

Lakning av slamrest från förbränning och superkritisk vattenoxidation

*Erik Levlin
Monica Löwén
Kristina Stark*



VA-Forsk

VA-Forsk är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet. FoU-avgiften är för närvarande 1,05 kronor per kommuninnevånare och år. Avgiften är obligatorisk. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

VA-Forsk initierades gemensamt av Svenska Kommunförbundet och Svenskt Vatten. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvattenrening
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

VA-Forsk styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Ola Burström, ordförande	Skellefteå
Olof Bergstedt	Göteborgs VA-verk
Roger Bergström	Svenskt Vatten AB
Daniel Hellström	Stockholm Vatten AB
Stefan Marklund	Luleå
Mikael Medelberg	Roslagsvatten AB
Peter Stahre	VA-verket Malmö
Jan Söderström	Sv Kommunförbundet
Göran Tägtström	Borlänge
Agneta Åkerberg	Falkenberg
Steinar Nybruket, adjungerad	NORVAR, Norge
Thomas Hellström, sekreterare	Svenskt Vatten AB

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

VA-Forsk
Svenskt Vatten AB
Box 47607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Lakning av slamrest från förbränning och superkritisk vattenoxidation
Title of the report:	Leaching of sludge residue from incineration and supercritical water oxidation
Rapportens beteckning Nr i VA-Forsk-serien:	2004-03
Författare:	Erik Levlin, Monica Löwén och Kristina Stark, Mark och Vattenteknik, Kgl. Tekniska Högskolan
VA-Forsk-projektnr:	22-133
Projektets namn:	Studie av lakning med slamrest från förbränning och superkritisk vattenoxidation
Projektets finansiering:	VA-Forsk
Rapportens omfattning Sidantal:	27
Format:	A4
Sökord:	Fosforåtervinning, avloppsslam, förbränning, superkritisk vattenoxidation, metallinnehåll
Keywords:	Phosphorus recovery, sewage sludge, incineration, super critical water oxidation, metal content
Sammandrag:	Rapporten beskriver fosforåtervinning från avloppsslam genom lakning med syra och bas av slamförbränningsaska och restprodukter från superkritisk vattenoxidation (SCWO) av slam, samt metallinnehållet i laklösningar.
Abstract:	The report describes phosphorus recovery from sewage sludge by leaching with acid and base of sludge incineration ash and residues from Super Critical Water Oxidation (SCWO) of sludge, and the metal contents of the leachates.
Målgrupper:	Forskare och processtekniker inom VA-området, konsulter
Omslagsbild:	Erik Levlin, Kungliga Tekniska Högskolan
Rapporten beställs från:	Finns att hämta hem som pdf-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2004
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

Projekt om fosforåtervinning från slam och aska startade i mitten av 90-talet vid f.d. Avdelningen för Vattenvårdsteknik på KTH genom experiment med fosforåtervinning från avloppsslam i samarbete med Stockholm Vatten. Arbetet har fortsatt genom examensarbeten och doktorandprojektet ”Produktutvinning genom slamfraktionering” inom Mistras forskningsprogram Urban Water.

Forskningsarbetet bedrivs inom forskargruppen för Vattenvårdsteknik och Resurshushållning vid Institutionen för Mark och Vattenteknik. Ledare för forskargruppen är Bengt Hultman som år 2003 blev utnämnd till professor vid KTH i miljövärd/miljövärdsteknik. Författarna tackar Bengt Hultman för det stöd som de fått och de stora insatser som han gjort inom arbetet med fosforåtervinning från slam och aska.

Denna rapport som finansierats av VA-Forsk presenterar försök utförda med syra och bas på aska från slamförbränning och sammanfattar resultaten från försök utförda med syra och bas på rest från superkritisk vattenoxidation och jämför med de tidigaste försöken där aska från samförbränning av avloppsslam och hushållsavfall användes. Författarna hoppas att genom rapporten bidra till mer kunskap om utvinning av fosfor genom lakning med syra och bas från processerna superkritisk vattenoxidation och slamförbränning.

Stockholm December 2003

Erik Levlin
Monica Löwén
Kristina Stark

Ytterligare information finns på hemsidan för Forskargruppen för Vattenvårdsteknik och Resurshushållning: <http://www.lwr.kth.se/forskargrupper/Vattenvardsteknik/index.htm>.

Innehåll

Förord	3
Sammanfattning	7
Summary	8
1 Introduktion	9
1.1 Bakgrund.	9
1.2 Löslighet för fosfor och metallföreningar	10
1.3 Superkritisk vattenoxidation	11
1.4 Slamförbränning.	13
2 Mål för studien.	14
3 Metod och material	14
4 Lakning av aska från slamförbränning i Mora	15
4.1 Frigörande av fosfor.	15
4.2 Frigörande av tungmetaller	15
5 Lakning av restprodukter från superkritisk vattenoxidation	17
5.1 Slam från Karlskoga avloppsreningsverk.	17
Frigörande av fosfor	17
Återutfällning av utlöst fosfor	17
5.2 Slam från Bromma avloppsreningsverk.	18
Frigörande av fosfor	18
Frigörande av järn	19
5.3 Jämförelse med lakning av aska från samförbränning med avfall	20
Frigörande av metaller	20
Frigörande av fosfor	20
Frigörande av tungmetaller	22
6 Diskussion	23
Referenser	25

Sammanfattning

Fosforåtervinning från slamförbränningsaska och restprodukter från superkritisk vattenoxidation, SCWO, genom lakning med syra och bas för att återvinna fosfor från slam har utförts vid Vattenkemilaboratoriet vid KTH. Askprover som tagits från en slamförbränningsanläggning i Mora och SCWO-rester har lakats med syra, saltsyra och bas, natriumhydroxid. SCWO-resterna kommer från oxidation i en pilotanläggning i Karlskoga av slam från avloppsreningsverk i Borlänge, Bromma och Karlskoga. SCWO-reaktionen sker i vatten över dess kritiska punkt vid 374 °C och 22,1 Mpa, varvid allt organiskt material oxideras och enbart en oorganisk restprodukt erhålls. Metall och fosforinnehåll före och efter lakning har analyserats, liksom metall och fosforinnehåll i laklösningarna. Resultaten jämförs även med försök med syralakning av aska från samförbränning av slam med avfall i Högdalen och Igelsta.

Den största andelen utlakad fosfor (80–100 % vid syrakoncentrationer under 0,5 M) erhålls vid lakning av SCWO-rest med syra. Syralakning av slamförbränningsaska gav 75–90 % utlakad fosfor vid koncentrationen 1 M. Basisk lakning av slamförbränningsaska och av SCWO-rest gav 50–70 % utlakad fosfor vid koncentrationen 1 M. Vid lakning med bas, binder kalciuminnehållet i slammet fosfor som kalciumfosfat. Lakning med bas ger därför beroende på kalciuminnehållet lägre frigöring av fosfor än lakning med syra. Vid lakning med syra är det dock svårt att återvinna fosfor som andra produkter än järnfosfat. Järnfosfat har inget kommersiellt värde som råmaterial för fosfatindustrin, och den låga lösligheten gör den mindre lämplig att använda som konstgödsel. Då fosfat i slammet härstammar från kalciumfosfatmineral, kommer återvinning av fosfat som järnfosfat inte att bevara de begränsade kalciumfosfatresurserna.

Lakning med syra ger även en högre metallkontamination av laklösningen jämfört med lakning med bas, förutom aluminium som löses ut både med syra och bas. Lakning med bas löser företrädesvis upp fosfor och därmed blir metallkontaminationen av fosfor mindre. Att järn inte går i lösning i samband med att fosfat frigörs vid alkalisk lakning gör att fosforåtervinningsprocessen blir kemikaliesnål. Möjligheten att återvinna fosfat genom fällning som kalciumfosfat från laklösning erhållen genom lakning med bas har studerats. Dock, vid ökning av baskoncentrationen minskade fosforutvinningen från laklösningen, vilket minskade fosforåtervinningen. Den optimala koncentrationen av NaOH för återvinning av fosfor bör vara mellan 0,5 M och 1 M NaOH och doseringen av kalcium bör vara mellan 35 mg/l till 265 mg/l eller vid ett molförhållande kalcium/fosfor (Ca/P) på 1,35.

Summary

Phosphorus recovery from sludge incineration ash and SCWO, Super Critical Water Oxidation, residues by leaching with acid and base in order to recover phosphorus from sludge has been studied in experimental works in the Water Chemistry Laboratory at KTH. Samples of ash taken from a sludge incineration plant in Mora and SCWO residues have been leached with acid, hydrochloric acid and base, sodium hydroxide. The SCWO residues originate from oxidation in a pilot plant in Karlskoga of sewage sludge from treatment plants in Borlänge, Bromma and Karlskoga. The SCWO reactions take place in water above its critical point at 374 °C and 22,1 Mpa, thereby all organic material is oxidised and only an inorganic residue is obtained. The metal and phosphorus content before and after leaching have been analyzed, as well as the metal and phosphorus content in the leachate. The results were also compared with test with acid leaching of ash from co-incineration of sludge with solid waste at Högdalen and Igelsta.

The largest degree of leached phosphorus (80–100 % at acid concentrations below 0,5 M) was obtained by leaching SCWO residue with acid. Acid leaching of sludge incineration ash gave 75–90 % leached phosphorus at the concentration 1 M. Alkaline leaching of sludge incineration ash and SCWO-residue gave 50–70 % leached phosphorus at the concentration 1 M. When leaching with base, the calcium content in the sludge binds phosphorus as calcium phosphate. Leaching with base therefore gives depending on the calcium content a lower release of phosphorus than leaching with acid. However, on leaching with acid it is difficult to recover phosphorus as other products than iron phosphate. Iron phosphate has no commercial value as raw material for the phosphate industry, and the low solubility makes it less favourable to use as fertilizer. Since the phosphates in the sludge originate from calcium phosphate ore, recovering the phosphate as iron phosphate will not preserve the limited calcium phosphate resources.

Leaching with acid gives also a higher metal contamination of the leachate compared to leaching with base except for aluminum, which is dissolved both with acid and base. Leaching with base will preferentially dissolve phosphorus and the metal contamination of the phosphorus can be decreased. That iron is not dissolved when phosphorus is released at alkaline leaching makes the phosphorus recovery process chemically scarce. The possibility to recover phosphate by precipitation as calcium phosphate from the leachate achieved by leaching with base was studied. However, at increasing the base concentration the phosphorus recovery from the leachate decreased, decreasing the amount of phosphorus recovery. The optimal concentration of NaOH for recovery of phosphorus should be between 0.5 M and 1 M NaOH and the addition of calcium should be between 35 mg/l to 265 mg/l or at a molar ratio calcium/phosphorus (Ca/P) of 1.35.

1 Introduktion

1.1 Bakgrund

Den framtida slamhanteringen är ett omdiskuterat ämne i Sverige. Vad ska man göra med slammet? Är slammet en resurs eller ett avfall? Detta är några frågor som VA-branschen ställer sig idag. Deponering av brännbart avfall har förbjudits i Sverige och år 2005 inträder förbudet med deponering av organiskt avfall (SFS 2001:512). Detta medför att slamminkning är en viktig faktor att lösa vid kommunala reningsverk. Med superkritisk vattenoxidation och slamförbränning minskas slamvolymerna och en organisk restprodukt skapas som kan deponeras. Hur detta skall kombineras med återföring av näringsämnen till kretslopp återstår dock att lösa. Återföring av näringsämnen försvaras av att farhågor för metaller och andra föroreningar i slammet gör att slammet inte kan användas som gödsel i jordbruket (Levlin m.fl. 2001). Återföringen av växtnäringsämnen måste ske på ett sådant sätt att eventuella föroreningar inte sprids i biosfären och diffust läckage av fosfor från deponering av slam undviks. Typer av föroreningar som kan förekomma är tungmetaller, organiska gifter och sjukdomsframkallande mikroorganismer. Antingen kan slammet renas från föroreningar (Levlin m.fl. 1996) eller så kan näringsämnena utvinna ur slammet. Teknikprocesser som minskar både slamvikten och volymen och samtidigt producerar användbara produkter får allt mer intresse. Utveckling av teknik för utvinning av näringsämnen som fosfor ur slammet är angeläget för att skapa kretslopp.

Regeringens Miljömålskommitté (2000) föreslog att 75 % av fosfor från avfall och avlopp senast år 2010 skulle ingå i kretsloppet mellan stad och land. Naturvårdsverket fick därefter i uppdrag att utvärdera möjligheterna att återvinna fosfor och föreslog (Naturvårdsverket 2002) att år 2015 ska minst 60 % av fosfor i avlopp återföras till produktiv mark, varav minst hälften bör återföras till åkermark. På uppdrag av Naturvårdsverket genomfördes även en utredning (Balmér m.fl. 2002) om återvinningsgrad av fosfor och ekonomi för olika processer för fosforåtervinning.

Fosfor är en icke ersättningsbar resurs för alla livsprocesser och nödvändig för produktion av grödor.

Återvinning av fosfor är främst aktuellt då brytvärd fosformineral är en begränsad resurs. Det finns många olika fosfatmineral, men endast apatit (kalciumfosfat) används för fosfatproduktion. Världsproduktionen av fosfat uppgick 1995 till 160 miljoner ton per år. Med denna utvinningstakt kan de kända apatitreserverna räcka i 1000 år (Corbridge 1995). Om dock världens befolkning fortsätter att öka i nuvarande takt måste förbrukningen av fosfatgödsel ökas för att producera tillräckligt med livsmedel, varvid de nu kända apatitreserverna kan ta slut inom 100 år. De globala tillgångarna av ekonomiskt brytbar fosfatmineral bedöms vara 109 ton fosfor och den totala mängden fosfor i sedimenten bedöms vara 1 015 ton (Butcher m.fl. 1994). När de nu kända apatitreserverna sinar kan dock andra idag icke brytvärda fosfatmineral, med lägre fosfathalter eller som kräver nya brytnings-, anriknings- och produktionsmetoder, användas till fosfatframställning. Mineral där fosfat är bundet till järn och aluminium är mer förekommande än kalciumfosfatmineral (Corbridge 1995). Dock, järnfosfat har inget kommersiellt värde som råmaterial för fosfatindustrin, och den låga lösligheten gör den mindre lämplig att använda som konstgödsel. Fosfatmineral som järn och aluminiumfosfat, där fosfaten inte är växttillgänglig, kan genom olika processer omvandlas till växttillgänglig form och användas som konstgödsel.

Lakning med syra och bas är en lovande metod för fosforåtervinning från avloppsvattenslam. Fosforåtervinning från restprodukter från superkritisk vattenoxidation, SCWO, genom lakning med syra och bas för att återvinna fosfor från slam har studerats experimentellt vid Vattenkemilaboratoriet vid KTH (Hultman & Löwén 2001, Levlin m.fl. 2000, Stark 2002a, 2002b och 2002c, Stark & Hultman 2003). Även askprover från samförbränning av slam med hushållsavfall har lakats med syra, varvid metall och fosforinnehåll före lakning har analyserats liksom metall och fosforinnehåll i laklösningarna (Levlin m.fl. 1998 och 2000). Olika processer för fosforutvinning ur slam som KREPRO och BioCon har utvärderats främst med avseende på kemikaliebehovet för fosforåtervinning (Hultman m.fl. 2002, Levlin m.fl. 2002). Järnsalt används allmänt i Sverige som fällningskemikalie för fosforrening. Beräkningar av kemikaliebehovet visar att lakning med syra och därmed följande utlösning av metaller, medför en stor åtgång av kemikalier som är starkt beroende av använd mängd fällningskemikalie. Kemikaliebehovet

i ekvivalenter per ton TS beräknades till 5 000 + 6 000 x (molförhållandet järn till fosfor).

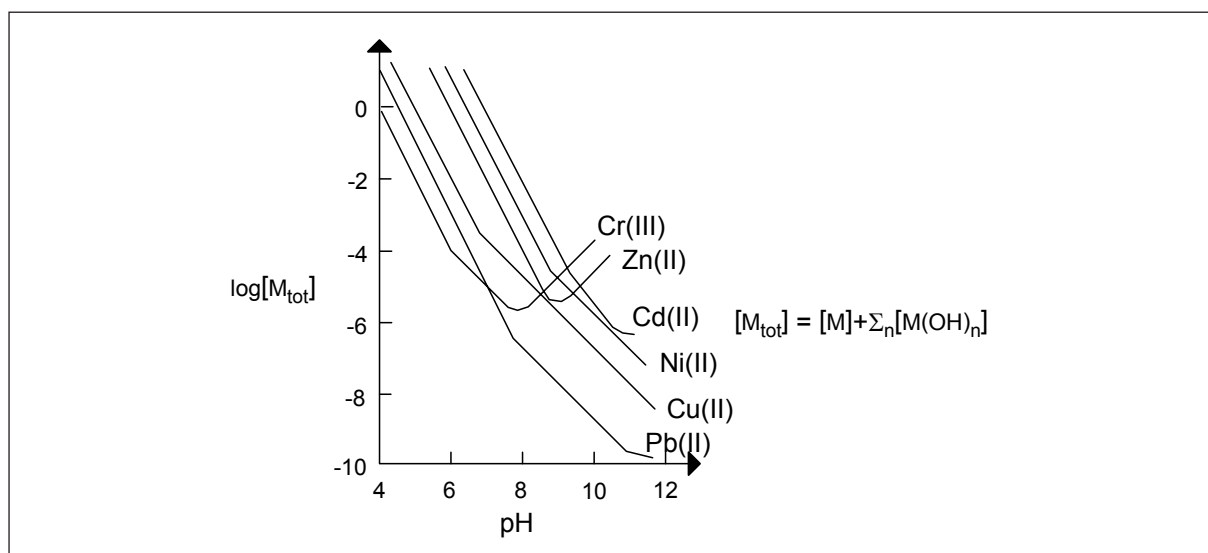
1.2 Löslighet för fosfor och metallföreningar

Figur 1 visar löslighet för olika metallhydroxider och figur 2 löslighet av olika fosfatföreningar som funktion av pH. Lakning med syra löser effektivt upp de flesta metaller och fosfater. De flesta metaller är mer svår-lösliga i bas än i syra, och lakning med bas bör därför ge en fosforprodukt med lägre metallkontaminering. Dock, är vissa kalciumfosfatföreningar också svår-lösliga i bas, vilket även kan reducera graden av fosforåtervinning. Vid lakning av SCWO-rester med natriumhydroxid fann Stendahl och Jäfvström (2003) att vid lakning av rester från Karlskogaslam med 3 % kalcium löstes 90 % av fosforinnehållet

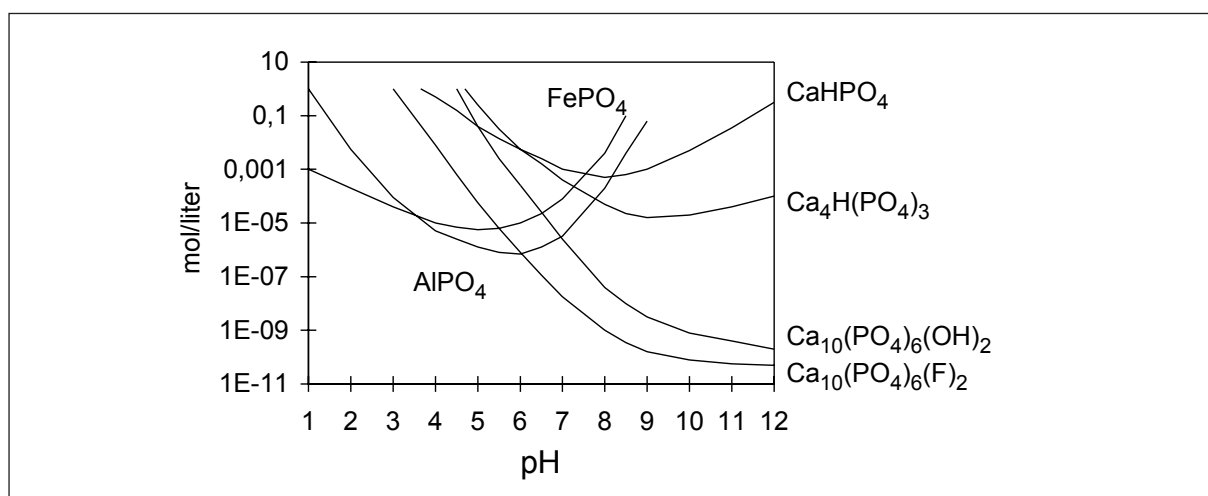
upp, medan rester från Stockholmslam med 8 % kalcium endast löste upp 65 %.

Då järn löses upp tillsammans med fosfat vid lakning med syra, är det svårt att vid syralakning återvinna fosfor som andra produkter än järnfosfat. Utan att avlägsna järn från laklösningen, kommer fosfat företrädesvis att bli återvunnet som järnfosfat, som har en lägre löslighet än till exempel kalciumfosfat. Återvinning av fosfat som andra produkter än järnfosfat kräver att järn separeras från laklösning innan fosfaten kan återvinnas. Då fosfat i slammet kommer från fosforprodukter producerade från kalciumfosfatmineral, kommer återvinning av fosfat som järnfosfat inte att bevara de begränsade apatit-fosfattillgångarna.

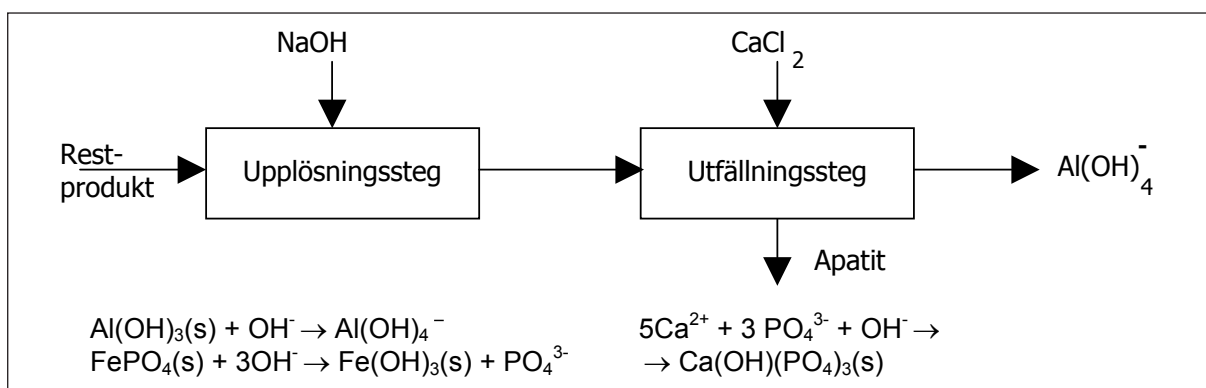
Vid lakning med bas som natriumhydroxid, NaOH, kan det vara möjligt att återvinna fosfat från laklösningen som kalciumfosfat genom fällning med



Figur 1. Lösighet för ren metallhydroxid som funktion av pH (Nilsson 1971).



Figur 2. Lösighet för kalciumfosfatföreningar (Stumm och Morgan, 1981).



Figur 3. Upplösning av fosfat med bas NaOH och återutfällning från laklösning som apatit.

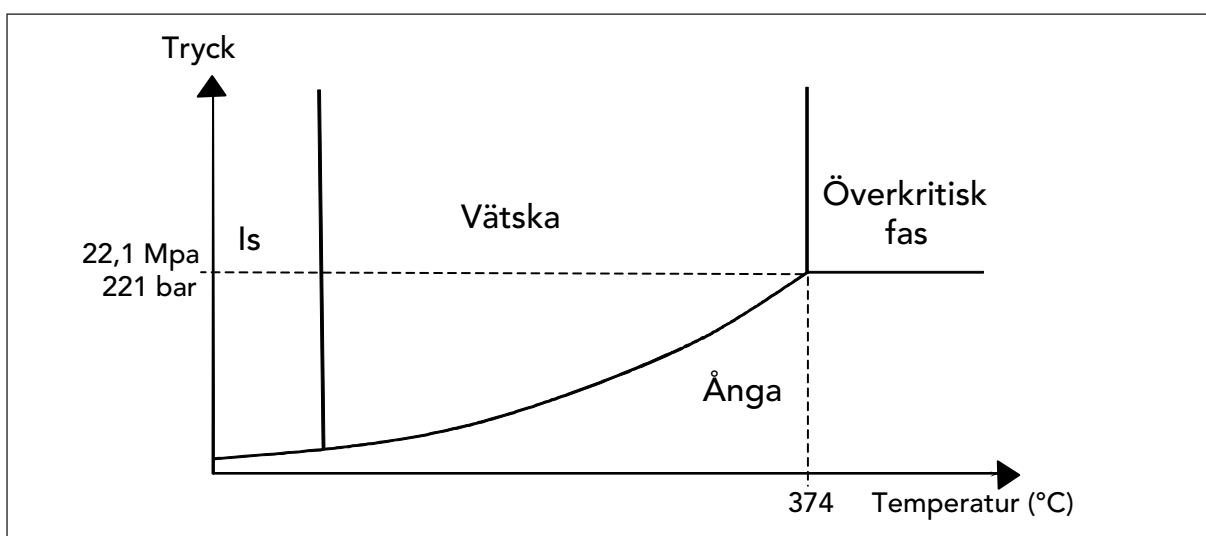
kalcium (se figur 3). I Aqua Recipro-processen lakas restprodukter från SCWO med natriumhydroxid och kalciumfosfat fälls genom tillsats av kalk (Stendahl & Järfverström 2003). Basisk teknik ger främst upphov till upplösning av aluminium som aluminatjon och fosfater men inte järn eller kalcium. Den basiska tekniken kan kombineras med en vattentvätt som försteg och en syraupplösning som efterbehandling för att öka utvinningsgraden av fosfor (Hultman m.fl. 2002). Ett annat förslag är att rena slam genom att laka metaller från slammet med kalciumhydroxid vid högt tryck, utan att fosfat går i lösning och använda det metallfria slammet som konstgödsel (Ny Teknik 2003).

1.3 Superkritisk vattenoxidation

Vid lakningsförsöken användes restprodukt från superkritisk vattenoxidation, SCWO. För att återvinna fosfor ur slam har Chematur Engineering AB i samarbete med Feralco AB lanserat Aqua Recipro processen, där superkritisk vattenoxidation kombineras

med fosforåtervinning. Chematur Engineering AB (CEAB) har kommersialiserat SCWO processen som framtagits av Eco Waste Technology. Denna process marknadsförs under namnet Aqua Critox® processen. I Karlskoga, Sverige finns en pilotanläggning, som har ett flöde på 250 kg/h och som användes för att oxidera slam till lakningsförsöken.

SCWO är en effektiv nedbrytningsmetod för avloppsvatten och slam med ett högt innehåll av organiskt material. SCWO processen använder sig av vatten över dess kritiska punkt som ligger vid 374 °C och 22,1 Mpa (se figur 4). I superkritiskt vatten formar både gas och vätska en homogen fas. Syre är helt upplöst i superkritiskt vatten. Vattnets densitet är lägre, vilket gör att diffusion och jonrörligheten är högre. Organiska föreningar är mycket lösliga i denna miljö. Kombinerat med hög temperatur ger dessa egenskaper ett resultat med snabb oxidation av organiska föreningar. Reaktionsvärmen från förbränningen ger dessutom överskottsenergi i form av ett ca 250 °C utgående vatten. Om ingångsmaterial har en COD-halt av minimum 70 000 mg/l, kommer



Figur 4. Fasdiagram för vatten med is, vätska, ånga och överkritisk fas.

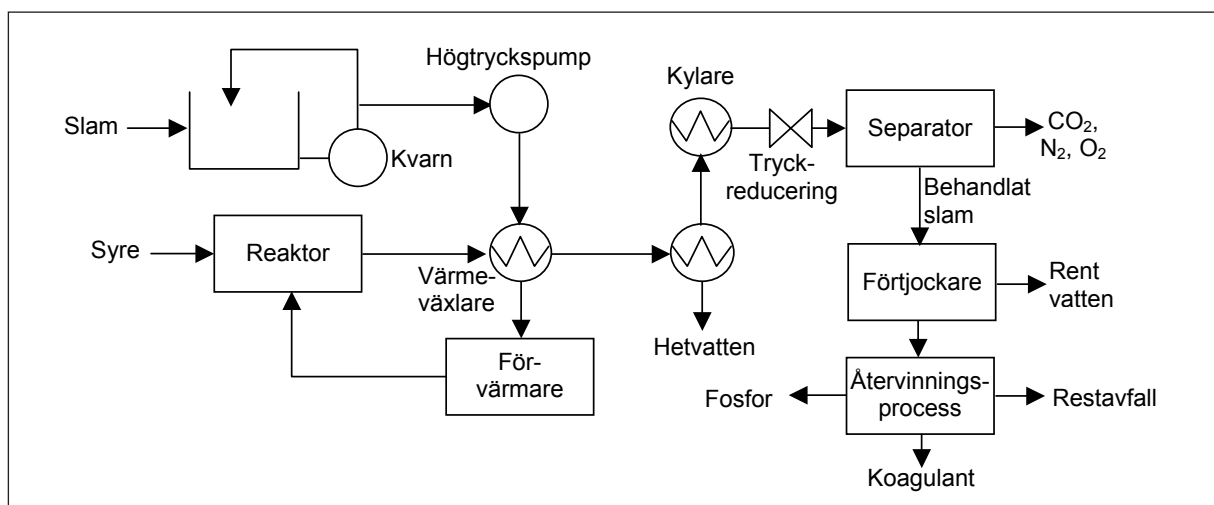
processen att vara självförsörjande på energi (Stendahl 2001). En stor fördel med SCWO systemet är att det är kapabelt att totalt bryta ned det organiska materialet och systemet producerar nästan inga skadliga utsläpp.

SCWO är även exotermisk, således när väl inmatningen av organiskt material är tillräckligt koncentrerat kan reaktionen producera tillräckligt med energi för att behålla temperaturen i reaktorn. Reaktions tiden för total nedbrytning är mellan 30–90 sekunder, beroende på reaktionstemperaturen. SCWO kan leda till en komplett nedbrytning där organiskt kol överförs till koldioxid och organiskt och oorganiskt kväve till kvävgas. Organiska och oorganiska halogener bryts ned till korresponderande syra, organiska och oorganiska sulfater bildar svavelsyra, metaller oxideras till högsta valenstal och alla lättflyktiga partiklar bryts ned.

Figur 5 visar ett schema för Aqua Critox-processen med efterföljande utvinningssteg. För att få ett homogent och lättpumpat slam, matas avloppsslam in i en blandningstank med rundpumpning och mals i en kvarn. Slammet pumpas sedan med hjälp av en högtryckspump som ökar trycket till 25 MPa och pumpar slammet genom processen. Slammet går in i en värmeväxlare där det förvärms av utflödet från reaktorn. Om värmen på utgående slam inte är tillräcklig för att förvärma slammet till 400 °C går slammet in i en förvärmare och det varma slammet går sedan in i reaktorn. I reaktorn injiceras syre för att starta oxidationsprocessen som i sin tur genererar värme vilket gör att temperaturen stiger. SCWO reaktionen sker vid ett tryck på 275 bar och en temperatur mellan 400 och 600 °C. En fullständig destruktion

av organiskt material i avloppsvatten och slam erhålls (Gidner m.fl. 2000). Eftersom slamkoncentrationen i inflödet är för hög för fullständig oxidation i ett steg, oxideras slammet istället i två steg. Den andra syreinjektionen sker längre ned i reaktorn, varvid kylvatten tillsätts med syret. Kylvattnet behövs för att det tillsatta syret ska fortsätta oxidationsreaktionen utan att temperaturgränsen på 600 °C överskrids. Efter att ha passerat reaktorn fortsätter utflödet genom värmeväxlare där den förvärmer det inmatade flödet. Värmen av reaktionen kan utnyttjas i en ångkokare till att producera ånga eller för att producera hetvatten som kan utnyttjas för fjärrvärme-produktion. Eftersom allt organiskt material oxideras erhålls dubbelt så mycket energi jämfört med rötning av slam, där ca hälften av det organiska materialet omvandlas till energi i form av biogas. Utflödet avkyls ned till utgående temperatur i utflödeskylaren och sedan går det igenom en tryckreduktion. Trycket sänks från 23 MPa till något över atmosfäriskt tryck. Sedan går utflödet genom en gas- och vätskeseparator där koldioxid, som genereras i processen, separeras från utflödet. Den oorganiska restprodukten avvattnas och fosfor kan sedan återvinnas i ett efterföljande processteg.

Användning av Aqua Recip-processen med superkritisk vattenoxidation (Aqua Critox) och efterföljande fosforutvinning studeras i ett samarbetsprojekt mellan de tre stora VA-bolagen i Stockholmsregionen, Käppalaförbundet, SYVAB och Stockholm Vatten (Mossakowska m.fl. 2003, Svenskt Vatten, 2003b). Då alkalisk lakning endast visade sig lämplig vid låga kalciumhalter studeras även möjligheten att utvinna fosfat som järnfosfat via lakning med syra.



Figur 5. Schema över Aqua Recip-processen med SCWO superkritisk vattenoxidation (Aqua Critox) och efterföljande fosforutvinning (modifierat från Feralco, 2002).

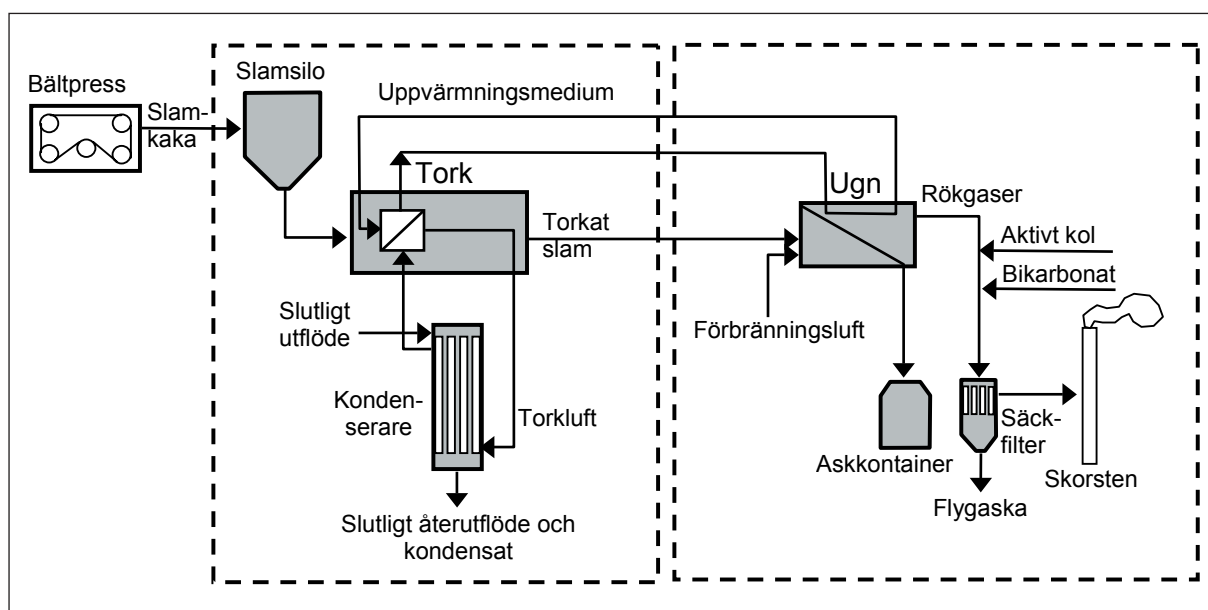
Eventuellt skall fosfaten separeras från bildat järnfosfat genom lakning med lut och fällning med kalk eller genom upplösning i syra och vätskeextraktion.

1.4 Slamförbränning

Askan som användes vid lakningsförsöken kommer från en BioCon slamförbränningsanläggning i Mora (se figur 6). Anläggningen som testkördes i november 2002 och togs i bruk i början av 2003 består av två delar en slamtork och en ugn där det torkade slammet bränns (Veolia Water System). Torken består av två band efter varandra, där vattnet i slammet förångas vid tillförelse av värme från den cirkulerande torr-luften. Slammets uppehållstid i första bandet är ca 15 minuter och i det sista bandet ca 45 minuter. En skruvtransportör som förbinder de båda delarna matar det torkade slammet direkt in i ugnen. Energin som erhålls vid slamförbränningen används till slam-torken. Botten på ugnen täcks av ett sluttande rörligt roster som matar ut slaggen till en askkontainer. Förbränningen sker i den övre delen av rostret. Ugnen är försedd med primär, sekundär och tertiär lufttill-förelse, vilket ger en optimal förbränning av slammet. Förbränningsgaserna leds från efterbrännkammaren till en oljevärmväxlare samt därefter till en vatten-värmväxlare. De två värmväxlarna för olja och vatten är en del av värmeöverföringen från ugnen till torken. Vid rökgasreningen tillsätts bikarbonat och aktivt kol som pulver innan rökgaserna passerar ett säckfilter som fångar upp flygaskan. Eftersom energin från slamförbränningen förbrukas av slamtorken

erhålls inget energiöverskott som kan utnyttjas till exempelvis fjärrvärme. Möjligheten att utnyttja den erhållna energin till att spara fossila bränslen och därmed reducera inverkan på global uppvärmning genom koldioxidutsläpp (växthuseffekten) är därmed störst med superkritisk vattenoxidation och obefintlig med slamförbränning.

I tidigare förslag till fosforåtervinningsprocess för BioCon skulle aska från slamförbränning lakas med syra och innehållet i laklösningen separeras med jonbytesteknik (Levlin 2001, Levlin m.fl. 2002). Krüger A/S som är ett danskt dotterbolag till Veolia Water System (tidigare Vivendi Water System) köpte i juni 2002 BioCon-processen från det danska företaget PM Energi A/S. Fosforåtervinning baserad på jonbytesteknik har därvid övergivits liksom i de slam-förbränningsanläggningar modell BioCon som byggts i Falun och Mora (Ny Teknik 2002). Ett förslag till återvinningsprocess som nu finns är att askan lakas med svavelsyra och fosfat återvinns som järnfosfat. För att utveckla en process för fosforåtervinning samarbetar Falun och Mora med IVL Svenska Miljö-institutet AB och studerar förutsättningslöst olika alternativ (Svenskt Vatten 2003a). Arbetet utförs i laboratorieskala, varefter den eller de lämpligaste metoderna kommer att realiseras i pilotskala och därefter full skala.



Figur 6. Schema för BioCon-processen med slamförbränning och slamtork (Veolia Water System).

2 Mål för studien

Projektet avser att utföra experiment med slamrest från förbränning respektive superkritisk vattenoxidation och jämföra materialets olika egenskaper med varandra, t.ex. utlakning av fosfor. Mål för studien är att undersöka:

- (i) Om ämnen i slamrest från superkritisk vattenoxidation enklare lakas ut än från aska från förbränning.
- (ii) Om alkalisk lakning av aska är en framkomlig väg att utvinna produkter?

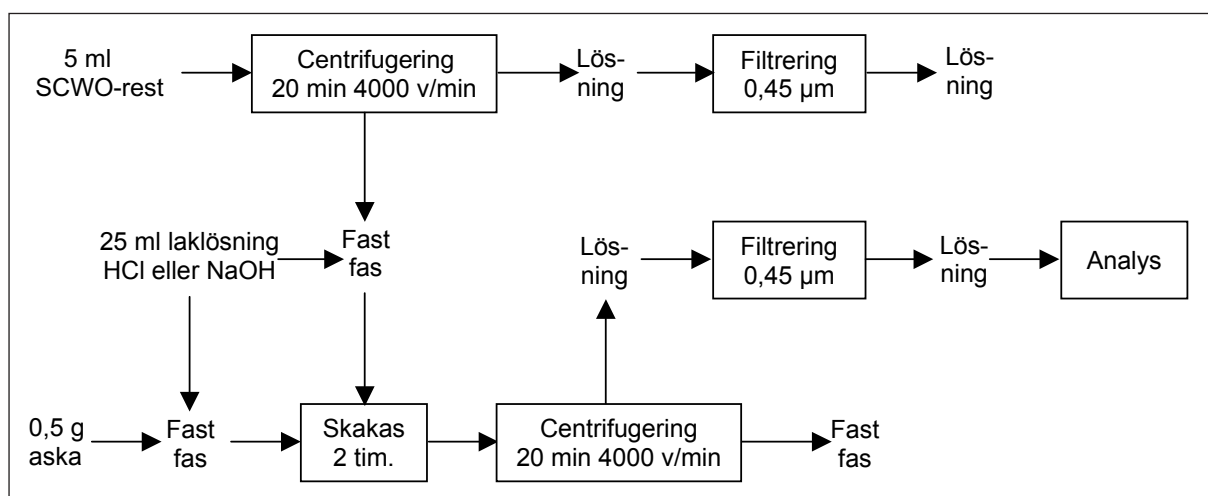
3 Metod och material

Lakningen av aska eller SCWO-rest utfördes med duplikatprover i rumstemperatur på ett prov med 5 ml av SCWO-resten eller 0,5 g av askan. Arbetschema för lakningen visas i figur 7. SCWO-prov centrifugerades först vid 4000 v/min i 20 minuter, varefter vattenfasen separerades och filtrerades genom ett 0,45 µm filter. Vid lakningen tillsattes 25 ml laklösning av syra eller bas med olika koncentrationer till återstoden av SCWO-provet eller askprovet, varefter provet skakas i två timmar. Därefter centrifugering vid 4000 v/min i 20 minuter och den lösta fasen separerades och filtrerades genom ett 0,45 µm

filter. Lösningen späddes före analys av fosfathalten.

Fosforhalten i laklösningen bestämdes med analysinstrument Aquatec® av fabrikat Tecator. Instrumentet arbetar med flödesinjektionsanalys FIA. En specifierad provmängd injiceras i ett transportflöde och pumpas som en delsekvens av flödet i en tunn slang genom instrumentet där fosfor reagerar med olika kemikalier. Fosforinnehållet bestäms genom att ammoniummolybdat reagerar med ortofosfat och bildar heteropolymolybdofosforsyra, som i ett andra steg reduceras till fosformolybdenblått med tennklorid i svavelsyralösning. Den intensivt blåa färgen av den bildade föreningen mäts spektrofotometriskt vid våglängden 690 nm och fosforhalten bestäms. Procentuella andelen utlöst fosfor beräknades genom att fosforkoncentrationen räknades om till mängd fosfor i laklösningen vilken divideras med mängd fosfor i askan före lakningen.

Metallinnehåll i laklösningarna samt metall och fosfor i aska analyserades av ett externt laboratorium med ICP, Induktivt Kopplat Plasma, emissionspektrometri (ICP-AES) för de högre koncentrationerna och ICP masspektrometri (ICP-QMS, ICP-SMS) för de lägre koncentrationerna. ICP-AES är optisk emissionspektrometri med induktivt kopplat plasma. Plasmata bildas av argongas som strömmar genom ett radiofrekvensfält och erhåller ett joniserat tillstånd med en temperatur på 10000 °C. Ljus som emitteras vid olika våglängder av olika grundämnen separeras med ett gitter och fångas av ljuskänsliga detektorer, en för varje grundämne. Vid ICP masspektrometri används ett plasma som i ICP-AES till att överföra grundämnena till joner som sedan separeras efter massa i en masspektrometer. I ICP-QMS står Q för quadropol vilket är den traditionella tekniken för



Figur 7. Arbetschema för lakning av SCWO-rest och aska från slamförbränning.

separering av partiklar efter massa. I ICP-SMS används en magnetisk sektor för massseparering, vilket gör det möjligt att separera partiklar med mycket små skillnader i massa. Kvicksilver analyserades med en speciell emissionspektrometrimetod (AFS). I AFS fluorescenspektrometri mäts ljusemission från atomer som tagit upp ljus av en för ämnet karakteristisk våglängd. Vid analysen kallförångas kvicksilvret och fångas upp i en guldfälla. Guldet värms upp och kvicksilverångan drivs vidare till AFS-detektorn med argongas. Vid analys av halter i fasta faser som aska och SCWO-rest löses materialet upp i syra, varefter halterna i den sura lösningen fastställs. De erhållna koncentrationerna räknas därvid om till halter i det fasta materialet. Vid analys av basiska laklösningar är det viktigt att lösningen först surgörs med syra till en för analysen lämpligt låg pH-nivå. Om pH-nivån vid analysen inte är tillräckligt låg bildas fällningar som gör att analysresultatet blir felaktigt.

4 Lakning av aska från slamförbränning i Mora

4.1 Frigörande av fosfor

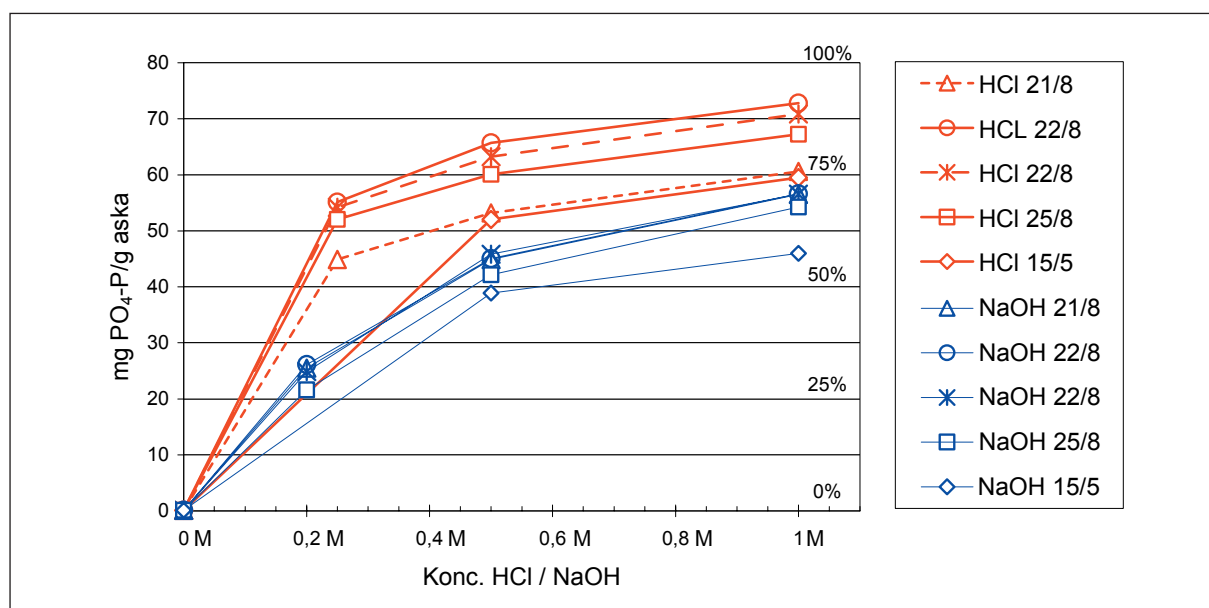
Aska från slamförbränningsanläggningen i Mora lakades med både syra, saltsyra (HCl), och bas, lut (NaOH), vid olika koncentrationer upp till 1 M syra/bas. Koncentrationen av fosfat i laklösningen

analyserades och fosforfrigörning från aska beräknades. Figur 8 visar erhållen fosforfrigörning från Mora aska vid olika koncentrationer av HCl (0 M, 0,25 M, 0,5 M och 1 M) och NaOH (0 M, 0,2 M, 0,5 M och 1 M) i fem lakningsförsök. Fosforinnehållet i askan är 80 mg/g aska och 80 mg/g lakad fosfor är därmed lika med 100 % frigjord fosfor. Fosfatfrigörning vid lakning med bas (1 M) varierar från 60 % till 70 % (medeltal 67 %) och med syra (1 M) från 75 % till 90 % (medeltal 83 %).

4.2 Frigörande av tungmetaller

Tabell 1 visar metallinnehåll i askan och Tabell 2 metallinnehåll i laklösningarna. Det höga aluminiuminnehållet i askan jämfört med järn, beror på att aluminium används som fällningskemikalie i Moras avloppsreningsverk. Metallinnehållet är högre i laklösning från lakning med syra än i laklösning från lakning med bas. Vid lakning med bas, var metallinnehållet så litet att koncentrationerna för de flesta metaller var lägre än detektionsnivån. De höga molybdenum och tennkoncentrationerna i laklösningarna gjorde det svårt att detektera kadmium.

Tabell 3 visar metall/fosforkvoten i askan, i laklösning från lakning med syra och bas och kvoten mellan lakning med syra och bas. Metall/fosforkvoten som visar hur förorenad fosfor är, är störst i askan och lägst i laklösning erhållen från lakning med bas. Ett undantag är aluminium där metall/fosforkvoten är högre vid lakning med bas än med syra. Aluminium är en metall som löses ut med både syra och bas.



Figur 8. Fosforfrigörning vid fem lakningsförsök av askprov från Mora, mot koncentration av syra (HCl) och bas (NaOH).

Tabell 1. Elementär sammansättning av Moraaska (99,8 % TS).

Element	% TS	Element	% TS	mg/g TS		Element	mg/kg TS	
Al ₂ O ₃	41,1	Al	21,75	217,51	ICP-AES	Cd	0,351	ICP-QMS
CaO	6,91	Ca	4,94	49,39	ICP-AES	Co	13,3	ICP-QMS
Fe ₂ O ₃	11,9	Fe	8,32	83,23	ICP-AES	Cr	136	ICP-AES
MgO	0,99	Mg	0,60	5,97	ICP-AES	Cu	436	ICP-AES
MnO	0,135	Mn	0,105	1,046	ICP-AES	Hg	0,134	AFS
P ₂ O ₅	18,5	P	8,07	80,73	ICP-AES	Ni	58,3	ICP-QMS
SiO ₂	20,1	Si	9,39	93,94	ICP-AES	Pb	18,4	ICP-QMS
						Zn	448	ICP-AES

Tabell 2. Metallinnehåll i laktösning (test 22/8) från lakning av Moraaska med HCl och NaOH.

Element	0M HCl	0,25M HCl	0,5M HCl	1M HCl	0M NaOH	0,2M NaOH	0,5M NaOH	1M NaOH
Ca mg/l	3,47	814	826	847	3,7	<2*	<2*	<2*
Fe mg/l	0,123	85,6	95	104	0,0996	0,35	1,14	0,7
Mg mg/l	0,462	56,6	58,9	62,1	0,466	<0,9*	<0,9*	<0,9*
Al mg/l	0,782	836	955	1070	0,633	439	970	861
Cd µg/l	<0,12*	<1,9*	<2,9*	<3,4*	<0,16*	<0,55*	<0,90*	<0,55*
Co µg/l	0,0806	27,2	31	36,8	<0,05*	<0,5*	<0,5*	<0,5*
Cr µg/l	<0,5*	25,2	25,8	28,1	<0,5*	<5*	<5*	<5*
Cu µg/l	5,87	3500	3690	3880	2,6	51,7	621	259
Hg µg/l	<0,02*	0,0329	0,14	0,518	<0,02*	<0,02	<0,02*	<0,02*
Mn µg/l	9,15	6010	6300	6570	9,02	21,4	37,6	25
Ni µg/l	<0,5*	58,8	72,4	71,5	<0,5*	<5*	<5*	<5*
Pb µg/l	0,531	251	285	309	0,515	8,77	84,3	33,1
Zn µg/l	3,53	2390	2630	3340	5,09	135	996	563

Kviksilver analyserades med AFS. Andra värden under 0,5 mg/l och Al vid 0M NaOH analyserades med ICP-SMS och andra värden över 0,5 mg/l analyserades med ICP AES.

* Värden under detektionsnivån är markerade med "<" och detektionsnivån.

Tabell 3. Metall/fosforkvoten i aska, i laktösning och kvoten lakning med syra/lakning med bas.

	Me/P aska	Me/P HCl-laktösning			Me/P NaOH-laktösning			Me/P HCl / Me/P NaOH	
		0,25M	0,5M	1M	0,2M	0,5M	1M	0,5M	1M
Ca g/gP	0,612	0,699	0,627	0,579	<3,87x10 ⁻³	<2,12x10 ⁻³	<1,71x10 ⁻³	>296	>339
Fe g/gP	1,031	0,073	0,072	0,071	6,77x10 ⁻⁴	1,21x10 ⁻³	5,98x10 ⁻⁴	59,692	118,8
Mg g/gP	0,074	0,049	0,045	0,042	<1,74x10 ⁻³	<9,54x10 ⁻⁴	<7,69x10 ⁻⁴	>46,9	>55,2
Al g/gP	2,694	0,718	0,725	0,731	0,849	1,028	0,735	0,705	0,994
Co mg/gP	0,165	0,023	0,024	0,025	<9,68x10 ⁻⁴	<5,30x10 ⁻⁴	<4,27x10 ⁻⁴	>44,4	>58,9
Cr mg/gP	1,685	0,022	0,020	0,019	<9,68x10 ⁻³	<5,30x10 ⁻³	<4,27x10 ⁻³	>3,70	>4,50
Cu mg/gP	5,401	3,004	2,802	2,651	0,100	0,658	0,221	4,256	11,981
Hg mg/gP	1,66	0,028	0,106	0,354	<0,039	<0,021	<0,017	>5,01	>20,7
Mn mg/gP	12,95	5,159	4,785	4,489	0,041	0,040	0,021	120,0	210,2
Ni mg/gP	0,722	0,050	0,055	0,049	<9,68x10 ⁻³	<5,30x10 ⁻³	<4,27x10 ⁻³	>10,4	>11,4
Pb mg/gP	0,228	0,215	0,216	0,211	0,017	0,089	0,028	2,422	7,466
Zn mg/gP	5,549	2,051	1,997	2,282	0,261	1,056	0,481	1,891	4,745

5 Lakning av restprodukter från superkritisk vattenoxidation

5.1 Slam från Karlskoga avloppsreningsverk

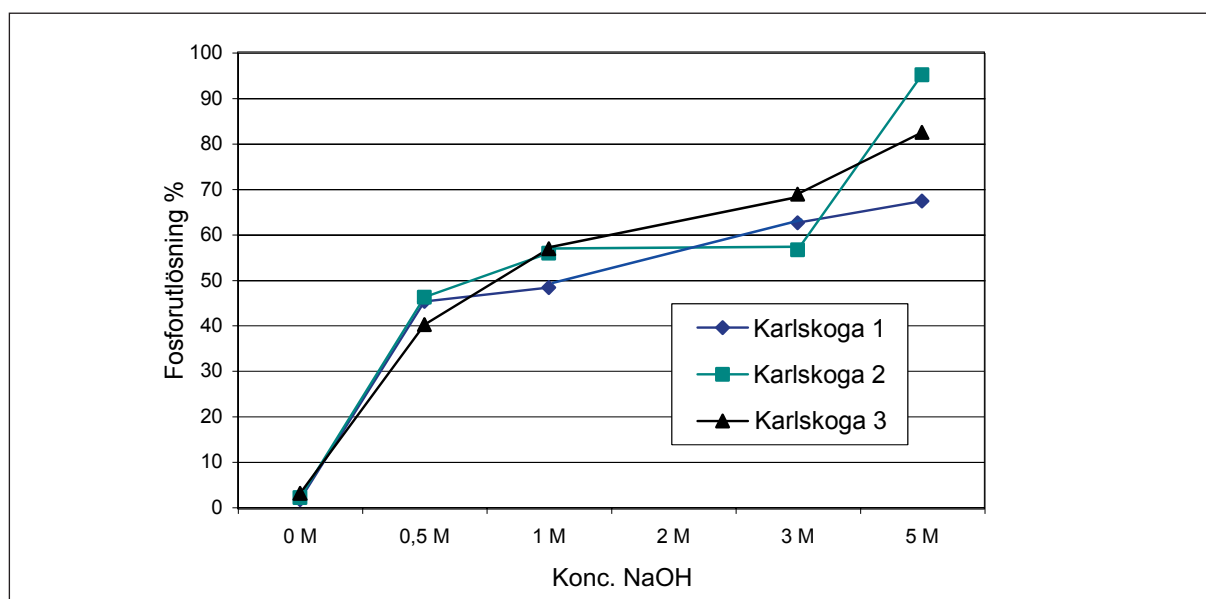
Frigörande av fosfor

Resultat av fosforlakning från SCWO-rester med bas (NaOH) presenteras i figur 9 (Stark & Hultman 2003). Med slam från Karlskogas reningsverk som har järnfällning utfördes en studie bestående av 3 delförsök (6 prover). Resultaten visar att mängden upplöst fosfor ökar, med ökande baskoncentration. Med en koncentration av 1M NaOH erhöles i medeltal 54 % utlöst fosfor. Utlakning av fosfor ökade mer mellan koncentration 0 M och 0,5 M NaOH,

än vid koncentrationer över 0,5 M. Tabell 4 visar analys av SCWO-rester av Karlskogaslam, som har en kalciumhalt på 3,06 %. Det höga järninnehållet i askan jämfört med aluminium, beror på att järn används som fällningskemikalie.

Återutfällning av utlöst fosfor

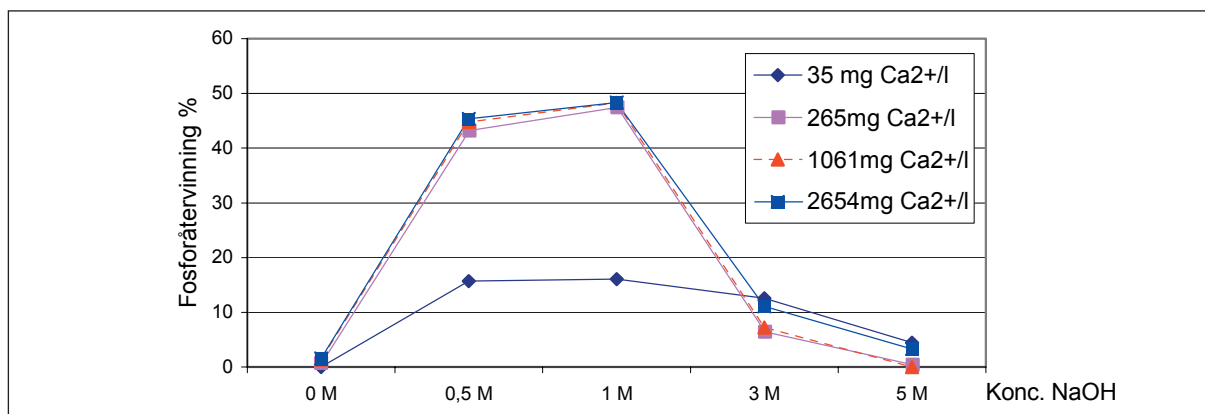
För att återvinna fosfor, kan fosfor i laktlösningen fällas ut genom tillsats av kalciumklorid (CaCl_2). Figur 10 visar graden av fosforåtervinning vid olika koncentrationer av NaOH och Ca^{2+} . Resultaten visar att fosforåtervinningen ökade, när koncentrationen av NaOH ökade från 0 M till 1 M. Därefter, minskade fosforåtervinningen när koncentrationen av NaOH ökade från 1 M till 5 M. Den maximala fosforåtervinningen erhöles mellan 0,5 M och 1 M NaOH. Med en koncentration av NaOH på cirka 1 M, kan ca 50 % av totalfosfor återvinnas. Dock, över 98 % av den lösliga fosfor kan återvinnas från laktlösningen genom tillsats av kalcium. Hög koncentration av NaOH kan ha en negativ effekt på fosforåtervinning,



Figur 9. Fosforutlösning vid lakning av SCWO-rester med NaOH (Stark & Hultman 2003).

Tabell 4. Analys av SCWO-restprodukt av slam från Karlskoga avloppsreningsverk.

TS	3,4	%	Co	9,72	mg/kg TS	Mo	14,7	mg/kg TS
Al	23600	mg/kg TS	Cr	102	mg/kg TS	Ni	54,4	mg/kg TS
As	<10	mg/kg TS	Cu	674	mg/kg TS	P	27300	mg/kg TS
B	45,2	mg/kg TS	Fe	135000	mg/kg TS	Pb	89,8	mg/kg TS
Ba	474	mg/kg TS	K	5040	mg/kg TS	Sn	14,9	mg/kg TS
Be	0,403	mg/kg TS	Li	13,9	mg/kg TS	Sr	107	mg/kg TS
Ca	30600	mg/kg TS	Mg	5520	mg/kg TS	V	44	mg/kg TS
Cd	<2	mg/kg TS	Mn	623	mg/kg TS	Zn	1120	mg/kg TS



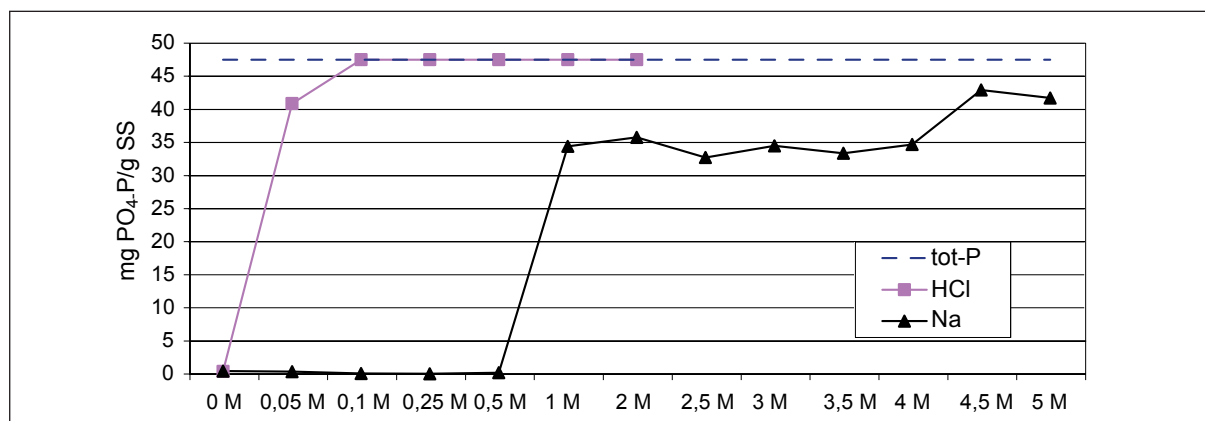
Figur 10. Resultat av fosforåtervinning genom fällning med kalcium från laktösning vid olika koncentrationer av NaOH (Stark & Hultman 2003).

då en hög koncentration av NaOH kan orsaka att kalciumjoner fälls ut som kalciumaluminiumföreningar eller andra ämnen istället för kalciumfosfat. Därför, beroende på bedömningar av ekonomin för att erhålla mer fosforåtervinning, bör den bästa koncentrationen av NaOH för återvinning av fosfor vara mellan 0,5 M och 1 M NaOH. Den optimala dosen av kalcium bör vara mellan 35 mg/l till 265 mg/l eller vid ett molförhållande kalcium/fosfor (Ca/P) på 1,35.

5.2 Slam från Bromma avloppsreningsverk

Frigörande av fosfor

Försök med fosforlakning har även gjorts med SCWO-rest av slam från Bromma avloppsreningsverk. Resultaten visar (se figur 11) att fosfor enklare lakades ut med syra, saltsyra (HCl), än vid lakning med bas, natriumhydroxid (NaOH). Vid 0,1 M visar syran ett frigörande av fosfor på 100 % medan basen har ett långsammare förlopp. Lakning med bas (1 M) ger 72 % fosforfrigörning. Tabell 5 visar analys av SCWO-rest av Brommaslam, som har en kalciumhalt



Figur 11. Resultat av fosforlakning från SCWO-slam med syra (HCl) och bas (NaOH) (Stark 2002c).

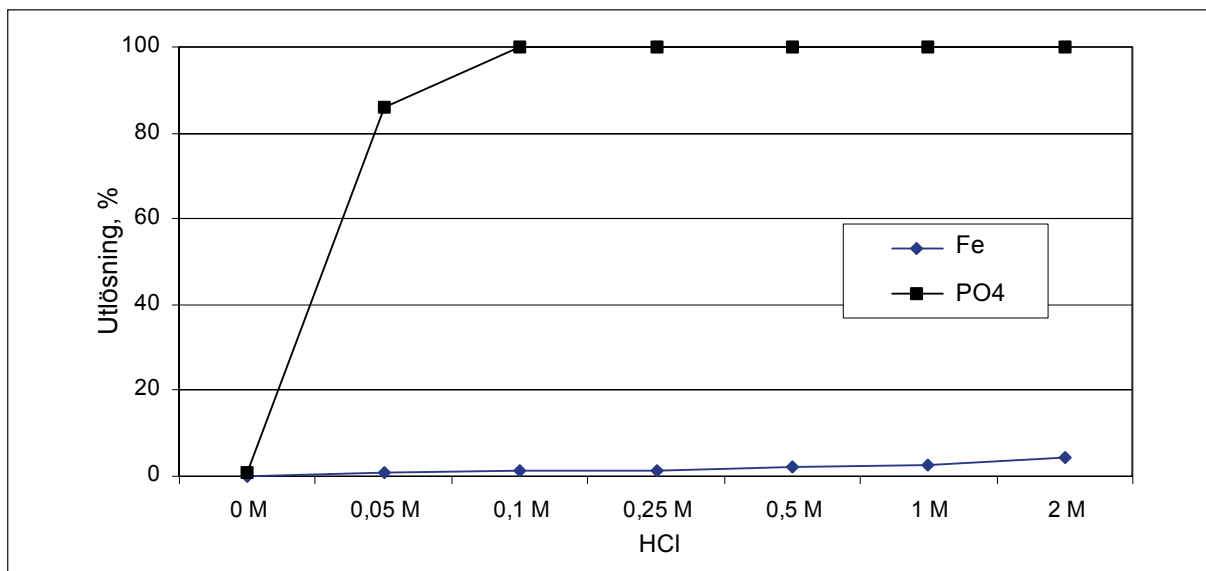
Tabell 5. Analys av SCWO-restprodukt av slam från Bromma avloppsreningsverk.

TS	5,4	%	Co	16	mg/kg TS	Mo	14,4	mg/kg TS
Al	62000	mg/kg TS	Cr	67,2	mg/kg TS	Ni	83	mg/kg TS
As	<10	mg/kg TS	Cu	455	mg/kg TS	P	47 500	mg/kg TS
B	119	mg/kg TS	Fe	156000	mg/kg TS	Pb	79	mg/kg TS
Ba	354	mg/kg TS	K	4010	mg/kg TS	Sn	35,3	mg/kg TS
Be	0,869	mg/kg TS	Li	19,9	mg/kg TS	Sr	167	mg/kg TS
Ca	44400	mg/kg TS	Mg	6260	mg/kg TS	V	48,9	mg/kg TS
Cd	<2	mg/kg TS	Mn	352	mg/kg TS	Zn	1010	mg/kg TS

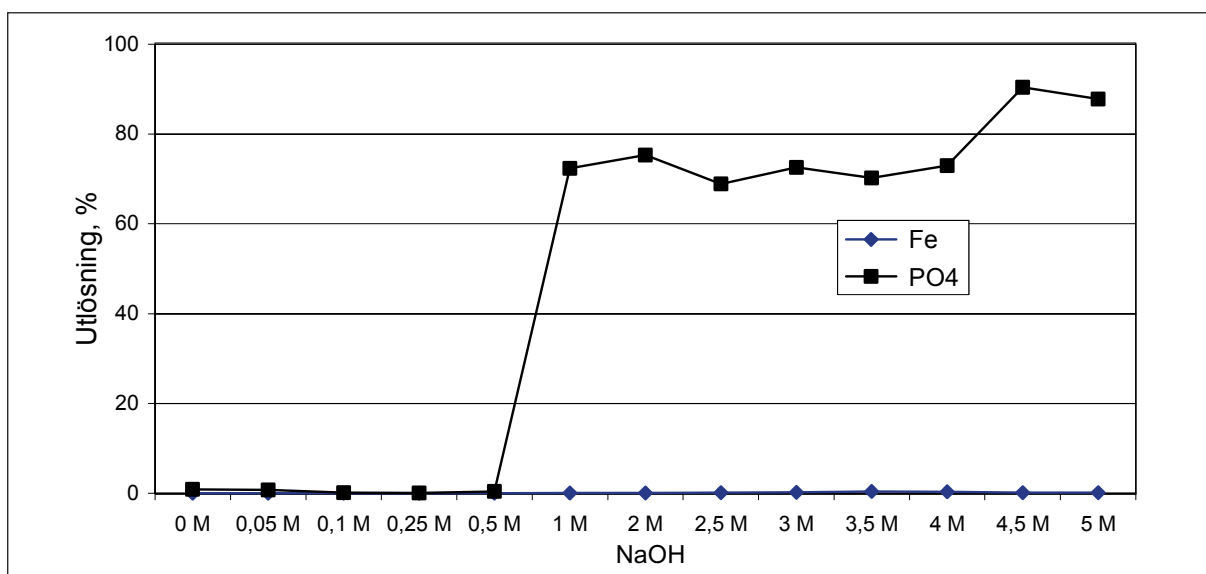
på 4,44 %. Det höga järninnehållet i askan jämfört med aluminium, beror på att järn används som fällningskemikalie. Att aluminiuminnehållet är tre gånger högre i Brommaslam än i Karlskogaslam beror på inblandning av aluminiumfällt slam från Lovö vattenverk i Brommaslammet. Den högre aluminiumhalten kan medföra att utlösning av aluminium gör att kemikaliebehovet vid lakning med bas blir högre. Vid försök av Feralco (2002) med lakning av SCWO-rest av Brommaslam, bedömdes att den högre aluminiumhalten i Brommaslam gjorde att återvinning genom basisk lakning inte var en lämplig återvinningsmetod.

Frigörande av järn

Lakningsexperiment visar också att fosfat lakas ut före järnet, i både fallet syra och bas. Figur 12 visar utlakning av fosfor och järn med syra och figur 13 utlakning av fosfor och järn med bas. Järninnehållet verkar lakas ut en aning mer med syra jämfört med bas. Vid syralakning nås ett 100 % utbyte av fosfat vid 0,1 M och då har 1 % av järninnehållet lakats ut. När syrakoncentrationen ökas till 2 M har 5 % av järninnehållet lakats ut. Vid baslakningen sker ett fosfatutbyte av 72 % vid 1 M, medan järnet lakats ut endast 0,04 %. Vid 4,5 M visar NaOH-lakningen ett frigörande av fosfor på 90 % och järnet frigörs 0,2 %. Järnet kan störa den fortsatta processen att återvinna en värdefull ren fosforprodukt.



Figur 12. Lakning av fosfat (PO4) och järn (Fe) med hjälp av syra (HCl) (Stark 2002c).



Figur 13. Lakning av fosfat (PO4) och järn (Fe) med hjälp av bas (NaOH) (Stark 2002c).

Frigörande av metaller

Förutom utlösning av järn analyserades även utlösningen av koppar, bly och zink. Analyserna (se figur 14 och 15) visar en högre lakningsprocent av metaller med syra än med bas. Procenten utlösning av bly (Pb) är större än för de andra metallerna medan utlösningen av järn (Fe) är minst.

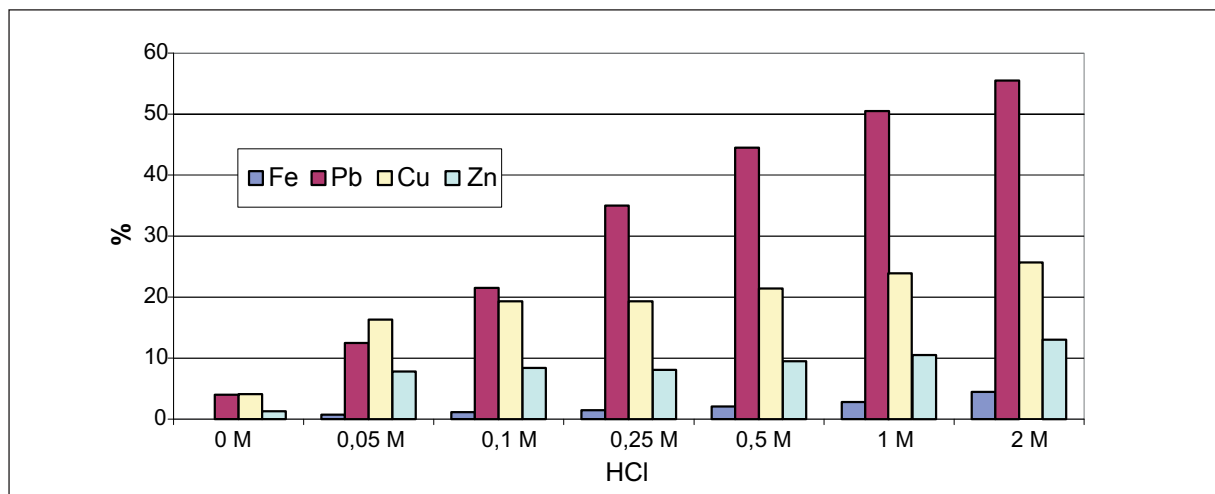
5.3 Jämförelse med lakning av aska från samförbränning med avfall

Frigörande av fosfor

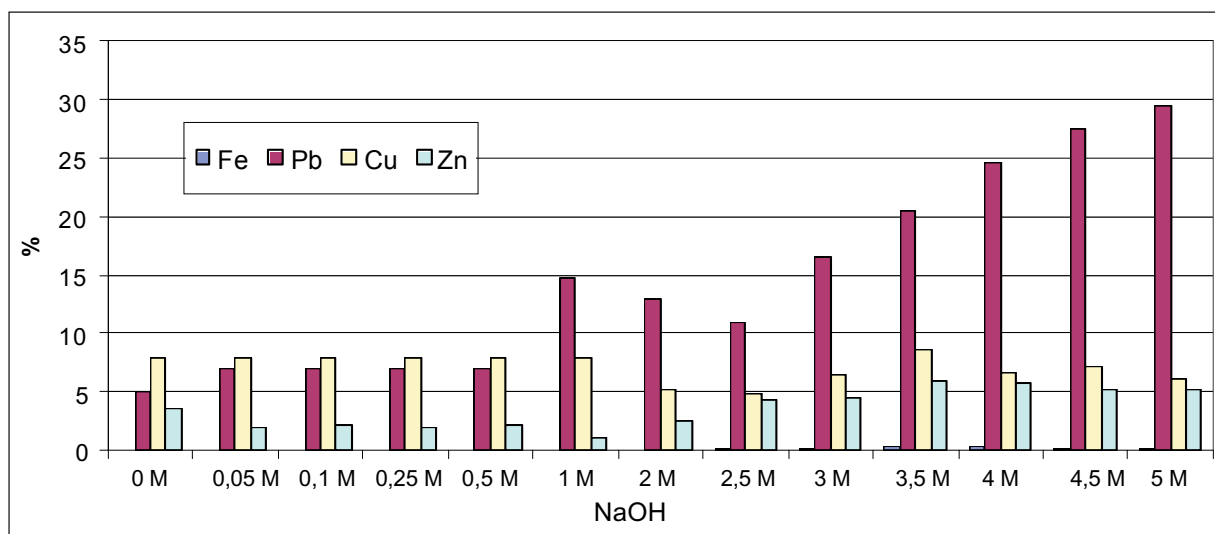
Lakningsresultaten från superkritisk vattenoxidation har jämförts med resultat av lakning av aska från samförbränning av avloppsslam och hushållsavfall. Två förbränningsanläggningar i Stockholmsregionen, Högdalen och Igelsta, användes vid fullskalförsök med samförbränning med slam. I Högdalens

förbränningsanläggning, där hushållsavfall från Stockholm förbränns i en rosterugn, blandades avfall med 10 % slam (Älvesand 1998). Den största delen av askan erhålls som bottenaska, som användes för lakningsförsöken. I Igelstaanläggningen, där biobränsle förbränns i en fluidiserad bäddreaktor, brändes en blandning av 80 % biobränsle (återvunnet trä) och 20 % slam (VAI VA-Projekt AB 1998). Den största delen av askan erhålls som flygaska, som användes för lakningsförsöken.

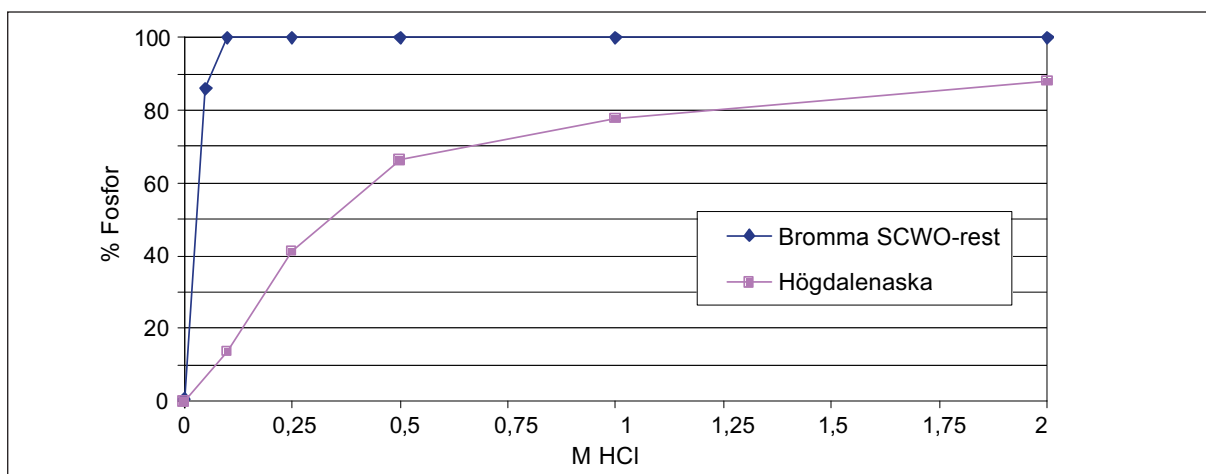
Resultatet indikerar att fosfor lättare lakas ut med syra från slamrest från superkritisk vattenoxidation (SCWO) än från aska via samförbränning. Figur 16 visar utlakning av fosfor från försök med Brommaslam jämfört med utlakning från aska vid samförbränning av slam och avfall i Högdalen. Förbränningen vid Högdalen utfördes med 90 % hushållsavfall och 10 % torkat avloppsslam från Himmerfjärdens avloppsreningsverk som har liknande slamsammansättning



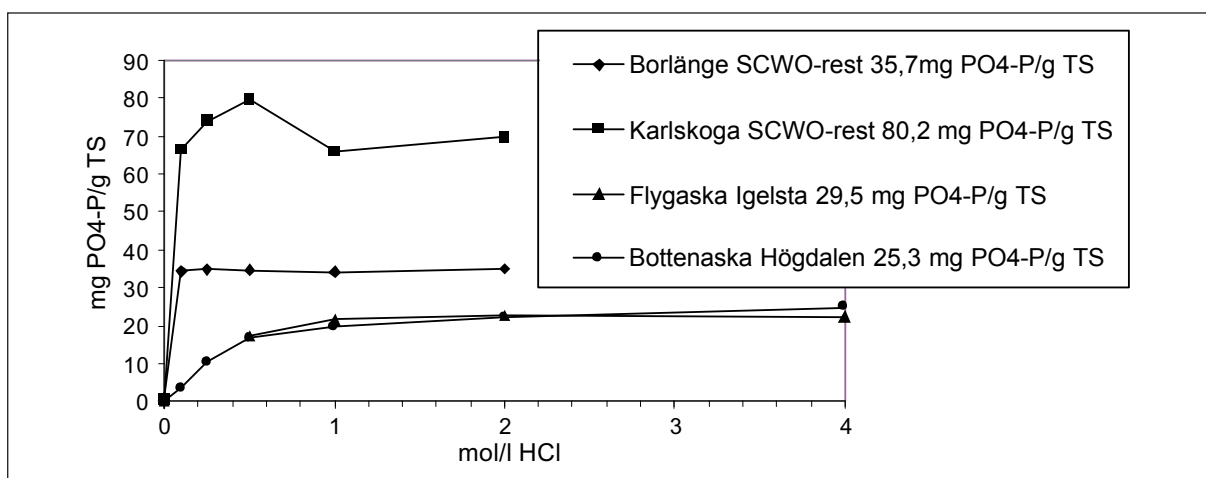
Figur 14. Lakning av metaller med syra från SCWO slam (Stark 2002c) (Zn = Zink, Cu = Koppar, Pb = Bly, Fe = Järn).



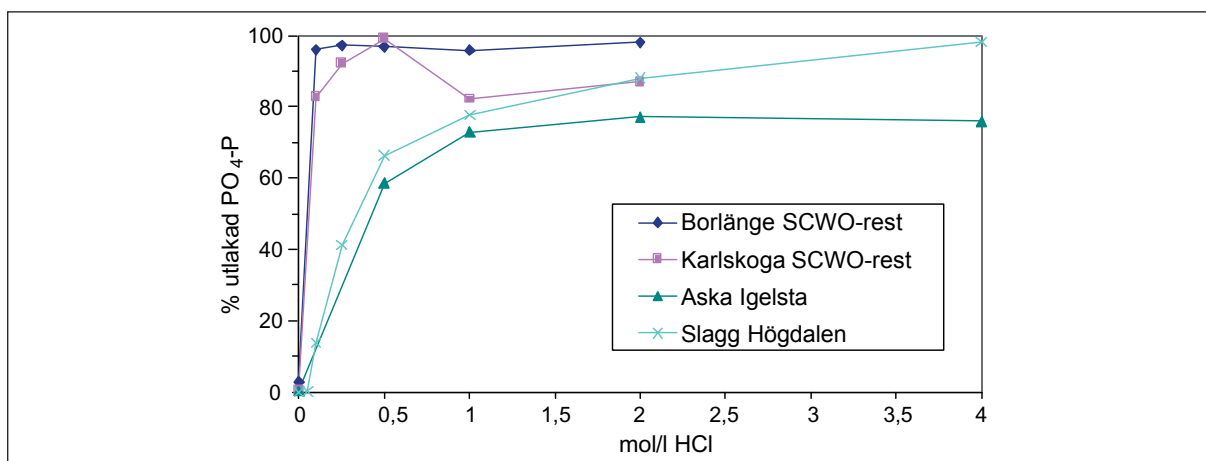
Figur 15. Lakning av metaller med bas från SCWO slam (Stark 2002c) (Zn = Zink, Cu = Koppar, Pb = Bly, Fe = Järn).



Figur 16. Fosforlakning med syra av slamrest från superkritisk vattenoxidation (Bromma SCWO-rest) och aska från samförbränning med avloppsslam och hushållsavfall (Högdalenaska).



Figur 17. Fosforlakning av askor (Igelsta flygaska och Högdalen bottenaska) och SCWO-rester (Borlänge och Karlskoga) med HCl (Hultman & Löwén 2001).



Figur 18. Frigörning av fosfor från lakning av aska (Igelsta flygaska och Högdalen bottenaska) och SCWO-rest (Borlänge och Karlskoga) med HCl.

som Bromma avloppsreningsverk.

Figur 17 visar resultat från lakning av restprodukter från superkritisk vattenoxidation av slam och aska från samförbränning av avloppsvattenslam tillsammans med hushållsavfall eller biobränsle. Slammet

som togs från Borlänge och Karlskoga oxiderades genom superkritisk vattenoxidation i pilotanläggningen i Karlskoga.

Skillnaden i återvunnen fosfor beror huvudsakligen på fosforinnehåll. Figur 18 visar att graden av

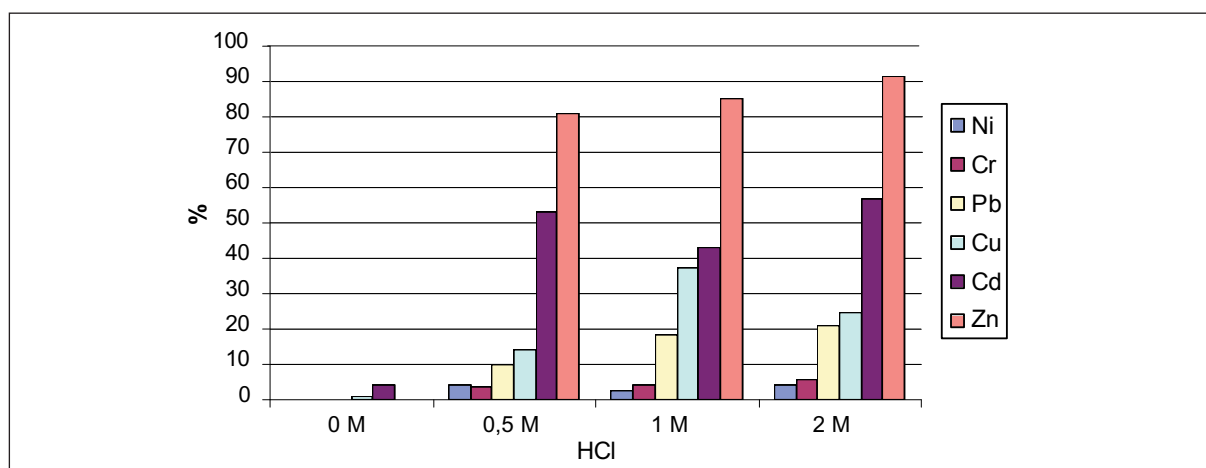
fosforfrigöring är hög. Dock, en högre syrakoncentration behövs för att erhålla samma grad av återvinning av fosfor från aska än från superkritisk vattenoxideringsrest.

Frigörande av tungmetaller

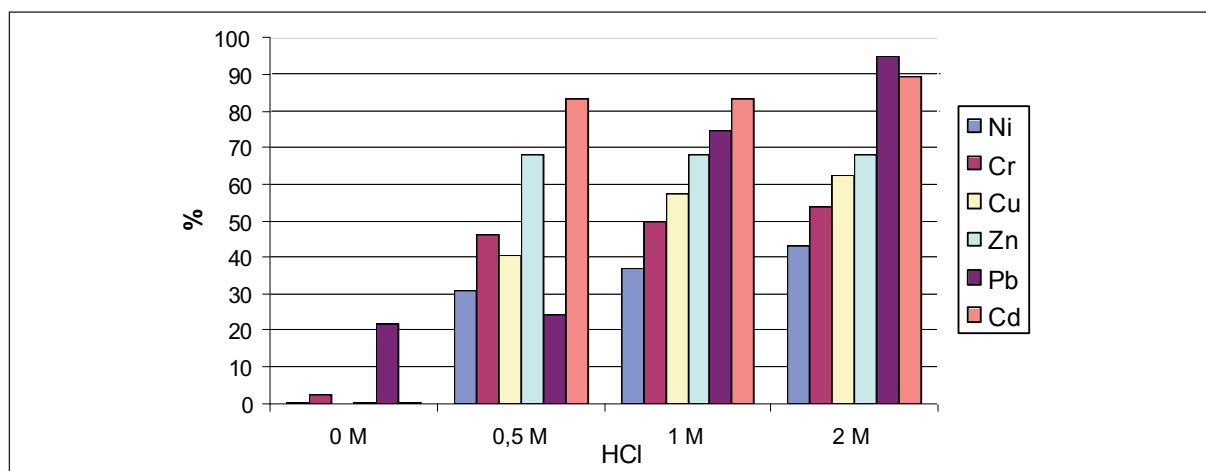
Tungmetallinnehållet i askan från Högdalen och Igelsta (se figur 19 och 20) visar att utlakningen av tungmetaller är högre än från superkritisk vatten-

oxidation p. g. a. en annan sammansättning. Askan från Igelsta samförbrändes med 20 % avvattnat avloppsslam och 80 % återvunnet trä (flis), medan askan från Högdalen var från samförbränning av 10 % torkat slam och 90 % hushållsavfall.

Fosfor återvunnen från lakning av aska från samförbränning har en mycket hög metall/fosforkvot. Tabell 6 visar metall/fosforkvoten för laktlösning (med 2 M HCl) från aska från samförbränning och för



Figur 19. Utlakning av tungmetaller från Högdalenaska från förbränning av avloppsslam och hushållsavfall.



Figur 20. Utlakning av tungmetaller från Igelsta, förbränning av avloppsslam och flis.

Tabell 6. Metall/fosforkvoten för laktlösning (med 2 M HCl) från aska från samförbränning i Högdalen och Igelsta, och i slam godkänt för jordbruksanvändning (Levlin m.fl. 2000).

	Högdalen aska mg Me/g P	Igelsta aska mg Me/g P	Godkänt slam mg Me/g P
Kadmium Cd	0,08	1,63	0,0667
Krom Cr	1,17	16,3	3,33
Koppar Cu	43,4	43,1	20
Bly Pb	9,86	96,9	3,33
Kvicksilver Hg	---	---	0,0833
Nickel Ni	0,904	1,63	1,67
Zink Zn	51,6	466,7	26,7

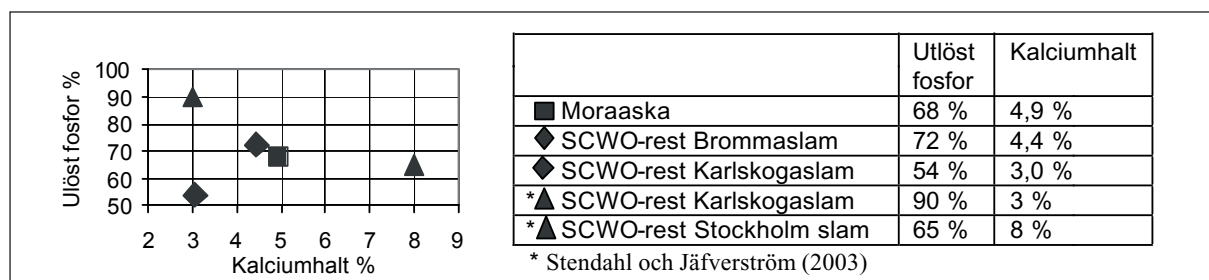
slam godkänt för jordbruksanvändning (Levlin m.fl. 2000). Den producerade askan vid samförbränning hade en mycket högre metall/fosforkvot än i det använda slammet och kvoten i laktlösningen var högre än för slam och även högre än för slam godkänt för jordbruksanvändning.

6 Diskussion

Lakning med syra ger en högre frigöring av fosfor än lakning med bas för både aska från slamförbränning och SCWO-rest. Den största andelen utlakad fosfor (80–100 % vid syrakoncentrationer under 0,5 M) erhålls vid lakning av restprodukt från superkritisk vattenoxidation, SCWO-rest, med syra. Syralakning av slamförbränningsaska gav 75–90 % utlakad fosfor vid koncentrationen 1 M. Basisk lakning av slamförbränningsaska och av SCWO-rest gav vid koncentrationen 1 M 50–70 % utlakad fosfor i båda fallen. Vid lakning med bas, kan kalciuminnehållet i slammet binda fosfor som kalciumfosfat, vilket minskar graden av fosforfrigöring. Dock, trots att SCWO-rest från både Bromma och Karlskoga hade en lägre kalciumhalt än Moraaska, var utlösningen från Bromma SCWO-rest lägre än från Moraaska medan den från Karlskoga SCWO-rest var större (se figur 21). Stendahl och Jäfverström (2003) fann att vid lakning med 1 % NaOH vid 80–90 °C av SCWO-rester från Karlskogaslamm med 3 % kalcium lakades 90 % av fosforinnehållet ut, medan med rester från Stockholmsslamm med 8 % kalcium endast 65 % lakades ut. Lakning med syra ger en högre metallkontamination av laktlösningen än lakning med bas. Lakning med bas löser företrädesvis upp fosfor och därmed blir metallkontaminationen av fosfor mindre.

Vid återvinning av fosfor från laktlösning vid lakning med bas, kan fosfor i laktlösningen fällas ut genom tillsats av kalcium. Genom fällning som kalciumfosfat är det möjligt att återvinna fosfat från laktlösningen som kalciumfosfat. Dock, vid hög baskoncentration minskar fosforåtervinningen från laktlösning, vilket ger lägre grad av fosforåtervinning. Den optimala koncentrationen av NaOH för återvinning av fosfor bör vara mellan 0,5 M och 1 M NaOH och dosen av kalcium bör vara mellan 35 mg/l till 265 mg/l eller vid ett molförhållande kalcium/fosfor (Ca/P) på 1,35.

De genomförda lakningsförsöken med slamrest från superkritisk vattenoxidation indikerar att fosfat är lättare att laka ut än järnet. Det är vid lakning med syra lättare att laka ut fosfat från SCWO-rest jämfört med lakning av aska. En hög andel utlakad fosfor erhålls vid låg syrakoncentration, medan utlakning av järn är låg även vid högre syrakoncentrationer. För Brommaslam gav lakning med 0,1 M syra 100 % fosforutlösning, medan järnutlösningen med 2 M syra endast var 5 %. Detta underlättar utformande av en process som kan erhalla en ren fosforprodukt. Vid lakning av SCWO-rest kan hög fosforutvinning erhållas vid en låg koncentration av syra, vilket gör att utlakningen av metaller blir mindre och en renare fosforprodukt kan erhållas. En låg andel utlöst järn medför även att syrabehovet för lakningen blir mindre, vilket gör en fosforåtervinningsprocess med syralakning av SCWO-rest kemikaliesnål. Den låga järnutlösningen medför även att fosfat kan återvinnas som andra produkter med större kommersiellt värde än järnfosfat. Anledningen till detta kan vara att efter processen med superkritisk vattenoxidation är fosforjonerna inte så hårt bundna som vid förbränning, där det kan uppstå kristallisation och förglasning. Liknande resultat erhöles från jämförelse mellan resultat från superkritisk vattenoxidation av avloppsslamm och från samförbränning av avloppsslamm tillsammans med hushållsavfall eller flis.



Figur 21. Jämförelse av kalciumhalt i aska (■) och SCWO-rest (◆,▲) och utlöst fosfor vid lakning vid rumstemperatur, 1 M NaOH (■,◆) och 80–90°C, 1 % NaOH (▲).

Fosforutvinning från restprodukt från superkritisk vattenoxidation via den alkaliska vägen verkar vara lämpligast för slam med låg aluminium och kalciumhalt. Basisk teknik är av intresse eftersom främst aluminium och fosfat löses upp, medan t.ex. järnjoner inte frigörs i samma steg (om en föregående tvättning utnyttjats). Det förhållandet att järn inte går i lösning i samband med att fosfat frigörs vid alkalisk behandling av slamrest från SCWO gör denna process kemikaliesnål vid fosforutvinning.

Vid lakning med syra där både fosfor och järn går i lösning, är det svårt att återvinna fosfor som andra produkter än järnfosfat. Utan att avlägsna järn från laklösningen, som löses upp tillsammans med fosfor, kommer fosfat att företrädesvis bli återvunnet som järnfosfat, som har lägre löslighet än till exempel kalciumfosfat. Järnfosfat har inget kommersiellt värde som råmaterial för fosfatindustrin, och den låga lösligheten gör den mindre lämplig att använda som konstgödsel. Då fosfat i slammet härstammat från fosforprodukter producerade från kalciumfosfatmineral, kommer återvinning av fosfat som järnfosfat inte att bevara de begränsade kalciumfosfatresurserna.

Energin från superkritisk vattenoxidation kan utnyttjas att producera ånga eller för att producera hetvatten som kan utnyttjas för fjärrvärmeproduktion. Då allt organiskt material oxideras erhålls dubbelt så mycket energi jämfört med rötning av slam, där ca hälften av det organiska materialet omvandlas till energi i form av biogas. Eftersom energin från slamförbränningen förbrukas av slamtorken erhålls vid slamförbränning inget energiöverskott som kan utnyttjas till exempelvis fjärrvärme. Möjligheten att spara fossila bränslen och därmed reducera inverkan på global uppvärmning genom koldioxidutsläpp (växthuseffekten) är därmed störst med superkritisk vattenoxidation och obefintlig med slamförbränning.

Referenser

Balmér, P, Book, K, Hultman, B, Jönsson, H, Kärrman, E, Levlin, E, Palm, O, Schönning, C, Seger, A, Stark, K, Söderberg, H, Tideström, H & Åberg, H (2002). *System för återanvändning av fosfor ur avlopp*, Naturvårdsverkets Rapport 5221.

Butcher, S S, Charlson, R J, Orians, G H & Wolfe, G V (1994). *Global Biogeochemical cycles*, 2nd ed., Academic Press Ltd, ISBN 0-12-147685-5.

Corbridge, D E C (1995). *Studies in Inorganic Chemistry 20, Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses*, 5:e utg., Elsevier Science, ISBN 0-444-89307-5.

Feralco (2002). *Pilotförsök om slutligt omhändertagande av slam från Stockholm Vattens vatten- respektive reningsverk genom Aqua Reci-processen*, Stockholm Vatten AB, R nr 03, februari 2002.

Gidner, A, Almemark, M, Stenmark, L & Östengren, Ö (2000). Treatment of sewage sludge by supercritical water oxidation, *IBC's 6th Annual Conference on Sludge*, 16–17 februari 2000, London, England.

Hultman, B, Levlin, E, Löwén, M, Mossakowska, A & Stark, K (2002). *Utvinning av fosfor och andra produkter ur slam och aska*. Slutrapport. Stockholm Vatten AB, R nr 02, februari 2002.

Hultman, B & Löwén, M (2001). Combined phosphorus removal and recovery. *Wastewater, Sludge and Solid Waste Management*. Proceedings of a Polish-Swedish seminar; 24–26 oktober 2001; Nowy Targ – Zakopane, Polen, Report No 9. Joint Polish – Swedish Reports, Water Resources Engineering, KTH, TRITA-AMI REPORT 3088, ISBN 91-7283-190-1, s. 11–18.

Levlin, E (2001). Recovery of phosphate och separation of metals by ion exchange. *Wastewater, Sludge and Solid Waste Management*. Proceedings of a Polish-Swedish seminar; 24–26 oktober 2001; Nowy Targ – Zakopane, Polen, Report No 9. Joint Polish – Swedish Reports, Water Resources Engineering, KTH, TRITA-AMI REPORT 3088, ISBN 91-7283-190-1, s. 81–90.

Levlin, E, Löwén, M, Schmidt, E, Hultman, B & Mossakowska, A (1998). *Fosforutvinning ur aska*, Stockholm Vatten AB, R nr 54 nov-98.

Levlin, E, Löwén, M, Schmidt, E, Hultman, B & Mossakowska, A (2000). Phosphorus recovery from sewage sludge incineration ash, *1 st World Water Congress of IWA*, 3–6 juli 2000, Paris, Frankrike, CD-ROM, ISBN: 2-9515416-0-0.

Levlin, E, Löwén, M, Stark, K & Hultman, B (2002). Effects of phosphorus recovery requirements on Swedish sludge management, *Water Science Technology*, Vol. 46, Nr. 4–5, s. 435–440 och 2nd World Water Congress of IWA, 15–18 oktober 2001, Berlin, Tyskland.

Levlin, E, Tideström, H, Kapilashrami, S, Stark, K & Hultman, B (2001) *Slamkvalitet och trender för slamhantering*, VA-Forsk 2001-05, ISBN: 91-89182-56-1.

Levlin, E, Westlund, L & Hultman, B (1996). *Rening av avloppsslam från tungmetaller och organiska miljöfarliga ämnen*, VA-Forsk 1996-08, ISBN 91-88392-99-6.

Miljömålskommittén (2000). *Framtidens miljö – Allas vårt ansvar*, Statens offentliga utredningar SOU 2000:52, Miljödepartementet.

Naturvårdsverket (2002). *Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp*, Naturvårdsverkets Rapport 5214.

Mossakowska, A, Hellström, B G, Palmgren, T & Zetterman, C-O (2003). Våtoxideration av slam med Aqua Reci, *8:e Nordiska Avloppsvattenkonferensen*, 17–19 november 2003, Helsingfors, Finland.

Nilsson, R (1971). Removal of metals by chemical treatment of municipal waste water, *Water Research*, Vol. 5, s. 51–60.

Ny Teknik (2002). Tvist om bästa slamrening, *Ny Teknik*, 8/5 2002, http://www.nytechnik.se/pub/ipsart.asp?art_id=20961.

Ny Teknik (2003). Högt tryck spolat bort tungmetaller *Ny Teknik*, 1/10 2003, http://www.nytechnik.se/pub/ipsart.asp?art_id=30495.

Stark, K (2002a). Phosphorus recovery from sewage sludge by thermal treatment and use of acids and bases. Proceedings of the 10th Gothenburg Symposium 2002: 17–19 June 2002. IWA-publishing; Chemical Water and Wastewater Treatment VII, H H. Hahn, E. Hoffmann and H Ödegaard (Eds.) s. 331–338.

Stark, K (2002b). Utvinning av fosfor vid superkritisk vattenoxidation av avloppsslam, *Vatten*, Vol. 58, Nr. 2, s. 97–103.

Stark, K (2002c). *Phosphorus release from sewage sludge by use of acids and bases*. Licentiate thesis, Water Resources Engineering, KTH, TRITA-AMI LIC 2005, ISBN 91-7283-307-6.

Stark, K & Hultman, B (2003). Phosphorus recovery by one- or two-step technology with use of acids and bases. *Wastewater sludge as a resource*. Proceedings of IWA specialist conference Biosolids 2003; 23–25 juni 2003; Trondheim, Norge, s. 281–288.

Stendahl, K (2001). *Pilotförsök för slutligt omhändertagande av slam från Sydvattnens anläggning I Stehag med Aqua-Reci processen*, maj 2001, Feralco och Chematur Engineering 2001-06-14.

Stendahl, K & Jäfverström, S (2003). Recycling of sludge with the Aqua Reci Process, *Wastewater sludge as a resource*. Proceedings of IWA specialist conference Biosolids 2003; 23–25 juni 2003; Trondheim, Norge, s. 351–358.

Stumm, W & Morgan, J J (1981). *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed, John Wiley & Sons Inc. ISBN 0-471-09173-1.

Svenskt Vatten (2003a). Falun kämpar vidare, *Svenskt Vatten*, Nr 2, 2003, s. 28.

Svenskt Vatten (2003b). Stockholm går vidare med Aqua Reci, *Svenskt Vatten*, Nr 4, 2003, s. 27.

VAI VA-Projekt AB (1998). *Provförbränning av slam vid Igelstaverket*, Stockholm Vatten AB, R nr 44.

Veolia Water System, *BioCon sludge incineration plant*,
http://www.vivendiwatersystems.dk/files/500_BioCon%20Incineration%20Plant.pdf.

Älvesand, L (1998). *Provförbränning av rötslam i Högdalenverket*, Stockholm Vatten AB, R nr 12.



Box 47607 117 94 Stockholm
Tfn 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
E-post svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se