

Kan slamhydrolysat supplere eller erstatte metanol som karbonkilde i denitrifikasjonsprosessen ?

Av Kristin Greiff Jonnsen

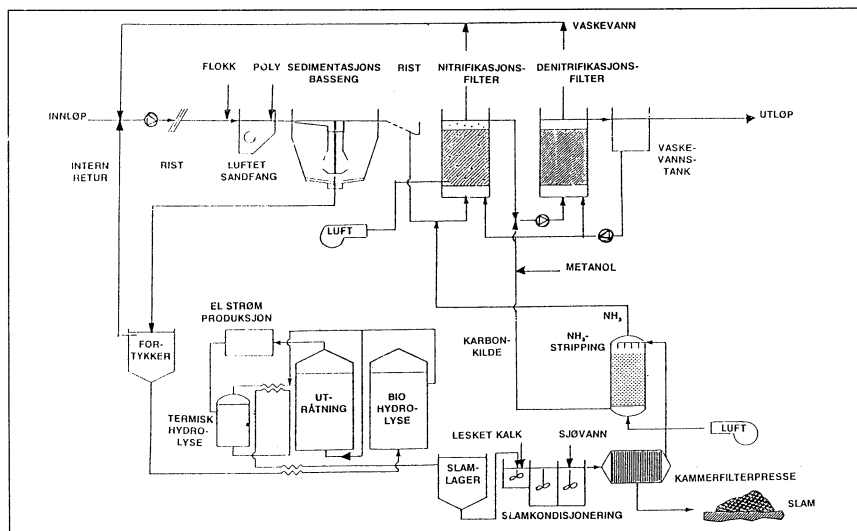
Kristin Greiff Jonnsen er ansatt ved VEAS

INNLEDNING

I denitrifikasjonsprosessen reduseres nitrat til nitrogengass. Denitrifiserende bakterier krever tilgang på organisk stoff for å utføre prosessen. Det organiske stoffet medgår til selve denitrifikasjonen, til celleoppbygging og til nedbrytning av oksygen i vannet.

Ved VEAS har man valgt et konsept med etterdenitrifikasjon. Det medfører at det må tilsettes en karbonkilde, da mye av det organiske materialet i råvannet er fjernet i foregående steg (kjemisk felling og nitrifikasjon).

VEAS-konseptet for nitrogenfjerning er vist i figur 1. Denitrifikasjonsprosessen foregår i Degremonts BIOFOR-system. BIOFOR-reaktoren består av en kolonne fylt med et filtermateriale av ekspandert leire. Filtermaterialet fungerer både som mekanisk filter og som vekstmedium for mikroorganismene. Vannet går oppstrøms gjennom filteret, hvor innkommende slam akkumuleres og løste forbindelser omsettes biologisk. Akkumulert slam fjernes ved kraftig oppstrøms spyling av filteret.



Figur 1. VEAS-konseptet for nitrogenfjerning.

VEAS-konseptet er forøvrig beskrevet av Tandberg et al (1992).

Karbonkilde til denitrifikasjonsprosessen kan kjøpes eksternt eller produseres internt. Eksterne karbonkilder er f.eks. metanol eller acetat. Intern karbonkilde fremskaffes ved en styrt hydrolyse av slammet som produseres på renseanlegget.

Det stilles mange krav til en god karbonkilde og spesielt viktig er følgende:

- 1) Karbonkilden må være lett nedbrytbar, slik at de denitrifiserende bakteriene kan nyttiggjøre seg av den i løpet av den korte oppholdstiden vannet har gjennom filteret. Ved VEAS er oppholdstiden i denitrifikasjonsreaktoren normalt 15-20 minutter.
- 2) Karbonkilden må ikke inneholde uønskede stoffer som f.eks. ammonium, tungt nedbrytbare organiske forbindelser, tungmetaller eller toksiske forbindelser.

Denitrifikasjon i fullskala ved VEAS skjer i dag med metanol som karbonkilde. Dette fungerer bra, da metanol er svært lett nedbrytbar og gir høye denitrifikasjonshastigheter. Et minus er imidlertid den kostnaden kjøp av eksternt karbonkilde representerer. Med en metanolpris på 4 kr/l, vil det koste VEAS anslagsvis 14 mill. kr/år å oppnå 70 % N-fjerning. Dette er en viktig motivasjonsfaktor for å utnytte den ressursen det organiske materialet i slammet utgjør. VEAS arbeider derfor med ulike hydrolysemetoder for å produsere en intern karbonkilde.

SLAMHYDROLYSE

En intern karbonkilde kan som nevnt fremskaffes ved en styrt hydrolyse av slammet som produseres på renseanlegget. Ved en slamhydrolyse brytes partikulært organisk materiale ned og omdannes til lavmolekylære, lett nedbrytbare organiske forbindelser. Ved påfølgende avvanning av hydrolysert slam fås et slamvann, kalt hydrolysat, som er rikt på karbon. Det er dette hydrolysatet som er interessant som karbonkilde.

Slamhydrolyse kan utføres på flere måter, både biologisk, kjemisk og fysisk (termisk). Man kan også benytte kombinasjoner av disse. VEAS har valgt å satse på en kombinasjon av biologisk og termisk hydrolyse.

Som et mål på hydrolysens effektivitet angis gjerne innholdet av løst organisk stoff i hydrolysatet i forhold til totalt innhold av organisk stoff i slammet før hydrolysen. Faktoren kalles utbytte.

$$\text{Utbytte KOF}_f (\%) = \left(\frac{\text{KOF}_{f, \text{hydrolysat}}}{\text{KOF}_{\text{tot slam}}} \right) * 100 \%$$

I hydrolysatet utløses også nitrogen. Dette må sannsynligvis fjernes før hydrolysatet kan tilsettes som karbonkilde i en etterdenitrifikasjonsprosess. Det er ønskelig at mest mulig av nitrogenet foreligger som ammonium, NH_4^+ , da dette er forholdsvis enkelt å fjerne fra hydrolysatet. Dette kan skje ved f.eks. ammoniumstripping.

Biologisk hydrolyse

Biologisk hydrolyse er basert på anaerob

omsetning av organisk materiale. Prosessen er en modifisering av anaerob slamstabilisering (utråtning), hvor organisk materiale brytes ned og omdannes til metangass.

Kortkjedede organiske syrer og alkoholer er mellomprodukter i utråtningsprosessen og er gode karbonkilder for de denitrifiserende bakteriene. For å favorisere produksjonen av disse, kjøres prosessen ved en oppholdstid i området 1 - 4 døgn avhengig av slamtype og prosessstemperatur. Biologisk hydrolyse kan drives i ulike temperaturområder, men vanligvis benyttes 10 - 20 eller 30 - 40 °C.

Ved VEAS er det kjørt forsøk med biologisk hydrolyse i en 10 liters anaerob bioreaktor. Det ble benyttet kjemisk slam fra fortykker ved en temperatur på 35 °C og oppholdstider på henholdsvis 1 og 2 døgn (teoretisk oppholdstid).

Tabell 1 viser noen resultater fra forsøkene.

Hydrolysens utbytte, altså løseliggjøringen av organisk stoff, ble ikke økt merkbart ved å fordoble oppholdstiden. Det oppnådde utbytte er i samme størrelsesorden som er rapportert av andre i tilsvarende forsøk (Jørgensen, 1990, Kristensen et al, 1992, Æsøy, 1993). 10 - 15 % utbytte synes generelt å være det maksimalt oppnåelige i praksis (Æsøy, 1993).

Andelen NH_4^+ av TKN og KOF_f / TKN ønskes størst mulig i hydrolysatet. Tabellen viser at 1 døgn oppholdstid var gunstigst med hensyn på disse to faktorene. I hydrolysatet var 52 % av nitrogenet ammonium, og det var 9,6 g løst KOF_f pr g TKN.

Oppholdstiden ble ikke øket ut over 2 døgn, da det ble målt et metaninnhold i reaktoren på 47 vol% ved 1 døgn oppholdstid. Økningen av KOF_f gjennom hydrolysen var størst ved kortest oppholdstid. Resultatene indikerer at hydrolysen starter allerede i fortykker. Dermed kan man få metanisering i bioreaktoren selv ved svært korte oppholdstider. Resultater fra tidligere forsøk (Tandberg, 1993) viser også dette.

Kort oppholdstid ser ut til å være mest fordelaktig for vårt slam med dagens slambehandling.

Biologisk hydrolysert slam har dårlige avvanningsegenskaper. Det har vært store problemer med å få utført slamforsøk i så liten skala, både driftsmessig og prosessmessig. Det har derfor vært svært vanskelig å fremskaffe et hydrolysat med god, stabil kvalitet. For å bedre forholdene og få mer stabile forhold å drive forsøk under, er det nå startet biologisk hydrolyse i fullskala i en av VEAS' råttetanker.

Forsøk	Utbytte (%)	$\text{NH}_4\text{-N/TKN}$ (%)	KOF_f / TKN
1 d, 35 °C	11,8	52	9,6
2 d, 35 °C	11,5	49	5,3

Tabell 1. Resultater fra forsøk med biologisk hydrolyse.

Termisk hydrolyse

Ved termisk hydrolyse skjer en nedbrytning av langkjedede organiske forbindelser ved hjelp av høy temperatur og høyt trykk.

Vanlige prosessbetingelser er:

Temperatur : 150 - 200 °C

Oppholdstid : 15 - 50 min.

Trykk : 6 - 25 atm.

I tillegg til en omfattende utløsning av organisk materiale får man et stabilisert og hygienisert slam med svært gode avvanningsegenskaper.

Ved VEAS er det utført forsøk med termisk slamhydrolyse i en 18 liters autoklav.

Det er benyttet to slamtyper:

- 1) utrånnet slam fra fullskalaråtneanlegg
- 2) biologisk hydrolysert slam fra pilotanlegg

Utråtningen foregikk ved ca. 37 °C, med en teoretisk oppholdstid på ca. 35 døgn. Den biologiske hydrolysen skjedde ved 35 °C og 1 døgn oppholdstid.

Den termiske hydrolysen ble kjørt i temperaturområdet 160 - 200 °C ved oppholdstider på 15 og 50 minutter. Trykket har vært i området 7 - 17 bar.

Tabell 2 viser noen resultater fra forsøkene.

Man ser av tabell 2 at utbyttet øker med økende temperatur og oppholds-

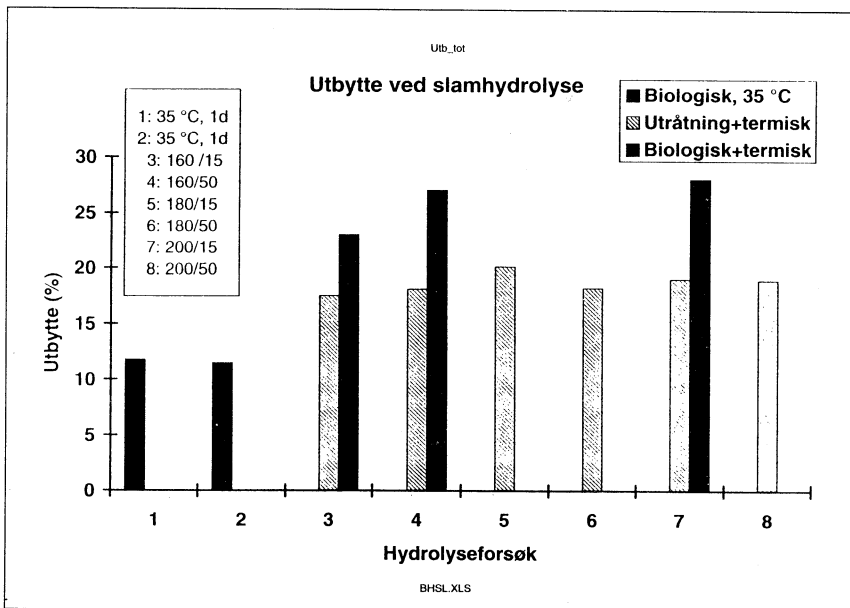
tid. Det er liten forskjell i NH_4 -andelen av TKN ved å endre forsøksbetingelsene. Derimot har slammets forbehandling større betydning. Dette gjelder også for KOF_1/TKN -forholdet. Det oppnås en større utløsning av organisk materiale ved å la slamm gjennomgå biologisk hydrolyse enn utråtning før den termiske behandlingen. Det er rimelig fordi mye av det organiske materialet i slamm blir nedbrutt ved utråtning. Maksimalt utbytte ble oppnådd med biologisk hydrolysert slam ved 200 °C og 15 minutters oppholdstid (50 min. ble ikke forsøkt). Utbyttet var 28 %. Man ser at KOF_1/TKN -forholdet øker når temperatur og oppholdstid øker. Barlindhaug et al (1994) rapporterer motsatt tendens, med avtakende C/N-forhold ved mer aggressive betingelser.

Figur 2 viser en sammenstilling av resultater oppnådd ved ulike hydrolyseforsøk og -betingelser.

Resultatet er gitt som utbytte av løst organisk stoff. Diagrammet viser generelt at termisk hydrolyse gir høyere utbytte enn kun biologisk hydrolyse. Dette gjelder også for termisk hydrolyse av utrånnet slam, hvor mye organisk materiale allerede er omsatt. Man ser også at det er lite å tjene på å øke prosessstemperatur og oppholdstid når

Forsøk	Utbytte (%)	$\text{NH}_4\text{-N/TKN}$ (%)	KOF_1/TKN
Utrånnet slam	18 - 20	66 - 70	4,6 - 5,1
Biol. hydr. slam	23 - 28	43 - 44	8,5 - 10,6

Tabell 2. Resultater fra forsøk med termisk hydrolyse.



Figur 2. Utbytte ved ulike hydrolysebetingelser.

slammet er utråtnet før termisk hydrolyse.

Utbyttet øker relativt lite ved å øke temperaturen fra 160 til 200 °C. Det ser ut til at det er mer å hente ved å øke oppholdstiden. Det bør derfor gjøres forsøk for å finne optimal oppholdstid for den termiske hydrolysen.

Biologisk hydrolyse gir et adskillig lavere utbytte enn termisk, men dette er ikke ensbetydende med at biologisk hydrolysat er uinteressant som karbonkilde. Det biologiske hydrolysatet kan inneholde opp imot 70 % kortkjedede organiske syrer som eddiksyre og propionsyre (Barlindhaug et al, 1994). Disse er lett nedbrytbare og representerer sannsynligvis den utnyttbare andelen av karbonkilden ved den korte oppholdstiden i BIOFOR-prosessen.

DENITRIFIKASJON

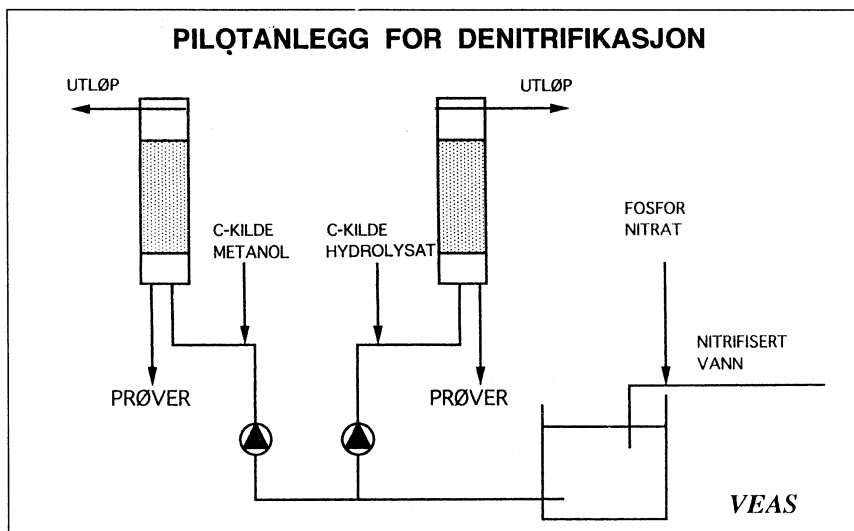
For å undersøke om slamhydrolysatene virkelig kunne benyttes som karbonkilde ble det utført kontinuerlige denitrifikasjonsforsøk i liten skala.

Forsøksanlegget er vist i figur 3. Det består av 2 små filterkolonner med følgende dimensjoner:

Diameter : 10 cm

Høyde : 50 cm (filtermateriale)

Filtermaterialet som ble benyttet var Leca p 3.5 med 30 % porøsitet. Dette mediet er også benyttet i denitrifikasjonsfiltrene i fullskala ved VEAS. Nitrifisert vann fra et forsøksanlegg ble pumpet inn i en innløpstank hvor fosfor- og nitratløsning ble tilsatt. Fosfor ble tilsatt for å sikre at man ikke hadde fosforbegrensning under forsøkene. Nitrat ble tilsatt for å øke belastningen



Figur 3. Forsøksanlegg for denitrifikasjon.

på filterne. Vannet ble pumpet fra innløpstanken og inn i bunnen av denitrifikasjonsreaktorene. Før innløpet ble det tilført henholdsvis metanol og hydrolysat som karbonkilder. Vask av filterne ble gjort ved oppstrøms spyling med vann i ca. 4 minutter.

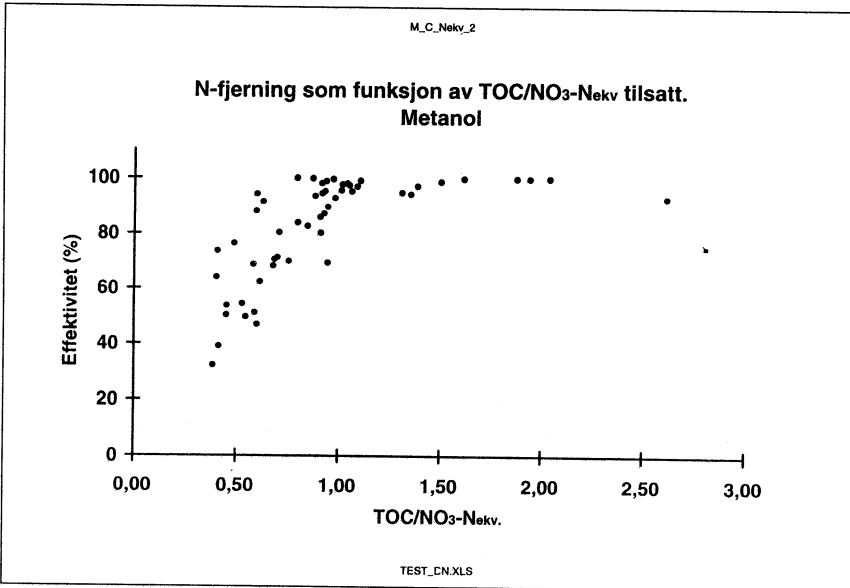
Biologisk og biologisk/termisk slamhydrolysat ble utprøvd som karbonkilde. Metanol ble benyttet som referanse. Det biologiske hydrolysatet ble fremstilt ved 35 °C og 1 døgn oppholdstid. Det biologisk/termiske hydrolysatet gjennomgikk først biologisk hydrolyse ved 35 °C og 1 døgn oppholdstid. Deretter ble det behandlet termisk ved 160 °C i 15 minutter. Avanning av slammet skjedde ved pressing gjennom en filterduk av samme type som benyttes i VEAS' kammerfilterpresser.

Det ble besluttet å studere utnyttelsen av karbonkilden ved BIOFOR-proses-

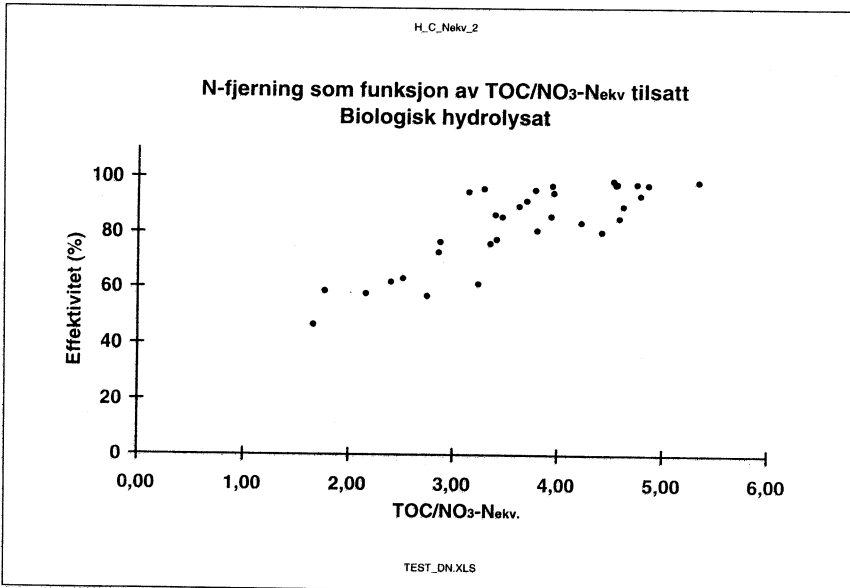
sens korte oppholdstid (15-20 min.). Dette vil være avgjørende for om det er aktuelt å benytte intern karbonkilde. Det er kjørt med belastninger opp til ca. 1 kg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^3\cdot\text{d}$. Dette er den belastning man kan forvente å ha i fullskala. Reaktorens små dimensjoner samt styring etter oppholdstid medfører at hydraulisk belastning blir svært lav, ca. 4,5 l/h. Forsøksresultatene må sees i lys av dette.

Figur 4 viser denitrifikasjon som funksjon av $\text{TOC}/\text{NO}_3\text{-N}_{\text{ekv tilført}}$ med metanol som karbonkilde. $\text{NO}_3\text{-N}$ tilsvarer her summen av $\text{NO}_3\text{-N}$ og $\text{NO}_2\text{-N}$. Mengden O_2 i vannet er omregnet til nitratekvivalenter og er iberegnet i summen av $\text{NO}_3\text{-N}_{\text{ekv}}$.

Kurven viser at det måtte tilføres 1 g TOC pr g $\text{NO}_3\text{-N}_{\text{ekv}}$ for å oppnå full denitrifikasjon. Dette var noe høyere enn forventet. Man ser også at det var en



Figur 4. Denitrifikasjon som funksjon av TOC/NO₃-N_{ekv} tilført med metanol som karbonkilde.



Figur 5. Denitrifikasjon som funksjon av TOC/NO₃-N_{ekv} tilført med biologisk hydrolysat som karbonkilde.

viss spredning i datamaterialet. Dette kan skyldes reaktorens utforming og størrelse. Den lave vannhastigheten kan medføre ansamling av gassbobler i filteret. Ved små dimensjoner kan vegg-effekter gi kanaldannelser og kortslutningsstrømmer som kan være et problem. Dette fører igjen til at filtervolumet og karbonkilden blir dårlig utnyttet.

TOC ble målt på ufiltrerte prøver, da partikkelinnholdet i vannet var veldig lavt.

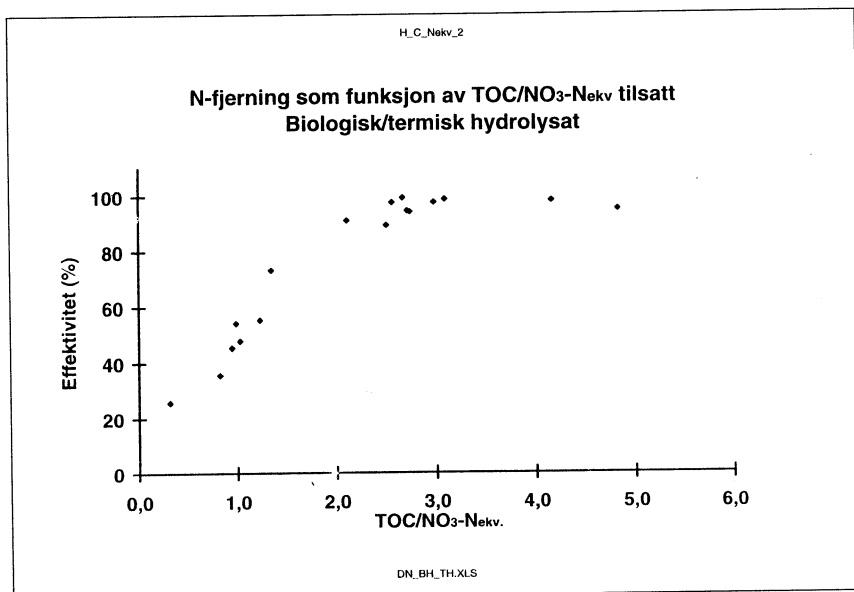
Figur 5 viser denitrifikasjon som funksjon av $\text{TOC}/\text{NO}_3\text{-N}_{\text{ekv tilført}}$ med biologisk hydrolysat som karbonkilde.

Knekkpunktet for kurven ligger på ca. 4. Figuren viser at det er stor spredning i datamaterialet. Dette skyldes problemer med driften av reaktoren.

Slammets dårlige avvanningsegenskaper etter biologisk hydrolyse medførte ujevn kvalitet og i høyt partikkelinnhold på hydrolysatet. Høy partikkelbelastning ga problemer med gjentetting av filteret. TOC er målt på ufiltrerte prøver. Filtrering ville sannsynligvis gitt et bedre resultat.

Figur 6 viser denitrifikasjon som funksjon av $\text{TOC}/\text{NO}_3\text{-N}_{\text{ekv tilført}}$ med biologisk/termisk hydrolysat som karbonkilde.

Denne karbonkilden viste seg å gi bedre resultater. Knekkpunktet for kurven er ca. 2.5. Driften av reaktoren var uproblematiske, det var ikke problemer med gjentetting av filteret. Det ble observert ansamling av skum i filteret (termisk behandling gir et hydrolysat som skummer mye). Dette kan forårs



Figur 6. Denitrifikasjon som funksjon av $\text{TOC}/\text{NO}_3\text{-N}_{\text{ekv}}$ tilført med biologisk/termisk hydrolysat som karbonkilde.

Karbon-kilde	TOC/NO ₃ -N _{ekv}	Utnyttelse (%)	DN-hastighet (kg NO ₃ -N/m ³ *d)
Metanol	1,0	87	1,3
Biol. hydrolysat	~ 4,0	42	0,7
Biol./term. hydrolyse	~ 2,5	64	1,1

Tabell 3. Resultater fra denitrifikasjon med tre ulike karbonkilder.

sake gassansamling i filteret med redusert utnyttelse av filtervolumet som resultat.

TOC er målt på filtrerte prøver (GF/C-filter).

Tabell 3 viser en sammenstilling av resultater oppnådd ved bruk av de tre karbonkildene.

Utnyttelsen av karbonkilden er beregnet når C er begrensende faktor for denitrifikasjonen. Innkommende TOC fra nitrifikasjonsprosessen er antatt inert og ikke medregnet. Utnyttelsen av metanol burde vært nærmere 100%. Sannsynlige årsaker til at utnyttelsen ble lavere er kommentert på s. 58. Det biologiske hydrolysatet ble dårligere utnyttet enn forventet. Dette medfører at tilsetning av store mengder hydrolysat er nødvendig for å oppnå tilstrekkelig denitrifikasjon. En bedre kondisjonering og avvanning vil forhåpentligvis gi et hydrolysat som utnyttes bedre og gir mindre problematisk drift. Det er rapportert om god utnyttelse og høye denitrifikasjonshastigheter med biologisk hydrolysat fra bl.a. Jørgensen (1990), Karlsson (1990) og Æsøy (1993).

Med biologisk/termisk hydrolysat ble det oppnådd høyere utnyttelse enn TOC/NO₃-N_{ekv}-forholdet tilsier. Dette kan skyldes at mye organisk materiale be-

nyttes til slamproduksjon. Det ble generelt observert større slamproduksjon med hydrolysat enn med metanol som karbonkilde.

Denitrifikasjonshastighetene som er oppgitt er de maksimalt oppnådde for hver karbonkilde. Man vil sannsynligvis oppnå høyere hastigheter ved å øke jølastningen ytterligere, men det ble ikke gjort disse forsøkene. Ved en belastning på 0.8 kg NO_x-N/m³*d gav alle karbonkildene full omsetning.

KONKLUSJON

Forsøkene viste at det måtte tilsettes 1.0 g TOC pr. NO₃-N_{ekv} for å oppnå full omsetning med metanol som karbonkilde. Det måtte tilsettes 4 ganger så mye biologisk hydrolysat (mhp TOC) og 2.5 ganger så mye biologisk/termisk hydrolysat. Dette betyr at utnyttelsen av de interne karbonkildene er dårligere enn utnyttelsen av metanol. Resultatet blir at man får et restutslipp av tungt nedbrytbart organisk materiale.

Det ser ut til at hydrolysatenes nitrogeninnhold kan bli et problem. C/N-forholdet er lavt, og fjerning av nitrogen fra hydrolysatene er nødvendig for at metoden skal være aktuell.

Av det videre arbeid innen slambehandlingen på VEAS kan nevnes

- * utprøving av biologisk hydrolyse i fullskala
- * forbedre kondisjonering og avvanning for å få en bedre hydrolysatkvalitet i forsøkene
- * utarbeide massebalanse

Disse studiene vil forhåpentlig vis bidra til å gi svar på om slamhydrolysat kan erstatte eller supplere metanol på en økonomisk forsvarlig måte.

REFERANSER

- Barlindhaug, J., Æsøy, A. og Ødegaard, H. Utnyttelse av slam som karbonkilde for denitrifikasjon. Institutt for vassbygging, NTH. 1994.
- Jørgensen, P.E. Biological hydrolysis of sludge from primary precipitation. I Hahn, H. H. and Klute, R. (eds): Chemical water and wastewater treatment. Springer Verlag, Berlin. pp. 511, 1990.
- Karlsson, I. Carbon source for denitrification from pre-precipitated sludge. N. Hahn, H. H. and Klute, R. (eds): Chemical water and wastewater treatment. Springer Verlag, Berlin. pp. 521, 1990.
- Kristensen, G. H., Jørgensen, P. E., Strube, R. and Henze, M. Combined preprecipitation, biological sludge hydrolysis and nitrogen reduction - A pilot demonstration of integrated nutrient removal. Wat. Sci. Tech., 26, 1992, pp. 1057.
- Tandberg, I., Ydstebø, L. og Sagberg, P. VEAS-konseptet - Et kompakt nitrogenfjerningsanlegg. Nordiska Vattengruppen, Nordisk konferanse om kvælstoffjernelse i Kommunale Renseanlæg. København, 1992.
- Tandberg, I. Produksjon av fettsyrer ved biologisk hydrolyse av slam fra kjemisk og biologisk rensed avløpsvann. VEAS FoU-rapport 4-02, 1993.
- Æsøy, A. K. Denitrification in biofilms with biologically hydrolysed sludge as carbon source. Dr. ing. avhandling 1993:29, Institutt for vassbygging, NTH Trondheim, 1993.