



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Fosforanvendelse fra spildevandsslam

Miljøprojekt nr. 1704, 2015



Titel:

Fosforgenanvendelse fra spildevandsslam

Redaktion:

Mette Risum Mikkelsen (EnviDan A/S)
Jeanette Agertved Madsen (EnviDan A/S)

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2015

ISBN nr.

978-87-93352-14-8

Ansvarsfraskrivelse:

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

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	4
Sammenfatning	5
Summary and Conclusion	6
1. Introduktion	7
1.1 Baggrund	7
1.2 Formål	9
2. Teori	10
3. Forsøgsplanlægning	11
4. Forsøgsbeskrivelse	12
4.1 Næstved Centralrenseanlæg (NCR)	12
4.2 Spildevandscenter Avedøre (SCA)	12
5. Resultater	14
6. Diskussion	15
6.1 Resultater	15
6.2 Videre forsøg	15
Konklusion	16
Referencer	17
Bilag 1: Teknologier til fosforgenvinding fra spildevand og spildevandsslam	18
Bilag 2: Notat om ”Forsøg med genvinding af fosfor”	20
Bilag 3: Massebalancer over slam og fosfor for rådnetankssystemerne på NCR og SCA	30
Bilag 4: Analyseresultater	31

Forord

I denne rapport er beskrevet baggrund, forsøg og resultater af udviklingsprojektet ”Fosforanvendelse fra spildevandsslam”, der har haft til formål at vurdere potentialet for en teknik til genopløsning af fosfor fra udrådnet spildevandsslam.

EnviDan A/S er ansvarlig for udviklingsprojektet, som er blevet gennemført i samarbejde med Næstved Centralrenseanlæg og Spildevandscenter Avedøre.

Rapporten er ved projektets afslutning blevet peer reviewet af Professor emeritus ved DTU Miljø Mogens Henze.

Sammenfatning

Fosfor er en ikke fornybar ressource, og i fremtiden forventes globalt set et større fokus på muligheden for genvinding af fosfor fra tilgængelige ressourcer. Med afsæt heri ønskede EnviDan A/S at undersøge potentialet i en teknik til genopløsning af fosfor i udrådnings slam før slutfærdningen. Ønsket var at finde en enkel og økonomisk rentable løsning, hvorved mere fosfor kunne gøres tilgængeligt i rejektvandet til efterfølgende genindvinding ved eksempelvis kontrolleret struvit udfældning til gødningsformål.

Den undersøgte teknik var simpel fortynding af udrådnings slam fra henholdsvis Næstved Centralrenseanlæg og Spildevandscenter Avedøre. Screeningsforsøgene blev gennemført med flere forskellige fortyndinger ved tilsætning af rensed spildevand og med en varierende holdetid.

Forsøgene har vist, at der i udrådnings slam fra henholdsvis Næstved Centralrenseanlæg og Spildevandscenter Avedøre er stor forskel i koncentrationen af orthofosfat. Denne forskel kan henføres til de forskellige anlægsmæssige konfigurationer, herunder særligt forskel i koncentrationen af slam pumpet til udrådning samt den termiske forbehandling af slammet før udrådning på Næstved Centralrenseanlæg. De ca. 390 mg opløst P/l i slammet efter udrådning på Næstved Centralrenseanlæg udgør ca. 12 % af den totale mængde forfor i slammet. På Spildevandscenter Avedøre udgør de ca. 100 mg opløst P/l ca. 11 % af den totale mængde forfor i slammet. Det vil sige, uagtet behandlingen af slammet, ender stort set samme procentdel af fosfor i slammet som opløst i rejektet og derved tilgængeligt for genindvinding, eksempelvis ved struvit udfældning.

Konklusionen fra de gennemførte screeningsforsøg har vist, at det ved simple fortynding med rensed spildevand ikke har været muligt at genopløse fosfor fra udrådnings slam fra de to udvalgte renseanlæg. I de gennemførte forsøg er forekommet en stigning i pH i prøverne, hvilket sandsynligvis er forårsaget af fortyndingsmediet samt en stripping af kuldioxid. I flere af forsøgene fremkom et fald i koncentrationen af opløst fosfor som følge af pH ændringen og forhold, som medførte udfældning af fosfor, formodentligt som struvit.

På basis af resultaterne af de indledende screeningsforsøg blev det besluttet ikke at gå videre med yderligere forsøg i større skala. Det blev vurderet, at denne form for simpel fortynding ikke er velegnet til formålet med at genopløse fosfor.

Summary and Conclusion

Phosphorus is a non-renewable resource and in the future is expected, globally, a greater focus on the possibility of phosphorus recovery from available resources. Based on these EnviDan A/S desired to investigate the potential of a technique for redissolution of phosphorus in digested sewage sludge before final dewatering. The task was to find a simple and economically viable solution in which more phosphorus could be made available in the reject water for subsequent recovery e.g. at controlled struvite precipitation for fertilizer purposes.

The tests have shown that in the digested sludge from wastewater treatment plants respectively Næstved WWTP and Avedøre WWTP there is a big difference in the concentration of orthophosphate. This difference can be attributed to the different construction-related configurations, particularly the difference in the concentration of sludge pumped to digestion and the thermal pretreatment of sludge before digestion at Næstved WWTP. The approx. 390 mg dissolved P/l in the sludge after digestion at Næstved WWTP corresponds to approx. 12 % of the total amount of phosphorus in the sludge. At Avedøre WWTP the approx. 100 mg dissolved P/l corresponds to approx. 11 % of the total amount of phosphorus in the sludge. It means that regardless of the treatment of the sludge, practically the same percentage of phosphorus in the sludge ends up as dissolved phosphorus in the reject water and thereby available for recovery e.g. by struvite precipitation.

The investigated technique was simple dilution of digested sludge, respectively from Næstved WWTP and Avedøre WWTP. Screening tests were conducted with several dilutions with the addition of treated wastewater and with a varying holding time.

The conclusion of the conducted screening tests has shown that it, by simple dilution with treated wastewater, has not been possible to redissolve phosphorus from digested sewage sludge from the two selected wastewater treatment plants. In the tests occurred an increase in the pH of the samples, which is probably caused by the dilution media and by a stripping of carbon dioxide. In several of the experiments appeared a decrease in the concentration of dissolved phosphorus due to the pH change and conditions which gave precipitation of phosphorus, presumably as struvite.

Based on the results of the screening tests, it was decided not to proceed with further experiments on a larger scale. It was considered that this kind of simple dilution is not suitable for the purpose of redissolution of phosphorus.

1. Introduktion

Denne rapport er den endelige afrapportering af udviklingsprojektet ”Fosforgenanvendelse fra spildevandsslam” udført af EnviDan A/S med støtte fra Miljøstyrelsens tilskudsordning til miljøeffektiv teknologi, 2011.

Projektets formål er at vurdere potentialet for en teknik til genopløsning af fosfor i udrådnet spildevandsslam før slutfvandingen.

Udviklingsprojektet er gennemført som et samarbejde mellem EnviDan A/S, NK-Spildevand A/S – Næstved Centralrenseanlæg samt Danmark Tekniske Universitet, DTU Miljø ved Professor Emeritus Mogens Henze.

Forsøgene er gennemført på Næstved Centralrenseanlæg med udrådnet slam fra henholdsvis Næstved Centralrenseanlæg og Spildevandscenter Avedøre.

1.1 Baggrund

Fosfor er en ikke fornybar ressource, og de globalt kendte råfosfat reserver forventes at blive udtømte i løbet af 50-400 år (Stoumann, 2012). I takt med, at de lettest tilgængelige reserver bliver opbrugt, stiger omkostningerne til at udvinde fosfor (Selenus, 2011), og dermed stiger markedsprisen for råfosfat, hvilket gør genindvinding af fosfor fra tilgængelige ressourcer interessant.

Den danske regerings målsætning om en øget indsats for reduktion af ressourcetabet generelt betyder, at genindvinding af fosfor i Danmark kan blive aktuelt i fremtiden.

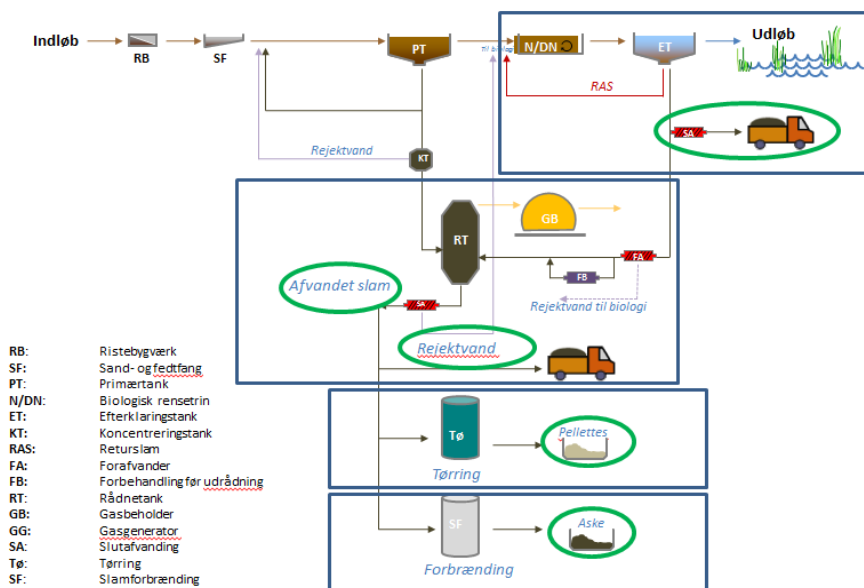
De store potentielle fosforkilder i Danmark er:

1. Husdyrgødning med ca. 45.000 ton P/år (Danmarks Statistik, 2011)
2. Kød/benmel med ca. 3.000 ton P/år (Fosforpartnerskabet, 2013).
3. Slam fra danske renseanlæg er opgjort af Miljøstyrelsen til 140.000 tons pr. år i 2009 og antaget uændret i 2012 (MST, 2012). Ved et fosforindhold i spildevandsslam på 3-4 % kan der således potentielt genvindes 4.200 til 5.600 ton P/år.

Til sammenligning udgør mængden af importeret fosfor til Danmark ca. 15-20.000 ton P/år (NaturErhvervsstyrelsen, 2012).

Nærværende udviklingsprojekt omhandler afprøvning af en teknik for genindvinding af fosfor fra rejevtvand fra udrådnet slam fra renseanlæg og hører således ind under de potentielle fosforkilder i punkt 3.

I Danmark indeholder husspildevand i størrelsesordenen 7-8 mg fosfor/l, og gennem de på renseanlæggene anvendte biologiske og kemiske teknologier ender størstedelen af fosfor fra spildevandet i slammet. Nedenstående figur 1 viser typisk opbygning af større danske renseanlæg, hvor muligheden for genindvinding af fosfor i de enkelte strømme er markeret med grønt.



Figur 1 Typisk opbygning af større dansk renselanlæg med angivelse af mulige fosforkilder (grøn markering), skitse ved EnviDan A/S

Baseret på Miljøstyrelsen's opgørelse over punktkilder i 2010 behandles ca. 33 % af spildevandet på mindre renselanlæg uden rådnetank, svarende til procesløsningen markeret i den øverste firkant. På disse mindre anlæg findes fosforkilden i det afvandede slam.

I Danmark findes 67 renselanlæg med en kapacitet på over 50.000 PE, jf. tabel 1. Disse renselanlæg behandler tilsammen ca. 67 % af spildevandet og har inkluderet en rådnetank til gasproduktion i rensesprocessen. Dette betyder, at der opstår en mulighed for også at genvinde fosfor fra rejektvandet ved afvanding af udrådnet slam på disse renselanlæg. Dette er indikeret i den midterste firkant på figur 1.

På de største danske renselanlæg behandles slammet yderligere enten ved tørring eller forbrænding, hvilket er markeret i de to nederste firkanter i figur 1. Det findes 4 renselanlæg med tørringsanlæg og 3 renselanlæg med slamforbrænding. På disse anlæg findes fosforkilden i det afvandede slam samt i rejektvandet fra afvanding af udrådnet slam, i det tørrede slam eller i asken fra slamforbrænding.

TABEL 1: OVERSIGT OVER STØRRELSSESFORDELING PÅ DANSKE RENSEANLÆG, (NATURSTYRELSEN, 2011)

Anlægskapacitet	Antal renselanlæg	Belastning i % af belastning på alle anlæg
≥ 30 PE	1030	100
≥ 500 PE	561	97
≥ 2.000 PE	411	96
≥ 5.000 PE	273	92
≥ 15.000 PE	143	82
≥ 50.000 PE	67	67
≥ 100.000 PE	37	51

Der er 4 metoder til genanvendelse af fosfor i spildevand (Formas 2011):

- Spredning af spildevandsslam på landbrugsarealer
- Spredning af separeret urin fra spildevand på landbrugsarealer
- Fosforudvinding fra spildevand
- Fosforudvinding fra slam

I 2009 fordelte afsætning af slammet sig i Danmark som følger: ca. 52% af spildevandsslammet blev udspreddt på landbrugsjord, 12 % blev tilført mineraliseringsanlæg, 24 % blev sendt til forbrænding, 1 % endte på deponi, 7 % blev eksporteret og 4 % blev anvendt til andre formål. Ved anvendelse af spildevandsslam på landbrugsjord efter slambekendtgørelsen sker en recirkulering af fosfor som gødning (Fosforpartnerskab, 2013).

Tidshorizonten for udnyttelse af mere fosfor fra spildevand og slam er lang. En svensk rapport vurderer, at det vil tage 10-20 år at etablere teknologiske løsninger på alle større rensningsanlæg (Formas 2011). Forøget udnyttelse af fosfor fra separeret urin på landbrugsjord vil kræve meget store investeringer i ændret infrastruktur og vil kræve en tidshorizont på over 50 år. Tidshorisonter ud over 20 år er risikable, idet teknologien kan vise sig at være blevet uaktuel på grund af andre teknologiske udviklinger i samme periode.

Et problem med alle metoderne er at få et fosforprodukt af tilstrækkelig renhed, idet spildevand og slam kan indeholde en række stoffer, der ikke ønskes spredt på landbrugsarealer (Formas, 2011). Der findes i dag en lang række teknologier til genindvinding af fosfor fra slammaske efter slamforbrænding, jf. bilag 1 (Sartorius and von Horn, 2011). Disse metoder er ekstremt energi- og kemikaliekrævende, hvilket gør, at de på nuværende tidspunkt vurderes til at være hverken bæredygtige eller økonomisk attraktive. En ny metode, hvor der produceres calciumfosfat ud fra jernfældet slammaske, er under udvikling i Danmark (Ottosen, 2013).

Der findes ligeledes kommercielle teknologier til genindvinding af fosfor fra rejektvand fra slutfavand af udrådnet slam, jf. bilag 1 (Sartorius and von Horn, 2011). Problemet forbundet med anvendelse af disse teknologier er, at en stor del af fosforen er bundet til slamfraktionen, hvorved 70 – 80 % af fosforressourcen ikke er tilgængelig for direkte genindvinding i rejektvandet. Teknologierne kræver større eller mindre kemikalietilsætning samt øvrige ressourcer i form af energi og teknologi, som samlet kan resultere i miljø- og ressourcemæssige negative effekter. Samtidig vil anvendelse af kemikalier til kemisk fældning af fosfor under spildevandsrensningen reducere frigivelse af fosfor til rejektvandet. Teknologi med genindvinding af fosfor fra rejektvand via struvit er ligeledes testet i Danmark i pilotskala (Balslev og Landgreen, 2011). På basis af pilotforsøgene er gennemført beregninger, der viser en fornuftigt økonomi for denne proces til fosfor-genindvinding, hvilket har betydet, at en enkelt dansk forsyning indhenter tilbud på etablering af et fuldskala-anlæg (Homann, 2013).

En ændring af prisen for fosforholdigt gødning på verdensmarkedet har naturligvis stor indflydelse på de økonomiske aspekter i forhold til øget implementering af teknologier til produktion af fosforholdigt gødning indenfor rensningsbranchen.

1.2 Formål

Projektets formål er at fastlægge potentialet for en teknik til genopløsning af fosfor i udrådnet spildevandsslam før slutfavand og dermed øge mængden af tilgængelig orthofosfat i rejektvandet, der kan genindvindes.

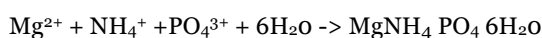
Teknikken omfatter fortynding af udrådnet slam før slutfavand, hvorved det forventes, at en større andel af fosforen frigives til vandfasen. En forskydning af ligevægten af fosfor mellem henholdsvis vand- og slamfasen vil betyde, at en væsentlig større mængde (mere end 50 %) bør kunne udvindes fra rejektvandet, som fremkommer efter afvandning af spildevandsslammet.

Projektet har endvidere til formål at kortlægge indflydelse af fortyndingsgrader, pH forhold og anaerob opholdstid på udvindingen.

2. Teori

Renseanlæg med biologisk fosforfjernelse og anaerob udrådning af biologisk overskudsslam har potentielt mulighed for udfældning af stoffet struvit (Magnesiumammoniumfosfat), som kan anvendes direkte som gødningsprodukt.

Udfældningen af de tre opløste stoffer magnesium, ammonium og fosfat er pH-afhængig. Jo højere pH-værdi, jo større sandsynlighed er der for udfældning af struvit (Johansen, 2011). Den kemiske reaktionsligning for struvit udfældning er:



Fosfor kan ligeledes udfældes som calciumfosfat, der ligeledes kan anvendes som et gødningsprodukt. Ved højere pH er calciumfosfater tungtopløselige og vil dermed blive i slamfasen. Der findes kommercielle teknologier på markedet, som benytter processer, hvor fosforfrigivelsen fra slammet accelereres ved tilsætning af syre og efterfølgende tilsætning af kalk, hvorved der dannes calciumfosfat, jf. bilag 1.

For begge processers vedkommende vil en øget koncentration af fosfor i vandfasen potentielt skabe grundlag for en øget udfældning af struvit eller calciumfosfat, som vil kunne anvendes til gødningsformål.

Det er forventet, at ligevægten mellem fosfor i hhv. vand- og slamfasen resulterer i en koncentration af fosfor i vandfasen på omkring 100 og 300 mg/l afhængig af hvilken type slam, der udrådnes, slamkoncentrationen ind på rådnetanken samt forbehandling af slammet før udrådning, eksempelvis termisk hydrolyse. Biologisk slam fra anlæg med biologisk fosforfjernelse vil give det største bidrag til fosfor (P) frigivelse pr. kilo slam udrådnede i forhold til primærslam og biologisk slam fra anlæg med kemisk fosforfjernelse. Endvidere vil termisk hydrolyse øge slamreduktionen i rådnetanken og derved ligeledes øge den mængde fosfor, der frigives fra slammet til vandfasen. Generelt vil en højere koncentration af slam ind på rådnetanken give en større fosforfrigivelse pr. volumen og dermed potentielt en højere koncentration af orthofosfat i vandfasen.

Den opløste fosformængde svarer uanset koncentrationen i vandfasen typisk til 5 – 15 % af den samlede mængde fosfor i det udrådnede slam.

Det typiske indhold af orthofosfat i rejektvandet er erfaringsmæssigt på 100 – 150 mg/l, hvilket er markant lavere end det teoretiske beregnede ud fra den omsatte slammasse. Det skyldes, at en del af den frigivne fosfor genudfældes i rådnetanke med blandt andet magnesium og calcium.

Ud fra teorien om ligevægt mellem fosfor i hhv. vand- og slamfasen er det ønsket at undersøge, om fortynding af udrådnede slam før afvanding kan foranledige en genopløsning af fosfor og dermed forøge koncentrationen af fosfor tilstrækkeligt til at gøre teknologien til fosforindvinding af rejekt mere bæredygtig og økonomisk attraktiv.

3. Forsøgsplanlægning

Indledningsvis er udarbejdet en overordnet projektbeskrivelse, som er præsenteret og diskuteret med udviklingsprojektets samarbejdspartnere på et kick-off møde i januar 2012.

Det er valgt at gennemføre forsøgene med slam fra to forskellige renseanlæg, hhv. Næstved Centralrenseanlæg (NCR) og Spildevandscenter Avedøre (SCA), idet disse anlæg procesmæssigt er forskellige, og dermed forventes sammensætningen af rejektivand ligelede at være forskellig.

Næstved Centralrenseanlæg er et 1-trins renseanlæg og er belastet med ca. 60.000 PE. Det biologiske overskudsslam gennemgår en termisk forbehandling, inden slammet ledes til rådnetanken.

Spildevandscenter Avedøre er et 2-trinsanlæg og er belastet med ca. 320.000 PE. Primærslam og biologisk overskudsslam ledes direkte til rådnetanke.

Der er indsamlet relevante anlægsdata og opstillet massebalancer for slam og fosfor over rådnetanken for de to renseanlæg, og massebalancerne findes i bilag 3.

I massebalancerne er det antaget, at der er 150 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ i vandfasen efter udrådning. Det er endvidere antaget, at al fosfor ud over 1,5 %, der indbygges i slammet ved den biologiske fosforfjernelsesproces, kan genopløses og frigives til vandfasen. Den formodede tilgængelige fosfor for genopløsning efter udrådning på de to anlæg kan herefter estimeres til:

NCR: 66 kg $\text{PO}_4\text{-P/d}$, udover de 6 kg $\text{PO}_4\text{-P/d}$ (150 mg/l i 41 m^3/d), som formodes at findes i vandfasen allerede

SCA: 72 kg $\text{PO}_4\text{-P/d}$, udover de 128 kg $\text{PO}_4\text{-P/d}$ (150 mg/l i 850 m^3/d), som formodes at findes i vandfasen allerede

I marts 2012 blev der som led i forsøgsplanlægningen diskuteret forsøgsopstilling og procesbetingelser, foretaget prøveindsamling, udarbejdet analyseprogram og forsøgsmetode med de involverede samarbejdspartnere.

På basis heraf blev der udarbejdet en detaljeret forsøgsbeskrivelse, jf. afsnit 5 og bilag 2.

Parallelt hermed er gennemført et litteraturstudie og indsamling af viden omkring kommercielle teknologier til genvinding af fosfor fra rejektivand indenfor spildevandsbranchen, jf. bilag 1. Viden herom er overført til rapporten ”Innovationspartnerskab for anvendelse af fosfor fra spildevand og spildevandsslam fra spildevandsforsyninger, Miljøministeriet. Miljøprojekt nr. 1460, 2013” (Fosforpartnerskab, 2013), som indeholder en mere detaljeret beskrivelse af de enkelte teknologier.

4. Forsøgsbeskrivelse

Teknikken for genopløsning af fosfor er blevet undersøgt ved udførelse af simple fortyndingsforsøg i laboratorieskala under kontrollerede procesbetingelser. Renset spildevand er benyttet som fortyndingsmedie. Forsøgene blev gennemført i laboratorieskala på Næstved Centralrenseanlæg ved anvendelse af bægerglas og flokkulator. Der henvises til den udarbejdede forsøgsbeskrivelse i bilag 2.

Forud for forsøget blev der udtaget slamprøver før og efter rådnetankene på de to renseanlæg. Disse prøver blev analyseret for følgende parametre; tørstof, suspenderet stof, Total-N, Total-P, fosfor total og kvælstof total.

Slammet fra prøverne efter rådnetankene blev derefter benyttet i fortyndingsforsøget. På basis af de estimerede tilgængelige mængder af fosfor i slammet blev følgende fortyndinger valgt for at fremme genopløsningen af fosfor:

4.1 Næstved Centralrenseanlæg (NCR)

TABEL 2: FORTYNDINGSRÆKKE PÅ NCR

Glas nummer	Fortyndings	Mængde rensed spildevand der skal tilsættes [L]
A	Ingen fortynding	Intet tilsættes
B	1:2	Der blandes 500 ml slam med 500 ml rensed spildevand
C	1:5	Der blandes 200 ml slam med 800 ml rensed spildevand
D	1:10	Der blandes 100 ml slam med 900 ml rensed spildevand

4.2 Spildevandscenter Avedøre (SCA)

TABEL 3: FORTYNDINGSRÆKKE PÅ SCA

Glas nummer	Fortyndings	Mængde rensed spildevand der skal tilsættes [L]
A	Ingen fortynding	Intet tilsættes
B	1:2	Der blandes 500 ml slam med 500 ml rensed spildevand

Der blev udtaget prøver fra forsøgsopstillingen i henhold til nedenstående tabel.

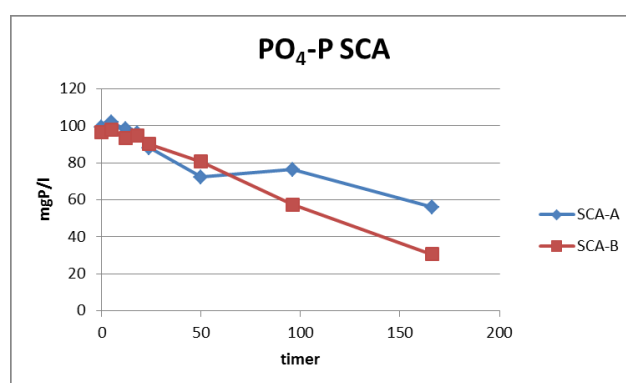
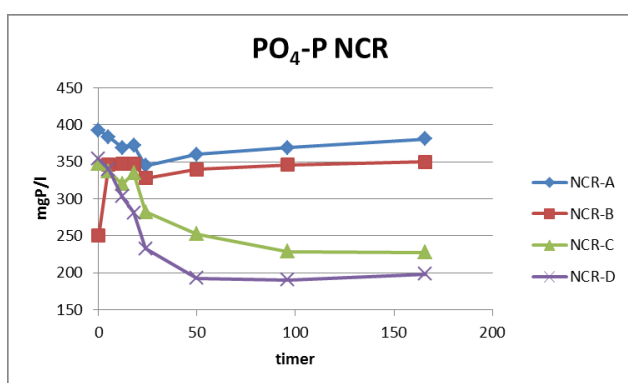
TABEL 4: PRØVEUDTAGNING FRA FORSØGSOPSTILLINGEN

T	Parametre der analyseres for
0h	Temperatur, pH, NH ₄ -N, PO ₄ -P og COD på en filtreret prøve
5h	Temperatur, pH, NH ₄ -N, PO ₄ -P og COD på en filtreret prøve
12h	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
18h	Temperatur, pH, NH ₄ -N, PO ₄ -P og COD på en filtreret prøve
24h	Temperatur, pH, NH ₄ -N, PO ₄ -P og COD på en filtreret prøve
50h	Temperatur, pH, NH ₄ -N, PO ₄ -P og COD på en filtreret prøve
100h (96h)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
166h	Temperatur, pH, NH ₄ -N, PO ₄ -P og COD på en filtreret prøve

5. Resultater

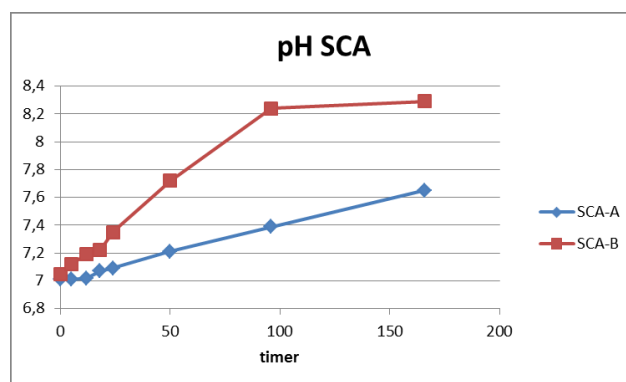
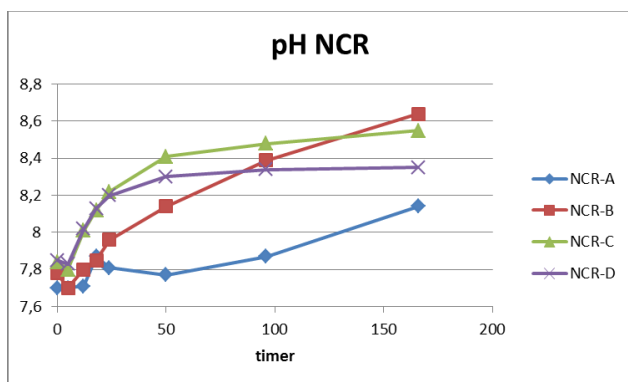
Analyseresultaterne fra de gennemførte forsøg er samlet i bilag 4. Resultatet af $\text{PO}_4\text{-P}$ målingerne samt pH er præsenteret i figurerne nedenfor. Fortyndningsmediet var rensset spildevand fra Næstved Centralrenseanlæg med et meget lavt indhold af $\text{PO}_4\text{-P}$, men med en forholdsvis høj pH på 7,94. Total-P indholdet i slamprøverne, der blev benyttet til forsøgene, var henholdsvis 3300 mg P/l for Næstved Central renseanlæg og 910 mg P/l for Spildevandcenter Avedøre.

I figurerne nedenfor er orthofosfat korrigeret for fortyndingerne.



FIGUR 2 $\text{PO}_4\text{-P}$ MÅLINGERNE FRA FORSØGENE MED SLAM FRA NCR

FIGUR 3 $\text{PO}_4\text{-P}$ MÅLINGERNE FRA FORSØGENE MED SLAM FRA SCA



FIGUR 4 pH MÅLINGERNE FRA FORSØGENE MED SLAM FRA NCR

FIGUR 5 pH MÅLINGERNE FRA FORSØGENE MED SLAM FRA SCA

6. Diskussion

6.1 Resultater

Udgangspunktet for forsøget var en forventning om ca. 150 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ i vandfasen i udrådnings slam, jf. afsnit 3. Målingerne på de ufortyndede prøver viste imidlertid, at koncentration var hhv. ca. 390 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ i prøven fra NCR og 100 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ i prøven fra SCA. Sammenholdes disse koncentrationer med de målte Total-P koncentrationer i slammet, svarer det for NCR's vedkommende til, at 12 %, findes som orthofosfat efter udrådning. For SCA's vedkommende svarer de 100 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ til, at 11 % findes som orthofosfat efter udrådning.

På figurerne med $\text{PO}_4\text{-P}$ resultaterne ses, at der ikke skete den forventede genopløsning af fosfor. I to af forsøgene på slam fra Næstved Centralrenseanlæg (NCR-A og NCR-B) er der et fald i koncentrationer i de første 24 timer, derefter ses en svag stigning, men forøgelsen i koncentrationerne er så lav, at slutkoncentrationerne er lavere end startkoncentrationerne. I tilfældene NCR-C og NCR-D (jf. figur 2), SCA-A og SCA-B (jf. figur 3) falder koncentrationen af $\text{PO}_4\text{-P}$ fra start. Formodningen er, at P udfældes som struvit. Betingelserne for struvit udfældning er tilstedeværelse af $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ og Mg^+ samt høj pH. Fra forsøgsanalyserne vides, at $\text{PO}_4\text{-P}$ og $\text{NH}_4\text{-N}$ er til stede. Det formodes ligeledes, at der er en del Mg^+ til stede, da vi har hårdt vand i denne del af Danmark.

På figurerne 4 og 5 ses, at pH stiger samt at start pH-værdien i de fortyndede prøver (NCR-B, NCR-C, NCR-D og SCA-B) er højere end i de ufortyndede prøver (NCR-A og SCA-A). Det sidste skyldes, at prøverne er fortyndet med rensset spildevand med en pH værdi på ca. 8. Den videre stigning formodes at skyldes CO_2 stripping.

6.2 Videre forsøg

Flere forsøg på at få genopløst fosforen i det udrådnede slam har været afprøvet i mindre skala, uden at de har vist sig interessante at gå videre med.

Anvendelse af kemikalier til pH-justering af vandfasen vil resultere i en øget fosforfrigivelse, men anses ikke for at være en økonomisk rentabel og ressourcemæssig acceptabel løsning.

Videre frem kan der måske findes en rentabel løsning, hvorpå fosfor kan fjernes fra slam- eller vandfasen før rådnetankene. Det vil have den yderligere fordel, at uønsket struvit udfældning i rådnetankssystemet kan udgås.

Konklusion

Forsøgene har vist, at der i udrådnings slam fra henholdsvis Næstved Centralrenseanlæg og Spildevandscenter Avedøre er stor forskel i koncentrationen af orthofosfat. Denne forskel kan henføres til de forskellige anlægsmæssige konfigurationer, herunder særligt forskel i koncentrationen af slam pumpet til udrådning samt den termiske forbehandling af slammet før udrådning på Næstved Centralrenseanlæg. De ca. 390 mg opløst P/l i slammet efter udrådning på Næstved Centralrenseanlæg udgør ca. 12 % af den totale mængde forfor i slammet. På Spildevandscenter Avedøre udgør de ca. 100 mg opløst P/l ca. 11 % af den totale mængde forfor i slammet.

Konklusionen fra de gennemførte screeningsforsøg har vist, at det ved simple fortynding med rensset spildevand ikke har været muligt at genopløse fosfor fra udrådnings slam fra de to udvalgte renseanlæg, henholdsvis Næstved Centralrenseanlæg og Spildevandscenter Avedøre. I de gennemførte forsøg er forekommet en stigning i pH i prøverne, hvilket sandsynligvis er foranlediget af fortyndingsmediet samt en stripning af kuldioxid. På basis af screeningsforsøgene er det vurderet, at denne form for simpel fortynding ikke er velegnet til at bringe mere orthofosfat over i vandfasen. Dermed er teknikken ikke egnet til at øge andelen af orthofosfat i rejektvandet for efterfølgende genindvinding, eksempelvis ved kontrolleret struvitutfældning til gødningsformål.

Referencer

Balslev, Peter og Louis Landgreen "Reduction and recovery of phosphorous from digester centrate" 12th Nordic Wastewater Conference, Helsinki, 2011.

Danmarks statistik (2011) – Landbrug, gartneri og skovbrug.

Formas 2011. Återvinna fosfor - hur bråttom är det?, Formas Fokuserar nr 19, side 182-185, Formas 2011. Sverige.

Fosforpartnerskab, 2013: Innovationspartnerskab for anvendelse af fosfor fra spildevand og spildevandsslam fra spildevandsforsyninger, Miljøministeriet. Miljøprojekt nr. 1460, 2013

Homann, Claus, Aarhus Vand A/s "Case: Fosforgenvinding ved Aarhus Vand A/S – erfaringer og planer" Indlæg IDA Miljø den 31. januar, 2013.

Lars Stoumann Jensen, Institut for Jordbrug og økologi, Københavns Universitet. Foredrag Kemira Water Conference 17. september, 2012.

MST 2012 Fakta om ændring i mængder af spildevandsslam oplysning fra Linda Bagge, Miljøstyrelsen

NaturErhvervsstyrelsen (2012) Danmarkssalg af handelsgødning 2010/2011

Naturstyrelsen (2011) Punktkilder 2010, Naturstyrelsen, Miljøministeriet.

Ottosen, Anita Rye, Nord A/S "Genvinding af fosfor fra bioasker-Teknologisk studie og bæredygtighed" Indlæg IDA Miljø den 31. januar, 2013.

Rasmus Johansen, "Når rørene lukker til – problemer med struvit i slamafvanding", Spildevandsteknisk Tidsskrift, nr. 4, 2011.

Sartorius C. and von Horn, J. "Phosphorus Recovery from Wastewater – State-of-the-art and Future Potential" Nutrient Recovery and Management, 2011 page 380 to 397.

Selenus, O (2011) Teknik och ekonomi avgör fosfortillgångarnas livslängd. Återvinna fosfor - hur bråttom är det?, Formas Fokuserar nr 19, Formas 2011. Side 39-54

Bilag 1: Teknologier til fosforgenvinding fra spildevand og spildevandsslam

Fra væske			
PhoStrip™ Union Carbide Corp.	Anaerob RAS stripping med COD tilsætning CSTR Ca dosering Separering fra slam	CaP gødningsprodukt	USA
PRISA RWTH Aachen University (udfældning)	Anaerob WAS strip Filtrering af rejeckt vand CSTR MgCl dosering Separering fra rejeckt	MAP gødningsprodukt	Tyskland
PEARL™ Ostara	Fluid bed MgCl dosering Separering fra rejeckt	MAP gødningsprodukt	Canada
Crystallactor™ DHV Water BV	Fluid bed MgCl eller CaCl ₂ dosering Separering fra rejeckt	CaP eller MAP gødningsprodukt	Holland
Prophos Universität Karlsruhe	Batch CSTR calcium silicate hydrates (CSHs) dosering. Separering?	CaP gødningsprodukt	Tyskland
Recyphos Institute of Water Chemistry, TU Dresden	Små renseanlæg Fixed-Bed i udløb	FeP?	Tyskland
Phosiedi Universität Karlsruhe	Ionbytning	CaP?	Tyskland
Phosnix™ UNITIKA Ltd	MgCl dosering direkte på hovedstrøm af spildevandsrensning.	MAP gødningsprodukt Helt tilbage fra 1987 Sidste enhed i 1998	Japan
Anphos™ Colsen BV	Aerob behandling med MgCl dosering Mest industri	MAP gødningsprodukt	Holland
NuReSys™ AKWADOK sprl.	CSTR Aerob? eller anaerob? MgCl dosering Industri, gylle mm.	MAP gødningsprodukt	Belgien
MAP SKS SKS	Anaerob fixed film biogas + flotation til SS MgCl udfældning på residue i fluid bed	MAP gødningsprodukt	Japan
FIX-Phos™ Technische Universität Darmstadt	Calcium silicate hydrates (CSHs) dosering før rådnetank	CaP gødningsprodukt	Tyskland
Phospaq™ Paques BV	CSTR med luftstripping og MgCl dosering	MAP gødningsprodukt	Holland
Fra udrådnet slam			
KREPRO	Termisk hydrolyse 140 grader; 4 bar; dosering med Fe	FeP	Sverige
NRS? Seaborne EPM AG	CSTR processer Udrådnet slam til pH 1,5; pH løft til separation af tungmetaller	CaP?	Tyskland
AirPrex™ PCS GmbH	CSTR? på udrådnet slam med luftstripping og MgCl dosering	MAP gødningsprodukt	Tyskland
BERLIN Berliner Wasserbetriebe Re-Water Braunschweig	På udrådnet slam "antiinkrustationsmiddel", MgCl og luftning	MAP gødningsprodukt	Tyskland
LOPROX/PHOXAN	Vådoxidation af udrådnet slam ved pH 1,5 og membranfiltrering	Fosforsyre	
AQUA RECI	374 grader, 220 bar	FeP, AlP eller CaP	

CAMBI	Batch termisk hydrolyse 160 grader; 6 bar	Større frigivelse af P i rejektvand	England?
EXELYS Veolia	Kontinuert termisk hydrolyse 160 grader; 5 bar	Større frigivelse af P i rejektvand	Danmark
Fra aske			
Kommunekemi	Vådkemisk behandling (tilsættes syrer, tungmetaller fjernes og der tilsættes om nødvendigt base)	P-gødning eller P- industrialt	Dansk
DTU	Elektrodialyse (syre tilsættes, elektrolyse og evt. efterfølgende behandling af oprenset væske)	P-gødning eller P- industrialt	Dansk
Mephrec	Metallurgisk (agglomering, forgasning og smeltning i reaktor med ilt)	Slagge/calciumfosfat	Tyskland
Thermophos production	?	?	Holland
Ash dec	Termisk behandling (tilsætning af klor efterfulgt af termisk reaktor ved 1000°C)	P-gødning (NPK)	Østrig
Easy Mining	Ion bytning (tilsætning af svovlsyre, ionbytning, ammoniak tilsættes – metaller fjernes med gips og sand)	P-gødning (ammoniumfosfat eller diammoniumfosfat)	Sverige
Pasch (RüPA)	?	Struvit	Tyskland
Sephos	Lav (1,0) og høj pH for fjernelse af tungmetaller	ALP og CaP	Tyskland
Biocon		H ₃ PO ₄	Danmark
Eberhard		Calciumfosfat	Schweiz
EPHOS			Tyskland

Bilag 2: Notat ”Forsøgsbeskrivelse - Forsøg med genvinding af fosfor”

2.1 Indledning

Nærværende notat indeholder en beskrivelse af de forsøg, der er opstillet i forbindelse med projektet vedrørende genindvinding af fosfor fra spildevandsslam. Følgende renselanlæg deltager i forsøget:

1. Næstved Centralrenseanlæg (NCR)
2. SpildevandsCenter Avedøre (SCA)

Begge anlæg har biologisk fosforfjernelse samt udrådning af biologisk slam, men anlæggene drives forskelligt. Forskellene er vist i Tabel 2.1.

TABEL 2.1: FORSKELLE I DRIFTEN PÅ NCR OG SCA

	NCR	SCA
Forklaringstanke	Nej	Ja
Biologisk fosfor fjernelse	Sidestrøms hydrolyse	Anaerobe fortanke
Forbehandling af biologisk slam	Ja, CAMBI anlæg	Nej
TS % i slam inden rådnetank	8,7 %	3,0 % (2,4 % i BIO-SS og 4,0 % i primær SS)
TS % i slam efter rådnetank	6,5 %	1,9 %
Andel af Kemisk slam i den totale slamproduktion før rådnetank	5,9 %	3,8 %
Andel af kemisk slam i den totale slamproduktion efter rådnetank	12,6 %	5,8 %

På renselanlæg med biologisk fosforfjernelse vil det typisk være nødvendigt at opkoncentrere det biologiske slam inden udrådning på rådnetank. Dette skyldes, at der forekommer en genopløsning af fosfor fra slamfasen til vandfasen under anaerobe forhold. Genopløsning sker som en ligevægt imellem slam og vand, hvor den maksimale fosforkoncentration i vandfasen er ca. 150 mg/l. Under normale driftsforudsætninger vil det således være ønskeligt at drive rådnetanken med en så høj slamkoncentration som muligt, for derved at sikre størst mulig fosformængde i slamfasen samt længst mulig opholdstid i rådnetanken.

Med nærværende forsøg ønskes en størst mulig genopløsning af fosfor fra slamfasen til vandfasen, hvorfor en fortynding er nødvendig. Fortyndingen foretages efter rådnetanken, da det ellers, i praksis, vil skabe problemer for opholdstiden, slamnedbrydningen i rådnetanken samt gasproduktionen fra slammet. Fortyndingsgraden afhænger af slamkoncentrationen efter rådnetanken på det enkelte anlæg, hvorfor der foretages forsøg på anlæg med henholdsvis tykt (5,0 % TS, NCR) og tyndt (1,9 % TS, SCA) slam efter rådnetanken.

2.1.1 Formål

Formålet er at fastslå potentialet for en teknik til genopløsning af fosfor fra udrådnet spildevandsslam før slutfavandingen og dermed øge mængden af tilgængeligt fosfor i rejeckt vandet til genindvinding.

Teknikken omfatter fortynding af udrådnet slam før slutfavandning, hvorved det forventes, at fosfor frigives til vandfasen. Forskydning af ligevægten (af P i henholdsvis vand- og slamfasen) betyder, at en væsentlig større mængde (mere end 50 %) kan udvindes fra rejeckt vandet, som fremkommer efter afvanding af spildevandsslammet.

Teknikken skal i første omgang undersøges ved simple fortyndingsforsøg i laboratorieskala under kontrollerede procesbetingelser, eksempelvis skal indflydelse af fortyndingsgrader, pH forhold og anaerob opholdstid kortlægges. Renset spildevand skal benyttes som fortyndingsmedie.

Forsøgene har til formål at klarlægge følgende for genindvinding af fosfor fra slammet:

1. Fortyndingsgraden for at opnå den størst mulige mængde fosfor i vandfasen.
2. Anaerob opholdstid for størst mulig gen-opløsning af fosfor fra slamfasen til vandfasen
3. Nødvendigheden af hjælpekemikalier til gen-opløsning af fosfor fra slamfasen til vandfasen, eksempelvis syre eller VFA.
4. Procesberegninger med massebalancer over rådnetankssystemet.
5. Beregning af de økonomiske konsekvenser for gen-opløsning af fosfor.

2.2 Projektforløb

Forsøget er delt op i 2 overordnede faser, som beskrevet herunder.

Fase 1: Indledende screening (laboratorieforsøg)

Bestemmelse af fortyndingsfaktorens og opholdstidens indvirkning på overførsel af fosfor fra slamfraktionen til vandfasen, hvorfra fosfor kan udvindes ved udfældning af calcium- og magnesiumammoniumfosfater (struvit).

Forsøgene vil blive lavet i en flokkulator. I bægerglassene tilsættes udrådnet slam, og dette slam vil blive udsat for varierende opholdstider og fortyndingsfaktorer. Der tages analyser af fosforindholdet i henholdsvis slam- og vandfasen for at finde frem til de optimale betingelser for overførsel af fosfor til vandfasen. Prøverne, som udtages fra bægerglassene, filtreres straks, og de filtrerede prøver analyseres for $PO_4\text{-P}$. Der laves en række andre analyser for at karakterisere slammet.

Fase 2: Videregående forsøg (laboratorieforsøg + procesberegninger)

Bestemmelse af optimale procesforhold og nødvendige hjælpekemikalier til udfældning af let omsættelig fosfat under de optimale opløsningsværdier for fosfor fra slam til vandfase før afvanding. De optimale forhold er fundet fra forsøgets første fase.

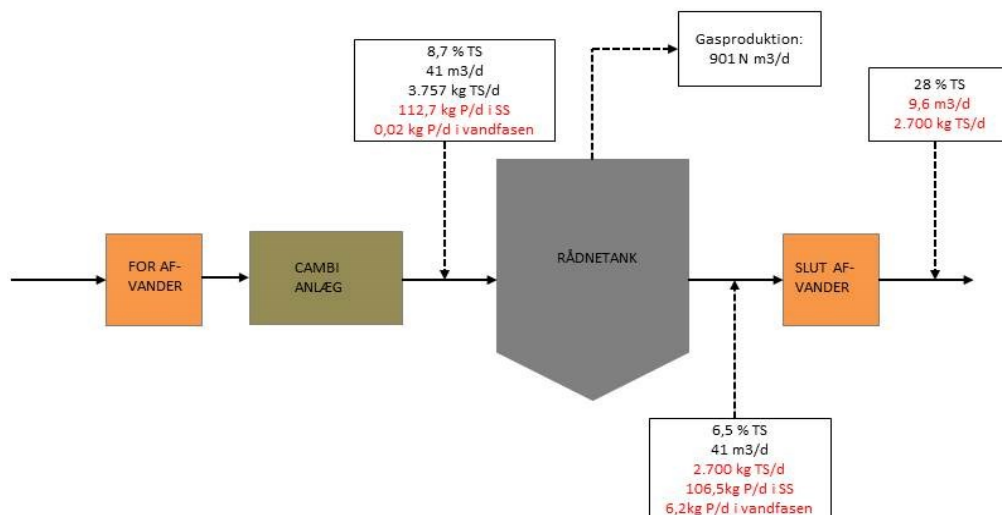
Forsøgene vil foregå i samme flokkulator som i første fase af forsøget.

Laboratorieforsøgene suppleres med procesmæssige beregninger og økonomiske konsekvenser for P genanvendelse på Næstved Centralrenseanlæg.

Der udarbejdes en detaljeret forsøgsbeskrivelse, inklusiv prøvetagning og analyseprogram. Laboratedelen af de 2 faser slås muligvis sammen i den endelige forsøgsbeskrivelse.

2.3 Forsøg: NCR

Nedenstående figur viser en massebalance over slam og fosfor for rådnetankssystemet på NCR.



FIGUR 2.1: MASSEBALANCE FOR NCR (SORTE DATA PÅ FIGUREN ANGIVER AKTUELLE VÆRDI FRA RÅDNETANKSSYSTEMET PÅ NCR I 2008, RÅDATA ANGIVER DATA, HVOR DER ER BRUGT TILNÆRMEDE VÆRDIER)

Følgende antagelser er foretaget for at beregne data markeret med rødt:

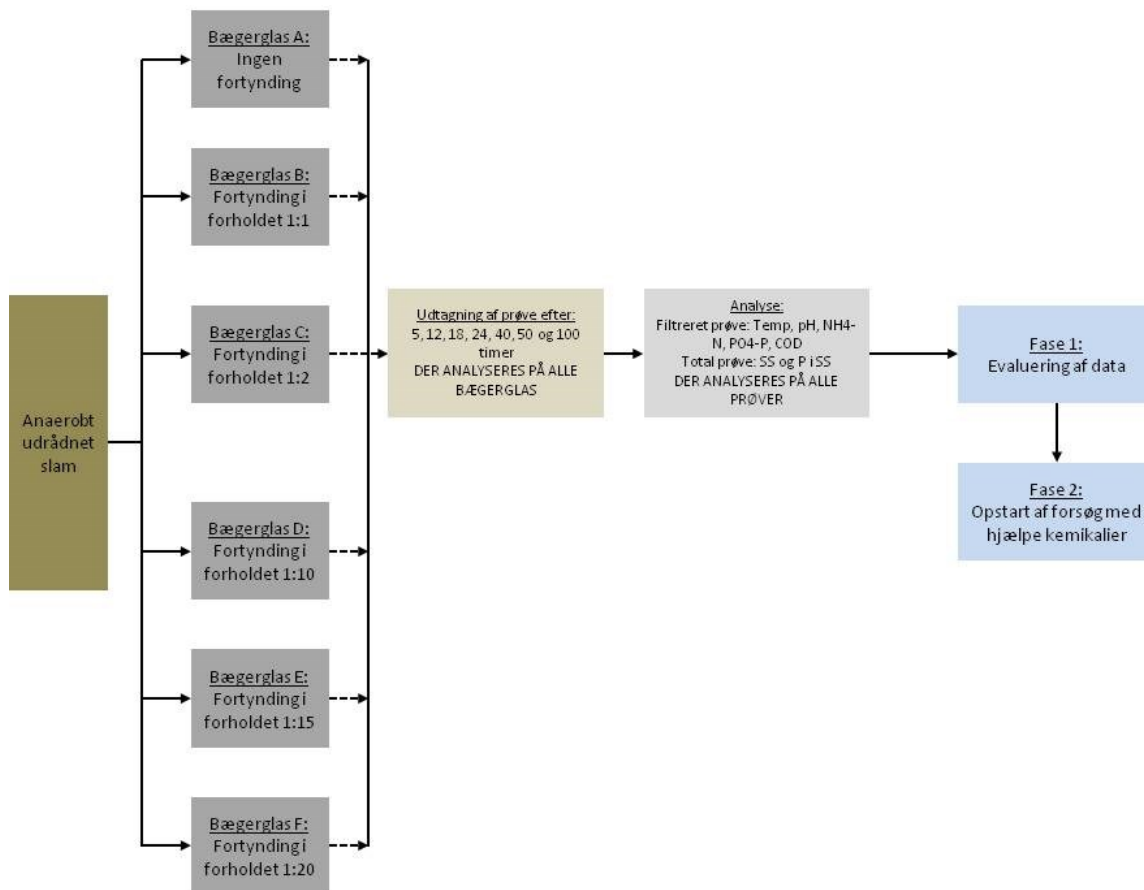
- Det er antaget, at slammet efter rådnæstanken indeholder 5 % TS
- Det er antaget, at slammet indeholder 3 % P
- Det antages, at P koncentrationen i vandfasen er lig med udløbskoncentrationen, som er estimeret til 0,5 mg P/l
- Det antages, at P koncentrationen i vandfasen efter udrådning er 150 mg P/l

2.3.1 Forsøgsbeskrivelse

Nærværende forsøgsbeskrivelse tager udelukkende udgangspunkt i klarlæggelse af de første 2 punkter, beskrevet under afsnit 2.2 Formål. Herunder bestemmelse af den nødvendige fortyndingsgrad samt den nødvendige anaerobe opholdstid for at opnå størst mulig genopløsning af fosfor fra slamfasen til vandfasen.

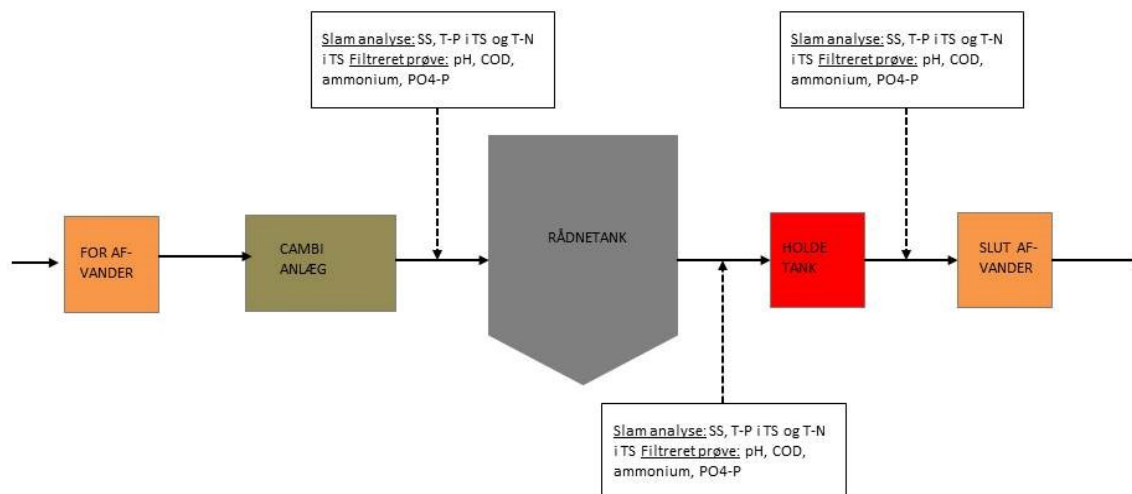
Ud fra massebalancen for rådnæstankssystemet på NCR, Figur 2.1, må det antages, at den totale mængde fosfor indbygget i slammet er 106 kg P/d. Denne mængde er dog ikke tilgængeligt for genopløsning, da en del af dette vil være bundet i den biologiske fraktion af slammet. Den biologiske del udgør ca. 1,5 % P i BIO-SS og kan således beregnes til ca. 40 kg P/d. Mængden af tilgængeligt fosfor for genopløsning kan således beregnes til $106 \text{ kg P/d} - 40 \text{ kg P/d} + 6 \text{ kg P/d} = 72 \text{ kg P/d}$, hvoraf de 6 kg P/d allerede befinder sig i vandfasen. Antages det, at den maksimale koncentration af fosfor i vandfasen er 150 mg P/l, skal slammængden således fortyndes med ca. 12 gange for at opnå en maksimal genopløsning af den maksimale mulige mængde fosfor.

En oversigt over forsøgene ses i Figur 2.2. Som det ses i Figur 2.2 foretages forsøget på NCR med 4 forskellige fortyndingsfaktorer og med en opholdstid på op til 100 timer. Undervejs i forsøget foretages der analyser på filtrerede såvel som totale prøver.



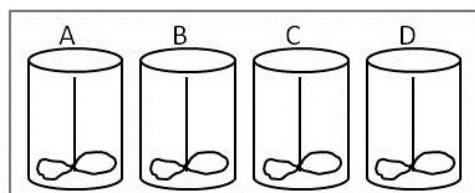
FIGUR 2.2: FORSØGSOVERSIGT OVER SCREENINGSFORSØG I FASE 1

Forsøgsopstillingen skal simulere rådnetanksystemet på NCR, vist på Figur 2.3. Der måles på slammet både før og efter rådnetanken, dog udføres forsøg kun på slammet efter rådnetanken. En oversigt over målepunkter samt måleparametre ses af Figur 2.3.



FIGUR 2.3: MÅLEOVERSIGT PÅ NCR

Forsøget gennemføres i laboratorieskala ved anvendelse af en flokkulator med plads til 4 bægerglas, dog anvendes kun de 4 til forsøgene på NCR. Et eksempel på en flokkulator ses af Figur 2.4.



FIGUR 2.4: FLOKKULATOR TIL ANVENDELSE I SCREENINGSFORSØG

Følgende procedure følges ved gennemførelse af forsøgene på NCR:

- Der udtages en prøve af slammet før – og efter rådnetanken. Prøverne udtages på samme vis (prøve efter rådnetaken udtages fra afløbet på lagertanken). Inden prøven udtages, åbnes hanen og det første slam kasseres. Når der fremkommer en homogen strøm fra hanen, udtages følgende mængder. **Før** rådnetank: 1 L og **efter** rådnetank: 10 L.
- Slammet fra før og efter rådnetanken karakteriseres, inden forsøgene påbegyndes. På hele prøven måles: TS, SS, P i slam og N i slam. P i slam måles som en T-P måling på hele prøven (både vand og slamdelen), hvorved P i slamdelen kan beregnes. Der foretages triplika analyser på den fulde prøve. På en filtreret prøve måles: temperatur, pH, COD, NH₄-N og PO₄-P. Resultaterne registres i medfølgende skema til indberetning.
- Slamprøven fra **før** rådnetanken kasseres efter endt karakterisering
- De 4 bægerglas skal nu fyldes med slam fra prøven **efter** rådnetanken og placeres i flokkulatoren, der igangsættes. Hvert glas fyldes og fortyndes med en forskellig faktor efter Tabel 2. Der fortyndes med rensset spildevand.

TABEL 2.2: FORTYNDINGSRÆKKE PÅ NCR

Glas nummer	Fortyndings	Mængde rensset spildevand der skal tilsættes [L]
A	Ingen fortynding	Intet tilsættes
B	1:2	Der blandes 500 ml slam med 500 ml rensset spildevand
C	1:5	Der blandes 200 ml slam med 800 ml rensset spildevand
D	1:10	Der blandes 100 ml slam med 900 ml rensset spildevand

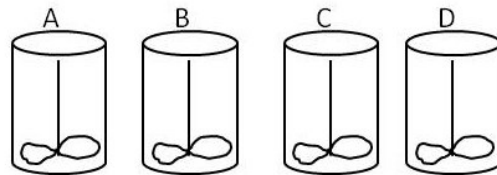
- Der sikres en langsom omrøring i de 4 bægerglas, hvorved det ikke er nødvendigt at benytte låg eller film til udførelse af forsøgene
- Efter igangsætning af omrører tages der analyser ud til tiden t (angivet i Tabel 2.3.). Ved hver prøveudtagning måles der for temperatur, pH, NH₄-N og PO₄-P på en filtreret prøve. Prøven udtages under fuld omrøring.

TABEL 2.3.: PRØVEUDTAGNING PÅ NCR

t (minutter efter opstart)	Parametre der registreres i medfølgende skema til indberetning
300 min (5 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
720 min (12 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
1.080 min (18 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
1.440 min (24 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
3.000 min (50 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve + COD på filtreret prøve
6.000 min (100 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve

- Efter udtagning af prøve og analyse af denne, registreres resultatet i medfølgende Excel ark. Analyseresultaterne er præsenteret i bilag 4.

Ved forsøgene udført som ovenstående vil følgende resultatskema, Figur 2.5, fremkomme (hvor A1 repræsenterer en målt værdi af temperatur, pH, NH₄-N og PO₄-P på en filtreret prøve til tiden t=0 i bægerglas A, A2 repræsenterer en målt værdi af temperatur, pH, NH₄-N og PO₄-P på en filtreret prøve til tiden t=5 i bægerglas A og så videre).



t	0	2	5	10
t = 0 kl. 10, dag 1	A1	B1	C1	D1
t = 5 kl. 15, dag 1	A2	B2	C2	D2
t = 12 kl. 22, dag 1	A3	B3	C3	D3
t = 18 kl. 04, dag 2	A4	B4	C4	D4
t = 24 kl. 10, dag 2	A5	B5	C5	D5
t = 50 kl. 12, dag 3	A6	B6	C6	D6
t = 100 kl. 14, dag 5	A7	B7	C7	D7

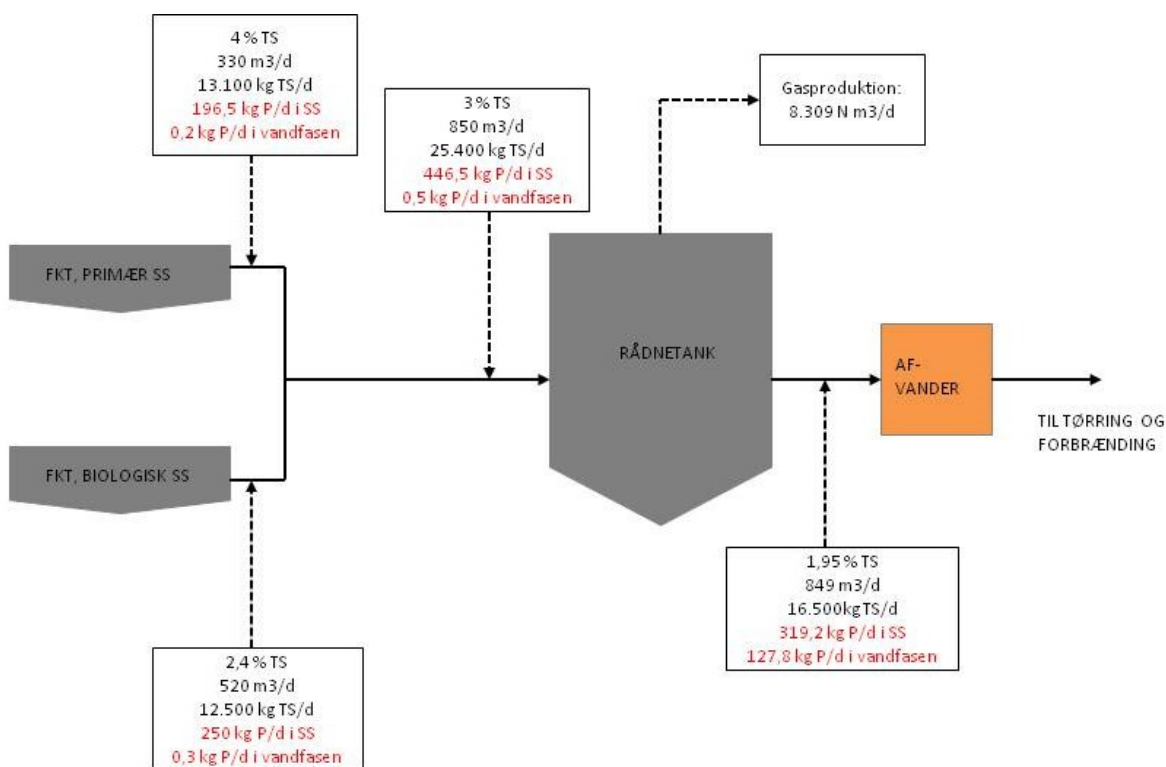
FIGUR 2.5: RESULTATOVERSIGT VED FORSØG PÅ NCR

Under udførelse af forsøgene er det væsentligt, at der tages stilling til, om en eller flere ens værdier fremkommer. Såfremt, eksempelvis, A₄=A₅= maks. P koncentration i vandfasen, vil det ikke være nødvendigt at udføre analyser for A₆ og A₇.

Der arbejdes kun med enkelte analyser i det indledende screeningsforsøg. Dette hensyn er taget i forhold til analysemengden.

2.4 Forsøg: SCA

Nedenstående figur viser en massebalance over slam og fosfor for rådnetankssystemet på SCA. På SCA opkoncentreres det biologiske slam i en tidligere forklaringstank, hvorved der opnås en TS koncentration på 2,4 %.



FIGUR 2.6: MASSEBALANCE FOR SCA (SORTE DATA PÅ FIGUREN) ANGIVER AKTUELLE VÆRDI FRA RÅDNETANKSSYSTEMET PÅ SCA (2010), RØDE DATA ANGIVER DATA, HVOR DER ER BRUGT TILNÆRMEDE VÆRDIER.

Følgende antagelser er foretaget for at beregne data markeret med rødt:

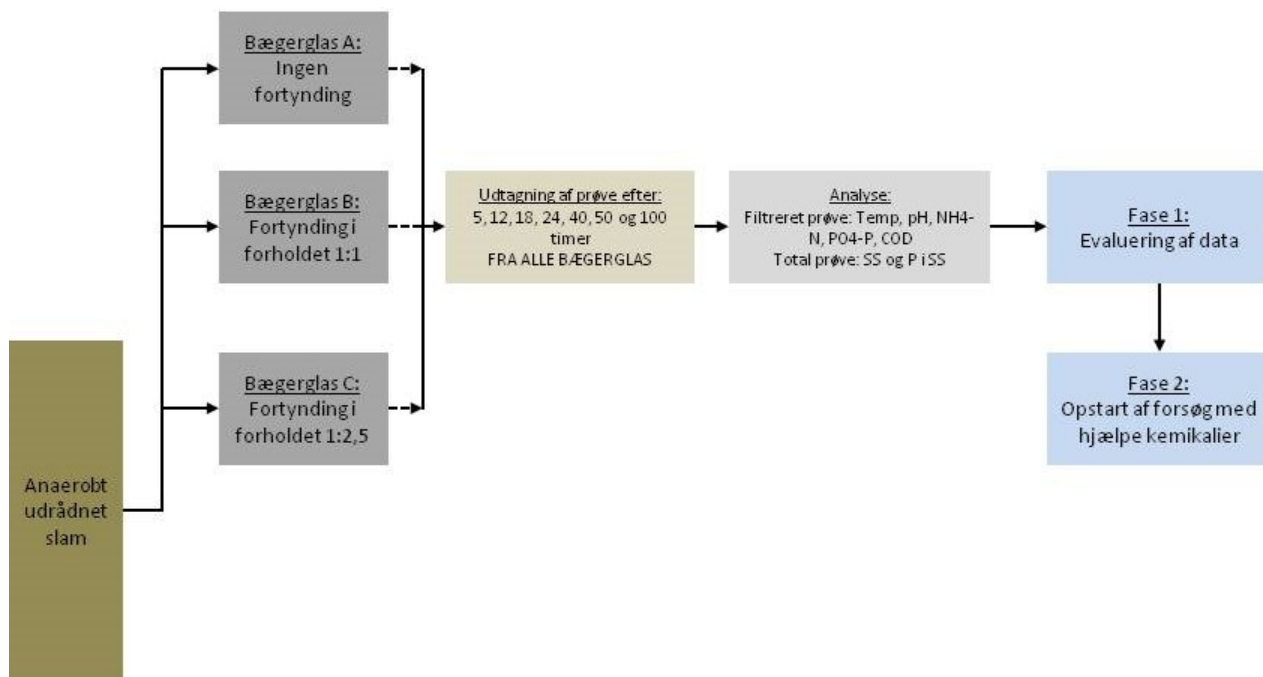
- Det er antaget, at primærslammet indeholder 1,5 % P
- Det er antaget, at det biologiske slam indeholder 2 % P
- Det antages, at P koncentrationen i væskefasen i både det biologiske og det primære slam er lig med udløbskoncentrationen (0,62 mg P/l)
- Det antages at P koncentrationen efter udrådning er 150 mg P/l

2.4.1 Forsøgsbeskrivelse

Nærværende forsøgsbeskrivelse tager udelukkende udgangspunkt i klarlæggelse af de første 2 punkter, beskrevet under afsnittet 2.2 Formål, herunder bestemmelse af den nødvendige fortyndingsgrad samt den nødvendige anaerobe opholdstid for at opnå størst mulig genopløsning af fosfor fra slamfasen til vandfasen.

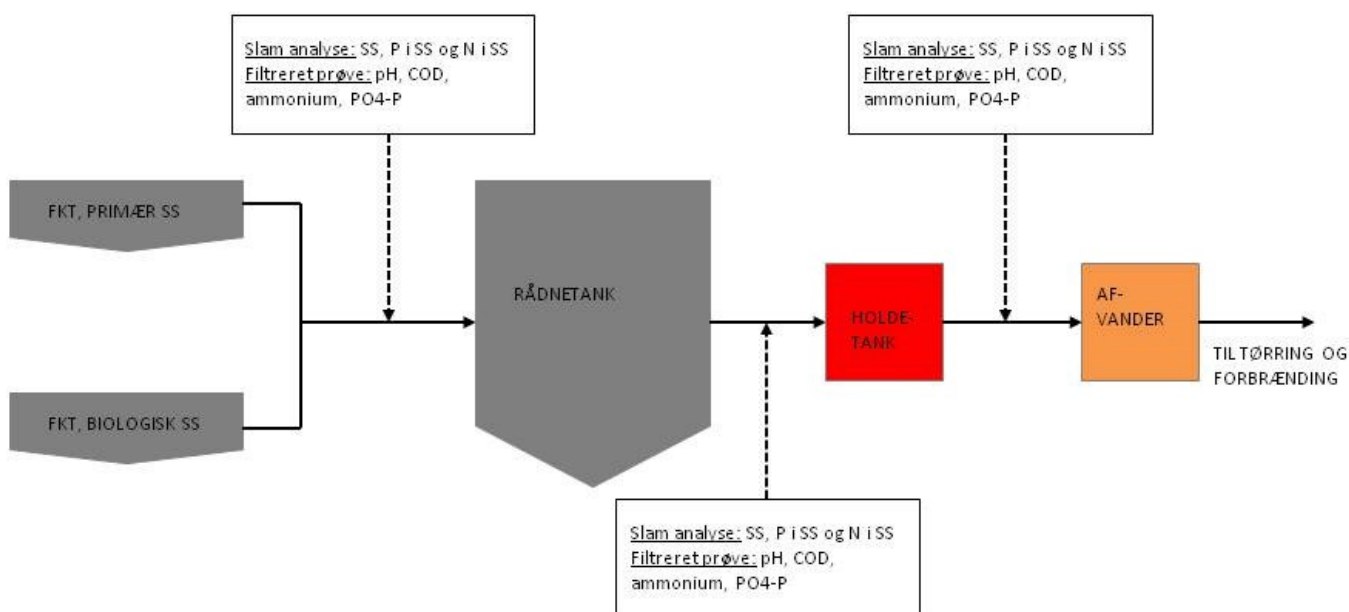
En oversigt over forsøgene ses af Figur 2.7. Ud fra massebalancen, Figur 2.6, må det antages, at den totale mængde fosfor indbygget i slammet er 319 kg P/d. Denne mængde er dog ikke tilgængeligt for genopløsning, da en del af dette vil være bundet i den biologiske fraktion af slammet. Den biologiske del udgør ca. 1,5 % P i BIO-SS og kan således beregnes til ca. 247 kg P/d. Mængden af tilgængeligt fosfor for genopløsning kan således beregnes til $319 \text{ kg P/d} - 247 \text{ kg P/d} + 128 \text{ kg P/d} = 200 \text{ kg P/d}$, hvor de 128 kg P/d allerede befinder sig i vandfasen, og der skal således kun genopløses 72 kg P/d. Antages det, at den maksimale koncentration af fosfor i vandfasen er 150 mg P/l, skal slammængden således fortyndes med under 1 gang for at opnå en maksimal genopløsning af den maksimale mulige mængde fosfor.

Derfor foretages forsøgene kun med en fortyndingsrække på 2 forskellige fortyndinger frem for 6 forskellige, som er tilfældet på NCR.



FIGUR 2.7: FORSØGSOVERSIGT OVER SCREENINGSFORSØG I FASE 1

Forsøgsopstillingen skal simulere rådnetankssystemet på SCA, vist på Figur 2.7. Der måles på slammet både før og efter rådnetanken, dog udføres forsøg kun på slammet efter rådnetanken. En oversigt over målepunkter samt måleparametre ses af Figur 2.8.



FIGUR 2.8: MÅLEOVERSIGT PÅ SCA

Forsøget gennemføres i laboratorieskala ved anvendelse af en flokkulator med plads til 6 bægerglas, hvoraf kun de 2 åbninger bruges til forsøgene på SCA, et eksempel på en flokkulator ses af Figur 2.4.

Følgende procedure følges ved gennemførelse af forsøgene på SCA:

- Der udtages en prøve af slammet før – og efter rådnetanken. Prøverne udtages på samme vis. Inden prøven udtages, åbnes hanen, og det første slam kasseres. Når der fremkommer en homogen mængde fra hanen, udtages følgende mængder. **Før** rådnetank: 1 L og **efter** rådnetank: 5 L.
- Slammet fra før – og efter rådnetanken karakteriseres, inden forsøgene påbegyndes. På hele prøven måles: TS, SS, P i TS og N i TS. P i TS måles som T-P på hele prøven, hvorved P i slammet kan beregnes. Der foretages triplika analyser på den fulde prøve. På en filtreret prøve måles: temperatur, pH, COD, NH₄-N og PO₄-P. Resultaterne registres i medfølgende skema til indberetning.
- Slamprøven fra **før** rådnetanken kasseres efter endt karakterisering.
- De 2 bægerglas skal nu fyldes med slam fra prøven fra **efter** rådnetanken og placeres i flokkulatoren, der igangsættes. Hvert glas fyldes og fortyndes med en forskellig faktor efter Tabel 2.4. Der fortyndes med rensset spildevand.

TABEL 2.4: FORTYNDINGSRÆKKE PÅ SCA

Glas nummer	Fortyndings	Mængde rensset spildevand der skal tilsættes [L]
A	Ingen fortynding	Intet tilsættes
B	1:2	Der blandes 500 ml slam med 500 ml rensset spildevand

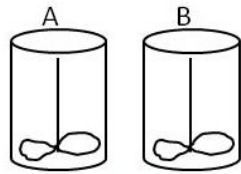
- De 2 bægerglas omrøres med langsom omrøring, hvorved der ikke er behov for låg
- Efter igangsætning af omrører tages der analyser ud til tiden t (angivet i Tabel 2.5). Ved hver prøveudtagning måles der for temperatur, pH, NH₄-N og PO₄-P på en filtreret prøve. Prøven udtages under fuld omrøring.

TABEL 2.5: PRØVEUDTAGNING PÅ SCA

t (minutter efter opstart)	Parametre der registreres i medfølgende skema til indberetning
300 min (5 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
720 min (12 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
1.080 min (18 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
1.440 min (24 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
2.400 min (40 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve
3.000 min (50 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve + COD på filtreret prøve
6.000 min (100 timer)	Temperatur, pH, NH ₄ -N og PO ₄ -P på en filtreret prøve

- Efter udtagning af prøve og analyse af denne, registreres resultatet i medfølgende Excel ark. Analyseresultaterne er præsenteret i bilag 4.

Ved forsøgene udført som ovenstående vil følgende resultatskema fremkomme (hvor A1 repræsenterer en målt værdi af temperatur, pH, NH₄-N og PO₄-P på en filtreret prøve til tiden t=0 i bægerglas A, A2 repræsenterer en målt værdi af temperatur, pH, NH₄-N og PO₄-P på en filtreret prøve til tiden t=5 i bægerglas A og så videre).



t	0	1
t = 0 kl. 10, dag 1	A1	B1
t = 5 kl. 15, dag 1	A2	B2
t = 12 kl. 22, dag 1	A3	B3
t = 18 kl. 04, dag 2	A4	B4
t = 24 kl. 10, dag 2	A5	B5
t = 50 kl. 12, dag 3	A6	B6
t = 100 kl. 14, dag 5	A7	B7

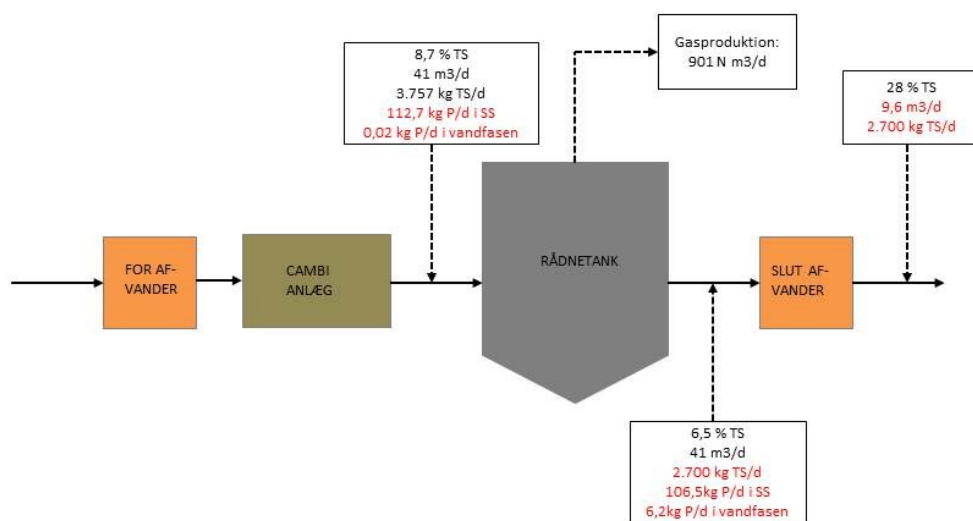
FIGUR 2.9: RESULTATOVERSICHT VED FORSØG PÅ SCA

Under udførelse af forsøgene er det væsentligt, at der tages stilling til, om en eller flere ens værdier fremkommer. Såfremt, eksempelvis, $A_4=A_5=$ maks. P koncentration i vandfasen, vil det ikke være nødvendigt at udføre analyser for A6 og A7.

Der arbejdes kun med enkelte analyser i det indledende screeningsforsøg. Dette hensyn er taget i forhold til analysemengden.

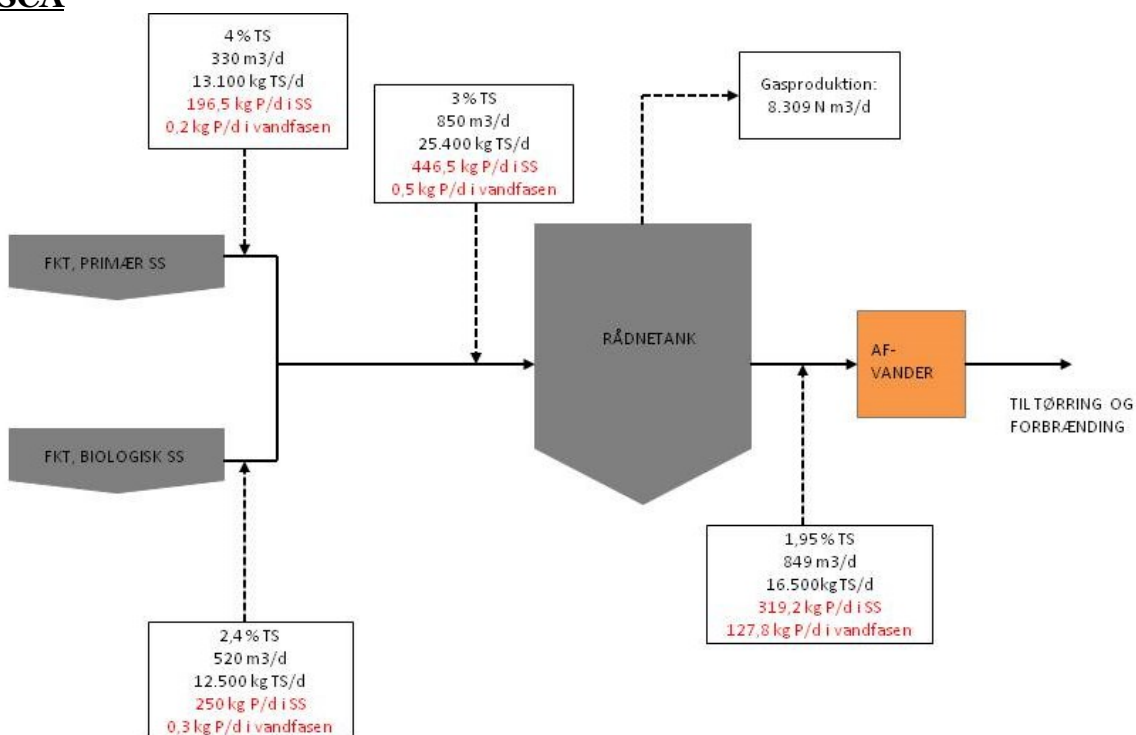
Bilag 3: Massebalancer over slam og fosfor for rådneta­nkssystemerne på NCR og SCA

NCR



FIGUR 3.1: MASSEBALANCE FOR NCR (SORTE DATA PÅ FIGUREN ANGIVER AKTUELLE VÆRDI FRA RÅDNETANKSYSTEMET PÅ NCR I 2008, RØDE DATA ANGIVER DATA HVOR DER ER BRUGT TILNÆRMEDE VÆRDIER)

SCA



FIGUR 3.2: MASSEBALANCE FOR SCA (SORTE DATA PÅ FIGUREN ANGIVER AKTUELLE VÆRDI FRA RÅDNETANKSYSTEMET PÅ SCA I 2010, RØDE DATA ANGIVER DATA HVOR DER ER BRUGT TILNÆRMEDE VÆRDIER)

Bilag 4: Analyseresultater

Analyseresultater P forsøg slam NCR

TABEL 4.1 NCR FORTYNDING: INGEN FORTYNDING

Tid (h)	Prøve	Fortynding FF	Dato	Temp (°C)	pH	Fortynding FF	NH ₄ -N filtreret (mg/l)	NH ₄ -N korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	PO ₄ -P filtreret (mg/l)	PO ₄ -P korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	COD filtreret (mg/l)	COD Korrigeret (mg/l)
0	A-NCR	0	23-04-12 09:05	28,4	7,7	30	87,6	2628	2628	30	13,1	393	393	-	4822	4822
5	A-NCR	0	23-04-12 14:05	29,1	7,7	30	82,1	2463	2463	30	12,8	384	384	-	4789	4789
12	A-NCR	0	23-04-12 21:05	23,9	7,71	30	82,4	2472	2472	30	12,3	369	369			
18	A-NCR	0	24-04-12 03:05	22,8	7,87	30	83,6	2508	2508	30	12,4	372	372	-	4588	4588
24	A-NCR	0	24-04-12 09:10	21,7	7,81	30	78	2340	2340	30	11,5	345	345	-	4340	4340
50	A-NCR	0	25-04-12 11:00	21,2	7,77	30	84,3	2529	2529	30	12	360	360	-	4620	4620
96	A-NCR	0	27-04-12 08:30	21,5	7,87	30	81,1	2433	2433	30	12,3	369	369			
166	A-NCR	0	30-04-12 07:20	19,9	8,14	30	78,3	2349	2349	30	12,7	381	381	-	4679	4679

TABEL 4.2 NCR FORTYNDING: 1:2

Tid (h)	Prøve	Fortynding FF	Dato	Temp (°C)	pH	Fortynding FF	NH ₄ -N filtreret (mg/l)	NH ₄ -N korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	PO ₄ -P filtreret (mg/l)	PO ₄ -P korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	COD filtreret (mg/l)	COD Korrigeret (mg/l)
0	B-NCR	2	23-04-12 09:05	22,7	7,78	10	90,1	901	1802	10	12,5	125	250		1769	3538
5	B-NCR	2	23-04-12 14:05	26,9	7,7	10	120	1200	2400	10	17,3	173	346	-	2487	4974
12	B-NCR	2	23-04-12 21:05	23,3	7,8	10	118	1180	2360	10	17,4	174	348			
18	B-NCR	2	24-04-12 03:05	22,9	7,85	10	128	1280	2560	10	17,4	174	348	-	2409	4818
24	B-NCR	2	24-04-12 09:10	22,2	7,96	10	120	1200	2400	10	16,4	164	328	-	2318	4636
50	B-NCR	2	25-04-12 11:00	21,3	8,14	10	123	1230	2460	10	17	170	340	-	2375	4750
96	B-NCR	2	27-04-12 08:30	21,4	8,39	10	124	1240	2480	10	17,3	173	346			
166	B-NCR	2	30-04-12 07:20	19,9	8,64	10	123	1230	2460	10	17,5	175	350	-	2461	4922

TABEL 4.3 NCR FORTYNDING: 1:5

Tid (h)	Prøve	Fortynding FF	Dato	Temp (°C)	pH	Fortynding FF	NH ₄ -N filtreret (mg/l)	NH ₄ -N korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	PO ₄ -P filtreret (mg/l)	PO ₄ -P korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	COD filtreret (mg/l)	COD Korrigeret (mg/l)
0	C-NCR	5	23-04-12 09:05	15,2	7,84	5	106	530	2650	5	13,9	69,5	347,5	-	594	2970
5	C-NCR	5	23-04-12 14:05	25,2	7,8	5	102	510	2550	5	13,5	67,5	337,5	-	1081	5405
12	C-NCR	5	23-04-12 21:05	23,1	8,01	5	102	510	2550	5	12,8	64	320			
18	C-NCR	5	24-04-12 03:05	22,9	8,12	5	107	535	2675	5	13,4	67	335	-	1094	5470
24	C-NCR	5	24-04-12 09:10	21,7	8,22	5	104	520	2600	5	11,3	56,5	282,5	-	1003	5015
50	C-NCR	5	25-04-12 11:00	21,2	8,41	5	105	525	2625	5	10,1	50,5	252,5	-	1002	5010
96	C-NCR	5	27-04-12 08:30	21,4	8,48	5	101	505	2525	5	9,15	45,75	228,75			
166	C-NCR	5	30-04-12 07:20	20	8,55	5	99,7	498,5	2493	5	9,1	45,5	227,5	-	1051	5255

TABEL 4.4 NCR FORTYNDING 1:10

Tid (h)	Prøve	Fortynding FF	Dato	Temp (°C)	pH	Fortynding FF	NH ₄ -N filtreret (mg/l)	NH ₄ -N korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	PO ₄ -P filtreret (mg/l)	PO ₄ -P korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	COD filtreret (mg/l)	COD Korrigeret (mg/l)
0	D-NCR	10	23-04-12 09:05	13,4	7,85	2	133	266	2660	2	17,7	35,4	354	-	594	5940
5	D-NCR	10	23-04-12 14:05	24,9	7,83	2	131	262	2620	2	17	34	340	-	628	6280
12	D-NCR	10	23-04-12 21:05	23	8,02	3	90,5	271,5	2715	3	10,1	30,3	303			
18	D-NCR	10	24-04-12 03:05	22,9	8,13	3	93,1	279,3	2793	3	9,37	28,11	281,1	-	606	6060
24	D-NCR	10	24-04-12 09:10	22,3	8,2	3	91,5	274,5	2745	3	7,75	23,25	232,5	-	545	5450
50	D-NCR	10	25-04-12 11:00	21,3	8,3	3	91,3	273,9	2739	3	6,42	19,26	192,6	-	553	5530
96	D-NCR	10	27-04-12 08:30	21,4	8,34	3	88,4	265,2	2652	3	6,35	19,05	190,5			
166	D-NCR	10	30-04-12 07:20	20	8,35	3	92	276	2760	3	6,61	19,83	198,3	-	599	5990

Analyseresultater P forsøg slam SCA

TABEL 4.5 SCA FORTYNDING: INGEN FORTYNDING

Tid (h)	Prøve	Fortynding FF	Dato	Temp (°C)	pH	Fortynding FF	NH ₄ -N filtreret (mg/l)	NH ₄ -N korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	PO ₄ -P filtreret (mg/l)	PO ₄ -P korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	COD filtreret (mg/l)	COD Korrigeret (mg/l)
0	E-SCA	0	23-04-12 09:05	29,2	7,01	10	55,2	552	552	10	9,95	99,5	99,5	-	399	399
5	E-SCA	0	23-04-12 14:05	25,6	7,01	10	54,2	542	542	10	10,2	102	102	-	370	370
12	E-SCA	0	23-04-12 21:05	23,3	7,02	10	53,7	537	537	10	9,82	98,2	98,2			
18	E-SCA	0	24-04-12 03:05	23,1	7,07	10	55,4	554	554	10	9,63	96,3	96,3	-	350	350
24	E-SCA	0	24-04-12 09:10	21,9	7,09	10	54,6	546	546	10	8,81	88,1	88,1	-	331	331
50	E-SCA	0	25-04-12 11:00	21,6	7,21	10	55,6	556	556	10	7,23	72,3	72,3	-	344	344
96	E-SCA	0	27-04-12 08:30	21,7	7,39	10	55,4	554	554	10	7,65	76,5	76,5			
166	E-SCA	0	30-04-12 07:20	20,3	7,65	10	54,1	541	541	10	5,61	56,1	56,1	-	366	366

TABEL 4.6 SCA FORTYNDING: 1:2

Tid (h)	Prøve	Fortynding FF	Dato	Temp (°C)	pH	Fortynding FF	NH ₄ -N filtreret (mg/l)	NH ₄ -N korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	PO ₄ -P filtreret (mg/l)	PO ₄ -P korrigeret (mg/l)	Korrigeret for oprindelig fortynding i mixer	Fortynding FF	COD filtreret (mg/l)	COD Korrigeret (mg/l)
0	F-SCA	2	23-04-12 09:05	19,2	7,05	5	51,2	256	512	4	12,1	48,4	96,8	-	214	428
5	F-SCA	2	23-04-12 14:05	24,6	7,12	5	51,8	259	518	5	9,81	49,05	98,1	-	216	432
12	F-SCA	2	23-04-12 21:05	24	7,19	5	50,3	251,5	503	5	9,33	46,65	93,3			
18	F-SCA	2	24-04-12 03:05	23,9	7,22	5	52	260	520	5	9,48	47,4	94,8	-	219	438
24	F-SCA	2	24-04-12 09:10	22,9	7,35	5	51,9	259,5	519	5	9,02	45,1	90,2	-	191	382
50	F-SCA	2	25-04-12 11:00	22,3	7,72	5	52,9	264,5	529	5	8,07	40,35	80,7	-	212	424
96	F-SCA	2	27-04-12 08:30	21,9	8,24	5	50,2	251	502	5	5,74	28,7	57,4			
166	F-SCA	2	30-04-12 07:20	20,8	8,29	5	48,4	242	484	5	3,06	15,3	30,6	-	306	612

Fosforanvendelse fra spildevandsslam

I denne rapport er beskrevet baggrund, forsøg og resultater af udviklingsprojektet, der har haft til formål, at vurdere potentialet for en teknik til genopløsning af fosfor fra udrådnets spildevandsslam.

Resultaterne fra indledende screeningsforsøg viste, at teknikken ikke var velegnet til genløse fosfor og på basis heraf blev det besluttet ikke at gå videre med yderligere forsøg.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
DK - 1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk