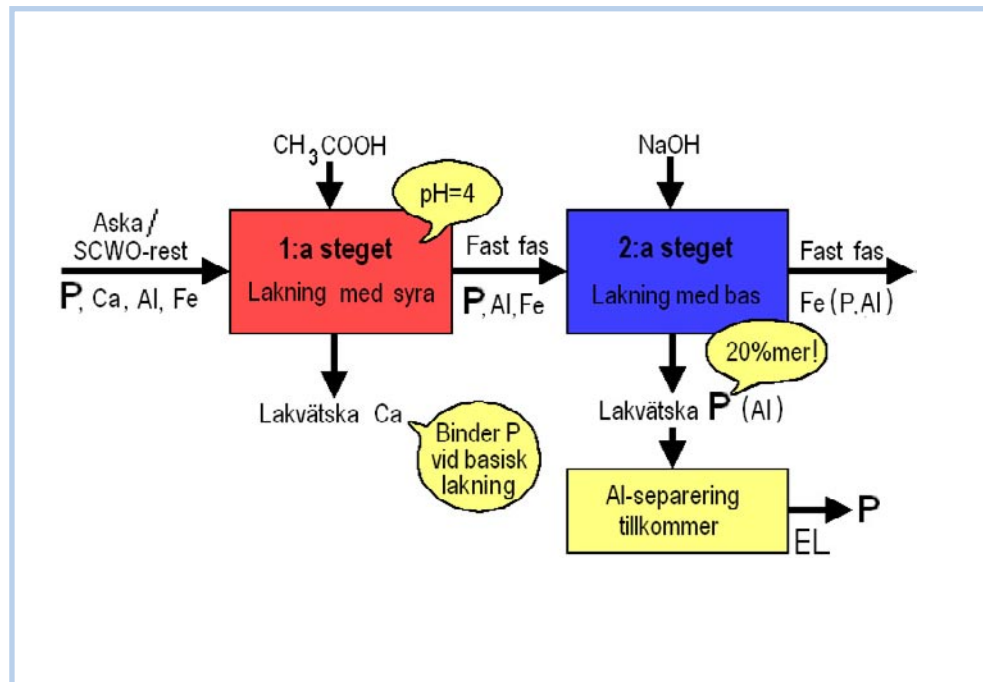


Tvåstegslakning med syra och bas för fosforutvinning ur slam efter superkritisk vattenoxidation eller förbränning

Erik Levlin
Bengt Hultman
Monica Löwén



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:

Anders Lago, ordförande	Södertälje
Olof Bergstedt	Göteborgs VA-verk
Roger Bergström	Svenskt Vatten AB
Daniel Hellström	Stockholm Vatten AB
Stefan Marklund	Luleå
Mikael Medelberg	Roslagsvatten AB
Anders Moritz	Linköping
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:	Tvåstegslakning med syra och bas för fosforutvinning ur slam efter superkritisk vattenoxidation eller förbränning
Title of the report:	Two-step leaching with acid and base for phosphorus recovery of sludge after supercritical water oxidation or incineration
Rapportens beteckning Nr i VA-Forsk-serien:	2005-12
Författare:	Erik Levlin, Bengt Hultman, Monica Löwén, Mark och Vattenteknik, Kgl Tekniska Högskolan
VA-Forsk-projektnr:	24-104
Projektets namn:	Fortsatta försök för fosforutvinning ur restprodukt vid superkritisk vattenoxidation och aska från slamförbränning
Projektets finansiering:	VA-Forsk
Rapportens omfattning Sidantal: Format:	29 A4
Sökord:	Fosforåtervinning, avloppsslam, förbränning, superkritisk vattenoxidation, metallinnehåll
Keywords:	Phosphorus recovery, sewage sludge, incineration, supercritical water oxidation, metal content
Sammandrag:	Rapporten beskriver fosforåtervinning från avloppsslam genom tvåstegslakning med svag syra och bas av slamförbränningsaska och restprodukter från superkritisk vattenoxidation (SCWO) av slam.
Abstract:	The report describes phosphorus recovery from sewage sludge by two-step leaching with weak acid and base of sludge incineration ash and residues from Super Critical Water Oxidation (SCWO) of sludge.
Målgrupper:	Forskare och processtekniker inom VA-området, konsulter
Omslagsbild:	Fosforutvinning genom tvåstegslakning med syra och bas. Bild: Erik Levlin
Rapporten beställs från:	Finns att hämta hem som pdf-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2005
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

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

Forskningsarbetet bedrivs efter omorganisation inom forskargruppen för Vattenvårdsteknik och Resurshushållning vid Institutionen för Mark och Vattenteknik, KTH. Ledare för forskargruppen är professor Bengt Hultman.

Denna rapport som finansierats av VA-Forsk presenterar försök med en tvåstegsmetod utförda med svag syra och bas på aska från slamförbränning och på rest från superkritisk vattenoxidation. Laboratoriearbetet har till betydande del genomförts av Petra Ondrackova som hennes examensarbete vid Kemitekniska Högskolan i Prag, Tjeckien. Rapporten är en fortsättning av tidigare VA-Forsk-projekt (Lakning av slamrest från förbränning och superkritisk vattenoxidation. VA-Forsk 2004-03) där enstegsteknik utnyttjades med syra eller bas. På grund av samtidiga reaktioner mellan kalcium och aluminium bedömdes tvåstegsteknik med som första steg utlakning av kalcium och fosfat (med syra) följt av alkalisk lakning för att laka ut aluminium och ytterligare fosfat.

Författarna hoppas att genom rapporten bidra till ytterligare kunskap om utvinning av fosfor genom lakning med syra och bas från processerna superkritisk vattenoxidation och slamförbränning.

Stockholm Maj 2005

Erik Levlin
Bengt Hultman
Monica Löwén

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 Syrakonsumtion vid tvåstegslakning.....	11
1.3 Lakning av fosfor och metaller från SCWO-rest med syra	12
1.4 Lakning av slamförbränningsaska med syra och bas.....	15
2 Lakningsexperiment vid pH-värden mellan 3 och 6	16
2.1 Försöksgenomförande	16
2.2 Fosforutlösning och erhållna pH-nivåer	17
2.3 Utlösning av kalcium och aluminium.....	19
3 Tvåstegs lakningsexperiment	20
3.1 Försöksgenomförande	20
3.2 Experimentella resultat.....	20
4 Processkostnad baserat på kemikaliebehov	22
4.1 Kemikaliekostnad.....	22
4.2 Kostnadsbedömning för tvåstegslakning.....	23
4.3 Kostnadsbedömning för syralakning	24
5 Diskussion	25
Referenser	27

Sammanfattning

Slamförbränning och superkritisk vattenoxidation, SCWO är processer som åstadkommer en oorganisk slamprodukt som är tillåten att deponeras. För att skapa kretslopp krävs dock att näringsämnen i slammet speciellt fosfor återvinns ur restprodukten och återförs till jordbruket. Experimentella studier med fosforåtervinning genom lakning av aska och SCWO-rest med antingen syra eller bas har redovisats i VA-Forsk rapport 2004-03. Syralakning frigör förutom fosfat även metalljoner vilket ger en förorenad fosforprodukt. Lakning med bas ger en selektiv utlakning av fosfor men en relativt låg återvinningsgrad. Avsikten med denna studie är att studera en tvåstegsprocess för fosforåtervinning. I ett första steg lakas askan/restprodukten vid ett relativt högre pH-värde för att avlägsna kalcium som troligtvis binder fosfor vid basisk lakning. Därefter kan i ett andra steg fosfor lakas med bas.

För att utvärdera det första steget i tvåstegsprocessen genomfördes lakningsförsök med saltsyra och ättiksyra vid olika pH-nivåer från 3 till 6. Med en svag syra som saltsyra kan upplösningsreaktionen ske vid önskad pH-nivå utan begränsning orsakad av otillräcklig mängd syra. Upplösningen av kalcium visade sig vara högre från SCWO-rest (20 mg vid pH-värde 3), än från den mindre reaktiva slamförbränningsaskan. Den låga tillsatsen av syra som krävdes för att erhålla den önskade pH-nivån, gav en upplösning under 2 mg. Emellertid, gav användning av 0,045 mol ättiksyra en upplösning av 12,7 mg kalcium från askan. Vid lakning av SCWO-rest noterades ingen skillnad mellan användning av stark syra som saltsyra och en svag syra som ättiksyra.

I en andra delstudie genomfördes tvåstegslakning först med ättiksyra vid pH-värde 4 och därefter ett andra lakningssteg med 1 M natriumhydroxid. Tvåstegslakning gav för SCWO-rest 23 % högre återvinning av fosfat och för slamförbränningsaska 11 % högre återvinning, jämfört med lakning enbart med natriumhydroxid. Den återvunna mängden fosfor var cirka 60 %. Emellertid, erhålls även en upplösning av aluminium vid lakning med bas, vilken måste separeras från fosfaten i ett tredje processteg. För att förbättra processen krävs att en mindre mängd aluminium och mer fosfor lakas ut i det andra steget. Kemikaliekostnaden för utlösning av fosfor med natriumhydroxid bedöms till 9,7 kr/kg P, varvid kostnaden för utlösning av kalcium och aluminium på 2,2–3,2 kr/kg P tillkommer, vilket ger 11,9–12,9 kr/kg P.

Den höga andelen utlakad fosfor och den lägre andelen utlakade metaller som erhålls vid syralakning medför att en process med syralakning av fosfor är ett billigare alternativ. Kostnaden för syra vid lakning med saltsyra varierar från 3 till 6 kr/kg P beroende på andelen utlakad metall. Dock tillkommer kostnaden för att separera utlakad fosfor från utlakade metalljoner.

Summary

Sludge incineration and supercritical water oxidation, SCWO are processes which creates an inorganic sludge product which is permitted to deposit on landfill. However, for achieving nutrients recovery in the sludge especially phosphorus has to be separated from the residual sludge product and used in the agriculture. Experimental studies with phosphorus recovery through leaching ash and SCWO-residue either with acid or with base have been presented in VA-Forsk report 2004-03. Acid leaching dissolves beside phosphate also metal ions, which gives a polluted phosphorus product. Leaching with base gives a selective dissolution of phosphorus but a relatively low degree of recovery. The purpose with this study is to test a two-step process for phosphorus recovery. In the first step the ash/residual product is leached at a relative high pH-value to remove calcium, which is assumed to bind phosphorus at leaching with base. Thereafter phosphorus can in a second step be leached with base.

To evaluate the first step of the two-step leaching process, leaching experiments with hydrochloric acid and acetic acid were made at different pH-levels from 3 to 6. With a weak acid as acetic acid the dissolution reaction can occur at the desired pH-level without limitation caused by insufficient amount of acid. The dissolution of calcium was higher from SCWO-residue (20 mg at pH-level 3), than from the less reactive sludge incineration ash there the small addition of acid required to achieve the determined pH-level, gave dissolution below 2 mg. However, at using 0.045 moles of acidic acid 12.7 mg calcium was dissolved from the ash. At leaching the SCWO-residue no difference was noted between using a strong acid as hydrochloric acid and a weak acid as acetic acid.

In the second leaching step the solid products were leached with 1 M sodium hydroxide. Two-step leaching gave for SCWO-residue 23 % higher leaching of phosphate and for sludge incineration ash 11 % higher leaching, compared to leaching only with sodium hydroxide. The leached amount of phosphorus was about 60 %. However, aluminium was also dissolved at leaching with base, and has to be separated from the phosphate in a third process step. To improve the process less aluminium and more phosphorus has to be leached in the second step. The cost of chemicals for dissolving phosphorus with sodium hydroxide is estimated to 9.7 SKR/kg P, and in addition there is the cost for dissolving calcium and aluminium of 2.2–3.2 SKR/kg P, making a total of 11.9–12.9 SKR/kg P.

The high amount of leached phosphorus and the lower amount of leached metals obtained at acid leaching, makes that a process with acid leaching of phosphorus is a less expensive alternative. The cost for acid at leaching with hydrochloric acid varies from 3 to 6 SKR/kg P, depending on the amount of leached metals. However, to this is added the cost for separation of leached phosphorus from dissolved metal ions.

1 Introduktion

1.1 Bakgrund

Utvinning av fosfor ur avloppsvatten och slam har diskuterats intensivt under de senaste åren sedan förslag kommit i en rapport till regeringen från miljömålskommittén om återvinning på 75 % av fosfor inom en tioårsperiod. Detta förslag har utvärderats av Naturvårdsverket med förslag om en återvinning på 60% och denna rapport utvärderas för närvarande av regeringen innan beslut fattas. Motiv för fosforåtervinning är att minska uttag av fosfor som mineral eftersom fosfor kan ses som en ändlig resurs, risker med diffust fosforläckage, problem med föroreningshalter i slam, möjliga intäkter från fosforprodukter och positiva effekter på slammängder och slamegenskaper i samband med fosforutvinningen (tabell 1-1). Marknadsvärdet av fosforprodukten är lägre än kostnaderna för att utvinna fosfor. System med lägst uppskattade kostnader skulle dock bara enligt beräkningar ge en merkostnad för VA-taxan på ca 1 %.

Återföring av slam försvåras av farhågor att metaller och andra föroreningar i slammet kan orsaka skador vid dess användning inom jordbruket. Möjligheter att rena slammet från föroreningar studerades av Levlin m.fl. (1996) och kvalitet för slam från svenska avloppswerk redovisades i en VA-Forskrappport

(Levlin *et al.* 2001). Olika processer för fosforutvinning ur slam som KREPRO och BioCon har främst utvärderats med avseende på kemikaliebehovet (Hultman *et al.* 2002; Levlin *et al.* 2002).

År 2005 infördes i Sverige förbud mot deponering av organiskt avfall (SFS 2001:512). Slamförbränning och superkritisk vattenoxidation, SCWO är processer som åstadkommer en oorganisk produkt som är tillåten för deponering. SCWO är en nyutvecklad oxidationsprocess där slammet oxideras i vattenfas vid en temperatur mellan 400 till 600 °C och ett tryck över 22,1 Mpa medan slamförbränning är en mer konventionell teknik där slammet först torkas för att sedan förbrännas. Samtidigt kan krav komma att resas på att fosfor skall kunna utvinnas ur restprodukten eller askan. För att skapa kretslopp krävs dock att näringsämnen i slammet speciellt fosfor återvinns och återförs till jordbruket.

Experimentella studier med fosforåtervinning genom lakning med syra och bas har genomförts vid vattenkemilaboratoriet vid Mark och vattenteknik, KTH (Hultman & Löwén 2001; Levlin *et al.* 2000, 2004; Stark 2002a, 2002b, 2002c; Stark & Hultman 2003). Dessa försök visar att vid lakning med saltsyra i halter omkring 0,5 mol/l gav restprodukten från SCWO, en nära fullständig utlakning av fosfor, medan andelen utlakad fosfor vid syralakning av aska från slamförbränning var något lägre (75–95 % vid syrahalten 1 mol/l). Vid basisk lakning med NaOH med halten 1 mol/l av aska från slamförbränning och av restprodukt från SWCO erhöles en utlakning av 50–70 % av fosfor. Vid utfällning av lakvätskan med kalciumjoner kunde ca 50 % återvinning erhållas av fosfor (räknat på innehållet i restprodukten

Tabell 1-1. Motiv för att återvinna fosfor ur avloppsvatten, slam eller aska.

Motiv	Anmärkning
Fosfor som begränsande ämne	Brytvärda resurser beräknas för närvarande vara 12 miljarder ton och beräknas räcka ca 100 år. Reserver beräknas till ca 47 miljarder ton och beräknas räcka 370 år (ATV 2003) (Stora skillnader finns mellan olika uppskattningar).
Fosfor som diffus föroreningskälla	En förlust av fosfor kan erhållas under en tioårsperiod på 20% vid aeroba förhållanden för slam som deponerats för marktäckning (högre förluster vid anaeroba förhållanden) (Rydin <i>et al.</i> 1999). I vissa marker föreligger redan en fosformättnad.
Föroreningar i slam för direkt användning av slammets näringsinnehåll i jordbruk och för grönområden	Svårighet att uppfylla myndighetskrav och erhålla acceptans
Intäkter från fosforprodukter	Låg jämfört med kostnaden för fosforutvinningen
Påverkan på slammängder och slamegenskaper	Minskad slammängd att slutligt deponera. Vid utvinning ur slam förbättras vanligen dess avvattningsegenskaper.

före utlakning) vid utlakning med NaOH i halter mellan 0,5–1 mol/l.

Hittills erhållna resultat har allmänt sett visat på följande svårigheter:

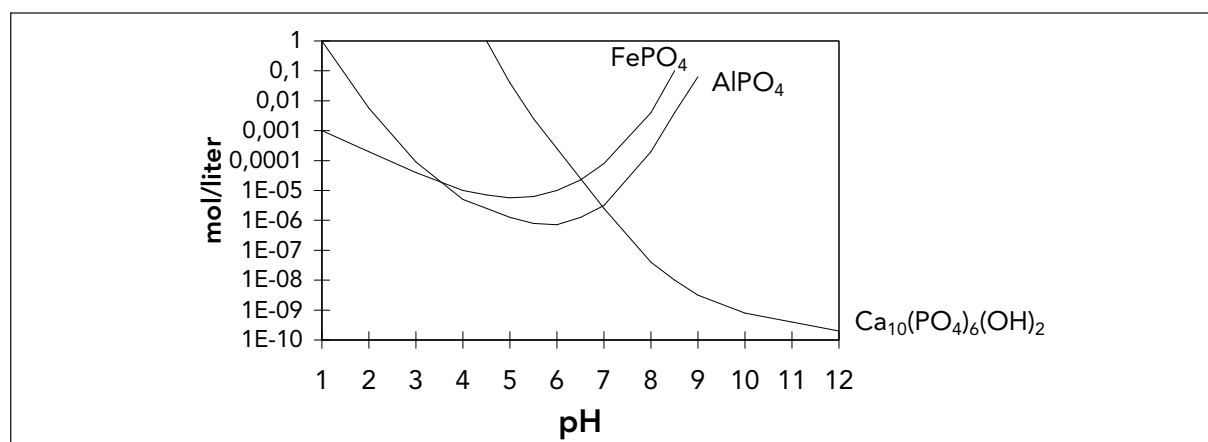
- Syralakning av SWCO rest eller aska frigör förutom fosfat även huvuddelen av andra metalljoner (inkl. tungmetaller). Detta leder till betydande separeringsproblem och leder därför till en komplicerad processteknik.
- Lakning med bas (NaOH) och efterföljande utfällning med kalciumklorid ger en relativt låg återvinningsgrad av fosfor i askan eller restprodukten (upp till ca 50%).

Avsikten med föreliggande studie är att utvärdera om dessa nackdelar kan minskas om lakning sker i två steg. I ett första steg lakas slammet vid en relativt låg syrahalt för att avlägsna delar av slammets fosforhalt och kalcium. Därefter kan lakning ske i basisk miljö. Det är sannolikt att kalcium i aska eller restprodukt har en betydande negativ effekt på utlakningen av fosfor vid tillsats av natriumhydroxid.

Ett löslighetsdiagram för aluminiumfosfat, kalciumfosfat (apatit) och järnfosfat redovisas i figur 1-1. Av figuren framgår att det bör gå att selektivt med

ökande syratillsats först avlägsna kalciumfosfater, därefter aluminiumfosfater och slutligen järnfosfater. Dominerande joner vid lakning av aska från Mora avloppsverk med 0,25 M syra var Ca^{2+} , Al^{3+} och H_2PO_4^- (Levlin *et al.* 2004). Halterna i lakvätskan var: 814 mg Ca/l, 85,6 mg Fe/l, 56,6 g Mg/l, 836 mg Al/l och 1134 mg P/l. Vid en lägre syrahalt ökar kvoten Ca/Al samtidigt som utlakad fosforhalt blir lägre.

Sammansättningen för aska efter förbränning och superkritisk vattenoxidation visas i tabell 1-2. Om järn används som fällningskemikalie blir järnhalten hög (illustrerat i tabellen för Henriksdal och Bromma) och vid användning av aluminium som fällningskemikalie erhålles en hög aluminiumhalt i askan (Mora). Om syralakning används blir askans halt av t.ex. järn låg (illustrerat i tabellen för KREPRO). Vid basisk lakning bildas främst fosfat och aluminat. Lakning av aska från Mora med natriumhydroxid med halten 0,5 mol/l gav ett lakvatten med 2 mg Ca/l, 1,1 mg Fe/l, 970 mg Al/l och 930 mg P/l (Levlin *et al.* 2004). Utlakningen av fosfor svarade mot ca 60%. Det är sannolikt att utlakningen hämmats av bildning av svårslösliga kalcium-aluminiumföreningar t.ex. Ca_2AlOH (jfr Farrell *et al.* 1968).



Figur 1-1. Löslighet för fosfatföreningar (Stumm & Morgan 1981).

Tabell 1-2. Innehåll av olika ämnen i procent för aska av slam från Henriksdal (Haglund *et al.* 1997) bränt vid 550°C, rötslam behandlat med värme och syra (KREPRO) (Karlsson 2000), aska från slamförbränning i Mora och slam från Bromma och Karlskoga behandlat med superkritisk vattenoxidation (SCWO).

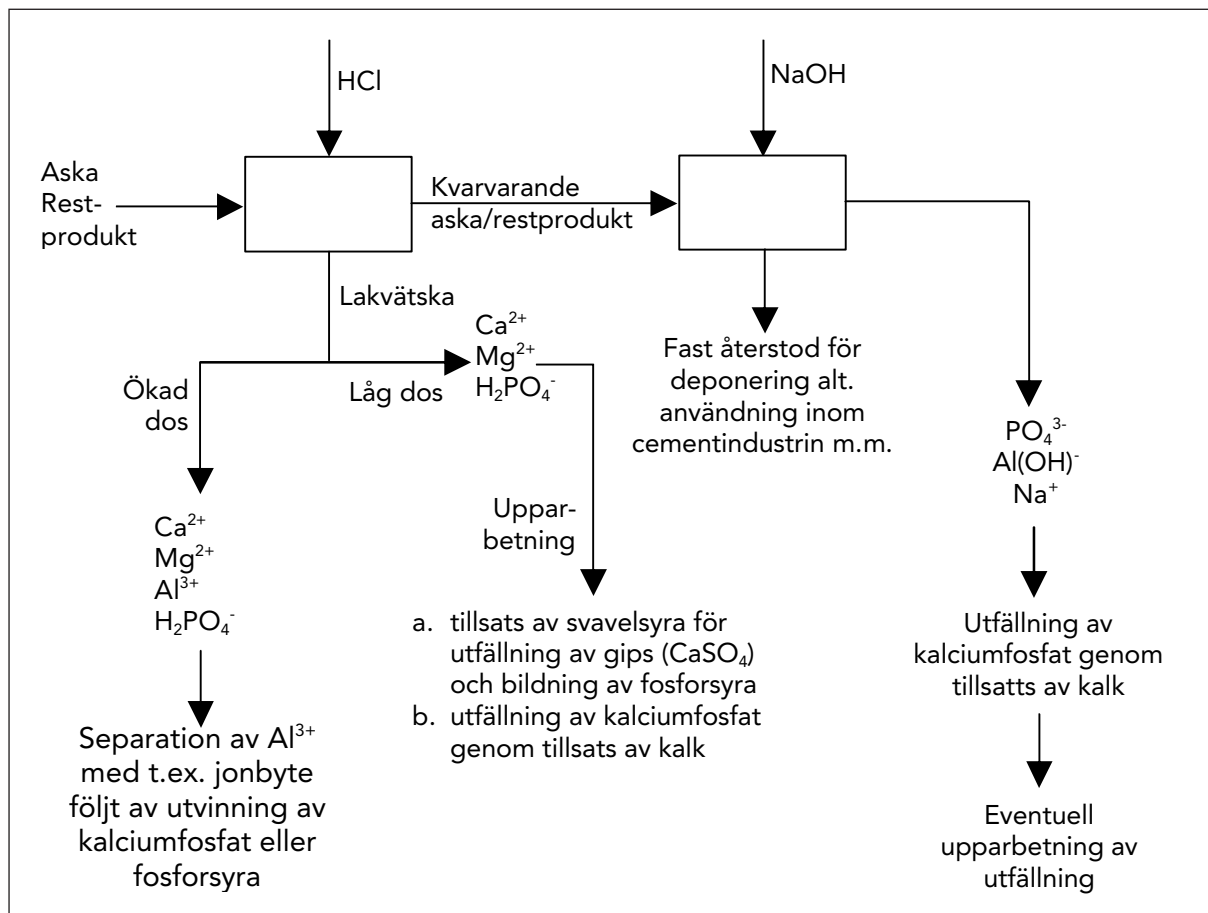
Slam	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	Na ₂ O %	P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	mol Fe mol P	mol Al mol Si	mol Al mol P
Henriksdal	7,2	5,3	30,0	0,92	1,7	0,54	19,0	19,0	1,40	0,45	0,53
KREPRO	15,2	1,3	3,8	2,8	1,6	3,2	5,4	61,4	0,63	0,29	3,91
Mora	41,1	6,91	11,9	—	0,99	—	18,5	20,1	0,57	2,41	3,09
Karlskoga	4,5	4,3	19,3	0,61	0,92	—	6,3	—	2,74	—	0,99
Bromma	11,7	6,2	32,3	4,8	1,0	—	10,9	—	1,82	—	1,49

Ett möjligt processsystem för utvinning av fosfor ur aska eller restprodukt vid superkritisk vattenoxidation illustreras i figur 1-2. I ett första steg användes sur utlakning med saltsyra. Eftersom denna är en relativt dyr kemikalie avses den i huvudsak utnyttjas för upplösning av kalcium- och magnesiumjoner och viss andel av fosfor (i detta skede kan inte svavelsyra användas pga. att kalciumsulfat är svårlöslig). Om lakvätskan sedan behandlas med svavelsyra utfälls kalciumsulfat (gips) och fosforsyra erhålles tillsammans med vissa joner som har ett värde som gödselmedel (kalium, magnesium). Om utbytet av fosfor vid lakningen önskas vara högt (över t.ex. 60%) kommer samtidigt en del aluminium att lakas ut. Det kan då vara aktuellt att separera bildade aluminiumjoner från lakvätskan före produktutvinning av fosforsyra eller kalciumfosfat. Separation av aluminium kan ske med jonbyte t.ex. enligt det processförfarande som föreslagits av Petruzzelli m.fl. (2000) med basisk regenerering av jonbytaren. Alternativt kan divätefosfatet avlägsnas med jonbytare eller selektivt adsorptionsmaterial. Kvarvarande aska eller restprodukt från den sura lakningen kan sedan

behandlas med basisk lakning. Även natriumhydroxid är en dyr kemikalie men genom att delar av fosfor och ev. aluminium redan utlakats är kemikaliebehovet för den kompletterande alkaliska lakningen relativt låg. Natriumhydroxid kan återvinnas vid utfällning av fosfat med kalk och avlägsnande av aluminat (utfällning eller jonbyte). För den utfällning som erhålles vid tillsats av kalk i form av kalciumfosfat och ev. kalciumaluminiumföreningar finns möjligheter till upparbetning vid syratillsats på liknande sätt som vid den sura lakningen i steg 1.

1.2 Syrakonsumtion vid tvåstegslakning

Alkalisk lakning är ett bra alternativ eftersom det ger en fosforprodukt med en lägre metallkontamination. Lakning med syra ger dock en högre utlösning av fosfor än lakning med bas. Vid lakning med bas binder kalciuminnehållet i slammet fosfor som



Figur 1-2. Illustration av system för återvinning av fosfor ur aska eller restprodukt från superkritisk vattenoxidation.

kalciumfosfat, vilket minskar graden av fosforutlakning. För att öka fosforutlakningen vid alkalisk lakning, kan i en tvåstegsprocess kalcium först lakas ut vid ett pH värde omkring 4 före den alkaliska lakningen.

I en tvåstegsprocess lakas den fasta produkten i ett första steg med syra vid ett pH värde omkring 4, med syfte att laka ut kalcium- och magnesiumjoner. För detta steg kan svavelsyra (H_2SO_4) inte användas då kalciumsulfat har en låg löslighet. Syror som används i denna studie är saltsyra (HCl) och ättiksyra (CH_3COOH). Syrakonstanterna (pK_a) för dessa syror (Hägg 1969) är:

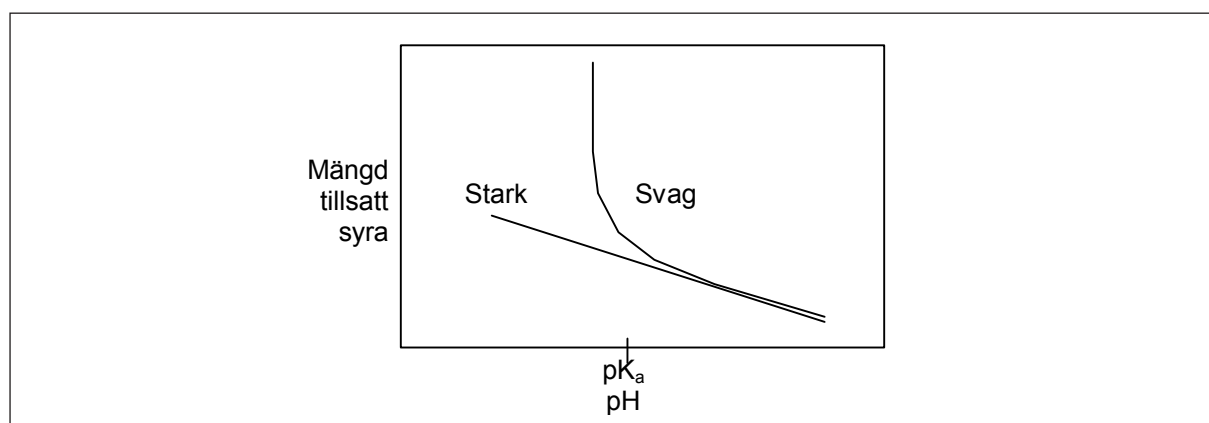
Svavelsyra (H_2SO_4):	$pK_a = 1,99$
Saltsyra (HCl):	$pK_a = -7$
Ättiksyra (CH_3COOH):	$pK_a = 4,76$

Lakningsresultatet bestäms av två parametrar, pH-värdet och syramängden. pH-värdet bestämmer vilken förening som är löslig och som därför kan lakas ut och syramängden hur mycket av olika metalljoner som löses ut. För att erhålla ett pH-värdet på 4 behövs endast 0,0001 M syra, vilket är en alltför liten mängd syra för att lösa ut all kalcium i provet. En mycket större syramängd behövs för utlakning än för att skapa pH-nivån. Det bästa sättet att utföra lakning med en stark syra som saltsyra, skulle vara att använda en pH-stat. En pH-stat är ett instrument, som mäter pH-värdet kontinuerligt och bibehåller pH-värdet genom att tillföra syra i samma hastighet som syran konsumeras. I detta arbete tillsätts en given mängd syra och pH-värdet mäts efter att upplösningsreaktionerna har skett. Genom att tillsätta olika mängd syra är det möjligt att mäta utlösningen vid olika pH-värden. Figur 1-3 visar en skiss av inverkan på pH-värdet vid användning av

stark syra (saltsyra) och svag syra (ättiksyra). Mängden tillsatt stark syra minus den mängd syra som behövs för att skapa pH-värdet är den syramängd som åtgått för upplösningsreaktionerna. Om kalciumupplösningen är långsam, kommer pH-värdet först att bli mycket lågt och därefter öka när syran konsumeras genom utlösning av kalcium. Andra reaktioner kan därmed ske initialt innan pH-värdet ökar. Genom att använda ättiksyra, som är en svag syra, kan en stor syramängd användas utan att en initial sänkning av pH-värdet erhålls. Syran kommer att frigöra vätejoner tills pH-värdet kommer under pK_a värdet. Den stora syramängden medför att utlösningssreaktionerna kan ske vid det önskade pH-värdet utan att begränsas av otillräcklig syramängd. Med svag syra är mängden tillsatt syra större än den mängd syra som behövs för att skapa pH-värdet och den syramängd som åtgått för upplösningsreaktionerna.

1.3 Lakning av fosfor och metaller från SCWO-rest med syra

Försök har utförts vid Feralco AB (Stendahl 2004) där SCWO-rest från SYVAB har lakats med saltsyra (36–37 %) svavelsyra (96 %). Vid saltsyralakningen användes 246 gr SCWO-rest uppblandat med vatten, och vid svavelsyralakningen 247 gr SCWO-rest uppblandat med vatten. Lakningen har utförts genom att syra har tillsatts tills ett visst rikt-pH-värde uppnåtts. Därefter omrörning i 10 minuter, ytterligare syratillsatts till rikt-pH-värdet och sedan omrörning i ytterligare 45 minuter. Därefter har pH värdet åter uppmätts (pH-värde som angetts



Figur 1-3. Erhållen pH-nivå vid tillsatts av olika mängd svag respektive stark syra.

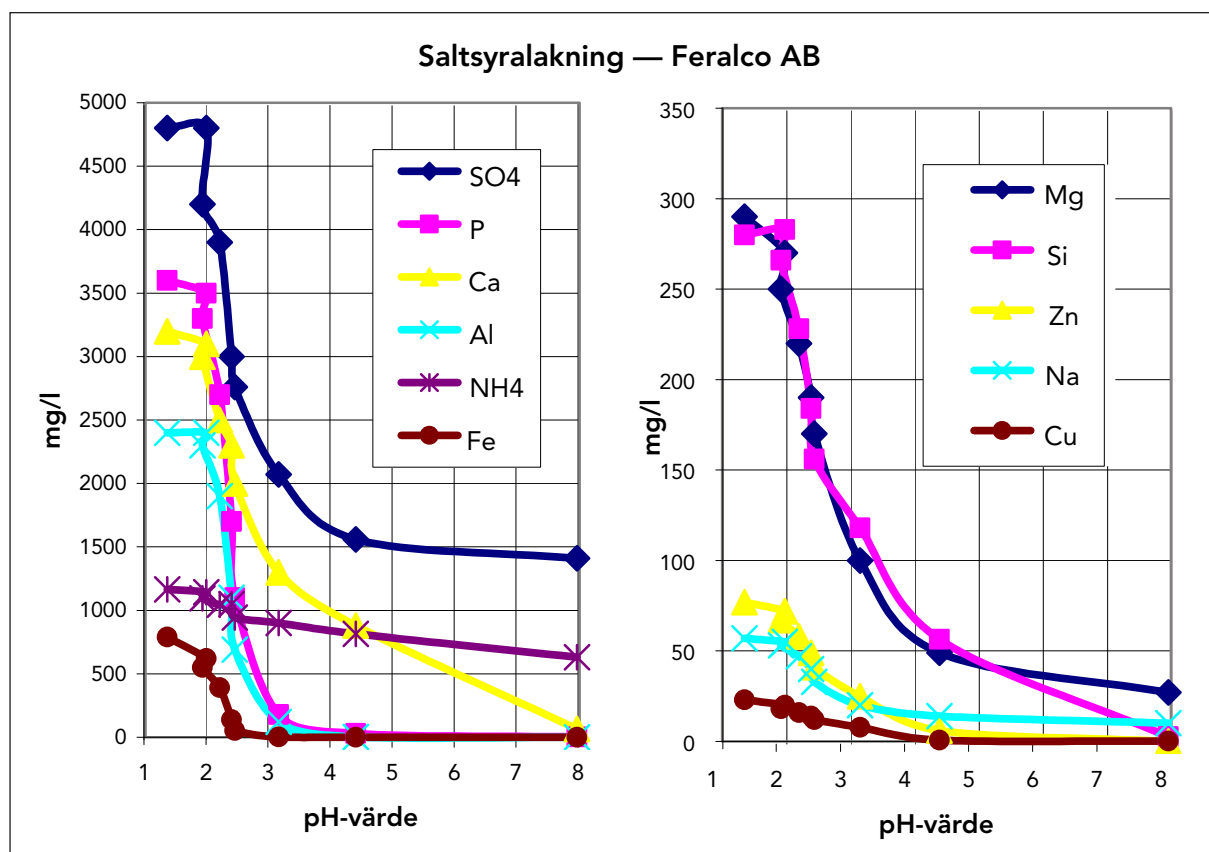
i diagrammen) och 50 ml av SCWO-blandningen tagits ut och filtrerats. Den återstående blandningen har därefter surgjorts på samma sätt till ett nytt lägre rikt-pH-värde. Tabell 1-3 visar satsvolym, syradoser, rikt-pH-värden samt erhållna pH-värden. Filtratet har analyserats på ämnena sulfat, fosfor, kalcium, aluminium, järn och ammonium. Figur 1-4 visar analyser av dessa ämnen i lösning som erhållits med saltsyra och figur 1-5 visar analyser i lösning som

erhållits med svavelsyra. Analyserna vid pH 8 har utförts på blandningen före tillsatts av syra och haltarna är därmed lika för båda figurerna.

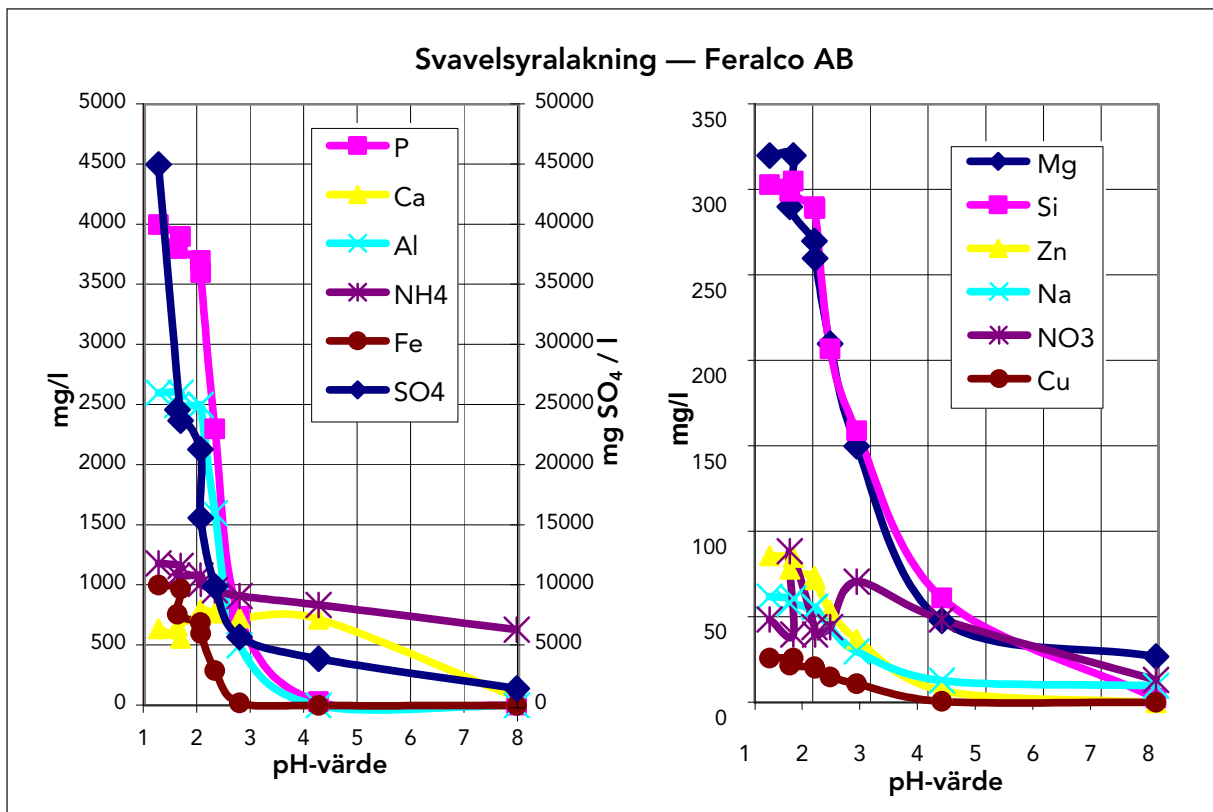
Försöken visar att vid pH 4,3–4,4 erhålls en utlakning av kalcium medan fosfor, aluminium och järn förblir ouplöst. Under pH 3 erhålls en upplösning även av fosfor, aluminium och järn. Tabell 1-4 visar innehåll i SCWO-rest och maximala andelen utlösta ämnen i g/kg TS, mmol/kg TS och procent.

Tabell 1-3. Satsvolym, syradoser och pH-värden vid försök med surgörning av SCWO-rest med saltsyra och svavelsyra (Stendahl 2004).

Saltsyraförsök				Svavelsyraförsök			
Satsvolym ml	Syrados. ml	Rikt pH	Erhållet pH	Satsvolym ml	Syrados. ml	Rikt pH	Erhållet pH
742	0,000	7,96	7,96	745	0,000	7,96	7,96
746	4,091	3,70	4,39	747	2,166	3,60	4,25
697	2,021	2,65	3,15	699	2,590	2,33	2,77
650	3,621	2,37	2,44	652	3,755	2,15	2,31
602	2,311	2,05	2,39	605	3,490	1,82	2,05
556	4,400	1,76	2,20	558	3,626	1,66	2,04
509	3,456	1,76	1,92	510	1,839	1,71	1,61
459	0,000	1,92	1,98	460	0,000	1,61	1,67
418	10,140	1,25	1,35	418	9,144	1,23	1,26



Figur 1-4. Ämnen i lösning vid lakning av SCWO-rest med saltsyra (Stendahl 2004).



Figur 1-5. Ämnen i lösning vid lakning av SCWO-rest med svavelsyra (Stendahl 2004).

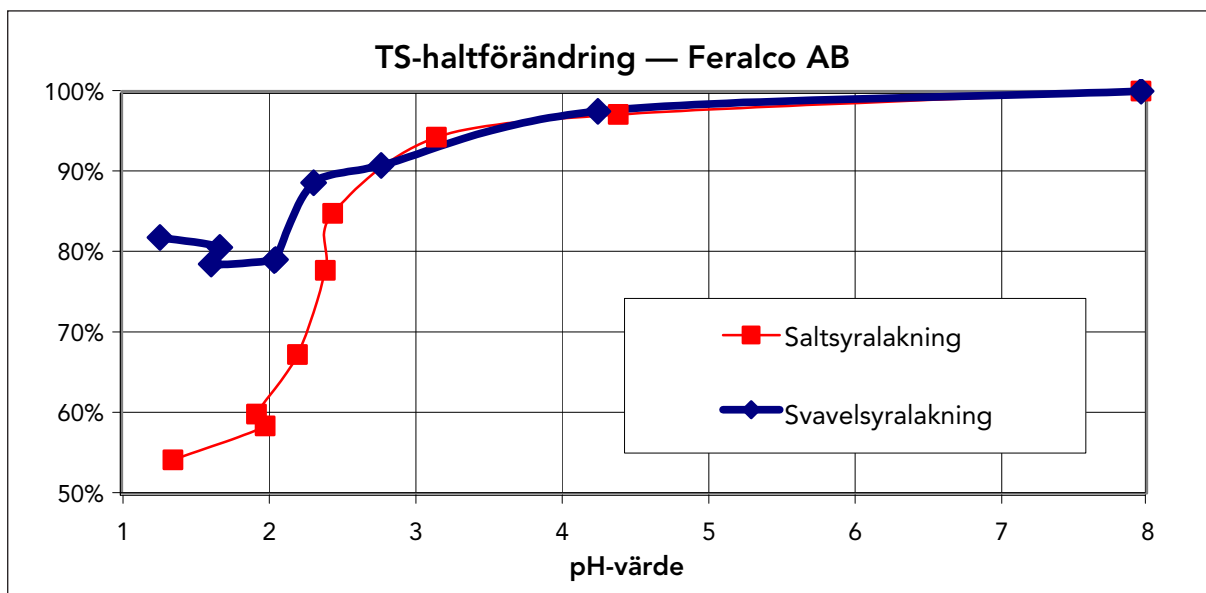
Tabell 1-4. Innehåll i SCWO-rest och maximala andelen utlösta ämnen i g/kg TS, mmol/kg TS och procent (Stendahl 2004; Feralco AB).

Element		P	Al	Ca	Cu	Mg	Na	Fe	Zn
Innehåll i SCWO-rest	g/kg TS	89	49	70	0,82	10	1,82	152	2,2
Saltsyralakning:	g/kg TS	67,6	45,1	60,1	0,43	5,4	1,1	14,8	1,5
	mmol/kg TS	2181	1669	1502	7	224	47	266	22
	Procent utlakat	76	92	86	53	54	59	10	66
Svavelsyalakning:	g/kg TS	75,1	48,8	12,0	0,49	6,0	1,2	18,8	1,6
	mmol/kg TS	2423	1808	300	8	247	51	336	25
	Procent utlakat	84	100	17	60	60	64	12	73

Andelen utlöst fosfor och aluminium var hög (saltsyra gav 76% P och 92% Al och svavelsyra gav 84% P och 100% Al) medan andelen utlöst järn var låg (saltsyra gav 10% och svavelsyra gav 12%). Att fler mol fosfor löstes ut än mol järn och aluminium tyder på att fosfaten ej enbart kan vara bunden till järn och aluminium utan även till kalcium. Även försök vid KTH (Stark 2002a) visar att med 0,1 M saltsyra kan nästan all fosfor lakas ut medan enbart 1% av järnet går i lösning. Andelen utlöst kalcium var hög med saltsyra (86%) och låg med svavelsyra (17%). De höga halterna av sulfat som erhållits vid surgörning med svavelsyra kommer huvudsakligen från svavelsyran. Utlösningen av aluminium och järn är lika för saltsyra och svavelsyra medan utlösning

av kalcium är lägre med svavelsyra än med saltsyra, vilket troligtvis beror på bildande av svårslösliga kalci-umsulfatföreningar.

Av figur 1-6, som visar torrsubstans TS i procent av ursprunglig TS, framgår att upplösningen medförde att TS minskade under försöken. Användning av saltsyra gav en upplösning på 46%. Med svavelsyra minskade TS till 80%, vilket troligtvis beror på att upplösning av TS kompenseras av bildande av svårslösliga kalci-umsulfatföreningar.



Figur 1-6. TS-halt i procent av ursprunglig TS-halt, vid lakning av SCWO-rest med saltsyra och svavelsyra (Stendahl 2004).

1.4 Lakning av slamförbränningsaska med syra och bas

Lakningsförsök med svavelsyra (1M) och bas, natriumhydroxid (1M), av aska från slamförbränning har utförts av Schaum m.fl. (2004). De askor som använts kommer från förbränning av olika typer av slam; två aluminiumfällda råslam, ett järnfällt råslam, två järnfällda rötslam och ett överskottsslam från biologisk fosforreduktion. Tabell 1-5 visar utlösningen av fosfor, järn, aluminium och kalcium. Med svavelsyra erhöles utlösning av alla ämnen varvid utlösningen av fosfor varierade mellan 88 till 100%. Med bas erhöles ingen utlösning av järn och kalcium. Utlösningen av fosfor och aluminium var lägre med bas än med syra. Utlösningen av fosfor med bas var lägst från järnfällt rötslam (3–9%) och

högst från biologiskt överskottsslam (54%). Fosforutlösningen från råslammet låg på 27–31%. Detta kan bero på att andelen biologiskt bundet fosfor är högst i biologiskt överskottsslam och lägst i rötslam. Vid rötning av råslam frigörs en stor del av den biologiskt bundna fosfor varför rötslam har en lägre andel biologiskt bundet fosfor än råslam.

Tabell 1-6 visar utlösningen av fosfor och metaller från lakning av Moraaska med HCl och NaOH beräknat från Levlin m.fl. (2004). Andelen utlöst fosfor är med saltsyra större än andelen utlakad metall. Störst andel utlakad metall erhålls för kalcium. Med bas erhålls en lägre andel utlakad fosfat och metall.

Schaum m.fl. (2004) genomförde även försök att separera fosfor från utlösta metaller i laklösning erhållen genom lakning med syra. Vid syralakningen var pH-nivån i lakvätskan under 1. Genom att

Tabell 1-5. Utlösning av fosfor, järn, aluminium och kalcium från askor från slamförbränning med 1M svavelsyra och 1M natriumhydroxid (Schaum et al. 2004).

	Lakning med bas		Lakning med syra				Innehåll i aska			
	P	Al	P	Fe	Al	Ca	P	Fe	Al	Ca
Typ av slam	%	%	%	%	%	%	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
Aluminiumfällt råslam.	31	31	88	32	65	5,67	85	22	114	90
Aluminiumfällt råslam.	27	39	100	47	84	3,84	110	15	80	146
Järnfällt råslam.	28	31	96	16	71	5,98	78	129	49	97
Järnfällt rötslam	3	45	94	21	70	4,34	80	138	40	145
Järnfällt rötslam	9	21	92	11	43	4,17	100	120	53	151
EBPR överskottsslam	54	40	100	19	84	7,91	134	27	87	86

Tabell 1-6. Utlakning av metaller och fosfat från lakning av Moraaska med HCl och NaOH.

	mg/g aska	0,25M HCl	0,5M HCl	1M HCl	0,2M NaOH	0,5M NaOH	1M NaOH
Ca	49,39	82,41 %	83,62 %	85,75 %	0,20 %	0,20 %	0,20 %
Fe	83,23	5,14 %	5,71 %	6,25 %	0,02 %	0,07 %	0,04 %
Mg	5,97	47,40 %	49,33 %	52,01 %	0,75 %	0,75 %	0,75 %
Al	217,51	19,22 %	21,95 %	24,60 %	10,09 %	22,30 %	19,79 %
Cu	0,436	40,14 %	42,32 %	44,50 %	0,59 %	7,12 %	2,97 %
Mn	1,046	28,73 %	30,11 %	31,41 %	0,10 %	0,18 %	0,12 %
Zn	0,448	26,67 %	29,35 %	37,28 %	1,51 %	11,12 %	6,28 %
P	80,73	70,22 %	83,75 %	94,88 %	33,19 %	57,57 %	71,71 %

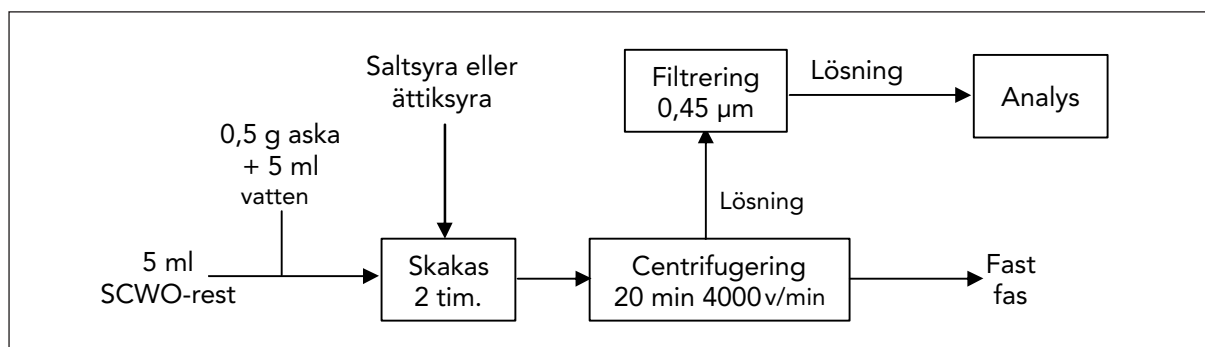
neutralisera syran med bas höjdes pH-nivån, varvid utlösta ämnen fälldes ut. Om pH-nivån höjdes till 13 återupplöstes fosfor och aluminium som därigenom kunde separeras från övriga metaller. Nästan all fosfor och aluminium som lösts ut med syran kunde därvid återupplösas. Återupplösningen av fosfor och aluminium var därmed större än den upplösning av fosfor och aluminium som kunde erhållas genom lakning av aska med bas.

2 Lakningsexperiment vid pH-värden mellan 3 och 6

2.1 Försöksgenomförande

I syfte att utvärdera det första steget i tvåstegsprocessen, lakades 5 ml SCWO-rest från SYVAB (Himmersfjärdens reningsverk nära Södertälje) och 0,5 g slamförbränningsaska från Mora reningsverk

med saltsyra HCl och ättiksyra CH₃COOH vid olika pH-värden mellan 3 och 6 (5 ml SCWO-rest med 122 g TS/l ger 0,61 g TS). Arbetschema för lakningen visas i figur 2-1. Efter skakning i två timmar centrifugerades slammet i 20 minuter vid 4000 rpm och vätskefasen filtrerades genom ett 0,45 µm filter. Upplöst mängd fosfor analyserades med flödesinjektionsanalys. Instrumentet, (Aquatec Tecator) utför analys av fosfat, ammonium och nitrat i vattenlösning varvid en specificerad provmängd injiceras i ett transportflöde, där det analyserade ämnet reagerar med olika kemikalier. Tre utbytbara kassetter (en för vardera fosfat, ammonium och nitrat/nitrit) utför olika kemiska reaktioner beroende på vilket ämne som skall analyseras. Analysen sker spektrofotometriskt genom mätning av ljusabsorptionsförmåga vid en specifik våglängd. Fosfor bildar fosformolybdenblått som analyseras vid våglängden 690 nm. Upplöst mängd kalcium, aluminium och järn analyserades med atomabsorptionspektrometri (Varian SpectraAA 55) genom analys av ljusabsorption i en flamma av acetylen eller acetylen/lustgas. Olika ämnen analyseras med en för varje ämne separat lampa som utsänder en ljusstråle med specifik våglängd.

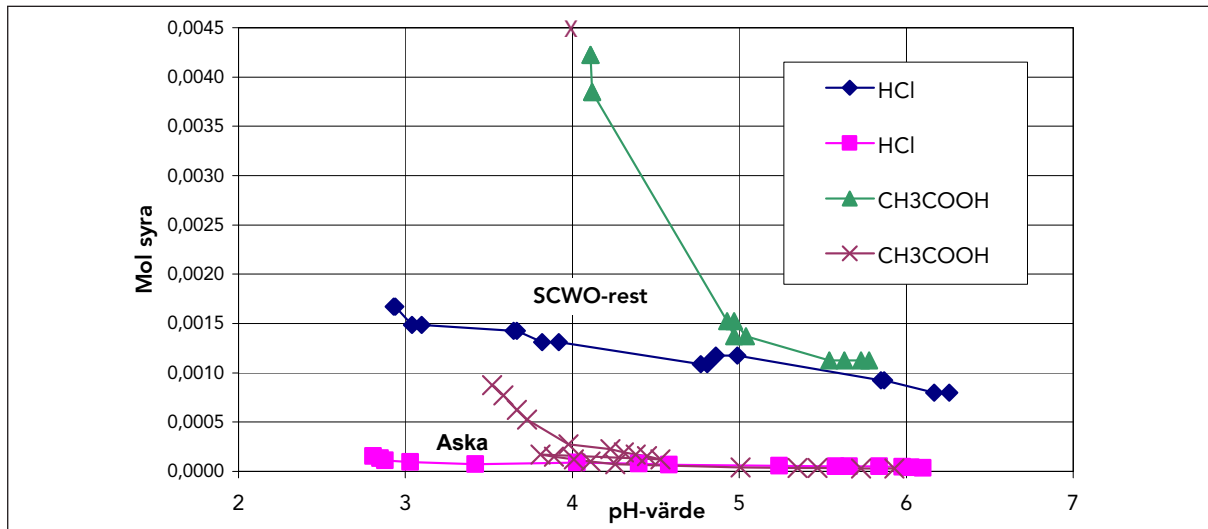


Figur 2-1. Arbetschema för lakning av SCWO-rest och aska från slamförbränning.

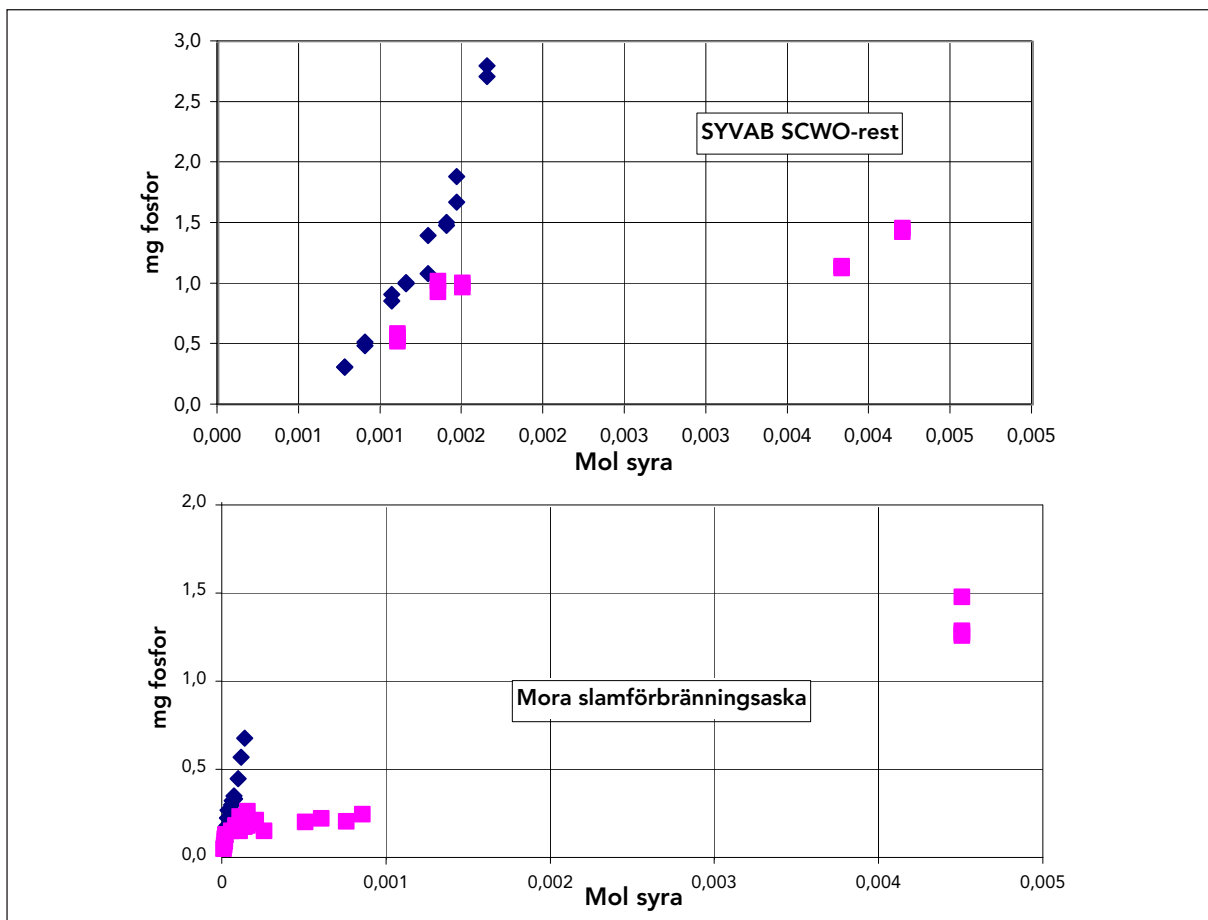
2.2 Fosforutlösning och erhållna pH-nivåer

slamförbränningsaska. 5 ml SCWO-rest med 122 g SS/l ger 0,61 g SS. Reaktionstiden var 2 timmar. Med saltsyra erhöles lägre pH-nivåer än med ättiksyra. Vid samma pH-värde var syrakonsumtionen högre för SCWO-resten än för askan. Vid tillsats av 0,0045 mol ättiksyra till askan erhöles emellertid

Figur 2-2 visar erhållen pH-nivå vid tillsättning av olika mängd syra till 5 ml SCWO-rest och 0,5 g



Figur 2-2. Erhållet pH-värde vid tillsats av olika mängd syra (■, ◆) HCl och (×, ▲) CH₃COOH till (◆, ▲) 0,61 g SCWO-rest (SYVAB) och (■, ×) 0,5 g slamförbränningsaska (Mora).

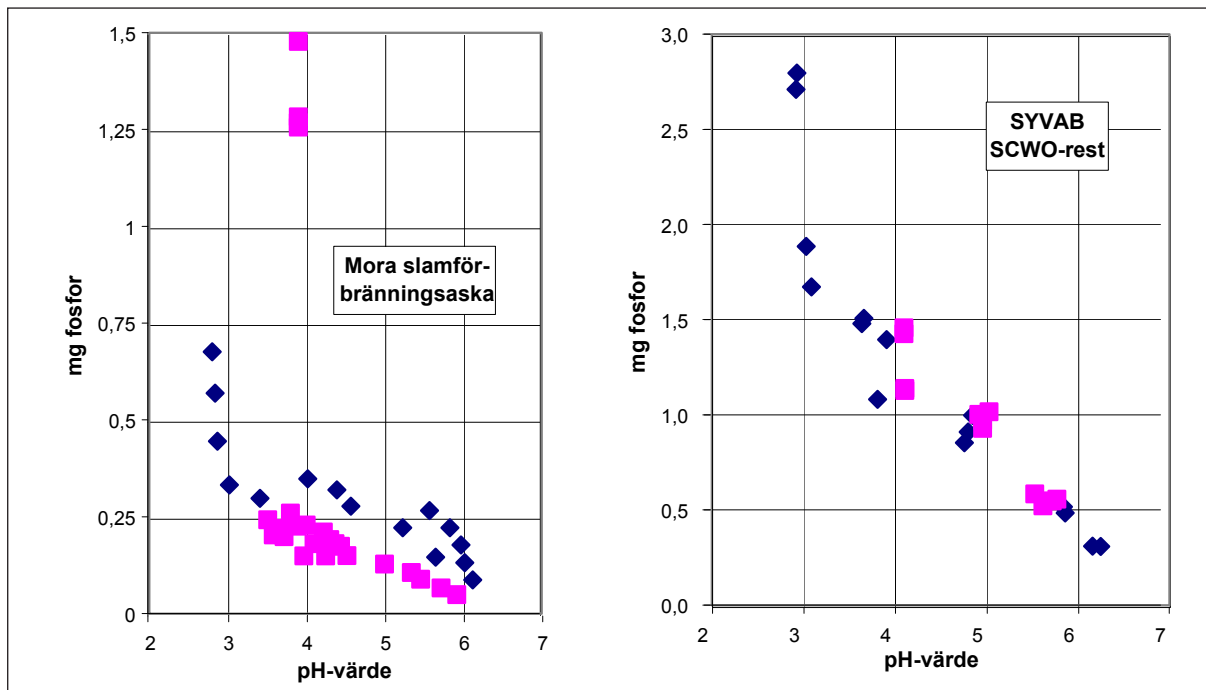


Figur 2-3. Utlösning av fosfor mot tillsatt syra ◆ HCl och ■ CH₃COOH för 0,61 g SCWO-rest (SYVAB) och 0,5 g slamförbränningsaska (Mora).

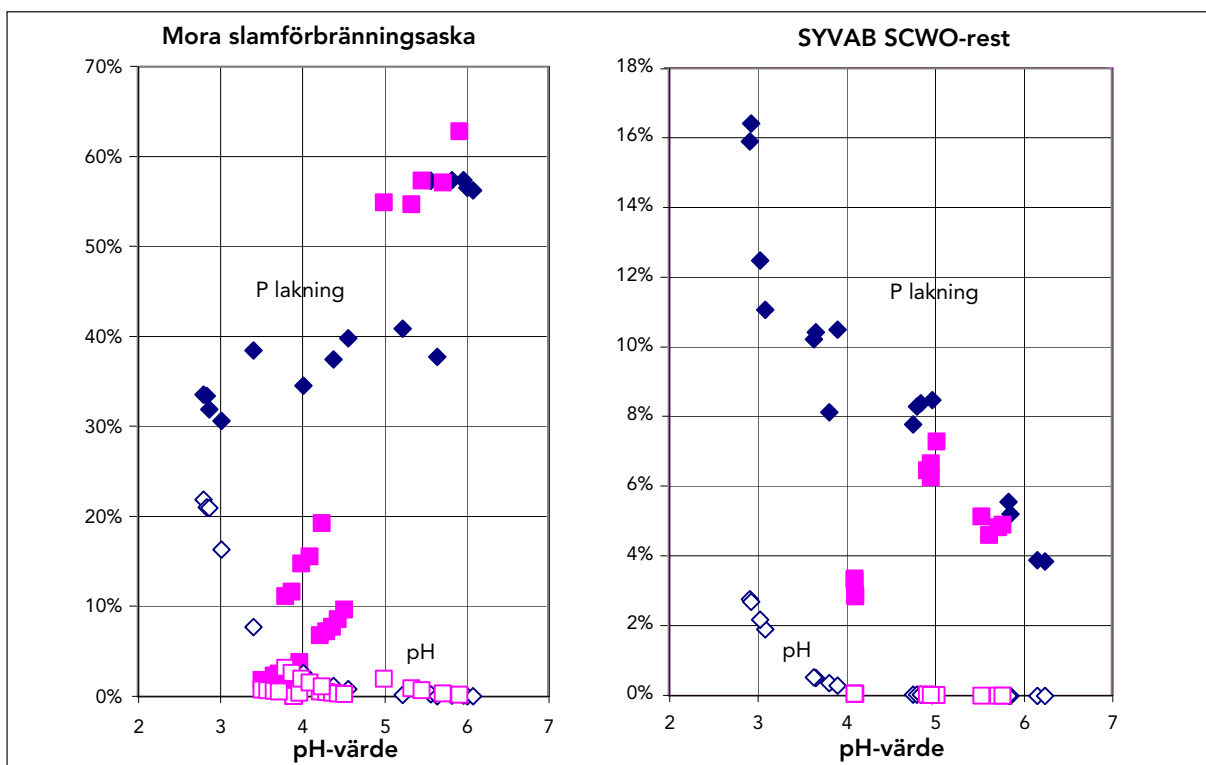
ett pH på 3,9, vilket är lika som för SCWO-resten. Detta visar att mer syra har förbrukats genom upplösningsreaktioner med SCWO-resten och att aska är mindre reaktiv än SCWO-resten. Skillnaden i reaktivitet kan orsakas av att den upphettats till olika temperaturer 400–600 °C vid SCWO-processen

jämfört med 800 °C vid förbränning, som gör att fosfat i SCWO-resten är i en metastabil fas och i en stabil fas i förbränningsaskan (Glaum 2004).

Figur 2-3 visar utlösning av fosfor mot tillsatts av syra för 0,61 g SCWO-rest (från SYVAB) och 0,5 g slamförbränningsaska (från Mora) och figur 2-4 visar



Figur 2-4. Utlösning av fosfor mot pH för \blacklozenge HCl och \blacksquare CH₃COOH för 0,61 g SCWO-rest (SYVAB) och 0,5 g slamförbränningsaska (Mora).



Figur 2-5. Procentandel syra använd för fosforlakning (\blacklozenge , \blacksquare) och pH-värde (\diamond , \square) mot pH för HCl (\blacklozenge , \diamond), CH₃COOH (\blacksquare , \square), 0,61 g SCWO-rest (SYVAB) och 0,5 g slamförbränningsaska (Mora).

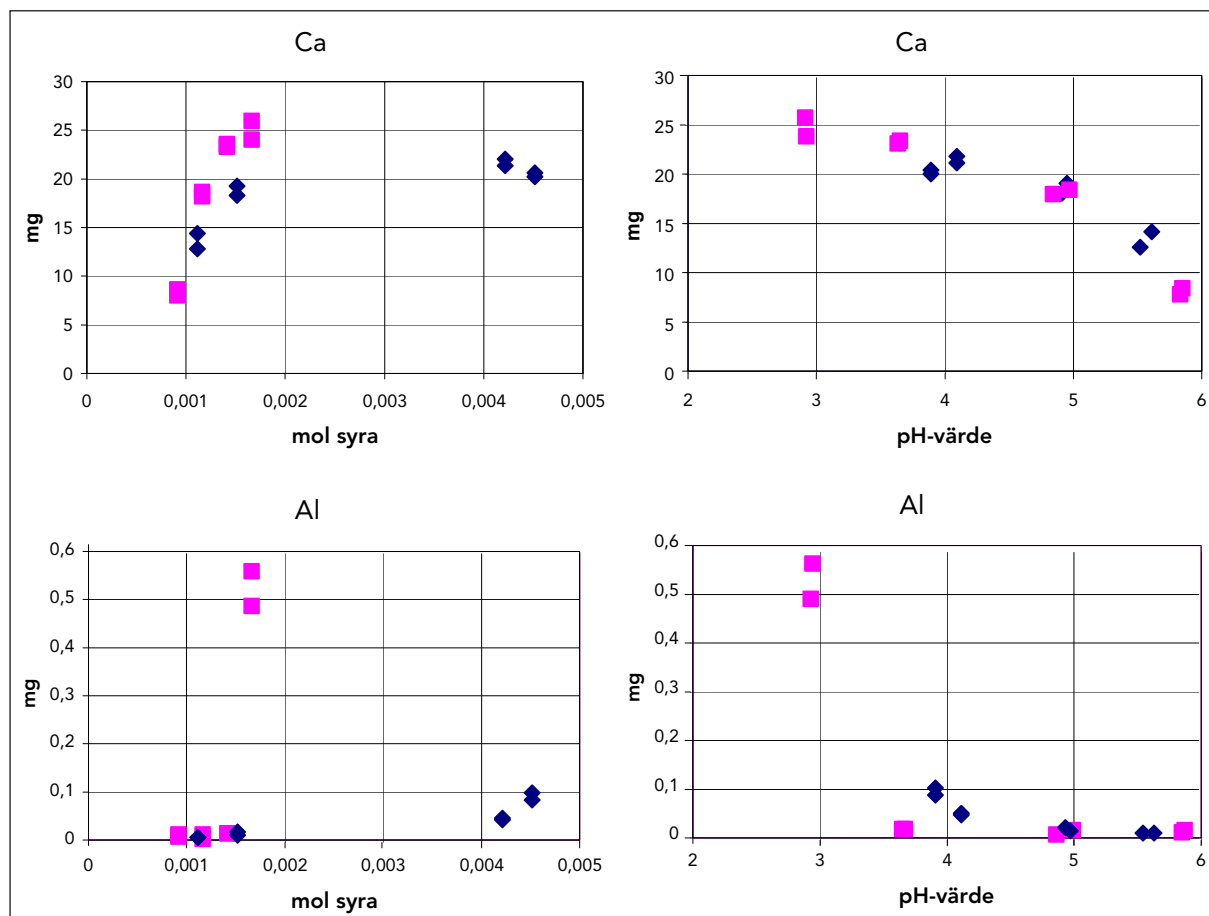
utlösningen mot pH. Dessa diagram visar att mer fosfor har lösts ut från SCWO-resten än från askan. Vid tillsatts av 0,0045 mol ättiksyra lakades samma mängd fosfor (1,5 mg) från askan som från SCWO-resten. Vid användning av saltsyra ökade fosforutlösningen vid pH-nivåer under 3. Figur 2-5 visar procentandel syra använd för fosforlakning och för erhållande av pH-värde mot pH. Vid lakning av den mer reaktiva SCWO-resten användes en mindre andel av syran för dessa ändamål än vid lakning av askan. Den använda provmängden på 0,61 g SCWO-rest innehåller 8,8 % fosfor vilket ger 54 g och askan innehåller 8 % fosfor vilket ger 40 g.

2.3 Utlösning av kalcium och aluminium

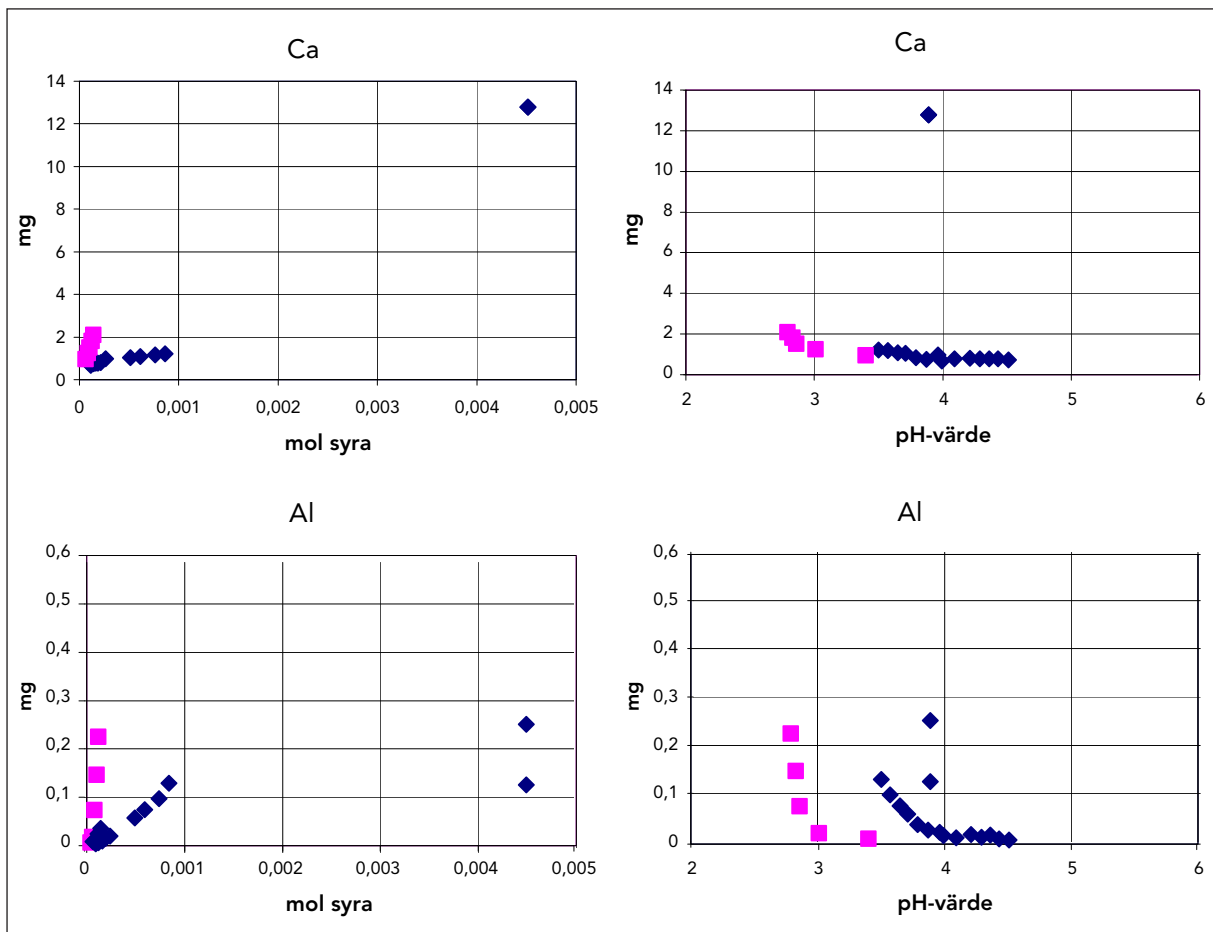
Figur 2-6 visas utlösning av kalcium och aluminium mot syratillsats och pH-värde för 0,61 g SCWO-rest (SYVAB) och figur 2-7 visar detsamma för 0,5 g

slamförbränningsaska (Mora). Aluminiumutlösningen är högst under pH-värdet 3. Utlösningen av kalcium är högst för SCWO-resten, 25 mg vid pH-värde 3 för att sjunka till 10 mg vid pH-värdet 6. Utlösningen av kalcium från den mindre reaktiva askan var mycket lägre, under 2 mg, med undantag av användning av en större mängd ättiksyra varvid 12,7 g lakades ut. Vid lakning av SCWO-rest är det ingen större skillnad mellan användning av en stark syra som saltsyra eller en svag syra som ättiksyra. SCWO-resten reagerar direkt med syran och ett pH-värde som erhålls bestäms av utlösningssreaktionerna. Emellertid visade den högre utlösningen av kalcium som erhöles vid användning av en större tillsats av ättiksyra att kalcium kan selektivt lösas ut genom användning av en svag syra.

Resultaten visade att lakning med 0,0045 mol ättiksyra kan väljas som första lakningssteg i de fortsatta försöken med 2-steps lakningsprocessen. En utlakning vid pH 4 av 1,5 g fosfor (förbrukar 0,00015 mol syra) medför att största delen av fosfor finns kvar och kan därför lakas ut med bas i ett efterföljande steg i en 2-steps lakningsprocess. Att denna



Figur 2-6. Kalcium- och aluminiumutlösning vid syralakning (■) HCl och (◆) CH₃COOH, av 0,61 g SYVAB SCWO-rest.



Figur 2-7. Kalcium- och aluminiumutlösning vid syralakning (■) HCl och (◆) CH₃COOH, av 0,5 g Mora slamförbränningsaska.

mängd ättiksyra ger liknande resultat för aska som för SCWO-rest är en indikation på att ättiksyra kan användas som ett första lakningssteg även för slamförbränningsaska.

3 Tvåstegs lakningsexperiment

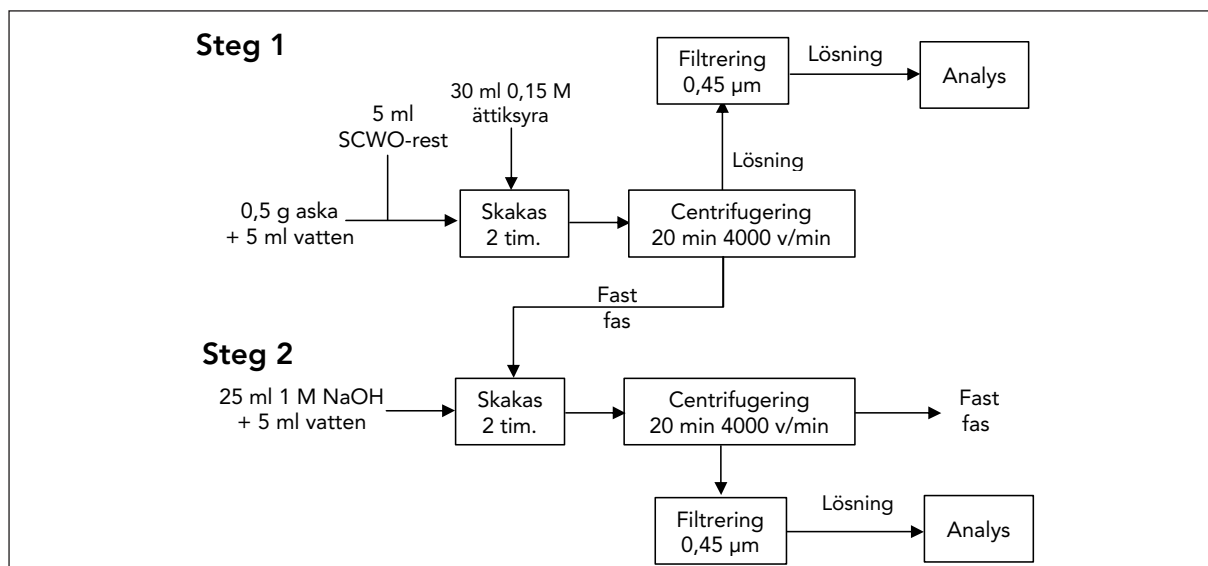
3.1 Försöksgenomförande

För att utvärdera tvåstegsprocessen genomfördes försök där kalcium först lakas med 30 ml 0,15 M ättiksyra (0,045 mol) vid pH 4. I denna lakning användes 5 ml SCWO-rest av slam från SYVAB och från Karlskoga reningsverk samt 0,5 g slamförbränningsaska (Mora). Arbetsschema för lakningen

visas i figur 3-1. Askan i första lakningssteget och den fasta fasen från första lakningssteget blandades ut med 5 ml destillerat vatten. Efter den första lakningen centrifugeras provet varefter lösningen separeras. För att avlägsna återstående syra tillsätts destillerat vatten till den fasta fasen som åter centrifugeras följt av separation av vätskan. Fosfat lakas sedan ut i en andra lakning genom tillsats av 25 ml 1 M NaOH. 5 ml destillerat vatten tillsätts före NaOH lakningen. För jämförelse lakas prov med SCWO-rest och slamförbränningsaska enbart med NaOH utan ett första lakningssteg med ättiksyra.

3.2 Experimentella resultat

Tabell 3-1 visar utlösning av fosfat från tvåstegs lakningsförsök med SCWO-rest (SYVAB och Karlskoga) och slamförbränningsaska (Mora) analyserade med flödesinjektionsanalys. Kolumnen "Med 2 steg" visar lakning med NaOH av fyra prov som först har lakats



Figur 3-1. Arbetschema för tvåstegslakning av SCWO-rest och aska från slamförbränning.

Tabell 3-1. Utlösning av fosfat från tvåstegs lakningsförsök med SCWO-rest (SYVAB och Karlskoga) och slamförbränningsaska (Mora).

	Utlöst P						Ökning	NaOH för P		Lakad P av total	
	Med 2 steg			Enbart NaOH				Med 2 steg	Enbart NaOH	Med 2 steg	Enbart NaOH
	mg/l	mg	mmol	mg/l	mg	mmol					
SYVAB	1028,90	30,87	0,997	823,67	24,71	0,798	25%	12%	10%	54,81%	43,87%
SCWO-	971,90	29,16	0,941	819,15	24,57	0,793	19%	11%	10%	51,77%	43,63%
rest	1025,30	30,76	0,993	814,67	24,44	0,789	26%	12%	9%	54,61%	43,40%
	985,20	29,56	0,954	803,70	24,11	0,778	23%	11%	9%	52,48%	42,81%
Medel:	1002,83	30,08	0,971	815,30	24,46	0,790	23%	12%	9%	53,42%	43,43%
Karlskoga	584,76	17,54	0,661	526,29	15,79	0,595	11%	7%	6%	64,26%	57,83%
SCWO-	556,27	16,69	0,629	437,09	13,11	0,494	27%	6%	5%	61,13%	48,03%
Rest	553,83	16,61	0,626	440,23	13,21	0,497	26%	6%	5%	60,86%	48,38%
	573,07	17,19	0,648	419,27	12,58	0,474	37%	7%	5%	62,97%	46,07%
Medel:	566,98	17,01	0,641	455,72	13,67	0,515	24%	7%	5%	62,31%	50,08%
Mora	839,61	25,19	0,813	735,41	22,06	0,712	14%	10%	9%	62,97%	55,16%
Aska	784,13	23,52	0,759	735,70	22,07	0,713	7%	9%	9%	58,81%	55,18%
	792,20	23,77	0,767	726,83	21,80	0,704	9%	9%	8%	59,42%	54,51%
	841,07	25,23	0,815	733,99	22,02	0,711	15%	10%	9%	63,08%	55,05%
Medel:	814,25	24,43	0,789	732,98	21,99	0,710	11%	9%	9%	61,07%	54,97%

med ättiksyra och kolumnen "Enbart NaOH" enbart lakning med NaOH av fyra prov som inte lakats med ättiksyra. Kolumnen "Med 2 steg" visar för alla prov en större utlösning av fosfat än kolumnen "Enbart NaOH". Kolumnen "Ökning" visar hur mycket större utlösning med "Med 2 steg" är jämfört med "Enbart NaOH". Tvåstegslakning gav för SCWO-rest 23 % högre utlakning av fosfat och för slamförbränningsaska 11 % högre utlakning. Kolumnen "NaOH för P lakning" visar hur stor andel av tillsatt

NaOH som har konsumerats genom lakning av fosfat. Kolumnen "Lakad P av total" visar hur stor andel av fosfaten i det fasta materialet som lakats ut. Den totala mängden fosfor är:

- SYVAB SCWO-rest: 88 mg P/g TS x 128 g TS/liter x 0,005 liter = 56,3 mg P
- Karlskoga SCWO-rest: 27,3 mg P/g TS x 200 g TS/liter x 0,005 liter = 27,3 mg P
- Mora slamförbränningsaska: 80 mg P/g aska x 0,5 g aska = 40,0 mg P

Tabell 3-2 visar utlösning av kalcium, aluminium och järn från tvåstegs lakningsförsök med SCWO-rest (SYVAB och Karlskoga) och slamförbränningsaska (Mora). Tabellen visar medelvärde för två prover analyserade med atomabsorptionsspektroskopi. Kolumnen "Syra" visar hur mycket som har lösts ut med ättiksyra. Kolumnen "Med 2 steg" visar hur mycket som har lösts med NaOH i ett andra lakningssteg efter lakning med ättiksyra. Kolumnen "Enbart NaOH" visar hur mycket har lösts med NaOH utan det första lakningssteget med ättiksyra. Kalcium är olösligt i NaOH och löses ut i det första lakningssteget med ättiksyra. Figur 3-2 visar en skiss över separeringen av olika ämnen vid tvåstegslakning. Aluminium löses till viss del ut med ättiksyra men i huvudsak vid lakning med NaOH. Järn löses ej ut vare sig med ättiksyra eller NaOH.

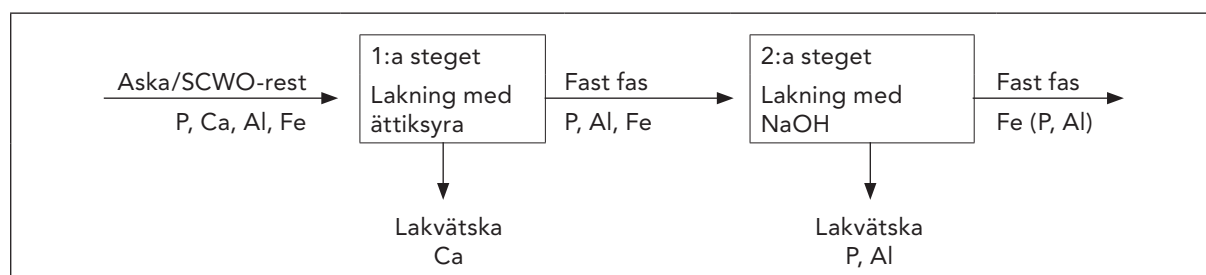
4 Processkostnad baserat på kemikaliebehov

4.1 Kemikaliekostnad

Kostnaden för processen utgörs till stor del av kostnaden för kemikalier. Kemikaliekostnaden varierar beroende på kvantiteter och kvalitet. För de kvantiteter som behövs för en fullskalig process är priset betydligt lägre än vid inköp till lakningsförsök i laboratoriet. För en fullskaleprocess kan det behövas upp till 2000 ton natriumhydroxid per år räknat på Henriksdals reningsverk i Stockholm. Priset för natriumhydroxid är ungefär 2500 skr/ton 100 % vara fritt levererat som 50 % lösning i tankbil och för saltsyra ungefär 850 skr/ton 100 % vara fritt levererat som 34 % eller 36 % lösning i tankbil (Gustafsson 2005). Priserna fluktuerar kraftigt främst beroende på tillgång/efterfrågan i Europa, varför detta är ett genomsnittspris. Som jämförelse kan nämnas att priset för en flaska 5 liter 35 % purum saltsyra är 85 kr (42 000 kr/ton) och för 5 kg natriumhydroxid-pastiller (100 %) 535 kr (100 000 kr/ton). Priset på ättiksyra är ungefär densamma som för saltsyra. En flaska 20 liter 98 % puriss ättiksyra kostar 800 kr

Tabell 3-2. Utlösning av kalcium, aluminium och järn från tvåstegs lakningsförsök med SCWO-rest (SYVAB och Karlskoga) och aska (Mora).

		Utlöst Ca			Utlöst Al			Utlöst Fe		
		Syra	Med 2 steg	Enbart NaOH	Syra	Med 2 steg	Enbart NaOH	Syra	Med 2 steg	Enbart NaOH
SCWO-rest	(mg/l)	576,5	0	0	2,6	867	883	0	0	0
SYVAB	(mg)	20,2	0	0	0,09	26	26	0	0	0
SCWO-rest	(mg/l)	57,1	0	0	20	755	687	0	0	0
Karlskoga	(mg)	2,0	0	0	0,7	23	21	0	0	0
Slamförbränningsaska	(mg/l)	362	0	0	5,4	506	507	0	0	0
Mora	(mg)	12,7	0	0	0,19	15	15	0	0	0



Figur 3-2. Skiss över separering av ämnen vid tvåstegslakning.

(38 500 kr/ton). En realistisk bedömning är att ättiksyra i de kvantiteter som behövs för processen kan kosta 1000 kr/ton. Om processen utförs med pH-styrd syradosering bör processen även kunna utföras med saltsyra. För att beräkna processkostnaden är det dock priset per mol som är av intresse. Priset för natriumhydroxid är 10 öre/mol (40 g/mol), för saltsyra 3 öre/mol (36,5 g/mol) och för ättiksyra 6 öre/mol (60 g/mol). Kostnaden för fosforutvinning kan beräknas utifrån kemikaliebehov för lakning av oorganiska slamkomponenter med syra och bas som visas i tabell 4-1.

4.2 Kostnadsbedömning för tvåstegslakning

För tvåstegslakning är förbrukningen av syra i första lakningssteget 2 mol per mol utlöst kalcium och förbrukningen av natriumhydroxid i andra lakningssteget 3 mol per mol utlöst fosfat och 1 mol per mol utlöst aluminium. Kostnaden för natriumhydroxid är betydligt större än för syra varför kostnaden för natriumhydroxid är den största andelen av kemikaliekostnaden. Utifrån antagande att all kalcium löses upp med saltsyra i första steget och all fosfor och aluminium i det andra, kan en formel för kemikaliekostnaden ställas upp:

$$\text{Kr/kg P} = \frac{\% \text{CaO} \times 0,0111 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,0049}{\% \text{P}_2\text{O}_5 \times 0,00436} + 9,68$$

Med denna formel erhålls 11,9 kr/kg P för Moraaska (6,9 % CaO, 41,1 % Al₂O₃ och 18,5 % P₂O₅) och 12,9 kr/kg P för Karlskoga SCWO-rest (4,3 % CaO, 4,5 % Al₂O₃ och 6,3 % P₂O₅). Den största delen 9,7 kr/kg P utgörs av kostnad för utlakning av fosfor med natriumhydroxid. Kostnaden för utlösning av kalcium och aluminium uppgår till 2,2–3,2 kr/kg P. Kostnaden för syra utgör för Moraaska 7 % och för Karlskoga SCWO-rest 14 % av kostnaden.

För en enstegsprocess med lakning av fosfor med syra är förbrukningen 2 ekvivalenter syra per mol kalcium och 3 ekvivalenter syra per mol järn och mol aluminium. Om saltsyra används (1 ekvivalenter/mol) kan kostnaden beräknas med följande formel:

$$\text{Kr/kg P} = \frac{\% \text{CaO} \times 0,011 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,018 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0,012}{\% \text{P}_2\text{O}_5 \times 0,00436}$$

Med denna formel erhålls 12 kr/kg P för Moraaska (11,9 % Fe₂O₃) och 13 kr/kg P för Karlskoga SCWO-rest (19,3 % Fe₂O₃). Kemikaliekostnaden för syralakning är därmed ungefär densamma som för tvåstegslakning. Syra är visserligen billigare än natriumhydroxid men då syralakning medför att även järn löses ut blir kemikalieförbrukningen större än vid tvåstegslakning, där järnet stannar kvar i det ouplösta fasta materialet. För syralakning kan dock slutkostnaden bli större än för en tvåstegsprocess då man efter lakningen måste separera utlöst fosfor från metalljoner som järn, kalcium och aluminium. Med en tvåstegsprocess behöver den utlösta fosfor endast separeras från aluminium. För att minimera mängden utlöst aluminium kan man använda järn

Tabell 4-1. Kemikaliebehov för lakning av oorganiska slamkomponenter med syra och bas.

Komponent	Lakningsreaktion	mol HCl eller NaOH mol komponent	g HCl eller NaOH g komponent
Lakning med syra			
Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ → Fe ³⁺ + 3H ₂ O	3	1,024
FePO ₄	FePO ₄ + 3H ⁺ → Fe ³⁺ + H ₃ PO ₄ ⁰	3	0,725
Al(OH) ₃	Al(OH) ₃ + 3H ⁺ → Al ³⁺ + 3H ₂ O	3	1,402
AlPO ₄	AlPO ₄ + 3H ⁺ → Al ³⁺ + H ₃ PO ₄ ⁰	3	0,897
CaCO ₃	CaCO ₃ + 2H ⁺ → Ca ²⁺ + CO ₂ + H ₂ O	2	0,729
Lakning med bas			
FePO ₄	FePO ₄ + 3OH ⁻ → PO ₄ ³⁻ + Fe(OH) ₃	3	0,796
Al(OH) ₃	Al(OH) ₃ + OH ⁻ → Al(OH) ₄ ⁻	1	0,513
AlPO ₄	AlPO ₄ + 4OH ⁻ → Al(OH) ₄ ⁻ + PO ₄ ³⁻	4	1,312

som fällningskemikalie. Alternativt kan man använda aluminium som fällningskemikalie och bygga upp en process med ett tredje processteg där fosfor separeras från aluminium och erhållen aluminium återförs till reningsverket som fällningskemikalie. Reningsverket kan därvid bli självförsörjande med fällningskemikalier och den besparing som därvid erhålls kan bidra till att sänka kostnaden för fosforåtervinningsprocessen. Lera och zeoliter i tvättmedel i det inkommande avloppsvattnet, som är en aluminiumoxidsilikatförening, kan därmed bidra med aluminium som separeras i processen och återanvänds som fällningskemikalie.

4.3 Kostnadsbedömning för syralakning

Kostnaden för en process med utlakning med syra följt av separation av utlösta ämnen med bas enligt Schaum m.fl. (2004) blir mycket högre. Förbrukningen av syra för utlösning är 2 ekvivalenter syra per mol kalcium och 3 ekvivalenter syra per mol järn och mol aluminium. Därefter behövs lika många mol natriumhydroxid för att neutralisera syran det vill säga 2 mol per mol kalcium och 3 mol per mol järn och mol aluminium. För att därefter lösa upp utfälld aluminium och fosfat behövs 3 mol per mol fosfat och 1 mol per mol aluminium. Detta ger en förbrukning av bas på 2 mol per mol kalcium, 4 mol per mol aluminium och 3 mol per mol järn och mol fosfat. Om alla metalljoner lakas ut erhålls en kostnad för natriumhydroxid på 51 kr/kg P för Moraaska och 52 kr/kg P för Karlskoga SCWO-rest. Kostnaden för syra är 12 kr/kg P för Moraaska och 13 kr/kg P för Karlskoga SCWO-rest vilket ger

totalt 63 kr/kg P för Moraaska och 65 kr/kg P för Karlskoga SCWO-rest. Utlakningen av metalljoner från slamförbränningsaska var dock ca 70 % av aluminiuminnehållet och 24 % av järninnehållet (Schaum *et al.* 2004), vilket halverar kostnaderna. Kostnaden för saltsyralakning av Moraaska blir därmed ca 8 kr/kg P och kostnaden för separation med natriumhydroxid ca 38 kr/kg P vilket ger totalt 46 kr/kg P. Tabell 4-2 visar en beräkning av utlösta metalljoner från slamförbränningsaska i ekvivalenter/mol P. Då svavelsyra användes för lakningen antas att det kalcium som inte lösts upp omvandlats till kalciumsulfat. Förbrukningen av svavelsyra är därför högre än vad som framgår av mängden utlösta metalljoner och utlösningen av metalljoner hade varit större om saltsyra hade använts till lakningen. Kolumnen ”justerat för kalciumsulfatutfällning” visar utlösta metalljoner justerat för att hela kalciuminnehållet bidrar till syrabehovet. För lakning med saltsyra motsvarar utlösning av 1 ekvivalent/mol P en kostnad på 1 kr/kg P, varför sista kolumnen även visar kostnaden, vilket varierar mellan 3 till 5,50 kr/kg P. För lakning av Mora slamförbränningsaska (Levlin *et al.* 2004) med saltsyra erhålls en utlakning av 3,49 ekvivalenter metalljoner per mol fosfor.

Den låga utlösningen av järn som erhålls vid lakning av SCWO-rest med syra (Stendahl 2004; Stark 2002a) gör det möjligt att studera en process där aluminium och fosfat utlöses med syra. Om förbrukningen av syra för utlösning beräknas från 2 ekvivalenter syra per mol kalcium och 3 ekvivalenter syra per mol aluminium blir kostnaden för en dylik process i huvudsakligen beroende på aluminiuminnehållet. Detta ger för Karlskoga SCWO-rest (4,5 % Al_2O_3) en kostnad på 1,6 kr/kg P. Dock om Moraslam med en hög aluminiumhalt (41,1 % Al_2O_3) skulle behandlas med SCWO och därefter lakas med syra blir kostnaden 10,2 kr/kg P. För att

Tabell 4-2. Utlösning av fosfor, järn, aluminium och kalcium från askor från slamförbränning med 1M svavelsyra beräknat från Schaum m.fl. (2004).

Typ av slam	Utlösta metalljoner		Justerat för kalciumsulfatutfällning	
	mekv./kg TS	ekv/mol P	mekv./kg TS	ekv/mol P (kr HCl/kg P)
Aluminiumfällt råslam	8,91	3,68	13,14	5,43
Aluminiumfällt råslam	8,18	2,30	15,19	4,28
Järnfällt råslam.	5,35	2,21	9,90	4,09
Järnfällt röttslam	5,06	2,09	11,98	4,95
Järnfällt röttslam	3,60	1,21	10,82	3,64
EBPR överskottsslam	8,81	2,04	12,76	2,95

lösa ut en mol fosfor krävs tre mol syra oberoende av till vilka metaller fosfor är bunden, vilket med saltsyra ger en kostnad på 3 kr/kg P.

Det är troligt att aluminiumfällt slam ger en större utlösning av aluminium och ingen utlösning av järn, medan järnfällt slam med låg aluminiumhalt ger en mindre mängd utlöst aluminium men att mängden utlöst järn blir något större. Kostnaden kan därför sättas till 3 kr/kg P och uppåt beroende på mängd utlöst järn och aluminium. Lakningsförsöken vid Feralco (Stendahl 2004) gav 4 ekvivalenter metalljoner per mol fosfor vilket skulle ge en kostnad på 4 kr/kg P. Kostnaden är lika stor som för lakning av slamförbränningsaska. Användning av svavelsyra gav en utlösning av 3 ekvivalenter metalljoner per mol fosfor. Utfällning av kalciumsulfat medför dock att syraförbrukningen är större än vad som behövs för utlösning av metalljoner. Med användning av svavelsyra kan ett slam med låg järnhalt användas lakningen utförs så att en laklösning med enbart fosfor och aluminium erhålls. Därvid tillkommer dock kostnaden för ett processteg för att separera utlakad fosfor från aluminium.

Behovet av ett processteg för att separera utlakad fosfor från metalljoner kan elimineras om utlakningen sker med jonbytesmaterial (Levlin 2001; Levlin *et al.* 2002). Kulor av katjonbytarmaterial blandas med SCWO-resten/askan, varvid vätejoner från jonbytaren lakar ut metalljoner och fosfat. Jonbytaren tar upp utlösta metalljoner och en lösning av fosforsyra erhålls som separeras från det fasta materialet. Genom att sikta det fasta materialet i en sil separeras jonbytarkulorna från SCWO-resten/askan. Jonbytarkulorna regenereras med syra varvid metalljonerna frigörs. Kostnaden utgörs av syraförbrukningen för regenerering av jonbytarkulorna vilket för SCWO-rest blir 4 kr/kg P. För slamförbränningsaska blir kostnaden större då mer av metalljoninnehållet löses ut vid lakningen.

5 Diskussion

Lakningsförsöken med saltsyra och ättiksyra vid olika pH-nivåer från 3 till 6 visade att vid pH-nivå 4 gick i huvudsak kalcium i lösning. Även försöken vid Feralco AB (Stendahl 2004) visade att kalcium gick i lösning redan vid pH-nivå 4, medan aluminium, fosfor och järn gick i lösning när lägre pH-nivåer hade erhållits. Detta möjliggör en tvåstegsprocess där det oorganiska materialet, slamförbränningsaska och restprodukter från superkritisk vattenoxidation (SCWO) av slam, först lakas med syra vid pH-nivå 4, för att lösa ut kalcium. Med en svag syra kan upplösningsreaktionen ske vid önskad pH-nivå utan begränsning orsakad av otillräcklig mängd syra. Upplösningen av kalcium är högre från SCWO-rest (20 mg vid pH-värde 3), än från den mindre reaktiva slamförbränningsaskan där den lilla tillsatsen av syra som krävdes för att erhålla den önskade pH-nivån, gav en upplösning under 2 mg. Med slamförbränningsaska användes 0,001 till 0,0001 mol syra jämfört med 0,01 till 0,04 mol med SCWO-rest. Emellertid, användning av 0,045 mol ättiksyra gav en upplösning av 12,7 mg kalcium från askan. Vid lakning av SCWO-rest noterades ingen skillnad mellan användning av stark syra som saltsyra och en svag syra som ättiksyra.

Lakning med ättiksyra vid pH-värde 4 valdes därför som det första steget i en tvåstegsprocess för fosforåtervinning. Om pH-styrd syradosering används, bör dock en fullskaleprocess kunna utformas där lakningen utförs med saltsyra. Om ättiksyra används kan den kalciumacetat som produceras användas till vägsaltning. Vanligt kloridbaserat vägsalt ställer till miljöskador genom att ge upphov till ökande kloridhalter i grundvatten. Saltet ger även upphov till korrosion och tränger in i betongkonstruktioner och skapar korrosion av armering. Detta ger upphov till stora kostnader för reparationer av broar och tunnlar som kan undvikas genom att salta vägarna med kalciumacetat.

I ett andra lakningssteg lakas det fasta materialet med 1 M natriumhydroxid. Tvåstegslakning gav för SCWO-rest 23 % högre återvinning av fosfat och för slamförbränningsaska 11 % högre återvinning, jämfört med lakning endast med natriumhydroxid. Den återvunna mängden fosfor var cirka 60 %. Försöken utförda av Schaum m.fl. (2004) visade även

att fosforåtervinningen vid basisk lakning av slamförbränningsaska kan vara högst varierande. För att erhålla en högre återvinningsgrad kan lakningen i det andra steget utföras vid högre temperaturer. Stendahl och Jäfverström (2003) erhöll en återvinning på 90 % av fosfor vid lakning vid temperaturer mellan 80–90 °C. Emellertid, erhålls även en upplösning av aluminium vid lakning med bas, vilket måste separeras från fosfaten i ett tredje processteg. Separering av fosfat från aluminium genom fällning av kalciumfosfat med tillsatts av kalcium har studerats vid tidigare försök (Stark & Hultman 2003), varvid 98 % av den utlösta fosfor kunde utvinnas. För att förbättra processen krävs att en mindre mängd aluminium och mer fosfor lakades ut i det andra basiska lakningssteget. Alternativt kan aluminium användas som fällningskemikalie i en process där fosfor separeras från aluminium i ett separat processteg och återförs till reningsverket som fällningskemikalie och därmed bidrar till att betala fosforåtervinningen.

Den höga andelen utlakad fosfor och den lägre utlakningen av metaller som erhålls vid syralakning medför att en process med syralakning av fosfor är ett lämpligt alternativ. Den låga utlakningen av järn som erhålls vid syralakning av SCWO-restprodukt (Stendahl 2004; Stark 2002a) medför att för SCWO-restprodukt, kan även en process med syralakning av fosfor och aluminium var ett alternativ. För slamförbränningsaska är utlösning av järn större än för SCWO-rest, som dock har en större utlösning av aluminium. Att utlösningen av järn är större från slamförbränningsaska medan utlösningen av aluminium är större från SCWO-rest, kan förklaras av att den högre temperaturen vid förbränningen medför att aluminiumfosfat i aluminiumfällt slam vid förbränningen omvandlas till järnfosfat. Syrakostnaden för lakning med saltsyra är från 3 till 6 kr/kg P beroende på andelen utlakade metall. För lakning av Mora slamförbränningsaska (Levlin *et al.* 2004) med saltsyra erhålls en utlakning av 3,5 ekvivalenter metalljoner per mol fosfor, vilket ger en kostnad på 3,5 kr/kg P. Dock tillkommer kostnaden för att separera utlakad fosfor från metalljoner. Om dock lakningen sker med kulor av jonbytesmaterial som tar upp utlösta metalljoner, reduceras behovet av ytterligare kemikalier för separering av utlakad fosfor från metalljoner.

Om SCWO används istället för ett traditionellt system med anaerob rötning kan andra fördelar erhållas. En större del av energiinnehållet i slammet

omvandlas till nyttig energi som kan användas till fjärrvärme och därigenom minska miljöbelastningen (Levlin 2004). Beräknat på ett exempel på 1400 ton TS slam/år erhålls med rötning och kompostering av rötslam, bildning av växthusgaser med en Global Uppvärmningspotential, GWP, på 5227 ton CO₂-ekvivalenter. Därav uppkommer GWP 1061 ton CO₂-ekvivalenter från förbränning av biogas och GWP 4166 ton CO₂-ekvivalenter från behandling av rötslam. Emissionen av gaser från lagrad eller deponerat slam beräknades med emissionsfaktorer från RVF Utveckling (2002), som via emissionsmätning har kalkylerat gasemissionen till 3,13 kg metan och till 5 kg dikväveoxid per ton TS. Biogasen (260 000 m³ och 2,5 MWh) kan om den ej facklas ersätta fossilt bränsle, varför miljöbelastningen i GWP blir 4166 ton CO₂-ekvivalenter. Om slammet leds i en SCWO-reaktor kan allt organiskt material oxideras varvid 7 MWh energi erhålls, vilket kan spara 939 ton olja. Energiproduktion genom förbränning av 939 ton olja ger en GWP 2982 ton CO₂-ekvivalenter. Istället för en miljöbelastning på GWP 4166 ton CO₂-ekvivalenter kan en SCWO-reaktor ge en miljövinst på GWP 2982 ton CO₂-ekvivalenter. Andra fördelar med att ersätta rötning av slam med en SCWO-reaktor är att problem med skumbildning i röt-kammare orsakat av filamentartade mikroorganismer (Hultman & Levlin 2003) elimineras. En annan fördel är att behovet av fällningskemikalier minskar. I rötningens anaeroba miljö frigörs biologiskt bundet fosfor och reduktion av tervärt järn till tvåvärt medför att en större mängd fällningskemikalier måste användas för att inte fosfor skall frigöras och genom rejektivattnet återförs till reningsverket. Jämfört med slamförbränning är SCWO att föredra då fosforåtervinning ur SCWO-rest kan utföras med ett lägre syrabehov och därmed lägre kemikaliekostnad än fosforåtervinning ur slamförbränningsaska. För att förbränna slam krävs att det först torkas till mer än 40 % TS, varvid den energi som erhålls vid förbränningen används till torkningen. Slamförbränning ger därmed ej samma miljövinst genom inbesparing av olja som erhålls med en SCWO-reaktor.

Referenser

ATV (2003). Phosphorrückgewinnung. *Korrespondenz Abwasser – Abwasser, Abfall*, 50, 6, s. 805–814.

Farrell J.B., Salotto B.V., Dean R.B. & Tolliver W.E. (1968). Removal of phosphate from wastewater by aluminum salts with subsequent aluminum recovery. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 64, No. 90, Water – 1968, s. 232–239.

Glaum R. (2004). Personlig kommunikation vid COVAPHOS 1, The first Conference on the Volatilization of Phosphates and Phosphorous Compounds, Marrakech Marocko, oktober 11–13, 2004.

Gustafsson H. (2005). Personlig kommunikation, Akzo Nobel Base Chemicals AB, Box 503, 663 29 Skoghall.

Haglund J.-E., Hultgren J., Karlsson B. & Årström J. (1997). *Förstudie angående slamförbränning vid Stockholm Vatten*. Stockholm Vatten AB, R. Nr 10.

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, feb 2002.

Hultman B. & Levlin E. (2003). *Minskning av skumningsproblem och slammängd i röt-kammare*. TRITA-LWR.REPORT 3005, Mark och Vattenteknik, KTH.

Hultman B. & Löwén M. (2001). Combined phosphorus removal and recovery. Proceedings of a Polish-Swedish seminar. *Wastewater, Sludge and Solid Waste Management*, 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, sid. 11–18.

Hägg G. (1969). *Allmän och Oorganisk Kemi*, Almquist & Wiksell.

Karlsson I. (2000). *The sludge disposal dilemma in Sweden*, Kemira.

Levlin E. (2004). Sustainable and integrated sewage and organic waste handling with global warming impact, a case study of Åland and energy recovery by SCWO or anaerobic digestion. Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Wisla Polen, Oktober 25–18, 2003, Report No 11. Joint Polish – Swedish Reports, TRITA. LWR REPORT 3007, ISBN 91-7283-664-4, s. 1–8.

Levlin E. (2001). Recovery of phosphate and separation of metals by ion exchange Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Nowy Targ Polen, October 24–26, 2001, Report No 9. Joint Polish – Swedish Reports, TRITA-AMI REPORT 3088, ISBN 91-7283-190-1, s. 81–90.

Levlin E., Hultman B., Book K. & Jönsson H. (2002). Teknisk beskrivning av system för återanvändning av fosfor, Bilaga 2, System för återanvändning av fosfor ur avlopp. Statens Naturvårdsverk Rapport 5221, s. 105–125.

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

Levlin E., Löwén M. & Stark K. (2004). *Läkning av slamrest från förbränning och superkritisk vattenoxidation*. VA-Forsk 2004-03.

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.

Petruzzelli D., Volpe A., Limoni N. & Passino R. (2000). Coagulants removal and recovery from water clarifier sludge. *Wat. Res.*, Vol. 34, Nr. 7, s. 2177–2182.

RVF Utveckling (2002). *Emissioner av metan, lustgas och ammoniak vid lagring av avvattnat rötslam*. RVF Utveckling 02:15 ISSN 1103-4092

Rydin E., Persson K. & Forsberg C. (1999). *Kartläggning av retention av fosfor och metaller i kommunala slamdeponier – modellområde Avan i Gävle*. VA-Forsk rapport 1999-6.

Schaum C., Cornel P. & Jardin N. (2004). Phosphorus recovery from sewage sludge ash. *Chemical Water and Wastewater Treatment VIII*, IWA Publishing ISBN 1-84339-068-X, s. 355–363.

Stendahl K. (2004). Personlig kommunikation, Feralco AB, Industrigatan 126, 252 32 Helsingborg.

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

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*, 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*. Licentiatavhandling, Mark och Vattenteknik, 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. Proceedings of IWA specialist conference Biosolids 2003, *Wastewater sludge as a resource*, 23–25 juni 2003, Trondheim, Norge, s. 281–288.

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



Box 47607 117 94 Stockholm

Tfn 08 506 002 00

Fax 08 506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se