

# Hydrolyse av slam for produksjon av karbonkilde til denitrifikasjon

Av J. Barlindhaug og A. Æsøy og H. Ødegaard

Hallvard Ødegaard er professor ved institutt for vassbygging, NTH. John Barlindhaug og Anette Æsøy er dr.ing-stipendiater ved samme sted, og jobber med h.h.v. termisk og biologisk hydrolyse.

## Innledning

For at denitrifiserende bakterier skal kunne redusere en gitt mengde nitrat til molekylært nitrogen, kreves det tilstrekkelige mengder organisk stoff (karbon). Det vil medgå organisk stoff til assimilasjon (celleoppbygging), til denitrifikasjon (oksydasjon der nitrat er oksydasjonsmiddel) og til oksydasjon der oksygen er oksydasjonsmiddel (noe O<sub>2</sub> vil alltid bli tilført denitrifikasjonsreaktorene).

Man skiller gjerne mellom **interne** karbonkilder, dvs karbonkilder som stammer fra råvannets innhold av organisk stoff, og **eksterne** karbonkilder, som er organisk stoff bragt til rensanlegget og tilsatt vannet i den hensikt å øke vannets innhold av lett nedbrytbart, organisk stoff.

Ideelt sett vil det være riktig å utnytte det organiske stoffet som allerede er i råvannet, dvs en intern karbonkilde, men i mange tilfeller vil dette ikke gi en tilstrekkelig denitrifikasjon. I slike tilfeller kan tilsetning av eksterne karbonkilde vise seg å bli det teknisk/økonomisk beste alternativet. Metanol er mye brukt som eksterne karbonkilde fordi det gir en høy hastighet og er relativt sett billig i forhold til andre industrielle, lett nedbrytbare stoffer, f.eks.

acetat. Det kan imidlertid også være aktuelt å benytte lett nedbrytbare, organiske stoffer som forekommer som avfallsprodukter fra industrien.

Ut fra en økologisk betraktning kan det hevdes at det er uheldig å benytte en eksterne karbonkilde, da dette medfører økt slamproduksjon, samt en «sløsing» med den ressursen som C-kilden representerer. Metanol er i tillegg giftig for mennesker og mange andre organismer. En alternativ eller supplerende løsning kan være å produsere karbonkilde fra overskuddsslammet gjennom en styrt hydrolyse av slammet. Man benytter da fortsatt en intern karbonkilde men den produseres og forbedres i en sidestrøm i stedet for å la den følge vannet i hovedstrømmen.

Hydrolyse betyr å løse det partikulære, organiske stoffet i slammet opp med vann slik at det kan bli tilgjengelig som karbonkilde i form av lavmolekylært, lett nedbrytbart, organisk stoff. Dette kan oppnås på forskjellige måter; biologisk, kjemisk eller fysisk. Biologisk hydrolyse er basert på anaerob omsetning i det psykrofile (10–20 °C), mesofile (30–40 °C) eller termofile (50–70 °C) området. Kjemisk hydrolyse kan oppnås både gjennom surgjøring og alkalisering. Fysisk hydro-

Tabell 1. *Prosessbetingelser for ulike hydrolyseprosesser (Ødegaard, 1992)*

Prosesstype	Oppholdstid (h)	Temperatur (°C)	Trykk (atm)
Biologisk, psykrofil	40—100	10—20	1
Biologisk, mesofil	15—30	30—40	1
Biologisk, termofil	5—10	50—70	1
Kjemisk	2—5	10—20	1
Termisk	0.2—1	150—200	6—25

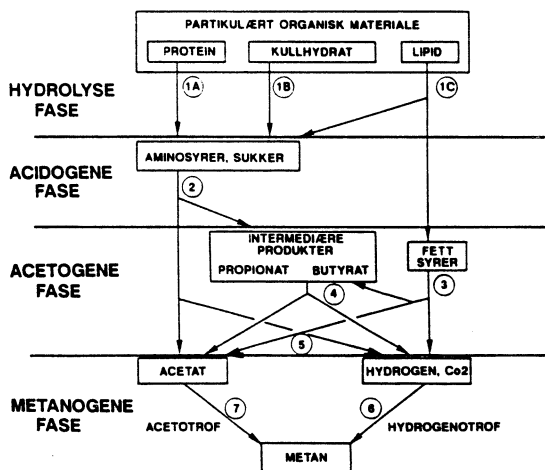
lyse baseres på en kombinasjon av trykk og temperatur (ofte kalt termisk hydrolyse). Man kan også ha kombinasjoner, f.eks av biologisk og kjemisk hydrolyse, av kjemisk og termisk hydrolyse osv. Tabell 1 gir en oversikt over prosessbetingelsene ved ulike hydrolyseprosesser.

### Biologisk (anaerob) og biologisk/kjemisk slamhydrolyse

En enhet for biologisk hydrolyse bygges opp som en lukket, omrørt tank, omlag som en råtnetank men med kortere oppholdstid. Tanken kan være

oppvarmet for å øke omsetningshastigheten, men dette er selvsagt sterkt fordyrende. Derfor benyttes gjerne uoppvarmede tanker. I enkelte tilfeller er fortykkere ombygget til hydrolysetanker for biologisk slamhydrolyse. Anaerob, biologisk nedbrytning av slam kan deles inn i fire faser. Dette er anskueliggjort i figur 1.

I nedbrytningen inngår tre forskjellige bakteriegrupper, acidogener, acetogener og metanogener. Hydrolysen foregår ved at ekstracellulære enzymer hjelper til med å spalte partikulært materiale slik at det dannes løste for-



Figur 1. *Oversikt over trinnene i den anaerobe nedbrytningen (Modifisert etter Gujer og Zehnder, 1985).*

bindelser. Hydrolysefasen er antatt å være det hastighetsbegrensende steg i prosessen.

I fermenteringsfasen (acidogene fase) blir peptider, aminosyrer og sukker omsatt til flyktige fettsyrer som eddiksyre, propionsyre, smørsyre, valeriansyre og isovaleriansyre. I tillegg kan alkoholer og aldehyder dannes. Partialtrykket av hydrogen er avgjørende for hvilke endeprodukter som dannes. Når partialtrykket er lavere enn  $10^{-3}$  atm, favoriseres eddiksyre som endeprodukt. Ved høyere partial trykk favoriseres produksjon av andre produkter i rekkefølgen; propionsyre, smørsyre, etanol, melkesyre. Ved nedbrytning av peptider og aminosyrer frigjøres ammonium.

Fett samt de produktene fra den acidogene fase som er organiske syrer lengre enn eddiksyre, omdannes av de hydrogenproduserende acetogene bakteriene i syreproduksjonsfasen (acetogene fase). De acetogene bakteriene har lavere veksthastighet enn de acidogene. For å få omdannet fett og lengre fettsyrer trengs det derfor en relativt lang oppholdstid. Med tanke på hydrolysat som karbonkilde, ville det være ønske-

lig med en omfattende nedbrytning av fett. For det første fordi fett utgjør en meget vesentlig andel av det organiske stoffet i slam (ca 40 %), og for det andre fordi ammonium ikke frigjøres ved nedbrytningen av fett. Endeproduktet er kun eddiksyre. Men som nevnt, kreves det svært lang oppholdstid for å få dette til, noe som medfører at man normalt ikke hydrolyserer fett.

I den metanogene fase omsetter metanbakterier eddiksyre, metanol, og hydrogen til metangass og karbondioksyd. Disse bakteriene er obligat anaerobe (lever bare under helt anaerobe forhold), og veksthastigheten er betydelig lavere enn hos de acidogene bakteriene. Ved anaerob nedbrytning av organisk stoff, ønsker vi prosessen kjørt fullt ut. Når vi har som mål å produsere hydrolysat som karbonkilde for denitrifikasjon, ønsker vi selvsagt ikke den metanogene fase inkludert. Om vi ønsker å gå fra den acidogene til den acetogene fase, vil være et teknisk/økonomisk spørsmål avhengig av om vi tar sikte på å omsette fett eller ikke. Normalt nøyer man seg som sagt med den acidogene fase. Tabell 2 viser de maksimale verdier for produksjon av

Tabell 2 *Maksimal oppløselighet i syrefasen av partikulært organisk stoff i primærslam (Eastman og Ferguson, 1981)*

Komponent (g COD/l)	pH = 5,2	pH = 6,6
Tot. COD	52,0	52,0
COD <sub>Tot</sub> — COD <sub>Fett</sub>	30,2	30,2
Maksimum løselig COD	12,5	14,2
% av Tot. COD	24,0	27,0
% av COD <sub>Tot</sub> — COD <sub>Fett</sub>	42,0	47,0
Løseliggjort protein-COD	8,5	9,7
% av Tot. protein-COD	50,0	57,0
Løseliggjort karbohydrat-COD	4,5	4,9
% av Tot. part. karbohydrat-COD	64,0	70,0

løst organisk stoff som ble bestemt i forsøk ved 35 °C for henholdsvis pH = 5,2 og pH = 6,6 med en oppholdstid på 3 døgn (Eastman og Ferguson, 1981).

Man ser at fett som ikke var nedbrytbart i syrefasen, utgjorde 42 % av det totale COD i innløpet i dette slammet. Av det resterende organiske materialet kunne maksimalt 47 % nedbrytes til løst COD. Det går videre fram at karbohydratene var lettere nedbrytbare enn proteinene, noe som er fordelaktig med tanke på minst mulig frigivelse av ammonium ved nedbrytningen.

Det er ønskelig å drive hydrolyseprosessen slik at man får maksimal produksjon av lavmolekylære, organiske syrer. Alle disse (eddiksyre, propionsyre og smørsyre) gir like god denitrifikasjon, mens det kan synes som om smørsyre gir raskest vekst (Æsøy, 1992).

Det største praktiske problem man står overfor når det gjelder anaerob hydrolyse, er det faktum at det synes som om man maksimalt oppnår 10–15 % utbytte (løseliggjøring av slam-

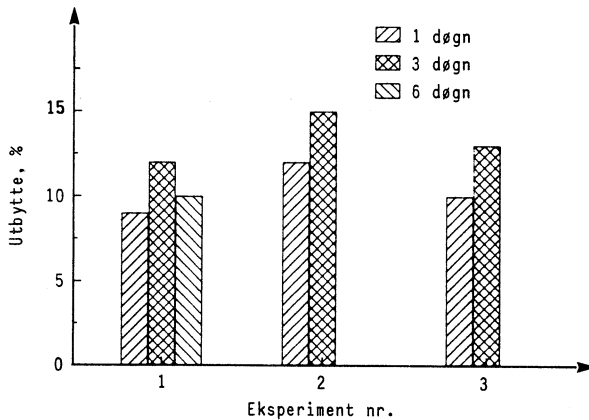
mets COD-innhold), og dette kan vise seg å bli for lite dersom man skal være selvforsynt med intern karbonkilde fra slammet.

De faktorene som hovedsakelig påvirker hydrolyse- og syreproduksjonen og dermed utbyttet, er (angitt med typiske verdier):

- Oppholdstid (1–5 døgn)
- Temperatur (20–37 °C)
- pH (5,5–6,5)

Figur 2 viser hydrolyseutbyttet (løseliggjøringen) i noen laboratorie-eksperimenter innenfor det nordiske EU-REKA-prosjektet HYPRO (Jørgensen, 1990). Forsøkene her refererer seg til kjemisk slam.

Som det fremgår, var det en økning i utbyttet ved økning i oppholdstiden i bioreaktoren fra 1 til 3 døgn, mens det syntes å være en reduksjon igjen ved en ytterligere oppholdstidsøkning til 6 døgn, sannsynligvis forårsaket av metandannelse. Det var stor variasjon mellom eksperimentelle resultater for slam som ble innsamlet på forskjellig



Figur 2. Hydrolyseutbyttet mht COD som funksjon av oppholdstid i tre forskjellige eksperimentelle kjøring. Alle kjørt ved 30°C (Jørgensen, 1990).

tidspunkt. Forsøkene viste videre at ved en gitt oppholdstid (3 døgn), hadde en reduksjon i prosess temperaturen fra 30 til 20 °C ikke hadde noen særlig innflytelse på utbyttet, mens en reduksjon fra 20 til 15 °C resulterte i et klart redusert utbytte (Jørgensen, 1990).

Denne konklusjonen ble i all vesentlig grad underbygget av de pilotforsøk som ble gjennomført innen det samme forskningsprosjektet (se figur 3). Det er en betydelig innflytelse både av oppholdstid og temperatur, og det var ved de aktuelle temperaturer kun var marginale fordeler med å øke oppholdstiden fra 2 til 3 dager.

Dette betyr at det er kombinasjonen av oppholdstid (T) og temperatur (t) som er av betydning og at utbyttet (U) sannsynligvis kan uttrykkes gjennom en modell av formen:

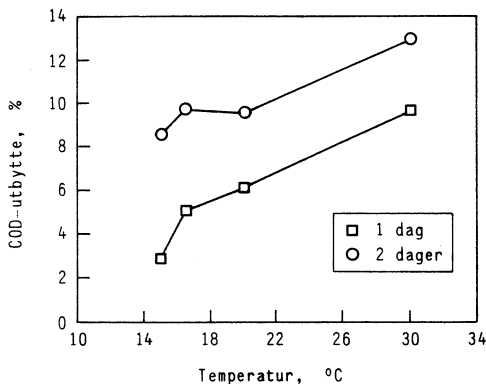
$U = k (t \cdot T)^n$ , der k og n er konstanter.

Ved lav temperatur får oppholdstiden stor innflytelse og ved lav oppholdstid får temperaturen stor innflytelse.

Syreproduksjonen øker med økende slamtørrestoff, i alle fall opp til 6% TS

(Eastman and Ferguson, 1981). Utbyttet i % blir det samme, men konsentrasjonen av organiske syrer i hydrolysatet øker når substratkonsentrasjonen (TS- og COD-innholdet) i slammet øker (Æsøy, 1992). Med tanke på maksimering av syreproduksjonen, har hydrolyseprosessen et optimum ved pH = 5,8 (Verstraete et al, 1981).

På grunn av det begrensede utbyttet ved biologisk hydrolyse, vil man ikke være selvforsynt med karbonkilde f. eks. i en etterdenitrifikasjonsprosess om man baserer seg kun på biologisk hydrolyse. Den karbonkilde som kan skaffes på denne måten, må sees på som et tilskudd til hva man ellers måtte utnytte. Det er imidlertid klart at hydrolysatet er en svært god karbonkilde, dvs. at høye denitrifikasjonshastigheter oppnås ved en gitt COD-mengde tilsatt som hydrolysat. Dette skyldes dels at det i hydrolysatet er en svært høy andel av det totale, organiske stoff som er direkte anvendbart som karbonkilde eller som er lett hydrolyserbart (ca 70 %) hvorav det meste utgjøres av lavmolekylære, flyktige syrer.



Figur 3 *Observert utbytte av biologisk hydrolysat i pilotanlegget under HYPRO-forsøkene (Kristensen et al, 1992).*

Det foregår for tiden et betydelig FOU-arbeid vedrørende biologisk hydrolyse og det virker som potensialet i denne prosessen er høyere enn det som idag er kjent. Det er imidlertid også forbundet med problemer å benytte hydrolysat. F.eks. foregår det parallelt med utløsningen av organisk stoff også en utløsning av nitrogen. Når hydrolysatet benyttes i en fordenitrifikasjonsprosess, er ikke dette egentlig noe stort problem fordi C/N-forholdet i hydrolysatet er svært gunstig, men brukt i en etterdenitrifikasjonsprosess vil nitrogeninnholdet kunne skape problemer. Det kan i slike systemer bli aktuelt å fjerne nitrogen gjennom en fysisk/kjemisk metode som ikke samtidig fjerner det organiske stoffet.

Biologisk hydrolyse virker primært på karbohydratene og løsliggjør, relativt sett, lite protein. Likevel øker altså ammoniumkonsentrasjonen betydelig. Fett nedbrytes ikke innenfor de oppholdstider som normalt benyttes. Kjemisk hydrolyse synes primært å virke på proteinene mens karbohydratene og fettstoffene blir noe påvirket, se tabell 3.

Det som bestemmer om et hydrolysat er godt eller ikke, er imidlertid ikke kun hydrolyseutbyttet og den denitrifikasjonshastighet som kan oppnås, men også den utnyttelsesgrad av COD som oppnås (dvs hvor mye ikke nedbrytbart COD som blir igjen i effluenten etter

denitrifikasjonen). I figur 4 er denitrifikasjonshastigheten i en biofilm med biologisk hydrolysat som karbonkilde vist (Æsøy, 1992). Vi ser at denitrifikasjonen var av tilnærmet 1<sup>te</sup> orden opp til en COD-konsentrasjon i vannfasen på 100 mg COD/l, og av 0<sup>te</sup> orden når konsentrasjonen kom over 100 mg COD/l. Hastigheten er her gitt som  $g\ NO_3-N/g\ FTS \cdot d$  og den høye maksimalhastigheten (tilsvarende ca 23  $g\ NO_3-N/kg\ FTS \cdot h$ ), må sees både som et uttrykk for at karbonkilden er meget god, og for at biomassen i den denitrifiserende biofilmen er mer spesialisert enn biomassen i en aktivslamkultur.

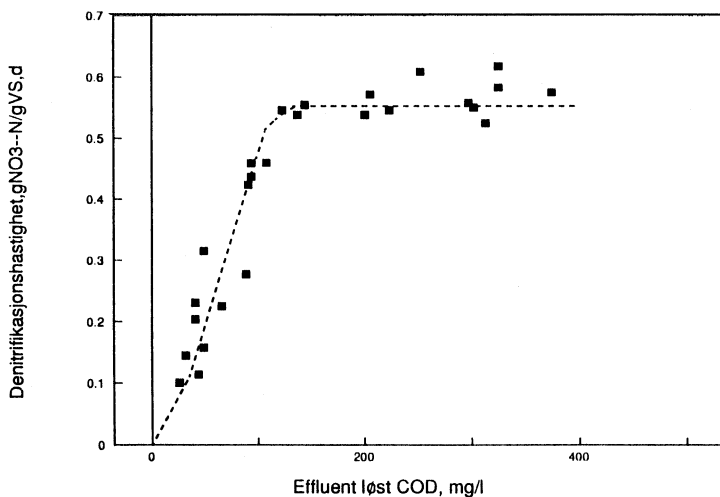
### Termisk og termisk/kjemisk hydrolyse

Varmebehandling av slam har vært brukt siden århundreskiftet, som en metode til å bedre slammets avanningsegenskaper. De bedre avanningsegenskapene skyldes hovedsakelig koagulering av proteiner, og til en viss grad oppslutning av cellevegger. Overflatebundet vann, og noe cellebundet vann vil da frigg. Normalt brukes kontinuerlige anlegg der slamm oppvarmes til 150—200 °C, ved et trykk på 6—27 atmosfærer. Oppholdstiden er vanligvis i området 15—50 minutter.

Haug (1983) oppgir at ca. 55% TS oppnås i kammerfilterpresse etter en

Tabell 3 *Hydrolyse av ulike fraksjoner i primærfelt slam i prosent av innholdet i ubehandlet slam. Data fra Mönnich (1988) (Henze og Harremöes, 1990).*

Hydrolysemetode	Karbohydrater	Proteiner	Fett
Biologisk	39%	20%	0%
Biologisk + NaOH	13%	67%	17%
NaOH	26%	73%	28%
HCL	9%	40%	28%



Figur 4 Denitrifikasjonshastigheten i en biofilm som funksjon av effluentkonsentrasjonen av løst COD fra biologisk hydrolysat (Æsøy 1992).

termisk behandling av et kombinert primær-/aktivt-slam uten annen kondisjonering. Forsøk i modellfilterpresse på VEAS med kjemisk slam, gir typisk TS på 50—60% (VEAS, 1990). Man har da varmet fortykket slam i ca. 30 min. ved 180 °C. Mengden TS som skal avvannes reduseres også p.g.a. hydrolyse og oksydasjon av slammene. Ved 200°C-hydrolyse reduseres TS med opptil 20% (Barlindhaug, 1992).

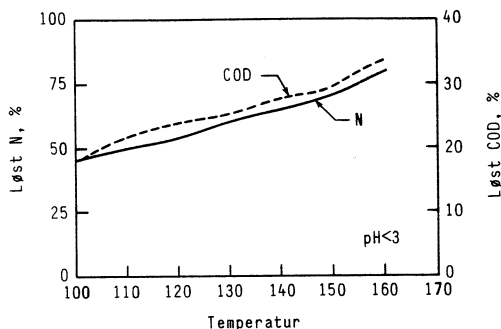
I tillegg til de gode avvanningsegenskapene oppnår man en svært god **hygienisering** av slammene, samt at slammets **stabilitet** øker. Ericsson og Held (1991) rapporterer at nøytral hydrolyse v/160°C gav en slamstabilitet nær stabilitetsgrensen for aerob stabilisering.

Årsaken til at denne kondisjoneringsmetoden ikke har fått noen stor utbredelse, er at slamvannet får et høyt innhold av organisk stoff. Dette gir en ekstra organisk belastning på renseanlegget dersom ikke slamvannet renses

separat. I forbindelse med denitrifikasjon er det nettopp dette karbonrike rejektivannet som er interessant, da dette kan brukes som karbonkilde til denitrifisering.

Det er dokumentert at **slamtypen** har mye å si for utbyttet ved termisk hydrolyse (Fisher and Swanwick, 1971). Det blir hevdet at biologisk slam gir bedre utbytte enn mekanisk primærslam. For bioslam rapporteres det om utbytte mellom ca. 20% og 60% avhengig av temperatur (150—200 °C) og oppholdstid (15—60 minutter), mens tilsvarende for primærslam ligger mellom ca. 20% og 35% (Larsen, 1990).

Det finnes få data om termisk hydrolyse av kjemisk forfett slam (event. med et vist innslag av biologisk slam), som jo er det mest aktuelle for vårt formål. Utbytte rundt 30% ble oppnådd av Vertegaal (1990) og Barlindhaug (1992). Enkeltforsøk på VEAS gav tildels langt høyere utbytte (VEAS, 1990).



Figur 5 *Oppløselighet av COD og N ved ulike temperaturer. Termisk hydrolyse av forfelt slam, med et visst innslag av biologisk slam. (Karlszon, 1990).*

I utrånnet slam vil en stor del av det organiske stoffet allerede være omsatt, slik at COD-verdien på slammet inn til hydrolysen vil være lavere enn den ellers ville vært. COD-verdien på hydrolysatet vil da sansynligvis også minke. Fisher og Swanwick (1971) og Everett (1972) oppgir at man med utrånnet bioslam maksimalt kan oppnå et hydrolyseutbytte på 30%.

Utløsningen av organisk stoff synes å være ganske lineær mellom ca. 100 og 200 °C (se figur 5). For **temperaturer** over 200 °C er erfaringene mer sprikende (Larsen, 1990).

Den **oppholdstiden** som trengs for å oppnå en gitt utløsning av organisk stoff minker med økende temperatur. Det synes ikke som om det er noe særlig å hente ved oppholdstider lengre enn 1 time selv ved temperaturer omkring 150–160 °C (Everett, 1972, Vertegaal et al, 1990). Ved temperaturer i området 170–200 °C, synes den mest aktuelle oppholdstid å ligge i området 30–45 min (Everett, 1972).

**pH-justering** av slammet før termisk behandling, kan gi betydelig økt utbytte

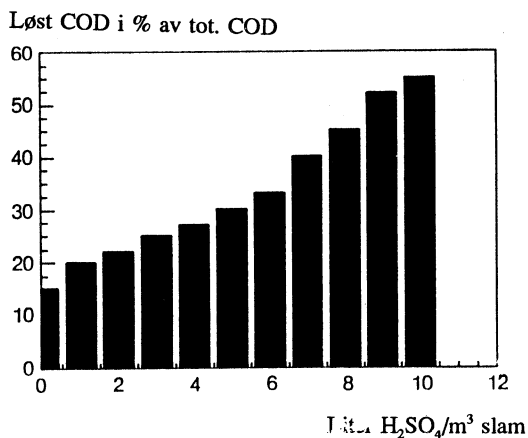
(se figur 6). Sur hydrolyse øker både utbyttet og avvannings-egenskapene til slammet. Basisk hydrolyse gir gjerne enda bedre utbytte enn sur hydrolyse, men avvannings-egenskapene blir mye dårligere (Karlszon, 1990). Av den grunn er sur hydrolyse mest aktuelt.

Samtidig med økt utløsningsgrad, får man ved sur hydrolyse imidlertid også utløsning av andre, evt. uønskede stoffer, idet mange forbindelser går i løsning ved lave og/eller høye pH-verdier. Dette gjelder f.eks. fosfor og tungmetaller. Dette kommer vi tilbake til.

Et annet problem med pH-justering er at kravet til korrosjon-resistent materiale for varmevekslere og reaktor øker. Ut fra korrosjonshensyn er derfor svovelsyre å foretrekke framfor saltsyre.

Hydrolyseutbyttet minker noe med slamets **tørrestoffinnhold** (Barlindhaug, 1992). Samtidig er det klart at volumet på slammet som skal hydrolyseres har stor innvirkning på kostnadene forbundet med hydrolysen. Det vil derfor, for et gitt slam, finnes en slamkonsentrasjon som det vil være lønnsomt å fortykke til, før hydrolysen.





Figur 6 *Hydrolyseutbyttet ved forskjellige syrekonsentrasjoner. Termisk hydrolyse ved 150 °C av forfellt slam blandet med noe biologisk slam (Karlsson, 1990).*

Ved tilsetning av syre under hydrolyseprosessen, vil en økende andel av **tungmetallene** gå over på løst form etter som pH synker. Dersom pH ikke heves før slamseparasjonen, vil tungmetallene følge hydrolysatet. Dette åpner imidlertid for muligheten til å kunne fjerne tungmetaller fra råslammet ved at pH i hydrolysatet etter slamseparasjonen økes til 8–9, slik at metallhydroksyd felles ut og separeres fra hydrolysatet. Dette tungmetallholdige hydroksydslammet kan dermed holdes adskilt fra det øvrige slammet og behandles som spesialavfall.

Forsøk i Sverige (Ericsson og Held, 1991) som ble gjort ved 160 °C i 60 minutter og pH < 2, viste at nærmere 100 % av Cd, Pb, Cr, Ni, Zn og Co gikk over på løst form. Kvikksølv var ikke inkludert i undersøkelsen og bare 11 % av kobberet gikk i løsning. Ved nøytral hydrolyse fikk man tilnærmet ingen utløsning av tungmetall eller andre miljøgifter (AOX, PAH og PCB).

Ved nøytral hydrolyse vil i størrelsesorden 3–10% av **fosforet** i slammet utløses i hydrolysatet. Også med en moderat syretilsats (0.4–0.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) var utløsningen relativt beskjeden og mindre enn 15% (Barlindhaug, 1992). Det meste av fosforet var otho-P. I biologiske nitrogenfjerningsprosesser basert på forfelling kan en slik utløsning vise seg å være av det gode idet fosforbegrensning vil kunne bli et problem ved forfelling.

Ved termisk hydrolyse er det i vesentlig grad slammets proteininnhold som hydrolyseres, mens karbohydrater og fettstoffer påvirkes i mindre grad. Dette innebærer at man får en betydelig utløsning av **nitrogen** fra slammet (se figur 5). Figuren viser tydelig at utløsningen av nitrogen følger nært opp til COD-utløsningen, noe som indikerer at det hovedsakelig er proteinene som hydrolyseres.

Hydrolyseforsøk gjort med slam fra forfellingsanlegg med et lavt belastet

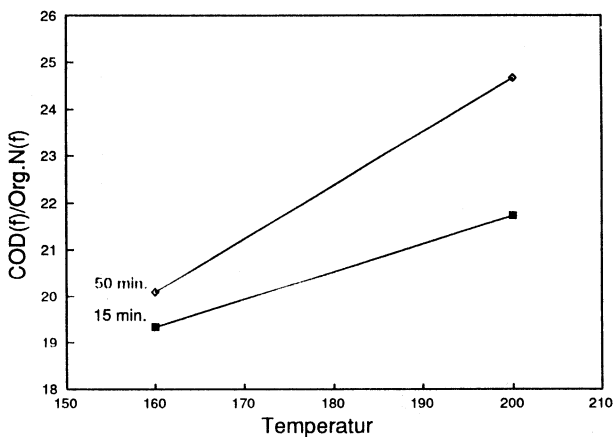
aktivslamsteg, viste at formen som nitrogenet vil foreligge på, vil variere med hydrolysebetingelsene (Barlindhaug, 1992). Ved mer aggressive prosessbetingelsene (høyere temperatur, lengre oppholdstid, lavere pH osv), økte andelen av ammonium i hydrolysatet i forhold til organisk nitrogen. Ved 160°C forelå 30—35% av nitrogenet som ammonium, mens man ved 200 °C hadde 45—55% som ammonium. Det resterende nitrogenet var organisk bundet.

Denne forskjellen kan vise seg å bli viktig i praksis i og med at håndtering av hydrolysatets nitrogeninnhold er ett av de problemer man står overfor ved bruk av termisk hydrolyse. Nitrogen som foreligger som ammonium, kan fjernes ved stripping eller magnesiumammonium-fosfat felling, mens det organisk bundne nitrogenet blir vanskeligere å håndtere.

Det høyeste C/N-forholdet (COD/N opp mot 14) får man ved de minst aggressive hydrolysebetingelsene, men

man må være oppmerksom på at COD-utbyttet da også er lavere. Med mer aggressiv behandling i hydrolysen, økes COD-utbyttet, men COD/N-forholdet blir noe lavere (COD/N ned mot 11). I en situasjon hvor man ikke har til hensikt å fjerne ammonium fra hydrolysatet før det anvendes, f.eks ved fordenitrifikasjon, er det viktigst å oppnå et høyt COD/N-forhold og en mindre aggressiv hydrolyse kan være mer hensiktsmessig. Tar man derimot sikte på å fjerne ammonium fra hydrolysatet før det anvendes, f.eks i en etterdenitrifikasjonsprosess, blir bildet annerledes.

I og med at andelen av ammonium i hydrolysatet øker når hydrolysebetingelsene blir mer aggressive, vil COD/N-forholdet i hydrolysatet øke ved mer aggressiv behandling i hydrolysen, når ammoniumet forutsettes fjernet. I tillegg vil selvsagt utbyttet av COD øke. I en etterdenitrifikasjonsprosess, hvor ammonium fjernes fra hydrolysatet før det tilbakeføres, kan derfor en mer aggressiv hydrolyse være mest hen-



Figur 7 Samspillseffekt av temperatur og oppholdstid for COD/N<sub>org</sub>-forholdet i hydrolysatet Barlindhaug et al, 1992).

siktsmessig. Senking av pH til 2,5 gav en økning av COD/N<sub>org</sub>-forholdet på noe over 2, mens effekten av temperatur og oppholdstid er vist i figur 7 (Barlindhaug et al, 1992).

Vi har foran referert til utbyttet av COD som prestasjonsparameter ved vurdering av faktorer som har innflytelse på termisk og kjemisk/termisk hydrolyse. Vi skal imidlertid ikke glemme at formålet med det hele er å produsere en god **karbonkilde for denitrifikasjon**. Det er på nåværende tidspunkt kun gjort et lite antall denitrifikasjonsforsøk med termisk og termisk/kjemisk hydrolysat. På hydrolysat fra termisk behandlet (170–210 °C og 10–20 min. oppholdstid) forfelt slam fra VEAS er det målt denitrifikasjonshastigheter på 2,5–4,5 g NO<sub>3</sub>-N/kg VSSh ved 20 °C (VEAS, 1990). Dette er noe lavere enn det man ville forvente ved bruk av acetat som karbonkilde.

Innenfor HYPRO-prosjektet er det utført denitrifikasjonsforsøk med hydrolysat fra kjemisk/termisk hydrolyse. De beste hydrolysatene var da oppe i en denitrifikasjonshastighet som var ca 75% av den som ble oppnådd med acetat (Karlsson, 1990).

### **Vurdering av slamhydrolyse for fremskaffelse av karbonkilde**

Det synes som om slamhydrolyse er et interessant alternativ for fremskaffelse av karbonkilde til denitrifikasjon. Økonomien knyttet til de ulike prosessene er imidlertid foreløpig uklar. Det må imidlertid være riktig strategi å prøve å nyttiggjøre seg avfallsstoffenes (dvs slammets) organiske stoff fremfor å tilsette eksternt organisk stoff. Det siste medfører jo en øket total slamproduksjon, mens slamhydrolyse medfører en redusert slamproduksjon. Det foregår da også en betydelig forskning

og utvikling i forbindelse med hydrolyse av slam med tanke på produksjon av karbonkilde og dette vil avklare metodens muligheter.

Strategien for bruk av hydrolysat kan variere. I mange tilfeller er hydrolysatet å betrakte som et ekstra karbontilskudd i forhold til det som allerede foreligger i vannet. I så fall må biologisk hydrolyse vurderes som interessant i og med at denne form for hydrolyse må antas å være den billigste (kr/kg COD<sub>lett</sub> nedbrytbart). Dette er mest aktuelt i fordenitrifikasjonsanlegg.

I etterdenitrifikasjonsanlegg må hydrolysatet i de fleste tilfeller betraktes som et tilskudd av karbonkilde som reduserer/overflødiggjør eksternt karbonkilde. Ut fra en massebalanse vil man finne ut at biologisk hydrolyse av alt slam som produseres i anlegget, ikke kan gi tilstrekkelig karbontilskudd til fullstendig denitrifikasjon. Ved termisk hydrolyse av ustabilisert slam ligger det tett på. Det er vanskelig å vite noe sikkert om dette fordi det til nå foreligger for lite data om hvilke denitrifikasjonshastigheter som man kan regne med ved bruk av de ulike hydrolysat.

Ved bruk av hydrolysat må man løse problemet med resirkulering av nitrogen. I for denitrifikasjonsanlegg er ikke problemet nødvendigvis så stort i og med at COD/N-forholdet er gunstig for denitrifikasjon både i biologisk og termisk hydrolysat. I etterdenitrifikasjonsanlegg er problemet større. Her bør ammonium-nitrogenet fjernes før det resirkuleres i og med at det ellers vil gå ut i avløpsvannet. Vi må derfor tilstrebe å få så stor andel av nitrogenet i hydrolysatet på ammoniumform som mulig. Da kan ammoniumstripping eller magnesium-ammonium-fosfat felling være aktuelle behandlingsmetoder.

Termisk hydrolyse må antas å representere en vesentlig kostnad og bruken av denne metoden må sees i sammenheng også med andre positive effekter

som samtidig oppnås, slike som bedret avvannbarhet, hygienisering av slammet, økt stabilitet på slammet, redusert slamproduksjon osv.

### Referanser

- Barlindhaug, J., Grutle, S. og Ødegaard, H.(1992) FAN-programmet: Utprøving av NTH-prosessen, statusrapport. FAN N-28/92.
- Eastman, J.A. and Ferguson, J.(1981) Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal WPCF*, 53, 3, pp 352.
- Ericsson, B. och Held, H.(1991) Innverkan av slamhydrolysis vid forhøjet tryck och temperatur («tryckhydrolysis») på slammets egenskaper. VBB VIAK R6199-100, Stockholm.
- Everett(1972) Dewatering of wastewater sludge by heat treatment. *Journal WPCF*, 44, 1.
- Fischer, W.J. and Swanwick, J.D.(1971) High temperature treatment of sewage sludge. *Water poll.contr.*, 51, 2, pp 370.
- Gujer, W. and Zehnder, J.B.(1985) Conversion processes in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 17, 1985.
- Haug, R.T.(1983) Thermal pretreatment of sludges- a field demonstration. *Journal WPCF* Vol. 55, no. 1.
- Henze, M., Harremoës, p.(1990) Chemical-Biological Nutrient Removal- The HYPRO Concept. In Hahn.H.H. and Klute,R (eds): *Chemical water and wastewater treatment*. Springer Verlag, Berlin, pp 499.
- Jørgensen, P.E.(1990) Biological hydrolysis of sludge from primary precipitation. In Hahn.H.H. and Klute,R (eds): *Chemical water and wastewater treatment*. Springer Verlag, Berlin, pp 511.
- Karlsson, I.(1990) Carbon source for denitrification from pre-precipitated sludge. In Hahn.H.H. and Klute,R (eds): *Chemical water and wastewater treatment*. Springer Verlag, Berlin, pp 511.
- Kristensen et al.(1992) Combined preprecipitation, biological sludge hydrolysis and nitrogen reduction — A pilot demonstration of integrated nutrient removal. *Wat. Sci. Tech.* Vol 26, No 5—6, pp 1057.
- Larsen, T.A. og Knutsen, L.(1990) Litteraturstudium vedr. termisk hydrolyse av slam. HYPRO, 1990.
- Mønnich, C.(1988) Kemisk slamhydrolysis. Intern prosjektrapport, Kemira Kemi AB.
- VEAS (1990) Personlig kommunikasjon.
- Verstraete et al.(1981) Phase separation in anaerobic digestion: Motives and methods. *Tribune Cebedeau*, 34, pp 367.

Vertegaal, D., Æsøy, A. og Ødegaard, H.(1990) Thermal/chemical hydrolysis of primary sludge. Inst. for Vassbygging, NTH.

Æsøy, A.(1992) Dr.ing. avhandling under utarbeidelse, NTH.

Ødegaard, H.(1990) Fjerning av næringsstoffer ved rensing av avløpsvann. TAPIR Forlag, Trondheim.