

Utveckling, kvalitet och miljö  
Ann Mattsson

## Svar på fråga 24 till länsstyrelsens begäran om komplettering

24. Fällningskemikalien järnsulfat står för 20-30 % av den mängd nickel som kommer till reningsverket. Vilka alternativa fällningskemikalier, med mindre mängd föroreningar, finns? Beskriv de tekniska, ekonomiska och miljömässiga förutsättningarna för att använda någon av dessa istället.

Fråga 24 delas upp i två delar:

1. Vilka alternativa fällningskemikalier, med mindre mängd föroreningar, finns?
2. Beskriv de tekniska, ekonomiska och miljömässiga förutsättningarna för att använda någon av dessa istället.

1. Vilka alternativa fällningskemikalier, med mindre mängd föroreningar, finns?

Tolkning: Frågan vidgas till att inte enbart handla om alternativa fällningskemikalier utan även andra metoder att avlägsna löst fosfor från avloppsvattnet.

Svar:

Gryaab är medveten om problematiken och har genom åren utrett olika möjligheter för att minska användningen av järnsulfat för simultanfällning, eller ersätta den med en annan fällningskemikalie. De huvudsakliga möjligheterna är:

- Trevärd fällningskemikalie för förfällning och efterfällning med avskiljning i skivfilter.
- Minskad användning av järnsulfat, genom exempelvis bättre styrning.
- Lägre nickelhalt i järnsulfaten
- Simultanfällning med järnklorid.
- Biologisk fosforavskiljning och efterfällning med avskiljning i skivfilter.

Förfällning kan genomföras i Ryaverkets försedimenteringsbassänger på samma sätt som direktfällning genomförs idag. Ytterligare sex bassänger skulle behöva byggas om och ytterligare tankar och doseringssystem byggas. Detta är ett alternativ som studerats i Gryaab's förstudier i innevarande prövning, se Bilaga T7 alternativ 2a och 2b.

Efterfällning med avskiljning i skivfilter är en relativt ny processkombination, som har givit lovande resultat i olika försök. Det som är osäkert är hur man bäst arrangerar kemikalien flockning. Det behövs turbulens för att blanda in kemikalien och flocka den. Å andra sidan är det viktigt att inte slå sönder flockarna under transporten till skivfiltren. På Ryaverket är flödena höga och kanalerna stora. Det är osäkert hur en sådan inblandning och flockning skulle anordnas i praktiken.

Gryaab har under ett antal år förbättrat och förfinat styrningen av järnsulfatdoseringen, med följd att de nödvändiga järnsulfatmängderna har minskat. En ytterligare minskning med knappt 40 % från ca 5200 ton/år 2005 -2009 till 3200 ton/år 2011 – 2016 trots kontinuerligt ökande befolkning var möjlig

i samband med ombyggnaderna som togs i drift år 2010. Tack vare skivfiltren och efterdenitrifikationsanläggningen så har det med start 2010 varit möjligt att minska användningen av järnsulfat. Det har också varit möjligt att hålla högre slamhalter i aktivslamsystemet, och därmed även ge järnet längre uppehållstid. Även detta bidrar möjligen till att järnsulfaten utnyttjas bättre. Det är möjligt att upptaget av fosfat i framtiden kan öka om mer vatten passerar genom biofilmsprocesser. Biofilmsprocesserna i sig ger en viss ytterligare partikelavskiljning. Detta och ytterligare förfinad styrning och kontroll kan innebära att doseringen av järnsulfat framöver kan reduceras ytterligare. Vid alltför låga doser finns det risk för att fosfor frigörs under rötningsprocessen och förs tillbaka till anläggningen. I begränsad omfattning bedöms detta inte vara ett problem då rejektvattnet förs tillbaka till bassånger med rörliga bärare, där fosfaten kan tas upp igen av bakterierna i biofilmen under denitrifikationsprocessen. Även kvalitén på biogasen kan påverkas. Vid låga järnhalter i röt-kammaren kan svavelväte bildas och avgå med biogasen.

Gryaab har under flera år fört en dialog med leverantören, Kronos Titan i Norge, om möjligheten att reducera nickelhalten i järnsulfaten. Gryaab har även besökt anläggningen. Järnsulfaten är en biprodukt till huvudprodukten titandioxid, som främst används som vitt pigment i färg. Ekonomiskt är huvudprodukten givetvis den som företaget prioriterar, men de arbetar även med att utveckla biprodukten utifrån ett resursperspektiv. Därför omhändertar de och tillsätter järnskrot till produkten. Efter vad Gryaab erfar är det felsorterat rostfritt stål i järnskrotet som bidrar med nickel till järnsulfaten. Företaget sorterar manuellt bort skrot som innehåller rostfritt stål, men lyckas uppenbarligen inte fullständigt. Här kan man se en möjlighet till en ekonomiskt driven förbättring, om ett ökat värde på rostfritt stål framöver innebär ett incitament för bättre sortering. Detta är dock inte något som Gryaab har rådighet över.

Simultanfällning med järnklorid är en process som främst används vid mindre avloppsreningsverk som inte har möjlighet att ha utrustning och bassånger för att lösa upp järnsulfat så som det är möjligt vid stora avloppsreningsverk. Järnklorid är förutom att vara dyrare än järnsulfat, i den form Gryaab köper den, baserat på malm och inte en biprodukt från annan tillverkning, vilket diskuteras vidare nedan.

Vid biologisk fosforavskiljning tar bakterier upp ett överskott av fosfor som binds i slammet. Vid tillsats av metallsalt i biologin måste bakterierna konkurrera om fosfor och den biologiska fosforeringen går normalt sämre, därför kör man anläggningar för biologisk fosforering och simultanfällning med ett visst överskott av fosfat. Anläggningar med möjlighet att efterfälla eller tillåtelse att släppa ut högre halter av fosfor i recipienten är alltså betydligt bättre lämpade för biologisk fosforering. På Ryaverket drivs anläggningen med simultanfällning med filtrering för att reducera partiklar. Det innebär att man inte kan driva anläggningen med ett överskott av fosfat i biologin, utan ett efterföljande fällningssteg om låga utgående fosforhalter ska uppnås. Under den anaeroba slambehandlingen frigörs en del av fosfor, vilket antingen brukar hanteras genom att järn tillsätts till röt-kammaren eller genom att fosfor utvinns från rejektvattnet som struivit. Ett av alternativen för en framtida kompletterande anläggning på en ny tomt som Gryaab har skissat på bygger på biologisk fosforavskiljning.

2. Beskriv de tekniska, ekonomiska och miljömässiga förutsättningarna för att använda någon av dessa istället.

Sänkning av nickelhalten i järnsulfaten ligger utanför Gryaabs rådighet och simultanfällning med järnklorid är jämförbart med förfällningsalternativet som utvärderats i ansökan. De återstående tre identifierade alternativen för att minska mängden nickel som tillförs med järnsulfaten jämförs:

- Trevärd fällningskemikalie för förfällning och efterfällning med avskiljning i skivfilter.
- Minskad användning av järnsulfat, genom exempelvis bättre styrning.
- Biologisk fosforavskiljning och efterfällning med avskiljning i skivfilter.

Resurshushållning är viktigt och bedöms bli än viktigare i framtiden. Järnsulfaten som används är en biprodukt vid annan produktion och baseras till viss del på återvinning av järnskrot vilket är positivt jämfört med att använda förädlade fällningkemikalier som polyaluminiumklorid eller järnklorid. Vid biologisk fosforrening används en mindre mängd kemikalier, men det finns å andra sidan mindre möjlighet att producera biogas för t.ex. fordonsdrift. Att använda mindre järnsulfat för samma resultat är positivt, och ger fler reningsverk tillgång till den begränsade mängd som produceras. Något som bedöms bli allt viktigare ju fler städer i Europa som inför långtgående rening avseende fosfor.

De mer avancerade kemikalierna har en större växthuspåverkan vid produktionen än järnsulfat, vilket skulle ge en försämring av Gryaabs växthuspåverkan om de används. En reningsprocess baserad på biologisk fosforrening är positiv ur ett helhetsperspektiv så länge inte nyttan av den minskade kemikalieanvändningen uppvägs av miljöbelastningen på grund av eventuell tillsatt extern kolkälla. Transporterna till och från Ryaverket påverkas av systemvalen. Järnsulfaten transporteras från södra Norge, dvs ett relativt kort avstånd. Järnsulfaten har dessutom en hög järnhalt vilket begränsar mängden som behöver transporteras. En process med förfällning genererar troligen mer slam. Biologisk fosforrening bör generera mindre slam och kräver mindre, men mer långväga, kemikalier. För såväl växthuseffekt som transporter är det svårt att bedöma hur utfallet mellan alternativen blir. Att använda mindre järnsulfat med bibehållet resultat kan bara vara positivt.

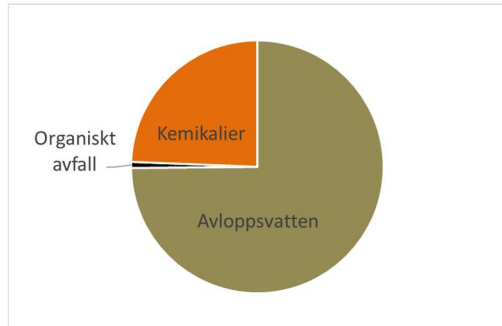
Vad gäller drift och arbetsmiljö innebär förfällning och efterfällning förändrad kemikalieanvändning, vilket påverkar arbetsmiljön. Biologisk fosforrening bygger på andra reningsmekanismer, vilket skulle förändra behovet av uppföljning och styrning. Att optimera processerna för att minska kemikalieanvändningen kräver insatser och uppföljning, men påverkar inte den fysiska arbetsmiljön.

För att införa fällning av nya fällningskemikalier i större skala behövs nya tankar och doseringssystem. Biologisk fosforrening skulle med dagens flöden kräva betydligt större bassängvolymmer på grund av att vattnet tidvis är kallt och utspätt. Att ytterligare minska användningen av järnsulfat kräver förmodligen inga stora investeringar, men ökade insatser för styrning av processen.

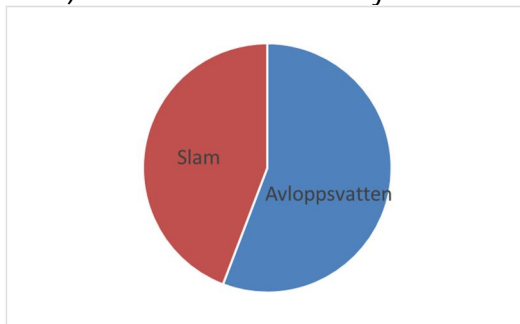
#### Tillförsel av nickel

För att beskriva förutsättningarna för att använda någon annan metod för fosforfällning istället för simultanfällning med järnsulfat med syfte att minska tillförseln av nickel till reningsverket behöver man även värdera tillförseln av nickel. År 2016 tillfördes 430 kg nickel med inkommande avloppsvatten. Järnsulfaten beräknades tillföra 140 kg och med externt organiskt avfall kom 4 kg vilket innebär totalt 474 kg (Figur 1 a). Det innebär att fällningskemikalien utgör ca 25 % av den totalt tillförda mängden nickel till reningsverket, vilket är en betydligt större andel än för någon annan av de metaller som är reglerade då avloppsslam ska användas som gödsel i jordbruket (Gryaab 2012:15). Nickel är också en metall som är av intresse för vattenrecipienten. Havs och

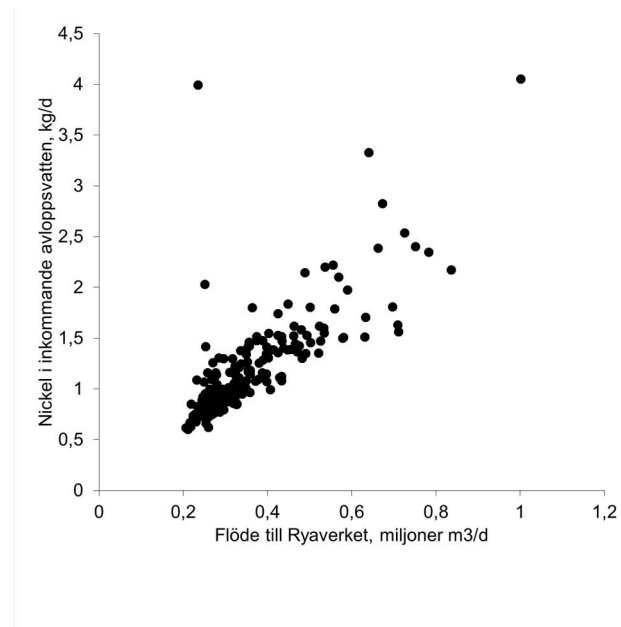
vattenmyndigheten har angivit att årsmedelhalten i Rivö fjord ska vara högst 8,6 µg/l vilket redan det är högre än utgående halt från Ryaverket, som är 3,1 – 5,2 µg/l. Det faktum att en fjärdedel av nicklet till Ryaverket tillförs med järnsulfaten har genom åren föranlett flera aktiviteter för att ta reda på effekten av den tillförda mängden nickel, samt att om möjligt reducera mängden.



a) Tillförsel av nickel till Ryaverket 2016



b) Fördelning av nickel mellan slam och renat avloppsvatten 2016.



c) Tillförsel av nickel med avloppsvattnet som funktion av flödet till Ryaverket 2016 och 2017.

Figur 1 Nickel till och från Ryaverket.

En viktig fråga är därför om det tillförda nicklet lämnar reningsverket med slam eller vatten. Försök i laboratorieskala visade att just det nickel som tillförs med järnsulfat i huvudsak lämnar Ryaverket med slammet och inte i vattenfasen (Gryaab 2012). År 2016 lämnade 365 kg nickel Ryaverket med vattnet och ca 300 kg med slammet (Figur 1 b). Att inte totalmängden in stämmer exakt med mängden ut tolkas som följderna av analysosäkerheter för de individuella flödena. Om det är rätt som laborieförsöken indikerar att det nickel som tillförts med järnsulfaten lämnar Ryaverket med slammet så är konsekvensen av det att en betydande del av det nickel som finns i inkommande avloppsvatten istället lämnar Ryaverket med det renade avloppsvattnet.

Nickeltillförseln med avloppsvattnet är betydligt högre vid höga flöden till reningsverket än vid normala flöden (Figur 1c), vilket tyder på att det kommer från dagvatten eller annat tillskottsvatten. Tillsammans med det faktum att reningsgraden för nickel är låg är det lätt att dra slutsatsen att det nickel som är svårt att avskilja på reningsverket till stor del utgörs av löst nickel från dagvatten, troligen från rostfria konstruktioner i samhället. Om detta nickel varken avskiljs på reningsverket eller i de reningsanläggningar som finns eller byggs för dagvatten är den enda möjligheten att minska utflödet av nickel med dagvatten till recipient åtgärder vid källan, dvs mindre nickel i vattenexponerade ytor i samhället. Sådana beslut och åtgärder ligger utanför förevarande miljöprövning av Ryaverket.

### Tekniska möjligheter

Byte av fällningskemikalie påverkar alltså troligen inte mängden nickel som tillförs Rivö fjord, men väl mängderna i slammet. Under 2016 var nickelhalten i slammet från Ryaverket 15 – 30 mg/ kg TS, dvs väl under gränsvärdet för användning i jordbruket som är 50 mg Ni/kg TS (SFS 1998:944). Även gränsen för vad som får spridas vid gödsling med slam, 25 g/ha/år, underskrids med god marginal eftersom man med slammet 2017 spred ca 10 – 15 g Ni/ha/år. Detta ska jämföras de 40,6 kg nickel som finns i en hektar matjord (Eriksson, 2001). Enligt Revaqs regelverk beräknas en teoretisk ackumuleringstakt, vilket innebär att nickelhalten i matjorden inte ska öka med mer än 0,2 % per år vid maximal tillåten gödsling med slam. Beräkningen förutsätter att förutsatt att det inte sker någon urlakning alls, vilket är ett försiktighetsantagande. Skulle det verkligen vara så att inget nickel lakas ut så skulle det innebära att metallen var hårt bundet i jorden och därför inte kunde orsaka någon skada. Nickelhalten i Gryaabs slam år 2017 skulle enligt denna beräkningsmetod ge en ackumuleringstakt på 0,03 % per år, vilket innebär att nickelhalten i jorden teoretiskt skulle öka med 3 % i ett hundraårsperspektiv. Om en kemikalie med enbart en fjärdedel av nickelhalten i järnsulfat skulle användas så skulle ökningen på hundra år istället vara knappt 2 % och om man kunde använda en kemikalie helt utan nickel, eller ingen kemikalie alls skulle den teoretiskt möjliga ackumuleringen på hundra år vara 1,5 %.

Tekniska, ekonomiska och miljömässiga förutsättningar för att använda någon annan metod istället för simultanfällning med järnsulfat har sammanfattats i Tabell 1.

Gryaab bedömer inte att biologisk fosforering är ett realistiskt alternativ i dagsläget, men att det skulle kunna vara intressant i en framtid med mindre tillskottsvatten och större fokus på resurshushållning, om de extra bassängvolymerna motiveras av miljövinsten av sänkt kemikalieanvändning. Eftersom något högre utgående fosforhalter förväntas vid biologisk fosforering förutsätter det att resurshushållning vägs mot bästa möjliga teknik vid fastställande av begränsningsvärden.

En kombination av för- och efterfällning med trevärda fällningskemikalier är en möjlig metod, som dock ger högre växthuspåverkan, högre kostnader och sämre resurshushållning. Gryaab ser inte att kostnaderna och miljöpåverkan uppvägs av nyttan. Denna slutsats är i linje med den som IVL kom till då de jämförde aluminium och järnbaserade fällningskemikalier producerade från malm från gruvor med motsvarande produkter som producerats från en biprodukt eller restprodukt från annan tillverkning. Att använda bi- och restprodukter ger betydligt mindre miljöpåverkan trots att dessa med nödvändighet innehåller mer föroreningar (Almemark m.fl. 2003). Nickel tillförseln till mark med slammet uppfyller med marginal nuvarande och framtida aviserade gränsvärden för användning i jordbruk och ackumuleringstakten är väl under den försiktighetsgräns som Revaq arbetar med.

Att fortsätta att arbeta för att minska användningen av järnsulfat för fällning är entydigt bra. Det spar resurser, är ekonomiskt fördelaktigt och ger lägre växthuspåverkan. Gryaab bedömer att det kan vara möjligt att minska användningen av järnsulfat med maximalt 10 %, med hänsyn tagen till de optimeringar som redan gjorts. Insatser krävs i form av uppföljning och styrning. Stränga krav på utgående fosforhalter minskar marginalerna och försvårar ett sådant arbete.

### Bedömning

Gryaab bedömer sammantaget inte att nyttan i form av mindre mängd nickel i slammet uppvägs av miljöbelastningen och kostnaden för att byta ut järnsulfat mot en annan fällningskemikalie. Det bedöms inte praktiskt möjligt att införa biologisk fosforering för dagens utspädda avloppsvatten. Gryaab kommer att fortsätta ansträngningarna att optimera mängden järnsulfat som behöver tillsättas i reningsprocessen.

Tabell 1 Effekter av möjligheter att minska eller eliminera användningen av järnsulfat på Ryaverket förutsatt nuvarande förhållanden avseende tillförsel av nickel.

	Fortsatt simultanfällning med järnsulfat	Förfällning och efterfällning med trevärd metall ej producerad som biprodukt vid annan tillverkning.	Minskad användning av järnsulfat.	Biologisk fosforreduktion. (med viss efterfällning eller järntillsatts i röt-kammare).
Vattenrecipient	Ca 370 kg Ni/år	Ca 370 kg Ni/år	Ca 370 kg Ni/år. Något mer löst fosfor?	Ca 370 kg Ni/år. Mer löst fosfor.
Markrecipient via slam	Ca 300 kg Ni/år 10 – 15 g/ha/år	Ca 160 – 200 kg Ni/år 5 - 10 g/ha/år	270 - 300 kg Ni/år 9 - 15 g/ha/år	Ca 160 – 220 kg Ni/år 5 - 11 g/ha/år
Resurshushållning	Järnsulfat är en biprodukt vid produktion av titandioxid.	Trevärda metallsalter är resurser som utnyttjas särskilt för ändamålet. Mer kolkälla, tex. metanol.	Järnsulfat räcker till fler avloppsreningsverk.	Järnsulfaten räcker till fler avloppsreningsverk. Mer kolkälla?
Transporter	Järnsulfat från gruva i södra Norge.	Längre transporter. Mer slam att transportera. Mer kolkälla att leverera.	Mindre transporter av järnsulfat Mindre slam	Mindre transporter av järnsulfat Mindre slam Mer kolkälla?
Växthuseffekt	Låg påverkan.	Större påverkan vid tillverkning av kemikalier.	Mindre påverkan.	Beror på hur mycket kolkälla som behövs.
Drift och arbetsmiljö	-	Hantering av stora mängder kemikalier.	Mer komplex drift.	Ny reningsmetod.
Nödvändiga anläggningsändringar	-	Anläggningar för lagring och dosering av kemikalier.	Metoder och styrning.	Större bassängvolym behövs eventuellt.
Kostnader		Driftkostnader ökar med ca 40 M SEK/år för förfällning. Efterfällning tillkommer.	Kostnad för järnsulfat minskar med 0 – 0,2 M SEK/år	Osäkert. Beror på balans mellan gasproduktion, luftbehov, behov av kolkälla och kemikalier.
Osäkerheter och hinder	-	Oprövad teknik för Ryaverket	Svårt att veta resultat av optimeringar i förväg. Stränga villkor för fosforutsläpp försvårar.	Förutsätter lägre flöden och eventuellt större bassängvolym. Slamhantering påverkas. Stränga villkor för fosforutsläpp försvårar.

## Referenser

Eriksson 2001, Halter av 61 spårelement i avloppsslam, NV Rapport 5148.

Gryaab Rapport 2003:4 Miljödom 2003 – förstudie av utbyggnadsalternativ för att uppnå lägre utsläppshalter av fosfor och kväve.

Gryaab rapport 2012:15 Metaller i fällningskemikalien järnsulfat

Gryaab Rapport 2013:8 Nickel från järnsulfat; fördelning mellan vatten och slam

Almemark, M., Carlsson, A-S. Och Palm, A. 2003, Jämförande miljöbedömning av tre fällningskemikalier PIX-111, PIX-110 och PIX-118. IVL Rapport U 704. För Kemira AB. Konfidentiell, men LST kan få tillgång till den på förfrågan till Kemira AB.

Almemark, M., Carlsson, A-S. Och Palm, A. 2004, Jämförande miljöbedömning av två fällningskemikalier PAX-15 och PAX-215. IVL Rapport U 735. För Kemira AB. Konfidentiell, men LST kan få tillgång till den på förfrågan till Kemira AB.