bedste fald er 47 kr./kg P for det mest gunstige scenarie, hvilket ikke er dyrt, når der sammenlignes med struvitprocessen. Prisen er dog selvsagt langt højere end prisen for rockfosfat, som imidlertid er en begrænset ressource.

Gødningsproduktet er indledende vurderet afsættelig, hvis det løbende overholder kravene i bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål nr. 1001/2018.

En positiv følgeeffekt af processen vurderes at være et reduceret forbrug af jernklorid på spildevandsanlægget

For at kunne vurdere, om processen er et brugbart alternativ til struvitprocessen, kræves yderligere udvikling og demonstration af processen over længere tid i et endeligt separationssetup. Endvidere skal gødningsproduktet evalueres i større producerede mængder, herunder om der skal etableres yderligere oparbejdning af gødningsproduktet.

4. Introduktion

4.1 Baggrund for projektet

Fosfor er en begrænset ressource, hvorfor der er stor fokus på at genvinde fosfor fra bl.a. spildevandsanlæg. I projektet er der arbejdet med teknologier til at udvinde fosfor fra spildevandsanlæg med kosteffektive teknologier, hvorved der opnås et fosforprodukt uden miljøfremmede stoffer, der kan indgå i et salgbart gødningsprodukt til landbruget.

Projektet er et opfølgende projekt på arbejdet i MUDP-projektet 'Genindvinding af fosfor fra spildevandsslam' (2015-2017), i hvilket der blev arbejdet med frigørelse af fosfor fra slam til rejektvand med brug af nedsyring.

I nærværende projekt er der arbejdet med 1) udvinding af fosfor efter nedsyring af slam fra den anaerobe udrådning og 2) med en ny metode, hvormed der udvindes fosfor fra den primære behandling af spildevandet via udnyttelse af biologisk fosforakkumulering efterfulgt af fosforfrigivelse i anaerob tank, slamseparation og efterfølgende udfældning af calciumfosfat.

4.2 Præsentation af Renseanlæggene

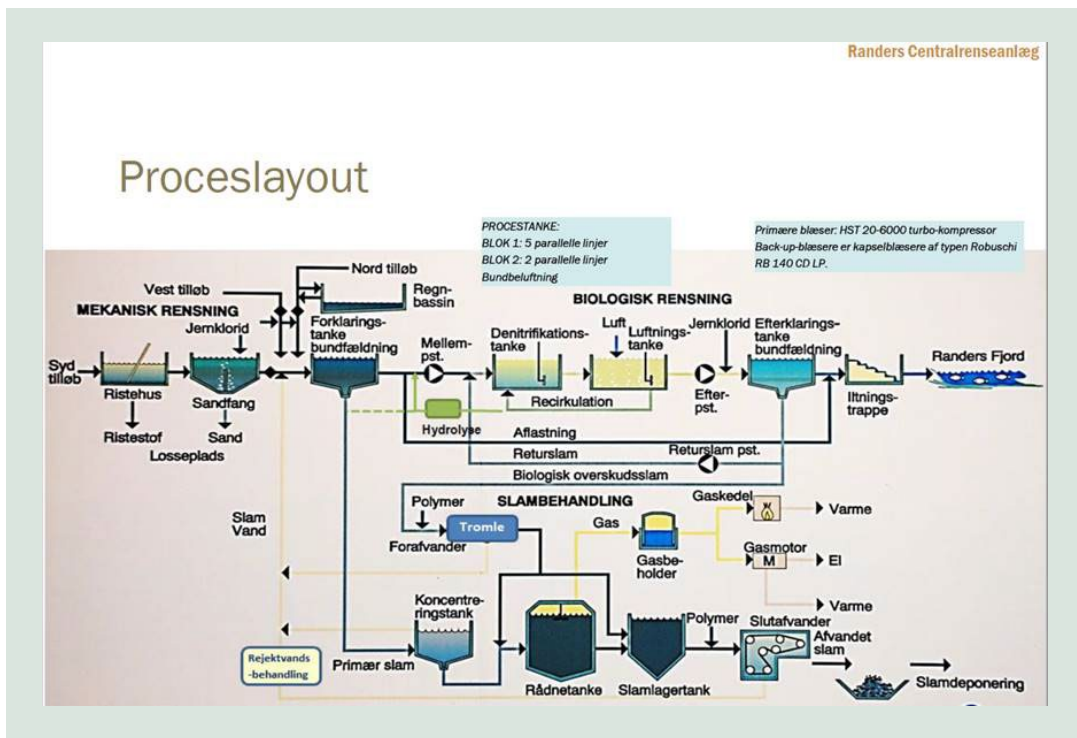
I projektet deltager tre renseanlæg: Randers centralrenseanlæg, Bluekolding og Provas i Haderslev. De tre renseanlæg er meget forskellige i størrelse, proces trin og fosforfældning og repræsenterer derved et udsnit af de danske anlæg. De tre anlæg er beskrevet herunder.

4.2.1 Vandmiljø Randers

Randers Centralrenseanlæg er et to-trins aktivt slam-anlæg baseret på en recirkuleringsproces. Fosfor fjernes ved fældning med jernklorid samt ved biologisk fosforfjernelse. Den kemiske fældning sker primært som onlinestyret efterfældning, mens den biologiske fosforfjernelse fremmes ved sidestrømshydrolyse af biologisk slam i en hydrolysetank på returslamledningen.

Anlægget er oprindeligt dimensioneret til en belastning på 160.000 PE, men har de seneste mange år kun været belastet med 80.000-100.000 PE. Renseanlæggets mesofile rådnetanke, som er dimensioneret til behandling af både primærslam og biologisk overskudsslam, har derfor haft en betydelig, ledig kapacitet, som siden sommeren 2020 er blevet udnyttet til biogasproduktion baseret på pulpet og på varmebehandlet, kildesorteret organisk dagrenovation (KOD-pulp).

På FIGUR 3 er vist proceslayout for Randers Centralrenseanlæg.



FIGUR 3. Proceslayout for Randers Centralrenseanlæg.

Spildevand tilføres forklaringsstanke efter passage af rist og sandfang, hvorefter bundfaldet (primær slam) føres til rådnetanke via et opkoncentreringstrin. Væskefasen fra forklaringsstanke-ene ledes til denitrifikation, beluftning og efterklaringsstanke inden iltning og udledning til Randers Fjord.

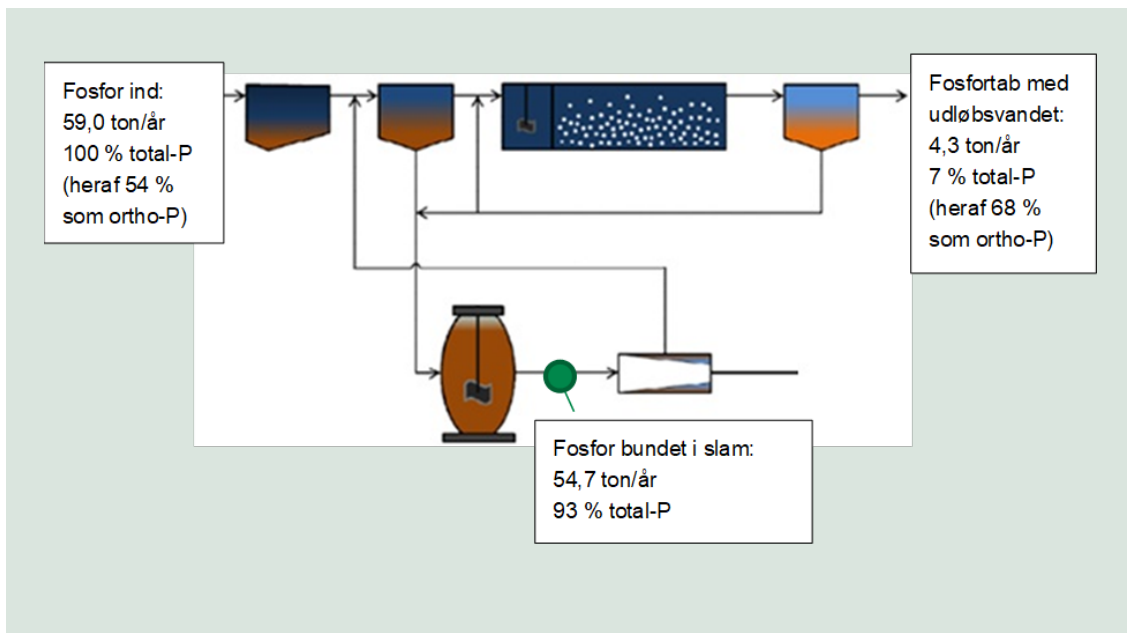
Biologisk overskudsslam opkoncentreres og tilføres rådnetanke. Det udrådnede materiale fra rådnetankene afvandes, og slammet genanvendes p.t. til gødningsformål, mens væskefasen fra afvandingen ledes retur til forklaringsstanke. Der er endvidere etableret et kredsløb med biologisk fosforfjernelse, hvor returslam indeholdende fosforakkumulerende bakterier fra beluftningstankene ledes via en anaerob hydrolysetank retur til denitrifikationstankenes tilløb.

De benyttede måleværdier for Randers Centralrenseanlæg er præsenteret i TABEL 1.

TABEL 1. Fosfordata for Randers Rensningsanlæg, data er gennemsnit for årene 2018-2020.

Måling	Årsgennemsnit
Indløbsflow	25.500 m ³ /døgn
Indløbs-COD	500 mg/L
Total P i indløbet	6,32 mg/L
Total P i udløbet	0,46 mg/L

Fosforbalancen for Randers Rensningsanlæg er beregnet i FIGUR 4.



FIGUR 4. Fosforbalancen for Randers Rensningsanlæg.

Ud fra fosforbalancen for Randers Rensningsanlæg ses det, at 7 % af den indkomne fosfor tabes med udløbsvandet, mens de resterende 93 % ender i det udrådnede slam. Tabet vil kunne reduceres en smule ved en mere intensiv kemisk fældning, men dette vil i givet fald kunne medføre hæmning af den biologiske fosforfjernelse.

4.2.2 BlueKolding

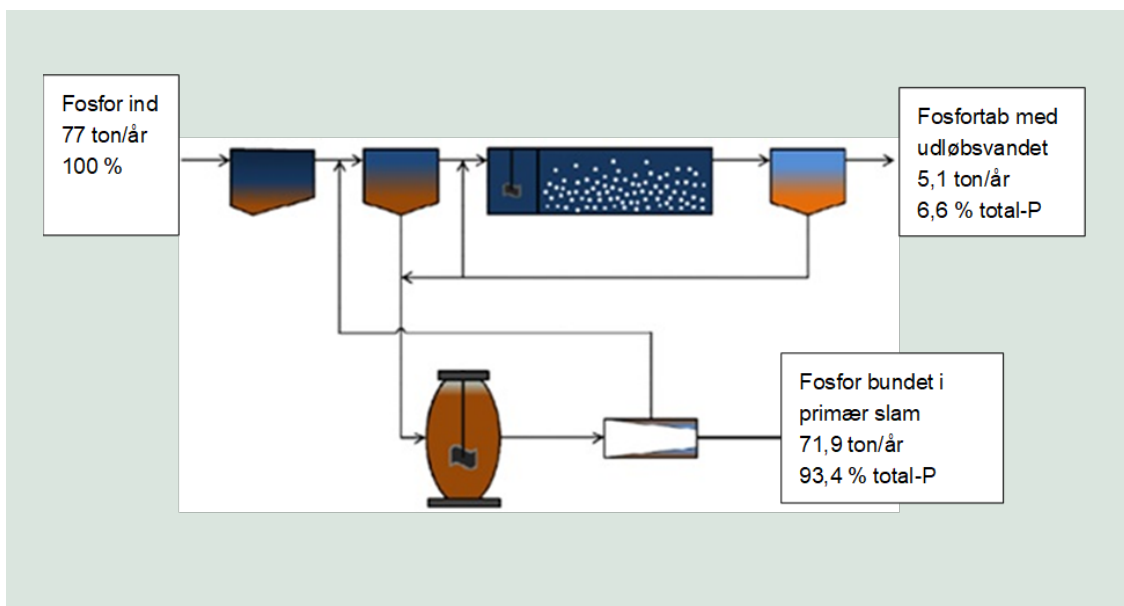
Kolding Centralrenseanlæg er et mekanisk, kemisk, biologisk renseanlæg med kvælstof- og fosforfjernelse. Fosfor fjernes delvis biologisk og delvis kemisk. Anlægget er fra 1991 og er i 2007 udbygget med en avanceret onlinestyling. Det er dimensioneret til 125.000 PE og er belastet med ca. 90.000 PE. Kolding Renseanlæg har udvidet rådnetskapaleteten på anlægget. Alt det biologiske slam forafvandes og udrådnes også. Endvidere tilføres der slam fra de mindre anlæg i BlueKolding.

Kolding Renseanlæg foretager ikke fældning af fosfor i renseanlæggets primærdel, og derfor omfatter målingerne og beregningerne kun den fosfor, som naturligt findes i spildevandet, og som udfældes i renseanlæggets primærtanke. De benyttede måledata for Kolding Rensningsanlæg er præsenteret i TABEL 2.

TABEL 2. Måledata til fosforbalancen for Kolding Rensningsanlæg, tal fra 2020.

Måling	Årsgennemsnit
Indløbsflow	31.180 m ³ /døgn
Indløbs-COD (efter forklaring)	580 mg/L
Total P i indløbet	6,8 mg/L
Total P i udløbet	0,45 mg/L

På den baggrund kan fosforbalancen for Kolding Rensningsanlæg beregnes (FIGUR 5).



FIGUR 5. Fosforbalancen for Kolding Rensningsanlæg.

Fosforbalancen viser, at 6,6 % af spildevandets fosforindhold tabes med udløbsvandet, mens de resterende 93,4 % er bundet i slammet og principielt kan genvindes.

4.2.3 Provas-Haderslev

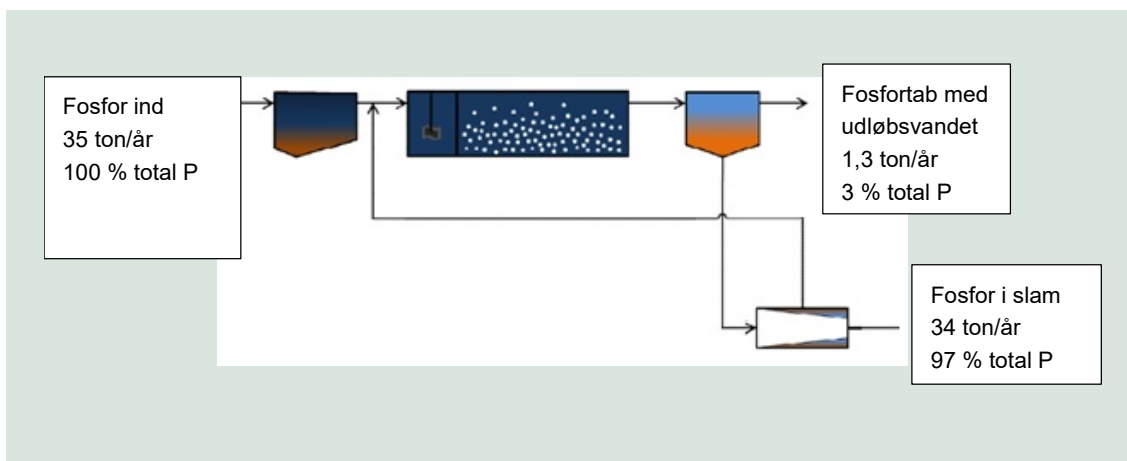
Haderslev Renseanlæg er et 1-trins aktivt slam-anlæg baseret på BIODENITRO-processen. Fosfor fjernes dels ved fældning med jernklorid, dels ved biologisk fosforfjernelse. Anlægget har en gennemsnitlig belastning på 56.000 PE. Overskudsslam fra de øvrige 10 renselanlæg i Provas' forsyningsområde tilføres/afledes i henholdsvis indløb og det biologiske rensetrin på Haderslev Renseanlæg. Overskudsslammet stabiliseres aerobt ved langtidsbeluftning, afvandes på Haderslev Renseanlæg og genanvendes på landbrugsjord.

De benyttede måleværdier for Haderslev Rensningsanlæg er præsenteret i TABEL 3.

TABEL 3. Måledata til fosforbalancen for Haderslev Rensningsanlæg (data for 2020).

Måling	Årsgennemsnit
Indløbsflow	16.315 m ³ /døgn
Indløbs-COD	485 mg/L
Total P i indløbet	5,98 mg/L
Total P i udløbet	0,23 mg/L

På baggrund heraf kan fosforbalancen for Haderslev Rensningsanlæg beregnes (FIGUR 6).



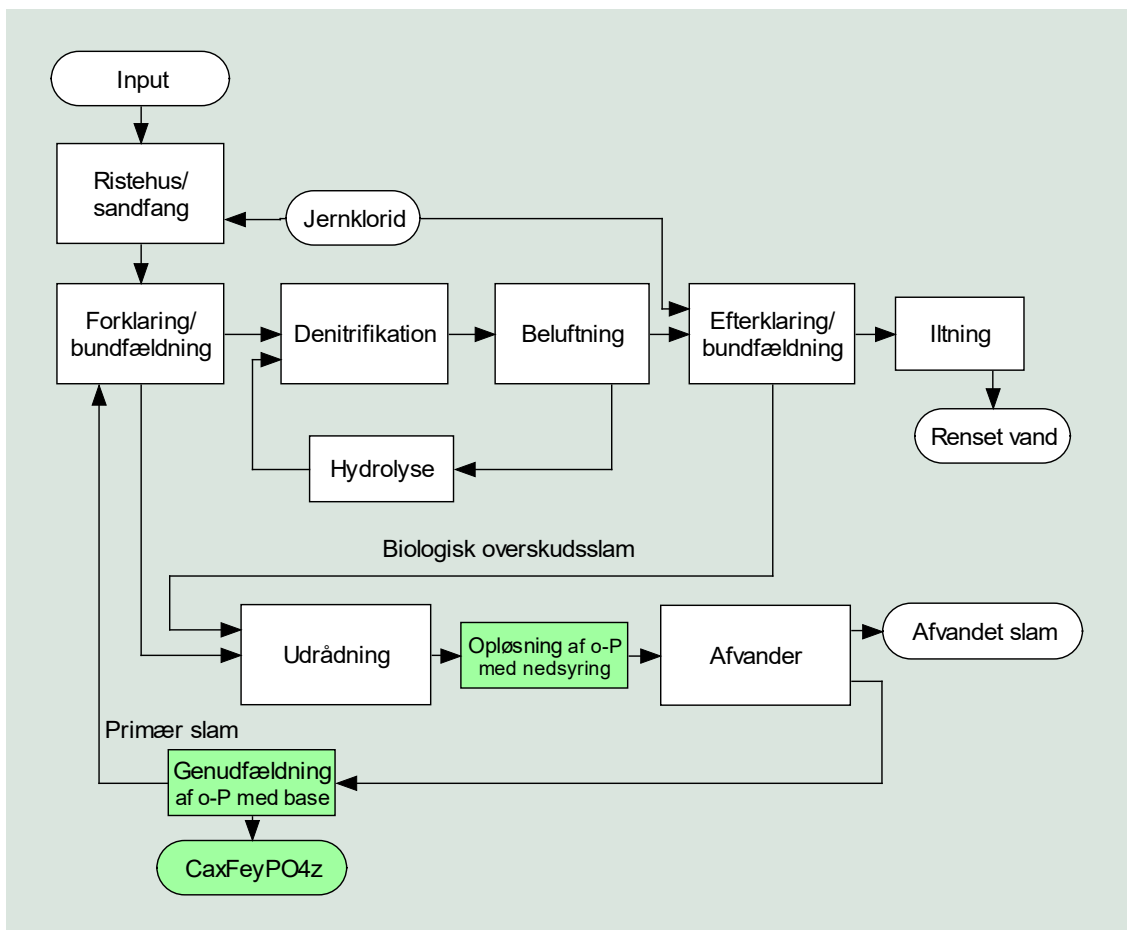
FIGUR 6. Fosforbalance for Haderslev Rensningsanlæg, årsvandmængde 5.971.559 m³/år 2020).

Resultatet af fosforbalancen viser, at 3,7 % tabes med udløbsvandet, mens de resterende 96,3 % er bundet i slammet og kan genvindes. Da der ikke er nogen rådnetank på Haderslev Rensningsanlæg, forventes det, at mulighederne for at genopløse det biologisk bundne slam er begrænsede.

5. Laboratorieforsøg med genindvinding af fosfor

5.1 Genudfældning af syreopløst fosfor

I det tidligere MUDP-projekt 'Genindvinding af fosfor fra spildevandsslam' (MST-141-01585) blev anaerob udrådnet slam fra Randers Centralrenseanlæg nedsyret til pH 3, hvorved omkring 65 % P blev frigivet og tilgængeligt på opløst form (orthofosfat). Det faste stof kunne uproblematisk separeres fra ved flokkulering og efterfølgende brug af en skruepresse. Sluttørstof efter afvanding var højere end ved den nuværende afvandingsproces. Forskellige syrer blev undersøgt, og den bedste kandidat, svovlsyre, blev anvendt i pilotskalatest. På baggrund af de positive resultater blev det valg at fortsætte undersøgelserne i nærværende projekt. Formålet er at genindvinde fosforen fra filtratet i en form, så det kan bruges som et gødningsprodukt. Idéen i nærværende projekt har derfor oprindeligt været at genudfælde fosfat, fx med base eller ved brug af andre metoder – se FIGUR 7.



FIGUR 7. Metode med orthofosfat (o-P)-udvinding fra rejeckt vand fra slamafvander. CaxFeyPO4z se 1.

¹ CaxFeyPO4z er et blandet fosfatudfældningsprodukt med x mol Ca, y mol Fe og z mol fosfat

Resultaterne af udfældningsforsøgene er beskrevet i afsnit 5.1.1, men da produktet indeholder store mængder jern og organisk stof, er alternative løsninger også blevet undersøgt, hvorfor samlet set følgende seks løsninger er testet eller overvejet:

- 1) 2-trins udfældning med NaOH eller $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- 2) Adsorption af orthofosfat til layered double hydroxides (LDH)
- 3) Membrankrystallisering
- 4) Elektrodialyse
- 5) Adsorption til modificeret jordbrugskalk
- 6) 2-trins fosforfrigivelse for at reducere syreforbruget.

Der er foretaget eksperimentelle undersøgelser i forbindelse med punkt 1) udfældning og punkt 2) adsorption, mens tidligere studier er anvendt til at vurdere de øvrige fire metoder.

5.1.1 Laboratorieforsøg

I forsøgene anvendes nedsyret anaerobt udrådnings slam, hvor det faste stof er fjernet ved en simpel afvandingsproces. Væsken fra afvandingen kaldes i teksten for 'rejektvand'.

5.1.1.1 Undersøgelser af fældningskemi til fældning og genindvinding af fosfor

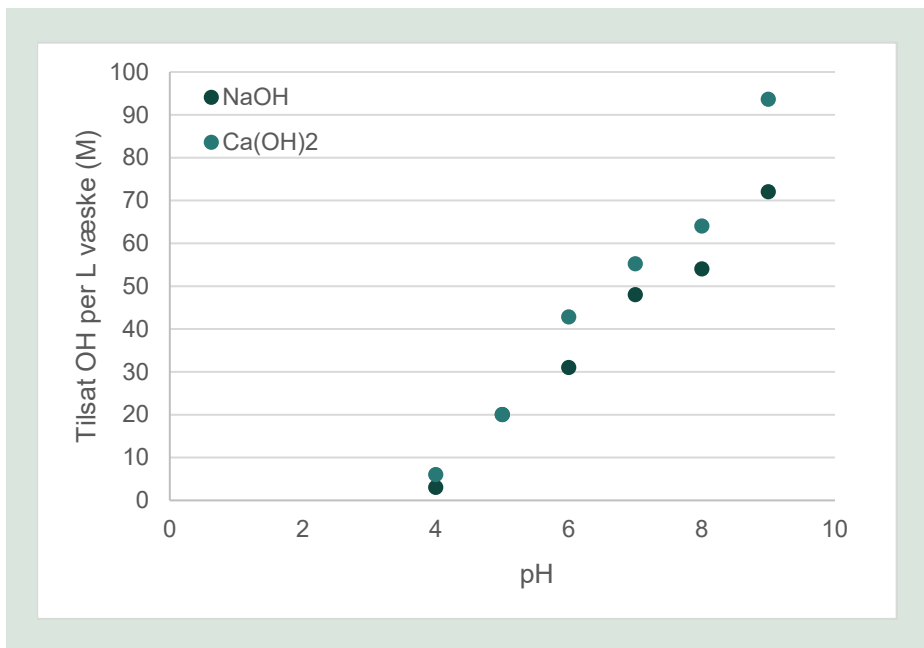
Der er udført en række forsøg, hvor der enten blev tilsat NaOH eller $\text{Ca}(\text{OH})_2$ til rejeckt- vand. Formålet har været at teste en 2-trins metode, hvor man i trin 1 udfælder et jernprodukt (jernsulfat) og i trin 2 udfælder et fosforgødningsprodukt. Herved kan der frasepareres jern i en separat strøm, så det kan genbruges til kemisk fældning af fosfor i hovedstrømmen i spildevandsanlægget og samtidig producere et fosforprodukt uden jern, da jernfosfat er vanskeligt tilgængelig for de fleste planter.

Rejektvand er produceret i laboratoriet fra udrådnings slam fra Randers Centralrenseanlæg. Ned- syringen er udført ved brug af 2M H_2SO_4 , hvorefter slammet er centrifugeret og filtreret. Der er brugt omkring 37,2 ml syre pr. liter slam. I væskefasen er NaOH eller $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tilsat for at undersøge udfældningsproduktet ved forskellig pH.

TABEL 4. Tørstof og glødetab for udrådnings slam fra Randers Centralrenseanlæg.

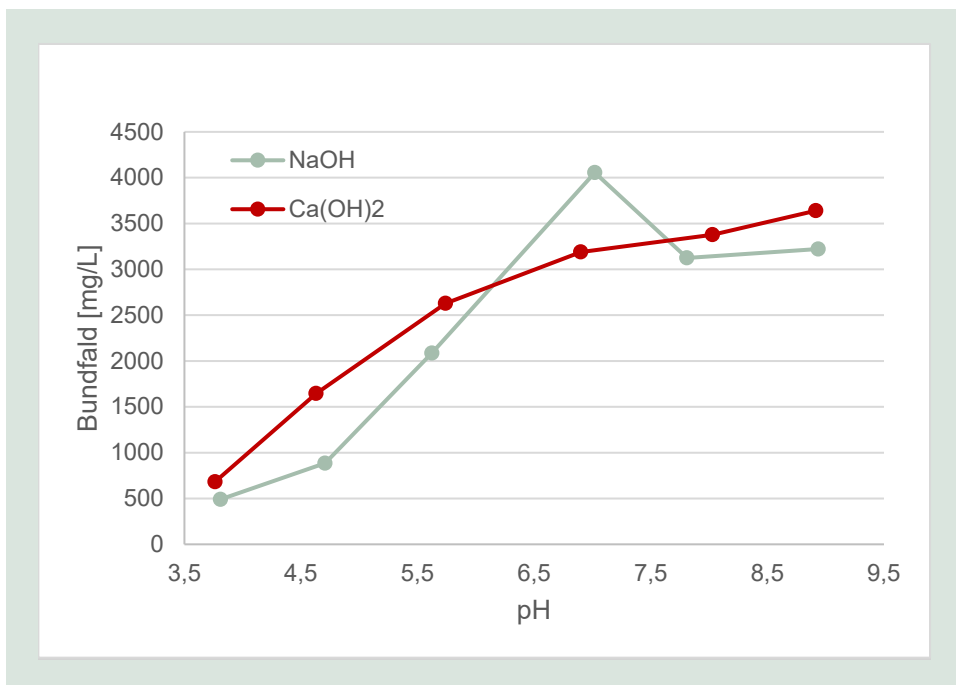
Tørstof	Glødetab
29,4 g/kg	12,2 g/kg

Mængden af tilsat base er vist i FIGUR 8.



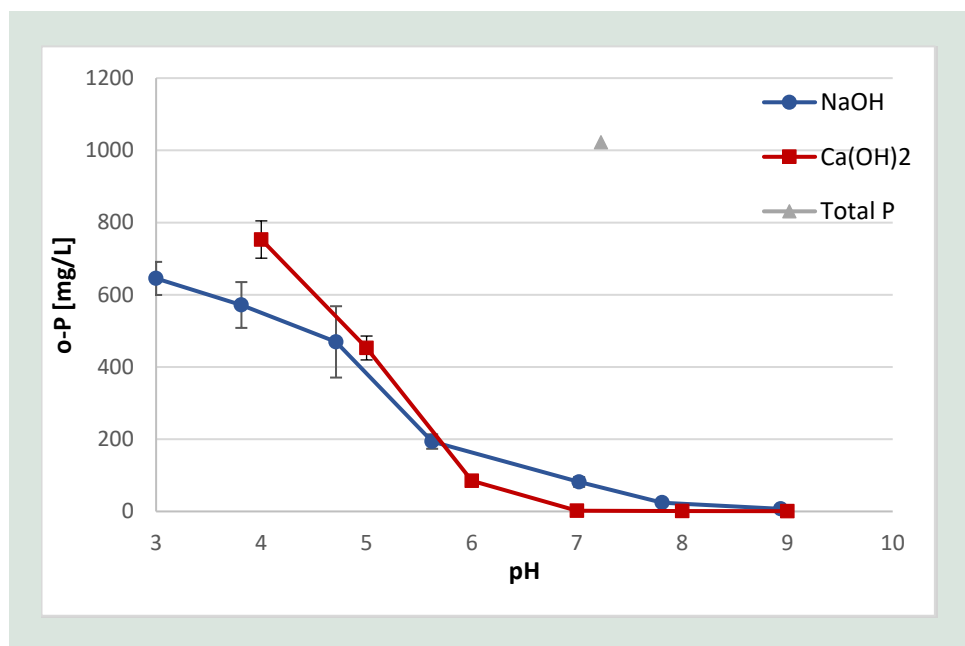
FIGUR 8. Tilsat NaOH eller Ca(OH)₂ til regulering af pH.

Der er ikke stor forskel på den nødvendige mængde NaOH eller Ca(OH)₂, men der skal dog tilsættes lidt mere Ca(OH)₂ end NaOH ved pH-værdier over 6, hvilket kan skyldes udfældningsreaktioner ved tilstedeværelse af calciumioner. Mængden af udfældet materiale er angivet i FIGUR 9. Her ses der ikke nogen tydelig forskel mellem de to typer kemikalier, men der ses dog mere udfældet materiale for Ca(OH)₂ end for NaOH. Der er en enkelt undtagelse ved pH 7, hvilket vurderes at være en fejlmåling for prøven med NaOH.



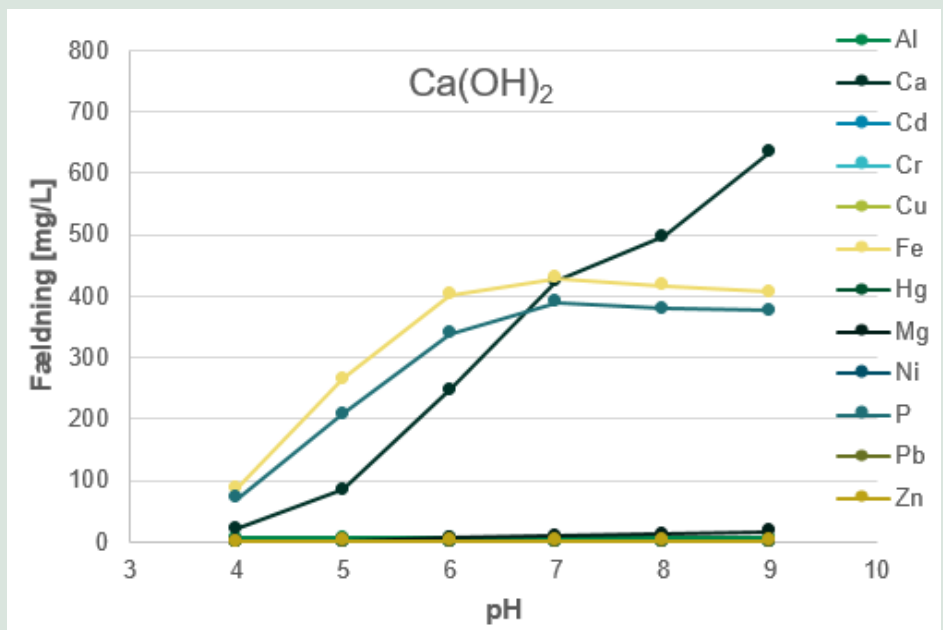
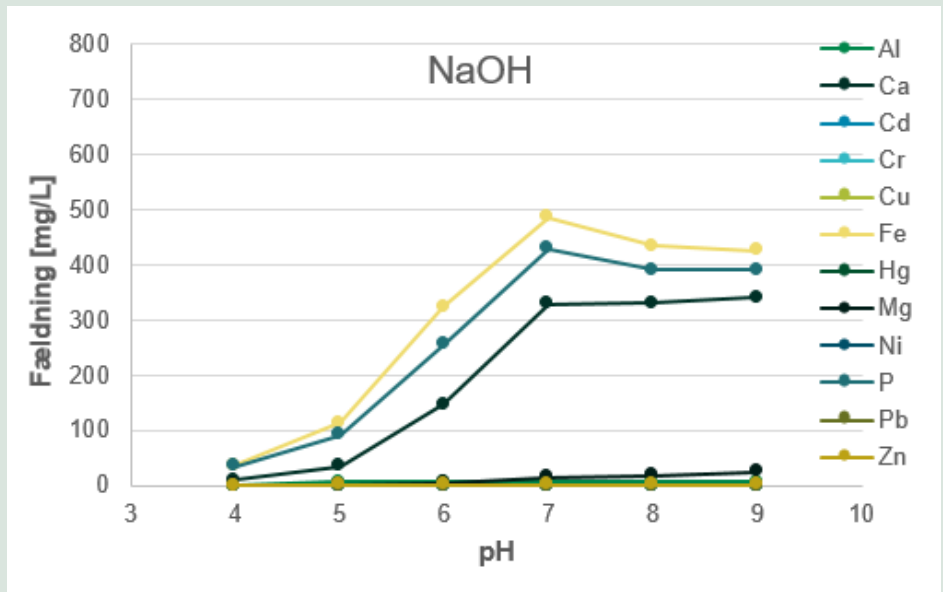
FIGUR 9. Mængde af bundfald udfældet ved forskellig pH.

Mængden af orthofosfat (o-P) er målt i væsken efter udfældning (FIGUR 10), og det ser umiddelbart ud til, at der fjernes mere fosfor ved højere pH (over pH 6), når $\text{Ca}(\text{OH})_2$ benyttes. Dette resultat observeres også i senere forsøg (afsnit 6.2).

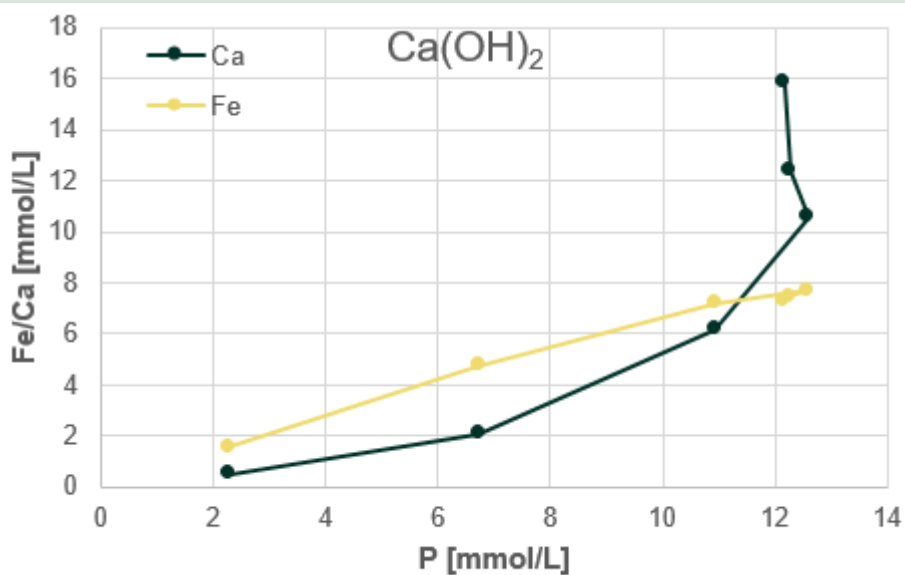
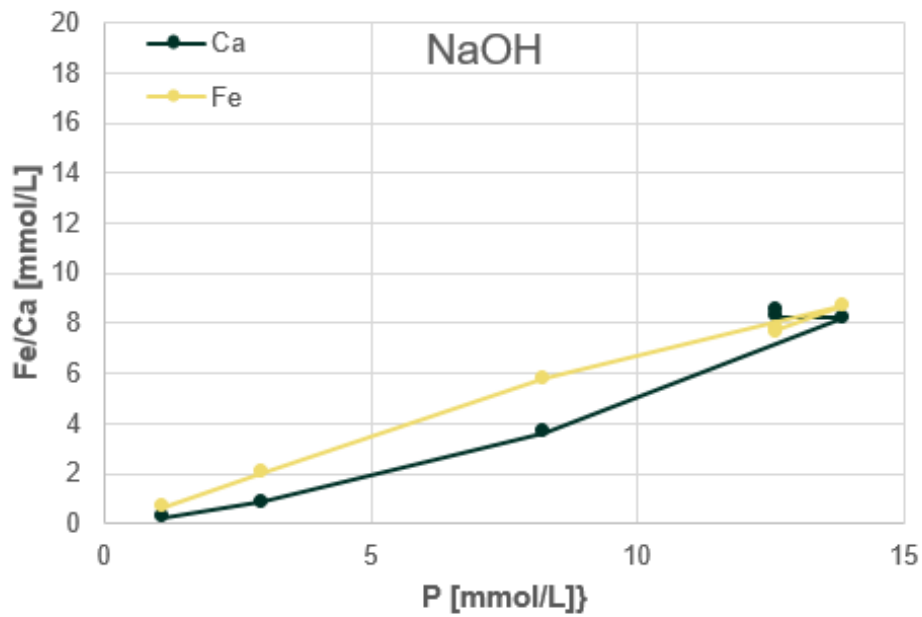


FIGUR 10. Fjernelse af opløst fosfat (orthofosfat) ved forskellig pH.

Bundfaldets sammensætning er undersøgt ved at opløse det med salpetersyre og analysere sammensætningen på et ICP-MS (FIGUR 11). Både med NaOH og $\text{Ca}(\text{OH})_2$ er det jern og calcium, som fældes sammen med fosfor. Se de støkiometriske forhold i FIGUR 12. Bemærk, at der ved pH over 7 udfældes en del calcium (eller en del af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ opløses ikke), uden at der tilsvarende fældes orthofosfat. Det er grunden til, at calciumkoncentrationen stiger, uden at orthofosfatkoncentrationen stiger ved en orthofosfatkoncentration på 12,3 mM (FIGUR 12, nederste figur). Umiddelbart ses der ikke nogen stor forskel på fosforfjernelsen ved brug af henholdsvis NaOH og $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ved tilsætning af NaOH fældes der en anelse mere jern end ved tilsætning af $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Der er desuden en større mængde af calcium i bundfaldet ved brug af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sammenlignet med NaOH, hvilket kan skyldes, at $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ikke går i opløsning og derved stadig er på fast form (bidrager ikke til fosforfjernelsen). Forsøgene viser, at det kun er nødvendigt at hæve pH til omkring 7, da der herefter ikke opnås nogen særlig fosforfjernelse ved yderligere hævnning af pH (FIGUR 11).

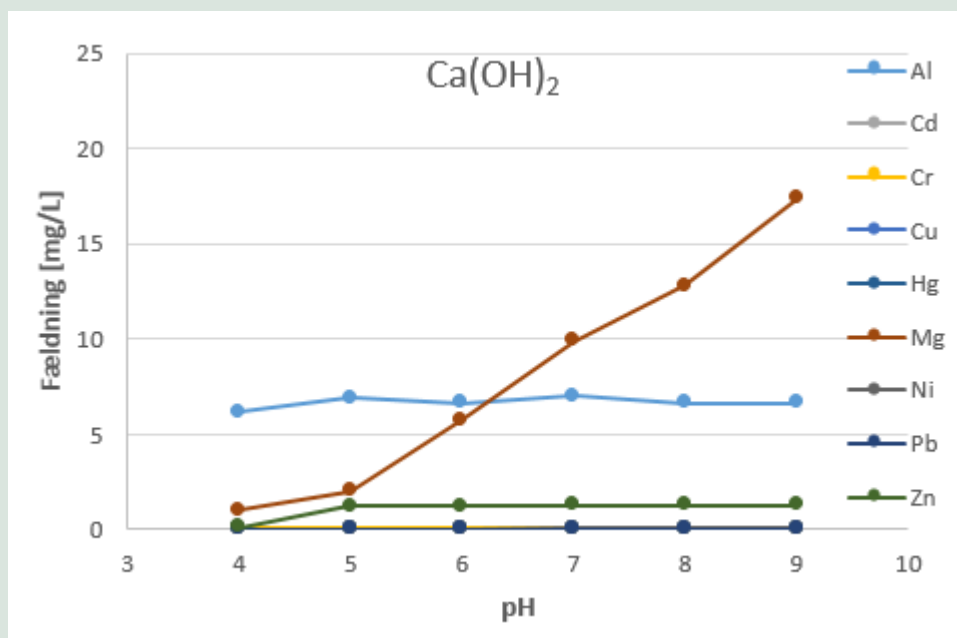
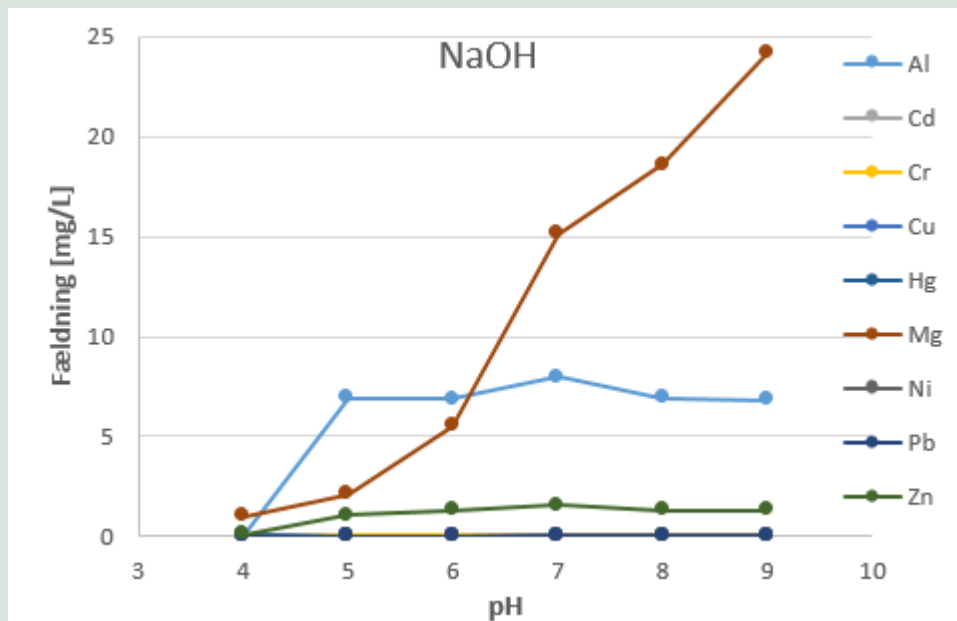


FIGUR 11. Sammensætning af bundfald udfældet med NaOH og Ca(OH)₂ fra rejeftvand. Enheden er i mg/L, hvilket betyder, at der fx er fældet omkring 400 mg jern per L rejeftvand.



FIGUR 12. Mængden af bundfældet Fe og Ca i forhold til bundfældet P – angivet som mmol Fe, Ca og P bundfældet per L væske - a) Ved brug af NaOH; b) ved brug af Ca(OH)₂.

I bundfaldet er der fundet mindre mængder af magnesium, aluminium og zink (FIGUR 13). Mængden af magnesium i bundfaldet stiger ved højere pH, hvorimod mængden af aluminium og zink er nogenlunde konstant.



FIGUR 13. Sammensætning af bundfald opnået ved udfældning med NaOH og Ca(OH)₂. Enheden er i mg/L, hvilket betyder, at der fx er fældet omkring 10 mg magnesium per L væskefase.

Der er omkring 82 % organisk materiale til stede i prøven udfældet ved brug af Ca(OH)₂, hvorimod der er omkring 72 % i prøven udfældet ved brug af NaOH.

TABEL 5. Glødetab (organisk materiale) og gløderest (uorganisk materiale) målt på udfældet materiale.

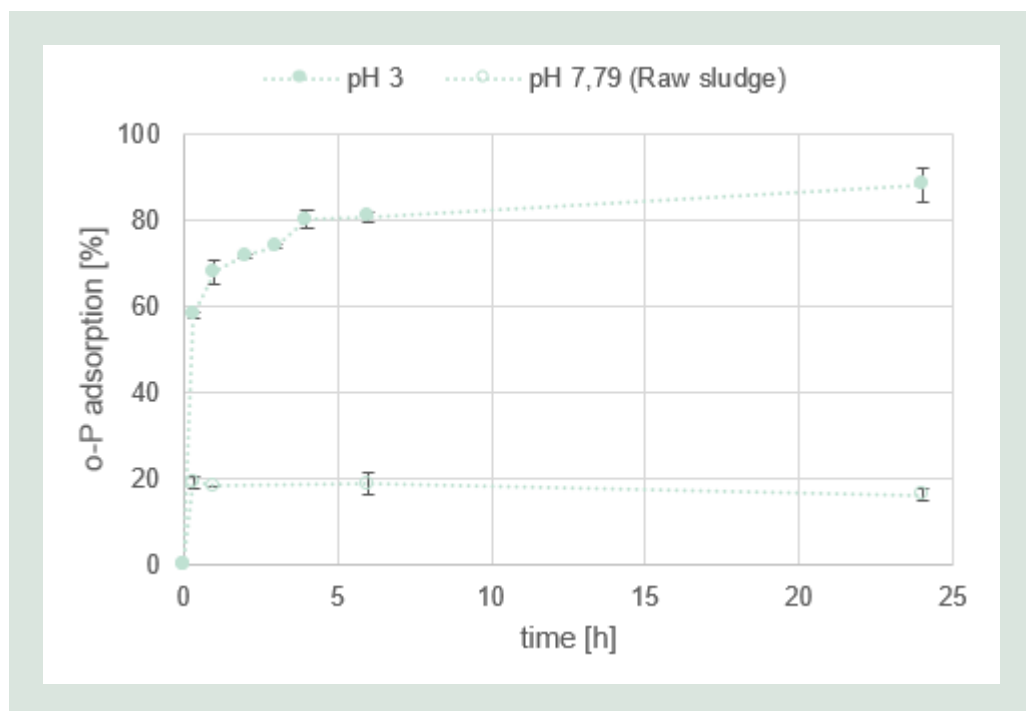
Gløderest (uorg)	%	Glødetab (org)	%
0,0548	19	0,24	82
0,08	28	0,21	72

Delkonklusion for fældningsforsøg

Genudfældningen ved trinvis at hæve pH har vist, at det ikke er muligt at fælde et fosforprodukt uden jern. Jernfosfat er uønsket, da fosfatet er hårdt bundet og derfor er svært tilgængelig for planter. Et andet problem er det høje indhold af organisk stof i fosforudfældningsproduktet (mere end 70 %). Hvis produktet skal afsættes og viderebehandles på en gødningsfabrik, vil der her kunne opstå brandfare pga. det organiske stof. Der eksisterer en tysk teknologi, hvor der anvendes kompleksbindere for at undgå udfældning af jern. Løsningen med brug af kompleksbindere anses for urealistisk i praksis pga. en meget høj pris på over 100 kr./kg P.

5.1.1.2 Adsorption af orthophosphat til layered double hydroxides (LDH)

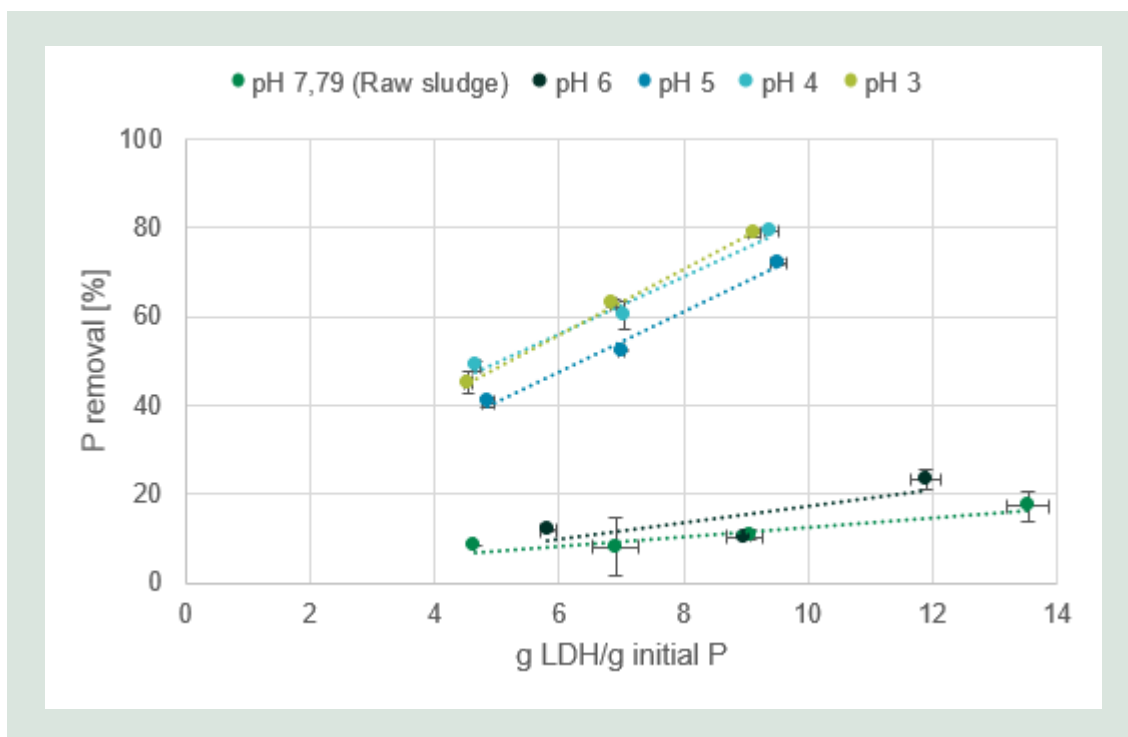
En alternativ løsning er at indfange og genindvinde fosfor ved at adsorbere fosforen fra rejeftvand. Det kræver, at der findes en adsorbent, der ikke bliver opløst ved de lave pH-værdier, der anvendes for at frigøre fosforen. Projektet har valgt at undersøge adsorbenten Zn-LDH, der binder fosfor, har en høj selektivitet og ikke nedbrydes, hvis pH er højere end 3. En lille pH-justering vil være nødvendig, hvis slammet nedsyres til pH 2. Studier i projektet viser, at der ved pH-værdier lavere end 3 afgives signifikante mængder zink til opløsningen, hvilket betyder, at der sker en delvis nedbrydning af Zn-LDH-materialet.



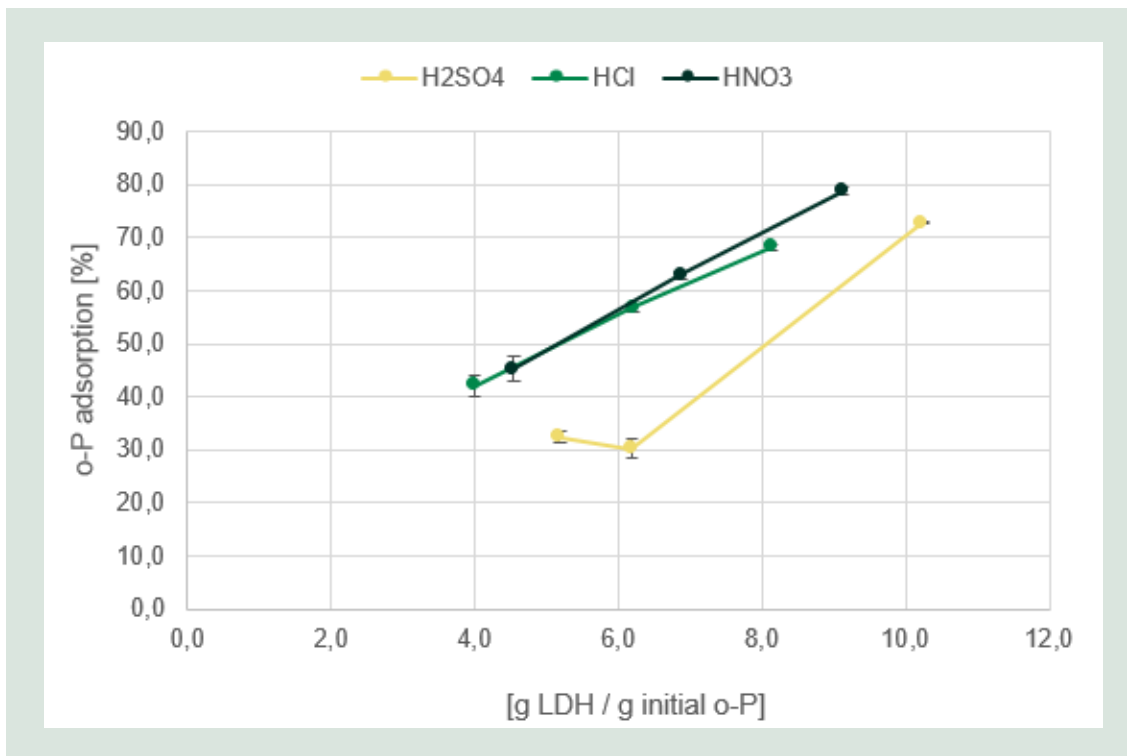
FIGUR 14. Kinetik for LDH-adsorption (figur fra Water Research, 153, 208-216).

Ved tilsætning af 8 g LDH-materiale per g opløst fosfor bindes 80 % af fosforen. Omkring 60 % orthofosfat er bundet efter 30 min og mere end 80 % efter 5 timer. Data viser, at LDH-materialets effektivitet stiger ved nedsyningen, hvilket skyldes, at karbonat fjernes fra vandfasen. I FIGUR 15 er saltpettersyre anvendt til nedsyningen. Projektets data viser, at adsorptionskapacite-

ten reduceres en smule, hvis svovlsyre anvendes til nedsyring frem for saltsyre eller saltpetersyre. Det skyldes formentlig, at sulfationer konkurrerer om adsorptionspladserne på adsorbenten.



FIGUR 15. LDH-adsorption som funktion af adsorbentmængde og pH under nedsyring af slam (figur fra Water Research, 2019). HNO_3 er anvendt til nedsyring.



FIGUR 16. LDH-adsorption som funktion af adsorbentmængde og anvendt syre under nedsyring af slam (figur fra Water Research, 2019).

Fosfat frigives igen ved tilsætning af NaOH, og det er igen nødvendigt at kontrollere pH, da der frigives zink, hvis pH er 13. Kapaciteten af LDH-adsorptionsmaterialet reduceres en smule efter de første regenereringer.

Delkonklusion for adsorption

Adsorption af fosfor med Zn-LDH kan bruges til at genindvinde fosfat. Det er meget positivt, at der kan opnås en bedre adsorption ved lav pH end ved neutral pH. Det er desuden muligt med denne teknologi at separere jern i en separat strøm, der evt. kan genbruges på renseanlægget og medføre en besparelse i indkøb af fældningskemikalier. På baggrund af laboratorieforsøgene har Teknologisk Institut beregnet driftsudgifter til genudfældning i form af LDH-materiale. Teknologisk Institut har beregnet en rå pris på 34 kr./kg P, hvortil skal lægges afskrivning af anlæg og afledte driftsomkostninger (energi, CIP-rensning og væske til regenerering, evt. nitrat mv.).

En vigtig teknisk udfordring ved adsorptionsprocessen er, at LDH kommercielt stadig kun forefindes på pulverform. Der findes studier, der viser, at LDH kan fastgøres på overflader og filtermateriale, men det forventes, at det kræver en del udviklingsarbejde at opskalere teknologien, så adsorptionen kan ske ved brug af kolonner, filtermaterialer eller batchprocesser, hvor separationen efterfølgende kan klares ved sedimentation.

Formidling af resultater

Den del af studiet, der omhandler adsorption er publiceret i et videnskabeligt tidsskrift. Derudover har tre studentergrupper været involveret i arbejdet, og deres resultater er beskrevet i tre studenterrapporter (Kjølhedede et al., 2018; Leegaard et al., 2019; Gamst et al., 2018).

5.1.1.3 Membrankrystallisering

Membrankrystallisering er en metode, hvor fosfor koncentrerer ved at lade vandet fordampe gennem en mikrofiltreringsmembran. Der opnås gode resultater for rejeckt vandet, hvis tempe-

raturen er 50 grader. Denne løsning kan derfor være interessant i forhold til en termofil udrådning pga. den højere temperatur på rejeftvandet ved denne udrådning. Aalborg Universitet har i et andet projekt, RecoverP, udført forsøg, der viser, at det er muligt at koncentrere og ud-fælde fosfat som struvit (Desalination (2018), 440, 15, 156-160). Teknologien er stadig på et lavt TRL-niveau (TRL 3), hvis den skal bruges til genindvinding af fosfor og kvælstof, og det er derfor ikke realistisk at nå til et stadie i MUDP-projektet, hvor der kan udføres pilotskalatest med membrankrystallisering. Teknologien er dog på længere sigt interessant, da det er muligt at styre krystallisationen under processen og derfor opnå meget rene produkter.

5.1.1.4 4) Elektrodialyse

Aalborg Universitet har tidligere undersøgt, om elektrodialyse kan anvendes til at oprense fosfor. Der er udført en række forsøg på ikke-nedsyret rejeftvand. Data viser, at strømeffektiviteten (fx andelen af strøm, der bruges til at transportere fosfationer) stor set følger andelen af fosfationer i forhold til de øvrige anioner. For det undersøgte rejeftvand var strømeffektiviteten for fosfat 9 %. Det nødvendige membranareal eller alternativt filtreringstiden stiger kraftig, når mere end 80 % af fosfatet er fjernet.

Der har være udført en række forsøg på rejeftvand fra nedsyret slam. Formålet var at separere jernionerne, så de ender i en separat strøm, og samtidig udskifte jernionerne med magnesiumioner. Data viser et relativt højt energiforbrug for fjernelse af jernionerne på 10 kWh/mol, hvorfor der ikke er arbejdet videre med denne metode. Teknologien er interessant, hvis både fosfor, kvælstof og jern kan genindvindes og genbruges, men det bliver for dyrt kun at genindvinde fosfor eller jern.

Både membrankrystallisering og elektrolyse er interessante, men metoderne er kun rentable, hvis fosforproduktet kan sælges til en højere pris, end tilfældet er i dag. Det skal samtidig være muligt at overbevise aftageren om, at man risikofrit kan få et meget rent fosforprodukt ud fra spildevandsslam. Begge metoder giver mulighed for også at genindvinde kvælstof, og elektrodialyse kan formentlig også anvendes til at genindvinde jern til fosforfældningen i hovedstrømmen.

5.1.1.5 Test med modificeret jordbrugskalk

Der er arbejdet med modificering af jordbrugskalk til adsorption af orthofosfat i et sideløbende udviklingsprojekt sammen med Kongerslev Kalk. Projektet er desværre strandet på, at der ikke med de rentable modifikationsmetoder har kunnet opnås et egnet produkt og en passende produktionsskala.

5.1.1.6 2-trins fosforfrigivelse for at reducere syreforbruget

Muligheden for at reducere syreforbruget til fosforfrigivelse ved en 2-trins proces har været overvejet, dvs. at tilsætte syre til afvandet slam fra rådnetanken for på den måde at reducere forbruget af syre og sikre en højere fosforkoncentration i væsken. Det løser dog ikke problemerne med at genindvinde den opløste fosfat, uden at der samtidig bindes store mængder jern og organisk materiale. Projektet har derfor ikke arbejdet videre med denne løsning.

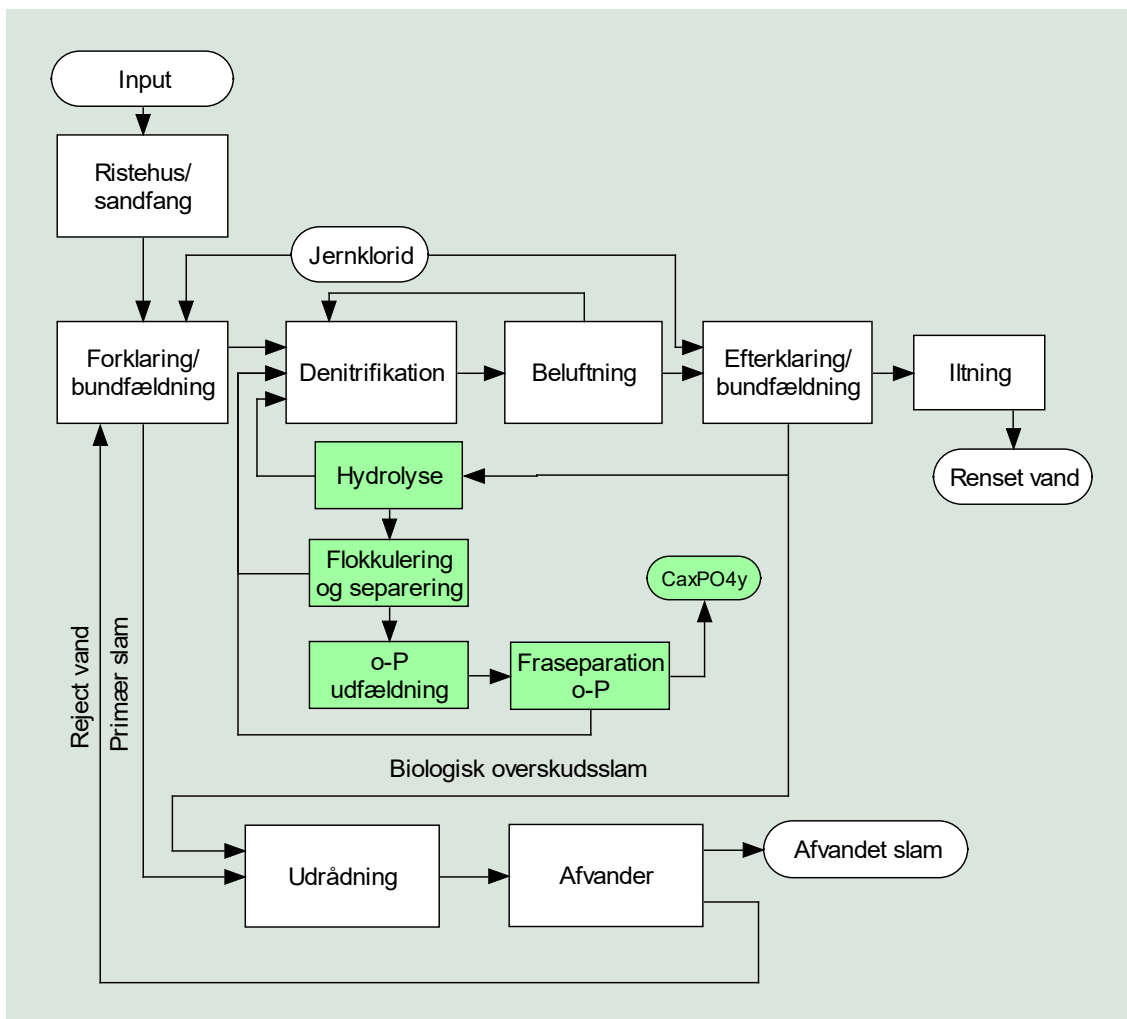
5.1.2 Evaluering af forsøg

Da det ikke var muligt at undgå genudfældning af jern sammen med calcium med simple og forholdsvis billige teknikker, blev det valgt at skifte strategi. Der er således i det efterfølgende fokuseret på at fjerne fosfor fra renseanlæggets hydrolysetank, hvor der frigives orthofosfat i forbindelse med den biologiske fosforfjernelse, i stedet for at søge at opløse og genudfælde fosfor fra det anaerobt udrådnede slam.

5.2 Metode til genindvinding af fosfor via BioP

Det blev valgt at udvikle en alternativ metode til fjernelse af fosfor med fokus på brug og optimering af fosforbinding i fosforakkumulerende bakterier. Fosforakkumulerende bakterier ophober fosfor ved aerobe betingelser og afgiver den ophobede fosfor ved anaerobe betingelser. Sidstnævnte forekommer bl.a. ved sidestrømshydrolyse, og derfor indeholder hydrolysetanken relativt høje koncentrationer af orthofosfat, som kan genindvindes. Dette udnyttes som vist på FIGUR 17.

De fosforakkumulerende bakterier fra beluftningstanken recirkuleres til denitrifikationstrinnet via en anaerob hydrolysetank med en opholdstid på ca. 1 døgn. Den anaerobe proces kræver, at der er tilstrækkeligt organisk materiale (VFA'er) i tanken, hvor bakterierne skal frigive o-P. Intentionen er herefter at fælde slammet med polymer og en separator og herefter udfælde o-P som calciumfosfat via tilsætning af calciumioner ved et passende højt pH.



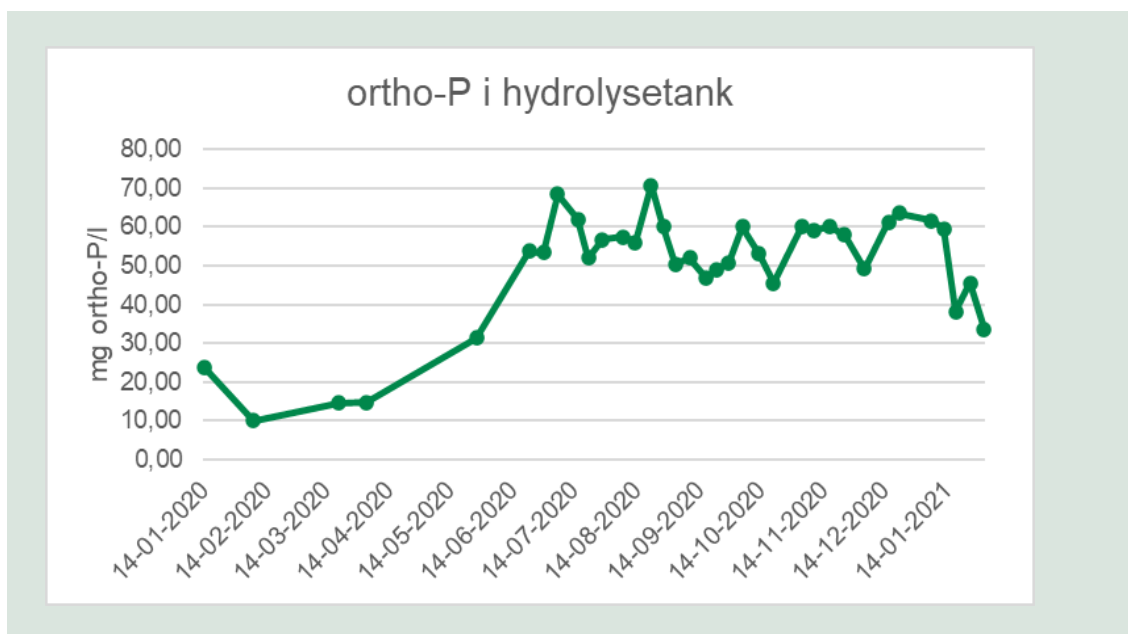
FIGUR 17. Metode med udvinding af o-P via bioakkumulerende bakterier (markeret med grønt). $C_xPO_4y\ se^{-2}$.

² C_xPO_4y er et fosfatudfældningsprodukt med x mol Ca, og y mol fosfat

5.2.1 BioP-tilpasning på Randers Centralrenseanlæg

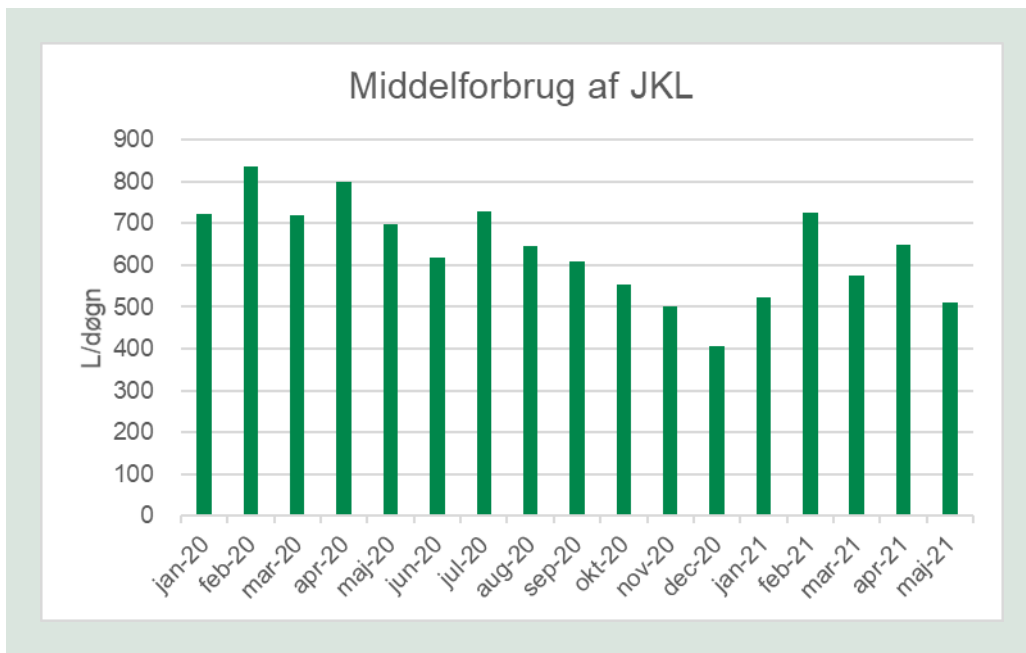
Tilgængeligheden af fosfor for direkte fældning er undersøgt ved et fuldskalaforsøg på Randers Centralrenseanlæg, der som en del af projektet har forsøgt at booste den biologiske P-fjernelse ved at reducere doseringen af jernklorid, så den kemiske fosforfjernelse ikke hæmmer den biologiske fosforfjernelse unødigt.

Forsøgene har kørt på Randers Centralrenseanlæg siden det sene forår 2020, og resultatet er, som det ses af FIGUR 18, at optimeringen af bio-P har øget ortho-P-koncentrationen i renseanlæggets hydrolysetank fra ca. 10-15 mg/l og op til 50-70 mg/l i sommerperioden, hvor spildevandet er varmt, og 30-40 mg/l i vinterperioden, hvor spildevandet er koldt.



FIGUR 18. Optimering af biologisk fosforakkumulering (Bio-P): Måling af frigivelse af orthofosfat i hydrolysetanken.

Reduktionen af forbruget af jernklorid til kemisk fosforfjernelse fremgår af FIGUR 19. Det vurderes, at der fortsat er mulighed for at optimere på styringen af kemikaliedoseringen, idet der stadig bruges en del jernklorid til efterfældning, når renseanlægget i forbindelse med nedbørshændelser udsættes for en høj hydraulisk belastning. Dette vil yderligere kunne forbedre den biologiske fosforfjernelse og give potentiale for en endnu større frigivelse af ortho-P i hydrolysetanken. Hvad der i praksis kan opnås, er dog afhængigt af, at man samtidig skal sikre overholdelse af renseanlæggets udledningskrav, som er skærpede a.h.t. miljøtilstanden i Randers Fjord.



FIGUR 19. Forbrug af jernklorid til fosforfjernelse på Randers Centralrenseanlæg, i perioden umiddelbart før og mens Bio-P blev søgt optimeret.

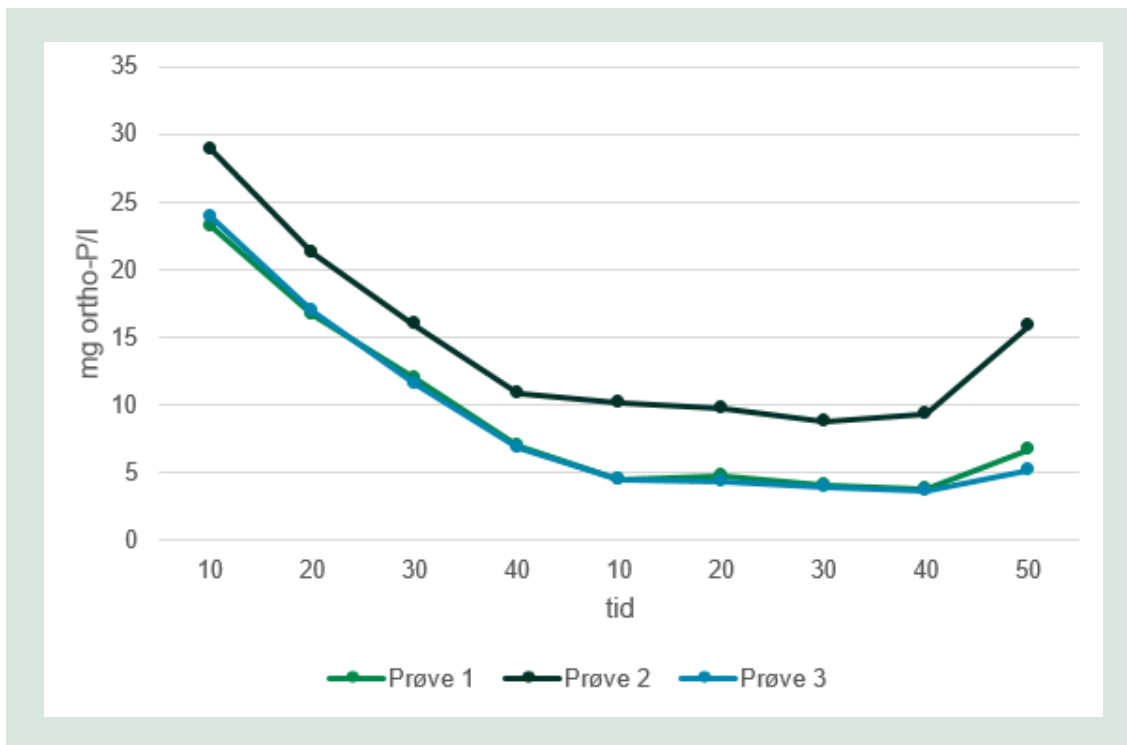
Hvis man som forventet ud fra de resultater, der afrapporteres i denne rapport, kan trække fosfor ud på renseanlægget ved at behandle slammet i hydrolysetanken, må det forventes, at den totale fosformængde i renseanlæggets hovedproces vil falde, hvorved behovet for dosering af jernklorid også vil blive reduceret.

Der har løbende været udført test af funktionen af de fosforakkumulerende bakterier ved en laboratorietest, hvor slam med fosforakkumulerende bakterier først udsættes for en periode med aerobe betingelser fulgt af en periode med anaerobe betingelser. Ved skiftet mellem de 2 perioder tilsættes en kulstofkilde i form af eddikesyre (HAC). Forsøgene viser, i hvilket omfang de fosforakkumulerende bakterier kan optage det til rådighed værende ortho-P (og senere frigive det igen, hvis den anaerobe periode er lang nok). Forsøgene er udført som tripelbestemmelser, hvor der ved hver bestemmelse arbejdes med 1 liter slam fra hydrolysetanken. Når beluftningen stoppes, tilsættes 20 mg eddikesyre (se FIGUR 20).



FIGUR 20. Opstilling til undersøgelse af bio-P-akkumulering aerobt/anaerobt.

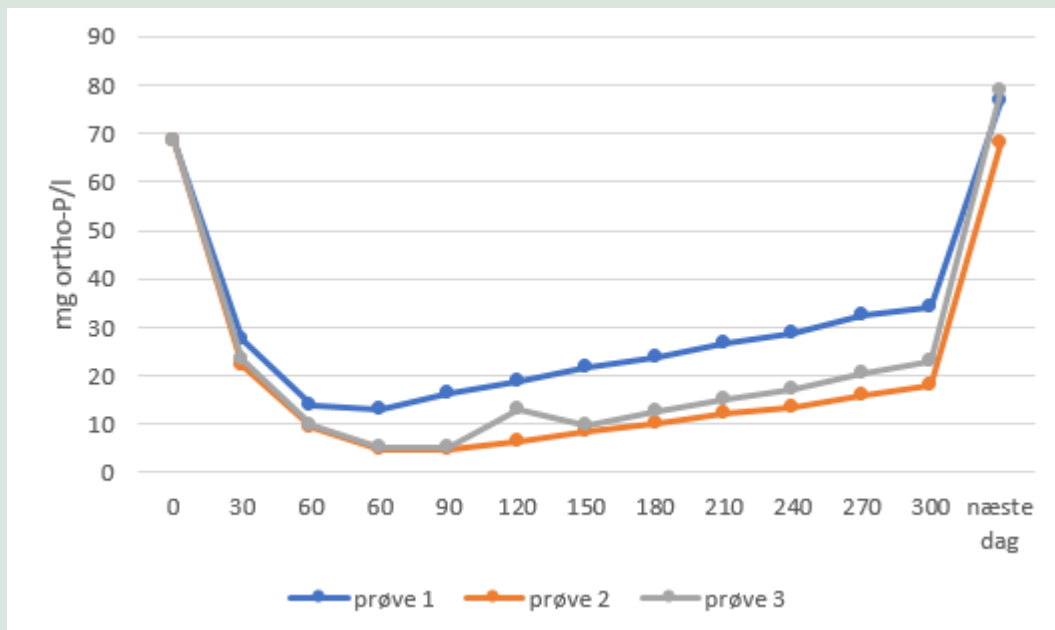
FIGUR 21 viser resultaterne af et forsøg, hvor de fosforakkumulerende bakterier de første 40 min udsættes for aerobe forhold, hvor fosfor akkumuleres fra væsken. Herefter slukkes beluftningen, eddikesyre tilsættes, og stopuret startes på ny. Når bakterierne har adgang til letomsættelige organiske syrer (her eddikesyre) under anaerobe forhold, begynder de at frigive fosfor til væsken igen.



FIGUR 21. Bio-P-akkumuleringsforsøg, juni 2020.

Det ses ofte ved disse forsøg, at kurverne ligger lidt forskudt i forhold til hinanden, hvilket bl.a. kan skyldes forskelle i mængden af Bio-P-bakterier i de enkelte slamprøver. Kurvernes forløb over tid illustrerer imidlertid tydeligt, om der er tale om Bio-P-aktivitet eller ej, idet slutkoncentrationen af ortho-P normalt vil være højere end startkoncentrationen, hvis forsøget får lov til at løbe helt til ende.

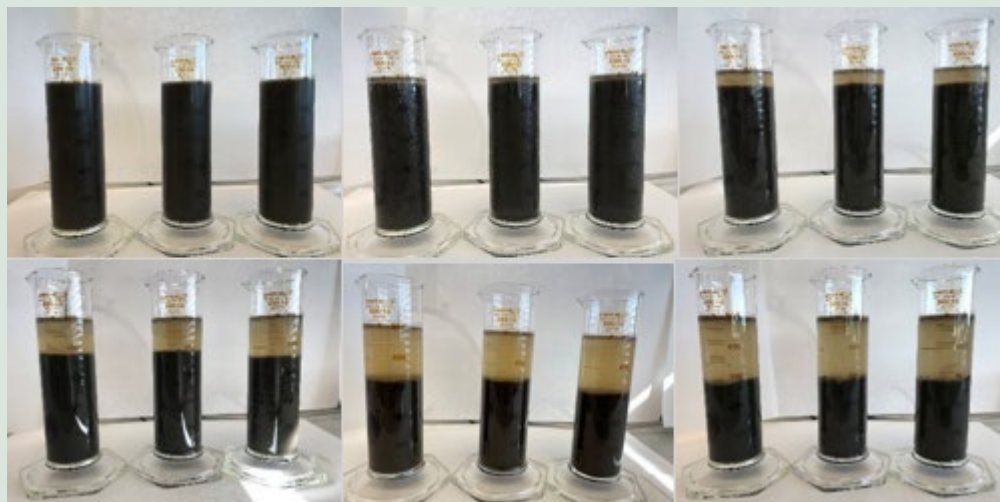
Forsøget i FIGUR 21 blev derfor fulgt op af et længerevarende forsøg, hvis resultater kan ses i FIGUR 22 herunder. Her varede den indledende aerobe periode en time, hvorefter der blev skiftet til anaerobe forhold og samtidig tilsat eddikesyre. Ved at lade forsøget køre til næste dag kan det konstateres, at hele den fosformængde, som BioP-bakterierne optager under aerobe forhold, kan frigives igen under anaerobe forhold.



FIGUR 22. Bio-P-akkumuleringsforsøg på Randers Centralrenseanlæg, juli 2020. x-aksen er angivet i minutter. Sidste prøve er udtaget næste dag (efter ikke angivet antallet timer).

5.2.2 Forsøg med udfældning

Aalborg Universitet har i laboratorieskala arbejdet med udfældning af fosfor i slam efter optimeringen af fosforfjernelse med fosforakkumulerende bakterier. Slam fra hydrolysetanken fra Randers Centralrenseanlæg er udtaget og kørt til Aalborg. Her blev der udført simple sedimentationsforsøg over en periode på 24 timer. På FIGUR 23 ses billeder af forsøgene. Omkring halvdelen af slammet bundfældes i løbet af 24 timer.



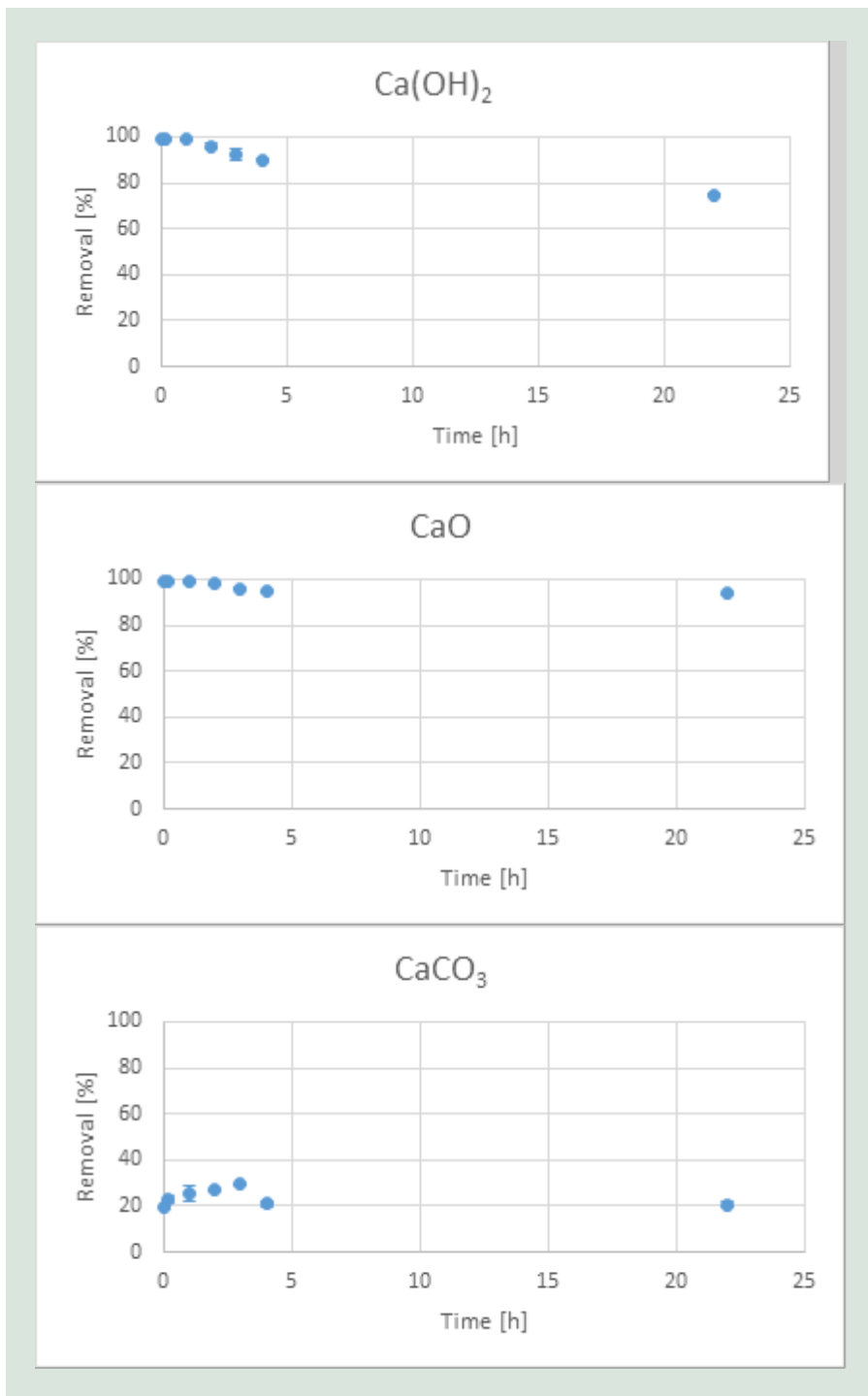
FIGUR 23. Sedimentationsforsøg vist fra venstre øverst til højre nederst: uden sedimentation, 1 time, 2 timer, 5 timer, 8 timer, 24 timer.

Efter 24 timer blev væsken dekanteret (rejektvand) og anvendt til udfældningsforsøg med henholdsvis CaCO_3 (Dankalk), Ca(OH)_2 (hydratkalk) og CaO (brændt kalk). Inden tilsætning af kalken, blev calciumfældningsmidlerne opslæmmet i vand i følgende koncentrationer:

- Ca(OH)_2 : 1,5049 g/L
- CaO : 1,1396 g/L
- CaCO_3 : 2,0029 g/L.

Koncentrationen af CaCO_3 var langt over opløseligheden. De tre kalksuspensioner blev anvendt, således at der blev tilsat 76,8 ml kalksuspension til 300 ml rejktvand for derved at opnå et forhold mellem Ca og P på 2:1.

Der er udført forsøg for at undersøge, hvordan de forskellige kalktyper binder fosfat over tid, hvilket ses i FIGUR 24. Både Ca(OH)_2 og CaO er i stand til at binde størstedelen af fosfatmængden (90-100 % af orthofosfatmængden). Dog ser det ud til, at kalkfosfatproduktet bliver opløst over tid, hvilket dog ikke er undersøgt nærmere. CaCO_3 giver den mindst effektive udfældning af de tre testede kalktyper og er kun i stand til at binde maksimalt 30 % fosfat. Dette kan skyldes, at CaCO_3 -opløsningen er langt over mætningsgrænsen, og derfor går CaCO_3 ikke i opløsning i rejktvandet, således at det kan binde til fosfat.



FIGUR 24. Fjernelse af fosfat ved brug af tre forskellige kalkopløsninger.

Resultaterne af fældningsforsøg var så lovende, at Teknologisk Institut sammen med HJORT-KÆR Maskinfabrik efterfølgende gik i gang med at designe en pilotopstilling til at teste metoden på en sidestrøm fra hydrolysetanken i Randers.

5.2.3 Indledende forsøg med flokkulering

Første trin var at undersøge muligheden for at flokkulere slammet fra hydrolysetanken uden samtidig at fjerne det opløste fosfat. Formålet var at undersøge, om polymertilsætning kan medføre en hurtigere bundfældning af slam fra hydrolysetanken, så der kunne opnås mindst

75 % væskefase indeholdende en væsentlig del af det samlede orthofosfatindhold. Da det polymerseparerede slam skal genindføres i spildevandsloopet, skal bakterierne i slammet stadig være aktive, så de fortsat kan akkumulere fosfor efter udfældning og separation. Endelig skal det undersøges, om mængden af frit fosfat (orthofosfat) bindes til polymeren og derved fjernes fra væskefasen, eller om det fortsat er tilgængeligt for genindvinding

Forsøgene blev udført i november 2020. Slammet blev udtaget fra hydrolysetanken, som er vist på FIGUR 25.



FIGUR 25. Hydrolysetank.

Råpolymer med et forventet polymerindhold på 50 % blev fortyndet 250 gange, hvorefter der blev udført forsøg med dosering til 300 ml slam i bægre. Tilsætning af 5 ml polymer gav pæne flokke. Dog var flokkene ret ustabile, da man ved omhældning 5 gange frem og tilbage mellem 2 plastkander fik mindre flokke end ved en enkelt omhældning. Blandingen må således ikke udsættes for meget omrøring, da flokkene i modsat fald ikke vokser sig særligt store. Billeder af fremgangsmåde, filtrat og filterkage er vist på FIGUR 26 og FIGUR 27. Betingelserne for forsøgene er vist i TABEL 6. For forsøg F1-F4 er det flokkulerede slam drænet gennem filter, hvorefter kagen er presses sammen ved anordningen vist i FIGUR 26 for at presse vand ud. For forsøg F5 foregik afvandingen gennem et 100 µm filter uden presning. Resten blev overført til et kaffefilter og mere vand presset ud.

TABEL 6. Forsøgsdata.

Test	Polymer (mL)	Polymer (mL/L)	Filterstørrelse	Bemærkning
F1	5	16,7	600 um	God flokkestørrelse, men ret ustabil
F2	5	16,7	600 um	God flokkestørrelse, men ret ustabil
F3	4	13,3	600 um	Mindre flokke OK
F4	3	10	600 um	Endnu mindre flokke - går stadig på 600 um
F5	2	6,7	100 um filter og kaffefilter	Små flokke – løber gennem 600 um. Men fanges nogenlunde på 100 um og fuldt kaffefilter

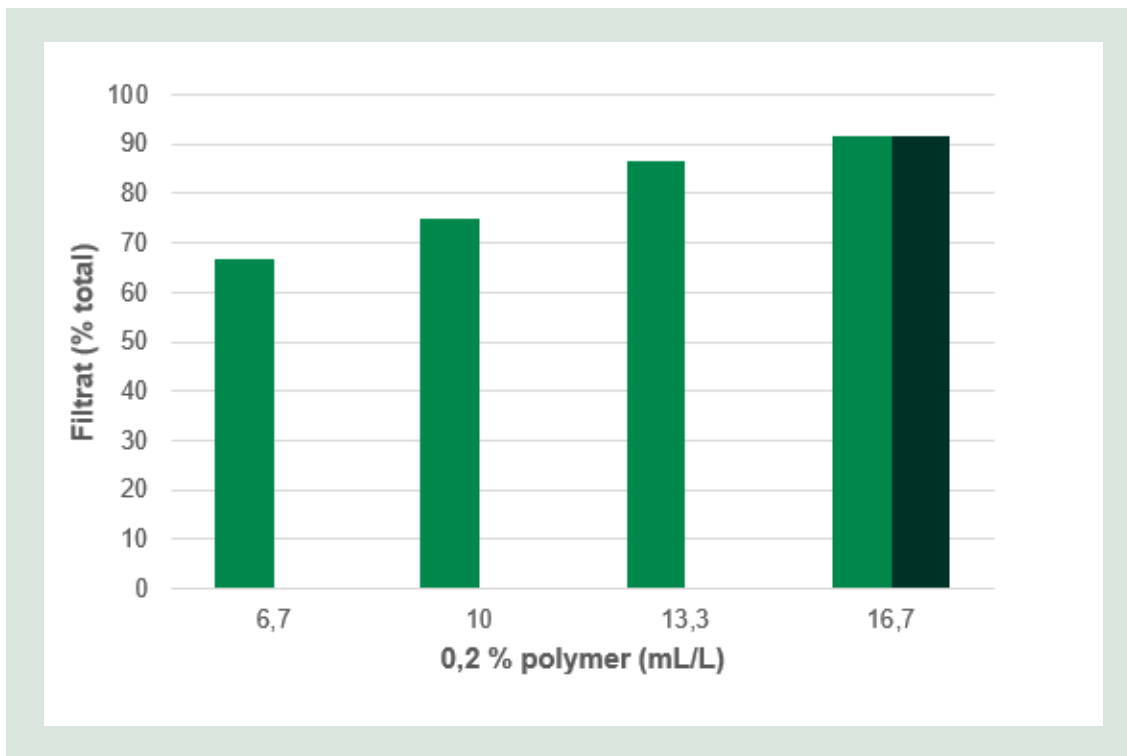


FIGUR 26. Dræning/filtrering af væske fra flokkuleret slam med simpel håndpresse.



FIGUR 27. Filterkage (til venstre) og filtrat F2 (rejektvand).

På FIGUR 28 er vist den opnåede andel af filtrat som funktion af tilsat polymermængde.

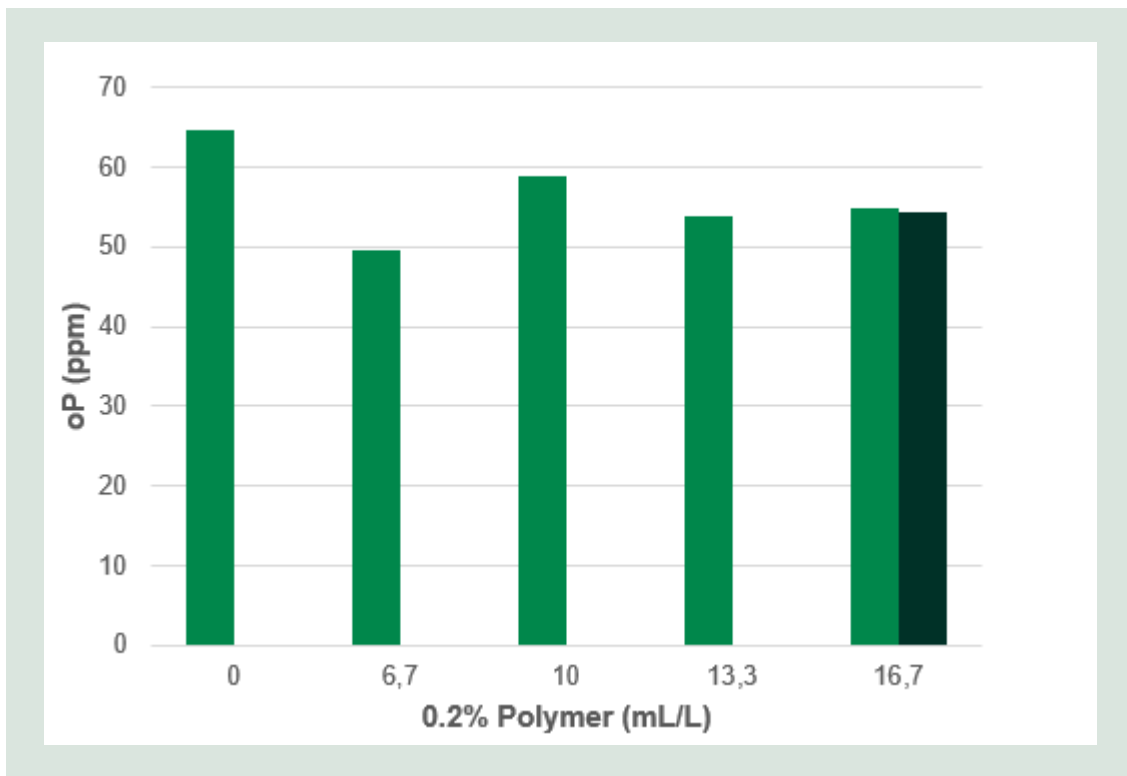


FIGUR 28. Filtratmængden produceret som funktion af polymerdosering. Resultatet er angivet i procent af den totale mængde behandlet slam. Forsøg fra venstre F5, F4, F3, F2, F1.

Der blev opnået et højt væskeudbytte på op til 92 % ved tilsætning af 16,7 ml af 0,2 % polymer/Lslam (F1 og F2) og 75 % ved tilsætning af 10 ml af 0,2 % polymer/L slam i F4, hvilket også vurderedes at være acceptabelt. Dette forudsætter, at man får drænet slammet med separationsprocessen. Det kræver ikke nødvendigvis et pres, da det meste af rejektvandet løber gennem filteret uden pres.

Der blev udtaget prøve af væsken fra filtrering, filterkagen, polymeren og det ubehandlede slam til yderligere analyser i Aalborg.

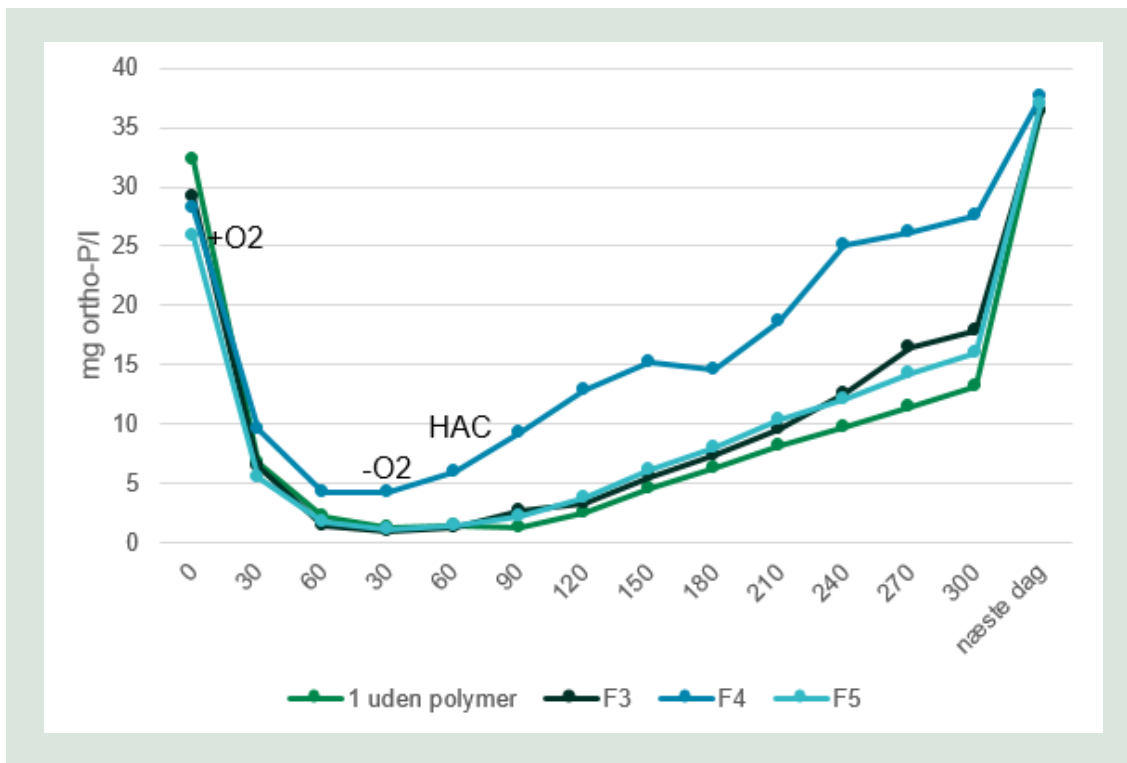
Koncentrationen af orthofosfat blev målt i væsken efter flokkulering (polymertilsætning) og separation. Der blev også analyseret på filtratet fra afvandet slam uden tilsat polymer. Koncentration af orthofosfat i væsken af det flokkulerede slam svarer til 84 % af orthofosfatkoncentrationen i prøven uden polymer. Orthofosfatkoncentrationen i filtratet er uafhængig af polymerkoncentrationen. Det ser dermed ud til, at polymeren ikke har nogen betydning for orthofosfatkoncentrationen. De 15 % fosfat, der fjernes ved tilstedeværelsen af polymerer, kan være små partikler med svagt bundet fosfat, der relativt let kan flokkuleres og fjernes.



FIGUR 29. Orthofosfatindhold i filtrat efter flokkulering og afvanding.

5.2.4 Test af aktivitet af fosforakkumulerende bakterier efter polymerflokkulering af slam

På FIGUR 30 er vist resultaterne af 4 parallelle forsøg, hvor bio-P-aktiviteten i 1 liter slam fra hydrolysetanken på Randers Centralrenseanlæg blev målt hhv. uden tilsætning af polymer og efter tilsætning af polymer i mængder svarende til de doseringer, der blev brugt ved forsøgene betegnet test F3, F4 og F5 i TABEL 6 ovenfor. Bio-P-aktiviteten er målt ved brug af samme metode som metoden beskrevet ovenfor i forbindelse med FIGUR 22. Som det ses, er det overordnede kurveforløb grundlæggende det samme for alle prøverne (selv om forløbet af F4-kurven, hvor der er tilsat 10 ml 0,2 % polymeropløsning, er lidt ujævn), ligesom slutkoncentrationen næste dag er den samme. Det kan derfor konkluderes, at flokkulering med polymer ikke reducerer effektiviteten af de fosforakkumulerende bakterier i forhold til bakterierne i slam, der ikke er flokkuleret ved brug af polymer.



FIGUR 30. Bio-P-akkumuleringsforsøg, marts 2021.

5.2.5 Udfældningsforsøg i laboratoriet

Der er udført en række forsøg med kalkudfældning i laboratoriet på Aalborg Universitet suppleret med forsøg i laboratoriet på Teknologisk Institut. Forsøgene blev gennemført med hydrolyseslam fra Randers Centralrenseanlæg. I en af prøverne blev slammet sedimenteret i et døgn, hvorefter væsken blev dekanteret (rejektvand). Sedimentationen blev udført ved 5° C i 24 timer. Væsken havde et højt indhold af organisk stof, idet COD i væsken var >2.000 mg/L. De øvrige prøver blev flokkuleret ved tilsætning af 15 ml 250X fortynding af polymeren Bo-floc P 6267 M (ca. 0,2 %) per ml slam under forsigtig omrøring. Slammet flokkulerede hurtigt.

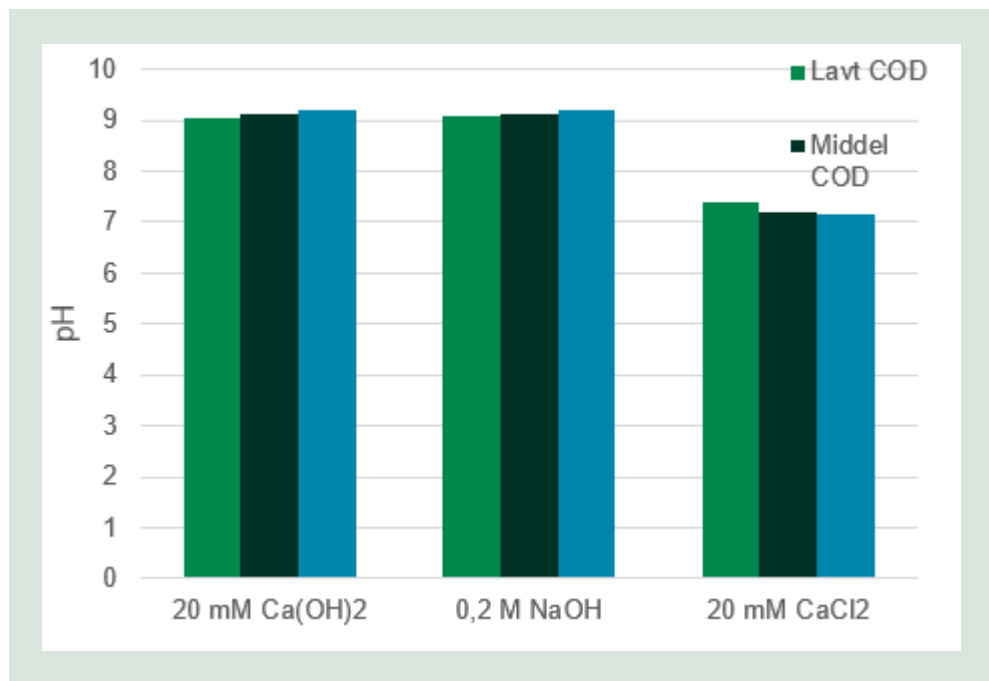
Filtrering blev udført gennem geotubes og derefter 100 µm papirfilter uden sammenpresning. COD var ca. 20-25 mg/L. Resultatet for forsøgene er angivet i TABEL 7. Efter filtrering er alt bundet fosfor fjernet, hvorfor TP i filtratet er lig med koncentration af orthofosfat. Yderligere ses det, at meget organisk stof er fjernet ved brug af geotubes. Data viser også, at ca. 20 % af alt P i hydrolyseslammet ender i væskefasen, resten er bundet i slammet.

TABEL 7. Sammensætning af hydrolyseslam og filtrat.

Prøve	Navngivning	TP (mg/L)	o-P (mg/L)	COD (mg/L)
Slam		202.5		
Papirfilter	Lavt COD	32	38	20-25
Geotubes		30.5	39	20-25
Sedimenteret	Højt COD	26.5	45	>2000
Blanding	Mellem COD			

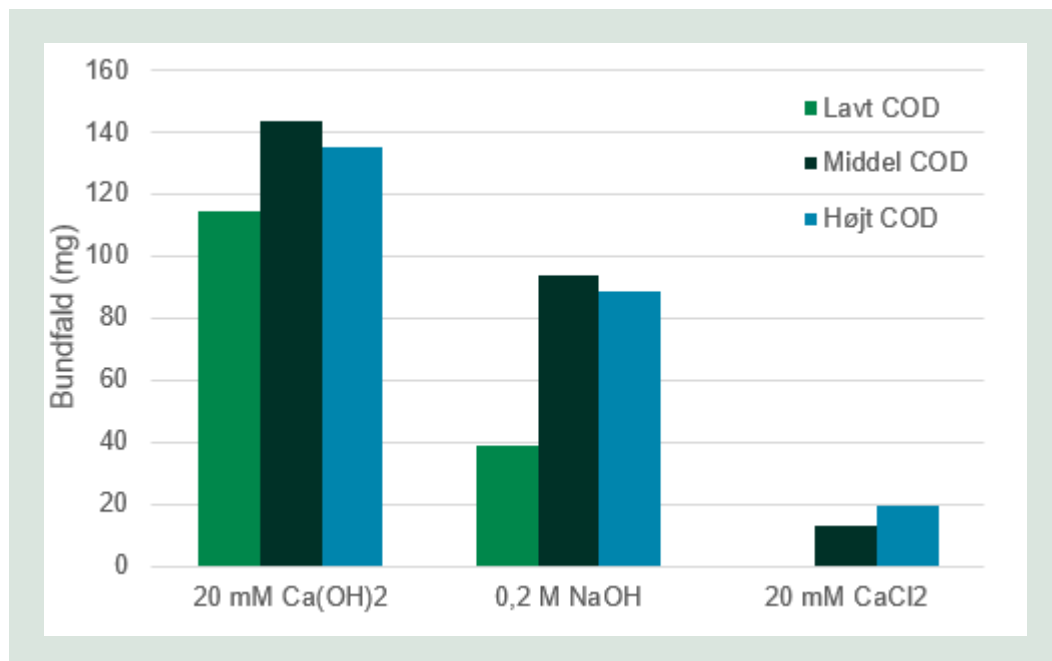
For at undersøge effekten af organisk stof blev der fremstillet en blanding med 1,2 kg af rejejt-vandet fra papirfilteret og 800 g af den dekanterede væske. Prøven kaldes 'mellem COD', se TABEL 7.

Der blev udført fældningsforsøg med tre forskellige salte 1) 20 mM $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2) 0,2 M NaOH og 3) 20 mM CaCl_2 . For de to calciumsalte tilsattes calciumioner i forholdet 2:1 Ca/P, hvorefter prøverne blev omrørt. Efter 10 min blev faststof og væske separeret gennem et 15 μm papirfilter (teknisk papirfilter, AGF 118, Munktell 3W, grade 118), som fjernede de udfældede partikler. NaOH blev tilsat indtil pH 9 som ved tilsætning af $\text{Ca}(\text{OH})_2$. pH efter tilsætning af fældningskemikalier er vist på FIGUR 31.



FIGUR 31. pH efter tilsætning af fældningskemikalie.

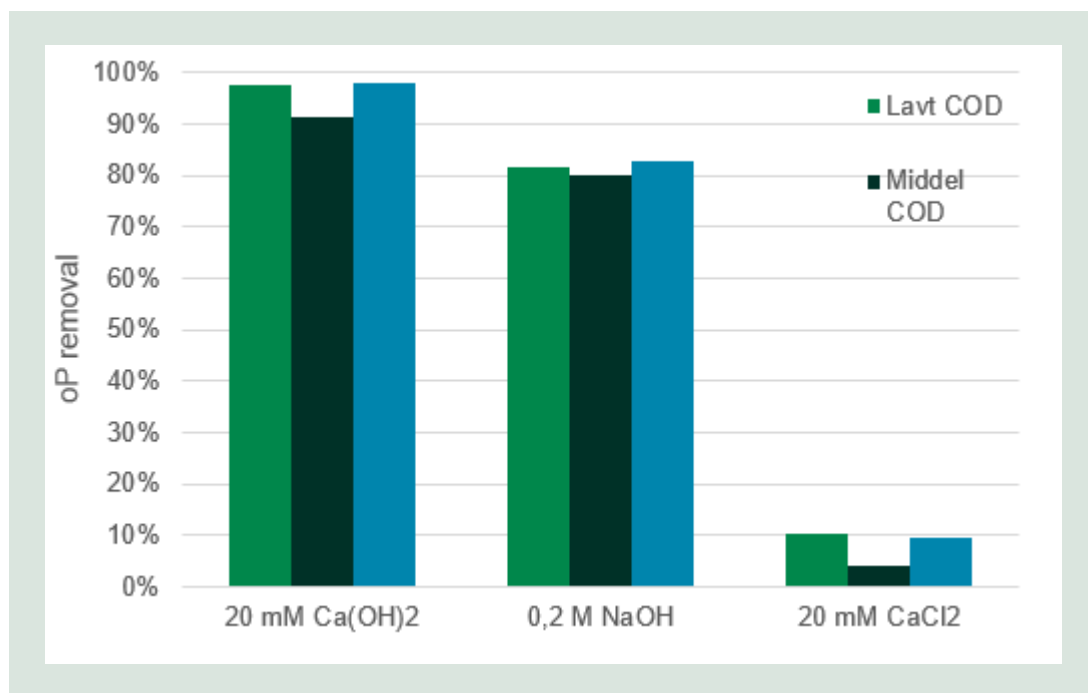
Det ses, at CaCl_2 -tilsætning som forventet ikke ændrer pH.



FIGUR 32. Bundfald produceret i forbindelse med fældning af orthofosfat i 300 ml hydrolyseslam.

Mængden af udfældet materiale blev fundet ved at filtrere væsken fra og tørre det aflejrede materiale. Urenheder og organisk materiale i rejektvandet medførte markant mere bundfald. For rejektvandet med middel og højt COD-indhold var der ca. 17 % mere bundfald med $\text{Ca}(\text{OH})_2$ end ved lavt COD-indhold. For NaOH-tilsætningen blev mængden af udfældet materiale for prøverne med et højt COD-indhold fordoblet. Der udfældedes næsten intet materiale ved tilsætning af CaCl_2 .

Derimod blev der udfældet materiale ved tilsætning af NaOH, hvilket betyder, at pH har stor betydning for mængden af materiale, der udfældes.



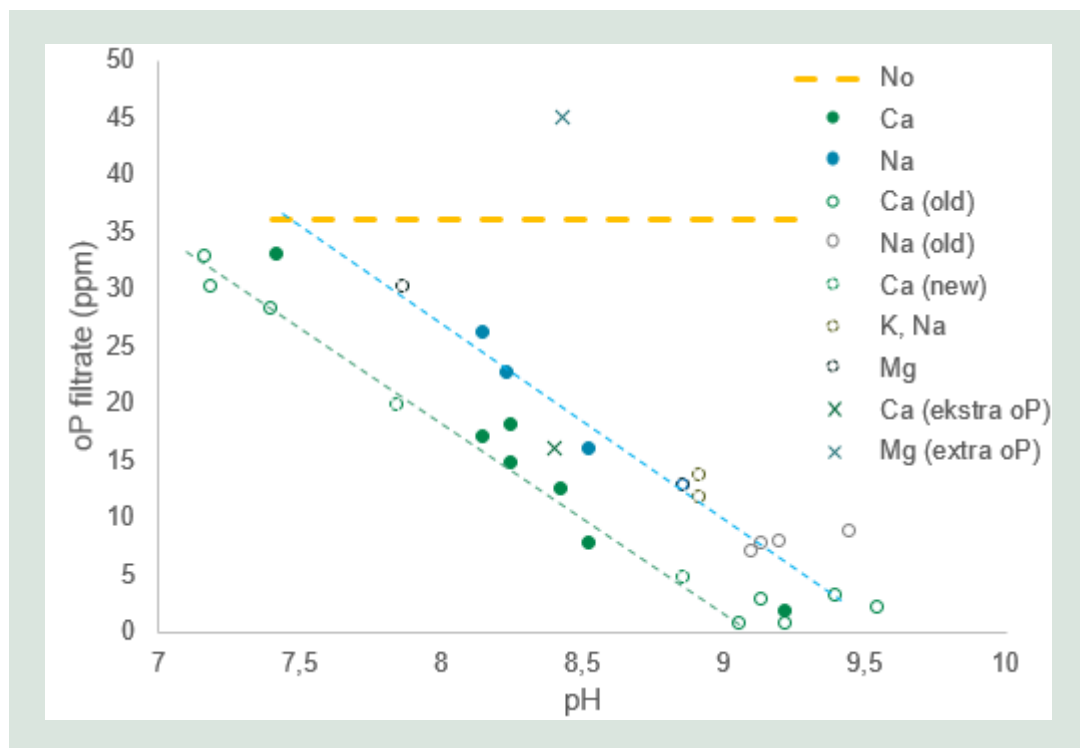
FIGUR 33. Reduktion af orthofosfatindholdet ved fældning.

Ved tilsætning af CaCl_2 fjernes der kun små mængder orthofosfat, maks. 10 %. For $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og NaOH fældes betragtelige mængder orthofosfat. Der er forskel på, hvor meget orthofosfat, der fjernes med $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og NaOH. Ved tilsætning med calciumsaltet reduceres orthofosfat-koncentrationen i væsken med 50 % i forhold til NaOH. Der bundfældes 20 % mere orthofosfat med $\text{Ca}(\text{OH})_2$ end med NaOH. Data viser, at pH har stor betydning for, hvor meget fosfat der fjernes, men dokumenterer også, at fosfatfældningen forbedres ved tilsætning af calciumioner. Der er ikke indikationer af, at tilstedeværelsen af organisk stof har nogen større betydning for, hvor meget P der fjernes.

Herefter blev der foretaget en række undersøgelser med fældning ved brug af forskellige salte. Rejektvand blev produceret ved flokkulering og separation. Prøverne blev flokkuleret ved tilsætning af 15 ml 250X fortynding af Bofloc P 6267 M (ca. 0,2 %) per ml slam under forsigtig omrøring.

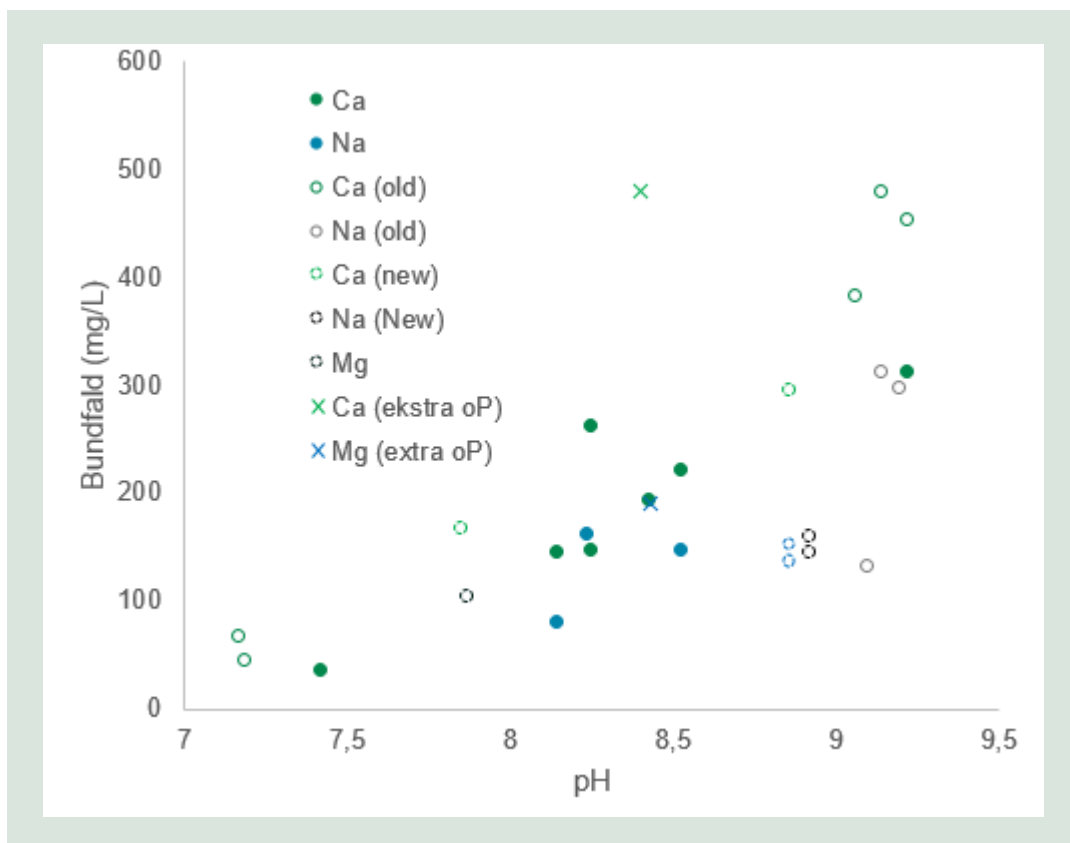
Filtrering blev udført gennem geotubes og derefter på papirfilter (100 μm filter). Rejektvandet blev fordelt i beholdere med hver 300 ml rejektvand, hvortil der blev tilsat NaOH, KOH, CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ for yderligere at undersøge effekten af at hæve pH og tilsætte forskellige kationer (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} og Mg^{2+}). For to af forsøgene blev der tilsat 30 mg/L ekstra $\text{PO}_4\text{-P}$, inden der blev tilsat henholdsvis $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Koncentrationen af orthofosfat blev målt i væsken efter fældning og filtrering. Orthofosfatkoncentrationen er vist som funktion af pH på FIGUR 34. Data viser, at pH er vigtigst for fældningsprocessen, men tilsætning af calciumioner reducerer orthofosfatkoncentrationen yderligere over hele det testede pH-interval med ca. 10 mg/L. Magnesiumionerne binder ikke orthofosfat, og i det tilfælde fungerer NaOH og KOH lige så godt til fældning alene ved at hæve pH. Derved må det forventes, at vandets hårdhed betyder en del for udfældningsprocessen. Ved tilsætning af 30 mg/L orthofosfat ses det, at orthofostatet bindes og fjernes, hvis der er tilsat calciumioner, men ikke hvis pH er hævet ved at tilsætte $Mg(OH)_2$ (se FIGUR 34 og FIGUR 35: Ca (ekstra oP) og Mg (ekstra oP)). Ved forbedret bioakkumulering af fosfor forventes det, at fosforkoncentrationen øges, fx i løbet af sommerperioden og ved yderligere procesoptimering, hvorved forskellen på calciumsalte og de øvrige salte bliver større.



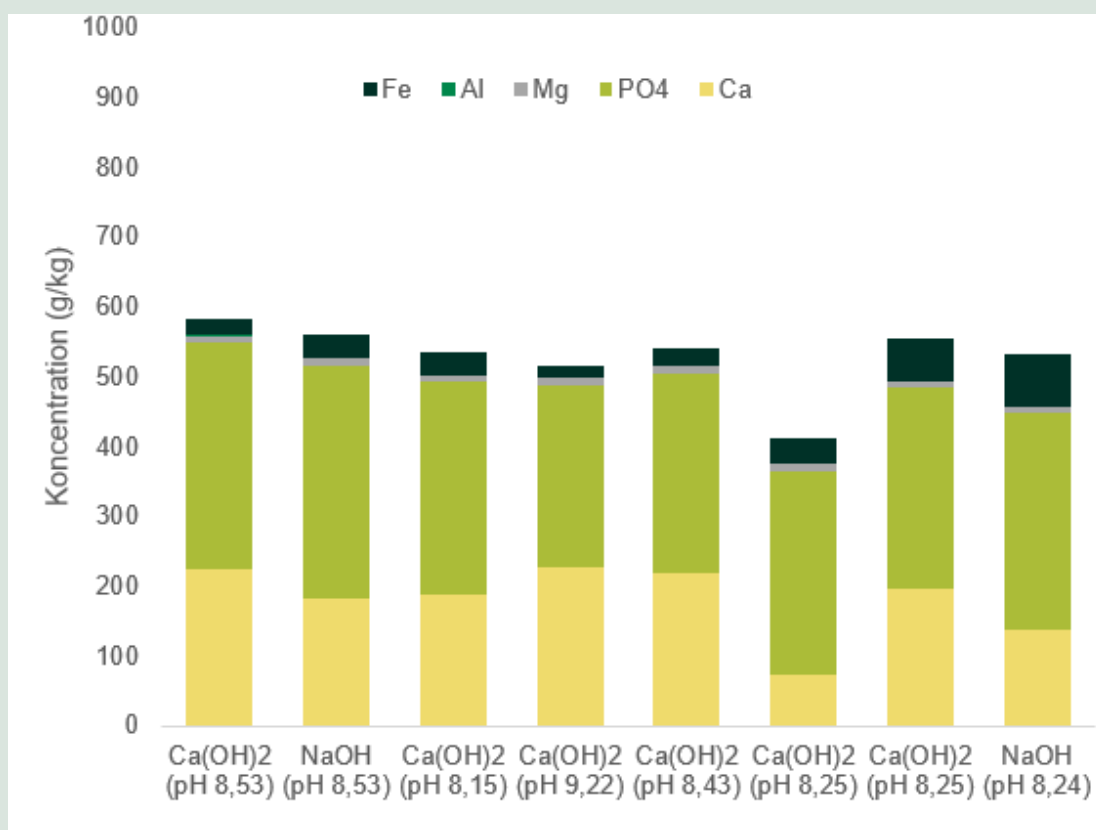
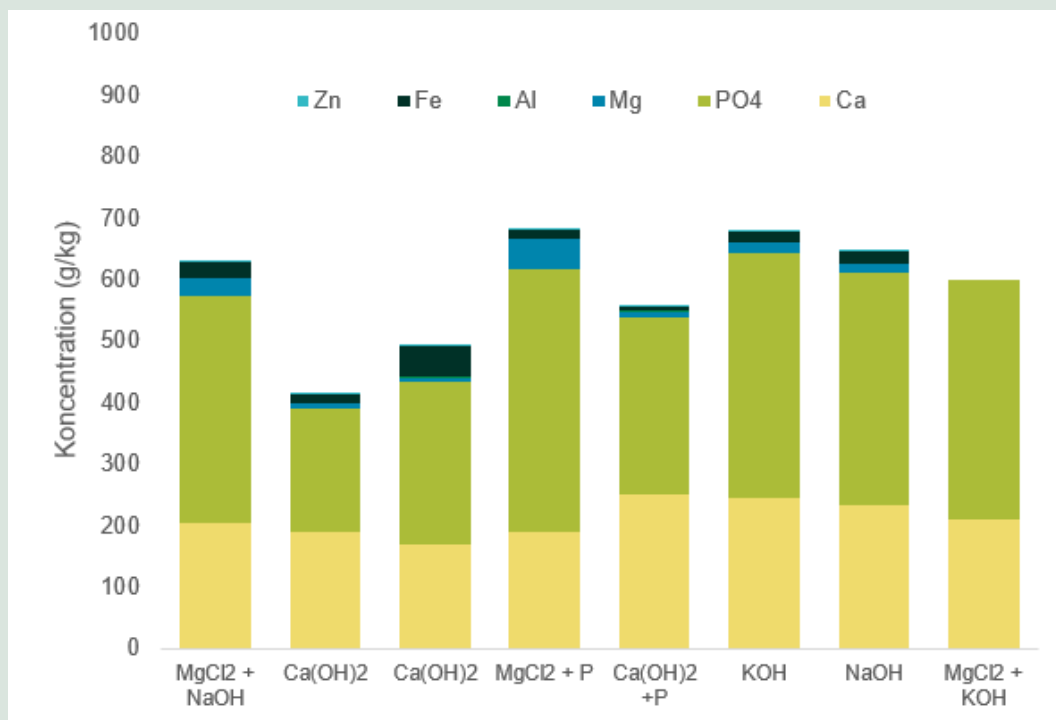
FIGUR 34. Orthofosfatindholdet efter fældning og filtrering. Koncentrationen af orthofosfat i det ubehandlede rejeckt vand er angivet ved den orange stiplede linje (No).

Mængden af bundfald stiger med pH. Hvis der tilsættes mere orthofosfat til rejeckt vandet, ses en markant stigning i mængden af udfældet materiale ved brug af $Ca(OH)_2$, men ikke ved tilsætning af $Mg(OH)_2$, hvilket er forventet.



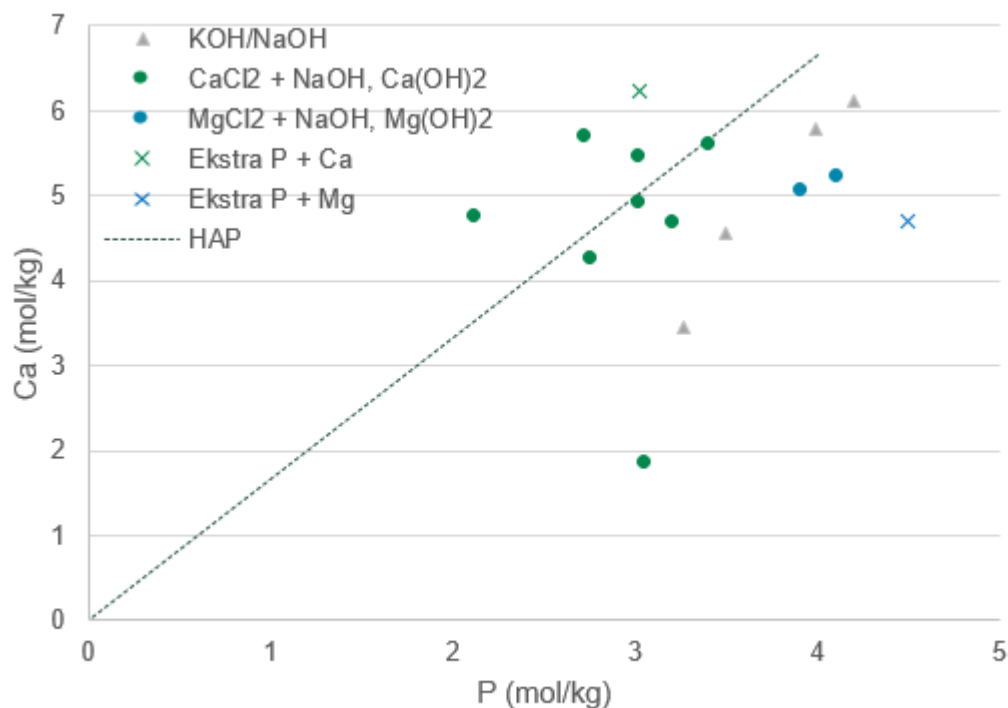
FIGUR 35. Orthofosfatindholdet efter fældning og filtrering.

Bundfaldet er undersøgt ved at tørre prøverne, opløse bundfaldet i saltpetersyre og analysere det på ICP-MS. Ud fra data ses det, at det primært er orthofosfat og calcium, der udfældes. ICP-MS-data viser desuden, at Cd, Cr, Cu, Ni, og Pb for de fleste prøver ligger under detektionsgrænsen for udstyret. P-mængden er omregnet til PO_4 , og sammensætningen af prøverne er angivet i FIGUR 36. Det udfældede materiale består primært af Ca og P og en mindre rest af Fe og Mg. For prøven med $\text{Ca}(\text{OH})_2$ blev der målt et glødetab på 15 % svarende til 150 g/kg. Det betyder, at der er et organisk indhold på ca. 20 %, som ikke er blevet kvantificeret.



FIGUR 36. Sammensætning af udfældet materiale. Udfældninger er sket ved tilsætning af forskellige salte til varierende pH-værdier.

På FIGUR 37 er stofmængden af orthofosfat og calcium afbildet som funktion af hinanden sammen med sammensætningen af hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), som kunne være det mest dominerende mineral i det udfældede materiale.



FIGUR 37. Orthofosfat og calcium i bundfald. HAP er sammensætningen af hydroxyapatit.

Partiklerne er undersøgt i et lysmikroskop, hvorved det ses, at krystallerne er små - ca. 10 µm. Der kan ses krystaller - ofte indlejret i flokkuleret organisk materiale.

5.2.6 Konklusioner for laboratorieforsøg

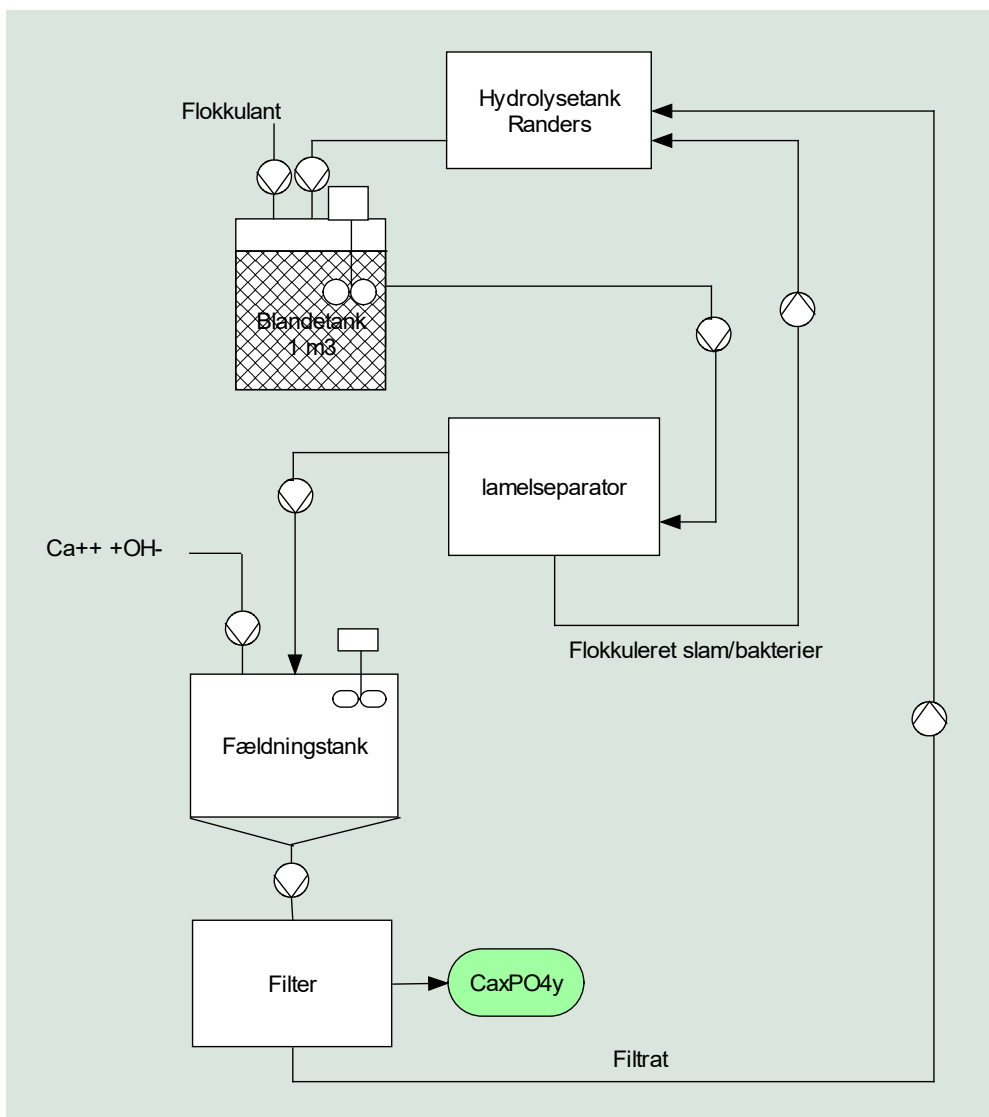
Laboratorieforsøgene viser, at flokkulering og separation ikke ødelægger bakterierne og mikroorganismernes aktivitet. Den tilsatte polymer binder ikke orthofosfat, så flokkuleringen har ikke nogen negativ effekt på fosfatgenindvindingen og den biologiske proces. I rejektvandet kan fosfat fjernes ved at hæve pH. Ved pH 9,5 er koncentration af frit fosfat i væsken <2 mg/L. Orthofosfat kan fjernes ved samtidig at tilsætte Ca (tilsat 2:1), hvorved mængden af frit fosfat kan reduceres til <1 ppm ved pH 9. Ved alle pH er koncentrationen af frit fosfat efter fældning ca. 8-10 mg/L mindre med tilsætning af calcium i forhold til de prøver, hvor der tilsættes alternative salte. Reaktionen er hurtig, så udfældningsprocessen kræver blot, at blandingen er vel omrørt. Ved tilsætning af ekstra orthofosfat forbliver orthofosfat opløst i væskefasen, hvis der er tilsat Mg(OH)₂, mens orthofosfat bindes, hvis der tilsættes Ca(OH)₂. Hvis der er tilsat calciumsalte, ender slutkoncentrationen i væsken på samme niveau, som uden tilsætning af ekstra orthofosfat. Det udfældede stof indeholder meget P og Ca (ca. 50 % af det udfældede materiale), og relationen mellem de to grundstoffer er ca. 1,5 mol Ca til 1 mol P. Ud over Ca og P udfældes der mindre mængder Fe og Mg. Tungmetalindholdet ligger under detektionsgrænsen for ICP-MS-analyserne. Der udfældes organisk materiale svarende til ca. 15 %w/w organisk materiale. Mængden af bundfald stiger med pH, nærmest eksponentielt, hvis der er tilsat Ca.

6. Pilotforsøg med genindvinding af fosfor

6.1 Design af pilotanlæg

HJORTKÆR Maskinfabrik og Teknologisk Institut har udarbejdet nedenstående design af et pilotanlæg, som blev benyttet til test af processen.

Design af pilotanlægget er vist på FIGUR 38.



FIGUR 38. Pilotopstilling.

Pilotanlægget indeholder en blandetank, hvortil der pumpes justerbare mængder af hydrolyseslam samt polymer. Blandetanken har en opholdstid på omkring en time ved en dosering på 1 m³/h. Herfra ledes kontinuert til en lamelseparator, hvorfra flokkuleret materiale med indhold af de bioakkumulerende bakterier ledes retur til hydrolysetanken.

Væsken fra lamelseparatoren ledes til en 1 m³ palletank med justerbar omrøring. Fældningsmidler med calciumioner kan tilsættes tanken. Det udfældede produkt kan frafiltreres med et tromlefilter, hvorefter væsken ledes retur til hydrolysetanken. Tromlefilteret er forsynet med en meget fin 42 µm filterdug.

6.2 Pilotanlæg

På FIGUR 39 og FIGUR 40 er vist den endeligt opbyggede pilotopstilling.



FIGUR 39. Pilotanlæg i Randers. Forrest ses et polymerindblandingsloop, herefter blandetank samt lamelseparator og bagerst i et telt en palletank med omrøring til udfældning af calciumfosfat.

Det er valgt at tillede polymeren i et blandeløp, som sikrer en effektiv indblanding i hydrolyseslammet, inden blandetanken nås.

Da lamelseparatoren er placeret lavere end blandetanken, løber væsken passivt til lamelseparatoren. Palletanken til fældning (med en justerbar omrører) er ligeledes placeret lavere end afløb fra lamelseparatoren, hvorfor væske kan tillede palletank passivt uden pumpe. Det samme gør sig også gældende ved tilledning til det efterfølgende tromlefilter, som er den lavest placerede enhed. I forhold til de pumper, der er vist på FIGUR 38, er det i det endelige pilotanlæg således kun fødepumpen og doseringspumpen til flokkulant, der er installeret, idet resten af transporten mellem de enkelte anlægsdele kan ske ved gravitation samt manuel dosering af Ca⁺⁺ / OH⁻.



FIGUR 40. Tromlefilter.

6.3 Pilottests

6.3.1 Separation af slam med lamelseparator

Hydrolyseslammet blev flokkuleret med en 300X fortynding af Bofloc P 6267 M (ca. 0,2 %). Herefter blev det flokkulerede slam ledt gennem lamelseparatoren.

Doseringen af polymer og aftapning af slam fra lamelseparatoren blev justeret, så der blev opnået en stabil drift uden flokke i rejkevandet – se FIGUR 41. Resultater af driftstest er vist i TABEL 8.

TABEL 8. Tests med lamelseparator.

Test nr.	Inputflow m ³ /h	Polymer- dosering l/h	Sekvens- tid s	% væske	o-P ind mg/L	o-P filtrat mg/L	o-P slam mg/L	pH filtrat
1	1	21	130	61,1	63,2	56		6,6
2	1,02	21	130	75,0				
3	1,5	36	89	70,9				

Forsøg 1 og 2 kørte stabilt i lange perioder (flere dage). I forsøg 3 blev sekvenstiden (interval mellem udlukning af bundslam) reduceret i forhold til flowet, men efter 1,5 time blev der observeret flokke i væskefasen. Det vurderes, at lamelseparatoren kan bringes til at operere ved 1,5 m³/h og muligvis 2 m³/h, hvis der optimeres yderligere.



FIGUR 41. Eksempel på input fra hydrolysetank til lamelseparator (tv) og det producerede rejeckt-vand (th).

Der blev udtaget prøver af hydrolyseslam og rejeckt vand fra lamelseparatoren samt slam fra lamelseparatoren, som er analyseret (TABEL 9 og TABEL 10). Over 95 % af det organiske materiale kan fjernes med lamelseparator (og ca. 90 % af alt TS). Omkring 20 % af alt fosfor ender i væskefasen. Resten er bundet til det organiske materiale eller er mineralsk bundet.

Efter lamelseparatoren er koncentrationen af magnesium halveret, jern er reduceret med 80-90 %, og calcium er reduceret med 70 %. Hydrolyseslammet indeholder ca. 26 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ (baseret på en enkelt analyse) og rejeckt vandet mellem 12-19 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$. Koncentrationen er så lav, at det ikke er oplagt at udfælde struvit; en metode, som i andre sammenhænge anvendes til at udfælde og genindvinde fosfor fra spildevand.

Mængden af opløst COD er målt i rejeckt vandet fra lamelseparatoren og ligger på under 100 mg/L. Dette er lidt højere end de fint filtrerede prøver fra laborieforsøget, men langt under COD i den dekanterede væske (se 5.2.5). Reduktionen i tørstof og organisk materiale er, som det ses i TABEL 11, høj med over 90 %, mens reduktionen i uorganisk materiale er omkring 80 %. Lamelseparatoren producerer således et godt oprenset rejeckt vand med en relativt lav koncentration af organisk materiale.

TABEL 9. Sammensætning før og efter lamelseparator. Hydrolyseslammet er inden tilsætning af polymer.

	TS	Uorganisk	pH	Ledningsevne	Orthofosfat
Hydrolyseslam	1,0-1,3%	28-30 %	6,9-7,0	960 – 1.340 µmS/cm	67-83 mg/L
Rejekt	0,09 - 0,12%	77-83 %	6,9-7,5	916 – 1.370 µmS/cm	43-46 mg/L
Bundslam	2,0 - 2,4%	28-29 %	6,7-6,9	1.250-1.470 µmS/cm	

TABEL 10. Sammensætning af uorganiske ioner før og efter lamelseparator. Hydrolyseslammet er inden tilsætning af polymer. Alle data i mg/L.

	Al	Cu	Fe	Mg	Zn	P	Ca	NH4-N	COD
Hydrolyseslam	22-26	9-11	340-350	48-50	4,8	270-280	260-279	26	
Rejektvand	-	-	5,4-6,4	24-25	-	48-49	78,3-78,9	12-19	70-80

TABEL 11. Reduktion af tørstof ved flokkulering og separation ved brug af lamelseparator.

	Fældning 1	Fældning 2	Fældning 4	Fældning 5
Tørstofforøgning	92,0 %	88,3 %	91,8 %	91,9 %
Organisk materiale, reduktion	96,8 %	96,3 %	97,5 %	97,1 %
Uorganisk materiale, reduktion	79,6 %	67,5 %	77,8 %	79,1 %

6.3.2 Fældningstest

Rejektvandet fra lamelseparatoren er anvendt til yderligere test af metoder til fosforindvindning. Der er udført en række fældningsforsøg med rejeckt vand fra lamelseparatoren ved brug af forskellige salte i palletankforsøg med 500-800 liter pr. forsøg. I forsøgene er tilledt: læsket kalk (58 % Ca(OH)₂) fra Vejle Kalk, Faxø hydratkalkpulver (100 % w/w Ca(OH)₂) og calciumklorid (77 % CaCl₂) fra Brenntag Nordic/DLG. Ved tilsætning af calciumklorid skete der ingen ændring af pH, hvorfor der også blev tilsat lud (3M NaOH) for at hæve pH. De udførte forsøg er angivet i TABEL 12.

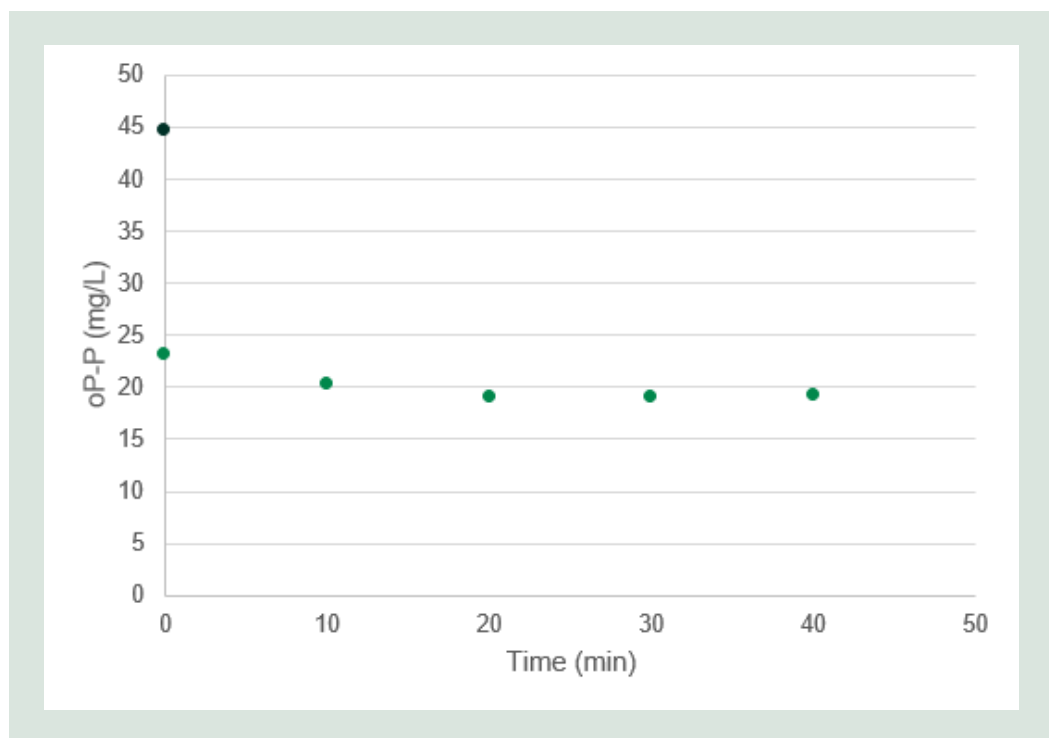
TABEL 12. Oversigt over fældningsforsøg udført på pilotanlæg.

Forsøg	Fældningsmiddel	Volumen	Calcium salt (g)	NaOH (mL)
1	Læsket kalk	500	308	
2	Calciumdihydroxid	500	110	
3	Læsket kalk	500	616	
4	Læsket kalk	500	308	
5	Læsket kalk	500	308	
6.1	Calciumklorid	500	215,5	
6.2	Calciumklorid	500	215,5	63
6.3	Calciumklorid	500	215,5	125
6.4	Calciumklorid	500	215,5	250
6.5	Calciumklorid	500	215,5	375
6.6	Calciumklorid	500	215,5	500

Forsøg	Fædningsmiddel	Volumen	Calcium salt (g)	NaOH (mL)
1	Læsket kalk	500	308	
2	Calciumdihydroxid	500	110	
3	Læsket kalk	500	616	
4	Læsket kalk	500	308	
6.7	Calciumklorid	510	215,5	1.020
7	Læsket kalk	500	408	
8	Læsket kalk	470	300	
9	Calciumklorid	800	339	1.400

Faxe hydratkalkpulver blev opslæmmet i vand og tilsat palletanken med rejeckt vand. Det var ikke muligt at få al kalken opløst efter tilsætning, så ved de øvrige forsøg blev der i stedet brugt enten læsket kalk eller calciumklorid. Ved tilsætning af læsket kalk stiger pH hurtigt til 8,5-9. Ved tilsætning af calciumklorid blev lud tilsat ad flere omgange for langsomt at hæve pH og dermed producere større krystaller/partikler.

Calciumsaltene blev tilsat palletanken under kraftig omrøring. Udfædningsprocessen forløb over en periode på 30-40 min, men selve udfædningsen skete hurtigt (<10 min).



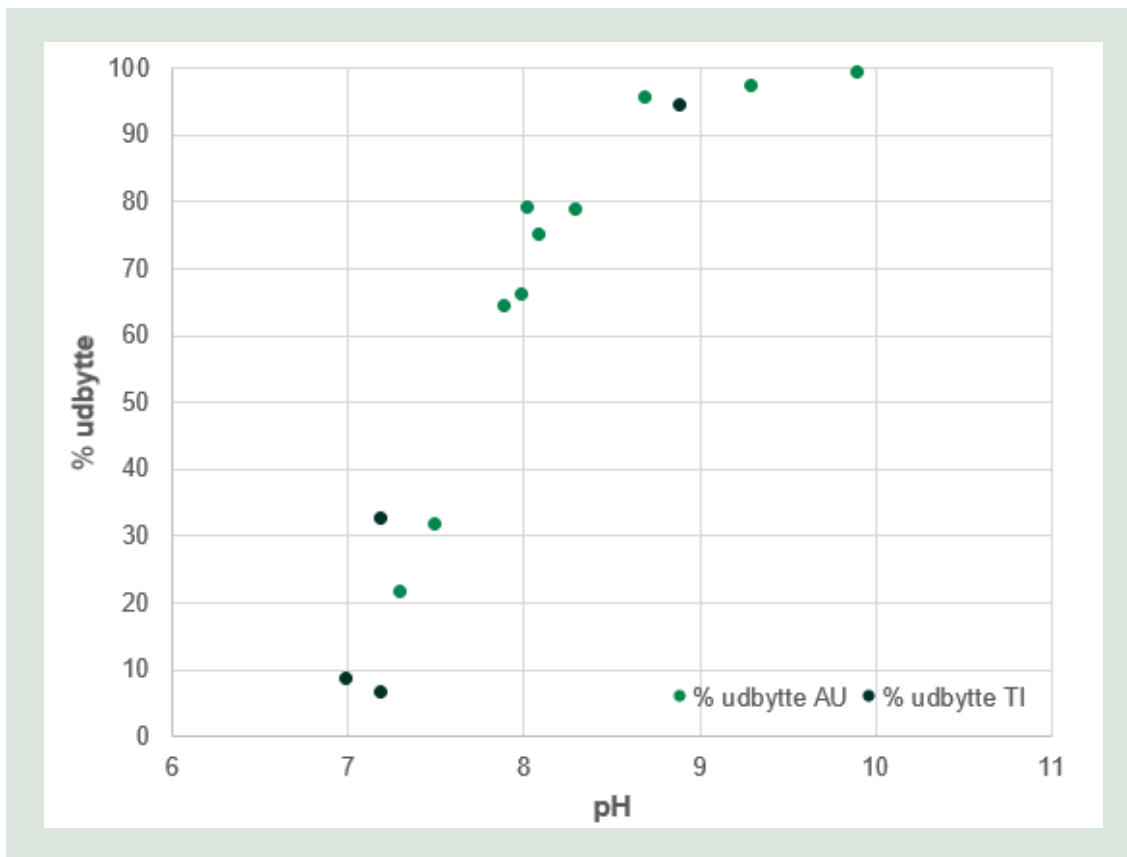
FIGUR 42. Orthofosfatkoncentration for fædnings 2, før tilsætning af kalk (mørk grøn) og efter tilsætning af kalk (lys grøn).

Mikroskopering blev anvendt til at undersøge de dannede partikler ved at udtage prøver efter 10, 20, 30 og 40 min. Mikroskopibillederne viser små krystaller, ofte indkapslet i flokke, formentlig bestående af udfædet organisk materiale. Krystallerne har en veldefineret rektangulær struktur. De dannede partikler er ca. 5-10 μm store, men ved langsomt at hæve pH, var det muligt at øge størrelsen. Krystallerne indkapslet i flokstrukturen gav irregulære partikler, som sedimenterede langsomt. Ved høj pH ses større krystaller end ved lavere pH-værdier. Et mikroskopibillede er vist på FIGUR 43.



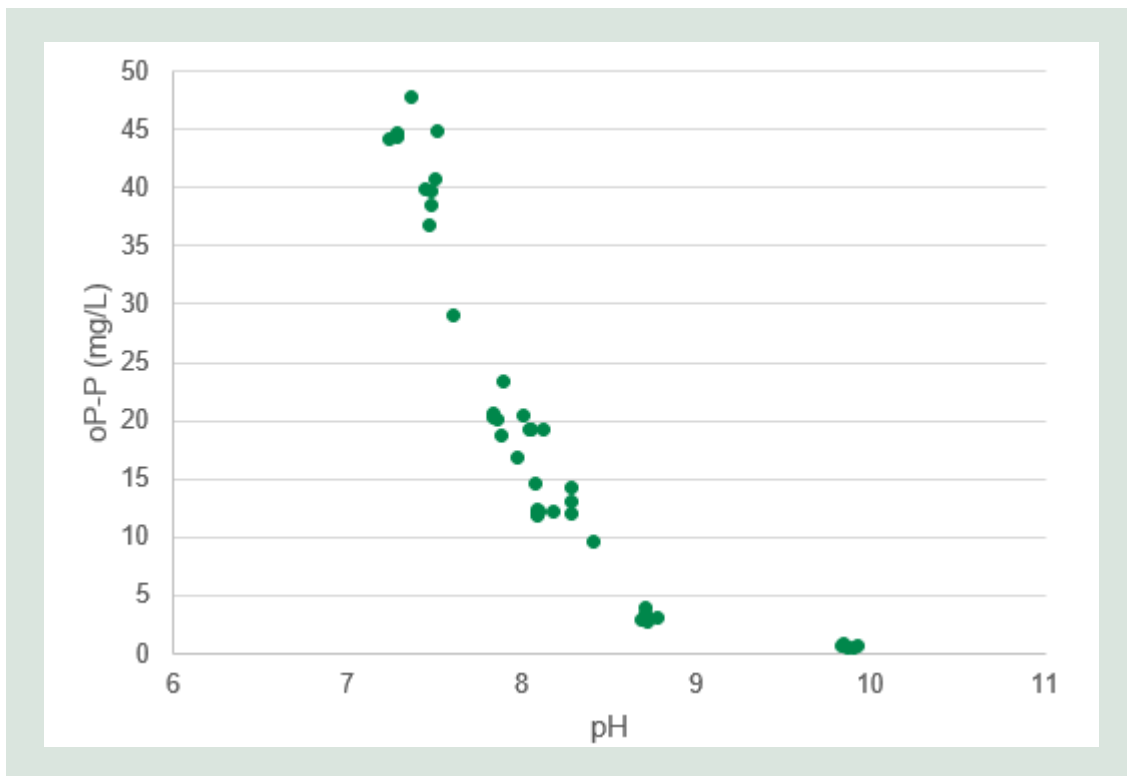
FIGUR 43. Fældningsbillede for prøve fra forsøg 3 efter 30 min. De største partikler på billedet er ca. 10 μm .

Partiklerne er filtreret fra væsken gennem et 0,45 μm sprøjtefilter, hvorefter væsken er analyseret. Der ses en meget entydig sammenhæng mellem slut-pH og mængden af fjernet orthofosfat (FIGUR 44). Figuren viser resultater fra både laboratorieforsøg (grønne) og pilotskala-forsøg (sorte), men konklusionerne er de samme. Ved en pH på omkring 8,5 fås et udbytte på 95 %, dvs. at 95 % af alt orthofosfat i væskefasen er udfældet som krystaller.



FIGUR 44. Fosforudbytte som funktion af pH. AU er resultater baseret på laboratorieforsøg, mens TI er resultater baseret på pilotskalaforseg.

På FIGUR 45 er vist tilsvarende data for slutkoncentration af orthofosfat i væsken, og det ses, at orthofosfatkoncentrationen i væsken, falder med pH og ligger under 5 mg/L ved en pH over 8,5. Det forventes, at slutkoncentrationen af orthofosfat i væsken er nogenlunde konstant og uafhængig af startkoncentrationen i rejeftvandet, hvorved udbyttet vil stige, hvis koncentrationen af fosfor i rejeftvandet kan øges.



FIGUR 45. Orthofosfatkoncentration efter fældning og filtrering gennem 0,45 µm sprøjtefilter.

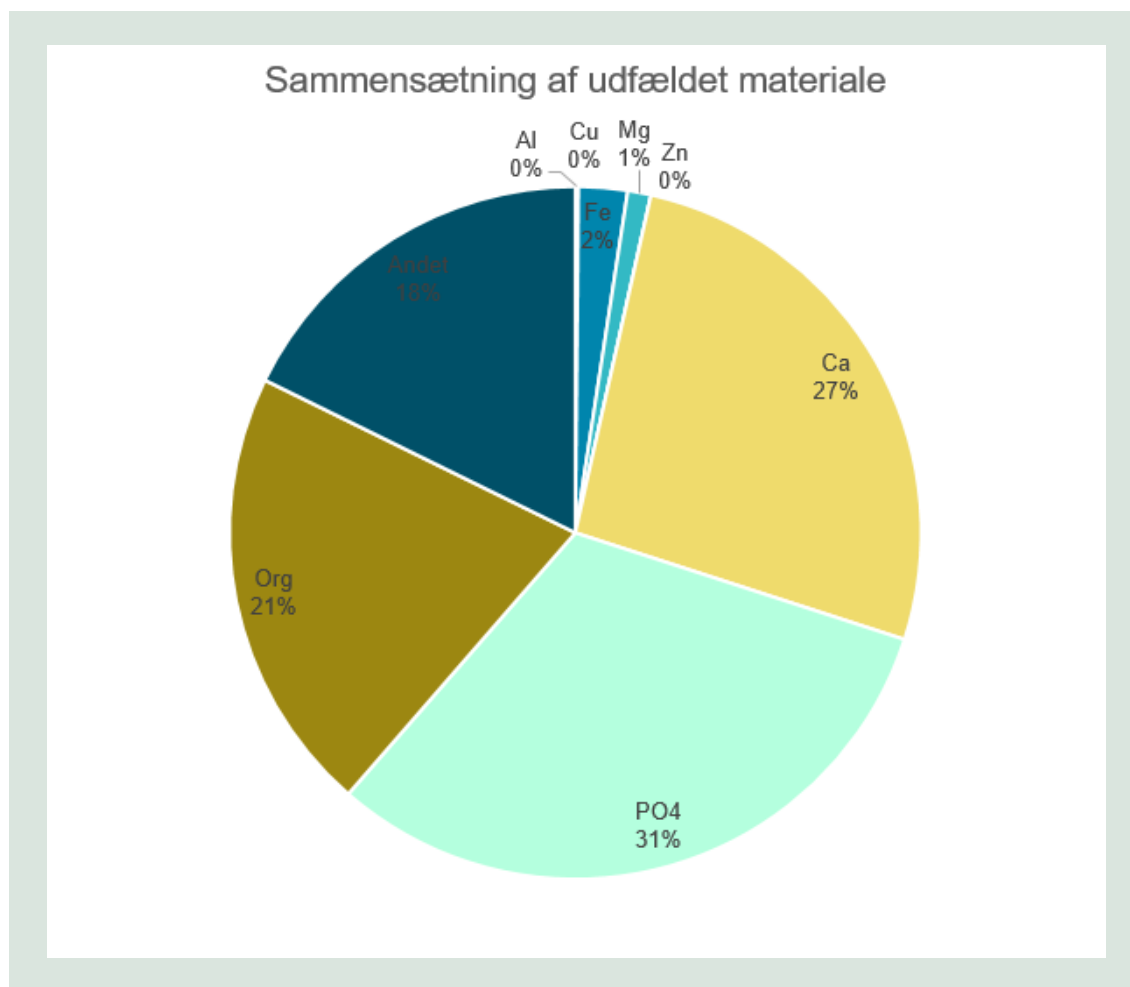
Det udfældede materiale blev ledt gennem tromlefilteret uden rotering af filteret – dvs. at filteret er anvendt som et passivt filter med 42 µm porestørrelse, som væsken blot passerer. I starten er væsken efter tromlefilteret meget turbid (uklar), svarende til at mange af partiklerne passerer filterdugen. Efterhånden som filtreringen forløber, opbygges en filterkage, og filtratet bliver renere. Til sidst ses ingen partikler eller flokke i væsken.

Fra den aflejrede filterkage af partikler/flokke på filterdugen er der udtaget prøver, som efterfølgende er analyseret. Sammensætningen af partiklerne er undersøgt ved brug af ICP-MS, hvor prøverne er tørret og efterfølgende analyseret (TABEL 13). Der er desuden foretaget målinger af tørstofindhold (105° C i et døgn) og glødetab (550° C i to timer).

Data for sammensætningen er angivet i FIGUR 46. Figuren er sammensat af analyser fra fældningsforsøgene nr. 6, 7, 8 og 9. Det ses, at calcium og orthofosfat udgør 55-60 % af den totale masse. Derudover er der 20 % organisk materiale. Jern og magnesium udgør kun 3 %, og der er således meget lidt jern i produktet i forhold til fosforgenindevinding fra nedsyret anaerob udrådnet slam (se FIGUR 11). Det samme gør sig gældende for det organiske stof, der for det nedsyrede anaerobt udrådnede slam udgjorde ca. 70 % mod kun 20 % for hydrolyseslammet. Ved at opstille en simpel ladningsbalance under antagelse af, at jern har valencen +3, fås en skæv ladningsbalance på 5,6 mol positive ladninger pr. kg udfældet materiale. Samlet målttes en koncentration af positive ladninger på 15,8 mol/kg. Det betyder, at den del af partiklerne, der ikke med de nuværende analyser er kvantificeret, formentlig er anioner som hydroxi-der, klorid, carbonat og sulfat. Et simpelt regnestykke viser, at hvis anioner alene er hydroxi-der, svarer det til 10 % af den samlede masse. Tilsvarende findes for de øvrige anioner hhv. klorid 20 %, carbonat 11 % eller sulfat 27 % af den samlede masse.

TABEL 13. Data fra ICP-MS på partiklerne fjernet ved brug af tromlefilter. Alle data er angivet i mg/g tørstof.

Fældning	Al	Fe	Mg	Zn	P	Ca
6.7	1,58	33,53	12,78	0,108	103,9	262,90
7	1,38	27,45	10,9	0,041	110,4	282,4
8	1,43	23,72	12,18	0,049	92,28	268,1
9	1,33	7,97	7,97	0,03	108,4	259

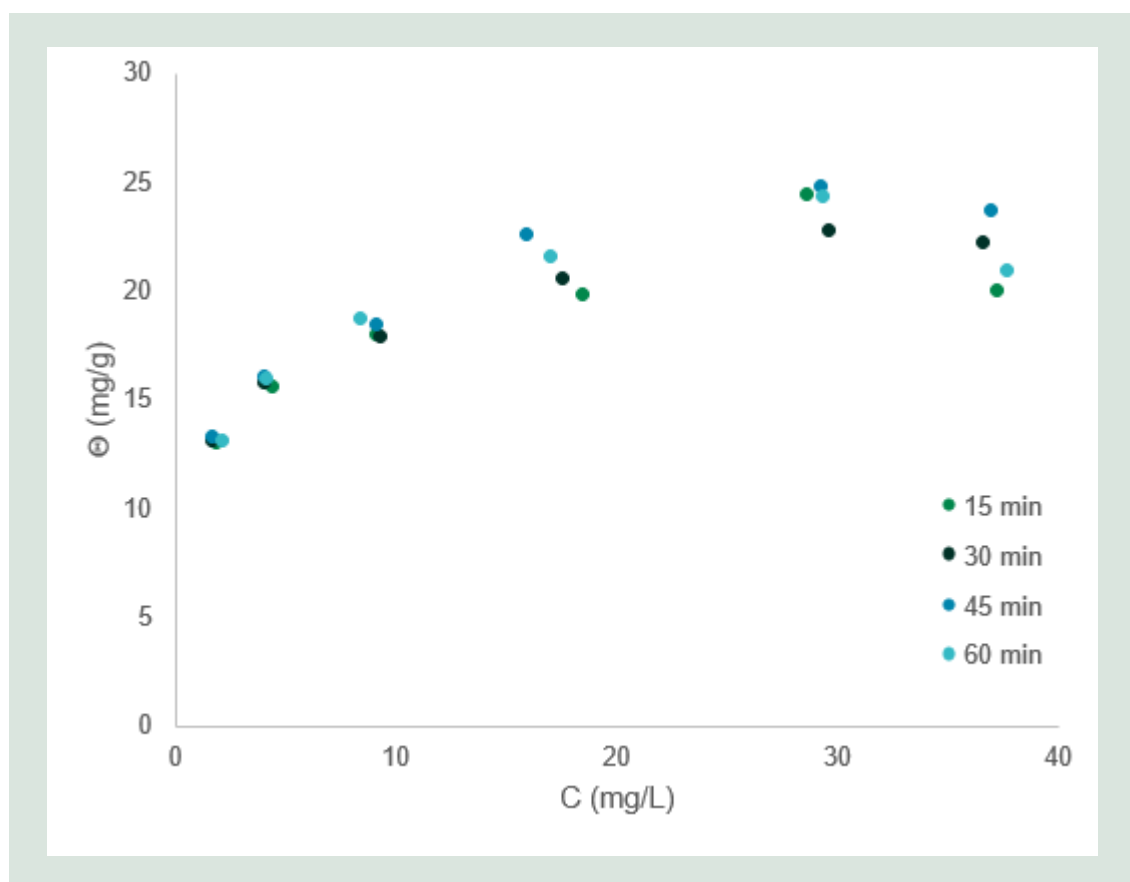


FIGUR 46. Sammensætning af fosforprodukt.

6.3.3 Adsorption med LDH

Som alternativ har projektet undersøgt muligheden for at adsorbere orthofosfat ved brug af Mg-LDH. I projektet er valgt Mg-LDH, da det ikke frigiver Zn (som ved syrenedsætningsforsøgene), og da pH er neutral, nedbrydes Mg-LDH ikke. Overløb fra lamelseparatoren (fældningsforsøg 9) er udtaget og anvendt til forsøgene. Der er fremstillet syv flasker med hver 100 ml af prøven og varierende mængde af Mg-LDH (0-320 mg). Prøverne er omrystet, og der udtages hvert kvarter prøver, som filtreres gennem et 0,45 µm filter, hvorefter koncentration af orthofosfat måles. I prøven uden Mg-LDH var koncentrationen af orthofosfat konstant og lig $43,6 \pm 0,4$ mg/L. Ud fra data er den beregnede mængde af adsorberet prøve per kg Mg-LDH afbilledet som funktion af orthofosfatkoncentrationen i væsken (FIGUR 47). Kapaciteten af LDH er på ca. 25 mg orthofosfat per g Mg-LDH, og selv ved den laveste koncentration bindes 12 mg

orthofosfat pr. g. Processen er hurtig, og det er begrænset, hvor meget ekstra orthofosfat der bindes efter 15 min.



FIGUR 47. Adsorption af orthofosfat til Mg-LDH.

Ligesom for det nedsyrede slam skal Mg-LDH renegeres, før det bliver rentabelt. Denne proces er ikke yderligere undersøgt. På nuværende tidspunkt fås Mg-LDH kun på pulverform, som kan være svær at fjerne fra væsken, hvorfor der kræves yderligere udvikling af metoden, inden den kan bruges i praksis.

6.3.4 Opsamling på resultater fra pilotforsøg

- Data fra pilotanlægget viser, at mere end 95 % af alt organisk materiale kan fjernes ved flokkulering og efterfølgende separation med lamelseparator.
- Rejektvandet indeholder 20 % af den totale mængde af fosfat i slammet i hydrolysetanken. Meget afhænger her af, hvordan fosfor fjernes fra spildevandet i renseanlæggets hovedproces, da kun den biologisk akkumulerede fosfat kan forventes frigivet i hydrolysetanken.
- Ved at tilsætte calciumsalte (Ca:P 2:1) er det muligt at binde >90 % af fosfat-mængden i rejevtvandet.
- Fosforproduktet indeholder 55 % calciumfosfat, 20 % organisk materiale og mindre end 5 % jern og magnesium. Partiklerne er små, men det forventes, at optimering af processen vil resultere i større partikler.

Det er muligt at tilbageholde de udfældede partikler ved filtrering, hvis filtreringsprocessen styres således, at den dannede filterkage bidrager til filterets effektivitet.

7. Businesscase for genindvinding af fosfor

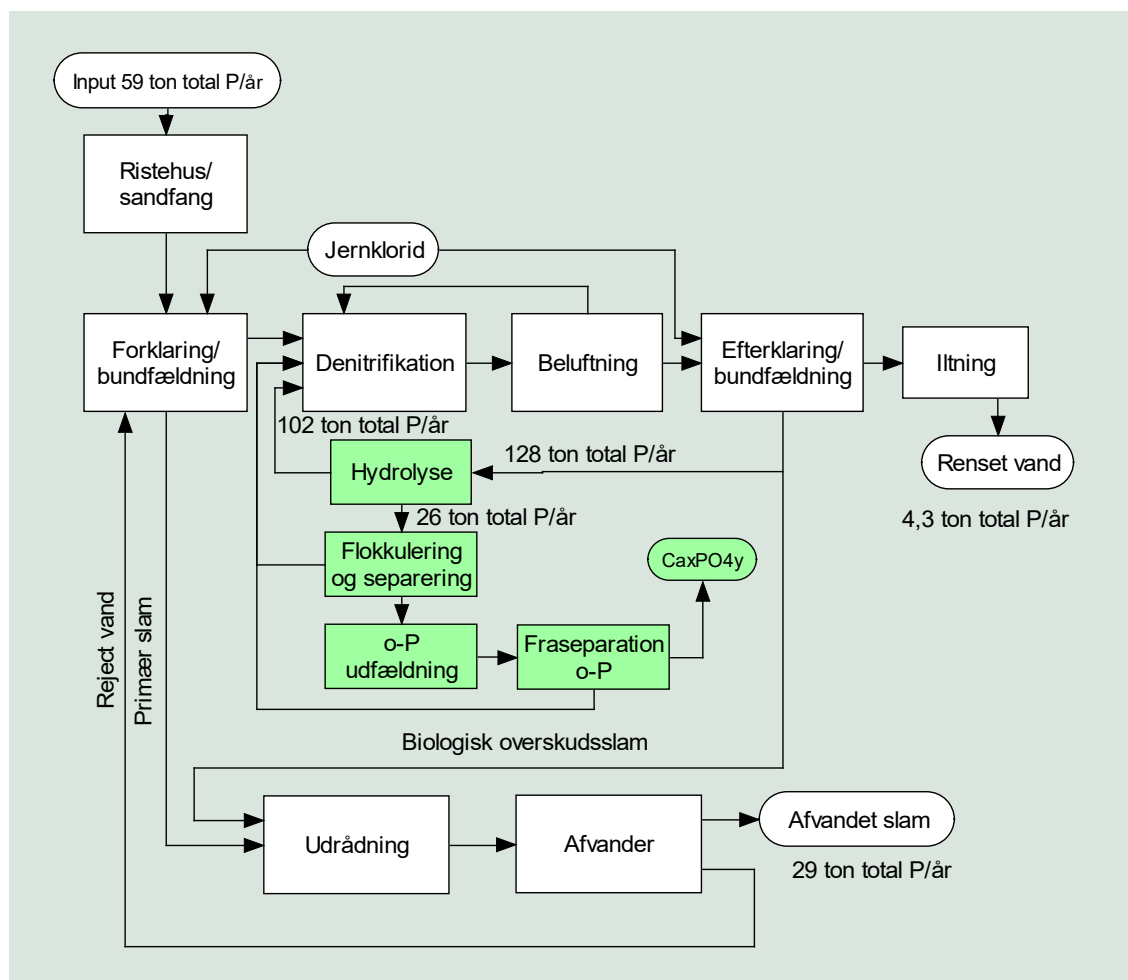
Baseret på data fra renselanlæggene, herunder særligt Randes Centralrenseanlæg, samt oplysninger indhentet i litteraturen og ved gødningsproducenter er der i det efterfølgende udarbejdet en foreløbig businesscase for den i projektet udviklede metode.

7.1 Potentiale

Randers Centralrenseanlæg modtager årligt 59 ton total P.

På baggrund af dette input af P er der foretaget beregninger på det mulige udbytte ved forskellige o-P-koncentrationer i hydrolysetanken. Hvis der opnås en gennemsnitlig o-P-koncentration på 40 mg/l i hydrolysetanken, svarer dette til 20 ton/år (34 % af input). Er det muligt at øge dette til 50 mg/l, vil det svare til, at der kan opnås 25,6 ton/år (43 % af input), og ved 80 mg/l vil det svare til, at der kan opnås 40,9 ton/år (69 % af input).

På FIGUR 48 er vist en beregning af total P i inputs og outputs og strømme i hydrolysetanken under antagelse af, at koncentrationen i hydrolysetanken kan hæves til 50 mg/l.



FIGUR 48. Massebalance for total P ved o-P=50 mg/l.

Ved en koncentration på 50 mg oP/l kan en mængde på 25,6 ton o-P fjernes med den undersøgte fældningsproces. Hvis man tilnærmet regner med 100 % effektivitet, fjernes således 25,6 ton/år. Analyserne fra projektet viser, at o-P i hydrolysetanken udgør 20 % af total P. Således må mængden af total P, som ledes ind i hydrolysetanken, udgøre $25,6/0,2=128$ ton total P/år. Output fra hydrolysetanken, som recirkuleres i slam og bakterier, udgør således 102 ton P/år.

Endelig kan mængden af total P i afvandet slam fra udrådningen beregnes til $59-25,6-4,3=29$ ton/år (mængden udgjorde tidligere 54,7 ton totalP/år (se FIGUR 4).

Det forventes, at 50 mg/kg er realistisk, da dette er nogenlunde opnået efter tilvæning af de fosforakkumulerende bakterier i nærværende projekt. Hvis man langsomt kan reducere jernkloriddoseringen, forventes det, at koncentrationen kan øges yderligere, men for en afklaring af, om det er muligt at nå de 80 mg/kg, kræves yderligere forsøg med en etableret demoløsning.

En sådan vil også kunne belyse langtidseffekterne af udtag af fosfor i hydrolysetanken på de procesmæssige fosforligevægte i renseanlæggets øvrige processer: Hvis den samlede fosformængde i renseanlægget reduceres ved udtag af fosfor i hydrolysetrinnet, er det således ikke urealistisk at forvente, at brugen af jernklorid til supplerende fosforfældning kan reduceres, hvilket vil give den biologiske fosforfjernelse endnu bedre vilkår. Dette må forventes samlet set at gøre mere fosfor tilgængeligt i hydrolysetanken, idet mængden af fosfor bundet som jernfosfat i renseanlæggets udrådnede overskudsslam samtidig vil falde.

7.2 Genvindingsgrad

Genvindingsgraden af total fosfor vurderes således at kunne nå mindst 43 % og muligvis så højt som 69 % ved yderligere tilvæning af de fosforakkumulerende bakterier med samtidig løbende reduktion af jernklorid.

Dette er absolut konkurrencedygtige genvindingsgrader.

7.3 Gødningsværdi

Værdien af gødningsproduktet er indledende vurderet baseret på analyserne af sammensætningen på tørstofbasis, her angivet som %-delen af totaltørstoffet:

Ca: 26 %

P: 11 %

(Kalцийfosfat = 55 %)

Mg: 0,8-1,2 %

Fe: 0,8-2,5 %

Al: 0,14 %

Zn: 0,003 %

Organisk materiale ca. 20 %

Allan Nielsen fra Flex Fertilizer System vurderer, at produktet har et forholdsvis højt organisk indhold, og at et jernindhold på 2,5 % er til den høje side, men ikke den lave koncentration på 0,8 %.

Yderligere oparbejdning og videreoprensning af produktet kan være interessant.

Erik Ervolder fra Hedeselskabet vurderer, at produktet formentlig kan afsættes, men vil blive vurderet som affald og derfor skal overholde kravene i bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål nr. 1001/2018 med heraf regelmæssig test af produktet. Dvs. test for

Cd, Hg, Pb, Ni per kg TS og per kg P og test for Cr, Zn, Cu, LAS, PAH, DEHP, og PCB pr. kg TS.

Det skal her bemærkes, at når fosfor trækkes ud fra spildevandsprocessen med den i projektet udviklede proces, eller hvis struvitprocessen ikke kan overholde krav for spredning af restslammet til landbrugsjord, stilles der krav mht. Cd, Hg, Pb og Ni per kg P. Processen vil derfor med de nuværende regler primært være relevant, hvis det bliver nødvendigt at afbrænde slam grundet overskridelse af kravene i bekendtgørelse 1001/2018. P.t. afbrændes slam fra ca. 20 % af spildevandsanlæggene, og her er processen umiddelbart relevant.

Struvit er den hyppigst anvendte metode til fældning og udvinding af fosfat fra en spildevandsvæskefase. Struvitudfældning kræver tilsætning af magnesiumsalte og base. Op til 75 % af omkostningerne til struvit udgøres af magnesiumsaltene (Melia et al., 2017). Calciumsalte er billigere end magnesiumsalte, hvilket reducerer udgiften til fosforindvinding. Derudover kræver processen ikke, at der er høje koncentrationer af ammoniumioner i væsken. Undersøgelser af udfældet fosfor fra spildevand tyder på, at gødningsværdien for calciumfosfat er lavere end for struvit. Bemærk dog, at gødningsværdien for calciumfosfat udfældet fra spildevand er væsentligt højere end for rene calciumfosfatprodukter (Bauer, Szogi and Vanotti, 2007; Achat et al., 2014). Derudover er calciumfosfat formentlig et bedre råmateriale for produktionen af gødningsprodukter sammenlignet med struvit, og calciumfosfat kan lagres som en fosforreserve (Magrí et al., 2020; Law and Pagilla, 2018).

7.4 Miljøgevinst

Miljøgevinsten ved etablering af processen er en besparelse på de sparsomme naturlige fosforressourcer, hvis processen etableres på et anlæg, hvor det ikke er muligt at udnytte fosfor på anden vis, fx via direkte udbringning på mark.

7.5 Estimat af behandlingsøkonomi

Der er udarbejdet et estimat for en løsning bestående af 2 lamelseparatorer til henholdsvis at fraseparere slamfraktionen i den første lamelseparator, udfælde o-P i fældningsenhed og fraseparere det fældede produkt i den anden lamelseparator.

Der er benyttet følgende baggrundsdata:

Hydrolysetank: 1.400 m³, opholdstid 1 dg.

Separationseffektivitet lamelseparator: 70 %

Lamelseparatorkapacitet: 2.000 ton/dag (for at kunne trække lidt mere ud)

Drift: 24h, 365 dage pr. år

Rejektvandsseparator: 511.000 ton/år – input: 730.000 ton/år

Bemanning: 0,2 person/dag

Strøm: 0,3 kWh/ton

Pris: 0,75 kr./kWh

Vedligehold: 100.000 kr./år

Råpolymer: 0,07 l/m³, 18 kr./kg

Fældning 1: Ca(OH)₂ 0,2 kg/ton – opslæmmes til læsket kalk; pris: Ca(OH)₂ bulk 1,5 kr./kg

Fældning 2: CaCl₂ 0,42 kg/ton, NaOH 0,34 kg/ton; pris: CaCl₂ 2,8 kr./kg, NaOH 6 kr./kg

Tilbagebetaling: 20 år, 3 % p.a.

FexCly-besparelse: 50 %; værdi: 1,4 kr./kg

Det er antages, at gødningsproduktet kan afsættes /behandles ekstra, så der opnås en indtægt på 1 kr./kg P.

Der er opstillet 5 cases:

A: o-P = 50 mg/kg, fældning med læsket eget produceret kalk

B: o-P = 50 mg/kg, fældning med CaCl₂ plus NaOH

C: o-P = 80 mg/kg, fældning med læsket eget produceret kalk

D: o-P = 80 mg/kg, fældning med CaCl₂ plus NaOH

E: o-P = 80 mg/kg, fældning med 25 % CaCl₂+NaOH af scenarie D + 75 % aflæsket eget produceret kalk (scenarie C).

TABEL 14. Behandlingsøkonomi.

Case	A	B	C	D	E
Case kr./kg P	Fældning 1	Fældning 2	Fældning 1	Fældning 2	Fældning 3
o-P rejektvand (mg/kg)	50	50	80	80	80
Ton P/år	25,6	25,6	40,9	40,9	40,9
Kapitalomkostninger (kr./kg P)	28,9	28,9	18,1	18,1	18,1
Driftsomkostninger (kr./kg P)	52,7	125,2	35,7	108,3	58,8
Indtægt+besparelser (kr./kg P)	9,7	9,7	6,4	6,4	6,4
Behandlingsudgift (kr./kg P)	71,9	144,5	47,4	120,0	70,4

Det ses, at behandlingsudgiften varierer fra 47 kr./kg P til 144 kr./kg P.

Scenarie E er et estimat på en løsning, hvor man udnytter muligheden for at producere lidt større krystalstrukturer med CaCl₂-tilsætning inden fældning med en blanding af NaOH og læsket kalk. Med dette scenarie opnås en pris på 70 kr./kg P.

Det skal til sammenligning nævnes, at en struvitløsning ifølge Jan Ravn, Herning Vand har en produktionsomkostning (driftsomkostning) på 138 kr./kg. Til direkte sammenligning er driftsomkostningen for scenarie E 59 kr./kg P. Det skal her understreges, at der er tale om et estimat for en mulig løsning med en række usikkerheder med hensyn til, hvad der i praksis kan lade sig gøre, ikke mindst vedrørende fraseparation af det udfældede calciumfosfat. Herudover bør mulighederne for anvendelse af calciumfosfatet som gødningsprodukt enten direkte eller ved iblanding i andre gødningsprodukter undersøges nærmere, før man kan tage endelig stilling til mulighederne for etablering af metoden. Prisen er selvsagt mange gange over prisen på fx rockfosfat (ca. 1 kr./kg), som er udgangspunkt for fremstilling af andre gødninger, eller som findes i form af langsomt virkende gødning. Når ressourcerne for rockfosfat på et tidspunkt er udtømte, vil prisen til gengæld stige voldsomt, idet der herefter kun vil være fosforkilder tilbage fra animalsk produktion eller fra spildevandsanlæg.

8. Diskussion og perspektivering

Målet med projektet var at udvikle en ny, kosteffektiv genvinding af fosforressourcen med fosforprodukt der kan indgå i et salgbart produkt til landbruget.

Den udviklede teknologi er et muligt alternativ til struvitudfældning for de anlæg, hvor det ikke er muligt af afsætte slam direkte til genanvendelse på landbrugsjord. Teknologien vurderes i sammenligning med struvitanlæg indledende til at kunne være konkurrencedygtig

Teknologien vurderes til at kunne opnå en høj udvindingsgrad (over 50 %) og et forholdsvis rent calciumfosfatprodukt, der dog p.t. indeholder 20 % organisk materiale. Produktet kan formentlig umiddelbart afsættes, hvis det overholder krav i bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål nr. 1001/2018, men det kan også tænkes oparbejdet yderligere. En positiv følgeeffekt af processen vurderes at være et reduceret forbrug af jernklorid på spildevandsanlægget.

For at kunne vurdere, om processen er et brugbart alternativ til struvitprocessen, kræves yderligere udvikling og demonstration af processen over længere tid i et endeligt separationssetup, herunder vurderes at især udfældningsteknologien skal udvikles yderligere. Endvidere skal gødningsproduktet evalueres i større producerede mængder, bl.a. med hensyn til eventuel iværksættelse af yderligere oparbejdning af gødningsproduktet og test af plantetilgængelighed.

9. Referencer

- Achat, D. L. Sperandio M, Daumer, M-L, Santellani A-C, Prud'Homme L, Akhtar M, More, C (2014) 'Plant-availability of phosphorus recycled from pig manures and dairy effluents as assessed by isotopic labeling techniques', *Geoderma*, 232–234, pp. 24–33. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.04.028.
- Bauer, P. J., Szogi, A. A. and Vanotti, M. B. (2007) 'Agronomic effectiveness of calcium phosphate recovered from liquid swine manure', *Agronomy Journal*, 99(5), pp. 1352–1356. doi: 10.2134/agronj2006.0354.
- Ervolder E, Hedeselskabet kommunikation vedr. gødningsanvendelse
- Gamst C, Rønndbjerg Pedersen C, Høgh Knudsen I, Elian J, Kallerup Pedersen J (2018) Recovery and reuse of [Mg-Al]-Layered Double Hydroxides following adsorption and desorption of phosphate from sludge, studentprojekt, Aalborg Universitet
- Kjølhede Jensen F, Juul H, Jacobsen M, Shugahi-Baniani R, Lund Hansen S (2018) Absorption of phosphate to Mg/Al-LDH', studentprojekt, Aalborg Universitet
- Law K and Pagilla K, (2018) Phosphorus recovery by methods beyond struvite precipitation (2018), *Water Environment Research*, 840-850, 90(9)
- Leegaard, A Maas Vølker A, Parsager Vennevold J, Schmidt LM, Omer Elmi MM, Videbæk Jørgensen N (2019) A comparative study of desorption methods for orthophosphate intercalated in ZnAl LDH, studentprojekt, Aalborg Universitet
- Lundehøj L, Jensen HC, Wybrandt L, Nielsen UG, Christensen ML, Quist-Jensen CA (2019). Layered Double Hydroxides for phosphorus recovery from acidified and non-acidified dewatered sludge. *Water Research*, Bind 153, 208-216.
- Magrí, A. Carreras-Sempere M, Biel C, Colprim J (2020) 'Recovery of phosphorus from wastewater profiting from biological nitrogen treatment: Upstream, concomitant or downstream precipitation alternatives', *Agronomy*, 10(7). doi: 10.3390/agronomy10071039
- Melia PM Cundy AB, Sohic CP, Hooda PS. Busquets R (2017) Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater, *Chemosphere*, 186, 381-395
10.1016/j.chemosphere.2017.07.089
- Nielsen A, Flex Fertilizer System kommunikation vedr. gødningsanvendelse
- Ravn J, Hering Vand kommunikation vedr. driftsøkonomi for struvitprocessen

Genindvinding af fosfor fra spildevandsslam 2 - Produktion af fosforgødning fra spildevandsslam

Projektet har fokuseret på at udvikle en kosteffektiv metode til genindvinding af fosfor fra biologisk spildevandsrensning. Der blev først arbejdet med genudfældning af syreopløst fosfor fra spildevandsslam, men dette løb ind i problemer med jernudfældning og utilstrækkelig renhed for et efterfølgende gødningsprodukt. Derfor blev fokus skiftet til biologisk fosforakkumulering i primærstrømmen under spildevandsrensning.

En effektiv metode blev udviklet, hvor fosforakkumulerende bakterier ophober fosfor under aerobe betingelser og frigiver den opbevarede fosfor under anaerobe betingelser. Herefter flokkuleres og separeres slam og bakterier med en lamelseparator. Fosforfældning udføres med calcium på rejektvandet, og det udfældede calciumfosfat separeres.

Testdata fra pilotanlægget viser, at mere end 95% af alt organisk materiale kan fjernes ved denne proces. Det udvundne fosforprodukt indeholder 55% calciumfosfat, 20% organisk materiale og mindre end 5% jern og magnesium.

Prisen for denne behandling er beregnet til at være 47 kr. per kg P, hvilket er konkurrencedygtigt i forhold til struvitprocessen. Produktet kan vurderes som afsætteligt, hvis det løbende overholder kravene i bekendtgørelse om anvendelse af affald til jordbrugsformål nr. 1001/2018.

En positiv bieffekt af processen er et reduceret forbrug af jernklorid på spildevandsanlægget. Yderligere udvikling og demonstration af processen over længere tid i et endeligt separations-setup er nødvendigt for at vurdere, om processen er et brugbart alternativ til struvitprocessen



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk