

Slutrapport SLF

Sammanfattning

Målet av projektet var att utveckla och optimera en metod för utvinning av näringsämnen, i handelsgödselform, från avloppsvatten. Vilket löser ett aktuellt samhällsproblem och bidrar till ökad resurshushållning i samhället. Avsikten var att återvinna P, S och N i vattenlöslig, oorganisk saltform. Fördelen med att återvinna näringsämnen som lösliga salter är (i) en hög tillgänglighet av näringsämnen för växterna under växtsäsongen, (ii) möjligheten att sprida de återvunna näringsämnena såsom handelsgödsel eller i flytande form med precision och (iii) billig transport som möjliggör en användning i hela landet.

Återvinningsprocessen är baserad på avlägsnandet av lösta oorganiska joner från avloppsvatten genom jonbyte. Näringsämnena från jonbytaren återvinns i form av oorganisk lösning under regenereringen. Lösningen koncentreras i jonbytarprocessen och gödselmedlet kristalliseras från de koncentrerade oorganiska lösningarna. De utförda experimenten visar att det är möjligt att koncentrera P, S och N, i form av ammoniumsalter med en låg halt av organiskt material (0.35% C). Experimenten visade också att den återvunna produkten har ett lågt tungmetallinnehåll och uppfyller därmed kraven på de bästa fosforgödselmedlen. Metoden har potential att bidra till en hushållning med naturresurserna genom att växtnäring kan recirkuleras till lantbruket genom ”gröna” gödselmedel på ett effektivt sätt.

Bakgrund

I april 1999 antog riksdagen 15 miljö kvalitetsmål varav flera är kopplade till kretslopp och återanvändning i syfte att skapa ett långsiktigt uthålligt samhälle. Ett viktigt delmål gäller återföring av fosfor och andra näringsämnen från stad till land, utan risk för hälsa och miljö. En utredning har gjorts av naturvårdsverket (2002a) för att kunna sätta de mål som skall gälla för återföring av näringsämnen från avlopp till jordbruksmark. Utredningen rekommenderade att år 2015 ska minst 60% av fosfor i avlopp återföras till produktiv mark, varav minst hälften bör återföras till åkermark. Utredningen visar också att det finns starka skäl till ett bredare synsätt och flera näringsämnen förutom fosfor nämligen svavel, kväve och kalium berörs. Andra faktorer som påverkar intresset för fosforåtervinning ur avloppsvatten är att världens fosfatfyndigheter är begränsade och beräknas räcka i ytterligare 50 - 100 år (Driver et al., 1999). Råfosfat är utgångsmaterialet vid tillverkning av handelsgödsel och detergenter. Fyndigheterna är ofta orena och innehåller allt högre kadmiumhalter, vilket ej är önskvärt.

Målet om ett hållbart samhälle har lett till att nya metoder som möjliggör återvinning av fosfor från avloppsvatten utvecklas på olika håll i världen. De flesta återvinningsteknologier befinner sig fortfarande i ett forsknings- och utvecklingsstadium, endast ett fåtal har implementerats i större skala. I Naturvårdsverkets utredning (2002b) har sex system för återföring av fosfor från avlopp studerats och jämförts med ett referenssystem. De beräknade kostnaderna för de olika återvinningsalternativen visar att system för återvinning av näringsämnen är mer lönsamma än urin- och klosettattenseparation. Direkt användning av avloppsslam är naturligtvis det billigaste alternativet, men kostnaderna för att förbättra kvaliteten på avloppsslam så att spridning på jordbruksmark kan tillåtas är okända. I Sverige är det i praktiken inte möjligt att

använda avloppsslam i växtodlingar pga krav från livsmedelindustrin. Förutom en icke-optimal sammansättning av näringsämnen, reducerar det höga innehållet av metallutfällningar (järn eller aluminium) tillgängligheten av fosfor. Med andra ord avloppsslam är inte ett optimalt gödselmedel.

Nya system för återvinning av näringsämnen

Hittills har återvinningen fokuserat mest på fosfor och mindre på kväve främst beroende på att inga krav har ställts för återvinning av kväve ur avloppsvatten utan enbart för kvävereduktion. De nya teknologierna för fosforåtervinning är: i) fosforfällning som kalciumfosfat (Giesen, 1999); ii) fosforfällning som struvit (magnesiumammoniumfosfat) från avloppsvatten (Ueno and Fujii, 2001), eller efter koncentrerings med jonbytare (Liberti et al., 2001); iii) fosforfällt slam återfälls som ren järnfosfat (Karlsson, 2001); iv) fosfor återvinns genom att bränna slam, lösa upp askan med syror och sedan använda jonbytare för separation av P från andra joner (Jensen, 2000).

Som framgår ovan innebär fosforåtervinning oftast fällning av P till antingen kalciumfosfat, struvit eller järnfosfat. Dessa produkter är dock inte anpassade för en effektiv växtodling. Kalciumfosfat precis som råfosfat (apatit) från fosforfyndigheter, är svårslöslig och en direkt tillförsel till marken innebär en ineffektiv användning. Därför används det främst i industrin som ersättning för råfosfat och omvandlas till lösliga former igen. Förhållandet mellan N och P i struvit (1:1) är inte optimalt. Vidare är tillgängligheten av fosfor ännu oviss (Johnston and Richards, 2003). Struvit kan inte behandlas i fosforindustrin pga magnesium innehållet och måste användas som gödselmedel. Vidare är de återvunna struvitkristallerna svåra att hantera och sprida och måste granuleras. Järn- eller aluminiumfosfat som uppstår vid dagens fällning av fosfor i reningsverket är en svårslöslig produkt och dess fosforverkan i marken är begränsad. Sammanfattningsvis kan man säga att alla hittills återvunna gödsel- produkter ur avloppsvatten har ett ur växtnäringsperspektiv lågt värde, trots att dessa ej innehåller oönskade föroreningar. Det finns behov av teknologier som kan möjliggöra återvinning av fosfor i form av ett vattenlösligt, oorganiskt gödselmedel av hög kvalitet.

Material och metoder

De utförda experimenten framfördes med syfte att: i) klarlägga effektiviteten i reningen av avloppsvattnet med den utvecklade jonbytarmetoden, ii) bestämma innehåll av tungmetaller i växtnäringskompositionen, iii) fastställa komposition av den utvunna växtnärings, N, P och S. iv) finna den högsta koncentrationen av växtnäringsfraktionen, och v) optimera metoden i syfte att minimera driftskostnaden och därmed priset på växtnärings.

För att utvärdera metoden med hänsyn till ovannämnda kriterier utfördes experiment i ett laboratorie- jonbytarsystem i liten skala vid SLU samt i ett laboratorie-jonbytarsystem i stor skala byggt på plats vid Vassunda avloppsreningsverk utanför Uppsala. Det av jonbytarsystemet behandlade avloppsvattnet uppsamlades i reningsverket efter det biologiska behandlingsstadiet och före det kemiska fosforfällningstadiet. En förbehandling av det uppsamlade avloppsvattnet gjordes med sandfiltrering eller med en kombination av sandfiltrering och aktiverat kol. En kemisk analys av avloppsvattnet utfördes före och efter jonbytarbehandlingen och de återvunna lösningarna från jonbytarprocesserna uppsamlades också för analysering. I resten av experimenten bereddes artificiellt avloppsvatten genom att blanda kemikalier i syfte att producera näringslösningar med olika sammansättningar. Från dessa lösningar återvanns en växtnäringsprodukt genom användande av jonbytar-teknologi.

Kemisk analys av lösningarna utfördes före och efter jonbytarbehandlingen och de återvunna lösningarna från jonbytarprocesserna uppsamlades också för analys.

Resultat

Effektiviteten i reningen av avloppsvattnet med metoden

Fosfor kunde avlägsnas i tillräcklig hög grad med jonbytar-teknologi. Enligt de utförda experimenten kunde koncentrationen av total fosfor i avloppsvattnet reduceras från 8 mg P per liter till omkring 0.1 mg P per liter, vilket ligger under gränsen för det tillåtna miljövärdet (< 0.3 mg P per liter). Vidare visade det sig att utbytet av anjoner i avloppsvatten med bikarbonat (den anjon som användes vid bytet) inte resulterade i någon förändring av pH värdet i avloppsvattnet. Utsläppet av det behandlade avloppsvattnet är således godkänt ur miljösynpunkt eftersom pH-värdet förblir neutralt.

Komposition av den utvunna växtnäringen med avseende på N, P och S

Affinitet för de olika anjonerna skiljer sig i följande ordning: klorid < nitrat << sulfat ≤ fosfat. Förhållandet S / P i avloppsvattnet befanns vara ~2.5. The composition of the återvunna torra växtnäringsprodukten is presented in table 1.

Tabell 1. Exempel på en återvunnen torr växtnäringsprodukt erhållen med den nya jonbytarprocessen för återvinning av näringsämnen. Produkten återvanns ur avloppsvatten från Vassunda utanför Uppsala.

Komposition	% av vikten
Ammoniumfosfat (NH ₄) ₂ HPO ₄	9.3
Ammoniumsulfat (NH ₄) ₂ SO ₄	38.3
Ammoniumnitrat NH ₄ NO ₃	4.23
Ammoniumklorid NH ₄ Cl	35.5
Total kol	0.35
Kadmium	~3 mg Cd kg ⁻¹ P

Koncentrationen av växtnäringsfraktionen

De erhållna resultaten visar att det teoretiskt är möjligt att koncentrera näringsanjoner upp till gränsen för lösligheten. I experimenten kunde fosfat koncentreras genom jonbytar-teknologi från omkring 0.0096 mol liter⁻¹ till 1.4 mol liter⁻¹ som ammoniumfosfat (ledningsförmåga 80 mS cm⁻¹) Vidare visade det sig att det är möjligt att skilja ammoniumfosfat från övriga ammoniumsalter genom utfällning av tri-ammoniumfosfat (lösbarheten sänkes i vätske-ammoniak vid högt pH). Resultaten visar vidare att en viss kromatografisk effekt inträffar under regenerationen, men att den inte ändrar sammansättningen av den återvunna produkten.

Innehåll av tungmetaller i växtnäringslösningen (eluat)

Tungmetallinnehållet i den återvunna växtnäringslösningen har visat sig vara lågt (~3 mg Cd kg per P). Flera metaller förekommer i form av katjoner och adsorberas då inte av anjonbytar-massan och ingår således inte i växtnäringsprodukten. Övriga metaller såsom Ni, Zn, Cu var också relativt låga (216 mg Zn per kg P, 5668 mg Zn per kg P, 5419 mg Cu per kg P)

Diskussion

Experimenten visade att fosfor kan återvinnas i form av ett vattenlösligt, oorganiskt gödselmedel av hög kvalitet (hög växttillgänglighet av fosfor, låg tungmetaller innehåll samt ett balanserat växtnäringsinnehåll) i hög effektivitet och till en låg kostnad.

Förbud på deponering av organiskt material och krav på resursåtervinning tvingar de svenska myndigheterna att överväga förbränning av avloppsslam. Utvinning av fosfor ur aska är dock idag mer aktuell. Den utvecklade jonbytarprocessen kan användas för återvinning av fosfor ur aska efter upplösning med syra. Fortsättnings projekt är på gång för utvecklandet av fosfor återvinning ur aska. Den tvärvetenskapliga karaktären på projektet sammanför specialister från fyra organisationer (EIR Technology AB, Svenska Lantmännen, Sveriges Lantbruksuniversitet, och Kungl. Tekniska Högskolan), var och en bidrar med väsentliga kunskaper för att lösa det specifika problemet med fosforåtervinning i ett modernt samhälle genom framställning av gödselprodukter av hög kvalitet lämpliga för modernt jordbruk.

Publikationer ifrån projektet

Peer Reviewed Articles

Kirchmann H., Nyamangara, and Cohen Y., (2005), "Recycling municipal wastes in future – from organic to inorganic forms?", *Soil Use and Management 21* (in press)

Cohen Y., and Kirchmann H. (2005) Changes in the solubility of tri-ammonium phosphate in an excess of ammonia. *Environmental Technology* – ready for submission

Cohen Y., and Kirchmann H. (2005) A new process for concentrating ion exchange eluates. *Water Research* – ready for submission.

Cohen Y., and Kirchmann H. (2005) Fertilizer recovery from sewage sludge. *Environmental Technology* – ready for submission

Popular Science Publications

Cohen Y., (2005), Olika sätt att utvinna fosfor ur avloppsvatten. *Föredrag hållna på Kungl. Skogs- och Lantbruksakademien 3 mars 2005*. Institutionen för markvetenskap Avd. för växtnäringslära Rapport 211. ISSN 0348-3541

Patent

Cohen, Y., Kirchmann, H. & Enfält P. (2005) Preliminary title: An ion exchange method concentrating dissolved P from waste streams to be used as P fertilizers. Swedish and International Patent (Swedish patent application in preparation)

Populärvetenskaplig redovisning

Ett svenskt miljömål som nyligen föreslagits av Naturvårdsverket, anger att minst 30% av fosforinnehållet i avlopp skall återanvändas/recirkuleras till jordbruket senast år 2015. Tidigare har avloppsslam kunnat spridas direkt på åkermark, detta är dock ej längre möjligt på grund av att den svenska livsmedelsindustrin inte accepterar produkter som gödslats med avloppsslam. Den huvudsakliga anledningen till detta är att slammet innehåller tungmetaller och organiska föroreningar. Konsekvensen av denna avloppsslam hanteringen är att näringsämnen i avloppsslam inte återanvänds i jordbruket. Det finns behov för teknologier som kan möjliggöra återändring av näringsämnen från avlopp i jordbruk. Syftet med projektet var

att utveckla och optimera en metod för utvinning av näringsämnen, i handelsgödsel-form, från avloppsvatten. Vilket bidrar till ökad resurshushållning i samhället. Avsikten var att återvinna P, S och N i vattenlöslig, oorganisk saltform. Fördelen med att återvinna näringsämnen som lösliga salter är (i) en hög tillgänglighet av näringsämnen för växterna under växtsäsongen, (ii) möjligheten att sprida de återvunna näringsämnena såsom handelsgödsel eller i flytande form med precision och (iii) billig transport som möjliggör en användning i hela landet. Återvinningsprocessen är baserad på avlägsnandet av lösta oorganiska joner från avloppsvatten genom jonbyte. Näringsämnena från jonbytaren återvinns i form av oorganisk lösning under regenereringen. Lösningen koncentreras i jonbytarprocessen och gödselmedlet kristalliseras från de koncentrerade oorganiska lösningarna. De utförda experimenten visar att det är möjligt att koncentrera P, S och N, i form av ammoniumsalter med en låg halt av organiskt material (0.35% C). Experimenten visade också att den återvunna produkten har ett lågt tungmetallinnehåll och uppfyller därmed kraven på de bästa fosforgödselmedlen. Metoden har potential att bidra till en hushållning med naturresurserna genom att växtnäring kan recirkuleras till lantbruket genom ”gröna” gödselmedel på ett effektivt sätt.

Referenser

- Driver J., Lijmbach D. and Steen I. 1999. Why recover phosphorus for recycling, and how? *Environmental Technology* 20, 652-662.
- Giesen A. 1999. Crystallization process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. *Environmental Technology* 20, 769-775.
- Jensen J. 2000. Treatment of solutions comprising metals, phosphorus and heavy metals obtained from dissolution of combusted waste materials in order to recover metals and phosphorus. PCT application. Publication number WO 00150343. BIO-CON A/S, Saltumvej 25, DK-9700 Brønderslev, Denmark.
- Karlsson I. 2001. Full-scale plant recovering iron phosphate from sewage at Helsingborg Sweden. Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, The Netherlands, 12 - 13 March, 2001
- Liberti L., Petruzzelli D. and De flurio L. 2001. Rem nut ion exchange plus struvite precipitation process. *Environmental Technology* 22, 1313-1325
- Naturvårdsverket 2002a. Aktivitetsplan för ökad återföring av fosfor ur avlopp från hushåll. Rapport 5214. ISBN 91-620-5214-4. ISSN 0282-7298
- Naturvårdsverket 2002b. System för återanvändning av fosfor ur avlopp. Rapport 5221. ISBN 91-620-5221-7. ISSN 0282-7298
- Ueno Y. and Fujii M. 2001. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology* 22, 1373-1381