

# Nitrogenfjerning ved kjemisk felling

Av Thomas Thomassen.

Thomas Thomassen er dr.ing. og daglig leder av MILTEC AS

## Summary

The salt, Ammonium-Magnesium-Phosphate, also called "Guanite", was precipitated from waste waters containing ammonium-ions, by adding magnesium in the form of sea-water together with a premixed mixture of sodium hydroxide and phosphoric acid, at pH values of 9.0. The mixture of the sodium hydroxide, NaOH, and the phosphoric acid,  $H_3PO_4$ , was adjusted to a ratio between Na:H:PO<sub>4</sub> of 2.75:0.25:1.

This mixture, together with the sea water, was added to the waste water, by adjusting the volume capacity of each of the pumps, whose frequency was regulated by a pH-controller, set at a value of 9.0. This principle has been protected by a patent. (5).

Common, undiluted municipal waste water was purified to between 50 and 70 % of the total nitrogen content, as waste water from a municipal waste dump was cleaned to >90% nitrogen.

The total costs imposed upon this form of nitrogen removal from waste waters are made of two main factors, the costs of the chemicals used and the write-off of capital with interests. As a first approximation, the chemical costs are about N.kr. 70/kilo ammonium-nitrogen removed. However, this produ-

ces about 17 kilos of "guanite", which may be sold for a reduction of these costs, as the "guanite" is an excellent fertilizer.(3)

The question of capital costs are not dealt with here.

## Sammendrag

Ammonium-magnesium-fosfat-saltet, "guanitt", ble utfelt fra ammoniumholdige avvann ved tilsatser av magnesium i form av havvann og en blanding av natronlut og fosforsyre ved pH verdier på 9,0. Blandingen av natronlut, NaOH, og fosforsyren,  $H_3PO_4$ , ble justert til en blanding som inneholdt et forhold mellom Na:H:PO<sub>4</sub> på 2,75:0,25:1. Denne blandingen samt magnesiumet ble tilsatt under pH-styring, ved å justere volumkapasiteten på doseringspumpene som igjen ble frekvensstyrt av pH-regulatoren.

Dette prinsippet er patentert. (5).

Vanlig, ufortynnet husholdningskloakk ble rensert mellom 50 og 70% total nitrogen, mens sigevann fra en fyllplass til >90 %.

Totalkostnadene til denne formen for nitrogenrensing er sterkt avhengig av to faktorer, kjemikaliekostnader samt avskrivning og renter på kapital.

Som en første approksimering er kjemikaliekostnadene ca kr 70/kg ammonium-nitrogen fjernet. Dette produserer ca 17 kg "guanitt", som bør omsettes for en kostnadsreduksjon, da "guanitt" er en utmerket gjødsel.(3). Kapitalkostnader er ikke behandlet her.

#### Merknad:

Forfatteren foretrekker å kalle det utfelte saltet med dets kjemiske navn, "guanitt" og ikke bruke et forkortet handelsuttrykk, såsom MAP\* eller ligende (\*=Magnesium-Ammonium-Phosphate).

## Innledning

Anaerobt kloakkvann har normalt et toalt nitrogeninnhold, ( $N_{TOT}$ ), på mellom 20 og 40 mg/l. Av dette utgjør ammonium-nitrogenet, ( $N_{AM}$ ), 15-30 mg/l, mens sigevann fra fyllplasser og prosessvann fra garverier kan inneholde opptil 100-400 mg  $N_{AM}$ /liter.

Forskjellen mellom ammonium-nitrogen og total nitrogen er en komplisert blanding av nitrogenforbindelser, såsom nitrater, nitritter og organisk bundet nitrogen.

Målsettingen for rensing av nitrogen til Nordsjøen er 50%, men da nitrogenrensingen ikke kan inkludere alle avløp langs kysten, er renskravet satt til 70%, for de store utslippene, slik at summen blir 50%.

De nåværende kjemiske rensaneanlegg fjerner bare 10-20 % av  $N_{TOT}$ , når jern, aluminium eller magnesium tilsettes som en koagulant, for å fjerne fosfor og faste stoffer i vannet. Ammonium-nitrogenet fjernes ikke, derfor er de nåværende kjemiske fosfat-rensesprosene ikke brukbare for målsettingen på

50% rensing av nitrogen. Andre nitrogenrense-prosesser måtte derfor vurderes, såsom biokjemiske prosesser.

Imidlertid, MILTEC AS i Lillesand fikk i 1991 i oppgave å fjerne større mengder ammoniumnitrogen fra et prosessvann fra et garveri. Dette resulterte i at god, gammel og kjent kjemi ble gravd opp, for å utfelle ammoniumionet, som det tungtløselig saltet "guanitt",  $[(NH_4)MgPO_4 \cdot 6H_2O]$ , (1), ved pH-verdier rundt 9,0. (2)

Guanitt, er en "fullgjødsel", som i gamle dager ble kunstig fremstilt, (3), da den har en høy gjødselverdi.

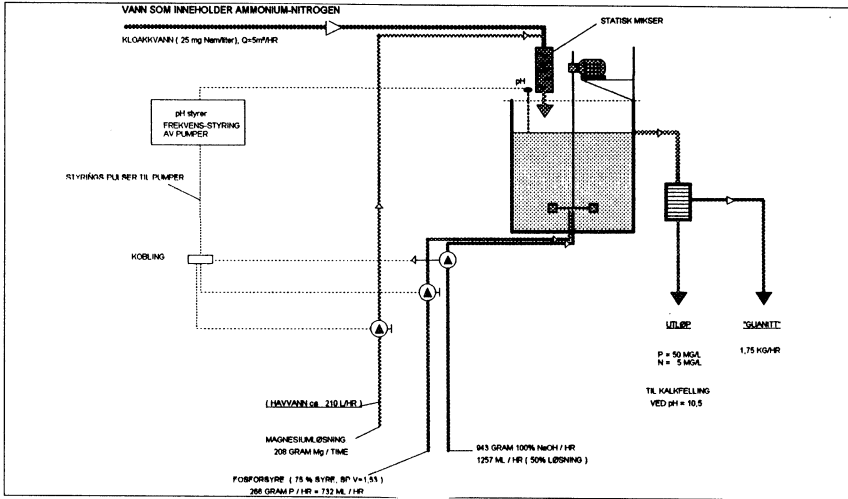
Forsøkene i 1991-1994, viste at ammonium-nitrogenet kunne fjernes ned til 2-4 mg  $N_{AM}$ /l. Dette skjedde ved pH verdier på mellom 8,5 og 9,5, noe som var kjent fra litteraturen. Ved tilsetser av magnesium og fosfor på 1,2 - 1,5 ganger støkiometriske molverdier av ammoniumnitrogen i vannet, skjedde utfellingen meget effektivt.

Det vanskelige med denne prosessen, for å minimere innholdet av nitrogen i vannet etter fellingen, har vært å styre tilsatsene av fosfor og magnesium i støkiometriske forhold til mengden ammoniumnitrogen i avfallsvannet til enhver tid og samtidig ende opp ved pH = 9,0.

En løsning er å ha en on-line-analyse av ammonium-nitrogen, og så la en PC/PLS styre pumper og kjemikalier.(4)

Vi fant at ved å blande kjemikalier  $NaOH$  og  $H_3PO_4$ , i nøyaktige forhold, for å danne blandingen:  $Na_{(2,75)}H_{(0,25)}PO_4$  og så tilsette denne blandingen til avfallsvannet, som på forhånd var tilsatt magnesium, kunne hele prosessen

**Fig. 1. Styringsprinsipp for utfelling av: 100 mg ammonium-nitrogen**



**Kommentarer**

Ved f.eks. felling av  $N_{AM}$  fra et vann, settes pH-kontrollen på f.eks. 9,2. Pumpene kalibreres på teoretisk følgende måte:

- 1. Lutpumpen gir ved f.eks. 60 pulser/sek = 100 liter/time, 50w% sp.v. 1,50 g/ml
- 2. Fosforsyre-pumpen justeres til: 60 pulse/sek = 58 liter/time, 75w% sp.v. 1,53 g/ml
- 3. Havvannspumpen justeres til 60 pulser/sek = 17 liter/time.

Denne doseringen vil automatisk gi pH = 9,0 - 9,2 ved 1,2 x støkiometrisk tilsats av Mg og P til vannet i forhold til  $N_{AM}$  i vannet.\*

\* Lokale forstyrrelser i vannet vil gi andre justeringer. Ved mye  $N_{(am)}$  i vannet er det en fordel å øke tilsatsen av Mg for å senke P-innholdet i vannet etter N-fellingen.

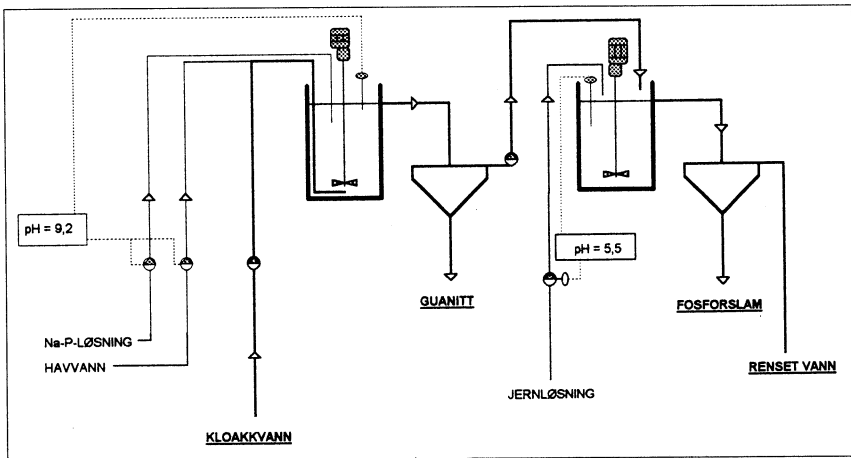
styres ved vanlig pH styring.(5). Kjemikaliene kunne også tilsettes direkte til felletanken i samme nøyaktige blandingsforhold, og derved unngå å lage en blanding på forhånd.

Pilotstudier i februar/mars 1992 på

en kommunal kloakk på Ruaker i Grimstad viste opp til 76 % total nitrogenrensing av kloakkvannet, mens pilotstudier på sigevann og garverivann viste > 90% rensing.

Vannet etter N-fellingen inneholdt

**Fig2. Pilotanlegg.**



**Tekniske data, pilotanlegg.**

- Tankvolum/stk = 150 liter
- Settlere<sup>3</sup> = 200 l plastfat
- Ferriklorid JKL, normal = 170 g Fe/l
- Na<sub>(x)</sub>H<sub>(y)</sub>PO<sub>4</sub>-løsning = Ferdigblandet<sup>1)</sup>, X= 2,7, H= 0,3
- Magnesiumkilde = Havvann med ca 1 gram Mg/liter.

- 1) 13,3 kg 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 13,0 kg 96% NaOH blandet opp i 200 liter vann.
- 2) Saltet utkrystalliserte en kald natt! . Må holdes ved 20°C, eller fortynnes.
- 3) Bedre å bruke filter.

mellom 40 og 60 mg P/l for kloakk og 100 mg P/l for et sigevann som inneholdt hele 242 mg N<sub>(am)</sub>/liter.

Fosforen ble fjernet på vanlig måte ved tilsatser av jernklorid ved pH=5,85.

Ingen minimering av fosforen i vannet og dens fjerning ble gjort.

Kostnadene for denne typen nitrogenrensing er avhengig av prisene på kjemikaliene, fosforsyre, lut og magnesiumkilden. Men gevinstene er at slammet er en høyverdig gjødsel som bør kunne omsettes.

En første prisantagelse på rensing av

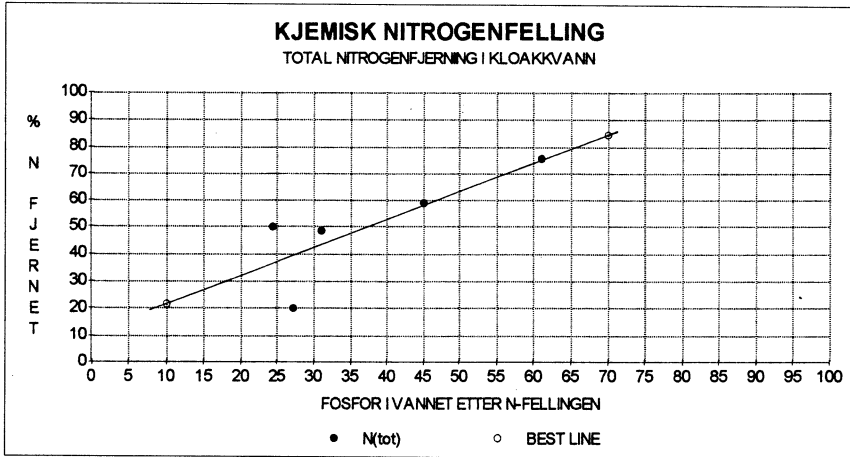
1 kg ammonium-nitrogen er ca 70 kroner i kjemikalier. Dette produserer 17 kilo guanitt.

I tillegg produseres noe slam fra den etterfølgende fosfatfjerningen.

**Pilottesting kloakkvann på Ruaker i Grimstad**

For å teste konseptet i større skala, ble et pilotanlegg kjørt på kommunal kloakk på Ruaker i Grimstad kommune, vinteren 1992. Dette er kloakk fra et boligfelt uten industri og uten særlig infiltrasjon av regnvann. Vannet ble

Fig.3. Resultater Ruaker.



### Kommentarer til driften

Filler la seg på omrøreren Måtte skifte til en "glatt" propell som filler ikke la seg på. Sedimenteringen av N-slam og P-slam ikke tilsatt polymer, så sedi-

menteringen dårlig ved pH<9, 1. Bedre ved pH>9,2.

Kjemiske analyser gjort av Agderforskning i Grimstad.

tatt etter en mekanisk rist i en pumpestasjon og havvann ble benyttet som magnesiumkilde.

Forsøket var kun for å teste teknikken for felling av  $N_{(am)}$  ved bruk av NaHP-løsningen.

### Virkemåte:

Vann etter rist ble pumpet inn i tank 1, som ble pH-styrt til pH=9,2 ved bruk av NaHP-løsningen. Deretter i overløp til sedimenteringstanken, der utfellingen sank til bunns. Overløpsvannet ble pumpet over i fosforfellestanken, som ble pH styrt til 5,5 ved tilsats av JKL. Deretter i overløp til en ny sedimenteringstank, der slammet sank til bunns og overløpet var til utløp. Ingen optimalisering av sedimenteringstankene eller jernfellingen av fosfor ble gjort, ei heller uttak av slammet.

### Resultater

Resultatene viste at mellom 50-70 % av total-nitrogenet ble fjernet. (se fig.3) Kloakken inneholdt mellom 30-40 mg  $N_{(tot)}$  l, og ble rensert til mellom 12-15 mg  $N_{(tot)}$ /l.

### Andre resultater

#### Rensing av garverivann.

Vann fra et garveri inneholdt mellom 200-250 mg/l ammonium-nitrogen. Ved rensing av dette vannet ble nitrogenet fjernet ned til 6-10 mg  $N_{am}$ /l, eller > 90 % rensing.

**Tabell 1, Kjemiske analyser.RUAKER**

Prøve	Dato	Klokka	mg/l			TOC
			Ptot	Ntot	Nam	
<b>BATCH-IEST</b>						
Råkloakk	2/1		4,5	39,1	29,5	76,4
Ut N-ppt	"		61	9,4	6,6	20,3
P-ppt	"		7,3	9,6	6,4	17,5
% tot-rensing	0	7	5,4	78,3	77,1	
<b>PILOT-TESTER</b>						
Råkloakk	2/3	0800	6,4	35,5	21,3	43,4
Utl. N-tank	"	"	31	18,2	10,9	26,6
% N-rensing			0	48,7	48,8	38,7
Råkloakk	3/3	0845	5,0	40,4	31,2	54,0
Utl. N-tank	"	"	45	14,9	7,6	--
Utl. P-tank	"	"	8,0	16,5	10,7	35,6
% tot-rensing			0	59,1	65,7	34,0
Råkloakk	3/3	1700	13,5	27,4	28,3	77,5
Utl. N-tank	"	"	27,2	20,0	14,5	43,6
Utl. P-tank	"	"	10,6	21,8	17,2	31,4
% tot-rensing			0	20,4	32,0	59,5
Råkloakk	4/3	1200	6,1	38,0	36,7	102
IJtl. N-tank	"	"	24,3	22,5	17,6	34,7
Utl. P-tank	"	"	6,3	18,9	15,0	25,2
% tot-rensing			0	50,2	59,1	75,3

### Kommentarer

Den innledende batch-testen viste at det var mulig å fjerne ammonium-nitrogenet fra kloakken.

Pilot-testene verifiserte at det også var mulig å utfelle ammonium-nitrogenet fra kloakken i et kontinuerlig fellesystem, slik at den totale nitrogenrensingen ble bra i et slikt kloakkvann.

### Sigevann fra Grønmo fyllplass, Oslo kommunen

Sigevannet fra Grønmo består av 3 sigevann som fanges opp av 3 fangdammer før utslipp til kommunal kloakk.

Fangdammene A og B er lokalisert på østsiden av fyllplassen, tett ved det gamle renseanlegget, mens fangdam C er på vestsiden av fyllplassen, ca 1 km fra renseanlegget.

## Data fra Grønmo 1992

### 1 Vannvolumer, snitt 1992

Fangdam A = 504.000 m<sup>3</sup>/år = 57,5 m<sup>3</sup>/hr (Fangdam C = 3,5 m<sup>3</sup>/hr)

Fangdam B = 61.000 m<sup>3</sup>/år = 7,0 m<sup>3</sup>/hr

Totalt, A+B = 565.000 m<sup>3</sup>/år = 64,5 m<sup>3</sup>/hr

### 2 Kjemiske analyser, snitt mg/l

Fangdam	N	P	Fe	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb	Cd	TOC	KOF
A(snitt)	92,7	0,81	16,7	0,014	<0,03	<0,1	0,59	<0,10	<0,01	99,6	332
B(snitt)	262	1,56	16,2	0,035	0,052	0,10	0,27	<0,10	<0,01	310	905
<b>A+B(snitt)</b>	<b>111</b>	<b>0,89</b>	<b>16,6</b>	<b>0,016</b>	<b>&lt;0,03</b>	<b>&lt;0,10</b>	<b>0,55</b>	<b>&lt;0,10</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>122</b>	<b>394</b>

### 3 Utslipp i kg/år

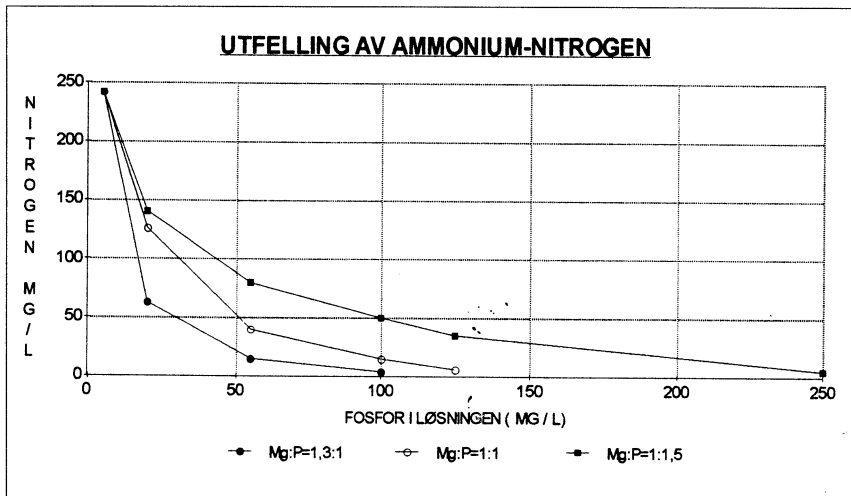
Fangdam	N	P	Fe	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb	Cd	TOC	KOF
A(snitt)	46.720	408	8.417	7,0	<15	<50	297	<50	<5	50.198	167.328
B (snitt)	15.982	95	988	2,1	3,2	6,1	16	< 6	<0,6	18,910	55.205
<b>Totalt</b>	<b>62.702</b>	<b>503</b>	<b>9.405</b>	<b>9,1</b>	<b>&lt;15</b>	<b>&lt;50</b>	<b>313</b>	<b>&lt;50</b>	<b>&lt;5</b>	<b>69.108</b>	<b>222.533</b>

# Rensing av sigevann fra Grønmo

## Analyseresultater fra batch tester

### Løsninger:

1.  $\text{Na}_{(2,75)}\text{H}_{(0,25)}\text{PO}_4$  (15,5 gram P/liter)
- 2 Mg-løsning (10 gram Mg/liter)



### Kommentarer

Fig. 4. viser forholdet mellom rest N(am) i vannet og fosforen i vannet ved forskjellige molforhold mellom Mg og P i tilsatsene, ved å benytte teknikken vist i fig. 2. over.

Det beste molforholdet var Mg:P = 1,3: 1 for dette vannet.

### Litteratur.

1. Handbook of Chemistry and Physics, 56th edition, 1975-1976, s B71, nr: a181.
2. Japansk patentsøknad, nr: JP 52-155860, av 24/12 1977.\*
3. US patent nr: 3.459.530, av 2/12 1966.\*
4. Tysk offentligskrift. nr: DE 3810720 A1 av 30/3 1988.\*
5. Norsk patent nr: 177.261, av 12/12 1991.\*

\* ) = prioritetsdato.



**Tabell 2, Resultater sigevann**

	Molforhold		pH	mg/l	
	P	Mg		N <sub>(am)</sub>	P <sub>(PO<sub>4</sub>)</sub>
START B-vann			7,16	242	5,3
Filtrat	1,5	1	8,78	5,5	258
Filtrat	1	1	8,50	6,0	126
Filtrat	1	1,3	8,26	4,8	99
START A-vann			7,16	45	0,04
Filtrat	1,5	1	9,03	2,0	237
Felling av fosfor (med FeCl <sub>3</sub> )					
Filtrat I ( etter N-felling)			8,74	5,3	168
Filtrat II ( etter P-felling)			5,84	4,5	0,45*
* pH på 5,84 ikke lav nok for fullstendig P-felling					

**Kommentarer**

1. Ammonium-nitrogenet ble fjernet ned til < 10 mg/l.
2. Etter utfelt nitrogen, var der et overskudd av fosfor i løsningen, på mellom 40-100 mg/l, som fjernes ved P-felling ved bruk av Fe, Al eller Mg/kalk.
3. Sigevannet fra Grønmo og garverivann egner seg godt til nitrogenfjering ved utfelling av guanitt.
4. Et renseanlegg av en type som fjerner nitrogenet, ville også fjerne fosfor, metaller samt suspenderte, faste stoffer, for en totalrensing, og produsere et nitrogen-fosfor gjødningsprodukt. Renheten på dette produktet er avhengig av metaller i vannet. Hvis gjødningsproduktet omsettes, kan inntektene av dette salget bli i størrelsesorden lik kjemikaliekostnadene til nitrogenfellingen.
5. Optimalisering av felleteknikken i et kontinuerlig anlegg nødvendig for bedre kostnadsberegninger.