

## **Resursbevarande avloppsrening genom partiell nitrering / Anammox - hydroxyapatitkopplad process (PN/A-HAP) – erfarenheter av korttidsförsök**

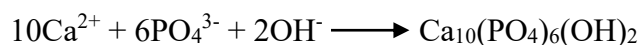
*Agnieszka Renman, Institutionen för hållbar utveckling, miljövetenskap och teknik (SEED), Avdelningen för Vatten och miljöteknik, Kungliga Tekniska Högskolan*

### Abstract

The simultaneous removal of nitrogen through the PNA process and phosphorus mineralisation by hydroxyapatite (HAP) crystallisation was studied in a short-term laboratory bench-scale experiment. The four-litre reactor was fed with sidestream reject wastewater collected from a treatment basin where anammox biofilm media existed. The reactor was inoculated with anammox granular sludge at the start. Calcium chloride was used as a source of calcium to facilitate the precipitation of hydroxyapatite. The process was stable throughout the experiment, and PNA-HAP crystallisation was recorded. However, increased release of phosphate and nitrogen concentrations compared to the fed reject water was observed during parts of the experimental time. It is highly recommended to advance from laboratory scale to larger-scale trials for the innovative PN/A-HAP process. It is also recommended to consider the cost-effectiveness and contribution to sustainability of implementing PN/A-HAP process in wastewater treatment facilities.

### Inledning

Forskningen syftar till att utveckla SBR-teknik med samtidig kväveavskiljning genom den s k PNA-processen och fosfor mineralisering genom HAP kristallisation. Den partiella nitrations-anammox-processen (PNA) är ett tilltalande alternativ för att behandla de kväverika sideströmskoncentraten som produceras i kommunala avloppsreningsverk. Denna process bygger på kopplingen av partiell nitrering (PN), med inriktning på partiell aerob ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) oxidation till nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) utan nitratbildning ( $\text{NO}_3^-$ ) och anaerob ammonium-oxidation (anammox, A), där ammonium och nitrit omvandlas i frånvaro av syre till kvävgas ( $\text{N}_2$ ) med liten nitratproduktion. Under sådana förhållanden kan integrering med CaP-fällning åstadkommas så att en tät HAP-kärna omgiven av en extern biofilm bildas. Kristallisationen av HAP ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), som innehåller 18,5 viktprocent P, sker enligt följande reaktion:



Fosfatfällning vid biologisk behandling kan strategiskt åstadkommas genom olika metoder (Magri et al., 2020). När det gäller slutprodukter anses magnesiumfosfater (MgP) såsom struvit (magnesiumammoniumfosfat, MAP) ofta som ett effektivt långsamt frisättande gödningsmedel för grödor, medan kalciumfosfater (CaP) såsom hydroxyapatit (HAP) erbjuder bredare industriella tillämpningar utöver gödningsmedel eftersom sammansättningen liknar den som utvunnits från råvaran apatit (Law & Pagilla, 2018)

På grund av den betydande förbättringen av energibalansen som kan uppnås med avseende på annan konventionell bioteknik, är PNA-processen ett tilltalande alternativ för att behandla de kväverika sideströmskoncentraten som produceras i avloppsreningsverk (Lackner et al., 2014) Sidoströmskoncentratet som erhålls efter centrifugering av anaerobt rötat slam för dess avvattning, innehåller låga halter av biologiskt nedbrytbart organiskt kol. Om ingen behandling görs, återförs detta koncentrat tillbaka till avloppsreningsverkets huvudledning, vilket bidrar

i en liten andel till flödet som kommer in i anläggningen, men i större utsträckning till mängden näringsämnen som laddas i huvudströmmen. Den PNA-baserade behandlingen av detta koncentrat gynnar avloppsreningsverkets energisjälvförsörjning, främst på grund av det minskade energibehovet för luftning och möjligheten att öka återvinningen av förnybar energi i form av biogas genom anaerob nedbrytning. Dess tillämpning kan således bidra till att minska miljöpåverkan, minska energiåtgången och förbättra hållbarheten inom avloppsrening (Rodríguez-García et al., 2014; Schaubroeck et al., 2015). Granulära SBR reaktorer bör användas då de körs under begränsning av syre på grund av lågintensiv luftning. Syre är ett substrat för nitrering men hämmar också reversibelt anammoxprocessen. Detta faktum gör luftningskontroll av primär betydelse för att maximera kväveavlägsningshastigheten och effektiviteten<sup>16</sup> på grund av den känsliga jämvikten som finns mellan båda bioprocesserna, med minimal nitrering (dvs. aerob nitritoxidation till nitrat). Aeroba ammoniumoxiderande bakterier (AOB) antas vara de dominerande mikroorganismerna i granulernas yttre lager, medan anammoxbakterier (AnAOB) dominerar den inre delen. En sådan mikrobiell fördelning resulterar i en lokal pH-gradient längs granulernas radie, med högre pH-värden i kärnan (Winkler et al., 2011). Alkalinitetsförbrukning (dvs. mestadels bestående av det oorganiska kolsystemet) och pH-värdesminskning (försurning) i reaktorvätskan är andra sidoeffekter av PNA processen. Dessa parametrar spelar en primär roll vid fosfatutfällningen.

På basis av tidigare forskning som bedrivits de senaste 10 åren och ökat på sistonde byggdes en SBR-reaktor i laboratorieskala på KTH. Målet var att testa PNA-processen kopplad till HAP-kristallisation med sidoströmsvatten från Bromma reningsverk och anammox-inokulering med vatten från SYVAB.

## Material och metoder

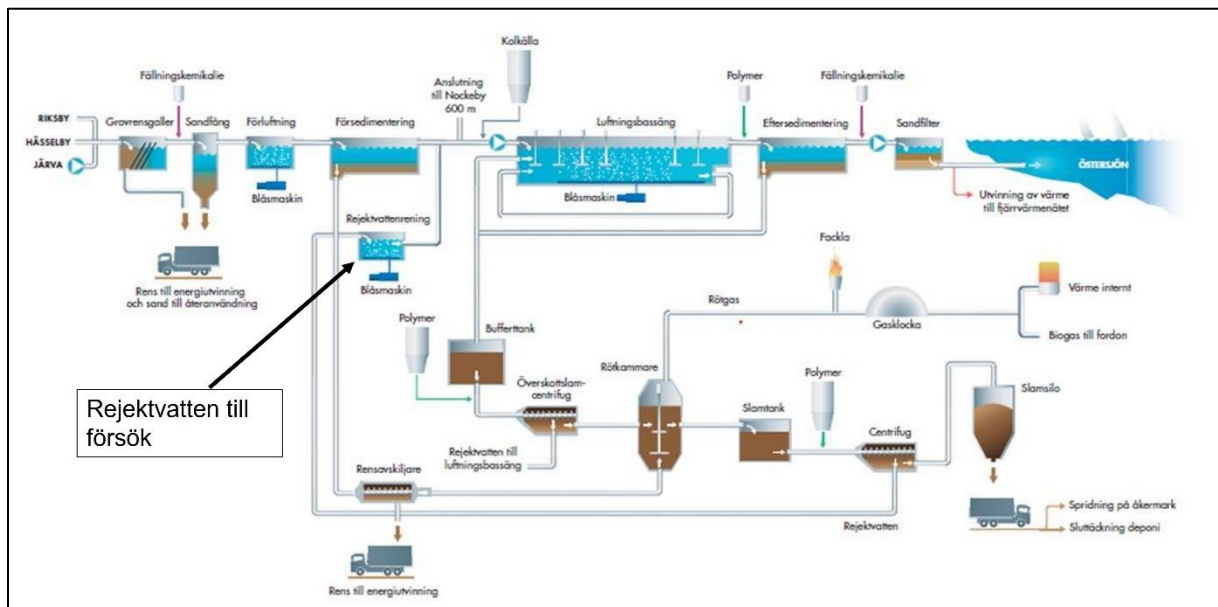
I denna studie användes en enstegskonfiguration av SBR för PN/A-HAP-processen med arbetsvolymen 4 L. Bioreaktorn inokulerades med anammox, som samlats in från Himmerfjärdsverkets avloppsreningsverk (SYVAB). Processvattnet togs från Bromma reningsverk (SVOA) i bassäng som behandlar sidoströmskoncentrat som erhålls efter avvattning och centrifugering av anaerobt rötat slam (Fig. 1). Bassängen är fylld med biobärare. Reaktorn drevs med inmatning i 15 minuter, omrörning i 30 minuter, anoxisk fas och sedimentation i 30 minuter, samt avtappning i 15 minuter i 16 cykler per dag. Den hydrauliska retentionstiden var 2,4 dagar. Syrehalten var inställd på 0,2 mg/l och en inert N<sub>2</sub>-gas tillfördes för att hålla syrehalten låg. pH-värdet hölls varierande mellan 7 och 9 medan temperaturen hölls konstant vid 33±1°C genom utsides värmning av reaktorn. Omrörningen sköttes av propeller som roterade med 51±1 rpm. Reaktorn var täckt med isolerande filt för att behålla värme och aluminiumfolie för att undvika ljusinträngning, eftersom det skulle kunna påverka anammoxbakteriernas prestanda. Som kalciumkälla användes CaCl<sub>2</sub>-lösning, 9,4 ml per cykel, motsvarande 0,9 mg Ca<sup>2+</sup>/cykel.

Prover från reaktorns inlopps- och utloppsvatten samlades in varannan dag (tre gånger per vecka) för att bedöma processens prestanda och effektivitet. Kväve och fosfor analyserades vid 20 provtagningar. Spektrofotometrisk analys utfördes för ammoniumkväve baserat på CSN EN ISO 11732, CSN EN ISO 1339, SM 4500-NO<sub>2</sub>, SM-4500-NO<sub>3</sub>. Nitrit- och nitrat-kväveanalys utfördes enligt metod baserad på CSN ISO 11732, CSN ISO13395, CSN EN16192 och SM 4500-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. För nitrat/nitratkväve enligt CSN EN ISO 11732, CSN EN ISO 13395, CSN EN

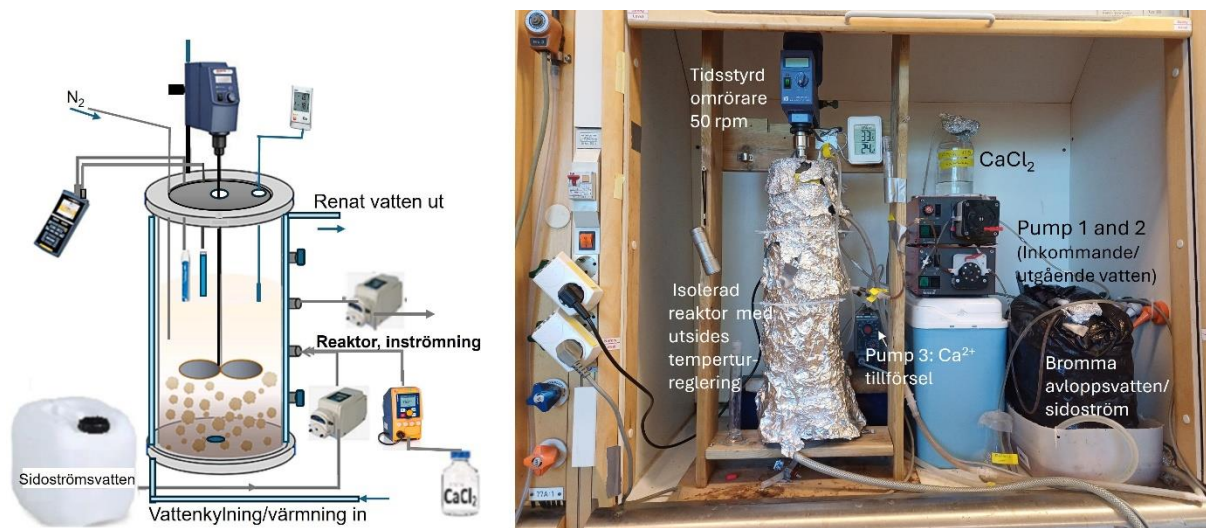
16192 och SM 4500- $NO_3^-$ . Kväveanalyserna utfördes vid KTH-laboratoriet med DR3600 Hach Lange spektrofotometer vid en våglängd på 345 och 550 nm. Kontrollprover på provtagningen av kväveformer skickades också till ALS Scandinavia AB. Samma certifierade företag analyserade också kalcium och metaller med hjälp av AFS och ICP-SFMS.

Filtrering med 0,45  $\mu m$  Sartorius föregick analys av fosfatfosfor. Totalfosfor bestämdes efter uppslutning av prover i autoklav (120 °C). Parametrarna pH, syrgas, elektrisk ledningsförmåga och temperatur registrerades dagligen i inloppsvattentanken och under omrörning i reaktorn och i sedimenteringsfasen strax före utpumpningsreaktorn. Fem digitala timers användes för att driva processcyklerna och en digital termometer användes för att kontrollera temperaturen i reaktorn, se figur 2.

Dessutom användes programvaran Visual MINTEQ version 3.1 för beräkning av mättnadsindex (SI). In-parametrar, inklusive avloppsvattnets sammansättning, temperatur och pH-värden, användes för att bedöma utfällnings- och upplösningsprocesserna. SI-värdet  $< 0$  betecknar undermättnad, ett SI-värde = 0 indikerar mättnad, medan SI-värdet  $> 0$  visar lösningens övermättnad.



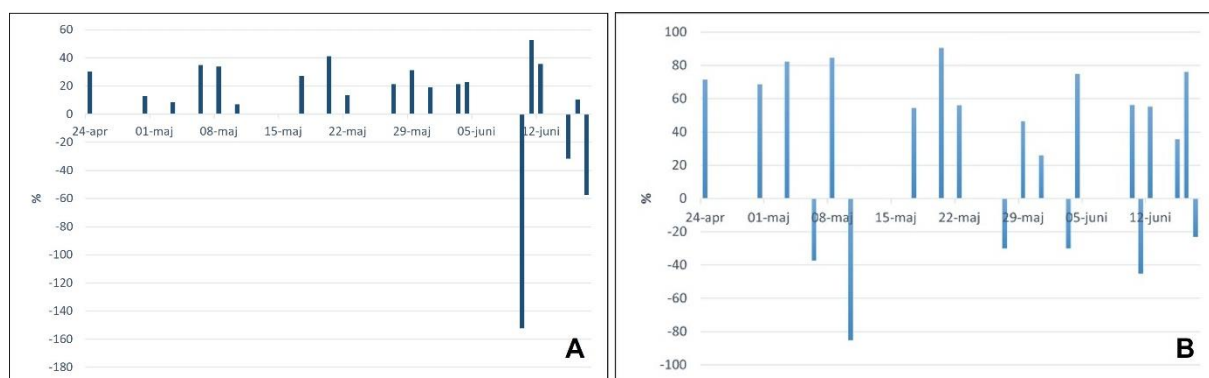
**Figur 1:** Bromma reningsverk. Markering visar läget i processen för rejektvattenhantering där också avloppsvatten hämtades för reaktor försöket på KTHs SEED/Vattencentrum laboratorium. Process-scheman från Stockholm Vatten och Avfall/Bromma reningsverk.



**Figur 2:** Schematisk bild av försöksuppställning (t v) och i verkligt utförande i dragskåp (t h)

## Resultat och diskussion

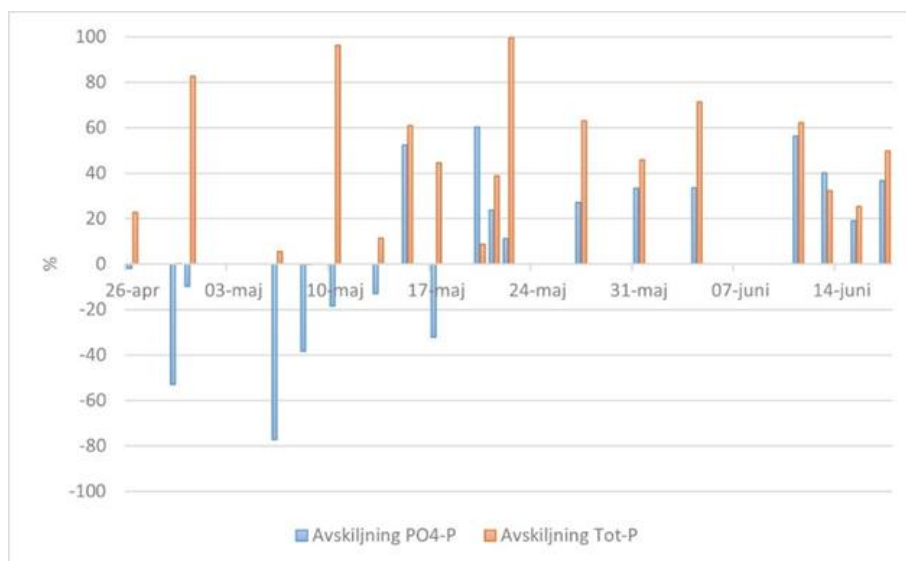
För att starta en PN/A-HAP process baserat på obehandlat rejektivatten gäller generellt att det tar tid att bygga upp ett anammox-system som förmår att bilda förutsättningar för bildning av hydroxyapatit (jfr Magri et al., 2021). Den tidsperiod som försöket bedrevs under var förhållandevis kort och borde inte ha kunnat påvisa HAP granulering och reduktion av fosfor och kväve. Förutsättningarna var dock goda av två skäl. Reaktorn inokulerades med aktivt anammox-slam och det processvatten som hämtades från Bromma reningsverks behandlingssteg för rejektivatten innehöll anammox bakterier. Dessa förutsättningar kan tillskrivas det snabba förloppet att uppnå stabil avskiljning av kväve och fosfor. Resultatet för avskiljning av ammonium-kväve ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), nitrat-kväve ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ), fosfatfosfor ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) och totalfosfor (tot-P) presenteras i figurerna 3 och 4.



**Figur 3:** Procentuell avskiljning av  $\text{NH}_4\text{-N}$  (A) och  $\text{NO}_3\text{-N}$  (B) under försöksperioden som påbörjades 16 april och avslutades 15 juni.

Den genomsnittliga avskiljningen för  $\text{NH}_4\text{-N}$  blev 21,2% och för  $\text{NO}_3\text{-N}$  43,9%. Vid flera tillfällen observerades negativa värden, dvs. förluster av båda kväve-formerna. Dessa tillfällen har satts i samband med påfyllnader av rejektivatten till förrådsbehållaren och att mindre slamflykt förekommit från reaktorkärlet. Om detta inte inträffat skulle avskiljningen varit betydligt bättre.

När det gäller fosfor observerades också negativ avskiljning under den första hälften av försökstiden men bara för PO<sub>4</sub>-P. Eftersom kväve- och fosforförlusterna inte riktigt sammanfallit i tid kan dessa avvikelser vara fel i analysen då aktuella koncentrationer varit låga, alternativt att processen varit instabil i något avseende vid dessa tillfällen. Den genomsnittliga avskiljningen av tot-P var 43,2% medan PO<sub>4</sub>-P uppvisade ett annat mönster med inledande negativ reduktion (-21%) och ett under de sista 20 dagarna avskiljning med 34%. Orsaken till detta mönster kan vara att organiskt bunden fosfor som dominerade i inkommande rejektvatten övergick till löst fosfor som under första halvan av försöksperioden var i överskott och inte kunde bindas till de växande PNA-HAP granulatet. Mot slutet av försöket ökade denna process och ingen nettoförlust observerades.



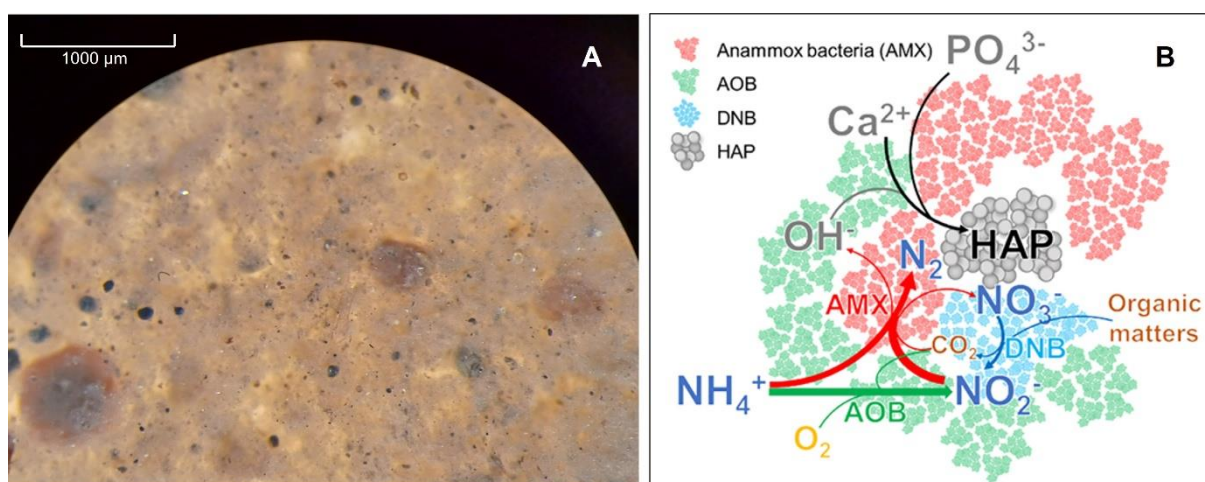
**Figur 4:** Procentuell avskiljning av fosfatfosfor (PO<sub>4</sub>-P) och totalfosfor (Tot-P) under försökstiden

Analys av effekterna på kristallisationskinetiken har i stor utsträckning visat att kristalltillväxt regleras av organiska molekyler. Dessutom har *in vivo*-närvaron av små peptider, proteiner och oorganiska tillsatser utöver kalcium och fosfat en betydande inverkan på kristallisationen, vilket gör det svårt att förutsäga de möjliga faser som kan bildas. Studier av apatitmineralbildning kompliceras av möjligheten att det bildas flera kalciumfosfatfaser. Den minst lösliga, hydroxyapatit (HAP), bildas företrädesvis under neutrala eller basiska förhållanden (Wang & Nancollas, 2008) såsom var fallet i försökets reaktor (Tabell 1). Av resultatet att döma antas kristallisationen ha börjat runt organiska molekyler som redan bundit fosfor till sig, därav den högre avskiljningen av tot-P. I figur 5 visas schematiskt hur HAP bildar granuler omgivna av bakterier vilket resulterar i fosforinbindning som syns som kristaller i torkat reaktorslam (Fig. 6)

Kalcium tillfördes reaktorn naturligt genom avloppsvattnets innehåll av kalcium och genom doseringen av kalciumklorid. Den genomsnittliga konsumtionen av Ca<sup>2+</sup> befanns vara 12%. Överskottet i reaktorvattnet kunde ses som utfällda kristaller i torkat slam (Fig. 7)

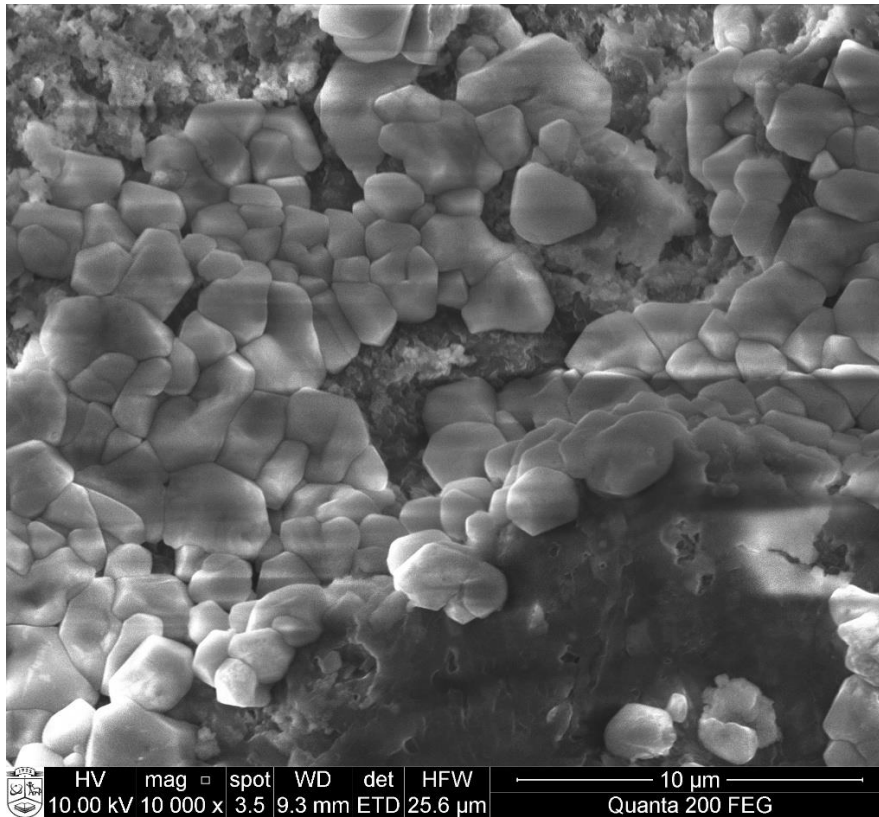
**Tabell 1:** Fysikaliska parametrar, pH, löst syre (DO), elektrisk konduktivitet (EC) och temperatur i inkommande rejektvatten och utgående från reaktorn.

Parameter	Inkommande	Utgående
pH	7,4 – 8,8	7,2 – 8,7
DO (mg/l)	0,057 ±0,045	0,088 ±0,039
EC (mS/cm)	2,393±0,54	2,082±0,41
Temp (°C)	28,5±3,39	33,2±0,69
Antal prov, n	33	32

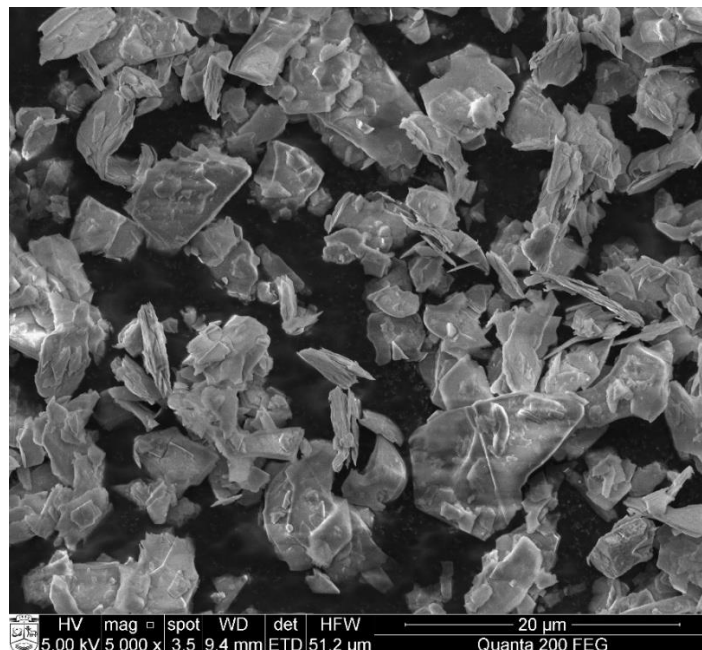


**Figur 5:** Mikroskopfoto i 50 ggr förstoring visar rödbruna anammox-granuler i slam från reaktorn (A). Den hypotetiska granulära strukturen och bakteriefördelningen i de HAP-baserade granulerna (B) (Från Chen et al., 2021)

Från analys med Visual MINTEQ version 3.1 är värdet på mättnadsindexet som erhållits för hydroxyapatit (HAP)  $Ca_5(PO_4)_3OH = 44,33$ , oktakalciumfosfat (OCP)  $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O = 48,489$  och beta-trikalciumfosfat (TCP)  $Ca_3(PO_4)_2 = 28,643$ . I de förhållanden som råder i en reaktor av den typ som använts och driftats i detta försök är OCP och TCP instabila medan HAP är det.



**Figur 6:** Nodulformade kristaller av HAP, 1– 4 μm, utfällda i reaktorns slam. HAP kristaller kan också anta andra former såsom skivformade och stalagmiter inbyggda i kristallina eller massiva bildningar. Svepelektronmikroskopi utförd av Kaunas Tekniska Universitet, KTU.



**Figur 7:** Små kristaller av kalciumklorid i reaktorns slam. Svepelektronmikroskopi utförd av Kaunas Tekniska Universitet (KTU)

## Slutsats

Den innovativa PN/A-HAP-processen visade effektiv kväve- och fosforavskiljning utan behov av ytterligare luftning eller pH-justering, vilket i praktiken betyder lägre energiförbrukning, minskade lustgasutsläpp och minskad slamproduktion. Resultaten visade ökande avskiljningseffektiviteter för kväve och fosfor under den period försöket pågick (62 dagar). Dessa resultat indikerar betydande potential för hållbar avloppsvattenhantering för vissa kväve- och fosforrika sidoströmmar vid reningsverken och återvinningspotential för fosfor som hydroxyapatit. Det krävs dock ytterligare forskning i större skala för att exakt kunna bedöma den långsiktiga avskiljningseffektiviteten för kväve och fosfor, samt processens stabilitet, skalbarhet och praktisk användbarhet under verkliga förhållanden.

## Erkännanden

Författaren vill tacka Maja Lundell och Ross Roberts vid SYVAB/Himmerfjärdens reningsverk och Beatrice Marsilius vid SVOA/Bromma reningsverk för hjälp att hämta anammox slam respektive rejektvatten. Tack till Eyerusalem Abadii som tillsammans med mig genomförde större delen av försöket och som för hennes del resulterade i ett examensarbete. Tack också till samarbete med Kaunas Tekniska Universitet, Professor Kestutis Baltakys och Assoc. Professor Tadas Dambrauskas. Sist men inte minst till Prof. Em. Gunno Renman som byggde reaktorn och tillhörande anslutningar samt utförde driftskontroller.

Försöket finansierades av bidrag från särskild satsning från Svenskt Vatten genom VA-kluster Mälardalen.

## Referenser

- Chen, Y., Sanjaya, E. H., Guo, G., & Li, Y. Y. (2021). High nitrogen removal performance of anaerobically treated fish processing wastewater by one-stage partial nitritation and anammox process with hydroxyapatite (HAP)-based syntrophic granules and granule structure. *Bioresource Technology*, 338, 125526.
- Lackner, S., Gilbert, E. M., Vlaeminck, S. E., Joss, A., Horn, H., & Van Loosdrecht, M. C. (2014). Full-scale partial nitritation/anammox experiences—an application survey. *Water Research*, 55, 292-303.
- Law, K. P., & Pagilla, K. R. (2018). Phosphorus recovery by methods beyond struvite precipitation. *Water Environment Research*, 90(9), 840-850.
- Magrí, A., Carreras-Sempere, M., Biel, C., & Colprim, J. (2020). Recovery of phosphorus from wastewater profiting from biological nitrogen treatment: Upstream, concomitant or downstream precipitation alternatives. *Agronomy*, 10(7), 1039.
- Magri, A., Company, E., Gich, F., & Colprim, J. (2021). Hydroxyapatite formation in a single-stage anammox-based batch treatment system: reactor performance, phosphorus recovery, and microbial community. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(7), 2745-2761.

Rodriguez-Garcia, G., Frison, N., Vázquez-Padín, J. R., Hospido, A., Garrido, J. M., Fatone, F., ... & Feijoo, G. (2014). Life cycle assessment of nutrient removal technologies for the treatment of anaerobic digestion supernatant and its integration in a wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 490, 871-879.

Schaubroeck, T., De Clippeleir, H., Weissenbacher, N., Dewulf, J., Boeckx, P., Vlaeminck, S. E., & Wett, B. (2015). Environmental sustainability of an energy self-sufficient sewage treatment plant: Improvements through DEMON and co-digestion. *Water Research*, 74, 166-179.

Wang, L., & Nancollas, G. H. (2008). Calcium orthophosphates: crystallisation and dissolution. *Chemical reviews*, 108(11), 4628-4669.

Winkler, M. K., Kleerebezem, R., Kuenen, J. G., Yang, J., & van Loosdrecht, M. C. (2011). Segregation of biomass in cyclic anaerobic/aerobic granular sludge allows the enrichment of anaerobic ammonium-oxidising bacteria at low temperatures. *Environmental Science & Technology*, 45(17), 7330-7337.