

# Karakterisering av fosfors bindning till slam beroende på fosforavskiljningsmetod i huvudströmmen

Karin Jönsson\*, Svetlana Öfverström\*\*, Jes la Cour Jansen\*

\* Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik vid Institutionen för kemiteknik, Lunds tekniska högskola, Box 124, 221 00 Lund, Sverige, karin.jonsson@vateknik.lth.se, Jes.la\_Cour\_Jansen@chemeng.lth.se

\*\* Department of Water Management of Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania

## Sammanfattning

På avloppsreningsverk med anaerob rötning i kombination med biologisk fosforavskiljning ses oftast ett betydande släpp av fosfor i rötammarna vilket i sin tur leder till stor intern fosforbelastning, särskilt om doseringen av fällningsmedel är låg. De stora mängderna recirkulerad fosfor gör processen mer osäker, men den kan oftast drivas med bra avskiljning av fosfor eftersom bio-P-processen i många fall kan klara av att avskilja den större fosforbelastningen. Aktivt slam och rötat slam från åtta svenska avloppsreningsverk har analyserats med avseende på metallinnehåll, fosforläpp och fosforfraktioner. Reningsverken valdes så att de representerar hela spektret av fosforavskiljningsmetoder på svenska avloppsreningsverk; från anläggningar med biologisk fosforavskiljning helt utan dosering av fällningsmedel, via verk med låg eller moderat metalldosering i kombination med biologisk fosforavskiljning, till anläggningar med traditionell kemisk fosforfällning med aluminium eller järn. Oavsett om slammen härstammade från biologiska eller kemiska fosforavskiljningsprocesser var ca 10 % av fosfor organiskt bunden, ca 30 % var bunden som apatit (kalciumföreningar) och ca 60 % var bunden med metallsalter. På verk med traditionell kemikaliedosering finns järn och aluminium i överskott i förhållandet till fosfor, medan halterna på verk utan kemikaliedosering har underskott så att fosfor får bindas med andra metaller, till exempel magnesium. På alla undersökta verk fanns det metall i överskott i rötslammet i förhållande till det som krävs stökiometriskt för att fälla ut fosfor, men på ett av verken helt utan kemikaliedosering var överskottet marginellt.

## Abstract

At wastewater treatment plants operated with biological phosphorus removal in combination with anaerobic digestion of sludge, a substantial phosphorus release usually occurs. This means that large amounts of phosphorus are recirculated at the plant, which in its turn leads to a less robust process. The plants can, however, in many cases fulfil the outlet demands despite the bigger internal phosphorus load. Activated sludge and anaerobically digested sludge from eight Swedish wastewater treatment plants was collected and analysed for metal content, phosphorus release and phosphorus fractions. The plants were chosen so that they covered the whole spectra of phosphorus removal methods applied at Swedish wastewater treatment plants, ranging from plants with only biological phosphorus removal without any addition of chemicals to plants with traditional chemical phosphorus precipitation. Plants with different combinations of biological and chemical phosphorus removal were included. Regardless of whether sludge was collected at a plant with or without chemicals, about 10% of the phosphorus in digested sludge was organically bonded, about 30% was found as apatite and the majority of the phosphorus was precipitated as non-apatite inorganic phosphorus. At the plants applying traditional chemical phosphorus precipitation, iron and aluminium existed in excess in the sludge compared to the phosphorus content while plants operated without precipitation chemicals had sludge containing less iron and aluminium than needed for phosphorus precipitation. Hence, phosphorus must be precipitated together with other metals in this case, e.g. magnesium. Taking iron, aluminium, calcium and magnesium into consideration, all the investigated anaerobically digested sludges contained in theory enough metals to precipitate all phosphorus. However, one sludge was just at the limit.

**Nyckelord:** fosforbindning, slam, metaller, bio-P, kemisk fällning, anaerob rötning

## Introduktion

På avloppsreningsverk med biologisk fosforavskiljning i kombination med rötning av det biologiska slammet ensamt eller tillsammans med primärslam observeras vanligtvis ett betydande släpp av fosfor i rötammarna vilket i sin tur leder till stor intern fosforbelastning av vattenbehandlingen (Aspegren, 1995). Orsaken är att fosfor då inte binds till de metallsalter som används på anläggningar med kemisk fosforfällning utan i stället är bundet till kalciumföreningar eller till exempel i form av struvit eller aluminiumföreningar (Jardin och Pöpel, 2010). Dessa föreningar fälls ut beroende på halterna av de enskilda beståndsdelarna och om halterna är för låga släpps fosfor som återförs till huvudströmmen. Verken kan dock ofta drivas med bra avskiljning av fosfor trots den stora internbelastningen (Jönsson *et al.*, 2008) eftersom bio-P-processen i många fall kan klara att avskilja den större fosforbelastningen. De höga fosforhalterna i slammet leder till koncentrationshöjningar i rötammaren, vilket i sin tur leder till att utfällning sker. Även om det går att driva reningsverken med bra avskiljning i vattendelen trots stor internbelastning är risken att reningen försämras till exempel om det uppstår brist på kolkälla till den biologiska fosforavskiljningen. I detta projekt som utfördes i samarbete med en rad svenska avloppsreningsverk kartlades därför hur fosfor binds i slammet relaterat till fosforavskiljningsmetod i huvudströmmen i syfte att få en ökad förståelse för reningsverkens interna recirkulationsströmmar av fosfor.

## Material och metod

### Reningsverk och slam

Aktivt slam och rötat slam samlades in från åtta olika svenska avloppsreningsverk. I tabell 1 nedan beskrivs reningsverkens processer översiktligt och fosforavskiljningsmetoderna mer i detalj. Samtliga reningsverk har anaerob rötning som en del av sin slambehandling och på alla reningsverken utom ett blandas alla typer av slam före rötningen. Reningsverken som valts ut för undersökningen täcker hela spektret av svenska metoder för fosforavskiljning; från anläggningar med biologisk fosforavskiljning helt utan dosering av fällningsmedel, via verk med låg eller moderat metalldosering i kombination med biologisk fosforavskiljning, anläggningar med traditionell kemisk fosforfällning med aluminium eller järn.

**Tabell 1** Reningsverkens processer och fosforavskiljningsmetoder. Alla verken har anaerob rötning. Om inget annat står i tabellen, rötas alla slam tillsammans.

Verk	Process	Fosforavskiljningsmetod
1	Försedimentering + Aktivt slam utan kväverening Primärslam och bioslam rötas var för sig.	Bio-P
2	Försedimentering + Aktivt slam Minimal dos järn doseras till primärslammet.	Bio-P
3	Försedimentering + Aktivt slam + Efterfällning Endast primärslammet rötas.	Bio-P med stöddosering av järn simultant, Efterfällning
4	Försedimentering + Aktivt slam + Efterfällning	Bio-P, Polering med låg dos järn i efterfällning
5	Förfällning + Aktivt slam	Förfällning med järn
6	Förfällning + Aktivt slam utan kväverening	Förfällning och simultanfällning med järn
7	Försedimentering + Aktivt slam + Efterfällning	Efterfällning med moderat dosering, järn plus mindre del aluminiumpolymerer
8	Förfällning + Denitrifierande aktivt slam utan nitrifikation	Simultanfällning med järn

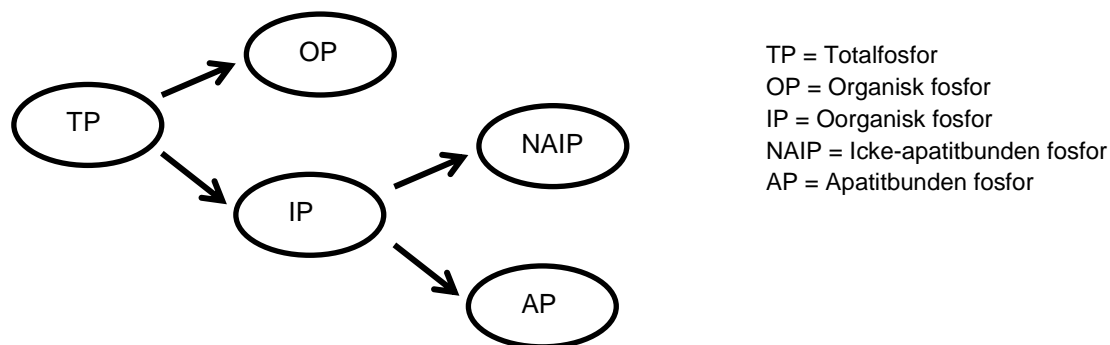
## Fosforsläpp

De olika aktiva slammens förmåga att släppa fosfor har undersökts enligt metoden som är beskriven i Tykesson och Jansen (2005). Under försöken hålls aktivt slam under långsam omrörning under syrefria förhållanden och prover tas ut med jämna tidsintervall och filtreras före bestämning av halten fosfatfosfor (HachLange LCK 348, 349). På så sätt följs mängden fosfor som löses ut från slammet under två till tre timmar.

## Fosforfraktionering

Värderingen av fosfors bindning i slammen baserades på en metod (González Medieros *et al.*, 2005) som separerar fosfor i organiskt bunden fosfor och inorganiskt bunden fosfor. Den inorganiska andelen separeras i sin tur i apatit (kalciumbunden) fosfor respektive icke-apatitbunden fosfor, se figur 1.

Rötat slam torkades vid 105°C och maldes därefter. 0,2 gram vägdes upp för varje fraktionering. Trippelbestämningar gjordes av alla fraktioneringsförsök. Fraktioneringsproceduren baseras på att olika former av fosfor har olika löslighet i olika medium och proverna värms till 450°C i olika omgångar, skakas under bestämda tidsrymder tillsammans med olika starka syror eller basiska lösningar och centrifugeras, allt enligt ett bestämt schema, se González Medieros *et al.* (2005). Prover tas sedan ut för bestämning av fosforhalten (HachLange LCK348 användes i den här undersökningen).



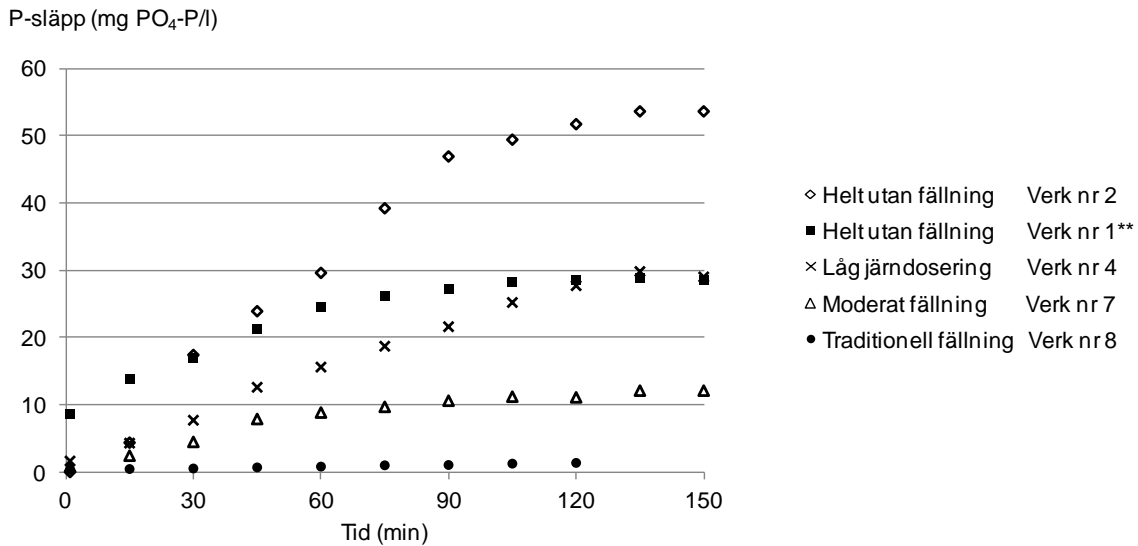
Figur 1 Uppdelning av fosfor i olika fraktioner.

## Elementaranalys

För att kartlägga halterna av de grundämnen som kan bidra till bindning av fosfor i slam, väsentligen metaller, utfördes elementaranalys. 1,0 gram röttslam surgjordes med 7 M HNO<sub>3</sub> och filtrerades sedan genom Munktell filter 1002 och späddes med destillerat vatten före analys med ICP MS. 25 olika ämnen analyserades i varje prov.

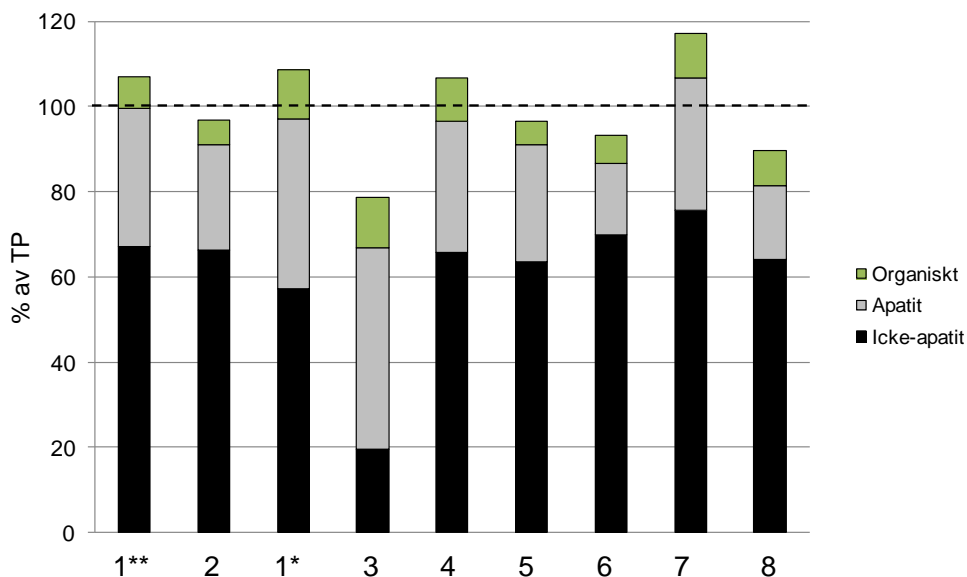
## Resultat och diskussion

Slammets förmåga att släppa fosfor under anaeroba förhållanden kan anses vara ett mått på slammets och därmed reningsverkets kapacitet för biologisk fosforavskiljning. Ju fler aktiva bio-P-bakterier som tagit upp fosfor under aeroba förhållanden tidigare, desto större blir fosforsläppet vid analysen. I figur 2 illustreras med fosforsläppsexperiment hur P-släppet var i de deltagande verkens vattenbehandlingsdel. Det ses att verken som drivs med enbart biologisk fosforavskiljning har de största fosforsläppen och ju mer fällningskemikalier som används på verket, desto mindre är fosforsläppet som mäts.



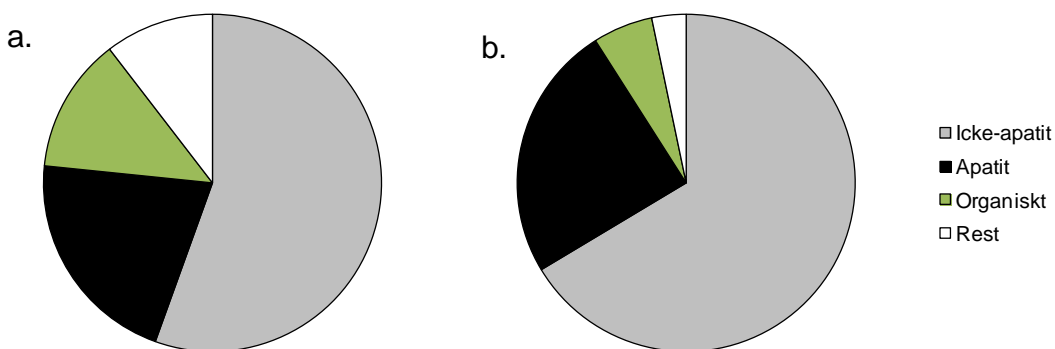
**Figur 2** Fosforsläpp i aktivt slam relaterat till fosforavskiljningsmetod. Siffrorna anger från vilket verk slammet hämtats.

Resultaten av fosforfraktioneringsförsöken för slam som togs ut efter anaerob rötning visas i figur 3. Med undantag av det rena primärslammet från reningsverk nummer 3 kan man konstatera att alla rötade slam oavsett ursprung och fosforavskiljningsmetod innehåller ungefär två tredjedelar (57-76 %) icke-apatitbunden oorganisk fosfor och knappt en tredjedel apatit(kalcium)bunden fosfor. Resten, i medeltal strax under 10 % utgörs av organiskt bunden fosfor. Rötslammen från de reningsverk som drivs med biologisk fosforavskiljning innehåller alltså icke-apatitbunden fosfor i samma storleksordning som de kemfällda slammen, trots att slammens innehåll av metaller, framför allt järn är betydligt lägre. Staplarnas totala höjd utgörs av summan av analysresultaten för icke-apatitbunden fosfor, apatitbunden fosfor och organiskt bunden fosfor relaterat till analysvärdet för totalfosfor. Staplarnas variation kring 100 % är ett mått på metodens analysosäkerhet. Speciellt för det ena primärslammet (nr 3) och för två av de kemfällda bioslammen (nr 7 och 8) är avvikelserna stora. Gemensamt för dessa tre verk är att de har en stor andel industrier anslutna till reningsverket.



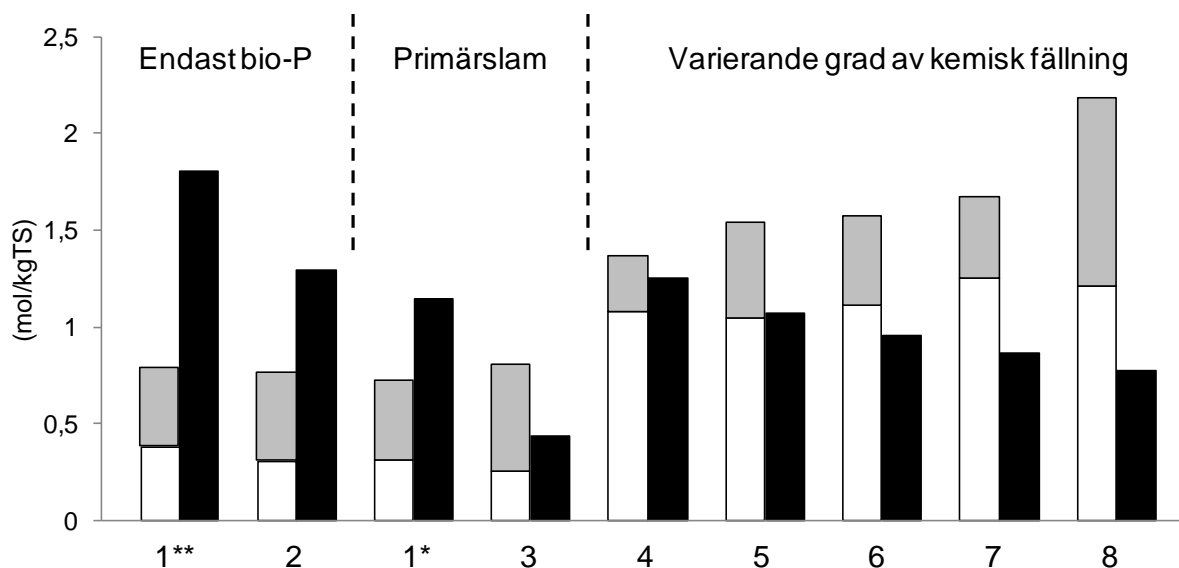
**Figur 3** Fosforfraktionering av rötat slam från de åtta reningsverk som deltog i studien. \*\* = aktivt slam, \* = primärslam från samma reningsverk.

På reningsverk nr 2 gjordes fosforfraktionering av rötslam med två års mellanrum under den period då verket successivt avslutade järndoseringen och övergick till enbart biologisk fosforavskiljning, se figur 4. Det ses att den kalciumbundna fosforfraktionen (apatit) är ungefär densamma, medan den icke-apatitbundna andelen, och därmed sannolikheten för fosforsläpp, ökar markant eftersom fosfor i det senare fallet ska bindas till andra metaller än järn och aluminium. Järn och aluminium faller relativt enkelt ut ner till låga koncentrationer av metall och fosfor, medan flera av de andra möjliga fällningarna har helt andra löslighetsprodukter och kräver högre fosforhalter för att falla ut. Man kan också se att den organiskt bundna andelen fosfor minskar markant, vilket skulle kunna indikera att utrottningsgraden ökat. Detta stämmer överens med att uppehållstiden i röt-kamrarna ökade när kemikaliedoseringen minskade på grund av minskad slamproduktion och bättre sedimenterings- och förtjockningsegenskaper (Jönsson *et al.*, 2008; Jansen *et al.*, 2009). Den andel som visas som rest i figur 4 är beräknad som differensen mellan totalfosforhalten och summan av icke-apatit, apatit och organiskt bunden fosfor, och resten kan sägas vara ett mått på fraktioneringsmetodens osäkerhet. I mätningarna nedan är resten beräknad till 10 respektive 3 %. Normalt sett ligger analysosäkerheten inom  $\pm 10\%$ , men för verk nr 3 och 7 i den här undersökningen låg avvikelsen kring 20 %, se figur 5.



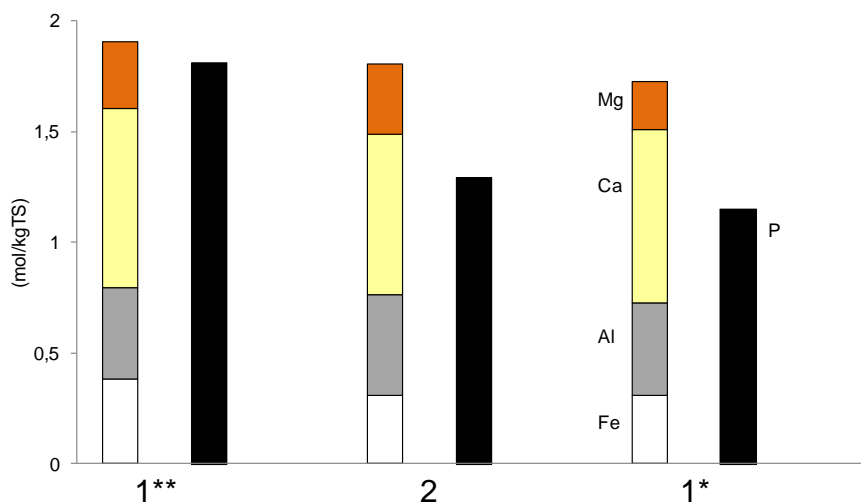
**Figur 4** Illustration av de olika fosforfraktionerna i rötslam mätt på samma reningsverk (nr 2) med två års mellanrum under den period då verket successivt avslutade järndoseringen och övergick till enbart biologisk fosforavskiljning. a. Fosforfraktionerna i rötslammet då reningsverket fortfarande delvis drevs med kemisk fällning. b. Fosforfraktionerna efter övergången till enbart biologisk fosforavskiljning.

Om man betraktar förhållandet mellan substansmängden fosfor (mätt i mol) och summan av substansmängden av järn och aluminium i figur 5, ser man att samtliga slam som kommer från reningsverk med kemisk fällning som dominerande fosforavskiljningsmetod har ett molförhållande metall:P som ligger över 1. På reningsverket som drivs med biologisk fosforavskiljning kompletterad med en låg poleringsdos av järn (nr 4) är molförhållandet fortfarande över 1, men med bara knappt 10 procents marginal. På reningsverket som drivs med traditionell kemisk fosforfällning (nr 8) är molförhållandet över 2,5. De båda rötade primärslammen (nr 1\* och 3) och de båda rötslammen som kommer från reningsverk som drivs med enbart biologisk fosforavskiljning innehåller alla i princip lika stora mängder järn och aluminium. Däremot varierar fosformängderna betydligt. Båda bio-P-slammen har molförhållanden metall:P som ligger klart under 1 medan ett av de rötade primärslammen har ett molförhållande över 1 medan det andra har ett molförhållande under 1. För att utreda vad den sistnämnda skillnaden beror på behöver man undersöka vilka industrier och verksamheter som finns i reningsverkens upptagsområden.



**Figur 5** Substansmängd fosfor (svarta staplar) i rötslammen från de åtta reningsverk som deltog i studien i relation till substansmängden järn (vita staplar) och aluminium (gråa staplar). \*\* = aktivt slam, \* = primär-slam från samma reningsverk.

Det är emellertid inte bara järn och aluminium som har förmågan att binda fosfor, utan bl a även kalcium och/eller magnesium spelar ofta också en betydande roll. I figur 6 jämförs totala molmängden järn, aluminium, kalcium och magnesium med molmängden fosfor för de rötade slam som i figur 5 hade underskott av järn och aluminium i förhållande till fosformängden. Järn, aluminium och magnesium binds in i ett molförhållande på ungefär 1:1 med fosfor, medan kalcium binder in mindre mängd fosfor (molförhållandeför apatit är Ca:P = 5:3). I figur 6 ses att rötslammet från reningsverk nr 1\*\* har störst risk för höga halter löst fosfor efter rötningen, medan molförhållandena för slammen 2 och 1\* stökiometriskt sett har tillräckliga mängder metall för att binda all fosfor. Bindningen av fosfor är emellertid aldrig fullständig, beroende på många andra faktorer såsom pH, temperatur, omrörning etc.



**Figur 6** Substansmängd fosfor (svart stapel) i rötslammen som hade ett molförhållande [Fe+Al]:P som var lägre än 1, i jämförelse med mängderna järn (vit stapel), aluminium (grå stapel), kalcium (gul stapel) och magnesium (orange stapel). Röttslammen kommer från två verk, nummer 1 och 2, vilka drivs med enbart biologisk fosforavskiljning. 1\*\* = aktivt slam, 1\* = primärslam från samma reningsverk.

## Slutsatser

I Sverige finns en stor bredd i sättet att ta bort fosfor från avloppsvatten, från traditionell kemisk fällning med järn och/eller aluminium till biologisk fosforavskiljning helt utan tillsats av fällningskemikalier och hela spektret av kombinationer däremellan.

På verk utan eller med låg kemikaliedosering ses ofta betydande fosforsläpp från slambehandlingen med stor intern recirkulation av löst fosfor till huvudströmmen till följd. I många fall går det att driva anläggningarna med låga halter fosfor i utgående vatten i alla fall, men de stora fosforsläppen gör processen mer osäker.

I rötslam med och utan kemisk fällning är ca 10 % av fosfor organiskt bunden, ca 30 % är bunden som apatit (kalciumföreningar) och ca 60 % är bunden med metallsalter. På verk med traditionell kemikaliedosering finns järn och aluminium i överskott i förhållande till fosfor, medan halterna på verk utan kemikaliedosering har underskott så att fosfor får bindas med andra metaller, till exempel magnesium.

På alla undersökta verk fanns det metall i överskott i rötslammen i förhållande till det som krävs stökiometriskt för att fälla ut fosfor, men på ett av verken helt utan kemikaliedosering var överskottet marginellt.

## Tack

Projektet har delvis finansierats av Svenskt Vatten inom ramen för VA-teknik Södra. Svenska institutet har också bidragit till finansieringen via Visbyprogrammet. Ett speciellt tack går till alla VA-organisationer och deras personal som hjälpt till med uttag och transport av slam till försöken.

## Referenser

- Aspegren, H. (1995) Evaluation of a High Loaded Activated Sludge Process for Biological Phosphorus Removal, Ph.D. Thesis, Dept. Water and Environmental Engineering, Lund University.
- González Medeiros, J. J., Pérez Cid, B., Fernández Gómez, E. (2005) Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 381, Issue 4, pp 873-878.
- Jansen, J. la C., Tykesson, E., Jönsson, K., Särner, E., Jönsson, L.-E. (2009) Biologisk fosforavskiljning i Sverige – Erfarenhetsutbyte och slamavvattning, Svenskt Vatten Utveckling, Rapport 2009-09.
- Jardin, N., Pöpel, H. J. (2010) Refixation of phosphates released during bio-P sludge handling as struvite or aluminium phosphate. *Environmental Technology*, Vol. 22, pp 1253-1262.
- Jönsson, K., Jönsson, L.-E., Jansen, J. la C. (2008) Phosphorus removal without chemicals - experiences of bio-P in water- and sludge treatment, 10th Nordic/NordIWA Wastewater Conference, Hamar, Norway, November 2008.
- Tykesson, E. och Jansen, J. la C. (2005) Evaluation of laboratory batch tests for enhanced biological phosphorus removal. *VATTEN* 61: 43–50.