



# Avskiljning av ammoniumkväve och fosfatfosfor i reaktiva filtermaterial

Skak- och kolonnförsök

---

Katarina Poll

## Referat

### Avskiljning av ammoniumkväve och fosfatfosfor i reaktiva filtermaterial – skak- och kolonnförsök

*Katarina Poll*

Mer än hälften av Sveriges enskilda avlopp bedöms inte uppfylla kraven i miljöbalken på längre gående rening än slamavskiljning. Dessa står för en betydande del av fosfor- och kväveutsläppen till hav, sjöar och vattendrag. Åtskilliga systemlösningar utreds, men i denna rapport har filter med fosfor- och kvävesorberande förmågor testats eller s.k. reaktiva filter. Mineraliska filter som ingått i studien är Filtra N, wollastonit, Filtra P, hyttsand och Polonite<sup>®</sup>. De två första filtren studerades speciellt på deras förmåga att avskilja ammonium och de tre övriga främst på deras fosforavskiljnings förmåga.

Kolonnförsök utfördes med tio kolonner där fem belastades med mättat flöde och de övriga med intermittent mättat flöde. Kolonnuppsättningen var två kolonner per filtermaterial med vardera olika flödesförhållanden. Belastningen på kolonnerna sattes till betydligt högre än traditionell infiltration/markbädd. Ett artificiellt avloppsvatten användes och tillreddes med en koncentration av kväve (NH<sub>4</sub>-N) på 30 mg/l och fosforkoncentration (PO<sub>4</sub>-P) på 5 mg/l. De valda koncentrationerna efterliknar ett vanligt hushållsvatten. Skakförsök utfördes för att undersöka sorptionsförmågan hos de olika mineraliska filtren där vikten låg på hur koncentrationen av näringsämnen och pH påverkar sorptionen. Resultaten från skakförsöken utvärderades med jämviktsmodellen *Visual Minteq*. Sannolikheten att kända utfällningar bildas studerades.

Resultaten från kolonnförsöken visade att hyttsand, Filtra P och Polonite<sup>®</sup> gav bäst fosforavskiljning med över 96 % för båda flödesregimerna. Filtra N var den bästa ammoniumavskiljaren med över 92 %. Wollastonit hade en bättre avskiljning med intermittent mättat flöde med 65 % jämfört med 11 % för mättat flöde. En intressant iakttagelse var att wollastonit hade en bättre fosforavskiljning än ammoniumavskiljning med ca 60 % för båda flödena. Det kan bero på att filtret innehåller lättvittrade Ca-silikatföreningar som ökar fosfatavskiljningen. Skakförsöken resulterade i att för Filtra P, hyttsand och Polonite<sup>®</sup> sorberades all tillsatt fosfat. Filtra N visade samma resultat som i kolonnförsöken med över 92 % sorption. Endast fosfat sorberades vid försök med tillsättning av både fosfat och ammonium till hyttsand och wollastonit. Vid modellering i *Visual Minteq* finns det en viss sannolikhet att kalcit bildats i Filtra P och Polonite<sup>®</sup> på deras höga pH, kalcit faller ut vid pH > 10. Hydroxyapatit som är den vanligaste utfällningen av kalciumfosfat vid avskiljning av fosfor bildades mycket troligt i wollastonit.

Nyckelord: sorption, avskiljning, utfällning, reaktiva filter, enskilda avlopp

## Abstract

### Removal of ammonium-nitrogen and phosphate-phosphorus by reactive filter media – batch- and column experiments

*Katarina Poll*

In Sweden more than 400 000 private households have not yet sufficient wastewater purification. These effluent is considered as an increasing problem and many onsite purification methods have been studied. In this investigation, the method of reactive bed filters have been tested by column and batch experiments. Five different kinds of filter materials with reactive surfaces have been studied concerning their capacity to absorb ammonium and phosphorus from wastewater. The materials that were examined are Filtra N, wollastonite Filtra P, blast furnace slag and Polonite<sup>®</sup>. The first two materials were examined for their capacity to remove ammonium, and the others for their phosphorus removal capacity.

Ten columns were used, two for each material. A synthetic solution with the ammonium and phosphate concentration similar to that of domestic wastewater ( $\text{NH}_4\text{-N}$  30 mg/l;  $\text{PO}_4\text{-P}$  5 mg/l) were pumped to the columns under two flow regimes. Five columns were continuously saturated with solution and the other five columns were saturated under three one hour periods a day. The solution was pumped three times a day to the columns at a volume equal to the pore volume of each material. The objective of the batch experiment was to find out how variations in pH-value and concentration of the nutrients influenced the sorption capacity of the materials. The result was then used for modelling in the computer program *Visual Minteq* to determine the probability of precipitation of known compounds.

Results from the column experiment showed that sorption of phosphorus in both saturated columns and intermittently saturated columns were 96 % or more for blast furnace slag, Filtra P and Polonite<sup>®</sup>. Filtra N showed the best ammonium sorption with 92 %. Sorption of ammonium was much better in periodically saturated columns for the material wollastonite. The wollastonite used in this experiment showed a higher phosphorus sorption capacity than expected. A possible explanation could be that the easy weathering of Ca-silicate compounds favoured the sorption of phosphorus. Results from *Visual Minteq* modelling showed that the probability of calcite formation in Filtra P and Polonite<sup>®</sup> are very likely. The two materials had high pH-values and the calcite was most likely formed at values of  $\text{pH} > 10$ . Hydroxyapatite is the most common precipitation when phosphorus sorption occurs and is suggested to be formed in wollastonite.

Keywords: sorption, removal, precipitation, reactive filters, wastewater

*Department of Soil Sciences, SLU, Uppsala*  
*Box 7014, 750 07 Uppsala*  
ISSN 1401-5765

## Förord

*Handledare:* Jon Petter Gustafsson, Institutionen för mark- och vattenteknik, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm.

Gunno Renman, Institutionen för mark- och vattenteknik, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm.

*Ämnesgranskare:* Dan Berggren- Kleja, Institutionen för markvetenskap, Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala

Examensarbetet har utförts under hösten vintern 04/05 vid Institutionen för mark- och vattenteknik vid KTH, Stockholm och ingick som ett delprojekt i MinBas-projektet "Nya användningsområden för material från MinBaS branscherna", delprojektet "Filtermaterial för vattenbehandling". Författarens bakgrund är civilingenjörsexamen i Miljö- och vattenteknik, Uppsala universitet.

Jag vill tacka alla som medverkat i examensarbetet, speciellt tack till Jon Petter Gustafsson och Gunno Renman. Jag vill också rikta ett tack till Agnieszka Kietlińska och Bertil Nilsson för hjälp med praktiska saker och trevliga pratstunder. Tack till Elin Sternö för ett gott samarbete men framförallt till de trevliga fikapauserna.

Slutligen tackar jag SSAB Merox AB som levererade hyttsanden, Nordkalk AB som tillhandahöll Filtra N och Filtra P, MINPRO AB som stod för wollastonit.

# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

<b>1</b>	<b>INLEDNING</b> .....	<b>7</b>
1.1	SYFTE .....	7
<b>2</b>	<b>BAKGRUND</b> .....	<b>8</b>
2.1	AVLOPPSVATTEN .....	8
2.1.1	<i>Allmänt</i> .....	8
2.1.2	<i>Tekniker för rening av avloppsvatten, särskilt småskalig</i> .....	9
<b>3</b>	<b>REAKTIVA FILTER – PRAKTIK OCH TEORI</b> .....	<b>10</b>
3.1	ANVÄNDNINGSSOMRÅDE.....	11
3.2	FASTLÄGGNINGSPROCESSER .....	11
3.2.1	<i>Modeller</i> .....	12
3.3	FILTERMATERIAL .....	13
3.3.1	<i>Allmänna egenskaper</i> .....	13
3.3.2	<i>Kalciumhaltiga sorbenter</i> .....	13
3.3.3	<i>Kalciumfosfater</i> .....	14
3.3.4	<i>Järn- och aluminiumhaltiga sorbenter</i> .....	15
3.3.5	<i>Utfällning av struvit</i> .....	15
<b>4</b>	<b>MATERIAL OCH METODER</b> .....	<b>16</b>
4.1	FILTERMATERIAL .....	16
4.1.1	<i>Filtra N</i> .....	16
4.1.2	<i>Wollastonit</i> .....	16
4.1.3	<i>Filtra P</i> .....	16
4.1.4	<i>Hyttsand</i> .....	17
4.1.5	<i>Polonite®</i> .....	17
4.2	KARAKTERISERING AV FILTERMATERIALEN.....	18
4.2.1	<i>Alkalinitet</i> .....	18
4.2.2	<i>Fosfatfosfor- och ammoniumkväve analyser</i> .....	18
4.2.3	<i>Hydraulisk konduktivitet</i> .....	18
4.2.4	<i>Konduktivitet</i> .....	19
4.2.5	<i>Glödförlust, Loss of ignition (LOI)</i> .....	19
4.2.6	<i>Porositet och bulkdensitet</i> .....	19
4.2.7	<i>pH</i> .....	19
4.2.8	<i>Specifik yta (BET- analys)</i> .....	19
4.2.9	<i>Vattenhalt</i> .....	20
4.3	SKAKFÖRSÖK .....	20
4.3.1	<i>Metod</i> .....	20
4.4	KOLONNFÖRSÖK .....	21
4.4.1	<i>Mättat flöde</i> .....	22
4.4.2	<i>Intermittent mättat flöde</i> .....	22
4.5	KEMISK JÄMVIKTSMODELLERING I VISUAL MINTEQ .....	23
<b>5</b>	<b>RESULTAT</b> .....	<b>23</b>
5.1	SKAKFÖRSÖK .....	23
5.2	KEMISK JÄMVIKTSMODELLERING I VISUAL MINTEQ .....	24
5.2.1	<i>Utfällning av kalciumfosfater och struvit</i> .....	24
5.3	KOLONNFÖRSÖK .....	27
5.3.1	<i>Allmänt</i> .....	27
5.3.2	<i>Ammoniumavskiljning</i> .....	27
5.3.3	<i>Fosforavskiljning</i> .....	29
<b>6</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>32</b>
<b>7</b>	<b>SLUTSATSER</b> .....	<b>35</b>

<b>8</b>	<b>REFERENSER</b> .....	<b>36</b>
	<b>APPENDIX</b> .....	<b>38</b>
1.	ANALYSRESULTAT .....	38
2.	ANALYSRESULTAT FRÅN SKAKFÖRSÖK .....	42
3.	ANALYSRESULTAT FRÅN VISUAL MINTEQ .....	46

# 1 INLEDNING

Reaktiva filter kan användas för att effektivt avlägsna fosfor, kväve och smittämnen. Filtermaterialen går ofta under namnet sorbenter, vilket syftar på materialens förmåga att adsorbera näringsämnen, men andra processer för avskiljning innefattas också, t ex kemisk fällning (Hylander et al., 1999). Tekniken kommer till användning vid rening av lakvatten och förorenat vatten från deponier, samt för rening av avloppsvatten, d.v.s. spill-, dag- och dräneringsvatten. Avskiljningen kan ske genom att det förorenade vattnet filtreras genom ett sorbent varvid oönskade ämnen, såsom näringsämnen, metaller och stabila organiska föreningar immobiliseras.

De ca 850 000 enskilda avloppen i Sverige står för en betydande del av utsläppen av de övergödande ämnena fosfor och kväve (Brooks et al., 2000; Oguz, 2004; Naturvårdsverket, 2005). Kväve och fosfor är de växtnäringsämnen som är begränsande för produktiviteten i sjöar och hav. I haven är det främst kväve som är begränsande medan fosfor är begränsande för sjöar. Detta är en sanning med modifikation eftersom det finns en viss säsongsvariation.

Kväve (N) förekommer framförallt som löst oorganiskt, löst organiskt samt partikulärt organiskt kväve. Kväve kan beskrivas med ett globalt kretslopp, där de två största flödena mellan atmosfären och biosfären är biologisk kvävefixering och denitrifikation (Ahlgren et al., 1999/2003). De stora källorna av kväve till sjöar i Sverige är från avloppsreningsverk, jordbruk, transporter och förbränningsprocesser.

Fosfor (P) förekommer främst som partikulärt, löst organiskt eller löst oorganiskt. Till skillnad från kväve är fosforflödet enkelriktat från land till sjö och lagras slutligen i sjöns bottensediment (Ahlgren et al., 1999/2003). Fosfor som transporteras till av och sjöar kommer till 95 % från vittring, men en stor källa är även den mänskliga påverkan från avloppsreningsverk, jordbruk och industrier (Ahlgren et al., 1999/2003).

En vanlig lösning för hushållens avloppsvatten är trekammarbrunn med markinfiltration eller markbädd. Vissa har bara slamavskiljning, vilket inte är tillräckligt med dagens miljökrav. Kommunerna har börjat kräva mer än bara slamavskiljning vid tillståndsprövning av enskilda avlopp, och investeringar har gjorts men reningen är trots det ofta bristfällig vad avser fosfor och kväve. Intresset är stort för bra lösningar för rening av avloppsvatten från de enskilda avloppen. I en rapport från Miljöteknikdelegationen 1998 urskiljs fyra tekniklinjer rörande enskilda avlopp; urinavskiljning, svartvattenavskiljning, kemisk fällning samt sorption till reaktiva filter (Miljöteknikdelegationen, 1998). Samma år redovisades teoretiska studier om filtermaterial för fosforavskiljning vid Kungliga Tekniska Högskolan (Johansson, 1998). Praktiska erfarenheter av sorption till reaktiva filter med hushållsvatten finns idag genom de fullskaleförsök som bl a pågår i Viksta by norr om Uppsala (G. Renman, pers. komm.).

## 1.1 SYFTE

Syftet med examensarbetet var att undersöka och jämföra olika reaktiva filtermaterials lämplighet och förmåga att avskilja ammonium och fosfor från avloppsvatten. Fem mineraliska material ingick i försöket. Dessa var Filtra N, Filtra P, kalciumdopad

masugnsslagg, Polonite<sup>®</sup> och wollastonit. Filtermaterialens förmåga att avskilja ammonium och fosfor undersöks genom skakförsök, där vikten lades på hur pH och koncentrationen av näringsämnen påverkar sorptionen. Resultaten från skakförsöken utvärderades sedan med den kemiska jämviktsmodellen *Visual Minteq*. Sannolikheten att kända utfällningar kommer att bildas studerades.

Kolonnförsök genomfördes med tio kolonner, där fem kolonner belastades med ett mättat flöde och de övriga fem med ett intermitterant mättat flöde. Kolonnuppställningen var två kolonner per material med vardera olika flödesförhållanden. Ytbelastningen sattes betydligt högre än vid traditionell infiltration/markbädd. Ett artificiellt avloppsvatten framställdes utan organiska komponenter.

## 2 BAKGRUND

### 2.1 AVLOPPSVATTEN

#### 2.1.1 Allmänt

Avloppsvatten är sammansatt av mer eller mindre förorenat vatten från olika källor. De olika källorna kan delas upp i tre skilda grupper: *spillvatten*, *dagvatten* och *dränvatten*.

- Spillvatten indelas i två huvudtyper nämligen hushållsspillvatten och industrispillvatten.
- Dagvatten är ytavrinnande vatten i form av regn- och smältvatten från gator, vägar, tomter, parker och torg samt takytor.
- Dränvatten är grundvatten som avleds från byggnadsgrunder eller som läcker in i otäta grunder (VAV, 1996).

För att beskriva sammansättningen av avloppsvatten kan man dela in de olika föroreningarna i olika grupper. Föroreningarna kan till exempel delas in i fysikaliska, kemiska och biologiska föroreningar. Inom avloppstekniken väljer man att dela in avloppsvattnet genom att mäta olika fysikaliska och kemiska föroreningsparametrar som hänger samman med de olika reningsstegen i reningsprocessen (VAV, 1996). Vanliga parametrar som bestäms i inkommande och utgående vatten är:

- fosfor
- kväve
- suspenderad substans (SS)
- organiskt material (BOD<sub>7</sub> och/eller COD).

Vid beskrivning av ett avloppsvatten ur ett biologiskt perspektiv mäts avloppsvattnets innehåll av mikroorganismer. Hygieniskt sett är de sjukdomsframkallande mikroorganismerna, *patogenerna*, av störst intresse. Dessa tillförs reningsverken främst från klosettvattnet d v s mänsklig avföring (VAV, 1996).



## 2.1.2 Tekniker för rening av avloppsvatten, särskilt småskalig

Det finns en rad olika tekniker för att rena avloppsvatten, som inte lämpar sig i stora städer. Dessa tekniker passar bättre i glesare bebyggelse och tillämpas för små avloppsanläggningar, för enskilda avlopp, turistanläggningar, fritidsområden och mindre samhällen i glesbygd. Denna reningsteknik kännetecknas av att den omhändertar och renar avloppsvattnet mer eller mindre lokalt d v s nära utsläppskällan. Småskaliga reningstekniker karaktäriseras av att de har en stabil drift och mindre skötselbehov. Gemensamt för alla dessa tekniker är att de är utformade för att passa de lokala förutsättningarna för varje ort. I denna undersökning har reaktiva filter valts att undersökas, men det finns andra möjliga systemlösningar för rening av enskilda avlopp.

Nedan följer några metoder som hittills tillämpats i större skala, men även för det enskilda avloppet (VAV, 1996; Stockholm Vatten, 2003; Avloppsguiden, 2005).

- *Trekammarbrunn*  
För enskilda hushåll är detta den vanligast förekommande reningen, men metoden anses bara vara en förbehandling av avloppsvattnet. Metoden är otillräcklig för att svara mot kraven på fullgjord rening innan avloppsvattnet släpps ut i recipienten. Trekammarbrunnen motsvarar försedimenteringen i ett reningsverk, där avloppsvattnet tvingas ta så lång väg som möjligt i kammaren, vilket gör att slammet hinner sedimentera.
- *Infiltration*  
I en infiltrationsanläggning renas vattnet genom att det rinner genom naturliga jordlager och sprids via marken till grundvattnet. Vattnet filtreras genom sand och jordlager där biologiska, fysikaliska och kemiska processer står för reningen. Anläggningen kan utnyttjas där marken har lämpliga egenskaper som t ex sammansättning och genomsläpplighet. Reduktionen av organiskt material är hög. Fosforavskiljningen är ca 60 – 80 % och 20 – 40 % av kvävet avskiljs innan vattnet når grundvattnet.
- *Markbäddar*  
Där marken inte är lämplig för infiltration kan markbäddar anläggas med tillförda jordarter. Avloppsvattnet sprids i den övre delen av bädden och samlas sedan upp med ett dräneringssystem som avleds till recipienten. Markbäddar bör inte dimensioneras för fler än 300 personer, och dimensionerande flöde är 50 – 60 l/m<sup>2</sup>·dag. Fosforreningen avtar med tiden då markpartiklarna mättas med fosfor. Fosforreduktionen är 10 – 80 % och kväve avskiljningen 10 – 40 %.
- *Våtmarker*  
En våtmark kan definieras som ett område som under stor del av året är täckt av vatten eller där vatten finns omedelbart under markytan. Vid rening utnyttjas främst naturligt förekommande mikroorganismer och växtlighetens förmåga att binda föroreningar. Det är främst våtmarkens förmåga att avskilja kväve som är intressant. Kväve avskiljs genom omväxlande nitrifikation och denitrifikation, genom upptag i växtbiomassa och sedimentation av partikelbundet kväve.

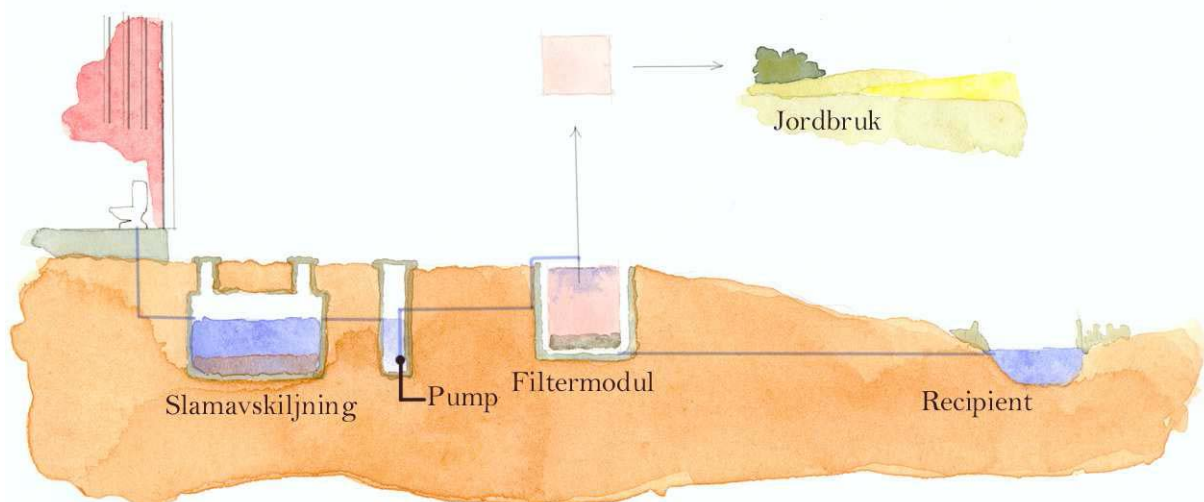
- *Biologiska dammar*  
Reningsprocessen efterliknar den som sker i naturliga vattendrag. Den är sammansatt av flera mekanismer: slamavskiljning genom sedimentering. Biologisk nedbrytning med bakterier som kräver syre. Uppbyggnad av biologiskt slam genom algdillväxt där syre avges. Nedbrytning av slammet som bildas med hjälp av bakterier, varvid metan, koldioxid och svavelväte avgår i gasform.

Dammarnas mikroorganismer behöver mycket ljus för att fungera och avskiljningen av fosfor är mycket begränsad

- *Fällningsdammar*  
Här kombinerar man de biologiska reaktionerna med kemisk fällning. Vanliga fällningskemikalier som används är kalk eller aluminiumsalt. Vid fällningen binds främst fosfor och organiskt material som sjunker till dammbotten och bildar slam. Idén med fällningsdammar är att utnyttja stora ytor och skapa en enkel och billig reningsmetod. Halter i utgående vatten har uppmätts till 0,3 – 1,0 mg/l för total-P, total-N 10 – 20 mg/l och organiskt material (COD) till 60 – 120 mg/l. Halterna av kväve och organiskt material kan vara lägre på sommaren då den biologiska aktiviteten är högre.

### 3 REAKTIVA FILTER – PRAKTIK OCH TEORI

Principen för reaktiva filter är följande. Avloppsvatten som bör vara slamavskiljt tillförs en filteranläggning innehållande någon form av filtermaterial. Det reade vattnet släpps ut till recipienten. Filtermaterialet ska bytas ut då filtret mättats med näringsämnen. Det uttjänta filtermaterialet kan sedan nyttjas som näringsresurs, se figur 1.



Figur 1. Skiss över reaktivfilter anläggning (Eveborn, 2003).

### 3.1 ANVÄNDNINGSSOMRÅDE

Reaktiva filter är ingenjörsmässigt en form av lågteknologi där syftet är att använda ett minimum av elektrisk energi och inga konstgjort framställda kemikalier. Tekniken ska vara robust och ska med lätthet kunna användas. Reningstekniken kan användas vid rening av lakvatten från deponier samt dagvatten, dränvatten och spillvatten (Eveborn, 2003). Vid rening av spillvatten är reaktiva filter användbara i fall där lokal rening är nödvändig, det vill säga när konventionell teknik anses vara ekonomiskt och miljömässigt olämpliga. Filtermaterialen kan användas vid särskilda minireningsverk, filterbrunnar och markbäddar. Vid val av reaktiva filter bör avloppsreningsystemet vara dimensionerat för maximalt 500 pe (personekvivalenter).

I jämförelse med andra anläggningar står sig reaktiva filter bra, framförallt genom följande goda egenskaper (Palm et al., 2002; Eveborn, 2003):

- Ytan som krävs vid anläggning är mycket liten jämfört med våtmarker.
- Installationen och anläggningen för reaktiva filter är enkel. Detta i jämförelse med både urinseparering och konstruerade våtmarker. Vid urinseparering kräver installationen åtgärder i fastigheten medan det befintliga systemet kan behållas och endast kompletteras vid val av reaktiva filter.
- Förmågan att sluta kretsloppet är hög men dock inte lika god som vid urinseparering.
- Förmågan att reducera bakterier är mycket god jämfört med såväl konstruerade våtmarker som infiltrationsanläggningar och markbäddar.

### 3.2 FASTLÄGGNINGSPROCESSER

Vid rening av avloppsvatten avskiljs fosfor och ammonium med hjälp av adsorption och mineralutfällning. Adsorption kan delas upp i tre olika processer: jonbyte, kemisorption (ytkomplexbildning), hydrofob adsorption (Stark, 2004). Hydrofob adsorption är framförallt betydelsefull för organiska föreningar som t ex PCB, därför anses den inte vara viktig i denna rapport. Den totala avskiljningen kan benämnas sorption och är summan av alla aktiva avskiljningsprocesser (Hjelm, 2005).

- **Jonbyte**

En löst jon attraheras elektrostatiskt av en laddad partikelyta, och adsorberas på så sätt. Då adsorption endast är elektrostatiskt befinner sig jonen på ett visst avstånd från den laddade ytan och kan lätt bytas ut mot en annan jon. Jordpartiklarnas laddning är övervägande negativ och därför är jonbyte viktigare för katjoner.

- **Ytkomplexbildning**

Joner har i olika förmåga att bilda komplex med andra ämnen. Många katjoner bildar komplex med hydroxylgrupper (OH), eller karboxylgrupper (COOH) varför de lätt adsorberas till ytor med sådana grupper, medan anjoner bildar ytkomplex med ytor som innehåller järn och aluminium (Gustafsson et al., 1997). Då ytkomplexbildning

sker adsorberas en jon mycket starkare än om adsorptionen bara är elektrostatiske. Vid komplexbildningar kan även jonen bytas ut mot en annan, oftast då till joner som också bildar ytkomplex.

- **Utfällning av fasta faser**

Avloppsvattnet löser upp vissa ämnen i materialet i sådan grad, att utfällning av någon fast fosfor- eller ammoniumförening sker med någon eller flera av de upplösta delkomponenterna. De bildade kristallerna fastnar sedan mekaniskt i filtret. I naturlig jord är de viktigaste utfällningarna olika oxider/hydroxider och karbonater (Gustafsson et al., 1997).

För att utröna om en utfällning sker jämförs jonaktivitetsprodukten, IAP och löslighetsprodukt. Om kvoten IAP/ $K_s$  är större än 1 råder övermättnad och mineralet kan fällas ut. Ibland kan övermättnad gentemot ett mineral konstant råda i en lösning; det rör sig då om ett mineral som fälls ut långsamt eller till och med mycket långsamt och därför hinner vattnet inte nå jämvikt (Gustafsson et al., 2003).

Faktorer som styr adsorptionen är pH – katjoner adsorberas starkare vid högre pH-värden medan det omvända förhållandet gäller för anjoner (Gustafsson et al., 2003). Enligt Brady et al. (2002) sker mest sorption vid låga och höga pH-värden. Koncentrationen av den aktuella jonen spelar roll, en hög koncentration medför att ytan fylls med adsorberande joner (Agyei et al., 2002). I takt med att färre ytgrupper finns tillgängliga minskar ytans benägenhet att adsorbera. Självklart har mängden adsorberande ytor stor roll, desto fler tillgängliga ytor desto fler joner kan adsorberas. Konkurrerande joner och partiklar tar platsen eller byter ut den jon som önskas avskiljas ur avloppsvattnet. Sorptionen ökar vid högre temperatur (Gustafsson et al., 2003; Doyle et al., 2002).

### 3.2.1 Modeller

För att förutsäga hur snabbt ett ämne transporteras genom marken behöver man uppskatta hur effektiv adsorptionen är, eftersom adsorption är den viktigaste processen som styr ämnets uppehållstid. Vanligtvis brukar man använda sig av några enkla empiriska samband vilka beskrivs nedan (tabell 1). Det finns en betydande osäkerhet i enkla, empiriska samband som beror på markens komplexitet. I verkligheten förekommer olika typer av adsorberande ytor, konkurrens mellan andra joner, pH-fluktationer, komplexbindning med mera. Därför övergår man till komplexa datormodeller som tar hänsyn till några av dessa faktorer de s.k. *ytkomplexmodeller*.

**Tabell 1.** Adsorptionssamband i markkemin (Gustafsson et al., 1997)

Beteckning	Ekvation <sup>1</sup>
Linjär adsorption / $K_D$ -värden	$n = K_D c$
Langmuir	$n = \frac{K_1 bc}{1 + bc}$
Freundlich	$n = ac^m$

<sup>1</sup>n är mängden som finns i adsorberad form, c är koncentrationen av ämnet i jämviktslösningen.  $K_D$ ,  $K_1$ , a, m och b är justerbara parametrar.

*Linjär adsorption* är det enklaste sambandet, där antar man att det finns ett linjärt samband mellan ämnets koncentration i markvattnet och den absorberande mängden (Gustafsson et al., 1997).  $K_D$ -värdet anger fördelningen av ett ämne mellan fast fas och lösning. I verkligheten är inte  $K_D$ -värdet konstant utan varierar med pH, koncentrationen av konkurrerande joner, jämviktsskoncentrationen av jonen.

*Adsorptionsisotermer* skiljer sig från den linjära adsorptionsmodellen genom att relationen mellan ämnets lösta koncentration och dess absorberande mängd tillåts vara icke linjär (Gustafsson et al., 2003). Relationen är icke-linjär vilket förväntas p.g.a. två orsaker: Ju mer som adsorberas av en jon, desto mindre tillgänglig yta finns för resterande joner samt att vissa delar av den absorberande ytan har starkare dragningskraft. Här används ofta *Freundlich*- och *Langmuir*-ekvationerna.

### **3.3 FILTERMATERIAL**

#### **3.3.1 Allmänna egenskaper**

Det finns en rad kriterier som bör vara uppfyllda för att ett filtermaterial ska vara bra. En god sorptionsförmåga, både kort- och långsiktig. Det är viktigt att konsumenten inte behöver byta filter alltför ofta. Filtermodulen får heller inte vara för stor och otymplig. Viktigt är att materialet har en hög sorptionsförmåga per volym- eller viktsenhet och att sorptionseffekten är så kraftig att det reade vattnet uppfyller de krav som åligger användaren. Ett krav är att materialet fungerar bra hydrauliskt så filtret inte hindrar vattenflödet genom igensättning.

Det är av betydelse att det använda filtermaterialet kan spridas på åkermark och att växter kan tillgodogöra sig fosfor (Hylander et al., 2005).

En viktig faktor som inverkar på sorbentmaterialets förmåga att avskilja ämnen är dess specifika yta, d v s storleken på den yta som finns tillgänglig för sorption. Ytan ska inte bara vara stor utan också reaktiv, vilket beror på filtrets kemiska sammansättning. Mängden ler i filtermaterialet påverkar sorptionen, och i synnerhet dess laddning. Positiva ytor attraherar negativa joner såsom fosfat (Stark 2003). Sorptionen har visat sig påverkas av innehållet kalcium, järn, aluminium och mangan i filtermaterialet. Hydroxider av de nämnda metallerna är särskilt viktig vid avskiljning av fosfor från vatten (Gustafsson et al., 2003). Nedan följer en redogörelse över vad som kan hända då materialen innehåller de ovan nämnda metallerna.

#### **3.3.2 Kalciumhaltiga sorbenter**

Kalciumhaltiga sorbenter skiljer sig från de tidigare nämnda i deras sorptionsprocesser. En viktig mekanism är fastläggningen av fosfor som sker via olika utfällningar. Kalcium främst CaO har en stor inverkan på fastläggning av fosfor. Det har visats att vid jämförelse mellan kalciumhaltiga material är sorptionen bättre för material med högre halter av kalcium (Eveborn, 2003). Johansson och Gustafsson (1999) visade att fosforavskiljningen är starkt relaterad till alkaliska förhållanden ( $\text{pH} > 9$ ) och att stora mängder löst Ca finns tillgängligt. I alkaliska lösningar reagerar löst  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  omgående med löst Ca och bildar serier av produkter som blir mindre och mindre lösliga, och därmed svårtillgängliga för växter.

Karbonathalten i avloppsvattnet är också avgörande för fosforavskiljningen. Material som innehåller kalcium, kan reagera med karbonat och kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) fälls ut. I det fallet binder kalciumjoner till karbonat och färre tillgängliga kalciumjoner finns för fosfor att binda till.

### 3.3.3 Kalciumfosfater

Vid utfällning av kalciumfosfater är det några vanliga föreningar som kan förväntas fällas ut:

- amorft kalciumfosfat
- hydroxyapatit (Hap)
- kalcit
- brushit
- oktakalciumfosfat

I tabell 2 visas reaktionen som äger rum samt logaritmerade jämviktskonstanter och reaktionsentalpier giltiga vid temperaturen 20 °C. Vilka utav dessa som fälls ut beror på pH och fosfatkoncentrationen. Lösligheten av kalciumfosfater som grupp minskar med högre pH (Weil et al., 2002). Utfällningen av Hap kan ske via övergångar mellan olika faser (Drizo et al., 2002). Vid pH 7,3 och 9,3 kan det ske via amorft kalciumfosfat till oktakalciumfosfat och slutligen Hap (Drizo et al., 2002). Mellan pH 10 och 11 kan den omvända reaktionen ske innan Hap bildas. Amorft kalciumfosfat och oktakalciumfosfat bildar inga stabila utfällningar i alkaliska lösningar och dessa ämnens löslighet minskar med sjunkande pH (Eveborn, 2003). Lösligheten för Hap minskar däremot med ökande pH vilket gör den betydelsefull vid alkaliska lösningar. Det krävs dock en betydande grad av övermättnad för att Hap ska fällas ut (Johansson & Gustafsson, 2000). Song et al. (2002) visar att mättnadsindexet för Hap är en logaritmisk funktion av fosfat- och kalciumkoncentrationerna, vilket ökar med en större mängd av antingen fosfor eller kalcium. Enligt gjorda litteraturstudier och beräkningar anser Johansson och Gustafsson (2000) att Hap-utfällning är den dominerande mekanismen vid fosforavskiljning, åtminstone vid höga pH-värden ( $\text{pH} > 8 - 9$ ).

**Tabell 2.** Komplex, reaktionsentalpier samt logaritmerade jämviktskonstanter

Reaktion	$\log K_s$	$\Delta H_r^0$ (kJ/mol)
<i>Fast fas</i>		
Amorft kalciumfosfat 1 (ACP1) $\text{CaOH}_{0.25}(\text{PO}_4)_{0.75} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 0.25\text{H}^+ + 0.75\text{PO}_4^{3-}$	-10,886	22,1
Amorft kalciumfosfat 2 (ACP2) $\text{CaOH}_{0.25}(\text{PO}_4)_{0.75} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 0.25\text{H}^+ + 0.75\text{PO}_4^{3-}$	-11,71	16,8
Oktakalciumfosfat 2 (OCP) $\text{CaOH}_{0.25}(\text{PO}_4)_{0.75} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 0.25\text{H}^+ + 0.75\text{PO}_4^{3-}$	-11,905	18,3
Hydroxyapatit (Hap) $\text{CaO}(\text{PO}_4)_{0.6}(\text{OH})_{0.2} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 0.65\text{PO}_4^{3-} + 0.2\text{OH}^-$	-11,70	i u <sup>1</sup>
Brushit $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-18,90	i u
Kalcit $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8,51	10
Struvit $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-12,6	i u

<sup>1</sup>i u = ingen uppgift

### 3.3.4 Järn- och aluminiumhaltiga sorbenter

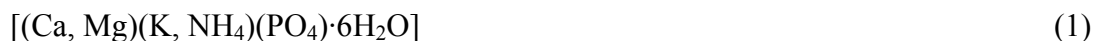
För järn och aluminium är bildning av oxider/hydroxider viktigt under de flesta pH-förhållanden. Fosfat bildar starka komplex med Fe- (eller Al-)oxidytor. Vid låga pH 5 – 6 blir järn- och aluminiumfosfaterna mer lösliga.

I sura jordar är reaktioner med Al och Fe, som lösta joner, oxider eller hydratiserade oxider vanliga; oftast bildas ytkomplex till Fe- eller Al-oxidytor. I starkt sura jordar och tillgång till lösta Al och Fe joner, kan även fosfat fällas ut som t ex  $\text{AlPO}_4$ . Lägre pH leder till Ca-desorption, ytan adsorberar vätejoner och försurningen fördröjs. Vid lägre pH blir mer  $\text{H}^+$  och  $\text{Al}^{3+}$  lösligt, vilka konkurrerar bort katjonerna.

### 3.3.5 Utfällning av struvit

Mineralutfällning kan även ske i de filter som är avsett för att avskilja ammonium. Utfällning av struvit sker i två steg: joner kombineras och formar ett kristallembyron därefter växer kristallerna tills jämvikt uppnått. Bildning av struvit regleras av pH, vid minskat pH minskar lösligheten. Ökad temperatur ger ökad löslighet. Koncentrationen av  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  och  $\text{NH}_4^+$  måste överstiga löslighetsprodukten för struvit (Doyle et al., 2002). Vid närvaro av  $\text{Ca}^{2+}$  beror bildningen på hur  $\text{Mg}^{2+}$  interagerar med varandra eftersom apatit [ $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ] kan bildas vid  $\text{pH} > 9,5$ . Struvit fälls ut vid  $\text{pH} > 8$  och bildas mycket långsamt vid lägre pH (Doyle et al., 2002). Vatten med hög hårdhet innehåller mycket  $\text{Mg}^{2+}$  och således bör det underlätta för struvitutfällning.

Struvit har inte en unik kemisk formel utan den kan variera. Eftersom Ca vid små mängder kan bytas ut mot Mg, och K med  $\text{NH}_4$  är dess riktiga kemiska formel (1) som följande:



Struvit är den vanligaste mineralutfällningen från mänskligt urin (Lind et al., 2000). Urin har ett överskott av ammoniumjoner relativt fosfatjoner men lider brist på magnesium. Det normala pH i urin ligger mellan 5,6 – 6,8 och de vanligast förekommande formerna av fosfat är  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  eller  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  (Lind et al., 2000). Om en addering av MgO sker kommer pH att öka och jämvikten förskjuts så att  $\text{PO}_4^{3-}$  bildas, magnesium gör det möjligt för struvitkristallation. Om pH däremot sänks kan man kontrollera så att struvit inte fälls ut eftersom struvit bildas vid  $\text{pH} > 8$ . Fällning av struvit kan vara en metod att avskilja fosfor i reningsverk, men om det sker spontant kan det leda till styrnings problem i reningsverk (Lind et al., 2000). Struvit är en god näringskälla med dess innehåll av båda näringsämnena kväve och fosfor. de-Bashan et al. (2004) hävdar att struvit är en av den viktigaste återförbara förening till jordbruket som bildas i reningsverk. Enligt Doyle et al. (2002) innehåller struvit små mängder av tungmetaller och är därför ett fullgott gödningsmedel jämfört med andra.

## 4 MATERIAL OCH METODER

### 4.1 FILTERMATERIAL

Nedan följer en beskrivning över de filtermaterial som använts vid experimenten utförda i denna rapport. De två första materialen är speciellt lämpade att avskilja ammonium medan de tre påföljande lämpar sig för fosfor. De material som ingick var Filtra N, wollastonit, Filtra P, förhydratiserad masugnsslagg även benämnd kalciumdopad masugnsslagg eller Hyttsand och Polonite<sup>®</sup>. I appendix 1 redovisas karakteristika över filtermaterialen.

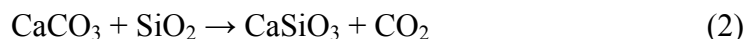
#### 4.1.1 Filtra N

Produkten är ett nyproducerat material som är framställt för sorption av ammonium. Filtra N är en zeolit vilket är ett aluminiumsilikatmaterial som består av två mineral; klinoptilolit,  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_2\text{-}_3\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  och mordenit,  $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Klinoptilolit har visat utmärkta resultat vad gäller sorption av ammonium, upp till 65 – 80 % avskiljning har dokumenterats av Lind et al. (2000). Materialet kan tillämpas bland annat för rening av avloppsvatten från enskilda hushåll och sommarstugor samt deponiavrinning.

Materialet producerades av Nordkalk AB i Finland. Kornstorleken varierade mellan 1 - 4 mm.

#### 4.1.2 Wollastonit

Denna produkt bildas naturligt då  $\text{SiO}_2$  i het magma kommer i kontakt med kalk, kalciumkarbonat  $\text{CaCO}_3$ , se ekvation 2.



Wollastonit används främst till keramik- och plastframställning, slipmaterial med mera. Lind et al. (2000) visade att vid kombination av struvitutfällning och adsorption avskiljades 65 – 80 % av kvävet ur mänskligt urin. Wollastonitmalmen som använts i denna rapport är en blandning av olika mineral, se tabell 3 för mineralinnehåll. Detta material kan även användas för fosforavskiljning, malmen har testats och visat upp goda sorptionsegenskaper för fosfor (Brooks et al., 2000).

Materialet kom från MINPRO AB och kornstorleksfördelningen varierade mellan 1 – 3 mm.

#### 4.1.3 Filtra P

Produkten är ett granulärt filtermaterial som utvecklats för att avskilja löst fosfor i avloppsvatten (Nordkalks informationsblad, 2004). Det består av en blandning av kalk, gips och järnföreningar. Råmaterialet kommer från Gotland och består av bränd kalk och järnhaltig gips (Produktdatablad, 2004). Den är tillverkad i Nakkila i sydvästra Finland för Nordkalk AB. Enligt tillverkaren lämpar sig materialet framför allt för rening av avloppsvatten från fastigheter, vatten från mjölkgårdar, rastområden för boskap, belastande avrinningsvatten samt dräneringsvatten från deponier.

Kornstorleksfördelningen varierade mellan 2 – 13 mm.



#### 4.1.4 Hyttsand

Masugnslagget är en restprodukt som bildas vid framställning av råjärn. Vid SSAB Oxelösund produceras årligen ca 240 000 ton masugnslagget. Slaggen flyter ovanpå järnet och vid tappning rinner den ned i en slaggsänk och i detta skeende har slaggen en temperatur på 1500 °C. Masugnslaggen styrs via kylningsförfarandet till två huvudprodukter, Hyttsand som används i denna rapport, samt Hyttsten (SSAB Merox AB, 2005). Hyttsand som snabbkylts med vatten bildar en sandlik amorf produkt. En viktig egenskap den äger är att den har latent bindningsegenskaper, vilket innebär att den efter malning och aktivering, i vårt fall kalk, hårdnar ungefär som cement. Vilka Hyttsandens främsta beståndsdelar är kan ses i tabell 3. Slaggen används främst som vägmaterial, i cementindustrin men också som jordförbättringsmaterial (SSAB Merox AB, 2005).

Hyttsanden som levererades från SSAB Merox AB var dopad med kalciumoxid, d v s slaggen innehöll 1 % CaO. Före experimenten torkades slaggen i rumstemperatur då den var fuktig vid leverans. Kornstorleksfördelningen var 0 – 4 mm.

#### 4.1.5 Polonite®

Polonite® är ett material som utvecklats med avsikt att få fram egenskaper som främjar fastläggning av fosfor. Materialet har sitt ursprung från en kiselhaltig sedimentär bergart som bryts i Polen och där kallas Opoka. Huvudbeståndsdelar är kiseloxider - SiO<sub>2</sub> och kalciumkarbonat – CaCO<sub>3</sub>. Då Opoka hettas upp till 900 °C sker en kalcinering där koldioxid avgår och kalciumkarbonaten övergår till kalciumoxid (Brogowski et al., 2004).

Detta material har utvecklats i samarbete mellan Gunno Renman, KTH, Stockholm och Zygmunt Brogowski, Lantbruksuniversitetet SGGW, Warszawa. Ägaren till produktnamnet är NCC koncernen. Materialet har i denna undersökning använts som ett referensmaterial, då detta har dokumenterats med den hittills teoretiskt största sorptionskapaciteten för fosfor. Många studier har utförts på materialet (t ex Eveborn, 2003; Brogowski och Renman, 2004) och båda visar att Polonite® har en hög sorptionsförmåga gällande fosfor. Vid ett skakförsök där syftet var att matta ut materialet och bestämma dess maximala fosfatbindande kapacitet, presenterar Brogowski och Renman (2004) en siffra på 119 kg-P/kg material (Med P avses här PO<sub>4</sub>-P).

För att minska den hydrauliska konduktiviteten och för att minska risken för igensättning i filtret tillsattes torv till materialet. Studier av Renman (2004) visar att ett innehåll av 10 viktprocent torv, av den totala blandningen torv och opoka, utgör ett material med goda hydrauliska egenskaper. Torv tillsattes också för att undvika kemisk kloggning. Polonite® är det enda material i studien som innehåller organiskt material. Den siktades för att få bort den pulverliknande fraktionen. Kornstorleksfördelningen efter siktning var 2 – 5,6 mm.

**Tabell 3.** Mineralsammansättning och huvudbeståndsdelar för de fem filtermaterialen samt initial pH värdet.

Filtermaterial	pH	Mineralsammansättning (Vikt %)	Huvudbeståndsdelar (%)
Filtra N	8,9	54 % klinoptilolit, 42 % mordenit, 2 % kvarts, 1 % plagioklas	68 % SiO <sub>2</sub> , 13 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 % CaO
Filtra P	12,5	35-45 % gips, 20 % Ca(OH) <sub>2</sub> , 8-12 % ettringit, 8-12 % kalцит	36 % CaO, 35-45 % gips CaSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, 4 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 7 % S, 3 % SiO <sub>2</sub>
Hytt sand med CaO	9,4	Amorfa silikater, gehlenit / åkermanit, monticellit, spinell.	SiO <sub>2</sub> , CaO
Polonite <sup>®</sup>	11,8	Wollastonit, CaO	SiO <sub>2</sub> , CaO
Wollastonit	9,4	39,9 % (Ca, K, Na)- fältspat, 27,3 % wollastonit, 10,4 % kvarts, 10,8 % diopsid	58 % SiO <sub>2</sub> , 22 % CaO, 9 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3 % K <sub>2</sub> O, 2 % MgO

## 4.2 KARAKTERISERING AV FILTERMATERIALEN

### 4.2.1 Alkalinitet

Bestämning av alkalinitet i proven utfördes med saltsyratitrering. HCl, 0,02 M titrerades i 15 ml avloppsvatten, tills pH 5,4 uppnåddes. Under hela titreringen bubblades kvävgas ned i provburken under omrörning. Kvävgasen tillsattes för att få bort all koldioxid som eventuellt kunde bildas. Den åtgångna syramängden är ett mått på alkaliniteten i provet, d.v.s. materialets förmåga att motstå försurning. C står för koncentrationen, i mol/l och V för volymen i liter. Alkaliniteten uttryckt i mekv HCO<sub>3</sub>/l, beräknades enligt ekvation 3.

$$alk = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{V_{prov}} \quad (3)$$

### 4.2.2 Fosfatfosfor- och ammoniumkväve analyser

Aquatec<sup>®</sup> är ett helt automatiserat system för vattenanalyser där de vanligaste ämnena som bestäms är ammonium, klorid, nitrit, nitrat och fosfat. Principen vid utförandet är: att en specifik volym av provet transporteras med bärarvätskan genom systemet. Provet blandas med tre olika reagenser och färgas av reaktionen. Provet pumpas sedan till detektorn och färgändringen mäts optiskt i en flödescell. Detektorn mäter lösningens förmåga att absorbera ljus vid en specifik våglängd. Jämförelse med kända koncentrationer och kalibreringskurvor gör att en exakt koncentration kan bestämmas.

Vid analys av fosfor är det PO<sub>4</sub>-P och NH<sub>4</sub>-N som mäts och redovisas.

### 4.2.3 Hydraulisk konduktivitet

En 10 x 10 cm cylinder fylldes med invägt material. Botten på cylindern bestod av en platta med hål, där vatten kan tränga igenom. Ett 70 cm långt rör trädde på den andra cylindern, så

att hela modulen blev 70 cm lång. Materialet spolades med vatten i ca en timme innan den hydrauliska konduktiviteten mättes. Vid mätning fylldes cylindern med vatten till 70 cm markeringen, klockan startades och vid varje tio cm markering noterades tiden. Försöket upprepades en andra gång och ett medelvärde beräknades för konduktiviteten.

#### 4.2.4 Konduktivitet

Konduktiviteten i proven mättes med en CDM80 CONDUCTIVITY METER.

#### 4.2.5 Glödförlust, Loss of ignition (LOI)

Glödförlust (Eng. Loss of Ignition) föregås vanligen av en vattenhaltsbestämning. Glödförlust är innehållet organiskt material i provet.

Material vägdes in i en degel, som ställdes i ugnen över natten i 600 °C. Materialet vägdes ut och LOI beräknades.

#### 4.2.6 Porositet och bulkdensitet

Porositet är ett mått på hur mycket hålrum som ett material har. Ett materials förmåga att hålla kvar vatten mot gravitationen kallas *fältkapacitet*. Porvolym bestäms genom att mäta den volym vatten som krävs för att fylla alla hålrum i materialet. Detta bestämdes enligt följande:

Ett 500 ml mätglas med hål i botten fylldes med torrt material som vägts, därefter mättades porerna med vatten och volymen noterades, porvolym. Provet dränerades och volymen noterades åter igen. För att dränera även det kapillärt bundna vattnet blåstes det sista vattnet ut ur mätglaset. Det vatten som efter det ändå stannade kvar var främst absorberat vatten. Porositeten beräknades enligt ekvation 4.

$$n = 100 \cdot \frac{V_n}{V} \quad (4)$$

Där  $V_n$  är porvolymen och  $V$  den totala volymen av luft, vatten och material, d.v.s. 500 ml. Ett materials bulkdensitet definieras som (formel 5):

$$\rho_b = \frac{m_s}{V} \quad (5)$$

där  $m_s$  är materialets torra massa och  $V$  är den totala volymen.

#### 4.2.7 pH

pH är ett mått på aktiviteten vätejoner i lösning, en hög  $H^+$ -aktivitet ger ett lågt pH-värde.

En 100 ml mätkolv fylldes till hälften med material och vatten tillsattes. Provet fick stå i 24 timmar för att jämvikt skulle uppnås och pH mättes med en PHM 82 STANDARD pH METER.

#### 4.2.8 Specifik yta (BET- analys)

Vid bestämning av specifik yta som bestämdes enligt monolagermetoden användes mätinstrumentet micromeritics FlowSorb II 2300. Provet vägdes in, för att senare kunna

relatera till ytan per viktenhet. Materialet torkades i 105 °C ugn under ett dygn. Kyvetten placerades i en gasström med en bärargas (heliumgas) samt en exakt proportion av kvävgas, N<sub>2</sub>. Två detektorer för N<sub>2</sub> finns på vardera sidan om kyvetten. Kyvetten kylde med flytande N<sub>2</sub>-gas. Efter tag blir provet kallt och gasströmmen (N<sub>2</sub>) börjar kondenseras på sorbentmaterialets yta. Detektorerna kan nu registrera en differens – högre ingående- och lägre utgående halt av gasström. Vilket kan beskrivas som en integrering över tiden. Jämvikt uppnås och detektorerna visar samma halt, d v s kondensation av N<sub>2</sub>-gasen har upphört och mätningen är slutförd.

Vid beräkning så räknar man med att ett lager av N<sub>2</sub>-molekyler applicerats på ytan, d v s ett enkelskikt (monolager). Molekylen har känd volym vilket medför att täckningsytan kan bestämmas. Specifika ytan anges i enheten m<sup>2</sup>/g.

#### 4.2.9 Vattenhalt

Vattenhalt är ett mått på mängden vatten som filtermaterialet innehåller.

Material vägdes in i en folieform och fick stå över natten i 105° C torkskåp. Materialet vägdes ut och vattenhalten beräknades enligt ekvation (6):

$$H_2O\% = \left( \frac{m_{utvägd} - m_{folie}}{m_{invägd}} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

### 4.3 SKAKFÖRSÖK

Syftet med skakförsök är att titta på materialens förmåga att sorbera fosfat och ammonium vid olika pH och olika koncentrationer av näringsämnen. För fosfatserien tillsattes olika fosfathalter vilket automatisk leder till pH-variation. För ammoniumserien tillsattes konstant koncentration av ammonium och pH varierades med olika HNO<sub>3</sub>-tillsatser. En tredje serie gjordes där ammonium och fosfat tillsattes till samma prov. De analyser som utfördes efter skakning var pH, alkalinitet, P, N och metallanalyser (Ca, Mg och Si). Recept över de två serierna finns i appendix 2.

Simuleringar i jämviktsprogrammet *Visual Minteq* användes för att modellera resultaten i skakförsöken.

#### 4.3.1 Metod

En mängd av 1.00 g av materialet vägdes upp i ett centrifugrör, lösningar tillsattes enligt recept, se appendix 2. Suspensionerna skakades i 24 timmar i en Heidolph REAX 2 skakmaskin. Skakningarna utfördes i rumstemperatur, 20 °C. Under tiden gjordes två stycken scintburkar till varje prov i ordning. I en av dem förvarades surgjorda prover till metallanalys och i den andra icke surgjorda lösningar till P-, N och alkalinitet. Efter skakning centrifugerades proverna under 15 minuter och 5000 varv per minut i en Heraeus instruments Megafuge 1.0 centrifug. Därefter fick lösningarna stå i ca 1 h innan mätning påbörjades. Alla prover gjordes i duplikat. Centrifugatet filtrerades genom ett 0,8/0,2 µm Supor<sup>®</sup> Membrane filter. pH mättes på de första 2 ml och 5 ml filtrerades till scintburken för surgörning och kvarvarande prov filtrerades till den andra scintburken. Alkaliniteten mättes på det icke surgjorda provet. Till de burkar som surgjordes tillsattes 15 % suprapur HNO<sub>3</sub> tills att

syrakoncentrationen blev 0,5 % (d.v.s. 167 µl till 5 ml). Proverna förvarades i fryns till dess att de övriga analyserna utfördes. Metallanalyserna utfördes med ICP-OES – JY 24 och N- och P-analyser med Aquatec®.

#### 4.4 KOLONNFÖRSÖK

Det antalet kolonner som användes under försöken var tio stycken, två för varje material. En försöksuppställning byggdes med två separata linjer, se figur 2 och 3. Kolonnerna som användes under alla försök bestod av rör gjorda av polyvinylklorid (PVC) med höjd 60 cm och diameter 10 cm. Botten i rören fylldes med grus upp till ca 2 cm därefter lades ett Piabfilter, ett vattengenomsläppligt plastmaterial, så att utloppet från kolonnerna täcktes. Detta gjordes för att inte filtermaterialiet skulle spolats ut ur kolonnen. Dessa fylldes med sorbentmaterial upp till 50 cm. Tre gånger per dag, klockan 8:00, 13:00 och 17:00 tillfördes automatiskt artificiellt avloppsvatten till kolonnerna. Mängden avloppsvatten som tillfördes kolonnerna berodde på filtermaterialens porvolym. I tabell 4 visas porvolymerna, teoretisk- och verklig volym för de tio kolonnerna och testade filtermaterialen.

Artificiellt avloppsvatten eller NP-lösning som det fortsättningsvis kallas, tillreddes för hand ungefär var tionde dag till två 0,25 m<sup>3</sup> behållare, en till varje linje. Koncentrationen PO<sub>4</sub>-P uppgick till 5 mg/l och NH<sub>4</sub>-N till 30 mg/l. För att uppnå dessa koncentrationer tillsattes 4,393 g kaliumdivätefosfat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) och 22,914 g ammoniumklorid (NH<sub>4</sub>Cl) till 0,20 m<sup>3</sup> vatten.

**Tabell 4.** Porvolym, teoretisk- och verklig volym för de tio kolonnförsöken. Kolonnerna K0, K3, K2, K5 och K6 tillhör de intermittent mättade, övriga fem är mättade kolonner

Filtermaterial	Kolonn	Porvolym (%)	Teoretisk volym i kolonn (l)	Verklig volym i kolonn (l)	Belastning (l/m <sup>2</sup> ·dag)
Filtrer N	K0	32,6	1,23	1,02	390
	K2a		1,23	1,26	480
	K3		1,40	1,29	490
Wollastonit	K4	35,0	1,34	1,60	610
	K2		0,80	1,00	380
Hyttsand	K7	20,8	0,80	0,89	340
	K5		1,32	0,94	480
	K8		1,36	1,39	710
Filtrer P	K6	34,4	1,34	1,05	400
	K9		1,34	1,40	530
Polonite®		35,6			

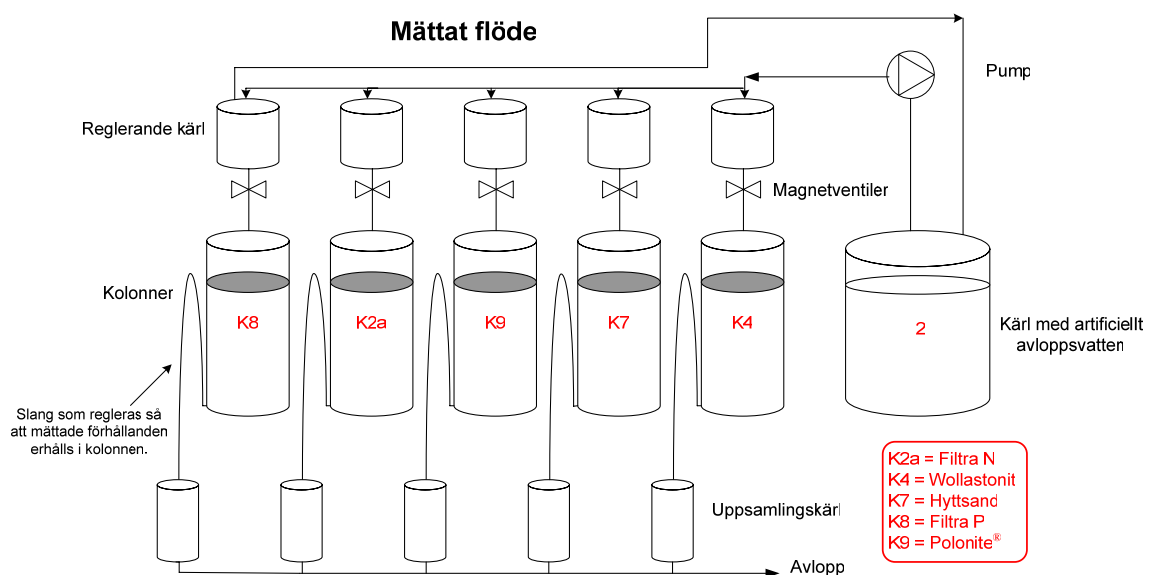
Provtagning skedde en gång per vecka, där pH och konduktivitet analyserades direkt. Fosfor- och kväveanalyser gjordes vid ett senare tillfälle och under tiden förvarades proven frysta.

Nedan kommer en beskrivning av de två olika belastningsmetoderna som användes.

#### 4.4.1 Mättat flöde

Med ett mättat flöde menas att inget lufttillträde förekommer; kolonnerna är mättade med vatten hela tiden. Vattnet i kolonnerna byttes ut genom att var gång det skedde en pumpning av NP-lösning, pumpades lika mycket vatten som det specifika filtermaterialets porvolym. Den tillförda porvolymen pressade undan den gamla porvolymen och fyllde kolonnen med nytt NP-lösning. Filtermaterialets yta hade konstant kontakt med lösningen.

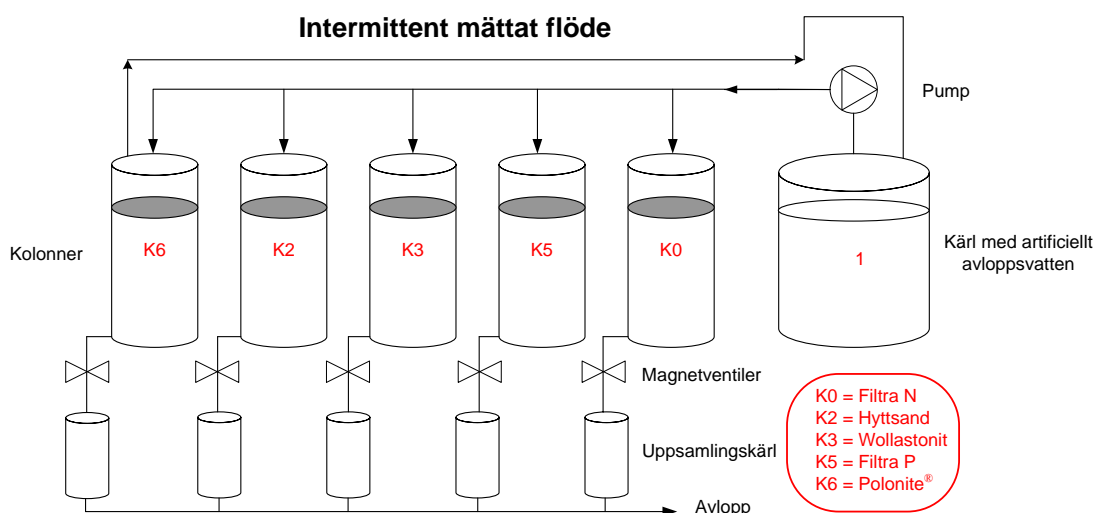
En schematisk bild över försöksupställningen visas i figur 2. NP-lösningen pumpades automatiskt tre gånger per dag (klockan 8:00, 13:00 och 17:00), upp till de fem behållare som var monterade över kolonnerna. Behållarna var seriekopplade och fylldes en efter en med den porvolym som varje kolonn skulle belastas med. När behållarna var fyllda reglerade magnetventiler så att vattnet släpptes ut via slangar och ned till kolonnerna. För att få mättade förhållanden regleras vattennivån i kolonnerna med slangar. Slangarna sitter fast i utloppet på kolonnerna och därifrån dras de uppåt till dess att slangens överkant når överkanten på materialet, här böjs slangerna nedåt. Det reade vattnet går sedan via slangarna och vidare till avloppet.



Figur 2. Schematisk bild över de mättade kolonnförsöken.

#### 4.4.2 Intermittent mättat flöde

Med ett intermittent mättat flöde kommer materialet periodvis att luftas. I mitten av kolonnen var ett perforerat plaströr nedmonterat för att trycka undan eventuella luftfickor som kan bildas vid pumpning. Pumpning skedde även här tre gånger per dag. Här pumpades avloppsvatten i fem minuter, vilket räckte för att fylla kolonnernas porvolym. Där kolonnerna fylldes fortare än fem minuter breddades avloppsvattnet direkt ut i avloppet. Avloppsvattnets uppehållstid i kolonnerna reglerades till en timme, därefter släpptes vattnet ut m h a magnetventiler. Filtermaterialen fick därefter stå torra innan nästa pumpning. En schematisk bild över försöksupställningen visas i figur 3.



**Figur 3.** Schematisk bild över de intermittent mättade kolonnförsöken.

## 4.5 KEMISK JÄMVIKTSMODELLERING I VISUAL MINTEQ

*Visual Minteq 2.30* är ett jämviktsprogram som är en omarbetning av DOS-programmet *MINTEQA2 4.0*, gjord av Gustafsson (2000). Analyserade data över alkalinitet, N, P, Ca, Mg, Cl, Si och pH importerades från Excel in i *Visual Minteq*. Med hjälp av *Visual Minteq* kan Ca och P specificeras i de reaktiva lösningarna och eventuella utfällningar av fasta faser kan undersökas.

Vid modelleringen undersöktes främst följande:

- Sker det någon mineralutfällning?
- Är det troligt att ACP1, ACP2, OCP, Hap, brushit, kalcit eller struvit fälls ut?

## 5 RESULTAT

### 5.1 SKAKFÖRSÖK

De analyserade resultaten från skakförsöken finns i appendix 2. För att utvärdera skakförsöken studeras sorberat näringsämne, den tillförda koncentrationen av ämnet samt pH. Beräkning av sorberat fosfat och ammonium gjordes genom att subtrahera utgående halt med ingående halt.

Fosfatserien visade att allt tillfört fosfat hade sorberat till Hyttsand och Filtra P. Wollastonit sorberade endast 65 % av tillförda fosfaten. Ökad ingående fosfathalt ökade pH och således ökade sorptionen av fosfor. Filtra P och Hyttsand hade pH > 11, vilket verkar gynna sorptionen, se avsnitt 3.3. Wollastonit hade ett pH mellan 9 och 10.

Ammoniumserien visade att Filtra N sorberade 95 % och wollastonit 87 %. pH verkade inte spela någon roll för avskiljningen. De två sista försöken i ammoniumserien tillsattes både  $\text{NH}_4\text{-N}$  och  $\text{PO}_4\text{-P}$  till materialen hyttsand och wollastonit. Resultatet blev att all tillförd  $\text{NH}_4$  blev kvar i lösning och sorberades inte alls. Däremot sorberades  $\text{PO}_4\text{-P}$  till båda materialen, hyttsand med hela 99 % och wollastonit med 66 %. Resultatet är exakt lika som för fosfatserien, där bara  $\text{PO}_4\text{-P}$  tillsattes. pH i de två sistnämnda materialen var konstant vid 11,7 för hyttsand och 9,0 för wollastonit.

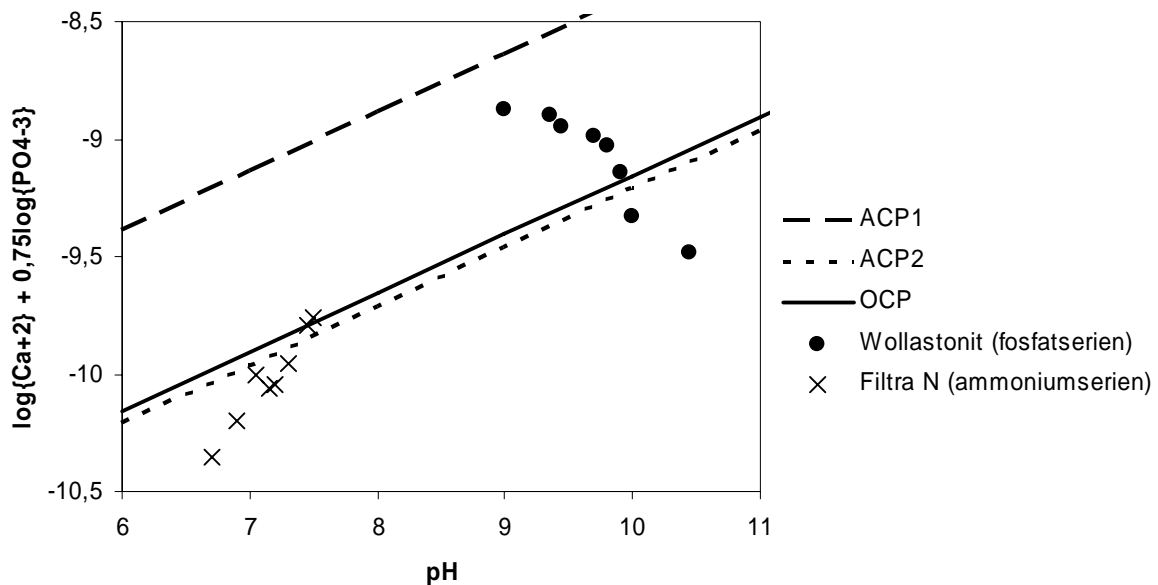
## 5.2 KEMISK JÄMVIKTSMODELLERING I VISUAL MINTEQ

Modelleringsresultaten från *Visual Minteq* redovisas i appendix 9.3. Konstanter och reaktionsentalpier som användes var de i tabell 2, för att konvertera dessa från 25 °C till rumstemperatur användes Van't Hoff approximationen. Utvärdering om någon form av Ca-P utfällning har skett i något prov, användes jonaktivitetsprodukter för några olika kalciumfosfat faser. Utfällning av struvit kontrollerades genom att dividera löslighetskonstanten  $K_s = 10^{-12.6}$  med jonaktivitetsprodukten (IAP) d v s produkten av jonerna  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4$  och  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ifall IAP är lika stor som kvoten har jämvikt infunnit sig. Vid övermättnad överskrider IAP kvoten och struvit kan fällas ut. I skakserierna var det endast wollastonit och Filtra N för vilka jonaktivitetsprodukterna för fosfatmineral kunde utvärderas, eftersom fosfatkoncentrationen var under detektionsgränsen i de övriga serierna.

### 5.2.1 Utfällning av kalciumfosfater och struvit

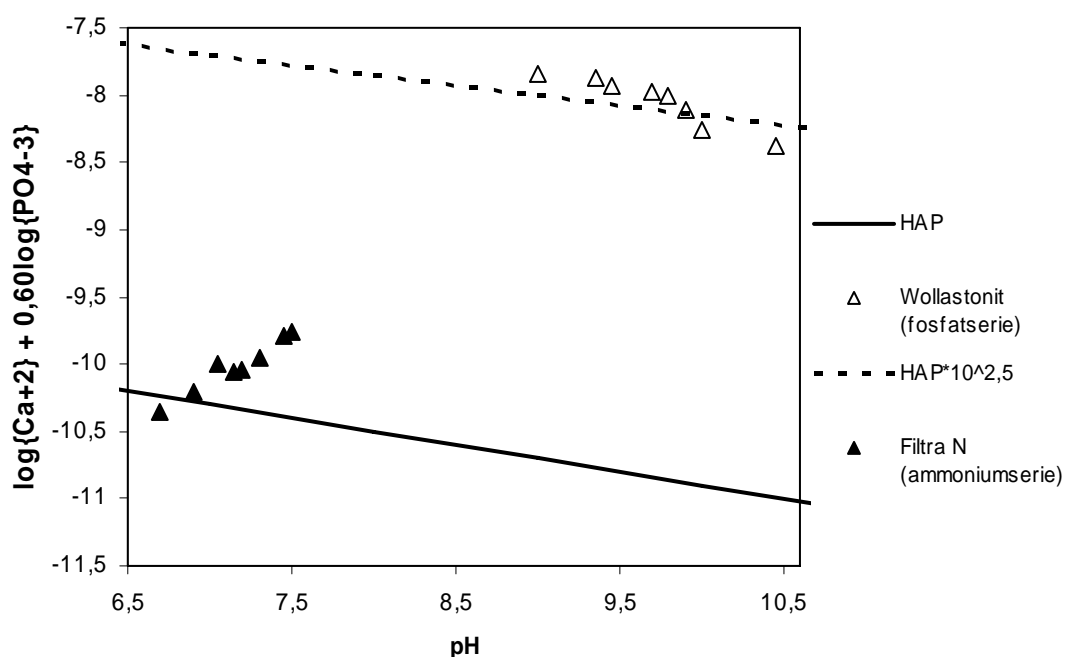
I figur 4 visas en figur över termen  $\log_{10}\{\text{Ca}^{2+}\} + 0,75\log_{10}\{\text{PO}_4^{3-}\}$  som funktion av pH. Beteckningarna {} betyder att det är aktiviteter, dessa är tagna från MINTEQ2. I figuren visas löslighetslinjer för några vanliga kalciumfosfater; ACP1, ACP2 och OCP. Om aktiviteten av  $\text{PO}_4^{3-}$  skulle kontrolleras av någon av dessa former, förväntas det att dataserierna dels ska vara över linjerna (s.k. övermättnad) och dels att de skall följa löslighetslinjerna. Så är inte fallet för ACP1. För de andra två ämnena finns det inte heller något uppenbart sammanband. Tidigare gjorda studier (Johansson och Gustafsson, 2000) antyder att OCP och ACP2 inte brukar bildas i alkaliska lösningar, d v s pH större än 8.





**Figur 4.**  $\log_{10}\{Ca^{2+}\} + 0,75\log_{10}\{PO_4^{3-}\}$  som funktion av pH. Löslighetslinjer för ACP1, ACP2 och OCP.

För att ta reda på om hydroxyapatit (Hap) har bildats ritades summan  $\log_{10}\{Ca^{2+}\} + 0,60\log_{10}\{PO_4^{3-}\}$  som funktion av pH (figur 5). Hap är ofta den dominerande kalciumfosfaten som bildas i alkaliska lösningar. I figur 5 syns det tydligt att wollastonit är övermättad medan dataserien för Filtra N precis är vid själva löslighetslinjen. Eftersom det krävs en mycket hög övermättnad för att Hap skall fällas ut borde det inte ha skett någon utfällning i provet med Filtra N (Johansson & Gustafsson, 2000). För proverna med wollastonit observerades dock en stor övermättnad. Dataserien följer parallellt den  $10^{2,5}$  större löslighetslinjen för Hap, vilket gör det mycket troligt att Hap bildats i provet tills en speciell jonaktivitetsprodukt uppnåtts. Troligen är situationen densamma för Filtra P, hyttsand och Polonite<sup>®</sup>, för vilka alla tre pH-värdena var högre än för wollastonit.



**Figur 5.**  $\log_{10}\{Ca^{2+}\} + 0,60\log_{10}\{PO_4^{3-}\}$  som funktion av pH och löslighetslinjen för Hap. Den streckade linjen representerar  $10^{2,5}$  gånger större övermättnad relativt Hap.

Kalcit och brushit har också undersökts. Det gjordes genom att studera mättnadsindexen för de båda i *Visual Minteq*. I tabell 5 redovisas om övermättnadsindexet överskridits för något av ämnena (om så är fallet är det ändå inte säkert att brushit eller kalcit fällt ut).

Vid jämförelse med löslighetsprodukten för struvit visade det sig att samtliga prover var undermättade. Det är därför inte troligt att struvit har fällt ut i något av proven.

**Tabell 5.** Förekomst av brushit- eller kalcitövermättnad i de testade proverna

Prov	Övermättnad brushit	Övermättnad kalcit
<i>Fosfatserien</i>		
Hyttsand	Nej	Nej
Filtra P	Nej	Ja
Wollastonit	Ja	Ja
<i>Ammoniumserien</i>		
Filtra N	Nej	Nej
Wollastonit	Nej	Ja
<i>Ammonium- och fosfatserien</i>		
Hyttsand	Ja	Ja
Wollastonit	Nej	Ja

## 5.3 KOLONNFÖRSÖK

### 5.3.1 Allmänt

Kolonnförsöket startades den 19 november 2004 för den mättade flödeslinjen. Den 6 december 2004 startades den intermittent mättade flödeslinjen. Sista provtagningstillfället och kolonnförsökens avslutande för båda linjerna var den 2 mars 2005. Sammanlagt har 312 stycken porvolymer passerat genom de mättade kolonnerna och 258 i de övriga fem. Medelvärdena för pH hos NP-lösningarna som tillfördes de två kolonnerna var 6,9 (behållare 1) och 7,5 (behållare 2)(se figur 2 och 3). Resultat från alla provtagningar kan ses i appendix 9.1.

### 5.3.2 Ammoniumavskiljning

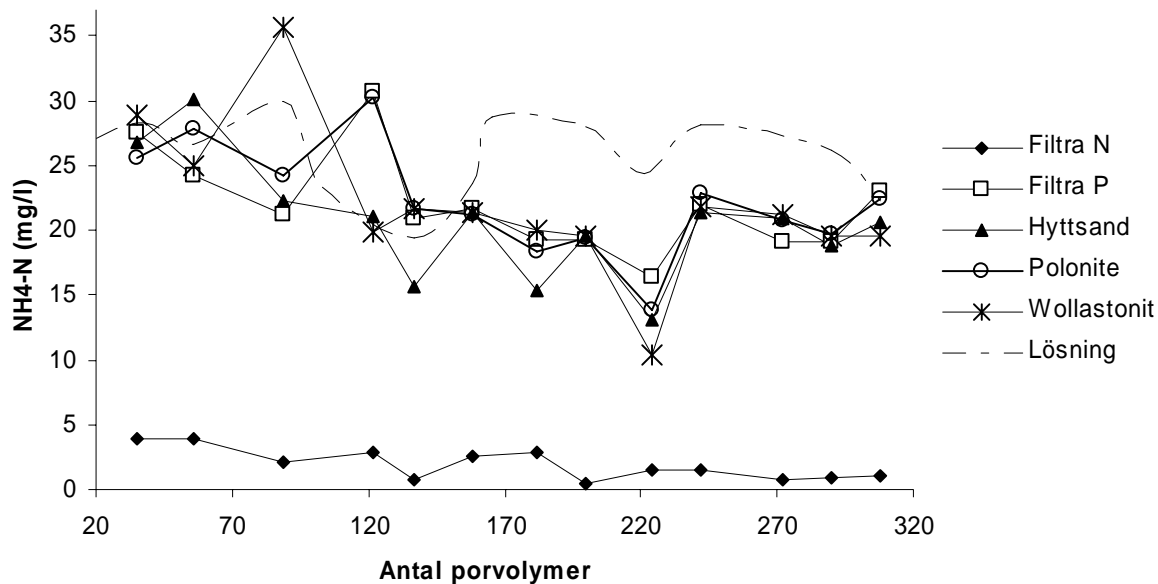
Ammoniumavskiljning ska främst ske i de två material som tagits fram speciellt för att avskilja näringsämnet d v s Filtra N och wollastonit. I försöken som gjorts har ändå de tre övriga materialen undersökts på dess förmåga att sorbera ammonium. Avskiljningen beräknas som en medelavskiljning i procent över försöksperioden.

Ammoniumkoncentrationen i behållare 1 varierade mellan 19,3 mg/l och 33,6 mg/l. Variationen var stor för ammonium i behållaren vilket kan bero på att en del ammonium omvandlas till nitrat och nitrit. Medelkoncentrationen i behållaren var 26,5 mg/l. I behållare 2 varierade ammonium mellan 19,5 mg/l och 30 mg/l. Medelkoncentrationen var 24,7 mg/l, d v s något lägre än för den andra behållaren.

#### Mättat kolonnförsök

I figur 6 redovisas ammoniumavskiljningen för de mättade kolonnerna. Filtra N som är ett material som är framtaget att avskilja  $\text{NH}_4\text{-N}$ , minskar koncentrationen med 92 %. Wollastonit som i denna rapport studerats särskilt på dess kapacitet att avskilja  $\text{NH}_4\text{-N}$ , reducerar halten med 11 %. En iakttagelse är att hyttsand avskiljer 17 % av  $\text{NH}_4\text{-N}$ , övriga två material minskar N-koncentrationen med; Polonite<sup>®</sup> 10 % och Filtra P 11 %.

Kolonnernas pH-förändring var olika för filtren, de reaktiva filtren med initialt högt pH värde motstod pH-förändringar bättre än de med lågt. Filtra P och Polonite<sup>®</sup> hade båda höga initial pH-värden och deras pH-förändring var inte heller stor. Hyttsand och wollastonit hade något större variation (ca 1 pH enhet) med ett medelvärde på pH 9,7 respektive 8,6. Filtra N hade den största variationen med 1,5 pH enheter, och medelvärdet pH 7,7.

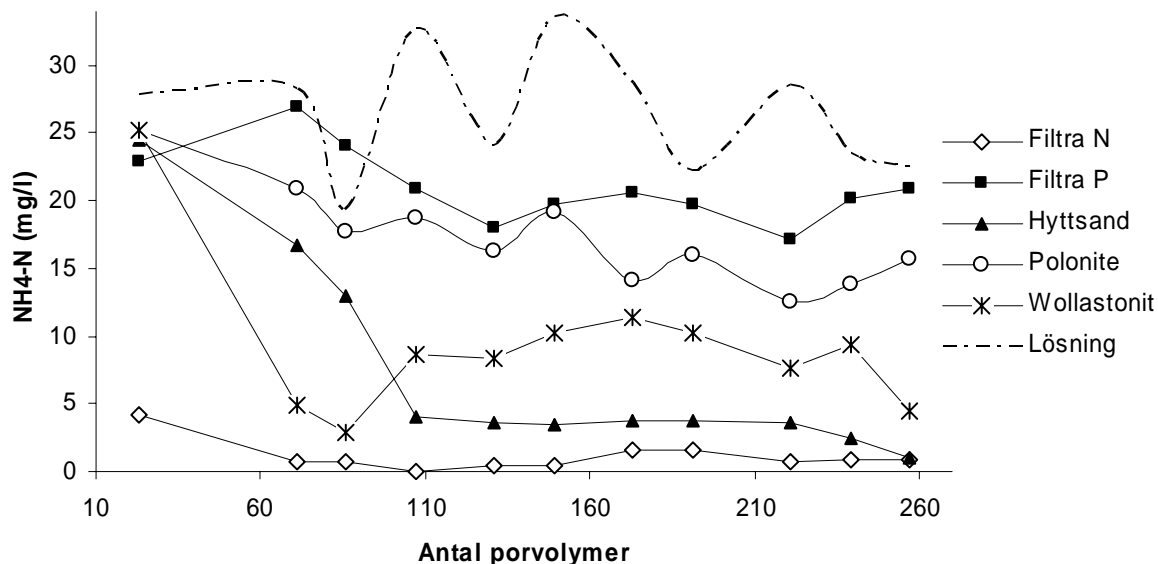


**Figur 6.** Koncentrationen ammoniumkväve i utgående vatten samt koncentrationen i ingående NP-lösning för mättade kolonner över perioden 2004-11-19 till 2005-03-01.

### Intermittent mättat kolonnförsök

De intermittent mättade kolonnernas ammoniumavskiljning visas i figur 7. I dessa kolonnförsök är spridningen för avskiljningen större än för det mättade kolonnförsöket. Alla material avskiljer ammonium betydligt bättre i denna flödesregim. Filtra N är bäst och avskiljer 95 %. Hyttsand avskiljer kväve bättre än wollastonit, 72 % jämfört med 65 %. Vid den första provtagningen då 20 porvolym passerat filtren, är avskiljningen inte särskilt hög för något material. Mellan 20 och 70 porvolym har en stor ökning i avskiljningen skett för alla material, förutom Filtra P som däremot har ökat något. Slaggmaterialet, hyttsanden har en mycket positiv trend, materialet blir bättre och bättre med tiden. De övriga två materialen har också uppvisat goda egenskaper att minska halten  $\text{NH}_4\text{-N}$  i det artificiella avloppsvattnet, Filtra P med 21 % och Polonite<sup>®</sup> med 35 %.

Förändringar i pH var i detta försök mer frekvent förekommande. Filtra P och Polonite<sup>®</sup> hade inte heller här som i det mättade försöket några större variationer i pH. Wollastonit hade en pH-variation på 2,5 pH-enheter med ett medelvärde på pH 7,5. Filtra N hade förändring från pH 8,9 till 6,8 och hyttsand från pH 10,1 till 8,9.



**Figur 7.** Koncentrationen ammoniumkväve i utgående vatten samt koncentrationen i utgående NP-lösning för intermittert mättade kolonner över perioden 2004-12-06 till 2005-03-01.

### 5.3.3 Fosforavskiljning

Filtra P, Hyttsand och Polonite<sup>®</sup> är de material som bör vara bäst lämpade att avskilja fosfor, men de övriga två har ändå undersökts på deras förmåga att sorbera fosfor. Avskiljningen beräknas som en medelavskiljning i procent över försöksperioden.

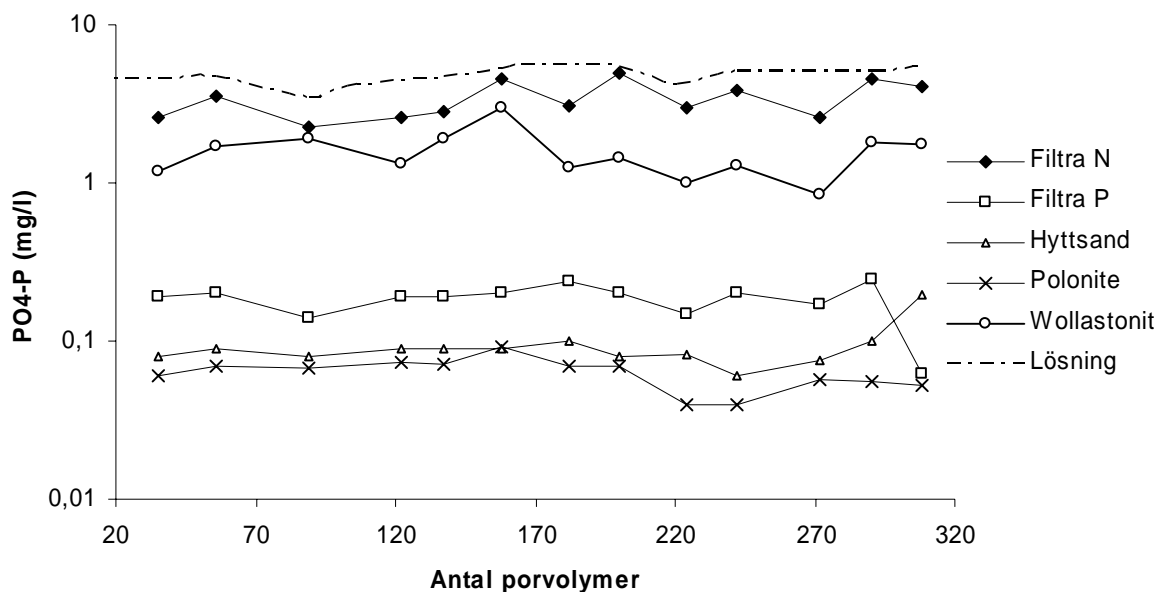
Fosforkoncentrationen i behållare 1 varierade mellan 3,7 mg/l och 6,2 mg/l.

Medelkoncentrationen i behållaren var 4,9 mg/l, vilket var bra då en konstant koncentration på 5 mg/l eftersträvades. I behållare 2 varierade koncentrationen mellan 3,3 mg/l och 5,4 mg/l, medelkoncentrationen var 4,7 mg/l.

#### Mättat kolonnförsök

I figur 8 redovisas de tre bästa materialen, Filtra P, Hyttsand och referens materialet Polonite<sup>®</sup> för de mättade kolonnförsöken. Referensmaterialet uppvisar en mycket god avskiljningsförmåga med 99 %. Hyttsand reducerar PO<sub>4</sub>-P med 98 %, men det verkar som om avskiljningen börjar minska efter 270 porvolymer. Filtra P uppvisar också en god avskiljning med 96 %. Däremot är den inte lika stabil i tiden som de övriga två. Filtra N som främst är framtagen att sorbera ammonium har en låg avskiljning med 28 %. Wollastonit har medelgoda egenskaper för fosforavskiljning och minskar fosfatkoncentrationen med i genomsnitt 67 %.

För pH förändringar, se stycket om mättad ammoniumavskiljning.

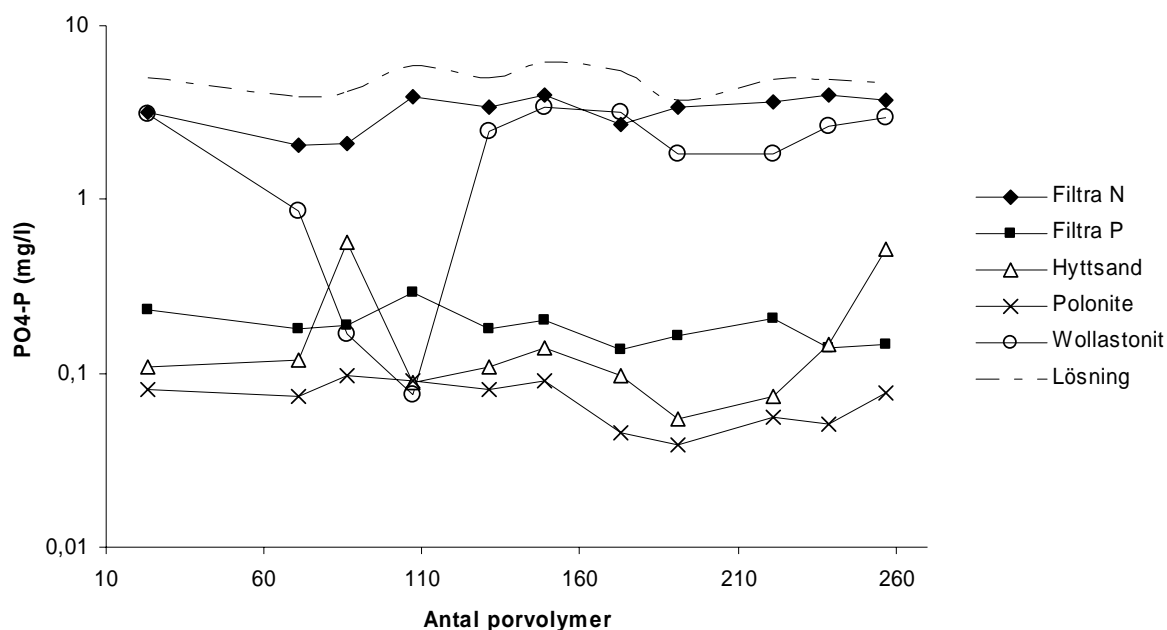


**Figur 8.** Koncentrationen fosfatfosfor i utgående vatten samt koncentrationen i ingående NP-lösning för mättat kolonnförsök över perioden 2004-11-19 till 2005-03-01.

#### Intermittent mättat kolonnförsök

Figur 9 visar fosforreduktionen för de tre bästa filtermaterialen, Filtra P, Hyttsand och Polonite® i de intermittently mättade kolonnerna. Även här är referensmaterialet Polonite® det bästa då avskiljningen är 99 %. Hyttsand och Filtra P har också mycket goda avskiljningsförmågor (96 %). Vid den sista provtagningen som gjordes vid ca 260 porvolymmer kan en minskning i sorptionen skönjas för hyttsand. De två andra materialen har även de goda sorptionsegenskaper, Filtra N med 33 % och wollastonit med 58 %.

Se stycket intermittently mättad ammoniumavskiljning för pH förändringar i kolonnerna.



**Figur 9.** Koncentrationen fosfatfosfor i utgående vatten samt koncentrationen i ingående NP-lösning för intermittently mättade kolonner över perioden 2004-12-06 till 2005-03-01.

I tabell 6 är ammonium- och fosforavskiljningen sammanställd för alla material och för båda flödesregimerna.

**Tabell 6.** Sammanställning av  $\text{NH}_4\text{-N}$  och  $\text{PO}_4\text{-P}$  avskiljning (medelvärden)

Material	Avskiljning i %	
	$\text{PO}_4\text{-P}$	$\text{NH}_4$
<i>Mättade kolonner</i>		
Filtra N (K2a)	28	92
Filtra P (K8)	96	11
Hyttsand (K7)	98	17
Polonite® (K9)	99	10
Wollastonit (K4)	67	11
<i>Intermittently mättade kolonner</i>		
Filtra N (K0)	33	95
Filtra P (K5)	96	21
Hyttsand (K2)	96	72
Polonite® (K6)	99	35
Wollastonit (K3)	58	65

## 6 Diskussion

Naturvårdsverket fick 2001 uppdrag av regeringen att utreda frågan om miljö- och hälsoskydds krav för avloppsslam och dess användning samt återföring av fosfor. Diskussioner och utredningar ska ske med berörda parter samt intressenter. År 2010 ska 75 % av fosfor från avlopp och avfall ingå i kretsloppet mellan stad och land, och den beslutande kvantiteten återförs till jordbruksmark eller annan produktiv mark. År 2015 är målet att 60 % av fosfor i avlopp ska återföras till produktiv mark (Naturvårdsverket, 2002). Uppdraget har fokus på återföringen av fosfor men det finns starka skäl till ett bredare synsätt med återföring av fler näringsämnen, främst kväve, svavel och kalium (Naturvårdsverket, 2002).

Återföring av filtermaterialen till åkermark och dylikt finns det i denna undersökning inget underlag till, men nya studier visar att kapacitet finns. Hylander et al. (2005) menar att Polonite<sup>®</sup> är ett fullgott gödningsmedel kombinerad med en pH-förhöjande effekt i sura jordar, medan masugnsslagg uppvisar en sämre P-avskiljning men är en effektivare gödningsprodukt åtminstone på kort sikt (G. Renman, pers. komm.).

### **Ammonium- och fosforavskiljning med kolonnförsök**

Kolonnförsöken kan sammanfattas med:

- De tre speciellt uttagna materialen för fosforavskiljning reducerade fosfor i hög grad.
- Filtra N var det bästa filtermaterialet för avskiljning av ammonium.
- Den intermittert mättade flödesregimen var bättre än den mättade flödesregimen för ammoniumavskiljningen.

Polonite<sup>®</sup> avskiljde fosfor till 99 % i båda flödesregimerna. Enligt gjorda studier av Hylander et al. (2005), Renman et al. (2003), Stark (2003) och Eveborn (2003) var det ett förväntat resultat att Polonite<sup>®</sup> reducerade fosfor till nästan 100 %. Ammoniumavskiljningen var relativt bra i det intermittert mättade kolonnförsöket. Polonite<sup>®</sup> innehåller wollastonit vilket möjligen kan ha en förhöjande effekt på ammoniumsorptionen.

Det finskproducerade filtermaterialet Filtra P minskade koncentrationen fosfor med 96 % i båda flödesregimerna. Tidigare studier på materialet är gjorda i Finland och har visat goda resultat (Nordkalk AB, 2005). Minskningen av ammonium var inte särskilt hög. I ytan på en av Filtra P kolonnerna, (K8) bildades en leraktig vit fällning, som hindrade NP-lösningen att penetrera filtret vilket orsakade översvämning. Utfällningen som bildades är sannolikt kalcit. I skakförsöken se (tabell 5), visade modellering att kalcit sannolikt fälls ut i Filtra P-materialet. Vid pH över 10 fälls kalcit ut om materialet kommer i kontakt med koldioxid. Det höga initiala pH-värdet på 12,5 i Filtra P gör det troligt att utfällningen skett. Att det inte blev någon igensättning i det intermittert mättade kolonnerna kan möjligen bero på att kontakttiden mellan sorbent och NP-lösning var kortare än vid mättat flöde. Vid längre kontakt hinner materialet lösas upp och läcka Ca till lösning som bildar kalcit. Filtra P innehöll en stor mängd gips, som eventuellt skulle kunna lösas ut från materialet och fällas ut vid en längre kontaktid.



Masugnsslaggen hade en bättre avskiljningsgrad i det mättade kolonnförsöket 98 % mot 96 %. Studier gjorda på hyttsand med CaO av Stark (2003) visade att materialet avskiljde mer än 98 % av fosfor. Johansson et al. (1999) utförde kolonnförsök på slagg och en reduktionsgrad på mer än 95 % uppskattades. Den starkaste anledningen till att P-avskiljning är så bra i slaggmaterial är högt pH i kombination med att materialet läcker Ca (Johansson et al., 2000). Oguz (2004) skriver i sin rapport om slaggen att fördelen framför andra kemiska filter är att materialet är lättillgängligt, vilket gör det ekonomiskt hållbart att avskilja fosfor med masugnsslagg. Ett intressant resultat i den nuvarande studien är att filtret reducerar 72 % ammonium i det intermittently mättade kolonnförsöket. Det kan bero på att dess stora specifika yta ( $7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) klarar av att sorbera en större mängd joner än andra filter.

Filtra N är ett nyproducerat sorbentmaterial och har inte testats tidigare. Filtermaterialet var klart överlägsen alla filtermaterial att avskilja  $\text{NH}_4\text{-N}$  för båda metoderna, över 92 %.

Wollastonit som mest prövats på dess förmåga att sorbera fosfor, visade en större förmåga att avskilja  $\text{NH}_4\text{-N}$ , 65 % vid intermittently mättade flödesförhållanden men bara 11 % vid mättade. Däremot uppvisar filtret en stor förmåga att sorbera  $\text{PO}_4\text{-P}$ , över 58 %. Lind et al. (2000) testade  $\text{NH}_4$  adsorptionen för wollastonit och fick en reduktion av  $\text{NH}_4$  på 50 – 60 % vid försök med mänskligt urin. Wollastonitmalmens har en väldigt liten specifik yta  $0,38 \text{ m}^2/\text{g}$  jämfört med Filtra P som har den största specifika ytan på  $36 \text{ m}^2/\text{g}$ . Wollastonit innehåller lättvittrade Ca-silikatföreningar som kan vara en bidragande orsak till att fosfatavskiljningen är hög. Innehållet i malmen är inte riktigt känt men en förklaring till att materialet avskiljer en viss del av ammonium kan vara att på ytan finns det zeolit. Zeolit är ett väldokumenterad ammoniumsorbent, främst då zeoliten klinoptilolit (Lind et al., 2000).

Det verkar som om metoden med intermittently mättade kolonner ger en högre ammoniumavskiljning för wollastonit (se tabell 6). Anledningen till att det är så kan vara att det sker *nitrifikation* och *denitrifikation*. Nitrifikation är en process som nitrifierande bakterier har specialiserat sig på. Den sker i två steg ammoniumoxiderande bakterier oxiderar ammonium till nitrit. Därefter oxiderar nitritoxiderande bakterier nitrit till nitrat. Nitrifikation gynnas vid pH 7. *Denitrifikation* är en andningsprocess som omvandlar nitrat till kvävgas med hjälp av flera komplicerade steg inom samma bakteriecell (Carlsson et al., 2003) Bakterierna respirerar vanligtvis med syre men om miljön blir syrefri kan de byta näringskälla till nitrat. Detta gynnar  $\text{NH}_4\text{-N}$  avskiljningen, dels omvandlas  $\text{NH}_4$  till  $\text{NO}_3$  som i sin tur kan denitrifieras till  $\text{N}_2$ , som försvinner direkt ut i atmosfären. Men det omvandlas också  $\text{NO}_3^-$  som kan denitrifieras. Wollastonit som har pH på 7,5, vilket är en miljö som bakterierna trivs i, det artificiella avloppsvattnet är en näringslösning där bakterier kan växa. Den intermittently mättade metoden gör att det finns både aeroba och anoxiska miljöer, vilket gynnar båda processerna. Förklaringen till den högre avskiljningen i wollastonit kan därför vara denna.

Metoden med mättade kolonner ger en något bättre avskiljning av fosfor för de tre utvalda reaktiva filtren, men skillnaden är inte speciellt markant. En intressant observation är att wollastonit avskiljer en ganska stor del av tillfört fosfat.

Den varierande koncentrationen ammonium i båda behållarna, beror på att ammonium omvandlas till nitrat och nitrit. I appendix 1 finns redovisade nitrat- och nitrithalter för varje provtagning som gjordes.

Belastningsvariationen (se tabell 4) i kolonnerna beror på de olika porvolymerna. Ytbelastningarna skiljer sig mellan samma filtermaterial och det beror på hur materialet packades då kolonnerna fylldes.

### **Undersökning av sorptionskapacitet och utfällningar**

Resultaten var väntade att Filtra P och Hyttsand skulle sorbera fosfat till 100 %. Wollastonit som är ett ganska bra fosfatavskiljningsmaterial sorberade 65 %. Vid höga pH-värden avskiljdes i stort sett allt fosfat. Enligt Johansson och Gustafsson (2000) ökar kapaciteten att utfällning av Hap sker vid  $\text{pH} > 10$ . Fosfatavskiljning sker inte med hjälp av jonbyte utan fälls oftast ut som någon form av kalciumfosfat.

Ammoniumserien visade samma resultat som erhöles i kolonnförsöken att Filtra N sorberade 95 % av  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Detta kan jämföras med försök med klinoptilolit som visade att zeoliten adsorberade 70 - 80 %  $\text{NH}_4\text{-N}$  (Lind et al., 2000). Wollastonit betedde sig inte riktigt lika i skakförsöket som i kolonnförsöket. I skakförsöken sorberades 88 % av  $\text{NH}_4\text{-N}$  jämfört med 11 % och 65 % i kolonnförsöken. Det är troligt att skakförsöken bör ha en högre sorption eftersom de bästa förutsättningarna finns för att det ska ske. Vid skakning kommer lösningen i kontakt med alla materialets laddade ytor. Detta är inte möjligt i kolonnförsök.

Försöket med att tillsätta både fosfat- och ammoniumlösning, resulterade i att allt tillsatt  $\text{NH}_4\text{-N}$  var kvar i lösning och sorberades inte alls. Även här blev resultaten samma för skakförsök och kolonnförsök; Hyttsand sorberade 99 % och wollastonit 66 %. I kolonnförsöken sorberades  $\text{NH}_4\text{-N}$  till en högre grad vilket kan förklaras med de extrema förhållandena som skakningen utgör. Vid kolonnförsök är det svårare att konkurrera då det finns färre ytor att sorbera till.

### **Modellering i *Visual Minteq***

Bildningen av OCP, ACP1 och ACP2 var inte aktuellt i denna rapport då ingen tydlig övermättnad kunde urskiljas i något av skakförsöken. Enligt Johansson och Gustafsson (2000) är det inte troligt att OCP och ACP2 bildas i alkaliska lösningar. Hap som anses vara den dominerande utfällningen (Johansson et al., 2000; Jang et al., 2002) kräver en mycket hög övermättnad för att kunna fällas ut. Om en redan närvarande liten mängd av Hap i provet finns, kan det fungera som ett frö och påskynda bildandet (Johansson et al., 2000; Song et al., 2002). Wollastonit från fosfatserien uppvisade en mycket hög övermättnad och följde löslighetslinjen parallellt varför det är troligt att Hap bildats i provet.

Kalcitutfällning är sannolik i prover med pH större än 10. Det är därför troligt att kalcit har fällts ut i Polonite<sup>®</sup> och Filtra P. Vid höga pH värden är det svårt att mäta alkaliniteten, eftersom det finns ett överskott på hydroxidjoner. Vid titrering kommer det vara dessa som titreras bort och alkalinitet bestämningen blir osäker. Därför kommer de modellerade värdena i *Visual Minteq* för Polonite<sup>®</sup> och Filtra P att vara något osäkra för övermättnadsindexet för kalcit. Dock är det troligt att kalcit fälls ut i dessa p.g.a. deras höga pH.

Att det inte bildades struvit i proverna under skakförsöken var troligt eftersom det behövs en stor övermättnad av  $\text{Mg}^{2+}$  och  $\text{NH}_4^+$  för att fällning av struvit ska gynnas (Doyle et al., 2002).

## 7 SLUTSATSER

- Vid val av filtermaterial för fosforavskiljning är de tre testade filtermaterialen Filtra P, Hyttsand och Polonite<sup>®</sup> nästan likvärdiga. Det senare var marginellt bättre än de övriga två. Rekommendationen är att välja Hyttsand då Filtra P visat spår av kvicksilver (Hg).
- Vid ammoniumavskiljning bör Filtra N väljas då den uppvisade goda hydrauliska egenskaper och bra sorption.
- Jämförelse mellan intermittent mättat flöde och mättat flöde gav ingen nämnvärd skillnad vid fosforavskiljning. Intermittent mättat flöde var mycket bättre vid ammoniumavskiljning och därför kan detta sätt att tillföra avloppsvatten förordas
- Vid undersökningens slut visade materialen i kolonnerna ingen tendens till mättnad. Uthålligheten måste därför studeras i långtidsförsök.

## 8 REFERENSER

- Agyei, N.M., Strydom, C. A., Potgieter, J.H. 2002. *The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends*. Cement and Concrete Research 32 (2002) 1889-1897. Elsevier Science Ltd.
- Ahlgren I., Broberg A. 1999/2003. Akvatisk ekologi. Kompendium för kursen akvatisk ekologi 3 p för civilingenjörsprogrammet Miljö- och vattenteknik. Avdelningen för limnologi, Uppsala universitet.
- Brady, N. N., Weil, R. R. 2002. *The Nature and Properties of Soils*. 13<sup>th</sup> ed. Prentice Hall, USA.
- Brogowski, Z., Renman G. 2003. *Characterization of Opoka as a Basis for its Use in Wastewater Treatment*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 13 No. 1 (15-20).
- Carlsson, B., Hallin, S. 2003. Reglerteknik och mikrobiologi i avloppsreningsverk. VA-Forsk rapport Nr 27. Svenskt Vatten AB.
- Espeby, B, Gustafsson, J-P. 1997. Vatten- och ämnestransport i den omättade zonen. Rapport, Avdelningen för mark- och vattenresurser, Kungliga tekniska högskolan, Stockholm.
- Eveborn, D. 2003. Småskalig rening av avloppsvatten med Polonite<sup>®</sup>-filter. TRITA-LWR Master Thesis, Kungliga tekniska högskolan, Stockholm.
- de-Bashan, E. L., Bashan, Y. 2004. *Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003)*. Water Research 38 (2004) 4222-4246. Elsevier Ltd.
- Drizo, A., Comeau, Y., Forget, C., Chapuis, R. P. 2002. *Phosphorus screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems*. Environmental Science and Technology 36: 4642-4648. American Chemical Society.
- Gustafsson, J. P., Jacks, G., Simonsson, M., Nilsson, I. 2003. Markvetenskap. Kompendium för kursen markvetenskap 14 p för civilingenjörsprogrammet Miljö- och vattenteknik. Avdelningen för markkemi och jordmånslära, Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Hjelm, V. 2005. Tungmetaller i lakvatten – avskiljning med mineraliska filtermaterial. Examensarbete, UPTEC W 05 006, Institutionen för markvetenskap, SLU och Uppsala universitet, Uppsala.
- Hylander, L. D., Kietlińska A., Renman, G. Siman, G. 2005. *Phosphorus retention in filter materials for wastewater treatment and its subsequent suitability for plant production*. Bioresource Technology 2005 (accept. for publ.).
- Jang, H., Kang, S-H. 2002. *Phosphorus removal using cow bone in hydroxyapatite crystallization*. Water research 36 (2002) 1324-1330. Elsevier Science Ltd.

- Johansson, L., Hylander, L. D., Renman, G. 1999. *Små avlopp för kretslopp – sorption till reaktiva filter*. VATTEN 55: 173-179, Lund.
- Johansson, L. Gustafsson, J. P. 2000. *Phosphate removal using blast furnace slags and Opoka-mechanisms*. Water Research. Vol. 34, No. 1. pp. 259-265. Elsevier Science Ltd.
- Lind, B. B., Ban, Z. Bydén, S. 2000. *Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite*. Bioresource Technology 73 (2000) pp 169-174. Elsevier Science Ltd.
- Miljöteknikdelegationen. 1998. Enskilda avlopps- funktionskrav och teknik. Rapport nr 1998:4.
- Naturvårdsverket. 2002. Auktionsplan för återhämtning av fosfor ur avlopp. Huvudrapport till Bra slam och fosfor i kretslopp. Rapport 5214.
- Oguz, E. 2004. *Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag*. Journal of Hazardous Materials B114 (2004)131-137. Elsevier B.V.
- Palm, O., Malmén L., Jönson, H. 2002. Robusta, uthålliga små avloppssystem. En kunskapssammanställning. Naturvårdsverket, rapport 5224.
- Song, Y., Hahn, H. H., Hoffmann, E. 2002. *Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery. A thermodynamic evaluation*. Chemosphere 48 (2002) 1029-1034. Elsevier Science Ltd.
- Stark, T. 2004. Fosforavskiljning i reaktiva filter vid småskalig avloppsrening. Examensarbete, UPTEC W 04 023, Institutionen för geovetenskaper, Uppsala universitet, Uppsala.

### **Personliga meddelanden**

Gustafsson, Jon Petter. Universitetslektor, docent. Institutionen för mark- och vattenteknik, KTH, Stockholm.

Renman, Gunno. Universitetslektor, docent. Institutionen för mark- och vattenteknik, KTH, Stockholm.

### **Internet**

Nordkalk AB, [www.nordkalk.com](http://www.nordkalk.com), 2005-02-16

SSAB Merox AB, [www.merox.ssab.se](http://www.merox.ssab.se), 2005-02-16

### **Övrigt**

Nordkalks informationsblad. Med tanke på framtiden Nordkalk svarar på glesbygdens nya vattenreningskrav. 2005. Nordkalk AB.

# APPENDIX

## 1. ANALYSRESULTAT

### Provresultat intermittent mättade kolonner

Filter	Porvolym	pH	(mS/cm) Konduktivitet	(mg/l) PO <sub>4</sub> -P	(mg/l) NH <sub>4</sub> -N	(mg/l) NO <sub>3</sub> -N	(mg/l) NO <sub>2</sub> -N	(mg/l) NO <sub>3</sub> -N + NO <sub>2</sub> -N
Fitra N	23	8,9	0,46	3,18	4,20	0,25	0,232	
<b>Kolonn</b>	71	7,6	0,65	2,04	0,65	162,5	13,89	176,39
KO	86	7,4	0,48	2,1	0,72	7,88	4,9	12,78
	107	6,9	0,47	3,87	0,07	12,51	5,3	17,81
	131	7,2	0,59	3,42	0,43	2,78	0,31	3,09
	149	6,9	0,59	4,02	0,43	5,22	0,73	5,95
	173	7,1	0,56	2,71	1,56	13,07	0	13,07
	191	7,0	0,57	3,43	1,52	20,04	0	20,04
	221	7,0	0,59	3,63	0,78	16,60	0,20	16,80
	239	6,8	0,58	3,97	0,88	14,48	0,22	14,70
	257	7,2	0,52	3,75	0,93	17,40	0,00	17,40

Filter	Porvolym	pH	Konduktivitet	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N + NO <sub>2</sub> -N
Filtra P	23	12,6	8,8	0,23	22,9	0,07	0,239	
<b>Kolonn</b>	71	12,5	6,8	0,18	26,9	3,5	2,1	5,6
K5	86	12,6	6,5	0,19	24,0	2,2	1,6	3,8
	107	12,5	6,3	0,29	20,9	3,7	2,5	6,2
	131	12,6	7,3	0,18	18,1	0	3,06	3
	149	11,8	7,8	0,2	19,7	10,03	2,82	12,85
	173	12,4	7,3	0,14	20,6	1,01	2,24	3,25
	191	12,6	7,5	0,16	19,8	1,70	2,52	4,22
	221	12,5	7,2	0,21	17,2	2,13	3,57	5,70
	239	12,5	7,2	0,14	20,23	1,10	2,70	3,80
	257	11,9	6,6	0,15	20,86	0,80	2,10	2,90

Filter	Porvolym	pH	Konduktivitet	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N + NO <sub>2</sub> -N
Hyttsand	23	10,1	0,48	0,11	24,51	0,15	0,24	
<b>Kolonn</b>	71	9,7	0,64	0,12	16,78	0	473,38	176,39
K2	86	8,6	0,50	0,57	12,91	5,75	6,5	12,25
	107	9,3	0,50	0,09	4,02	8,29	16,06	24,35
	131	9,3	0,59	0,11	3,60	0	11,79	3,80
	149	9,0	0,67	0,14	3,41	0	4,73	3,56
	173	9,3	0,66	0,10	3,74	32,53	0,49	33,02
	191	9,2	0,68	0,05	3,74	26,42	0,84	27,26
	221	9,0	0,69	0,07	3,60	22,27	0,53	22,80
	239	9,1	0,69	0,15	2,40	23,31	0,69	24,00
	257	8,7	0,68	0,52	0,99	24,85	0,054	24,90

Filter	Porvolym	pH	Konduktivitet	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N + NO <sub>2</sub> -N
Polonite	23	11,5	1,1	0,08	25,21	0,17	0,211	
<b>Kolonn</b>	71	11,8	1,3	0,073	20,82	2,9	3,1	6
K6	86	11,7	1,1	0,098	17,65	2,4	2,1	4,5
	107	11,6	1,0	0,09	18,73	4,64	5,5	10,14

131	11,6	0,99	0,08	16,22	0	7,6	3,82
149	11,2	1,1	0,09	19,12	17,57	0,22	17,79
173	11,6	1,1	0,05	14,14	4,08	1,08	5,16
191	11,5	1,0	0,04	15,94	4,03	4,82	8,84
221	11,6	1,2	0,06	12,48	6,96	4,96	11,91
239	11,5	1,1	0,05	13,77	7,72	4,72	12,44
257	11,4	1,2	0,08	15,77	8,59	2,45	11,04

Filter	Porvolym	pH	Konduktivitet	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N + NO <sub>2</sub> -N
Wollastonit	23	8,8	0,51	3,13	25,15	0,07	1,304	
<b>Kolonn</b>	71	7,6	0,63	0,86	4,96	8,66	13,89	22,55
K3	86	9,5	0,58	0,17	2,84	6,63	13,89	20,52
	107	6,9	0,48	0,076	8,59	11,78	7,9	19,68
	131	7,4	0,54	2,49	8,29	3,8	5,1	8,9
	149	7,1	0,58	3,37	10,27	1,58	3,95	5,53
	173	7,0	0,57	3,17	11,42	13,91	2,93	16,84
	191	7,2	0,57	1,83	10,26	13,21	3,89	17,09
	221	7,1	0,58	1,84	7,65	9,71	4,39	14,1
	239	7,0	0,57	2,63	9,30	7,95	5,25	13,2
	257	6,9	0,60	2,97	4,49	15,63	2,37	18

### Provresultat mättade kolonner

Filter	Porvolym	pH	(mS/cm) Konduktivitet	(mg/l) PO <sub>4</sub> -P	(mg/l) NH <sub>4</sub> -N	(mg/l) NO <sub>3</sub> -N	(mg/l) NO <sub>2</sub> -N	(mg/l) NO <sub>3</sub> -N+NO <sub>2</sub> -N
Fitra N	23	8,9	0,46	3,18	4,20	0,25	0,232	
<b>Kolonn</b>	71	7,6	0,65	2,04	0,65	162,5	13,89	176,39
KO	86	7,4	0,48	2,1	0,72	7,88	4,9	12,78
	107	6,9	0,47	3,87	0,07	12,51	5,3	17,81
	131	7,2	0,59	3,42	0,43	2,78	0,31	3,09
	149	6,9	0,59	4,02	0,43	5,22	0,73	5,95
	173	7,1	0,56	2,71	1,56	13,07	0	13,07
	191	7,0	0,57	3,43	1,52	20,04	0	20,04
	221	7,0	0,59	3,63	0,78	16,60	0,20	16,80
	239	6,8	0,58	3,97	0,88	14,48	0,22	14,70
	257	7,2	0,52	3,75	0,93	17,40	0,00	17,40

Filter	Porvolym	pH	Konduktivitet	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N+NO <sub>2</sub> -N
Filtra P	23	12,6	8,8	0,23	22,9	0,07	0,239	
<b>Kolonn</b>	71	12,5	6,8	0,18	26,9	3,5	2,1	5,6
K5	86	12,6	6,5	0,19	24,0	2,2	1,6	3,8
	107	12,5	6,3	0,29	20,9	3,7	2,5	6,2
	131	12,6	7,3	0,18	18,1	0	3,06	3
	149	11,8	7,8	0,2	19,7	10,03	2,82	12,85
	173	12,4	7,3	0,14	20,6	1,01	2,24	3,25
	191	12,6	7,5	0,16	19,8	1,70	2,52	4,22
	221	12,5	7,2	0,21	17,2	2,13	3,57	5,70
	239	12,5	7,2	0,14	20,23	1,10	2,70	3,80
	257	11,9	6,6	0,15	20,86	0,80	2,10	2,90

Filter	Porvolym	pH	Konduktivitet	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N+NO <sub>2</sub> -N
Hyttsand	23	10,1	0,48	0,11	24,51	0,15	0,24	

<b>Kolonn</b>	71	9,7	0,64	0,12	16,78	0	473,38	176,39
<b>K2</b>	86	8,6	0,50	0,57	12,91	5,75	6,5	12,25
	107	9,3	0,50	0,09	4,02	8,29	16,06	24,35
	131	9,3	0,59	0,11	3,60	0	11,79	3,80
	149	9,0	0,67	0,14	3,41	0	4,73	3,56
	173	9,3	0,66	0,10	3,74	32,53	0,49	33,02
	191	9,2	0,68	0,05	3,74	26,42	0,84	27,26
	221	9,0	0,69	0,07	3,60	22,27	0,53	22,80
	239	9,1	0,69	0,15	2,40	23,31	0,69	24,00
	257	8,7	0,68	0,52	0,99	24,85	0,054	24,90

<b>Filter</b>	<b>Porvolym</b>	<b>pH</b>	<b>Konduktivitet</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N</b>	<b>NO<sub>2</sub>-N</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N+NO<sub>2</sub>-N</b>
Polonite	23	11,5	1,1	0,08	25,21	0,17	0,211	
<b>Kolonn</b>	71	11,8	1,3	0,073	20,82	2,9	3,1	6
<b>K6</b>	86	11,7	1,1	0,098	17,65	2,4	2,1	4,5
	107	11,6	1,0	0,09	18,73	4,64	5,5	10,14
	131	11,6	0,99	0,08	16,22	0	7,6	3,82
	149	11,2	1,1	0,09	19,12	17,57	0,22	17,79
	173	11,6	1,1	0,05	14,14	4,08	1,08	5,16
	191	11,5	1,0	0,04	15,94	4,03	4,82	8,84
	221	11,6	1,2	0,06	12,48	6,96	4,96	11,91
	239	11,5	1,1	0,05	13,77	7,72	4,72	12,44
	257	11,4	1,2	0,08	15,77	8,59	2,45	11,04

<b>Filter</b>	<b>Porvolym</b>	<b>pH</b>	<b>Konduktivitet</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N</b>	<b>NO<sub>2</sub>-N</b>	<b>NO<sub>3</sub>-N+NO<sub>2</sub>-N</b>
Wollastonit	23	8,8	0,51	3,13	25,15	0,07	1,304	
<b>Kolonn</b>	71	7,6	0,63	0,86	4,96	8,66	13,89	22,55
<b>K3</b>	86	9,5	0,58	0,17	2,84	6,63	13,89	20,52
	107	6,9	0,48	0,076	8,59	11,78	7,9	19,68
	131	7,4	0,54	2,49	8,29	3,8	5,1	8,9
	149	7,1	0,58	3,37	10,27	1,58	3,95	5,53
	173	7,0	0,57	3,17	11,42	13,91	2,93	16,84
	191	7,2	0,57	1,83	10,26	13,21	3,89	17,09
	221	7,1	0,58	1,84	7,65	9,71	4,39	14,1
	239	7,0	0,57	2,63	9,30	7,95	5,25	13,2
	257	6,9	0,60	2,97	4,49	15,63	2,37	18

## Provresultat behållare 1 och 2

<b>Behållare</b>	<b>Porvolym</b>	<b>pH</b>	<b>Konduktivitet</b> (mS/cm)	<b>PO<sub>4</sub>-P</b> (mg/l)	<b>NH<sub>4</sub>-N</b> (mg/l)	<b>NO<sub>3</sub>-N</b> (mg/l)	<b>NO<sub>2</sub>-N</b> (mg/l)	<b>NO<sub>3</sub>-N+NO<sub>2</sub>-N</b> (mg/l)
<b>1</b>	23	7,4	0,45	4,99	27,8	0,35	0,046	
	71	7,3		3,86	28,24	0,55	0,23	0,78
	86	7,2	0,42	4,14	19,28	2,10	1,6	3,7
	107	7,3	0,44	5,93	32,76	0,00	1,42	1,06
	131	5,7	0,39	5,03	24,09	3,10	3,5	6,6
	149	7,1	0,45	6,19	33,64	0,00	1,28	0,99
	173	7,0	0,52	5,56	28,66	0,00	1,08	0,87
	191	7,1	0,43	3,70	22,13	0,00	0,79	0,33
	221	7,3	0,50	4,87	28,51	1,06	0,22	1,28
	239	7,2	0,45	4,936	23,52	0,68	0,82	1,5
	257	5,9	0,48	4,641	22,46	4,97	0,63	5,6



Behållare	Porvolym	pH	(mS/cm) Konduktivitet	(mg/l) PO <sub>4</sub> -P	(mg/l) NH <sub>4</sub> -N	(mg/l) NO <sub>3</sub> -N	(mg/l) NO <sub>2</sub> -N	(mg/l) NO <sub>3</sub> -N+NO <sub>2</sub> -N
2	0			4,73	25,0	0,30	0,0064	
	35	7,5	0,59	4,58	28,3	0,31	0,0	
	56	8,4	0,51	4,63	26,6	0,36	0,1	
	89	7,1	0,44	3,48	29,9	0,58	0,14	0,72
	103	7,0		4,07	23,2	0,59	0,34	0,93
	137	7,3	0,40	4,68	19,5	0,77	0,33	1,1
	158	5,6	0,37	5,19	23,6	2,9	3,1	6
	165	7,1	0,40	5,6	28,7	0	1,33	1,06
	200	7,2	0,44	5,41	27,9	0	0,98	0,81
	221	7,2	0,41	4,21	24,4	0,3	0	0,3
	242,00	7,3	0,47	5,17	28,1	0,3	0,22	0,52
	290,00	7,1	0,44	5,09	26,1	0,34	1,26	1,6
	308,00	5,7	0,48	5,34	22,2	0,80	5,10	5,9

### Karakteristika filtermaterial

Material	m/dag Hydraulisk konduktivitet	% Vattenhalt	% LOI	m <sup>2</sup> /g Specifik yta
Filtra N	608	5,0	95,0	17,4
Filtra P	1251	8,6	0	36
Hyttsand	255	32,5	67,5	7,4
Polonite	226	-	8,5	2,1
Wollastonit	792	0,1	0	0,38

### Påfyllda massor i kolonnerna

Kolonn	Metod	(kg) Invägd massa
K2	Mättat	3474
K4	Mättat	5039
K7	Mättat	3609
K8	Mättat	4584
K9	Mättat	2996
K0	Intermittent mättat	3682
K2a	Intermittent mättat	3628
K3	Intermittent mättat	5068
K5	Intermittent mättat	4236
K6	Intermittent mättat	3101

## 2. ANALYSRESULTAT FRÅN SKAKFÖRSÖK

### Recept skakförsök med fosfat och ammonium till utvalda filtermaterial

#### Serie A – Fosfattillsats i 0.01 M NaNO<sub>3</sub>. 24 h skakning, 20° C

Lösningar: A = 0.3 M NaNO<sub>3</sub>  
P = 0.015 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

#### *Hyttsand, 1.00 g*

1, 2: 1 ml A, 29 ml H<sub>2</sub>O  
3, 4: 1 ml A, 0.1 ml P, 28.9 ml H<sub>2</sub>O  
5, 6: 1 ml A, 0.2 ml P, 28.8 ml H<sub>2</sub>O  
7, 8: 1 ml A, 0.3 ml P, 28.7 ml H<sub>2</sub>O  
9, 10: 1 ml A, 0.4 ml P, 28.6 ml H<sub>2</sub>O  
11, 12: 1 ml A, 0.6 ml P, 28.4 ml H<sub>2</sub>O  
13, 14: 1 ml A, 0.8 ml P, 28.2 ml H<sub>2</sub>O  
15, 16: 1 ml A, 1 ml P, 28 ml H<sub>2</sub>O

#### *Filtra P, 1.00 g*

17, 18: 1 ml A, 29 ml H<sub>2</sub>O  
19, 20: 1 ml A, 0.5 ml P, 28.5 ml H<sub>2</sub>O  
21, 22: 1 ml A, 1 ml P, 28 ml H<sub>2</sub>O  
23, 24: 1 ml A, 1.5 ml P, 27.5 ml H<sub>2</sub>O  
25, 26: 1 ml A, 2 ml P, 27 ml H<sub>2</sub>O  
27, 28: 1 ml A, 3 ml P, 26 ml H<sub>2</sub>O  
29, 30: 1 ml A, 4 ml P, 25 ml H<sub>2</sub>O  
31, 32: 1 ml A, 5 ml P, 24 ml H<sub>2</sub>O

#### *Wollastonit, 1.00 g*

33,34: 1 ml A, 29 ml H<sub>2</sub>O  
35, 36: 1 ml A, 0.1 ml P, 28.9 ml H<sub>2</sub>O  
37, 38: 1 ml A, 0.2 ml P, 28.8 ml H<sub>2</sub>O  
39, 40: 1 ml A, 0.3 ml P, 28.7 ml H<sub>2</sub>O  
41, 42: 1 ml A, 0.4 ml P, 28.6 ml H<sub>2</sub>O  
43, 44: 1 ml A, 0.6 ml P, 28.4 ml H<sub>2</sub>O  
45, 46: 1 ml A, 0.8 ml P, 28.2 ml H<sub>2</sub>O  
47, 48: 1 ml A, 1 ml P, 28 ml H<sub>2</sub>O

#### Serie B – Ammonium / fosfortillsats i 0.01 M NaNO<sub>3</sub>. 24 h skakning, 20°C

Lösningar: A = 0.3 M NaNO<sub>3</sub>  
B = 0.03 M HCl  
N = 0.06 M NH<sub>4</sub>Cl  
P = 0.015 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

*Filtra N, 1.00 g*

1, 2:	1 ml A, 1 ml N, 28 ml H <sub>2</sub> O
3, 4:	1 ml A, 1 ml N, 0.2 ml B, 27.8 ml H <sub>2</sub> O
5, 6:	1 ml A, 1 ml N, 0.5 ml B, 27.5 ml H <sub>2</sub> O
7, 8:	1 ml A, 1 ml N, 0.75 ml B, 27.25 ml H <sub>2</sub> O
9, 10	1 ml A, 1 ml N, 1 ml B, 27 ml H <sub>2</sub> O
11, 12:	1 ml A, 1 ml N, 1.5 ml B, 26.5 ml H <sub>2</sub> O
13, 14:	1 ml A, 1 ml N, 2 ml B, 26 ml H <sub>2</sub> O
15, 16:	1 ml A, 1 ml N, 3 ml B, 25 ml H <sub>2</sub> O

*Wollastonit, 1.00 g*

17, 18:	1 ml A, 1 ml N, 28 ml H <sub>2</sub> O
19, 20:	1 ml A, 1 ml N, 0.2 ml B, 27.8 ml H <sub>2</sub> O
21, 22:	1 ml A, 1 ml N, 0.5 ml B, 27.5 ml H <sub>2</sub> O
23, 24:	1 ml A, 1 ml N, 0.75 ml B, 27.25 ml H <sub>2</sub> O
25, 26:	1 ml A, 1 ml N, 1 ml B, 27 ml H <sub>2</sub> O
27, 28:	1 ml A, 1 ml N, 1.5 ml B, 26.5 ml H <sub>2</sub> O
29, 30:	1 ml A, 1 ml N, 2 ml B, 26 ml H <sub>2</sub> O
31, 32:	1 ml A, 1 ml N, 3 ml B, 25 ml H <sub>2</sub> O

*Hyttsand, 1.00 g*

33, 34:	1 ml A, 1 ml N, 28 ml H <sub>2</sub> O
35, 36:	1 ml A, 1 ml N, 0.1 ml P, 27.9 ml H <sub>2</sub> O
37, 38:	1 ml A, 1 ml N, 0.2 ml P, 27.8 ml H <sub>2</sub> O
39, 40:	1 ml A, 1 ml N, 0.4 ml P, 27.6 ml H <sub>2</sub> O

*Wollastonit, 1.00 g*

41, 42:	1 ml A, 1 ml N, 0.1 ml P, 27.9 ml H <sub>2</sub> O
43, 44:	1 ml A, 1 ml N, 0.2 ml P, 27.8 ml H <sub>2</sub> O
45, 46:	1 ml A, 1 ml N, 0.3 ml P, 27.7 ml H <sub>2</sub> O
47, 48:	1 ml A, 1 ml N, 0.4 ml P, 27.6 ml H <sub>2</sub> O

**Provresultat skakförsök**

Serie A	pH	mg/l Ca	mmol/l Ca	mg/l Mg	mmol/l Mg	µmol/l Si	mg/l PO <sub>4</sub> -P	µmol/l PO <sub>4</sub> -P	mmol/l Alkalinitet
1-2	11,8	48,4	1,2076	0,035	0,0014	28,48	0,04	1,292	4,3573
3-4	11,65	92,8	2,3155	0,235	0,0097	77,79	0	0,000	4,4053
5-6	11,65	89,7	2,2381	0,06	0,0025	87,04	0	0,000	4,1373
7-8	11,7	77,1	1,9237	0,045	0,0019	72,09	0	0,000	4,5667
9-10	11,7	71,85	1,7928	0,04	0,0016	64,97	0	0,000	4,9160
11-12	11,6	75,3	1,8788	0,145	0,0060	85,62	0	0,000	4,2200
13-14	11,6	100	2,4951	0,04	0,0016	67,46	0	0,000	4,6413
15-16	11,6	79,75	1,9899	0,075	0,0031	123,71	0	0,000	3,8507
17-18	12,65	1101,5	27,4839	0,04	0,0016	6,41	0	0,000	38,9867
19-20	12,6	1246	31,0894	0,085	0,0035	17,98	0	0,000	85,6000
21-22	12,65	1142,5	28,5069	0,065	0,0027	10,15	0	0,000	83,3600
23-24	12,65	1113,5	27,7833	0,07	0,0029	9,61	0	0,000	82,8000
25-26	12,9	1226,5	30,6028	0,07	0,0029	9,61	0	0,000	0,0000
27-28	12,95	1215,5	30,3284	0,17	0,0070	8,54	0	0,000	0,0000
29-30	12,95	1106	27,5962	0,02	0,0008	6,23	0,04	1,292	0,0000

31-32	12,95	1286,5	32,0999	0	0,0000	0,00	0	0,000	0,0000
33--34	10,45	7,88	0,1966	0,11	0,0045	74,94	0,61	19,696	0,0000
35-36	10	7,705	0,1923	0,1	0,0041	75,47	1,65	53,277	0,0000
37-38	9,9	8,485	0,2117	0,145	0,0060	94,34	3,37	108,815	0,0000
39-40	9,8	9,935	0,2479	0,13	0,0053	91,85	4,91	158,541	0,0000
41-42	9,7	10,645	0,2656	0,14	0,0058	82,41	6,25	201,808	0,0000
43-44	9,45	12,35	0,3081	0,155	0,0064	91,14	9,29	299,968	0,0000
45-46	9,35	13,41	0,3346	0,125	0,0051	109,47	12,62	407,491	0,0000
47-48	9	17,215	0,4295	0,18	0,0074	152,37	19,89	642,234	0,0000

	mmol/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mmol/l
Serie A	Na	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	Cl
1-2	10	10	0,97	0,0693	0
3-4	10,05	10	0,98	0,0700	0
5-6	10,1	10	1,41	0,1007	0
7-8	10,15	10	1,1	0,0785	0
9-10	10,2	10	1,09	0,0778	0
11-12	10,3	10	1,11	0,0792	0
13-14	10,4	10	1,15	0,0821	0
15-16	10,5	10	1,1	0,0785	0
17-18	10	10	0,98	0,0700	0
19-20	10,25	10	0,98	0,0700	0
21-22	10,5	10	0,99	0,0707	0
23-24	10,75	10	1,08	0,0771	0
25-26	11	10	1,07	0,0764	0
27-28	11,5	10	1,07	0,0764	0
29-30	12	10	1,11	0,0792	0
31-32	12,5	10	0,98	0,0700	0
33--34	10	10	1,09	0,0778	0
35-36	10,05	10	1,07	0,0764	0
37-38	10,1	10	0,98	0,0700	0
39-40	10,15	10	1,08	0,0771	0
41-42	10,2	10	0,98	0,0700	0
43-44	10,3	10	1,07	0,0764	0
45-46	10,4	10	0,98	0,0700	0
47-48	10,5	10	0,98	0,0700	0

Serie B									
1-2	7,5	54,51	1,3601	2,085	0,0858	63,72	13,74	443,655	0,7840
3-4	7,45	65,375	1,6312	2,715	0,1117	82,24	12,11	391,024	0,9893
5-6	7,3	73,455	1,8328	2,855	0,1175	81,70	9,921	320,342	0,8813
7-8	7,15	79,23	1,9769	3,04	0,1251	75,29	10,29	332,257	0,8800
9-10	7,2	88,615	2,2111	3,085	0,1269	83,48	8,267	266,936	1,0720
11-12	7,05	101,59	2,5348	3,34	0,1374	86,69	12,76	412,012	1,3107
13-14	6,9	117,05	2,9206	3,5	0,1440	95,76	9,534	307,846	1,1360
15-16	6,7	134,6	3,3585	4,01	0,1650	106,44	10,38	335,163	1,4507
17-18	8,75	19,38	0,4836	0,09	0,0037	140,26	15,08	486,923	0,7640
19-20	8,65	24,32	0,6068	0,115	0,0047	172,48	12,01	387,795	1,9253
21-22	8,35	28,665	0,7152	0,29	0,0119	217,69	11,47	370,358	2,0507
23-24	8,15	36,28	0,9052	0,235	0,0097	279,81	12,66	408,783	2,6907

25-26	8,8	48,385	1,2073	0,475	0,0195	442,68	0,22	7,104	2,5413
27-28	8,7	58,35	1,4559	0,46	0,0189	482,02	0,16	5,166	2,7840
29-30	8,2	86,25	2,1521	0,415	0,0171	722,32	0,14	4,521	3,1280
31-32	8,3	91,28	2,2776	0,505	0,0208	854,75	0,17	5,489	2,6720
33--34	11,65	129,6	3,2337	0,04	0,0016	128,52	0,08	2,583	11,0853
35-36	11,7	123,35	3,0777	0,03	0,0012	113,92	0,07	2,260	12,4507
37-38	11,6	123,65	3,0852	0,055	0,0023	150,94	0,08	2,583	11,2480
39-40	11,65	124,05	3,0952	0,055	0,0023	136,22	0,08	2,583	10,3067
41-42	9,05	21,34	0,5325	0,35	0,0144	205,41	1,62	52,309	2,5040
43-44	9	23,665	0,5905	0,315	0,0130	264,86	3,31	106,878	2,0747
45-46	9	24,325	0,6069	0,325	0,0134	257,92	4,8	154,989	2,3467
47-48	9	22,325	0,5570	0,315	0,0130	283,37	6,34	204,714	2,3947

	mmol/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mmol/l
Serie B	Na	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	Cl
1-2	10	10	0,2	0,0143	12
3-4	10	10	0,05	0,0036	12,2
5-6	10	10	0,04	0,0029	12,5
7-8	10	10	0,03	0,0021	12,75
9-10	10	10	0,06	0,0043	13
11-12	10	10	0,03	0,0021	13,5
13-14	10	10	0,25	0,0178	14
15-16	10	10	0,15	0,0107	15
17-18	10	10	0,16	0,0114	12
19-20	10	10	0,19	0,0136	12,2
21-22	10	10	0,29	0,0207	12,5
23-24	10	10	0,33	0,0236	12,75
25-26	10	10	59,4	4,2401	13
27-28	10	10	47,8	3,4134	13,5
29-30	10	10	59,1	4,2173	14
31-32	10	10	56,1	4,0052	15
33--34	10	10	55,6	3,9667	12
35-36	10,05	10	46,1	3,2927	12
37-38	10,1	10	55,6	3,9674	12
39-40	10,2	10	44,7	3,1885	12
41-42	10,05	10	58,6	4,1844	12
43-44	10,1	10	53,0	3,7867	12
45-46	10,15	10	51,0	3,6390	12
47-48	10,2	10	47,2	3,3719	12

### 3. ANALYSRESULTAT FRÅN VISUAL MINTEQ

#### Serie A

Problem nr.	pH	H <sup>+</sup> Log Activity	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Log Activity	Ca <sup>+2</sup> Log Activity
1	11,8	-11,8	-9,204	-3,161
2	11,65	-11,65	-19,599	-2,879
3	11,65	-11,65	-19,584	-2,893
4	11,7	-11,7	-19,518	-2,959
5	11,7	-11,7	-19,489	-2,988
6	11,6	-11,6	-19,514	-2,963
7	11,6	-11,6	-19,631	-2,847
8	11,6	-11,6	-19,537	-2,94
9	12,65	-12,65	-20,452	-2,066
10	12,6	-12,6	-20,512	-2,009
11	12,65	-12,65	-20,466	-2,053
12	12,65	-12,65	-20,456	-2,063
13	12,9	-12,9	-20,417	-2,108
14	12,95	-12,95	-20,394	-2,132
15	12,95	-12,95	-10,244	-2,169
16	12,95	-12,95	-20,416	-2,11
17	10,45	-10,45	-7,408	-3,93
18	10	-10	-7,156	-3,963
19	9,9	-9,9	-6,908	-3,961
20	9,8	-9,8	-6,828	-3,911
21	9,7	-9,7	-6,799	-3,89
22	9,45	-9,45	-6,834	-3,825
23	9,35	-9,35	-6,787	-3,805
24	9	-9	-6,915	-3,686

#### Serie B

Problem nr.	pH	H <sup>+</sup> Log Activity	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Log Activity	Ca <sup>+2</sup> Log Activity	NH <sub>4</sub> <sup>+1</sup> Log Activity	Mg <sup>+2</sup> Log Activity
1	7,5	-7,5	-8,811	-3,149	-4,913	-2,963
2	7,45	-7,45	-8,958	-3,076	-5,517	-2,854
3	7,3	-7,3	-9,236	-3,026	-5,613	-2,831
4	7,15	-7,15	-9,418	-2,995	-5,738	-2,807
5	7,2	-7,2	-9,456	-2,949	-5,438	-2,802
6	7,05	-7,05	-9,475	-2,898	-5,74	-2,776
7	6,9	-6,9	-9,819	-2,838	-4,82	-2,757
8	6,7	-6,7	-10,089	-2,786	-5,043	-2,707
9	8,75	-8,75	-7,307	-3,618	-5,077	-4,32
10	8,65	-8,65	-7,519	-3,515	-4,988	-4,216
11	8,35	-8,35	-7,854	-3,432	-4,775	-3,815
12	8,15	-8,15	-8,023	-3,332	-4,708	-3,912
13	8,8	-8,8	-9,213	-3,201	-2,52	-3,595
14	8,7	-8,7	-9,458	-3,123	-2,599	-3,614
15	8,2	-8,2	-10,019	-2,958	-2,463	-3,666

16	8,3	-8,3	-9,85	-2,935	-2,492	-3,583
17	11,65	-11,65	-9,171	-2,904	-4,654	-4,936
18	11,7	-11,7	-9,144	-2,99	-4,784	-5,104
19	11,6	-11,6	-9,13	-2,945	-4,604	-4,788
20	11,65	-11,65	-9,151	-2,924	-4,749	-4,798
21	9,05	-9,05	-8,04	-3,555	-2,58	-3,72
22	9	-9	-7,779	-3,511	-2,61	-3,765
23	9	-9	-7,618	-3,51	-2,628	-3,757
24	9	-9	-7,488	-3,555	-2,661	-3,774