

ReCoverP – genvinding af fosfor fra spildevandsslam

Det overordnede mål med ReCoverP-projektet er at mindske Danmarks afhængighed af fosfor, at opgradere de danske renselanlæg til produktion af høj-værdi fosfor-produkter og derved globalt forbedre den danske spildevandsindustri konkurrenceevne. Her beskrives den overordnede forskning i projektet.

Af Kasper Reitzel¹, Per Halkjær Nielsen^{2*}, Morten Lykkegaard Christensen³, Haiyan Qu⁴, Reinhard Wimmer², Marta Nierychlo², Charlotte Jørgensen¹ og Ulla Gro Nielsen⁵

¹ Biologisk Institut, Syddansk Universitet

² Center for Microbial Communities, Sektion for Bioteknologi, Aalborg Universitet

* Per Halkjær Nielsen er leder af projektet ReCoverP

³ Institut for Kemi og Biovidenskab, Aalborg Universitet

⁴ Institut for Kemi-, Bio- og Miljøteknologi, Syddansk Universitet

⁵ Institut for Fysik, Kemi og Farmaci, Syddansk Universitet

Fosfor er et essentielt næringsstof, der potentielt kan begrænse den globale fødevarerproduktion. I modsætning til kvælstof findes der ingen mikroorganismer, der kan omdanne fosforforbindelser til plantetilgængeligt fosfor (fosfat), og det er derfor nødvendigt at tilføre store mængder fosfatgødning til landbrugsjorde. Denne fosfor udvindes ved minedrift som uorganiske fosfater, men disse fosforrige depoter er dog begrænsede og forventes udtømt inden for 60-130 år, hvilket vil øge priser på fosfor og derfor også på fødevarer [1].

Siden 1950 er der på verdensplan udvundet ca. 1 milliard ton fosfor, hvoraf ca. 25% er blevet udledt til vandmiljøet eller deponeret, således at det nu er afkoblet fødevarerproduktionens fosforkredsløb. Dette, samt fremtidens fald i fosforreserver, vil derfor øge behovet for genbrug af fosfor fra alternative kilder. Det forventes, at fosfor i det danske spildevand potentielt kan dække 15-25% af det årlige danske fosforbehov på ca. 50.000 ton, og det er derfor attraktivt at udvikle teknikker til udnyttelse af denne fosforressource [2].

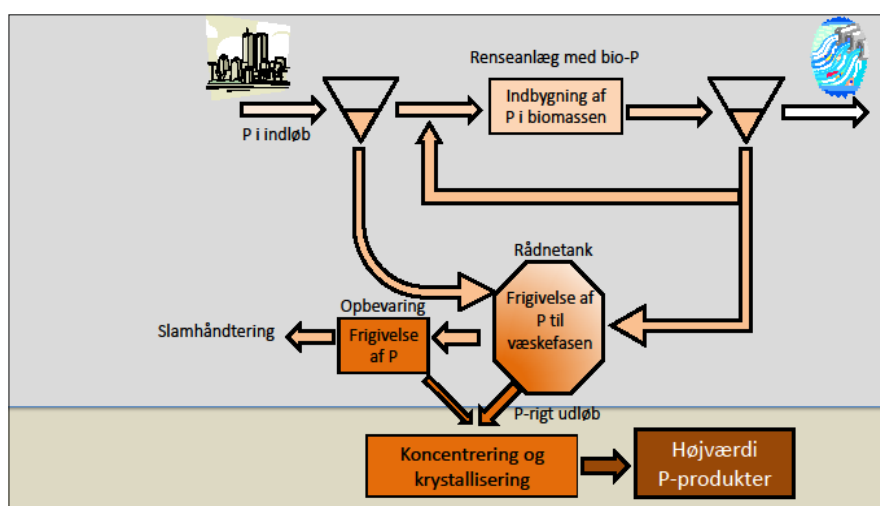
Om ReCoverP

Gennem det firårige forskningsprojekt "ReCoverP" bevilliget af Innovationsfonden foreslår vi derfor en ny strategi til optimeret fosfor-genbrug fra spildevandssystemer funderet på en bedre forståelse af fosforkomponenternes sammensætning i spildevand, renselanlæg, overskudsslam og biogasreaktor. Forskningsprojektet er et samarbejde mellem Aalborg Universitet, Syddansk Universitet, udenlandske samarbejdspartnere, samt forsyninger (VandCenter Syd, Århus Vand, Aalborg Kloak A/S, ARWOS, Billund Vand)

og rådgivere (Krüger A/S). De mange partnere vil sikre, at den nye viden kommer det danske samfund til gode, både via forbedrede teknologier til fosfor-genbrug og via nye arbejdspladser i forbindelse med en øget konkurrenceevne på det globale marked.

I projektet kombineres ny viden inden for økologi, kemi og mikrobiologi med forskellige teknologier på de involverede renselanlæg, og projektet stiler således mod en øget genvinding af fosfor fra spildevand uden at gå på kompromis med kvaliteten af det udledte rensede spildevand. Dette mål skal opfyldes gennem en forbedret udnyttelse af specialiserede bakterier til akkumulering af en fosforrig biomasse, hvorfra fosfor efterfølgende kan frigives til væskefasen (også kaldet rejektvand) i forbindelse med bioforgasning. Høj-værdi fosforprodukter målrettet mod hhv. landbrug samt industri vil blive udfældet fra det fosforrige rejektvand ved hjælp af en ny kombination af ionbytning, reaktiv krystallisering og membranfiltrering. Det overordnede mål er at mindske Danmarks afhængighed af importeret fosfor, at opgradere de danske renselanlæg til produktion af høj-værdi fosfor-produkter, samt derigennem at forbedre konkurrenceevnen af den danske spildevandsindustri på det globale marked.

En samlet oversigt over projektet ses i figur 1.



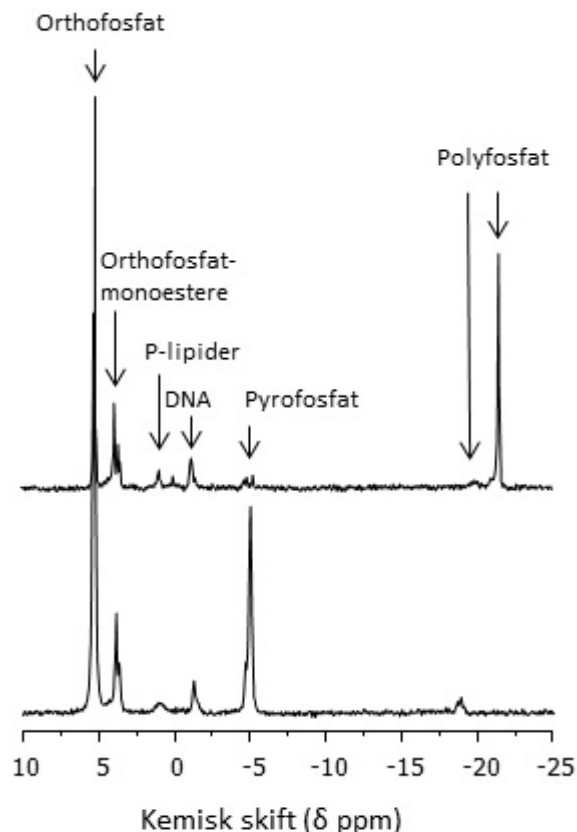
Figur 1. Figuren viser, hvordan fosfor fra spildevandet dels overføres direkte til biogasreaktoren (rådnetanken) via en primærfældning og dels indbygges i den mikrobielle biomasse (aktivt slam), hvorfra den overskydende del føres til rådnetanken. I rådnetanken vil fosfor blive frigivet til væskefasen. ReCoverP fokuserer på at optimere optag i biomassen og frigivelse af fosfor til væskefasen for derefter at opkoncentrere og udkrystallisere fosfatforbindelser til brugbare produkter.

Design af mikrobielt samfund for optimal P-genindvinding

Ved biologisk fosforfjernelse drager man allerede i dag nytte af, at visse bakterier (PAO'er) er i stand til at optage og lagre store mængder af fosfat som polyfosfat under oxiske forhold i de aktive slambassiner, billede 1 og 2. Dette kaldes også aktivt slam. Disse organismers evne til at akkumulere store mængder fosfor spiller en vigtig rolle i den potentielle genvinding af fosfor fra spildevand, da de kan "transportere" fosfat fra spildevandet og videre til biomassen i biogasreaktoren, hvorefter de frigiver fosforen, typisk som orthofosfat [3]. Man kender dog kun lidt til mængden af fosfor, som disse bakterier optager og frigiver i biogasreaktoren, samt mekanismen bag denne proces. Det er derfor formålet med dette delprojekt at få et dybdegående kendskab til artssammensætning og aktivitet af disse PAO'er, deres skæbne i biogasreaktoren og deres evne til at frigive fosfor under forskellige operationelle forhold. Denne viden vil gøre det muligt at designe et mikrobielt samfund, der både sikrer et optimalt fosfatoptag fra spildevandet, og samtidig er i stand til at frigive fosfor igen i biogasreaktoren. Der vil blive udført forsøg, hvor aktivt slam inkuberes i biogasreaktorer under forskellige vilkår for at følge frigivelsen af fosfor fra det aktive slam. Identiteten af fosforforbindelser i biomasse og rejektvandet vil blive fulgt med bl.a. faststof/væskefase NMR-spektroskopi og Raman-mikrospektroskopi, mens DNA-teknikker vil blive brugt til at identificere sammensætning og aktivitet af mikroorganismerne før og efter bioforgasning.

Identifikation af fosforforbindelser i spildevandssystemer

Spildevand og spildevandsslam indeholder store mængder fosfor, der kemisk forekommer som mange forskellige organiske og uorganiske forbindelser. En del af denne fosfor vil være bundet, f.eks. i DNA og fosfolipider, mens der også vil være store mængder af kondenserede uorganiske polyfosfater, der syntetiseres af PAO'erne. Identiteten og den relative forekomst af de forskellige fosforforbindelser er bestemmende for, hvilke metoder, der giver den optimale genvinding af fosfor. Generelt er vores viden om disse fosforforbindelser og deres potentiale for genvinding begrænset. Vi vil derfor følge og karakterisere de forskellige fosforforbindelser i slammet gennem de forskel-

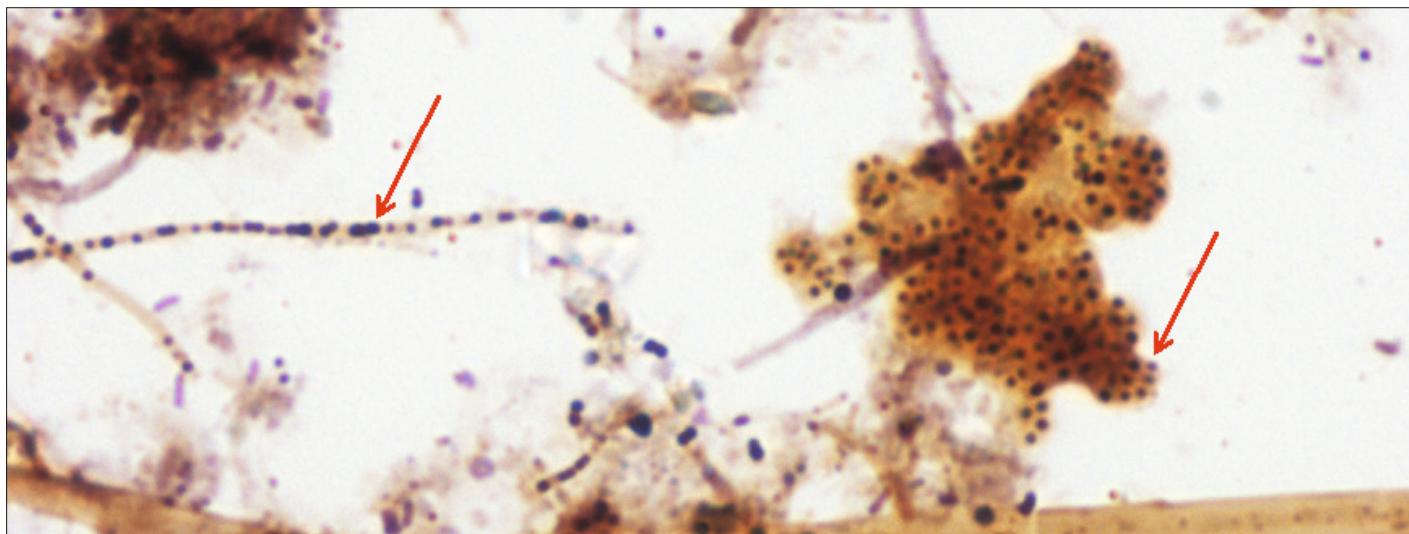


Figur 2. ^{31}P væskefase NMR-spektre af aktivt slam. Figuren viser to analyser af det samme slam, som er forberedt til NMR på to forskellige måder. Det ses, hvordan behandling A (øverste panel) bevarer de langkædede polyfosfater, mens disse nedbrydes til pyrofosfater ved brug af behandling 2 (nederste panel). I ReCoverP vil vi derfor udvikle en standardprocedure til NMR-analyser af aktivt slam, der sikrer den bedst mulige information om fosforforbindelserne i det aktive slam.

lige processer i rensesanlægget. Til dette formål vil der bl.a. blive anvendt væskefase ^{31}P NMR-spektroskopi, der har vist sig at være meget anvendelig til identifikation af forskellige fosforforbindelser i aktivt slam, figur 2. Denne viden om de specifikke fosforforbindelser skal efterfølgende danne grundlag for



Billede 1. Ulla Gro Nielsen og Charlotte Jørgensen foran et aktivt slambassin med polyfosfat-akkumulerende bakterier (PAO'er). Ejby Mølle rensesanlæg, Vandcenter Syd. Foto: Kasper Reitzel.



Billede 2. Bakterier i aktivt slam. En del af bakterierne er PAO'er og indeholder store mængder fosfor. De røde pile illustrerer nogle af disse, som er fyldt med polyfosfat (farvet mørkeblåt).

udvikling af processer/metoder, hvori fosforspecifikke enzymer kan bruges målrettet til at nedbryde de forskellige fosforforbindelser til fosfat, som efterfølgende kan opkoncentreres og udkrystalliseres til højkvalitets fosforforbindelser.

Opkoncentrering og udkrystallisering af veldefinerede fosforforbindelser

Efter bioforgasning fjernes tørstoffet fra rektvand, når det føres ud af rådnetanken. Størstedelen af fosforen skulle nu gerne være opløst i rektvandet i form af frit fosfat. Det frie fosfat skal efterfølgende omdannes til højkvalitets fosforforbindelser, der kan bruges som råstof i industrien eller gødning i landbruget. Omdannelsen kan bl.a. ske ved at udkrystallisere fosforen. Desværre er udbyttet ofte lavt, kræver et stort forbrug af kemikalier, og produktet kan være forurenet med uønskede stoffer som tungmetaller og suspenderet stof. Omdannelsen af frit fosfat i rektvandet til højkvalitets fosforforbindelser kræver derfor, at rektvandet oprenses, hvorved de uønskede elementer fjernes. For at sikre et højere udbytte og et lavt kemikalieforbrug skal fosforindholdet i rektvandet desuden opkoncentreres, og der findes flere metoder til dette. I ReCoverP fokuseres der på brug af ionbyttingsmaterialer med høj affinitet for fosfat og på brug af membraner. Lagdelte dobbelthydroxider (LDH'er), der er en af de få kendte uorganiske anionbyttere, har stor affinitet for fosfat, og herved er det muligt selektivt at opkoncentrere fosfat fra rektvandet, mens miljøproblematisk stoffer, som f.eks. tungmetaller og organiske forbindelser forbliver i væskefasen. LDH-filtermaterialet med fosfat indbygget kan derefter isoleres og fosfat frigives igen, hvorved man får en koncentreret, ren opløsning af fosfat, hvorfra det efterfølgende er nemmere at udfælde uorganiske fosfatforbindelser af høj kvalitet.

Membraner kan anvendes til at adskille og opkoncentrere fosfor fra rektvandet. Der findes membraner, der kun tillader passage af vand, mens eksempelvis fosfat tilbageholdes – de såkaldte omvendt osmose membraner, der i dag anvendes til afsaltning af vand. For at undgå tryksætning af rektvandet vil vi anvende en teknologi kaldet "forward osmosis", hvor havvand benyttes til at trække det ferske rektvand ud gennem membranen. Det kan lade sig gøre, da havvand har et højt saltindhold og derfor et højt osmotisk tryk. Herved kan man reducere udgiften til opkoncentreringen. Projektet vil belyse, hvordan opkoncentreringen påvirker fosforudbyttet, kemikalieforbruget og kapaciteten af krystallisatoren.

Når fosforen i rektvandet er blevet opkoncentreret, skal den raffineres til fosforforbindelser, der er attraktive som gødningsprodukt eller som råstof i industrien. Her er et af delprojekterne at udvikle en flertrins udkrystalliseringsproces, hvor man ved tilsætning af forskellige kemikalier kan sikre, at den genvundne fosfor omdannes til krystallinske fosforforbindelser, som f.eks. struvit og calcium-fosfater. Man kan derved udkrystallisere fosfatforbindelserne baseret på deres opløselighed, således at de fosfatforbindelser med den laveste opløselighed udkrystalliseres i det første trin af processen. I de efterfølgende trin udfældes andre fosfatforbindelser ligeledes baseret på deres opløselighedsprodukt. Formålet med denne flertrinsproces er at optimere renheden og mængden af de udkrystalliserede fosfatforbindelser.

Yderligere information

Mere information om ReCoverP projektet kan findes på hjemmesiden www.en.bio.aau.dk/recoverp. Projektet har modtaget økonomisk støtte fra Innovationsfonden. Derudover støttes Ulla Gro Nielsen af et Villum Young Investigator Fellowship.

E-mail: Kasper Reitzel: reitzel@biology.sdu.dk

Litteratur

1. Cordell, D., Drangert, J.O. and White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions* 19(2), 292-305.
2. Miljøstyrelsen (2013). Innovationspartnerskab for anvendelse af fosfor fra spildevand og spildevandsslam fra spildevandsforsyninger. Miljøprojekt nr. 1460.
3. Nielsen P.H., Saunders A.M., Hansen A.A., Larsen P., Nielsen J.L. 2012. Microbial communities involved in enhanced biological phosphorus removal from wastewater - a model system in environmental biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology* 23, 452-459.

HIGH PERFORMANCE CRUSHING

RETSCH's new benchtop jaw crusher BB 50 reduces hard, brittle and tough samples with a feed size of up to 40 mm in one single operation to a final fineness of down to 0.5 mm!

Solutions in Milling & Sieving

SKANLAB

Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retsch.dk