

UTVINNING AV FOSFOR OCH ANDRA
PRODUKTER UR SLAM OCH ASKA

DELRAPPORT

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

*Avd. för Vattenvårdsteknik, KTH

**Stockholm Vatten AB

Mars 2001

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 delrapport ”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“ och ”Fosforutvinning ur aska, Stockholm Vatten AB, R. Nr 54 nov-98”.

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

Ekonomiskt stöd för projektets genomförande har erhållits av Stockholm Vatten AB, varjämte samordnats med ett FoU-projekt om utvinning av produkter finansierat av MISTRA med Kristina Stark som forskarstuderande.

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1. SAMMANFATTNING	1
2. REKOMMENDATION	3
3. SLUTSATSER	4
4. BAKGRUND	7
5. METODER INOM FOSFATINDUSTRIN FÖR UTVINNING AV FOSFORPRODUKTER	9
5.1 Råvaror till fosfatindustrin	9
5.1.1 Kalciumfosfat från mineral	9
5.1.2 Andra råvaror	9
5.2 Utvinning av fosfor och fosforsyra	10
5.2.1 Termisk teknik	10
5.2.2 Upplösning och extraktion	14
5.3 Möjligheter att använda slam eller aska som råvara för befintliga anläggningar för utvinning av fosfor eller fosforsyra	15
6. KOMMERSIELLA SYSTEM FÖR UTVINNING AV FOSFOR OCH ANDRA PRODUKTER VID AVLOPPSVERK MED KEMISK FÄLLNING	16
6.1 Bakgrund	16
6.2 Utvinning av fosfor efter slamförbränning med BioCon-processen	18
6.3 Cambi och KREPRO system med termisk hydrolys	19
6.3.1 Bakgrund	19
6.3.2 KREPRO-Processen	21
6.3.3 Cambi-Processen	22
6.3.4 Kombinerad Cambi/KREPRO-process	23
7. BEDÖMNING AV KOMMERSIELLA SYSTEM FÖR HENRIKSDAL	25
7.1 Erforderligt kemikaliebehov vid Henriksdals avloppsverk	25
7.2 Inverkan av slammets oorganiska innehåll på återvinning av fosfor	29
8. ALTERNATIVA SYSTEMLÖSNINGAR FÖR PRODUKTUTVINNING	31
8.1 Översikt av metoder	31
8.2 Alternativa metoder för utvinning av fosfor från kemiskt slam	35
8.2.1 Utvinning av fosfor ur järnfosfat med hjälp av sulfid	35
8.2.2 Utvinning av fosfor vid användning av aluminium som fällningskemikalie	36
8.2.3 Utvinning av fosfor vid användning av kalk som fällningsmedel	37
8.2.4 Möjliga systemlösningar för produktutvinning ur slam	39
9. DISKUSSION AV MÖJLIGHETER ATT MINSKA KEMIKALIEBEHOV VID FOSFORÅTERVINNING	42
9.1 Kemikaliebehov	42

9.2 Effekter av alternativa driftsätt.....	43
9.3 FOU-behov.....	44
10. MINSKNING AV SLAMPRODUKTION GENOM HYDROLYS ELLER OXIDATION AV ORGANISKT MATERIAL OCH ENERGIUTVINNING	45
10.1 Metoder för att minska organisk slamproduktion.....	45
10.1.1 Översikt.....	45
10.1.2 Slamreduktion och utökad biologisk nedbrytning av organiskt material med biologiska metoder.....	45
10.1.3 Kemisk teknik för att minska slamproduktionen och öka den biologiska nedbrytbarheten.....	46
10.2 Termisk teknik för att minska slamproduktionen.....	46
10.2.1 Översikt av metoder.....	46
10.2.2 Superkritisk oxidation.....	47
10.2.3 Användning av slam till cementindustrin.....	48
10.2.4 Energiutvinning.....	49
11. KONSEKVENSBEDÖMNING AV SYSTEMVAL FÖR FOSFORUTVINNING UR SLAM FÖR HENRIKSDAL	51
11.1 Översikt av inverkan av faktorer.....	51
11.2 Bedömning av kemikaliebehov vid fosforåtervinning ur slam.....	51
11.3 Inverkan av driftsätt vid Henriksdals avloppsverk.....	52
BILAGA 1. BERÄKNINGSSAMBAND FÖR KEMIKALIEBEHOV	1
BILAGA 2. BERÄKNINGSEXEMPEL MED TILLÄMPNING PÅ HENRIKSDAL	1
B2:1 Uppmätta eller uppskattade värden.....	1
B2:1.1 Data för Henriksdals avloppsverk.....	1
B2:1.2 Data för KREPRO-processen i Helsingborg.....	2
B2:1.3 Data för BioCon-processen i Brönderslev.....	3
B2:2 Jämförelse mellan erhållna och uppskattad förbrukning.....	3
B2:2.1 Förbrukning med KREPRO-processen i Helsingborg.....	3
B2:2.2 Förbrukning med BioCon-processen i Brönderslev.....	4
B2:3 Beräkning av förbrukning för Henriksdal.....	5
B2:3.1 Aktuell förbrukning.....	5
B2:3.2 Förbrukning vid användning av KREPRO-systemet vid Henriksdal.....	8
B2:3.3 Förbrukning vid användning av BioCon -systemet vid Henriksdal.....	9
B2:3.4 Förbrukning vid kombinerad Cambi/KREPRO.....	9
BILAGA 3. LITTERATURFÖRTECKNING	1

1. SAMMANFATTNING

- (1) En studie har genomförts om hur fosfor kan återvinnas ur slam med speciell tillämpning för Henriksdals avloppsverk. Det har antagits vid studien att direkt tillförsel av slammet till jordbruk inte är möjlig beroende på t ex miljömässiga aspekter, avstånd till lämpliga landområden eller brist på acceptans och att minst ca 75% av fosfor skall återföras till kretsloppet.
- (2) Internationella studier av återvinning av fosfor ur avloppsslam har hittills främst inriktats mot reningsverk med biologisk fosforreduktion. I sådana system tas "lyxfosfor" upp av bakterier vid syrerika betingelser och denna fosfor avges sedan vid syre- och nitratfria betingelser. Två anläggningar finns i drift i Nederländerna med frigöring av fosfor för en delström av returslammet följt av utvinning av fosfor som kalciumfosfat. Frigöring av fosfat kan även ske i röt-kammaren och frigjord fosfor kan sedan utvinnas som produkt som kalciumfosfat eller magnesiumammoniumfosfat genom separat behandling av rejektvatten efter avvattning av röt-slammet. I Japan finns fem fullskaleanläggningar för utvinning av magnesiumammoniumfosfat.
- (3) Biologisk fosforreduktion (partiell eller långtgående) kan genomföras vid Henriksdals avloppsverk genom att införa en syre- och nitratfri zon i befintliga luftningsbassänger om denna zon tillförs tillräckligt mycket organiska syror. "Lyxfosfor" i bakterierna kan sedan frigöras i röt-kammare och en fosforprodukt kan erhållas genom separat behandling av rejektvatten. I röt-kammaren finns dock olika metaller (Fe, Al, Ca, Mg) som kan fälla ut frigjord fosfat och adsorberande ämnen som zeolit A från tvättmedel. Aluminium i zeolit A kan adsorbiera fosfor. Enbart biologisk fosforreduktion följt av frigöring av fosfat och produktutvinning kan endast återvinna ca hälften av fosfor till röt-kammaren vid långtgående biologisk fosforreduktion och uppställt mål om 75% fosforåtervinning kan inte uppfyllas.
- (4) För att uppnå en hög fosforåtervinning (över ca 75%) erfordras tillsats av kemikalier för att först lösa upp oorganiska slamkomponenter (inkl fosfat) och sedan upparbeta fosfat till en produkt. Tungmetaller frånskiljs vid upparbetningen så att en fosforprodukt erhålles med en hög renhet. Två sådana system har utvecklats i de nordiska länderna, Cambi/KREPRO och BioCon. Vid Cambi/KREPRO behandlas röt-slam genom termisk och kemisk hydrolys under tryck för att lösa upp olika slamkomponenter. Upplöst fosfat kommer sedan fällas ut som trevärd järnfosfat och ca 40% av järnet i röt-slammet kan återföras som fällningskemikalie i form av tvåvärd järnfosfat. Vid BioCon utnyttjas torkning och förbränning av avvattnat slam. Sedan lakas bildad aska ut med syra och fosfor utvinnas som fosforsyra med hjälp av jonbytesteknik. Med jonbytesteknik kan trevärt järn återvinnas (ca 90 %) och tungmetaller avskiljas till en liten delfraktion. En viktig skillnad mellan Cambi/KREPRO och BioCon är att slutprodukten för fosfor är järn(III)fosfat respektive fosforsyra och dessa kan ha olika värde som produkter.
- (5) Utifrån kemikalieförbrukning är de två systemen, Cambi/KREPRO och BioCon, relativt likvärdiga. I båda fallen kommer syra att utnyttjas för att (1) dels lösa upp oorganiskt material i slammet som tillförts från avloppsvattnet, (2) dels lösa upp det järn som tillförts från fällningskemikalier. Därefter kommer kemikalier (approximativt samma mängd) erfordras för att fälla ut olika oorganiska föreningar inkl. järnfosfat (Cambi/KREPRO) eller vid regenerering av jonbytare (BioCon). För Henriksdals avloppsverk erfordras vid nuvarande driftförhållanden ett kemikaliebehov på ca 200

kg/ton TS med hänsyn till oorganiskt material i inkommande avloppsvatten (och som tillförts slammet) och ca 600 kg/ton TS för att lösa upp utfällda järnföreningar från fällningskemikalien och efterföljande produktutvinning. Ett högt kemikaliebehov, ca 800 kg/ton TS, erfordras därför om rötslam från Henriksdal skulle behandlas enligt Cambi/KREPRO eller BioCon. Teoretiska beräkningar av kemikaliebehov utifrån stökiometri är i god överensstämmelse med erhållna förbrukningar rapporterade från Helsingborg (system enligt KREPRO) och Brönderslev (BioCon). De höga förbrukningssiffrorna av kemikalier för Henriksdal jämfört med Helsingborg (ca 400 kg/ton TS) och Brönderslev (ca 200 kg/ton TS) kan förklaras utifrån molförhållande av Fe/P i slammet som för Henriksdal var ca 1,9 (år 1999), för försöken vid Helsingborg ca 0,7 och för Brönderslev ca 0,2. Redovisade beräkningar i bilaga 2 visar att förbruknings-siffror även beror på faktorer som t ex om järnet är i tvåvärd eller trevärd form, recirkulering mellan slamhantering och avloppsvattenbehandling och överskott jämfört med stökiometriska betingelser vid utfällning eller regenerering av jonbytare.

- (6) Det kan ifrågasättas om den höga erforderliga kemikalieförbrukningen för att utvinna fosfor med hjälp av systemen Cambi/KREPRO och BioCon är motiverade med nuvarande driftsätt. Om däremot driftsättet förändras till långtgående biologisk fosforreduktion kan kemikaliebehovet minska ungefär med 50 %.
- (7) Introducerande försök har gjorts med biologisk fosforreduktion vid Henriksdals avloppsverk i en pilotanläggning. Försöken visar att inkommande avloppsvattens halt av organiska syror är för låg för att åstadkomma biologisk fosforreduktion. Erforderliga doseringar av ättiksyra för att öka den biologiska upptagningen av fosfor med 4 mg P/l (inkommande halt är 6 mg/l) uppgår till ca 420 kg/ton TS.
- (8) De höga erforderliga doseringarna av t ex ättiksyra för att åstadkomma biologisk fosforreduktion vid Henriksdals avloppsverk innebär att det bör vara gynnsamt att internt alstra de organiska syrorna. Detta kan bli gjort genom att behandla primärslam syrefritt (t ex vid försedimenteringen) eller behandla slam termiskt eller kemiskt (t ex med natriumhydroxid).
- (9) Med hjälp av tillsats av kalk eller natriumhydroxid (ev. i kombination med värme) till rötslam kan följande effekter nås: minskning av slammets halt av organiska innehåll med ca 30%, möjligheter att avdriva ammoniak som kan utvinnas som produkt (t ex som ammoniumsulfat) och erhållande av löst organiskt material med en hög andel lättnedbrytbart organiskt material och med låg kvävehalt. Det upplösta organiska materialet kan användas som kolkälla vid biologisk fosfor- eller kvävereduktion.
- (10) Alternativa system till Cambi/KREPRO och BioCon för fosforutvinning ur avloppsslam finns beskrivna i litteraturen med utgångspunkt från användning av andra fällningskemikalier än järn (aluminium och kalk), användning av sulfid och utnyttjande av termisk teknik för att överföra fosfor i aska till gasformig fosfor. Dessa system har potential att vara konkurrenskraftiga med Cambi/KREPRO och BioCon, men enbart för avloppsverk utan kemisk fällning med järn.

2. REKOMMENDATION

Vid hantering av slam i Stockholmsregionen kan det vara lämpligt att ha flera alternativa vägar. Fosforutvinning ur slam är en intressant teknik med betydande utvecklingspotential. Nuvarande driftsätt och användning av Cambi/KREPRO eller BioCon är tekniskt möjliga men leder till högt kemikaliebehov. Därför rekommenderas följande strategi för fosforåtervinning av fosfor:

- (1) Framställning av ett slam från avloppsvattenhanteringen som är lämpligt för fortsatt utvinning av fosfor ur slam. Lovande teknik för detta förefaller vara biologisk fosforreduktion med kompletterande kemisk fällning i filter för att nå låga utgående fosforhalter. För att åstadkomma den biologiska fosforreduktionen bör organiska syror produceras internt i avloppsverket. En viss del kan produceras från primärslam i försedimenteringen. En möjlig teknik är vara alkalisk hydrolys av rötslam kombinerad med ammoniakavdrivning även om denna teknik erfordrar tillsats av NaOH. I detta fall minskar slammängden betydligt, avdriven ammoniak kan tillvaratas som en produkt och en delström med en hög halt av lättnedbrytbart organiskt material (och låg kvävehalt) kan tillföras aktivslamsteget för att medge biologisk fosforreduktion och förbättrad biologisk kvävereduktion.
- (2) Det slam som sedan erhålles är lämpligt för att utvinna fosfor både med teknik som Cambi/KREPRO och BioCon. Dessa system bör dock före val av fosforutvinnings-system jämföras med alternativa system beskrivna i litteraturen och som med rimliga utvecklingsinsatser kan införas i full skala. System med biologisk fosforreduktion och återvinning av fosfor i en sidoström förefaller intressanta för att återvinna fosfor. Den fosforprodukt som kan erhållas har en relativt låg halt av föroreningar eftersom dessa främst är bundna till slamfasen och fosforprodukter utvinns från en vätskefas med en relativt hög fosforhalt. Möjligheter att utveckla sådan teknik kan vara av intresse att närmare utreda för Henriksdals avloppsverk eller studeras vid Hammarby Sjöstad.

3. SLUTSATSER

En bedömning har gjorts av hur fosforföreningar skulle kunna framställas på termisk väg eller våtkemisk väg med tillämpning utifrån driftbetingelserna vid Henriksdals avloppsverk. Dessa vägar är också de som utnyttjas inom fosfatindustrin. Studien har påvisat:

- (1) Termisk teknik med framställning av fosforsyra via förgasning av fosfor skulle sannolikt ge ett lågt fosforutbyte för slam från Henriksdals avloppsverk på grund av dess höga järnhalt. Järn binder nämligen fosfor starkt som fosforjärn. Termisk teknik är fortfarande i en inledningsfas för tillämpning på slam även om dess principer varit kända sedan 1775 (utvecklades av den svenske kemisten Scheele).
- (2) Termisk teknik för fosforutvinning utvecklas främst i Japan och Nederländerna. Det system som används i Nederländerna (Thermphos) förutsätter att aska tillförs. Förutom järn innebär askans innehåll av zink och koppar problem för processen. Teoretiskt skulle Thermphos kunna ta hand om all fosfor från avloppsverk i Nederländerna under förutsättning att askans sammansättning var lämplig.
- (3) Slammet kan slutligt behandlas med termisk teknik men först måste fosfor avlägsnas. Av speciellt intresse är teknik som först avlägsnar fosfor från slam varefter resterande slammängd tillförs cementugnar. Slammet innehåller värdefulla komponenter för cementindustrin som organiskt material (energikälla) och oorganiskt material (aluminium- och järnföreningar, sand och kalk). En för hög halt av fosfor försämrar cementens egenskaper.
- (4) Huvuddelen av rapporten har ägnats åt hur kommersiella system Cambi/KREPRO (och dess föregångare enbart Cambi eller KREPRO) och BioCon skall kunna användas för Henriksdals avloppsverk. Båda systemen utviner en ren fosforprodukt och återvinner fällningskemikalier. Båda systemen använder en upplösningsteknik med syra och en återvinningsteknik baserad på syra och bas.
- (5) För att beräkna behov av syra och bas användes som teoretisk bas stökiometriska formler, deras åtföljande effekter på alkalinitetsvärden och det därmed erhållna behovet av tillsats av syra eller bas. Teoretiskt framräknade förbrukningsvärden av syra och bas jämfördes sedan med uppgivna förbrukningssiffror för Helsingborgs avloppsverk med utnyttjande av KREPRO-systemet och för Brönderslevs avloppsverk i Danmark med utnyttjande av BioCon. En god överensstämmelse erhöles mellan angivna/uppmätta förbrukningssiffror och framräknade värden. Den teoretiska basen ansågs därför vara tillförlitlig och utnyttjades för att beräkna kemikaliebehov för Henriksdals avloppsverk främst med utgångspunkt från Stockholm Vattens Miljörapport 1999 och data för askans sammansättning från förbränning av rötslam från Henriksdal 1997.
- (6) De tre systemen – KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon kräver approximativt lika stor total mängd kemikalier räknat i ekvivalenter och approximativt i vikt (använda kemikalier har likartad ekvivalentvikt). Upplösningssdelen för slam eller aska kräver ungefär lika mycket kemikalier som det senare utvinningssteget (kemisk fällning eller jonbyte) av olika produkter.
- (7) För ett bestämt slam är det sannolikt att teknik baserad på upplösning följt av ett återvinningssteg medför ett likartat kemikaliebehov. Behov av kemikalier är något lägre

om järnet föreligger i tvåvärd jämfört med trevärd form men skillnaderna är relativt liten. Små fördelar kan därför erhållas med hänsyn till kemikaliebehov om järnet föreligger i tvåvärd form (rötslam eller slam från pyrolys) jämfört med i trevärd form (förbränning, våtoxideration och suprakritisk oxideration). Av större betydelse torde vara hur lätt metaller och fosfat kan lösas ut och en alltför hög temperatur vid förbränning kan överföra fosforföreningar till en mycket svårslöslig form. Tvåvärt järn är mer lösligt än trevärt järn och aluminium.

- (8) Medan systemval (KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon) inte har en alltför stor betydelse för total kemikalieförbrukning har däremot slammets innehåll av oorganiska makroämnen (järn, aluminium, kalcium och magnesium) en stor effekt. Detta visas av följande förbrukningssiffror för kemikalier för KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon (baserat på ekvivalenter och en genomsnittlig ekvivalentvikt för använda kemikalier på 45 g/ekvivalent) för återvinning av ca 80 % fosfor:

System	Total förbrukning av kemikalier		Anmärkning
	ekv/ton TS	kg/ton TS	
Bränderslev, BioCon	5870	264	Värden enligt tillståndsprövning
Helsingborg, KREPRO	9490	427	Uppmätta värden
Henriksdal (beräknat)			
BioCon	19380	870	Värden enligt beräkningsmodell
KREPRO	15150	680	Värden enligt beräkningsmodell
Cambi/KREPRO	16400	740	Värden enligt beräkningsmodell

De något högre beräknade värdena för BioCon beror på att trevärt järn löses upp istället för tvåvärt järn som vid upplösning av rötslam. Beräkningarna bör dock mer ses som en uppskattning och val av system torde mer bero på andra faktorer än kemikalieförbrukning. Oberoende av system förefaller ett kemikaliebehov föreligga på åtminstone 700 kg/ton TS med nuvarande betingelser vid Henriksdal.

- (9) Skillnader för förbrukningsvärden mellan Bränderslev, Helsingborg och Henriksdal beror på hur mycket järn som använts vid reningen. Kvoten Fe/P var i Bränderslev 0,2 mol/mol (0,36 kg/kg), i Helsingborg 0,7 mol/mol (1,3 kg/kg) och i Henriksdal 1,9 mol/mol (3,4 kg/kg). Total förbrukning av kemikalier i kg kemikalier/ton TS kunde approximativt anges som:

$$200 + 160 * (\text{kg Fe/ton TS})/(\text{kg P/ton TS})$$

Värdet 200 kg/ton TS som grundvärde för förbrukningen beror på närvaro i slammet av aluminium-, kalcium- och magnesiumföreningar och kan även ses som ett minimivärde på förbrukning av kemikalier.

- (10) Den energi som kan utvinnas per dygn på grund av ett slams innehåll av organiskt material i ett behandlingssteg är approximativt $14,0 * (\text{COD}_{\text{in}}, \text{kg/dygn} - \text{COD}_{\text{ut}}, \text{kg/dygn})$ MJ. Den utgående COD mängden kan utvinnas i ett efterföljande steg.
- (11) De höga beräknade förbrukningssiffrorna för Henriksdal motiverar bättre kunskaper om hur dessa skall kunna minskas. Kunskapsbehov identifierades för:

- Olika slams sammansättning med hänsyn till järn, aluminium, kalcium och magnesium och hur dessa metaller kan lösas ut från slammen vid olika betingelser
 - Möjligheter att partiellt ersätta svavelsyra med kolsyra, organiska syror eller vätejoner producerade av nitrifikationsbakterier för att lösa ut olika komponenter ur slam
 - Effekter av syra- eller bastillsats på slams organiska innehåll inkluderande organiska fosfor- och kväveföreningar
- (12) Möjligheter till fosforåtervinning är till stor del beroende på det slam som bildas vid reningsprocesserna. Ökad andel av fosforavlägsnande med hjälp av biologisk teknik underlättar och minskar kostnaderna för fortsatt återvinningsteknik. Ersättning av järnsalter som fällningskemikalie med aluminiumsalter eller kalk är värt att närmare utvärdera, eftersom dessa fällningskemikalier kan återvinnas med basisk teknik respektive förbränning. Detta kan medföra ett minskat behov av kemikalier för fosforåtervinning.

4. BAKGRUND

Behovet av att tillvarata resurser har länge insetts. Svante Arrhenius (1919) avslutar sin bok "Kemin och det moderna livet" med orden:

"vad som jämväl bör tillämpas på all klok hushållning, det som inom den engelsktalande världen under namn av "kemistens budord" kända påbudet:

"Thou shall not waste"

Du skall icke ödsla. Det är de så kallade avfallsprodukterna, som skola tillvaratagas för att åstadkomma det största möjliga utbytet av arbetsfliten. Däri ligger också omtanken om framtiden, denna oskattbara omsorg som lyft människan från vildens tillstånd till den civiliserade mannens höga ståndpunkt."

Arrhenius åsikter är i linje med de uppfattningar som kommer till uttryck i Brundtland-rapporten och Agenda 21. Inom slamområdet har olika arbeten presenterats för att närma sig uthållighet (se t ex Hultman m fl, 1997). Ofta har användning av slam i jordbruk setts som den lämpligaste och som en uthållig teknik för slam användning om slammet uppfyller olika kvalitetskrav. Den debatt som förts om slam användning inom jordbruket har visat på stora svårigheter att nå acceptans för denna användning. Ett alternativ som alltmer börjar att uppmärksammas är utvinning av produkter ur slam. Med en sådan teknik kan nyttiga ämnen tillvaratas samtidigt som skadliga ämnen kan tillföras ett litet delflöde för separat behandling.

Samarbete har förelegat sedan flera år mellan Stockholm Vatten AB och avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, och resulterat i rapporterna "Uthållig slamhantering - Förstudie" (Hultman m fl, 1997) och "Fosforutvinning ur aska" (Levlin m fl, 1998). Föreliggande rapport bygger vidare på detta samarbete och ingår i utvecklingsarbetet vid Stockholm Vatten AB "Utredning om långsiktigt uthållig hantering av avloppsslam" och detta arbete skall vara slutfört år 2005.

Målet med föreliggande projekt är 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 tillfångarna på fosforhaltig apatit uppskattas till 100-200 år med dagens brytningstakt. Andra värdefulla produkter är fällningskemikalier, organiskt material och energi.

Delrapporten beskriver sju huvuddelar:

- (1) Fosforutvinning inom fosfatindustrin. Avsikten är att beskriva om denna teknik även kan utnyttjas för avloppsverk.
- (2) System för utvinning av fosfor och andra produkter vid avloppsverk med kemisk fällning. Detta svarar mot tekniken vid Henriksdals reningsverk. De kommersiella system som främst finns är Cambi-KREPRO och BioCon.
- (3) Utveckling av en beräkningsmodell för syra- och basbehov vid användning av KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon och jämförelse av beräkningsmodellen med data från KREPRO (Helsingborg) och BioCon (Brönderslev).

- (4) Tillämpning av beräkningsmodellen för att beräkna kemikalieförbrukning av syra och bas utifrån aktuella driftförhållanden vid Henriksdal.
- (5) Användning av beräkningsmodellen för att bedöma effekt av minskad järndosering vid Henriksdals avloppsverk t ex genom att införa partiell biologisk fosforreduktion samt identifiering av lämpliga fortsatta studier.
- (6) Alternativa delsystem till tidigare beskrivna systemlösningar.
- (7) Sammanställning och utvärdering av studerade system och rekommendationer.

5. METODER INOM FOSFATINDUSTRIN FÖR UTVINNING AV FOSFORPRODUKTER

5.1 Råvaror till fosfatindustrin

5.1.1 Kalciumfosfat från mineral

Den dominerande fosforkällan för fosfatindustrin är olika kalciumfosfater där den mest förekommande är apatit. Naturligt förekommande fosfat finns främst som sedimentärt material (fosforit) med fyndigheter t ex i Marocko, forna Sovjetunionen, Kina, Sydafrika och i Europa i Finland. Kalciumfosfater med kristallina egenskaper och med högre renhet finns i mindre utsträckning.

5.1.2 Andra råvaror

Apatit som restprodukt vid järnframställning är en möjlig råvara för fosfatindustrin. I högfosformalm kan fosforhalten uppgå till ca 1% i form av apatit. År 1981 var priset för fosforfattig malm 29% högre än för fosforrik. Efter separering av apatiten kan denna användas som råvara för produktion av fosforsyra på liknande sätt som inom fosfatindustrin. Avfosforisering av järnmalm och utvinning av fosforsyra har bl a redovisats i en doktorsavhandling vid KTH (Zhang, 1987).

Mineral där fosfat är bundet till järn eller aluminium är vanligare förekommande än kalciumfosfatmineral men har inte fått någon betydelsefull användning som fosforråvara (Corbridge, 1995). Fosfat skulle även kunna utvinnas ur havsvatten som på större djup innehåller 0,1 mg P/l om fosforbrist skulle erhållas i framtiden.

Fosfor framställdes först ur urin och upptäcktes 1669 av köpmannen Brandt i Hamburg, som för att hjälpa upp sina dåliga affärer, slagit sig på alkemi, dvs guldmakeri. Han framställde en gång vid sina försök ett besynnerligt ljusgult, mjukt, halvgenomskinligt ämne, som lyste i mörkret, varför det fick namnet fosfor (ljusbärare). Det antändes ytterst lätt och brann med utveckling av tjock vit rök (av fosforsyra). Upptäckten väckte oerhört uppseende och det nya ämnet betalades till en början med sin vikt i guld (Arrhenius, 1919).

Den svenske kemisten Scheele grundade 1775 en teknik som ännu på början av 1900-talet var en mycket använd metod. Den fosforhaltiga råvaran utgjordes av aska från brända ben. Denna aska innehåller en hög halt kalciumfosfat. Den behandlades med svavelsyra, då man får surt kalciumfosfat, som glödgas med kol, varvid fosfor avgår i gasform och förtätas till fast form vid inledning av vatten (Arrhenius, 1919). Denna råvara kan få förnyat intresse med hänsyn till svårigheter att avyttra benmjöl.

Gödsel är en annan möjlig råvara för fosforindustrin. Gödseln kan sedan behandlas på likartat sätt som vid avloppsvattenrening, t ex biologisk behandling följt av kristallisation eller utfällning (Greaves m fl, 2000). Det är även möjligt att utgå från aska av gödsel och sedan t ex behandla denna på liknande sätt som aska från brända ben (Schipper, 2001).

Ytterligare en tänkbar fosforråvara är avloppsvattens och latrins innehåll av fosfor. Med olika tekniker kan t ex kalciumfosfater eller magnesiumammoniumfosfat fällas ut från en separat delström (Driver m fl, 2000, och Durrant m fl, 2000).

5.2 Utvinning av fosfor och fosforsyra

Fosforsyra kan utvinnas ur kalciumfosfater antingen på termisk väg eller med hjälp av upplösning med syra följt av koncentring av bildad fosforsyra. Främst använd är den våta metoden med tillsats av syra, medan den termiska tekniken är dyrare men ger en renare produkt. Linke (1999) har sammanställt litteratur på området och även studerat möjligheter att utvinna fosforsyra ur slam.

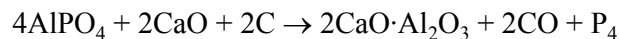
5.2.1 Termisk teknik

Produktion av fosfor från kalciumfosfat med termisk teknik kan schematiskt skrivas:



Vid den tekniska utformningen används ofta en elektrisk ugn och en blandning av apatit, sand och kol hettas upp i ugnen upp till 1450 °C. Reaktionen är starkt värmekrävande (endoterm) och elektricitetsbehovet är ca 12 MWh per ton fosfor. Järn i malmen bildar en smälta av fosforjärn, FeP, som kan tappas av separat eller separeras efteråt från den bildade slaggen. Det finns ingen kommersiell metod att framställa fosfat ur fosforjärn.

Den elektriska ugnen drivs mest effektivt om råvaran har en hög fosforhalt, jämn sammansättning, välkontrollerad partikelstorleksfördelning, låg föroreningshalt och god fysikalisk styrka. Tillförd apatit kan innehålla betydande mängder järn och aluminium (t ex från lera) som binder fosfor och därmed minskar utbytet. Det går dock att vid ca 1600 °C utvinna fosfor ur aluminiumsulfat i närvaro av kol och kalk:

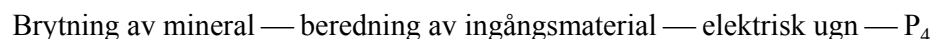


Det bildade kalciumaluminatet kan utnyttjas som råvara till cement.

Kolkällan vid förbränningen är normalt från koks men vid mindre anläggningar används ibland kol. Detta är betydligt billigare än koks men ger upphov till flyktiga organiska ämnen, vilket ökar förbrukningen av elektricitet och de organiska ämnena kan kondensera tillsammans med fosfor och försämra dess renhet och i övrigt leda till driftstörningar.

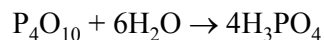
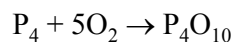
Kiseldioxid (sand) är det tredje viktiga råmaterialet vid framställning av fosfor på termisk väg. Denna kan binda kalk i fosfatmineralet och producera en vätskeformig slagg. Kiseldioxiden måste vara torr, ha en låg föroreningshalt och lämplig partikelstorlek.

Det principiella sättet att framställa fosfor kan därför redovisas enligt:



Den första viktiga användningen av fosfor var till tändstickor och grundläggaren av den framgångsrika svenska tändsticksindustrin var J.E.Lundström, som 1845 anlade den första början till Jönköpings tändsticksfabrik (Arrhenius, 1919, Emsley, 2000).

Den viktigaste användningen av fosfor är dock för närvarande att framställa fosforsyra som i sin tur kan utgöra råvara för framställning av olika fosfatföreningar. Framställning av fosforsyra från elementär fosfor sker genom förbränning med överskott av luft till P_4O_{10} följt av tillsats av vatten så att fosforsyra (H_3PO_4) bildas, dvs:



Oxidationen av fosfor ger en värmeutveckling så att energi kan utvinnas. Den koloxid som bildas vid framställning av fosfor kan även utnyttjas för energiutvinning.

I en kort notis i tidskriften Kemivärlden (2000) anges:

"I Japan har man tagit fram ett system för återvinning av fosfor ur askan efter förbränning av avloppsslam. Askan innehåller upp till 20 procent fosfor i formen P_2O_5 , och man räknar med att askan kan ge ett väsentligt bidrag till Japans fosforförsörjning. Redan idag produceras 300 000 ton aska av det här slaget. Det mesta deponeras. Askan blandas med ca 10 procent koks och hettas upp i en elektrisk ugn till 1300 - 1500 °C. Fosfor övergår i gasform och återvinns i en vattenfylld kondensator. Samtidigt separeras resten av den smälta askan till slagg och flytande metall. NKK Corp och Nippon Industrial Co har tagit fram metoden, som nu ska flyttas ut från laboratoriet till en pilotanläggning för kontinuerlig drift."

Utifrån den korta notisen är förfarandet mycket snarlikt den teknik som utvecklats sedan lång tid utifrån bl a Scheeles arbeten från 1775 för att utvinna fosfor på termisk väg. Sand behöver sannolikt inte tillsättas pga att askan redan innehåller detta.

Processen beskrivs även i ett patent från USA (Nakahara m fl, 2000) från NKK Corporation. I patentet anges formlerna som angetts ovan för framställning av fosfor från kalciumfosfat och aluminiumfosfat och för framställning av fosforsyra från P_2O_5 . Lämplig temperatur för processen anges i patentet till 1000 – 1250 °C. Som en möjlig kolkälla för fosforframställningen anges karboniserat slam (slam som upphettats till ca 400 – 700 °C utan lufttillträde efter föregående avvattning).

Olika försöksresultat från laboratorieförsök anges schematiskt. Försöken visar på en betydelsefull minskning av askans fosforhalt men den är inte fullständig. Redovisade resultat anges i tabell 1.

Vid bedömning av återvinningsgrad av fosfor måste hänsyn tas till den minskning av massa som erhållits vid värmebehandlingen. Beräknade värden av fosforåtervinning redovisas i tabell 2.

Tabell 1. Erhållna resultat vid olika försök att termiskt utvinna fosfor (Nakahara m fl, 2000)

Exempel, nr		Sammansättning, %				
		P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	Före	15,8	4,02	2,13	21,4	45,8
	Efter	4,4	4,7	1,7	24,5	53,3
2	Före	15,8	4,02	2,13	21,4	45,8
	Efter	4,8	4,6	1,7	24,3	52,0
3	Före	8,3	2,8	1,7	6,2	13,9
	Efter	7,2	7,8	3,2	16,9	38,2

Experimentella betingelser:

Exempel 1. 100 g aska från avloppsverksslam, 10 g grafit pulver, upphettning vid 1150 °C under 30 min i närvaro av kvävgas.

Exempel 2. 100 kg av aska från avloppsverksslam och 10 kg kokspulver (och polyvinylalkohol för att få granuler). Temperatur 1150 °C och tillförselhastighet 20 kg/h.

Exempel 3. 200 g torkat slam behandlat vid 500 °C för karbonisering under 120 min i närvaro av kvävgas. Temperatur 1150 °C och behandlingstid 30 min.

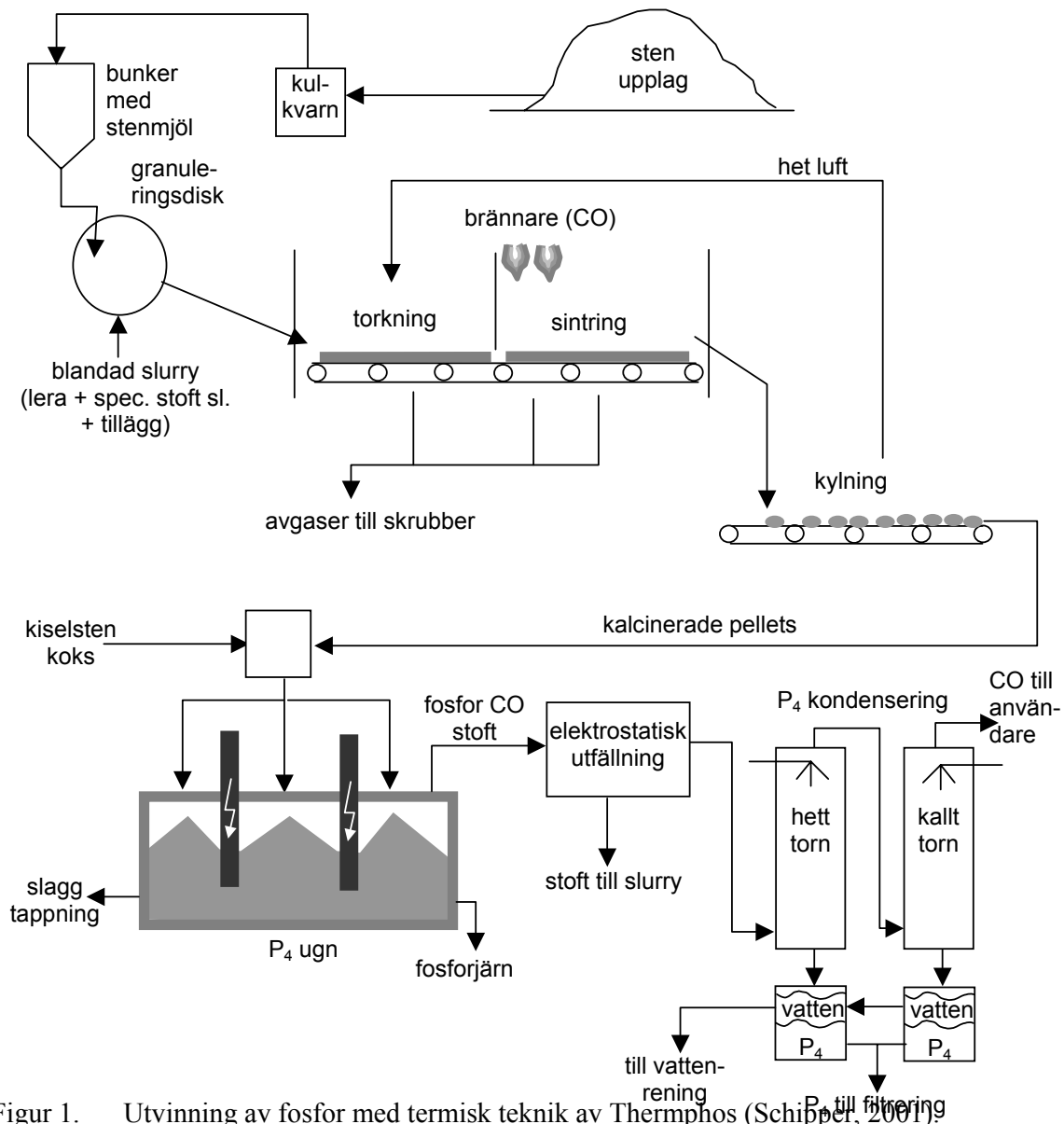
Tabell 2. Beräknad fosforåtervinning utifrån data av Nakahara m fl (2000)

Exempel, nr	Glödförlust, %	% fosforåtervinning
1	approx. konstant	72
2	approx. konstant	70
3 före/efter	63,0/22,1	59

Återvinningsgraden av fosfor är ca 60 - 70% beroende på försöksbetingelser. Den sannolika förklaringen till att inte en högre återvinningsgrad erhålles är närvaron av aluminium och järn som kan binda fosfat.

I Nederländerna finns en anläggning för framställning av fosfor (vit fosfor) i Vlissingen och med företagsnamnet Thermphos International. Det är den enda anläggningen för fosforframställning i Västeuropa. Ett önskemål finns att ersätta 17,5 kton P av inkommande råvara med återvunnet material. Den process som utnyttjas visas i figur 1 och beskrivs av Schipper, 2001:

- Ett granuleringssteg för fosfatråvaran (apatit) till vilken ett bindningsmedel tillsätts (lera) för uppslamning tillsammans med bergmaterial. De pellets som erhålls torkas och sintras vid 800 °C och blandas med koks (som reducerande material) och sand (för bildning av en slagg, som kan användas t ex vid vägbyggnad) och tillförs sedan en ugn (upphetas elektriskt till en temperatur på 1500 °C).
- Från ugnen erhålles P₄ i gasform och som biprodukt CO (utnyttjas som bränsle) och partiklar (dessa avlägsnas med elektrostatiske filter och återförs till processen). Den bildade fosfor kondenseras med hjälp av vatten.



Figur 1. Utvinning av fosfor med termisk teknik av Thermphos (Schipper, 2001)

Processen är uppbyggd för att utnyttja apatit som råvara och om återanvänt material (t ex från gödsel eller avloppsvatten) skall kunna utnyttjas erfordras vissa krav (Schipper, 2001):

- Materialet skall innehålla en tillräcklig mängd fosfor
- Mängden av vissa föroreningar får inte överskrida vissa kritiska värden
- Råvaran skall i princip erhållas som torrt material
- Råvaran får inte innehålla organiskt material (högst 5% kol) eller ammonium (pga emission av kväveoxider till luft)
- Ingen negativ påverkan får ske med granulerings- eller sintringsprocessen

Speciella problem med föroreningar i råvaran för den uppbyggda anläggningen för produktion av vit fosfor bedöms främst gälla för (Schipper, 2001):

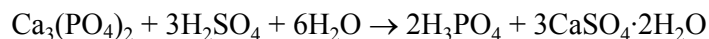
- Järn, som bildar en separat slaggen med fosfor (fosforjärn) och därmed minskar fosforutbytet
- Zink, som blir flyktigt i ugnen och avskiljs med partiklar. Eftersom dessa återförs till processen finns risk för ackumulering av zink i systemet. Liknande problem förväntas med metaller som bly, kadmium och tenn
- Klorider, som kan orsaka korrosionsskador vid sintringsprocessen
- Koppar, som hamnar i slaggen med fosforjärn och därmed kan minska dess användbarhet

I teorin skulle Thermphos anläggning i Nederländerna kunna ta hand om allt avloppsslam förutsatt att slammet brändes till aska och att dess innehåll av främst koppar och zink inte var alltför högt. En teknik som skulle kunna vara lämplig för fosforreduktion vid avloppsverk följt av fosforåtervinning bedöms vara (Schipper, 2001):

- Användning av biologisk fosforreduktion och frigöring av fosfor från ett mindre delflöde av returslammet (som i PhoStrip). Denna teknik används vid reningsverket i Geestmerambacht, Nederländerna, där utfälld kalciumfosfat från en crystalactor tillförs Thermphos anläggning (Piekema och Giesen, 2000). Därvid erhålles fosfat i löst form, medan metaller som zink och koppar fortfarande är bundna i slamfasen
- Uppkoncentrerat fosfat (jämfört med inkommande halt) fälls sedan ut med kalcium- eller aluminiumjoner och bildade kalcium- eller aluminiumfosfater separeras
- Efter förbränning av kalcium- eller aluminiumfosfatslammet bedöms en lämplig råvara erhållas för Thermphos anläggning

5.2.2 Upplösning och extraktion

Kalciumfosfater kan lösas upp med hjälp av syror. Vid teknisk framställning används främst svavelsyra pga dess låga pris och att det vid upplösningen bildas svårlöslig gips (CaSO_4), dvs:



En fosforsyrakoncentration på 28-31% kan erhållas. Vanligen koncentreras den filtrerade syran ytterligare. För uppkoncentrering och rening av fosforsyran används ofta extraktion t ex med butyl- eller amylalkohol. Denna återvinns senare genom destillation. Ett stort antal ämnen kan utnyttjas vid extraktion för koncentrering och rening av fosforsyra och ett flertal kommersiella processer finns tillgängliga (Linke, 1999).

På samma sätt som för den termiska processtekniken är det av vikt att mängden föroreningar i kalciumfosfaten inte är alltför hög. Närvaro av järn och aluminium kan medföra utfällning av fosfater så att driftstörningar erhålles och fosforutbytet minskar. Närvaro av organiskt material kan senare i olika processer medföra problem t ex vid extraktion eller explosionsrisker vid senare produktutvinning.

Vid den våtkemiska tekniken löses kalciumfosfat upp med svavelsyra följt av separering av bildad fosforsyra från gips, varefter fosforsyra kan renas och uppkoncentreras genom extraktion. Nakahara m fl (2000) anger i sitt patent om fosforsyrautvinning med termisk teknik att det även finns i japansk patendlitteratur beskrivet våtkemisk teknik för utvinning av fosforsyra från aska med syraupplösning, separation av bildad fosforsyra från fast fas och sedan användning av extraktion. Detta förfarande anses betydligt mer komplicerat än den termiska tekniken.

I två examensarbeten vid avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, studerades tillsats av syra till torkat slam följt av filtrering och extraktion för att koncentrera fosforsyran (Linke, 1999, och Nugraha, 1999). Utbytet blev dock lågt och koncentrationen av fosforsyra låg. Sannolikt berodde detta på närvaro av organiskt material som kan störa extraktionsprocessen och närvaro av höga järnhalter.

I det danska systemet BioCon, som kommer beskrivas närmare i ett senare avsnitt används svavelsyra för att lösa upp olika komponenter i aska från förbränning av slam. Ett separationssteg används för att separera lösta ämnen från den fasta fasen. Istället för att använda extraktion för rening och koncentration av fosforsyran används istället en speciell jonbytesteknik.

5.3 Möjligheter att använda slam eller aska som råvara för befintliga anläggningar för utvinning av fosfor eller fosforsyra

Med hänsyn till att fosfor är en begränsad resurs skulle en successiv ökad återanvändning av fosfor vara fördelaktig. Fosfatindustrin (CEEP) i Västeuropa har som målsättning att inom en tioårsperiod utnyttja 25% återrecirkulerat fosfor som råvara.

För att fosfor i avloppsvatten skulle vara en lämplig råvara behöver olika krav uppställas på denna och dessa krav kan variera något beroende på processteknik vid fosfatindustrin (främst om termisk eller våtkemisk teknik utnyttjas).

Vid den termiska tekniken kan både kalcium- och aluminiumfosfater utnyttjas som råvara, även om kalciumfosfater för närvarande är den helt dominerande råvaran. Ett exempel på teknik, som förefaller vara lämplig vid avloppsverket för att erhålla en passande råvara är utfällning av fosfat i en liten delström (t ex användning av biologisk fosforreduktion, frigöring av fosfat till en delström följt av kemisk fällning) och att olika störande metaller inte fälls ut samtidigt. Utfällningen behöver sedan brännas för att avlägsna organiskt material och ammonium och så att en torr produkt erhålls.

Den våtkemiska tekniken utnyttjar kalciumfosfater som råvara. Liknande krav som vid den termiska tekniken erfordras för att utnyttja avloppsvattnets fosforinnehåll som råvara till fosfatindustrin. Råvaran bör ha ett lågt innehåll av ämnen som binder fosfat (järn- och aluminium), tungmetaller och organiskt material (stör uppkoncentreringsprocesser med extraktion och innebär risker vid torkning och lagring av olika fosfatprodukter).

Anpassningen av ett avloppsverks processdelar och drift till att processa fram en lämplig råvara för fosfatindustrin kan därför medföra betydande investeringskostnader och ökade driftkostnader. Samtidigt kan råvaran ha ett ekonomiskt värde och ökade kostnader behöver ställas i relation till kostnader för alternativa vägar att lösa slamfrågan. Med hänsyn till fosforutvinning är därvid alternativ att utvinna fosforprodukter direkt vid avloppsverket av speciellt intresse jämfört med att vid avloppsverket framställa en lämplig råvara till fosfatindustrin.

6. KOMMERSIELLA SYSTEM FÖR UTVINNING AV FOSFOR OCH ANDRA PRODUKTER VID AVLOPPSVERK MED KEMISK FÄLLNING

6.1 Bakgrund

Idéer med att minska slammängden samtidigt som fällningskemikalien kan återföras har funnits sedan längre tid. En liten kemisk fällningsanläggning drevs under sex månader vid North Side reningsverket i Chicago. Flödet var i genomsnitt ca 105 m³/dygn. Verket drevs som simultanfällning med trevärt järn och kalk som fällningskemikalier. Zeoliter användes som slutsteg för att med jonbytesteknik avlägsna ammonium. Jonbytaren regenererades med en saltlösning och ammonium tillvaratogs. Slammet filtrerades och brändes. Askan behandlades med svavelsyra så att trevärd järnsulfat erhöles och denna kunde återanvändas som fällningskemikalie (Metcalf och Eddy, 1935). Processen utvecklades av Guggenheim Laboratories och har fått namnet Guggenheim-processen. Försöksanläggningen kan ses som ett tidigt försök med att erhålla en långtgående rening (BOD och kväve), tillvarata två resurser (ammonium och fällningskemikalie) samt minimera slammängden för deponering. På mitten av 1930-talet sågs inte fosfor som ett recipientproblem utan motivet för att använda kemisk fällning var att minska erforderlig uppehållstid för den biologiska reningen.

Ett annat exempel med återvinning av fällningskemikalier och minimering av slamproduktionen är reningsverket vid Lake Tahoe i Californien. I en rapport från EPA (1971) redovisas tre års driftresultat. Kalk användes som fällningskemikalie. Vid efterfällning med kalk utgörs den största mängden av erhållen fällning som kalciumkarbonat medan utfälld kalciumfosfat är betydligt lägre. Genom att bränna det efterfällda slammet erhålles CaO som åter kan användas som fällningskemikalie. Därmed minskas även bildad slammängd vid avloppsverket.

Två system utvecklade i Norden - BioCon och Cambi/Krepro - bygger på kunskaper som tidigare finns inom fosforindustrin och kunskaper inom avloppsvattenreningstekniken om att utnyttja metoder för att återvinna fällningskemikalier och minimera slamproduktionen. Dessa kunskaper är emellertid inte tillräckliga för att få fram ett system med att återvinna fosfor och att som sekundär effekt återvinna en stor andel av mängden fällningskemikalier. Återstående problem som måste lösas är främst:

- (1) Effekten av närvaro av järn (t ex använt som fällningskemikalie) och aluminium (t ex från zeoliter, lera, vattenverksslam och som fällningskemikalie). Järn- och aluminiumjoner kan binda fosfat till svårlösliga föreningar och därmed försvåra en effektiv fosforåtervinning. Inom fosforindustrin vidtas olika åtgärder för att minska råvarans innehåll av järn och aluminium.
- (2) Effektiv separering av organiskt och oorganiskt material så att en fosforprodukt kan erhållas som innehåller en låg andel organiskt material (inkl organiska toxiska mikroföroreningar)
- (3) Upparbetning av en fosforprodukt utifrån en råvara med en hög fosforhalt
- (4) Avskiljning av toxiska metaller från fosforprodukten, så att denna kan utnyttjas för olika ändamål

Dessa olika krav/önskemål har lösts på olika sätt av BioCon och Cambi/KREPRO enl.:

- **Effekt av järn- och aluminiumjoner.**
Vid BioCon-processen löses problemet med att trevärdade joner (Fe och Al) avlägsnas med hjälp av jonbyte före utvinning av fosforsyra. Vid Cambi/KREPRO-systemet utgörs slutprodukten av järnfosfat. Även om många studier visat att järnfosfat kan vara tillgänglig för växter finns det andra studier som ifrågasätter detta.
- **Separation av oorganiskt material från organiskt material.**
BioCon utnyttjar torkning och förbränning, dvs det organiska materialets kolinnehåll överförs till koldioxid och en oorganisk del (dvs aska) erhålles som en återstod. Systemet enligt Cambi/KREPRO bygger på att två fraktioner erhålles vid syra/termisk analys under tryck:
 - En fast rest bestående av organiskt material (främst cellulosaester) och en del icke syralösligt material som sand. Denna del kan förbrännas och återstoden (askan) kan t ex användas som en råvara för byggnadsindustrin. Till den organiska resten tillförs dock huvuddelen av tungmetallerna, vilket kan försvåra och fördyra hanteringen.
 - En del som koncentrerad del innehållande metalljoner, fosfat och olika lösta organiska ämnen. Löst fosfat och löst organiskt material separeras sedan genom kemisk fällning. Löst organiskt material kan sedan utnyttjas som kolkälla för kvävereduktion av rejektivatten eller för energiproduktion (biogas).
- **Upparbetning av en fosforprodukt utifrån en råvara med en hög fosforhalt.**
BioCon använder aska som råmaterial med en fosforhalt ca hälften av den för apatit. Fosforsyra utvinns via en koncentreringsprocess med jonbyte och regenerering med svavelsyra. Vid Cambi/KREPRO-processen erhålles en koncentrerad fosforprodukt som trevärt järnfosfat och denna ses som slutprodukt. I litteraturen finns som tidigare nämnts stora skillnader i bedömning av om järnfosfaten är växttillgänglig.
- **Avskiljning av toxiska metaller från fosforprodukten.**
Vid systemet med BioCon separeras olika komponenter med hjälp av jonbytesteknik, så att tvåvärdade tungmetalljoner separeras med hjälp av jonbytesteknik, tungmetallerna separeras selektivt i Cambi/KREPRO-systemet med hjälp av sulfidutfällning medan huvuddelen överförs till den organiska återstoden. För inget av systemen redovisas närmare hur tungmetallresterna slutligen tas omhand.

System för utvinning av fosforprodukter, energi, fällningskemikalier och avskiljning av toxiska metaller har allmänt sett följande egenskaper:

- (1) Minskning av total slamproduktion med minskad mängd oorganiskt material (minimering av tillsatt fällningskemikaliedos, oorganiskt material från dagvatten etc) och organiskt material (minimering av organisk slamproduktion, förbränning etc)
- (2) Överföring av oorganiskt material (som önskas återvinnas t ex fosfat och metalljoner som fällningskemikalier) till en löst fas
- (3) Överföring av fosfat till en lämplig produkt (t ex fosforsyra) samtidigt som toxiska metalljoner avskiljs och möjligheter bör finnas att återföra metalljoner (järn, aluminium etc) för kemisk fällning

(4) Hantering av olika restströmmar bl a:

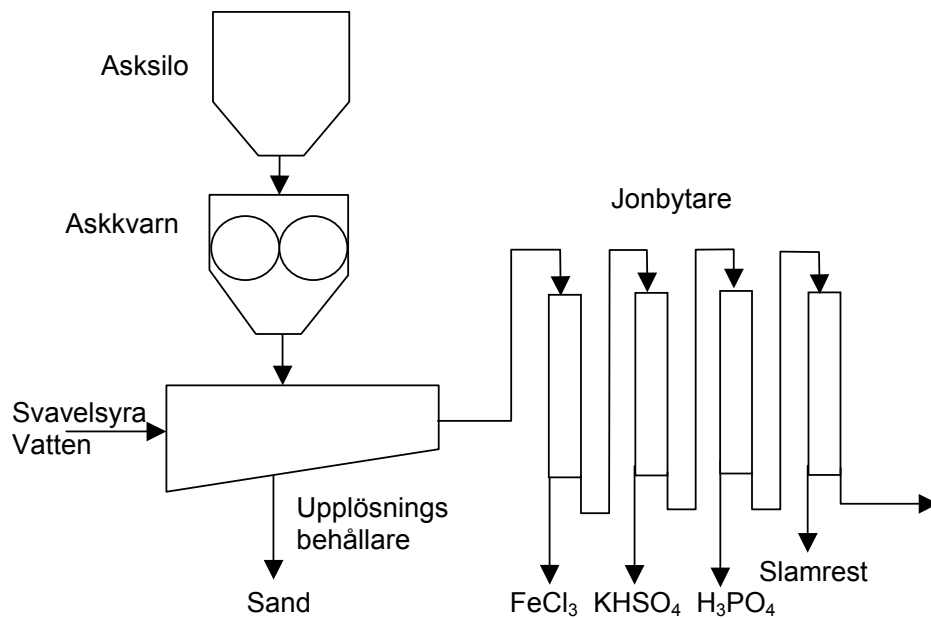
- Fast återstod efter separering av metalljoner och fosfat från aska eller slam
- Separering av fosfat, joner för kemisk fällning och toxiska metaller i delfraktioner och för separat hantering
- Hantering av lösta produkter efter fraktionering av slam, t ex löst organiskt material och ammonium
- Hantering av toxiska metaller från ett litet delflöde

De olika funktionerna har lösts på olika sätt av BioCon och Cambi/KREPRO och båda systemen ligger nära fullskaletillämpning. Eftersom de olika funktionerna kan lösas på många olika sätt finns det också många alternativa möjligheter till systemlösningar och olika dellösningar från BioCon och Cambi/KREPRO kan också ersättas med andra lösningar.

6.2 Utvinning av fosfor efter slamförbränning med BioCon-processen

BioCon-processen består av tre delar, torkningsanläggning för slam, förbränningsanläggning och återvinning (se figur 2) där aska lakas från förbränningen med syra (Svensson, 2000). Askan från förbränningen 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. För processen behövs svavelsyra, saltsyra och natriumhydroxid. I den första jonbytare separeras de trevärda järnjonerna. Jonbytaren regenereras med saltsyra varvid järnklorid erhålls.

I det andra steget erhålls kaliumvätesulfat, KHSO_4 , därefter separeras fosforsyra, H_3PO_4 , och i sista steget en slamrest, som innehåller största delen av tungmetallerna. Kaliumjonerna är envärda och kan tas upp i en katjonbytare efter att de trevärda järnjonerna har separerats. Om jonbytaren regenereras med svavelsyra erhålls kaliumvätesulfat. Om slammet har en hög kaliumhalt och lösningen koncentreras kan en utfällning av kaliumvätesulfat bildas, som har en löslighet av 3,1 mol per liter. Vid pH över 2 skulle kaliumsulfaten erhållas som K_2SO_4 , som har en löslighet av 0,5 mol per liter. Vid pH lägre än 2 finns fosfat som H_3PO_4 , vilket inte är en jon, varför den inte kan separeras med jonbytare.



Figur 2. Resursåtervinning från aska med BioCon systemet (Svensson, 2000).

6.3 Cambi och KREPRO system med termisk hydrolysis

6.3.1 Bakgrund

Cambi och KREPRO är två system som har utvecklats separat för att nyligen gå samman till en gemensam process. Cambi utnyttjade i sin tidigare teknik termisk hydrolysis av slam före röt-kammaren för att därigenom öka biogasproduktionen och samtidigt minska slamproduktionen. KREPRO utnyttjade som processteknik att kombinera termisk och kemisk syrahydrolysis. Processtekniskt har termisk hydrolysis med eller utan tillsats av syra likheter med teknologi inom cellulosaindustrin där olika kokningsförfaranden används för att separera lignin från cellulosa. Olika processer för termisk hydrolysis har funnits tillgängliga sedan mitten av 1950-talet och där olika företag utvecklat kommersiella processer.

Den termiska hydrolysen fungerar på sådant sätt att en betydande andel av det organiska materialet överförs till vätskefas och högmolekylära ämnen spaltas till lågmolekylära ämnen som är biologiskt nedbrytbara. Typiska värden för vätskefasen efter termisk analys av slam med en TS-halt på 3-6% kan vara (se tabell 3). Slammet erhålls från avloppsverk utan kemisk fällning. Den höga BOD-halten i vätskefasen kan utnyttjas för utvinning av biogas eller som kolkälla vid biologisk fosfor- eller kvävereduktion.

Tabell 3. Allmänna egenskaper för separerade vätskor från termiskt behandlat slam från avloppsverk utan kemisk fällning (US EPA, 1979).

Parameter	aerobt slam	anaerobt slam
Suspenderade ämnen mg/l	100 – 20000	300 - 12000
Lösta ämnen		1700 - 22000
COD, mg/l	10000 – 30000	2500 - 22000
BOD ₅ , mg/l	5000 – 15000	1600 - 12000
Fosfor, mg/l	150 – 200	70 - 100
Total N, mg/l	650 – 1000	700 - 1700
Organiskt N, mg/l		100 - 1000
Ammoniak N, mg/l	400 – 1700	30 - 700
pH	5 - 6,5	5 - 6,4
Färg, enheter	1000 – 6000	2000 - 8000

De anläggningar som byggdes under 1970-talet med termisk hydrolys uppvisade emellertid på betydande driftproblem med korrosion, luktproblem och avsättningar m m och betydande behov av underhåll (jfr tabell 4).

Tabell 4. Undersökning av processer för termisk konditionering installerade vid kommunala avloppsreningsverk i USA (US EPA, 1979).

	Zimpro	Envirotech ^a	Nichols ^b	Zurn
Totalt antal installationer	83	30	6	1
Antal kontaktade i undersökningen	57	19	0	0
I drift mer än 120 timmar per vecka	27	7		
I drift mindre än 120 timmar per vecka	20	6		
Ej i drift	10	6		
I drift kortare tid än 1 år	11	1		
I drift från 1 till 2 år	15	6		
I drift från 3 till 5 år	11	9		
I drift mer än 5 år	20	3		

^a Formellt kallas den porteusprocessen, som var licensierad av Envirotech i mitten på 60-talet.

^b Formellt känd som Dorr Oliver Farrersystemet inköpt av Nichols i början av 70-talet.

Termisk konditionering fyller följande funktioner:

- Minskning av slammängd
- Betydligt förbättrade slamegenskaper
- Överföring av slamkomponenter till en vätskefas som innehåller höga halter av organiskt material och kväve (och även fosfor om inte kemisk fällning utnyttjas) som kan återvinnas med olika metoder

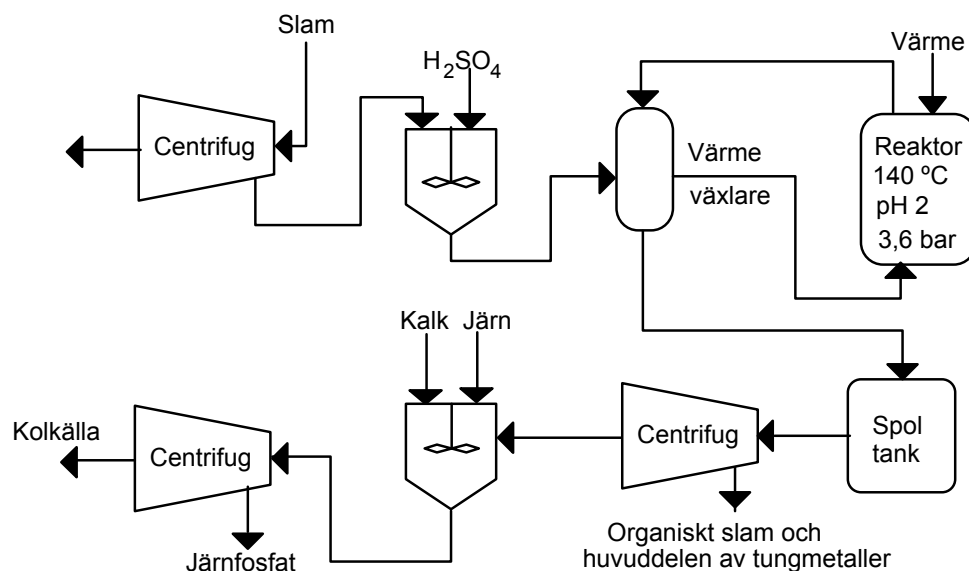
Oorganiskt material kommer emellertid att i huvudsak stanna kvar i slamfasen om inte den termiska hydrolysen kompletteras med teknik att lösa upp olika metallföreningar. Den huvudsakligen använda tekniken är härvid surgöring av slammet i samband med hydrolysen. Den teknik som används av KREPRO och den kombinerade Cambi/KREPRO-processen

medför därför att slamåterstoden enbart består av material som inte är reaktivt med rester av oorganiskt material som sand och organiskt material som cellulosaprodukter.

6.3.2 KREPRO-Processen

I många syrahydrolysisprocesser genomgår rötat slam en efterföljande termisk syrabehandling. Termisk hydrolysis innebär att materialet behandlas vid högt tryck och temperatur, varvid större organiska molekyler bryts ner. KREPRO-projektet syftar till att fraktionera avloppsslam i komponenter som kan nyttjas i ett kretslopp (Karlsson, 1997a och Johansson, 1995). Processen bygger på termisk behandling och tillförsel av svavelsyra för att få ner pH-värdet till 2.

Vid Öresundsverket i Helsingborg fanns en KREPRO-anläggning med en kapacitet att behandla 75–80% av verkets totala slamproduktion på 3250 ton TS/år. I denna version (Hansen m fl, 2000, Karlsson, 1997b) där hydrolysen sker vid 140 °C och 3,6 bars tryck (se figur 3) går ca 60% av det rötade slammet i lösning. Lösningen består av energirik organisk substans, fosfor, fällningsmedel och tungmetaller. Den organiska substansen separeras och avvattnas till 50% TS. Den innehåller inget fosfor och har därför inget värde i jordbruket men har samma energiinnehåll som träflis och kan därför utnyttjas som bränsle. Järnfosfat erhålls genom att tillsätta järnsalt till substratet som lämnar centrifugen efter avskiljning av det organiska slammet. Genom att höja pH till 3 före separation av det organiska materialet fälls tungmetallerna som sulfider och de flesta tungmetaller separeras med det organiska slammet. Genom att fälla järnsulfaten vid pH under 2,8 stannar resterande tungmetallerna i lösning varvid ett rent från tungmetaller och organiska mikroföroreningar järnfosfat avskiljas. Tabell 5 visar tungmetallinnehåll i mg/kg P i ordinärt slam, järnfosfat från Öresundsverkets KREPRO-process och handelsgödsel (Hansen m fl, 2000). Om slammet, som har ett energivärde på 7-8 MJ/kg, används till energiproduktion kan tungmetallerna avskiljas med askan från förbränningen.



Figur 3. Skiss över Öresundsverkets KREPRO-process (Hansen m fl, 2000).

Tabell 5 Tungmetallinnehåll i mg/kg P i ordinärt slam, järnfosfat från Öresundsverkets KREPRO-process och handelsgödsel (Hansen m fl, 2000).

Tungmetall	Ordinärt slam	Järnfosfat från KREPRO	Handelsgödsel
Cu	20152	95	136
Cd	84	2,6	37
Hg	48	0,8	0,5
Cr	1652	215	784
Zn	24245	769	1202

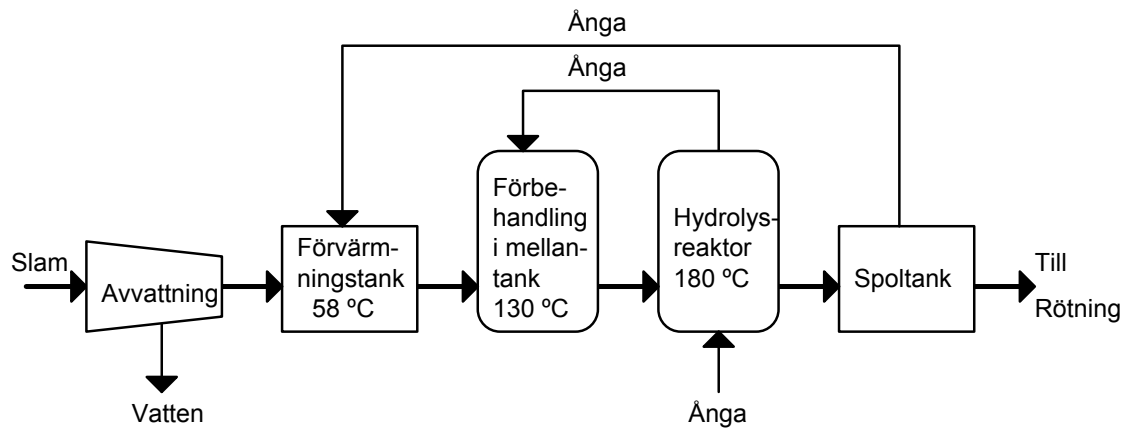
6.3.3 Cambi-Processen

I Cambi-processen (Weisz m. fl., 2000 och Gotthardsson, 1996 och 1997) genomgår slammet termisk hydrolys före rötningen. En fullstor anläggning har byggts vid HIAS reningsverk i Hamar i Norge med en kapacitet på 3600 ton TS/år. Tabell 6 visar en förteckning över beställda anläggningar.

Tabell 6. Anläggningar för termisk hydrolys med Cambimetoden (Weisz m fl, 2000).

Anläggning	Reningsverkets storlek (antal anslutna)	Slambehandlings- kapacitet	
Hamar, Norge	90 000 pe	3 600 ton TS/år	April 1996
Chertsey, England UK	300 000 pe	8 000 ton TS/år	April 1999
Næstved, Danmark	60 000 pe	1 560 ton TS/år	April 2000
Aberdeen, Skottland UK	600 000 pe	16 500 ton TS/år	September 2001

Processen sker satsvis och uppvärmning sker genom en kombination av värmeväxling och direktkondensering av ånga (se figur 4). Först avvattnas slammet till en TS-halt på ca 14% och pumpas sedan satsvis från förvärmningstanken via en mellantank till reaktorn. I reaktorn tillförs ånga som värmer slammet till 180 °C. När slammet behandlats i 30 minuter, släpps trycket och ånga frigörs som förs till mellantanken och värmer upp nästa sats. Det behandlade slammet trycks ut till spoltanken där det kyls ner och förs sedan till röt-kammaren. Frigjord ånga i spoltanken leds till förvärmningstanken. I förvärmningstanken finns en maseratorpump som finfördelar slammet och sänker viskositeten. Vid hydrolysen bryts större organiska molekyler ner, varvid det organiska materialet blir lättare tillgängligt för mikroorganismerna. Genom hydrolys före rötningen blir rötningensgraden högre än normalt 45-50 %, vilket ökar gasproduktionen och minskar mängden restsam. Vid HIAS anläggning i Norge som varit i drift sedan 1997 har en rötningensgrad på i genomsnitt 58 % erhållits. Den termiska hydrolysen gör att slammet blir lättavvattnat så att en hög torrhalt kan erhållas. Slammet från HIAS kan med centrifug avvattnas med 35 %. Rötresten består i huvudsak av cellulosa och aska och slamvolymen är 40 % av vad som erhålls vid konventionell rötning. Genom att lättflyktiga ämnen som bildas vid hydrolysen bryts ned vid rötningen blir luktproblemet mindre med ett slam som hydrolyseras före rötningen.



Figur 4. Skiss över termisk hydrolys med Cambimetoden (Gotthardsson, 1996 och 1997).

6.3.4 Kombinerad Cambi/KREPRO-process

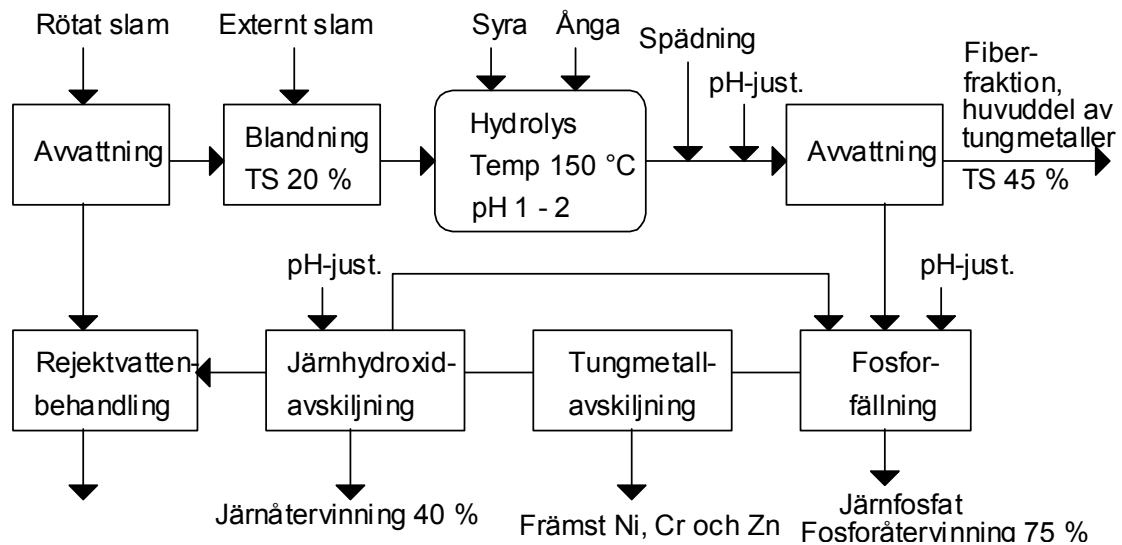
Nyligen har planer presenterats på att kombinera processdelar från Cambi och KREPRO till ett gemensamt system. Vid lansering av systemet är tanken att Purac AB skulle stå för en övergripande processgaranti gentemot köparen av systemet medan tidigare utvecklare av systemen Cambi, Kemira och Alfa Laval skulle stå för delgarantier gentemot Purac. På detta sätt skulle risken för kommuner att installera ett nyligen utvecklat system kunna vara acceptabel.

Det kombinerade Cambi/KREPRO –systemet utgår från rötslam och detta behandlas med syra och ånga under tryck för att överföra organiskt material i slammet till lösta föreningar och att lösa ut olika oorganiska ämnen. De första fyra stegen i processen (avvattning, blandning, hydrolys och avvattning) utgör steg för att separera reaktivt material (till en vätskefas) från inert material i en slamfas. Denna fas (fiberfas) med en TS-halt på 45 % kan sedan exempelvis förbrännas.

Den återstående vätskefasen med olika utlösta komponenter separeras enligt:

- Utfällning av trevärt järnfosfat och där järn erhålles från ett senare steg
- Avskiljning av tungmetaller sker främst med den organiska restfraktionen
- Avskiljning av resterande tungmetaller genom sulfidfällning
- Avskiljning av järnhydroxid och tillgodoseende av att denna oxideras till trevärd form. Den järnhydroxid som inte återcirkuleras kan återanvändas som fällningskemikalie.
- Efter avskiljning av de oorganiska delarna (järnfosfat, tungmetaller och järnhydroxid) återstår organiskt material som kan utnyttjas för rejektivattenbehandling för att åstadkomma biologisk kvävereduktion. En komplikation är dock att det organiska lösta materialet även innehåller höga halter ammonium

Slamhanteringssystemet redovisas i figur 5.



Figur 5. Det modifierade Cambi/KREPRO-systemet (Karlsson, 2001).

Genom att pH-värdet sänks före avvattningen avskiljs huvuddelen av tungmetallerna med den organiska fiberfraktionen. Detta kan leda till problem för fortsatt hantering av denna fraktion. För att undvika ackumulering av metaller som följer med rejektet (främst nickel, krom och zink) finns ett separat tungmetallavskiljningssteg. Till detta steg tillsätts sulfid. Eftersom tungmetaller främst avlägsnas med fiberfraktionen erhålls en fosfatprodukt med hög renhet.

7. BEDÖMNING AV KOMMERSIELLA SYSTEM FÖR HENRIKSDAL

7.1 Erforderligt kemikaliebehov vid Henriksdals avloppsverk

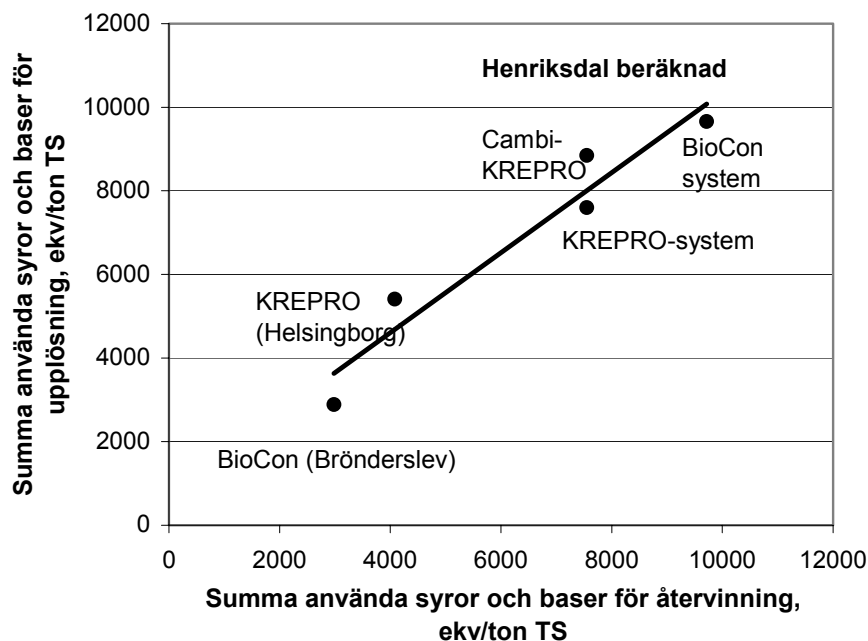
Erforderlig mängd kemikalier är stor för att utvinna fosfor och utvinna fällningskemikalier vid nuvarande driftbetingelser vid Henriksdals avloppsverk. En jämförelse mellan beräknat kemikaliebehov i ekvivalenter/ton TS och kg/ton TS vid Henriksdal med uppgivna värden från Helsingborg (KREPRO) och Brönderslev, Danmark (BioCon) visas i tabell 7. Slammets fosforinnehåll antas vara 1000 mol P/ton TS (3,1 %).

Tabell 7. Jämförelse av kemikalieförbrukning (ca 80% fosforutvinning)

System	Fe/P mol/mol	mol Fe ton TS	Syra- och bas- behov ekv/tTS	kg/tTS
BioCon (Brönderslev, Danmark) (data utifrån tillståndsansökan redovisade av Svensson, 2000)	0,2	200		
Upplösning av aska med 3922 ekv H ₂ SO ₄ – 939 ekv för att frigöra fosforsyra från jonbytare Återvinningsdel med 723 ekv HCl + 1225 ekv NaOH + 939 ekv H ₂ SO ₄			2983	
Summa			5870	264
KREPRO (Helsingborg) (uppmätta data redovisade av Hansen m fl, 2000)	0,7	700		
Upplösning av slam med 4082 ekv (200 kg) H ₂ SO ₄ (teoretiskt beräknat behov är 2135 + 2390 = 4525) Återvinningsdel med 5000 ekv NaOH + 411 ekv Mg(OH) ₂			4082	
Summa			9493	427
Henriksdal (beräkningar utifrån data från Miljörapport 1999 (Stockholm Vatten, 2000))	1,9	1900		
KREPRO-system (se bilaga 2 tabell 2:6) Upplösning av slam med 7551 ekv H ₂ SO ₄ Återvinningsdel med 7600 ekv NaOH			7551	
Summa			15151	680
Cambi-KREPRO system (se bilaga 2 tabell 2:6) Upplösning av slam med 7551 ekv H ₂ SO ₄ Återvinningsdel med 4347 ekv H ₂ SO ₄ + 4500 ekv NaOH			7551	
Summa			8847	
Summa			16398	740
BioCon system (se bilaga 2 tabell 2:6) Upplösning av aska med 9714 ekv H ₂ SO ₄ Återvinningsdel med 1040 ekv H ₂ SO ₄ + 7397 ekv HCl + 1225 ekv NaOH			9714	
Summa			9662	
Summa			19376	870

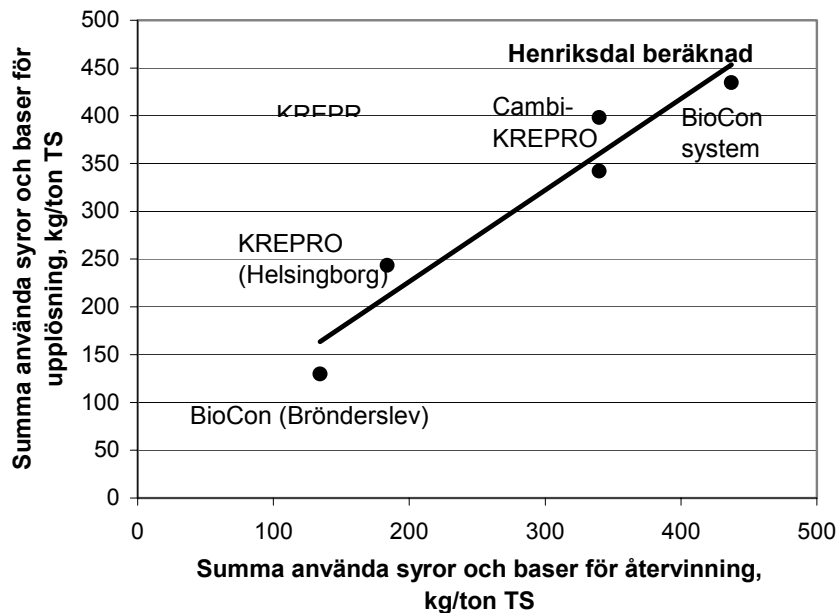
Tabell 7 visar att det allmänt sett åtgår approximativt lika mycket summa syra och bas i ekvivalenter för upplösningssteget för slam eller aska som för återvinningssteget av olika

produkter (se figur 6). Detta är naturligt eftersom de tre systemen till stor del bygger på upplösning och utfällning eller jonbyte och att förloppen därmed bygger på stökiometriska reaktioner. I figur 7 visas summa använda syror och baser för upplösning som funktion av summa använda syror och baser för återvinning. Det har därvid antagits att ekvivalentvikten i genomsnitt för använda syror och baser är 45 g/ekv.

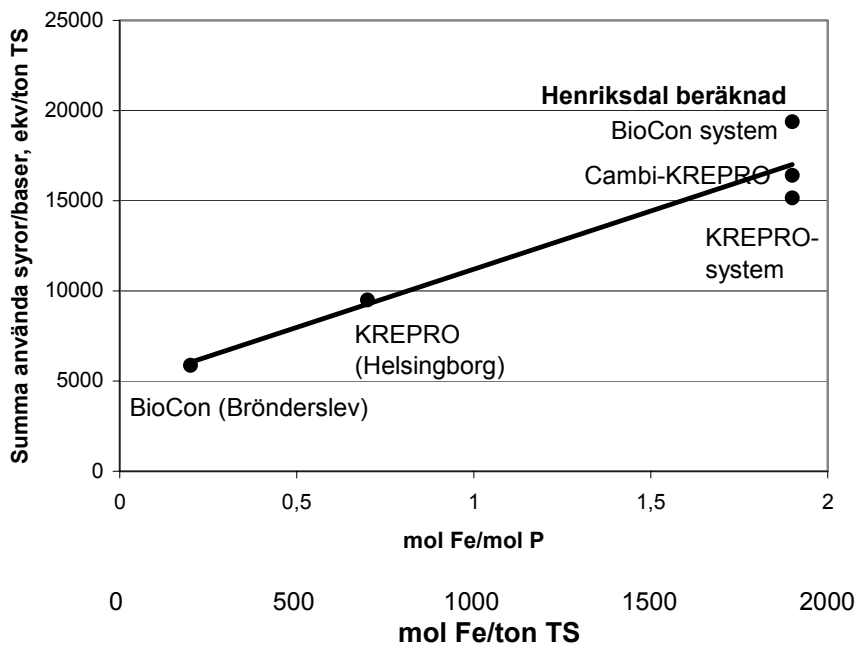


Figur 6. Samband mellan använda ekvivalenter syra och bas vid upplösningssteget och använda ekvivalenter för återvinningssteget vid användning av KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon (data från tabell 7).

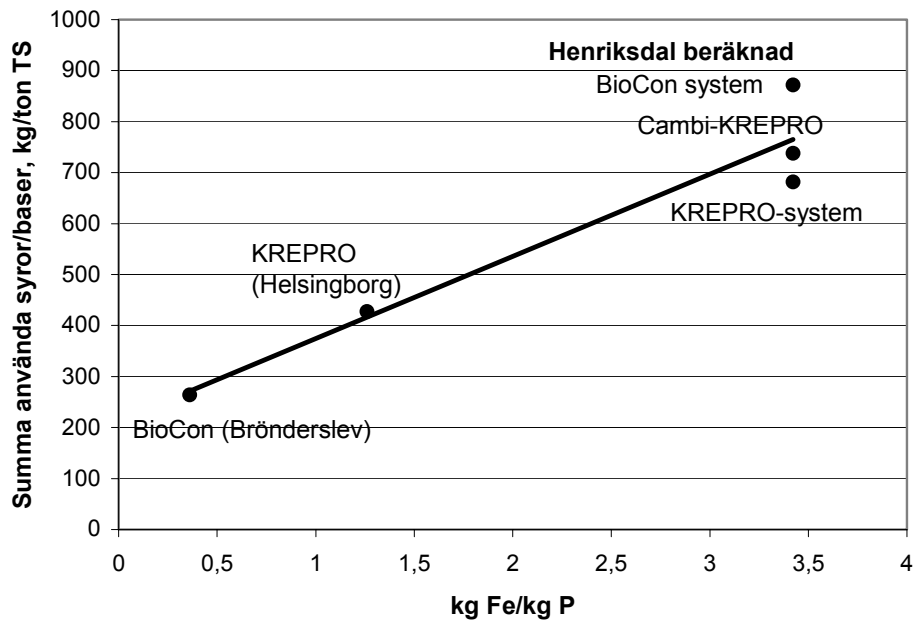
Beräkningarna för Henriksdal visar att de tre systemen KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon approximativt erfordrar samma totala mängd kemikalier räknat i ekvivalenter. Doseringen av järnklorid i KREPROs system är inte inkluderad i tabellen. Skillnader i total kemikalieförbrukning som ekvivalenter är därför av underordnad betydelse vid jämförelse av systemen. Däremot är typ av kemikalie och typ av bildade produkter av stor betydelse (t ex järnfosfat eller fosforsyra som produkt) liksom hur lätt metaller och fosfat kan frigöras t ex beroende på förbränningstemperatur. Det framgår också av tabell 7 att erhållen eller beräknad kemikalietillsats ökar med molförhållandet Fe/P eller med mol Fe/ton TS (se figur 8). I figur 9 visas summa använda syror och baser i kg/ton TS (med antagandet av en genomsnittlig ekvivalentvikt på 45 g/ekv) som en funktion av förhållandet Fe/P.



Figur 7. Samband mellan använd mängd syra och bas vid upplösningsteget och återvinningsteget vid användning av KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon (data från tabell 7).



Figur 8. Effekt av molförhållandet Fe/P eller järninnehållet i slam (mol Fe/ton TS) på totalt kemikaliebehov av syra och bas för systemen KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon (data från tabell 7).



Figur 9. Effekt av viktsförhållandet Fe/P på totalt kemikaliebehov av syra och bas för systemen KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon (data från tabell 7).

Kurvan skär y-axeln för ca 5000 ekv/ton TS (200 kg/ton TS). Vid beräkning av syrabehov vid upplösning av aska från Henriksdal (ingångsdata från Haglund m fl, 1997) erhöles ett värde på 7102 ekv/ton TS. Av detta behov uppgick 38,1% till upplösning av andra ämnen än järnföreningar, dvs 2705 ekv/ton TS. Om dessa ämnen sedan utfälls med lika många ekvivalenter syra/bas som erfordrades vid upplösningen skulle detta totalt svara mot 5410 ekv/ton. Detta värde är något högre än värdet vid skärningspunkten med y-axeln (5000 ekv/ton TS). Linjens lutning är approximativt 6 ekv/mol Fe vilket approximativt är i överensstämmelse med förväntat resultat, dvs tre ekvivalenter används för upplösning av järnet och 3 ekvivalenter för produktutvinningen.

Total kemikalieförbrukning, K_e , (ekv/ton TS) kan skrivas:

$$K_e = 5000 + 6000 * Fe_m/P_m$$

eller om slammet innehåller 1000 mol P/ton TS

$$K_e = 5000 + 6 * Fe_m$$

Där Fe_m = antal mol Fe i slammet/ton TS

P_m = antal mol fosfor i slammet/ton TS

Tillsatta kemikalier är främst svavelsyra med ekvivalentvikten 49 g/ekv och natriumhydroxid med ekvivalentvikten 40 g/ekv. Om genomsnittligt ekvivalentvärde för ett system är 45 g/ekv kommer kemikalieförbrukningen K_v att kunna uttryckas i viktsenheter (kg kemikalier/ton TS) enligt:

$$K_v = 200 + 160 * Fe_v/P_v$$

eller om slammet innehåller 31 kg P/ton TS

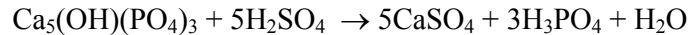
$$K_v = 200 + 5,2 * Fe_v$$

Där Fe_v = järninnehåll i slam, kg Fe/ton TS

P_v = fosforinnehåll i slam, kg P/ton TS

Den erforderliga kemikaliemängden för att lösa upp metaller och fosfat och utvinna olika produkter är hög om molförhållandet Fe/P är högt. Vid ett viktsförhållande på Fe/P = 3,4 g/g (1,9 mol/mol) blir erforderlig kemikaliemängd för de tre systemen (KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon) ca 800 kg/ton TS. Med en fosforhalt på 31 kg P/ton TS blir erforderlig kemikalietillsats 26 kg/kg P. För kvoten Fe/P = 0 hade erforderlig dosering av kemikalier för fosforåtervinning varit 180 kg/ton TS eller 5,8 kg/kg P.

Kemikalietillsatsen per kg kan jämföras med den vid framställning av fosforsyra ur apatit. Processen kan beskrivas med formeln:



Den stökiometriska mängden svavelsyra är $5 * 98 / (3 * 31) = 5,3$ kg/kg fosfor. Teoretiskt skulle de tre systemen kunna komma ned till liknande värden. Processbetingelserna vid Henriksdal medför dock ett ca 5 ggr större kemikaliebehov.

7.2 Inverkan av slammets oorganiska innehåll på återvinning av fosfor

Fosforprodukter med hög renhet kan erhållas ur avloppsslam via termisk eller våtkemisk teknik på liknande sätt som inom fosforindustrin. Slammets järninnehåll har en negativ effekt. Vid termisk teknik binds fosfor till mycket svårösligt fosforjärn och leder till ett lågt utbyte av fosfor. Vid våtkemisk teknik ökar kemikaliebehovet approximativt linjärt med slammets järninnehåll.

Den termiska tekniken förutsätter sannolikt att slammets järninnehåll separeras från fosfor. En tänkbar teknik, men komplicerad, för att separera järn och utvinna kalciumfosfat är:

- (1) Lösa upp metaller och fosfat på liknande sätt som enligt Cambi/KREPRO
- (2) Fälla ut metaller med sulfid och separera dessa (en selektiv teknik för att separera tungmetaller från järnsulfid är därvid lämplig)
- (3) Utfällning av fosfat från klarfasen från föregående steg t ex med kalk till kalciumfosfater
- (4) Framställning av fosforsyra från kalciumfosfat enligt den termiska tekniken
- (5) Utvinning av järnsulfat från järnsulfiden t ex med biologisk teknik

Vid våtkemisk teknik är två faktorer avgörande för erforderligt kemikaliebehov:

- (1) Järnföreningar som erfordrar en syratillsats proportionell mot slammets järninnehåll. I detta fall är uppenbara vägar att minska järntillsatsen genom processoptimering och att ändra processteknik (biologisk fosforreduktion i kombination med kemisk fällning). Möjligheter att separat återvinna efterfällt slam med syratillsats (inkl kolsyra) kan vara värt att närmare utvärdera.
- (2) Ämnen i askan som inte utgörs av järnföreningar men som löses upp i samband med syratillsatsen. Exempel kan vara kalcium- och magnesiumkarbonater, zeoliter och andra aluminiumföreningar (t ex från vattenverksslam). Askans sammansättning för sådana ämnen förefaller vara relativt likartad vid jämförelse mellan olika verk (jfr tabell 2:5 i bilaga 2). Partiell urlakning av dessa från rötslam kan vara av intresse eftersom upplösningen kan ske vid lägre pH-värden än den som utnyttjas av Cambi/KREPRO och en viss mängd biologiskt bunden fosfat skulle även kunna frigöras.

Av speciellt intresse kan vara att undersöka möjligheter att lösa upp olika slamkomponenter med kolsyra. Denna kan erhållas på plats t ex vid förbränning av biogas och upplösning av koldioxid med vatten. Avloppsverkets utsläpp av koldioxid skulle även minska.

De mycket olika förbrukningssiffrorna av kemikalier för Bränderslev, Helsingborg och beräknat för Henriksdal visar på den stora betydelsen av vald processteknik för avloppsvattenhanteringen. Förbrukningssiffror från ett avloppsverk kan därför inte överföras till ett annat verk. Däremot synes beräkningar utifrån stökiometriska samband kunna ge en god prognos för kemikaliebehovet.

För de stökiometriska beräkningarna behövs kunskap om (1) slammets innehåll av järn, aluminium, kalk och magnesium, (2) om järnet föreligger i två- eller trevärd form och (3) hur stor andel av metallerna som löses ut under olika processbetingelser (pH, temperatur, tryck m m). Ofta mäts bara de "miljöfarliga" metallerna men för processer som KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon är det de metaller som främst förekommer och kan lösas ut som är av främsta intresset med hänsyn till kemikaliebehov.

8. ALTERNATIVA SYSTEMLÖSNINGAR FÖR PRODUKTUTVINNING

8.1 Översikt av metoder

Några principiella vägar att återföra fosfor som produkt är:

- I Tillgodoseende av att inkommande avloppsvatten har en låg föroreningshalt av metaller och organiska miljögifter och att sjukdomsalstrande organismer effektivt destrueras. I detta fall kan inkommande avloppsvattens närsaltinnehåll utnyttjas vid bevattning eller erhållet slam direkt utnyttjas till jordbruk m m. En viktig förutsättning för dessa användningsområden är att acceptans erhålles från t ex intresseorganisationer för jordbrukare, livsmedelsindustri och allmänhet.
- II Sortering vid källan och separat behandling av olika delströmmar, t ex:
 - Användning av urinseparerande toaletter och separat hantering av urinfraktionen. Denna innehåller ca 90% av kvävet och ca 60% av fosfor från hushållen. Vissa ämnen (t ex medicinrester) och hygieniska aspekter kan medföra behov av behandling av urin och hanteringsmässiga synpunkter kan medföra behov av att koncentrera urinen.
 - Separat hantering av toalettavfall (kan göras på liknande sätt som vid hantering av gödsel).
 - Separat hantering av bad-, disk och tvättvatten. Om detta vatten infiltreras över ett adsorptionsmaterial som avlägsnar fosfat. Om adsorptionsmaterialet är en restprodukt kan detta tillsammans med adsorberad fosfat användas som gödningsmedel (Johansson, 1998).

Grundidén vid sortering är att toxiska ämnen skall separeras så långt som möjligt från närsalter. Detta innebär t ex att dagvatten hanteras separat och att tillförsel av industrivatten minimeras om detta inte förbehandlats långtgående.

- III Utfällning eller upptagning av fosfor i slutsteg vid avloppsvattenbehandling, t ex:
 - Användning av kristallaktorteknik för utfällning av kalciumfosfater (Woods m fl, 1999). Vid denna teknik får avloppsvattnet passera en bädd med t ex apatit som tjänstgör som kristallisationskärnor för utfällning av kalciumfosfater. Före bädden tillförs kalciumjoner t ex som kalk.
 - Användning av alger eller växter som slutsteg och som tar upp närsalter ur avloppsvattnet.
 - Användning av jonbytesteknik som tar upp fosfat och/eller kväve. Jonbytare koncentrerar fosfat och ammonium och från koncentrerade strömmar kan fosfat och/eller ammonium utvinnas. Ett exempel är REM-NUT som utnyttjar två jonbytare för att avlägsna fosfat respektive ammonium. Koncentrerat fosfat och ammonium från regenereringen får sedan reagera med magnesium till magnesiumammoniumfosfat (Liberti, 2001).

- Användning av adsorptionssteg för fosfat som slutsteg. Ett sådant material kan vara aktiverad aluminiumoxid som adsorberar fosfat. När den aktiverade aluminiumoxiden mättats med fosfat kan den regenereras med natriumhydroxid. Från den erhållna vätskan vid regenereringen med en hög fosfathalt kan kalciumfosfater erhållas genom tillsats av t ex kalciumklorid (Brattebø, 1983, Donnert m fl, 1978, Donnert och Salecker, 1998).
- En process med vissa likheter med tekniken att använda aktiverad aluminiumoxid är användning av aluminiumsalter vid efterfällning. Erhållen utfällning består av aluminiumhydroxid och aluminiumfosfat jämte olika medfällningar. De utfälda aluminiumföreningarna kan lösas upp med hjälp av natriumhydroxid. Upplöst fosfat kan sedan fällas ut med t ex kalciumklorid till kalciumfosfater. Kvarvarande lösning kan användas som fällningskemikalie men dess verkningsseffekt kan vara relativt låg (Adams, 1972, Culp och Culp, 1971).

Om fosfat avlägsnas som slutsteg genom kristallisation, utfällning, adsorption eller upptag i växter och sedan används eller upparbetas till ett salt kan en produkt erhållas med hög renhet. Olika föroreningar som tungmetaller och organiska miljöskadliga ämnen avlägsnas i betydande omfattning vid den mekaniska och biologiska reningen.

IV Frigöring av fosfor i en liten delström följt av utfällning eller kristallisation.

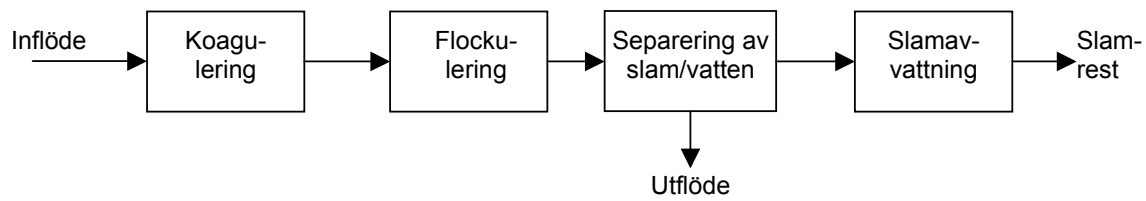
Denna teknik är vanligen bunden till att biologisk fosforreduktion används. Slam från luftningsbassängen innehåller en hög halt fosfor som frigörs vid anaeroba betingelser. Två processer diskuteras främst för att utnyttja dessa reaktioner för fosforåtervinning:

- Frigöring av fosfat från slam i ett syre- och nitratfritt steg för en mindre del av returslammet. Efter frigöringen av fosfat separeras slam och vätskefas och fosforfattigt slam återförs till aktivslamsteget. Det fosfatrika klarvattnet behandlas med kalk för utfällning av kalciumfosfater eller med kristallaktor för att med denna teknik kristallisera ut kalciumfosfater. Tekniken att frigöra fosfat i en delström av returslammet utvecklades i mitten av 1960-talet och går under namnet PhoStrip (Rybicki, 1997).

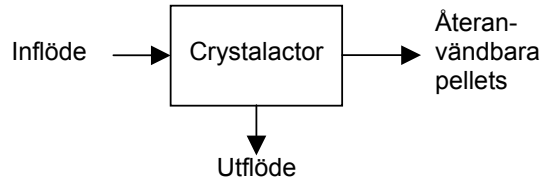
Två anläggningar finns i drift i Nederländerna, Geestmerambacht (230.000 p.e.) och Heemstede (35.000 p.e.). Anläggningarna har en syre- och nitratfri behandling av en delström av returslammet. För att förstärka fosfatfrigöringen doseras till detta steg ättiksyra. Efter separering av klarvatten och slam behandlas klarvattnet med kristallisationsteknik för att återvinna fosfor som kalciumfosfat (Giesen, 1999). För närvarande tillförs kalciumfosfaten till Thermphos anläggning för framställning av fosfor.

En kristalleringsprocess kan ha vissa fördelar. Figur 10 visar att funktionerna koagulering, flockning, separering och avvattning kan ske i samma reaktor. Vattenhalten i utkristalliserade pellets uppgår till ca 1-5% och innehållet av kalciumfosfat eller magnesiumammoniumfosfat i utkristalliserat material uppgår till 90 - 98% (Piekema och Giesen, 2001).

Konventionell behandlingsprocess



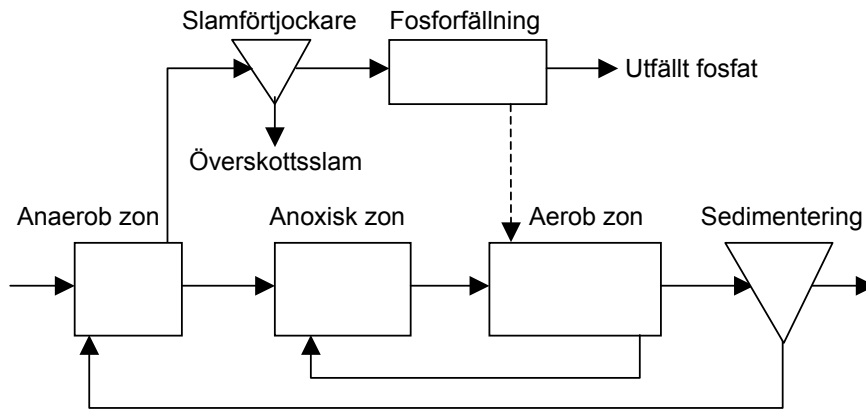
Crystalactor®



Figur 10. Fyra steg i en konventionell behandlingsprocess kombineras till ett med crystalactorprocessen (Giesen, 1999).

I anläggningen i Geestmerambacht har kristallaktorn placerats i en speciell behandlingsdel av returslammet och först behandlas denna del med en viss mängd ättiksyra för att åstadkomma frigöring av fosfat från slammet och gynna biologisk fosforreduktion. Det slam som frigjort fosfat återförs till aktivslamprocessen för att ta upp fosfat vid luftningen. Vätskefasen med en hög fosfathalt behandlas sedan med kristallisationsreaktorn (Giesen, 1999).

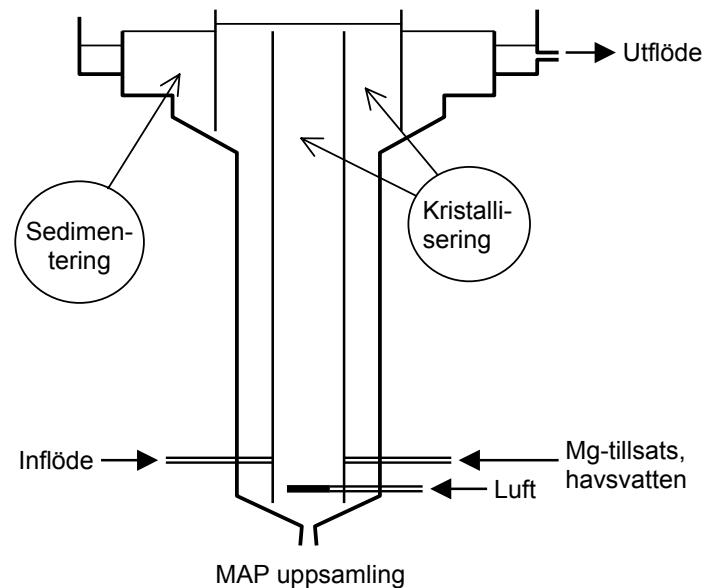
System med fosforutvinning i en sidoström från aktivslamprocessen har fördelen av att utvinna produkter kan ha en låg halt av föroreningar eftersom metaller och organiska miljögifter främst är bundna till slamfasen. Ett annat sätt att utvinna slam i ett sidoflöde är att ta ut slam (motsvarande överskottsslammet) från den anaeroba zonen i ett system för biologisk fosforreduktion (se figur 11). I detta fall är den lösta fosfathalten redan hög och ytterligare frigöring av fosfat kan erhållas i förtjockaren vid separation av slam från vätskefasen. Systemet möjliggör en återvinning av ca 75% fosfor (Klapwijk m fl, 2001). Möjligheter finns även att behandla överskottsslammet (biologiskt, termiskt etc) för att utvinna organiska syror för att underlätta biologisk fosforreduktion eller öka produktionen av biogas och samtidigt minska slamproduktionen. För att utvinna ytterligare fosfor kan rötslammet behandlas på liknande sätt som Cambi/KREPRO eller BioCon.



Figur 11. Processvariant med biologisk fosforreduktion och fosforutfällning (Klapwijk m fl, 2001).

Frigöring av fosfat från överskottsslam från en aktivslamprocess med biologisk fosforreduktion kan även ske i en röt-kammare. Efter avskiljning av rötslammet kan rejecktvalet behandlas för att utvinna kalciumfosfater med hjälp av kemisk fällning eller kristallisationsteknik.

I stället för kalciumfosfater kan magnesiumammoniumfosfat utvinnas från en delström av returslammet eller från rejecktvalet. Både utfällnings- och kristallisationsteknik kan utnyttjas. Fem fullskalanläggningar har byggts avloppsverk i Japan för återvinning av fosfor som magnesiumammoniumfosfat. Av dessa svarar Unitika Ltd för fyra och Kurita Water Industries för en (Gaterell m fl, 2000). Använd teknik vid kristallisation visas i figur 12 (Kumashiro m fl, 2001).



Figur 12. Kristallisationsreaktor för MAP, magnesiumammoniumfosfat, (Kumashiro m fl, 2001).

För att kristallisera magnesiumammoniumfosfat krävs approximativt ett molförhållande av $Mg:NH_4:P$ på 1:1:1. Magnesium kan tillsättas som magnesiumklorid eller eventuellt från havsvatten. För en god utfällning krävs ett pH-värde på ca 8,5 - 10 och önskat pH-värde kan erhållas med hjälp av natriumhydroxid.

Eftersom tungmetaller och organiska miljögifter främst är slambundna bör en produkt med god renhet kunna erhållas. Möjligheter finns också att vidarebehandla erhållen kalcium- eller magnesiumammoniumfosfat.

V Fraktionering av slam för produktutvinning

Den mest långtgående tekniken för att utvinna fosforprodukter är att fraktionera slammet så att fosfat, organiskt material och metaller går i lösning. Denna lösning kan sedan behandlas på sådant sätt att metaller skiljs från fosfat (t ex KREPRO och Cambi/KREPRO). Med hjälp av separation av metaller till ett delflöde och fosfat i ett annat delflöde kan en fosforprodukt erhållas med en hög renhet.

Askan kan även utgöra råvara för framställning av fosforprodukter och i BioCons system separeras fosforprodukten (fosforsyra) från tungmetaller med hjälp av jonbytesteknik.

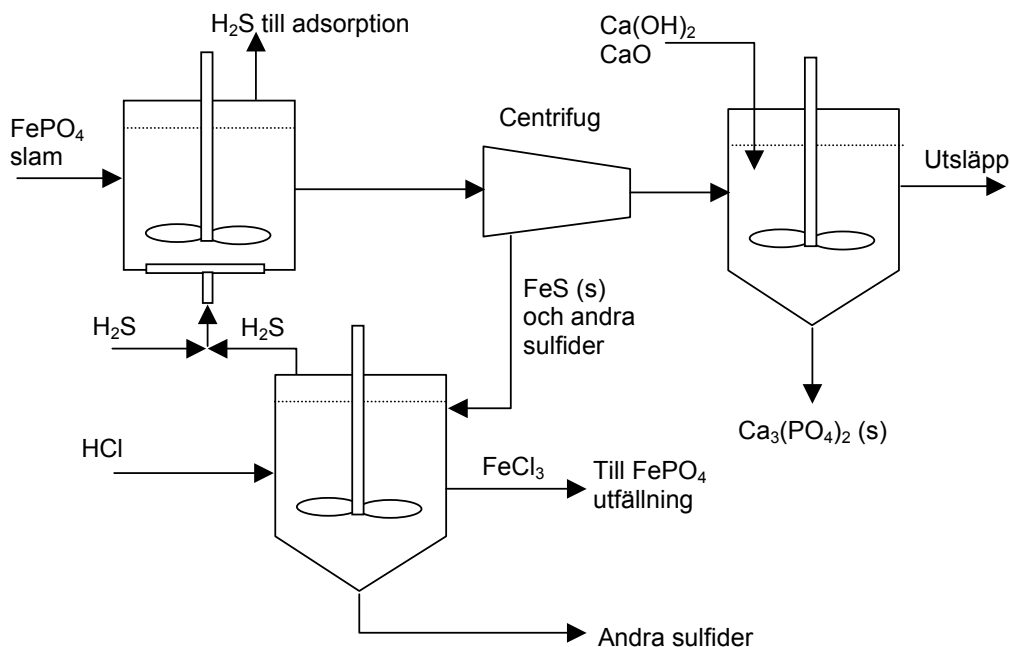
8.2 Alternativa metoder för utvinning av fosfor från kemiskt slam

KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon utvinna fosforprodukter i system där fosfor till stor del är bundet till två- eller trevärt järn. Andra möjligheter finns för återvinning av fosfor som är järnbunden och fosfor kan även återvinnas vid användning av andra fällningskemikalier.

8.2.1 Utvinning av fosfor ur järnfosfat med hjälp av sulfid

Ripl m fl (1988) har utvecklat ett system för att utvinna kalciumfosfat från efterfällt slam innehållande trevärd järnfosfat. Systemet visas i figur 13 och har följande delar:

- En reaktionsdel till vilken det järnfosfathaltiga slammet tillförs. Gasformigt svavelväte tillförs och därvid överförs järnfosfatet till tvåvärd järnsulfid, en viss del av svavelvätet överförs även till fritt svavel och fosfat går i lösning. Tillfört svavelväte binder effektivt olika tungmetaller som sulfider.
- Fosfatlösningen tillförs kalk och därvid utfälls kalciumfosfat, som kan användas som gödselmedel eller tillföras som råvara till fosfatindustrin.
- Den tvåvärda järnsulfiden löses upp med saltsyra till tvåvärd järnchlorid som med luftsyre oxideras till trevärd järnchlorid. Denna återförs till processen som fällningskemikalie. Vid upplösningen av järnsulfiden bildas svavelväte som återförs till det första processteget.



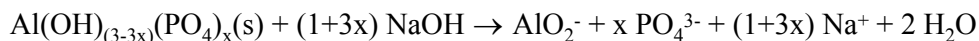
Figur 13. System för utvinning av kalciumfosfat och återvinning av fällningskemikalier från efterfällt järnfosfatslam (Ripl m fl, 1988).

I ett examensarbete vid avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, har försök med bl a efterfällt slam från filter till vilket tillsattes tvåvärt järn (Zoppoth, 1998). För att lösa upp en hög andel fosfat från järnfosfatslammet erfordrades ett lågt pH-värde (ned mot ca 4).

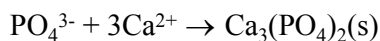
Upplösning av fosfat från järnfosfat med sulfid är analogt med de reaktioner som sker i eutrofierade sjöar. Svavelväte alstras härvid biologiskt genom reduktion av sulfat med hjälp av det organiska materialet i bottensedimentet. Det är även möjligt att vid fosforutvinning från slam utnyttja biologiska reaktioner för att producera svavelväte och därvid frigöra fosfat från slammet (Suschka, 2001). Tillförsel av sulfat till en röt-kammare följt av sulfidbildning skulle kunna leda till en övad frigöring av fosfat från järnhaltigt slam (Mosebach, 1975). Tvåvärd järnsulfid kan oxideras biologiskt vid låga pH-värden till tvåvärt järnsulfat.

8.2.2 Utvinning av fosfor vid användning av aluminium som fällningskemikalie

Aluminiumfosfat kan användas som en råvara för fosforindustrin vid användning av termisk teknik. Användning av våtkemisk teknik för att utvinna kalciumfosfater från utfällt aluminiumfosfat har beskrivits av bl a Culp och Culp (1971). Tekniken bygger på att utfällt aluminiumslam som innehåller aluminiumhydroxid och aluminiumfosfat löses upp med natriumhydroxid vid ett pH-värde omkring 12. Detta kan beskrivas med formeln:



Upplösta fosfatjoner kan sedan fällas ut med kalciumjoner (från t ex kalciumklorid) till kalciumfosfat:



Aluminat från upplösningen kan därefter utnyttjas för kemisk fällning, dvs aluminium blir återvunnen som fällningskemikalie.

Den ovan redovisade processtekniken är vid första påseende enkel och skulle därför relativt lätt kunna installeras vid befintliga avloppsverk (även vid mindre avloppsverk). Det finns dock vissa problem (identifierade i tidigare studier) som kan komplicera processen:

- Effektivitet för upplösningsprocessen, varvid litteraturdata (Adams, 1972) tyder på 65 - 90% vid pH ca 12 och något högre vid pH 12,5 (återvinning upp till 90-95%)
- Sidoreaktioner mellan kalcium och aluminiumjoner vid utfällning av kalciumfosfat
- Låg effektivitet vid användning av aluminat som fällningsmedel (betydande skillnader i litteraturuppgifter)

Kostnader för att använda kemikalier uppgick till ungefär samma kostnad som för nytt aluminiumsalt. Detta i kombination med ovanstående problem ledde till att processen inte kom till praktisk användning.

Aluminiumhydroxidfosfat kan även lösas upp med syra vid pH-värden under 2. Den fosfat som samtidigt löses ut kan t ex tillvaratas med jonbyte men återvinningstekniken av fosfat och aluminium har bedömts som alltför kostsam (Adams, 1972). Organiskt material som löses ut kan försvåra effektiviteten för upplöst aluminium som fällningskemikalie (Eckhardt m fl, 1990).

Återvinning av aluminium vid fällning med aluminiumsalter har likheter med återvinning av aluminium från vattenverksslam men med den komplikationen att samtidigt som aluminium löses upp sker detta också för fosfat. Olika förbättringar av tekniken att lösa upp vattenverksslam kan vara att adsorbera organiskt material på partikulärt kol som sedan filtreras bort (Abdo m fl, 1993) eller att termiskt behandla aluminiumhydroxiden vid temperaturer på 400 - 600 °C (Ericsson och Lundberg, 1970) eller 750 °C (Geiler m fl, 1996).

En modifierad teknik för att utnyttja jonbytesteknik för att återvinna aluminium eller järn från vattenverksslam som lösts upp med syra har utvecklats av Petruzzelli m fl (2000). Först tas trevärda aluminium- och järnjoner upp av jonbytaren vid pH ca 3,5. Trevärda joner binds hårt. Genom att använda natriumhydroxid som regenereringsmedel underlättas denna genom att metalljonerna överförs till negativt laddade joner $(\text{Me}(\text{OH})_{n+1})^{-1}$. Med sådan teknik kan det vara möjligt att separera upplösta aluminium- och järnjoner från fosfat.

En tänkbar källa för löst aluminium som fällningskemikalie kan vara slammets innehåll av zeolit A, som erhålles från tvättmedel och är ett syntetiskt aluminiumsilikat. Vid surgöring t ex till pH 3 av zeolit A löses en betydande del upp av dess aluminiuminnehåll (Cook m fl, 1982).

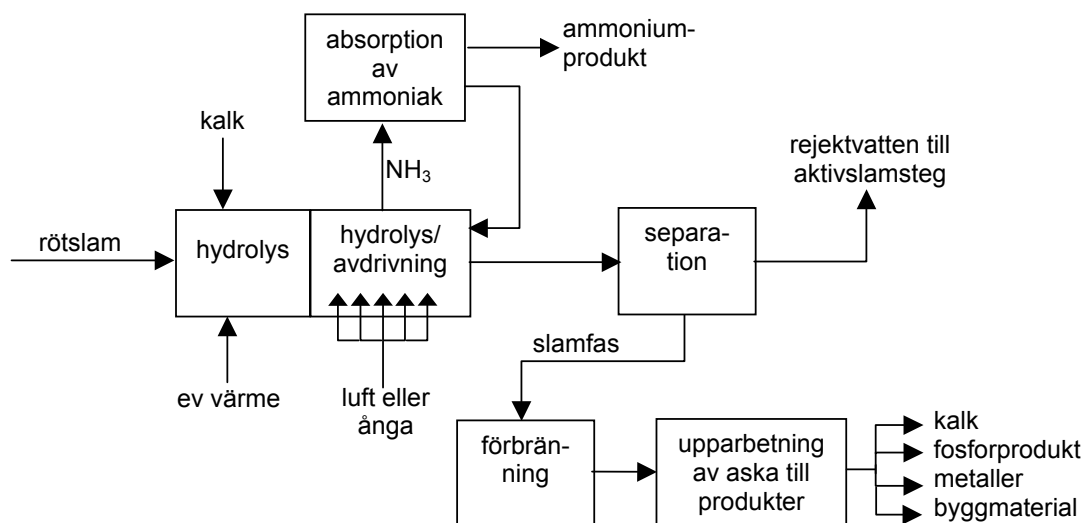
8.2.3 Utvinning av fosfor vid användning av kalk som fällningsmedel

Vid kemisk fällning med kalk utfälls olika kalciumfosfater. Vanligen är dock den dominerande delen av utfällningen kalciumkarbonat. Om utfällningen bränns vid en temperatur på ca 1000 - 1100 °C kommer bränd kalk (CaO) att bildas och som ånyo kan användas som fällningskemikalie (EPA, 1971, Adams, 1972).

Den apatit som bildas vid kalkbränningen har en låg löslighet och kommer successivt att anrikas i askan. Apatitens citratlöslighet är dock hög (80 - 94%) och därför lämplig som gödselmedel (Adams, 1972).

Möjligheter att i högre grad utnyttja kalk som fällningskemikalie med återvinning av kalken kan vara värt att bättre utreda. Ett tänkbart system med tillsats av kalk till rötslam följt av produktutvinning visas i figur 14 och har följande delsteg:

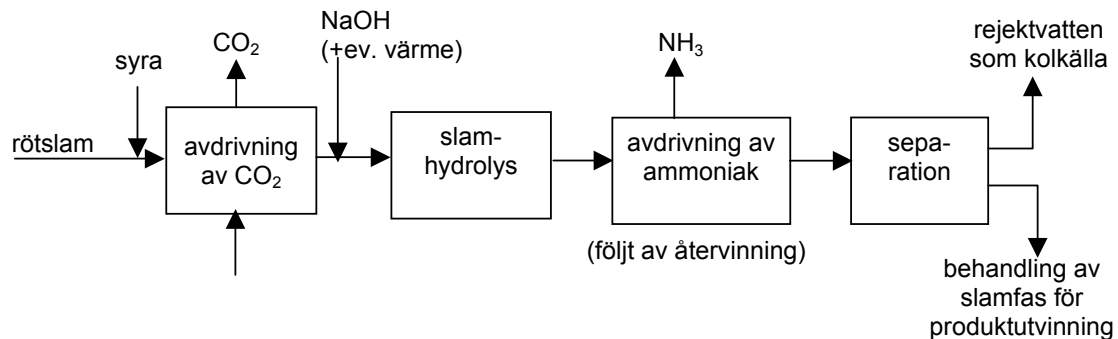
- Tillsats av kalk till rötslam. Därvid utfälls kalciumkarbonat och kalciumfosfat och ammonium överförs till ammoniak. Om ånga (alternativt värme) tillförs detta steg erhålles följande effekter:
 - Högt pH-värde pga kalktillsats och hög temperatur pga ånga (alternativt värme) ger en betydande hydrolys av slammet så att dess organiska innehåll betydligt minskar
 - Genom tillförsel av ånga kommer ammoniak att avdrivas och kan tillvaratas med olika metoder (om värme tillförs kan ammoniak istället avdrivas med luft; avdrivningen gynnas av hög temperatur)
 - Slammets avvattningssegenskaper ändras och möjligheter bör finnas att erhålla en hög TS-halt efter avvattning
 - Det rejektvatten som erhålles efter avvattningen innehåller en hög halt av lättnedbrytbart organiskt material och samtidigt en förhållandevis låg ammoniakhalt (på grund av ammoniakavdrivningen med ånga eller luft) och är därför lämpligt att tillföra en aktivslamprocess för att erhålla en hög biologisk fosfor- och kvävereduktion
 - Om det avvattnade slammet bränns erhålles en aska från vilken kalk kan utvinnas genom upplösning med vatten. Kalciumfosfater bör kunna lösas upp vid pH-värden under t ex 3 och renas från tungmetaller genom fällning med sulfid. Askåterstoden kan sedan behandlas vid lägre pH-värden och med teknik t ex liknande den vid BioCon. Kvarvarande återstod kan t ex vara lämplig som råvara för cementindustri



Figur 14. System med tillsats av kalk till rötslam följt av återvinning.

Systemet enligt figur 14 är också ett exempel på en systemlösning för utvinning av olika produkter ur slam. Istället för kalk kan natriumhydroxid användas för slamhydrolys och ammoniumavdrivning. Ett system kan bestå av följande delar (se figur 15):

- Ett steg (inte nödvändigt) för att med syra avdriva koldioxid. Därmed kan kemikaliebehov för alkalisk hydrolys och ammoniakavdrivning minskas.
- Tillförsel av natriumhydroxid för alkalisk hydrolys av slam ev. i kombination med värme
- Avdrivning av ammoniak med hjälp av luft eller ånga
- Separering av slam och klarfas och utfällning av upplöst fosfat med t ex kalciumklorid till kalciumfosfater
- Återföring av resterande klarfas till aktivslamprocessen så att biologisk fosfor- och kvävereduktion kan underlättas
- Behandling av kvarvarande slam med t ex syra för frigöring av slambunden fosfor följt av produktutvinning på liknande sätt som t ex Cambi/KREPRO

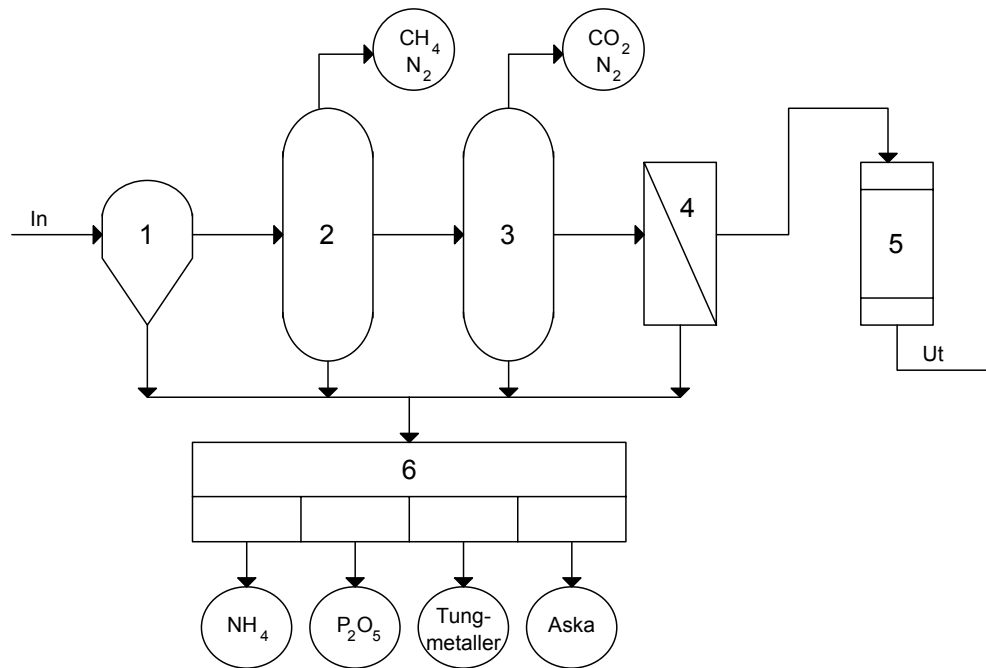


Figur 15. System för produktutvinning ur slam utifrån slamhydrolys med natriumhydroxid och värme.

8.2.4 Möjliga systemlösningar för produktutvinning ur slam

Utvecklade system enligt KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon kan ses som systemlösningar för slamhantering, eftersom de inte enbart betraktar fosforåtervinning som mål utan dessutom har som mål att återvinna fällningskemikalier och minimera energiförbrukning. Olika alternativa förslag till systemlösningar har redovisats i litteraturen.

I en översiktsartikel av Dirkwager (1997) om FoU-utveckling i Nederländerna ges en kort beskrivning av ett påbörjat forskningsprojekt utifrån systemlösningen i figur 16.



Figur 16. Flödesschema för en möjlig framtida avloppsverkslösning (Dirkzwager m fl, 1994).

Avloppsreningsdelen består av (1) förbehandling/sedimentering av partiklar, (2) anaerob förbehandling med immobiliserade mikroorganismer, (3) fosfor- och kvävereduktion med biologisk teknik (4) membranteknik och (5) aktivkolfiltrering (Dirkzwager m fl, 1994). Från slambehandlingsdelen (6) erhålles fyra delströmmar med ammonium (som magnesiumammoniumfosfat), fosfat (som kalciumfosfater), tungmetaller som sulfider eller karbonater och aska, som kan användas inom byggnadsindustrin. För slamfraktioneringen användes termisk teknik under sura betingelser (dvs liknande teknik som för Cambi/KREPRO).

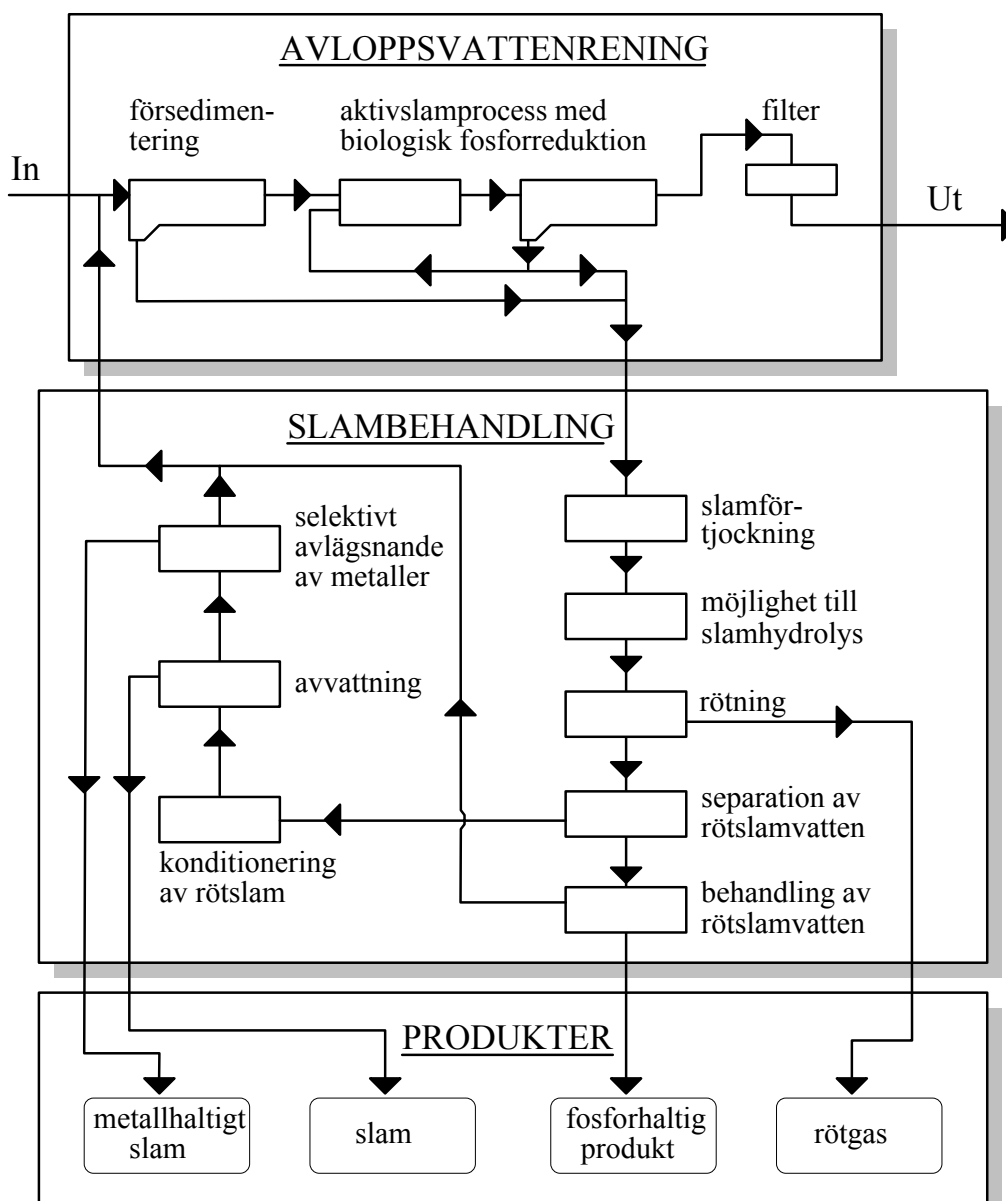
Ett förslag utvecklat vid avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, visas i figur 17. Detta system har liknande målsättningar som KREPRO, Cambi/KREPRO och BioCon samt systemet enligt figur 14 att få fram olika produkter från olika delströmmar och separera tungmetaller från olika produkter i en separat, koncentrerad delström. Systemet gynnas av om biologisk fosforreduktion utnyttjas men är inte beroende av detta.

De produkter som avses utvinnas är rötgas (för energiproduktion), en fosforhaltig produkt och ett kvarvarande slam t ex för kombinerad användning som energikälla och råvara för byggnadsmaterial. Metaller avses avlägsnas selektivt till ett litet delflöde.

Avsikten med systemet är att utnyttja minst två separata steg för att underlätta produktutvinning. Steget "möjlighet till slamhydrolys" avser att öka biogasproduktionen i röt-kammaren och öka frigörande av fosfat. Olika tekniska varianter är t ex Cambi (tillförsel av ånga), biologisk eller kemisk hydrolys och olika mekaniska metoder som användning av kraftig omröring eller ultraljud. Utifrån denna hantering skulle ämnen som relativt lätt kan frigöras kunna utvinnas som produkter.

Konditioneringen av slammet före avvattningen har avsikten att lösa upp komponenter som är hårdare bundna till slammet. Därvid krävs kraftfullare metoder liknande dem som i KREPRO

eller Cambi/KREPRO. Biologisk fosforreduktion följt av frigöring av fosfat i röt-kammaren och utfällning av fosfatet torde inte klara av målsättningen med en 75 %-ig fosforåtervinning. Ett kompletterande utvinningssteg bedöms vara nödvändigt.



Figur 17. Modifierat slamhanteringssystem för utvinning av produkter (Hultman m fl, 1997).

9. DISKUSSION AV MÖJLIGHETER ATT MINSKA KEMIKALIEBEHOV VID FOSFORÅTERVINNING

9.1 Kemikaliebehov

Syrabehov för upplösning av olika komponenter utgörs av av följande komponenter:

- (1) Syraförbrukning för att nå ett önskat pH-värde och neutralisera lösta ämnen som vätekarbonat
- (2) Syraförbrukning på grund av reaktioner med det organiska materialet
- (3) Syraförbrukning för att lösa upp olika metallföreningar i slammet (fosfater, hydroxider, karbonater, sulfider m m bundna främst till metallerna järn, aluminium, kalcium och magnesium)

Den första punkten utgörs av summan av slamvattnets alkalinitet och den syramängd som krävs för att höja pH-värdet från ca 5 till önskat pH-värde. Den andra förbrukningspunkten är syraförbrukning vid reaktioner med basiska grupper hos slammet och av mindre betydelse jämfört med de andra två punkterna. Slutligen utgörs syraförbrukning på grund av upplösning av olika metallföreningar av två delar:

- (1) Slammets metallsalter som beror på inkommande avloppsvatten. Inkommande avloppsvattens halt av aluminium, järn, kalcium och magnesium kommer till betydande del överförs till slammet. Vid syratillsats vid låga pH-värden och speciellt vid hög temperatur kommer dessa att till stor del lösas upp. Det är dock osäkert hur mycket av aluminiumet som löses upp. Detta tillförs från zeoliter, lera, upplöst aluminium från olika material, tillfört vattenverksslam (i förekommande fall) etc. Storleksordningen hälften av det aluminium som finns i slammet förefaller att lösas upp vid syrabehandling vid lågt pH-värde. Vid användning av svavelsyra kan viss mängd kalciumsulfat (gips) stanna kvar i slam- eller askfasen men innan denna utfällning sker har först kalcium lösts upp från t ex kalciumkarbonat.

Den syramängd som erfordras för att lösa upp metallsalter från rötslam (med antagandet att endast 50% av aluminium löses upp) uppgår till ca 100 kg svavelsyra/ton TS och kan ses som den minsta mängden svavelsyra för att lösa upp metallsalter (exkl tillsatta) från slammet.

- (2) Upplösning av tillsatta fällningskemikalier som fällts ut i samband med kemisk fällning för att avlägsna fosfor. Räknat i ekvivalenter blir erforderlig syratillsats lika med tillsatt mängd järn under förutsättning att valenstalet (två- eller trevärt järn) är detsamma vid utfällningen som vid upplösningen. För Henriksdal används tvåvärt järn som fällningskemikalie. Denna löses upp som tvåvärt järn vid Cambi/KREPRO och detta innebär att mängden svavelsyra (ekvivalentvikt 49 g/ekv) i kg per kg tillsatt järn (ekvivalentvikt $55,8/2 = 27,9$ g/ekv) blir 1,76. Med en järnhalt på 11% i slammet, dvs 110 kg/ ton TS (svarande mot uppmätt värde för Henriksdal enligt årsrapport 1999) erfordras $1,76 * 110 = 194$ kg svavelsyra/ton TS. Om järnet istället hade lösts upp i trevärd form hade 1,5 ggr mer syra erfordrats dvs ca 300 kg svavelsyra/ton TS.

När olika komponenter lösts ut från slammet (från oorganiskt material erhållet från inkommande avloppsvatten och från utfällda föreningar vid järntillsats) behöver dessa åter

fällas ut selektivt (Cambi/KREPRO) eller separeras selektivt (BioCon). För detta erfordras i ekvivalenter ungefär lika mycket tillsats i kemikalier som vid upplösningen av slam och ungefär lika mängder räknat i kg.

Med data från Henriksdal på halter av aluminium, kalcium och magnesium ger dessa ett syrabehov på ca 100 kg/ton TS och ett motsvarande kemikaliebehov på ca 100 kg/ton TS för utvinning av fosforprodukter och fällningskemikalier. Järnhalten i slammet på 110 kg Fe/ton TS erfordrar ca 200 kg svavelsyra/ ton TS vid upplösning av tvåvärt järn och ca 300 kg svavelsyra vid upplösning av trevärt järn. Totalt kemikaliebehov vid utvinning av fosforprodukter och återvinning av fällningskemikalier blir därmed ca 500 kg/ton TS om järnet är i tvåvärt form och ca 700 kg/ton TS om järnet är i trevärd form.

En jämförelse med ovanstående beräknade siffervärden med faktiska värden tyder på en viss underskattning. Beräkningarna har inte tagit hänsyn till kemikaliebehov för att nå vissa pH-värden, inverkan av lösta ämnen (främst bikarbonat) och förbrukning vid reaktioner med organiskt material samt effekter av recirkulering av strömmar tillbaka till avloppsverket. Vid utfällningsreaktioner, regenerering av jonbytare etc kan ett överskott erfordras av kemikalier. De faktiska förbrukningssiffrorna för Henriksdal för fosforutvinning och fällningskemikalieåtervinning med användning av Cambi/KREPRO eller BioCon bedöms ligga i intervallet 700 – 900 kg/ton TS med nuvarande driftsätt (enligt Miljörapport 1999, Stockholm Vatten, 2000) vid Henriksdals avloppsverk.

9.2 Effekter av alternativa driftsätt

Med nuvarande driftsätt vid Henriksdal och med återvinning av fosfor och fällningskemikalier enligt Cambi/KREPRO och BioCon erfordras höga tillsatser av kemikalier. Det finns därför anledning att undersöka alternativa driftsätt inkluderande:

- Minskad tillsats av fällningskemikalier för utfällning av fosfor. En inbesparing av 1 kg järn som doserad fällningskemikalie svarar mot en minskning av svavelsyraförbrukning för upplösning av järnet (i tvåvärd form) på 1,8 kg och en liknande kemikalieförbrukning (t ex av natriumhydroxid) vid återvinning av fosfor och fällningskemikalier. Möjligheter att utnyttja biologisk fosforreduktion bör därför undersökas.
- Möjligheter att utnyttja fosforutvinning ur en delström för returslammet är av stort intresse t ex användning av PhoStrip (en variant av biologisk fosforreduktion). Sannolikt finns huvuddelen av miljöskadliga föroreningar (tungmetaller, mikroorganiska ämnen) främst i slamfasen och frigjord fosfat följt av utfällning som kalciumfosfat bör ha en god renhet för direkt användning till jordbruket eller som råvara (ev. efter avlägsnande av organiskt material) till fosfatindustrin. Om tillräcklig renhet erhålles för kalciumfosfatet erfordras inte den kemikaliekrävande upplösningen följt av fosforåtervinning.
- Ersättning/partiell ersättning av järn med aluminium som fällningskemikalie. Två alternativa vägar kan vara av intresse:
 - * Utvinning av aluminiumjoner ur den zeolit A som tillförs avloppsverket via tvättmedel
 - * Överföring av utfälld aluminiumfosfathydroxid till lösta ämnen med hjälp av natriumhydroxid följt av utfällning av kalciumfosfater med kalciumklorid

- Användning av syrabildande reaktioner (koldioxid/kolsyra, organiska syror och vätejoner från nitrifikation) för att ersätta mineralsyror för att partiellt lösa upp oorganiska ämnen
- Användning av biologiska reaktioner med sulfid och sulfat för fosforåtervinning och återvinning av fällningskemikalier

9.3 FOU-behov

För att bättre bedöma framtida användning av KREPRO, Cambi/KREPRO eller BioCon är förbättrade kunskaper inom följande områden av intresse:

- Bättre kunskaper om slammets halt av "makrometaller" och hur dessa kan frigöras under olika betingelser och för olika slam och därvid speciellt för rötslam.
- Effekter av syra- eller bastillsats på hydrolys av slammets organiska material inklusive organiskt bunden fosfor och kväve.
- Användning av aluminiumsalt som fällningsmedel istället för järnsalter. Aluminiumhydroxid och aluminiumfosfat kan bli lösligt genom användning av natriumhydroxid. Det lösta fosfatet kan fällas ut som kalciumfosfat och erhållet aluminat kan användas som koagulant. Effektiviteten av användning av aluminat kan emellertid vara låg (Culp och Culp, 1971). Om effektiviteten inte är tillräckligt hög kan alkaliniteten hos aluminatlösningen användas för neutralisation av nitrifikationsreaktioner vid behandling av rejektvatten. Slamsammansättningen från reningsverk där fosfor har avlägsnats och återvunnits är lämplig för användning i cementindustrin (Onaka, 2000).
- Den kombinerade effekten av tillsatser av syror eller baser vid behandling av slam för att utnyttja alkalinitetsökning eller sänkning, upplösning av komponenter från slam och reduktion av slammängden. Kombinerad av syra- eller bastillsats med mekanisk disintegration av slam är en annan intressant möjlighet.
- För att reducera behovet av mineralsyror vid upplösning av fosfat och metaller är det möjligt att använda nitrifikationsbakterier, som producerar vätejoner, organiska syror bildade vid fermentation eller kolsyra erhållet genom upplösning av koldioxid från rötgas i vatten. En kolsyrelösning kan även lösa upp en del av det organiska materialinnehållet i slam. Dessa har klart alifatiska egenskaper och innehåller stora mängder kväve (Petronio m fl, 1993).
- Möjligheter att ändra driftsätt vid Henriksdals avloppverk för att därmed minska kemikaliebehovet vid upplösning/återvinning av fosfor och fällningskemikalier.

10. MINSKNING AV SLAMPRODUKTION GENOM HYDROLYS ELLER OXIDATION AV ORGANISKT MATERIAL OCH ENERGIUTVINNING

10.1 Metoder för att minska organisk slamproduktion

10.1.1 Översikt

Ett flertal metoder finns för att minska slamhalten av organiskt material. Det organiska materialet kan hydrolyseras så att dess molekylvikt minskas och det organiska materialet kan därvid till stor del överföras till löst form. Exempel är olika enzymatiska och biologiska metoder, kemiska metoder som tillsats av syra eller baser och termiska metoder. Med hjälp av olika mekaniska metoder (kraftig omröring, ultraljud etc) kan organiskt material inneslutet i bakterier frigöras och göras biologiskt nedbrytbart. Starka oxiderande ämnen, t ex ozon, kan överföra slambundet organiskt material till löst form, öka den biologiska nedbrytbarheten pga minskning av de organiska ämnenas molekylvikt och till mindre del även oxidera det organiska materialet till koldioxid. Termiska metoder kan ha olika effekter för att minska ett slams organiska innehåll som att överföra slambundet organiska ämnen till löst form (termisk konditionering), överföra organiska ämnen till energirika vätskeformiga (liknande egenskaper som lågmolekylära oljor) eller gasformiga ämnen (pyrolys) eller överföra organiskt material till koldioxid (förbränning, våtförbränning och suprakritisk oxidation).

Överföring av organiskt material till lösta ämnen, energirika vätskeformiga eller till gasformiga ämnen frigör främst organiskt bundna oorganiska ämnen, medan oorganiska ämnen (t ex utfällda järn- och aluminiumföreningar) kvarstår i slam- eller askfasen. Undantag utgörs främst av tillsatser av sura eller basiska ämnen som både kan lösa upp oorganiska ämnen och hydrolysera organiskt material.

10.1.2 Slamreduktion och utökad biologisk nedbrytning av organiskt material med biologiska metoder

De biologiska metoder som bl a diskuterats för minskning av slamproduktionen och ökad nedbrytning av organiskt material är:

- Utökad användning av protozoer som utnyttjar dispersa bakterier som föda. Genom att utnyttja metoder som dispergerar bakterier (t ex kraftig omröring) eller användning av högbelastade system som alstrar dispersa bakterier kan slamproduktionen minskas (Fujii, 1997, Low och Chase, 1999).
- Tillförsel av mikroorganismer som växt under termofila betingelser. Total slamproduktion från avloppsverk kan minskas betydligt om termofilt rötat slam återförs till aktivslamsteget (Carrio m fl, 1985, Torpey m fl, 1984). En mycket hög slamreduktion uppges kunna erhållas om en del av returslamflödet behandlas med aerob termofil teknik (Sakai m fl, 2000).
- Användning av mekanisk teknik som slår sönder bakterier så att deras enzyminnehåll och organiska cellinnehåll frigörs. Främst diskuterade metoder är kraftig mekanisk omröring, malning av slam och användning av ultraljud. Litteraturen på området är omfattande (Clark and Nujjoo, 2000, Jean m fl, 2000, Müller, 2000, Müller m fl, 1998, Neis, 2000, Neis m fl, 2000, Zabranska m fl, 2000).

10.1.3 Kemisk teknik för att minska slamproduktionen och öka den biologiska nedbrytbarheten

Ett stort antal artiklar finns om hur syror eller baser kan hydrolysera slam (Burghardt m fl, 1997, EPA, 1982, Fujii, 1997, Woodard och Wukasch, 1994) ofta i kombination med uppvärmning av slammet. Kemisk oxidationsteknik är ett annat sätt att hydrolysera slam. Främst studerat är härvid användning av ozon (Farooq och Akhlaque, 1982, Schmieski m fl, 2000, Weemaes m fl, 2000).

10.2 Termisk teknik för att minska slamproduktionen

10.2.1 Översikt av metoder

Ett flertal termiska metoder finns för att överföra organiskt material från slamfasen eller oxidera det organiska materialet till koldioxid:

- Termisk konditionering av slam sker med hjälp av värme (t ex med ånga) och tryck i vätskefas utan syretillförsel. Ett exempel är Cambi som utnyttjar tillförsel av ånga till slam före röt-kammaren för att minska slammängden och att senare utnyttja utlöst organiskt material för att öka produktionen av biogas. Med hjälp av syratillsatsen kan mängden överfört organiska material till vätskefasen ökas (Cambi/KREPRO).
- Pyrolys är en process som sker utan eller med lågt syreinhåll och har fått ett ökat intresse. Detta beror på att processen skapar en relativt låg mängd sidoprodukter, ger ett relativt lågt gasflöde och producerar olika energirika slutprodukter som olja, bränslegaser och andra pyrolysisprodukter. Beroende på temperatur vid pyrolysen sker bl a följande reaktioner (Bién m fl, 2000):
 - * 250 °C: separation av vatten och koldioxid, sönderdelning av polymert material
 - * 340 °C: nedbrytning av alifatiska ämnen
 - * 380 °C: gasbildning vid låg temperatur
 - * 400 °C: nedbrytning av organiska syror och organiska kväveföreningar
 - * 500 °C: överföring av ämnen till olja eller tjära
 - * 600 °C: bildning av aromatiska ämnen med en hög kokpunkt
- Förbränning sker av slam med en hög torrsubstans med hjälp av syre och bildade slutprodukter är koldioxid, vatten och olika restprodukter (inkl aska).
- Förgasning sker vid hög temperatur och vid temperaturer på 1400-1700 °C bildas en slagg som kan användas som byggnadsmaterial. I teorin är förgasning en metod där allt kol i slammet överförs till CO (istället som vid förbränning då CO₂ bildas). Processen sker med ett underskott av syre. Förutom CO bildas även gaser som metan och vätgas (Jaeger och Mayer, 2000, Utvik och Matter, 1997). Förgasning är en teknik under utveckling och en demonstrationsanläggning för att behandla slam planeras i Zeeland, Nederländerna (Dirkzwager m fl, 1997).
- Våtoxideration är en ofullständig oxidationsprocess och som restprodukt bildas bl a organiska syror som kan användas som kolkälla för biologisk fosfor- och kvävereduktion

(Djafer m fl, 2000, Shanableh och Shimizu, 2000). En speciell form av våtförbränning är VerTech där ett högt tryck åstadkoms genom att leda ned slammet i ett U-format rör med ett djup på 1200 m. En sådan anläggning är i drift i Nederländerna sedan 1994 (Dirkzwager, 1997). Våtoxidation beskrivs i en rapport från IVL (Almemark, 1993).

- Superkritisk oxidation kan ses som en variant av våtförbränning där så hög temperatur och högt tryck utnyttjas vid oxidationen med syre att vattnet befinner sig i ett superkritiskt tillstånd.

Olika tekniska lösningar för att förbränna eller pyrolysera slam finns i tabell 8.

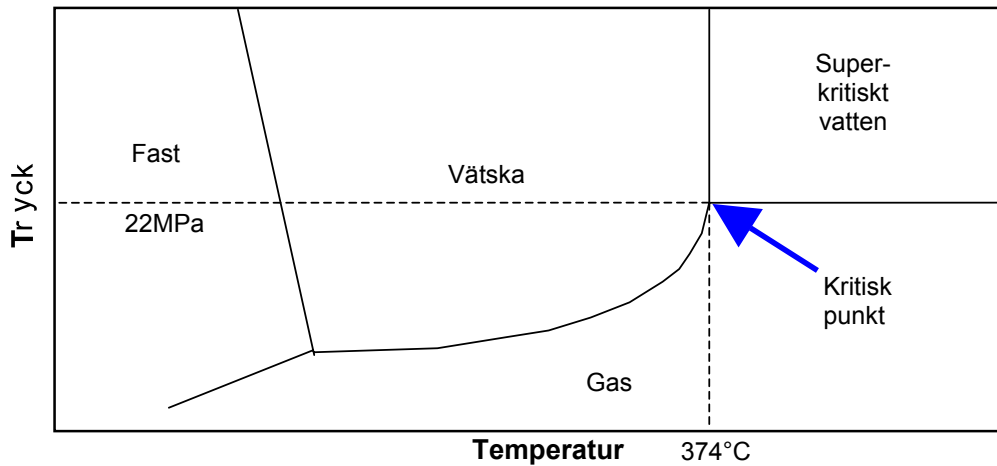
Tabell 8. Olika sätt att åstadkomma förbränning av slam.

Monoförbränning i	Samförbränning	Pyrolys/förgasning	Övrigt
* Etageugn	* Med sopor	* Lågtemperatur-	* Thermoselect
* Virvelbäddsugn	* Med kol	konvertering	* Våtoxidation
* Fluidiserad bädd	* Cementindustrin	* Avfallspyrolys	* Superkritisk
	* Asfalttillverkning	* Förgasning	våtoxidation
	* Tegeltillverkning	* Slamsmältning	

10.2.2 Superkritisk oxidation

Termisk behandling av slammet under reducerande förhållanden (t ex pyrolys) är en möjlighet att minska gasflöden och därmed den gasmängd som måste behandlas för att avlägsna olika föroreningar som tillförts gasfasen. Detta gäller i ännu högre grad vid användning av termiska metoder som våtoxidation och superkritisk oxidation. Superkritisk oxidation sker under högt tryck och vid hög temperatur och ger på kort tid (t ex 10 s.) en nära fullständig oxidation av slammet och med fosfor kvar i vätskefasen och med möjligheter till fortsatt behandling för utvinning av fosforprodukter. De tryck och temperaturförhållanden som kvävs för superkritisk oxidation redovisas i figur 18.

I Sverige utvecklas superkritisk oxidation av Chematur i Karlskoga (Gidner m fl, 2000). Vid kvittblivning av pappersmassaslam ansågs superkritisk oxidation vara mer kostnadseffektiv än avvattning följt av förbränning (Modell m fl, 1992).



Figur 18. Förhållanden för superkritiskt vatten.

10.2.3 Användning av slam till cementindustrin

Samförbränning är ett intressant alternativ och i tabell 9 visas att om kalk används i samband med slambehandlingen kan sammansättningen bli likartad med den som utgör råvaran för cementframställning. Om fosfor avlägsnas före tillförsel av slam till cementugnar kan detta vara ett intressant material både med hänsyn till slammets organiska (värmeinnehåll) och oorganiska innehåll.

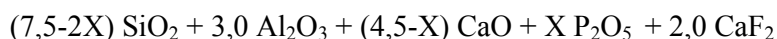
Tabell 9. Jämförelse mellan huvudoxiderna i cementklinker och avloppsslam.

	Cementklinker		Avloppsslam		
		Utan kalk	0,3 kg CaO	0,5 kg CaO	1 kg CaO
	%	%	kg TS %	kg TS %	kg TS %
SiO ₂	21 – 24	30 – 49	19 – 30	15 – 25	10 – 16
Al ₂ O ₃	4 – 6	8 – 15	5 – 10	4 – 8	3 – 5
Fe ₂ O ₃	3 – 4	5 – 23	3 – 14	3 – 12	2 – 8
CaO	64 – 66	9 – 22	43 – 51	55 – 61	70 – 73
MgO	1,5	1 – 2	0,5 – 1	0,5 – 1	0,5 – 1

Aluminiumslam som erhållits vid användning av aluminiumsalt som fällningsmedel kan användas för produktion av aluminiumcement. Aluminiumcement tillverkas av en blandning av 40 % bauxit och 40 % kalk, brännt tillsammans med lite järnoxider and silikat (Czernin, 1980 och Neville, 1977) och har snabb härdning, god värmebeständighet och mycket god hållbarhet mot aggressiva ämnen som svaga syror och sulfathaltiga vatten. Dock kan metastabila hydrationsprodukter, som dikalciumaluminat bildas, vilket sänker hållfastheten. Vid en kombination av fukt med hög temperatur omvandlas dikalciumaluminat till trikalciumaluminat och aluminiumhydroxid. Omvandlingen medför en volymminskning som gör cementen porös och reducerar tryckhållfastheten. Försök av Lubarski m fl (1996) visar att aluminiumcement tillverkat av vattenverksslam karakteriseras av hög hållfasthet och frånvaro av metastabila hydrationsprodukter som annars reducerar hållfastheten. Kompressionshållfasthet efter olika torktider mättes på prover tillverkade av cement som bränts vid olika

temperaturer på blandningar av slam från vattenreningsverk med tillsatser av släckt kalk, järnhaltigt avfall, krita och/eller aluminiumhydroxid. Tre sorters slam användes; ett förtjockat, ett dehydrerat (torkat) och ett efter att ha blivit fryst, upptinat och torkat.

Problem vid användning av aluminiumslam vid cementtillverkning är att fosfor i slammet kan reducera hållfastheten. Griffin och Hill (2000) tillverkade cement av en blandning av:



där X varierades från 0 till 2,3 (0 till 13 % fosfor eller 0 till 30 % fosfat).

Härdnings- och arbetstiden för den erhållna cementen steg med ökande fosfathalt. Hållfastheten ökade upp till $X=0,8$ (4,5 % fosfor), varefter den sjönk drastisk vid högre X-värden. Avloppsslam innehåller ca 3 % fosfor (Levlin m fl, 1998). Efter förbränning av den organiska fraktionen i slammet, har dock fosforhalten ökat till 8 % (19 % fosfat), vilket är för högt. Vid cementtillverkning bör dock slammet blandas med kalk, järnoxid och aluminiumhydroxid, vilket medför en lägre fosforhalt.

10.2.4 Energiutvinning

Vid bedömning av ett slams värmevärde vid förbränning av slam används termen totalt värmevärde för det värme som utvecklas vid fullständig förbränning av slam vid konstant tryck och vid en temperatur på 25 °C och när allt vatten som ursprungligen var närvarande i slammet och i förbränningsprodukterna har kondenserats till vätskeform. Nettovärmevärdet definieras på likartat sätt men med skillnaden att vattnets tillstånd är i gasform vid 25 °C. Skillnaden mellan totalt värmevärde och nettovärmevärde är förångningsvärdet för bildat och förångat vatten.

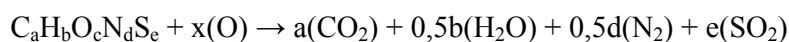
De viktigaste sambanden för att bestämma ett slams totala värmevärde är:

- (1) Användning av slammets grundämnen, varvid Dulong's formel är mest känd för att bestämma värmevärdet, ΔH_c , kJ/kg:

$$\Delta H_c = 338,2 * C + 1442,8(H - O/8) + 94,2 * S$$

där C, H, O och S är viktsprocent kol, väte, syre och svavel

Ett annat sätt är att utgå från formeln (Sand, 1974):



där $x = 0,5(4a + b - 2c + 4e)$

$$\text{Värmevärdet } \Delta H_c = \frac{115,2(4a + b - 2c - d + 4e)}{(\text{ämnets molekylvikt})} \text{ Mj/kg VSS}$$

- (2) Användning av slammets COD värde kg COD/kg VSS. I detta fall utgår man från att ett slam räknat som COD-mängd har samma värmeinnehåll oberoende av slammets sammansättning. Ett kg COD har approximativt värmevärdet 14,0 MJ (Owen, 1982).

I olika termiska system för energiutvinning ur slam blir därför högsta värmeutvinning på grund av slammets innehåll av organiskt material lika med $14,0 * (COD_{in} - COD_{ut})$ MJ/kg COD.

- (3) Användning av slammets glödförlust. I detta fall kan ansättas att det finns en proportionalitet mellan slammets innehåll av COD och dess glödförlust. Flera empiriska samband har även utvecklats (Kempa, 1970, Zanoni och Mueller, 1982).
- (4) Användning av kunskap om typ av slam (rötat slam, kemiskt fällt slam etc) och användning av empiriska samband mellan slammets värmevärde och slamtyp (Vesilind, 1974).

I tabell 10 anges sammansättningen för avvattnat slam från Henriksdal i % av TS.

Tabell 10. Elementarsammansättning av avvattnat slam från Henriksdal (Olsson och Älvesand, 1999).

Komponent	Innehåll i slam, % TS
Kol C	26,6
Väte, H	3,6
Kväve, N	3,2
Syre, O	16,7
Svavel, S	0,89
Klor, Cl	0,033

Energiinnehållet i avvattnat slam med hänsyn till slammets organiska halt kan beräknas enligt Dulong's formel till 11260 kJ/kg TS eller 16020 kJ/kg VSS.

För Cambi/KREPRO används slammets organiska innehåll till (1) biogasproduktion (om röt slam behandlas), (2) förbränning och (3) kolkälla för denitrifikation. Ur energiproduktion kommer därför inte allt organiskt material i slammet att bli utnyttjat för energiproduktion. BioCon kan använda allt organiskt material i slammet för energiproduktion vid förbränningen. En jämförelse mellan processerna skulle dock erfordra en jämförelse av kvalitet i produkter för energiutnyttjning (bl a biogas kontra organiskt material i slam), inverkan av slammets vattenhalt före förbränning och effektiviteten i energiutvinning.

11. KONSEKVENSBEDÖMNING AV SYSTEMVAL FÖR FOSFOR- UTVINNING UR SLAM FÖR HENRIKSDAL

11.1 Översikt av inverkan av faktorer

Konsekvensbedömningen baseras på antagandet att slammet inte direkt kan användas till jordbruk (t ex pga miljöfaktorer, acceptans från intresseorganisationer, livsmedelsindustri etc, avstånd till lämpliga markområden), att övrig avsättning (grönområden, anläggningsjord etc) bara täcker en del av slamproduktionen, att ett deponiförbud kommer att gälla för organiskt material och att ett krav på återvinningsgrad av fosfor (t ex 75%) kan komma att gälla.

Utifrån dessa förutsättningar återstår som teknik främst fraktionering av slam så att fosfat frigörs till en vätskefas och sedan efter utvinningssteg erhålles som produkt med en hög renhet. De två system som för närvarande offereras är Cambi/KREPRO och BioCon där både biologiskt och kemiskt bunden fosfor kan återvinnas. En anläggning finns i Nederländerna där biologiskt bunden fosfor kan tillvaratas som kalciumfosfat.

Bedömning av slamfraktionering följt av fosforåtervinning kompliceras av att slamfraktioneringen även påverkar andra faktorer med stora miljömässiga och ekonomiska konsekvenser. Detta gäller bl a slammängd, slamavvattningsegenskaper, energiförbrukning och energiåtervinning, kemikaliebehov och kemikalieåtervinning, användning av kvarvarande rest av oorganiskt material (t ex till byggnadsmaterial) och kvittblivning av separerade tungmetaller. Därtill kommer specifikt relaterat till fosforåtervinning användning och värde av erhållen fosforprodukt (järnfosfat vid Cambi/KREPRO och fosforsyra vid BioCon). En jämförelse av teknik och konsekvensbedömning av system för fosforåtervinning blir därför starkt beroende av slammets egenskaper (råvaran till fosforåtervinningen) och olika lokala förutsättningar.

11.2 Bedömning av kemikaliebehov vid fosforåtervinning ur slam

Båda systemen, Cambi/KREPRO och BioCon, bygger på att en stor del av slammets oorganiska material löses upp och därvid användes svavelsyra. Erforderlig svavelsyratillsats för upplösningen svarar mot tre huvuddelar:

- Det oorganiska material som byggs in i slammet från organiska ämnen i avloppsvattnet och som kan lösas upp. Upplösning vid låga pH-värden vid Cambi/KREPRO och BioCon medför att i stort sett allt oorganiskt material löses upp utom kiseldioxid (t ex sand) och betydande delar av aluminiumoxid (t ex i lera). Aluminium i zeolit A från tvättmedel löses däremot upp. Storleksordningen hälften av aluminium i slam löses upp. Svavelsyrabehovet för att lösa upp det oorganiska materialer härrörande från avloppsvattnet är ca 100 kg H₂SO₄/ton TS för slam från Henriksdal.
- De fällningskemikalier som tillsätts kommer vid systemen Cambi/KREPRO och BioCon att lösas upp. Erforderlig tillsats av syra för upplösningen blir proportionell mot tillsatt fällningskemikaliemängd (denna förutsätts helt tillföras slamfasen) och beror på om fällningskemikalien upplöses som två- eller trevärd jon. Röttslam från Henriksdal innehåller 11% järn i torrsubstansen och mängden syra för att lösa upp detta järn uppgår

till ca 200 kg H₂SO₄/ton TS om järnet är i tvåvärd form och ca 300 kg H₂SO₄/ton TS vid trevärd form.

- Övriga syraförbrukande reaktioner som reaktioner med organiskt material och syrabehov för att nå låga pH-värden på 1-2.

Beroende på de olika syrabehoven för upplösning av oorganiskt material och övriga syraförbrukande reaktioner är det realistiskt att räkna med ett totalt syrabehov för återvinning av fosfor ur slam på ca 400 kg svavelsyra/ton TS.

När sedan fosfor skall utvinnas jämte andra produkter som fällningskemikalier erfordras ungefär lika mycket kemikalier antingen för att ånyo utfälla upplösta metallföreningar (som vid Cambi/KREPRO) eller för att regenerera jonbytare vid utvinning av olika produkter (BioCon). Approximativt 400 kg kemikalier (som syra eller bas) per ton TS kommer därvid att erfordras för slam från Henriksdal. Av denna mängd svarar ca 100 kg/ton TS mot återfällning (alt för regenerering vid jonbyte) av oorganiskt material som ursprungligen fanns i avloppsvattnet och som sedan tillförts slammet och lösts upp. Övriga 300 kg/ton TS svarar mot utfällning av upplöst järn som fanns i slammet pga dosering av järnsalter (alt regenerering av järn vid jonbyte).

Den totala kemikalieförbrukningen för att utvinna fosfor som produkt (järnfosfat eller fosforsyra) kommer att uppgå till ca 800 kg/ton TS i form av syra och baser, varav ca 200 kg/ton TS pga oorganiskt material i inkommande avloppsvatten och ca 600 kg/ton TS för upplösning av doserat järn och efterföljande återvinning av fosfat och olika metallsalter.

11.3 Inverkan av driftsätt vid Henriksdals avloppsverk

Den faktor som främst kan påverkas vid Henriksdals avloppsverk är doseringen av järn. Fosfor tillförs slam främst via kemisk utfällning och upptagning av mikroorganismer. En speciell teknik finns för att anrika fosfor i mikroorganismer och bygger på att slammet i en aktivslamprocess vid något tillfälle (i returslam eller i en zon i aktivslamprocessen) utsätts för både syre- och nitratfria förhållanden. Under dessa betingelser kan bakterier med förmåga att ta upp en hög fosfatmängd gynnas om det samtidigt finns tillgång på lättnedbrytbart och lågmolekylärt organiskt material (t ex organiska syror).

Vid Henriksdals avloppsverk är inkommande halt av organiska syror låg och vid experimentella studier (Hagland, 1994) erhöles en betydande fosforupptagning vid en dosering av ca 25 – 30 g COD/m³ av natriumacetat. Litteraturuppgifter tyder på att ca 10 – 20 mg av organiska syror erfordras per mg avlägsnad fosfor och att halten flyktiga syror är låg i avloppsvatten i Sverige (0 – 10 mg HAc/l). Den halt av flyktiga syror som erfordras för att åstadkomma biologisk fosforreduktion kan antingen tillsättas som en kemikalie eller alstras internt vid avloppsverket genom att behandla primärslam anaerobt, behandla slam termiskt eller med kemikalier (t ex natriumhydroxid).

För Henriksdals avloppsverk kan följande driftsätt övervägas:

Fall I Samma reningsteknik som för närvarande

Fall II Partiell biologisk fosforreduktion följt av kemisk efterfällning

Fall III Långtgående biologisk fosforreduktion med externt organiskt material kompletterad med kemisk fällning i filter

Fall IV Långtgående biologisk fosforreduktion med intern produktion av organiska syror och kemisk fällning i filter

I första fallet erhålles kemikalieförbrukningar redovisade ovan. I det andra fallet antages att 2 mg P/l kan avlägsnas biologiskt med mindre driftjusteringar (ex ökad bildning av organiska syror i försedimenteringen) och att doseringen av järn kan minskas till 10 mg Fe/l.

I det tredje fallet antas att 4 mg P/l avlägsnas biologiskt men att härvid 60 mg HAC/l måste doseras. Doserad järnmängd kan härvid minskas till ca 2,5 mg Fe/l. I det fjärde fallet antas att ingen dosering erfordras av HAC och att en fällningsdos krävs av 5 mg Fe/l.

En dosering av 16,5 mg Fe/l (approximativt nuvarande dosering) leder till en kemikalieförbrukning på ca 580 kg/ton TS. För en dos av 2,5 mg Fe/l, 5 mg Fe/l och 10 mg Fe/l skulle en kemikaliedos erfordras på ca 88 kg/ton TS, 175 kg/ton TS respektive 350 kg/ton TS för utvinning av fosfor med hänsyn till järndoseringen. Total dosering för fosforutvinning av syra och baser redovisas i tabell 11.

Tabell 11. Kemikaliebehov vid olika driftstrategier vid Henriksdals avloppsverk.

Fall	Dosering av järn för fosforfällning, kg heptahydrat		Dosering av HAC		Syra- och basbehov för återvinning av fosfor,	
	mg Fe/l	ton TS	mg/l	kg/ton TS	kg/ton TS	kg/kg P
I	16,5	580	0	0	800	32
II	10	350	0	0	660	26
III	2,5	88	60	420	340	14
IV	5	175	0	0	480	19

För Henriksdal är nuvarande rötslamproduktion räknat på inkommande flöde 143 g TS/m³. Med utgångspunkt från detta värde (hänsyn inte tagen till ändring av slammängd vid olika doseringar) svarar järndoseringen i fall I mot (1 mg Fe svarar mot 5,0 mg järnsulfat som heptahydrat) 580 kg/ton TS, i fall II 350 kg/ton TS i fall III 88 kg/ton TS och i fall IV 175 kg/ton TS. I fall III svarar doseringen av HAC mot 420 kg/ton TS. För total kemikalieanvändning skall hänsyn tas till återvinning av järn som antages vara 40% vid Cambi/KREPRO och 90% vid BioCon (tillskottsjärn antas vara heptahydrat).

För de olika fallen kommer därvid kemikaliebehovet att vara (se tabell 12). Av tabellen framgår att utfällning och återvinning av fosfor utifrån nuvarande driftsätt ger upphov till stora kemikalieförbrukningar, där denna kan vara högre än utgående TS-mängd. System II och III leder till ungefär samma totalmängd av kemikalier. Den totala kemikaliehanteringen kan dock minskas något beroende på minskad järndosering. Den nuvarande järndoseringen (580 kg/ ton TS) är något lägre än de doseringar som krävs för att återvinna fosfor (800 kg/ton TS). System med järndosering och fosforåtervinning leder med driftsätt som i Henriksdal till en ökad kemikalieanvändning på 50 - 100% jämfört med nuvarande förbrukning.

Tabell 12. Totalt kemikaliebehov för fall I – IV.

Fall	Antagen dos heptahydrat	Återvinningsgrad av Fe	Behov av heptahydrat med hänsyn till återvinning	Behov av HAC för biologisk fosforreduktion	Syra- och basbehov med hänsyn till fosforåtervinning (inkl HAC)	Totalt kemikaliebehov	Totalt kemikaliebehov vid 80 % fosforåtervinning
	kg/ton TS	%	kg/ton TS	kg/ton TS	kg/ton TS	kg/ton TS	kg/kg P
I	580	40	348	0	800	1148	46
	580	90	58	0	800	858	34
II	350	40	210	0	660	870	35
	350	90	35	0	660	695	28
III	88	40	53	420	340	813	33
	88	90	9	420	340	769	31
IV	175	40	105	0	480	585	23
	175	90	18	0	480	498	20

De höga kemikalieförbrukningarna vid nuvarande driftsätt för fosforfällning och beräknade för fosforåtervinning visar på behov av att modifiera driftsättet. Ett system för fosforreduktion och fosforåtervinning bör baseras på följande två målsättningar:

- En så låg dosering av fällningskemikalier som möjligt, dvs övergång mot biologisk fosforreduktion
- Intern produktion av organiska syror så att dessa inte behöver doseras som extern kemikalie

Tekniska möjligheter att producera organiska syror är förutom att behandla slam anaerobt (syrajäsning) även termisk eller kemisk hydrolys av slam. Kemisk hydrolys medför en ökad kemikalieförbrukning. Om t ex kalk eller natriumhydroxid tillsätts rötslam bildas organiskt lättnedbrytbar substans som kan vara en lämplig kolkälla för biologisk fosfor- och kvävereduktion, speciellt om det höga pH-värdet utnyttjas för att avdriva ammoniak (dvs ett organiskt material erhålles med en låg kvävehalt).

Med lämplig teknik för produktion av organiska syror och i kombination med ökad användning av fosforreduktion med biologiska mekanismer finns förutsättningar för en kemikaliesnålare reningsteknik som både medger fosforavlägsnande och fosforåtervinning. Vid fall IV kan den totala kemikalieförbrukningen bli ungefär lika med nuvarande dosering av heptahydrat för fosforutfällning (fall I). Om speciella tekniker används t ex att lösa upp oorganiska karbonater med producerad koldioxid vid verket eller med vätejoner producerade av nitrifikationsbakterier finns möjligheter till ytterligare minskning av kemikaliebehovet. Olika metoder att behandla en delfraktion av returslammet för fosforåtervinning eller minskning av slamproduktion är inte så lätta att införa på Henriksdals avloppsverk men kan vara lämpliga att utvärdera t ex vid det planerade reningsverket i Hammarby Sjöstad.

BILAGA 1. BERÄKNINGSSAMBAND FÖR KEMIKALIEBEHOV

De system som främst studerats för att återvinna fosfor är Cambi/KREPRO och BioCon. I båda fallen används syra för att lösa upp fosfat från slam eller aska. Efter upplösningen sker återfällning av järnföreningar med hjälp av basiska föreningar (Cambi/KREPRO) eller användning av jonbytesreaktioner för att utvinna produkter (BioCon). Upplösning och utvinning av produkter förändrar vanligen alkaliniteten i behandlingssteget och alkalinitetsförändringen styr kemikaliebehovet av syra eller bas för att åstadkomma önskad reaktion. Sambandet mellan syra-/bastillsats är stökiometriskt och kan därför förutses utifrån teoretiska beräkningar.

Alkaliniteten för ett avloppsvatten (alt slamvatten) kan definieras som dess kvantitativa kapacitet att neutralisera en stark syra till ett förutbestämt pH-värde (vanligen 4,5). Alkaliniteten (Alk) kan skrivas (ytterligare ämnen kan vara av betydelse för vissa vatten som bor- och kiselföreningar):

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}_2^-] - [\text{H}^+] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

Alkaliniteten anges vanligen som mekv/l, eller mg HCO_3^-/l , varvid 1 mekv svarar mot 61 mg HCO_3^-/l . I amerikansk litteratur anges alkaliniteten ofta som mg CaCO_3/l , varvid 1 mekv svarar mot 50 mg CaCO_3/l . Alkaliniteten bestäms på filtrerat prov.

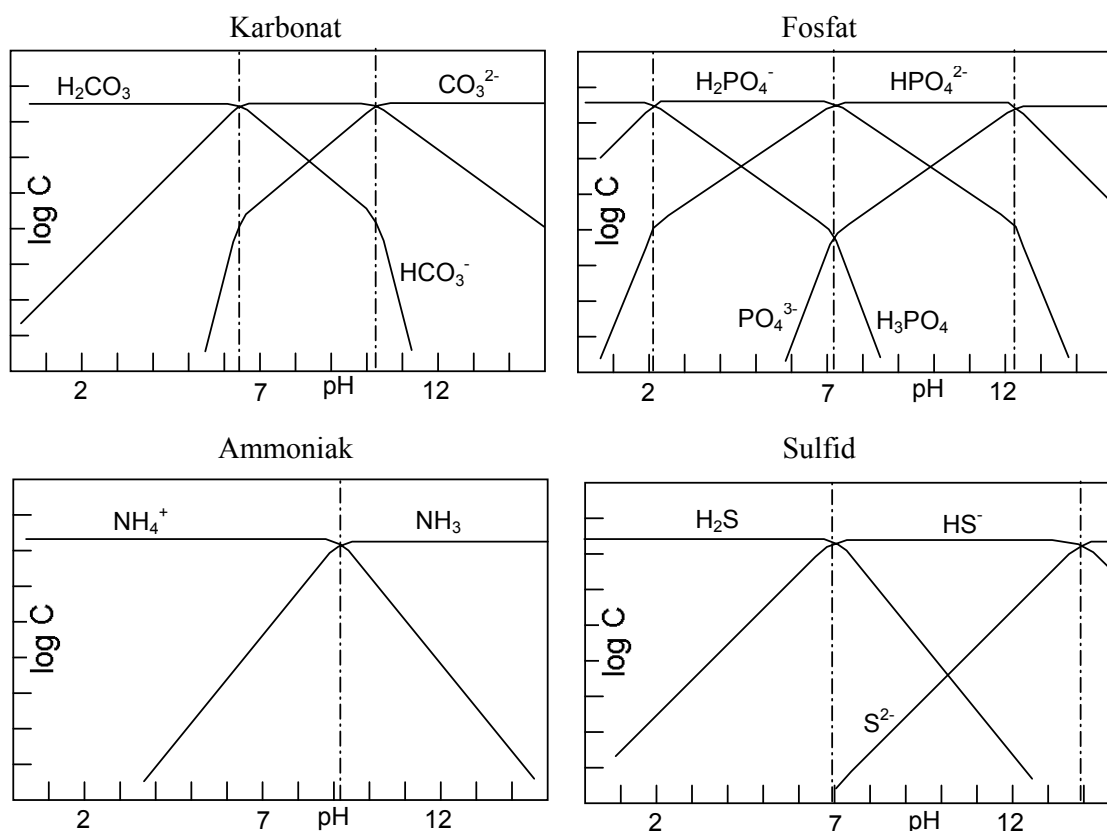
Vid kännedom om ett avloppsvattens kemiska sammansättning kan dess alkalinitet beräknas enligt den ovanstående formeln. Vanligtvis kan flera av komponenterna i alkalinitetsuttrycket försummas beroende på avloppsvattnets sammansättning och använt pH-intervall. Vid drift av ett avloppswerk kan vanligen följande approximationer göras för alkaliniteten i avloppsvattnet:

pH 4 – 5	Alk = 0
pH 5 – 9	Alk = $[\text{HCO}_3^-]$
pH 9 – 10	Alk = $[\text{HCO}_3^-] + [\text{NH}_3]$
pH 10 – 10,5	Alk = $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{NH}_3]$
pH 10,5 – 12	Alk = $2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3]$

För ett slamvatten kan halter av andra ämnen bli betydelsefulla t ex av fosfat och sulfid (speciellt om vissa metoder utnyttjas för att utvinna fosfor) så att dessa behöver tas med i alkalinitetsberäkningarna. En bedömning av vilka komponenter som bör tas med inom ett visst pH-intervall kan göras med hjälp av diagram med $\log(\text{koncentration})$ av ämne som funktion av pH-värde. Sådana diagram redovisas i figur 1:1 för karbonat-, ammoniak-, fosfat- och sulfidsystemen. Ett flertal faktorer påverkar alkaliniteten för utgående avloppsvatten/slamvatten. Detta kan schematiskt beskrivas av materialbalansen:

$$\begin{aligned} \text{Utgående alkalinitet} &= \text{Inkommande alkalinitet} + \text{Producerad alkalinitet} + \\ &+ \text{Tillförd alkalinitet} - \text{Tillförd syra} - \text{Avlägsnad alkalinitet} \end{aligned}$$

Olika exempel på dessa faktorer ges i tabell 1:1.



Figur 1:1. Log(koncentration) - pH diagram för karbonat-, ammoniak-, fosfat- och sulfidsystemen.

Tabell 1:1. Exempel på faktorer som påverkar alkaliniteten i utgående avloppsvatten/slamvatten

Term i materialbalans	Typ av reaktioner och tillsatser	Exempel på olika reaktioner och tillsatser
Producerad alkalinitet	Hydrolys, biologiska reaktioner m.m.	Hydrolys av urea, denitrifikation och oxidation av tvåvärt järn
	Upplösning	Upplösning av fosfater, hydroxider, karbonater och sulfider
Tillförd alkalinitet	Alkaliska ämnen	Kalk, soda, vätekarbonat och natriumhydroxid
Tillförd syra	Sura ämnen	Syror
Avlägsnad alkalinitet	Biologiska reaktioner	Nitrifikation
	Utfällning	Utfällning av fosfater, karbonater, hydroxider och sulfider

Olika processer som producerar alkalinitet (positivt tecken på alkalinitetsändringen) eller avlägsnar alkalinitet (negativt tecken på alkalinitetsändringen) har sammanställts i tabell 1:2. Som framgår av tabellen är antalet möjliga alkalinitetsändringar stort och det är därför viktigt att bedöma vilka reaktioner som kan försummas och vilka reaktioner som har betydelse under de valda processbetingelserna.

Tabell 1:2. Sammanställning över olika alkalinitetsändrande reaktioner i ett avloppsverk.
Utvigdad från Hultman m fl, (1983).

Process	Kemisk reaktion	Alkalinitetsändring Ekv/mol
Kväverreaktioner		
Hydrolys av urinämne	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$	+1/mol N
Nedbrytning av protein	$\text{R-NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + \dots$	+1/mol N
Nitrifikation	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-2/mol N
Denitrifikation	$\text{HNO}_3^- + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + 5\text{O}_2 + 4\text{HCO}_3^-$	+1/mol N
Redoxreaktioner		
Oxidation av tvåvärt järn	$\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HCO}_3^-$	+1/mol Fe
Reduktion av trevärt järn	$20\text{Fe}^{3+} + \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}(\text{"slam"}) + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 20\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 4\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + 20\text{H}^+$	+1,5/mol Fe
Oxidation av svavelväte	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	-2/mol S
Reduktion av sulfat	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{"CH}_2\text{O"} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	+2/mol S
Utfällningsreaktioner		
P-reduktion med Fe^{2+}	$3\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{CO}_3$	-2/mol P (-1,33/mol Fe)
P-reduktion med Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{PO}_4^- + \frac{1}{2}\text{HPO}_4^{2-} + \frac{1}{2}\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{FePO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{CO}_3$	-1/mol P (-1/mol Fe)
P-reduktion med Me^{3+}	$\text{Me}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{PO}_4^- + \frac{1}{2}\text{HPO}_4^{2-} + 1,5\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MePO}_4 + 1,5\text{H}_2\text{CO}_3$	-2/mol P (-2/mol Me)
P-reduktion med Ca^{2+}	$10\text{Ca}^{2+} + 3\text{HPO}_4^- + 3\text{HPO}_4^{2-} + 11\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 + 9\text{H}_2\text{O}$	-1,4/mol P
Hydroxidbildning med Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{CO}_3$	-2/mol Fe
Hydroxidbildning med Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + 2,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{CO}_3$	-2/mol Fe
Hydroxidbildning med Me^{3+}	$\text{Me}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{CO}_3$	-3/mol Me
Karbonatbildning med Ca^{2+}	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-2/mol Ca
P-reduktion med Mg^{2+}	$\text{Mg}^{2+} + 4\text{NH}_4^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{PO}_4^- + \frac{1}{2}\text{HPO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Mg NH}_4\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$	-1,5/mol Mg
Metallsulfid med svavelväte	$\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{MeS} + 2\text{H}^+$	-2/mol S
Upplösningsreaktioner		
Tvåvärt järnfosfat med H^+	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$	+2/mol P (+1,33/mol Fe)
Tvåvärt järnfosfat med H^+	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	+3/mol P (+2/mol Fe)
Tvåvärd järnhydroxid med H^+	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2/mol Fe
Utfälld fosfat med H^+	$\text{MePO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	+2/mol P (+2/mol Me)
Utfälld fosfat med H^+	$\text{MePO}_4 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{3+} + \text{H}_3\text{PO}_4$	+3/mol P (+3/mol Me)
Utfälld hydroxid med H^+	$\text{Me}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+3/mol Me
Kalciumkarbonat med H^+	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{OH}^-$	+2/mol Ca
Kalciumkarbonat med CO_2	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	+2/mol Ca
Metallsulfid med H^+	$\text{MeS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{Me}^{2+}$	+2/mol S
Jonbytesreaktioner		
Me^{3+} med katjonbytare	$\text{CEX}=\text{H}_3 + \text{Me}^{3+} \rightarrow \text{CEX}=\text{Me} + 3\text{H}^+$	-3/mol Me
Me^{2+} med katjonbytare	$\text{CEX}=\text{H}_2 + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{CEX}=\text{Me} + 2\text{H}^+$	-2/mol Me
Cl^- med anjonbytare	$\text{AEX}=\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AEX}=\text{Cl} + \text{OH}^-$	+1/mol Cl

Anm. $\text{Me}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ eller Fe^{3+} . $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$ eller annan tvåvärd metalljon. Vid beräkning av alkalinitetsändringen har antagits att HPO_4^{2-} överförs till H_2PO_4^- vid alkalinitetsbestämningen.

BILAGA 2. BERÄKNINGSEXEMPEL MED TILLÄMPNING PÅ HENRIKSDAL

B2:1 Uppmätta eller uppskattade värden

B2:1.1 Data för Henriksdals avloppsverk

Utgångspunkten för beräkningsexemplet är data år 1999 för Henriksdal (Stockholm Vatten, 2000). Anslutna personer: 630 000. Producerad slammängd (1999): 47 400 ton avvattnat slam med en torrsubstanshalt på 28% vilket ger 13 400 ton torrsubstans. Slammet har en glödrest på 45%. Tabell 2:1 visas metallinnehåll i slammet.

Tabell 2:1. Metallinnehåll i slam år 1999 från Henriksdal reningsverk (Stockholm Vatten, 2000).

Komponent	Innehåll i slam mg/kg TS
Bly, Pb	670
Järn, Fe	110 000
Kadmium, Cd	1,7
Kalium, K	1 780
Kalcium, Ca	16 750
Kobolt, Co	10
Koppar, Cu	390
Krom, Cr	32
Kvicksilver, Hg	2,2
Magnesium, Mg	3 880
Mangan, Mn	170
Nickel, Ni	25
Fosfor, P	32 000
Silver, Ag	19
Zink, Zn	590

Vid ett tillfälle (97-01-14) uttogs ett prov på slam från Henriksdal till ett externt laboratorium för en halvkvantitativ analys av aska från förbränning vid temperaturen 550 °C. Askhalten (glödresten) uppgick till 38,9% av den del som återstod av den ursprungliga torrsubstanshalten (25,8%). Sammansättningen för askan (olika spårämnen inte medtagna) framgår av tabell 2:2. I denna har även gjorts beräkningar utifrån angivna data.

Tabell 2:2. Sammansättning av aska från förbränning av rötslam från Henriksdal (Haglund m fl, 1997).

Ämne	Data från Haglund m fl (1997)	Data från tabellverk	Beräknade värden	
	%	molvikt metall	% metall i glödrest	mol Me/kg glödrest
Na ₂ O	0,54	23,0	0,40	0,174
MgO	1,7	24,4	1,03	0,42
Al ₂ O ₃	7,2	27,0	3,81	1,41
SiO ₂	16	28,1	7,48	2,66
P ₂ O ₅	19	31,0	8,30	2,68
S	1,5	32,1	1,5	0,47
Cl	<0,01	35,5	<0,01	<0,003
K ₂ O	0,92	39,1	0,76	0,20
CaO	5,3	40,1	3,78	0,94
TiO ₂	0,92	47,9	0,55	0,115
MnO	0,04	54,9	0,03	0,006
Fe ₂ O ₃	30	55,8	21,0	3,76
BaO	0,06	137,3	0,05	0,004

B2:1.2 Data för KREPRO-processen i Helsingborg

Olika systemutformningar har föreslagits inom KREPRO-konceptet (Hagström m fl, 1997). Utgångspunkten för beräkningsexemplet är utformningen enligt figur 3 och redovisad av Hansen m fl (2000). Försök har gjorts i stor pilot-skala vid Helsingborgs avloppsverk med möjligheter att behandla 75-80 % av den totala slamproduktionen på 3250 ton TS/år.

Utvinnningen av produkter per ton behandlat slam TS är:

- Trevärd järnfosfat och trevärd järnhydroxid 515 kg med en torrsubstanshalt på 35 % innehållande 27 kg fosfor (871 mol P)
- Organiskt slam 733 kg TS med en torrsubstanshalt på 45 % med ett energivärde på 1530 kWh
- Återföring sker av 38 kg tvåvärd järn (681 mol)

Kemikaliebehovet per ton behandlat slam TS för att åstadkomma detta är:

- Svavelsyra 200 kg
- Natriumhydroxid 200 kg
- Magnesiumhydroxid 12 kg
- Järnklorid 390 kg
- Polymerer 2 kg
- Energi 463 kWh

B2:1.3 Data för BioCon-processen i Bränderslev

I ett examensarbete av Annika Svensson (2000) redovisas de kemikalier som erfordras för upplösning av olika ämnen ur askan och för regenerering av jonbytarkolonnerna samt beräknad mängd utvunna produkter. Förbrukningssiffrorna svarar mot de som inlämnats i ansökningar från Bränderslevs kommun till danska motsvarigheten till länsstyrelsen (Amt) inför uppstarten av återvinningssteget i anläggningen och är framtagna med hänsyn till den kapacitet som krävs för att ta hand om det slam som bildas i kommunen. Denna mängd uppskattas till 3000 ton avvattnat slam/ år eller 510 ton TS/år. I tabell 2:3 redovisas åtgång av kemikalier och utvinning av produkter och beräkningar från dessa data.

Tabell 2:3. Åtgång av kemikalier och beräknad utvinning av produkter vid användning av BioCon-processen i Bränderslev.

Uppgifter redovisade i Svensson (2000) Beräknade värden			
Typ av kemikalie/ produkt	Åtgång/utvinning, ton/år	Åtgång räknat på 100% kemikalie/produktmängd kg/ton TS	ekv alt. mol kemikalie/ produkt per ton TS
Kemikalier			
H ₂ SO ₄ (98%)	100	192	1959 mol/ton TS 3922 ekv/ton TS
HCl (32%)	42	26	723 ekv/ton TS
NaOH (50%)	50	49	1225 ekv/ton TS
Produkter			
FeCl ₃	16	31	193 mol/ton TS 580 ekv Fe/ ton TS
H ₃ PO ₄	47	92	940 mol/ton TS
KHSO ₄	120	235	1729 mol/ton TS
Sand	200	392	
Slamrest	<2,55	<5	

B2:2 Jämförelse mellan erhållna och uppskattad förbrukning

B2:2.1 Förbrukning med KREPRO-processen i Helsingborg

I reningsverket i Helsingborg drivs halva verket med simultanfällning med tvåvärt järn och halva med biologisk fosforreduktion. Vid biologisk fosforreduktion tas fosfat upp och lagras som volutin. För att laddningsmässigt kompensera för PO₄³⁻ måste motsvarande positiva joner tillföras. Detta sker med hjälp av magnesium- och kaliumjoner (Imai och Endoh, 1990). När sedan fosfat frigörs från slam vid anaeroba betingelser frigörs magnesium- och kaliumjoner. Som en approximation skall syraförbrukningen för att frigöra biologiskt bundet fosfat antas motsvara den för upplösning av kaliummagnesiumfosfat (KMgPO₄).

Syrabehovet skulle därmed svara mot upplösning av (jfr tabell 1:2):

- Tvåvärt järn (2 ekv/mol Fe eller 3 ekv/mol P)

- Aluminium (3 ekv/mol Al)
- Kalcium (2 ekv/mol Ca)
- Magnesium (exkl KMgPO_4) (2 ekv/mol Mg)
- Kaliummagnesiumfosfat (1,5 ekv/mol Mg eller 1,5 ekv/mol P)

Uppgifter relaterat till syrabehovet är enl (Hansen m fl, 2000):

Som en förenkling antas att fosfor är antingen bunden som $(\text{Fe})_3(\text{PO}_4)_2$ eller som KMgPO_4 och att upplöst fosfat med syra är $27/0,9 = 30$ kg P (968 mol P) per ton TS. Järnbunden fosfor blir därmed $681/(1,5 * 968) = 47\%$. Antalet ekvivalenter för att lösa upp slammets fosfat uppgår till: $0,47 * 3 * 968 + 0,53 * 1,5 * 968 = 2135$ ekv/ton TS svarande mot 105 kg H_2SO_4 /kg TS. Rejektvattnet från centrifugen som separerar organiskt material innehåller 90% av ursprunglig mängd fosfor. Det totala svavelsyrabehovet blir betydligt större med hänsyn till upplösning av aluminium, kalcium och övrigt magnesium samt för att erhålla ett lågt pH-värde i vätskefasen. Om aluminium- och kalciuminnehållet i slammet uppgick till 0,55 mol Al/kg TS och 0,37 mol Ca/kg TS (värden svarande mot de i askan från slam från Henriksdal i tabell 2:2) skulle syrabehovet bli per ton TS: $550 * 3 + 370 * 2 = 2390$ ekv/ton TS svarande mot 117 kg svavelsyra/ton TS. Totala svavelsyrabehovet skulle därmed bli $105 + 117 = 222$ kg svavelsyra per ton TS. Detta värde är i god överensstämmelse med använd svavelsyratillsats vid Helsingborgsverket på 200 kg/ton TS (Hansen m fl, 2000) vilket är 4082 ekv/ ton TS.

För att fälla ut järnfosfat tillsättes 390 kg järnklorid/ ton TS (134 kg Fe/ton TS eller 2403 mol Fe/ton TS). Utfälld fosformängd var 27 kg eller 871 mol. Molförhållandet Fe/P uppgick till $2403/871 = 2,8$, dvs 36% av järnet användes för fosfatutfällning och 64% för hydroxidutfällning. För att fälla ut trevärd järnfosfat och järnhydroxid erfordras 2 ekv/mol Fe respektive 3 ekv/mol Fe. Totala behovet av hydroxid för att åstadkomma utfällningen uppgår till $(2403 * 2 * 0,36 + 2403 * 3 * 0,64) = 1730 + 4614 = 6344$ ekv/ton TS. Tillsatta hydroxider var 200 kg NaOH/ton TS och 12 kg $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /ton TS svarande mot $5000 + 411 = 5411$ ekv/ton. Det teoretiskt framräknade värdet (6344 ekv/ton) är i relativt god överensstämmelse med den använda kemikalietillsatsen (5411 ekv/ton).

B2:2.2 Förbrukning med BioCon-processen i Brönderslev

De olika förbrukningarna kan bedömas på följande sätt:

- Förbrukningen av HCl är främst för att regenerera jonbytaren för trevärd järn. Antalet ekvivalenter H^+ (712 ekv/ton TS) är ca 25% högre än det teoretiska behovet för regenereringen (573 ekv Fe/ton TS).
- Tillsatt mol H_2SO_4 (1959 mol H_2SO_4 /ton TS) är något högre än bildad mängd KHSO_4 beroende på att vissa svårslösliga sulfater finns i slamåterstoden (främst kalcium-, barium- och blyulfat)
- Natriumhydroxid används dels för pH-justering dels att med natriumjoner regenerera kaliumjoner
- Svavelsyra används både för att laka ut fosfor och metaller från askan och för att frigöra fosforsyra från jonbytaren. Erforderlig mängd svavelsyra för att överföra 939 mol fosfat/ton TS som H_2PO_4^- till H_3PO_4 erfordrar 939 ekv H_2SO_4 /ton TS motsvarande 46 kg H_2SO_4 /ton TS. Molförhållandet Fe/P är enbart 0,2 och det antas att fällningen består av

FePO₄. För att lösa upp 573 ekv Fe/ton TS erfordras stökiometriskt lika stor mängd svavelsyra i ekvivalenter svarande mot 28 kg H₂SO₄/ton TS. Den del av svavelsyran som används för att lösa upp andra ämnen ur askan än järn uppgår till 192 – 46 – 28 = 118 kg svavelsyra/ton TS.

Detta värde kan jämföras med beräkningsexemplet för Henriksdal utifrån data av Haglund m fl (1997) där 348 * 0,391 = 136 kg svavelsyra/ton TS bedömdes erfordras för att lösa upp aluminium-, kalcium- och magnesiumföreningar. På liknande sätt bedömdes att syrabehovet för att lösa upp dessa föreningar skulle uppgå till 117 kg svavelsyra/ton TS för studien i Helsingborg.

B2:3 Beräkning av förbrukning för Henriksdal

B2:3.1 Aktuell förbrukning

Aktuella siffror för Henriksdals avloppsverk (enligt Miljörapport 1999, Stockholm Vatten, 2000), beräkningsvärden baserat på Haglund m fl (1997) och dess effekter på beräkningsresultat redovisas i tabell 2:4.

Tabell 2:4. Syrabehov vid upplösning av metaller och fosfat ur aska från Henriksdal.

Parameter	Enhet	Beräkningsexempel	Aktuella värden
Grunddata			
Borttransporterat avvattnat slam	ton	49 160	47 400
Torrsubstanshalt	%	25,8	28,2
Mängd torrsubstans	ton	12 680	13 400
Glödrest	% av TS	38,9	45,7
Mängd glödrest	ton	4 934	6 124
Halt järn i TS	%	8,2	11,0
Halt järn i GR	%	21,0	24,5
Mängd järn	ton	1 036	1 500
Halt fosfor i TS	%	3,2	3,2
Halt fosfor i GR	%	8,3	7,0
Mängd fosfor	ton	410	430
Kvot Fe/P	g/g	2,5	3,5
Kvot Fe/P	mol/mol	1,4	1,9
Syrabehov för upplösning av metaller	ton	4 407	6 381
	kg/ton TS	348	476

Utifrån årlig mängd slam från Henriksdal (49 160 ton), torrsubstanshalten (25,8%) och glödrest (38,9%) kan specifika mängden torrsubstans (TS) och glödrest (GR) beräknas:

Specifik TS-mängd:

$$49\,160\,000\,000 * 0,258 / (600\,000 * 365) = 57,9 \text{ g TS/p.e./d}$$

Specifik glödrestmängd:

$$57,9 * 0,389 = 22,5 \text{ g GR/p.e./d}$$

Fosforhalten i askan är 8,3% varvid specifika fosformängden blir:

$$22,5 * 0,083 = 1,87 \text{ g P/p.e./d}$$

Molförhållandet Fe/P och viktsförhållandet Fe/P uppgår till 1,40 mol/mol respektive 2,53 g/g.

Med hänsyn till syrabehov är främst järn (Fe), aluminium (Al), kalcium (Ca) och magnesium (Mg) av betydelse. Eftersom förbränning sker med syreöverskott kommer järnet befinna sig i trevärd form. pH-värdet vid upplösningen antas vara under 1,5 och därvid befinner sig fosfatet främst som fosforsyra. Järn och aluminium som löses upp kommer att förbruka 2 ekv syra/mol metall medan upplöst kalcium och magnesium kommer att ha förbrukat 2 ekv syra/mol metall. Om allt järn, aluminium, kalcium och magnesium löses upp kommer den årliga syraförbrukningen att bli (räknat på glödrestmängden $49\,160\,000 * 0,258 * 0,389 = 4\,933\,800$ kg).

Fe:	$4\,933\,800 * 3,76 * 3 =$	$55\,653\,000$ ekv	(61,9%)
Al:	$4\,933\,800 * 1,41 * 3 =$	$20\,870\,000$ ekv	(23,2%)
Ca:	$4\,933\,800 * 0,94 * 2 =$	$9\,275\,500$ ekv	(10,3%)
Mg:	$4\,933\,800 * 0,42 * 2 =$	$4\,144\,400$ ekv	(4,6%)
		<u>$89\,942\,900$</u> ekv	(100,0%)

Om svavelsyra används som syra svarar en ekvivalent mot 49 g. Den årliga mängden syra blir därmed: $4407 \text{ ton svarande mot } 4407 / (49.160 * 0,258) = 0,348 \text{ ton svavelsyra/ton TS}$. Räknat per person och dygn blir svavelsyrabehovet $4\,407 * 1000\,000 / (600\,000 * 365) = 20,1 \text{ g H}_2\text{SO}_4$.

Vid beräkning av syrabehov för aktuella värden för Henriksdal har antagits att syrabehovet är proportionellt mot mängden järn i slammet dvs att slammet har samma kvoter Al/Fe, Ca/Fe och Mg/Fe som i beräkningsfallet.

Den beräkning som gjorts har förutsatt att allt järn, aluminium, kalcium och magnesium löses upp. Relativt svårbedömt är hur aluminium i askan kommer att reagera. Förbränt slam från Henriksdal har en lägre halt av aluminium, kalcium och kisel jämfört med andra slam (se tabell 2:5). Detta beror sannolikt på att järn användes som fällningskemikalie, vilket återspeglas i den höga järnhalten jämfört med andra askor redovisade i tabellen. Aluminium tillförs till stor del som zeoliter och lera. Därtill kan komma aluminiumhaltigt vattenverksslam och en tillförsel från hushåll och industrier.

Tabell 2:5. Innehåll av olika ämnen i procent för askor från förbränning av avloppsslam: a, b, c, d, (Ozaki m fl, 1997) e, (Takaoka m fl, 1997) f, g, h och i (Weibusch och Seyfried, 1997), jämfört med aska av slam från Henriksdal (Haglund m fl, 1997) bränt vid 550 °C.

Element %	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂
A	15,6	12,3	5,4	0,5	2,5	0,3	14,0	41,6
B	14,8	7,9	11,9	1,7	2,8	0,6	20,7	34,6
C	15,3	10,9	5,5	1,9	3,8	0,4	26,7	31,8
D	11,1	7,6	24,6	0,8	3,3	0,7	22,1	25,7
E	12,9	17,1	11,2	2,1	2,6	1,1	15,8	30,4
F	14,2	10,0	17,9	1,2	1,5	0,7	1,5	36,2
G	12,3	13,2	15,1	1,4	1,5	0,6	13,2	36,5
H	16,2	20,8	2,8	1,4	1,4	0,6	18,4	30,3
I	16,9	16,9	5,6	1,6	1,6	0,7	13,8	35,2
Medel	14,3	13,0	11,1	1,4	2,3	0,6	16,2	33,6
Henriksdal	7,2	5,3	30,0	0,92	1,7	0,54	19,0	19,0

I fosfatfria tvättmedel användes vanligen zeolit A som mjukgörare med den schematiska formeln $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/2\text{SiO}_2/4,5\text{H}_2\text{O}$ och vid tvättningsprocessen utbyts natriumjonerna delvis med kalciumjoner. Vid ett avloppsverk överförs nästan fullständigt zeoliterna till slamfasen. En bedömning för Henriksdal 1992 var att slammets torrsbstanshalt skulle utgöras till 5% av zeoliter (Anonym, 1993). I mellaneuropa är vanliga värden på zeolitandelen i rötslam ca 10% (Kurzendorfer m fl, 1996). Återvinning av aluminium ur vattenverksslam med en hög andel aluminiumhydroxid kan ske termiskt eller med syra eller bas. Vid den termiska processen med rostning är det viktigt att temperaturen inte är för hög. Mellan 400 och 600 °C är den mest sannolika formen av bildad aluminiumoxid γ - Al₂O₃. Över 600 °C blir γ -formen instabil och omvandlas mellan ca 750 - 1000 °C till α - Al₂O₃ som är mycket hård och olöslig i syra (Ericsson och Lundberg, 1970).

Vid slamförbränning är det osäkert i vilken form aluminium föreligger och det är möjligt att endast en mindre del av askans aluminiuminnehåll löses ut av syra. Med antagandet att ingen aluminium löses ut skulle det med syraförbrukningen vid upplösning av metaller och fosfat bli ca 23% lägre jämfört med data i tabell 2:4. Syrabehovet skulle därmed bli i beräknings-exemplet och för aktuella data för Henriksdal 0,268 kg/ton TS respektive 0,367 kg/ton. Lakningsförsök av flygaska och bottenaska vid förbränning av kommunalt avfall tyder dock på att aluminium frigörs vid syralakning ungefär likartat som upplösning av amorf aluminiumhydroxid (Katsuura m fl, 1996, och Meima och Comans, 1997).

Vid beräkning av syrabehovet för att lösa upp metaller i aska har inte inräknats syrabehovet för att hålla ett lågt pH-värde i vätskefasen. Antag att viktsförhållandet vätska/aska är 5. I detta fall skulle den årliga använda svavelsyrhaltiga vätskemängden uppgå till ca 200.000 ton eller 200.000 m³. Antalet ekvivalenter H⁺ i 200.000 m³ vatten med pH 1,5 är: $10^{-1,5} * 200.000.000 = 6.325.000$. Ekvivalentvikten för svavelsyra är 49 g och erforderlig årlig svavelsyratillsats blir därmed $6.325 * 49 = 310.000$ kg eller 310 ton. Denna del är betydligt lägre än syrabehovet för upplösning av metaller (ca 6400 ton med aktuella värden för Henriksdal).

En komplikation vid användning av förbränning är att svårslösliga fosfatföreningar kan bildas som är mycket svårslösliga och med bindningar som Si - Al - Ca - K - P - O. Vid

samförbränningsförsök i Högdalen och Igelsta var ca 10 - 20% av fosforinnehållet i askan svår att laka ut. Vid smältning av aska kvarstannade fosfor i slaggen (Takaoka m fl, 1997). Tillsats av löst fosfat i samband med förbränning är ett sätt att binda metaller hårt i flygaska (Uchida m fl, 1996).

B2:3.2 Förbrukning vid användning av KREPRO-systemet vid Henriksdal

Beräkning av kemikaliebehovet av KREPRO-systemet för Henriksdal kan göras på liknande sätt som vid beräkning av syrabehov vid fosfat- och metallupplösning med syra. En väsentlig skillnad är att fosfor dels är bundet till tvåvärt järn ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$; vivianit) och biologiskt bundet. Syrabehovet för upplösning av trevärt järn bortfaller därför medan syrabehov för upplösning av tvåvärt järn och biologiskt bunden fosfor tillkommer. Den biologiskt bundna fosfor antas med hänsyn till syrabehov svara mot KMgPO_4 .

Syrabehov uppgår till:

- Upplösning av tvåvärt järnfosfat (2 ekv/mol P)
- Upplösning av tvåvärd järnhydroxid eller järnkarbonat (2 ekv/mol Fe)
- Upplösning av KMgPO_4 (1,5 ekv/mol P)

Vid en test av hur fosfor är bunden i slam var ca 1/3 biologiskt bunden medan 2/3 var kemiskt bunden (Manuilova, 1999). Mängden fosfor (från Miljörapport 1999, Stockholm Vatten, 2000) uppgick till 1 035 mol/ton TS, varav 345 mol/ton TS biologiskt bunden och 690 mol/ton kemiskt bunden. Syrabehovet för upplösning av fosfater blir: $1,5 * 345 + 2 * 690 = 1 900$ ekv/ton TS motsvarande 93 kg svavelsyra/ton TS. Därtill kommer syrabehovet för tvåvärt järn bundet som hydroxid eller karbonat. Mängden järn uppgår till 2 010 mol/ton TS. Av dessa är $690 * 1,5 = 1 035$ mol/ton TS bundna till fosfat. För att lösa upp kvarvarande järnmängd erfordras $(2 010 - 1 035) * 2 = 1 975$ ekv/ton TS motsvarande 96 kg svavelsyra/ton TS. Total mängd syra för att lösa upp fosfat och tvåvärt järn uppgår därmed till $93 + 96 = 189$ kg svavelsyra/ ton TS.

Enligt tabell 2:4 uppgick syrabehovet för upplösning av metaller för aska från Henriksdal till 476 kg svavelsyra/kg TS varav 61,9% (295 kg svavelsyra /ton TS) på grund av trevärt järn. Svavelsyrabehovet för upplösning av järn ur aska är högre (295 kg svavelsyra/ton TS) jämfört med att lösa upp tvåvärt järn och biologiskt bunden fosfor (189 kg svavelsyra/ton TS). Totala svavelsyrabehovet för att lösa upp fosfat och metaller ur rötslam uppgår till $476 - 295 + 189 = 370$ kg svavelsyra/ton TS.

Med användning av KREPRO-systemet för utvinning av fosfat kan liknande beräkningar göras som i tidigare beräkningsexempel om kemikaliebehov. Om samma molförhållande (2,8) används för Fe/P vid utfällning av järnfosfat som vid Helsingborgsförsöken kommer 36% av järnet användas för fosfatutfällning och 64% för hydroxidutfällning. Fosformängden i Henriksdal uppgick till 1035 mol P/ton TS. Erforderlig järnmängd vid utfällningen blir därmed $1035/0,36 = 2875$ mol Fe/ton TS. Erforderlig tillsats kan beräknas till $2875 * 2 * 0,36 + 2875 * 3 * 0,64 = 2070 + 5520 = 7590$ ekv/ton TS svarande mot 304 kg NaOH/ton TS.

B2:3.3 Förbrukning vid användning av BioCon -systemet vid Henriksdal

Om systemet BioCon användes för Henriksdalsverket kan följande förbrukningsciffror uppskattas (baserat på ingångsdata från Miljörapport 1999, Stockholm Vatten, 2000):

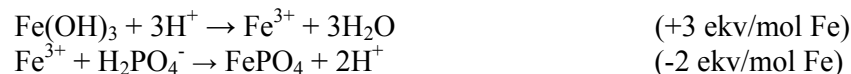
- Svavelsyrabehov för att lösa upp fosfat och metaller ur aska: 476 kg/ton TS (tabell 2:4)
- Svavelsyrabehov för att bilda fosforsyra från 1035 mol P/ ton TS: 51 kg/ton TS
- Totalt svavelsyrabehov: 527 kg/ton TS
- Saltsyrabehov (100%) vid 25% högre dosering än det stökiometriska och en järnmängd på 1971 mol/ton TS: $1,25 * 3 * 1971 = 7390$ ekv/ton TS eller 270 kg HCl/ton TS
- Natriumhydroxid (100%): 49 kg/ton TS (samma värde antaget som av BioCon för Bränderslev)

B2:3.4 Förbrukning vid kombinerad Cambi/KREPRO vid Henriksdal

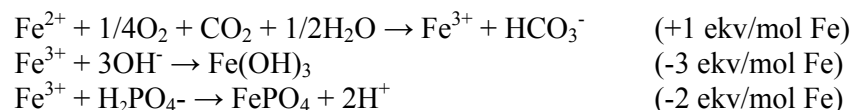
Denna process åskådliggörs i figur 5. Det som skiljer denna process med hänsyn till kemikalieförbrukningar är utvinningsdelen för järnfosfat, medan syraförbrukningen för upplösningen approximativt är densamma som för KREPRO (figur 3). För att fälla ut trevärd järnfosfat används inte järnklorid utan recirkulerad trevärd järnhydroxid. Denna utgör därmed både hydroxidkälla och trevärd järnkälla.

Alkalinitetsändrande reaktioner i systemet är:

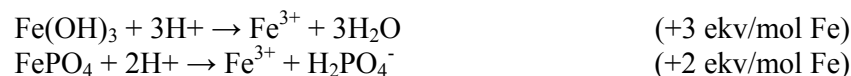
Fosforfällningssteg:



Järnhydroxidavskiljning:



Upplösning av föreningar från järnhydroxidavskiljningssteget:



Följande data gäller för Henriksdal enligt Miljörapport 1999 (Stockholm Vatten, 2000) (tabell 2:4):

Järninnehåll i slam: 110 kg Fe/ton TS eller 1971 mol Fe/ton TS
Fosforinnehåll i slam 32 kg P/ton TS eller 1032 mol P/ton TS

För fosforfällningssteget antas att inkommande alkalinitet är lika med utgående alkalinitet. Erforderlig hydroxidmängd är 1032 ekv/ton TS eller 41 kg NaOH/ton TS om all fosfor utfälls eller vid 75% fosforåtervinning 774 ekv/ton TS eller 31 g NaOH/ton TS.

I upplösningsteget antas som en approximation att allt tillfört järn utfälls som hydroxid. Kvarvarande järnmängd är 939 mol Fe/ton TS vid 100% fosforutfällning (48,6% av inkommande järnmängd till utfällningssteget) och 1157 mol Fe/ton TS vid 75% utfällning (59,9% av inkommande järnmängd till utfällningssteget). Vid Cambi/KREPRO systemet antas att 40% av järnet kan återvinnas vilket innebär att ett lägre molförhållande Fe/P används än i Henriksdal, ca 1,3 jämfört med 1,9 vid Henriksdal. På grund av att tvåvärt järn oxideras till trevärt järn före hydroxidutfällningen blir behovet av hydroxid tillsats $2 * 939 = 1878$ ekv/ton TS eller 75 kg NaOH/ton TS om 100% fosfat återvinns och $2 * 1157 = 2314$ ekv/ton TS eller 93 kg NaOH/ton TS vid 75% fosforåtervinning.

Det utfällda järnet behöver lösas upp om det skall återanvändas. Det antas att järnet består av trevärd järnhydroxid. Den syratillsats som erfordras är $3 * 939 = 2817$ ekv/ton TS eller 138 kg H_2SO_4 /ton TS vid 100% fosforåtervinning och $3 * 1157 = 3471$ ekv/ton TS eller 170 kg svavelsyra/ton TS.

Vid en fosforåtervinning av 75 % kommer från upplösningsteget av utfälld trevärd järnhydroxid även en del fosfat lösas upp och återförs till avloppsverket. Det kan därför vara realistiskt att räkna med en 25 procent högre kemikalieförbrukning för återvinningsenheten. Denna kommer därmed att uppgå till:

Syra: 213 kg H_2SO_4 /ton TS
Bas: 180 kg NaOH/ton TS

Den totala förbrukningen av kemikalier för Cambi/KREPRO systemet (inkl upplösningseenheten för rötslam med 370 kg H_2SO_4 /ton TS) kommer att uppgå till:

Syra: 583 kg H_2SO_4 /ton TS eller summa 370 kg H_2SO_4 /ton TS
Bas: 180 kg NaOH/ton TS

De olika förbrukningssiffrorna för kemikalier har sammanställts i tabell 2:6.

Tabell 2:6. Sammanställning över förbrukningsvärden av syra/bas för ca 80% P-utvinning

Kemikaliebehov, kg/ton TS (ekv/ton TS)			
Kemikalie	KREPRO	Cambi/KREPRO	BioCon
Upplösning av slam/aska			
Svavelsyra	370 (7551)	370 (7551)	476 (9714)
Återvinningsdel			
Svavelsyra		213 (4347)	51 (1040)
Saltsyra (100%)			270 (7397)
Natriumhydroxid	304 (7600)	180 (4500)	49 (1225)
Summa syra/bas			
Svavelsyra	370 (7551)	583 (11898)	527 (10754)
Saltsyra			270 (7397)
Natriumhydroxid	304 (7600)	180 (4500)	49 (1225)
Summa syra/bas	674 (15151)	763 (16398)	846 (19376)

BILAGA 3. LITTERATURFÖRTECKNING

- Abdo, M.S.E., Ewida, K.T. och Youssof, Y.M. (1993). Recovery of alum from wasted sludge produced from water treatment plants. *J. Environ. Sci. Health*, A28, 6, sid. 1205-1216.
- Adams, C.E. Jr. (1972). Disposal and recovery of sludges from physical-chemical methods. Eckenfelder, W.W. och Cecil, L.K. (Eds.). *Progress in Water Technology, IAWPR, Vol. I*, sid. 291-307.
- Almemark, M. (1993). Våtoxideration - principer och tekniska tillämpningar. IVL-rapport B 1072, IVL.
- Andersson, B. (2000). Energy and nutritive salt extraction out of digested sludge. Kemira-konf., Istanbul.
- Anonym (1993). SWEDEN. Phosphates, substitutes and sewage treatment. *SCOPE Newsletter*, 8, april, sid. 1-2.
- Arrhenius, S. (1919). *Kemin och det moderna livet*. Tryckbolaget Ferm, Stockholm.
- Bién, J.B., Bién, J.D. och Matysiak, B. (2000). Research on possibilities of sewage sludge in the process of pyrolysis. Palowski m fl (Eds). *Thermal solid waste utilisation in regular and industrial facilities*. Kluwer Academic/ Plenum Publ.
- Brattebø, H. (1983). Phosphorus removal from wastewater by fixed-bed adsorption on granular activated alumina. Dissertation. Institutt for Vassbygging, Seksjon for VAR-Teknikk, Norges Tekniske Høgskole.
- Burghardt, R., Krull, R., Hempel, D.C., Hanke, R., Pelousek, H. och Bahnmüller, H. (1997). Alkalische Hydrolyse von Klärschlamm am Beispiel der Kläranlage Dormagen der Bayer AG. *Korrespondenz Abwasser*, 44, 10, sid. 1806-1811.
- Carrio, L.A., Lopez, A.R., Krasnoff, P.J. och Donellon, J.J. (1985). Sludge reduction by in-plant process modification: New York City's experiences. *J. Water Pollution Control Federation*, 57, 2, sid. 116-121.
- Clark, P.B. och Nujjoo, I. (2000). Ultrasonic sludge pretreatment for enhanced sludge digestion. *J. CIWEM*, 14, sid. 66-71.
- Czernin, W. (1980). *Cement chemistry and physics for civil engineers*, Bauverlag GMBH, Wiesbaden, ISBN 3-7625-13657-0.
- Cook, T.E., Cilley, W.A., Savitsky, A.C. och Wiers, B.H. (1982). Zeolite A hydrolysis and degradation. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 6, sid. 344-350.
- 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 Co.

- Dirkzwager, A.H., Eggers, E. och Fernandy-van Vlerken, M.M.A. (1994). Developments in wastewater technologies and municipal wastewater treatment systems in the future. *European Water Pollution Control*, 4, 1, sid. 9-19.
- Dirkzwager, A.H., Duvoort van Engers, L.E. och van den Berg, J.J. (1997). Production, treatment and disposal of sewage sludge in the Netherlands. *European Water Poll. Contr.* Vol. 7, Nr. 2, sid 29-41.
- 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.*, 41, 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 Sept. 1998, sid. 311-318.
- Donnert, D., Eberle, S.H., Metzger, H., Endres, G. och Sapandowski, H.P. (1978). Untersuchungen über die Rückgewinnung von Phosphaten aus Abwässern mittels Aluminiumoxid. *Vom Wasser*, 50, sid. 125-136.
- Driver, J., Lijmbach, D. och Steen, I. (2000). Why recover phosphorus for recycling and how? *Environmental Technology*, 20, 7, sid. 651-662.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I. och Lester, J.N. (2000). Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Environmental Technology*, 20, 7, sid. 749-758.
- Eckhardt, H., Fink, A., Haberer, K. och Hertsch, R. (1990). Rückgewinnung von Flockungsmitteln aus Aluminiumhydroxidschlämmen. *Vom Wasser*, 75, sid. 159-169.
- Emsley, J. (2001). The shocking history of phosphorus. A bibliography of the devil's element. Pan Books, ISBN 0 330 39005 8.
- EPA (1971). Advanced waste water treatment as practiced at South Tahoe. *Water Pollution Control Series*, 17010ELQ08/71, USEPA.
- EPA (1982). Engineering assessment of hot-acid treatment of municipal sludge for heavy metals removal. EPA-600/S2-82-014.
- Ericsson, B. och Lundberg, B. (1970). Återvinning av aluminiumsulfat vid ytvattenverk. *Vatten*, 34, 4, sid. 370-388.
- Farooq, S. och Akhlaque, S. (1982). Oxidation of biological sludges with ozone. *J. Environ. Sci. Health, A*, sid. 609-637.
- Fujii, D. (1997). Waste activated sludge reduction by chemical hydrolysis, endogenous respiration, and predation. Examensarbete, Avd. för Vattenvårdsteknik, KTH, AVAT-EX-1997-02.
- Gaterell, M.R., Gay, R., Wilson, R. och Lester, J.N. (2000). An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater

- treatment works in existing UK fertiliser markets. *Environmental Technology*, 21, sid. 1067-1084.
- Geiler, G., Haake, G. och Haupt, F. (1996). Recycling aluminiumhaltiger Fäll- und Flockungsschlämme. *Gas und Wasserfach, Wasser Special*, 137, 14, sid. 152-156.
- Gidner, A., Almemark, M., Stenmark, L. och Östengren, Ö. (2000). Treatment of sewage sludge by supercritical water oxidation. IBC's 6th Annual Conference on Sludge. Feb. 16th-17th 2000, London, England.
- Giesen, A. (1999). Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs, *Env. Tech.*, 20, sid. 769-775.
- Gotthardsson, S. (1996). Termisk hydrolys (Cambi) - utnyttjar slammets resurser. Jubileumsseminarier 1996, Purac.
- Gotthardsson, S. (1997). Cambi-processen. Reduktion av slammängd och återvinning av fällningskemikalien. Regional VAV-dag i Borgholm, 13-14 mars 1997, VAV M99, sid. 46-52.
- Greaves, J., Hobbs, P., Chadwick, D. och Haygarth, P. (2000). Prospects for the recovery of phosphorus from animal manures: A review. *Environmental Technology*, 20, 7, sid. 697-708.
- Griffin, S.G. och Hill, R.G. (2000). Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Part II: influence of phosphate content, *Biomaterials*, Årg. 21, Nr. 4, Februari 2000, sid. 399-403.
- Hagland, E. (1994). Försök med biologisk fosforreduktion på Henriksdals reningsverk. Stockholm Vatten AB (intern rapport).
- Haglund, J-E., Hultgren, J., Karlsson, B. och Årström, J. (1997). Förstudie angående slamförbränning vid Stockholm Vatten, Stockholm Vatten, R. Nr. 10 april-97.
- Hagström, L., Jönsson, L.-E., Magnusson, P., Bouvman, R., Cassidy, S., Hansen, B., Karlsson, I. och Pettersson, L. (1997). Fosfor och energi ur avloppsslam, Naturvårdsverkets rapport 4822.
- Hansen, B., Karlsson, I., Cassidy, S. och Pettersson, L. (2000). Operational experiences from a sludge recovery plant *Wat. Sci. Tech.* Vol. 41, Nr. 8, sid. 23-30.
- Hultman, B., Forsberg, C. och Engvall, R. (1983). Kan försurade vattendrag botas med renat avloppsvatten? *Vatten*, 39, 1, sid. 3-14.
- Hultman, B., Levlin, E., Löwén, M. och Mossakowska, A. (1997). Uthållig slamhantering, Förstudie, Stockholm Vatten R. Nr 23 sept-97.
- Imai, H. och Endoh, K. (1990). Potassium removal accompanied by enhanced biological phosphate removal. *J. Ferment. Tech.*, 69, 4, sid. 250-255.

- Jaeger, M. och Mayer, M. (2000). The Noell conversion process – a gasification process for pollutant-free disposal of sewage sludge and the recovery of energy and materials. *Wat. Sci. Tech.*, 41, 8, sid. 37-44.
- Jean, D.S., Chang, B.-V., Liao, G.S., Tsou, G.W. och Lee, D.J. (2000). Reduction of microbial density level in sewage sludge through pH adjustment and ultrasonic treatment. *Wat. Sci. Tech.* 42, 9, sid 97–102.
- Johansson, B. (1995). Slammets fosfor på säck - något för framtidens bonde? VAV-Nytt Nr 2 sid 26-27.
- Johansson, L. (1998). Phosphorus sorption to filter substrates - Potential benefits for on-site wastewater treatment. Dissertation, Div. of Land and water Resources, KTH, TRITA-AMI PHD 1024, ISBN 91-7170-336-5.
- Karlsson, I. (1997a). KREPRO-projektet Återvinning av fällningskemikalier, fosfor, tungmetaller. Regional VAV-dag i Borgholm, 13-14 mars 1997, VAV M99, sid.35-45.
- Karlsson, I. (1997b). KREPRO-processen med rötat slam. Vattenspegeln.
- Katsuura, H., Inoue, T., Hiraoka, M. och Sakai, S. (1996). Full-scale plant study on fly ash treatment by the acid extraction process, *Waste Management*, Vol. 16, Nr. 5/6, sid 491-499.
- Kemivärlden (2000). Fosfor ur aska Nr 9, sid 14.
- Kempa, E.S. (1970). Die Verbrennungswärme von Abwässerschlämmen. *Gas- und Wasserfach, Wasser - Abwasser*, 111, 1, sid. 10-15.
- Klapwijk, B., Rulkens, W. och Temmink, H.(2001). Recovery of phosphorus from sewage, Second international conference on Recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Holland 12-13 March 2001.
- Kumashiro, K., Ishiwatari, Y. och Nawamura, Y. (2001) A pilot plant study using seawater as a magnesium source for struvite precipitation, Second international conference on Recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Holland 12-13 March 2001.
- Kurzendorfer, C.P., Kuhm, P. och Steber, J. (1996). Zeolites in the environment. Schwuger, M.J. (ed). *Detergents in the environment*. kapitel 4, sid. 128-193.
- Levlin, E., Löwén, M., Schmidt, E., Hultman, B. och Mossakowska, M. (1998). Fosforutvinning ur aska, Stockholm Vatten AB, R. Nr 54 nov-98, 32 sidor.
- Liberti, L. (2001). Ion exchange followed by struvite precipitation. Adapting the REM-NUT process for P-recovery. *SCOPE Newsletter* No 41, sid. 35-36.
- Linke, V. (1999). Phosphorus recovery as phosphoric acid from sewage sludge, AVAT-EX-2000-01.
- Low, E.W. och Chase, H.A. (1999). Reducing production of excess biomass during wastewater treatment. *Wat. Res.*, 33, 5, sid. 1119-1132.

- Lubarski, V., Levlin, E. och Koroleva, E. (1996). Endurance test of aluminous cement produced from water treatment sludge. *Vatten*, 52, 1, ISSN 0042-2886, sid 39-42.
- Manuilova, A. (1999). Recovery of phosphorus from sewerage treatment sludge. Examansarbete, Industrial Ecology, KTH, TRITA-KET-IM 1999:13.
- Meima, J.A. och Comans, R.N.J. (1997). Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Env. Science & Tech.* 31, 5, sid 1269-1276.
- Metcalf, L. och Eddy, H.P. (1935). *American Sewerage Practice*. Vol. III, Disposal of sewage. McGraw-Hill Book Co., New York and London.
- Modell, M., Larson, J. och Sobczynski, S.F. (1992). Supercritical water oxidation of pulp mill sludges. *Tappi*, juni, sid. 195-202.
- Mosebach, K.-H. (1975). Phosphatrücklösung bei der Ausfällung vom Simultanschlamm. *Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis*, 11, Erich Schmidt Verlag, ISBN 3 503 01318 0.
- Müller, J. (2000). Disintegration as a key step in sewage sludge treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 41, 8, sid. 123-130.
- Müller, J., Dichtl, N. och Schwedes, J. (Eds.). (1998). Klärschlamm-desintegration. *Forschung und Anwendung*. Institut für Siedlungswasserwirtschaft Technische Universität Braunschweig, Heft 61, ISSN 0934-9731.
- Nakahara, K., Hoshinu, Y., Matsui, S. och Shinagawa, T. (2000). Method for recovering phosphorus from organic sludge. US Patent 6,022,514; Feb. 8, 2000.
- Neis, U. (2000). Ultrasound in water, wastewater and sludge treatment. *Water21*, sid. 36-39.
- Neis, U., Nickel, K. och Tiehm, A. (2000). Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration. *Wat. Sci. Tech.* 42, 9, sid 73-80.
- Neville, A. M. (1977). *Properties of concrete*, Pitman Publishing limited, London, ISBN 0-273-36150-3.
- Nugraha, I. (1999). Phosphoric acid production from sewage sludge, a preliminary study, AVAT-EX-1999-07, 1999.
- Olsson, J. och Älvesand, L. (1999). Provförbränning av avvattnat rötslam. *Stockholm Vatten* R nr 31.
- Onaka, T. (2000). Sewage can make Portland cement: A new technology for ultimate reuse of sewage sludge. *Wat. Sci. Tech.*, 41, 8, sid. 93-98.
- Owen, W.F. (1982). *Energy in wastewater treatment*. Prentice-Hall, New Jersey.

- Ozaki, M., Watanabe, H. och Weibusch, B. (1997). Characteristics of heavy metal release from incinerated ash, melted slag and their re-products, *Water Science Tech.* 36, 11, sid. 267-274.
- Petronio, B.M., Fortunati, A., Gennaro, M.C., Vanni, A., Petruzzelli, G. och Liberatori, A. (1993). Study of the organic matter and leaching process from municipal treatment sludge. *J. Environ. Sci. Health.*, Vol. A28, Nr. 2, sid. 299-319.
- Petruzzelli, D., Volpe, A., Limoni, N. och Passino, R. (2000). Coagulants removal and recovery from water clarifier sludge. *Wat. Res.*, 34, 7, sid. 2177-2182.
- Piekema, P. och Giesen, A. (2001). Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments. Second international conference on Recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Holland 12-13 March 2001.
- Ripl, W., Stammert, B., Wiesmann, U. och Karimnia, M. (1988). Ruckgewinnung von Phosphor und Fällungsmitteln (Eisen) aus Nachfällschlamm. *Vom Wasser*, 70, sid. 179-185.
- Rybicki, S. (1997). Phosphorus removal from wastewater, A Literature Review, Advanced Wastewater Treatment, Report No 1, Joint Polish - Swedish Reports, TRITA-AMI REPORT 3042, ISBN 91-7170-247-4
- Sakai, Y., Aoyagi, T., Shiota, N., Akashi, A. och Hasegawa, S. (2000). Complete decomposition of biological waste sludge by thermophilic aerobic bacteria *Wat. Sci. Tech.* Vol. 42 No 9 sid. 81-88.
- Sand, R. (1974). Rapid method for calculating energy values of food components. *Food Technology*, juli, sid. 29-33, 40.
- Scheminski, A., Krull, R. och Hempel, D.C. (2000). Oxidative treatment of digested sludge with ozone. *Wat. Sci. Tech.*, 42, 9, sid. 151-158.
- Schipper, W. (2001). Constraints for recovered phosphate materials, CEEP Scope Newsletter, No. 41, pp. 25-28.
- Shanableh, A. och Shimizu, Y. (2000). Treatment of sewage sludge using hydrothermal oxidation - technology application challenges. *Wat. Sci. Tech.*, 41, 8, sid. 85-92.
- Stockholm Vatten (2000). Miljörapport 1999.
- Suschka, J. (2001). A possible route for recovering phosphates in a useful form. *Scope Newsletter*, No. 41, sid. 34.
- Svensson, A. (2000). Fosfor ur avloppsslam – en studie av KREPRO-processen och BioCons process ur ett livscykelperspektiv, Examensarbete i Kemisk miljövetenskap, Chalmers Tekniska Högskola.
- Takaoka, M., Takeda, N. och Miura, S. (1997). The behaviour of heavy metals and phosphorus in an ash melting process, *Water Science Tech.* 36, 11, sid. 275-282.

- Torpey, W.N., Andrews, J. och Basilio, J.V. (1984). Effects of multiple digestion on sludge. J. Water Pollution Control Federation, 56, 1, sid. 62-68.
- Uchida, T., Itoh, I. och Harada, K. (1996). Immobilization of heavy metals contained in incinerator fly ash by application of soluble phosphate - Treatment and disposal cost reduction by combined use of "high specific surface area lime", Waste Management, 16, 5/6, sid. 475-481.
- US EPA, United States Environmental Protection Agency (1979). Process design manual. Sludge treatment and disposal. Ch. 8, Conditioning. EPA 625/1-79-011, 8-1 - 8-49.
- Utvik, Å.O. och Matter, B. (1997). New technologies (Gasification, wet oxidation). Ch 10 in Sludge Treatment and Disposal. Environmental Issues Series, 7, European Environment Agency, ISBN 87-90402-05-7, sid. 42-43.
- Vesilind, P.A. (1974). Treatment and disposal of wastewater sludges. Ann Arbor Science.
- Weemaes, M., Grootaerd, H., Simoens, F., Huysmans, A. och Verstraete, W. (2000). Ozonation of sewage sludge prior to anaerobic digestion. Wat. Sci. Tech., 42, 9, sid. 175-178.
- Weibusch, B. och Seyfried, C.F. (1997). Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry, Water Science Tech. 36, 11, sid. 251-258.
- Weisz, N., Kepp, U., Norli, M., Panter, K. och Solheim, O.E. (2000). Sludge disintegration with thermal hydrolysis – Cases from Norway, Denmark and United Kingdom 1st World Water Congress of IWA Paris juli 03-06.
- Woodard, S.E. och Wukasz, R.F. (1994). A hydrolysis/thickening/filtration process for the treatment of waste activated sludge. Wat. Sci. Tech., 30, 3, sid. 29-38.
- 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, 20, 7, sid. 663-679.
- Zabranska, J., Dohanyos, M., Jenicek, P. och Kutil, J. (2000). Thermophilic process and enhancement of excess activated sludge degradability - two ways of intensification of sludge treatment in the Prague central wastewater treatment plant. Wat. Sci. Tech., 41, 9, sid. 265-272.
- Zanoni, A.E. och Mueller, D.L. (1982). Calorific value of wastewater plant sludges. ASCE, Env. Eng. Div., 108, EE1, 187-195.
- Zhang, Y. (1987). Study of hydrometallurgical methods for dephosphorization of iron ore and acid recovery. Doctoral thesis, ISSN-0348-825x, TRITA-00K-1019, KTH, Stockholm.
- Zoppoth, J. (1998). Phosphorus recovery from sewage sludge. Master of Science Thesis, Div. Water Resources Engineering, KTH, AVAT-EX-1998-05.