

Hydrolys av överskottsslam för maximerat fosforsläpp

- En studie i Bio-P som resurs för
näringsåtervinning

ANNA BRANDIN 2015

MVEM12 EXAMENSARBETE FÖR MASTEREXAMEN 30 HP

MILJÖVETENSKAP LUNDS UNIVERSITET



Abstract

During the biological phosphorus removal (EBPR) process, the phosphorus accumulating organisms (PAOs) accumulate excess phosphorus in the form of polyphosphorus (poly-P) in the aerobic phase. In the following anaerobic zone, PAOs take up volatile fatty acids (VFAs) and simultaneously release poly-P. Through hydrolysis of the biosludge, the slowly biodegradable organic carbon is degraded into VFA.

Return sludge from two Swedish wastewater treatment plants (Öresundsverket and Lundåkraverket) were used for laboratory experiments of phosphorus release and hydrolysis. The result from the experiments showed a well-functioning biological phosphorus removal for both plants (11.2 and 6.2 mg P/g VSS_i •h). However, in the hydrolysis experiments the result differs between the two sludges. Return sludge from Öresundsverket reaches maximum concentration of phosphate (20.3 and 20.5 mg P/g VSS_i) after approximately two days. Hydrolysis of return sludge from Lundåkraverket reaches maximum (19.7 mg P/g VSS_i) after three and a half days. In the hydrolysis experiments with return sludge from Lundåkraverket, the concentration of phosphate phosphorus decreased when continuously mixing the biosludge. The reason may be that the mixing supplied oxygen into the sludge, but this could not be determined in this study. When the same method for hydrolysis was used for return sludge from Öresundsverket, the concentration of phosphorus did not decrease. The concentration of phosphate phosphorus in the hydrolysis of return sludge from Lundåkraverket reached the maximum level independent of temperature. However, it took more time for the phosphorus release at lower temperature.

Förklaringar

Aerob	miljö med tillgängligt syre
Anaerob	miljö utan tillgång till syre
Anox	miljö utan tillgång till syre, syre kan dock förekomma som t.ex. nitrat
bio-P	biologisk fosforavskiljning
BOD	biokemisk syreförbrukning
COD	kemisk syreförbrukning
COD _f	löst COD (filtrerat prov)
DPAO	denitrifierande poly-P-ackumulerande organismer
GAO	glykogenackumulerande organismer
HAc	acetat
HPr	propionat
PAO	poly-P-ackumulerande organismer
PHA	poly- β -hydroxyalkanoater
PHB	poly- β -hydroxybutyrat
PHV	poly- β -hydroxyvalerat
Poly-P	polyfosfat
Returslam	bioslam som återförs från den anaeroba till den aeroba fasen av den biologiska fosforeringen vid reningsverk
Primärslam	slam från försedimenteringsbassängerna före den biologiska fosforeringen
SS	suspenderad substans
TS	torrsubstans

VFA	flyktiga fettsyror,
VS	organisk andel av TS
VSS	organiskt suspenderad substans, den organiska andelen av SS
Överskottsslam	biologiskt slam som tas ut från reningsverket efter den biologiska fosforeringen

Innehållsförteckning

1 Inledning.....	1
1.1 Syfte.....	2
2 Biologisk fosforavskiljning	3
2.1 Biokemisk modell	3
2.1.1 Anaerob fas	3
2.1.2 Aerob fas	4
2.1.3 PAO.....	5
2.1.4 Konkurrens mellan PAO och GAO.....	6
2.3 Förutsättningar för biologisk fosforavskiljning	7
2.3.1 VFA.....	7
2.3.2 pH.....	8
2.3.3 Temperatur	8
2.3.4 Motjoner	8
2.3.5 Syre/Nitrat	9
3 Biologisk hydrolys.....	10
3.1 Hydrolysprocessen	10
3.2 Förutsättningar för hydrolysprocessen.....	12
3.2.1 Temperatur	12
3.2.2 Uppehållstid	13
3.2.3 TS-halt.....	13
3.2.4 pH.....	13
3.2.5 Omrörning	14
3.3 Primärslamhydrolys.....	14
3.4 Returslamhydrolys.....	15
4 Struvit	17
5 Material och metod.....	20
5.1 Fosforsläppsförsök med tillsatt kolkälla	20
5.2 Fosforsläppsförsök vid hydrolys.....	21
5.2.1 Öresundsverket.....	21
5.2.2 Lundåkraverket.....	22
5.3.3 Kvävetillförsel och omrörning	23
6 Resultat	24
6.1 Öresundsverket	24

6.1.1 Fosforläppsförsök med tillsatt kolkälla	24
6.1.2 Fosforläppsförsök vid hydrolys	25
6.2 Lundåkraverket	27
6.2.1 Fosforläppsförsök med tillsatt kolkälla	27
6.2.2 Fosforläppsförsök vid hydrolys	28
6.2.3 Kvävetillförsel och omrörning	31
7 Diskussion	33
7.1 Öresundsverket	33
7.1.1 Fosforläppsförsök med tillsatt kolkälla	33
7.1.2 Fosforläppsförsök vid hydrolys	33
7.2 Lundåkraverket	35
7.2.1 Fosforläppsförsök med tillsatt kolkälla	35
7.2.2 Fosforläppsförsök vid hydrolys	36
7.3 Förslag till fortsatt arbete	37
8 Slutsats	39
Tackord	41
Referenser	43
Bilaga A: Helsingborg	48
Bilaga B: Lundåkraverket	50

1 Inledning

Fosfor är ett livsnödvändigt grundämne för alla levande organismer. Det är ett av de näringsämnen som växter behöver för sin respiration och ingår i de enzymer som deltar i fotosyntesen. Växter kan få brist på fosfor och därför tillförs gödningsmedel på jordbruksmarker, framför allt i form av stall- och mineralgödsel (Linderholm och Mattson, 2013).

Även om fosfor är ett grundämne, som inte kan brytas ner och försvinna, benämns det som en ändlig resurs som håller på att ta slut. Cordell m.fl. (2010) förklarar att tillgången på den brytvärda fosfor endast kommer att finnas i ytterligare 50 till 100 år. Det är dock en ekonomisk bedömning som styrs av acceptansen för en högre kostnad för fosforutvinningen. Av världens fosfortillgångar finns 90 % i tre länder (USA, Kina och Marocko) varav Marocko är den enda exportören till resten av världen, vilket skapar en osäkerhet inom den globala fosfortillgången. Det är därför viktigt att återföra fosforresurser genom ett hållbart kretslopps-perspektiv. Det kan exempelvis ske genom att återanvända fosfor ur avloppsslam. Av denna anledning beslutade regeringen 2005 om ett delmål inom miljömålet om *God bebyggd miljö*. Delmålet var att till år 2015 ska minst 60 % av fosfor i avlopp återföras till produktiv mark, varav minst hälften bör återföras till åkermark. Delmålet har dock mött motstånd då det kan resultera i att oönskade ämnen (t.ex. kadmium) ackumuleras i åkermarkerna på grund av slamspridning. Regeringen gav därför år 2012 Naturvårdsverket i uppdrag att göra en kartläggning av olika fosforresurser i samhället (Regeringsbeslut M2012/317/Ke, 2012). Naturvårdsverket har därefter tagit fram ett förslag till etappmål för hållbar återföring av fosfor. Det lyder: ”*Senast år 2018 kommer minst 40 procent av fosfor i avlopp tas tillvara och återförs som växtnäring till åkermark utan att detta medför en exponering för föroreningar som riskerar att vara skadlig för människor eller miljö* (Naturvårdsverket, 2013). Ännu har inget beslut tagits om detta förslag.

Sedan 2008 finns ett nationellt certifieringssystem för reningsverk, REVAQ, med syftet att kvalitetssäkra uppströmsarbetet och återföra näringsämnen i avloppsslam till jordbruksmarker. Slam från certifierade reningsverk kontrolleras så att det inte överskrider gränsvärdena för ett 60-tal oönskade ämnen och kan därmed återföras till åkermarker. Trots dessa kontroller innehåller avloppsslammet flera oönskade ämnen, så som olika organiska föreningar, läkemedelsrester samt tungmetaller som kadmium. Det görs inga kontroller på läkemedelsrester och det finns dessutom inga riktvärden för dem (Svenskt Vatten, 2007).

Det finns ett antal alternativa metoder för att utvinna fosfor ur avloppsslammet utan innehåll av oönskade ämnen. Det går exempelvis att utvinna fosfor ur aska efter förbränning av slam och slakteriavfall (Naturvårdsverket, 2013). Det är även möjligt att utvinna fosfor genom framställning av struvit. Struvit är ett salt som innehåller både fosfor och kväve (13 % respektive 6 %), samtidigt som det endast finns mycket små mängder kadmium, 3 mg per kg fosfor jämfört med medianvärdet 26 mg per kg fosfor för certifierat avloppsslam (Carlsson m.fl., 2013). För att utfällning av struvit ska vara möjlig krävs det att avloppsreningsverket använder biologisk fosforreduktion samt att eventuella fällningskemikalier endast används efter det att avloppsvattnet passerat den biologiska fosforreningen. Användningen av

fällningskemikalier är processtekniskt betydligt enklare jämfört med biologisk fosforrening, vilket minskar risken för att inte klara de högt ställda utsläppskraven. Sverige har nämligen mycket strikta utsläppskrav på fosfor eftersom näringsämnen kan leda till övergödning av sjöar, vattendrag och hav. Vid svenska reningsverk används därför oftast endast kemisk fällning (Jansen m.fl., 2009). Om biologisk fosforrening kombineras med kemisk efterfällning bedöms dock risken med att inte kunna uppnå utsläppskraven vara liten. För struvitfällning måste fosfor finnas löst i vattnet och den får ej vara bunden till fällningskemikalier. Fosfor som ackumuleras av bakterier, kan till skillnad från den kemiskt bundna fosfor lätt göras tillgänglig för struvitfällning. Bakterierna som ackumulerat fosfor kan under kontrollerade förhållanden fås att släppa ut fosfor som lösta fosfatjoner.

Struvitfällning är en teknik som är under utveckling. Idag kan maximalt 20-35 % av fosfor i det inkommande vattnet återvinnas genom struvitfällning (Carlsson m.fl., 2013). I USA och Kanada finns fyra anläggningar för struvitfällning och sex är under uppbyggnad (Naturvårdsverket, 2013). Svenska miljöteknikbolaget EkoBalans arbetar med utvinning av fosfor genom framställning av struvit. EkoBalans har under 2012 och 2013 genomfört ett pilotförsök på Öresundsverket i Helsingborg med goda resultat. I dagsläget är pilotanläggningen placerad på Lundåkraverket i Landskrona.

Struvit fälls i lösningar som innehåller magnesium-, fosfat- och ammoniumjoner. För att få löst fosfor i slammet krävs biologisk fosforreduktion. Biologisk fosforavskiljning bygger på unika bakterier som kan lagra fosfor intracellulärt. Vid anaeroba förhållanden tar bakterierna upp flyktiga fettsyror (VFA) och släpper samtidigt fosfat genom nedbrytning av lagrad polyfosfat. Vid nästkommande aeroba steg använder bakterierna det lagrade kolet för tillväxt och upptag av fosfor (Jansen m.fl., 2002). Överskottsslammet efter det aeroba steget innehåller således en stor andel mikroorganismer med intracellulärt lagrad fosfor. För produktion av struvit kan detta slam utnyttjas genom att återigen förmå bakterierna att släppa den lagrade fosfor. Genom anaerob slamhydrolys bryts svårnedbrytbara kolföreningar ner till VFA som sedan kan användas av mikroorganismerna för att släppa fosfor.

1.1 Syfte

Syftet med detta examensarbete är att utvärdera om det är möjligt att använda anaerob slamhydrolys för att optimera fosforsläpp. Ett utökat fosforsläpp ger en möjlighet att kunna öka produktionen av struvit. Överskottsslam från reningsverk kommer att användas för laboratorieexperiment. Följande ska utredas:

- Undersöka hur mycket fosfor som kan frigöras under hydrolys av överskottsslam.
- Utvärdera vilken uppehållstid som är optimal vid hydrolys av överskottsslam för att uppnå ett maximalt fosforsläpp.
- Analysera om hydrolysen producerar tillräckligt med flyktiga fettsyror (VFA) för ett välfungerande fosforsläpp.
- Undersöka faktorer som påverkar hydrolys av överskottsslam, till exempel temperatur och omrörning.

2 Biologisk fosforavskiljning

Biologisk fosforavskiljning ger möjlighet till en hög koncentration av fosfat i en delström i reningsverket, vilket är en förutsättning för en effektiv produktion av struvit som i sin tur kan användas som växtnäring. Struvitbildningen bygger på att fosfor som förekommer löst i vattnet bildar kristaller i form av magnesiumammoniumfosfat (struvit). Endast vid biologisk fosforrening är det möjligt att fosfor finns löst i vattenfasen.

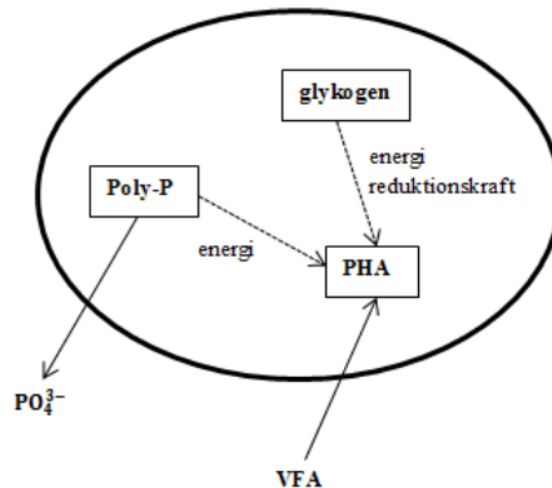
Sveriges avloppsreningsverk har högt satta krav avseende på avskiljning av fosfor. Kraven har fört med sig att reningsverken ofta använder fällningskemikalier, vilket innebär en stor kostnad för reningsverket samtidigt som det medför flera negativa effekter på miljön. (Parkpain, m.fl., 2000) Genom att istället för kemisk fosforreduktion införa biologisk fosforavskiljning, blir både kostnaden och miljöpåverkan mindre. Vid biologisk fosforreduktion avskiljs inte lika mycket fosfor och då kraven på resthalt fosfor är höga, är det inte alltid möjligt att utesluta all användning av fällningskemikalier (Särner, 2007), och en efterfällning med kemikalier kan möjliggöra så att båda målen uppnås med stränga utsläppskrav och möjligheten att återvinna fosfor.

2.1 Biokemisk modell

Biologisk fosforavskiljning bygger på att specifika polyfosfatackumulerande organismer (PAO) tar upp mer fosfor än vad de behöver för sin tillväxt. Detta uppnås genom att utsätta PAO för växelvis anaeroba och aeroba (eller anoxa) förhållanden (Tykesson, 2005). Då dessa bakterier har förmågan att lagra fosfor har de en stor fördel i den aeroba zonen gentemot icke-polyfosfatackumulerande organismer. Fosforbindningen kan användas som energikälla i det anaeroba steget. Under de rätta förutsättningarna kan bio-P bakterierna (PAO) tillväxa under processen. Genom att låta bioslammet sedimentera kan sedan överskottet av bakterier, som innehåller mycket fosfor, tas ut och en biologisk fosforreduktion erhålls (Jansen m.fl., 2009).

2.1.1 Anaerob fas

Under den anaeroba fasen tar PAO upp flyktiga fettsyror (VFA), såsom acetat och propionat, som finns med i det inkommande avloppsvattnet och omvandlar samt lagrar det som polyhydroxyalkanoater (PHA). Energin för denna process får PAO genom att spjälka ackumulerad polyfosfat (poly-P) i cellerna. Därigenom frigörs fosfat (PO_4^{3-}) till den omgivande bulkvätskan. I den anaeroba zonen kommer således fosforhalten att öka allt eftersom PAO tar upp och omvandlar VFA (se figur 1) (Mino m.fl., 1998).

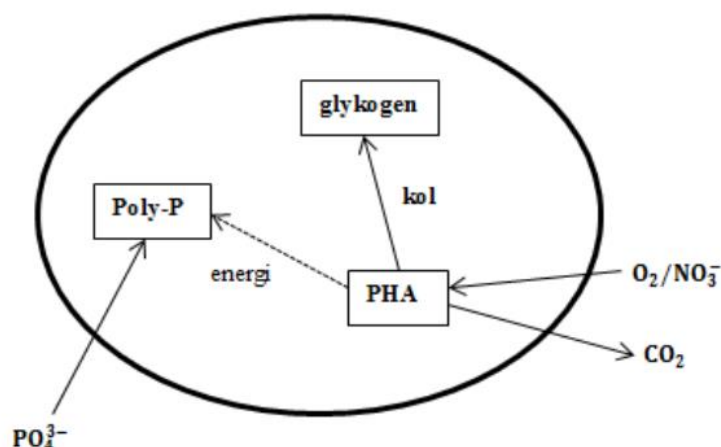


Figur 1: Bio-P-bakteriernas anaeroba metabolism enligt Mino-modellen. Modifierad från Tykesson (2005).

Det förekommer två olika biokemiska modeller för det anaeroba steget; ”Mino-modellen” och ”Comeau/Wentzel-modellen” (Tykesson, 2005). De två modellerna beskriver att PAO erhåller energi, som används till upptag av VFA, genom att bryta ner poly-P till ortofosfat. Det som skiljer modellerna åt är deras perception om var PAO får sin reducerande kraft (Wentzel m.fl., 1991). Enligt Comeau/Wentzel-modellen kommer den reducerande kraften från citronsyrcykeln (Comeau m.fl., 1986). Mino-modellen förklarar att bio-P-processen får sin reducerande kraft från att bryta ner glykogen, som finns lagrat inne i cellerna (Mino m.fl., 1998). Nedbrytningen av glykogen frigör dessutom energi som PAO kan använda för syntetisering av PHA. Mino m.fl. (1998) hävdar att, eftersom citronsyrcykeln framför allt verkar under aeroba eller anoxa förhållanden, så bör Mino-modellen vara mer trolig. Enligt Seviour m.fl. (2003) går det inte att exkludera att citronsyrcykeln i Comeau/Wentzel-modellen medverkar med reducerande kraft när nedbrytningen av glykogen inte är tillräcklig. Olika laborieförsök har visat att PAO kan använda både citronsyrcykeln och glykolysen för den reducerande kraften, men att glykogen fortfarande var den viktigaste källan (Pijuan m.fl., 2008., Zhou, m.fl., 2009). Lanham m.fl. (2013) visade i en fullskalig studie på bio-P system att citronsyrcykeln har en central roll. Det visade sig att den begränsade tillgängligheten på glykogen främjar citronsyrcykelnns aktivitet. Lanham m.fl. (2013) fann även att bio-P processen var mer effektiv med en högre aktivitet i glykolysen.

2.1.2 Aerob fas

I den efterkommande aeroba fasen har PAO en konkurrensfördel gentemot de bakterier som inte har förmågan att syntetisera PHA i det anaeroba steget. PAO använder sig av den lagrade energin (PHA) vid upptag av fosfat. Fosfaten syntetiseras till poly-P i cellerna. Detta upptag av fosfat är större än det som släpps ut i det anaeroba steget, vilket medför att fosforhalten i avloppsvattnet minskar (se figur 2) (Mino m.fl., 1998).



Figur 2: Bio-P-bakteriernas aeroba metabolism enligt Mino-modellen. Modifierad från Tykesson (2005).

Den intracellulärt lagrade PHA används även som tillväxt och till att fylla på cellernas lager av glykogen (Smolders m.fl., 1995). Under anoxa förhållanden används nitrat istället för syre för att bryta ner och omvandla PHA till energi.

2.1.3 PAO

Polyfosfatackumulerande organismer (PAO) är ett gemensamt namn för bakterier som har egenskapen att kunna avlägsna fosfor. Det är dock inte exakt fastställt vilka bakterier som utgör PAO. PAO kan delas upp i åtminstone två bakteriegrupper; Rhodocyclus-relaterade (RPAO) och Actinobakterie-relaterade (APAO). RPAO anses vara den viktigaste PAO för bio-P processen (Zilles m.fl., 2002). Det är mycket troligt att det förekommer andra grupper av PAO, men dess betydelse för bio-P processen och i vilken omfattning de förekommer är inte känt (Lee m.fl., 2003).

Då Kern-Jespersen och Henze (1993) undersökte bio-P under aeroba och anoxiska förhållanden, fann de att det förekommer två olika typer av polyackumulerande organismer. De upptäckte att under anoxiska förhållanden är det en specifik grupp fosforackumulerande bakterier som istället för syre kunde använda nitrat som elektronacceptor. Detta innebär att det förekommer en grupp bakterier (PAO) som vid aeroba förhållanden använder syre vid fosforupptag och en annan grupp (denitrifierande polyfosfatackumulerande organismer, DPAO) som vid anoxiska förhållanden istället använder sig av nitrat. DPAO kan dessutom, precis som PAO, ta upp fosfor under aeroba förhållanden vilket medför att fosforupptaget är större under aeroba förhållanden jämfört med anoxiska (Kern-Jespersen och Henze, 1993). Zeng m.fl. (2003) fann att PAO och DPAO är Rhodocyclus-relaterade (RPAO) och enligt Kong m.fl. (2004) stödjer det resultatet att RPAO kan fungera som denitrifierare.

2.1.4 Konkurrens mellan PAO och GAO

PAO är inte ensamma med att ha förmågan att ta upp och lagra flyktiga fettsyror under anaeroba förhållanden. Glykogenackumulerande organismer (GAO) konkurrerar med PAO om tillgänglig kolkälla (VFA) och har därmed en negativ påverkan på den biologiska fosforavskiljningen. Enligt Satoh m.fl. (1994) är metabolismen för PAO och GAO mycket lika, men GAO använder istället för fosfor lagrat glykogen som både energikälla och reduktionsmedel. GAO har inte förmågan att ta upp och lagra poly-P som PAO gör och bidrar därmed inte till den biologiska fosforavskiljningen. Konkurrensen mellan PAO och GAO påverkas av bland annat temperatur, pH, typ av kolkälla, mängd och variation i flöde av VFA samt slamålder.

I en studie av Lopez-Vazquez m.fl. (2009) modellerades konkurrensen mellan PAO och GAO utifrån faktorer som typ av kolkälla, pH och temperatur. Resultatet av denna studie kan ses i figur 3. Lopez-Vazquez m.fl. fann att PAO dominerar jämfört med GAO vid temperaturer under 10 °C oberoende av kolkälla och pH. PAO gynnas dessutom av att kolkällan består av både acetat (HAc) och propionat (HPr). Avloppsreningsverk i Sverige har normalt en låg medeltemperaturen och kolkällan i det inkommande avloppsvattnet utgörs av en blandning av acetat och propionat, vilket gynnar PAO i konkurrensen mot GAO.

Vidare är dock GAO mer effektiva på att ta upp acetat vid lågt pH än vad PAO är, men med ökande pH ökar även GAOs konsumtion av glykogen för varje acetatmolekyl. Enligt Filipe m.fl. (2001a) kan en möjlig förklaring till detta bero på att GAO endast använder glykogen som energikälla medan PAO kan utnyttja två energikällor (poly-P och glykogen). När pH ökar tycks den anaeroba glykosen påverkas och bli oförmögen att stå för energibehovet för både upptag av VFA och för mikroorganismernas underhåll (Filipe m.fl., 2001a). Ett pH över 7,25 innebär således att GAO missgynnas jämfört med PAO.

Temperature	100 % HAc			75-25 % HAc-HPr			50-50 % HAc-HPr			100 % HPr		
	6.0	7.0	7.5	6.0	7.0	7.5	6.0	7.0	7.5	6.0	7.0	7.5
30 °C	Competi	Competi	Competi PAO	PAO Alpha	PAO	PAO	Alpha	Alpha PAO	PAO	Alpha	Alpha	Alpha
20 °C	Competi PAO	Competi PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	Alpha	Alpha PAO	PAO
10 °C	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO

Figur 3: Sammanställning av studien genomförd av Lopez-Vazquez et al. (2009). De vita och svarta rutorna visar på dominans av PAO respektive GAO (Competibacter och Alphaproteobacteria) vid olika temperaturer, typ av kolkälla samt pH. Ljusgråa rutor anger samexistens mellan två mikroorganismer. HAc står för acetat och HPr för propionat. Figuren är från Tykesson, 2008, med tillstånd från upphovsrättsinnehavarna.

2.3 Förutsättningar för biologisk fosforavskiljning

Den biologiska fosforavskiljningen är en känslig process som påverkas av ett flertal faktorer och för att få en välfungerande reduktion bör nedanstående faktorer beaktas.

2.3.1 VFA

För syntetisering av PHA och för den egna tillväxten behöver PAO en kolkälla. Därför är tillgången på en lättnedbrytbar kolkälla en förutsättning för att bio-P processen ska fungera bra. Hur mycket VFA som förbrukas för att avlägsna en viss mängd fosfor varierar i olika studier. Abu-ghararah och Randall (1991) påvisade att det krävs åtminstone 20 mg COD_{VFA} för att avlägsna 1 mg fosfor. I studien framgick det dock att spannet för hur mycket COD per mg fosfor som krävs är stort, 20 – 94 mg. Det stora intervallet beror enligt Abu-ghararah och Randall (1991) på vilken kolkälla som finns tillgänglig. Henze m.fl. (1992) fann att det går åt 10 – 20 mg COD_{VFA} per mg fosfor. I en studie av bio-P processen, genomförd på Öresundsverket i Helsingborg, fann Jönsson m.fl. (1996) att det endast krävs 14 mg COD för att ett mg fosfor ska släppa.

Kolkällan i bio-P processen kan utgöras av VFA, aminosyror, glukos och alkoholer. I det inkommande avloppsvattnet är det framför allt acetat och propionat som är dominerande (Mino m.fl., 1998). Vid en sammanställning av data från fyra fullskaliga system i Kanada och Australien visade Von Münch (1998) att acetat utgjorde mellan 49 % och 71 % och propionat varierade mellan 24 % och 33 % av den VFA som finns i det inkommande avloppsvattnet. I de flesta studier gjorda på fosforavskiljning används därför acetat som enda kolkälla. Chen m.fl. (2004) fann däremot att med propionat som kolkälla uppnåddes en högre fosforavskiljning jämfört med acetat som kolkälla. Med propionat har PAO konkurrensfördel, eftersom GAOs upptag av propionat är försumbar (Oehmen m.fl., 2005b). Då PAO har bättre anpassningsförmåga för olika kolkällor gynnas även denna grupp bakterier då kolkällan växlas mellan acetat och propionat (Lu m.fl., 2006). Temmink m.fl. (1996) visade att variationer i tillgången på VFA påverkar även konkurrensen mellan GAO och PAO.

Temmink m.fl. (1996) fann att när VFA-tillförseln är låg så utarmades den lagrade PHA i mikroorganismernas celler. När sedan tillförseln av VFA ökar igen återställs balansen i den anaeroba fasen och fosforläppet fortgår. Däremot är återhämtningen långsammare i den aeroba fasen, eftersom halten av PHA i cellerna är låg och mikroorganismerna har därför inte energi till att ta upp tillräckligt med fosfor. En period av låg VFA-tillförsel medför således att upptaget av fosfor inte överskrider fosforläppet i den anaeroba fasen.

Med det inkommande avloppsvattnet tillförs VFA till bio-P processen. VFA utgör ungefär 2-10 % av den totala mängden COD som kommer in till ett reningsverk. Ytterligare 10-20 % av mängden COD_{tot} kan omvandlas till olika former av VFA genom hydrolys och fermentering i den anaeroba fasen (Henze m.fl., 1995). Slamhydrolysering förklaras närmare i avsnitt 3.

2.3.2 pH

Mikroorganismernas metabolism inom bio-P processen påverkas starkt av pH, men exakt på vilket sätt är ännu inte helt kartlagt. Flera studier har visat att ett pH över 7,25 är fördelaktigt för att upprätthålla en fungerande bio-P process (Filipe m.fl., 2001b, Schuler och Jenkins, 2002, Oehmen m.fl., 2005a). Förklaringen till detta är att vid ett högre pH i vattenfasen ökar pH-gradienten mellan vattenfasen och cellen. Den ökade gradienten gör att det krävs mer energi för att transportera VFA genom cellmembranet in i cellen. Eftersom PAO:s energi kommer från spjälkning av fosfor, som finns lagrad i cellen, leder ett högre pH till ett ökat fosforsläpp i den anaeroba fasen (Smolders m.fl., 1994a, Filipe m.fl., 2001a, 2001d). PAO:s upptagningshastighet av VFA påverkas däremot inte av pH så länge mikroorganismerna har energi till upptaget (Smolders m.fl., 1994, Filipe m.fl., 2001b).

Även konkurrensen mellan PAO och GAO påverkas av pH. Genom att kontrollera pH kan GAO:s konkurrenskraft minimeras och därmed ökar tillförlitligheten av bio-P processen.

2.3.3 Temperatur

Den biologiska fosforavskiljningen styrs av flera olika bakterier och processer som på olika sätt påverkas av förändringar i temperatur. Eftersom det är ett mycket komplext system är det inte alltid självklart hur bio-P processen påverkas av en minskning eller höjning av temperaturen. En minskning i temperatur kan exempelvis leda till lägre reaktionshastigheter som för med sig ett mindre fosforupptag och släpp. Det kan även resultera i att nitrifikationen minskar vilket medför att mindre nitrat produceras. Mindre nitrat gynnar bio-P bakterierna eftersom denitrifierare konkurrerar om kolkällan då nitrat finns tillgängligt för dem (Tykesson, 2005). Produktionen av VFA genom anaerob hydrolysis minskar då temperaturen sjunker och mindre kolkälla finns då tillgänglig för PAO. En lägre temperatur kan således föra med sig både positiva och negativa effekter på den biologiska fosforavskiljningen (Janssen m.fl., 2002).

I en modelleringsstudie genomförd av Lopez-Vazques m.fl. (2009) jämförs konkurrensen mellan PAO och GAO under olika förhållanden. Studien visade att GAO är mer konkurrenskraftig jämfört med PAO vid temperaturer över 25 °C. Trots att reaktionshastigheterna är långsammare vid lägre temperaturer, så är bio-P processen mer effektiv vid temperaturer mellan 5 – 20 °C. Anledningen är att konkurrensen med GAO ökar vid högre temperaturer (Erdal, 2002).

2.3.4 Motjoner

Arvin och Kristensen (1985) upptäckte att under den anaeroba fasen då fosfat (PO_4^{3-}) frigörs, släpps samtidigt även en ekvivalent mängd katjoner, s.k. motjoner. De positiva motjonerna nyttjas för att neutralisera cellens laddning, då de negativa ortofosfaterna släpps. Motjonerna utgörs främst av kalium- och magnesiumjoner (K^+ , Mg^+). Under den aeroba fasen sker istället ett upptag av katjonerna samtidigt med upptaget av fosfor. Motjonerna är följaktligen betydelsefulla för fosforupptaget i bio-P processen (Pattarkine och Randall, 1999). I en studie av Rickard och McClintock (1992) påvisades att fosforsläppet försämrades då mängden av

kalium och magnesium var begränsat. Flera studier har kommit fram till olika molförhållanden mellan K/P och Mg/P under anaeroba förhållanden. Jönsson m.fl. (1996) observerade, vid en studie vid Öresundsverket i Helsingborg, att för en mol fosfat som frigörs under anaeroba förhållanden släpps simultant 0,27 till 0,36 mol kalium och 0,29 till 0,32 mol magnesium. Det teoretiska förhållandet mellan fosfor, kalium och magnesium är dock 3:1:1 (Tykesson, 2005). Ett flertal studier har dock konstaterat att varken K^+ eller Mg^+ kan ersätta varandra vid brist på den ena katjonen (Barat, m.fl., 2005).

Utöver magnesium och kalium ingår även kalcium (Ca^+) i bio-P processen. Det är dock inte helt klart vilken betydelse kalcium har för processen. Flera studier har kommit fram till olika resultat. Rickard och McClintock (1992) fann att kalcium inte har en väsentlig roll för processen. Pattarkine och Randall (1999) förklarade också, precis som Rickard och McClintock (1992) att kalcium har en obetydlig roll för bio-P processen. Röske och Schönborn (1994) och Barat m.fl., (2005) har i sina studier visat att kalcium inte följer samma princip som magnesium och kalium. Schönborn m.fl. (2001) menar däremot att även om inte kalcium släpps tillsammans med fosfat, har det en stor betydelse för processen och bör därför tas i beaktande.

2.3.5 Syre/Nitrat

I den aeroba och anoxa zonen behövs syre och nitrat för att lagra fosfat, medan i den anaeroba zonen påverkar syre och nitrat bio-P processen negativt. För varje mg av syre som finns i systemet förbrukas två mg COD och för varje mg nitrat förbrukas fyra mg COD (Janssen m.fl., 2002). Detta beror på att denitrifierare konkurrerar med PAO gällande lättillgängligt kol, vilket leder till att mängden lättillgängligt kol för PAO minskar om det finns syre eller nitrat under den anaeroba processen, vilket i sin tur resulterar i en mindre fosforreduktion (Janssen m.fl., 2002). Om nitrat förekommer i den anaeroba zonen kommer dessutom ett anoxiskt fosforupptag ske istället för ett anaerobiskt fosforsläpp. Syre och nitrat kan komma in i den anaeroba zonen genom återcirkulation av returslam samt genom det inkommande vattnet (Tykesson, 2005).

3 Biologisk hydrolysis

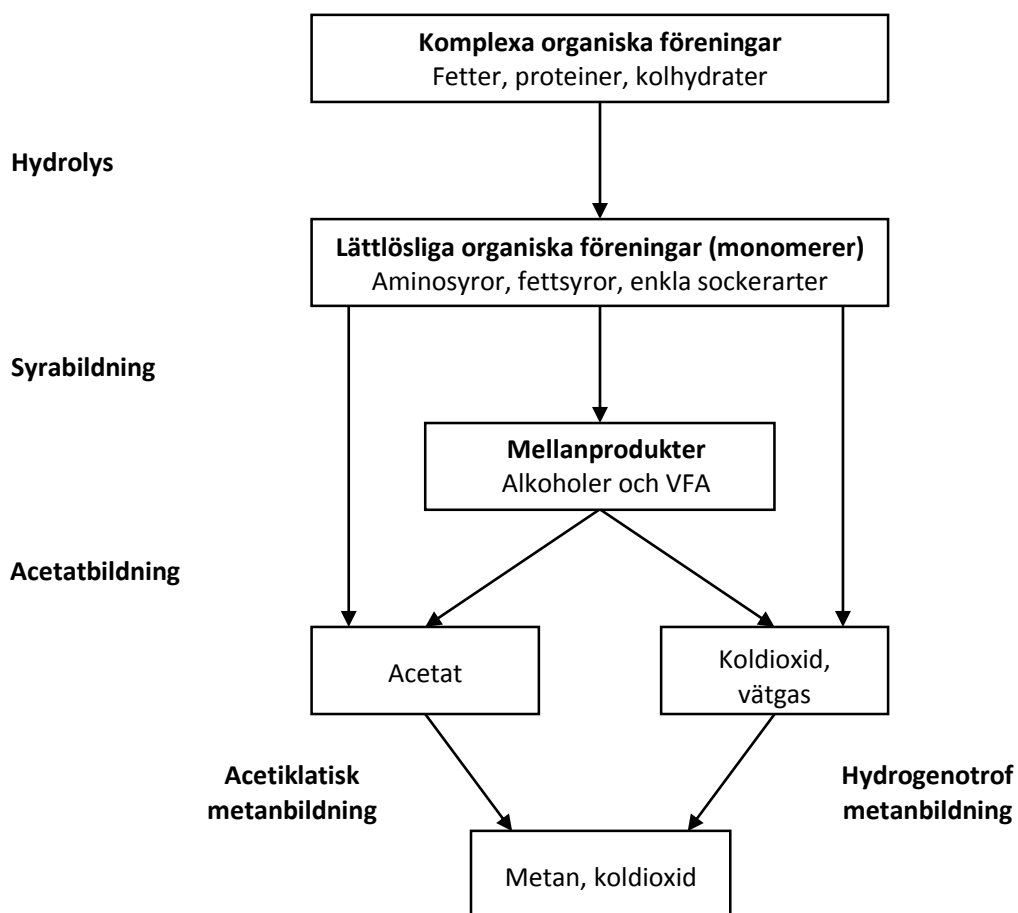
Mikroorganismerna som driver bio-P processen använder lättnedbrytbart organiskt material som energikälla, vilket tillförs med det inkommande avloppsvattnet. Mängden VFA är således en förutsättning för en välfungerande bio-P process. Enligt Jönsson och Jansen (2006) innehåller inkommande svenskt avloppsvatten oftast tillräckligt med organiskt material för att uppnå biologisk fosforavskiljning. Det organiska materialet består dock till stor del av svårnedbrytbart kol och är därför inte tillgänglig för bio-P bakterierna. Genom slamhydrolysis bryts svårtillgängligt organiskt material, som protein, fetter samt kolhydrater, ner till lättillgängligt organiskt material, vilket sedan PAO kan använda som energikälla.

Hydrolysis kan ske under aeroba, anoxa och anaeroba förhållanden. De produkter som bildas vid en aerob hydrolysis kommer snabbt oxideras under syreförbrukning. Vid hydrolysis under anoxa förhållanden förbrukas hydrolysisprodukterna direkt vid denitrifikationen. Det är under anaeroba förhållanden som VFA bildas via hydrolysis (Davidsson m.fl., 2008).

3.1 Hydrolysisprocessen

Den anaeroba nedbrytningen innefattar ett flertal olika steg och flera grupper av mikroorganismer, som används för nedbrytning av organiskt material. Processen kan delas upp i fyra steg (se figur 4) (Gujer och Zender, 1983; Davidsson m.fl., 2008);

- hydrolysis
- syrabildning (fermentation),
- acetatbildning (anaerob oxidation)
- metanbildning (metanogenes)



Figur 4: Schematisk bild över den anaeroba nedbrytningsprocessen av organiska föreningar. Figuren är återskapad från Tykesson, 2008, med tillstånd från upphovsrättsinnehavarna.

Det första steget i den anaeroba nedbrytningen består av hydrolysen. Genom hydrolyys bryts svårnedbrytbara organiska föreningar som protein, fetter och kolhydrater ner till mer lösliga organiska föreningar som aminosyror, socker och fettsyror. Nedbrytningen är väsentlig för mikroorganismerna, då de inte direkt kan ta upp och använda de komplexa molekylerna i protein, fetter och kolhydrater. Molekylerna är för stora för att ta sig genom mikroorganismernas cellväggar. Nedbrytningen av de svårnedbrytbara organiska föreningarna utgörs av flera reaktioner och utförs av extracellulära enzymer, till exempel lipaser, cellulaser och proteaser. De hydrolytiska enzymerna utsöndras av mikroorganismerna. Vissa mikroorganismer kan utsöndra flera olika enzymer, vilket medför att de kan bryta ner olika typer av organiska föreningar (Morgenroth m.fl., 2002), (se tabell 1).

Tabell 1: Några exempel på hydrolytiska enzymer och deras nedbrytningsprodukter. Tabellen är återskapad från Jarvis och Schnürer (2009), med tillstånd från upphovsrättsinnehavarna.

Enzym	Substrat	Nedbrytningsprodukter
Lipas	Fetter	Fettsyror och glycerol
Cellulas	Cellulosa	Cellobios och glukos
Hemicellulas	Hemicellulosa	Socker, till exempel glukos, xylos, mannos och arabinos
Proteinas	Proteiner	Aminosyror

Hydrolysen är det hastighetsbegränsande steget, vilket beror på att de komplexa organiska föreningarna ofta förekommer i partikulär form och är därför svåra att bryta ned (Pavlostathis och Giraldo-Gomez, 1991). Hastigheten beror framför allt på vad substratet utgörs av. Nedbrytningen av cellulosa och hemicellulosa går exempelvis långsammare än nedbrytningen av proteiner. Hastigheten påverkas även av flera andra faktorer, bland annat koncentrationen av mikroorganismer, pH och temperatur (Rössle och Pretorius, 2001).

Det andra steget, syrabildningen eller fermentationen, består precis som hydrolysen av flera reaktioner. Vilka reaktioner som sker beror på substratets karaktär och på vilka mikroorganismer som finns närvarande. Under syrabildningen fermenteras produkterna från hydrolysen ner till flyktiga organiska syror som acetat och propion samt till koldioxid, vätgas och en mindre mängd alkohol. Denna process utförs av fermenterande bakterier och av anaeroba oxiderande organismer. Syrabildningssteget anses vara det snabbaste steget i den anaeroba nedbrytningsprocessen. Det är därför möjligt att VFA ackumuleras eftersom steget som följer är långsammare (Rössle och Pretorius, 2001).

I det tredje steget bryts alkoholer och VFA ner till acetat, vätgas och koldioxid. Denna process benämns som acetatbildning och sker genom anaeroba oxidationsreaktioner. Produkterna från acetatbildningen bryts sedan ner av metanbildande mikroorganismer (metanogener) till just metan, men även till koldioxid (Morgenroth m.fl., 2002).

Fortsättningsvis kommer begreppet hydrolys användas som ett sammanfattande begrepp för de två första stegen; hydrolys och syrabildning.

Eftersom en hög koncentration av VFA är önskvärt vid bio-P processen är det viktigt att den anaeroba nedbrytningen inte övergår till acetatbildningen. Genom att kontrollera temperatur, pH och slamålder kan den anaeroba nedbrytningen hämmas efter syrabildningen och på så vis förhindra att VFA bryts ner.

3.2 Förutsättningar för hydrolysisprocessen

För att optimera hydrolysen är det av stor vikt att nedanstående faktorer kontrolleras under processen.

3.2.1 Temperatur

Hydrolysisprocessen påverkas mycket av temperaturen. Maharaj och Elefsiniotis (2001) har vid hydrolysisförsök undersökt bland annat VFA-produktionen vid olika temperaturer. De visade att koncentrationen av VFA och lösligt COD ökade med högre temperaturer och var som högst vid 25 °C. De fann även att hydrolys med produktion av VFA var möjlig ner till 8 °C. Vid temperaturer under 8 °C är VFA-produktionen lägre och behöver då en längre uppehållstid för att producera samma mängd VFA (Janssen m.fl., 2002). I en studie med hydrolysisförsök i laboratoriereaktorer, med returslam från två svenska och två danska avloppsreningsverk, visade Jönsson och Jansen (2006) att utbytet av COD var betydligt lägre vid 10 °C än vid 20 °C.

Experimenten vid 10 °C krävde åtta dagar istället för sex dagar för att nå maximalt utbyte. Yuan m.fl. (2006) fann vid ett hydrolysförsök av returslam på laboratorienivå att den maximala produktionen av VFA uppnåddes snabbare vid en högre temperatur.

3.2.2 Uppehållstid

Uppehållstiden måste vara tillräckligt lång för att hydrolysen ska få möjlighet att producera tillräckligt stora mängder VFA. Hydrolysen får dock inte fortgå så att det producerade lättillgängliga VFA bryts ner i de nästkommande stegen i hydrolysprocessen. Hydrolysis vid låga temperaturer medför att uppehållstiden ökar för att producera samma mängd VFA.

Apples m.fl. (2008) menar att en uppehållstid på fem dagar är otillräcklig vid hydrolysis av bioslam eftersom VFA-produktionen ökar under de första fem dagarna och är sedan konstant under tre dagar på grund av en ofullständig nedbrytning av lipider. Därefter minskar koncentrationen av VFA eftersom lipiderna börjar brytas ned och efter tio dagar har nedbrytningen stabiliserats.

Lilley m.fl. (1990) fann att uppehållstiden vid hydrolysis av primärslam inte bör överstiga tio dagar vid 20 °C. För ett avloppsreningsverk är det dock inte alltid möjligt med en uppehållstid på närmare tio dagar, då det skulle kräva mycket stora tankvolymmer. Banister och Pretorius (1998) menar därför att uppehållstiden på reningsverk inte bör överstiga sex dagar för primärslam.

3.2.3 TS-halt

Slam med en högre TS-halt innehåller mer organiskt material, vilket medför en högre koncentration av flyktiga fettsyror. I ett examensarbete utfört av Bjarne (2013) undersöktes produktionen av VFA vid hydrolysis av primärslam för olika torrsammansättningar (1, 2 resp. 3 %). Bjarne fann att primärslammet med en TS-halt på 3 % producerade högst andel VFA (Bjarne, 2013).

3.2.4 pH

Specifika grupper av mikroorganismer har olika optimala pH-intervall. De metanbildande mikroorganismerna (metanogener) är mycket känsliga för pH och har ett optimum på mellan 6,5 och 7,2 (Apples, m.fl., 2008). Bakterier som styr fermentationen är betydligt mindre känsliga och fungerar vid pH från 4,0 till 8,5. Det pH som råder under hydrolysen påverkar dessutom vilka typer av VFA som produceras (Yuan, m.fl., 2006).

Under produktionen av VFA sänks pH vilket motverkar aktiviteten hos de metanbildande organismerna. Vid metanbildningen höjs pH, eftersom det i detta steg produceras bland annat koldioxid och ammoniak (Apples, m.fl., 2008).

3.2.5 Omröring

Apples m.fl. (2008) framhäver betydelsen för omrörning vid slamhydrolys för att uppnå en optimal process. Omrörningen medför en ökad kontakt mellan de fermenterande bakterierna och det organiska materialet, samt att det ger en enhetlig temperatur och koncentration av andra kemiska substrat. Omrörningen kan ske bland annat genom intern mekanisk omrörning eller av intern gasblandning (Apples m.fl., 2008).

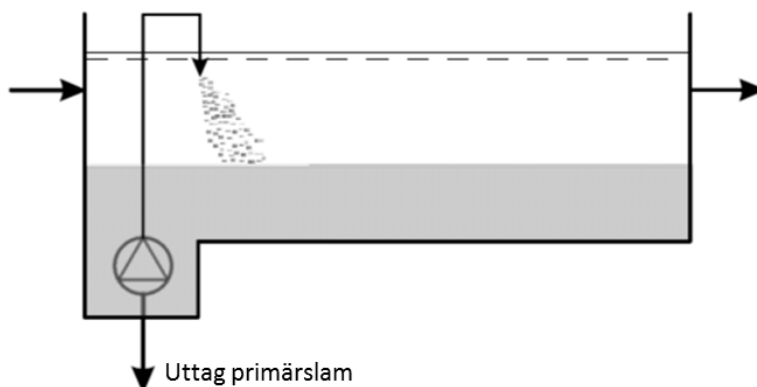
Yuan m.fl. (2011) fann vid hydrolysförsök i laboratorieskala att produktionshastigheten av VFA samt koncentrationen av VFA var betydligt lägre då hydrolysen saknade omrörning.

3.3 Primärslamshydrolys

Avloppsreningsverk utnyttjar primär- eller returslammshydrolys för den interna produktionen av lättnedbrytbara organiska föreningar.

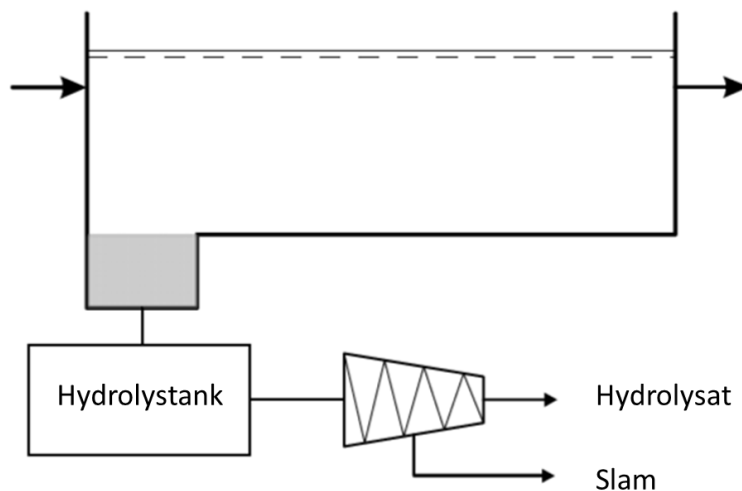
Primärslam uppkommer från den första slamavskiljaren efter försedimenteringsbassänger i reningsverket, det vill säga innan den biologiska fosforeringen och är därmed inget bioslam. Primärslamshydrolys kan utföras på en rad olika sätt. Det absolut vanligaste är hydrolys på hela flödet genom huvudströmshydrolys eller på en del av flödet genom sidoströmshydrolys. Vid huvudströmshydrolys sker hydrolysen i huvudströmmen genom att låta slammet hållas kvar längre i försedimenteringsbassängen. Det bildas då ett lager med slam på botten och då uppstår en anaerob miljö som ger upphov till hydrolys (Davidsson m.fl., 2008). Genom att lyfta upp slammet till ytan tvättas de lösta hydrolysisprodukterna ur av det inkommande avloppsvattnet. De lösta produkterna kommer sedan följa med avloppsvattnet till nästa steg i reningsprocessen (se figur 5).

Då mängden slam ökar i försedimenteringsbassängen vid huvudströmshydrolys ökar risken för slamflykt om inte bassängen är tillräckligt djup.



Figur 5: Primärslamshydrolys på huvudströmmen i försedimenteringsbassängen (Davidsson m.fl., 2008).

Vid primärslamshydrolys genom sidostömshydrolys sker hydrolysen i en separat tank och genom centrifugering separeras hydrolysatet från slammet (se figur 6). Denna metod är enklare att kontrollera jämfört med huvudströmshydrolysen, eftersom hydrolysen blir oberoende av vattenflöde. Genom att kolkällan tas från rejektivattnet från en separat tank kan kolkällan doseras och anpassas efter varierande behov (Nikolic´ och Sundin, 2006).

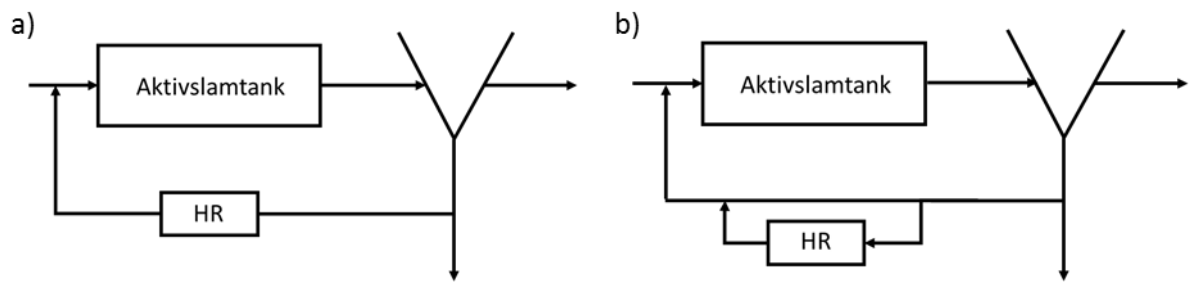


Figur 6: Primärslamshydrolys på sidoströmmen i försedimenteringsbassängen (Davidsson m.fl., 2008)

3.4 Returslamshydrolys

Efter den biologiska reningen återförs en del av slammet till den anaeroba fasen av bio-P processen (returslam). Resterande slam (överskottsslam) tas ut från den biologiska reningen och leds vidare till slambehandling. Returslam har en lägre koncentration av organiska föreningar jämfört med primärslam och därför kan det inte bildas lika mycket lättillgängligt kol som vid hydrolys av primärslam.

I Sverige är returslamshydrolys något ovanligare än primärslamshydrolys. Returslamshydrolys kan utföras genom hydrolys på hela returflödet eller på endast en del av returslammet via en sidoström. I båda fallen sker hydrolysen i en separat tank. Vid returslamshydrolys på all returslam leds slammet till en anaerob hydrolysreaktor (se figur 7a). Returslamshydrolys via sidoström sker genom att låta en del av returslammet ledas in i hydrolysreaktorn (se figur 7b) (Tykesson, 2005).



Figur 7: a) Returslamshydrolys på huvudströmmen. b) och på sidoströmmen HR = Hydrolysreaktor (Davidsson m.fl., 2008).

Eftersom hydrolysatet från hydrolys av returslam inte behöver separeras från slammet kommer all producerad lättillgänglig kolkälla utnyttjas till skillnad från primärslamhydrolys där hydrolysatet ”tvättas” ur slammet. Det kommer då återstå en relativt stor andel av hydrolysat kvar i slamfasen efter avskiljningen av primärslammet (Davidsson, m.fl., 2008).

4 Struvit

Fosfor är en ändlig resurs som idag tillförs jordbruksmarker framför allt i form av stall- och mineralgödsel. Till skillnad från mineralgödsel är avloppsslam en källa till växtnäringsämnen som finns i cirkulation i vårt samhälle. Genom att öka återcirkulationen av dessa växtnäringsämnen kan förhoppningsvis ett slutet kretslopp skapas. Därmed undviks bristen på fosfor i framtiden. Avloppsslam kan dock innehålla en del oönskade ämnen som kadmium och andra metaller, läkemedelsrester och smittoämnen. Genom att fälla ut fosfor i avloppsslammet kan växtnäring utan de oönskade ämnena fås i form av magnesiumammoniumfosfat, så kallad struvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$) (Steen, 2004).



Figur 8: En säck med blöt struvit och en svepelektronmikroskopbild av struvit, tillverkat av Ekobalans, från pilotförsöksanläggningen vid Öresundsverket i Helsingborg (2012).

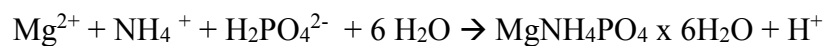
Struvit är en vit kristallin förening med ortorombisk kristallstruktur, som löser sig i sura lösningar och fälls ut i basiska. Struvit kan fällas spontant och kan då skapa problem genom igensättning av rörledningar på avloppsreningsverk. Detta problem identifierades på mitten av 1960-talet då det vid bland annat pumpar och luftningbassänger fälldes ut struvit. Turbulensen vid dessa delar av avloppsverken orsakar luftning, vilket resulterar i en frisättning av koldioxid och därmed höjs även pH (Borgerding, 1972). Ett högt pH ökar förutsättningen för att struvit kan fällas ut (Stratful m.fl., 2001).

För att utvinna fosfor genom framställning av struvit krävs det att avloppsreningsverket använder biologisk rening av fosfor istället för kemisk rening. Vid kemisk rening binds fosfor till utfällningskemikalierna. Då utsläppskraven i Sverige är mycket höga för fosfor används

oftast kemisk fosforavskiljning på avloppsreningsverken, då denna metod resulterar i en högre reningsgrad än biologisk fosforavskiljningen. I de fall då reningsverken använder sig av biologisk fosforavskiljning är det ändå inte sällan som det sker i kombination med kemisk fällning, vilket därmed stör framställningen av struvit.

4.1 Struvitfällning

Struvit fälls ut i basiska lösningar som innehåller magnesium-, ammonium- och fosfatjoner (Doyle & Parsons, 2002). Beroende på vilket pH lösningen har förekommer fosfatjonen i lösningen i tre olika former; divätefosfat-, vätefosfat- och fosfatjon. Då lösningarna oftast är svagt basiska är det vätefosfatjonen som är vanligast förekommande. Vid fällning av struvit bildas även vätejoner vilket sänker pH. Reaktionen för struvitfällning med vätefosfatjon kan skrivas enligt följande reaktion (Saidou m.fl., 2009):



Bildningen av struvit är ett resultat av två processer; kärnbildning och kristalltillväxt. Det första kärnbildande steget sker då molekyler i lösningen går ihop och bildar små kluster. Kärnbildningen kan vara homogen eller heterogen. Homogen kärnbildning sker endast när lösningen är övermättad och har hög renhetsgrad. Om det förekommer partiklar i lösningen (groddar) kommer istället en heterogen kärnbildning ske på partiklarna. Heterogen kärnbildning är mer vanligt förekommande, då lösningar ofta innehåller partiklar och orenheter (Le Corre m.fl., 2009).

Den följande fasen är kristalltillväxt vilken fortgår tills dess att lösningen har nått jämvikt. Kristalltillväxten tar betydligt längre tid än kärnbildningen. Allt eftersom kristallerna växer till sig sjunker de till botten i lösningen (Myerson, 2002).

Kärnbildningen är en snabbare process jämfört med kristalltillväxten, vilket kan medföra att det bildas många små kristaller istället för att kristallerna växer till sig. Stora kristaller är mer önskvärdt vid struvitfällning, eftersom små kristaller kan följa med rejektvattnet och fungera som groddar på mindre lämpliga platser i avloppsreningsverket (Myerson, 2002). Genom att späda ut lösningen för att förhindra att den är påtagligt övermättad blir kärnbildningen långsammare. Således skapas det möjlighet för kristallerna att växa till sig. Även mängden partiklar i lösningen påverkar denna problematik genom att de fungerar som groddmaterial och därmed kan generera många små kristaller (Le Corre m.fl., 2009). Groddmaterial, såsom kvartssand och struvitkristaller, kan således användas för att påskynda processen även utan en övermättad lösning. Då ett annat groddmaterial än struvitkristaller används påverkas struvitkristallernas renhetsgrad negativt (von Münch och Barr, 2001). Det är dock inte önskvärdt att kristallerna blir för stora, eftersom den totala ytarean av kristallerna då minskar vilket medför en negativ påverkan på kristalltillväxten (Myerson, 2002).

Utfällningen av struvit påverkas bland annat av mättnadsgraden på jonerna, pH, temperatur samt inverkan från andra joner. För att struvit ska bildas krävs det att det förekommer en övermättnad av de ingående jonerna ($\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$). Genom att dessutom öka

lösningens temperatur ökas även lösligheten. Ju större andel lösliga joner desto större blir graden av övermättnad. Även pH har en stor betydelse då struvitfällningen endast sker vid ett pH mellan 7 och 11 (von Münch och Barr, 2001). Vilken pH lösningen har beror bland annat på vilka joner som ingår och dess temperatur. Vid utfällningen av struvit bildas även vätejoner som sänker lösningens pH. Detta kan leda till att processen saktar ner eller till och med stannar. I en studie av Perera m.fl. (2009) observerades att struvitutbytet blir högre genom att hålla pH konstant kring 9,0.

Vid en struvitfällning är det önskvärt att erhålla kristaller med hög renhetsgrad. Detta är viktigt för att struviten bättre ska klara av lagring och transport. I verkliga lösningar förekommer det vanligtvis joner som kan påverka processen negativt, till exempel kalcium- och karbonatjoner (Le Corre m.fl., 2005). Dessa joner kan störa struvitbildningen genom att de fälls som andra föreningar. Istället för struvit kan det då bildas olika typer av kalciumfosfater (Pastor m.fl., 2008).

Molförhållandet mellan de ingående jonerna ($Mg^{2+} + NH_4^+ + H_2PO_4^{2-}$) ska vara 1:1:1 för få en optimerad struvitfällning. Vid svenska avloppsreningsverk är det oftast brist på magnesiumjoner för att uppnå detta molförhållande. Därför måste en magnesiumkälla tillsättas i form av antingen magnesiumklorid ($MgCl_2$) eller magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) (Uludag-Demirer m.fl., 2005). Magnesiumklorid är mer löslig än magnesiumhydroxid, vilket ger en högre grad av övermättnad och därmed blir reaktionstiden kortare. Magnesiumhydroxid höjer lösningens pH vilket således förhindrar att lösningens pH sjunker allt eftersom struvitfällningen fortgår. På så vis behövs ingen annan pH-höjande kemikalier (Ganrot m.fl., 2008).

4.2 Struvit som gödselmedel

Struvit har en mycket låg löslighet och benämns därför som ett så kallat ”slow release”-gödsel (de-Bashan och Bashan, 2004). Långtidsverkande gödsel släpper näringsämnen i sådan takt så att växterna hinner ta upp det och minskar därmed risken för växtnäringsläckage. Det har endast genomförts ett fåtal studier på struvit som gödselmedel. Cabeza Pérez, m.fl. (2009) utförde ett kruk- och fältskalsförsök med kommersiella gödsel samt struvit från askor vid förbränning av avloppsslam. Cabeza Pérez, m.fl. fann ingen skillnad i fosforkoncentration i marken, skördstorlek eller fosforupptag för den kommersiella gödseln och struvitgödseln. De jämförde även struvitgödseln med andra restproduktbaserade fosforkällor och fann då att struviten var ett mer effektivt gödningsmedel än de övriga restproduktbaserade gödningsmedlen.

En fördel med struvit som gödselmedel jämfört med både mineralgödsel och avloppsslam är dess låga innehåll av kadmium. Struvit innehåller omkring 3 mg Cd/kg P, medan mineralgödsel och avloppsslam innehåller 3-25 respektive 33 mg Cd/P. Även mängden av andra tungmetaller är enligt Fransson m.fl. (2010) låga. Rontelap m.fl. (2007) fann att 95-100 % av läkemedelsrester hamnade i lösningen efter struvitfällningen och återförs således inte till marken.

5 Material och metod

5.1 Fosforsläppsförsök med tillsatt kolkälla

Syftet med försöket var att identifiera slammets förmåga att släppa fosfor. Fosforsläppsförsök genomfördes vid två tillfällen i denna studie. Ett försök i samband med hydrolysförsöken på överskottsslam från Lundåkraverket i Landskrona (13 november, 2014) och ett vid hydrolysförsöket på överskottsslam från Öresundsverket i Helsingborg (9 mars, 2015). Försöken utfördes enligt följande metod, vilket är baserat på en metodbeskrivning på fosforsläppsförsök beskrivet av Tykesson och Jansen (2005a).

Två 2-liters reaktorer fylldes med vardera 1800 ml bioslam. För att säkerställa konstant temperatur, vid omkring 20 °C, placerades reaktorerna i ett vattenbad. Omrörare monterades och ställdes in på lägsta möjliga hastighet för att förhindra sedimentering. Genom att samtliga hål i locket av reaktorerna täcktes över, kunde anaeroba förhållande säkerställas i reaktorn, utan behov av kvävgastillförsel. Uppställningen av fosforsläppsförsöket samt hydrolysförsöket av bioslam från Öresundsverket kan ses i figur 9. Natriumacetat användes som kolkälla och tillsattes i reaktorn till en koncentration av 300 mg COD/L. Denna koncentration motsvarar ett överskott av lättillgänglig kolkälla och ska således inte begränsa fosforsläppet. Då andelen organisk substans varierade i slammets, beroende på vilket reningsverk slammets hämtades från och från vilken process i reningen, beräknades mängden natriumacetat för varje försök. Prover för bestämning av PO₄-P och kalium togs innan start och sedan efter 1, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 samt 180 min. Vid fosforsläppet på överskottsslam från Öresundsverket fortgick mätningarna varje 30 min i åtta timmar. Därefter centrifugerades och filtrerades proverna innan analyserna genomfördes. Fosfatfosforkoncentrationen mättes med fotometer (Macherey-Nagel, Digitalphotometer Nanocolor 400d. Test 1-78. Mätområde 0,5-6,6 mg/l PO₄-P). Kalium undersöktes för att undersöka om det eventuellt skedde en kemisk fällning av fosfor och analyserades med Macherey-Nagel Nanocolor Test 0-45 (mätområde 2-50 mg/l K⁺, REF 985 045). Samtidigt som proverna togs ut mättes även syrehalt, temperatur och pH direkt i reaktorn. Syrehalten mättes med hjälp av Hach HQ 40d Portable Meter och pH och temperaturen mättes med WTW 320 pH-mätare.

Innan försöket startades togs även prover ut för bestämning av SS och VSS. En lämplig provvolym filtrerades med hjälp av vakuumsug genom ett glasfiberfilter (VWR glassfibres filter 691, 55 mm). Därefter torkades provet i ugn på 105 °C i 1-2 timmar. Glasfiltret med prov vägdes inom 10 minuter i rumstemperatur. SS bestämdes enligt ekvation 1. För att få fram VSS placerades det vägda provet i ugn på 550 °C i 1 timme. Provet vägdes inom 10 minuter i rumstemperatur. VSS bestämdes enligt ekvation 2.

$$SS \left(\frac{mg}{ml} \right) = \frac{\text{Vikt efter } 105 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (mg)}}{\text{Provolum (ml)}} \quad (1)$$

$$VSS \left(\frac{mg}{ml} \right) = \frac{Vikt \text{ efter } 105^{\circ}C (mg) - Vikt \text{ efter } 550^{\circ}C (mg)}{Provvolum(ml)} \quad (2)$$

Fosforsläppshastigheten används som ett mått på mängden av bio-P bakterierna i det aktuella slammet. Fosforsläppshastigheten beräknas enligt ekvation 3, på den linjära kurvan där fosforsläppet plottas mot tiden och uttrycks i mg PO₄-P/(g VSS_i •h). Eftersom släppet är som snabbast i början av fosforsläppsförsöket används den initiala delen av kurvan för beräkning av den maximala fosforsläppshastigheten (Tykesson och Jansen, 2005a).

$$v_{P\text{-släpp}} = \frac{P_2 - P_1}{(t_2 - t_1) \cdot VSS_i} \quad (3)$$

Där P₁ och P₂ är koncentrationerna av fosfat (mg/l) vid tiden t₁ och t₂ (h) och VSS är den initiala andelen av organiskt suspenderad substans uttryckt i g/l. Fosforsläppshastigheten beräknades för den första timmen av försöken. Janssen m.fl. (2002) beskriver att slammet kan klassificeras utifrån dess beräknade fosforsläppshastighet. Då fosforsläppshastigheten är mindre än 3 mg P/(g VSS_i •h) klassificeras bio-P slammet till måttligt bra och om hastigheten är mellan 3 – 7 mg P/(g VSS_i •h) är det bra. Skulle hastigheten överstiga 7 mg P/(g VSS_i • h) anser Janssen m.fl.(2002) att bio-P slammet är mycket bra på att släppa fosfor.

5.2 Fosforsläppsförsök vid hydrolysis

5.2.1 Öresundsverket

Syftet med försöket var att undersöka hydrolyseringens potential för fosforsläpp. För att identifiera bioslammets maximala förmåga att släppa fosfor, genomfördes dessutom fosforsläppsförsök med tillsatt kollkälla enligt den metod som beskrivs i avsnitt 5.1, men försöket fortgick i åtta timmar istället för tre. Hydrolysförsöket pågick under totalt sju dagar (9-16 mars, 2015).

Två 2-liters glasbehållare fylldes med vardera 1800 ml slam och placerades i ett vattenbad på 20 °C. Se tabell 2 för försöksupplägg. Omrörningen sattes på och justerades till minsta möjliga hastighet. Lock sattes på glasbehållarna och samtliga hål tejpades över för att säkerställa anaeroba förhållande i reaktorerna. Se figur 9 för uppställning av hydrolysförsöket.

Tabell 2: Försöksupplägg med avseende på temperatur, med eller utan omrörning samt slamvolym för fosforsläppsförsök vid hydrolysis av bioslam från Öresundsverket.

Reaktor	Temperatur (°C)	Omrörning	Slamvolym (L)
1	20	Ja	1,8
2	20	Ja	1,8



Figur 9: Uppställning av fosforsläppsförsöket (högra reaktorn) samt de två reaktorerna för hydrolysförsök på bioslam från Öresundsverket (vänstra reaktorn och mittenreaktorn, (9-16 mars 2015).

Prov för bestämning av SS och VSS togs ut direkt vid start. Prover för analys av $\text{PO}_4\text{-P}$ samt VFA (acetat och propionat) samlades in vid start och sedan en gång i timmen i totalt 8 timmar den första dagen. Därefter togs prover ut två gånger per dag (kl. 09.00 och 15.00) efter 1, 2, 3, 4 och 7 dagar (dag 5 och 6 var helg). Analys av acetat och propionat gjordes med hjälp av gaskromatografi med en flamjoniseringsdetektor och kolonn (1909F-123E, 30m, 0,530 mm, 1,00 μM) HP-FFAP. Vid samtliga provtillfällen mättes även pH, syrehalt och temperatur. I slutet av försöket togs ett nytt prov ut för bestämning av SS och VSS. Precis som vid fosforsläppet beräknades fosforsläppshastigheten enligt ekvation 3.

5.2.2 Lundåkraverket

På samma sätt som vid hydrolysförsöket med slam från Öresundsverket genomfördes det i samband med detta försök även ett fosforsläppsförsök för att identifiera slammets maximala förmåga att släppa fosfor under anaeroba förhållanden. Hydrolysförsöket pågick under totalt sex dagar (13-19 november, 2014).

Hydrolysförsöket genomfördes vid två olika temperaturer, 10 °C och 20 °C, samt med och utan omrörning. Två 2-liters glasbehållare (A, B) placerades i ett vattenbad inställd på 20 °C. Behållarna fylldes med vardera 1800 ml bioslam. Den ena med lägsta möjliga omrörningshastighet och den andra utan omrörning. Fyra 1-liters glasbehållare (C-F) placerades dessutom i ett vattenbad på 10 °C. Två av dessa reaktorer hade omrörning och två var utan

omrörning. 1-liters reaktorer var samtliga fyllda med 900 ml slam. Anledningen till de mindre behållarna var att vattenbadet på 10 °C var mindre och det fanns således inte plats för 2-liters behållare. Se tabell 3 för en sammanfattning av upplägget av försöket.

Tabell 3: Försöksupplägg med avseende på temperatur, med eller utan omrörning samt slamvolym för fosforläppsförsök vid hydrolys av bioslam från Lundåkraverket.

Reaktor	Temperatur (°C)	Omrörning	Slamvolym (L)
A	20	Ja	1,8
B	20		1,8
C	10	Ja	0,9
D	10	Ja	0,9
E	10		0,9
F	10		0,9

Reaktorerna förslöts för att förhindra syreindrivning. Prover för analys av PO₄-P samlades in vid start och sedan efter 1, 4, 5 och 6 dagar. Vid samtliga provtillfällen mättes dessutom pH, syrehalt och temperatur. Det var dock inte praktiskt möjligt att mäta syrehalten i de mindre reaktorerna (C-F) eftersom mätapparaten var för stor för att stoppa ner i hålen i locket. Precis som vid fosforläppet beräknades fosforläppshastigheten enligt ekvation 3.

5.3.3 Kvävetillförsel och omrörning

Under hydrolyseringsförsöket noterades det att mängden PO₄-P inte ökade i de reaktorer med omrörning, så som den gjorde i de reaktorerna utan omrörning. Enligt teorin ska omrörning medföra ett större fosforläpp, eftersom kolkällan då blir mer tillgänglig för bakterierna (Yuan, m.fl., 2011). Mätningar av syrehalten i slammet visade på låga nivåer, men om det utifall förekom tillförsel av syre är det möjligt att detta förbrukades upp direkt och därmed inte kunde detekteras. För att undersöka om det förekom en tillförsel av syre genomfördes därför ett nytt försök med och utan tillförsel av kvävgas. Kvävgasen tillfördes manuellt med slang ovanför vätskefasen vid samtliga provtagningstillfälle i ett par minuter för att tränga undan ovanför slamfasen luften i behållaren. Dessa försök utfördes precis som vid hydrolyseringen vid 10 °C och 20 °C, samt med och utan omrörning. Försöket genomfördes under tre dagar.

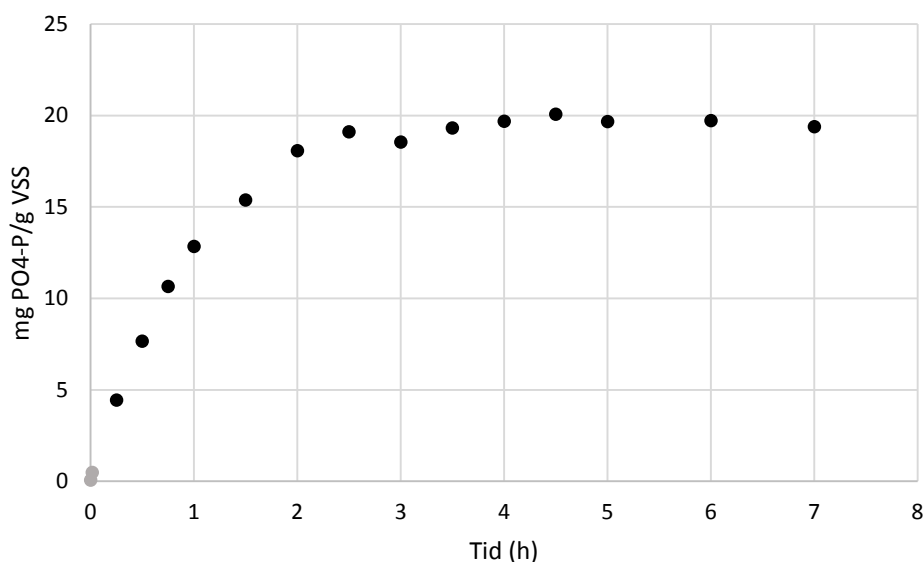
För att undersöka om minskningen i PO₄-P vid omrörning med bioslam från Lundåkraverket berodde på laborationsmetoden eller på slammets egenskaper, genomfördes ett hydrolysförsök under tre dagar på bioslam från Öresundsverket i Helsingborg.

6 Resultat

6.1 Öresundsverket

6.1.1 Fosforsläppsförsök med tillsatt kolkälla

Resultatet från fosforsläppet som utfördes på bioslam från Öresundsverket redovisas i figur 10. Resultatet visar tydligt på en väl fungerande bio-P process, då halten löst $\text{PO}_4\text{-P}$ ökade under försöket, från 4,4 till 19,1 mg/g VSS_i på 2,25 timmar. Fosforsläppshastigheten beräknades till 11,2 mg P/(g $\text{VSS}_i\cdot\text{h}$) med hjälp av ekvation 3, för den första timmen av den anaeroba fasen. Fosforsläppshastigheten, temperaturen, pH samt maximalt fosforsläpp redovisas i tabell 4. De två första mätningarna gjordes vid noll och en minut från starttiden. Vid denna tid är det troligt att det fortfarande förekommer syre i slammet som kan påverka släppet. Dessa mätvärden är gråmarkerade i grafen över fosforsläppet samt i grafen för sambandet mellan kalium- och fosforsläpp (figur 11).

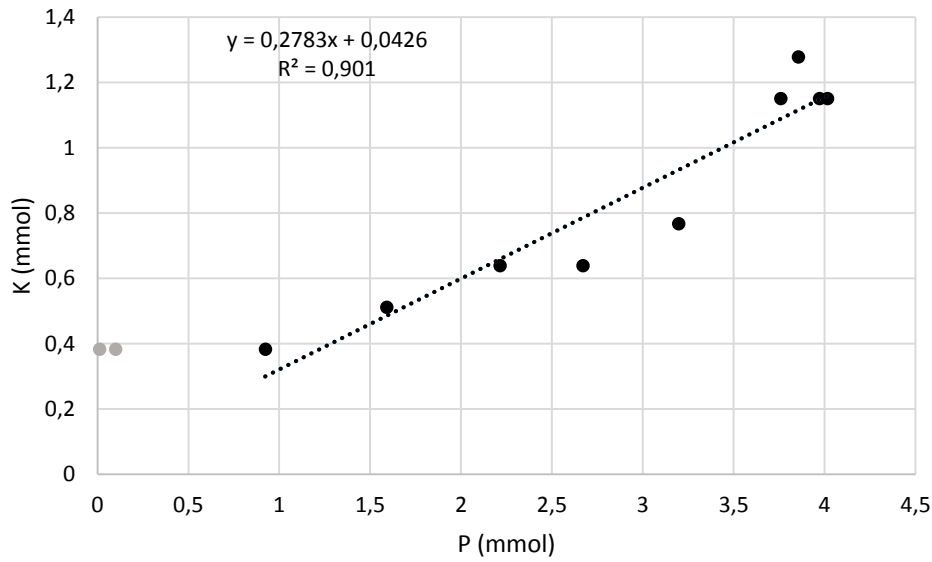


Figur 10: Uppmätt halt fosfatfosfor (mg $\text{PO}_4\text{-P/g VSS}_i$) vid fosforsläppsförsök, med tillsatt kolkälla, på bioslam från Öresundsverket, (9 mars 2015). Mätvärden i grått är avvikande på grund av tidig mätning då syre kan störa släppet.

Tabell 4: Fosforsläppshastighet samt det maximala fosforsläppet med överskottsslam från Öresundsverket.

Temperatur (°C)	pH	Maximal fosforsläppshastighet (mg P/(g $\text{VSS}_i\cdot\text{h}$))	Maximal fosforkoncentration (mg $\text{PO}_4\text{-P/g VSS}_i$)
19,7-20,7	6,98-7,21	11,2	20,1

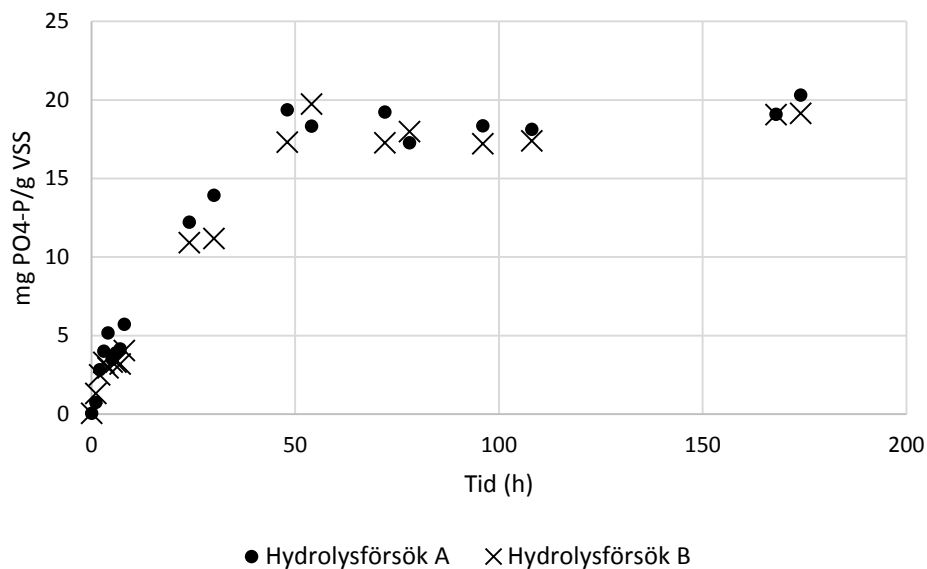
Sambandet mellan fosfor- och kaliumsläppet är linjärt och illustreras i figur 11. K/P-kvoten bestämdes genom linjär regression till 0,28 mol K/mol P med en förklaringsgrad (r^2) på 90 %. m-värdet i grafen ($m = 0,04$) är där regressionslinjen möter kaliumaxeln (y-axeln) och är en uppskattning av överskottet av kalium. Innan kalium släpps fanns det alltså 0,04 mol kalium i försöksreaktorn, vilket motsvarar 1,56 mg/l. På samma sätt som för fosforsläppet anses de två första mätvärdena vara avvikande och är ej med i beräkningen av kalium/fosfor-kvoten.



Figur 11: Samband mellan kalium- och fosforsläpp. K/P kvoten (mol/mol) är beräknad till 0,2783 vid fosforsläppsförsök med kolkälla på bioslam från Öresundsverket. Mätvärden i grått är avvikande på grund av tidig mätning då syre kan störa släppet, (9 mars 2015).

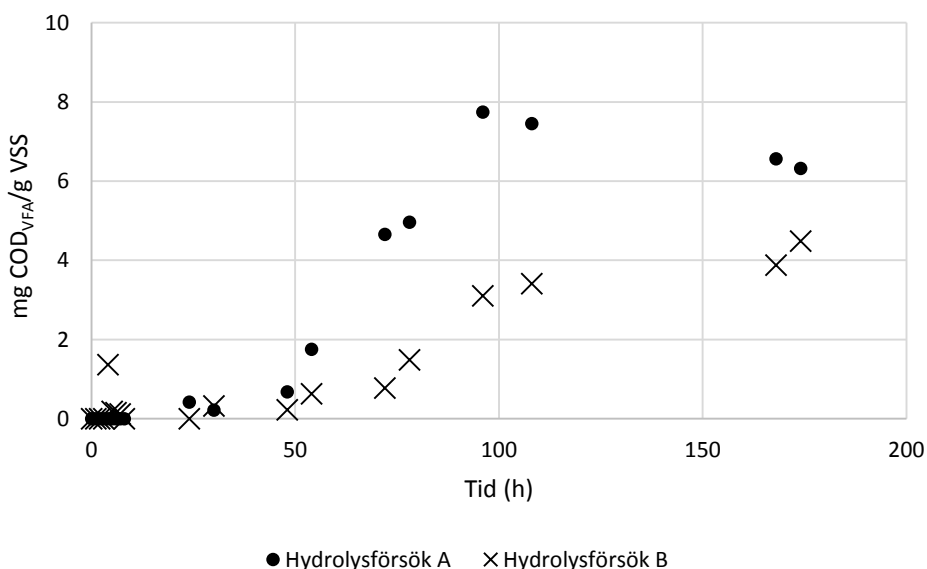
6.1.2 Fosforsläppsförsök vid hydrolys

Mätningar av fosfatfosfor under hydrolyseringsförsöken (A och B) visar på att det sker ett tydligt fosforsläpp även vid hydrolysen, trots att det ej tillsattes någon extern kolkälla. Efter 48 timmar (A) respektive 54 timmar (B) är koncentrationen av fosfatfosfor uppe på motsvarande nivå som uppnåddes genom fosforsläppsförsöket med tillsatt kolkälla.



Figur 12: Uppmätt halt fosfatfosfor (mg PO₄-P/g VSS_i) vid fosforläppsförsök vid hydrolysis med överskottsslam från Öresundsverket, (9-16 mars 2015).

Mätningarna av VFA (acetat och propionat) var under detektionsgränsen för analys fram till 48 timmar. Det var vid denna tidpunkt som koncentrationsökningen av fosfatfosfor avtog. Efter fyra dygn var koncentrationen av VFA som högst i försök A (7,7 mg COD_{VFA}/g VSS_i) och för försök B vid sista mätningen (4,5 mg COD_{VFA}/g VSS_i). Acetat stod för merparten av den uppmätta VFA, se Bilaga A.



Figur 13: VFA-koncentrationen i form av acetat och propionat vid hydrolysförsök A och B på överskottsslam från Öresundsverket, (9-16 mars 2015).

Den maximala hydrolyshastigheten beräknades när ökningen i VFA-koncentrationen var som störst, det vill säga efter 48 timmar fram till 96 timmar. Hastigheten beräknades för försök A till 0,15 mg COD_{VFA}/(g VSS_i•h) och för försök B till 0,07 mg COD_{VFA}/(g VSS_i•h).

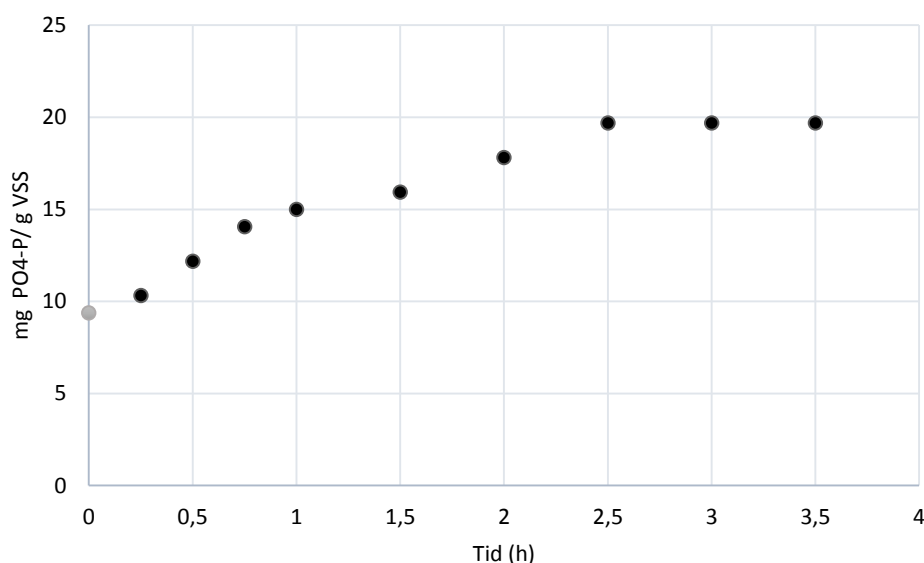
Tabell 5: Fosforsläppshastighet samt det maximala fosforsläppet vid fosforsläppsförsök under hydrolysis med överskottsslam från Öresundsverket.

Hydrolysis-försök	Temperatur (°C)	pH	Maximal hydrolyshastighet (mg COD _{VFA} /g VSS _i •h)	Maximal fosforsläppshastighet (mg P/(g VSS _i •h))	Maximal fosforkoncentration (mg PO ₄ -P/g VSS _i)
A	20-20,7	6,6-7,0	0,15	0,37	20,3
B	19,8-20,8	6,8-7,0	0,07	0,35	20,5

6.2 Lundåkraverket

6.2.1 Fosforsläppsförsök med tillsatt kolkälla

Resultaten från fosforsläppet som utfördes med bioslam från Lundåkraverkets avloppsreningsverk visar att ett fosforsläpp skedde i reaktorn (se figur 14). Efter två och en halv timme uppnås det maximala fosforkoncentrationen på 19,7 mg PO₄-P/g initialt VSS. Resultaten från detta försök tyder på att bioslammet från Lundåkraverket har goda egenskaper för biologisk fosforavskiljning. Då det ej genomfördes luftning före den anaeroba fasen var PO₄-P halten vid det första mätningen redan uppe på 9,4 mg/g VSS_i vid start. På samma sätt som vid fosforsläppsförsöket på överskottsslam från Öresundsverket anses det tidiga mätvärdet vara avvikande, eftersom det kan förekomma syre i början av experimentet som påverkar fosforsläppet.



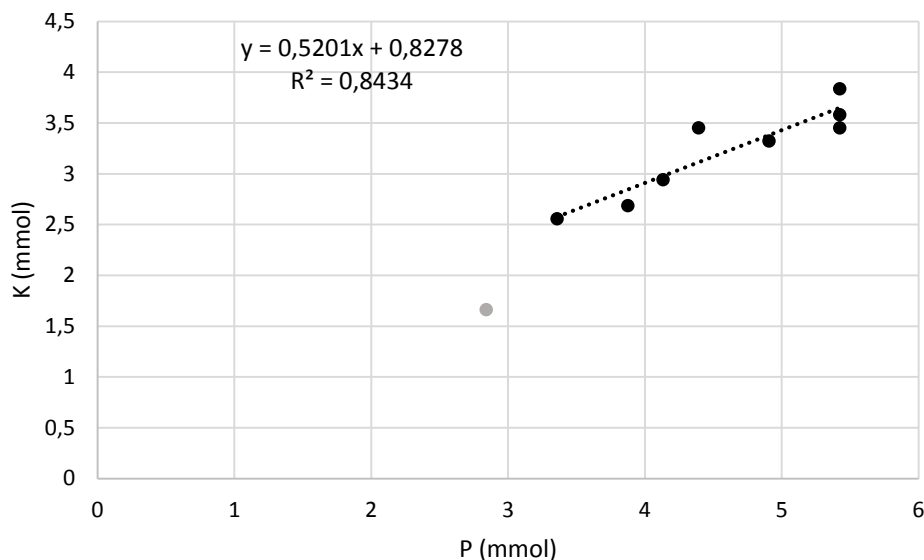
Figur 14: Uppmätt halt löst fosfor vid fosforsläppsförsök, med tillsatt kolkälla, med bioslam från Lundåkraverket. Mätvärden i grått är avvikande på grund av tidig mätning då syre kan störa släppet. (13 november 2014).

Fosforsläppshastigheten beräknades till 6,2 mg P/(g VSS_i•h) med ekvation 3, när ökningen av fosfatfosfor var om störst. Fosforsläppshastigheten, temperaturen, pH samt maximalt fosforsläpp redovisas i tabell 6.

Tabell 6: Fosforsläppshastighet samt det maximala fosforsläppet vid fosforsläppsförsök med tillsatt kolkälla, med bioslam från Lundåkraverket. (13 november 2014).

Temperatur (°C)	pH	Maximal fosforsläppshastighet (mg P/(g VSS _i •h))	Maximal fosforkoncentration (mg PO ₄ -P/g VSS _i)
19,7-20,5	6,98 - 7,25	6,2	19,7

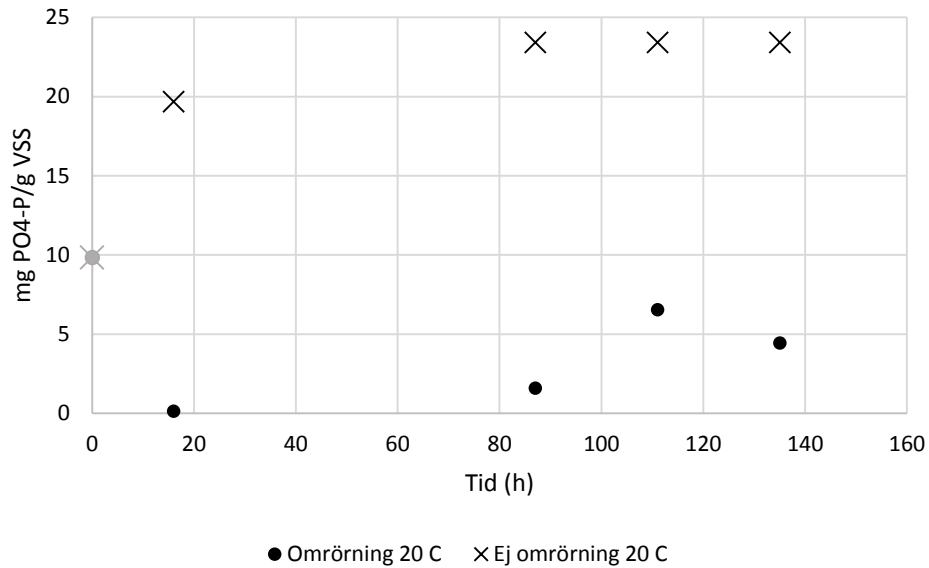
Sambandet mellan anaerobt kalium och fosforsläpp kan ses i figur 15. Kvoten (mol/mol) mellan kalium och fosfor beräknades genom linjär regression till 0,52 med en förklaringsgrad (r²) på 84 %. m-värdet var 0,83, vilket ger en kaliumkoncentration vid start på 32 mg/l.



Figur 15: Samband mellan kalium- och fosforsläpp vid fosforsläppsförsök, med tillsatt kolkälla, med bioslam från Lundåkraverket. K/P kvoten (mol/mol) är beräknad till 0,52 (13 november 2014). Mätvärden i grått är avvikande på grund av tidig mätning då syre kan störa släppet.

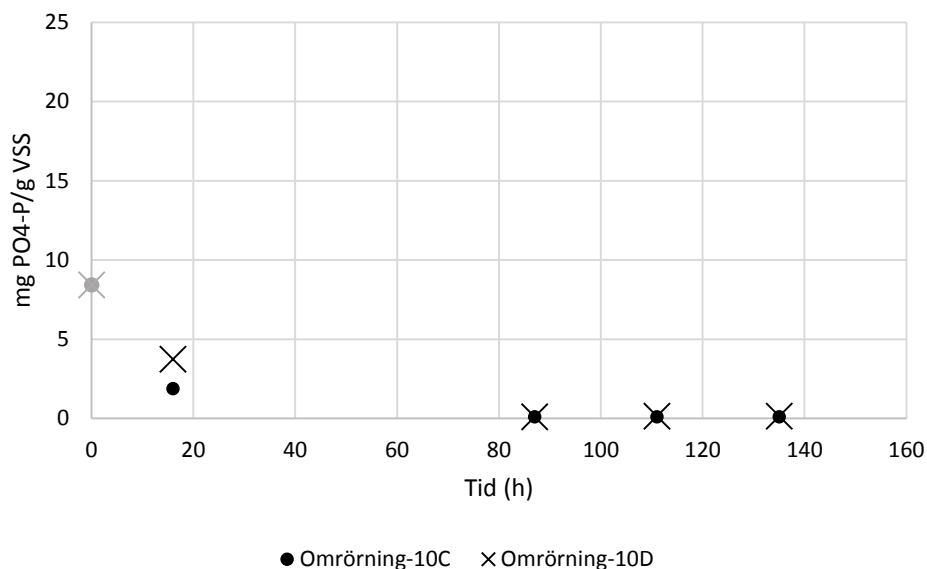
6.2.2 Fosforsläppsförsök vid hydrolys

I reaktorn som var placerad i vattenbad på 20 °C med kontinuerlig långsam omrörning, minskade halten PO₄-P jämfört med startvärdet. Under de första 16 timmarna minskade mängden löst fosfor från 9,84 mg PO₄-P/g VSS_i till 0,14 mg PO₄-P/g VSS_i i reaktorn med omrörning. I motsvarande reaktor utan omrörning ökade istället halten PO₄-P (se figur 16). Det första mätvärdet anses vara avvikande, eftersom det kan ha förekommit syre i slammet vid mättillfället.



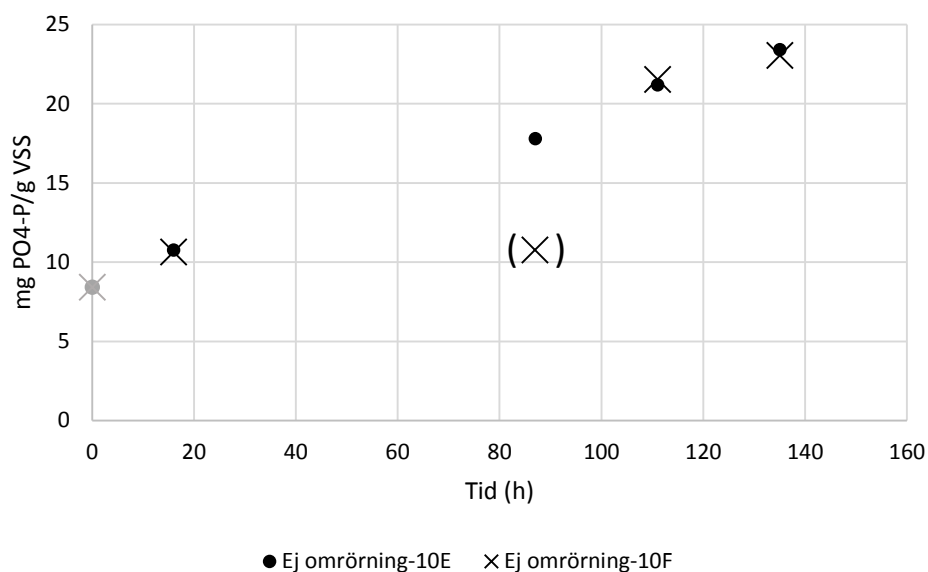
Figur 16: Uppmätt halt löst fosfor i reaktor i vattenbad på 20 °C samt med och utan omrörning vid fosforsläppsförsök under hydrolysis, med bioslam från Lundåkraverket. Startvärdet är markerat med grått, eftersom det kan ha förekommit syre i slammet vid mättillfället.

Reaktorerna som var placerade i vattenbad på 10 °C visade på samma tendens som de i vattenbad på 20 °C. Fosforhalten i de reaktorer med omrörning minskade medan halten i de utan omrörning ökade. I figur 17 presenteras resultatet från de två reaktorerna (C, D) på 10 °C med omrörning och i figur 18 visas resultatet från reaktorerna (E, F) på 10 °C utan omrörning.



Figur 17 Uppmätt halt löst fosfor i reaktor i vattenbad på 10 °C samt med omrörning, vid fosforsläppsförsök under hydrolysis, med bioslam från Lundåkraverket. Startvärdet är markerat med grått eftersom det kan ha förekommit syre i slammet vid mättillfället.

Samtliga reaktorer utan omrörning uppnådde det maximala fosforkoncentrationen från fosforsläppsförsöket med tillsatt kolkälla på 19,7 mg PO₄-P/g VSS_i (tabell 6).



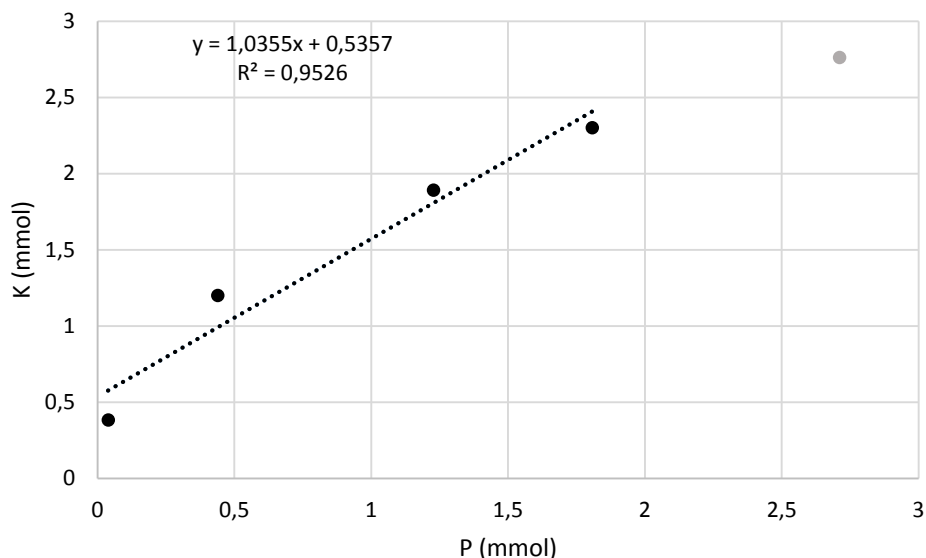
Figur 18: Uppmätt halt löst fosfor i reaktor i vattenbad på 10 °C samt utan omrörning, fosforsläppsförsök under hydrolysis, med bioslam från Lundåkraverket. Startvärdet är markerat med grått eftersom det kan ha förekommit syre i slammet vid mättillfället. Mätvärdet inom parentes är avvikande på grund av eventuellt fel vid analysen.

Fosforsläppshastigheten beräknades för de två försöken på 10 °C med omrörning till 0,12 mg P/(g VSS_i•h) med ekvation 3, när ökningen av fosfatfosfor var om störst. Det var inte möjligt att beräkna fosforsläppshastigheten för resterande försök. Fosforsläppshastigheten, temperaturen, pH samt maximalt fosforsläpp redovisas i tabell 6.

Tabell 7: Fosforsläppshastighet samt det maximala fosforsläppet vid fosforsläppsförsök under hydrolysis, med bioslam från Lundåkraverket

Hydrolysförsök	Temperatur (°C)	pH	Maximal fosforsläppshastighet (mg P/(g VSS _i •h))	Maximalt fosforsläpp (mg PO ₄ -P/g VSS _i)
A	20-20,5	5,9-7,66	-	10
B	20,1-20,5	6,3-7,3	-	23,4
C	8,0-10,1	7,16-7,7	-	8
D	8,0-10	7,3-7,7	-	8
E	8-10,8	6,65-7,3	0,12	23
F	8-11,4	6,95-7,3	0,12	23

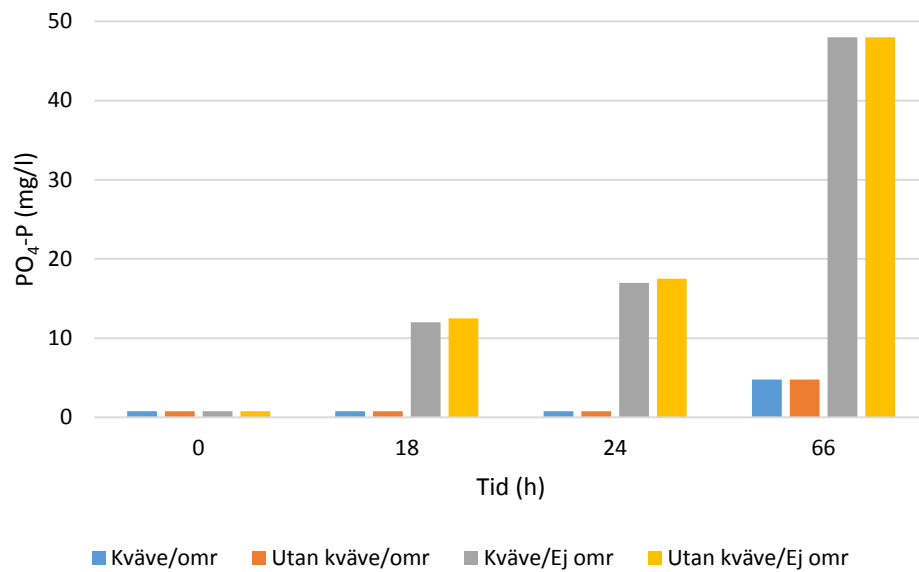
Sambandet mellan löst kalium och löst fosfatfosfor i reaktorn med vattenbad inställt på 20 °C med omrörning presenteras i figur 19. Genom linjär regression kunde K/P-kvoten bestämmas till 1,04 med en förklaringsgrad på 95 % och m-värdet är 0,54.



Figur 19: Samband mellan uppmätt kalium (mg/l) och fosfat (mg/l) i reaktorn på 20 °C med omrörning fosforsläppsförsök under hydrolysis, med bioslam från Lundåkraverket. Mätpunkten i grått är startvärdet och eftersom det kan ha förekommit syre i slammet vid mättillfället tas den bort i beräkning av K/P-kvoten.

6.2.3 Kvävetillförsel och omrörning

För att utvärdera om det var tillförsel av syre som påverkade hydrolyseringen genom omrörning, utfördes ett nytt försök med tillförsel av kvävgas ovanpå vätskefasen. Försöket visade inte på någon skillnad gällande fosforsläppet. Däremot gav reaktorer utan omrörning även i detta försök ett högre fosforsläpp än de reaktorer med omrörning. Vid försöksdagen var det inte möjligt att ta överskottsslam från slutsedimenteringen utan slammet togs direkt från den luftade zonen på reningsverket. Detta slam är således inte lika tjockt som överskottsslammet. Det resulterar i att halterna $\text{PO}_4\text{-P}$ inte är lika höga som vid hydrolysförsöken där slam från slutsedimenteringen användes. Resultatet presenteras inte i förhållande till mängden VSS utan i mg $\text{PO}_4\text{-P}$ per liter slam, eftersom ingen analys av VSS genomfördes (se figur 20).



Figur 20: Hydrolysförsök på slam med och utan tillsatt kvävgas ovanpå vätskefasen samt med och utan omrörning. Slammet är taget från den luftade zonen där slammet inte är lika tjockt som överskottsslam, därför är halterna lägre än i hydrolysförsöken. Observera att resultatet presenteras som mg PO₄-P per liter.

7 Diskussion

7.1 Öresundsverket

7.1.1 Fosforsläppsförsök med tillsatt kolkälla

Syftet med fosforsläppsförsöket var att identifiera slammets maximala förmåga att släppa fosfor under anaeroba förhållanden, genom att tillsätta kolkälla. Resultatet kan användas som ett mått på slammets kapacitet för biologisk fosforavskiljning. Fosforsläppsförsöket på överskottsslam från Öresundsverket i Helsingborg visar på att de polyfosfatackumulerande bakterierna i slammet är mycket aktiva och förmår därmed att släppa fosfor. Den beräknade maximala fosforsläppshastigheten (11,2 mg P/g VSS_i•h) är i samma storleksordning som tidigare genomförda fosforsläppsförsök på Öresundsverket (Janssen, m.fl., 2002). Enligt klassificeringen av Janssen m.fl. (2002) är fosforsläppshastigheten i bioslammet från Öresundsverket mycket bra. Laborationsförsöket genomfördes vid relativt hög temperatur (20 °C), vilket är betydligt högre än slammets temperatur i reningsverket vid tidpunkten för försöket. Då bio-P processen gynnas av en högre temperatur är det mycket troligt att den verkliga fosforsläppshastigheten på reningsverket är lägre.

Eftersom bio-P bakterierna släpper en ekvivalent mängd kalium simultant med fosfor är det möjligt att även analysera kalium för att få en indirekt mätning på fosforsläppet. Genom att mäta kaliumsläppet tillsammans med fosforsläppet är det möjligt att få en indikation på om det förekommit utfällningar av släppt fosfor (Tykesson och Jansen, 2005b). Kvoten mellan kalium och fosfor beräknades till 0,28 och är i samma storleksordning som de värden (0,17 - 0,37), som förekommer i en litteratursammanställning av Tykesson och Jansen (2005b). Den beräknade kvoten stämmer även väl överens med teoretiska kvoten (0,33), vilket indikerar på att det inte förekommer någon kemisk fällning av fosfor i bioslammet från Öresundsverket. Om det skulle förekomma kemisk fällning av den släppta fosfor skulle K/P-kvoten vara betydligt högre (Tykesson och Jansen, 2005b). Kaliumsläppet visar på samma trend som fosforsläppet vilket styrker att dessa kaliumjoner är involverade i den biologiska fosforavskiljningen.

7.1.2 Fosforsläppsförsök vid hydrolys

Vid en optimering av produktion av struvit är det viktigt att de polyfosfatackumulerande mikroorganismerna släpper så stor andel som möjligt av den cellulärt lagrad fosfor under anaeroba förhållanden utan att tillsätta kolkälla.

Fosforkoncentrationen ökade som väntat under den pågående hydrolysen och efter två dygn uppmättes det maximala fosforsläppet i de två försöket (A och B). För försök A var fosfatfosforhalten 19,4 mg/g VSS_i efter 48 timmar och för försök B uppmättes en koncentration av fosfatfosfor till 19,7 mg/g VSS_i efter 54 timmar (se figur 12). Därefter var koncentrationen fosfatfosfor i de två reaktorerna kring 20 mg/g VSS_i under den återstående tiden av försöket, vilket motsvarar det maximala fosforsläppet vid fosforsläppsförsöket då acetat tillsattes som kolkälla. Det höga fosforsläppet tyder på att produktionen av VFA var tillräcklig för bio-P processen och är därmed en möjlig metod att använda för att få ett utökat fosforsläpp för

produktion av struvit. Fosforsläppsförsöket vid hydrolys av överskottsslam visar således att inget tillsatt kol behövs tillsättas för att få ett bra fosforsläpp om hydrolysen får fortgå i två dygn. Hastigheten för överskottsslam från Öresundsverket att släppa fosfor var för de två försöken 0,35 respektive 0,37 mg P/(g VSS•h). Då syftet med försök på slamhydrolys oftast inte är att maximera fosforsläppet finns det inte många studier som utvärderar fosforsläppshastigheten vid hydrolys.

Då VFA är en nödvändig komponent för ett fungerande fosforsläpp är det viktigt att det finns tillräckligt med VFA i slammet. Koncentrationen av VFA_{HAc} och VFA_{HP} var för låg under de två första dygnen för att vara möjlig att analysera. Detta var emellertid väntat, eftersom överskottsslam innehåller en stor andel polyfosfatackumulerande mikroorganismerna som direkt förbrukar den producerade VFA som producerats. Det är därför svårt att mäta hur mycket VFA som faktiskt produceras i överskottsslam hydrolys (Lie, 1996). Koncentrationen av COD_{VFA} ökade emellertid efter 48 timmar i samband med att ökningen av fosfatfosforkoncentrationen avtog. I hydrolysförsök A uppmättes den högsta koncentrationen efter fyra dygn (7,7 mg $COD_{VFA}/g VSS_i$) och i försök B uppmättes den högsta koncentrationen vid det sista mättillfället (4,5 mg $COD_{VFA}/g VSS_i$). De uppmätta värdena stämmer väl överens med vad Ucisik och Henze (2008) fann vid ett hydrolysförsök i laboratorieskala av retursslam från fyra olika reningsverk i Danmark. Ucisik och Henze (2008) mätte dock inte enbart acetat och propionat, utan även andra lättillgängliga kolföreningar som butyrat. De fann att endast 60 % av den totala produktionen av VFA bestod av acetat och propionat, vilket medför att deras halter (11,3 23,0 24,5 och 25 mg $COD/g VSS_i$) är högre än VFA-koncentrationer i denna studie. Den faktiska produktionen av VFA i försöket var antagligen högre, eftersom det sannolikt producerades även andra flyktiga fettsyror utöver acetat och propionat. Ucisik och Henze (2008) konstaterade även med sin studie att produktionen av VFA är avsevärt mycket högre vid hydrolys av primärslam jämfört med överskottsslam. Då syftet med denna studie är att utvärdera hydrolys av överskottsslam för optimering av fosforsläpp är det inte relevant att studera hydrolys av primärslam.

Vid det sista mättillfället, efter sju dygn, hade koncentrationen av VFA minskat i hydrolysförsök A. Anledningen kan vara att VFA förbrukades på grund av metanbildning. Enligt teorin ska pH öka när hydrolysisprodukter omvandlas till metangas. Det var dock inte möjligt att se en ökning under detta försök då pH var cirka 7.

Det tycks inte ha förekommit en konkurrens mellan PAO och GAO i hydrolysförsöket, eftersom P/VFA kvoten var hög (2,7 vid hydrolysförsök A). Barnars och Scruggs (2003) förklarar att om kvoten är mindre än 0,5 P/g VFA_{HAc} kan det antas att VFA tas upp av GAO och därmed sker ett minskat fosforsläpp. Anledningen är att när GAO tar upp VFA släpps inget fosfatfosfor, vilket således ger en liten P/VFA kvot. Om det förekommer kemisk fällning av fosfatfosfor minskar kvoten, trots att det inte förekommer en konkurrens mellan GAO och PAO.

Resultatet från detta hydrolysförsök visar att uppehållstiden i hydrolystanken, med syfte att maximera fosforsläppet, bör vara cirka två dygn vid 20 °C. Upphållstiden bör ej vara längre än sju dygn då VFA koncentrationen i försök A minskade efter denna tid. Det är dock inte

rimligt att ha en så lång uppehållstid, eftersom det då skulle krävas betydligt större hydrolystank, för att ge motsvarande halt löst fosfor.

Temperaturen har stor påverkan på de biologiska processerna i slammet. Jönsson och Jansen (2005) belyser detta vid ett hydrolysförsök i laboratorieskala då både utbytet av lösligt COD och hydrolyshastigheten var betydligt lägre vid 10 °C jämfört med 20 °C. Vid laborationsförsöket var temperaturen på slammet betydligt högre än ute i reningsverket. Då det inte är möjligt att reglera temperaturen på slammet vid en fullskalig anläggning är det mycket troligt att den verkliga uppehållstiden ska vara längre än två dygn. pH varierade mellan 6,6 till 7, vilket är inom det pH-intervall (5,5 till 8,5) som Tykesson (2005) menar är optimalt för fosforsläpp. Samtidigt påvisar Filipe m.fl (2001a) att när pH är under 7,25 och temperaturen över 20 °C kan GAO ta upp acetat snabbare än PAO. När VFA produceras sjunker pH, men eftersom mikroorganismerna i överskottsslam direkt tar upp VFA bidrar VFA-produktionen inte till att sänka pH.

7.2 Lundåkraverket

7.2.1 Fosforsläppsförsök med tillsatt kolkälla

Koncentrationen av löst fosfatfosfor, vid försöket på bioslam från Lundåkraverkets reningsverk i Landskrona, ökade från 9,4 mg/g VSS_i till 19,7 mg/g VSS_i och visar därmed på ett välfungerande fosforsläpp. Den största ökningen skedde inom de första 2,5 timmarna. Anledningen till att fosfatkoncentrationen vid första mätningen redan var över 9 mg/g VSS_i beror troligtvis på att slammet inte kommer direkt från slutsedimenteringen utan hämtades från en bassäng mellan den luftade fasen av fosforreningen och slutavvattningen. Det är oklart vilken uppehållstid slammet har i ledningsröret efter den luftade zonen, men då det råder anaeroba förhållanden i ledningsröret kan mikroorganismerna redan innan försöket börjat släppa fosfatfosfor. Genom att lufta slammet innan fosforsläppsförsöket kan detta undvikas. Det höga startvärdet på fosfatkoncentrationen resulterar i att det initiala fosforsläppet missas, vilket kan medföra att den beräknade fosforsläppshastigheten (6,2 mg PO₄-P/g VSS_i•h) egentligen ska vara högre. Fosforsläppshastigheten för överskottsslam från Lundåkraverket klassificeras trots det som bra enligt klassificeringsmodellen av Janssen m.fl. (2002). Precis som vid fosforsläppsförsöket på överskottsslam från Öresundsverket var temperaturen betydligt högre än ute vid reningsverket, vilket har påskyndat fosforsläppet.

Kvoten mellan kalium och fosfor beräknades vid detta försök till 0,52 och var betydligt högre än vid fosforsläppsförsöket på överskottsslam från Öresundsverket (K/P = 0,28). K/P-kvoten varierar i olika studier. I ett experiment av Tykesson och Jansen (2005b) sammanställs K/P-kvoter från 17 olika fosforsläppsförsök av bioslam från olika avloppsreningsverk. Av dess var det endast tre som hade en kvot på över 0,40. Jönsson m.fl. (1996) fann att för varje mol fosfor som släpptes av mikroorganismer släpptes samtidigt 0,27 - 0,36 mol kalium. Tykesson och Jansen (2005a) förklarar att ett högt K/P-värde kan bero på kemisk fällning. I en annan studie av Tykesson och Jansen (2005b) konstaterar de att variationer i K/P inte kan förklaras med fällningskemikalier. I den senare studien genomfördes parallellt ett extra försök på

överskottsslam med ett högt innehåll av järn. I detta försök tillsattes fosfat under den inledande luftningen för att stimulera fällningen innan fosforsläppet påbörjades. På så sätt förblev den släppta fosfaten löst i slammet under den anaeroba fasen. Tykesson och Jansen fann att K/P-värdet för de två försöken ej skiljer sig åt (0,30 och 0,29) och slutsatsen var således att variationen i K/P inte beror på den kemiska utfällningen.

7.2.2 Fosforsläppsförsök vid hydrolysis

Koncentrationen av fosfatfosfor påverkades i detta hydrolysisförsök både av temperaturen och om det förekom omrörning eller ej. I försöket utan omrörning vid 20 °C ökade koncentrationen vilket kan jämföras med försöket med kontinuerlig omrörning där den minskade. Omrörningen tycks i detta försök ha en negativ påverkan på fosforsläppet. Samma tendens noterades för hydrolysisförsöken vid 10 °C, men då något fördröjd. En trolig orsak till koncentrationsminskningen vid omrörning kan vara att det har kommit in syre i slammet. Syret möjliggör för andra icke polyfosfatackumulerande mikroorganismer att förbruka VFA utan att släppa fosfor. Av denna anledning genomfördes ett nytt experiment med hydrolysis på samma slam, men där det tillsattes en kväveridå för att förhindra syreinträngning. Det konstaterades dock att tillförsel av kväve ej hade någon betydelse. Kvävgasen tillfördes endast vid start och sedan i samband med varje provtagningstillfälle. Det kan således ha förekommit syreindrivning i reaktorerna med omrörning mellan provtillfällena, men om kvävgasen hade tillförts under hela experimentet skulle en alltför stor mängd vätska avdunsta från behållarna, eftersom kvävgasen är torr. Genom att föra gasen genom destillerat vatten innan den leds in i reaktorn kan avdunstningen av slammet minimeras. Då mängden löst COD_{VFA} ej analyserades i detta försök är det inte möjligt att fastställa om det är hydrolysen eller bio-P processen som ej fungerar korrekt. Därför är det utifrån denna studie inte möjligt att fastställa orsaken till varför omrörning vid hydrolysis av bioslam från Lundåkraverket leder till att halten fosfatfosfor minskar. Samma metod användes nämligen även vid hydrolysis med slam från Öresundsverket utan att detta problem uppstod. Det är således fortfarande ovisst vad orsaken till de avvikande resultaten är.

Temperaturens effekt studerades även och resultatet från försöken visade att en lägre temperatur hade en fördröjande effekt på fosforsläppet. Efter en uppehållstid på 3,5 dygn (135 h) hade fosfatfosforkoncentration i slam med hydrolysis genomförd vid 20 °C uppnått dess maximum (23,4 mg PO₄-P/g VSS_i). För fosfatfosforkoncentrationen att komma upp till samma nivå vid hydrolysis vid 10 °C tog det 5,5 dygn. Fosforsläppshastighet beräknades för hydrolysisförsöket på 20 °C utan omrörning till 0,16 mg PO₄-P/g VSS_i•h, vilket är en betydligt lägre hastighet än för hydrolysis med överskottsslam från Öresundsverket vid samma temperatur (0,27 samt 0,34 mg PO₄-P/g VSS_i•h). Reaktorn på 10 °C utan omrörning gav som väntat en lägre fosforsläppshastighet (0,11 mg PO₄-P/g VSS_i•h). Detta överensstämmer med vad Jönsson och Jansen (2006) konstaterar vid hydrolysis på laboratorienivå. De fann att utbytet COD var betydligt mindre vid 10 °C än vid 20 °C. Då det inte skedde ett fosforsläpp i reaktorerna med omrörning var det inte möjligt att beräkna en fosforsläppshastighet för dessa.

Den maximala fosforsläppshastigheten var endast möjlig att beräkna för de försöken på 10 °C utan omrörning (0,12 mg P/(g VSS•h). Överskottsslam från Lundåkraverket var betydligt

långsammare än överskottsslam från Öresundsverket på att släppa fosfor (0,35 – 0,37 mg P/(g VSS·h)). En bidragande faktor till denna skillnad kan vara att temperaturen vid hydrolysen på slam från Öresundsverket var högre jämfört med de försök med överskottsslam som hastigheten beräknades på.

Precis som vid fosforsläppsförsöket var kvoten mellan kalium- och fosforsläppen, för hydrolysis vid (20 °C med omrörning), mycket hög (K/P 1,04). Trots intensiv litteratursökning har det inte varit möjligt att hitta en annan studie som visat ett K/P värde på motsvarande nivå. Tykesson och Jansen (2005b) fann vid en fullskalestudie ett K/P värden från 0,23 upp till 0,72. Det framgår dock inte i rapporten varför de noterade en så hög kvot. Som beskrivits i avsnitt 7.1 och 7.3 kan ett högt K/P värde innebära att det förekommit kemisk utfällning av fosfatfosfor. Barat m.fl., (2005) framhåller dock att det finns en brist på information om kemisk utfällning av fosfor i litteraturen. Eftersom kaliumsläppet visar på samma trend som fosforsläppet är dessa katjoner delaktiga i den biologiska fosforavskiljningen.

7.3 Förslag till fortsatt arbete

Det krävs fler djupgående studier av både fosforsläpp och hydrolysis för att struvitfällning ska fungera i kontinuerlig drift på reningsverk. Vid fortsatta laboratorieförsök av fosforsläpp och hydrolysis är det intressant att granska vilka faktorer som påverkar fosforsläppet mest.

Eftersom resultaten av hydrolysis på överskottsslam från Lundåkraverket var svårtolkade i denna studie skulle det vara intressant att gå vidare med att finna orsaken. Denna studie fann exempelvis att omrörning av överskottsslam från Lundåkraverket har en negativ påverkan på fosforsläppet. En mer utförlig studie av omrörningens effekt på processerna skulle vara önskvärd. Då K/P-kvoten indikerade på att det eventuellt fann någon form av utfällning av fosfor skulle det vara intressant att undersöka om slammet innehåller fällningskemikalier som stör fosforsläppet, men även möjligtvis en utredning av andra egenskaperna för Lundåkraverkets överskottsslammets. Genom att genomföra studier under en längre tidsperiod kan även årsvariationer inkluderas.

Laborationsförsöken i denna studie visar att det är möjligt att använda hydrolysis på överskottsslam för att få ett utökat fosforsläpp och därmed öka mängden struvit som produceras. En rekommendation för framtida studier är att utforma fosforsläppsförsök under anaerob hydrolysis på pilotanläggningar, så som Ekobalans anläggning, eller vid fullskaliga anläggningar.

Tekniken för att utvinna fosfor ur slam i form av mineralet struvit är under utveckling och som nämnts tidigare finns pilotanläggningar på ett par reningsverk i Sverige. Genom att utvinna fosfor med struvitfällning görs flera miljövinster. En stor vinst är att mängden tungmetaller och läkemedelssubstanser som återförs till jordbruksmark är betydligt mindre jämfört med att använda avloppsslam. En nackdel detta kan dock vara ett minskat incitamentet för uppströmsarbete eftersom slam från REVAQ-certifierade avloppsslam då inte sprids på åkermark. Struvit är ett mineral som upplöses långsamt i jordbruksmarken, vilket därmed minskar läckaget av näringsämnen jämfört med många andra gödningsmedel. Struvitgödsel

består av pellets vars vatteninnehåll har minimerats, vilket en mindre lagringsvolym jämfört med slam och kräver mindre behov av transport. Metoden för utvinning av fosfor förbättras kontinuerligt och både utvinningstakten och produktionen ökar varje år. Denna studie visar att det är möjligt att använda hydrolys på överskottsslam för att få ett utökat fosforsläpp och därmed öka produktionen av struvit. Utveckling av tekniken är viktig då den bidrar till en hållbar återvinning av fosfor till kretsloppet.

8 Slutsats

- Det är fullt möjligt att använda hydrolys av överskottsslam för att få ett utökat fosforsläpp, eftersom fosfatfosforkoncentrationen kommer upp i samma nivå vid fosforsläpp vid hydrolys som vid tillsatt kolkälla.
- Det laborativa hydrolysförsöken med överskottsslam från Öresundsverket visade på en optimal uppehållstid på två dygn vid 20 °C. Upphållstiden baseras på slammets förmåga att släppa fosfor.
- Hydrolysen producerar tillräckligt med VFA för att de bioackumulerande bakterierna ska släppa den lagrade fosfor.
- Fosfatfosforkoncentrationen vid hydrolys av överskottsslam från Lundåkraverket kom upp i samma nivåer oberoende temperatur. Det tog dock längre tid för fosfor att släppa vid den lägre temperaturen. Vid hydrolysen på överskottsslam från Lundåkraverket medförde konstant omrörning en minskning i koncentrationen av fosfatfosfor. Om detta beror på syreindrivning eller ej, går utifrån denna studie inte att fastställa. Samma hydrolysmetod på överskottsslam från Öresundsverket gav inte en koncentrationsminskning.
- Resultaten från mätningar av kaliumkoncentrationen, under fosforsläppsförsöken samt vid ett hydrolysförsök på överskottsslam från Lundåkraverket, visar på samma trend som fosforsläppet. Detta bekräftar att kaliumjonerna är en del av den biologiska fosforreduktionen. Kvoten mellan kalium- och fosforsläppet var vid fosforsläppsförsöket med överskottsslam från Öresundsverket i samma storleksordning som det teoretiska värdet. K/P-kvoten för överskottsslam från Lundåkraverket var betydligt högre, vilket kan indikera på att det förekommit kemisk fällning av fosfor.

Tackord

Denna rapport slutfördes maj 2015 i samarbete med miljöteknikbolaget Ekobalans och Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik vid Institutionen för Kemiteknik, Lunds tekniska högskola. Rapporten utgör mitt examensarbete vid miljövetenskapliga institutionen på Lunds universitet. Uppgiften omfattar 30 högskolepoäng för en masterexamen och utgör avslutningen av mina studier.

Det finns ett antal människor som har varit till stor hjälp under examensarbetes gång. Först vill jag tacka Inger Valeur, processutvecklare för Ekobalans, som var min externa handledare. Inger har med sin erfarenhet bidragit med många goda råd och idéer. Inger har även stöttat mig och kommit med uppmuntrande ord när jag stött på svårigheter. Min handledare, Jes la Cour Jansen, professor vid Institutionen för Kemiteknik, LTH, har varit mycket hjälpsam med instruktioner, råd och tolkning av analyserna. Jag vill även tacka Gertrud Persson, laboratorieassistent vid Institutionen för Kemiteknik, LTH, bland annat för hjälpen med VFA-analyserna.

Till slut vill jag tacka Marcus för att du har stöttat mig genom hela arbetets gång.

Anna Brandin

Referenser

- Abu-ghararah, Z.H., Randall, C.W. (1991). The effect of organic compounds on biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, Vol. 23(4-6), 585-594.
- Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J. & Dewil, R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Elsevier*, Vol. 34(5), 755-781.
- Arvin, E., Kristensen, G. H. (1985). Exchange of organics, phosphate and cations between sludge and water in biological phosphorus and nitrogen removal processes. *Water Science and Technology*. Vol. 17, 147-162.
- Banister, S.S., Pitman, A.R., Pretorius, W.A. (1998). The solubilisation of N and P during primary sludge acid fermentation and precipitation of the resultant P. *Water SA*, Vol. 24, 337-342.
- Barat, R., Montoya, T., Seco, A., Ferrer, J. (2005). The role of potassium, magnesium and calcium in the enhanced biological phosphorus removal treatment plants. *Environ. Technol.*, Vol. 26, 983-992.
- Bjarne, K. (2013). Optimerad förfällning med hydrolys och fermentation av primärslam för utvinning av kolkälla till efterdenitrifikation. Examensarbete 30 hp. *Institutionen för informationsteknologi, Uppsala Universitet*.
- Borgerding, J. (1972) Phosphate deposits in digestion systems. *J. Water Pollut. Control Fed.*, Vol. 44(5), 813-819.
- Cabeza Pérez, R., Steingrobe, B., Römer, W., Claassen, N. (2009). Plant availability of P fertilizers recycled from sewage sludge and meat-and-bone meal in field and pot experiments. *International Conference on Nutrient Recovery from Waste Water Streams Vancouver*, 215-224.
- Carlsson, H., Hagerberg, D., Robinson, T., Tideström, H. (2013). Behandlingsmetoder för hållbar återvinning av fosfor ur avlopp och avfall. *Tyréns AB*.
- Comeau Y., Hall K.J., Hancock R.E.W., Oldham W.K. (1986). Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Water Research*, Vol. 20(12), 1511-1521.
- Cordell, D. (2010). The Story of Phosphorus: Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security. *Doktorsavhandling. Institutionen för tema, Tema vatten i natur och samhälle, Linköpings universitet*.
- Davidsson, Å., Jönsson, K., Jansen, J. la C., Särner, E. (2008). Metoder för slamhydrolys. *SV-utveckling, rapport nr. 2008-09, Svenskt Vatten AB*.
- de-Bashan, L., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future as a fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 4222- 4246.
- Doyle, J., Parsons, S. (2002). Struvite formation control and recovery. *Water Research*, Vol. 36, 3925-3940
- Bashan, Y., de-Bashan, L.E. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003), *Water Research*, Vol.38 (2004) 4222–4246.
- Erdal, U.G., (2002). The effects of temperature on system performance and bacterial community structure in a biological phosphorus removal system. *PhD-thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University*
- Fang, H.H.P., Liu, H., (2002). Effect of pH hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresour. Technol.*, Vol. 82, 87–93

- Filipe, C.D.M., Daigger, G.T., Grady, C.P.L, Jr. (2001a). A metabolic model for acetate uptake under anaerobic conditions by glycogen-accumulating organisms: stoichiometry, kinetics and effect of pH. *Biotechnol Bioeng*, Vol. 76(1), 17-31.
- Filipe, C.D.M., Daigger, G.T., Grady, C.P.L, Jr. (2001b). pH as a key factor in the competition between glycogen-accumulating organisms and phosphorus-accumulating organisms. *Water Environ Research*, Vol. 73(2), 223-232.
- Filipe, C.D.M., Daigger, G.T., Grady, C.P.L, Jr. (2001c). Effects of pH on the aerobic metabolism of phosphate-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms. *Water Environ Research*, Vol. 73(2), 213-222.
- Filipe, C.D.M., Daigger, G.T., Grady, C.P.L, Jr. (2001d). Stoichiometry and kinetics of acetate uptake under anaerobic conditions by an enriched culture of phosphorus-accumulating organisms at different pH. *Biotechnol Bioeng*, Vol. 76(1), 32-43
- Fransson, L., Löwgren, S., Thelin, G., Ekobalans Fenix AB., (2010). Återvinning av näringsämnen från rötrest genom struvitfällning. *Rapport SGC 218. IWA Publishing 2009*
- Gujer, W., Zehnder, A.J.B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, Vol. 15, No. 8-9, pp. 127-167.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.v.R., (1995). Wastewater and biomass characterization for the Activated Sludge Model No. 2: Biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, Vol. 31(2), 13-23
- Jansen, J. la C., Särner, E., Tykesson, E., Jönsson, K., Jönsson, L-E., (2009). Biologisk fosforavskiljning i Sverige - Uppstart och drift. *SV-utveckling, rapport nr. 2009-08, Svenskt Vatten AB.*
- Janssen, P.M.J., Meinema, K., van der Roest, H.F., (2002). Biological phosphorus removal - Manual for design and operation. *London: IWA Publishing*
- Jarvis, Å., Schnürer, A., (2009). Mikrobiologisk handbok för biogasanläggningar. *Svenskt Gastekniskt Center.*
- Jönsson, K., Jansen, J. la C., (2006). Hydrolysis of return sludge for production of easily biodegradable carbon – Effect of pre-treatment, sludge age and temperature. *Water Science and Technology*, Volym 53 (12), 47-54.
- Jönsson, K., Johansson, P., Christensson, M., Lee, N., Lie, E., Welandar, T. (1996). Operational factors affecting enhanced biological phosphorus removal at the wastewater treatment plant in Helsingborg, Sweden. *Water Science and Technology*. 34, s. 67-74.
- Kern-Jespersen, J.P., Henze, M., (1993). Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions. *Water Research*, Vol.27 (4).617-624.
- Kong, Y. H., Nielsen L. J., Nielsen H. P. (2004). Microautoradiographic study of Rhodocyclus-related polyphosphate-accumulating bacteria in full-scale EBPR plants. *Appl. Environ. Microbiol.* Vol. 70, 5383-5390.
- Lanham, A. B., A. Oehmen, A. M. Saunders, G. Carvalho, P. H. Nielsen., M. A. Reis (2013) Metabolic versatility in full-scale wastewater treatment plants performing enhanced biological phosphorus removal. *Water research*, 47(19), 7032-7041.
- Le Corre, K., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S. (2009). Phosphorous recovery from wastewater by struvite crystallisation: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, Vol. 39, 433-477

- Lee N., Nielsen P.H., Aspegren H., Henze M., Schleifer K-H., Jansen J. la C. (2003). Long-term population dynamics and in situ physiology in activated sludge systems with enhanced biological phosphorus removal operated with and without nitrogen removal. *Syst. Appl. Microbiol. Vol. 26*, 211-227.
- Lie, F., (1996). Limiting factors in biological nutrient removal from wastewater. *Doktorsavhandling, Lunds universitet*
- Lilley, I., Wentzel, M., Loewenthal, E., Marais G., (1990). Acid fermentation of primary sludge at 20°C. *Res. Rep. W64, Department of Civil Engineering, University of Cape Town.*
- Linderholm, K. och Mattsson, J.E. (2013). Analys av fosforflöden i Sverige. Rapport 2013:5. *Institutionen för biosystem och teknologi, Sveriges lantbruksuniversitet.*
- Lopez-Vazquez, C.M., Oehmen, A., Hooijmans, C.M., Brdjanovic, D., Gijzen, H.J., Yuan, Z., van Loosdrecht, M.C.M., (2009). Modeling the PAO–GAO competition: Effects of carbon source, pH and temperature. *Water Research, Vol.43 (2)*, 450-462.
- Lu, H., Oehmen, A., Viridis, B., Keller, J., Yuan, Z. (2006). Obtaining highly enriched cultures of *Candidatus Accumulibacter Phosphatis* through alternating carbon sources. *Water Res Vol. 40(20)*, 3838-3848.
- Mino, T., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen, J.J. (1998). Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphorus removal process. *Water Research, Vol 32 (11)*, 3193.
- Morgenroth, E., Kommedal, R., Harremoës, P., (2002). Processes and modeling of hydrolysis of particulate organic matter in aerobic wastewater treatment - a review. *Water Science and Technology, Vol.45 (6)*, 25-40.
- Myerson, A.S., (2002). Handbook of Industrial Crystallization, *Second edition. Butterworth – Heineman, ISBN 0-7506-7012-6*
- Naturvårdsverket (2013). Hållbar återföring av fosfor. Naturvårdsverkets redovisning av ett uppdrag från regeringen. *Rapport 6580. Naturvårdsverket, Stockholm.*
- Nikolic´, A., Sundin, A.M., (2006). Methods for improved nitrogen removal in Sweden – results from a questionnaire survey. *Vatten, Vol.62*, 313-322. *Lund*
- Oehmen, A., Vives, M.T., Lu, H., Yuan, Z., Keller, J., (2005a). The effect of pH on the competition between polyphosphate-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms. *Water Research, Vol. 39(15)*, 3727-3737.
- Oehmen, A., Yuan, Z., Blackall, L.L., Keller, J., (2005b). Comparison of acetate and propionate uptake by polyphosphate accumulating organisms and glycogen accumulating organisms. *Biotechnol Bioeng, Vol. 91(2)*, 162-168.
- Parkpain, P., Sreesai, S., and Delaune, R. D. (2000). Bioavailability of heavy metals in sewage sludge amended Thai soils. *Water, Air, and Soil Pollution. Vol. 122*, 163–182.
- Pattarkine, V.M., Randall, C.W., (1999). The requirement of metal cations for enhanced biological phosphorus removal by activated sludge. *Water Science and Technology, Vol. 40(2)*, 159-165.
- Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E., (1991). Kinetics of anaerobic treatment: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Control, Vol. 21 (5, 6)*, 411–490.
- Regeringsbeslut M2012/317/Ke, 2012
- Pijuan, M., A. Oehmen, J. A. Baeza, C. Casas & Z. Yuan (2008) Characterizing the biochemical activity of full-scale enhanced biological phosphorus removal systems: A comparison with metabolic models. *Biotechnology and Bioengineering, 99(1)*, 170-179.

- Rickard, L.F., McClintock, S.A., (1992). Potassium and magnesium requirements for enhanced biological phosphorus removal from wastewater. *Water Science and Technology*. Vol. 26(9-11), 2203-2206.
- Rontelap, M., Maurer, M., Gujer, W. (2007). The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Research*, 4, s. 1859-1868
- Rusten, B., Eikebrokk. B., Ulgenes, Y., Lygren, E. (2006). Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors. *Aquacultural Engineering*. Vol. 34, 322–331
- Röske I., Schönborn C. (1994). Influence of the addition of precipitants on the biological phosphorus elimination in pilot plant. *Water Science and Technology*, Vol. 30(6), 323-332.
- Rössle, W.H. och Pretorius, W.A. (2001). A review of characterisation requirements for in-line fermenters - Paper 1: Wastewater characterisation. *Water SA*, Vol. 27(3), 405-412.
- Saidou, H., Ben Moussa, S., Ben Amor, M. (2009). Struvite Precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact on the airflow rate and pH. *Chemosphere*, Vol. 74, 338-343.
- Satoh, H., Mino, T., Matsuo, T. (1994). Deterioration of enhanced biological phosphorus removal by the domination of microorganisms without polyphosphate accumulation. *Water Science and Technology*. Vol. 30(6), 203-211.
- Schönborn, C., Bauer, H-D., Röske, I., (2001). Stability of enhanced biological phosphorus removal and composition of polyphosphate granules. *Water Research*, Vol. 35(13), 3190-3196.
- Seviour, R. J., T. Mino och M. Onuki (2003) The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. *FEMS Microbiology Reviews*, 27(1), 99-127.
- Smolders, G.J.F., van Der Meij, J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., (1994a). Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal processes: stoichiometry and pH influence. *Biotechnol. Bioeng*. Vol. 43(6), 461.
- Smolders, G.J.F., van Der Meij, J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., (1994b) Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process. *Biotechnol Bioeng*, Vol. 44, 837-848.
- Smolders, G.J.F., van Der Meij, J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., (1995) A structured metabolic model for anaerobic and aerobic stoichiometry and kinetics of the biological phosphorus removal process. *Biotechnol Bioeng* 47(3), 277-287.
- Steen, I. (2004). Phosphorous recovery in the context of industrial use. i E. Valsami-Jones, *Phosphorous in Environmental Technology: Principles and Applications*. 339-357.
- Stratful, I., Scrimshaw, D., Lester, J. (2001). Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, Vol. 35 (17), 4191-4199
- Svenskt Vatten, (2007). Utvärdering av ReVAQ-projektet. Stockholm. Rapport Nr 2007-02
- Särner, E., (2007). Biologisk fosforavskiljning med hydrolys av returslammet och utan anaerob volym i huvudströmmen. *Rapport 2007-07, Svenskt Vatten AB*
- Tykesson, E., (2005). Enhanced biological phosphorus removal – processes, competing substances and tools for operation of wastewater treatment plants. *PhD-thesis, Department of Water and Environmental Engineering, Lund University*
- Tykesson, E. och Jansen, J. la C., (2005a). Evaluation of laboratory batch tests for enhanced biological phosphorus removal. *Vatten*, Vol. 61(1), 43-50.

- Tykesson, E., Jansen, J. la C., (2005b). The role of potassium and magnesium in enhanced biological phosphorus removal. *Water and Environmental Engineering at the Department of Chemical Engineering, Lund Institute of Technology, Lund*
- Tykesson, E., Jönsson, L-E. och Jansen, J. la C., (2005). Experience from 10 years of full-scale operation with enhanced biological phosphorus removal at Öresundsverket. *Water Science and Technology, Vol. 52(12), 151-159.*
- Ucisik, A.S. och Henze, M., (2008.) Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids. *Water Research, Vol. 42(14), 3729-3738.*
- von Münch, E., (1998). DSP Prefermenter Technology Book, *Science Traveller International CRC WMPC Ltd., Brisbane, QLD, Australia,*
- von Münch, E., Barr, K., (2001). Controlling struvite crystallisation for removing phosphorous from anaerobic digester sidestreams. *Water Research, Vol. 35, 151-159.*
- Wentzel, M.C., Lötter, L.H., Ekama, G.A., Loewenthal, R.E., Marais, G.v.R., (1991). Evaluation of biochemical models for biological excess phosphorus removal. *Water Science and Technology, Vol. 23(4-6), 567-576.*
- Yuan, H.Y., Chen, Y.G., Zhang, H.X., Jiang, S., Zhou, Q., Gu, G.W., 2006. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions. *Environ. Sci. Technol. Vol. 40(6), 2025–2029*
- Yuan, Q., Sparling, R., Oleszkiewicz, J.A., (2011). VFA generation from waste activated sludge: Effect of temperature and mixing. *Chemosphere, Vol. 82, 603–607.*
- Zhou, Y., M. Pijuan, R. J. Zeng & Z. Yuan (2009) Involvement of the TCA cycle in the anaerobic metabolism of polyphosphate accumulating organisms (PAOs). *Water research, 43(5), 1330-1340.*
- Zilles, J.L., Peccia, J., Kim, M-W., Hung, C-H., Noguera, D.R., (2002). Involvement of Rhodocyclus-related organisms in phosphorus removal in full-scale wastewater treatment plants. *Appl. Env. Microbiol. 68(6), 2763-2769.*
- Zeng, R.J., Saunders, A.M., Yuan, Z., Blackall, L.L., Keller, J. (2003). Identification and comparison of aerobic and denitrifying polyphosphateaccumulating organisms. *Biotech. Bioeng. Vol. 83(2), 140-148.*

Bilaga A: Helsingborg

Tabell B1: Uppmätta värden under fosforsläppsförsöket på överskottsslam från Öresundsverket.

Tid (min)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	Kalium (mg/l)	VSS
0	0,37	6,99	19,7	15	6,44
1	3,055	7	19,7	15	
15	28,6	7	20	15	
30	49,25	6,98	20,5	20	
45	68,6	6,98	20,4	25	
60	82,7	6,99	21	25	
90	99	7,09	20,6	30	
120	116,4	7,02	20,7	45	
150	123	7,05	20,4	45	
180	119,4	7,05	20,3	50	
210	124,4	7,05	20,3	45	
240	126,8	7,07	20		
270	129,2	7,16	20		
300	126,6	7,15	20,2		
360	127	7,12	20		
420	124,9	7,21	20		

Tabell B2: Uppmätta värden under hydrolysförsök A på överskottsslam från Öresundsverket.

Tid (h)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	O2 (mg/l)	Acetat (mg/l)	Propionat (mg/l)	VSS
0	0,37	6,93	20,6	0,09	0	0	6,44
1	4,83	6,86	20,4		0	0	
2	18,25	6,95	20,7		0	0	
3	25,9	6,89	20,7	0,06	0	0	
4	33,4	6,93	20,5		0	0	
5	22,65	6,94	20,2		0	0	
6	25,25	6,93	20		0	0	
7	26,8	6,99	20		0	0	
8	36,95	7	20	0,08	0	0	
24	78,7	6,79	20	0,04	2,7	0	
30	89,8	6,81	20	0,05	1,4	0	
48	124,8	6,73	20	0,06	4,4	0	
54	118,1	6,69	20	0,05	10,4	0,9	
72	123,9	6,6	20,2	0,04	29	1	
78	111,3	6,68	20	0,06	31	1	
96	118,2	6,73	20	0,06	49	0,9	
108	116,8	6,78	20,1	0,08	48	0	
168	122,9	6,89	20,2	0,05	28	14,3	
174	130,8	6,96	20,5	0,08	27	13,7	

Tabell B2: Uppmätta värden under hydrolysförsök B på överskottsslam från Öresundsverket.

Tid (h)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	O2 (mg/l)	Acetat (mg/l)	Propionat (mg/l)	VSS
0	0,37	6,92	20,5	0,09	0	0	6,44
1	8,6	6,86	20,5		0	0	
2	16,15	6,93	20,8		0	0	
3	21,25	6,93	20,7		0	0	
4	19,05	6,93	20,6		8,8	0	
5	21,45	6,93	20,4		1,2	0	
6	21,375	6,94	20		1	0	
7	20,65	6,99	20		0,8	0	
8	26,2	7	20	0,08	0	0	
24	70,35	6,93	20	0,06	0	0	
30	72,1	6,94	20	0,07	2,1	0	
48	111,5	6,79	20	0,07	1,5	0	
54	127,1	6,8	19,8	0,08	4,1	0	
72	111,3	6,9	20	0,08	4,99	0	
78	115,9	6,9	20	0,08	9,09	0,5	
96	110,9	6,87	20	0,07	20	0	
108	112,1	6,88	20	0,09	22	0	
168	122,8	7	20,3	0,08	25	0	
174	123,4	7,06	20,5	0,09	25	3,9	

Bilaga B: Lundåkraverket

Tabell C1: Uppmätta värden under fosforsläppsförsöket på överskottsslam från Lundåkraverket.

Tid (min)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	O2 (mg/l)	Kalium (mg/l)	VSS
0	80	6,98	19,7	0,16	30	8,54
15	88	7,1	20,3	0,07	65	
30	104	7,15	20,4	0,06	100	
45	120	7,16	20,4	0,05	105	
60	128	7,22	20,5	0,06	115	
90	136	7,25	20,5	0,06	135	
120	152	7,25	20,5	0,05	130	
150	168	7,27	20,4	0,06	140	
180	168	7,27	20,4	0,05	135	
210	168	7,27	20,4	0,05	150	

Tabell C2: Uppmätta värden under hydrolysförsöket på 20 °C med omrörning (A) överskottsslam från Lundåkraverket.

Tid (h)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	O2 (mg/l)	Kalium (mg/l)	VSS
0	84	7,3	20		108	8,54
16	1,2	7,66	20,4	0,36	15	
87	13,6	6,57	20,5	0,07	47	
111	56	5,93	20,4	0,1	90	
135	38	5,64	20,5	0,09	74	

Tabell C3: Uppmätta värden under hydrolysförsöket på 20 °C utan omrörning (B) överskottsslam från Lundåkraverket.

Tid (h)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	O2 (mg/l)	VSS
0	84	7,3	20,2		8,54
16	168	6,84	20,5	0,09	
87	200	6,75	20,4	0,011	
111	200	6,64	20,1	0,12	
135	200	6,79	20,4	0,09	

Tabell C4: Uppmätta värden under hydrolysförsöket på 10 °C med omrörning (C) överskottsslam från Lundåkraverket.

Tid (h)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	O2 (mg/l)	Kalium (mg/l)	VSS
0	72	7,3	8	0,16	108	8,54
16	16	7,7	8,6	0,15		
87	0,8	7,57	9,5	0,15	68	
111	0,8	7,21	10	0,16		
135	0,8	7,16	10,1	0,15		

Tabell C5: Uppmätta värden under hydrolysförsöket på 10 °C med omrörning (D) överskottsslam från Lundåkraverket.

Tid (h)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	O2 (mg/l)	VSS
0	72	7,3	8	0,18	8,54
16	32	7,76	9,9	0,15	
87	0,8	7,75	9,3	0,15	
111	1,2	7,6	10	0,17	
135	1,2	7,33	9,5	0,15	

Tabell C6: Uppmätta värden under hydrolysförsöket på 10 °C utan omrörning (E) överskottsslam från Lundåkraverket.

Tid (h)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	O2 (mg/l)	VSS
0	72	7,3	8	0,22	8,54
16	92	6,84	10,3	0,19	
87	152	6,75	10,8	0,18	
111	181	6,65	10,8	0,17	
135	200	6,79	10,7	0,15	

Tabell C7: Uppmätta värden under hydrolysförsöket på 10 °C utan omrörning (F) överskottsslam från Lundåkraverket.

Tid (h)	PO4-P (mg/l)	pH	Temperatur (°C)	O2 (mg/l)	VSS
0	72	7,3	8	0,22	8,54
16	91	6,98	9,7	0,19	
87	92	6,95	10,5	0,18	
111	184	6,93	10,8	0,16	
135	197	6,95	11,4	0,15	



LUNDS
UNIVERSITET

WWW.CEC.LU.SE
WWW.LU.SE

Lunds universitet

Miljövetenskaplig utbildning
Centrum för miljö- och
klimatforskning
Ekologihuset
223 62 Lund