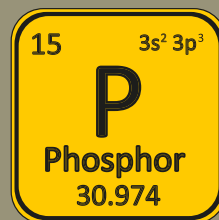


GENINDVINDING AF PHOSPHAT FRA SPILDEVAND



Phosphat kan anvendes både som gødningsprodukt og industrielt. I RecoverP-projektet, har vi udviklet tre forskellige metoder til at genindvinde phosphat fra spildevand. På den måde kan vi få et meget rent produkt med et minimalt forbrug af kemikalier.

Om forfatterne



Morten Lykkegaard Christensen er lektor ved Institut for Kemi og Biovidenskab, Aalborg Universitet. mlc@bio.aau.dk



Haiyan Qu er professor mso ved Institut for Kemi-, Bio- og Miljøteknologi samt ved Chemical Engineering, Syddansk Universitet haq@kbm.sdu.dk



Ulla Gro Nielsen er professor ved Institut for Fysik, Kemi og Farmaci, Syddansk Universitet ugn@sdu.dk



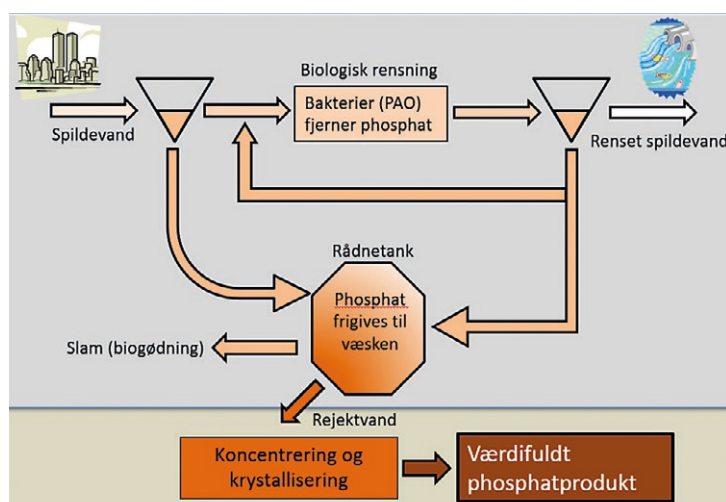
Cejna Anna Quist-Jensen er adjunkt ved Institut for Kemi og Biovidenskab, Aalborg Universitet cejna@bio.aau.dk



Kasper Reitzel er lektor ved Biologisk Institut Syddansk Universitet reitzel@biology.sdu.dk

I renseanlæggene fjerner man phosphat fra spildevand – enten kemisk ved fældning med jern - eller aluminiumssalte eller biologisk af polyphosphat-akkumulerende mikroorganismer. Hvis phosphat fjernes biologisk, vil en del af fosphaten frigives igen i rådnetanken. Når slammet fra rådnetanken filtreres ender fosphaten derfor i væskefasen (rejektvandet). Koncentrationen af phosphat i rejektvandet varierer meget fra anlæg til anlæg, men er typisk omkring 300 mg P/l. Det gør det muligt at genindvinde phosphat fra rejektvandet. Rejektvandet kan imidlertid indeholde små mængder miljø- og sundhedsskadelige stoffer, så det begrænser i dag antallet af brugbare phosphatforbindelser, der kan genindvindes. På storskala genindvindes phosphat kun som struvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Det sker ved at tilsætte magnesiumsalte og øge pH i rejektvandet (se faktaboks).

I Danmark produceres der struvit på Herning, Marselisborg, Helsingør og Aaby Renseanlæg. Ulempen ved struvitudfældning er, at der bruges magnesiumsalte, der ligesom phosphat er en begrænset ressource. Struvit sælges som et gødningsprodukt, men indtjeningsmulighederne



Renseanlæg med biologisk phosphatfjernelse og efterfølgende genindvinde af phosphat. Phosphor fra spildevandet overføres dels direkte til biogasreaktoren (rådnetanken) via en primærfældning og dels indbygges i den mikrobielle biomasse (aktivt slam), hvorefter den overskydende del føres til rådnetanken. I rådnetanken vil phosphat blive frigivet til væskefasen.

er ringe. Vi har derfor arbejdet med nye teknologier for at producere andre phosphatforbindelser og sikre meget rene produkter, så phosphaten kan bruges industrielt og man kan undgå magnesiumsalte.

Produktion af calciumphosphat

Et nyttigt phosphatprodukt er calciumphosphat, der blandt andet anvendes til fremstilling af dyrefoder og tilsætningsstoffer i fødevarer. Calciumphosphat er vanskelige-

re at producere end struvit. Det skyldes, at rejektvand indeholder organiske stoffer (bakterierester og humusstoffer), der adsorberer til calciumphosphat og forhindrer krystalliseringsprocessen, så slutproduktet er små urene krystaller af calciumphosphat. For at undgå det, har vi i ReCoverP-projektet udviklet en ny proces, hvor det organiske stof oxideres til kuldioxid og vand inden krystalliseringen. Ved at bruge hydrogenperoxid (H_2O_2) eller



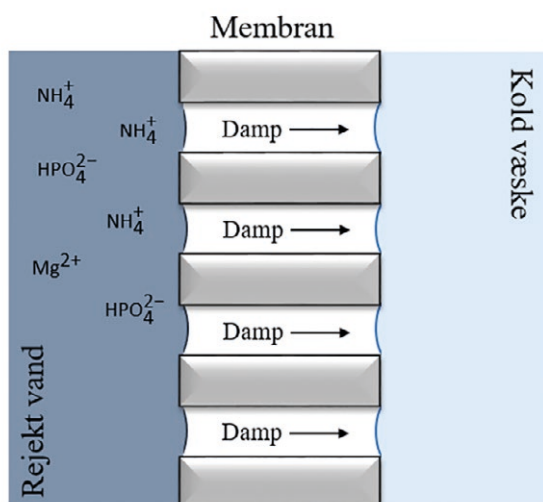
Calciumphosphat produceret fra rejeftvand fra Aaby renseanlæg uden oxidation (venstre) og med oxidation med hydrogenperoxid (højre). Den mørke farve skyldes organisk materiale. Fotos: Liubov Vasenko.

ozon (O_3) til oxidationen kan mere end 90 % af fosphaten genindvindes fra rejeftvandet som rent calciumhydrogenphosphat dihydrat ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) eller hydroxyapatit ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$). Indholdet af tungmetaller er så lavt, at produkterne opfylder kravet til fødevareretsætningsstoffer i EU.

Membraner opkoncentrerer fosfat

Som nævnt kan fosfat genindvindes som struvit på renseanlæg ved at tilsætte store mængder kemikalier, typisk magnesiumklorid. Det er dyrt, men kemikaliemængden kan reduceres ved at øge koncentrationen af fosfat inden fældningen. En lovende teknologi er at koncentrere phosphatsalte ved at fordampe vandet. Jo højere temperatur og større overfladeareal mellem vand og luft, desto hurtigere forløber processen. Vi har i ReCoverP-projektet anvendt en ny metode, hvor vi bruger tynde vand-skyende polymermembraner med små huller på cirka 1 μm . Vandet fordampes igennem disse huller, og ved at pakke membranerne tæt fås en stor overflade, så vandet fordampes hurtigt selv ved relativt lave temperaturer (40-60 $^{\circ}C$). Da rejeftvandet i forvejen er varmt, fordi rådnatanke typisk drives ved 35 $^{\circ}C$, skal der ikke bruges ret meget energi til processen. Overfladearealet er stort, hvilket betyder at man kan undgå store variationer i ionkoncen-

Membrankrystallisering til koncentration af rejeftvand. Vand fordampes fra rejeftvandet over til den kolde væske.



trationer, og det er derfor nemt at styre krystalliseringen. Vi har allerede vist, at det er muligt at reducere forbruget af magnesiumsalte til produktion af struvit ved hjælp af denne metode, men metoden kan også anvendes til at genindvinde andre fosfatforbindelser såsom calciumphosphater.

Selektiv opkoncentrering af fosfat

Et problem ved genindvinding af fosfat er, at rejeftvand kan indeholde tungmetaller og arsenat (AsO_4^{3-}). Tungmetalioner som Zn^{2+} og Cd^{2+} indbygges i mineralerne i stedet for Ca^{2+} og Mg^{2+} , mens AsO_4^{3-} kan erstatte fosfat. For at undgå tungmetaller kan en løsning være at bruge et materiale, der selektivt binder fosfat for derved at opnå et renere produkt.

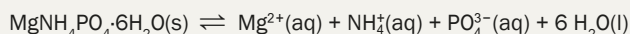
Vi har anvendt miljøvenlige lagdelte dobbelthydroxider (LDH), der findes i naturen som mineralet hydrotalcit ($Mg_3Al(OH)_6(CO_3)_{1/2} \cdot 2H_2O$). Hydrotalcit er også godkendt som lægemiddel og bruges til neutralisering af mavesyre.

LDH fremstilles på industriel skala og er kemisk beslægtet med magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$). Dog er en del af Mg^{2+} -ionerne erstattet med Al^{3+} , hvilket skaber positivt ladede lag, der frastøder hinanden. Imellem lagene findes vandmolekyler og negativt ladede ioner. De negativt ladede ioner kan udskiftes, så LDH kan udbytte forskellige negativt ladede ioner med følgende præference: $Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < AsO_4^{3-} < CO_3^{2-} \approx PO_4^{3-}$. LDH har som det ses en høj affinitet for fosfat, og kan for eksempel binde fosfat ved



Krystallisering af struvit

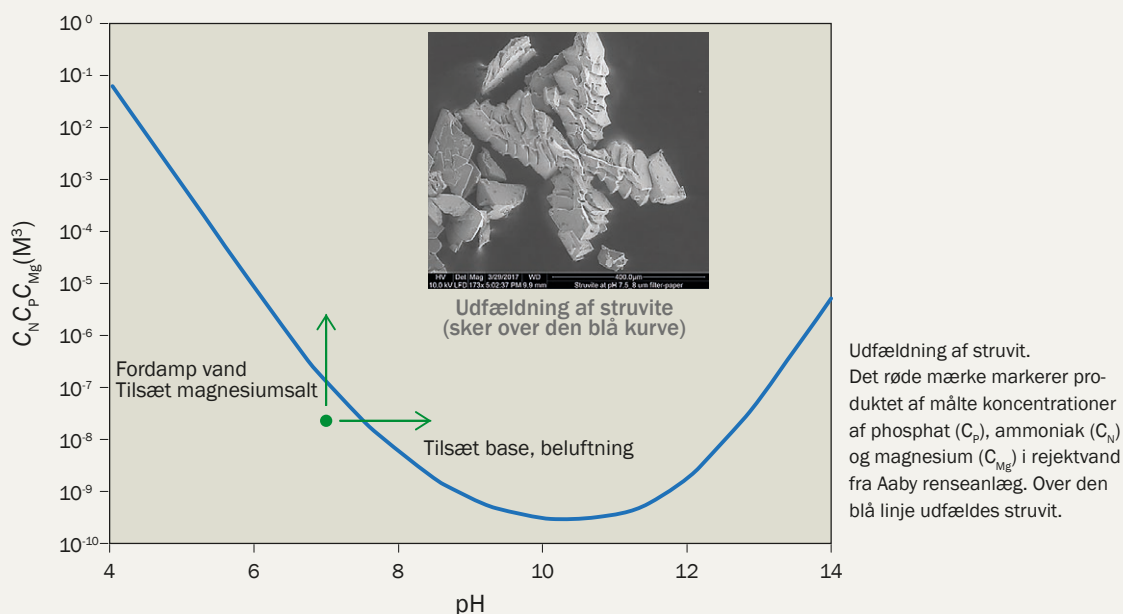
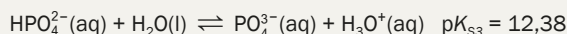
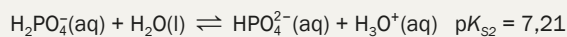
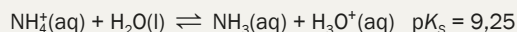
Struvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) består af tre forskellige ioner: magnesium, ammonium og fosfat samt seks krystalvand.



Opløselighedsproduktet (K_o) er for denne reaktion givet ved:

$$K_o = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] = 2,51 \cdot 10^{-13}$$

Mængden af struvit, der udfældes, er meget afhængig af pH, da både ammonium og fosfat indgår i syre-base-ligevægtene nedenfor. Dermed bestemmes koncentrationen af de to ioner af pH:



Figuren viser, hvor meget struvit, der kan udfældes som funktion af pH. Produktet af den totale mængde opløste fosfat (C_P), ammoniak (C_N) og magnesium (C_{Mg}) er angivet på y-aksen. Vi vælger at bruge de totale koncentrationer af stofferne, da det normalt er disse, der måles i et analyselaboratorium.

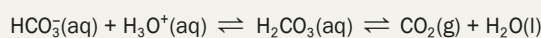
$$C_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$C_N = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

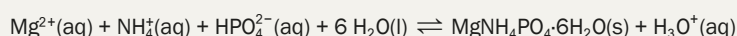
$$C_{Mg} = [\text{Mg}^{2+}]$$

Figuren viser dermed, hvor høj koncentrationen af ammonium, magnesium og fosfat skal være, før der dannes struvit. Struvit dannes, når den blå linje krydses. Opløseligheden af struvit er lavest omkring pH 10, men hvis man skal udfælde struvit fra rejektvand, vil man ofte vælge en lavere pH-værdi, for eksempel 7,5.

På den måde kan man undgå at udfælde andre uønskede salte og justere pH ved tilsætning af kemikalier. Man kan udfælde struvit ved at koncentrere opløsningen ved for eksempel membraner, hvorved alle koncentrationerne stiger (C_P , C_N og C_{Mg}). Vi bevæger os herved lodret opad i figuren. Man kan også tilsætte magnesiumsalte, hvorved C_{Mg} vokser. Igen bevæger vi os lodret opad i figuren. Endelig kan man øge pH, for eksempel ved at tilsætte en base typisk natriumhydroxid eller gennemboble væsken med luft. Hvis væsken gennembobles, fjernes carbondioxid, hvorved nedenstående ligevægt forskydes, og pH stiger.



Hvis pH øges, svarer det til, at vi bevæger os vandret mod højre på figuren. pH-værdien for spildevand er typisk 7 – 8, så ved udfældning af struvit vil fosfaten afgive en hydron, når der dannes struvit, hvorved pH falder under udfældningen. Det er derfor ofte nødvendigt at tilsætte natriumhydroxid under udfældningen for at fastholde pH.

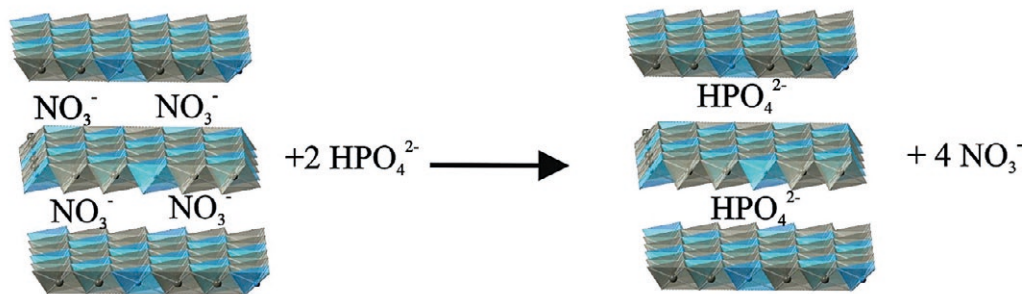


Videre læsning

C. A. Quist-Jensen, J.M. Sørensen, A. Svenstrup, L. Scarpa, T.S. Carlsen, H.C. Jensen, L. Wybrandt, M.L. Christensen, *Membrane crystallization for phosphorus recovery and ammonia stripping from reject water from sludge dewatering process*, Desalination 440 (2018), 156-160

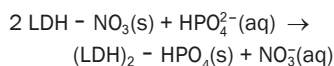
L. Vasenko and H. Qu, *Novel two-stage oxidation-crystallization technology for high purity calcium phosphates recovery from digester supernatant*, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 6 (2018), 2975-2982.

L. Lundehøj, J. Cellier, C. Forano and U.G. Nielsen, *Atomic level understanding of orthophosphate adsorption by magnesium aluminum layered double hydroxides – A multi-technique study*, Journal of Physical Chemistry C, 123 (2019), 24039-24050.



Indbygning af hydrogenphosphat i en MgAl-LDH ($\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ved ionbytning med nitrat. Vandmolekylerne, der er placeret mellem lagene, er udeladt.

ionbytning med nitrat.



Phosphat kan frigives igen ved at overføre LDH- HPO_4 til en basisk opløsning. Herved fås en opløsning med høj phosphatkonzentration, og LDH gendannes, så det igen kan bruges til at binde phosphat.

Vi har testet LDH til at genindvinde phosphat fra spildevand. Vores forsøg bekræfter, at LDH binder phosphat, og at LDH virker ved lavere pH, hvilket er attraktivt, da koncentrationen af carbonat falder med pH på grund af en fordelagtig forskydning af ligevægten (se faktaboks). Derfor kan vi sænke pH og opløse mere phosphat fra rejeckt vandet og på den måde binde mere end 75% af phosphaten i spildevandet.

Nye muligheder

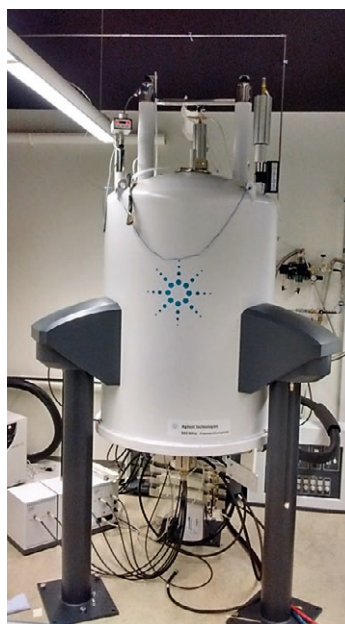
De nye teknologier, vi har udviklet i ReCoverP-projektet, gør det muligt at reducere kemikalieforbruget og samtidig producere meget rene phosphatforbindelser, der kan anvendes industrielt. Der er dog stadig nogle udfordringer inden teknologierne kan anvendes i stor skala. Vi er længst med oxidationsprocessen. På nogle renseanlæg har man allerede ozoneringsanlæg til at fjerne miljøfremmede stoffer i det rensede spildevand, og her vil det være oplagt at benytte ozon til oxidation. For de øvrige renseanlæg vil det være en billigere løsning at anvende hydrogenperoxid. Brugen af membraner og LDH kræver udvikling af nye materialer. Vi arbejder

derfor med at udvikle ny membran-typer, så energitabet under processen reduceres. På den måde vil vandets temperatur ikke ændre sig for hurtigt under fordampningsprocessen. Desuden arbejder vi på at forankre LDH til et bæremateriale, der vil gøre det nemt at fjerne LDH fra rejeckt vandet, når det har bundet phosphaten.

Det meste af det phosphat, som kommer med spildevandet, bindes i det aktive slam under rensprocessen, men ikke alt frigives i rådnetanken. I dag frigives der typisk 25-30 % af phosphaten til rejeckt vandet under udrådningen, hvilket begrænser den mængde pho-

sphat, der kan genindvindes som "rene" phosphatprodukter. Med en forbedret viden om de forskellige phosphatfraktioner og deres omsætning vil vi sikre, at meget mere phosphat optages i bakterierne, så genindvindingen af phosphat kan øges til 40-50 % i mange anlæg. De sidste 50-60 % af phosphaten vil fortsat bedst kunne udnyttes som biogødning i landbruget i form af afvandet slam.

I dag har vi kun fire anlæg i Danmark, hvor der genindvindes struvit fra rejeckt vand, da indtjeningsmulighederne for struvit stadig er ringe. Faktisk er den vigtigste grund til at genindvinde phosphat i dag, at de øvrige driftsomkostninger på renseanlæggene derved reduceres. Når struvit genindvindes under kontrollerede forhold sikrer man, at koncentrationerne af opløst phosphat, magnesium og ammonium holdes så lave, at der ikke sker uønsket struvituddædning, som kan medføre tilstopninger af rør, pumper og processtanke. Da det er dyrt at etablere genindvindingsanlæg, er det kun de større anlæg, hvor det økonomisk kan betale sig. Der sker dog en udvikling indenfor lovgivningen på gødningsområdet, som blandt andet kan medføre, at phosphatprodukterne fremover må anvendes til økologisk brug. Nye muligheder for brug af phosphatprodukterne, nye teknologier til genindvinding af phosphaten og ændrede priser på phosphat kan derfor på længere sigt betyde, at det bliver rentabelt at genindvinde phosphat fra langt flere anlæg end i dag.



Avancerede analysemetoder som fx NMR (Nuclear Magnetic Resonance) er brugt til analyser af væskefasen i aktivt slam i ReCoverP-projektet. Foto: Ulla Gro Nielsen.