



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Fakultetet for miljøvitenskap og teknologi
Institutt for miljøvitenskap

Masteroppgave 2014
60 stp

Gjenvinning av fosfor som struvitt ved Hias renseanlegg

Phosphorus recovery by struvite on Hias wastewater treatment plant

Hans Emil Glestad

Forord

Denne masteroppgaven ble utarbeidet for å finne potensialet for gjenvinning av fosfor ved Hias renseanlegg. Oppgaven er skrevet i samarbeid med Hias, Bioforsk Jord og Miljø og NMBU.

På Ås vil jeg rette en stor takk til mine gode veiledere Tore Krogstad fra IMV-NMBU og Anne Falk Øgaard fra Bioforsk Jord og Miljø. Takk for deres gode hjelp, diskusjoner og oppfølging undresveis. En stor takk til Bioforsk for lån av reaktortankene, disse bidro til at utråtningsforøket ble gjennomført på en god måte. Jeg vil videre takke Valentina Zivanovic for hjelpen med praktiske spørsmål og gjennomføringen av ICP-OES og Kurt R. Johansen for hjelp med gjennomføringen av vekstforsøket.

På Hias vil jeg rette en stor takk til mine dyktige veiledere Sondre Eikås og Torgeir Saltnes, med sitt store engasjement, støtte og oppfølging under gjennomføringen av denne oppgaven. Videre vil jeg rette en stor takk til Gjermund Sørensen som har vært en stor bidragsyter for gjennomføringen av arbeidet på Hias.

Til slutt vil jeg videre takke alle som har bistått til å gjøre denne oppgaven til en spennende og lærerik avslutting av studietiden på NMBU. Tusen takk til alle sammen.

Ås-NMBU, 13.05.14

Hans Emil Glestad

Sammendrag

Fosfor er et essensielt næringsstoff for vekst hos alle levende organismer og blir benyttet som gjødsel for å opprettholde dagens matproduksjon. Dagens utvinningsgrad av mineralsk fosfat vil føre til mangel på fosfor som mineralgjødsel, siden fosfor vil over tid blir dyrere og vanskeligere å utvinne. Økt bevissthet på at næringssaltet fosfor i form av mineralsk fosfat ikke er en fornybar ressurs, men helt essensielt for å opprettholde dagens matproduksjon gjør at gjenvinning av fosfor er et viktig miljø og matsikkerhetsspørsmål.

I dette studiet har det blitt sett på en metode for å gjenvinne fosfor fra avløpsvann på Hias i form av magnesium-ammonium-fosfat, kalt struvitt, ved bruk av en krystalliseringsprosess. Struvitt kan benyttes som et effektivt gjødselingsprodukt sammenlignet med mineralsk fosfat. Struvitt har lav løselighet i vann som fører til at struvitt frigir fosfor over lenger tid og reduserer fosfortapet til nærliggende vannkilder.

Analysene som ble utført i dette studiet var hydrolysering og utråtning av slam fra mekanisk rensetrinn fra hovedlinjen og biologisk rensed slam fra pilotprosjekt på Hias. Det utråtnede slammet ble driftet med en blanding som tilsvarte fullskala. Det ble parallelt driftet en reaktortank med kun biologisk rensed slam fra piloten for å se på hvordan dette ville påvirke potensialet til fosfor.

Slammet fra råtnetankene ble så fraksjonert for å bestemme hvordan fosforen var bundet etter drift i 85 dager. Slammet ble så avvannet og struvittfelling ble utført på rejektet. For å se på plantetilgjengeligheten til struvitten ble det utført et karforsøk i veksthus.

Resultatene fra utråtningsforsøket viste at fosforen ble gjort tilgjengelig ved å kutte ut kjemisk rensetrinn og benytte slam fra Piloten. På Hias ble 32% av fosforen gjort tilgjengelig med mekanisk og biologisk slam og 47% med kun biologisk rensed slam. Potensialet til slammet med innblanding fra mekanisk rensetrinn førte til et lavere tilgjengelighet av fosfor. Ved å optimalisere driften kan potensialet økes ved å se på resultatene fra kun biologisk rensed slam fra piloten.

Struvittforsøket viste sammenheng mellom tilsetning av magnesium og øking av pH og ble brukt for å finne det optimale området for utfelling av struvitt på Hias. Området ble funnet ved pH 8,5 og tilsetning av like mye magnesium som løst fosfor. Dette gir en fosforgjenvinning på 93% i form av struvitt. Det optimale området ble bestemt hvor det var størst grad av gjenvinning av fosfor, med minst mulig tilsetning av kjemikalier.

Det konkluderes med i dette studiet at en gjenvinningsgrad på 93% fosfor fra 32% tilgjengelig fosfat gir en gjenvinning av 16 tonn fosfor i året på Hias, som tilsvarer 127 tonn struvitt. Dette betyr at ved ca. 32% gjenvinning av fosfor på Hias, kunne bedriften i 2012 dekt ca. 0,2% av fosforbehovet i landbruket nasjonalt med resirkulert fosfor. Studiet viser at det finnes et godt potensiale for å gjenvinne store mengder fosfor på Hias i form av struvitt. Vekstforsøket viser at struvitten fra Hias har en lav utløsning av P fra struvitt. Struvitt utfelt i dette studiet passer dårlig som startgjødsel. Den langtidsvirkende effekten ble ikke detektert siden forsøket ble avsluttet for tidlig på grunn av tidsavgrensning.

Abstract

Phosphorus is an essential nutrient for growth in all living organisms and is used as a fertilizer to maintain current food production. In the near future, it is expected a shortage of phosphate rock due to more expensive and difficult recovery associated with phosphate rock mining. The increased awareness that phosphorus in the form of phosphate rock is not a renewable resource and essential to maintain current food production, makes the recycling of phosphorus an important environmental and food safety question.

This study has examined a method of phosphorus recovering from the wastewater treatment plant Hias in the form of magnesium-ammonium-phosphate, called struvite, using a crystallization process. Struvite can be highly effective as a fertilizer, compared with phosphate rock. Struvite has a low solubility in water, which causes struvite to releases phosphorus over a longer period and reduces phosphorus losses to nearby water sources.

The experiments conducted in this study were hydrolysis and digestion of sludge from the mechanical treatment on the main line and biologically sludge from the pilot project on Hias. The digested sludge was mixed with a composition equivalent to the treatment on Hias. Another reactor tank with only biologically sludge from the pilot was operated parallel to this study. The aim was to see how this affected the phosphorus potential.

The phosphorus that precipitated after the digestion sludge treatment (lasting 85 days), was extracted to characterize the phosphorus fractions in the sludge. The sludge was then dewatered and struvite crystallization was conducted on the liquid phase. To determine the availability of phosphorus for plants, struvite was used as a fertilizer in a greenhouse experiment.

The results showed that the digested sludge experiment made phosphors more available by removing the chemical sludge and make use of sludge from the pilot. The results showed that 32% of the phosphors was available for struvite precipitation in the mechanical and biological sludge. With only biological sludge the available phosphors was 47%. This shows that the phosphorus availability in the reactortank with mechanical treated sludge led to a lower potential. The result from the reactortank consisting of only biologically digested sludge showed that optimizing the operation could increase the potential.

The struvite crystallization showed a correlation between magnesium addition and increasing pH and was used to optimize the struvite precipitation at Hias. It was found at pH 8.5 and adding magnesium at

a 1:1 ratio with phosphate. This gave a 93% phosphorus recovery by struvite. The range that gave greatest recovery of phosphorus with a minimum addition of chemicals was determined as the optimal range for struvite precipitation.

This study concludes that 93% phosphorus recovery from 32% available phosphate is equivalent to 16 tonnes phosphorus recovery each year at Hias, this equals 127 tons of struvite. With about 32% phosphorus recovery on Hias, the wastewater treatment plant could in 2012 cover about 0.2% of the phosphorus required as a fertilizer nationally in Norway, with recycled phosphorus. The study shows that there is potential to recover large amounts of phosphorus at Hias by struvite crystallization. The growth experiment shows that struvite from Hias had a low release of phosphorus for plants. This study shows that Struvite fits badly as a start fertilizer. The long-term effect was not detected since the experiment was terminated because of time limitations.

Innholdsfortegnelse

Forord.....	i
Sammendrag	ii
Abstract	iv
Innholdsfortegnelse	1
Ordliste.....	3
1. Innledning	4
1.1 Fosfor	4
1.2 Fosforrensing ved avløpsanlegg.....	5
1.211 Kjemisk fosforfjerning	5
1.212 Biologisk fosforfjerning (Bio-P)	5
1.3 Fosforgjenvinning.....	7
1.4 Utfellingsreaktorer	7
1.5 Hedmark Interkommunale Avløpssamband (Hias)	8
1.511 Mekanisk rensing	9
1.512 Biologisk rensing	9
1.513 Kjemisk rensing	10
1.514 Slambehandling.....	10
1.515 Dagens situasjon ved Hias.....	12
1.516 Forsøksanlegget	12
1.6 Formål	13
1.7 Hypoteser.....	14
1.8 Avgrensninger	15
2. Teori	15
2.1 Struvitt	15
2.111 Løselighet	16
2.112 Metningsgrad	20
2.113 Induksjonstid.....	22
2.114 pH.....	23
2.115 Krystallisering.....	24
2.116 Tilstedeværelse av andre komponenter	25
2.2 Anaerob utråtning av slam.....	26
2.211 Mikroorganismene.....	26

2.212 Energiproduksjon fra slam	28
2.3 Røntgen mikroanalyse (SEM EDX).....	28
2.311 Kvalitativ røntgen mikroanalyse	29
2.312 Kvantitative røntgen mikroanalyser	30
2.4 Næringsbehov hos planter.....	30
2.411 Gjødsling av planter	32
3. Materialer og metoder.....	33
3.1 Utførelse ved Hias.....	33
3.11 Utråtning av slam	33
3.12 Termisk hydrolyse	34
3.13 Laboratorieanalyser på Hias	35
3.2 Utførelse ved NMBU	36
3.21 Løst uorganisk P	36
3.22 Totalanalyser.....	36
3.23 Fraksjonering.....	36
3.24 Struvittfelling.....	38
3.25 Vekstforsøk	39
4. Resultater	40
4.1 Utråtning av slam	40
4.2 Fraksjonering.....	45
4.221 Hias renseanlegg	46
4.222 Termisk hydrolysering.....	48
4.223 Utråtningsforsøket.....	49
4.3 Struvittfelling.....	51
4.4 Vekstforsøk	53
5. Diskusjon	55
5.1 Utråtning av slam	55
5.2 Fraksjonering.....	59
5.211 Hias renseanlegg	59
5.212 Termisk hydrolysering.....	60
5.213 Utråtningsforsøket.....	61
5.3 Struvittfelling.....	63
5.4 Vekstforsøk	66

6. Konklusjon.....	67
7. Anbefaling	68
8. Referanser.....	70
Vedlegg 1: Drift av råtnetanker.....	I
Vedlegg 2: Sertifisert referansemateriale.....	III
Vedlegg 3: SEM EDX fra BT Mg:OP 1:1.....	IV
Vedlegg 4: SEM EDX fra MBT Mg:OP 1:1	VIII

Ordliste

Al:	Aluminium	FBR:	Fluidized bed reactor
P:	Fosfor	SS:	Suspendert stoff
K:	Kalium	KOF:	Kjemisk oksygenforbruk
N:	Nitrogen	Ksp:	Løselighetskonstanten
Ca:	Kalsium	Kso:	Aktivitetløselighetskonstanten
Mg:	Magnesium	K _i :	Likevektskonstanten
Fe:	Jern	c*:	Molarløseligheten
NH ₄ :	Ammonium	C _{T,i} :	Den totale konsentrasjonen
OP:	Orthofosfat (PO ₄ ³⁻)	Pcs:	Betinget løselighet
Al(OH) _{3(s)} :	Aluminiumhydroksid	Pso:	Analytiske molarkonsentrasjonen
Bio-P:	Biologisk fosforfjerning	S:	Supermettheten
PAO:	Fosforakkumulerende organismer	SEM EDX:	Røntgen mikroanalyse
poly-P:	Polyfosfat	ICP-OES:	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spec
VFA:	Flyktige fettsyrer	BT:	Reaktortank matet med kun Bio-P slam
PHA:	Poly-β-hydroxyalkonate	MBT:	Reaktortank matet med 20% mekanisk og 80% Bio-P slam
AAR:	Air- agitated reactor		

1. Innledning

Avløpsvann har tidligere blitt betraktet som et avfallsprodukt som må renses slik at vann og slam kan føres tilbake til naturen uten å forurense [1]. Det økende behovet for gjødsel til matproduksjon har ført til at dette synet har blitt forandret [1]. Økt bevissthet på at næringssaltet fosfor i form av mineralsk fosfat ikke er en fornybar ressurs, men helt essensielt for å opprettholde dagens matproduksjon gjør at gjenvinning av fosfor er et viktig miljø og matsikkerhetsspørsmål.

1.1 Fosfor

Fosfor (P) er et essensielt næringsstoff for vekst hos alle levende organismer og danner sammen med nitrogen (N) og kalium (K), nøkkelnæringsstoffene for all plantevekst[2, 3] Hovedkilden til verdens P stammer fra utvinning av mineralsk fosfat, som blir sett på som en begrenset og ikke fornybar ressurs [4]. Dagens fosfat reserver (tabell 1.1) viser at ved dagens utvinningsgrad (2011) vil alle kjente fosforreserver være slutt innen ca 300 år, men det beregnes at dette vil skje tidligere siden det forventes en økning av utvinningsgraden av fosfat [5].

Tabell 1.1 - Globale fosfatreserver [5]

Land	Utvinning 2011 (1000 tonn)	Reserver (1000 tonn)
USA*	28,000	1,400,000
Algerie	1,500	2,200,000
Kina*	81,000	3,700,000
Jordan	6,500	1,500,000
Marokko	28,000	50,000,000
Russland	11,200	1,300,000
Sør Afrika	2,500	1,500,000
Syria	3,100	1,800,000
Verden totalt (avrundet)	198,000	67,000,000

* Reserver oppbrukt innen 50 år

På verdensbasis blir nesten 90% av den mineralske fosfaten brukt som kunstgjødsel i jordbruket [6]. Jordbruket er avhengig av å bruke kunstgjødsel for å opprettholde dagens matproduksjon og dette vil innen 50 år resultere i mer konkurranse for tilgang på P [7]. Samtidig har prisen på P steget betydelig i løpet av 5 år på grunn av økende energikostnader budent til utvinningen av mineralsk fosfat og fordi P er en begrenset ressurs [3].

1.2 Fosforrensing ved avløpsanlegg

I avløpsvann finnes P som organisk bundet P eller uorganisk P, den uorganiske P kan deles inn i: orthofosfat (OP) (PO_4^{3-}) og polyfosfat ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ og $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) [1]. Høye utslipp av P til vannforekomster vil føre til algeoppblomstring (eutrofiering), som kan skape høy fiskedødelighet [1, 7]. For å unngå utslipp som fører til eutrofiering og forsuring har kommunale avløpsanlegg minste krav for utslipp av total P (Tot-P) [1].

1.211 Kjemisk fosforfjerning

Tradisjonelt har de fleste renseanlegg i Norge siden 1970 tallet blitt utstyrt med kjemisk rensetrinn for å fjerne P [1]. Forsøk viste at optimal kjemikalietylsetning, flokkulering og fnokkseparasjon ga gode resultater for fjerning av P [1]. Problemet med kjemisk felling av P er at næringssaltet sitter hard bundet til fellingsmidlet og dermed er dårlig tilgjengelig for planter [8]. Overdosering fører også til at overskuddskjemikalier binder P på landbruksområder ved spredning av slam, dermed kan slammet ha en negativ gjødslingsverdi med tanke på tilgjengelig P for planter [8].

Dette kan føre til akkumulering av P i jordoverflaten som kan føre til en potensiell miljørisiko ved erosjon [8]. Ved erosjon føres den utfelte P til vann og vassdrag og kan dermed bidra til økt eutrofiering. Selv om P er utilgjengelig for planter, kan blågrønnalger ta opptil 75% av den uorganiske P ved optimale vekstforhold [8].

Dagens avløpsslam fra renseanlegg med kjemisk rensetrinn spres i dag på landbruksområder i tråd med gjødselveforskriften. Økt bevissthet og internasjonal fokus på miljø og bærekraft skaper derfor nye utfordringer for avløpsbransjen i form av håndtering av nærigstoffer og spredning av slam. Denne forskriften har vært under revisjon og skulle etter planen vært lagt frem i andre kvartal 2012, men er utsatt inntil videre [9]. Dagens forskrifter tillater 2 tonn tørrstoff per dekar, men anbefalingen til gårdbrukere er å gå ned i mengde på grunn av høyt fosforinnhold [9].

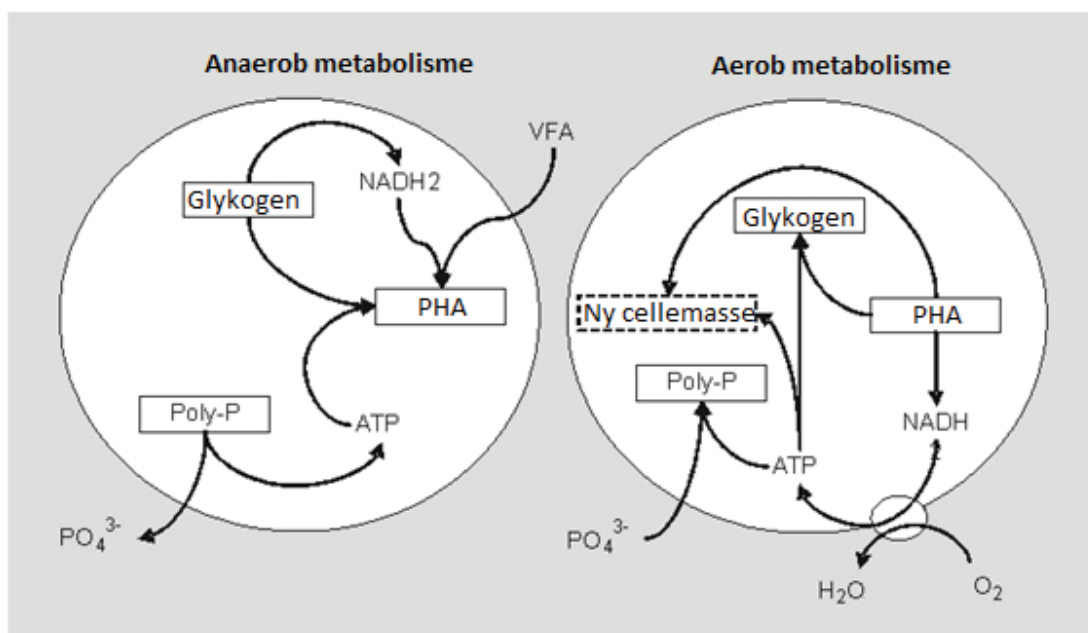
1.212 Biologisk fosforfjerning (Bio-P)

Bio-P ble tilfeldig oppdaget rundt 1960 hvor det ble observert et større fosforopptak en vanlig i et aktivt slamanlegg [10]. Det økte opptaket av P ble kalt luksusopptak og på 1970 tallet fant forskere ut at Bio-P prosessen var relatert til vekslende aerobe og anaerobe forhold [10]. Metoden har blitt videreutviklet, men utgangspunktet for den store interessen var at prosessen reduserte behovet for bruk av kjemikalier og dermed reduserte slamproduksjonen på renseanlegg [11].

Det som står for luksusopptaket kalles fosforakkumulerende organismer (PAO). PAO vil vekselvis slippe en mengde P og deretter ta opp og lagre en større mengde av det uorganiske PO_4^{3-} som polyfosfat (poly-P), og dermed fjerne P fra avløpsvannet via slammet [12]. For å utføre jobben må PAO bli utsatt for vekslende anaerobe og aerobe forhold.

I anaerobe forhold vil PAO frigi PO_4^{3-} forutsatt at de har tilgang på flyktige fettsyrer (VFA). VFA er en lavmolekylært lett nedbrytbar organisk forbindelse som finnes i innløpsvannet eller blir produsert i anaerobe forhold ved hjelp av fermentering av lett biologisk nedbrytbart stoff [11]. PAO benytter poly-P til å danne ATP og frigir PO_4^{3-} i form av ATP inne i cellen, denne energien benyttes sammen med glykogenlageret og opptak av VFA til å danne poly- β -hydroxyalkonate (PHA) (fig 1.22) [12]. PHA benyttes av organismen som et energilager for nytt opptak av PO_4^{3-} og vekst [12].

Når avløpsvannet entrer den aerobe sonen vil avløpsvannet inneholde lite løst organisk materiale, men PAO vil ha lagret store PHA-reserver. Dette gjør at PAO får et konkurransefortrinn i forhold til andre heterotrofe bakterier, siden vanlig heterotrofe bakterier mangler evnen til å ta opp organisk materiale i anaerob sone [12].



Figur 1.22 – Metabolismen til PAO under anaerobe og aerobe forhold [13]

PAO har i den aerobe sonen tilgang på oksygen som en elektronakseptor og vil dermed sette i gang med vekst ved å benytte seg av PHA. Dette initieres ved at PAO danner ATP fra PHA gjennom elektrontransportfosforylering, samtidig som glykogen overtar plassen til PHA gjennom glukoneogenese

[12]. De økte energilagrene fra den metabolske aktiviteten og vekst fører til at PAO øker sin kapasitet for opptak av PO_4^{3-} [12]. Dette resulterer i at PAO tar opp den frigitte PO_4^{3-} i den aerobe sonen, pluss PO_4^{3-} som allerede var tilstede i avløpsvannet.

1.3 Fosforgjenvinning

Optimal Bio-P-rensing vil føre til fjerning av P i avløpsvannet, men P innholdet i slammet vil være så høyt at en slammengde som er praktisk å spre i landbruksområder gir overdosering av P. For å oppnå en mer balansert P tilførsel ved slambruk i jordbruket må P gjenvinnes fra slammet uten at dette fører til at det blir utilgjengelig for plantevekst.

En anbefalt metode for å utvinne P fra renseanlegg er i form av magnesium-ammonium-fosfat, kalt struvitt, ved bruk av en krystalliseringsprosess [14]. Denne teknologien kan i et vidt perspektiv klassifiseres som en selektiv ionebytting med utfelling i en reaktor [15]. Struvitt som fosformineral er letthåndterlig og ødelegger ikke slamegenskapene i slambehandlingen [16].

Struvitt har tidligere blitt sett på som et problem av avløpsbransjen fordi ukontrollert krystallisering har ført til tette rør og skader på utstyr i renseanlegg [7]. Den uønskede dannelsen av struvitt har en tendens til å foregå i områder med høy turbulens: vinkler i rørsystem, pumper og separerings trinn [17]. Hypotesen i dette studiet er ved kontrollert utfelling kan struvitt være en økonomisk lønnsom prosess for flere renseanlegg i Norge på grunn av den reduserte kostnaden ved bruk av fellingskemikalier i renseprosessen [3]. Fjerning av P fra slammet viser seg også å kunne forbedre avvanningsevnen til slammet [7].

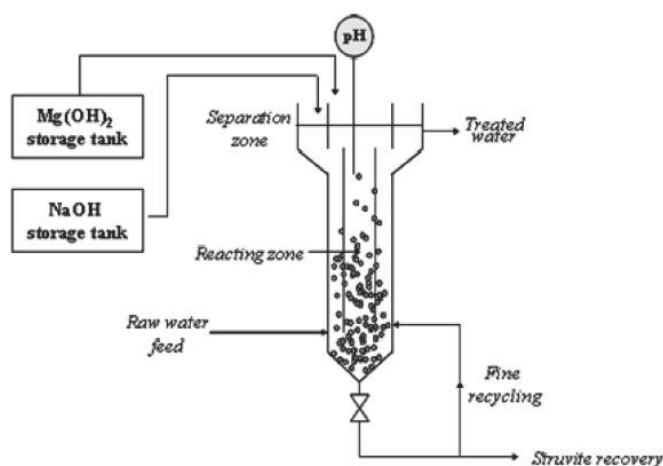
Struvitt kan benyttes som et effektivt gjødslingsprodukt sammenlignet med mineralsk fosfat [3]. Struvitt har lav løselighet i vann som fører til at struvitt frigir P over lenger tid og reduserer fosfortapet til nærliggende vannkilder [17]. En forutsetning for hvor stor den økonomiske lønnsomheten ved struvittfelling blir, bestemmes ut fra tilgangen på en billig magnesiumkilde [16].

1.4 Utfellingsreaktorer

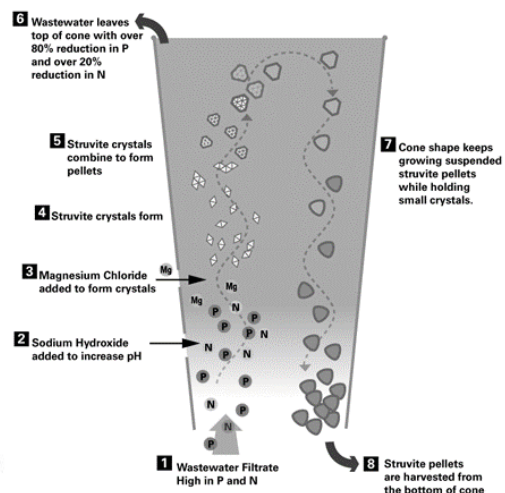
De vanligste utfellingsreaktorene for krystallisering av struvitt er air- agitated reactor(AAR) (fig 1.41) og fluidized bed reactor (FBR) (fig 1.42) [18]. I disse reaktorene tilsettes Mg-salt for å nå ønsket molarforhold av Mg:P:N og pH justeres med NaOH [18]. Når disse endringene er utført kan struvittpartikler dannes spontant.

I AAR vil vekst foregå ved interaksjon mellom partikler [18], mens i FBR vil vekst oppstå ved kontakt på et frømateriale som utgjør det initielle vekstområdet [15]. Suspensjonen som inneholder partikler blir

kontrollert enten ved en væskestrømningshastighet eller en oppstrøms sirkulasjon bestående av luft [15]. Dette fører til at partiklene er i konstant bevegelse og oppfører seg som en tett væske [15].



Figur 1.41 – Skjematisk fremstilling av AAR fra Ueno og Fujii (2001) [15].



Figur 1.42 – Skjematisk fremstilling FBR fra Multiform Harvest [19]

Reaktortankene mates ved at substratet entrer tanken i bunnen av kolonnen, typiske medier kan variere fra utråtnet slam til forskjellig væsker. AAR benytter seg av en oppstrøms sirkulasjon bestående av luft som fører til en uniform fluidisering av partikler[15], mens FBR benytter seg av en væskestrøm. Dette hindrer de voksende struvittpartiklene i å synke til bunnen av reaktortanken. Hastigheten til oppstrømmen avtar fra bunnen og oppover i kolonnen, noe som fører til at den behandlede væsken kan fjernes ved toppen av kolonnen uten å miste eller påvirke struvittkrystalliseringen [15].

Når struvittpartiklene når en bestemt størrelse i AAR vil de legge seg på et bestemt nivå i kolonnen, avhengig av oppstrømmen, og kan hentes ut i batcher [15]. I FBR vil partiklene synke tilbake til bunnen og hentes ut i batcher. Dette betyr at reaktortankene fungerer med en kontinuerlig væskefase og batcher for den faste fasen [15].

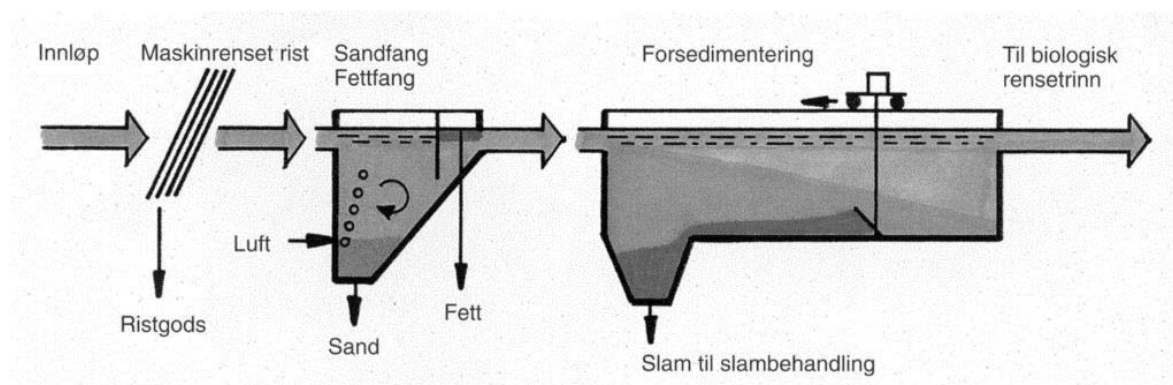
1.5 Hedmark Interkommunale Avløpssamband (Hias)

Formålet til Hias renseanlegg er å rense avløpsvannet til Hamar, Stange, Ringsaker og Løten kommune [20]. Når avløpsvann blir renset dannes et semifast og næringsrikt produkt som kalles avløpsslam [7]. Av den totale innløpsmengden på et renseanlegg representerer bare avløpsslammet noen få prosent, men står ofte for over 50% av driftskostnadene til et renseanlegg [7]. Derfor har rensemetodene og slambehandlingsmetodene som benyttes på et renseanlegg stor økonomisk innflytelse med tanke på

driftskostnader. Renseprosessen består i dag av tre trinn; mekanisk, biologisk og kjemisk rensing, disse har henholdsvis i hovedoppgave å fjerne partikler, organisk materiale og fosfor fra avløpet [20].

1.511 Mekanisk rensing

Hovedmålet til mekanisk rensing er å separere partikler fra avløpsvannet og deretter fjerne suspendert stoff (SS) og organisk stoff [1]. Mekanisk slam består for det meste av organisk materiale og har en tørrstoffprosent på rundt 1-2%.

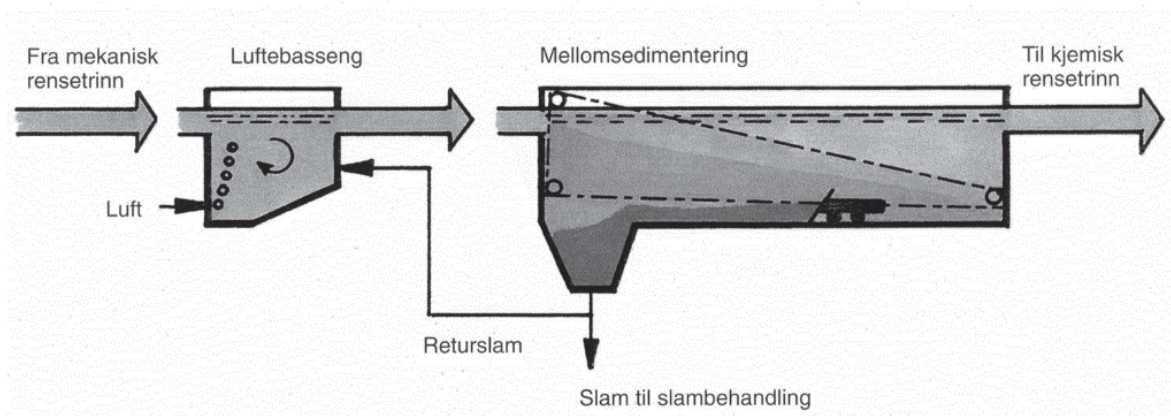


Figur 1.51 – Mekanisk rensing på Hias [20]

1.512 Biologisk rensing

Biologisk rensing benytter mikroorganismer til å fjerne organisk stoff, samt nitrogen og P, ved å bruke avløpsvannet som næring ved aerobe og anaerobe prosesser [1, 20]. Bakteriene skal i hovedsak fjerne løst organisk stoff, men fjerner også ammonium ved å omdanne ammonium til nitrat (nitrifikasjon) og videre til nitrogengass (denitrifikasjon) [1].

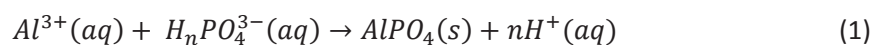
På Hias (figur 2.12) havner avløpsvannet først i et luftbasseng hvor luft blåses inn og mikroorganismene får vokse under aerobe forhold [20]. Mikroorganismene som føres med vannstrømmen over til sedimenteringstanken vil synke til buns [20]. I sedimenteringsbassenget skrapes bunnslammet til fordypningen i bassenget og noe av slammet pumpes tilbake til luftbassenget, mens resten pumpes ut til slambehandling. Tørrstoffprosenten på slammet fra biologisk rensing ligger på ca. 0,6%.



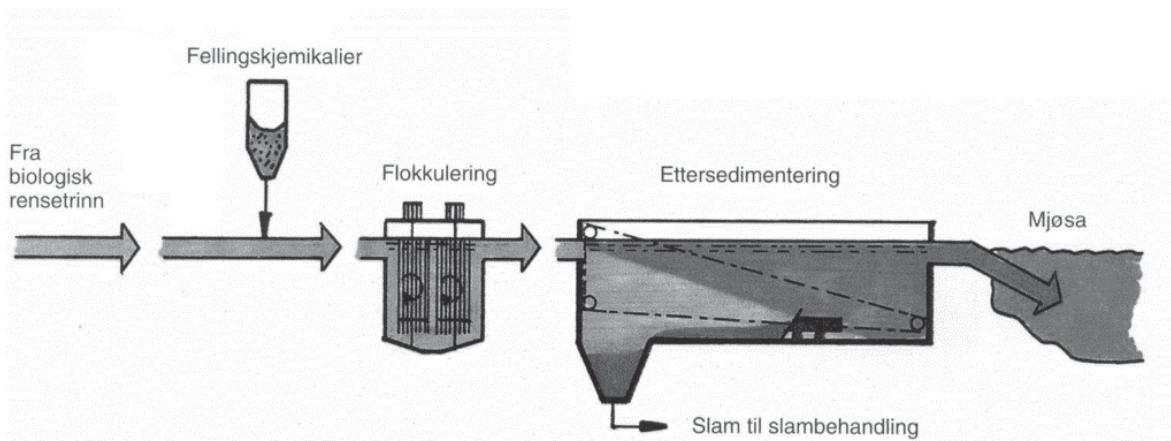
Figur 1.52 – Biologisk rensesrinn på Hias[20]

1.513 Kjemisk rensing

I det kjemiske rensesrinn skal det fjernes P ved å tilsette aluminiumsulfat (figur 2.13) [20].



Fellingskjemikaliet fører til koagulering av partikler og utfelling av fosfor i små partikkelaggregater [1]. Partiklene bygges større ved flokkulering gjennom omrøring av vannmassen, for så å bli separert ved hjelp av sedimentering [1]. I ettersedimentering faller partiklene til bunns og pumpes til slambehandling [20]. Tørrestoffprosenten på kjemisk slam ligger på ca. 0,4%.



Figur 1.53 – Kjemisk rensing[20]

1.514 Slambehandling

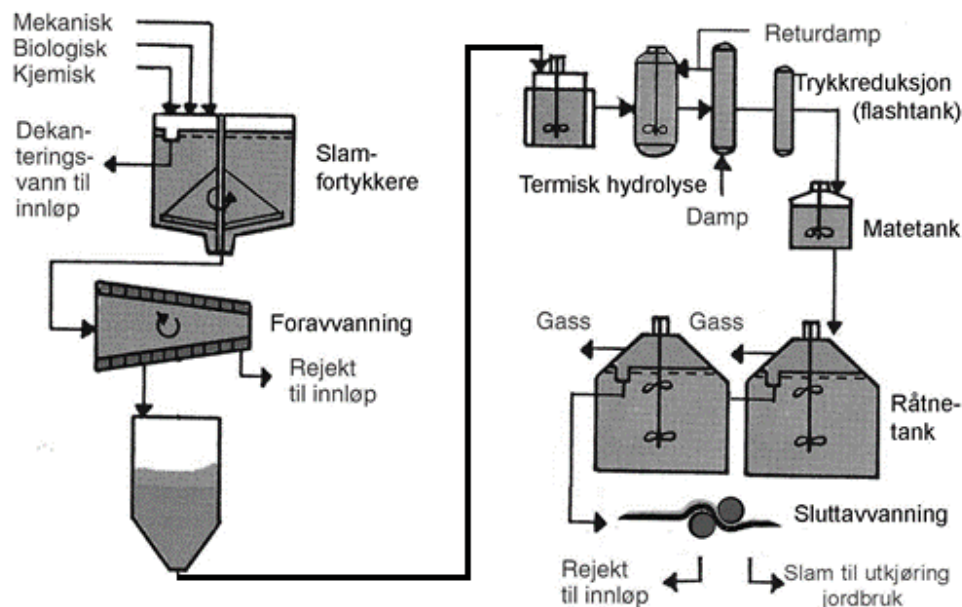
Slammet som fjernes fra avløpsanlegget inneholder store mengder vann, det lukter og kan være smittefarlig [1]. Hensikten til slambehandlingen er å få slammet over på en tilstand som ikke er skadelig

for miljøet og kan utnyttes som en ressurs [1]. På Hias havner slam fra rensetrinnene først i slamfortykkeren (figur 2.14). Slammet har nå et tørrstoffinnhold på ca. 1% og skal opp på ca. 2,5% før det går videre til foravvanningen [20].

I foravvanningen fjernes mer vann fra slammet til tørrstoffinnholdet er på ca. 15%, hvis egenskapene til slammet gjør at avvanningen er vanskelig kan sentrifuge benyttes [20]. Det er energikrevende å varme opp vann, derfor er denne prosessen viktig for at den påfølgende termiske hydrolysen skal bruke så lite energi som mulig.

I den termiske hydrolysen blir slammet kvernet opp for så å bli varmet opp til ca. 160 grader ved hjelp av vanddamp [20]. Den termiske hydrolysen gjør at det organiske materialet brytes ned og blir lettere tilgjengelig for mikroorganismer og slammet blir sterilt [20]. I råtnetanken blir det sterile slammet fra hydrolysen matet til mikroorganismene som omdanner organisk materiale til biogass [20]. Hver råtnetank er på 1300m³ og blir matet med 52m³ om dagen som da tilsvarer at hver tank har en omløpstid på 25 dager.

Til slutt gjennomgår slammet en sluttavvanning hvor rejektet pumpes tilbake til avløpsrensingen og slammet havner i containere, klare for å kjøres til brukere [20].



Figur 1.54 – Slambehandling på Hias [20]

1.515 Dagens situasjon ved Hias

Dagens situasjon er at Hias benytter forholdsvis mye fellingskjemikalier (PAX 18) i det kjemiske rensetrinnet, i forhold til mengde P som fjernes [10, 20]. I 2012 brukte Hias ca 1000 tonn kjemikalier i forbindelse med P fjerning, dette tilsvarer en utgift på ca 2,2 millioner kr [10]. Dette fører til et overskudd av aluminium i slammet og P sitter veldig hardt bundet [8]. Studier gjort av Sørensen i 2013 vist at Hias rensset ca 50 tonn P i 2012, men på grunn av bruk av fellingskjemikalier var kun 10% av dette ikke bundet til Al [10].

Det norske forbruket av kunstgjødsel for vekstsesongen 2010-2011 var 8900 tonn P [21], mens det i 2011 ble det rensset ca 2600 tonn P fra Norsk avløpsvann[22]. Dette betyr at ved 100% gjenvinning av P, kan avløpsbransjen dekke nesten 30% av P behovet til norsk landbruk.

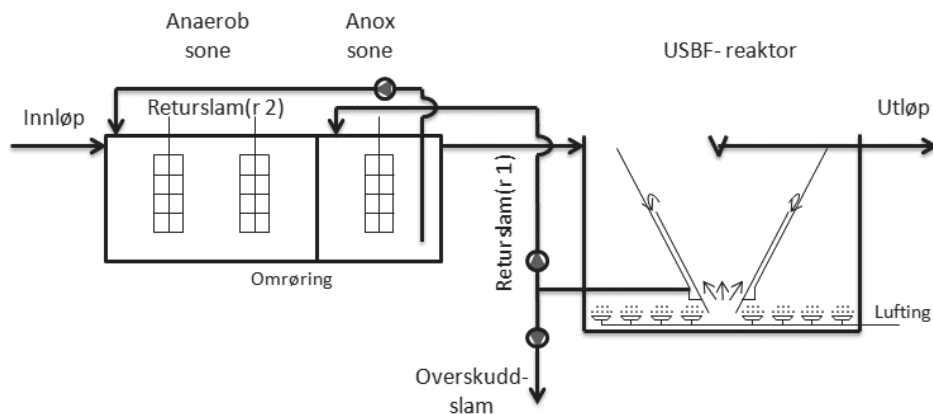
Samtidig har Norge forpliktet seg til å innføre EU's vannrammedirektiv innen 2016 [23].

Miljømålsetningen til direktivet er å føre alt vann tilbake til sin naturlige tilstand, både økologisk og kjemisk [23]. Dette kan føre til utfordringer for dagens bruk av fellingskjemikalier ved norske renseanlegg siden slammet inneholder store mengder fellingskjemikalier.

1.516 Forsøksanlegget

Med utgangspunkt i dagens situasjon startet Hias med et forskningsprosjekt der de jobbet med biologisk P fjerning. Prosjektet ble satt i gang høsten 2011 og skal avsluttes høsten 2013. Forsøksanlegget er bygget etter samme prinsipper som biologisk rensetrinn på Hias, men nedskalert 125 ganger i forhold til hovedlinjen [10].

Målet med prosjektet er innen en 10 årsperiode å resirkulere fosfor på en bærekraftig måte uten bruk av kjemisk rensetrinn [10]. Forsøksanlegget benytter seg et aktivt slam til å fjerne P og organisk stoff. Et aktivt slamlegg består av to hovedprosesser som er bioreaktor etterfulgt av slamseparasjon [10].



Figur 1.56 – Forsøksanlegget på Hias [10]

1.6 Formål

Det har i forkant av oppgaven blitt satt i gang et studium på Hias som ser på nye utforminger for rensing av avløpsvann med kun mekanisk og biologisk rensing. Dette medfører at mindre grad av P blir metalbundet og større grad av P i slammet blir løst og organisk bundet.

Denne oppgaven blir en videreføring av det studiet og skal ta for seg gjenvinning av P i slammet fra forsøksanlegget hvis det hadde blitt brukt som endelig rensetrinn i fullskala.

Oppgaven vil ta for seg slambehandlingen etter mekanisk og biologisk rensetrinn og slambehandlingen utføres i henhold til driften som utføres på Hias. Dette utføres ved å bruke samme metoder som ved hovedlinjen på Hias. Slambehandlingen vil bestå av å nedskalere og gjennomføre et utråtningsforsøk ved å pøse slam fra råtnetanken på hovedlinjen på Hias, dette kan gi et godt inntrykk på hvordan potensialet forandrer seg.

Prøver vil bli tatt underveis i utråtningsforsøket for å kartlegge forandringene til P, og slammet fraksjoneres til slutt for å bestemme endelig status.

Fraksjoneringsstudiet har som mål å gi et bedre innblikk i hvordan P er bundet og hvor stort potensialet for struvitt er. Fraksjonering blir utført på hovedlinjen på Hias, råtnetankene, og på termisk hydrolysering. Ved å fraksjonere fosforinnholdet skal det kunne fortelle noe om potensialet for en tilsvarende fremtidig drift.

Det overordnede målet med dette studiet er å finne potensialet for gjenvinning av fosfor som struvitt ved Hias. Potensialet skal bestemmes ved å finne det optimale området for utfelling av struvitt som gir størst mulig grad av gjenvinning av fosfor ved minst mulig tilsetning av kjemikalier.

For å nå hovedmålet må følgende delmål utføres:

- Hydrolysering og utråkning av slam fra mekanisk og biologisk rensetrinn i en blanding som tilsvarer fullskala
- Fraksjonere slam for å bestemme hvordan fosfor er bundet og gi inntrykk av potensialet
- Slam fra utråkningen avvannes og struvittfelling utføres på rejektet
- Karforsøk i veksthus for å teste plantetilgjengeligheten av P i struvitt

1.7 Hypoteser

Hypotese 1:

Det er et godt potensial for gjenvinning av fosfor som struvitt ved Hias

Hypotese 2:

Termisk hydrolysering av slam fra kun biologisk rensetrinn og en blanding av slam fra mekanisk og biologisk rensetrinn vil øke OP potensialet. Termisk hydrolyse vil sprengje cellestrukturen til POA i det biologiske slammet og dermed frigjøre større mengder P som blir gjort tilgjengelig og kan øke potensialet for struvittfelling

Hypotese 3:

Mating med hydrolysert slam uten kjemisk rensetrinn øker OP potensialet i reaktortankene.

Hypotese 4:

Gjenvinning av løst P vil bestå av pH justering og magnesiumtilsetning, det skal være mulig å gjenvinne over 90% av OP som struvitt.

1.8 Avgrensninger

Maksimal tid for utråkning av slam vil bli frem til desember på grunn av tidsavgrensningen for utførelse av oppgaven. Derfor vil det kunne oppstå en situasjon hvor denne prosessen må avsluttes før endelig potensial har blitt funnet.

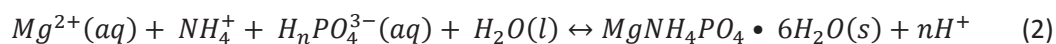
Utforming og valg av utfellingstank for struvitt er et viktig punkt i den totale prosessen for gjenvinning av fosfor i slammet ved Hias. På grunn tidsavgrensningen blir det i det i dette studiet ikke fokusert på utforming og valg av utfellingsreaktor for struvitt bortsett fra å bli nevnt i innledning og teorien.

Utførelsen av vekstforsøket vil bestå av en innhøsting etter ca. 3-4 uker, siden forsøket ble satt i gang i starten av mars. Da struvitt har lav løselighet i vann kan det forventes at den vil ha en langtidsvirkende effekt i forhold til kunstgjødsel. Denne effekten vil ikke kunne detekteres i dette vekststudiet.

2. Teori

2.1 Struvitt

Struvitt er et hvit orthorhombic krystall med en molarforholdet 1:1:1 mellom magnesium, ammonium og fosfat og dannelse er vist i ligning (2) [16]. En oppsummering over hovedegenskapene til struvitt er vist i tabell 2.1.



Tabell 2.1 – Egenskaper til struvitt

Parametere	
Kjemisk navn	Magnesium ammonium fosfat hexhydrate
Formel	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
Molekylærvekt	245,41 g.mol ⁻¹
Farge	Hvit
Krystallstruktur	Orthorhombic (romgruppe Pmn2 ₁): PO ₄ ³⁻ tetraedra, Mg(H ₂ O) ₆ ²⁺ oktaedra og en NH ₄ ⁺ gruppe holdt sammen av hydrogenbånd[24]
Tetthet	1,1711g cm ⁻¹
Løselighet	Lav i vann: 0,018 g.100ml ⁻¹ på 25°C, Høy i syre: 0,33 g.100ml ⁻¹ på 25°C i 0,001 N HCL; 0,178 g.100ml ⁻¹ på 25°C i 0,01 N HCL [15]
ΔH°_f	-880.0 kcal.mol ⁻¹ [18]

Krystalliseringsprosessen til struvitt, i likhet med alle andre krystalliseringer, er termodynamisk ustabil og ønsker å gå mot en stabil tilstand gjennom utfelling og krystallvekst [3]. Hovedparametere som har

mest innvirkning på struvittkrystalliseringen er metningsgraden til løsningen, pH, temperatur og trykk [3, 7].

2.111 Løselighet

Løselighet er en av hovedparameterne til en løsnings termodynamiske egenskaper.

Løselighetskonstanten K_{sp} indikerer løseligheten til et ionisk stoff: desto lavere verdien til K_{sp} , desto mindre løselig er stoffet i vann [25]. K_{sp} kan uttrykkes som [15]:

$$K_{sp} = [A^{z+}]^a \times [B^{z-}]^b \quad (3)$$

hvor $[A^{z+}]$ og $[B^{z-}]$ er den totale konsentrasjonen av ion i løsningen, og z^+ og z^- er valenser til det gitte ionet.

For å beskrive løseligheten til et stoff benyttes molarløseligheten (c^*), antall mol per liter [25]. Ved en gitt K_{sp} verdi kan c^* beregnes ved se på relasjonen mellom K_{sp} uttrykket og antall ioner [25]:

Tabell 2.11 Relasjon mellom løselighetskonstanten (K_{sp}) og Molarløselighet (c^*) [25]

Stoff	K_{sp} uttrykk	Kation	Anion	Relasjon mellom K_{sp} og c
AB(s)	$[A^{z+}]^a[B^{z-}]^b$	a	b	$K_{sp} = (c^*)^{a+b}$ $c^* = \left(\frac{K_{sp}}{a^a b^b}\right)^{\frac{1}{a+b}}$

Ligning (4) og relasjonen mellom K_{sp} og c^* gitt i tabell 2.11 gir følgende uttrykk for struvitt:

$$K_{sp} = [Mg^{2+}] \times [NH_4^+] \times [PO_4^{3-}] \text{ og } C^* = \left(\frac{K_{sp}}{1}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

I avløpsvann vil magnesium, ammonium og fosfat være tilstede på forskjellige former. Konsentrasjonen av disse vil ha en avgjørende betydning for potensialet for dannelsen av struvitt. For å beregne løseligheten til struvitt må det derfor tas hensyn til de forskjellige formene. I de fleste løsninger vil en eller flere av følgende tilfeller oppstå, avhengig av løsningsens pH [7]: H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $MgH_2PO_4^+$, $MgHPO_4$, $MgPO_4^-$, $MgOH^+$, Mg^+ , NH_4^+ og NH_3 . Den totale konsentrasjonen ($C_{T,i}$) kan beregnes på følgende måte [7, 17]:

$$C_{T,Mg} = [Mg^{2+}] + [MgOH^{2+}] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] \quad (5)$$

$$C_{T,NH_4} = [NH_3] + [NH_4^+] \quad (6)$$

$$C_{T,PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] \quad (7)$$

Den termodynamiske likevekten for de forskjellige kompleksene er vist i tabell 2.12, hvor i representerer ioneaktiviteten i forhold til konsentrasjonen $[i]$ til hvert kompleks, vist i ligning (8), hvor K_i er likevektskonstanten for gitt kompleks [7, 17]. Den termodynamiske likevekten er avhengig av løsningsens pH gjennom ionekonsentrasjonen av H^+ og OH^- , forutsatt at ioniseringskonstanten til vann (K_w) er lik 10^{-14} [7, 17].

$$i = [i] \times \gamma_i \quad (8)$$

Tabell 2.12 – Termodynamisk likevekt (K_i) for hvert kompleks, forutsatt at ioniseringskonstanten til vann (K_w) er lik 10^{-14} [7, 17]

Likevekstligning	K_i verdi
$\frac{\{Mg^{2+}\} \times \{OH^{-}\}}{\{MgOH^{+}\}} = K_{MgOH}$	$10^{-2,56}$
$\frac{\{Mg^{2+}\} \times \{PO_4^{3-}\}}{\{MgPO_4^{-}\}} = K_{MgPO_4}$	$10^{-4,80}$
$\frac{\{Mg^{2+}\} \times \{HPO_4^{2-}\}}{\{MgHPO_4^{-}\}} = K_{MgHPO_4}$	$10^{-2,91}$
$\frac{\{Mg^{2+}\} \times \{H_2PO_4^{-}\}}{\{MgH_2PO_4^{+}\}} = K_{MgH_2PO_4}$	$10^{-1,51}$
$\frac{\{H^{+}\} \times \{PO_4^{3-}\}}{\{HPO_4^{2-}\}} = K_{HPO_4}$	$10^{-12,35}$
$\frac{\{H^{+}\} \times \{HPO_4^{2-}\}}{\{H_2PO_4^{-}\}} = K_{H_2PO_4}$	$10^{-7,20}$
$\frac{\{H^{+}\} \times \{H_2PO_4^{-}\}}{\{H_3PO_4\}} = K_{H_3PO_4}$	$10^{2,15}$
$\frac{\{H^{+}\} \times \{NH_3\}}{\{NH_4^{+}\}} = K_{NH_4}$	$10^{-9,25}$
$\{H^{+}\} \times \{OH^{-}\} = K_w$	$10^{-14,00}$

Det krevende å kontrollere og forutse disse mekanismene, siden avløpsvann inneholder mange forskjellige ioner (Ca^{2+} , K^{+} , CO_3^{2-} ect.) som påvirker utfellingen av struvitt [15]. Det er derfor vanskelig å forklare alt som er tilstede og påvirker potensialet for struvitt i avløpsvann [15]. En mer praktisk tilnærming for å bestemme metningsgraden er i form av aktivitetssløselighetskonstanten K_{so} [15]. K_{so} tar hensyn til ionestyrken (I_c) og aktiviteten (a_i) til ionene [15].

Ionestyrken kan defineres som [26]:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (9)$$

hvor z_i er ladningen og c_i er molarkonsentrasjonen til ion i .

Aktivitetskoeffisienten (γ_i) kan defineres med Debye-Huckel ligningen (gyldig til ≈ 0.1 M) som [26]:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + (3,28d_i \sqrt{I_c})} \quad (10)$$

hvor d_i er parameteren for ionestørrelsen og A er Debye-Huckel konstanten som har en verdi på 0,493, 0,499, 0,509 og 0,519 på henholdsvis 5, 15, 25 og 35°C [7, 26].

Kso kan uttrykkes ved følgende ligning [15]:

$$K_{so} = a_{Mg^{2+}} \times a_{NH_4^+} \times a_{PO_4^{3-}} \quad (11)$$

hvor a_i er aktiviteten til gitt ion i i løsningen, definert som $a_i = \gamma_i \times [C_{T,i}]$.

Løseligheten til struvitt er pH avhengig, det er derfor nødvendig å vite noe om tilgjengeligheten av frie ioner ved en gitt pH [15]. Betinget løselighet (P_{cs}) og analytiske molarkonsentrasjonen (P_{so}) uttrykker løseligheten ved en gitt pH [7].

P_{so} bestemmes ved å beregne den totale konsentrasjonen av de reaktive bestanddelene på følgende måte [7]:

$$P_{so} = C_{T,Mg^{2+}} \times C_{T,NH_4^+} \times C_{T,PO_4^{3-}} \quad (12)$$

P_{cs} bestemmes ved å se på løsningens egenskaper som inkluderer ioniseringsfraksjoneringen (α_i), aktivitetskoeffisienten (γ_i) og Kso vist i ligning (13) [7].

$$P_{cs} = \left(\frac{K_{so}}{\alpha_{Mg^{2+}} \times \alpha_{NH_4^+} \times \alpha_{PO_4^{3-}} \times \gamma_{Mg^{2+}} \times \gamma_{NH_4^+} \times \gamma_{PO_4^{3-}}} \right) \quad (13)$$

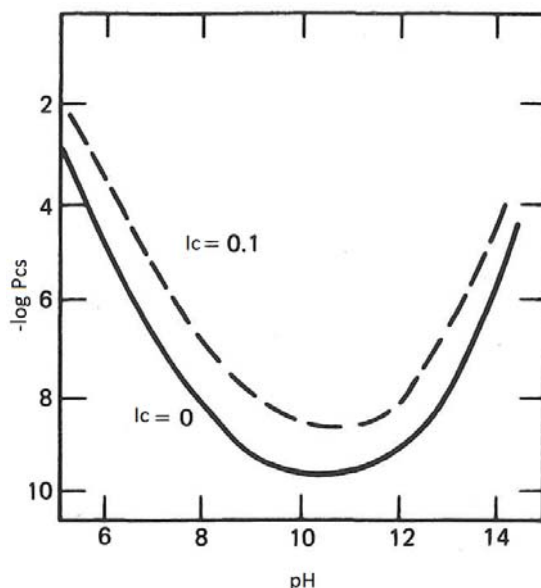
Ioniseringsfraksjoneringen kan beregnes på følgende måte [7, 15, 27]:

$$\alpha_{Mg^{2+}} = \left(\frac{[Mg^{2+}]}{C_{T,Mg^{2+}}} \right) \quad (14)$$

$$\alpha_{NH_4^+} = \left(\frac{[NH_4^+]}{C_{T,NH_4^+}} \right) \quad (15)$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \left(\frac{[PO_4^{3-}]}{C_{T,PO_4^{3-}}} \right) \quad (16)$$

Pcs kan plottes som en funksjon av pH, gitt at $I_c = 0$ eller 0,1 [27] vist i figur 2.11.



Figur 2.11 – Betinget løselighetsprodukt for Struvitt [27]

Den betingede løseligheten er en funksjon av pH og er på et minimum når produktets ioniseringsfraksjonering er på sitt maksimum og kan vises på følgende måte [15]:

- hvis $P_{cs} \leq P_{so}$, er løsningen overmettet og struvittkrystallisering vil forekomme til løsningen er i likevekt.
- hvis $P_{cs} \geq P_{so}$, er løsningen umettet i henhold til struvitt og krystallisering vil ikke forekomme

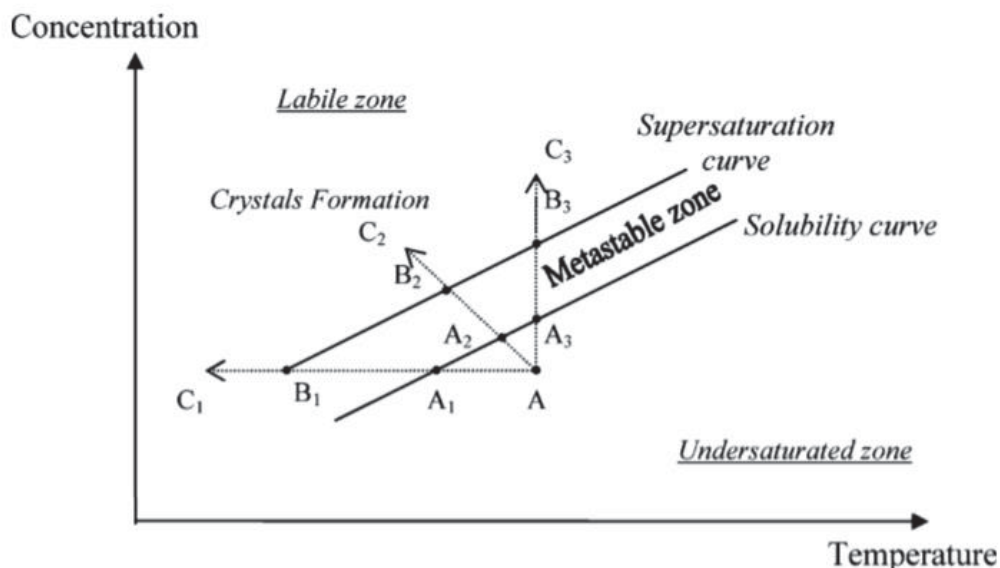
Det har blitt gjennomført mange eksperiment for å bestemme K_{so} til struvitt. Snoeyink og Jenkins (1980) brukte pK_{so} verdien 12,6 [17, 27]. I nyere tid har Ohlinger et al. (1999) konkluderte med at pK_{so} verdien var på $13,26 \pm 0,04$ og har blitt brukt av Bergmans (2011) og Chirag et al. (2013) [3, 17].

2.112 Metningsgrad

Metningsgraden beskriver potensialet for krystalldannelse i en løsning og kontrollerer induksjonsperioden, hvor lang tid det tar før de første krystallene oppstår [3]. Metningsgraden kan deles opp i tre soner (figur 2.12). I en vandig løsning vil alltid en av de tre metningstilstandene oppstå [25].

Hvis løsningen er i den umettede sonen vil krystallen bli oppløst hvis tilsatt, noe som betyr at krystallisering er umulig i denne sonen [15]. I den metastabile sonen befinner løsningen seg i likevekt.

Her vil løsningen være mettet, men spontan kimdannelse vil ikke forekomme [15]. Likevel kan vekst initieres ved å introdusere krystallfrø i løsningen [15]. Den siste sonen er overmettet løsning, her har løsningen oversteget likevekten og spontan kimdannelse vil oppstå [15].



Figur 2.12 –Tilstander til en løsning i en krystalliseringsprosess [15]

Metastabile sonen

Den metastabile sonen definerer det optimale området for struvittkrystallisering [15]. Det metastabile området opptrer mellom løselighetskurven og supermettede kurven (Fig 2.12). Termodynamisk kan den metastabile sonen defineres som den kritiske sonen til en supermettet løsning, hvor krystallisering ikke er styrt av kimdannelse og dermed unngår spontan utfelling [17]. Mange industrielle krystallisatorer har separate reaktorer for kimdannelse og vekst, hvor vekst blir styrt under metastabile forhold, for å oppnå høy grad av kontroll i sluttproduktets krystallstørrelse [3, 7, 15, 17].

Supermettet løsning

Det finnes flere måter å uttrykke supermettheten til en løsning. De termodynamiske drivkreftene i en supermettet løsning forsyner energi til krystalldannelse [17]. Ali et al. (2005) skriver at den ekleste formen for å uttrykke supermettetthet er gjennom en enkelt konsentrasjon av en komponent i en løsning [17]. Til et struvitt system, blir ofte supermettheten (S) i løsningen basert på fosfat konsentrasjonen [17]:

$$S = C_{T,PO4} - C_{T,PO4}^* \quad (17)$$

C er den gitte totale konsentrasjonen til hvilket som helst ion i løsningen, som deltar i krystalldannelsen og c^* er molarløseligheten ved en gitt temperatur [15]. En supermettet løsning, kan defineres som relasjonen mellom drivkreftene til konsentrasjonen ΔC , vist i ligning (18). Ut i fra ligning (18) kan grad av supermetthet (S') og relativ supermetthet (S_r) uttrykkes på følgende måte vist i ligning (19-20) [17].

$$\Delta C = C - c^* \quad (18)$$

$$S' = \frac{C}{c^*} \quad (19)$$

$$S_r = \frac{\Delta C}{c^*} = S' - 1 \quad (20)$$

Som nevnt tidligere kan supermetthet bestemmes ved å se på en enkel komponentkonsentrasjon (PO_4), som da består av en enkelt reaktant. Avløpsvannet er et system som består av flere komponenter og dermed vil ikke enkeltkomponenter kunne reflektere den aktuelle statusen til løsningen. Grad av supermetthet kan også uttrykkes som dimensjonell supermetthet (S_c) vist i ligning (21), hvor S_c blir relatert til P_{cs} og P_{so} [7]. S_c tar dermed hensyn til den analytiske molarkonsentrasjonen i avløpsvannet og gitt pH i løsningen som påvirker antall frie ioner (vist i tabell 2.12). Ut i fra ligning (21) kan løsningsgrad av supermetthet beregnes, vist i ligning (22) [17].

$$S_c = \left(\frac{P_{so}}{P_{cs}} \right)^{1/3} \quad (21)$$

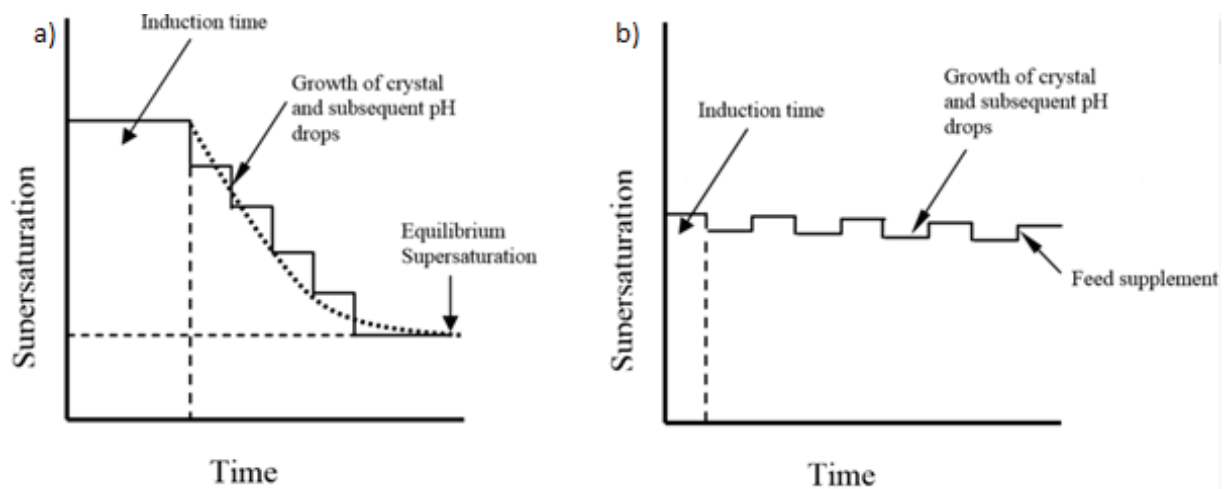
$$S = S_c - 1 \quad (22)$$

2.113 Induksjonstid

Tidsforsinkelsen mellom en supermettet løsning og en målbar konsentrasjonsnedgang kalles induksjonstid [17]. Induksjonstiden kan påvirkes av grad av supermetthet, pH, mikserhastighet, temperatur og tilstedeværelse av urenheter i løsningen [3, 15, 28].

Tidligere studier har vist at primær induksjonstid for struvitt er omvendt proporsjonal med supermettheten [3]. En løsning som har en høy grad av supermetthet har kort induksjonstid, mens en løsning med lav supermetthet har en lenger eller uendelig induksjonstid [17]. Miksehastigheten kan være med på å påvirke kimdannelsen, men har liten innvirkning på induksjonstiden [3, 15].

Industrielt er det ønskelig å kontrollere induksjonstiden og den metastabile sonen. Ved å gjøre det oppnås det en kontinuerlig og kontrollert supermettet løsning vist i figur 2.23 [17].



Figur 2.23 Skjematisk oversikt over krystalliering ved høy grad av supermetthet (a) og kontrollert (konstant) supermetthet (b) [17]

Det finnes flere metoder for å bestemme induksjonstiden: absorpsjonsmåling, pH-måling, turbid - og konduktivitetsmåling og lysscintillation [15]. Det er viktig å være klar over at den målte induksjonstiden er sterkt avhengig av måleteknikken [3].

2.114 pH

Umettede løsninger bestående av struvittkomponentene vil felle ut når løsningen blir overmettet. Dette kan oppnås ved å bruke to teknikker: øke reaktantkonsentrasjonen eller løsningens pH [17]. Fra et industrielt ståsted ønskes utfellingen å utføres enklest og billigst mulig. Derfor er økning av pH den mest foretrukne i forhold til reaktantkonsentrasjonene [17].

Reaksjonen mellom magnesium, ammonium og fosfat vist i ligning (1) medfører at det frigjøres H^+ i løsningen. Siden pH er en negativ logaritme av H^+ -konsentrasjonen, vil synkende pH være en indikasjon på at struvittkrystallisering forekommer [7]. Tilgjengeligheten av frie Mg^{2+} , NH_4^+ og PO_4^{3-} er avhengig av mengden H^+ vist i ligning (5-7). Det er samtidig viktig å være klar over at økende pH minker ammonium ion konsentrasjonen samtidig som den øker fosfat ion konsentrasjonen [27]. pH er derfor direkte relatert til tilgjengeligheten til komponentene, kontroll av veksthastigheten og krystallformen [3, 7].

Abbona et al. (1979) observerte virkningen av pH på krystallstrukturen på struvitt [29]. Ved $pH > 8$ fikk struvitten en dendrittisk struktur (vokser med flere forgreninger samtidig, f.eks: snøkrystall, eller frost på vindu), ved pH mellom 7-8 oppnådde struvitten en rørformet struktur og $pH < 6$ fikk struvitten en nål lignende struktur [29]. Den mest ønskede formen på struvitt ut i fra et industrielt synspunkt er den rørformede strukturen på grunn av den har mindre sannsynlighet for å knuses til mindre fragmenter [3].

2.115 Krystallisering

Tidligere krystalliseringsforsøk har konsentrert seg om å påvirke tilgjengeligheten på komponentene (magnesium, ammonium og fosfat) og pH, enn forandring på trykk og temperatur siden de sistnevnte er relativt komplekse og dyre å påvirke [7]. Dannelse av krystaller skjer ved to kjemiske steg: kimdannelse og krystallvekst [15].

Kimdannelse

Mekanismene til kimdannelse kan deles inn i primær og sekundær kimdannelse.

I primær kimdannelse vil nye kim (krystaller) oppstå i en løsning, uten involvering av eksisterende krystaller [7]. Ioner blir satt sammen til krystall embryoer, som er første stadiet til krystaller [15]. Denne sammensetningen kan utføres av to mekanismer kalt homogen kimdannelse eller heterogen kimdannelse.

Ved homogen kimdannelse vil krystaller dannes spontant fra en supermettet løsning, uten at fremmede partikler er tilstede [7, 17]. Heterogen kimdannelse oppstår på overflaten av fremmede partikler [17]. I en supermettet løsning vil begge mekanismene være ustabile, noe som fører til at både dannelse og oppløsning av krystaller vil kunne oppstå en kontinuerlig prosess [7]. Kun etter at embryo krystallet når en kritisk størrelse vil det være stabilt, da opptrer det som et kim og tillater videre vekst [7].

Heterogen kimdannelse krever lavere grad av supermettetthet for å danne krystaller, som bidrar til at heterogen kimdannelse vil forekomme hyppigere enn homogen [7]. I avløpsslam vil det samtidig være praktisk umulig å utføre kimdannelse i en løsning uten fremmede partikler, noe som vil føre til at homogen kimdannelse er lite sannsynlig.

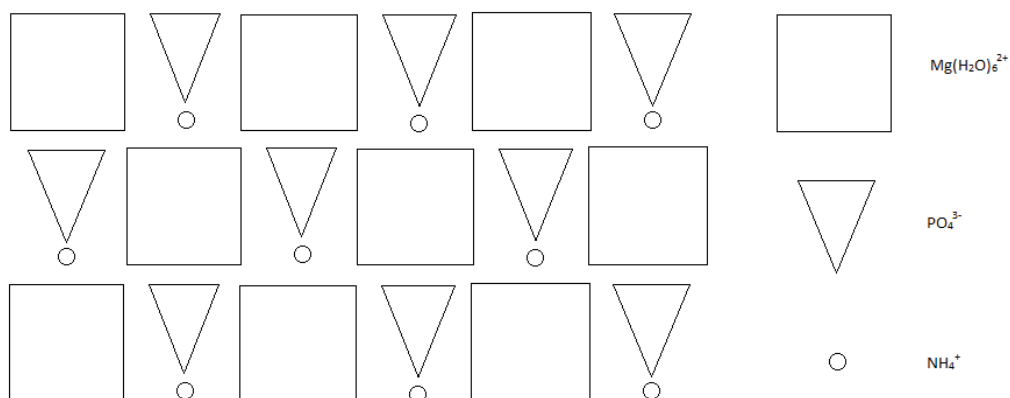
Sekundær kimdannelse oppstår med tilstedeværelse av et foreldrekrystall [17]. Foreldrekrystaller kan stamme fra samme art, hvor sekundær kimdannelse blir initiert av kim fra samme art i den primære kimdannelsen [15]. Sekundær kimdannelse kan også oppstå ved at frømateriale blir tilsatt i form av sand, knuste skjell eller støv [7]. Ved tilsetning av frømateriale vil samme mekanisme oppstå men ved lavere metthetsgrad og kan dermed være mer uforutsigbar [17]. Sekundær kimdannelse kan derfor skape problem i en industriell krystallisor siden støv og urenheter kan utløse krystallvekst [17].

Krystallvekst

Hvis forholdene ligger til rette etter kimdannelse og embryo krystaller har blitt dannet, vil videre vekst forekomme [15]. Krystallvekst er en kompleks mekanisme og blir kontrollert av diffusjon,

massetransport av stoff fra løsning til krystalloverflate og innlemmelse gjennom inkorporering av materiale i krystallgitteret ved hjelp av overflate integrering [7, 15].

Gitterstrukturen til struvitt er ortorhombic (romgruppe $Pmn2_1$): PO_4^{3-} tetraedra, $Mg(H_2O)_6^{2+}$ oktaedra og en NH_4^+ gruppe holdt sammen av hydrogenbånd vist i figur 2.19 [24].



Figur 2.19 – Strukturen til struvitt [24]

Da små krystaller har høyere overflateenergi enn store krystaller, må løsnings likevekt være høyere for små krystaller enn store [27]. I en løsning med forskjellige krystallstørrelser vil de store krystallene fortsette å vokse, siden for dem er løsningen fortsatt er supermettet, mens små krystaller vil løses opp siden løsnings konsentrasjon synker og for små krystaller havner dermed løsningen i den umettede sonen [27]. Dette resulterer i at i en løsning med forskjellige krystallstørrelser vil de små danne vekstgrunnlag for de større krystallene over tid [27].

2.116 Tilstedeværelse av andre komponenter

Avløpsvann inneholder store mengder komponenter ved siden av Mg, P og NH_4 . I biologisk rensetrinn tar PAO ikke bare opp fosfat, men også K og Ca og blir i likhet med P frigjort i den aerobe sonen [7]. Hvis tilsetter store mengder Al i kjemisk rensetrinn som blir med videre i slambehandlingen. Tilstedeværelsen av K, Ca, Al og andre komponenter forandrer tilgjengeligheten til Mg, P og NH_4 ioner og kan dermed forandre likevektskonstanten K_i vist i tabell 2.12. Tabell 2.13 viser de vanligste kompleksene som dannes med P i avløpsvann.

Tabell 2.13 – Komplekser som kan dannes med P i avløpsvann [27, 30]

Kompleks	Kjemisk formel
Struvitt	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Magnesiumhydrogenfosfat	MgHPO_4
Magnesiumfosfat, bobierritt	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Magnesiumfosfat, cattiite	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Kalsiumhydrogenfosfat	Ca_3HPO_4
Kalsiumdihydrogenfosfat	$\text{Ca}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
Hydroksiapatitt	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
β -Trikalsiumfosfat	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Monenite	CaHPO_4
Octakalsiumfosfat	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Jernfosfat	FePO_4
Aluminiumfosfat	AlPO_4
Natriumfosfat	NaHPO_4
Manganhydrogenfosfat	MnHPO_4

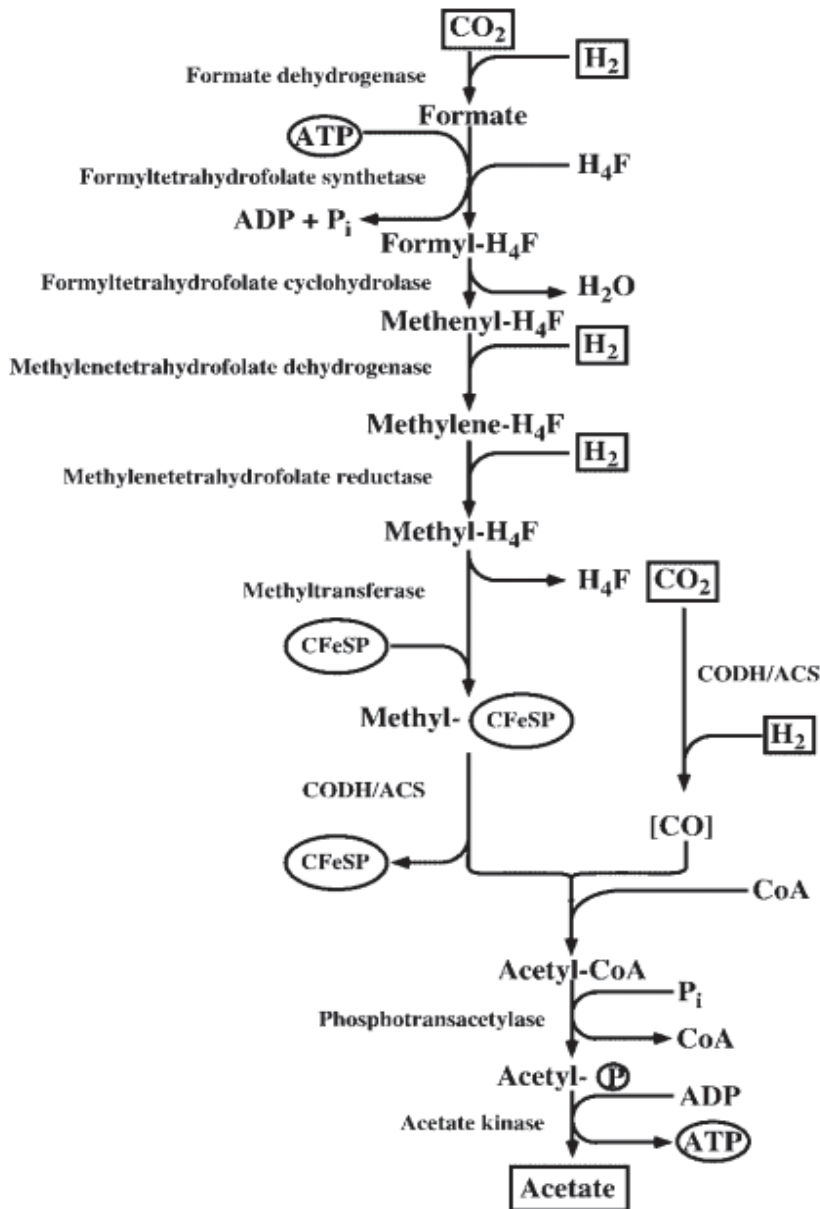
2.2 Anaerob utråtning av slam

Utråtning av slam består av mikrobiell omdanning av organisk materiale til gasser. Komplekse organiske stoffer blir konvertert til store løselige molekyler [31]. Molekylene brytes så ned til enkle organiske komponenter og omdannes til metan og CO_2 [31]. Disse gassene er det endelige produktet under anaerobe forhold [31].

2.211 Mikroorganismene

Mikroorganismene som står for nedbrytningen er i konstant interaksjon med hverandre [32]. For å få til en effektiv nedbrytning av organisk materiale er det viktig at bakteriene samarbeider [33]. Disse bakteriene er strikt anaerobe, dette betyr at de bryter ned organisk materiale uten tilgang på uorganiske elektronakseptorer, e.g oksygen, nitrat [32, 34]. I et strikt anaerobt miljø vil kun fermentasjonsprosesser og respirasjonsprosesser med proton eller bikarbonat benyttes som elektronakseptor [32].

Obligate fermenteringsorganismer avhenger for det meste av substratnivå fosforylering og energiutbytte fra heksose som energikilde [35]. Obligate fermenteringsorganismer eller obligate anaerobe organismer betyr at bakterien kun klarer seg i anaerobe miljøer og vekst vil ikke kunne foregå i miljøer hvor det finnes oksygen [36]. Flere organismer har utviklet tilleggsmekanismer for å øke ATP produksjonen i tillegg til substratnivå fosforylering og energiutbytte fra heksose, de benytter seg av en ion-gradient-drevet fosforylering, Wood-Ljungdahl pathway vist i figur 2.31 [35].



Figur 2.21 – Wood-Ljungdahl pathway [35].

En av de viktigste bakteriegruppene som lever i anaerobt slam er metanogener. Metanogener reduserer CO_2 til metan og benytter seg ikke av substratnivå fosforylering [35]. Bakteriene har membranbundet enzymer som kobler metyltransportreaksjoner og elektrontransport reaksjoner, som fører til eksport av Na^+ og H^+ som driver syntesen av ATP [35].

Dannelsen av metan kalles metanogenese vist i ligning (23) [37]:



Dette er en eksoterm reaksjon hvor CO_2 fungerer som en terminal elektronakseptor og H_2 som en elektrondonor som bidrar med energi til fikseringen av CO_2 [37]. Det er få karbonkomponenter som kan benyttes av metanogener, de er derfor avhengig av produksjon av CO_2/H_2 fra andre mikroorganismer for å overleve [37]. Disse bakteriene er acetogener og acidogener [33].

Acetogener reduserer i likhet med metanogener CO_2 , men reduserer CO_2 til acetate, hydrogengass og CO via acetyl-CoA eller Wood-Ljungdahl pathway [35, 38]. Denne mekanismen kalles acetogenese [35].

Bakteriene som danner substratene til de acetogene og metanogene bakteriene er acidogene bakterier, og er en syreproduserende bakterie. Acidogene bakterier danner H_2 og CO_2 fra aminosyrer, sukker og fettsyrer [33, 38].

2.212 Energiproduksjon fra slam

Renseanlegg har benyttet seg av disse mikroorganismene til å produsere energi fra slam, biogass. Grove trekk av produksjon av biogass ved Hias renseanlegg er vist i figur 1.54. Mikrobielt kan produksjonen av biogass deles inn i fire hovedfaser med utgangspunkt i figur 1.54:

1. Komplekse polymerer (protein, karbohydrater, lipider) utsettes for termisk hydrolyse. Disse blir da dekomponert til monomerer [33]. I denne fasen blir oksygenet som er tilstede i det organiske materialet omdannet til CO_2 [33].
2. Det hydrolyserte slammet havner i råtnetanken. Her vil først de syreproduserende bakteriene benytte seg at monomerene som substrater og danne CO_2 , H_2 og karboksylsyre [33]. Denne prosessen skjer hurtig og produserer energi for vekst til bakterien [33].
3. Neste steg er acetogenese og omdanner produkter fra steg 2 til komponenter som kan benyttes av metanogenene [33]. Dette steget frigjør lite energi, noe som fører til lav bakterievekst [33]. Dette fører til at bakterien er sårbar for miljøforandringer [33].
4. I det siste steget danner metanogener metan og CO_2 fra acetat eller H_2 gjennom metanogenesen [33].

2.3 Røntgen mikroanalyse (SEM EDX)

SEM EDX er en kvalitativ og kvantitativ mikroanalytisk metode som gir informasjon om den kjemiske sammensetningen av elementer til en prøve [39, 40]. Informasjonene hentes ved å fokusere en elektronstråle på prøve i SEM [40]. Elektronstrålen vil danne et interaksjonsvolum i prøven [41]. Størrelsen på interaksjonsvolumet bestemmes ut fra spenningen til elektronstrålen og gjennomsnittlig atomnummer til prøven [41]. Desto større atomnummer, desto mindre interaksjonsvolum [41]. Det kan

leses av to typer røntgen-signaler resultater fra disse interaksjonene: bakgrunns signal og karakteristisk signal [40].

Røntgen-signalerne blir detektert av en detektor som viser signalet som et spektrum, histogram eller intensitet mot energien [40]. Energien til den karakteristiske røntgen-signalet identifiserer elementene som utgjør prøven, mens intensiteten til den karakteristiske røntgen-signalet leses av som en topp og konsentrasjonen av elementet kan kvantifiseres [40].

SEM EDX blir sett på som en ikke-destruktiv analytisk metode [40]. Dette betyr at prøven kan analyseres flere ganger uten at prøven blir skadet av elektronstrålen [40].

Faktorer som påvirker kvaliteten til SEM EDX analyser er [39]:

- | | |
|---------------------------|---|
| • Mikroskop kV | interaksjonsvolum |
| • Strålingsstrøm | cps, total % |
| • Arbeidsavstand | absorpsjon |
| • Overflatevinkel | absorpsjon |
| • Prøvens konduktivitet | effektiv kV |
| • Prøvens overflatebelegg | absorpsjon, effektiv kV, tilleggstopper |
| • Homogenitet | røntgen-stråle nøyaktighet |
| • Vakuumnivå | strålingshale |

2.311 Kvalitativ røntgen mikroanalyse

Kvalitativ mikroanalyse betyr at elementene som er tilstede i prøven blir identifisert gjennom elements karakteristiske røntgen-signal topp, den totale mengde blir ikke bestemt [42]. Denne metoden er ikke 100% nøyaktig, siden elementer som ikke er tilstede kan bli uriktig identifisert mens elementer tilstede kan bli uoppdaget [42]. For en kvalitativ mikroanalyse av en ukjent prøve må det derfor tas hensyn til følgende parametre og egenskaper til prøven som skal bli analysert [42].

Den anbefalte akselerasjonsspenningen i en SEM EDX analyse er 30.30 kV, hvis prøven er stabil under høyt vakuum og ikke blir skadet av elektronstrømmen [42]. Hvis det er sannsynlig at prøven kan ta skade fra elektronstrålen må akselerasjonsspenningen senkes [42]. Dette kan føre til at de høyenergetiske røntgen-signalerne ikke klarer å dannes og de lavenergetiske røntgen-signalerne må benyttes til å bestemme elementsammensetningen [42]. En alternativ løsning kan være å senke elektrondoseringen ved å benytte en bredere elektronstråle [42].

Elektronstrålen kontrollerer intensiteten til det genererte røntgen-signalet, og elektronstrålen anbefales derfor å stilles inn for å minimalisere skaden på prøven, samtidig som den genererer nok energi til å danne et røntgen-signal som klarer å identifisere de ukjente elementene [42].

2.312 Kvantitative røntgen mikroanalyser

I kvantitative mikroanalyser blir massefraksjonen eller vektprosent til elementet tilstede i prøven beregnet [43]. Bakgrunns røntgen-signalet og det karakteristiske signalet blir sammenlignet med data målt fra standard referanse materiale lagret i software systemet til SEM EDX [43].

Vektprosent blir beregnet ved at softwaret først estimerer den målte konsentrasjonen av et element før matrix konsentrasjonen blir kalkulert og benyttet [39]. Deretter blir intensiteten korrigert ved å ta hensyn til en gitt inter-element effekt [39]. Vektprosenten blir så beregnet på følgende måte [39]:

$$V\% = \frac{\text{Målt kons.}}{\text{Intesitet korreksjon}} \quad (24)$$

I dette studiet blir alle kvantitative mikroanalyser oppgitt i atomprosent. Det betyr at summen av hver prøve blir normalisert og summert til 100%. SEM EDX benytter følgende formel [39]:

$$\text{Atom}\% = \frac{V\%}{\text{Atom vekt}} \quad (25)$$

2.4 Næringsbehov hos planter

For å utføre celledeling og vekst trenger planter i tillegg til lys og vann, flere kjemiske elementer fra omgivelsene [2]. Det meste av den evolusjonære utviklingen til planter involverer strukturelle og funksjonelle spesialiseringer for opptak av næringsstoffer og fordele disse utover i planten [2]. De essensielle elementene i plantevekst kan deles inn i makronæringsstoffer og mikronæringsstoffer [2]. Tabell 2.41 viser en oversikt over de antatt viktigste næringsstoffene for planter:

Tabell 2.41 – Essensielle elementer for planter [2]

Element	Kjemisk symbol	Tilgjengelig for planter	Gjennomsnittlig konsentrasjon i friske planter (% eller mg/L av TS)
Makronæringsstoffer:			
Tatt opp fra vann eller karbondioksid			
Hydrogen	H	H ₂ O	6%
Karbon	C	CO ₂	45%
Oksygen	O	O ₂ , H ₂ O, CO ₂	45%
Tatt opp fra jord			
Nitrogen	N	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	1,5%
Kalium	K	K ⁺	1,0%
Kalsium	Ca	Ca ²⁺	0,5%
Magnesium	Mg	Mg ²⁺	0,2%
Fosfor	P	H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ²⁻	0,2%
Sulfur	S	SO ₄ ²⁻	0,1%
Mikronæringsstoffer:			
Klor	Cl	Cl ⁻	100 mg/L
Jern	Fe	Fe ³⁺ , Fe ²⁺	100 mg/L
Bor	B	H ₃ BO ₃ , H ₂ BO ₃ ⁻	20 mg/L
Mangan	Mn	Mn ²⁺	50 mg/L
Zink	Zn	Zn ²⁺	20 mg/L
Kobber	Cu	Cu ⁺ , Cu ²⁺	6 mg/L
Nikkel	Ni	Ni ²⁺	0,1 mg/L
Molybden	Mo	MoO ₄ ²⁻	0,1 mg/L

Hvis planten ikke får tilstrekkelig av et eller flere av næringsstoff vil planten kunne utvikle mangelsykdom. I dette studiet er det fokusert på P fra struvitt, derfor vil det utføres forsøk med varierende grad av tilgjengelig P. Funksjonen til P i planter er dannelsen av ATP og ADP, fosforlipider, nukleinsyre og flere coenzymer [2]. Symptomer for fosformangel hos planter i tidlig vekstfase vil være at planten kan bli mørkegrønn, den kan også akkumulere anthocyanins som fører til at planten blir rød eller lilla [2].

2.411 Gjødsling av planter

Planter som vokser fort har behov for mer næring enn de som vokser langsomt, derfor er tilgangen på næringsstoffer viktig for å skaffe planten optimale vekstforhold. Jorda er hvor plantene henter ut de fleste næringsstoffene sine. Valg av jordtype har derfor stor innvirkning på vekst hos planter.

Jordas næringsinnhold er ikke konstant og innholdet kan endres, avhengig av vær, jord og driftsvalg [44]. I flere tilfeller kan et eller flere næringsstoffer i jordsmonnet være for lite tilgjengelig for optimal vekst, derfor blir det nødvendig å tilføre det planten trenger [45]. Dette kan tilføres i form av organisk eller mineralisk gjødsel.

Organisk gjødsel stammer fra levende planter eller dyr og er i hovedsak rester etter avlinger eller gjødsel fra dyr, mens mineralgjødsel stammer fra gruvedrift eller industriproduksjon [46]. Ved gjødsling kan ulike gjødseltyper kombineres hvor bruk av organisk gjødsel med formål som jordforbedrende effekt og mineralgjødsel til å gi ekstra tilgang på viktige næringsstoffer [46].

Tilføring av riktig mengde gjødsel er komplisert og feil mengder kan føre til forurensning [44]. Alle gårdsbruk som holder på med planteproduksjon er derfor pålagt å ha en godkjent gjødslingsplan [44]. Formålet til gjødselplanen er å få en mest mulig korrekt gjødsling ut i fra plantenes behov, uten at gjødslingen gir overskudd av næringsstoffer som kan føre til forurensning [44].

I jordbruket utgjør mineralgjødsel en stor kostnad for hver enkelt bonde, derfor er det viktig av økonomiske hensyn å velge riktig gjødsel og gjødsle på riktig måte [44]. Samtidig er kostander forbundet til mineralgjødsel forventet å stige, siden det er stor etterspørsel på verdensmarkedet [47]. Det blir derfor viktigere å finne alternative gjødselkilder i forhold til tradisjonell mineralgjødsel som kan opprettholde optimal plantevekst, uten at det går utover det økonomiske resultatet for enkelt bonden. Resirkulering av eksisterende næringsstoffer som i form av struvitt er derfor et av mange aktuelle tiltak som kan føre til mindre avhengighet av mineralgjødsel.

3. Materialer og metoder

3.1 Utførelse ved Hias

Første del av studiet ble utført ved Hias renseanlegg i perioden fra 16. september til 9. desember. Dette ble gjort for at forsøkene skulle bli kjørt med samme forutsetninger som ved hovedlinjen for å få best mulig sammenligningsgrunnlag.

3.11 Utråtning av slam

Formålet til utråtningstankene var å fremskaffe et rent anaerobt utråtnet biologisk slam for å få best mulig betingelser for utfelling av struvitt. Utråtningstankene skal simulere den prosessen som utføres på hovedlinjen ved Hias, derfor vil drift utføres på tilnærmet lik måte, vist i tabell 3.11.



Figur 3.11 – Utråtningstankene benyttet i dette studiet



Figur 3.12 – Utråtning av slam på Hias

Det ble kjørt to utråtningstanker parallelt, vist i figur 3.12, med 10 L aktivt slam i hver tank, den ene tanken (BT) ble matet med hydrolysert Bio-P slam fra forsøksanlegget, mens den andre tanken (MBT) ble matet med slam bestående av 80% Bio-P slam fra forsøksanlegget og 20% mekanisk slam fra hovedlinjen. MBT representerer forhold som kan forventes ved implementering av forsøksanlegget med kun mekanisk og biologisk rensing, mens BT vil gi ett inntrykk av hvor høyt OP nivået kan foreligge ved kun Bio-P rensed slam.

Tabell 3.11 – Drift av råtentank

Parametere	Utråtningstank hovedlinjen	Utråtningsforsøk
Total volum	1300 m ³	0,01 m ³
Mating/uttak pr døgn	50 m ³ *	4×10 ⁻⁴ m ³ *
Antall mating/uttak pr døgn	2 ganger i timen	2 ganger i døgnet
Omløpstid	25 dager	25 dager
Temperatur	40°C	40°C
pH	7,5-7,8	7,5-7,8

*Total mating i døgnet tilsvarer 4 % av totalvolumet

Forsøktankene er utstyrt med propellomrørere for å sikre god innblanding av inngående slam med aktiv biomasse i råtentankene. Viktige parametere som temperatur og pH ble lest av ved mating, ved fare for å understige pH på 7,5 ble kalsiumbikarbonat tilsatt som buffer.

Forsøket ble initiert ved å pøse 10 L slam fra hovedlinjen som inneholdt en vital bakteriekultur.

Podeslammet ble hentet fra råtentanken på hovedlinjen og Tot-P og OP konsentrasjonen ble bestemt.

Forsøktanken ble driftet under anaerobe forhold med henholdsvis 10 L aktivt slam i hver tank. Målinger av Al og OP ble utført på rejekt etter avvanning av slam som regelmessig ble tatt ut fra råtentankene.

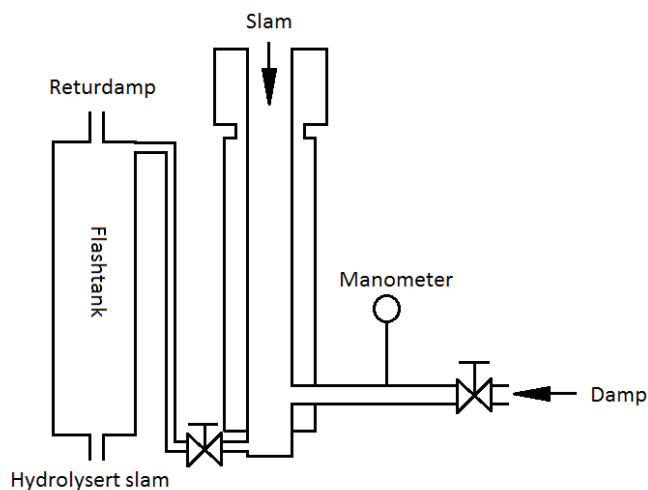
Tot-P ble målt i ubehandlet slam. Omsetning av organisk materiale i råtentankene beregnes ved omsetning av kjemisk oksygenforbruk (KOF), når forsøktankene har oppnådd stabile forhold. Forventet KOF omsetning av hovedlinjen ligger på 60-65%. Forsøktankene når stabile forhold når TS flater ut og temperatur og pH er tilnærmet konstante. Drift ble startet ved mating av hydrolysert slam under forutsetninger vist i tabell 3.12.

3.12 Termisk hydrolyse

Ved hydrolysering vil tilsetning av vanndamp føre til en forventet reduksjon av TS-innholdet, siden ikke all damp forsvinner med returdampen. Prøveoppbeidelsen av råslam før termisk hydrolysering besto av å øke TS fra henholdsvis mekaniskslam (ca. 1,7%) og Bio-P-slam (ca. 0,3%) for at det skulle bli tilnærmet likt podeslammet. Podeslammet som ble brukt for å initiere utråtningsforsøket har en TS på rundt 5%. Dette blir gjort ved å tilsette polymer til slammet slik at slammet flokkulerer og sedimenterer og vannet dekanteres.

Råslammet hydrolyseres manuelt i en nedskalert versjon av hydrolyseringssystemet i fullskala. Råslam blir tilsatt reaktoren til slammet fylte 50% av totalvolumet. Reaktoren ble lukket og blir trykksatt med vanndamp til ca. 6 bar, dette tilsvarer en driftstemperatur på 160°C. Trykket blir benyttet som

temperaturovervåkning i reaktoren. Prosessen styres ved at vanndamp slippes inn i den lukkede reaktoren ved hjelp av en ventil som styres manuelt.



Figur 3.21 – Termisk hydrolysering (skjematisk)



Figur 3.22 – Termisk hydrolysering

Når slammet hadde hatt en oppholdstid på 5 min over 6 bar, ble reaktoren trykkavlastet ved å åpne ventilen til flashtanken. I flashtanken ble slammet utsatt for rask trykkforandring, noe som skal føre til at slammet dampeksploderer. Denne prosessen ville kunne sprengte eventuelle gjenværende cellestrukturer i slammet. Det hydrolyserte slammet ble lagret på kjølerom med temperatur på 4°C og tatt ut ved mating.

3.13 Laboratorieanalyser på Hias

Analysene fra termisk hydrolysering og utråtnet slam måtte utføres på ferskt homogenisert prøvemateriale, så analysene ble utført like etter uthenting. pH-området i prøvematerialet måtte ligge mellom pH 0-10. Konsentrasjonene OP, Tot-P, Al og KOF ble bestemt ved å måle konsentrasjonene fotospektrometrisk ved bruk av et Mercker kitt, Spectroquant® NOVA60 og Spectroquant® TR 620.

OP og Al tester ble utført ved å filtrere 5 ml prøve til det begerglass og tilsatt reagenser beskrevet i Spectroquant® Phosphates Test 1.14848.0001 og Aluminium Test 1.14825.0001. Konsentrasjon ble beregnet til mg/L. Tot-P ble analysert ved at 5 ml ble tilsatt en prøvetube med dekomponeringsmiddel og dekomponert på 120°C i 30 min. Deretter ble resterende reagenser tilsatt beskrevet i Spectroquant® Phosphate Cell Test 1.14543.0001ble og mg/L beregnet.

Bestemmelse av KOF ble utført ved å tilsette 3 ml ferskt homogenisert prøvemateriale til en prøvetube som inneholdt reagenser beskrevet i Spectroquant® COD Cell Test 1.14541.0001. Prøvetuben ble varmet opp til 148°C i 120 min og mg/L KOF ble bestemt.

3.2 Utførelse ved NMBU

Etter prøveopparbeidelsen var ferdig ved Hias ble samtlige prøver fryst over jul og transportert ned til NMBU i starten av januar. Resterende analysearbeid i dette studiet ble utført ved laboratoriet på NMBU.

3.21 Løst uorganisk P

På laboratoriet til NMBU ble samtlige prøver i forkant av hver test sentrifugert på 10000 rpm i 10 min på 20°C. Væskefasen ble dekantert og løst P ble målt. Metoden som ble benyttet ved hver måling var molybdenum blue metoden på en Gilford Stasar II på 700 nm utviklet av Murphy og Riley (1962) [48]. Disse resultatene ble omgjort til mg/L ved å benytte seg av standardkurver for hvert enkelt ekstraksjonsmedium.

3.22 Totalanalyser

Totalanalysene ble bestemt ved bruk av Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP – OES) ved laboratoriet til NMBU.

I forkant av ICP-OES må prøvene dekomponeres og homogeniseres ved bruk av UltraClave. Prøvene dekomponeres ved å tilsette 5 ml konsentrert oksyderende syre (69% HNO₃) til prøvene for så å bli plassert i et lukket kammer med temperatur på 260°C i 10 min. Kammeret trykkes med nitrogengass og varmes opp ved bruk av mikrobølger.

Etter nedkjøling ble alle prøvene fortynnet 1:10 ganger til et totalvolum på 50 ml ved å benytte deionisert vann. ICP-OES analysene ble utført av senioringeniør Valentina Zivanovic NMBU-IMV.

3.23 Fraksjonering

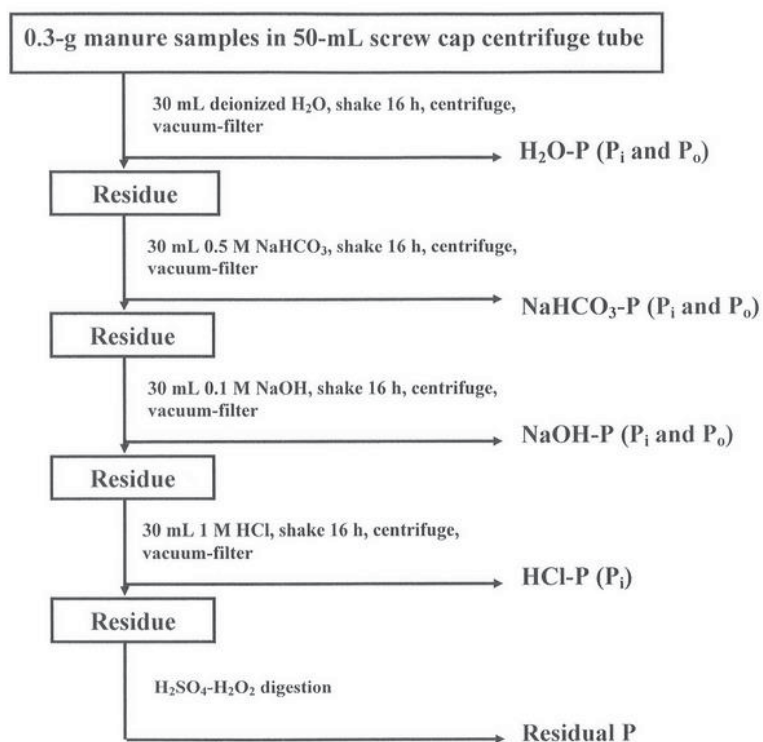
P er til stede i mange forskjellige former og konsentrasjoner i både vannfasen og slammet i avløpsvann [49]. De forskjellige formene av P har ikke lik biotilgjengelighet eller mobilitet i avløpsvann [49]. For å evaluere hvilken form P ligger på gjennom de ulike rensetrinnene ved Hias og bestemme P tilgjengelighet for struvittutfelling er det ikke nok å måle på Tot-P. Ved å utføre en fraksjonering kan dette studiet gi et bedre innblikk i hvordan fosforen er bundet og hvor stort potensialet for struvitt er. Fraksjonering ble utført på hovelinjen på Hias, råtnetankene, og ved termisk hydrolysering.

Det hadde blitt utført en prøveinnhenting i forkant av dette studiet for å få representative prøver.

Prøvene besto av slam fra hvert rensetrinn på Hias, ukesblandprøver fra de siste 5 ukene fra råtnetankene for å se på utviklingen og prøver fra før og etter hydrolysering for å se på forandringen på fosforinnholdet. Prøvene hadde etter uthenting blitt fryst, så ved start av forsøket ble disse tint.

Metoden som ble benyttet som utgangspunkt under dette studiet var en utarbeidet metode brukt av Ajiboye et al. (2004) for å karakterisere fosfor forandringen i fersk og ovnstørket organiske prøver [50].

Denne metoden er en sekvensiell fraksjoneringsmetode med følgende trinn:



Figur 3.23 – Prosedyre for sekvensiell ekstraksjon [50].

Den sekvensielle fraksjoneringen baserte seg på prøver med lite veskeinnhold som: jord, avføring og kjøtt [50]. Avløpsvann inneholder store mengder vann i forhold til prøvene denne metoden var utviklet. Det ble derfor bestemt en annen fremgangsmetode enn i originalstudiet.

Det ble bestemt i dette studiet å ikke gjennomføre sekvensiell fraksjonering, siden TS var for lav til å utføre flere ekstraksjoner på samme prøve. Det ble derfor utført enkelt fraksjonering på hver enkelt prøve i stedet for sekvensiell fraksjonering.

Hver prøve ble først sentrifugert for å dekantere væskefasen og så tilsatt et gitt ekstraksjonsmedium (figur 3.23). Siden det ikke blir utført en sekvensiell fraksjonering ble det i stedet korrigert for P ekstrahert i foregående trinn. Følgende antakelser og korrigeringer ble gjort:

1. H₂O-P – ingen korrigering
2. NaHCO₃-P – ingen korrigering, H₂O-P fjernet før tilsetning av ekstraksjonsmiddel og dekantering (gjelder samtlige prøver)
3. NaOH-P – korrigering ved å trekke fra NaHCO₃-P, antar at NaOH også løser ut NaHCO₃-P
4. HCl-P – korrigering ved å trekke fra NaOH-P, antar at HCl også løser ut NaOH-P.

Det ble ved hver ekstraksjon målt abs ved å benytte seg av molybdenum blue metoden på en Gilford Stasar II på 700 nm utviklet av Murphy og Riley (1962) [48]. Endelig resultat ble oppgitt i g/kg TS ved å benytte følgende formel:

$$g/kg = \frac{\left(\frac{mg}{L} \times \text{ekstraksjonsvolum (L)} \right)}{\frac{\text{innveid TS (kg)}}{1000}} \quad (27)$$

3.24 Struvittfelling

Formålet med dette studiet var å finne det optimale fellingspunktet for struvitt gjennom en rekke batchtester, ved å bruke rejekt fra det utråtnede slammet fra reaktortankene. Den utfelte struvitten ble undersøkt ved hjelp av SEM EDX.

Studiet ble utført ved å se på to faktorer, Mg:OP forholdet og pH vist i tabell 3.24. Mg ble tilsatt i form av Magnesiumklorid heksahydrat (MgCl₂•6H₂O) og pH ble justert ved tilsetning NaOH eller HCl.

Tabell 3.24 – Eksperimentelt oppsett for struvitt

MG:OP	PH			
	7,5	8	8,5	9
1:1	7,5	8	8,5	9
1,5:1	7,5	8	8,5	9
2:1	7,5	8	8,5	9
3:1	7,5	8	8,5	9

Rejekt fra siste uke fra begge utråtningsforsøkene ble brukt for å bestemme det optimale området for struvittfelling. Rejektet ble hentet ved å tilsette polymer til slammet og avvannet. OP nivået ble bestemt ved å lese av OP (H₂O-P) ved å bruke molybdenum blue metoden på en Gilford Stasar II på 700 nm

utviklet av Murphy og Riley (1962) [48], mens NH_4 ble bestemt ved å bruke en direkte avlesning med Orion 1 elektrode. De gjennomsnittlige verdiene fra henholdsvis BT og MBT er vist i tabell 3.25.

Tabell 3.25 – Gjennomsnittlig verdi i rejekt

Reaktortank	Konsentrasjon (mg/L)	
	OP	NH_4
BT	157 ± 3	1035 ± 15
MBT	132 ± 4	1003 ± 19

Rejektet ble temperert til romtemperatur og det ble i hvert batchforsøk brukt begerglass tilsatt 40 ml rejekt. Tilsetning av kjemikalier ble utført i henhold til det eksperimentelle oppsettet i tabell 3.24. Prøven ble blandet ved hjelp av en magnetrører i 5 min. Begerglasset ble så stående i 10 min for å la krystallene sedimentere. Ved endt sedimentering ble det tatt en prøve fra det øverste væskesjiktet og analysert. Analysen som ble gjort var måling av OP for å bestemme mengden som var fjernet. Den resterende væsken ble satt i varmeskap på 70°C over natten for å tørke, for så å bli analysert ved å bruke SEM EDX.

Tørkede prøver ble skrapet av og festet til en stift med karbonbelegg. Det ble brukt en stift per prøve. Det ble utført punktmålinger og arealmålinger på krystallene for å bestemme sammensetningen i prøvene. NH_4 vil ikke bli vist i SEM EDX resultatene siden dette molekylet er lite og gir dermed for liten refleksjon til å detekteres av SEM EDX.

3.25 Vekstforsøk

Dette studiet skulle se på plantetilgjengeligheten til P i struvitt. Studiet ble utført som karforsøk bestående av 4 linjer med 3 paralleller i veksthus. Vekstmedium var torvjord med lavt P innhold. Det ble tilsatt 900 g i hvert kar og gjødslet med alle essensielle næringsstoffer bortsett fra P i samtlige kar siden fosforopptaket skulle undersøkes. Blandingen av jord og gjødsel ble utført av Ingeniør Kurt R. Johansen, NMBU-IMV.

L0 ble ikke tilsatt noen form for fosfor, L1 ble tilsatt tilsvarende 1,5 kg/daa med fosfor i form av $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{aq}$, L2 ble tilsatt tilsvarende 3 kg/daa med fosfor i form av $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{aq}$ og L4 ble tilsatt 3 kg/daa med fosfor i form av struvitt.

En karakteristikk av gjødslingen er gitt i tabell 3.25:

Tabell 3.25 – Gjødseilsetningen pr kar

Næringsstoff:			Kg/daa	Pr kar
Kalk	CaCO ₃			10g/kar
Nitrogen	Ca(NO ₃) ₂	12g N/L	20 kg	25 ml/kar
Kalium	K ₂ SO ₄	12g K/L		25 ml/kar
Magnesium	MgSO ₄ •7H ₂ O	12,5g st/L		25 ml/kar
Jern	FeSO ₄ •6H ₂ O	5g st/L		25 ml/kar
Mangan	MnSO ₄ •4H ₂ O	2,5g st/L		25 ml/kar
Kobber	CuSO ₄ •2H ₂ O	2,5g st/L		25 ml/kar
Molybden	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O	0,05g st/L		25 ml/kar
Bor	Na ₂ B ₄ O ₇ •10H ₂ O	0,25g st/L		25 ml/kar
Zink	ZnSO ₄ •7H ₂ O	2,5g st/L		10 ml/kar
L0 Fosfor			0 kg	
L1 Fosfor	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ •aq	0,9g P/L	1,5 kg	25 ml/kar
L2 Fosfor	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ •aq	0,9g P/L	3 kg	50 ml/kar
L3 Fosfor	MgNH ₄ PO ₄ •6H ₂ O		3 kg	197,4 mg/kar

Det ble sådd 11 havrefrø 28.02.14 og vannet til 60% av feltkapasiteten. Lysmengden i veksthuset ble justert til 8400 lux i døgnet ved bruk av lamper tilsvarende 24 µmol m⁻² s⁻¹ fra SON/T lamper. Drift av vekstforsøk besto av tynning av planter etter en uke og kontinuerlig vanning og ettersyn. Forsøket ble høstet etter 43 dager.

Kjemisk analyse av plantematerialet ble utført med ICP-OES for å bestemme totalinnholdet av P etter tørrforaskning.

4. Resultater

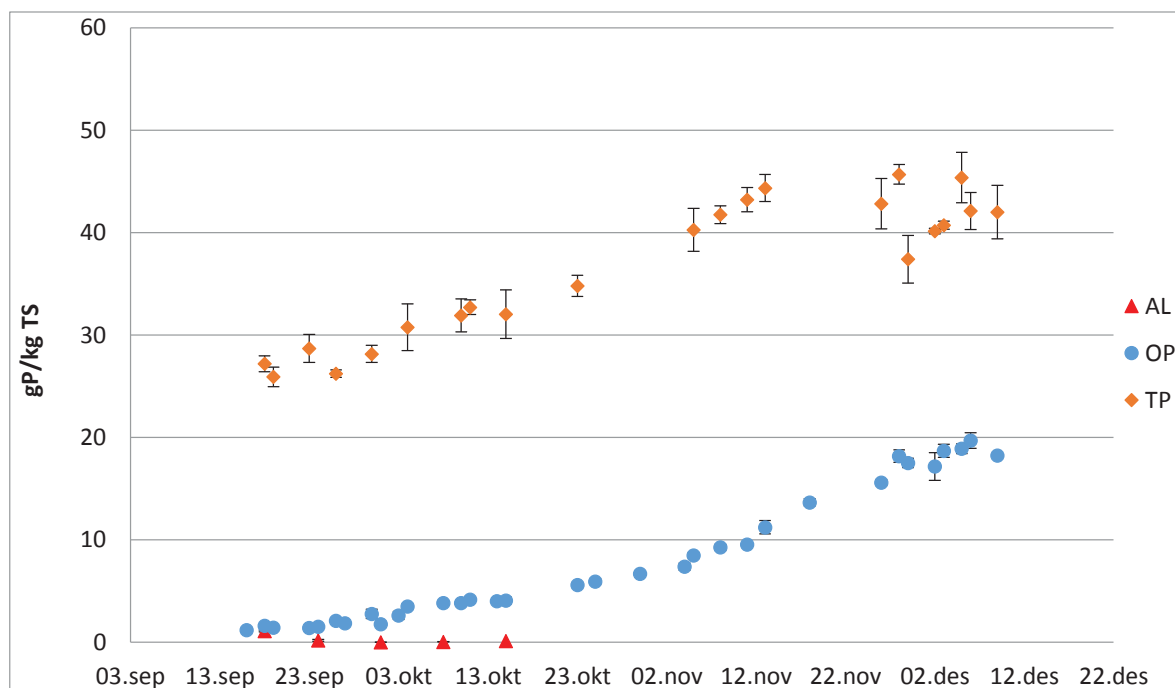
4.1 Utråtning av slam

Dette studiet ble startet 16.09.13 ved å pøse 10L slam fra råtnetanken fra hovedlinjen til Hias og driftet i henhold til planen (figur 3.11). Figur 4.11 og 4.13 viser utviklingen av OP og Tot-P nivået i slammet til råtnetankene. Det ble i begynnelsen av forsøket målt på løst Al i rejektet fra begge tankene. Dette nivået hadde en nedadgående trend og ble dermed avsluttet 15. og 16.okt i henholdsvis reaktortanken matet med kun Bio-P slam (BT) og reaktortanken matet med 20% mekanisk- og 80% Bio-P slam (MBT). Resultatene viser at det meste av den løse aluminiumen hadde felt ut, siden nivåene til Al hadde variert fra 0,001 g/kg TS til 0,12 g/kg TS og 0,02 g/kg TS til 0,16 g/kg TS i henholdsvis BT og MBT i tre uker.

Matingen ga liten respons på OP nivået i den innledende tidsperioden (figur 4.11 og 4.13). Det ble derfor bestemt å øke antall matinger fra 2 ganger i døgnet til 3 ganger i døgnet fra 4.okt i begge tankene. Dette førte til en økt mating fra 400 ml til 600 ml i døgnet.

Kurven til OP viser at økt mating fra 4.okt ga en økning i OP og Tot-P og den økte matingen ble opprettholdt en uke. Den økte matingen ga ikke like god respons i MBT som i BT, men figur 4.14 viser en klar økning fra 4.okt. Etter en uke med tilsetning av 600 ml i døgnet gir kurvene inntrykk av å stagnere (figur 4.11 og 4.13). Prosentmessig økning ser også ut til å flate ut ved å se på figur 4.12 og 4.14.

Det ble dermed bestemt å øke matingen til 4 ganger i døgnet ved å tilsette 800 ml med mateslam fra 11.okt. Den økt matingen førte til at OP nivået i tankene på nytt begynte å stige uten å flate ut. Denne mengden ble opprettholdt under resten av utråtningsforsøket i begge tankene.



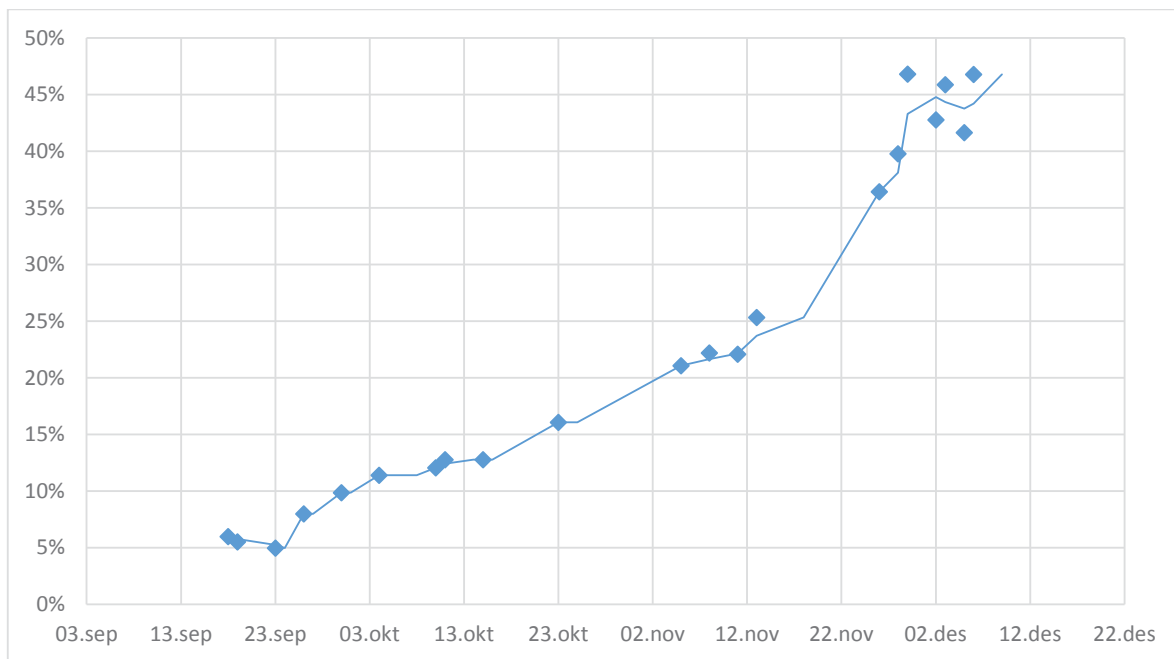
Figur 4.11 – Utvikling av fosfornivå i slam fra BT, ved å ta tre parallelle stikkprøver daglig ved mating

Den første måneden viser en lav men konsekvent stigning av OP og Tot-P (figur 4.11). OP hadde noe raskere stigning enn Tot-P, dette førte til at det var en jevn prosentmessig økning av OP i dette tidsrommet (figur 4.12).

Ved økt mating viste OP kurven ingen hurtig stigning i første periode, men fra 15.okt startet OP nivået å økte kraftigere. Denne stigningen fortsatte helt frem til 26.nov hvor nivået ga inntrykk av å stabilisere

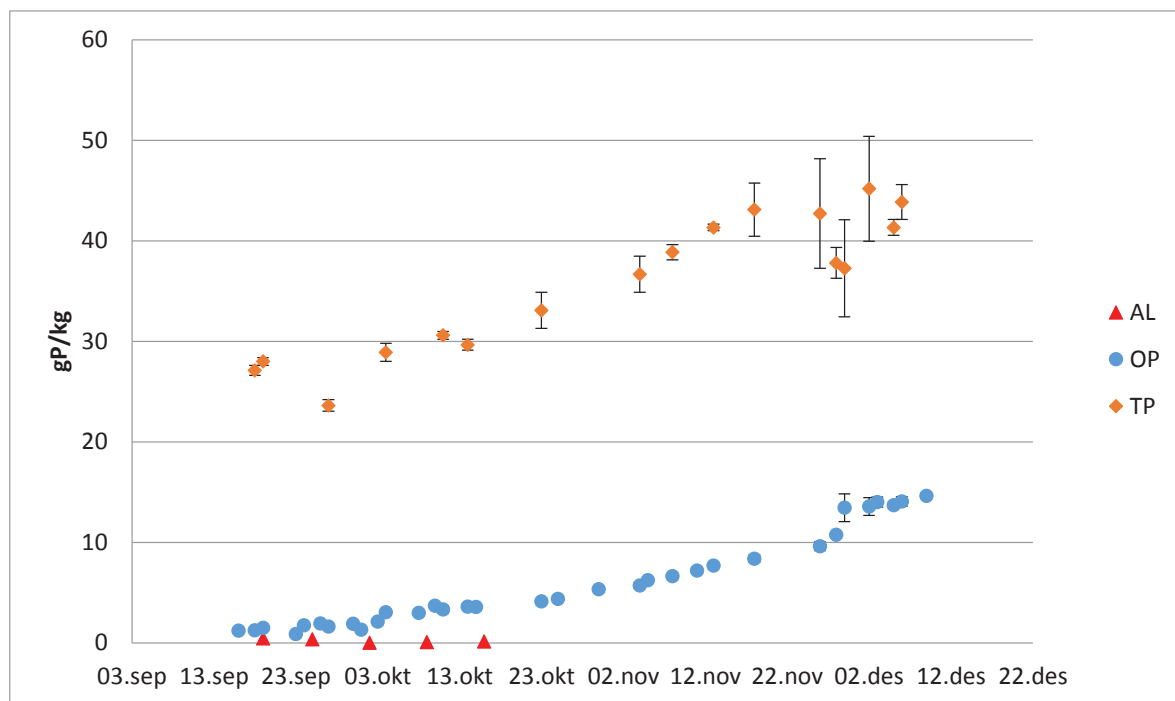
seg. Ved å se på TS nivået vist i vedlegg 1 viser resultatene fra TS-kurven at det er i dette tidsrommet slammet stabiliserer seg og TS nivået flate ut.

I figur 4.12 gir prosentvis utvikling av OP et inntrykk av å variere fra dag til dag den siste perioden. Den samme trenden viser Tot-P nivået (figur 4.11) som varierer fra dag til dag under stabile forhold, med samme mengde mateslam. Siste måling av P i BT viste at tanken hadde oppnådd 47% OP i forhold til Tot-P.



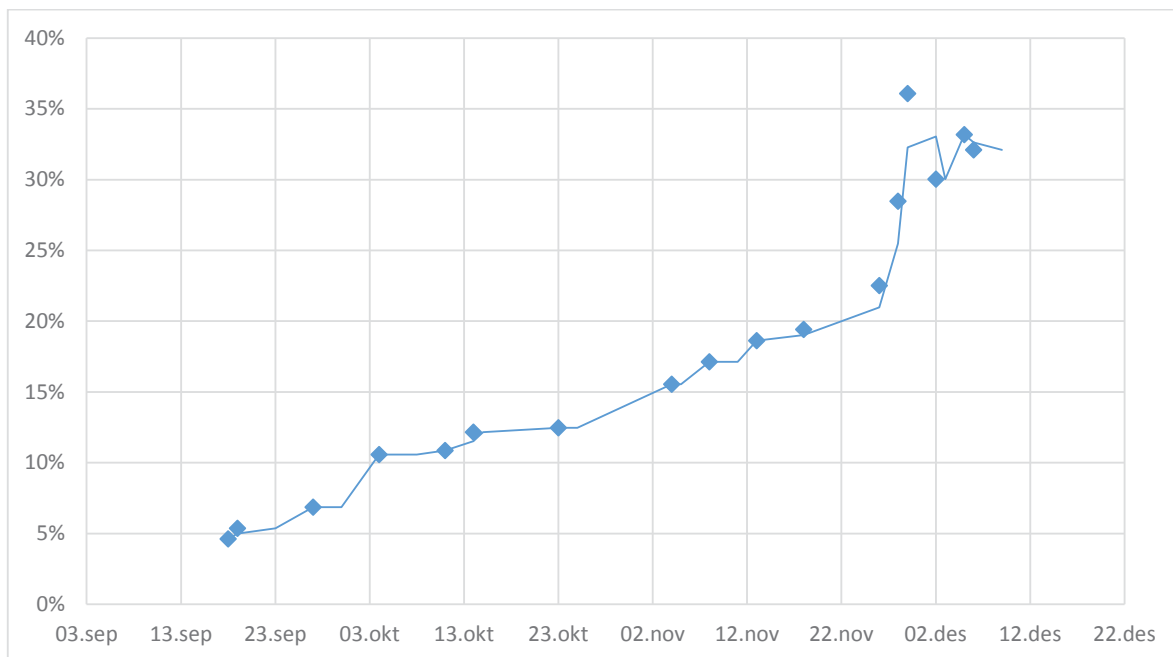
Figur 4.12 – Prosentvis utvikling av OP i forhold til TP i BT

MBT viser i liket med BT en lav men konsekvent stigning av OP og Tot-P den første måneden (figur 4.13). OP har en noe raskere stigning enn Tot-P som førte til at det var en jevn prosentmessig økning av OP i dette tidsrommet (figur 4.14).



Figur 4.13 – Utvikling av fosfornivå i slam fra MBT, ved å ta tre parallelle stikkprøver daglig ved mating

Den økte matingen ga ingen kraftig økning av OP i MBT i begynnelsen, men viser et kraftig stigning i en kort periode rundt 26.nov (figur 4.13 og 4.14). Fra 26.nov flater OP nivået ut og holder seg stabilt. Ved å se på TS utviklingen til MBT i vedlegg 1 flater OP nivået ut samtidig som TS nivået ble tilnærmet stabilt. Figur 4.13 viser i dette tidsrommet store avvik mellom uttak av Tot-P analysene, men snittet ligger forholdsvis stabilt. Siste måling av P i MBT viste at tanken hadde oppnådd 32% OP i forhold til Tot-P.



Figur 4.14 – Prosentvis utvikling av OP i forhold til TP i MBT

BT og MBT ble driftet en uke med et tilnærmet stabilt TS nivå, og oppnådde dermed tilnærmet stabile forhold. I dette tidsrommet flatet OP nivået ut i begge råtnetanken og det ble bestemt med hovedvekt på tidsperspektivet å avslutte dette forsøket 09.12.13. Dette forsøket hadde blitt driftet i 85 dager.

TS i mateslammet til MBT var på 3,2%, mens TS-nivået i tanken nådde et minimum den 3.des på 1,2%. Deretter begynte TS-nivået å stige utover uken frem til 1,4% den 9.des (vedlegg 1). Erfaring fra drift på Hias viser at TS i råtnetanken fra hovedlinjen har mindre enn halve verdien av TS-en til mateslammet. Denne trenden viste også resultatene fra slammet i MBT, noe som tydet på at MBT hadde blitt stabilisert.

TS i mateslammet til BT var på 2,6%, mens TS nivået i BT var på 1,1 -1,2% den siste uken. TS har ikke fått en noe stigende trend som i MBT, som tyder på at BT ikke er like stabil som i MBT.

Det ble i den siste uken tatt måling av KOF i reaktortankene for å få et inntrykk av hvor stor den kjemiske nedbrytning var under stabile forhold (tabell 4.11). MBT klarte å omsette 51% av KOF i mateslammet mens BT omsatte 22%.

Tabell 4.11 – Nedbrytning av KOF i RT

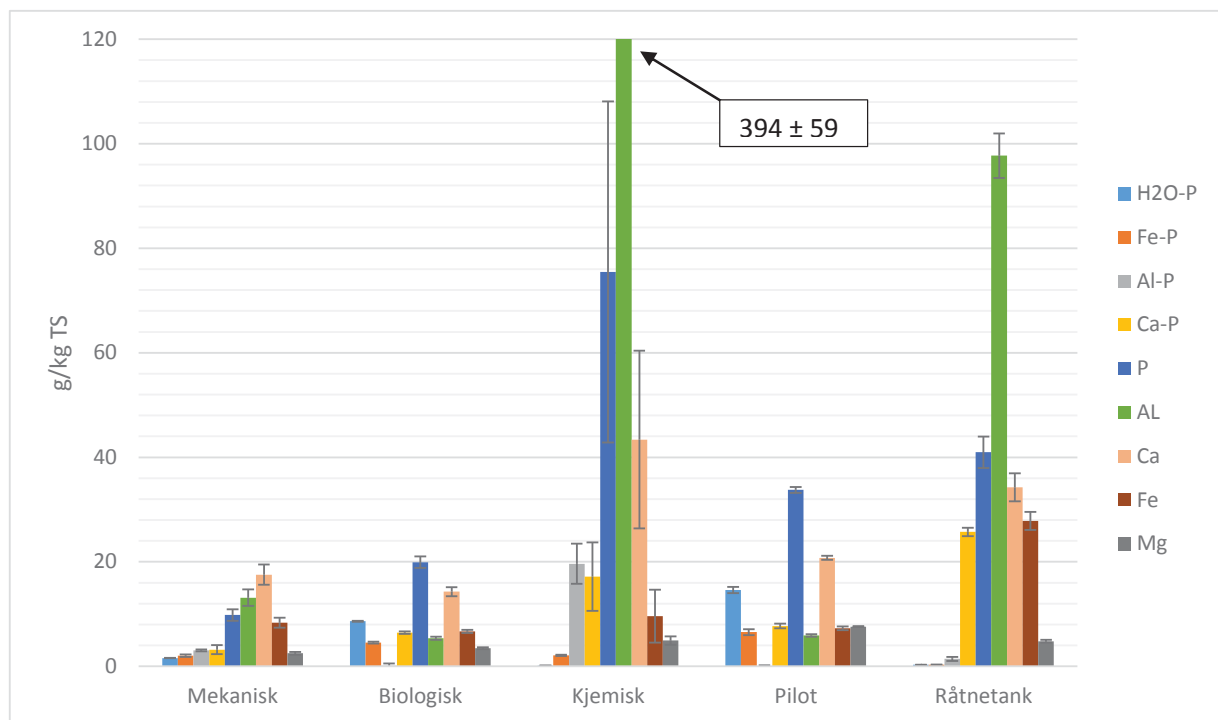
Reaktortank	KOF Inn (g/kg)	KOF Ut (g/kg)
MBT	1350 ± 91	663 ± 77
BT	1224 ± 134	956 ± 114

4.2 Fraksjonering

Resultatene i fraksjoneringsforsøket er oppgitt i g/kg TS. Tolkning av konsentrasjoner i dette studiet tar utgangspunkt i konsentrasjoner i TS-en til prøvene. Figurene er satt sammen av to separate forsøk hvor konsentrasjonene av OP (H₂O-P), Al-P, Ca-P og Fe-P er resultater fra enkeltfraksjoneringen og totalkonsentrasjonen vist som P, Al, Ca, Fe og Mg er resultater fra ICP-OES. Figurene i fraksjoneringsstudiet viser total konsentrasjon til Mg siden denne konsentrasjonen er interessant med tanke på struvittfelling.

Det ble benyttet sertifisert referansemateriale i dette studiet med tilnærmet like egenskaper som slam for å se på nøyaktigheten til ICP-OES. Resultatene fra ICP-OES kjøringen av det sertifiserte prøvematerialet er vist i vedlegg 2. Resultatet viser at denne metoden gir god nøyaktighet for å bestemme konsentrasjonene i slammet til dette studiet.

4.221 Hias renseanlegg



Figur 4.21 – Fraksjonering av renseanlegget på Hias

Figur 4.21 viser hvordan P er bundet i de ulike trinnene på Hias. Mekanisk slam består for det meste av organisk materiale og har en TS på rundt 1,7%. Resultatene viser små forskjeller av totalkonsentrasjonene i det mekaniske slammet, men viser at Ca er det dominerende metallet som fanges opp av det mekaniske rensetrinnet på Hias. Den høye Al konsentrasjonen i det mekaniske slammet stammer fra rundpumping av rejektivann fra foravvanningen og sluttavvanningen vist i figur 1.54, men også innløps kloakk. Figuren til mekanisk slam viser at P er jevnt fordelt mellom Fe-P, Al-P og Ca-P, mens OP konsentrasjonen er lav.

I det biologisk rensetrinnet skal mikroorganismer fjerne organisk stoff, samt nitrogen og fosfor, ved å bruke avløpsvannet som næring ved aerobe og anaerobe prosesser. I det biologiske rensetrinnet ligger TS på 0,59%. Resultatene viser at bakteriene har klart å binde til seg store mengder P i det biologiske slammet, siden P er den dominerende konsentrasjonen. Metallkonsentrasjonen i det biologiske rensetrinnet viser at bakteriene ikke klarer å benytte seg av Al-P, siden konsentrasjonene av Al-P er lav i det biologiske slammet og tyder på å bli med væskefasen videre til neste rensetrinn.

I det kjemiske rensetrinnet skal det fjernes P ved å tilsette aluminiumsulfat. I det kjemiske rensetrinnet har slammet en lav TS på ca 0,4%. Resultatene viser at det tilsettes nesten 7 ganger mer Al en P. Dette fører til et overskudd av Al i resten av renseanlegget på Hias. Resultatene viser nesten like mye Ca-P som Al-P, selv om det tilsettes store mengder Al.

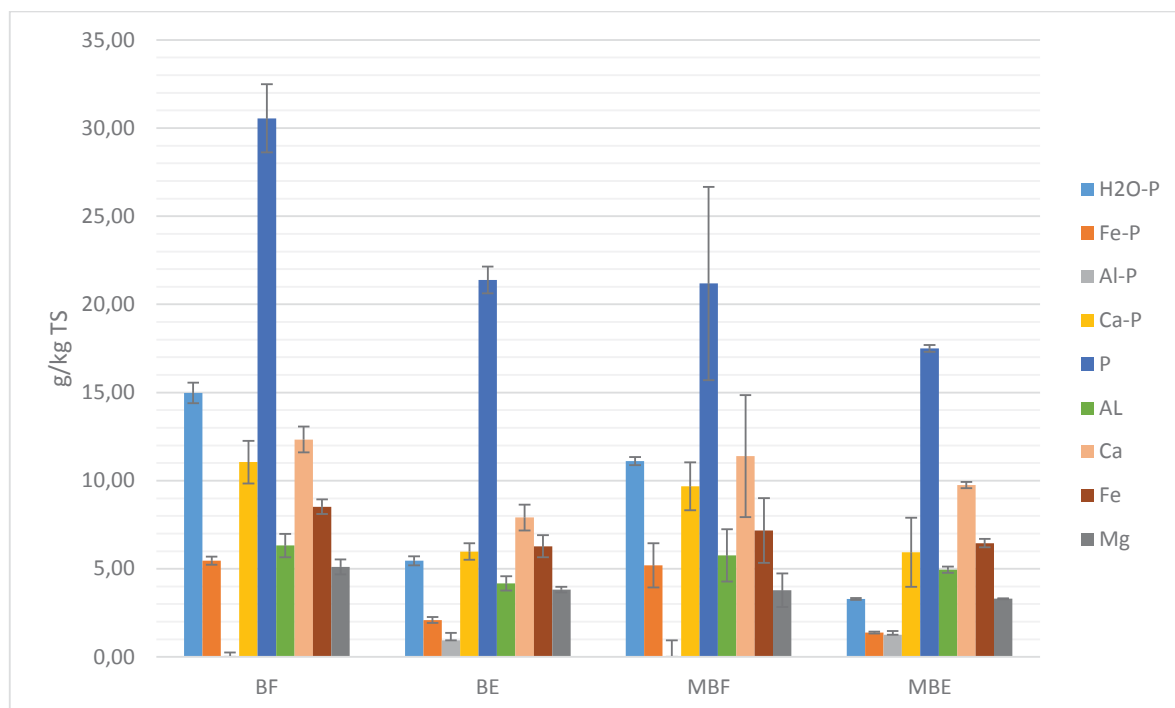
Piloten er ikke en del av selve hovedlinjen på Hias, men er tilkoblet renseanlegget ved å få en bestemt vannstrømmen etter mekanisk rensing, på lik linje som det ordinære biologiske rensetrinnet.

Forsøksanlegget benytter seg av et aktivt slam prosess til å fjerne P og slammet har en TS på ca 0,3%.

Pilot rensingen viser den samme trenden som biologisk rensing på hovedlinjen til Hias. I likhet med resultatene i det biologiske rensetrinnet viser piloten tilnærmet like konsentrasjoner av Fe-P og OP. Resultatene viser at Fe i piloten binder seg til P i slammet.

Resultatene viser at overskuddstilsetningen av Al i kjemisk rensetrinn fører til at Al også er det dominerende metallet i råtnetanken. Selv om Al er det dominerende metallet i råtnetanken viser resultatene at det er Ca som i størst grad binder seg til P. Resultatene viser at Ca er tilnærmet like høy som Ca-P, noe som tyder på at mye av Ca har bundet seg til P. Resultatene viser at det finnes Fe i slammet, uten at Fe bindes til P i stor grad.

4.222 Termisk hydrolysering



Figur 4.22 – Fraksjonering før og etter hydrolysering av BT mateslam og MBT mateslam hvor: BF står for Bio-P slam før hydrolysering, BE står for Bio-P slam etter hydrolysering, MBF står for mekanisk-biologisk før hydrolysering og MBE står for mekanisk-biologisk etter hydrolysering

Resultatene viser tilnærmet likt nivå av OP i BF og MBF, siden forskjellen er så liten at variasjoner fra batch til batch og usikkerheten i analysen gjør at OP verdiene antas å være tilnærmet like. Begge slamtypene har før hydrolysering et neglisjerbart innhold av Al-P mens Ca og Fe ser ut til å hatt gode forutsetninger til å binde seg til P. Resultatene før hydrolysering gir et inntrykk av gode forutsetninger for struvittfelling, siden det i hypotesen forventes at det skal frigjøres mer P.

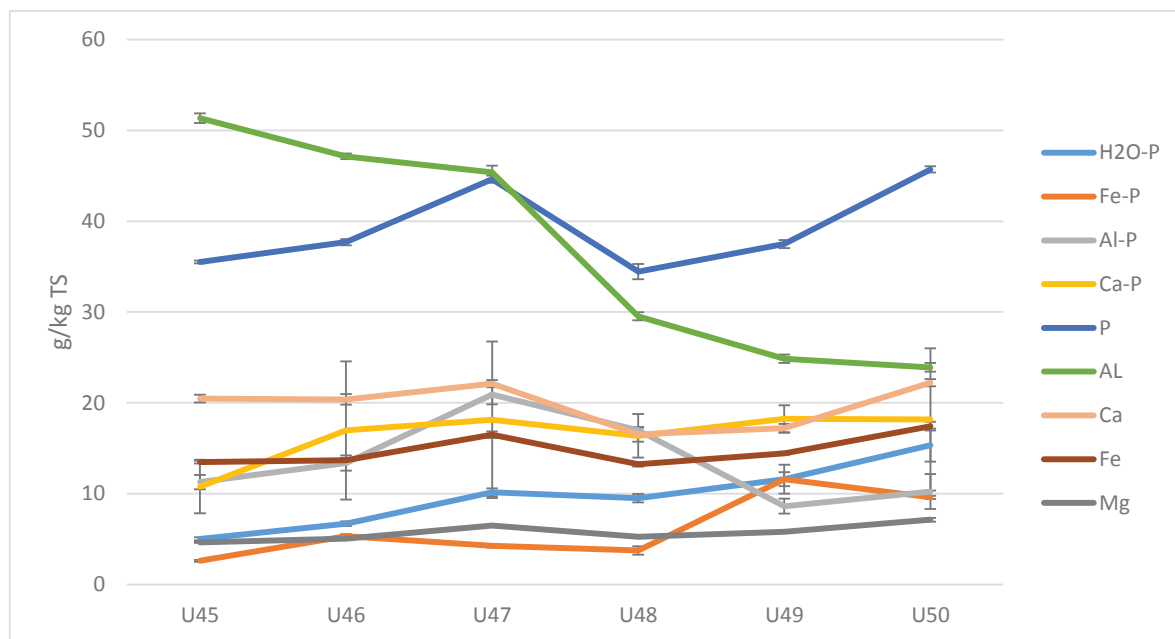
BE viser at forholdet mellom totalkonsentrasjonene av metallene er den samme før og etter hydrolysering. Den største forandringen i resultatene fra BE er konsentrasjonene til OP og Al-P. I BE viser resultatene at OP har gått fra 49% til 25% i forhold til Tot-P. Dette er ca. en halvering av OP. Resultatene viser også at hydrolyseringen fører til at P binder seg i større grad til Al. Al-P har en økning fra 0% i BF til 4% i BE.

Resultatene fra MBE gir et inntrykk av samme trenden fra før og etter termisk hydrolysering, bortsett fra Fe-P. Fe-P blir betydelig redusert i MBE. I MBE blir Fe-P går fra 25% til 8%, mens OP konsentrasjonen

reduisert fra 52% til 19% i forhold til Tot-P. Dette er over en halvering av OP og Fe-P. Al-P økes i større grad i MBE og økes fra 0% til 7%. Totalkonsentrasjonene ser ut til å ligge relativt stabilt i forhold til hverandre før og etter hydrolysering av mekanisk biologisk slam.

4.223 Utråtningsforsøket

Figur 4.23 og 4.24 viser utviklingen i råtnetankene de siste fem ukene. Fraksjoneringen er blitt gjort på ukesblandprøver fra samme slam som det ble utført stikkprøver av vist i figur 4.11 og 4.13, etter en mellomlagring i en fryser på ca. 1 måned.



Figur 4.23 – Fraksjonering av 5 siste ukene i BT

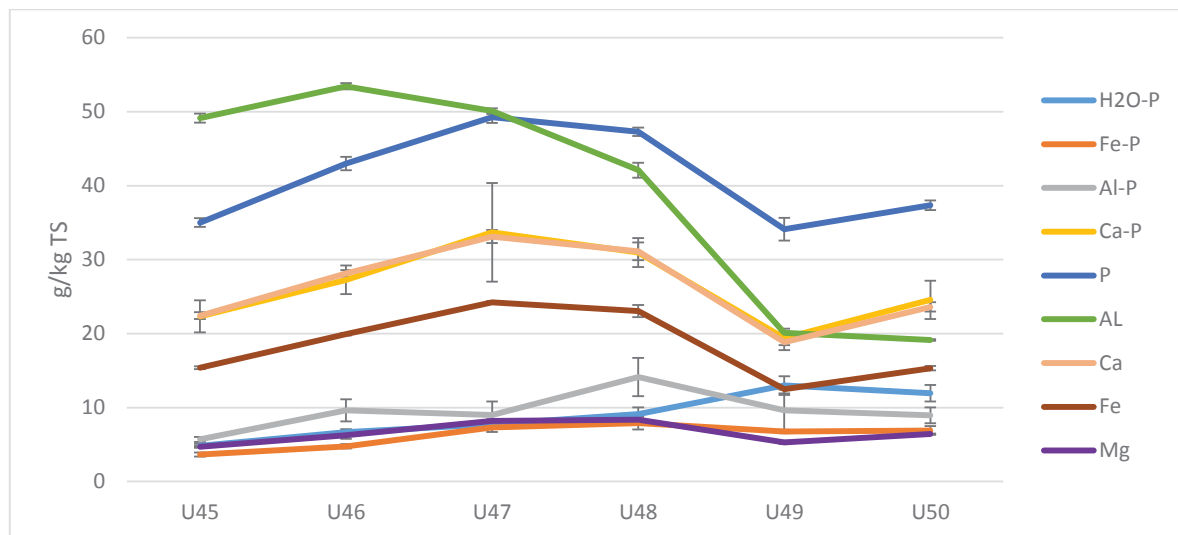
Al ser ut til å ha en nedadgående trend i utråtningstanken og fra uke 47 er P den dominerende totalkonsentrasjonen i slammet. Figur 4.23 viser at fra uke 47 har Al et signifikant fall frem til uke 49 hvor nivået stabiliseres. Al-P konsentrasjonen viser liten grad av sammenheng med Tot-Al konsentrasjonen. Al-P ser ut til å stige frem til uke 47, for så å avta gjennom resten av forsøket.

Dette vendepunktet gir ikke utslag for OP nivået i BT. OP nivået viser en jevn stigning og viser ingen tegn til å falte ut i uke 50. OP nivået tyder på å påvirkes i liten grad av Tot-P nivået i BT.

Figur 4.23 viser at det meste av Ca ser ut til å binde seg til P siden disse har tilnærmet like konsentrasjoner i g/kg TS. Etter uke 48 er det Ca som binder til seg mest P av de øvrige metallene og

dermed reduserer potensialet for OP. Fe-P ligger lavt frem til uke 49 hvor kurven stiger brått for så å avta. Den høyere Tot-Fe konsentrasjonen ser ikke ut til å påvirke Fe-P.

Dette studiet har hatt som mål å redusere mengden Al-P og ved uke 50 ligger denne konsentrasjonen på 22%, mens OP nivået ligger på 33% av P. Resultatene viser at utråtningsforøket har klart å få mere OP enn Al-P i råtnetanken.



Figur 4.24 – Fraksjonering av de siste 5 ukene i MBT

MBT viser den samme trenden som i BT. Al ser ut til å bli redusert i dette studiet. Figur 4.25 viser at Al og P kurvene krysses etter uke 47 og både P og Al har et signifikant fall frem til uke 49. Deretter stiger begge konsentrasjonene noe frem til uke 50.

Al-P konsentrasjonen viser liten grad av sammenheng med Tot-Al konsentrasjonen. Al-P ser ut ligge relativt stabilt siste periode av forsøket. OP nivået viser en jevn stigning frem til uke 49, men ser deretter ut til å avta. Dette skjer på samme tidspunkt hvor det er en økning av Ca og Ca-P.

Figur 4.24 viser at det meste av Ca ser ut til å binde seg til P, siden Tot-Ca og Ca-P har identiske kurver gjennom de 5 siste ukene, ved å se på g/kg TS. Fe-P ligger lavt gjennom hele forsøket og ser dermed ut til å ikke binde seg til P, selv om Fe finnes i relativt høye konsentrasjoner.

Siste uke viser fraksjoneringsforsøket at OP ligger 32%, mens Al-P ligger på 24% i forhold til Tot-P i MBT. Resultatene viser at utråtningsforøket fra begge råtnetankene har klart å få mere OP enn Al-P i råtnetanken ved å mate med slam som ikke er kjemisk felt.

4.3 Struvittfelling

Resultatene viser fjerning av OP fra rejektet i BT og MBT ved struvittfelling. Startkonsentrasjonene av OP i rejektet er vist i tabell 3.25. I dette studiet er konsentrasjonene fra utfellingsforsøkene oppgitt i mg/L, siden studiet tar utgangspunkt i konsentrasjoner i en væskefase.

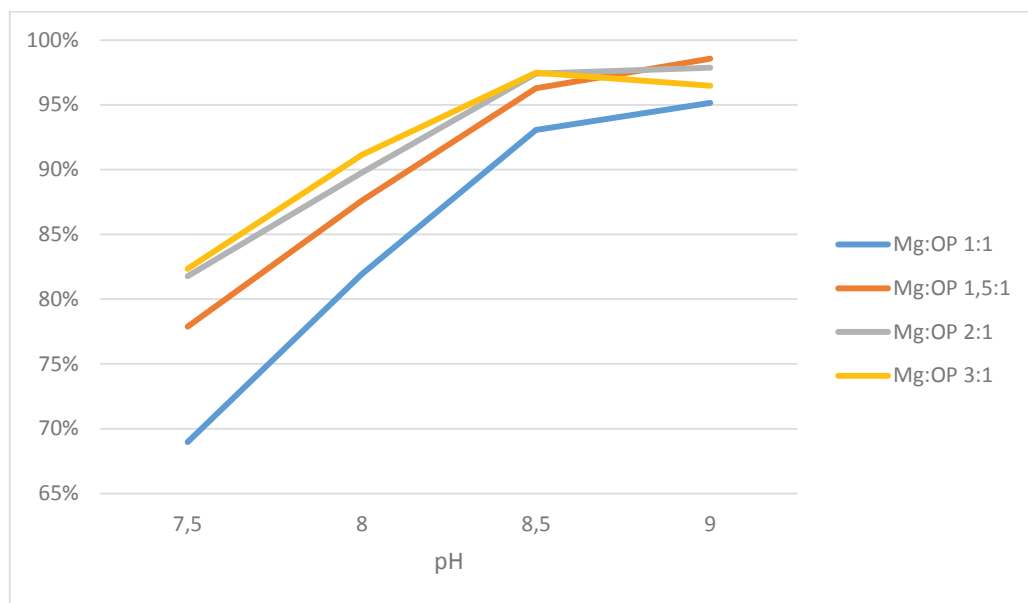
Resultatene fra SEM EDX er vist i vedlegg 3 og 4, hvor alle resultatene er presentert i atom%. Siden det er brukt karboncoating i SEM EDX kan karbonverdiene vist i vedlegg 3 og 4 ses bort i fra. Det er valgt å kun presentere resultatene fra tilsetning av Mg i et 1:1 forhold til OP i vedlegg 3 og 4, siden disse resultatene viste seg å være mest aktuelle for dette studiet.

Tabell 4.31 viser gjennomsnittsverdien for OP konsentrasjonen i rejektet til BT etter struvittfelling ved tilsetning av Mg. Resultatene viser at økt tilsetning av Mg og økning av pH fører til at OP konsentrasjonen reduseres betraktelig. Denne trenden er entydig helt til pH 9 hvor Mg:OP 3:1 ligger noe høyere enn 2:1 og 1,5:1.

Tabell 4.31 – OP konsentrasjoner (mg/L) fra BT etter struvittutfelling

Mg:OP	pH			
	7,5	8	8,5	9
1:1	49 ± 9	28 ± 1	11 ± 1	8 ± 1
1,5:1	35 ± 2	19 ± 2	6 ± 0,5	2 ± 0,1
2:1	29 ± 4	16 ± 1	4 ± 1	3 ± 1
3:1	28 ± 3	14 ± 2	4 ± 1	6 ± 0,4

Trenden fra resultatene viser et større standardavvik ved lavere pH og at avviket avtar ved økningen av pH. Dette skjer samtidig som OP konsentrasjonen blir lavere. Høyt standardavvik kan stamme fra usedimenterte struvitt krystaller, siden små bevegelser i prøveglassene kan føre til turbulens. Dermed kan noen kimfrø kastes opp og bli fanget opp ved prøveuttak. Disse har stor innvirkning på hvert enkelt resultat.



Figur 4.31 – Prosentvis fjerning av OP i BT rejekt

Figur 4.31 viser prosentvis fjerning av OP i rejektet. Denne kurven viser en sammenheng mellom Mg og OP forholdet og pH. Ved høyere tilsetning av Mg i forhold til OP, blir forskjellen mellom parallellene mindre. Mg:OP 2:1 og 3:1 viser nesten samme resultat. Samme trend vises også ved økning av pH, ved pH 9 klarer alle Mg:OP parallellene å fjerne over 95% av OP.

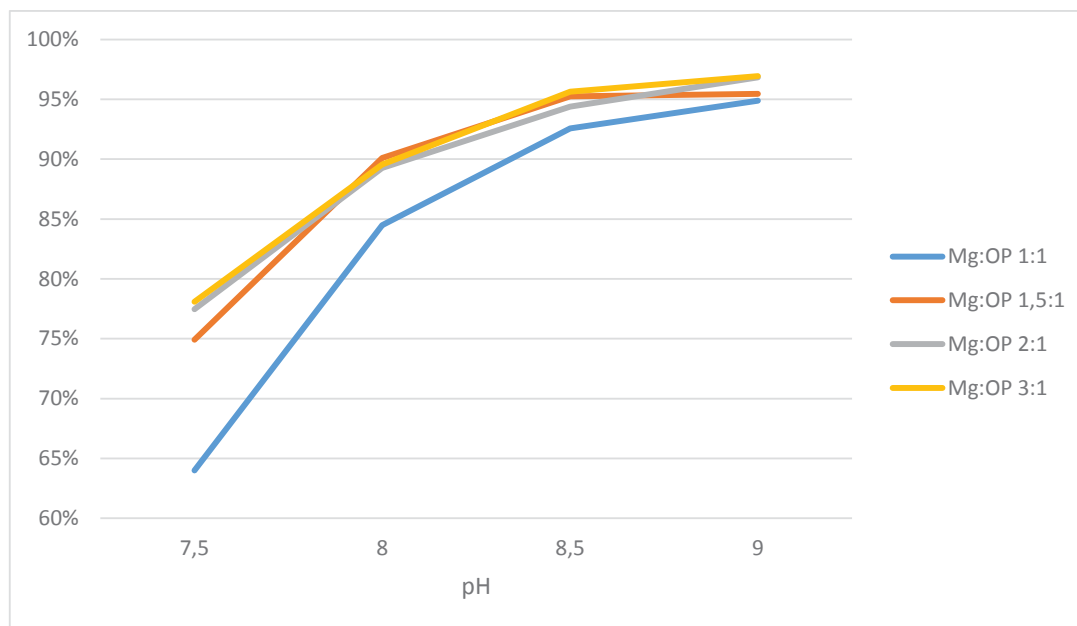
Resultatene viser at pH-kurvene flater ut etter pH 8,5. En pH økning etter 8,5 fører til mindre variasjon av tilgjengelighet av OP-ioner.

Tabell 4.32 viser gjennomsnittsverdien for OP konsentrasjonen i rejektet etter utfelling av struvitt ved tilsetning av Mg til MBT. Resultatene viser samme trend som i tabell 4.31. Økt tilsetning av Mg og økning av pH fører til at OP konsentrasjonen reduseres.

Tabell 4.32 – OP konsentrasjoner (mg/L) fra MBT etter struvittutfelling

Mg:OP	pH			
	7,5	8	8,5	9
1:1	41 ± 6	20 ± 1	10 ± 0,6	7 ± 0,2
1,5:1	33 ± 6	13 ± 1	6 ± 0,8	6 ± 1
2:1	30 ± 0,5	14 ± 1	7 ± 0,2	4 ± 1
3:1	29 ± 1	14 ± 3	6 ± 0,05	4 ± 1

Resultatene viser varierende grad av standardavvik og har ingen entydig trend i dette forsøket. Samme betingelser gjelder for standardavvik som tabell 4.31. Størrelsen på standardavviket kan stamme fra opptak av usedimentert struvitt ved prøveuttaking, som vil ha stor innvirkning på hvert enkelt resultat.



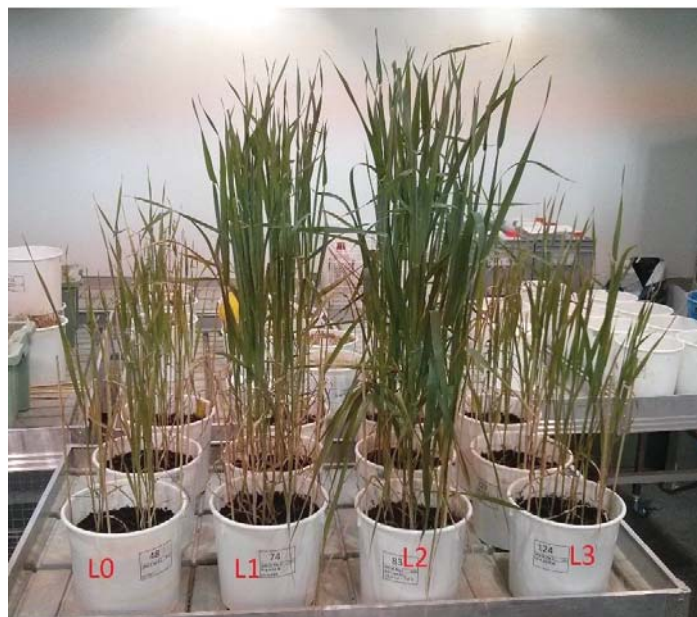
Figur 4.32 – Prosentvis fjerning av OP i MBT

Figur 4.32 viser prosentvis fjerning av OP i rejektet. Denne kurven viser at det er en sammenheng mellom Mg og OP forholdet og pH. Forskjellen mellom Mg:OP parallellene avtar ved høyere tilsetningskonsentrasjoner av Mg. Samme trend vises også ved økning av pH.

Kurvene viser samme trend som i figur 4.31 og flater ut etter pH 8,5. Resultatene viser at pH økning etter 8,5 vil ha mindre innvirkning på tilgjengeligheten til OP-ioner.

4.4 Vekstforsøk

Vekstforsøket ble bestemt høstet ved skyting av de hurtigst voksende plantene. Etter 43 dager vekst under optimale forutsetninger ble plantene høstet 11.04.14 og vekstforsøket avsluttet.



Figur 4.41 – Utviklingen av plantene for de ulike forsøksleddene ved 43 dager etter såing

Visuelt gir figur 4.41 et førsteinntrykk av liten forskjell mellom L0, hvor det ikke var tilsatt P og L3 hvor det var tilsatt struvitt som P-kilde. Nærmere undersøkelse av plantene viste at L3 hadde friskere blader og mindre symptomer på mangelsykdommer enn L0, og ved innveining av plantematerialet etter høsting viste det seg at L3 hadde hatt noe bedre vekst (tabell 4.41).

Tabell 4.41 – Innveining av plantene etter skyting av de hurtigst voksende plantene (g)

L0	L1	L2	L3
9,61	36,60	61,83	14,06
13,39	35,34	66,63	17,24
10,35	37,37	65,40	16,99

Tabell 4.42 viser næringsstoffinnholdet til plantene etter utført ICP-OES. Samtlige kar hadde blitt gjødslet likt med alle næringsstoffer bortsett fra P. Resultatene viser at gjødsling med varierende konsentrasjon av P påvirker planteveksten og opptak av andre næringsstoffer. Resultatene viser at L2, hvor det er tilsatt P tilvarende 3 kg/daa, hadde plantene den sterkeste veksten. Ved å sammenlikne resultatene fra L2 opp mot L1, hvor det var i L1 tilsatt 1,5 kg P/daa, tyder resultatene på gode vekstforhold, siden L2 har vokst hurtigere ved å utnytte en høyere grad av tilgjengelig P.

Tabell 4.42 – Detektert næringsstoffinnhold (g/kg TS) fra plantene i vekstforsøket. L0 ble ikke tilsatt noen form for P, L1 ble tilsatt tilsvarende 1,5 kg P/daa fosfor i form av $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \bullet \text{aq}$, L2 ble tilsatt tilsvarende 3 kg P/daa i form av $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \bullet \text{aq}$ og L4 ble tilsatt 3 kg P/daa i form av struvitt.

Næringsstoffer	L0	L1	L2	L3
Ca	38,5 ± 8,8	146 ± 3,1	198 ± 77	50,6 ± 3
K	378 ± 74	1095 ± 383	1145 ± 383	538 ± 38
Mg	11,1 ± 2,1	54,4 ± 0,7	96 ± 34	15,1 ± 1,6
Mn	2,42 ± 0,5	8,51 ± 0,3	13 ± 3,9	3,58 ± 0,2
Na	0,64 ± 0,3	7,44 ± 0,6	10 ± 3.1	1,29 ± 0,3
P	6,78 ± 1,4	28,7 ± 1,3	54 ± 20	10,0 ± 1,6

Resultatene fra tabell 4.42 viser at det var et opptak av P fra struvitt ved å se på L3 opp mot L0. Opptaket til L3 tilsvarer ca. 0,2 kg P/daa. Det lave opptaket tyder på at struvitten utfelt fra rejeekt på Hias har for lav tilgjengelighet for planter i etableringsfasen. Resultatene viser samtidig at den lave løseligheten til struvitt påvirker resultatene ved drift i 43 dager. Teoretisk har L2 blitt gjødslet likt som L3, men siden L2 har fått en annen form av P tyder dette på å ha ført til at disse plantene har fått et stor fortrinn ved drift i en kort tidsperiode.

5. Diskusjon

5.1 Utråtning av slam

Målet var å etterligne fullskala Bio-P rensing på Hias, ved å bruke samme metoder og slam. Det ble brukt termisk hydrolyse etterfulgt av mesofil utråtning. Dette er samme slambehandlingsprosess som benyttes på Hias. Resultatene vil da kunne gi et godt sammenligningsgrunnlag på hvilke egenskaper slammet får ved implementering av kun mekanisk og Bio-P rensing på Hias. Det ble samtidig kjørt et forsøk med kun Bio-P renseset slam for å se på forskjellen uten innblanding av mekanisk slam.

I begynnelsen av studiet viste det seg at råtnetakene ikke klarte å holde ønsket temperatur. Temperaturen lå de 5 første dagene under 40 °C, som er den temperaturen som blir benyttet på hovedlinjen til Hias. Optimal nedbrytningen i det mesofile området foregår mellom 35° og 40°C, selv om noen av bakteriene som er involvert har et optimalt vekstområde i det tremofile området på 55° til 70°C [33]. Derfor kan det forventes at den noe lavere temperaturen i tankene ikke påvirket den biologiske nedbrytningen i større grad. Det var ønskelig å drifte tankene med tilnærmet like forhold som ved hovedlinjen til Hias, det ble dermed satt i gang tiltak for å øke temperaturen. For å få temperaturen opp til ønsket nivå ble tankene etterisolert utvendig ved å benytte seg av liggeunderlag av plast.

Bakteriekulturen var utsatt for stress, i form av oksygen ved flytting og noe lavere temperatur de første dagene. Dette førte til at pH-en begynte å nærme seg det nedre kritiske nivået for optimalt område (vedlegg 1). Dette tydet på at de metanproduserende bakteriene var satt midlertidig ut av spill mens de syreproduserende bakterien fortsatt var vitale. De syreproduserende bakteriene danner substratene til de metanogene bakteriene, så synkende pH tydet på at produksjonen av H^+ -ioner ikke ble tatt opp av de metanproduserende bakteriene. Dette var ikke uventet siden de syreproduserende bakteriene var forventet å være mer tilpasningsdyktige og begynner rask vekst momentant.

Et problem som kan oppstå ved for lav pH er samspillet mellom bakterietypene. Den mest sensitive bakterien er de metanproduserende bakteriene. Små forandringer i temperatur eller/og pH kan føre til redusert aktivitet [33]. pH området bør være innenfor 6,6 til 7,6, siden metanogenene ikke overlever på pH lavere enn 6,2 [33]. Ved å blande inn kalsiumbikarbonat sammen med mateslammet til begge tankene i to dager, ble det forsøkt å heve pH. Ved tilsetning av kalsiumbikarbonat som buffer ble trenden bremsset og pH nivået havnet aldri under det kritiske nivået.

Fra dag 6 var temperaturen stabil og etter tre uker viste bakteriekulturene seg å være vital og hadde klart overføringen fra hovedlinjen til råtnetakene, ved å se på pH-nivået. Den 3.okt hadde pH-en steget til 7,8 og 7,75 i henholdsvis BT og MBT. Dett tydet på at de metanproduserende bakteriene hadde stor vekst og omdannet store mengder H^+ og CO_2 til metan.

Matingen ga derimot liten respons på OP nivået, så det ble det bestemt med begrunnelse i en vital kultur, som tydet på å kunne håndtere større mengder slam, med å øke antall matinger fra 2 ganger i døgnet til 3 ganger i døgnet fra 4.okt. Dette førte til at kulturen fikk en økning fra 400 ml til 600 ml slam i døgnet, i et forsøk på å øke nivået av OP.

Bakteriekulturene responderte ved at pH-nivået falt med 0,1 samme dag. Dette tydet på at den økte belastningen ga en økt aktivitet hos de syreproduserende for så å havne i balanse med de metanogene bakterien etter et døgn. Dette ble observert siden neste dag hadde pH nivået steget tilbake til samme pH nivå som ved to matinger. Dette ble opprettholdt en uke uten at dette påvirket OP nivået i stor grad. Det ble dermed bestemt å øke matingen til 4 ganger i døgnet og øke konsentrasjonen til 800 ml den 11.okt. pH nivået holdt seg stabilt selv ved den økte belastning og det ble opprettholdt 4 matinger i døgnet under resten av utråtingsforsøket.

Innledningsvis var hypotesen at Al bant til seg mesteparten av P i slammet, ved å fjerne Al ville dette føre til en økning av OP. En av faktorene som påvirker Al sin evne til å danne komplekser er pH. Al^{3+}

oppstår kun ved $\text{pH} < 5$ og vil ved økende pH danne komplekser [27]. Tilsetning av Al i avløpsvann vil ofte føre til at Al reagerer med vann og danner aluminiumhydroksid ($\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$) eller med OP og danner $\text{AlPO}_{4(\text{s})}$ [27]. Al evne til å binde P ligger i pH-området 2-6 og $\text{AlPO}_{4(\text{s})}$ har sitt minimumsløselighetspunkt på pH ca. 5,5 [27]. Ved høyere pH kan Al danne komplekser med OH og danne $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, som har minst løselighet på pH ca. 6,5 [27]. Aluminiumkomplekser blir sett på som relativt stabile, men $\text{Al}(\text{OH})_3$ (am) kan binde til seg P over tid via adsorpsjon [49]. Ved å se på trenden etter endt Al-måling vist i figur 4.11 og 4.13 viste OP en brattere vekst i rejektfasen. Dette kan tyde på at Al ikke felte ut like mye P som tidligere. Samtidig ble ikke ønsket vekst observert.

Det ble derfor antatt at P fortsatt felte ut med andre metaller, som blant annet Fe og Ca, siden avløpsvann inneholder disse metallene [15]. Treverdig Fe har mange av de samme egenskapene som Al. Fe^{3+} finnes kun ved lav pH og vil ved økende konsentrasjon danne komplekser [27]. Forekomster av Fe^{3+} i relativt moderate konsentrasjoner vil felles ut som $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ hvis løsningen har en pH på mellom 4-12, hvor minimumsløselighetspunktet til $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ ligger på ca. pH 8 [27].

Anaerobe tilstander skaper svært reduserende miljøer, så i avløpsvann vil treverdig Fe i fleste tilfeller bli redusert til toverdig Fe [27]. Toverdig Fe vil forekomme som løst ion Fe^{2+} frem til pH ca. 6,5, hvor Fe^{2+} ved økende pH kan danne $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ [27]. $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ har lavest løselighet ved pH ca. 12 men opptrer fra pH 7 [27]. Dette tyder på at Fe^{2+} har redusert evne til å binde seg til P etter at pH har steget til 7 i et avløpsanlegg. Men i likhet med Al kan $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ binde seg til P via adsorpsjon over tid.

I dette studiet har råtnetankene blitt kjørt i et anaerobt miljø på en pH som har variert mellom 7,5-7,8. Dette kan være føre til at hverken Al eller Fe binder seg til store mengder P i utråtningsforsøket. Dette kan føre til at Al og Fe i dette studiet ikke vil påvirke potensialet for struvitt i stor grad, siden pH-nivået i forsøket har ligger i et område hvor Al og Fe allerede har dannet komplekser og vil i mindre grad binde seg til P.

Antagelsen om at Ca bant til seg P kan stemme med utgangpunkt i pH nivået. Dannelse av kalsiumfosfat (Ca-P) blir påvirket termodynamisk på samme måte som struvitt, beskrevet i teorien. Ca-P dannes ved økt Ca konsentrasjon og økende pH som påvirker tilgjengeligheten til Ca^{2+} og PO_4^{3-} [51].

Tidligere studier utført av Song et al. (2002) tyder også på at dannelsen av Ca-P var sterkt pH avhengig, hvor høyere pH førte til raskere dannelse av Ca-P [51]. Samtidig viste dette forsøket at Ca klarte å felle ut med P også ved lavere pH [51]. I forsøket klarte Ca å felle ut over 80% av P på pH 7,5 etter en

reaksjonstid på 180 min [51]. Med utgangspunkt i studiet til Song et al. (2002) tyder det på at utråtningsforsøket har blitt kjørt under gode forutsetninger for utfelling av Ca med P.

Økt mating førte også til en hurtigere fortynning av det opprinnelige podeslammet. Fra 11.okt hadde råtnetankene en omløpstid på ca.13 dager i stedet for 25 dager. Matingen ble utført manuelt fire ganger i døgnet innenfor tidsrommet 07.00 – 15.00. Dette førte til at reaktortankene fikk store mengder mat innenfor en kort tidsperiode, og måtte klare seg med dette resten av døgnet. Det ble samtidig ikke matet på helg, noe som gjorde at reaktortankene sto uten næring fra 15.00 fredag til 07.00 mandag hver uke.

Det opprinnelige slammet med kjemisk felling ble fortynnet hurtigere enn på hovedlinjen til Hias. Teoretisk ble det totale slamvolumet i tankene etter 85 dagers drift byttet ut 4 ganger, noe som betyr at det kan forventes at det er lite igjen av det opprinnelige podeslammet ved slutten av forsøket.

Det korrigerte driftsoppsettet førte til at kulturen måtte takle stor belastning i korte perioder for så å stå uten næring resten av døgnet. Ideelt hadde det blitt benyttet en automatpumpe til å mate reaktortankene på samme måte som ved hovedlinjen på Hias. Dette hadde gjort at kulturen hadde blitt utsatt for mye mindre påkjenninger.

Siden dette var gjentakende viser det seg at kulturen klarte å tilpasse seg disse påkjenningen uten å understige pH nivået. Resultatene fra KOF viser at det var god aktivitet i begge reaktortankene og den økte matemengden ikke førte til akkumulering av KOF. Resultatene fra tabell 4.11 viste at MBT klarte å omsette 51% av KOF-en i mateslammet mens BT omsatte 22%. En av grunnene til at BT hadde en lavere nedbrytning av KOF enn MBT, kan være fordi BT ikke hadde nådd like stabile forhold som MBT, med tanke på TS forholdet mellom mateslammet og slammet i BT.

I hovedlinjen ved Hias ligger KOF nedbrytningen på 60-65% noe som betyr at reaktortankene med manuell mating fire ganger om dagen, i stedet for hver time som ved hovedlinjen, ikke klarte å ligge på samme nivå som ved ideell kjøring. Men ved å klare 51% i MBT var dette et tilfredsstillende resultat med tanke på driftsoppsettet. BT hadde ikke like gode resultater, men det kan forventes at KOF-nedbrytningen ville økt ved lenger drift, siden resultatene tyder på at BT ikke var helt stabilisert.

Ved å se på parameterne: temperatur, pH og KOF klarte begge reaktortankene å ligge innenfor de ønskede områdene. Resultatene fra KOF viste at når slammet var tilnærmet stabilt og hadde tilnærmet like høy mikrobielle aktivitet som i råtnetanken til hovedlinjen.

Dermed vil den biologiske prosessen fra dette studiet gi et godt inntrykk av hva som kan skje i en utråtningsprosess ved kun å bruke slam fra mekanisk og biologisk rensetrinn på Hias. Dette underbygges ved å se på driftsresultatene i vedlegg 1 som tyder på at driften var vellykket.

Siden den biologiske prosessen har foregått riktig betyr det at P har gjennomgått en prosess som er forventet med denne type slambehandling. Derfor vil OP nivået i råtnetankene kunne gi et riktig inntrykk av hva som kan forventes etter like lang drift av anaerob utråtning av slam. I BT klarte denne driften å ende med et OP nivå på 47%, mens i MBT ble det ved siste måling detektert 32% OP.

32% av fosforen ble gjort tilgjengelig ved å drifte råtnetanken i 85 dager med mekanisk og biologisk slam og 47% med kun biologisk rensed slam. Dette viser at potensialet til slammet med innblanding fra mekanisk rensetrinn førte til et lavere tilgjengelighet av fosfor. Ved å optimalisere driften kan potensialet økes ved å se på resultatene fra kun biologisk rensed slam fra piloten. Metaller som kommer inn på Hias rensesanlegg tyder på å påvirke tilgjengeligheten av fosfor i stor grad.

5.2 Fraksjonering

5.211 Hias rensesanlegg

Fraksjoneringsresultatene fra Hias viser en forholdsvis høy konsentrasjon av Ca-P i alle rensetrinn på Hias. I det kjemiske rensetrinnet viser blant annet resultatene nesten like høye forekomster av Ca-P som Al-P. I dette rensetrinnet blir det tilsatt store mengder Al og pH blir senket til 5-6. Dette burde gitt et dårlig utgangspunkt for Ca og danne komplekser med P. Samtidig burde det forventes høyere verdier av Al-P. Resultatene viser samme situasjon i råtnetanken. Her finnes det store mengder Ca-P uten at det blir detektert Al-P.

Gjennom hele forsøket stemmer resultatene dårlig støkiometrisk og gir dårlig samsvar med det som kan forventes fra de ulike rensetrinnene på Hias. Ved å sammenlikne resultatene utført av Krogstad et al. (2004) viser resultatene fra dette studiet en helt annen karakterisering av slammet på Hias [8].

Dette tyder på at resultatene fra enkeltfraksjoneringen ikke stemmer. Metoden som ble benyttet i enkeltfraksjoneringsforsøket var i utgangspunktet utarbeidet for tørre materialer. Det ble gjort en rekke antagelser som endret på metoden for at det praktisk skulle være mulig å gjennomføre en fraksjonering av slammet fra Hias. Dette ble gjort på grunn av den lave TS-en i slammet til Hias.

Det ble bestemt at samtlige prøver først skulle sentrifugeres for å dekantere av væskefasen. I den dekanterte væskefasen ble OP som eneste element målt. Denne fremgangsmåten kan vise seg å være

feil, siden resultatene tyder på at dekantering av væskefasen etter sentrifugering vil føre til at mange av elementene forsvinner i væskefasen. Dette vil gi en lavere konsentrasjoner en det som faktisk foreligger i slammet.

Dette underbygges ved at det ble målt på høye konsentrasjoner av Ca-P i forhold til andre P-komplekser. Ca-P vil i mindre grad vil forsvinne med væskefasen, siden Ca-P i større grad danner organiske forbindelser. Dette betyr at Ca-P i større grad er bundet til slammet mens Fe-P og Al-P forsvinner med væskefasen. Dette kan forklare høy Ca-P og lav Al-P verdi i kjemisk rensetrinn.

ICP-OES metoden utførte en totaloppslutning av prøvematerialet hvor både væskefase og TS var en del av oppslutningen. Dette fører ikke til tap av prøvemateriale. Resultatene fra ICP-OES metoden viste god nøyaktighet ved å se på resultatene fra det sertifiserte referansematerialet (vedlegg 2). Dette tyder på at resultatene fra totalkonsentrasjonene på Hias og øvrige resultater i dette studiet har god nøyaktighet. Totalkonsentrasjonene gir også et bedre samsvar med resultatene fra studiet utført av Krogstad et al. (2004) [8].

Totalkonsentrasjonene i mekanisk rensed slam kan gi et inntrykk av hvordan situasjonen er ved innløpet, selv om mange av elementene følger vannfasen videre. Resultatene fra figur 4.21 tyder på at av metallene som er målt, er det Ca som er det metallet som i størst grad kommer inn i systemet til Hias. Den høye Al konsentrasjonen i det mekaniske slammet stammer fra rundpumping av rejektivann fra foravvanningen og sluttavvanningen (figur 1.54). Derfor er det vanskelig å kunne si noe om Al som kommer inn ved innløpet på Hias.

I dette studiet har det blitt tatt utgangspunkt i innføring av pilotanlegget til Hias. Dette vil føre til at det kjemiske rensetrinnet blir fjernet og tilsetning av Al ikke vil forekomme. Resultatene viser at Ca blir det dominerende metallet ved fjerning av Al. I dette studiet har resultatene ført til mistanker om en ny hypotese rundt potensialet til struvitt på Hias, hvor Ca fører til at potensialet til OP stagneres. Dette underbygges med at resultatene fra figur 4.21 viser høye forekomster av Ca i alle rensetrinn på Hias.

5.212 Termisk hydrolysering

Den lave veksten av OP nivået vist i figur 4.11 og 4.13 gjennom hele forøket førte til tvil om termisk hydrolysering fører til mer eller mindre OP i slammet. En av grunnene til dette var blant annet gjennom stikkprøver gjort fra piloten på hovedlinjen på Hias, hvor det ble lest av høyere verdier av OP i pilotslammet enn fra samme slam etter hydrolysering. Hypotesen var at termisk hydrolysering sprenger OP lagrene inne i cellestrukturen til alle mikroorganismene i slammet og dermed økte OP nivået.

Det vanskelig å trekke ut noe bestemt fra resultatene til de øvrige konsentrasjonene, men generelt ser det ut som samtlige metallkonsentrasjoner i slammet har blitt redusert siden både totalkonsentrasjoner og metallbundet P ser ut til å være lavere etter hydrolysering.

Termisk hydrolysering i seg selv kan ikke føre til en reduksjon av metallkonsentrasjoner siden disse stoffene ikke fordamper. Dette underbygger påstanden om at enkeltfraksjoneringsmetoden som ble utarbeidet var feil. Det ble gjennom hydrolyseringen tilsatt mer væske i slammet gjennom hydrolysering. Dette betyr at flere elementer kan ha havnet i væskefasen og blitt dekantert etter sentrifugering. Dette kan forklare reduksjonen av P-komplekser i slammet etter hydrolysering.

Dette studiet gir ingen god forklaring for hvorfor det også er en reduksjon av totalkonsentrasjonene. Utregningen av konsentrasjonene tar utgangspunkt i TS-innholdet og blir dermed korrigert med et økt væskeinnhold i slammet, som er et resultat av hydrolyseringen. For å finne svaret på dette interessante fenomenet kreves det videre forskning.

Det positive med denne prosessen i forhold til struvitt er at slammet blir hygenisert. Noe som i seg selv ikke er viktig for selve utfellingen av struvitt, men ved håndtering som gjødsel og kontakt med mennesker vil dette være en stor fordel.

5.213 Utråtningsforsøket

Utråtningsforsøket ble avsluttet på grunn av tidsavgrensning i forhold til fremdriftsplanene. Resultatene fra driften tydet også på at råtentaken ble kjørt under stabile forhold den siste uken. Resultatene vist i figur 4.23 kan tydet på at OP nivået ikke hadde stagnert men kunne fortsette å stige, mens OP nivået i figur 4.24 hadde flatet ut og tyder på å ha nådd det maksimale nivået som er oppnåelig med drift utført i dette studiet. Det kan det forventes at ved lenger drift kunne OP nivået i BT blitt noe høyere.

Sammenlikning av OP resultatene fra stikkprøvene på Hias og ukesblandprøvene på NMBU viser at OP-verdiene ble noe lavere ved ukesblandprøvene. Dette er ikke uventet siden ukesblandprøver vil vise et snitt av OP-verdiene fra hver uke og det kan forventes noe lavere OP-verdi enn ved stikkprøver utført hver dag på Hias i den siste perioden.

Dette tyder på at prøvene til MBT ikke ble påvirket nevneverdig av å blitt fryst og fraktet ned på NMBU. Her ble samme OP-verdi detektert som ved stikkprøvene utført i siste periode på Hias. I BT har OP opplevd en reduksjon på nesten 14%, noe som tyder på at forholdene ikke var like stabile i BT. Her tyder resultatene på at miljøforandringene førte til at OP kan ha dannet nye komplekser. Dette kan ha ført til

at OP verdien detektert i uke 50 i fraksjoneringsstudiet var lavere enn den opprinnelige verdien, når utråtningsstudiet ble avsluttet.

OP målingene ble målt i væskefasen ved første sentrifugering, så det forventes ikke tap av prøvemateriale. OP-konsentrasjonene tyder dermed på å gi et riktig bilde av det faktiske nivået i fraksjoneringsforsøket.

Øvrige elementer viser mange likhetstrekk med resultatene fra fraksjoneringen av råtnetanken til hovedlinjen på Hias. Resultatene viser at det er gjennom hele forsøket er høye forekomster av Al uten at Al binder til seg store mengder P, det samme gjelder Fe. Dette kan tyde på at Al-P og Fe-P ble dekantert ved sentrifugering.

Siden resultatene tyder på at enkeltfraksjoneringen ikke viser riktige verdier og det er derfor umulig å kommentere disse resultatene (figur 4.23 og 4.24). Totalkonsentrasjonene er det eneste som kan gi et riktig inntrykk av hva som skjer med utviklingen av elementene i råtnetanken.

Totalkonsentrasjonene viser at Al har blitt redusert ved å benytte Bio-P slam og P har blitt den dominerende konsentrasjonen (figur 4.24 og 4.24). De øvrige metallene ser ut til å ligge konstant gjennom siste del av forsøket. Dette kan bety at mating med det hydrolyserte matslammet inneholder samme sammensetning av øvrige metaller som råtnetankene. Dette tyder på at det ikke kan forventes noen videre reduksjon av Ca og Fe ved lenger drift. Dette tyder på at kilden til Ca og Fe må detekteres for at disse metallene kan reduseres videre for å øke potensialet til struvitt.

Resultater fra Hias tyder på at store deler av Ca ser ut til å stamme fra Hias sitt vannverk. Hias vannverk på Hamar henter råvann fra Mjøsa som har et Ca konsentrasjon på 5 mg Ca/L inn på vannverket [52]. Råvannet går så igjennom et marmorfilter som en del av vannbehandlingen hvor Ca-innholdet økes [52]. Innholdet av Ca i rentvannet ut fra vannverket hadde i 2013 et snitt på 14,5 mg Ca/L [52]. Prøver tatt på drikkevannsnettet viser samme gjennomsnittskonsentrasjon av Ca som av vannprøvene ut fra vannverket til Hias [52]. Dette kan tyde på at mesteparten av Ca som kommer inn på renseanlegget til Hias er tilsatt av bedriften selv.

Fe-konsentrasjonene i slammet på Hias stammer fra påslipp av Hias i renseprosessen på renseanlegget og av en bedrift som benytter Fe som luktreduksjonsmiddel. Resultater fra 7 ukesblandprøver utført av Hias fra 2011 og 2012 viser at bedriften har et gjennomsnittlig et ukentlig påslipp på ca 32 mg Fe/L, mens Hias tilsetter 3,2 mg Fe/L per uke [53]. Dette gir en årssum på 13 654 kg Fe fra bedriften inn på renseanlegget [53]. Prøver tatt ute på avløpsnettet viser at ca. 63% av den totale Fe konsentrasjonen

som kommer inn på innløpet til Hias stammer fra dette punktpåslipp [53]. I forbindelse med dette har Hias vært i dialog med bedriften og påslippet av Fe fra denne bedriften kan potensielt stoppes [53].

Samtlige resultatene fra dette studiet tyder det på at enkeltfraksjoneringen gir unøyaktige resultater av elementsammensetningen i slammet. En mer korrekt tilnærming kunne vært å tørke prøvene i et lukket system i stedet for sentrifugering etterfulgt av dekantering for å hindre tap av prøvemateriale. Dette ville det vært en energikrevende prosess, siden flere av slamprøvene hadde en lav TS%.

5.3 Struvittfelling

Målet med studiet var å finne det optimale utfellingsområdet ved å se på Mg:OP forholdet og pH. Gjennom struvittkrystalliseringen vil frie Mg^{2+} , NH_4^+ og PO_4^{3-} i et 1:1:1 forhold sammen med 6 H_2O molekyler danne $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (ligning 2). Ved tilsetning av Mg^{2+} blir den termodynamiske likevekten forandret og dermed tvinge de andre komponentene til å reagere for å oppnå balanse.

I batchforsøket ble Mg tilsatt og rørt med en magnetrører. Tidligere studier utført av Bergmans (2011) tydet på at minimum reaksjonstid for å danne struvitt var 5 min [7]. Dette ble også observert i dette forsøket. Etter 5 minutter hadde pH nådd et stabilt minimum, noe som underbygger at primær kimdannelse var ferdig.

Krystallene som observeres i vedlegg 3 og 4 tyder på dannelse av rene struvittkrystaller, siden det ikke ble detektert spor av andre krystaller fra metaller som feller ut med P. Krystallene som ble observert tydet på å stamme fra homogen kimdannelse. Ved homogen kimdannelse vil krystaller dannes spontant uten at fremmede partikler er tilstede [7, 17]. Siden rejektet aldri vil kunne være helt fritt for partikler vil det med stor sannsynlighet også bli dannet noe heterogen kimdannelse, som oppstår på overflaten av fremmede partikler [17].

Struvitten skal benyttes som et gjødslingsprodukt. Dermed vil heterogen kimdannelse i utgangspunktet ikke utgjøre et stort problem så lenge krystallveksten foregår på organiske partikler eller utfelt Ca, siden dette ikke påvirker plantetilgjengeligheten til P. Derfor er forekomst av heterogen kimdannelse med Ca i dette studiet ikke et potensielt problem for sluttresultatet.

For å øke potensialet for homogen kimdannelse må de eksisterende ionene gjøres tilgjengelig for krystallisering. Økt pH fører til økt konsentrasjon av frie P- og Mg-ioner [27], noe som kan føre til at det er flere P ioner som reagerer med Mg. Dette resulterer i at samme magnesiumkonsentrasjon klarer å felle ut mer struvitt ved en høyere pH. Resultatene fra figur 4.31 og 4.32 viser at pH nivået påvirker utfellingen i stor grad frem til pH 8,5. Deretter flater kurvene ut og forandring i pH ser ut til å ikke ut til å

øke konsentrasjonen av frie P-ioner. Dette tyder på at tilsetning av NaOH etter pH 8,5 ikke vil få ønsket effekt i forhold til økt utfelling av struvitt.

Siden dette studiet vil felle ut struvitt med minimalt av kjemikalietilsetning (MgCl_2 og NaOH) vil det optimale utfellingspunktet være hvor struvitt felles ut med så lite Mg og NaOH tilsetning som mulig. Ved å se på figur 4.31 og 4.32 viser resultatene at økning av pH etter 8,5 ikke gir noen vesentlig vekst. Dermed tyder det på i dette studiet at det optimale pH-nivået ligger på ca 8,5. Dette underbygges ved at på pH 8,5 tyder resultatene på at samtlige tilsetningskonsentrasjoner av MgCl_2 gir en utfellingsgrad på over 90%.

Resultatene fra studiet viser at av de fire tilsetningskonsentrasjonene av Mg, tyder det på at Mg i et forhold på 1:1 til OP er å foretrekke, siden ved optimal pH på ca. 8,5 gir dette en utfellingsgrad av OP på ca. 93%. Andre forhold som gjør at Mg:OP 1:1 er å foretrekke, er hvis dette skal implementeres i et industrielt anlegg. Industrielle utfellingstanker benytter seg i stor grad av rundpumping av rejektfasen som går ut av krystalliseringstanken. Dette blir gjort for å utnytte NH_4 og OP som ikke ble felt ut i krystalliseringstanken ved første gjennomstrømming, siden metningsgraden ble for lav for krystalliering ved slutten av sirkulasjonen i krystalliseringstanken.

Det er derfor ønskelig å rundpumpe et rejekt med så lav konsentrasjon av Mg som mulig, siden vannstrømmen vil bli ført tilbake hvor det vil være en høyere konsentrasjon av NH_4 og OP. Høy konsentrasjon av Mg i returstrømmen kan føre til uønsket utfelling av struvitt i systemet utenfor krystallieringstanken.

Andre kationer som kan påvirke struvittutfellingen og ble funnet i EDX analysen var Ca og K, som det finnes store mengder av i avløpsvannet på Hias. Ca kan danne flere komplekser med P i vandige løsninger og de vanligste er vist i tabell 2.13. Observasjonene som ble gjort av Marti et al. (2010) i deres struvittforsøk, tydet på at hvis Ca bandt seg til P, ville de kun danne amorfe kalsiumfosfater[14]. Lignende studie ble gjort av Pastor et al. (2008) som konkluderte med at Ca dannet kun amorfe kalsiumfosfater, selv ved Ca:Mg på 2 [54].

Resultatene fra EDX viser at av de krystallene som ble målt, ble ingen rene Ca-P krystaller detektert, men besto for det meste av små urenheter som hadde havnet på struvittkrystallene ved tørking. Dette tyder på at konsentrasjonen av Ca i rejeftet ikke påvirker Mg potensiale til å binde seg til OP.

I avløpsvann stammer 70% av K fra urin [55], derfor er det ikke uventet at det ble funnet større mengder K i EDX analysene. Komplekser som K kan danne med P er kaliumfosfater og kaliumstruvitt

($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Kaliumfosfater er lett løselige i vann [56], noe som gjør at disse kompleksene ikke påvirker struvittdannelsen. EDX analysene tyder heller ikke på rene kaliumstruvittkrystaller.

Studier gjort av Wilsenach et al. (2006) og Marti et al. (2010) viser at kaliumstruvitt ikke vil forekomme i løsninger med høye forekomster av NH_4 , siden dette ville favorisere utfelling av struvitt [14, 55]. Tabell 3.25 viser høye NH_4 konsentrasjoner i forhold til OP. Derfor kan dannelse av kaliumstruvitt være lite sannsynlig. Dette tyder på i likhet med Ca, at K stammer for det meste fra små urenheter som hadde havnet på struvittkrystallene ved tørking.

I teorien tydet det på at konsentrasjonen av NH_4 påvirker hvor mye av P som bindes som struvitt. Tidligere forsøk utført av Chrutchik et al. (2011) viste at det var kun struvitt som felte ut ved høy konsentrasjon med NH_4 , selv om det fantes store mengder Ca [16]. Ut i fra sitt studie på struvitt konkluderte Chrutchik et al. (2011) at hvis $\text{NH}_4:\text{PO}_4$ var minst 4, ville dette favorisere utfelling av P som struvitt i forhold til Ca komplekser [16].

Tabell 3.25 viser at forholdet mellom $\text{NH}_4:\text{OP}$ i BT var 6,6 mens i MBT var forholdet 7,6. Dette betyr at forholdet i dette studiet har et høyere forhold mellom $\text{NH}_4:\text{OP}$ enn minstekravet til Chrutchik et al. (2011) hadde i sitt forsøk. Samtidig vil N-komplekser med stor sannsynlighet i avløpsvann reduseres til NH_4 eller NH_3 , siden dette er endeproduktet til N under anaerobe forhold [37]. Forholdet mellom NH_4 og NH_3 er pH styrt men NH_4 favoriserer rundt nøytrale pH-verdier [37]. pH verdiene til slammet i BT og MBT har ligget på 7,5-7,7 som kan tyde på at mye av N i råtnetankene dermed blir redusert til NH_4 . Hvis studiet til Chrutchik et al. (2011), Wilsenach et al. (2006) og Marti et al. (2010) stemmer tyder det på at system i sette studiet favoriserer struvittfelling.

Noe som kan bygge oppunder deres teori er tabell 2.13, som viser at blant de mest sannsynlige kompleksene til P, er det kun struvitt som danner komplekser med NH_4 . Dette underbygger at systemer med høye konsentrasjoner av NH_4 favoriserer utfellingen av struvitt. Teorien til Chrutchik et al. (2011), Wilsenach et al. (2006) og Marti et al. (2010) kan også forklares ved å ta utgangspunkt i Le Châtelier-prinsippet:

«Når et system i likevekt blir påvirket utenfra, vil likevekten bli forskjøvet slik at effekten av påvirkningen blir mindre og systemet på nytt oppnår likevekt.» [25].

En løsning med 6 ganger mer NH_4 enn OP og ved tilsetning av Mg, vil føre til en økning av konsentrasjonene på reaktantsiden av reaksjonsligningen til struvitt (ligning 2). Dermed vil systemet favorisere utfelling av struvitt helt til systemet igjen er i likevekt.

Øvrige krystaller som ble observert i SEM EDX var NaCl. Dette er ikke uventet siden både vann og avløpsvann inneholder store mengder Na [57], samtidig som det ble tilsatt noe NaOH. Dermed kan det ved tilsetning av $MgCl_2$, hvor det frigjøres to Cl ioner for hver struvittkompleks som blir dannet, føre til en økt dannelse av NaCl. Dette ser også ut til å være eneste restprodukt ved utfelling av struvitt ved å se på resultatene fra vedlegg 3 og 4.

Innledningsvis ble det nevnt at det ble rensert ca. 50 tonn P på Hias hvert år og ved å tilsette samme mengde Mg som OP og øke pH-en i slammet til 8,5 ble det oppnådd en gjenvinningsgrad på ca. 93% i rejekt fra begge tankene. Utfellingen av struvitt i rejekt fra råtnetankene ga gode forutsetninger for gjenvinning av fosfor.

Resultatene fra stikkprøvene utført på Hias (09.12.13) ga dette et OP-nivå på 47% i BT og 32% i MBT (figur 4.12 og 4.14). Dette ville gitt en gjenvinning av P på 23,4 tonn i året i BT, som tilsvarer 185,7 tonn med struvitt. I slam fra MBT, var OP nivået etter 85 dagers drift på 32% (figur 4.14). Ved å utføre samme beregning på MBT gir dette en gjenvinning av P på 16,05 tonn i året. Dette tilsvarer 127,4 tonn struvitt.

I Norge ble det i 2012 solgt 8 565 tonn P til landbruket i form av handelsgjødsel [58]. Dette betyr at ved en ved et OP-nivå på 47% fra BT og med en gjenvinningsgrad på ca. 93%, ville Hias dekt i 2012 ca. 0,3% av P behovet nasjonalt med resirkulert P fra BT. Fra MBT kunne Hias dekt ca. 0,2% av P behovet nasjonalt med resirkulert P.

I 2004 solgte Japan struvitt som et gjødslingsalternativ for 250 € per tonn [59]. Denne prisen har hatt en stigende trend og i 2013 solgte Crystal Green fra Vancouver, British Columbia struvitt som gjødsel for 400 \$ per tonn [60]. Med utgangspunkt i prisen til Crystal Green og en valutakurs på 5,99 ville Hias hatt en inntekt på 442 212,65 kr i året på 185,7 tonn struvitt fra BT, sett bort i fra alle utgifter. Fra MBT ville Hias hatt en inntekt på 303 312,26 kr i året på 127,4 tonn struvitt, sett bort i fra alle utgifter. Ved videre optimalisering av tilgjengeligheten til P vil den økonomiske lønnsomheten stige.

5.4 Vekstforsøk

Utnyttelsen av struvitt som et gjødslingsprodukt i landbruket har blitt diskutert i flere studier. Studiene tyder på at struvitt fungerer som en effektiv kilde for næringsstoffene P, N og Mg for planter [61]. Struvittkrystallets lave løselighet i vann ($0,018 \text{ g} \cdot 100\text{ml}^{-1}$ på 25°C . [15]) fører til at krystallet frigjør næringsstoffer gjennom vekstsesongen [62] uten fare for overgjødning som kan føre til svidde røtter [63].

På grunn av tidsavgrensning ble det bestemt å så havre som er en hurtigvoksende plante med godt utviklet rotsystem som ikke krevde for mye ettersyn. Karene ble tilsatt jord og gjødsel samme dag som havren ble sådd. Siden all gjødsel unntatt struvitt ble tilsatt i væskefase sikret dette god innblanding i jorden og dermed god tilgjengelighet for plantene.

Resultatene viser at de optimale forutsetningene i veksthuset og den lette tilgjengeligheten av P fra $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i forhold til struvitt ga store utslag ved 43 dagers drift. Struvitten ble som eneste næringsstoff tilsatt som pulver og kunne dermed ikke oppnå like god fordeling i jorda som $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ som var i væskefase. Dette kan ha ført til at resultatene i vekstforsøket gir et feil inntrykk at gjødslingeffekten til struvitt sammenlignet med $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Et tiltak som kunne blitt gjort for å få en mer tilnærmet like forutsetning kunne vært å blandet inn struvitten i noen uker før planting slik at krystallene hadde fått løst seg litt opp i jorda. Dette kunne først til et mer rettfærdig sammenligningsgrunnlag. Et annet tiltak kunne vært å tilsette P som kontrollgjødsel i pulverform for å få et mer likt sammenligningsgrunnlag.

Resultatene tyder likevel på at det ble frigjort P til plantene ved tilsetning av struvitt utfelt i rejekt fra Hias. Det kan forventes at ved lenger drift ville forskjellene blitt utjevnet, siden den lettere tilgjengeligheten av P i L1 og L2 ville ført til hurtigvekst i begynnelsen av forsøket for så å stagnere, hvis det ikke har blitt tilsatt nok P for hele vekstperioden. Plantene gjødslet med struvitt ville forventes å ha en jevn vekst gjennom hele vekstsesongen, siden struvitten ville frigjort P, Mg og N over en mye lenger tidsperiode.

Den korte driften av vekstforsøket fører til flere ubesvarte spørsmål som kan ha stor betydning for utnyttelsen av struvitt som gjødsel. Kan den langtidsvirkende effekten ved å gjødsle med struvitt påvirker nærigstoffinnholdet i jorda over flere vekstsesonger og føre til en akkumulering av plantetilgjengelig P i jorda, slik at bonden kan redusere antall kg P/daa ved gjødsling av samme areal neste år? Passer struvitt bedre som et overfaltgjødsel ved gjødsling av eng eller korn senere i vekstsesongen? Eller skal struvitt videreføres til et mer lett løselig gjødsel?

6. Konklusjon

Det konkluderes med at hypotese 1 stemmer i dette studiet. Det er et godt potensiale for å gjenvinne P på Hias, ved å felle ut struvitt med minimalt tilsetning av kjemikalier.

I dette studiet kan hypotese 2 rundt termisk hydrolysering verken forkastes eller bekreftes, siden metodevalg i fraksjoneringsstudiet førte til at det er vanskelig å komme med en endelig konklusjon ut i fra tabellen som har blitt fremstilt.

Det bekreftes at hypotese 3 stemmer. Mating med hydrolysert slam uten kjemisk rensetrinn økte potensialet for OP. For å finne det endelige potensialet må utråtningsforsøket kjøres over lenger tid. I realiteten oppnådde dette forøket kun en uke med tilnærmet stabil kjøring med slam fra mekanisk og Bio-P.

Struvittforsøket viste sammenheng mellom tilsetning av Mg og øking av pH. Det optimale området for utfelling av struvitt på Hias er ved pH 8,5 med et Mg:OP forhold på 1:1. Dette ga en P-gjenvinning på 93% i form av struvitt. Det optimale området ble bestemt hvor det var størst grad av gjenvinning av P, med minst mulig tilsetning av kjemikalier. Ut i fra dette konkluderes det med at hypotese 4 stemmer.

Utover de 4 hypotesene som ble utarbeidet i dette studiet viser resultatene at følgende konklusjoner kan trekkes:

Av eksisterende prosesser på Hias viser studiet at Bio-P rensing bidrar positivt for å øke tilgjengeligheten til P for utfelling av struvitt. Resterende prosesser tyder på å være preget av konsentrasjonene ved innløpet. Dette betyr at den faktoren som har størst innvirkning på potensialet for struvittfelling ved Hias, er metallkonsentrasjonene ved innløpet

Vekstforsøket viser at struvitten fra Hias har en lav utløsning av P fra struvitt. Struvitt utfelt i dette studiet passer dårlig som startgjødsel. Den langtidsvirkende effekten ble ikke detektert siden forsøket ble avsluttet for tidlig på grunn av tidsavgrensning.

7. Anbefaling

Det har i dette studiet blitt fokusert på muligheten for gjenvinning av P på Hias i form av struvitt, og resultatene tyder på at det er et godt potensiale for å få til dette. Her er det fortsatt mulig å øke potensialet betydelig siden studiet har blitt gjennomført innenfor en kort tidsperiode. Det gjenstår mye arbeid for å legge forholdene til rette for å optimalisere potensialet for struvittfelling.

Et annet tiltak for å øke potensialet for struvittfelling er å se på hvordan vannrensingen utføres på Hias vannverk. Ved å se på alternative metoder for å rense vannet uten tilsetning av Ca kan dette få stor innvirkning ved implementering av et utfellingssystem på Hias. Av øvrige metaller som finnes på Hias, er

bedriften allerede i dialog angående Fe tilsetningen. Ved å redusere Fe-konsentrasjonen ved innløpet kan dette også føre til en økning av potensialet for struvitt.

Det anbefales å utføre et videre studier på termisk hydrolysering for å få et bedre innblikk i hva som skjer med ionebalansen i slammet. Her anbefales det å se på andre metoder for å fraksjonere slammet.

En stor del av arbeidet med gjenvinningen av P vil være valg av utfellingsreaktor. I dette studiet har det ikke blitt tatt stilling til hvilket system som vil føre til mest hensiktsmessig og lønnsom krystalliering på Hias. I følge teorien og nevnt i innledningen er de mest vanlige og utprøvde systemene enten en air-agitated reactor(AAR) eller fluidized bed reactor (FBR). Det anbefales og jobbe videre med et av disse systemene.

I dette studiet ble ikke det fulle potensialet til struvitt kartlagt i vekstforsøket. Struvitt har blitt brukt som et kommersielt gjødslingsprodukt i Japan siden 2001 [64], men forbruket har ikke økt intensjonalt på grunn av begrenset tilgang og for dårlig kommunikasjon rundt struvittens anvendbarhet og fordeler [65]. Ved videre studier av den langtidsvirkende effekten av struvitt kan dette føre til en bedre utnyttelse av næringsstoffene som krystallen frigir og dermed finne det optimale bruksområde.

Struvittutfelling er fortsatt et prosess som ikke finnes ved norske renseanlegg. Dette kan føre til at bransjen fortsatt kan være tilbakeholden, selv om teknologien finnes og studier fra andre land viser at dette kan være en økonomisk lønnsom prosess. Gjenvinning av P kommer i fremtiden til å bli et viktig miljø og matsikkerhetsspørsmål. Derfor vil arbeidet som er startet av Hias være viktig for å vise at dette lar seg gjøres, også i Norge. Ved implementering av en utfellingsreaktor på Hias kan dette føre til at flere renseanlegg i Norge følger etter, og Norge kan dermed bli bedre rustet for å møte utfordringene ved mindre tilgjengelighet av mineralsk fosfor.

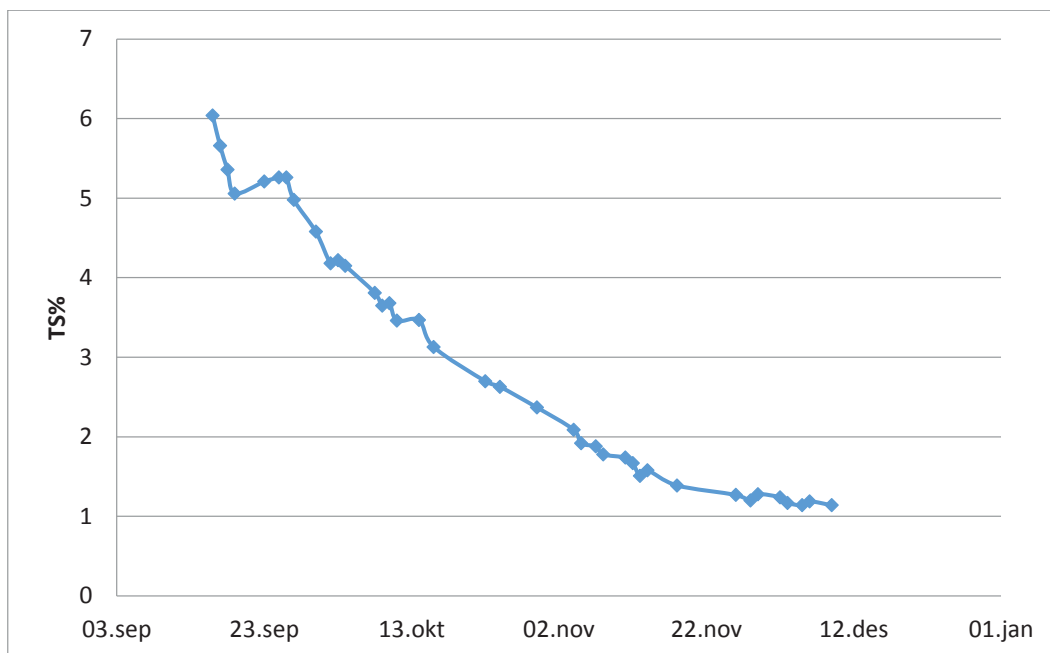
8. Referanser

1. Ødegaard, H., *Vann- og avløpsteknikk*. Norsk Vann, 2012: p. 16-20, 143-144.
2. Ray F. Evert, S.E.E., *Biology of Plants*. Eighth ed, ed. V. Weiss. 2013: Peter Marshall.
3. Chirag M. Metha, D.J.B., *Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization*. WATER RESEARCH, 2013. **47**: p. 2890-2900.
4. D. Cordell, A.R., J.J. Schroder, A.L. Smith, *Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options*. Chemosphere, 2011. **84**: p. 747 - 758.
5. U.S. Geological Survey, M.C.S. *Phosphate Rock*. 2013 [cited 2013 10.09]; Available from: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2013-phosp.pdf.
6. J. R. Brummer, J.A.K., T. F. Munday, *Krik-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2005.
7. Bergmans, B., *Struvite recovery from digested sludge*. Delft University of Technology, 2011: p. 1-94.
8. T. Krogstad, T.A.S., A. Sæbø, Å Asdal, *Resirkulering av fosfor i slam*. Grønn kunnskap, 2004. **8 nr. 7**: p. 1-42.
9. Bigseth, S. *Venter ikke på forskrifter*. Norsk Landbruk 2012 [cited 2013 11.09]; Available from: <http://www.norsklandbruk.no/gaardsdrift/2012/02/16/venter-ikke-paa-forskrift.aspx>.
10. Sørensen, G., *Biologisk fosforfjerning*. Høgskolen i Gjøvik, 2013: p. 1-52.
11. P. M. J. Janssen, K.M., H. F. van der Roest, *Biological Phosphorus Removal*. 2002: IWA Publishing. 215.
12. C. P. Leslie Grandy Jr, G.T.D., Nancy G. Love, Carlos D. M. Filipe, *Biological Wastewater Treatment* Third Edition ed. 2011: IWA Publishing.
13. Adrian van Haandel, J.v.d.L. *Metabolism of PAO under anaerobic and oxic conditions*. Handbook Biological Waste Water Treatment 2007 [cited 2013 29.10]; Available from: http://www.wastewaterhandbook.com/webpg/th_phosphorus_51bioP.htm#5_1_1.
14. N. Martí, L.P., A. Bouzas, J. Ferrer, A. Seco, *Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line*. WATER RESEARCH, 2010. **44**: p. 2371-2379.
15. K. S. Le Corre, E.V.-J., P. Hobbs, S. A. Parsons *Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review* Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009. **39**: p. 433-477.
16. D. Crutchik, J.M.G., *Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater*. Water Science & Technology 2011. **64.12**: p. 2460-2467.
17. Ali, M.I., *Struvite Crystallization from Nutrient Rich Wastewater*. James Cook University, 2005: p. 270.
18. Jordaan, E.M., *Development of an areated struvite crystallization reactor for phosphorus removal and recovery from manure*. University of Manitoba 2011: p. 94.
19. Harvest, M. *How the Cone Technology Works*. [cited 2014 10.03]; Available from: <http://www.multiformharvest.com/technology/articles12.php>.
20. Hias. *Om Hias IKS*. 2013 [cited 2013 10.09]; Available from: <http://www.hias.no/artikkel.aspx?MId1=7&AId=467&back=1> , <http://www.hias.no/artikkel.aspx?MId1=193&AId=851&back=1&MId2=194&MId3=195> , <http://www.hias.no/artikkel.aspx?MId1=193&AId=852&back=1&MId2=194&MId3=196> , <http://www.hias.no/artikkel.aspx?MId1=193&AId=853&back=1&MId2=194&MId3=197>.
21. Henning Høie, G.I.G., Anne Snelling Bye. *Gjødsle: ressurs - men miljøproblem*. 2012 [cited 2013 10.09]; Available from: <http://www.ssb.no/natur-og-miljo/artikler-og-publikasjoner/gjodsel-ressurs.men-miljoproblem>.

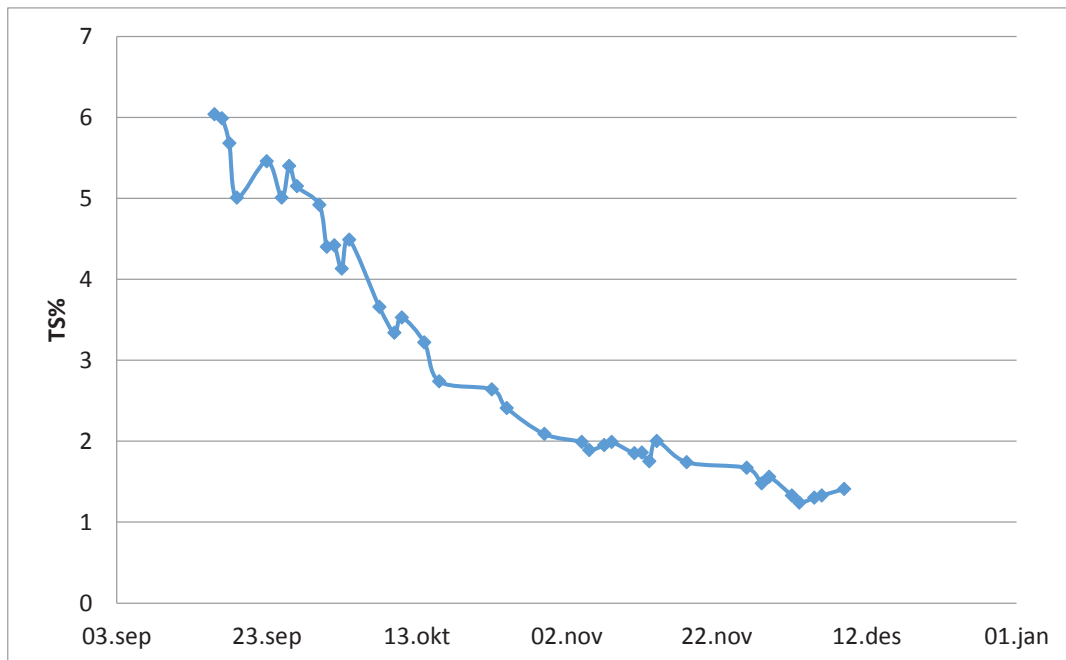
22. SSB. *Utslipp og rensing av kommunalt avløp*, 2011. 2012 [cited 2013 10.09]; Available from: <http://ssb.no/natur-og-miljø/statistikker/avlut>.
23. R. Reinvang, C.S., B. O. Dønnum, *Vanndirektivet - et miljøløft med startvansker*. WWF, SABIMA, Norges Jeger og Fiskeforbund, 2004: p. 1-72.
24. E. Soudèe, J.P., *Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements*. Coment and Concrete Research, 2000. **30**: p. 315-321.
25. Chang, R., *General Chemistry: The Essential Concepts, Fifth Edition*. 2008: McGraw-Hill.
26. Tissue, B.M. *Ionic Strength and Activity Coefficients*. 2009 [cited 2013 01.10]; Available from: <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/a-text/>.
27. Veron L. Sonoeyink, D.J., *Water Chemistry*, ed. J.W.S. Inc. 1980, USA. 451.
28. M. Iqbal H. Bhuiyan, D.S.M., R. D. Beckie, *Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor*. Journal of Crystal Growth, 2008. **310**: p. 1187-1194.
29. F. Abbona, R.B., *Growth morphology and crystal habit of struvite crystals (MgNH₄PO₄ · 6 H₂O)*. . Journal of Crystal Growth, 1979. **46**(339-354).
30. S. Gadekar, P.P., A. Varshovi, *Validation og a comprehensive chemical equilibrium model for predicting struvite precipitation*. International conference on nutrient recovery from wastewater streams, 2009.
31. Paul H. Smith, R.A.M., *Kinetics of Acetate Metabolism During Sludge Digestion*. Applied Microbiology, 1965. **14**(3): p. 268 - 371.
32. Stams, A.J.M., *Metabolic interaction between anaerobic bacteria in methanogenic environments*. Antonie van Leeuwenhoek, 1994. **66**: p. 272 - 294.
33. E. Romàn, W.D.S., O. Jonassen, T. Lysfjord. *Energy produced from Waste - Experience from Norway*. [cited 2014 26.02]; Available from: <http://www.cambi.com/photoalbum/view2/P3NpemU9b3JnJmlkPTI1Mjk5NyZ0eXBIPTE.pdf>.
34. Zeikus, J.G., *The Biology of Methanogenic Bacteria*. Bakteriologcal Reviews, 1977. **41**(2): p. 514 - 541.
35. Müller, V., *Energy Conservation in Acetogenic Bacteria*. Appl. Environ. Microbiol., 2003. **69**(11): p. 6345 - 6353.
36. Tortora, G.J., *Microbiology an Introduction*. Tenth ed, ed. L. Berriman. 2010: P. B. Cummings, 1301 Sansome st. 161.
37. Raina M. Maier, I.L.P., Charels P. Gerba, *Environmental Microbiology*. Second Edition ed, ed. Elsevier. 2009.
38. Børud, C. *Hva er biogass?* 2013 [cited 2014 27.02]; Available from: http://www.energi-og-ressurser.no/biogass_biogjodsel/hva_er_biogass/.
39. Science, O.I.T.B.o., *Oxford Instruments*. 2010. p. 64.
40. Facility, A.M.M.R. *Background information - What is energy dispersive X-ray spectroscopy?* [cited 2014 05.03]; Available from: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/>.
41. Facility, A.M.M.R. *Generation of X-rays in the Electron Microscope*. [cited 2014 05.03]; Available from: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/xraygeneration/>.
42. Facility, A.M.M.R. *Qualitative EDS X-ray microanalysis: What elements are present in the sample?* [cited 2014 06.03]; Available from: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/qualitative.php>.
43. Facility, A.M.M.R. *Quantitative EDS X-ray microanalysis in scanning electron microscopes*. [cited 2014 11.03]; Available from: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/quantitative/>.
44. Schärer, J. *Gjødsling på jordas premisser*. 2012 [cited 2014 09.04]; Available from: <http://www.forskning.no/artikler/2012/mai/321082>.
45. Yara. *Avling*. [cited 2014 09.04]; Available from: <http://www.yara.no/gjodsel/avling/>.

46. Garden, H. *Om gjødsel*. [cited 2014 09.04]; Available from: <http://www.hasselforsgarden.no/hjem/hageskole/gjoedselskole/om-gjoedsel>.
47. Hamar, T. *Mineralgjødsel januar 2011*. 2011 [cited 2014 16.04]; Available from: <http://agder.lir.no/nyhetsarkiv/2011/8068/>.
48. J. Murphy, J.P.R., *A modified singel solution method for determination of phosphate in natural waters*. Anal. Chim. Acta., 1962. **27**: p. 31-36.
49. Erik Johannessen, A.S.E., Tore Krogstad, *Long trem in-line sludge storage in wastewater treatment plants: the potensial for phosphorus release*. Enviromental Technology, 2012: p. 1-9.
50. B. Ajiboye, O.O.A., G. J. Racz, *Laboratory Characterization of Phosphorus in Fresh and Oven-Dried Organic Amendment* J. Environ. Qual., 2004. **33**: p. 1062-1069.
51. Y. SONG, H.H.H., AND E. HOFFMANN, *The effects of pH and Ca/P ratio on the precipitation of calcium phosphate*. Chemical Water and Wastewater Treatment, 2002. **VII**.
52. Saltnes, T. *Personlig kommunikasjon*. 2014 [cited 2014 22.04].
53. Eikås, S. *Personlig kommunikasjon*. 2014 [cited 2014 22.04].
54. L. Pastor, D.M., R. Barat, A. Seco, *A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process*. Bioresource Technology, 2008. **99**: p. 6285-6291.
55. J.A. Wilsenach, C.A.H.S., M. C. M. van Lossdrecht, *Phosphate and potassium recovery from source separated urine thought struvite precipitation*. WATER RESEARCH, 2007. **41**: p. 458-466.
56. leksikon, S.n. *kaliumfosfater*. 2014 [cited 2014 31.03]; Available from: <http://snl.no/kaliumfosfater>.
57. *Sodium (Na) and water*. [cited 2014 23.04]; Available from: <http://www.lenntech.com/periodic/water/sodium/sodium-and-water.htm>.
58. *346 Sal av handelsgjødsel og kraftfôr. Tonn*. [cited 2014 23.04]; Available from: <http://www.ssb.no/a/aarbok/tab/tab-346.html>.
59. Köhler, J., *Phosphorus recycling: Regulation and economic analysis*. . Phosphorus in environmental technologies: Principles and applications, 2004(London: IWA Publishing): p. 402-427.
60. Landers, J. *Chicago to Add Nutrient Recovery to Largest Plant*. 2013 [cited 2014 23.04]; Available from: http://www.asce.org/cemagazine/Article.aspx?id=23622328526#.U1dplfl_uT9.
61. X. Z. Li, Q.L.Z., *Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachte as multi-nutrient fertilizer*. Ecological Engineering, 2003. **20**: p. 171-181.
62. M. R. Gaterell, R.G., R. Whilson, R. J. Gochin, J. N. Lester, *An economic and environmental evaluation of the opprtunities for substituting phosphorus recoverd from wastewater treatment works in existing UK fertilizer markets*. Enviromental Technology, 2000. **20**: p. 769-775.
63. K. M. Ries, M.G.D., M. L. Salutsky, J. J. Shapiro, *Ultimate disposal of phosphate form wastewater by recovery as a fertilizer*. . Final report prepared for the Interior Federal Water Pollution Control Administration, 1969. **USA**.
64. Y. Ueno, M.F., *Three years experience of operating and selling recoverd struvitt from full-scale plant*. Enviromental Technology, 2001. **22**: p. 1373-1381.
65. L. Shu, P.S., V. Jegatheesan, J. Johnson, *An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digested supernatant*. Bioresource Technology, 2006. **97**: p. 2211-2216.

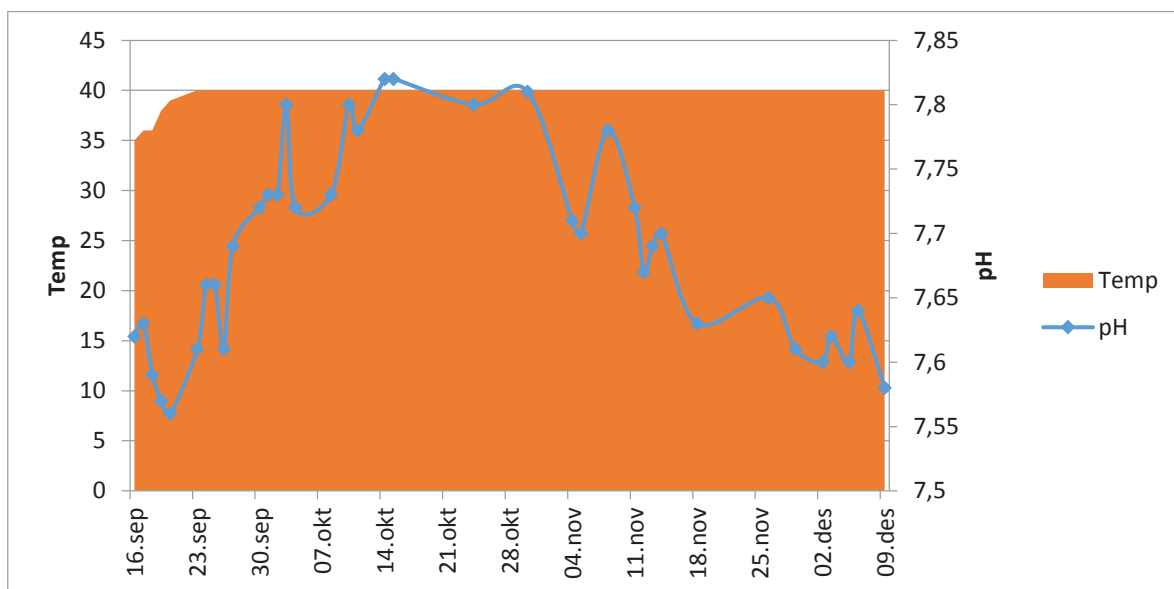
Vedlegg 1: Drift av råtnetanker



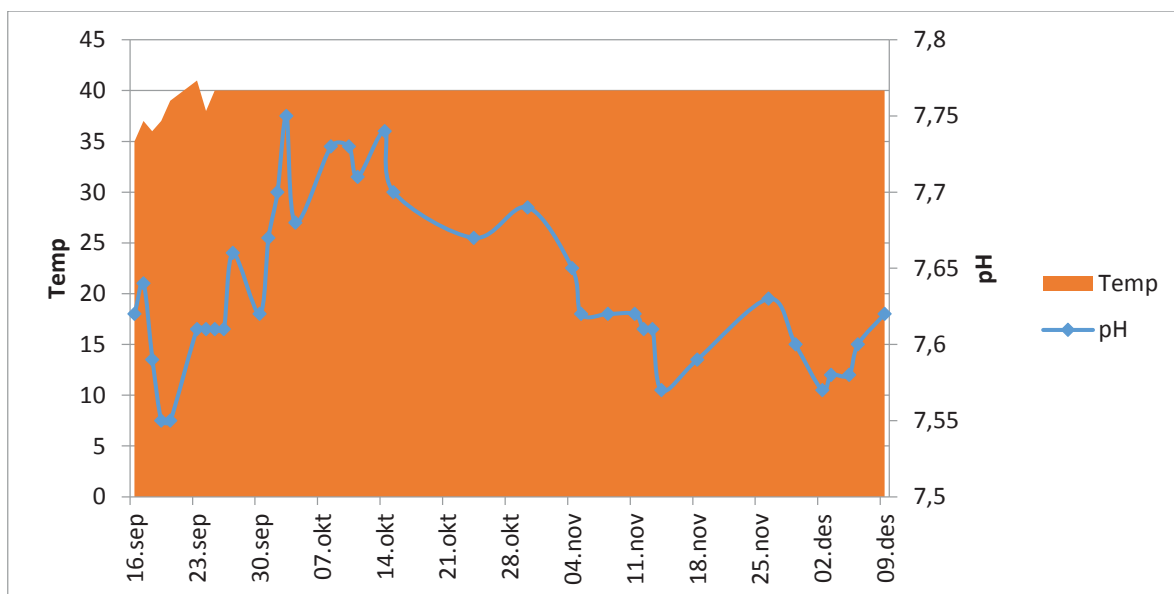
Figur 9.13 – TS utvikling i BT



Figur 9.14 – TS utvikling i MBT



Figur 9.11 – Viser utviklingen av temperatur og pH i BT



Figur 9.12 Viser utviklingen av temperatur og pH i MBT

Vedlegg 2: Sertifisert referansemateriale

Sertifisert referansemateriale benyttet for å bestemme nøyaktigheten til resultatene i fraksjoneringsstudiet. Det ble målt på tre elementer vist i figurene. Sertifisert referansemateriale benyttet: NJV 94-4

Tabell 9.21 – Sertifisert innhold i CRM NJV 94-4

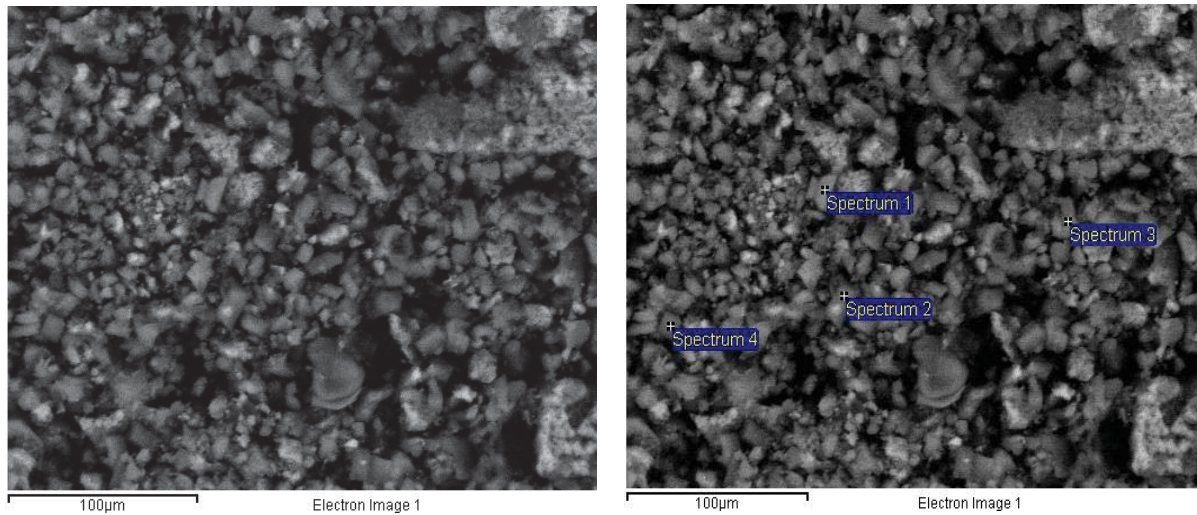
Element	g/kg	Standardavvik
Ca	2100	± 180
Fe	1060	± 63
P	1090	± 90

Tabell 9.22 – Eksperimentelle resultater etter ICP-OES

Element	mg/L	g/kg
Ca	11	2044,61
Fe	5,7	1059,48
P	5,9	1096,65

Vedlegg 3: SEM EDX fra BT Mg:OP 1:1

Bilde vis er utfelt struvitt med pH 7

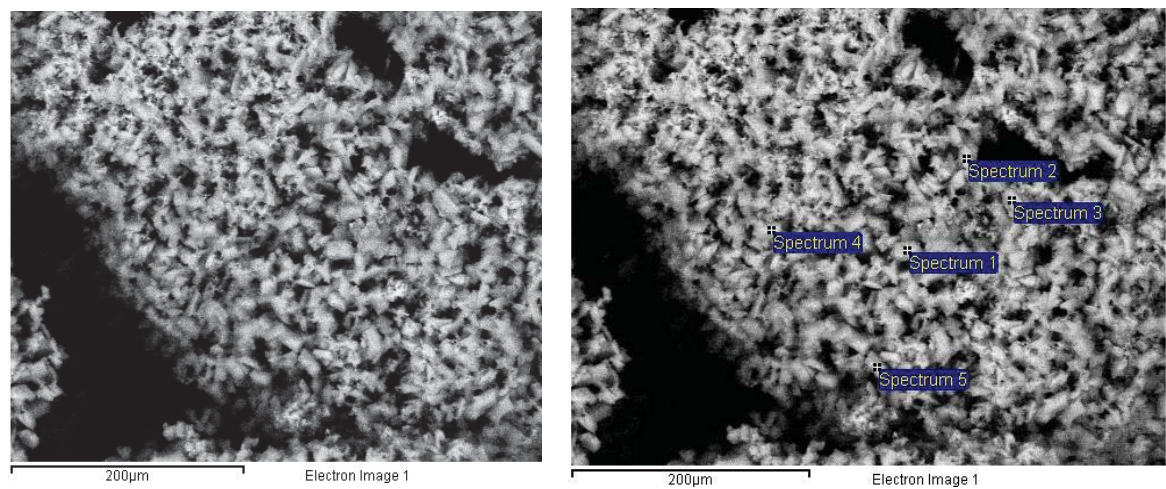


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	Cl	K	Ca
Spectrum 1	Yes	33.7	50.8	0.8	6.4	5.2	2.5	0.5	0.1
Spectrum 2	Yes	30.3	52.6	0.9	6.9	6.8	2.0	0.4	0.1
Spectrum 3	Yes	29.8	52.2	0.6	7.9	7.7	1.5	0.2	0.1
Spectrum 4	Yes	27.8	53.5	1.1	7.4	6.6	3.0	0.5	0.1
Mean		30.4	52.3	0.9	7.2	6.6	2.2	0.4	0.1
Std. deviation		2.5	1.1	0.2	0.7	1.0	0.6	0.2	0.0
Max.		33.7	53.5	1.1	7.9	7.7	3.0	0.5	0.1
Min.		27.8	50.8	0.6	6.4	5.2	1.5	0.2	0.1

All results in atomic%

Bilde viser utfelt struvitt med pH 8

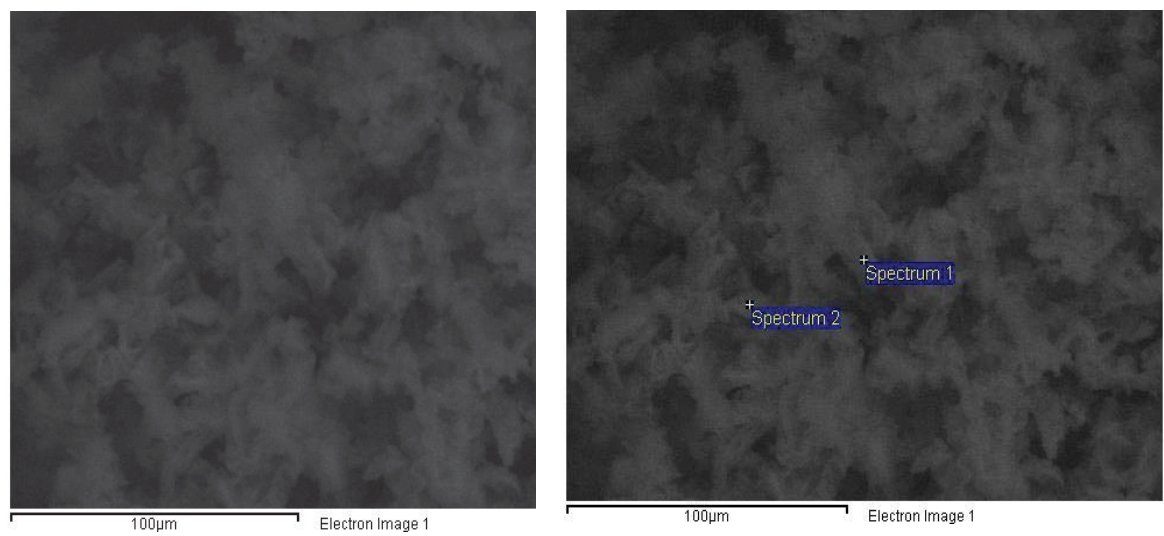


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	Cl	K	Ca
Spectrum 1	Yes	30.6	52.8	2.2	7.1	5.4	1.3	0.4	0.1
Spectrum 2	Yes	24.7	59.1	1.6	7.3	5.9	1.0	0.4	0.1
Spectrum 3	Yes	30.1	54.1	1.5	7.2	5.7	1.1	0.3	0.1
Spectrum 4	Yes	30.3	54.1	1.7	6.7	5.4	1.4	0.4	0.1
Spectrum 5	Yes	24.1	50.2	2.3	6.7	10.5	4.1	1.8	0.3
Mean		27.9	54.1	1.9	7.0	6.6	1.8	0.7	0.1
Std. deviation		3.3	3.2	0.4	0.3	2.2	1.3	0.6	0.1
Max.		30.6	59.1	2.3	7.3	10.5	4.1	1.8	0.3
Min.		24.1	50.2	1.5	6.7	5.4	1.0	0.3	0.1

All results in atomic%

Bilde viser utfelt struvitt med pH 8,5

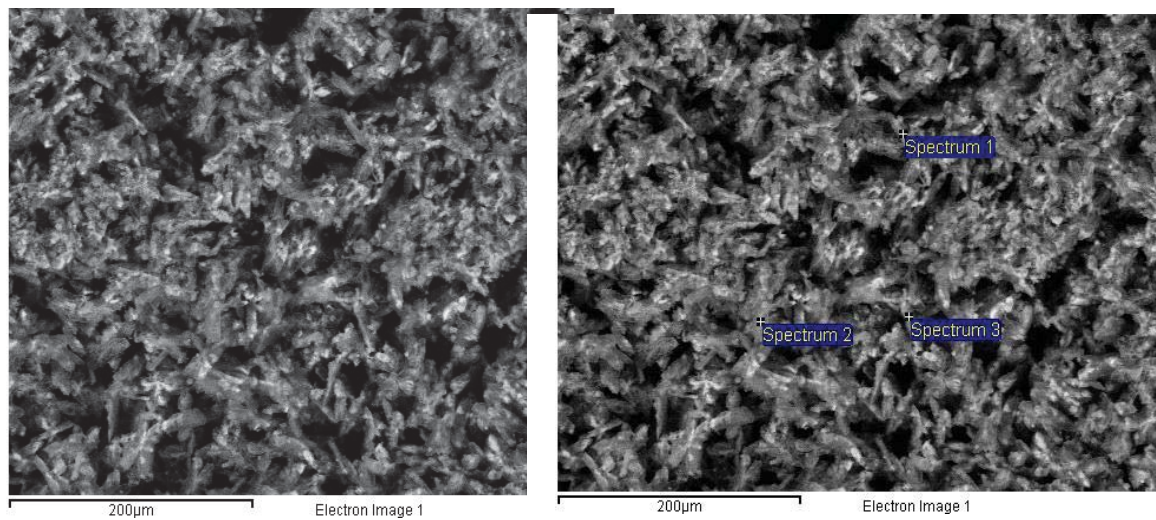


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	Cl	K	Ca
Spectrum 1	Yes	17.8	48.8	8.1	7.3	7.4	7.8	2.4	0.3
Spectrum 2	Yes	21.1	56.5	5.5	7.8	5.8	2.2	0.9	0.1
Mean		19.5	52.7	6.8	7.6	6.6	5.0	1.6	0.2
Std. deviation		2.3	5.5	1.9	0.3	1.2	3.9	1.1	0.2
Max.		21.1	56.5	8.1	7.8	7.4	7.8	2.4	0.3
Min.		17.8	48.8	5.5	7.3	5.8	2.2	0.9	0.1

All results in atmic%

Bilde viser struvitt utfelt med pH 9



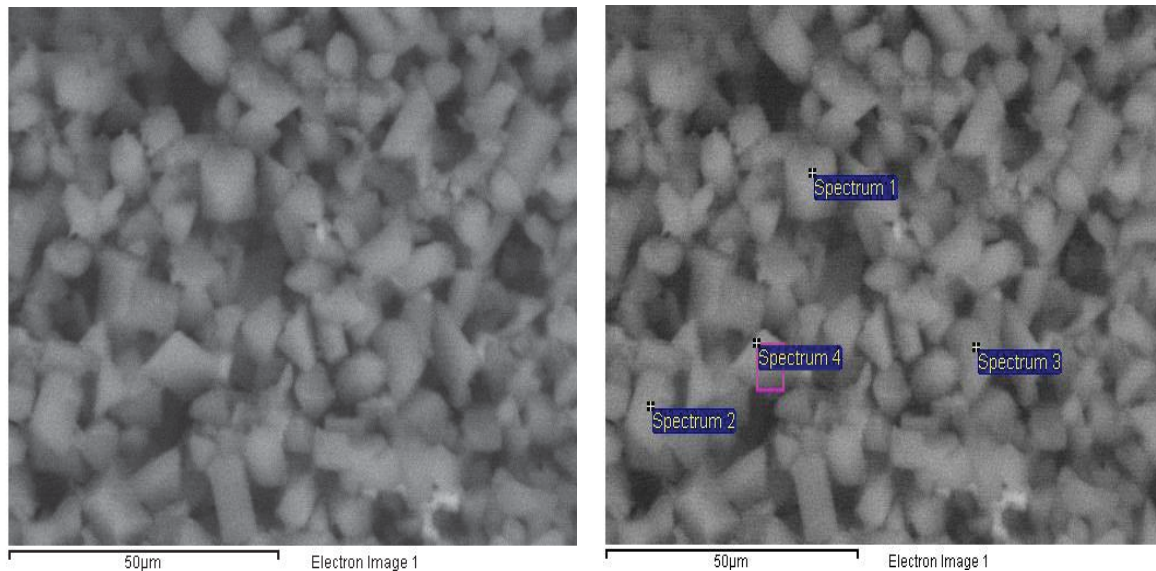
Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	Cl	K
Spectrum 1	Yes	23.7	56.0	8.3	6.5	3.7	1.2	0.5
Spectrum 2	Yes	26.2	55.2	6.7	6.7	3.6	0.9	0.6
Spectrum 3	Yes	31.2	46.6	7.3	6.2	5.1	2.4	1.2
Mean		27.1	52.6	7.5	6.5	4.1	1.5	0.8
Std. deviation		3.8	5.3	0.8	0.3	0.9	0.8	0.4
Max.		31.2	56.0	8.3	6.7	5.1	2.4	1.2
Min.		23.7	46.6	6.7	6.2	3.6	0.9	0.5

All results in atomic%

Vedlegg 4: SEM EDX fra MBT Mg:OP 1:1

Bilde viser struvitt med pH 7,5

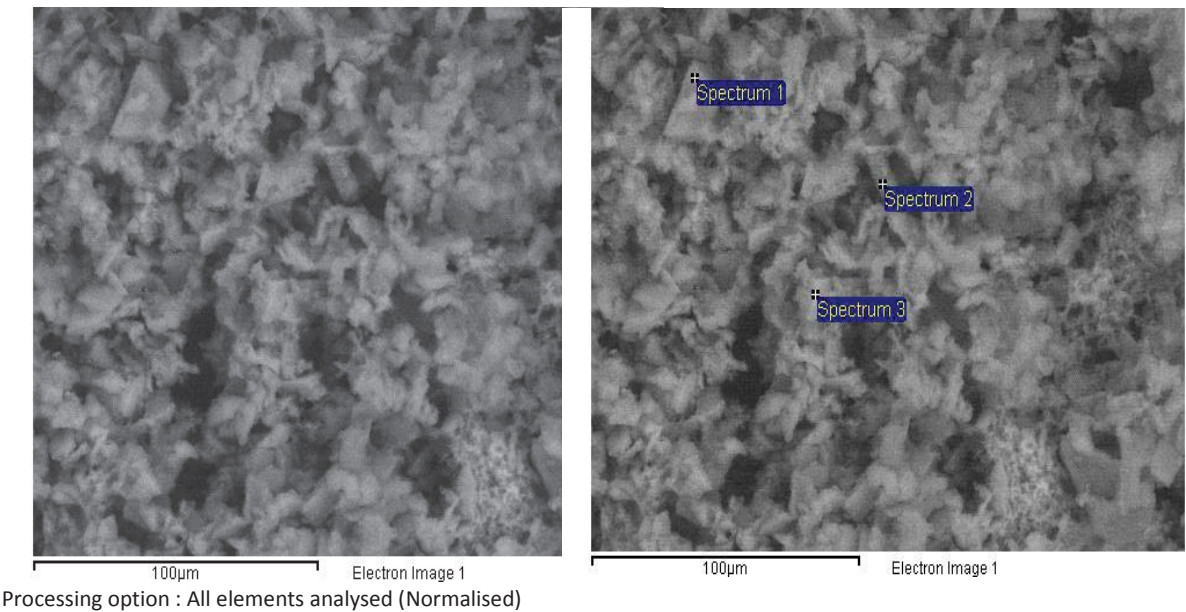


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	Cl	K	Ca
Spectrum 1	Yes	36.1	49.5	0.3	6.2	6.4	1.0	0.3	0.1
Spectrum 2	Yes	19.6	62.0	0.8	9.3	7.3	0.8	0.2	0.1
Spectrum 3	Yes	32.6	52.6	1.0	6.6	5.6	1.2	0.3	0.2
Spectrum 4	Yes	32.7	53.0	0.8	6.0	5.6	1.6	0.3	0.1
Mean		30.2	54.3	0.7	7.0	6.2	1.1	0.3	0.1
Std. deviation		7.3	5.4	0.3	1.5	0.8	0.3	0.1	0.0
Max.		36.1	62.0	1.0	9.3	7.3	1.6	0.3	0.2
Min.		19.6	49.5	0.3	6.0	5.6	0.8	0.2	0.1

All results in atomic%

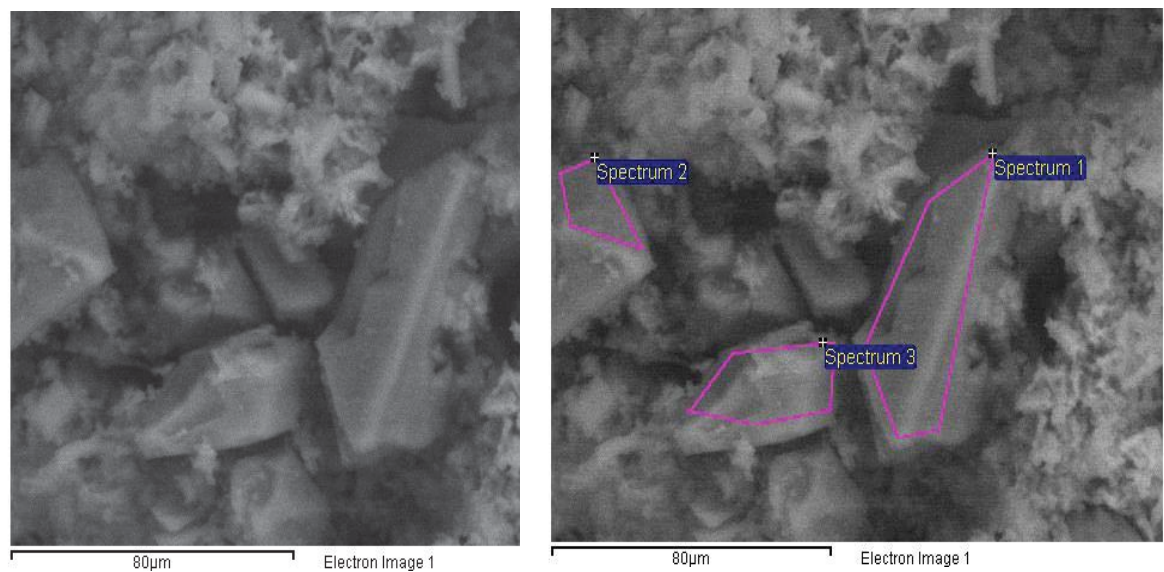
Bilde viser struvitt med pH 8



Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	Cl	K	Ca
Spectrum 1	Yes	29.8	53.4	1.4	7.1	6.5	1.2	0.5	0.1
Spectrum 2	Yes	41.4	37.8	1.9	6.0	7.6	3.7	1.4	0.3
Spectrum 3	Yes	28.4	56.2	1.5	6.6	5.3	1.4	0.5	0.1
Mean		33.2	49.1	1.6	6.6	6.4	2.1	0.8	0.2
Std. deviation		7.1	9.9	0.2	0.5	1.1	1.4	0.5	0.1
Max.		41.4	56.2	1.9	7.1	7.6	3.7	1.4	0.3
Min.		28.4	37.8	1.4	6.0	5.3	1.2	0.5	0.1

All results in atomic%

Bilde viser struvitt utfelt med pH 8,5

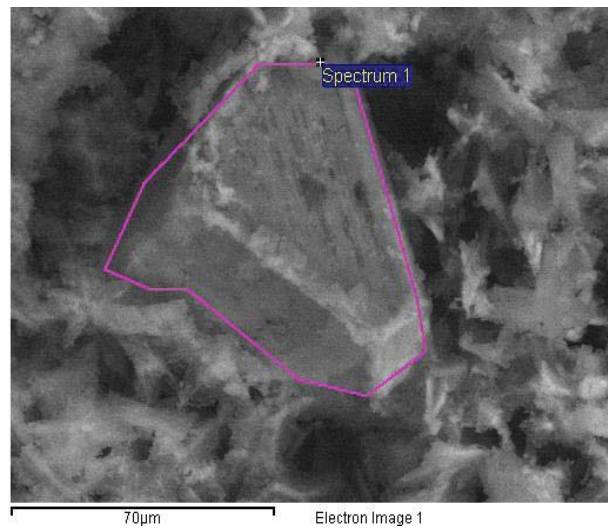
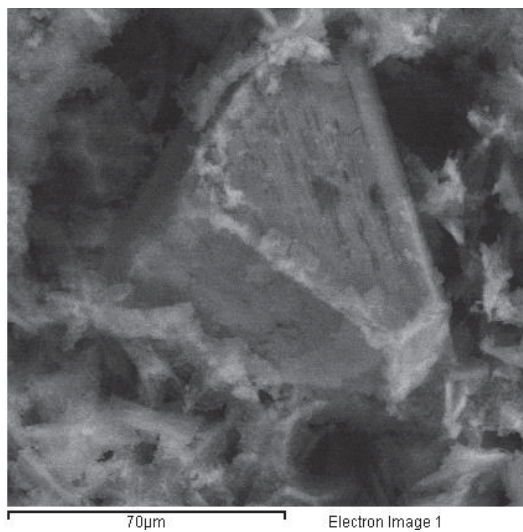


Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	Cl	K	Ca
Spectrum 1	Yes	22.3	59.2	1.2	8.1	8.4	0.5	0.2	0.1
Spectrum 2	Yes	30.5	52.5	1.0	6.9	7.9	0.7	0.3	0.2
Spectrum 3	Yes	26.8	54.9	1.0	7.8	8.8	0.3	0.1	0.2
Mean		26.5	55.5	1.1	7.6	8.4	0.5	0.2	0.2
Std. deviation		4.1	3.4	0.1	0.7	0.5	0.2	0.1	0.1
Max.		30.5	59.2	1.2	8.1	8.8	0.7	0.3	0.2
Min.		22.3	52.5	1.0	6.9	7.9	0.3	0.1	0.1

All results in atomic%

Bilde viser struvitt utfelt med pH 9



Processing option : All elements analysed (Normalised)

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Mg	P	K
Spectrum 1	Yes	21.5	52.5	5.3	9.3	6.2	0.7
Mean		21.5	52.5	5.3	9.3	6.2	0.7
Std. deviation		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Max.		21.5	52.5	5.3	9.3	6.2	0.7
Min.		21.5	52.5	5.3	9.3	6.2	0.7

All results in atomic%



Noregs miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Postboks 5003
NO-1432 Ås
67 23 00 00
www.nmbu.no