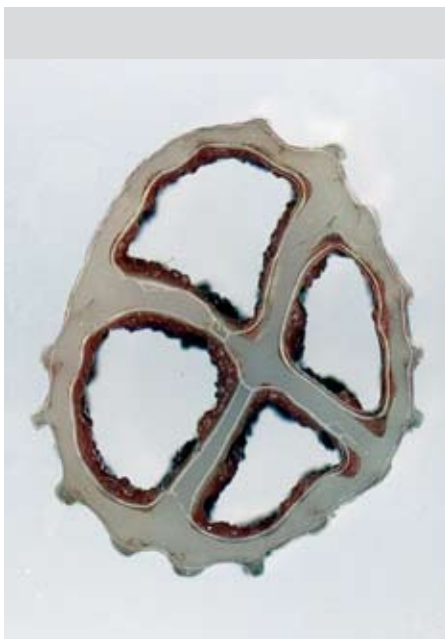


Utvärdering av enstegsprocess för deammonifikation

*Józef Trela, Elzbieta Plaza, Bengt Hultman,
Grzegorz Cema, Jan Bosander och Erik Levlin*



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SV-Utveckling) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet.

SV-Utveckling (fd VA-Forsk) initierades gemensamt av Svenska Kommunförbundet och Svenskt Vatten. Verksamheten påbörjades år 1990. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvatten
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

SV-Utveckling styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Anders Lago, ordförande	Södertälje Kommun
Olof Bergstedt	Göteborg Vatten
Roger Bergström	Svenskt Vatten AB
Per Fåhraeus	Varbergs Kommun
Carina Färm	Mälarenergi AB
Daniel Hellström	Svenskt Vatten AB
Mikael Medelberg	Roslagsvatten AB
Marie Nordkvist Persson	Sydvatten AB
Lars-Gunnar Reinius	Stockholm Vatten AB
Bo Rutberg	Sveriges Kommuner och Landsting
Ulf Thysell	VA SYD
Susann Wennmalm	Käppalaförbundet
Fred Ivar Aasand	Norsk Vann, adjungerad

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 47 607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Utvärdering av enstegsprocess för deammonifikation
Title of the report:	Evaluation of one-stage deammonification
Rapportens beteckning Nr i serien:	2008-18
Författare:	Jozef Trela, Elzbieta Plaza, Grzegorz Cema, Bengt Hultman, Erik Levlin, Kungliga Tekniska Högskolan; Jan Bosander, SYVAB
Projekt nr:	26-115
Projektets namn:	Optimerad enstegsprocess för deammonifikation
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling, SYVAB, Stiftelse J. Gust. Richert
Rapportens omfattning Sidantal:	65
Format:	A4
Sökord:	Ammonium, Anammox, deammonifikation, kväverening, nitritation, rejektvatten
Keywords:	Ammonium, Anammox, deammonification, digester supernatant, nitritation, nitrogen removal
Sammandrag:	Enstegsprocess för deammonifikation studerades under 2006 och 2007. Med en hydraulisk uppehållstid på 1 dygn varierade avlägsnad kvävemängd från 0,8 till 2,6 g N m ⁻² d ⁻¹ svarande mot en kvävereduktion på 35–90 %.
Abstract:	The report presents results from experimental studies on one-stage de- ammonification performed in years 2006 and 2007. The removed nitrogen varied in the range from 0.8 to 2.6 g N m ⁻² d ⁻¹ and the nitrogen reduction from 35 to 90 % at a 1-day hydraulic residence time.
Målgrupper:	konsulter, processchefer, forskare
Omslagsbild:	Biofilm på kaldnesringar, Fotograf: Henryk Wistuba
Tryckta rapporter beställs från:	Svenskt Vattens distribution, Box 262, 591 23 Motala, 0141-539 00. Alla rapporter finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se . Där kan du också beställa tryckta rapporter. Klicka vidare till "Vattenbokhandeln".
Utgivningsår:	2008
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

Ett samarbetsprojekt har pågått mellan SYVAB och forskargruppen med inriktning mot VA-teknik vid Institutionen för Mark och Vattentechnik, KTH för att studera deammonifikationsprocessen, som är en ny process för behandling av avloppsvatten med hög kvävehalt (och låg halt biologiskt nedbrytbart material).

Denna rapport sammanfattar resultat uppnådda under år 2006 och 2007 från pilot-plant studier av deammonifikationsprocessen utförda vid Himmerfjärdsverket (SYVAB) för behandling av rejektivatten från centrifugering av rötslam. Resultaten från tidigare försök genomförda under 2003 redovisades i VA-Forsk rapporten Nr 2004-09, under 2004 i VA-Forsk rapporten Nr 2005-14 och under 2005 i VA-Forsk rapporten 2006-15.

Projektet genomfördes av en arbetsgrupp med:
Józef Trela (projektledare, KTH)
Elzbieta Płaza (KTH)
Bengt Hultman (KTH)
Grzegorz Cema (KTH)
Erik Levlin (KTH)
Jan Bosander (SYVAB)

Projektet har finansierats av SV-Utveckling, SYVAB och Stiftelsen J. Gust. Richert. Pilotanläggningen vid Himmerfjärdsverket ställdes till förfogande av PURAC, kompletterades av SYVAB och har använts under detta projekt. Lars Erik Lundbergs Stipendiestiftelse har bidragit med stipendium till doktorand Grzegorz Cema.

Stockholm april 2008

Józef Trela

Innehåll

Sammanfattning.....	6
Summary	7
1 Bakgrund	9
1.1 Kväveavskiljning vid svenska avloppsverk	9
1.2 Deammonifikation med anammox – utveckling och potentiella fördelar.....	10
1.3 Tidigare försök vid Himmerfjärdsverket.....	11
1.4 Projektmålsättning.....	13
1.5 Pilotanläggning vid Himmerfjärdsverket.....	14
2 Försöksresultat – enstegsprocess.....	16
2.1 Driftparametrar.....	16
2.2 Kväveomsättningar	19
2.3 Kontroll av biofilmtjocklek.....	20
3 Diskontinuerliga försök.....	21
3.1 Inledning	21
3.2 Beskrivning av försöksmetodik	23
3.3 Försöksresultat	24
4 Bearbetning av mätdata	33
4.1 Användning av Monod-samband och diffusionsmodell.....	33
4.2 Sammanställning av samband för att avlägsna ammonium utifrån Monod-samband.....	36
4.3 Bearbetning av försöksresultat utifrån kombination av initial ammonium- och syrehalt.....	38
4.4 Modell för deammonifikation med enstegsteknik	39
4.5 Beräkningsexempel	39
5 Utveckling i framtiden.....	42
5.1 Motiv för framtida teknikutveckling baserat på anammoxprocessen.....	42
5.2 Hinder för utveckling och implementering av anammox.....	43
5.3 Systemteknik för deammonifikation.....	46
5.4 Slutsatser	48
Referenser.....	49
Bilaga A: Diskontinuerliga försök.....	52
Bilaga B: Lustgasbildning vid deammonifikation	56
Bilaga C: Publicerade arbeten från experiment med deammonifikation	61

Sammanfattning

Försök genomfördes med deammonifikation, en ny kostnadseffektiv metod för att avlägsna kväve ur rektvatten, erhållet vid avvattning av rötslam, i en pilotanläggning vid Himmerfjärdsverket (SYVAB). Deammonifikation sker i två delsteg: i ett första steg oxideras ca hälften av inkommande ammonium till nitrit (partiell nitrifikation) och åtföljs sedan av en reaktion mellan bildad nitrit och kvarvarande ammonium till kvävgas (anammox). Tekniken medger ett minskat syrebehov på ca 60 % och har inget behov av extern kolkälla. De två delreaktionerna kan genomföras i två separata reaktorer (tvåstegsteknik) eller i samma reaktor (enstegsteknik).

Under 2006 och 2007 genomfördes försök med enstegsteknik. Denna innebär vid användning av bärrmaterial typ Kaldnes att anammox reaktionen sker i den inre delen av biofilmen och den partiella nitrifikationen i den yttre delen av biofilmen. Det yttre skiktet med nitrifikationsbakterier förser det inre skiktet av anammoxbakterier med nitrit. Nitrifikation gynnas av hög syrehalt medan anammoxreaktionen sker utan närvaro av syre. Därför har syrehaltens roll för deammonifikationsprocessen och påverkan på processhastigheten studerats i detta projekt med hjälp av olika diskontinuerliga försök. Syrehalten är sannolikt den svåraste parametern att kontrollera vid deammonifikation (eftersom låg syrehalt ger låg nitrifikationshastighet, medan för hög syrehalt kan skada anammoxbakterier och ge upphov till oxidation av nitrit till nitrat). Omfattande arbete lades på att modellera enstegsteknik.

Inkommande ammoniumkväve till pilotanläggningen under försöksperioden varierade mellan 360 och 945 g N m⁻³ och var i genomsnitt 570 g N m⁻³. Utgående nitrit- och nitrathalter var låga under hela försöksperioden. Den låga nitrathalten visar att nitratbildningen hämmas och den låga nitrithalten att nitrifikationen är hastighetsbestämmande, dvs så fort nitrit bildas förbrukas den av anammoxbakterier. Under tjugomånadersperioden uppgick den genomsnittliga kvävebelastningen till 2,3 g ammoniumkväve m⁻² d⁻¹. Med en hydraulisk uppehållstid på 1 dygn var avlägsnad kvävemängd i genomsnitt 1,3 g N m⁻² d⁻¹ och med variationer från 0,8 till 2,6 g N m⁻² d⁻¹ svarande mot en kväveavskiljning på 35–90 %.

Nio försöksserier med totalt 34 diskontinuerliga försök utfördes för att bedöma hastigheten för avlägsnande av ammoniumkväve vid olika koncentrationer och för att bestämma kinetiska parametrar. För beräkning av kinetiska parametrar användes tre olika metoder: Lineweaver-Burk, Woolf-Augustinsson-Hofstee och Hanes-Woolf.

Tester baserade på mätning av tryckökning orsakad av gasproduktion under kväveavskiljningsprocessen har använts som ett enkelt alternativ för att bedöma anammoxmikroorganismernas aktivitet.

Enstegsteknik med partiell nitrifikation/anammox förefaller att vara en möjlighet att kostnadseffektivt och med mindre miljöbelastning avlägsna kväve.

Summary

Experimental studies with deammonification, a new cost-effective treatment method to remove nitrogen from supernatant obtained from dewatering of digested sludge, have been done at a pilot-plant at the Himmerfjärden wastewater treatment plant (SYVAB).

Deammonification is a two-step process; in the first step about half of the influent ammonium nitrogen is oxidized to nitrite nitrogen (nitrification) while in the second step a reaction between formed nitrite and remaining ammonium takes place and nitrogen gas is produced (anammox). If compared with traditional nitrification and denitrification, the technology decreases the oxygen demand by 60 % and no organic material is needed for nitrogen gas formation. Those two steps of the process can be performed either in two separate reactors (two-step technology) or in the same reactor (one-step technology).

The report presents results from the experimental studies on one-stage technology performed in years 2006 and 2007. Kaldnes rings were used as a supporting material for the bacterial biofilm, with the inner layer of anammox bacteria supplied with nitrite by the outer layer of nitrification bacteria. A nitrification process needs high oxygen values while the anammox reaction takes place in an oxygen free environment. Therefore, the project focused on the role of oxygen in the deammonification process. The influence of a dissolved oxygen (DO) concentration on the nitrogen removal rates has been studied in many batch tests. Oxygen is probably the most critical parameter for deammonification, (as low oxygen values give low ammonium removal rates, while too high oxygen concentrations can damage anammox bacteria and cause nitrite oxidation to nitrate). Much work was laid on modeling of the one-stage process.

During the period of study, the influent ammonium concentrations varied from 360 to 950 g N m⁻³ (the average value 570 g N m⁻³). The effluent nitrate and nitrite concentrations were very low. The low values of nitrate nitrogen showed that nitrate formation was inhibited, while the low values of nitrite showed that the nitrification reaction was a rate limiting step for deammonification (it means that as soon as nitrite is created during nitrification process it is used by anammox bacteria). During twenty months of study, the average nitrogen load was 2.3 g ammonium m⁻² d⁻¹. The removed nitrogen was about 1.3 g N m⁻² d⁻¹ (the range from 0.8 to 2.6 g N m⁻² d⁻¹). The nitrogen removal varied from 35 to 90 % at a 1-day hydraulic residence time.

Nine series with altogether 34 batch tests have been performed to investigate the ammonium nitrogen removal rates at its different initial concentrations and to determine kinetic parameters. Three different methods for calculation of the kinetic parameters were used: Lineweaver-Burk, Woolf-Augustinsson-Hofstee and Hanes-Woolf.

Batch tests based on measurements of pressure increase, caused by produced nitrogen gas during a nitrogen removal process, were applied as a simple way to evaluate anammox bacteria activity.

One-stage technology with partial nitrification/anammox turned out to be a cost effective and environmentally suitable way for nitrogen removal.

1 Bakgrund

1.1 Kväveavskiljning vid svenska avloppsverk

Debatten om kvävet roll för recipientkvaliteten har i Sverige varit intensiv under åtminstone fyrtio år utifrån syrebehov vid nitrifiering, försurning vid nitrifikation, kvävet roll vid eutrofiering, ammoniaktoxicitet för fisk, möjlig bildning av nitrosoaminer, nitratackumulering i grundvatten, utsläpp av gaser med effekter på klimat och ozonskikt, kostnader för nitrifikation/kväveavskiljning, relativ roll av olika utsläppskällor till recipienten, punktutsläpp (kommuner, industrier), diffusa utsläpp (jordbruk, skogsgödsling, roll för våtmarker etc), relativ roll av olika länder vid utsläpp till gemensam recipient (t ex Östersjön), juridiska aspekter (t ex EU-krav), etc. Det kan knappast bedömas att någon ”koncensus” uppstått mellan olika åsiktsinriktningar – inte ens inom forskningsvärlden, myndigheter/intresseorganisationer eller olika expertutredningar t ex ”Eutrophication of Swedish Seas” (Boesch et al., 2006).

Många kommuner har idag utsläppskrav på kväve och dessa är normalt inriktade på årsmedelvärden på utsläpp av totalkväve och mer sällan utsläppshalter av ammonium. Kraven förefaller knappast komma att minskas i den närmaste framtiden utan snarare omfatta fler kommunala VA-verk. En rimlig bedömning är att en kommun med utsläppskrav knappast kan ”slippa ifrån” kväveavskiljningskrav från svenska myndigheter/EU inom närmaste decennium och åsidosättande av att uppfylla krav kan leda till kostnader i form av juridiska processer och eventuella böter. Detta betonas ytterligare av EU:s bedömning att bl. a. Sverige inte uppfyllt EU-direktivet om avloppsvattenrening. Forsknings- och utvecklingsverksamhet utifrån ett kommunalt perspektiv bör därför inriktas mot att bedöma att på bästa ekonomiska sätt åstadkomma kväveavskiljning utifrån uppställda krav och även på bedömning av framtida krav (t.ex. ökade utsläppskrav för vätskefasen, utsläpp av kväveoxider, eller hur kvävehaltigt slam skall hanteras, d.v.s. samspelet hur utsläpp från vätske-, gas-, eller fast fas kan behöva att bättre beaktas och utifrån en integrerad syn på kvävet kretslopp).

Ett flertal faktorer är av betydelse för att ekonomiskt minska kostnader för kväveavskiljning:

- Utbildning av personal (kompetent personal bedöms allmänt sett vara den mest effektiva metoden att minska kostnader för va-hantering)
- Effektivisering av processer så att vissa volymer kan friställas för andra reningsprocesser (t ex biologisk fosforavskiljning)
- Minskning av driftkostnader för syretillförsel (elförbrukning), organiska ämnen för heterotrof denitrifikation och övriga kemikalier (t ex för pH-justering)
- Effekt av eventuella kommande utsläppskostnader för föroreningar i utgående vatten
- Användning av ny teknik som anammox och anaerob nitrifikation, membranteknik (MBR) etc.

1.2 Deammonifikation med anammox – utveckling och potentiella fördelar

Anammox innebär mikrobiell oxidation av ammonium med hjälp av nitrit till kvävgas vid syrefria betingelser. På grund av cellsyntes bildas även mindre mängder av nitrat. Anammoxprocessen ses idag som en väsentlig process i kvävet kretslopp p.g.a:

- Processens stora roll för att avlägsna kväve i naturen (ca hälften av avlägsnat kväve i oceanerna anses bero på anammox)
- Processens stora potential inom reningstekniken för att mer kostnadseffektivt och energisnålt kunna avlägsna kväve (för närvarande främst tillämpning på ammoniumrika vatten med låg halt av nedbrytbart organiskt material t ex rejektvatten från avvattning av rötslam)

Forskningen i marin miljö har i Sverige främst skett vid Göteborgs universitet med Hulth som projektledare och bl.a. har publicerats en doktorsavhandling av Engström (2004). I avhandlingen påvisades bl.a. en stor kväveavgången p.g.a anammox i Skageraks djuphålur.

Reningsteknik med anammox har i Sverige främst studerats i ett samarbetsprojekt mellan KTH och SYVAB var till PURAC ställt en pilotanläggning till förfogande (förbättrad av SYVAB). Initiativtagare till projektet var Alf-Göran Dahlberg, SYVAB (vid den tidpunkten vd på SYVAB) och Per Johansson (vid den tiden vd på Purac). Projektledare för anammoxprojektet blev Jozef Trela (KTH) med Elzbieta Plaza, Bengt Hultman (KTH) och Jan Bosander (SYVAB) som aktiva rådgivare, medskribenter och handledare för forskarstuderande och examensarbetare. Forskarstuderanden har varit Grzegorz Cema, Luiza Gut (presenterat en licentiatavhandling) och Beata Szatkowska (presenterat en licentiatavhandling och doktorsavhandling) och mer än tio examensarbeten har utförts. Ett flertal artiklar har publicerats och därtill tre VA-FORSK rapporter med utförlig redovisning av resultat från pilotanläggningen på SYVAB (VA-FORSK-rapporter nr 2004-09, 2005-14 och 2006-15, se bilaga C).

Sett i ett 20-års perspektiv är sannolikt anammoxreaktionen den mest intressanta och revolutionerande nyvinningen i kunskapen om kvävet kretslopp (även vissa kemiska reaktioner som kemisk denitrifikation har nyligen kompletterat synen på kvävet kretslopp). Intresset för reaktionerna har ofta startat med att lösa kväveföreningar "försvunnet" p.g.a icke kända mekanismer (ofta misstolkat som analysfel) eller från teoretiska förutsägelser (t ex med bas från termodynamik tidigare redovisat av Broda, 1977). Det är naturligt att först när vissa empiriska observationer kompletterats med vetenskaplig dokumentation att en mer omfattande forskningsverksamhet startar med syfte till kommersialisering och fullskaleimplementering. Ny kunskap bemöts ofta i början med misstro, men idag börjar allt fler se betydelsen av anammoxreaktionen för kvävet kretslopp och potentialen för reningstekniken.

Tiden före 1990 har för anammoxreaktionen mest karakteriserats av empiriska studier av "oförklarad försvunnet" kväve men har även givit upphov till olika vetenskapliga studier. Efter 1990 startade en mer aktiv FoU-verksamhet kring anammox. Forskningen har schematiskt följt tre huvudspår:

- Förståelse av verksamma organismers biokemi, struktur och genuppsättning. När Marc Strous och medarbetare publicerade artikeln "Missing litotroph identified as new planctomycete" i Nature (1999) gavs en viktig vetenskaplig bas. Sedan dess har olika organismer identifierats och dess genomdata beskrivits (t ex artikel i Nature av Mark Strous och medarbetare "Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome, 2006). Planctomycetes speciella biokemi (t ex hydrazin- och hydroxylamin-metabolism) och gener för dess speciella cellmembran (ladderaner) håller alltmer på att bli klarlagda.
- Anammoxreaktionens betydelse i yttre miljö i mark och vatten. Betydande insatser har gjorts inom marin miljö där reaktionens betydelse inte enbart gäller kväveavlägsnande i oceaner och djuphålur i Skagerack utan även i sediment i havsvikar. I studie av Tal m. fl (2005) bedöms att anammox har en viktig roll i Chesapeake Bay Basin och att närvaro och aktivitet hos anammoxrelaterade Planctomycete i sedimenten ger ett ytterligare stöd för uppfattningen att dessa organismer är globalt spridda och finns även i Östersjön.
- Reningstekniska studier. Dessa har haft som utgångspunkt att bättre förstå anammoxreaktionen och nödvändiga försteg (främst partiell nitrifikation för att ge lämplig kvot nitrit-/ammoniumkväve för att åstadkomma anammoxreaktionen). Eftersom anammoxreaktionen har en betydande potential till kostnadsbesparingar har allt större insatser lagts på att kommersialisera processen och installera fullskaleverk (för närvarande finns fem fullskaleanläggningar för rejektvattenbehandling i Europa (Rotterdam, Hattingen, Strass, Glarnerland och Stockholmsregionen vid Himmerfjärdsverket).

Olika potentiella fördelar med deammonifikation har sammanställts i tabell 1-1 (se nästa sida).

1.3 Tidigare försök vid Himmerfjärdsverket

System med anammox har vid KTH körts sedan ca 6 år dels i en kontinuerlig laboratorieanläggning dels i samverkan med SYVAB i pilotskala. Resultat från pilotanläggningen finns redovisade i tre VA-FORSK rapporter (2004-09, 2005-14 och 2006-15). Första årens försök i pilotanläggning visade på svårigheter att etablera en anammoxkultur och även att kulturen kunde utsättas för hämningar, medan laboratorieanläggningen snabbare etablerade en verksam anammoxkultur.

I takt med bättre kunskaper bedöms det för närvarande inte vara svårt att etablera en anammoxkultur eftersom bakterierna är allmänt förekommande men med försumbar aktivitet om de inte får gynnsamma tillväxtsbetingelser (i princip tillsats av nitritkväve och ammoniumkväve i förhållandet 1,3:1 och under syrefria förhållanden och låg halt organiskt material för att undvika heterotrof denitrifikation). Vid sådana betingelser har anammoxbakterier inte konkurrens av andra bakterier. Tiden för uppstartning kan dock vara lång och förefaller vara t ex 3 månader för att få fram en laboratoriekultur om inte mindre mängd ymp

Tabell 1-1 Potentiella processtekniska fördelar med anammox

Faktor	Potentiell fördel
Syrebesparingar	Deammonifikationsprocessen (partiell nitritation och anammox) erfordrar enbart ca 40% av syrebehovet vid nitrifikation följt av denitrifikation.
Kemikaliebehov	En viktig egenskap hos anammox (partiell nitritation/anammox) är att inget organiskt material erfordras. Detta faktum gör anammox speciellt intressant för vatten med hög ammoniumhalt men låg halt av nedbrytbart organiskt material (t ex rejektvatten från avvattning av rötslam eller lakvatten). Fullständig nitrifikation av rejektvatten skulle erfordra tillsats av alkalitetshöjande ämnen och traditionell denitrifikation tillsats av nedbrytbart organiskt material.
El-förbrukning	Minskat syrebehov för anammox jämfört med traditionell kväveavskiljning ger möjligheter till inbesparingar av el-energi för luftning.
Utsläpp av lustgas	Anammoxreaktionen ger låga emissioner av lustgas. Däremot kan partiell nitritation leda till höga emissioner. Olika möjligheter finns att minska lustgasutsläppet
Koldioxidutsläpp	Rent stökiometriskt ger anammoxprocessen en liten nettominskning av koldioxidutsläpp p g a upptag av koldioxid vid cellsyntes.
Driftkostnader	Minskat syrebehov (och därmed minskat el-behov) och inget kemikaliebehov ger betydande möjligheter att minska driftkostnader vid partiell nitritation/anammox.
Kombinerad behandling	Behandling av rejektvatten från avvattning av rötslam skulle kunna kombineras med andra koncentrerade ammoniumrika strömmar t ex vatten från septiskt slam, urin, gödselvatten, lakvatten, vissa industriella vatten och vatten från sprängningsarbeten.
Behandling av vatten med låg temperatur	Möjligheter kan finnas att för vatten med låg temperatur koncentrera upp ammonium (via röt-kammare, jonbyte, utfällning som magnesiumammoniumfosfat, ammoniakavdrivning m m) och sedan behandla koncentrerad fas med partiell nitritation/ anammoxreaktionen.
Behandling av hela avloppsvattenflödet	För verk med behov av att tillsätta en yttre kolkälla för denitrifikation skulle det vara en fördel om viss kväveavskiljning kunde ske både vid behandling av rejektvatten och huvudströmmen för avloppsvattnet via anammoxreaktionen. Sannolikt skulle detta innebära en inympning av anammoxbakterier till huvudströmmen från ett separat behandlingssteg av rejektvatten.
Behandling av deponerat slam	Deponerat organiskt material som innehåller organiskt kväve kan vid nedbrytning frigöra ammonium-kväve. Återföring av nitrithaltigt vatten till sådana deponier (inkl vassbäddar) skulle kunna inducera anammoxreaktionen. Även inympning av anammox-organismer till våtmarker skulle kunna öka dessas kväveavskiljning (analogt med reaktioner i bottensediment).

tillförs. Sedan krävs upp mot något år för att etablera tillräcklig mängd för fullskaledrift. Den långa tiden har inte bedömts som ett allvarligt hinder. Vid nybyggnation av en anläggning för anammox är sannolika tiden för "diskussion-utredning-beslut-uppbyggnad-driftstart" mer än ett år och kostnader för uppodling av anammoxkultur i kubikmeter-skala under tiden har inte bedömts vara hög. Även om driftomläggning från traditionell nitrifikation/denitrifikation t ex i en SBR-anläggning för rejektvatten till partiell nitritation/anammox skulle ta något år innebär driftomläggningen en successiv besparing av driftkostnader i form av syretillförsel (el) och organiskt material. Vid eventuell driftstörning kan det gamla driftsättet återställas, men möjligheter finns att mycket snabbare åter erhålla partiell nitritation/anammox.

Under ca 3 år drevs pilotanläggningen som tvåstegsteknik, dvs första steget som partiell nitritation och andra steget med anammox. Fördelen är att man automatiskt får rätt betingelser för att avlägsna kväve ur rejektvatten. Oxidation av ammonium ger ett sänkt pH-värde (ned mot 6,5) och vid låg syrehalt hämmas nitratbildning. Rejektvattnets kvot alkalinitet/ammonium ger från första steget ett utgående förhållande mellan nitrit och ammoniumkväve kring 1,3. Ett efterföljande syrefritt steg leder till att anammoxreaktionen sker.

Enkelheten i att ha varje reaktion (partiell nitritation och anammox) i varsitt steg ledde i början till bedömningen att sådan teknik var att föredra, speciellt som starten av pilot-försöken utgick från enstegsteknik och svårigheter att etablera en kultur. Det som dock ledde till bedömningen att enstegsteknik var att föredra var:

- Anammoxreaktionen för att avlägsna ammonium var snabbare än ammoniumoxidationen till nitrit via nitritation. Samma volym skulle därför kunna användas för både partiell nitritation/anammox som för partiell nitritation.
- Lågt pH-värde i första steget gynnar lustgasbildning och även korrosion (betong, utrustning etc) (partiell nitritation) medan kombination av partiell nitritation/anammox möjliggör drift vid högre pH-värden.

Enstegsteknik innebär att ett inre lager åstadkommer anammox och ett yttre lager partiell nitritation vid användning av bärarmaterial som Kaldnes. Detta kan leda till problem med att hålla lämplig syrehalt utanför Kaldnesmaterialet. Nitritation gynnas av ökande syrehalt medan anammoxreaktionen sker utan närvaro av syre.

Kväveavlägsnande ur rejektivatten med partiell nitritation/anammox kan ske snabbare än traditionell nitrifikation/denitrifikation och kan kontrolleras med mätning av konduktivitet, pH-värde och syrehalt. Detta gäller för både en- och tvåstegsteknik.

Drifterfarenheter från pilotanläggningen vid Himmerfjärdsverket har gett goda kunskaper om hur deammonifikationen fungerar och hur den kan säkerställas och övervakas. Enbart vid KTH, institutionen för mark- och vattentechnik har därtill tagits fram en allmän kunskapsbas med flera publicerade arbeten (bilaga C).

Den tidigare redovisningen har visat att:

- Överblivna/friställda volymer kan anpassas till partiell nitritation/anammox
- Redan använda volymer för rejektivattenbehandling (ca 15 avloppsverk i Sverige) kan därmed omformas till deammonifikation
- Betydande kostnadsbesparingar kan erhållas med hänsyn till luftningsbehov och användning av organiskt material (inköp av organisk kolkälla sker vid ca 15% av de kommunala avloppsverken och förutom kostnader även miljöeffekter som ökat koldioxidutsläpp och ökad slamproduktion)
- Partiell nitritation/anammox kan styras/övervakas med relativt enkla mätningar av pH, konduktivitet, alkalinitet och syrehalt
- Partiell nitritation/anammox kan innebära betydande kostnadsbesparingar för anläggningar med krav på kväveavskiljning

1.4 Projektmålsättning

Tidigare försök har visat att betydande fördelar finns med användning av enstegsteknik för deammonifikation jämfört med tvåstegsteknik (med ett separat steg först för nitritation och följt av ett separat steg för anammoxreaktionen). Främsta orsaken var att enstegstekniken kräver ungefär samma volym som första steget (nitritation) vid tvåstegsteknik.

Huvuddelen av projektet avsåg att få fram underlag för att förstå, utveckla och dimensionera enstegsteknik utifrån resultaten från pilotanläggningen och speciellt utifrån diskontinuerliga försök i laboratorieskala.

Enstegsteknik hade vid tidigare rapportering endast studerats under ett halvår (VA-FORSK rapport nr 2006-15) och blev en bas för att motivera fortsatta studier. Dessa studier hade visat att syrehalten sannolikt är den svåraste parametern att kontrollera vid deammonifikation eftersom låg syrehalt ger låg hastighet för oxidationen av ammonium, medan för höga syrehalter kan ge upphov till oxidation av nitrit till nitrat och kunna hämma anammoxreaktionen. Även ammonium- och nitrithalt påverkar starkt deammonifikationshastigheten.

Projektmålsättningen kom därför att koncentreras på:

- Diskontinuerliga experimentella studier och modellering av inverkan av syrehalten på deammonifikationshastigheten
- Diskontinuerliga experimentella studier och modellering av samverkan mellan ammonium- och syrehalt
- Diskontinuerliga experimentella studier och modellering av samverkan mellan ammonium- och nitrithalt

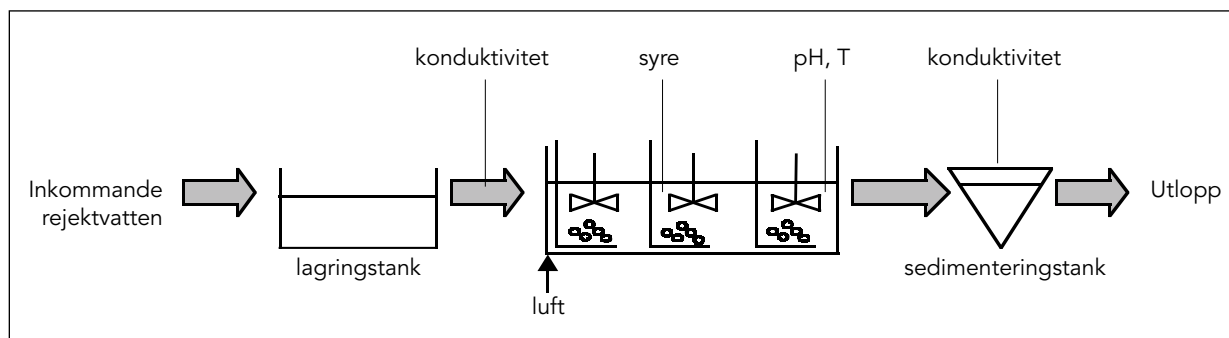
Följande målsättningar bedömdes därtill vara viktiga:

- Uppföljning av driftresultat från pilotanläggningen
- Användning av kaldnesringar med biofilm som material för de diskontinuerliga experimentella försöken
- Utveckling av enkel utrustning för att mäta volym bildad kvävgas som möjlighet att beskriva reaktionsförlopp
- Bedömning av bildad lustgasmängd vid deammonifikation
- Förslag till deammonifikationssystem med både kontroll på vätskeflöden, luftflöden och uttaget slam

1.5 Pilotanläggning vid Himmerfjärdsverket

En reaktor (MBBR) med en total volym på 2,1 m³ har använts vid Himmerfjärdens reningsverk. Reaktorn var fylld till 50 % med Kaldnesringar som bärare för biofilm. Därmed erhöles en skyddad yta på 250 m²/m³. Kaldnesringarna i reaktorn hölls i rörelse av en vertikal omrörare och lufttillförsel från botten av reaktorn. Med hjälp av uppvärmning hölls temperaturen över 20° C. Reaktorn försörjdes kontinuerligt med rejektivatten som kom direkt från avvattning av rötat slam. En skiss över pilotanläggningen visas i figur 1-1.

Under försöken samlades prover in från inflöde och utflöde vilka analyserades med avseende på oorganisk kväveform, alkalinitet, totalkväve och COD. Dessutom övervakades processen genom mätning av följande parametrar: flödeshastighet, pH, temperatur, konduktivitet och löst syre i vätskefasen. Biofilmtjockleken uppmättes dessutom på bärarmaterialet.



Figur 1-1 Flödesschema för pilotanläggningen med enstegs partiell nitrifikation och anammoxprocess.

2 Försöksresultat – enstegsprocess

2.1 Driftparametrar

Karakteristik av fysiska parametrar spelar en viktig roll i övervakning och kontroll av deammonifikationsprocessen. Tabell 2-1 visar en statistisk utvärdering av uppmätta parametrar under driften av pilotanläggningen.

Tabell 2-1 Driftparametrar i reaktorn – statistisk utvärdering.

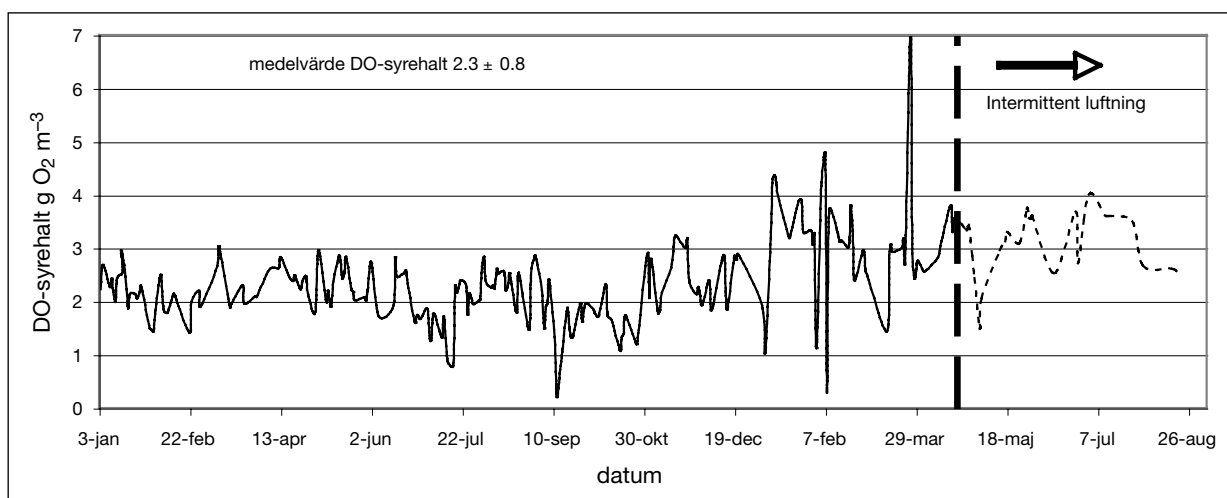
	pH		Syre ¹ g O ₂ m ⁻³	Temp. °C	Konduktivitet mS cm ⁻¹	
	In	Ut	Reaktor	Reaktor	In	Ut
Medelvärde	7,84	7,88	2,34	24,2	5,72	2,94
Stand. avvik.			0,8	2,6	0,75	0,71
Minimum	7,4	6,9	0,2	17,0	1,60	1,46
Maximum	8,3	8,6	7,1	31,5	7,38	5,24
n	268	280	227	289	256	264

1) Data från period med kontinuerlig luftning.

Löst syre

Löst syrehalt (DO) uppmätt under försöksperioden (figur 2-1) är den mest känsliga parametern för en simultan partiell nitritation/anammoxprocess.

Löst syrehalt är en av de mest viktigaste parametrarna som inverkar på kväveavskiljningsprocessen. Då ammoniumkvävehalten i vätskefasen är mycket högre än syre- eller nitritkvävehalten kommer ammoniumdiffusion ej att vara begränsande för processen. Nitrit produceras i ett yttre lager av nitrifierare, men konsumeras i huvudsak genom anammox i ett inre lager, vilket gör att syre därmed är den i huvudsak begränsande faktorn som styr hastigheten för den partiella nitritation/anammoxprocessen i biofilmsreaktorn. Emellertid skall det beaktas att löst syre även medför inhibition av anammoxprocessen. Vid höga värden på syrehalten kan processens effektivitet signifikant reduceras.



Figur 2-1 Variation av löst syrehalt i reaktorn (från 22 april utfördes luftningen intermittently).

Medelvärde för löst syrehalt under driftsperioden fram till 21 april var $2,3 \pm 0,8 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$. En stor variation, som kan observeras i figur 2-1, orsakades i huvudsak av att centrifugerna havererade, vilket gav stopp i luftarna. Efter 22 april testades ett intermitterant luftningssystem med cykliska på- och avslag av luftningssystemet. Systemet kördes med 35 minuters luftning och 25 minuter utan luftning. Efter 4 juli ändrades cyklerna till 30 minuters luftning och 30 minuter utan luftning. Medelsyrehalten i samband med luftning var $3,1 \pm 0,6 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$. Under denna period var syrevärdet mer stabilt trots att flera haverier inträffade i pilotanläggningen.

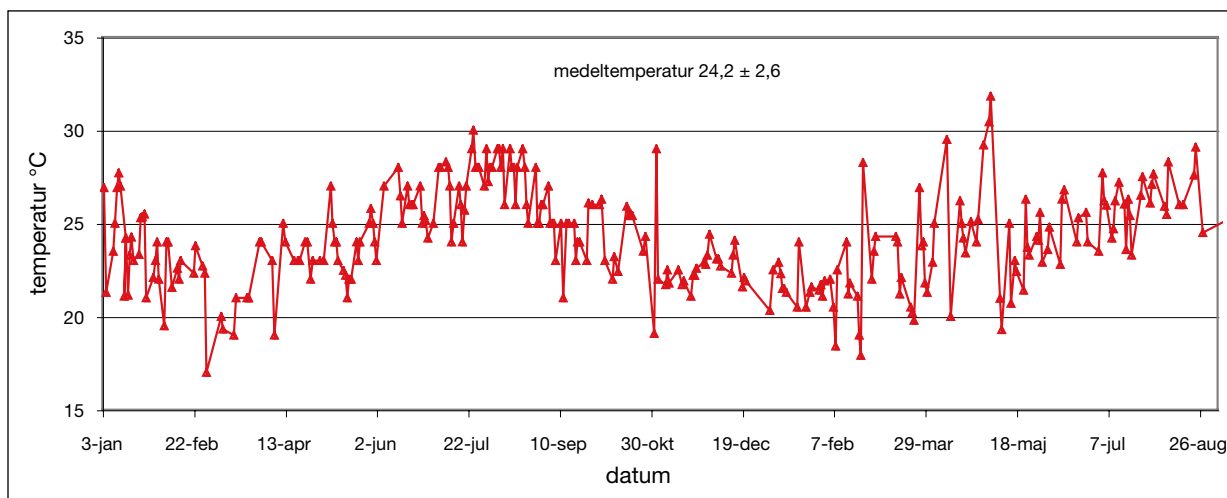
Temperatur

Temperatur är en annan viktig faktor som påverkar biologiska processer. Den är speciellt viktig för anammoxprocessen som har en optimal temperatur vid en nivå på 37°C . I tidigare försök kördes pilotanläggningen vid temperaturer på över 30°C . Emellertid, då det visades att anammoxprocessen kan köras vid temperaturer i intervallet $20\text{--}35^\circ \text{C}$ krävde processen ingen extra uppvärmning. För att utröna hur systemet kan arbeta vid normal temperatur på inkommande rejeckt-vatten sänktes temperaturen gradvis från ca 30°C till $20\text{--}25^\circ \text{C}$. Extra uppvärmning användes endast under vinterperioden för att hålla temperaturen stabil. Variationen av temperaturen i reaktorn visas i figur 2-2.

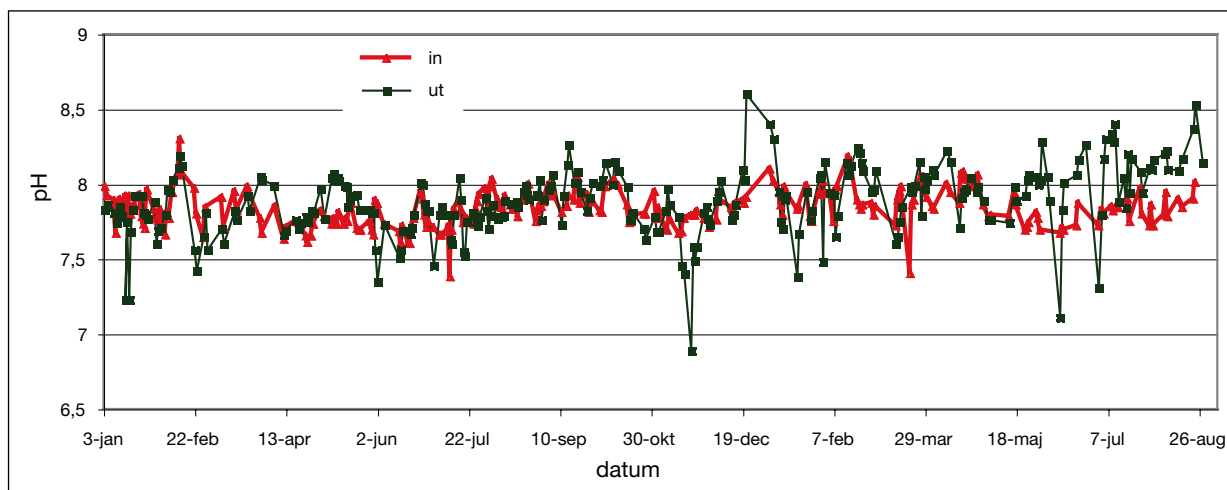
Medeltemperaturen låg på $24,2 \pm 2,6^\circ \text{C}$. De stora fluktuationer som observerades mellan 12 februari och 15 maj berodde på haverier i uppvärmningsutrustningen. I början av maj stängdes uppvärmningen av och systemet arbetade vid normal temperatur för inkommande rejeckt-vatten. Den observerade ökningen i driftstemperatur beror på ökande utomhustemperatur under sommaren, vilket påverkade temperaturen i pilotanläggning.

pH

Under driftsperioden uppmättes en minskning av pH-värdet. Vid den partiella nitreringsreaktionen observeras normal en stor minskning i pH-värdet, medan ökat pH-värde beror på cellsyntes vid anammoxre-



Figur 2-2 Variation av temperaturen i reaktorn.



Figur 2-3 Variation i pH-värde i inflöde och utflöde från reaktorn.

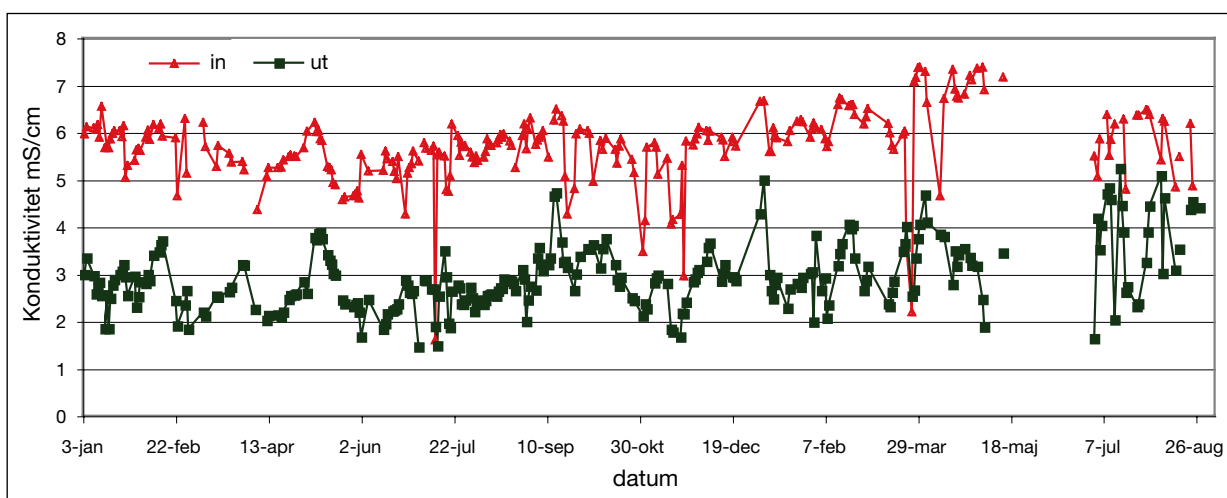
aktionen. Simultana processer resulterar i jonkompensering och därför blir pH-minskningen för en-stegssystem minimal. Variationen i pH-värde i inflöde och utflöde från reaktorn visas i figur 2-3.

pH-nivån var ganska konstant med ett medelvärde på 7,8 i inflödet till reaktorn och 7,9 i utflödet från systemet. Tillfälliga minskningar av pH-värdet i utflödet beror i huvudsak på stopp i inflödet till pilotanläggningen.

Konduktivitet

Processen övervakades även med konduktivitetsmätning då det har visat att det är en bra parameter för processövervakning (figur 2-4).

Avlägsnande av de två viktiga samexisterande jonerna i rejecktvattnet, ammonium och vätekarbonat, resulterade i en konduktivitetsminskning. Minskning i konduktivitetsvärde i reaktorn är ett resultat av att ammonium oxideras till nitrit samtidigt som alkaliniteten förbrukas i nitreringsprocessen och kväveförluster sker vid anammoxprocessen. Det kan observeras att kurvorna för konduktivitetsvärdet i inflödet och utflödet löper parallellt. Under perioden från 17 maj till 2 juli gjordes inga mätningar p.g.a fel hos konduktivitetsmätaren.

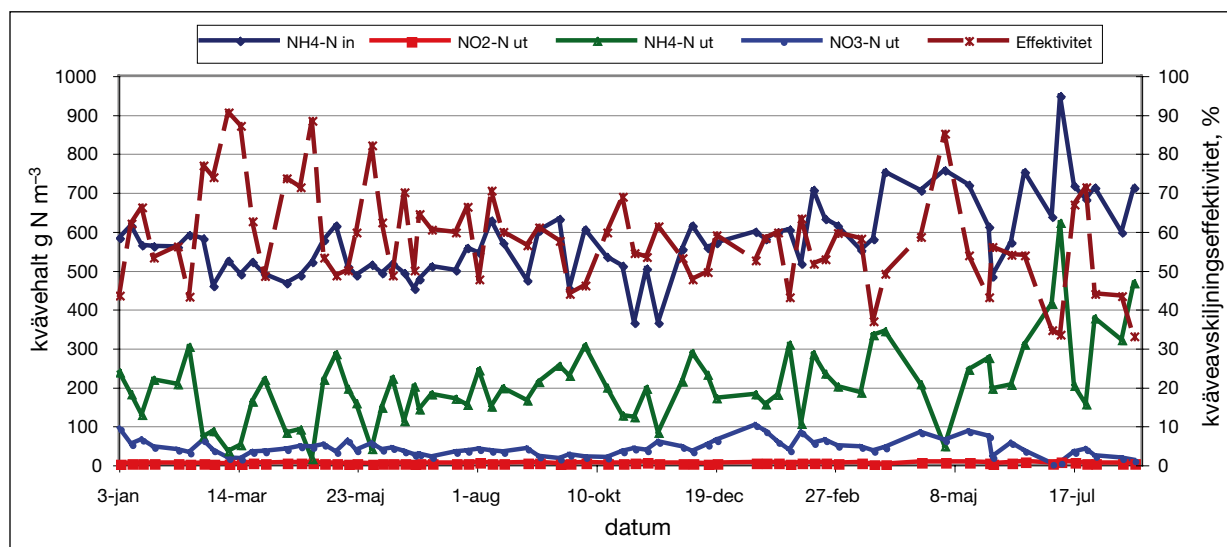


Figur 2-4 Variation i konduktivitet i inflöde och utflöde från reaktorn.

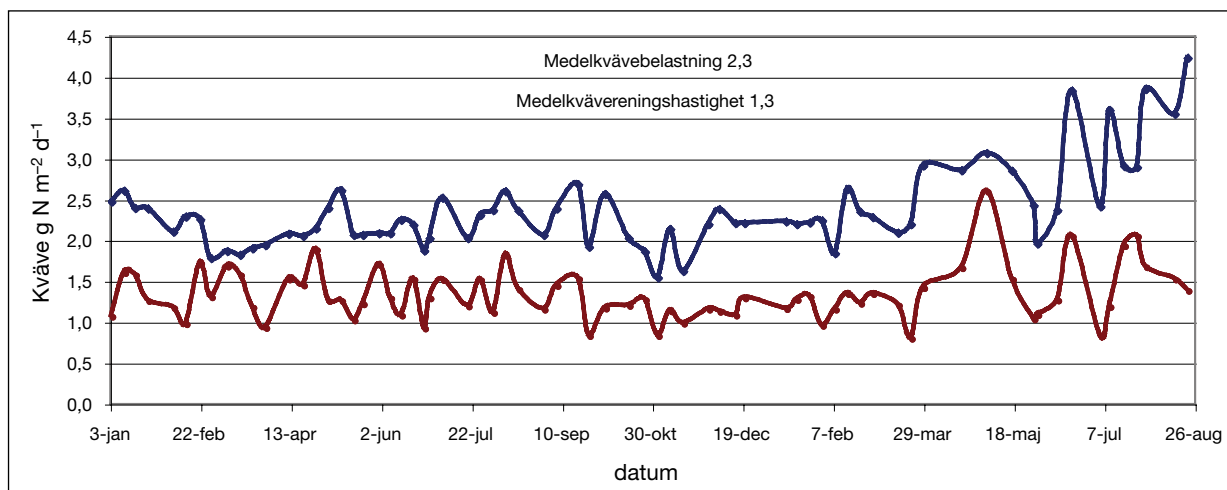
2.2 Kväveomsättningar

Den partiella nitrifikationen och anammoxprocessen äger rum i samma reaktor. Systemet försörjdes med rejektvatten som innehöll en hög halt av ammonium som varierade från 362 till 945 g $\text{NH}_4\text{-N m}^{-3}$ med ett medelvärde på $571,4 \pm 96,7$ g $\text{NH}_4\text{-N m}^{-3}$. Under processen oxiderades ammonium delvis till nitrit som reagerade med ammoniumåterstoden till kvävgas och nitrat. Den totala oorganiska kväveavskiljningen för hela perioden var i medeltal 58 % med maximumvärden på 90 %. Samtidigt uppgick minskningen av ammoniumkväve till 66 %. Medelvärdet för ammoniumkväve i utflödet från reaktorn var $201,7 \pm 102,2$ g $\text{NH}_4\text{-N m}^{-3}$. Under driftsperioden producerades 41,2 g $\text{NO}_3\text{-N m}^{-3}$ vilket är ca 11,1 % av avlägsnat ammoniumkväve. Detta värde är mycket nära det stökiometriska, som är 11 %. I figur 2-5 visas kvävevariationer och processeffektivitet i den partiella nitrifikation/anammoxprocessen.

För försöksperioden sattes uppehållstiden till 1 dygn och ammoniumkvävebelastningen var $2,3 \pm 0,3$ g $\text{N m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$. Vid denna fas uppmättes en ammoniumkvävehalt på över 200 g $\text{NH}_4\text{-N m}^{-3}$ i utflödet. Detta orsakades i huvudsak av tekniska problem som inget inflöde, ineffektiv avvattning vid centrifugering och därav följande igensättning av rör både i pilotanläggning och det stora reningsverket. För denna period varierade avskiljningshastigheten omkring $1,3 \pm 0,3$ g $\text{N m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$ (figur 2-6). Vid slutet av augusti sänktes HRT till 16 timmar vilket resulterade i en ökning av kvävebelastningen till $3,9$ g $\text{N m}^{-2} \text{ dag}^{-1}$, men den ökade belastningen hade inte någon betydelsefull effekt på hastigheten för kväveavskiljningen.



Figur 2-5 Kvävevariation och processeffektivitet i den partiella nitrifikation/anammoxprocessen

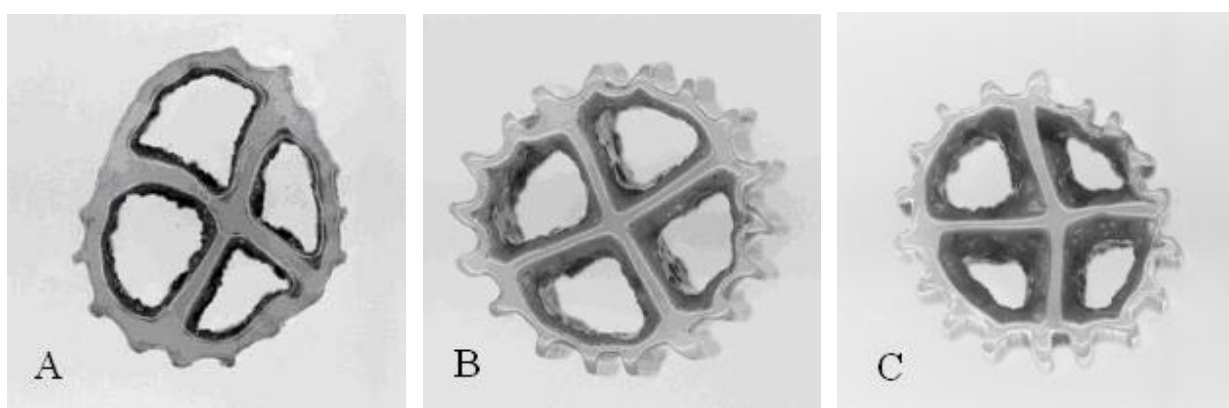


Figur 2-6 Kvävebelastning och kväveavskiljningshastighet.

2.3 Kontroll av biofilmtjocklek

Kontroll av biofilmtjocklek är en viktig aspekt för stabil drift av en biofilmsreaktor varför även biofilmtjockleken studerades under försöksperioden. Tre mätningar genomfördes i februari 2006, oktober 2006 och februari 2007. En ökning i biofilmtjockleken observerades under denna tid. Vid början av februari 2006 var den genomsnittliga biofilmtjockleken 0,27 mm och den ökade till 0,43 mm i genomsnitt i oktober 2006 för att ytterligare öka till 0,77 mm efter ett års försökstid. I figur 2-7 A, B och C kan förändringen i biofilmtjocklek observeras.

Ökningen i biofilmtjocklek gav inga resultat i form av vare sig ökad kväveavskiljningshastighet eller kväveavskiljningseffektivitet. Dessutom observerades en liten minskning av kväveavskiljningshastigheten år 2007 jämfört med 2006. Det är troligt att andra parametrar som kvävebelastning, temperatur och syrehalt har den huvudsakliga inverkan på kväveavskiljningen i reaktorn.



Figur 2-7. Fotografier som visar förändringen i biofilmtjocklek under driften av pilotanläggning;

A februari 2006,

B oktober 2006

C februari 2007.

3 Diskontinuerliga försök

3.1 Inledning

Anammoxreaktionen styrs av reaktionen mellan ammonium (energi-källa) och nitrit (elektronacceptor). Därtill kommer vid en enstegsprocess försteget till anammox med partiell nitrifikation där ammoniumhalt (energi-källa) och syrehalt (elektronacceptor) är huvudfaktorer för reaktionen. Aktivitetsmätningar på deammonifikationsprocessen kommer att både reflektera partiell nitrifikation och anammoxreaktionen. Aktivitetsmätningar på Kaldnesringar med ett yttre lager för nitrifikation och ett inre lager med anammox kan därför som första ansats skrivas:

$$\text{Aktivitet} = f(\text{ammoniumhalt, syrehalt, nitrithalt})$$

För en gynnsam deammonifikationsprocess krävs sedan hänsyn till olika andra faktorer som hämning (syrehalt på anammox, hög nitrit-halt på anammox samt andra hämningsfaktorer som hög halt fri salpetersyrighet etc) och önskemål om att undvika att en stor andel av kvävet oxideras via nitrit till nitrat samt att undvika sidoreaktioner som bildning av lustgas.

Baserat på enzymkinetik utvecklade Michaelis-Menten en enzymmodell för oxidation av olika substrat. Samma matematiska samband användes senare av Monod för nedbrytning av organiskt material med bakterier och numera som allmän modell för nedbrytning av energirika ämnen (organiskt material, ammonium, nitrit etc) med hjälp av en elektronacceptor (syre, nitrat, nitrit etc).

För i övrigt konstanta betingelser kan ett Monod-samband skrivas som:

$$V = \frac{V_{\max} * S}{K_m + S} \quad (1)$$

Där V = aktivitet för deammonifikationen
(i rapporten som g N/(m² d)

S = substrathalt (i rapporten antingen ammonium eller nitrit som energikällor eller syre och nitrit som elektronacceptorer)

$V_{\max}$ = maximal aktivitet för deammonifikationen (mätt som ammoniumkväve, nitritkväve, totalt oorganiskt kväve eller producerad kvävgasmängd) (i rapporten som g N/(m² d)

K_m = halvmättnadskonstant, g N/m³ alternativt g O₂/m³ (mätt som ammonium, syre- eller nitrithalt)

Monodsambandet (formel 1) kan överföras till linjära samband som kan användas för bestämning av konstantvärden. Dessa samband (som kan tillämpas både på Michaelis-Mentens enzymmodell och monod-samband) redovisas nedan och har fått namn efter dem som först publicerat sambanden: Lineweaver-Burk (ekvation 2), Hanes-Woolf (ekvation 3) och Woolf-Augustinsson-Hofstee (ekvation 4).

$$\frac{1}{V} = \frac{K_m}{V_{\max} * S} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (2)$$

$$\frac{S}{V} = \frac{1}{V_{\max}} S + \frac{K_m}{V_{\max}} \quad (3)$$

$$V = - \frac{K_m * V}{S} + V_{\max} \quad (4)$$

Biofilmprocessen är en av de biologiska reningsprocesser som använder fastsittande mikroorganismer och renar avloppsvatten genom användning av mikrober fästade på en fast yta som hålls i kontakt med avloppsvatten (Iwai och Kitao, 1994). Ett biofilmsystem med Kaldnesringar som bärmaterial användes i dessa försök för att utveckla bakterier som kan utföra både partiell nitrifikation och anammoxprocess. Avloppsreningssystem med biofilm ger basen för optimering av den volymberoende omvandlingskapaciteten. Reaktorer med biofilm kan garantera lång biosuppehållstid även om den hydrauliska uppehållstiden är kort. Detta gör dem speciellt användbara när reningen kräver långsamväxande organismer med låg biomassaproduktion (som anammoxbakterier). I enstegs deammonifikationssystem kan båda typer av bakterier, nitrifierare och anammox samexistera i en reaktor där syrerika och syrefria zoner finns vid olika biofilmsdjup (Sliekers et al., 2003). Utformning av luftarutrustning och reaktorutformning bestämmer överföringshastigheten för luft till vätskefasen. Överföringen från vätskefasen över ett gränsskikt till biofilmen begränsar syreöverföringen till bakterierna (van Hulle et al., 2003). I den rörliga bäddbioreaktorn har syrekonsentrationen en stor inverkan på nitrifikationshastigheten eftersom syrehalten ofta är hastighetsbegränsande (Hem et al., 1994). Dessutom förefaller nitritproduktionen vara hastighetsbegränsande steg för anammoxprocessen i ett enstegssystem eftersom nitrithalten är mycket låg då nitrit förbrukas i samma takt som den produceras.

I deammonifikationsprocessen produceras kvävgas och mätning av dess volym kan vara ett sätt att mäta anammoxbakteriernas aktivitet. Diskontinuerliga försök med övervakning av producerad gas med Mariotteflasksystem är inte tillräckligt känsliga för att mäta mängden producerad gas. En annan metod är baserad på mätning av tryckökning orsakad av gasproduktion under försöket. Genom att använda trycksensorer kan en liten tryckökning mätas korrekt (Dapena Mora, 2007). Kväveproduktionshastighetstest baserad på mätning av gastryck är ett verktyg som kan användas som ett enkelt alternativ för att bedöma anammoxorganismernas aktivitet. Sådana försök har framgångsrikt genomförts vid denitrifikation (Buys et al., 2000). Applikationer av dessa försök tillåter skapande av en enkel metod för att bedöma specifik aktivitet för anammoxbakterierna.

Diskontinuerliga aktivitetsmätningar kan utvärderas med olika metoder. Den teknik som utnyttjades för att studera aktivitet för deammonifikation (ammonium och syrehalt) var uppmätt halt av olika organiska kvävefraktioner (ammonium, nitrit och nitrat) som funktion

av tiden. Vid studier av inverkan av nitrithalt uppmättes producerad gasmängd (reaktionen mellan ammonium och nitrit producerar kvävgas).

3.2 Beskrivning av försöksmetodik

Ammoniumavskiljningshastighet vid olika initialhalter av ammonium

Flera serier av diskontinuerliga försök utfördes med det primära målet att beräkna hastigheten för avlägsnande av ammoniumkväve vid olika koncentrationer och att bestämma kinetiska konstanter.

Kaldnesringar med biofilm erhöles från reaktorn i den kontinuerligt arbetande pilotanläggningen vid Himmerfjärdsverket. Varje diskontinuerligt försök utfördes i ett kärl med 1 liters arbetskapacitet, som fylldes upp till 50 % av sin volym med Kaldnesmaterial. I reaktorkärllet erhöles en effektiv specifik biofilmsyta på 0,25 m² per 1 dm³. Därefter hällades vätska från pilotanläggningen över Kaldnesmaterialet och kärlet placerades i ett vattenbad för att hålla temperaturen konstant. Kärlet var utrustat med magnetisk omrörning för att erhålla omrörning av Kaldnesbärarna. Prov togs enligt följande: ”långa försök” – efter 0, 15, 30, 45, 60, 80, 100, 120 minuter (förutom 9-e serien där prov togs var 20-e minut); ”korta försök” – efter 0, 5, 20, 30, 40 minuter efter det att försöket startats. Prov togs från försöksskärlet med injektionsnål som sedan filtrerades med förfilter och ett 0,45 µm filter. Prov analyserades för ammonium, nitrit- och nitratkväve med TECATOR-AQUATEC 5400 ANALYCER. Parallellt med provtagningen mättes pH, DO, konduktivitet och temperatur. Koncentrationen av suspenderat material (SS) och flyktigt suspenderat material (VSS), mättes i början av varje försök. Experimenten utfördes vid en koncentration av löst syre motsvarande den i bioreaktorn – ca 2 g O₂ m⁻³.

Inverkan av syrehalten på kväveavskiljningshastigheten

Inverkan av halten löst syre på kväveavskiljningshastigheten studerades i en serie med 20 diskontinuerliga försök. Försöken utfördes i fyra parallella kärl med 1 liters arbetskapacitet, som fylldes upp till 50 % med Kaldnesmaterial erhållna från pilotanläggningen vid Himmerfjärdsverket. Alla försök utfördes i vattenbad för att hålla temperaturen konstant vid 25° C. Processen studerades vid olika syrehalter inom intervallet 0,5–4 g O₂ m⁻³. Före försöken hölls rejektvatten och Kaldnesringar från reaktorn under omrörning i 24 timmar utan substrattillförsel för att avlägsna substrat och svälta bakterierna. Efter 24 timmar, tillfördes den mängd NH₄Cl-lösning som krävdes för att återfå initial ammoniumhalt. Tillsammans med provtagning mättes syrehalter, pH och konduktivitet.

Uppmätning av produktionshastighet av kvävgas

Alla försöksserier utfördes på medium erhållit från pilotanläggning vid Himmerfjärdsens avloppsreningsverk och som svälts i en dag. En dag

före varje försöksserie, togs medium med Kaldnesbärare från pilotanläggningen och placerades i ett vattenbad för att hålla temperaturen konstant. Mediet rördes om kontinuerligt utan någon luftning för att motverka hämning av anammoxprocessen av syre. Då nitrithalten alltid var för låg för att erhålla förhållande på 1:1,3 mellan N-NH₄ och N-NO₂ tillsattes natriumnitritlösning för att uppnå detta. Det omrörda mediet lämnades därefter att stå över natten. Försöken utfördes i hermetiskt tillslutna kärl. Varje försök började med att 80 ml medium och 50 Kaldnesringar sattes i en liten flaska. För att undvika att nitrifierare bidrar till att förbruka substratet tillsattes både natriumklorat och allylthiourea till mediet i mängderna 17 mM respektive 43 mM. Den lilla flaskan tillsluts omedelbart med ett lock försedd med två kanyler. Genom den ena tillfördes kvävgas för att driva av syre vilket ger anoxisk miljö. Flaskan placerades i en magnetisk omrörare. Därefter tillfördes substrat (NH₄Cl och NaNO₂). Därefter anslöts den ena kanylen till en tryckmättningsanordning och den andra förslöts med parafilm. Försöket varade i 10 minuter med mätning var 30 sekund. För att eliminera misstag bestod varje försöksserie av tre repeterade försök.

Före försöket kalibrerades tryckmättningsanordningen. Detta gjordes genom att injicera en given volym luft till en liten flaska och avläsa det värdet som trycket inducerade hos anordningen (givet i mV). Åtskilliga kalibreringar utfördes och resultatet plottades på ett diagram. Utifrån ekvationen för den plottade trendlinjen beräknade under försöket producerad kvävgasvolym genom att använda den ideala gaslagen.

3.3 Försöksresultat

Ammoniumavskiljningshastighet vid olika halter av ammonium

Försöken delades upp i huvudserier som utfördes under olika perioder. Serie I till IV utfördes under september 2006 och serie V till VIII utfördes i april 2007. Orsaken till denna uppdelning var att kontrollera reaktorkinetiken under långtidsanvändning av deammonifikationsprocessen i en pilotanläggning med verkligt avloppsvatten.

Tabell 3-1 visar koncentrationen av suspenderat material (SS) och flyktigt suspenderat material (VSS), som mättes i alla försöksserier förutom serie 5 och 9.

I tabell 3-2 finns resultat samlade från alla utförda diskontinuerliga försök med olika initialhalter av ammonium.

Tabell 3-1 Koncentrationen av suspenderat material (SS) och flyktigt suspenderat material (VSS), före försöksserie.

Parameter	Enhet	Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV	Medelvärde	Standard-avvikelse
SS	g m ⁻³	135,0	211,7	198,3	211,7	189,2	36,7
VSS	g m ⁻³	115,0	181,7	168,3	188,3	163,3	33,3
VSS/SS	–	0,85	0,86	0,85	0,89	0,86	0,02
Parameter	Enhet	Serie I	Serie II	Serie III	Serie IV	Medelvärde	Standard-avvikelse
SS	g m ⁻³	–	90,0	119,6	112,7	107,4	15,5
VSS	g m ⁻³	–	88,0	116,9	105,9	103,6	14,6
VSS/SS	–	–	0,98	0,98	0,94	0,96	0,02

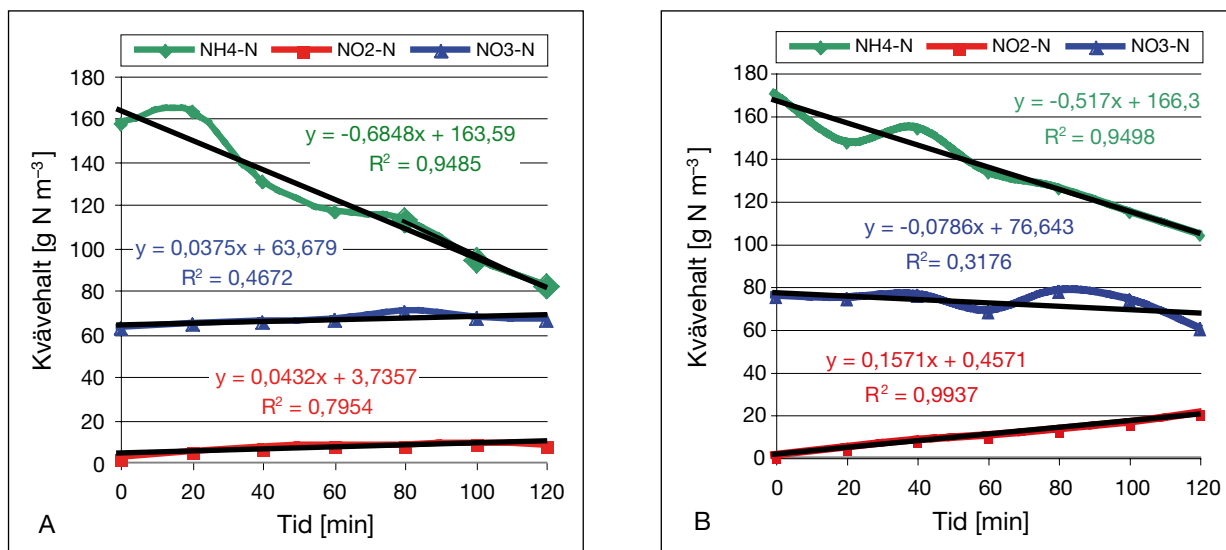
Tabell 3-2 Genomsnittstemperatur, syrehalt under batchförsök, begynnelsehalt av $\text{NH}_4\text{-N}$ och uppnådd avskiljningshastighet av ammoniumkväve.

Försök nr	Försöks-serie	Initial $\text{NH}_4\text{-N}$ halt g m^{-3}	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Syrehalt g m^{-3}	Avskiljningshastighet $\text{g NH}_4\text{-N m}^{-2} \text{ dygn}^{-1}$
1	I	18,7	25,4	2,7	0,83
2		37,8	25,4	2,5	1,16
3		58,4	24,3	2,2	0,96
4		75,2	24,3	2,5	1,27
5	II	25,5	25,9	2,2	0,86
6		40,0	25,9	2,3	1,03
7		54,3	25,3	2,2	1,20
8		79,5	25,3	2,1	1,42
9	III	47,8	24,5	2,1	2,63
10		44,1	24,5	2,1	2,26
11		64,5	24,2	2,2	2,47
12		66,0	24,1	2,0	2,64
13	IV	22,9	24,4	2,5	1,67
14		22,8	24,4	1,9	1,54
15		57,2	24,2	2,4	2,37
16		47,1	21,0	1,9	2,46
17	V	5,1	23,8	3,0	0,44
18		15,8	23,8	2,9	1,39
19		40,9	23,2	3,0	1,95
20		67,2	23,2	3,2	2,75
21	VI	12,8	23,3	4,7	0,40
22		19,3	23,3	4,4	0,73
23		36,5	23,2	4,3	1,10
24		58,6	23,2	3,8	1,33
25	VII	13,0	23,6	3,7	0,59
26		19,6	23,6	3,6	1,15
27		40,9	23,2	3,4	1,71
28		57,8	23,3	3,1	2,43
29	VIII	7,6	21,4	2,9	0,22
30		15,6	21,4	3,4	0,44
31		57,2	21,7	2,3	0,89
32		66,2	22,0	2,9	0,92
33	IX	158	23,7	2,6	3,94
34		169,5	23,9	2,4	2,98

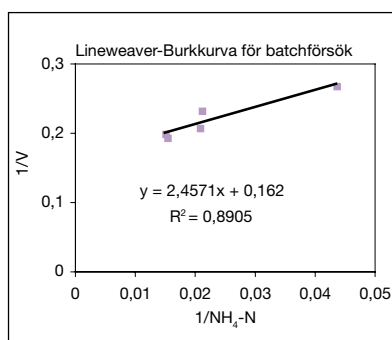
De 2 timmar långa batchförsöken utformades för att utvärdera hastigheten för avlägsnande av ammoniumkväve (Figur 3-1). Under det "långa" batchförsöket, togs prov i femton eller tjugo minuters intervall, och det tycktes som hastigheten för avlägsnande av ammoniumkväve var nästan konstant. Denna observation bekräftades ej i "korta" försök, med mer frekvent provtagning i början. Därför kan endast "korta" försök ge svar på de kinetiska parametrar som gällde för deammonifikationsprocessen.

Figurerna 3-2 till 3-4 visar exempel på kinetiska parametrar bedömda med användning av de tre olika metoderna: Lineweaver-Burk, Hanes-Woolf och Woolf-Augustinsson-Hofstee. För varje metod erhöles en mycket hög korrelationskoefficient.

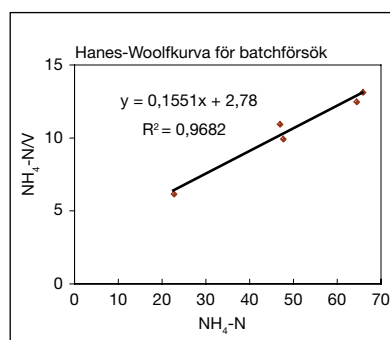
Den kinetiska konstanten beräknad för varje metod visas för september 2006 i tabell 3-3 och för april 2007 i tabell 3-4.



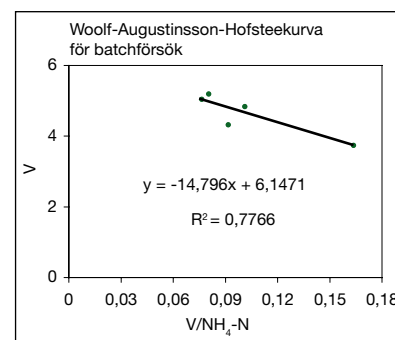
Figur 3-1 Kväveomvandlingar vid diskontinuerliga försök: A) Försök Nr 33. B) Försök Nr 34.



Figur 3-2
Lineweaver-Burk anpassad till
aktiviteten av en enstegs
deammonifikationsprocess



Figur 3-3
Hanes-Woolf anpassad till
aktiviteten av en enstegs
deammonifikationsprocess



Figur 3-4
Woolf-Augustinsson-Hofstee anpas-
sad till aktiviteten av en enstegs
deammonifikationsprocess

Tabell 3-3 Kinetiska parametrar för batchförsök utförda i september 2006 med användning av Lineweaver-Burk, Hanes-Woolf och Woolf-Augustinsson-Hofstee.

Metod	$V_{\max}$ g $\text{NH}_4\text{-N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	K_m mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{l}$	R^2
L.-B	6,17	15,17	0,8905
H.-W.	6,45	17,92	0,9687
W.-A.-H.	6,15	14,80	0,7766

Tabell 3-4 Kinetiska parametrar för batchförsök utförda i april 2007 med användning av Lineweaver-Burk, Hanes-Woolf och Woolf-Augustinsson-Hofstee.

Metod	$V_{\max}$ g $\text{NH}_4\text{-N}/\text{m}^2\cdot\text{d}$	K_m mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{l}$	R^2
L.-B	6,92	37,84	0,9972
H.-W.	8,82	54,68	0,9183
W.-A.-H.	7,70	43,7	0,8753

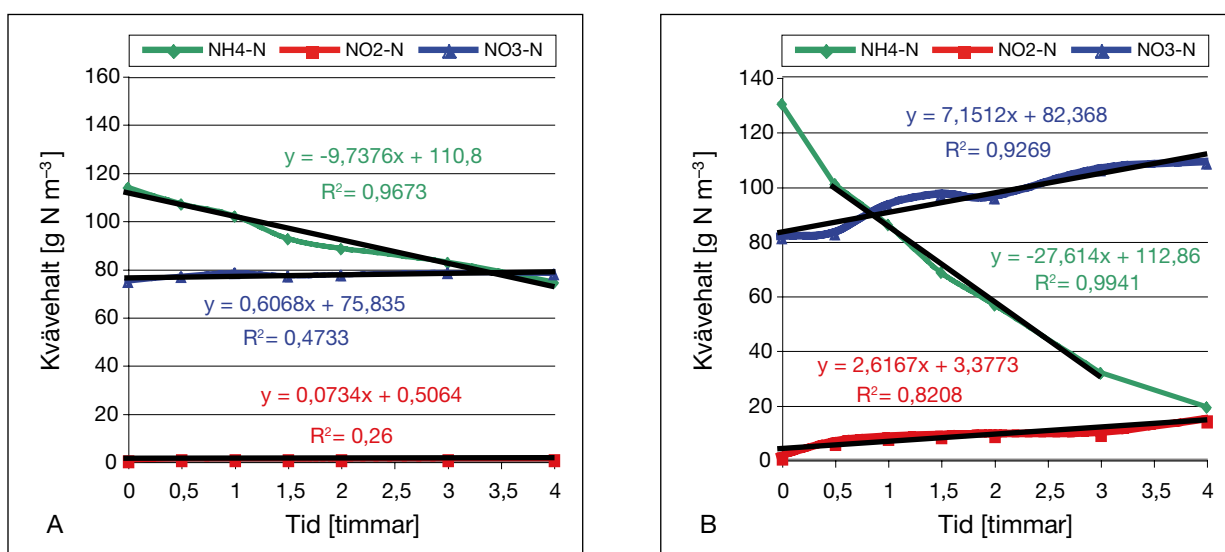
Tabell 3-3 och 3-4 visar kinetiska parametrar bedömda med användning av Lineweaver-Burk, Hanes-Woolf och Woolf-Augustinsson-Hofstee metoderna. Hanes-Woolfmodellen bedömdes att bäst återge de kinetiska parametrarna med den högsta korrelationskoefficienten och resultaten visar en stor likhet med försöken utförda i september 2006. Emellertid, för försöken utförda i april 2007 erhöles de bästa resultaten med Lineweaver-Burkmetoden. Dessutom visar resultaten av dessa tre metoder för denna period viss variation.

Inverkan av syrehalten på kväveavskiljningshastigheten

Batchförsöksexempel på kväveomvandling vid aeroba förhållanden och hög koncentration av löst syre visas i figur 3-5A och 3-5B. Dessa resultat tyder på att koncentrationen av löst syre i reaktorn har en mycket stark inverkan på kväveavskiljningshastigheten i en enstegs deammonifikationsprocess. I tabell 3-5 visas resultat från alla batchförsök.

Utförda tester visade att ökning i syrehalt gav högre värden för kväveavskiljningshastigheten, men ökningen resulterade även i högre produktion av nitratkväve (figur 3-6). Syrehalten har en stor inverkan på nitrifikationshastigheten när syre är hastighetsbegränsande. I det fallet är vätskefilmdiffusionen den viktiga hastighetsbegränsande mekanismen (Hem et al., 1994). I enstegs deammonifikationsprocess är nitrifikationshastigheten begränsande för kväveavskiljningshastigheten. Syre är dock även en hämmande faktor för anammoxprocessen. Genom att öka luftningseffektiviteten och därmed syrehalten i vätskefasen erhöles en minskning av det anaeroba skiktet i biofilmen, vilket gav en minskad anammoxeffektivitet.

I presenterade serier av diskontinuerliga försök erhöles de högsta kväveavskiljningshastigheterna för syrehalter på 3 till 4 g O₂ m⁻³. Erhållna genomsnittliga kväveavskiljningshastigheter för försök vid genomsnittlig syrehalt på 3,1 ± 0,6 g O₂ m⁻³ uppgick till 1,8 ± 0,22 g N m⁻² dygn⁻¹. Ammoniumavskiljningen var 2,31 ± 0,19 g NH₄-N m⁻² dygn⁻¹ medan nitratproduktionen var 21,7 ± 5,2 %. När syrehalten var högre och

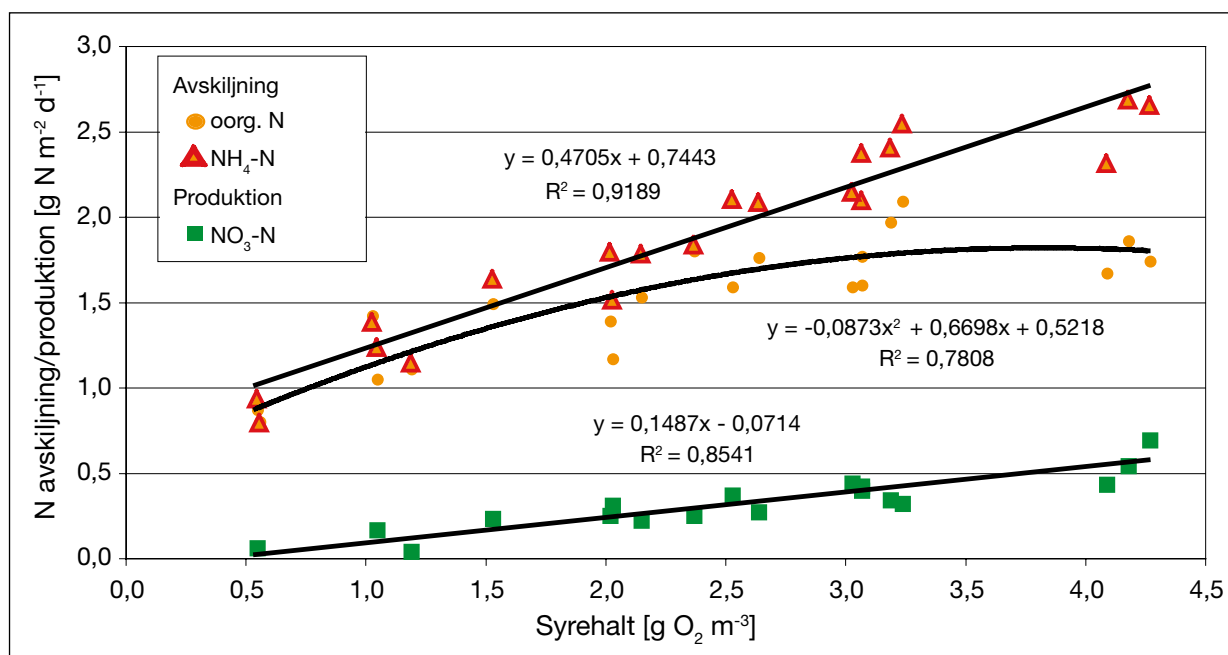


Figur 3-5 Kväveomvandlingar under batchförsök med medium från deammonifikationsreaktor:
A) låg syrehalt lika med 0,5 g O₂ m⁻³ B) hög syrehalt lika med 4,3 g O₂ m⁻³

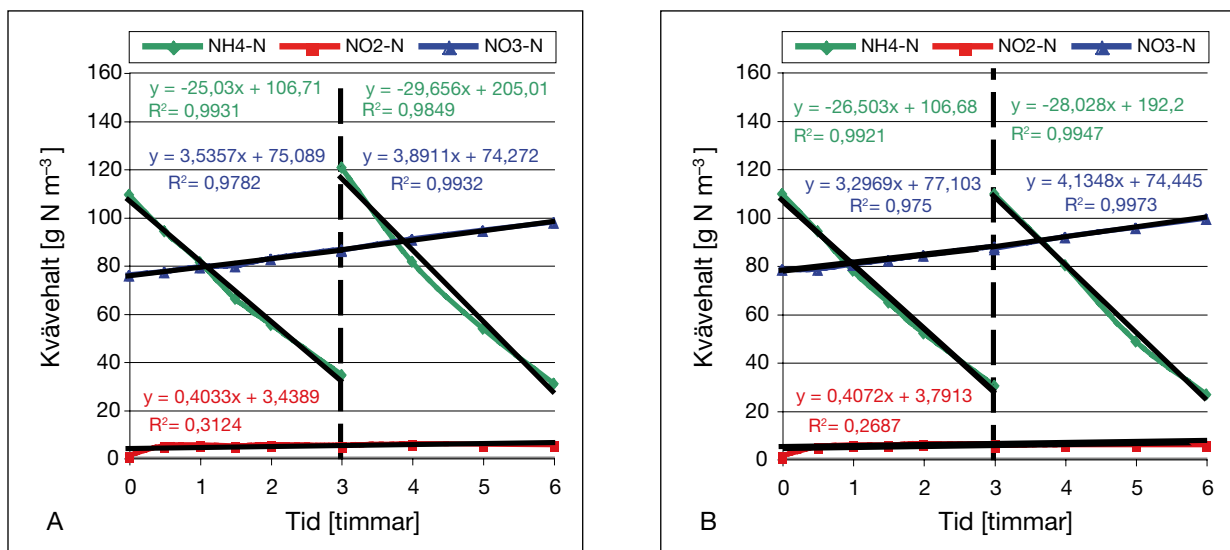
Tabell 3-5 Parametrar och erhållna kväveavskiljningshastigheter i batchförsök.

Försök nr	Initial $\text{NH}_4\text{-N}$ halt g m^{-3}	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Syrehalt g m^{-3}	Avskiljningshastighet $\text{g NH}_4\text{-N m}^{-2} \text{ dygn}^{-1}$	Oorganisk kväveavskiljningshastighet $\text{g m}^{-2} \text{ dygn}^{-1}$
1	113	24,9	0,5	0,93	0,87
2	112	24,3	0,5	0,79	0,8
3	117	25	1,0	1,38	1,41
4	109	24,9	1,0	1,23	1,05
5	118	25,2	1,2	1,14	1,11
6	121	24,9	1,5	1,63	1,49
7	120	24,3	2,0	1,79	1,39
8	107	24,3	2,0	1,51	1,17
9	116	24,3	2,2	1,78	1,53
10	118	24,9	2,2	1,83	1,6
11	118	25	2,5	2,1	1,59
12	119	25	2,7	2,08	1,76
13	109	24,9	3,0	2,4	1,97
14	114	24,9	3,0	2,14	1,59
15	109	25	3,1	2,37	1,77
16	107	25	3,1	2,09	1,6
17	109	25	3,2	2,54	2,09
18	107	24,9	4,1	2,31	1,67
19	115	24,6	4,2	2,68	1,86
20	130	25,1	4,3	2,65	1,74

uppgick till $4,2 \pm 0,9 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$ var avskiljningshastigheten för kväve och ammonium lika med $1,76 \pm 0,1 \text{ g N m}^{-2} \text{ dygn}^{-1}$ respektive $2,55 \pm 0,21 \text{ g NH}_4\text{-N m}^{-2} \text{ dygn}^{-1}$ och nitratproduktionen var $31,35 \pm 7,3 \%$. Dessutom registrerades en nitritproduktion på $0,22 \pm 0,1 \text{ g NO}_2\text{-N m}^{-2} \text{ dygn}^{-1}$, vilket gav en ökning av nitrithalten i batchreaktorn. Erhållna experimentella data från bilaga A och tabell 3-5 diskuteras mer detaljerat i avsnitt 4.



Figur 3-6 Kväveavlägsningshastigheter i batchförsök vid olika syrehalt.



Figur 3-7 Kväveprofiler vid diskontinuerliga försök med ytterligare tillsats av ammoniumkväve.

De utförda diskontinuerliga försöken var ganska korta. För att studera inverkan av längre luftningstider på processens kväveavskiljningshastighet utfördes ytterligare två försök. Vid dessa försök tillsattes NH₄Cl-lösning efter 3 timmars försökstid när ammoniumhalten underskred 40 g m⁻³ (för att uppnå ammoniumhalten från början av försöket) i syfte att förlänga försökstiden. Dessa försök visas i figur 3-7.

Erhållna resultat visar att vid syrehalter på 3 g O₂ m⁻³ har den längre luftningstiden ingen effekt på kväverenningsprocessen.

Uppmätning av produktionshastighet av kvävgas

De fysiska parametrarna för försöken tillsammans med kvävehalter, SS och VSS presenteras i tabell 3-6. Då försöken varat i 10 minuter vardera antas att temperaturförändringar under denna tid ej har påverkat mikroorganismernas aktivitet.

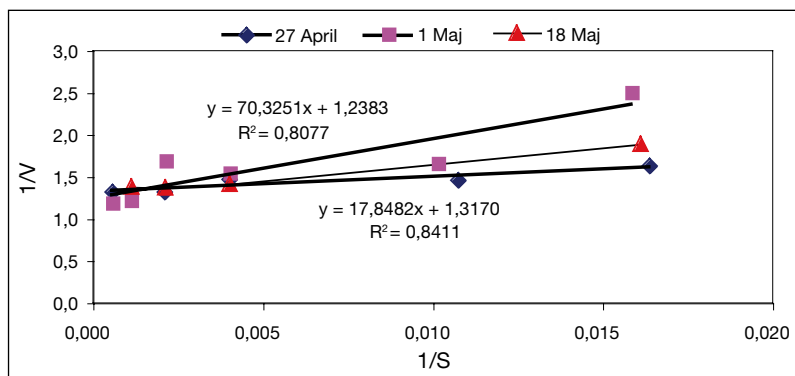
Tre försöksserier utfördes med svält medium med ökande initiala nitritkvävehalter på 65, 100, 250, 500, 1000 och 2000 g N-NO₂ m⁻³. Initial ammoniumkvävehalt var för varje försök konstant på samma nivå på 50 g N-NH₄ m⁻³.

Tabell 3-6 Karakteristik för svält medium före försök med olika N-NO₂-halter.

Fysisk parameter	Enhet	Datum			Medelvärde	Standardavvikelse
		27 april	01 maj	18 maj		
Temperatur	° C	23,1	24,1	20,0	22,4	2,1
DO	g O ₂ m ⁻³	0,34	0,34	0,49	0,39	0,09
Konduktivitet	mS cm ⁻¹	3,29	2,96	-	3,13	0,23
pH	-	8,41	8,58	8,48	8,49	
NH ₄ ⁺	g N-NH ₄ m ⁻³	0,1	0,8	0,1	0,3	0,4
NO ₂ ⁻	g N-NO ₂ m ⁻³	0,1	0,4	0,3	0,3	0,2
NO ₃ ⁻	g N-NO ₃ m ⁻³	76,0	66,6	95,0	79,2	14,5
Alkalinitet	mmol CaCO ₃ m ⁻³	21,6	20,3	16,9	19,6	2,4
SS	g m ⁻³	130,7	115,3	92,7	112,9	19,1
VSS	g m ⁻³	115,3	105,3	88,0	102,9	13,8
VSS/SS	-	0,88	0,91	0,95	0,91	0,03
Biomassa	mg TS	-	723,4	739,1	487,5	11,1
	g TS m ⁻²	-	65,8	67,2	44,3	1,0

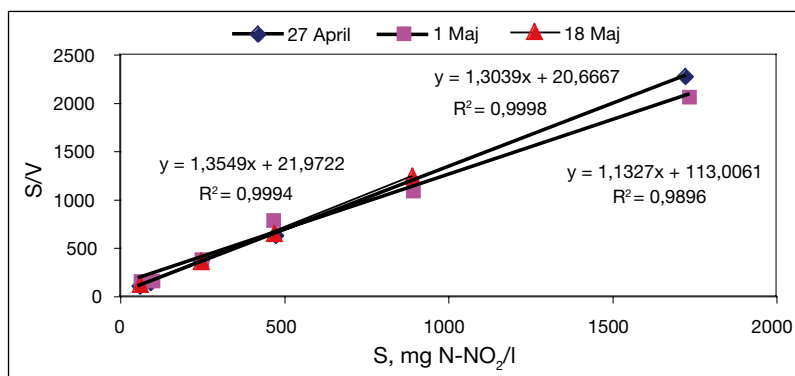
Figurerna 3-8 till 3-10 visar grafiskt tre olika metoder för att utvärdera mikroorganismaktiviteten.

Resultatet av beräkningarna för de nämnda metoderna visas i tabell 3-7. Lineweaver-Burk- och Woolf-Augustinsson-Hofsteemetoden ger jämförbara resultat för K_m och V_{max} värdena. Hanes-Woolfmetoden ger jämförbara resultat för maximal hastighet (V_{max}), men den beräknade koefficienten K_m från försöket den 1 maj är mycket högre än med de två andra metoderna.



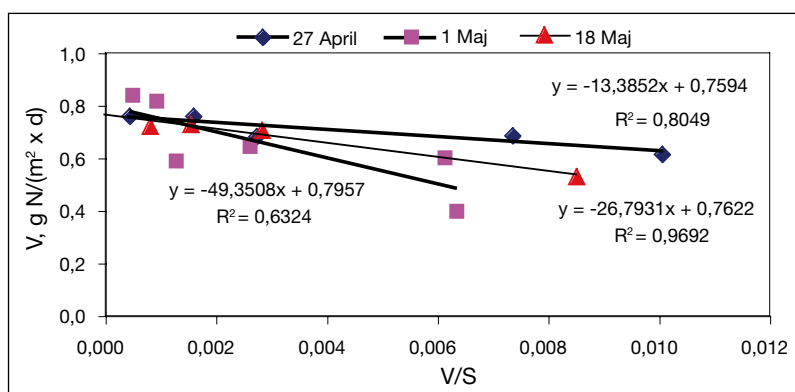
Figur 3-8

Lineweaver-Burk grafiska modell för beräkning av V_{max} och K_m med nitritkväve som substrat.



Figur 3-9

Hanes-Woolf grafiska modell för beräkning av V_{max} och K_m med nitritkväve som substrat.



Figur 3-10

Woolf-Augustinsson-Hofstee grafisk modell för V_{max} och K_m beräkning med nitritkväve som substrat.

Tabell 3-7 Maximal kväveavskiljningshastighet och konstanter beräknade med Lineweaver-Burk-, Hanes-Woolf- och Woolf-Augustinsson-Hofsteemetoderna.

Date	Lineweaver-Burk			Hanes-Woolf			Woolf-Augustinsson-Hofstee		
	V_{max} g N m ⁻² d ⁻¹	K_m g N-NO ₂ m ⁻³	R^2 -	V_{max} g N m ⁻² d ⁻¹	K_m g N-NO ₂ m ⁻³	R^2 -	V_{max} g N m ⁻² d ⁻¹	K_m g N-NO ₂ m ⁻³	R^2 -
27 april	7,59	13,55	0,84	7,67	15,85	0,99	7,59	13,38	0,80
1 maj	8,08	56,79	0,81	8,83	99,77	0,99	7,96	49,35	0,63
18 maj	7,64	27,26	0,98	7,38	16,22	0,99	7,62	26,79	0,97

Tabell 3-8 Karakteristik för svält medium före försök med olika N-NH₄-halter.

Fysisk parameter	Enhet	Datum			Medelvärde	Standardavvikelse
		10 maj	16 maj	24 maj		
Temperatur	° C	21,1	22,7	20,0	21,3	1,4
DO	g O ₂ m ⁻³	0,49	0,39	0,26	0,38	0,12
Konduktivitet	mS cm ⁻¹	2,53	2,73	-	2,63	0,14
pH	-	8,32	8,40	8,84	8,52	
NH ₄ ⁺	g N-NH ₄ m ⁻³	0,7	1,1	0,1	0,6	0,50
NO ₂ ⁻	g N-NO ₂ m ⁻³	0,2	0,1	1,2	0,5	0,61
NO ₃ ⁻	g N-NO ₃ m ⁻³	80,1	105	100	95,1	13,2
Alkalinitet	mmol CaCO ₃ m ⁻³	15,7	16,5	21,5	17,9	3,1
SS	g m ⁻³	110,0	110,7	110,7	110,5	0,4
VSS	g m ⁻³	107,3	100,7	110,0	106,0	4,8
VSS/SS	-	0,98	0,91	0,99	0,96	0,04
Biomassa	mg TS	-	746,1	738,9	495,0	5,1
	g TS m ⁻²	-	67,8	67,2	45,0	0,5

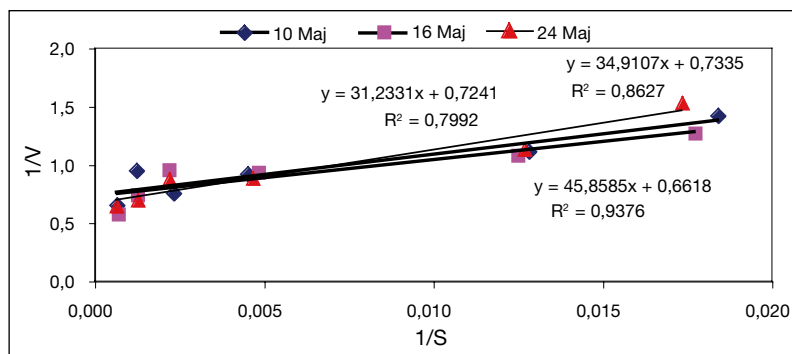
Det erhöjls en maximal aktivitet på ca 8 g N m⁻² dygn⁻¹. Under 10 minuters försök uppkom inga toxiska effekter av nitritkvävet.

Även för ammoniumkväve utfördes tre försöksserier. I början av varje försök tillfördes nitritkväve motsvarande 50 g N-NO₂ m⁻³. De fysiska parametrarna för dessa försök tillsammans med halter för olika kväveformer och SS och VSS visas i tabell 3-8.

Figurerna 3-11 till 3-13 visar grafiskt tre olika metoder för att utvärdera mikroorganismaktiviteten.

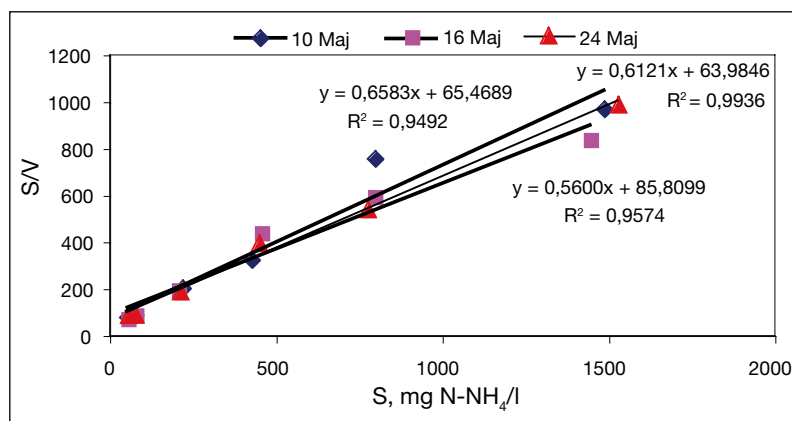
Figur 3-11

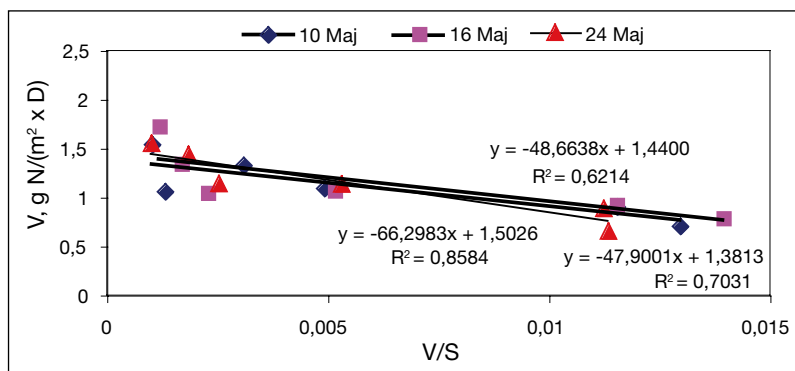
Lineweaver-Burk grafisk modell för V_{max} och K_M beräkning med ammoniumkväve som substrat.



Figur 3-12

Hanes-Woolf grafiska modell för beräkning av V_{max} och K_M med ammoniumkväve som substrat.





Figur 3-13

Woolf-Augustinsson-Hofstee grafiska modell för beräkning av $V_{\max}$ och K_m med ammoniumkväve som substrat.

Även vid försöken med N-NH_4 gav Hanes-Woolfmetoden mycket höga värden (åtminstone dubbelt så mycket) på substrathalten (K_m), varvid bakteriernas kvävgasproduktionshastighet uppgick till hälften av dess maximala värde. Den maximala hastigheten $V_{\max}$ är jämförbar med de andra två metoderna. Lineweaver-Burk- och Woolf-Augustinsson-Hofsteemetoderna gav jämförbara resultat för K_m och $V_{\max}$ värdena. Resultatet från beräkningarna är samlade i tabell 3-9.

Erhållna resultat från tabell 3-7 och 3-9 redovisas mer detaljerat i avsnitt 4.

Tabell 3-9 Maximal kväveavskiljningshastighet och konstanter beräknade med Lineweaver-Burk-, Hanes-Woolf- och Woolf-Augustinsson-Hofsteemetoderna.

Date	Lineweaver-Burk			Hanes-Woolf			Woolf-Augustinsson-Hofstee		
	$V_{\max}$ g N m ⁻² d ⁻¹	K_m g N-NO ₂ m ⁻³	R ²	$V_{\max}$ g N m ⁻² d ⁻¹	K_m g N-NO ₂ m ⁻³	R ²	$V_{\max}$ g N m ⁻² d ⁻¹	K_m g N-NO ₂ m ⁻³	R ²
10 maj	13,63	47,59	0,86	15,19	99,45	0,95	13,81	47,90	0,70
16 maj	13,81	43,13	0,80	17,86	153,23	0,96	14,39	48,66	0,62
24 maj	15,11	69,29	0,94	16,34	104,53	0,99	15,02	66,29	0,85

4 Bearbetning av mätdata

4.1 Användning av Monod-samband och diffusionsmodell

Hastighetsförlopp vid deammonifikation med en-stegsteknik är inte närmare beskrivna i litteraturen. Detta beror bl a på svårigheter att kombinera Monod-samband både för nitrifikation och för anammox med diffusion i biofilm. Eftersom anammoxbakterier har ett mycket tätt membran är det möjligt att hastigheten för anammoxreaktionen styrs av diffusionsförlopp genom dess membran. Därför genomfördes en utvärdering av experimentella data både utifrån monodsamband och diffusionssamband.

Ett Monod-samband kan skrivas med hänsyn till ammonium:

$$V = \frac{V_{\max} * S}{K_m + S} \quad (1)$$

Om enbart diffusion anses vara hastighetsbegränsande kan reaktionshastigheten skrivas:

$$V = k * \sqrt{S} \quad (5)$$

Där k = konstant

Rent matematiskt kan båda sambanden ofta anpassas väl till experimentella data. Sambanden (1) och (5) kan approximativt jämföras på följande sätt:

Om sambanden ger samma aktivitet (V) för $S = K_m$ erhålles:

$$\frac{V_{\max}}{2} = k * \sqrt{K_m} \quad (6)$$

eller

$$k = \frac{V_{\max}}{2 \sqrt{K_m}} \quad (7)$$

Högsta giltighet för diffusionssambandet (5) är för $S = S_{\max}$ när $V = V_{\max}$, dvs:

$$k * \sqrt{S_{\max}} = V_{\max} \quad (8)$$

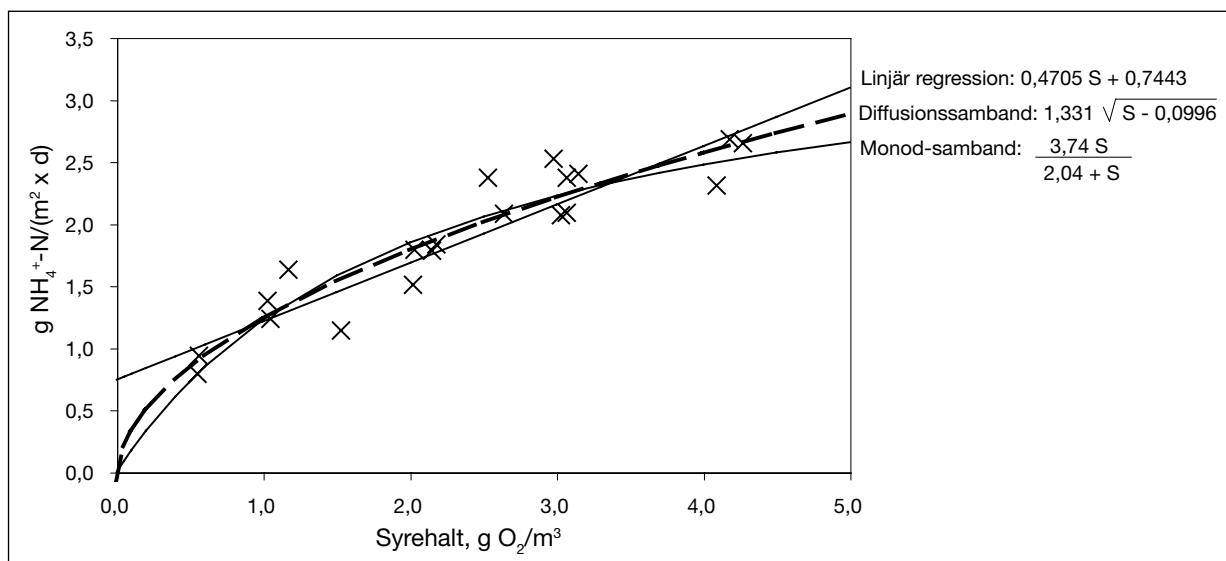
eller

$$S_{\max} = (V_{\max} / k)^2 \quad (9)$$

Vid bearbetning av data kan flera vägar användas. Detta skall illustreras för data i bilaga A där värden finas för lutningen (som g N/(m³ * h)) för ammoniumminskningen. Genom att multiplicera med 0,096 fås minskningshastigheten som g N/(m² * d). Olika samband kan beskrivas med:

- Användning av linjärt samband med regressionsanalys (samband i figur 4-1 för ammonium)

- Samband enligt Monod-samband (enligt formel 1 och med $V_{\max} = 3,74 \text{ g NH}_4^+\text{-N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ och $K_m = 2,04 \text{ g NH}_4^+\text{-N}/\text{m}^3$)
- Diffusionsmodell enligt formel 5 skriven som $V \text{ (g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})) = 1,331 \cdot \sqrt{S} - 0,0996$

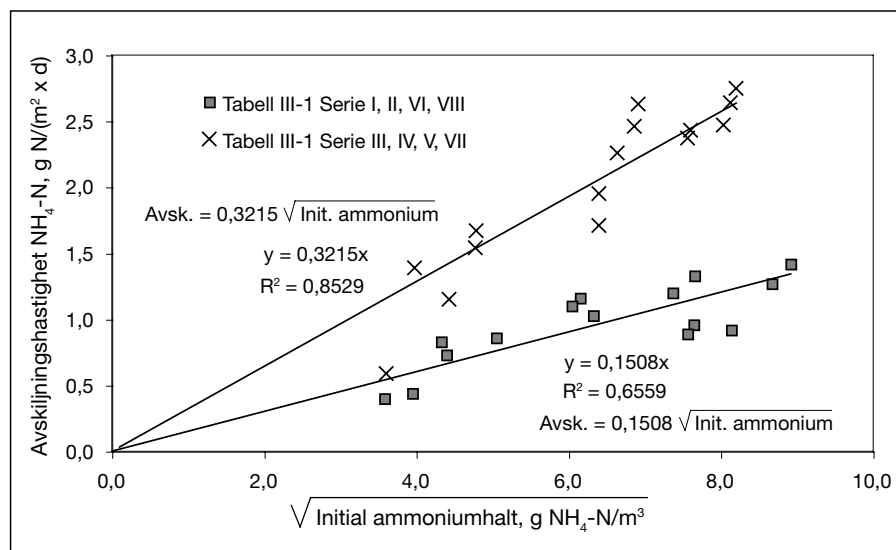


Figur 4-1 Bearbetning av experimentella data för minskning av ammoniumhalt (i bilaga A) utifrån linjär regression, Monod-samband och diffusionssamband.

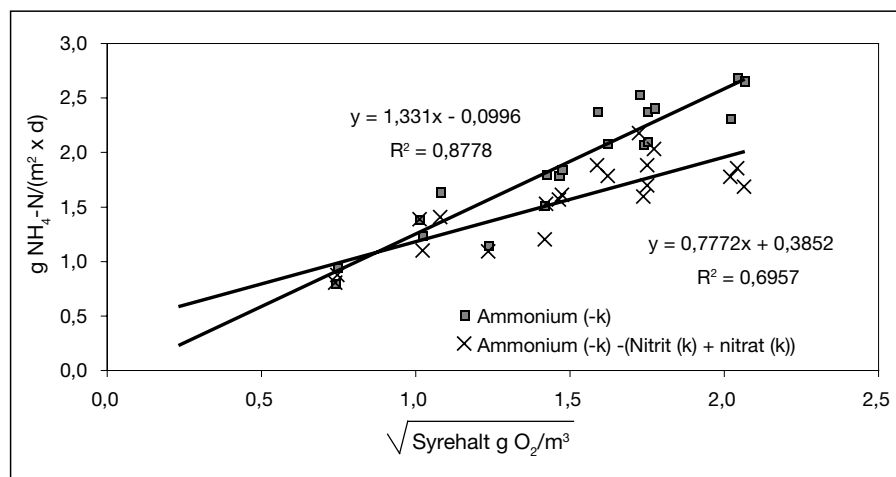
Alla modellerna kan matematiskt beskriva de experimentella resultaten. Det linjära sambandet har nackdelen av att ammoniumavskiljningshastigheten inte närmar sig noll när syrehalten går mot noll. Anpassning till Monod-samband och diffusionsmodell är i huvudsak likvärdiga utifrån statistisk utvärdering. Fördelen med diffusionssamband är att det i huvudsak kan beskrivas med en konstant (värdet 1,331 i figuren 4-1, medan värdet 0,0996 kan approximeras med noll). Monod-samband erfordrar två konstantvärden (i figuren 4-1 3,74 och 2,04) för anpassningen till de experimentella värdena.

En bearbetning genomfördes därför av data utifrån tabell 3-1 för att finna om olika data kunde anpassas till diffusionsmodell. Om materialet delades upp i två grupper kunde en relativt god anpassning ske (se figur 4-2).

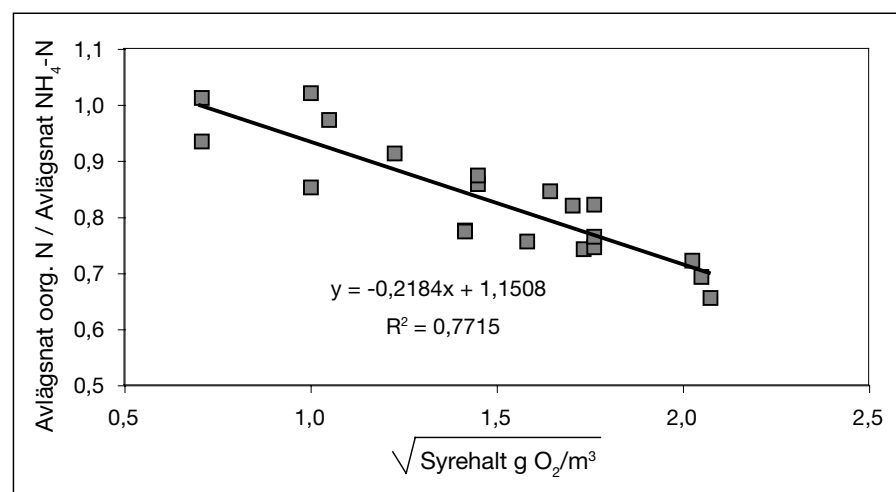
För att ytterligare bedöma möjligheter att använda diffusionssamband bearbetades data från bilaga A. Därvid avsattes hastighet för att avlägsna ammoniumkväve och oorganiskt kväve som funktion av roten ur syrehalten (figur 4-3) och kvoten mellan avlägsnat oorganiskt kväve och avlägsnat ammoniumkväve som funktion av roten ur syrehalten (figur 4-4). Avlägsnat oorganiskt kväve beräknades utifrån bilaga A som hastigheten för att avlägsna ammoniumkväve – hastigheten för ökning av halten nitrit- och nitratkväve.



Figur 4-2 Avskilningshastighet av ammoniumkväve som funktion av roten ur initial ammoniumhalt för försöksserierna I, II, VI, VIII och III, IV, V, VII i tabell 3-1.



Figur 4-3 Hastighet för att avlägsna ammoniumkväve och oorganiskt kväve som funktion av roten ur syrehalten.



Figur 4-4 Kvot mellan hastighet för att avlägsna oorganiskt kväve och ammoniumkväve som funktion av roten ur syrehalten.

4.2 Sammanställning av samband för att avlägsna ammonium utifrån Monod-samband

De försök där ammoniumhalten varierat och andra parametrar varit relativt konstanta beskrivs av tabell 3-1, tabell 3-3, tabell 3-4 och tabell 3-9. Bearbetningar har gjorts med modeller enligt Lineweaver-Burk (L.-B.), Hanes-Woolf (H.-W) och Woolf-Agustinsson-Hofstee (W.-A.-H). Från dessa försök kan följande sammanställning göras (tabell 4-1).

Tabell 4-1 Beräknade värden för V_{max} och K_m vid försök med variation av ammoniumhalt (användning av Monod-samband).

Data från	V_{max} g N/(m ² * d)	K_m g N/m ³	R ²	$V_{max} / \sqrt{K_m}$ $\sqrt{gN} / (\sqrt{m} * d)$
Tabell 3-1				
Serie I, II, VI, VIII				
L.-B.	2,22	50,5	0,80	0,312
H.-W.	1,70	17,7	0,75	0,404
W.-A.-H.	1,36	12,4	0,72	0,386
Medelvärde*	1,76	26,9	0,76	0,368
Serie III, IV, V, VII				
L.-B.	9,26	144,7	0,77	0,770
H.-W.	5,44	12,6	0,59	1,533
W.-A.-H.	6,15	14,8	0,78	1,599
Medelvärde	6,95	57,4	0,71	1,300
Tabell 3-3				
L.-B.	6,17	15,2	0,89	1,583
H.-W.	6,45	17,9	0,97	1,525
W.-A.-H.	6,15	14,8	0,78	1,599
Medelvärde	6,26	16,0	0,88	1,569
Tabell 4-4				
L.-B.	6,92	37,8	1,00	1,126
H.-W.	8,82	54,7	0,92	1,193
W.-A.-H.	7,70	43,7	0,88	1,165
Medelvärde	7,81	45,4	0,93	1,161
Tabell 3-9**				
10 maj				
L.-B.	5,88	47,6	0,86	0,852
H.-W.	6,55	99,5	0,95	0,657
W.-A.-H.	5,95	47,9	0,70	0,8560
Medelvärde	6,13	65,0	0,84	0,790
16 maj				
L.-B.	5,95	43,1	0,80	0,906
H.-W.	7,70	153,2	0,96	0,622
W.-A.-H.	6,20	48,7	0,62	0,888
Medelvärde	6,62	81,7	0,79	0,806
24 maj				
L.-B.	6,51	69,3	0,94	0,782
H.-W.	7,04	103,5	0,99	0,692
W.-A.-H.	6,47	66,3	0,85	0,795
Medelvärde	6,67	79,7	0,93	0,756

* värdena från serie I, II, VI, VIII bedöms osäkra

** jämfört med värden i tabell 3-9 har V_{max} dividerats med 2,32 för att motsvara kvävgasbildning från ammonium

De erhållna resultaten från tabell 4-1 har sammanfattats i tabell 4-2. I tabellen finns även värden på $k = V_{\max} / 2 \sqrt{K_m}$ som approximativt mått i en diffusionsmodell.

Tabell 4-2 Sammanställning av beräknade värden från experiment utifrån Monodsamband.

Data från	$V_{\max}$ $\frac{\text{g NH}_4^+\text{-N}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$	K_m $\frac{\text{g NH}_4^+\text{-N}}{\text{m}^3}$	$k = V_{\max} / 2 \sqrt{K_m}$ $\frac{\sqrt{\text{g NH}_4^+\text{-N}}}{\sqrt{\text{m} \cdot \text{d}}}$
Tabell 3-1			
Serie III, IV, V, VIII	6,95	57,2	0,459
Tabell 3-3	6,26	16,0	0,783
Tabell 3-4	7,81	45,4	0,580
Tabell 3-5	3,74	9,01*	0,623
Tabell 3-7	3,37**	35,4**	0,283
Tabell 3-9	6,47	75,5	0,372

* K_m som syrehalt uppgick till 2,04 g O_2/m^3 . För oxidation av 1 g $\text{NH}_4^+\text{-N}$ till NO_2^- åtgår 4,42 g O_2 . Ett K_m -värde på 9,01 har antagits.

** Värden på $V_{\max}$ i tabell 3-7 har dividerats med 2,32; K_m som g $\text{NO}_2^-\text{-N}/\text{m}^3$.

Resultat från tabell 4-2 visar på:

För $V_{\max}$:

- Liknande värden på $V_{\max}$ för bearbetade data från Tabell 3-1 (serie III, IV, V och VII) tabell 3-3, tabell 3-4 och 3-9 (i genomsnitt 6,9 g N/(m² * d))
- Liknande värden på $V_{\max}$ för bearbetade data från tabell 3-5 och 3-7 (i genomsnitt 3,6 g N/(m² * d))

För K_m : Starkt varierande värden

För k:

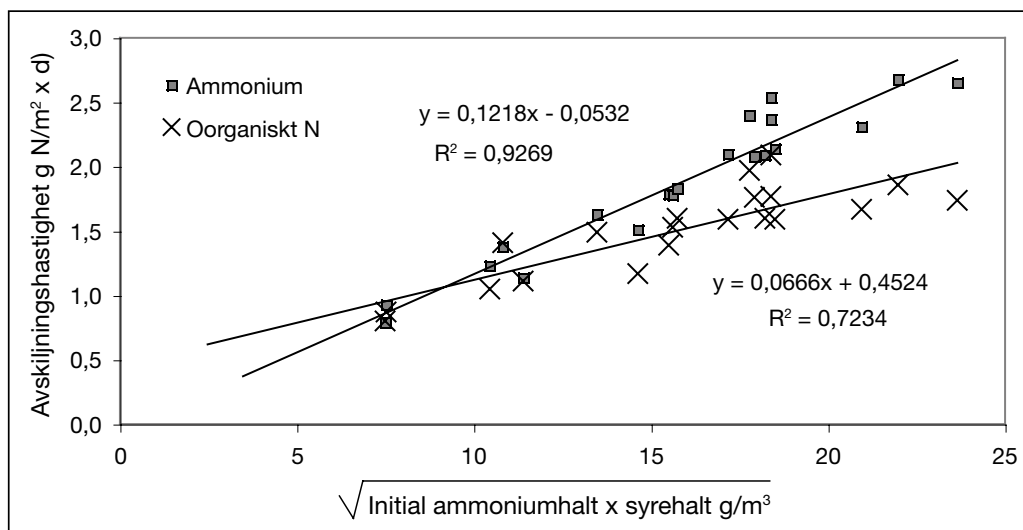
- Liknande värden för bearbetade data från tabell 3-1 (serie III, IV, V och VIII), tabell 3-3, tabell 3-4 och 3-5 (i genomsnitt 0,61 ($\sqrt{\text{gN}} / \sqrt{\text{m}} \cdot \text{d}$))
- Liknande värden för bearbetade data från tabell 3-7 och 3-9 (i genomsnitt 0,33 ($\sqrt{\text{gN}} / \sqrt{\text{m}} \cdot \text{d}$))

Bearbetning av de diskontinuerliga försöken visar att värden för både $V_{\max}$ och k varierar med en faktor på ca 2. Orsaker till detta har inte funnits utifrån experimentella data utan följande bör ses som hypoteser:

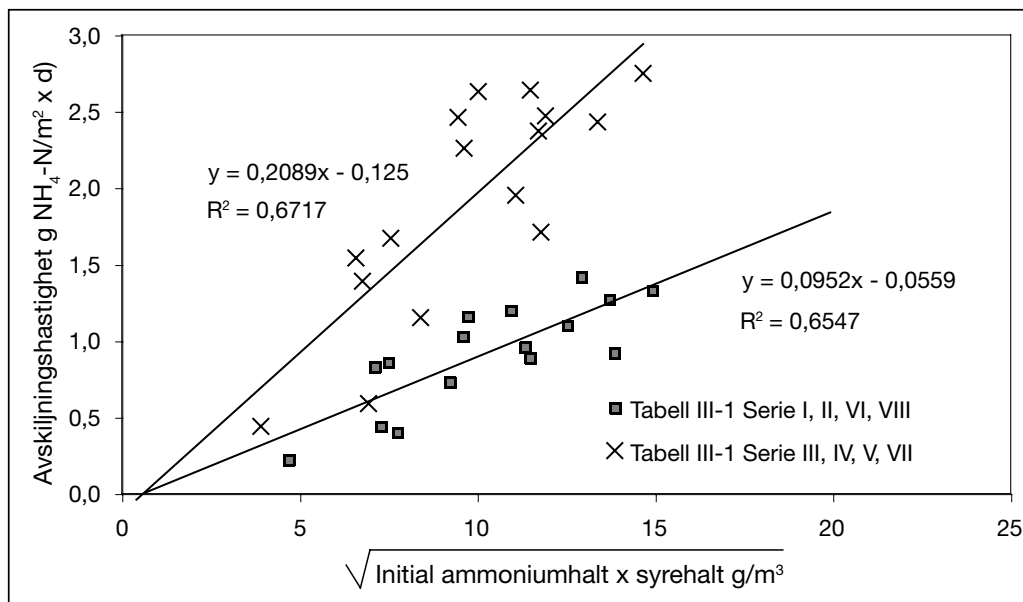
- Med de försöksbetingelser som användes kan högsta värden på $V_{\max}$ och k anges som ca 7 g N/(m² * d) respektive ca 0,6 ($\sqrt{\text{gN}} / \sqrt{\text{m}} \cdot \text{d}$) och ses som de som kan uppnås vid gynnsamma betingelser. Med hänsyn till specifik yta på 250 m²/m³ svarar detta mot $V_{\max}$ på 1750 g N/(m³ * d). En anläggning med nitrifikation med en uppehållstid på 0,5 dygn och avlägsnande av 40 g ammoniumkväve/m³ har en hastighet för att avlägsna ammoniumkväve på 80 g N/(m³ * d), dvs ca 20 ggr lägre hastighet jämfört med anammox under optimala betingelser.
- Lägre hastigheter för $V_{\max}$ (jämfört med högsta värden) kan bero på substrathämning (syre i tabell 3-5 och nitrit i tabell 3-7)

4.3 Bearbetning av försöksresultat utifrån kombination av initial ammonium- och syrehalt

Försök med variation av ammonium vid konstant syrehalt (tabell 3-1) eller syrehalt vid konstant ammoniumhalt (tabell 3-5 och bilaga A) visar att diffusionssamband kan användas för att matematiskt beskriva samband. Resultat bearbetades därför även för hastighet att avlägsna ammonium och oorganiskt kväve som funktion av initial ammonium- och syrehalt. Resultat från sådana bearbetningar visas i figur 4-5 och 4-6 och visar att en relativt god överensstämmelse kunde erhållas.



Figur 4-5 Samband mellan hastighet för att avlägsna ammoniumkväve och oorganiskt kväve som funktion av initial ammonium- och syrehalt (experimentella data från bilaga A och sammanställda i tabell 3-5).



Figur 4-6 Samband mellan hastighet för att avlägsna ammoniumkväve som funktion av initial ammonium- och syrehalt (experimentella data från tabell 3-1).

4.4 Modell för deammonifikation med enstegsteknik

Som grund för en modell kan hastigheten för att avlägsna ammonium skrivas:

$$R_a = k_1 \sqrt{S_a * S_b} \quad (10)$$

Där R_a = reaktionshastighet för att avlägsna ammonium, g N/(m²d)

k_1 = hastighetskonstant, $\sqrt{\text{gN m}} / (\sqrt{\text{gO}_2} \text{ d})$

S_a = ammoniumhalt, g N/m³

S_b = syrehalt, g O₂/m³

Hastigheten för att avlägsna oorganiskt kväve kan skrivas (jfr figur 4-4):

$$R_b / R_a = k_2 - k_3 * \sqrt{S_b} \quad (11)$$

Där R_b = reaktionshastighet för att avlägsna oorganiskt kväve, g N/(m²d)

k_2 = konstant

k_3 = konstant

För stationära betingelser och för totalomblandning kan enstegsteknik skrivas för deammonifikation:

$$QS_{ao} - QS_a - R_a a_v V = 0 \quad (12)$$

respektive

$$QS_{co} - QS_c - R_b a_v V = 0 \quad (13)$$

eller med insättning av $\theta = V/Q$

$$S_{ao} - S_a - R_a a_v \theta = 0 \quad (14)$$

respektive

$$S_{co} - S_c - R_b a_v \theta = 0 \quad (15)$$

Där Q = flöde m³/d

V = reaktorvolym, m³

θ = uppehållstid, dygn

a_v = specifik yta, m²/m³

S_{ao} = inkommande ammoniumkväve, g N/m³

S_{co} = inkommande halt oorganiskt kväve, g N/m³

S_c = utgående halt oorganiskt kväve, g N/m³

4.5 Beräkningsexempel

För att illustrera möjligheter till beräkningar utifrån modell och erhållna konstantvärden har följande antaganden gjorts:

- 1 Inkommande ammoniumhalt (antagen vara densamma som inkommande halt oorganiskt kväve) = 600 g N/m³
- 2 Specifik area, a_v = 250 m²/m³

3 Matematiska samband i modell:

$$R_a = k_1 \sqrt{S_a * S_b} \quad (\text{formel 10})$$

$$R_b = R_a (-0,2184 \sqrt{S_b} + 1,1508)$$

(formel 11 och konstantvärden enligt figur 4-4)

4 Värden på k_1 på 0,05, 0,1 och 0,2

5 Värden på syrehalt på 1, 2,5 och 3 g O₂/m³

6 Utgående halt ammoniumkväve på 50, 100 och 200 g N/m³

Med dessa förutsättningar kan värden beräknas för:

- värden beroende av antaget värde på k_1

$$\begin{matrix} R_a \\ R_b \\ \theta \end{matrix} \quad (\text{formel 14})$$

- värden oberoende av antaget värde på k_1

$$S_c \quad (\text{formel 15})$$

$$\text{Avskiljningsgrad av oorganiskt kväve, \% } (100 * (600 - S_c) / 600))$$

Beräkningar redovisas i tabell 4-3 och 4-4.

Tabell 4-3 Beräknade värden som påverkas av ansatt värde på konstanten k_1

A	B	C	D	E	F
200	3	0,2	4,90	3,77	0,33
200	2,5	0,2	4,47	3,59	0,36
200	1	0,2	2,83	2,63	0,57
200	3	0,1	2,45	1,88	0,65
200	2,5	0,1	2,24	1,79	0,72
200	1	0,1	1,41	1,32	1,13
200	3	0,05	1,22	0,94	1,31
200	2,5	0,05	1,12	0,90	1,43
200	1	0,05	0,71	0,66	2,26
100	3	0,2	3,46	2,66	0,58
100	2,5	0,2	3,16	2,54	0,63
100	1	0,2	2,00	1,86	1,00
100	3	0,1	1,73	1,33	1,15
100	2,5	0,1	1,58	1,27	1,26
100	1	0,1	1,00	0,93	2,00
100	3	0,05	0,87	0,67	2,31
100	2,5	0,05	0,79	0,63	2,53
100	1	0,05	0,50	0,47	4,00
50	3	0,2	2,45	1,88	0,90
50	2,5	0,2	2,24	1,79	0,98
50	1	0,2	1,41	1,32	1,56
50	3	0,1	1,22	0,94	1,80
50	2,5	0,1	1,12	0,90	1,97
50	1	0,1	0,71	0,66	3,11
50	3	0,05	0,61	0,47	3,59
50	2,5	0,05	0,56	0,45	3,94
50	1	0,05	0,35	0,33	6,22

A = Vald utgående ammoniumhalt, g N/m³

B = Vald syrehalt, g O₂/m³

C = Valt värde på reaktionskonstanten k_1 i formel 10 (valda konstantvärden med utgångspunkt från figur 4-5 och 4-6)

D = Beräknat värde för R_a enligt formel 10 (g N/(m²d))

E = Beräknat värde för R_b enligt formel 11 (g N/(m²d))

F = Beräknad uppehållstid θ enligt formel 14 (dygn)

Tabell 4-4 Beräknade värden som inte påverkas av
ansatt värde på konstanten k_1

A = Vald utgående ammonium-
halt, g N/m³
B = Vald syrehalt, g O₂/m³
C = Beräknad utgående halt
oorganiskt kväve S_c enligt
formel 15 (g N/m³)
D = Beräknat värde på avskiljnings-
grad av oorganiskt kväve, %
($100 * (600 - S_c)/600$)

A	B	C	D
200	3	292,42	51,26
200	2,5	279,14	53,48
200	1	228,00	62,00
100	3	215,53	64,08
100	2,5	198,93	66,85
100	1	135,00	77,50
50	3	177,08	70,49
50	2,5	158,82	73,53
50	1	88,50	85,25

Beräkningarna visar att:

- En hög hastighet för avlägsnande av ammoniumkväve och oorganiskt kväve erhålles om både ammoniumhalt och syrehalt (upptill ca 3–3,5 g O₂/m³) är höga
- Procentuellt avlägsnande av oorganiskt kväve (kolumn D) minskar med ökande syrehalt
- Krav på både hög hastighet för att avlägsna oorganiskt kväve och hög avskiljningsgrad är motstridiga vid enstegsteknik för deammonifikation

5 Utveckling i framtiden

5.1 Motiv för framtida teknikutveckling baserat på anammoxprocessen

Rollen av anammox i kvävet kretslopp och som möjlig viktig del i teknikutvecklingen leder till bedömningen att FoU-verksamhet om anammox är önskvärd utifrån olika aspekter som allmän kompetenshöjning, förståelse för miljöeffekter och teknikutveckling. Svensk teknik för storskalig kväveavskiljning bygger på användning av fullständig nitrifikation och heterotrof denitrifikation och främst enligt två huvudprinciper. Den första bygger på fördenitrifikation med ett steg för förbehandling, ett steg för nitrifikation och ett steg för denitrifikation. Projekt i Sverige som ”SWEP”, ”kväveprojektet” och ”STAMP” hade som delmål eller huvudsaklig inriktning att ta fram dimensioneringsdata speciellt för dessa metoder (vartill processer för separat rejektvattenbehandling även studerades) under perioden ca 1980–1995. Svenska arbeten med biologisk kväveavskiljning har därefter bl a inriktats mot modellering (bl a vid Uppsala universitet) och anammox (främst vid KTH).

De huvudsakligt utvecklade och uppbyggda systemen för biologisk kväveavskiljning har jämfört med anammox nackdelar:

- Fördenitrifikation: Recirkulationsgrad sätter betydande begränsningar för hur långt kväveavskiljningen kan ske. Svårigheter finns att underskrida t ex 10 mg N/l i utgående vatten. I vissa fall måste kolkälla tillsättas för att nå uppställda reningskrav (kostnad för kolkälla, slamproduktion, koldioxidutsläpp m m). Anammoxreaktionen kan underlätta att nå högre reningseffekter och minska kolkäleförbrukning (separat rejektvattenbehandling, inympning m m)
- Efterdenitrifikation: Separat nitrifikationssteg kräver betydande syremängder, separat denitrifikationssteg samt tillsats av kolkälla. Partiell nitritation/anammoxreaktionen kan potentiellt minska erforderligt syrebehov med 60% och ingen kolkälletillsats erfordras.

I takt med att kunskaperna ökar om partiell nitritation/anammox är det rimligt att förmoda att dessa reaktioner kommer att beaktas vid nybyggnad av avloppsverk, dvs morgondagens avloppsverk kommer att utformas annorlunda än de med sitt ursprung från 1960- och 1970-talet. För befintliga anläggningar är det rimligt att förbereda för att lägga om driften för att i ökad omfattning utnyttja partiell nitritation/anammox med syftet av kostnadseffektivisering. Detta kan gälla anläggningar som nu har separat rejektvattenbehandling med tillsats av kolkälla, efterdenitrifikation (inbesparing av driftkostnader), anläggningar med visst överskott på volym jämfört med behov (t ex friställande av bassäng för separat rejektvattenbehandling) eller med svårigheter att klara myndighetskrav (t ex komplettering med bärarmaterial och anammox).

5.2 Hinder för utveckling och implementering av anammox

Hinder med hänsyn till obeprövad teknik

De stora potentiella fördelarna med anammoxprocessen leder till frågeställningar om varför processen inte mer aktivt börjar att installeras i Sverige. En bidragande orsak är att mer omfattande studier påbörjades för ca 8 år sedan och tiden mellan god kunskap och mer allmän tillämpning är ofta minst 20 år (jfr tid för implementering av traditionell nitrifikation och denitrifikation, biologisk fosforavskiljning och förväntad ökad användning av membranteknik och resursutnyttjande vid avloppsvattenhantering).

Den internationella kunskapsutvecklingen kommer att påskynda denna process och därför bör hinder med hänsyn till obeprövad teknik alltmer minska. Svenskt Vatten, SYVAB m fl har i Sverige stött utvecklingen av partiell nitrifikation/anammox (Purac bl a genom att ställa försöksanläggning till förfogande och SWECO via J. Gust. Richerts Stiftelse) och ytterligare konsulter/entreprenörer har visat intresse för processen. Försök med deammonifikation sker för närvarande i Hammarby Sjöstads pilotanläggning. Detta intresse bör ytterligare minska barriärer mot att tekniken implementeras i full skala i Sverige.

Hinder med hänsyn till reaktionssamband

Enstegsteknik med deammonifikation med användning av Kaldnes-material styrs främst av följande reaktioner (förenklade samband för illustration):

Oxidation av ammonium med nitrit (anammox):

$$\text{Oxidationshastighet} = \text{konstant} * \sqrt{\text{ammoniumkvävehalt} * \text{nitritkvävehalt}}$$

Oxidation av ammonium med syre till nitrit (nitrifikation):

$$\text{Oxidationshastighet} = \text{konstant} * \sqrt{\text{syrehalt}}$$

Oxidation av nitrit till nitrat (nitrifikation):

$$\text{Oxidationshastighet} = \text{konstant} * \sqrt{\text{syrehalt}}$$

Syrets roll vid enstegsteknik får en avgörande roll för både reaktionshastigheter och erhållen avskiljning av oorganiskt kväve. En ökande syrehalt ökar bildning av nitrat och minskar därmed avskiljningsgraden av oorganiskt kväve och kan även hämma anammoxreaktionen. Försöksresultat i denna rapport tyder på att negativa effekter på hastigheter för att avlägsna oorganiskt kväve börjar att erhållas över syrehalter kring 3–3,5 g O₂/m³. Nitrithalten är mycket låg vid enstegsteknik och tyder på att hastighetsbegränsande steg för anammoxreaktionen är bildningshastigheten av nitrit. Därmed blir hastigheten för avlägsnande av oorganiskt kväve med anammoxreaktionen en funktion av använd syrehalt vid enstegsprocessen för deammonifikation. En komplikation för att nå en hög avskiljning av oorganiskt kväve är att cellsyntesen vid anammox alstrar nitrat (ca 10 % av oxiderad ammoniumhalt).

Hinder med hänsyn till uppstart

Fyra frågeställningar finns bl a vid uppstartning av anammoxprocessen:

- 1 Lämplig ymp för anammoxprocessen
- 2 Anammoxbakteriernas långsamma tillväxthastighet och därmed lång uppstartstid
- 3 Säkerhetsaspekter om processen hämnas
- 4 Kostnader för kemikalietillsats och drift

Anammoxbakterier finns i många miljöer men vanligen i mycket låga koncentrationer, dvs deras aktivitet är så låg att den kan inte mätas enkelt med kväveanalyser men deras förekomst kan påvisas med t ex FISH-analyser. Som ympmaterial har utnyttjats t ex slam från nitrifikation/denitrifikation vid kommunalt avloppsverk. En ökning av initialhalten av anammoxbakterier kan erhållas om ympmaterial tas från en befintlig anläggning med anammoxbakterier. Tillgänglighet av nitrit vid uppstartning kan inverka på typ av anammoxbakterier t ex att selektivt få fram organismer som inte är så känsliga för nitritinhibering (Gaulm fl, 2006). Lämplig ymp kan kombineras med lämpligt bärmaterial för att hålla kvar anammoxbakterierna. Vid KTH-försöken har Kaldnesmaterial utnyttjats. Annat lämpligt bärmaterial kan vara slam från UASB-anläggning ("Upflow Anaerobic Sludge Blanket"-reaktor).

Anammoxbakterier har vid gynnsamma betingelser en fördubblingshastighet på ca 13 dygn. Om en bakteriekultur med anammoxbakterier räcker till för att oxidera en promille av önskad kväveavskiljning vid full skala erfordras ca 10 fördubblingar eller en tid på 130 dygn. En typisk uppstartningstid för långtgående anammox skulle kunna vara:

- Från ympmaterial/bärmaterial till laboratorieanläggning 130 dygn (denna tid skulle kunna minskas om ymp erhöles från redan befintlig anläggning)
- Från laboratorieanläggning till pilot-skala 130 dygn
- Från pilotanläggning till full skala 130 dygn

Uppstartstid från "egen ymp" till full skala är därmed åtminstone ett år utifrån dagens kunskaper. Denna tid kan synas som ett betydande hinder men bör ses i belysning av att en nybyggnad med anammox tar uppåt något år från upphandling till färdigt konstruerad anläggning. Därför kan ett kommunalt verk uppodla motsvarande mängd anammoxbakterier i pilot-skala parallellt med upphandlingsprocessen och byggnationen för att minska uppstartstiden till t ex 130 dagar. Om ett redan befintligt system finns för att införa anammox (t.ex. separat rejektivatten-behandling med traditionell nitrifikation och denitrifikation) kan successiv inympning av anammoxbakterier ge dessa en dominans för kväveavskiljningen med inbesparingar av el-energi för syretillförsel och av kolkälla inom liknande tidsperiod. Denna omläggning påverkar inte reningsresultatet utan skall mer ses som en möjlighet till besparingar av driftkostnader.

Den långa uppstartstiden kan väcka farhågor för konsekvenser av att processen slås ut (t ex giftutsläpp, felaktiga doseringar etc). Vid pilotanläggningen vid SYVAB erhöles under ett halvår en minskad anam-

moxaktivitet som dock kunde återställas relativt enkelt (orsakerna till aktivitetsminskningen är inte helt klarlagda). Detta tyder på att en viss mängd anammoxbakterier bör förvaras separat för tillförsel vid eventuell driftstörning. En partiell nitritions- och anammoxreaktion kräver liknande processutformning som traditionell nitrifikation och denitrifikation. En utslagen process med partiell nitritation/anammox kan därför relativt lätt ersättas med traditionell nitrifikation/denitrifikation för att sedan successivt återföras till ett driftsätt med partiell nitritation/anammox.

Hinder med hänsyn till emission av kväveoxider

Denna fråga är relativt komplicerad. Därför har en mer allmän beskrivning gjorts av problematiken i Bilaga B "Lustgasbildning vid deammonifikation". Kväve kan i olika föreningar ha valenser mellan -3 (ammoniak) till +5 (nitrat). Fullständig nitrifikation innebär att en del olika mellanprodukter kan bildas och en av dessa, lustgas med valenstal +1 kan bildas som mellanprodukt både vid nitrifikation och denitrifikation. Lustgas har många användningar men även negativa effekter på miljön där dess roll på ozonskiktet och som växthusgas alltmer uppmärksammas.

Anammoxreaktionen involverar inte lustgas som mellansteg. Där emot kan små mängder (men av liten praktisk betydelse) erhållas som sidoreaktion för att avlägsna monokväveoxid som annars skulle vara toxisk. Problematiken ligger istället på försteget för anammox, dvs partiell nitritation. Här är speciella problem användning av låga syrehalter, ofta lågt pH-värde och anrikning av höga nitrithalter vid vissa driftsätt, vilka faktorer gynnar lustgasbildning. Erfarenheter med lustgasbildning vid avloppsverk och rejektivattenbehandling är i allmän överensstämmelse med litteratur kring utsläpp av lustgas t ex från risfält och våtmarker. Vid bedömning av emission av lustgas t. ex vid rejektivattenbehandling bör hänsyn tas både till tillförsel via utgående luft och tillförsel via utsläppt behandlat vatten, eftersom lustgas i jämförelse med kvävgas och syre har en relativt hög löslighet (ca 640 mg N/l).

Endast ett fåtal mätningar har gjorts på lustgastillförsel till utgående luft från deammonifikationsprocessen. Speciellt noga genomförda studier har beskrivits i ett avhandlingsarbete från Delft University (van der Star 2008) och visar på ett utsläpp vid en fullskaleanläggning i Rotterdam på 0,2 % av NO och 1,7 % av totala kvävebelastningen i nitritionssteget och på 0,003 % av NO och 0,6 % av N₂O i anammoxsteget av totala kvävebelastningen. Användning av enstegsteknik för deammonifikation indikerade att betydligt lägre halter kunde erhållas för utsläpp av NO och N₂O. En orsak kan vara att ingen nitritackumulering erhålles eftersom nitrit hela tiden förbrukas.

Studier vid Himmerfjärdsverket på en pilotanläggning visade att nitritionssteget i särklass gav högsta emission av lustgas. Nyligen utförda studie på en uppstartad anläggning i full skala med enstegsteknik indikerade att lustgasutsläpp svarade mot 2,7 % av kvävet som tillfördes rejektivattenbehandlingen (Björleinius, 2008).

Sammantaget synes enstegsteknik efter intrimning ha möjligheter till låga lustgasutsläpp, medan tvåstegsteknik kan vara svårare att åstad-

komma lågt lustgasutsläpp med hänsyn till krav att producera nitrit men inte nitrat (här används normalt en låg syrehalt). I sådana fall kan det vara lämpligt att samla upp utgående gas (även utifrån arbetarskyddssynvinkel) och separat behandla gasen eller t ex tillföra den till huvudströmmens biologiska steg. Utsläpp av lustgas vid rejektivattenbehandling med deammonifikation bedöms vara en komplicerande faktor men kan tekniskt åtgärdas så att de olika fördelarna med deammonifikationen kan utnyttjas.

5.3 Systemteknik för deammonifikation

Försök vid Himmerfjärdsverket har baserats på två vägar:

- 1 Ett separat steg för partiell nitrifikation följt av separat steg för anammox (tvåstegsteknik)
- 2 Ett steg för kombinerad partiell nitrifikation och anammox (enstegsteknik) (beskrivs i denna rapport)

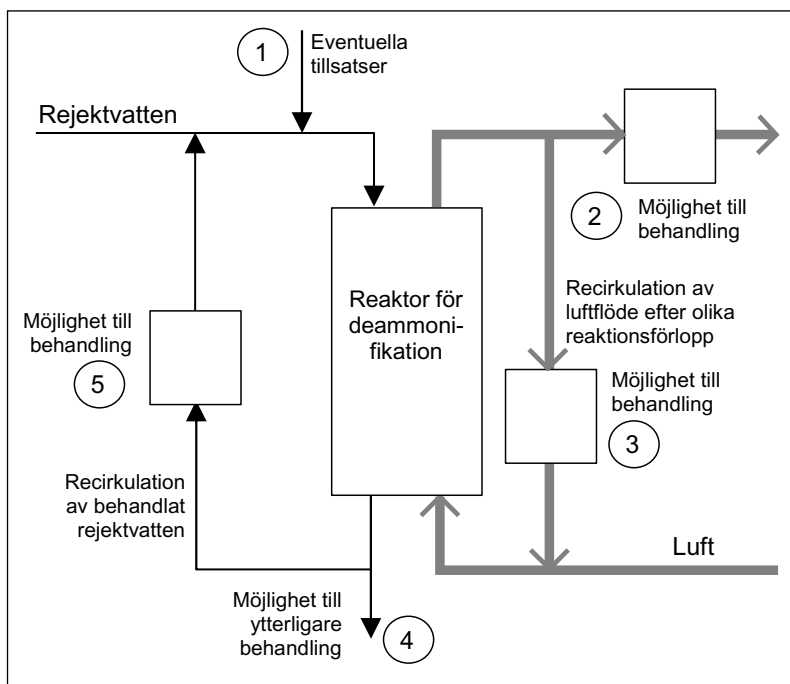
Det som gör enstegsteknik attraktiv är att volymbehovet för den partiella nitrifikationen och för deammonifikation är detsamma (den partiella nitrifikationen är sannolikt det hastighetsbestämmande förloppet). Enstegsteknik har också olika begränsningar och bl a att det är svårt att nå höga avskiljningsgrader (t ex över 70 %) av oorganiskt kväve utan att utnyttja långa uppehållstider (över t ex 2 dygn).

Ett deammonifikationssystem bör ha kontroll på vätskefas, luftfas och slamfas. Ett förslag visas i figur 5-1 och med enstegsteknik som huvuddel. Systemet som kan utformas på många likartade sätt har följande egenskaper (se figur 5-1)

- Vätskefas kan vidarebehandlas med olika metoder, gasfas kan vidarebehandlas (t ex för att avlägsna kväveoxider som lustgas) och slamfasen kan tillföras det biologiska steget och därmed underlätta nitrifikationsprocessen genom inympning av nitrifikationsbakterier.
- Processtekniskt kan fördelar erhållas genom recirkulering av rejektivattenflöden och med eventuell behandling (t ex för att öka nitrithalten för anammoxreaktionen).
- Processtekniskt kan fördelar erhållas genom recirkulering av luftflöden och med eventuell behandling. Deammonifikationsprocessen erfordrar stökiometriskt för oxidation av 1 g ammoniumkväve 1,8 g O₂ (0,056 mol) och det bildas 0,87 g N₂ (0,062 mol) och 4,52 g CO₂ (0,075 mol). Recirkulation av luftflöde kan därmed uppnå följande syfte:
 - Reglering av syretillförsel (syre förbrukas och kvävgas och koldioxid bildas vid deammonifikationsprocessen)
 - Reglering av pH-värde för deammonifikation om koldioxid avlägsnas i returflödet (minskad kvot koldioxid/vätekarbonat ökar pH-värdet)
 - Eventuell minskning av lustgas i utgående gasflöde

Förklaring till figur 5-1:

- 1 Tillsatser av t ex alkali eller mangandioxid (som potentiell möjlighet för att förstärka nitrifikation) eller sambehandling med andra koncentrerade ammoniumrika strömmar (lakvatten, gödselvatten, urin etc)
- 2 Möjlighet för kontroll och eventuell behandling av utgående luftflöde (t ex avlägsna lustgas) eller tillförsel till luftningssystemet för huvudströmmen
- 3 Möjlighet att behandla recirkulerad luft (t ex avlägsna koldioxid)
- 4 Möjlighet till kompletterande rening t ex:
Befintlig anläggning för biologisk kväveavskiljning av rejecktatten
Kemisk denitrifikation
Andra möjligheter som ammoniakavdrivning, jonbyte, omvänd osmos och fällning av magnesiumammoniumfosfat
- 5 Behandling av recirkulerad rejecktattenström t ex för att öka nitrithalten:
Oxidation av ammonium till nitrit
Reduktion av nitrat till nitrit t ex med metalliskt järn (i detta fall erhålles både en högre reaktionshastighet och avskiljningsgrad)



Figur 5-1 Exempel på system med deammonifikation. Speciell vikt har lagts vid kompletterande rening av både rejecktattenflöden och luftflöden.

Deammonifikation av rejecktatten kan innebära en avskiljning av ammoniumkväve på ca 10 % (räknat på inkommande ammoniumtillförsel) och kan därför endast ses som en del i strategier för att kostnadseffektivt åstadkomma kväveavskiljning vid ett avloppsverk. Olika faktorer som bör beaktas vid investering i deammonifikation av rejecktatten inkluderar:

- Förbättrad kväveavskiljning (själva behandlingen, inympning av nitrifikationsbakterier, fördelar med att leda in oxiderat kväve till inloppet)
- Möjligheter till energibesparingar och ökad biogasproduktion (anammoxreaktionen kräver ingen tillförsel av organiskt material)
- Möjligheter till kemikaliebesparingar av organiskt material för heterotrof denitrifikation
- Möjligheter till insparningar av fällningskemikalier (deammonifikationen avlägsnar alkalinitet)

Deammonifikation bör ses som en viktig del bland de många metoder som finns för biologisk behandling av avloppsvatten och metoder för att avskilja kväve. Införandet av deammonifikation som kostnadseffektiv metod bör bedömas utifrån lokala förutsättningar (befintliga volymer, reningsteknik, krav på reningsresultat etc), de potentiella fördelarna med deammonifikation och ställas i relation till kostnader för installering, osäkerheter i tekniken etc.

5.4 Slutsatser

Försök vid en pilotanläggning vid Himmerfjärdsverket har genomförts för att utvärdera enstegsteknik med deammonifikation. Speciell vikt lades vid att (a) beskriva resultat från kontinuerlig drift (b) genomföra diskontinuerliga försök med deammonifikation och (c) utvärdera resultaten utifrån enkla modeller. Försöken och litteraturstudier har visat:

- Bearbetning av försöksdata kan ske med hjälp av Monod-samband som ger två konstantvärden (maximal tillväxthastighet och halvmätnadskonstant). Alternativt kan diffusionssamband användas och där vanligen bara ett konstantvärde erfordras. Relativt god beskrivning av experimentella data för deammonifikationsprocessen kunde erhållas om reaktionshastigheten antogs vara proportionell mot roten av produkten av ammonium- och syrehalt.
- Enstegsteknik begränsas av att syrehalten inte får vara alltför hög (t ex underskrida 3–3,5 g O₂/m³). Detta beror på att
 - oxidation av nitrit till nitrat inte önskas
 - syre hämmar anammoxreaktionen. Därmed begränsas hastigheten för deammonifikationen.
- Ökande syrehalt (positiv för reaktionshastigheter) minskar avskiljningsgraden av oorganiskt kväve vid enstegsteknik. Detta beror på att ökande syrehalt ökar mängden bildad nitrat samtidigt som cellsyntesen vid anammoxreaktionen alstrar nitrat.
- Deammonifikation med enstegsteknik förefaller inte alstra betydande utsläpp av lustgas. Eftersom olika driftstörningar, intermittenta driftsätt m m kan öka andelen bildad lustgas av avlägsnat kväve bör design av system för deammonifikation ha med möjligheter att behandla utgående luftflöde (både ur miljö- och arbetarskyddssynpunkt).
- Möjligheten att från bildat nitrat vid deammonifikation, reducera detta till nitrit, har enligt modellberäkningar visat ge positiva effekter både för att öka reaktionshastigheten och avskiljningsgraden.
- Deammonifikation av rejektivatten från rötkammare med enstegsteknik kan avlägsna ca 10–15 % av inkommande kväve till ett avloppswerk. Trots denna låga andel av den totala kväveavskiljningen bör tekniken ses som en viktig del i system för kväveavskiljning p.g.a.
 - dess låga behov av resurser (ingen kolkälla eller alkali och starkt minskat syrebehov jämfört med andra processer) och
 - dess betydande potential att sekundärt minska resursbehov för behandling av avloppsvattnets huvudström (minskat behov av kolkälla och därmed ökad möjlighet till biogasproduktion, minskat fällningskemikaliebehov utifrån att deammonifikation minskar alkalinitet och inympningseffekter främst av nitritationsbakterier).

Referenser

- Armand, B. & Vikström, P. (2005). *Mätning av lustgasemission från vätskeytor vid pilotanläggning för deammonifikation*. K-Konsult Arbetsmiljö - VVS AB.
- Björleinius, B. (2008). *Gasmätningar inför emissionsdeklarationen 2007 vid Himmerfjärdsverket*. B2 Processteknik (intern rapport SYVAB).
- Boesch, D., Hecky, R., Charles O'Melia, C., Schindler, D. & Seitzinger, S. (2006). *Eutrophication of Swedish Seas*. Stockholm, Naturvårdsverket report 5509, 52-61.
- Broda, E. (1977). Two kinds of lithotrophs missing in nature. *Z. Alg. Microbiol.* 17, 491-493
- Chomiak, A. (2007). *Nitrogen production rate tests as an assessment of the activity of microorganisms performing the one-stage deammonification process*. Silesian University of Technology, Gliwice and Div. of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, master thesis.
- Cema, G., Szatkowska, B., Płaza, E., Trela, T. & Surmacz-Górska, J. (2007). Dissolved oxygen as a factor influencing removal rates in one-stage system with partial nitrification and Anammox process. *Proceedings of Biofilm Technologies Conference*, 8–10 January 2008, Singapore.
- Dapena Mora, A. (2007). *Wastewater treatment by anammox process: A short-circuit in the natural nitrogen cycle*. University Santiago de Compostela, PhD thesis.
- Engström, P. (2004). *The importance of anaerobic ammonium oxidation (anammox) and anoxic nitrification for N removal in coastal marine sediments*. Doktorsavhandling, Göteborgs universitet.
- Gaul, T., Wesoly, I., Weinobst, N. & Kunst, S. (2006). Pilot engineering of an Anammox-SBR: From de novo enrichment to online process control. *Water and Environmental Management Series* No 12, 409–418, IWA Publishing, London, UK.
- Gut, L., Płaza, E. & Hultman, B. (2005). Oxygen Uptake Rate (OUR) tests for assessment of nitrifying activities in the deammonification system. *Proceedings of Polish-Swedish Conference "Integration and optimisation of urban sanitation systems"*, Joint Polish-Swedish Reports, No 13. Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007, TRITA-LWR.REPORT 3018, pp. 119 - 128.
- Gut, L. (2006). *Assessment of a partial nitrification/Anammox system for nitrogen removal*. Land and Water Resources Engineering, KTH, Stockholm, Licentiatavhandling, TRITA-LWR LIC 2034.
- Hem, L.J., Rusten, B. & Ødegaard, H. (1994). Nitrification in a moving bed biofilm reactor. *Wat. Res.*, 28, (6), 1425–1433.

- Iwai, S. Kitao, T. (1994). *Wastewater treatment with microbial films*. Technomic Publishing Company.
- Kartal, B., van der Star, W. R. L., Schmid, M. C., van de Pas-Schoonen, K., Picioreau, C., Abma, W. R., Op den Camp, H., Jetten, M. S. M., van Loosdrecht, M. & Strous M. (2007). Anammox Process: State Of The Art. In: *Proceeding of the CLONIC Final Workshop*, 19–20th April 2007 Barcelona, Spain, 8–21.
- Kroiss, H. & Lindtner, S. (2005). *Costs and Cost-Effectiveness Analysis for Waste Water Services*. Proceedings of IWA Conference on Nutrient Management in Wastewater Treatment, Krakow, Poland, 18–21 September 2005, pp. 975–983.
- van Hulle, S., Maertens, J. & Vanrolleghem, P.A. (2003). Performance of a CANON and an Anammox biofilm system under different hydrodynamic conditions. In: *Proceedings of the: IWA Biofilm symposium*, Cape Town, South Africa, September 14–18, 2003. [PVR450].
- van der Star, W. R. L., Abma, W. R., Bloomers, D., Mulder, J-W., Tokutomi, T., Strous, M., Picioreau, C. & van Loosdrecht, M. C. M. (2007). Start up of the reactors for anoxic ammonium oxidation: Experience from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam. *Water Res.* (2007), doi:10.1016/j.waters.2007.03.044.
- van der Star, W. (2008). *Growth and Metabolism of Anammox Bacteria*. Technische Universiteit Delft, ISBN:978-90-9022771-9 (doktorsavhandling)
- Slikkers, A. O., Third, K. A., Abma, W., Kuenen, J. G. & Jetten, M. S. M. (2003). CANON and Anammox in a gas-lift reactor. *FEMS Microbiol. Lett.*, 218, 339–344.
- Strous, M., Fuerst, J. A., Kramer, E. H. M., Logemann, S., Muyzer, G., van de Pas-Schoonen, K.T., Webb, R., Kuenen, J. G. & Jetten, M.S. M. (1999). Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature*, 400, 446–448.
- Strous, M., Pelletier, E., Mangenot, S., Rattei, T. & Lehner, A. et al. (2006). Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome, *Nature*, 440, pp. 790–794.
- Surmacz-Gorska, J., Gernaey, K., Demuyne, C., Vanrolleghem, P. & Verstraete, W (1996). Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements. *Wat. Res.* Vol. 30, No. 5, pp. 1228–1236
- Szatkowska, B. & Plaza, E. (2006). Temperature as a factor influencing the Anammox process performance. In: Stuetz, R. & Teik-Thye, L. (Eds.), *Water and Environmental Management Series*, No 12, Young Researchers 2006, 51–58.
- Szatkowska, B. (2007). *Performance and control of biofilm systems with partial nitrification and Anammox for supernatant treatment*. Land and Water Resources Engineering, KTH, Stockholm, Doktorsavhandling, TRITA-LWR PhD Thesis 1035.

Tal, Y., J. E. M. Watts, & H. J. Schreier. (2005). Anaerobic ammonia-oxidizing bacteria and related activity in Baltimore inner harbor sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 71, pp. 1816–1821.

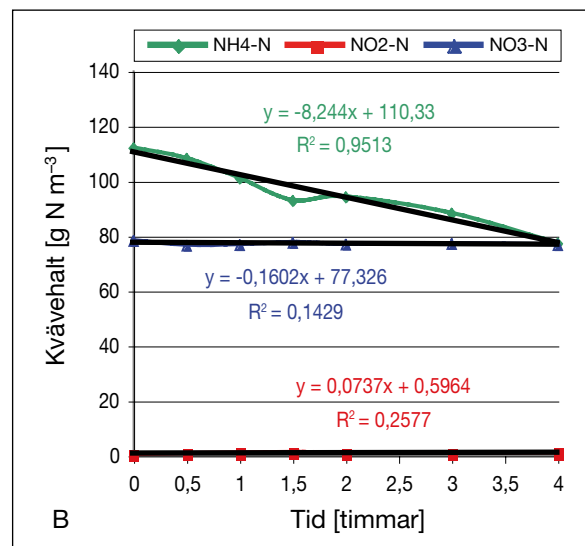
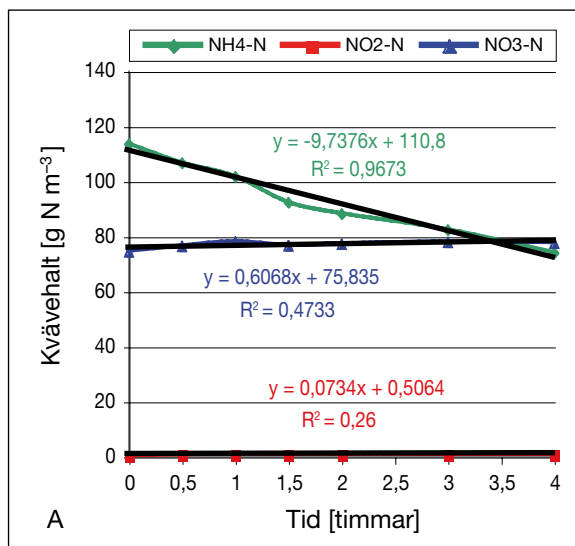
Trela, J., Hultman, B., Płaza, E., Szatkowska, B., Cema G., Gut L. & Bosander, J. (2006). *Framtagande av underlag för dimensionering, drift och processövervakning av deammonifikation vid kommunala avloppsverk*. VA-Forsk 2006-15.

Trela, J., Plaza, E., Gut, L., Szatkowska B., Hultman, B. & Bosander, J. (2005). *Deammonifikation, en ny process för behandling av avloppsströmmar med hög kvävehalt – fortsatta pilot-plant experiment*. VA-Forsk 2005-14.

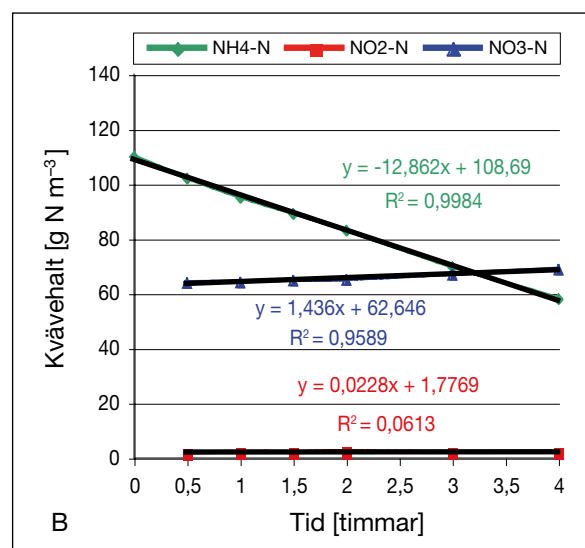
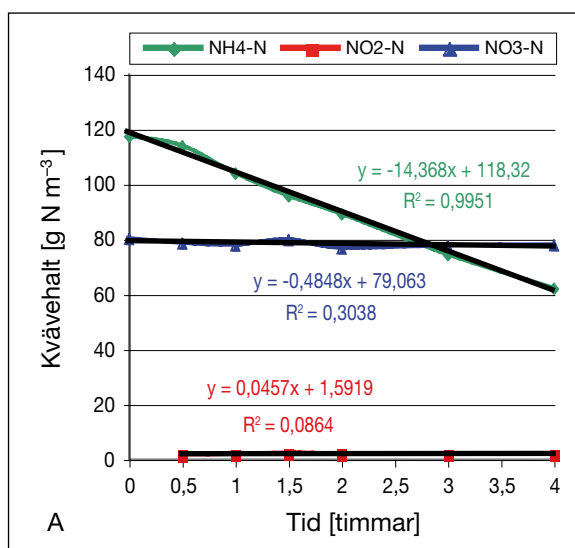
Trela, J., Płaza, E., Szatkowska, B., Gut, L. & Hulman, B. (2004). *Deammonifikation som en ny process för behandling av avloppsströmmar med hög kvävehalt – experiment i pilot-skala*. VA-Forsk 2004-09.

Bilaga A: Diskontinuerliga försök

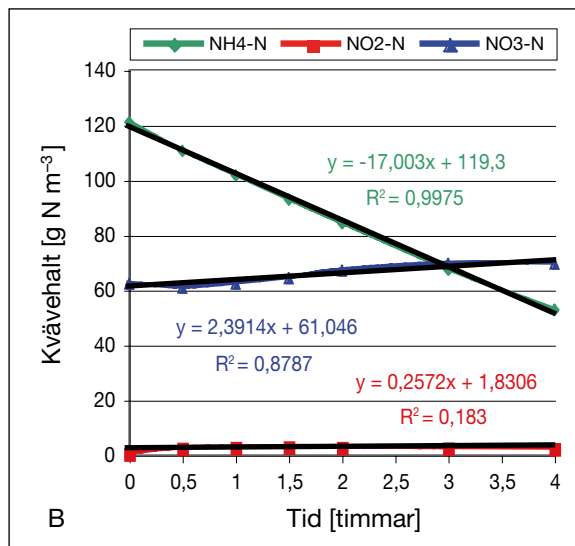
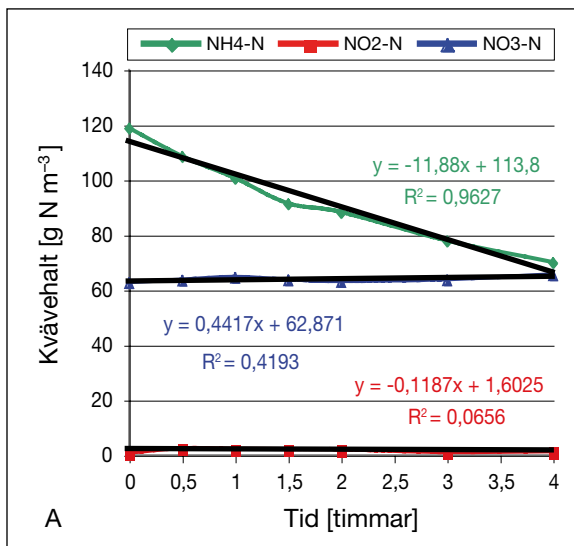
Resultat av batchförsök för bedömning av optimala syreförhållanden visas grafiskt för olika syrehalter (DO).



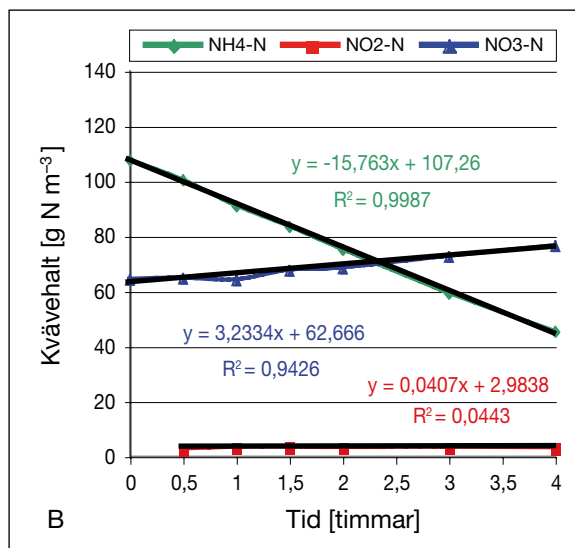
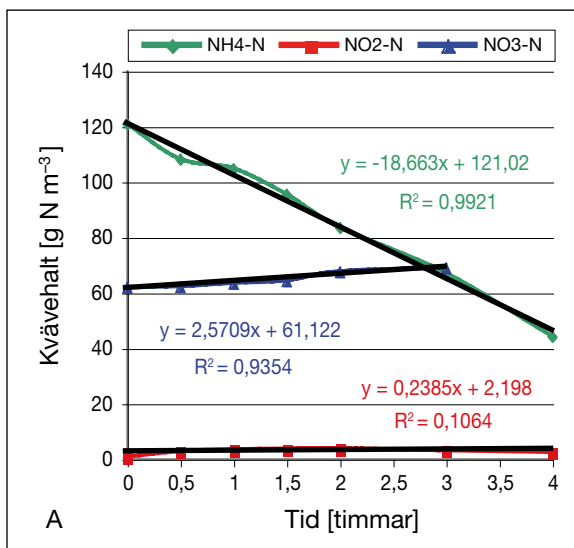
Figur A. Kväveprofiler för A) $DO = 0,5 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$, B) $DO = 0,5 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$



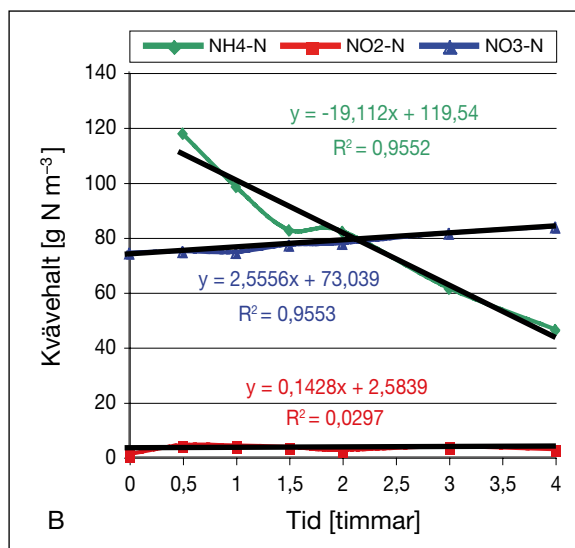
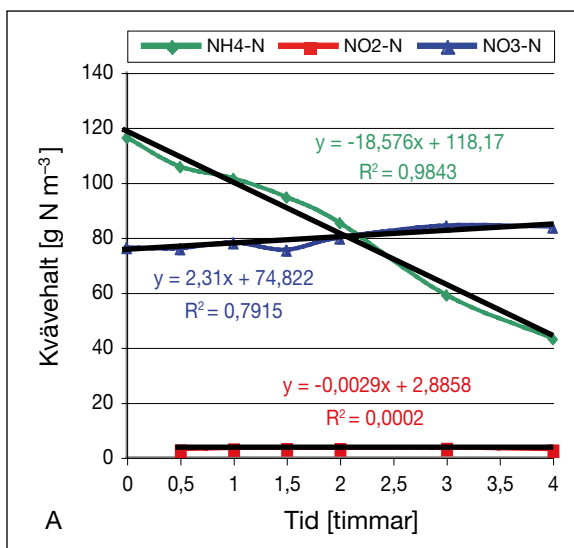
Figur B. Kväveprofiler för A) $DO = 1,0 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$, B) $DO = 1,0 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$



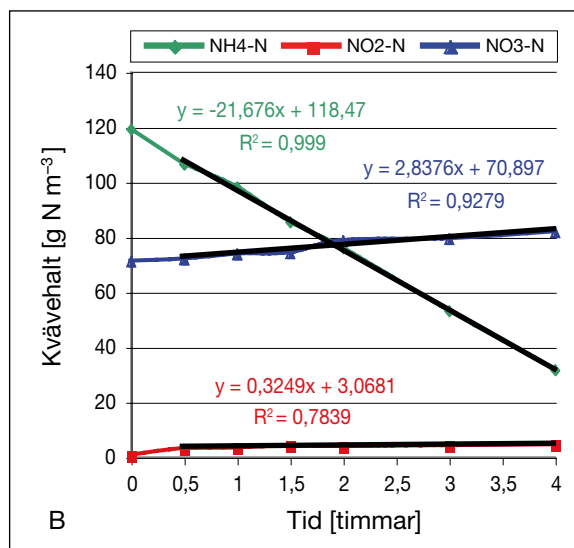
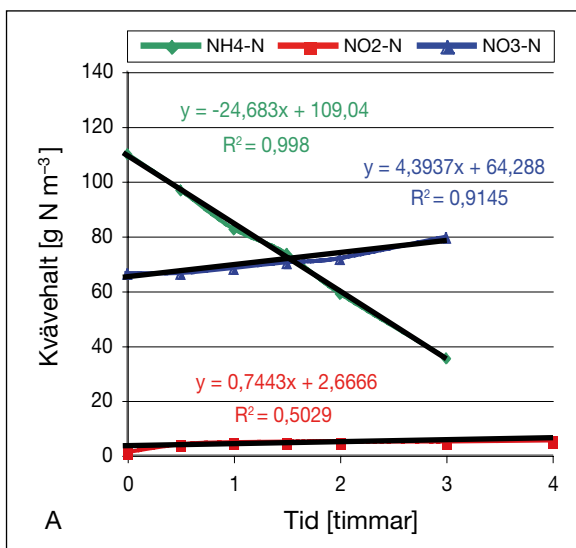
Figur C. Kväveprofiler för A) $DO = 1,2 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$, B) $DO = 1,5 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$



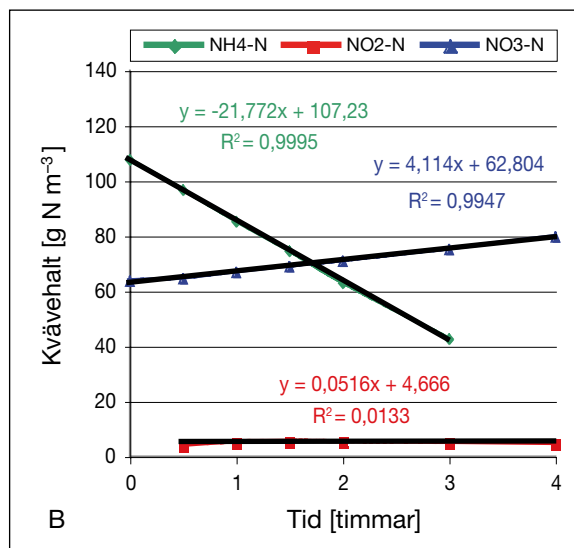
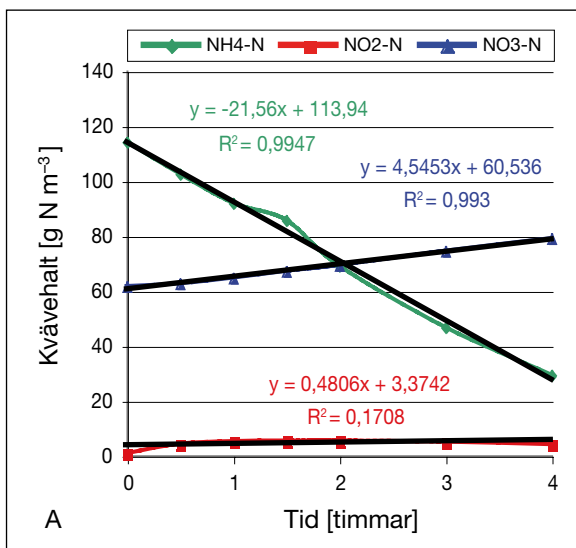
Figur D. Kväveprofiler för A) $DO = 2,0 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$, B) $DO = 2,0 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$



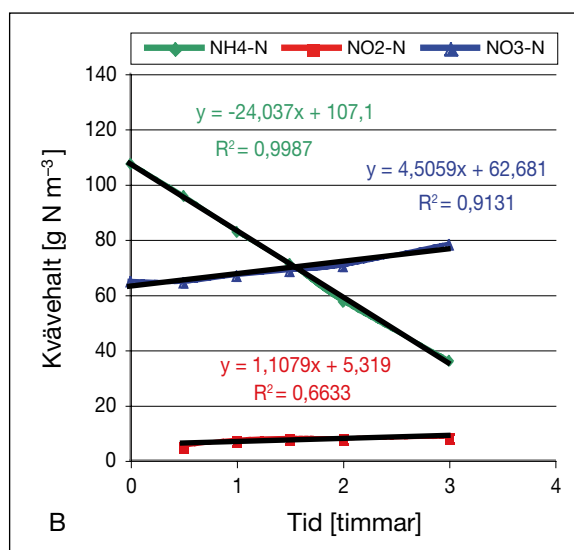
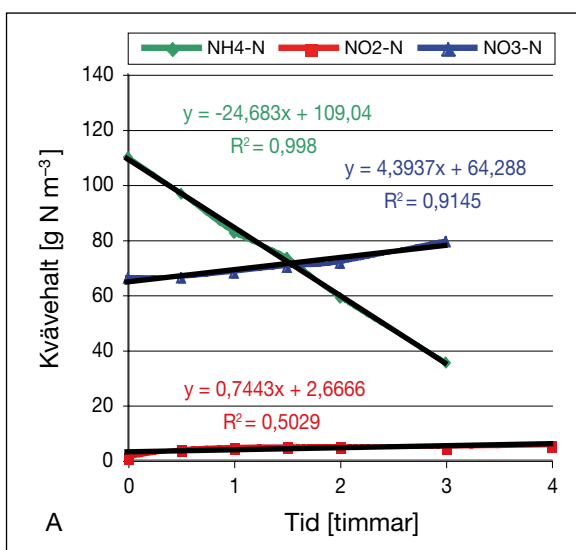
Figur E. Kväveprofiler för A) $DO = 2,2 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$, B) $DO = 2,2 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$



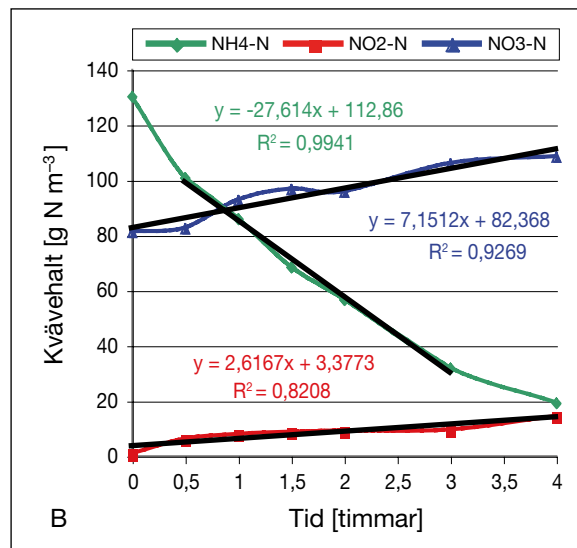
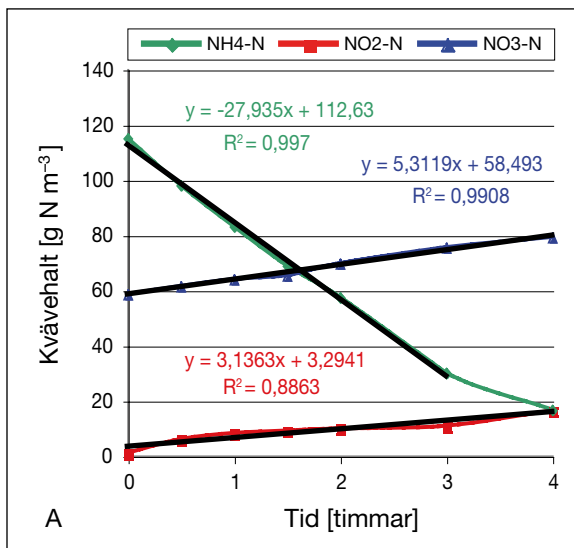
Figur F. Kväveprofiler för A) $DO = 2,5 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$, B) $DO = 2,7 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$



Figur G. Kväveprofiler för A) $DO = 3,0 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$, B) $DO = 3,1 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$



Figur H. Kväveprofiler för A) $DO = 3,1 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$, B) $DO = 4,1 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$



Figur I. Kväveprofiler för A) DO = 4,2 g O₂ m⁻³, B) DO = 4,3 g O₂ m⁻³

Bilaga B: Lustgasbildning vid deammonifikation

Kväveföreningar och deras valenstal

Namn på kväveföreningar och kvävet's valenstal är:

NH_3 , NH_4^+	ammoniak, ammoniumjon: valenstal -3
N_2H_4	hydrazin: valenstal -2
NH_2OH	hydroxylamin: valenstal -1
N_2	kvävgas: valenstal 0
N_2O	lustgas, dikväveoxid: valenstal $+1$
NO	kvävemonooxid: valenstal $+2$
HNO_2	NO_2^- - salpetersyrlighet, nitrit jon: valenstal $+3$
NO_2	kvävedioxid: valenstal $+4$
HNO_3	NO_3^- salpetersyra, nitratjon: valenstal $+5$

Emission av lustgas från avloppsrening

De alltmer uppmärksammade riskerna med klimateffekter som utsläpp av växthusgaser medför gör att ökad hänsyn till detta måste beaktas vid avloppsvattenrening. De växthusgaser som främst kommer i fråga är:

- *Koldioxid*: Eftersom denna alstras vid själva reningsprocesserna från biologiskt material (toalettavfall, köksavlopp m.m.) kan detta ses som en del i kolets naturliga kretslopp där bildad mängd från främst livsmedel återförs till växter och ingen ackumulering av koldioxid sker i atmosfären. Däremot har utsläpp av koldioxid via direkt användning av t.ex. oljeprodukter (vid avloppsverket, transporter m.m.) och indirekt (t ex elanvändning) en effekt på ökad växthusgasemission. Biologisk kväveavskiljning kräver elenergi för luftning för att överföra ammonium till kvävgas. Energibesparing vid avloppsverket är därför en viktig faktor för att minska emissionen.
- *Metangas*: Ju mer nedbrytningen sker med hjälp av syrefria processer desto mer energi kan utvinnas via metangas (som sedan oxideras till koldioxid) och ger avloppsverket en möjlighet att vara producent av t ex biogas för att därigenom minska behov av fossila bränslen. Av stor vikt är att metangas inte emitteras vid avloppsverkets drift eller från deponerat slam (inkl. för jordbruks- och markanvändning).
- *Lustgas*: Biologisk kväveavskiljning kan ge upphov till lustgasbildning som mellanprodukt vid olika delprocesser.

Lustgas anses vara den tredje viktigaste växthusgasen efter koldioxid och metan. För att få ett gemensamt mått används "koldioxidekvivalenter", som är halten gånger dess relativa effekt jämfört med koldioxid. Lustgas har per viktsenhet ca 30 ggr högre inverkan än koldioxid och det totala utsläppet av lustgas i Sverige bedöms till 7 546 ton koldioxidekvivalenter, vilket är 11,5% av det totala utsläppet av växthusgaser (Naturvårdsverket 2008). Baserat på mätningar uppskattar Björnenius

(1994) i en Naturvårdsverksrapport att 0,15% av inkommande kväve avgår som lustgas.

Utsläpp av lustgas från kommunala avloppsverk skulle teoretiskt kunna vara en stor klimatförändrande faktor, men sannolikt är bildad lustgasmängd (tillförd luftfas och utgående vatten) lägre än 2%, svarande mot högst 56 koldioxidekvivalenter g/p,d. Vissa processer kan dock starkt öka andelen bildad lustgas (t. ex. behandling av rejektvatten vid låga syrehalter). Naturvårdsverket bedömer utsläpp av lustgas till 138 koldioxidekvivalenter g/p,d (d.v.s. 5%) vilket kan jämföras med ca 2% från uppskattningar av U.S. EPA och uppmätta värden vanligen (men med vissa undantag) under 0,4% på luftfas (Björleinius, 1994). Låga värden har normalt rapporterats vid olika avloppsverk (litteraturöversikt av Barton och Atwater, 2002) även om i extremfall upp till 40% av lustgas kunde erhållas.

Faktorer som påverkar emission av lustgas vid nitrifikation/denitrifikation

Lustgas kan bildas vid både nitrifikation och denitrifikation. Lustgas (med valenstalet +1) bildas främst vid svagt reducerande förhållanden vid låga syrehalter. Lustgasbildningen blir liten vid starkt oxiderande förhållanden (t ex vid nitratbildning) eller starkt reducerande förhållanden (denitrifikation med överskott på organiskt material). Låga syrehalter t ex mellan 0,5–1 mg O_2 /l gynnar lustgasbildning både vid nitrifikation och denitrifikation. Även ett lågt pH-värde kan gynna ökad bildning av lustgas möjligen beroende på ökad bildning av fri salpetersyrighet och lustgas kan vid låga pH-värden hämma fortsatt denitrifikation.

Ackumulering av olika mellanprodukter kan hämma fullständig nitrifikation eller denitrifikation. Oxidationssteget från nitrit till nitrat kan hämmas av hydroxylaminbildning och även ökade halter av fri salpetersyrighet eller ammoniak. Diskontinuerliga driftsätt (t ex SBR) med ackumulering av olika kväveföreningar vid olika reaktionssekvenser kan därför öka lustgasbildning. Detta gäller speciellt vid höga inkommande halter (t ex rejektvatten) och kan vara förklaringen till att sådana system ibland kan ge en hög andel producerad lustgas. Även betydande ändringar i belastning kan leda till bildning av ökad halt av lustgas.

Lustgas är jämfört med syrgas och kvävgas betydligt mer lösligt i vatten (ca 640 mg N/l, van der Star 2008). Därför kommer delar av producerad lustgas att lämna reaktorn via luftfasen, medan delar av lustgasen kommer att vara löst i utgående behandlat avloppsvatten. Andelen som går ut via gasfas beror bl. a. på luftflöde per volym behandlat avloppsvatten. Eftersom lustgas påverkas av de olika reaktionerna nitrifikation/denitrifikation så får även reaktorformen en roll. Resultat från laboratoriereaktorer visar ofta på högre andel utsläppt lustgas än fullskalereaktorer. En förklaring kan vara det låga djupet i laboratorieanläggningar jämfört med fullskaleanläggningar. För bildad lustgas i botten av en fullskaleanläggning finns betydligt längre tid att omvandlas innan den kan avges med utgående luft.

Utifrån de många faktorer som kan påverka uppmätt lustgas i utgående luft (producerad-avlägsnad lustgas vid nitrifikation/denitrifikation, luftflöde i förhållande till vätskevolym, inkommande halter, diskontinuerligt/kontinuerligt driftsätt etc) är det rimligt att förvänta sig starkt varierande resultat från gjorda mätningar på utgående luft. Resultat från experiment i laboratorie- eller pilot-plantskala kan därför inte direkt överföras till resultat i full skala.

Lustgasbildning vid deammonifikation

Deammonifikation består av två delsteg, dels partiell nitritation, dels anammox. Anammoxreaktionen har inte lustgasbildning som mellansteg för reaktionen. Därför skall ingen betydelsefull lustgasbildning förväntas för anammox. Däremot har en mindre lustgasbildning kunnat registreras. Denna kan ha sammanhang med avlägsnande av monokväveoxid som annars skulle vara toxisk för bakterierna.

- Lustgasbildningen kommer därför domineras av den partiella nitritationen och i detta fall finns betydande teoretiskt och experimentellt underlag. Viktiga faktorer vid behandling rejektivatten för att undvika lustgasbildning förefaller att vara:
- Användning av låga pH-värden (möjligen beroende på bildning av fri salpetersyrighet)
- Användning av låga syrehalter (kan vara svårt att undvika med hänsyn till önskemål att erhålla nitritation men inte nitrataion).
- Höga halter av mellanprodukter (t ex hydroxylamin och nitrit)
- Användning av intermittenta driftsätt (SBR, luftning) och varierande belastning som lätt leder till ackumulering av olika mellanprodukter (Fux & Siegrist 2004, Park m.fl., 2000)
- Redoxpotential (sammanhänger med syrehalt) som är svagt reducerande dvs för låg för att gynna nitrifikation och för hög för att gynna denitrifikation till kvävgas

Experimentella studier av lustgasbildning vid deammonifikation

En omfattande studie av lustgasemission har gjorts vid en fullskaleanläggning för deammonifikation av rejektivatten vid Dokhaven-Sluijerdijk, Rotterdam (van der Star, 2008, Kampschreur, 2008). Anläggningen har två steg ett med partiell nitritation följt av ett anammoxsteg. Mätningar gjordes på NO och N₂O emissioner på utgående gas. NO- och N₂O-halter svarade mot luftningscykler, luftflöde till nitritationsreaktor samt nitrit- och syrehalt. Emissionen av NO och N₂O i nitritationsreaktor var 0,2% respektive 1,7% av den totala kvävebelastningen. För anammoxreaktor var motsvarande värden för NO- och N₂O-emissionen 0,003% respektive 0,6%. Låg syre- och hög nitrithalt bedömdes vara de viktigaste faktorerna för NO och N₂O emission från ammoniumoxiderande bakterier. Baserat på jämviktsvillkor (gas/vätska) bedömdes halten NO och N₂O vara 0,0040 mg N/l respektive 0,11 mg N/l för vätskefasen i nitritationsreaktor. Halter i luften ovanför reaktorerna av NO och N₂O kan betydligt överstiga gränsvärden med

hänsyn till arbetarskydd och därför har ett uppsamlingssystem installerats för utgående gasflöden.

Mätning av emission av NO och N₂O genomfördes även vid en fullskaleanläggning för behandling av potatis (Olburgen, Nederländerna) där enstegsteknik användes. Lösta syrehalten var ca 2 mg O₂/l. Baserat på introducerande studier erhöles betydligt lägre emissioner av NO och N₂O med enstegsteknik jämfört med tvåstegsteknik (någon tiopotens lägre). En orsak kan vara att nitrithalten hela tiden hålls låg vid enstegsteknik.

I Sverige har mätningar med lustgasbildning vid deammonifikation gjorts vid Himmerfjärdsverket i stockholmsregionen. Den första studien gällde tvåstegsteknik med partiell nitritation följt av anammox (Trela m fl, 2005, bilaga B). Den helt dominerande emissionen av lustgas skedde i nitritationszonen, där halten N₂O överskred mätområdet (100 ppm) medan halterna från övriga zoner var högst 7% av värdet från nitritationszonen.

Som en del i emissionsdeklaration 2007 vid Himmerfjärdsverket (Björleinius, 2008), genomfördes nyligen studie vid verkets fullskaleanläggning med enstegsteknik för deammonifikation. Mängden lustgaskväve från deammonifikationen motsvarade 2,7% av kvävet som tillfördes rejektivattenbehandlingen och ca 92% av totalt utsläppt lustgas från det biologiska behandlingssteget. Vid enstegsprocessen användes intermittant luftning, vilket kan öka lustgasemissionen (Park m fl, 2000)

Referenser till Bilaga B

- Barton, P.K. & Atwater, J.W. (2002). Nitrous oxide emissions and the anthropogenic nitrogen in wastewater and solid waste. *J. Environ Engng*, 128, Part 2, 137–150.
- Björleinius, B. (1994). *Lustgasutsläpp från kommunala avloppsverk. Mätningar vid tolv svenska anläggningar*. Naturvårdsverket, 94/04. ISBN 91-620-4309-9.
- Björleinius, B. (2008). *Gasmätningar inför emissionsdeklarationen 2007 vid Himmerfjärdsverket*. B2 Processteknik (intern rapport SYVAB).
- Fux, C. & Siegrist, H. (2004). Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitritation/anammox: environmental and economical considerations. *Wat. Sci. Tech.*, 50, 10, 19–26.
- Kampschreur, M.J., Van der Star, W.R., Wielders, H.A., Mulder, J.W., Jetten, M.S.M. & Van Loosdrecht, M.C. (2008). Dynamics of nitric and nitrous oxide emission during full-scale reject water treatment. *Water Res.*, 42, 3, 812–826.
- Naturvårdsverket (2008). *Utsläppsstatistik och klimatdata*. www.naturvardsverket.se/sv/Klimat-i-forandring/Utslappsstatistik-och-klimatdata/ 14 april 2008.
- Park, K.Y., Inamori, Y. Mizuochi, M. & Ahn, K.H. (2000). Emission and control of nitrous oxide from a biological wastewater treatment system with intermittent aeration. *J. Biosci. Bioengng*, 90, 3, 247–252.

Trela, J., Plaza, E., Gut, L. Szatkowska, B., Hultman, B. & Bosander, J. (2005). *Deammonifikation, en ny process för behandling av avloppsströmmar med hög kvävehalt – fortsatta pilot-plant experiment* (Bilaga B. Rapport om lustgasbildning, B. Armand K-Konsult Arbetsmiljö-VVS AB 2005-02-28). VA-Forsk rapport 2005-14.

USEPA (2008). *Inventory of U.S. Greenhouse emissions and sinks: 1990–2006*, Ch. 8 Waste. # 430-R-08-005 (även <http://www.epa.gov/climatechange/emissions/usinventoryreport.html>)

Van der Star, W.R.L. (2008). *Growth and metabolism of anammox bacteria*. Doctoral thesis, Technical University Delft, ISBN 978-90-9022771-9.

Bilaga C: Publicerade arbeten från experiment med deammonifikation

Internationella tidskrifter

- Gut, L., Plaza, E. & Hultman, B. (2007). Assessment of a two-step partial nitrification/Anammox system with implementation of multivariate data analysis, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 86, 26–34.
- Szatkowska, B., Cema, G., Plaza, E., Trela, J. & Hultman, B. (2007). One-stage system with partial nitrification and Anammox processes in moving-bed reactor. *Water Science and Technology*, 55(8–9), 19–26.
- Szatkowska, B. Plaza, E., Trela, J., Hultman, B. & Bosander, J. (2007). Combined partial nitrification and Anammox biofilm system as a sustainable solution for supernatant treatment. *Water Practice and Technology*, 2(1) doi10.2166/wpt.2007.0005.
- Cema, G., Szatkowska, B., Płaza, E., Trela, J. & Surmacz-Górska, J. (2006). Nitrogen removal rates at a technical-scale pilot plant with the one-stage partial nitrification/Anammox process. *Water Science and Technology*. 54(8), 209–217.
- Bakowska, A., Płaza, E. & Madrzycka, K. (2006). Influence of sulphanilamide in wastewater on Anammox process performance. In: Stuetz, R. & Teik-Thye, L.(Eds.), *Water and Environmental Management Series*, Young Researchers 2006, 69–76.
- Szatkowska, B. & Plaza, E. (2006). Temperature as a factor influencing the Anammox process performance. In: Stuetz, R. & Teik-Thye, L.(Eds.), *Water and Environmental Management Series*, Young Researchers 2006, 51–58.
- Gut, L., Plaza, E., Trela, J., Hultman, B. & Bosander, J. (2005). Combined partial nitrification/Anammox system for treatment of digester supernatant. *Wat. Sci. Tech.* 53(12), 149–159.

Konferensbidrag

- Szatkowska, B., Cema, G., Płaza, E., Trela, J. & Hulman, B. (2006). One-stage system with partial nitrification and Anammox processes in moving-bed biofilm reactor. In: *Proceedings of the IWA Specialized Conference "Biofilm Systems VI"*, 24–27 September 2006, Amsterdam, The Nederland.
- Szatkowska, B. Płaza, E., Trela, J., Hultman, B. & Bosander, J. (2006). Combined partial nitrification and Anammox biofilm system as a sustainable solution for supernatant treatment. In: *Proceedings of the IWA Specialized conference "Sustainable sludge management: state of the art, challenges and perspectives"*, Moscow, 29–31 May 2006, pp. 531–538.

- Cema, G., Wiszniowski, J., Zabczynski, S., Zablocka-Godlewska, E., Raszka, A., Surmacz-Górska, J. & Plaza, E. (2006). Simultaneous nitrification, anammox and denitrification in aerobic rotating biological contactor (RBC) treating landfill leachate. In: *Proceedings of the workshop In framework of the Network of Excellence on "Pathways of pollutants from landfills and sludge processing to air and water-soil systems and mitigation strategies of their impact on the ecosystems"*, 17–20 September, 2006, Kazimierz Dolny, Poland.
- Gut, L., Plaza, E., Trela, J., Hultman, B. & Bosander, J. (2005). Combined partial nitrification/Anammox system for treatment of digester supernatant. In: *Proceedings of the IWA Specialized Conference "Nutrient Management in Wastewater Treatment, Processes and Recycle Streams"*, 19–21 September 2005, Krakow Poland, pp.465–474.
- Szatkowska, B., Płaza, E., Trela, J., Bosander, J. & Hultman, B. (2005) Application of conductivity measurements for monitoring of nitrogen removal in the partial nitrification/Anammox process. In: *Proceedings of the IWA Specialized Conference "Nutrient Management in Wastewater Treatment, Processes and Recycle Streams"*, 19–21 September 2005, Krakow, Poland, pp. 717–734.
- Cema, G., Płaza, E., Surmacz-Górska, J., Trela, J. & Miksch, K. (2005). Study on evaluation of kinetic parameters for Anammox process. In: *Proceedings of the IWA Specialized Conference "Nutrient Management in Wastewater Treatment, Processes and Recycle Streams"*, 19–21 September 2005, Kraków, Poland, pp. 379–388.
- Szatkowska, B., Trela, J. & Plaza, E. (2005). Partial nitrification/Anammox and CANON nitrogen removal systems followed by conductivity measurements. *Proceedings of Polish-Swedish Conference "Integration and optimisation of urban sanitation systems"*, Joint Polish-Swedish Reports, No 13. Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007, TRITA-LWR. REPORT 3018, pp. 109–117.
- Gut, L., Płaza, E. & Hultman, B. (2005). Oxygen Uptake Rate (OUR) tests for assessment of nitrifying activities in the deammonification system. *Proceedings of Polish-Swedish Conference "Integration and optimisation of urban sanitation systems"*, Joint Polish-Swedish Reports, No 13. Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007, TRITA-LWR.REPORT 3018, pp. 119–128.
- Cema, G., Plaza, E. & Surmacz-Gorska, J. (2005). Activated sludge and biofilm in the Anammox reactor – Cooperation or competition? *Proceedings of Polish-Swedish Conference "Integration and optimisation of urban sanitation systems"*, Joint Polish-Swedish Reports, No 13. Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007, TRITA-LWR.REPORT 3018, pp. 129–138.
- Trela, J., Płaza, E., Szatkowska, B., Hultman, B., Bosander, J. & Dahlberg, A. G. (2004). Pilot-plant experiments with combined nitrification and anaerobic ammonium oxidation (Anammox) in bio-film system. In: *Proceedings of the "4th IWA World Water Congress and Exhibition"*, Marrakech, 19–24 September 2004.

- Szatkowska, B., Płaza, E. & Trela, J. (2004). Nitrogen removal rates in the deammonification process: batch experiments. In: *Proceedings of the "4th IWA World Water Congress and Exhibition"*, Marrakech, 19–24 September 2004.
- Gut, L. & Plaza, E. (2004). Laboratory-scale study on treatment of high strength ammonium wastewater. *Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Wisla, Poland. In: Integration and optimisation of urban sanitation systems*, Joint Polish-Swedish Reports No. 11, TRITA-LWR. REPORT 3007, pp. 101–111.
- Szatkowska, B., Płaza, E., Trela, J. & Bakowska, A. (2004). Influence of dissolved oxygen concentration on deammonification process performance. *Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Wisla, Poland. In: Integration and optimisation of urban sanitation systems*, Joint Polish-Swedish Reports, No 11. TRITA-LWR. REPORT 3007, pp. 121–132.
- Plaza, E., Trela, J., Gut, L., Löwén, M. & Szatkowska, B. (2003). Deammonification process for treatment of ammonium rich wastewater. *Proceedings of a Polish-Swedish seminar*, Gdansk, Poland, March 23–25, Joint Polish-Swedish Reports, No. 10. TRITA-LWR REPORT 3004, pp.77–87.
- Szatkowska, B., Plaza, E. & Trela, J. (2003). Preliminary studies on deammonification process kinetics. *Proceedings of a Polish-Swedish seminar*, Gdansk, Poland, March 23–25, Joint Polish-Swedish Reports, No. 10. TRITA-LWR REPORT 3004, pp.89–97.
- Plaza, E., Trela, J. & Hultman, B. (2002). Treatment of ammonium rich waste streams with low content of organic matter. *Proceedings of the 3rd World Water Congress of IWA*, Melbourne, Australia 7–12 april 2002.
- Trela, J., Hultman, B. Plaza, E., Horeglad, P. & La Rocca, N.C. (2001). New methods for biological treatment of supernatant from digested sludge. *Proceedings of a Polish-Swedish seminar*, Nowy Targ, Poland, October 24–26, Joint Polish-Swedish Reports, No. 9. TRITA-AMI REPORT 3088-SE, pp. 113–125.

Svenska tidskrifter/rapporter

- Gut, L., Płaza, E., Długoszacka, M. & Hultman, B. (2005). Partial nitritation process assessment. *Vatten*, 61(3), 175–182.
- Trela, J., Hultman, B., Płaza, E., Szatkowska, B., Cema G., Gut L. & Bosander, J. (2006). *"Framtagande av underlag för dimensionering, drift och processövervakning av deammonifikation vid kommunala avloppsverk"* Stockholm, 2006, VA-Forsk 2006-15.
- Trela, J., Plaza, E., Gut, L., Szatkowska B., Hultman, B. & Bosander, J. (2005). *Deammonifikation, en ny process för behandling av avloppsströmmar med hög kvävehalt – fortsatta pilot-plant experiment.* VA-Forsk 2005-14.

Trela, J., Płaza, E., Szatkowska, B., Gut, L. & Hulman, B. (2004). *Deammonifikation som en ny process för behandling av avloppsströmmar med hög kvävehalt – experiment i pilot-skala*. Stockholm, 2004, VA-FORSK 2004-09.

Szatkowska, B., Płaza, E., Trela, J. & Hultman, B. (2004). Monitoring of nitrogen removal processes by use of conductivity measurements. *Vatten* 60(2), pp. 111–118.

Trela, J., Płaza, E., Szatkowska, B., Hultman, B., Bosander, J. & Dahlberg, A. G. (2004). Deammonification as a new process for treatment of wastewater with high nitrogen content. *Vatten* 60(2), pp. 119–127.

Plaza, E., Trela, J., Löwén, M., Szatkowska, B. & Gut, L. (2003). *Nitrogen removal from ammonium rich waste streams with low content of biodegradable organic matter*. ÅFORSK, Final Report, Project 01-41.

Föredrag

Bosander, J. (2005). *Anammoxprocessen - ny energieffektiv teknik för rejektivattenbehandling*. Avloppsvattenrening i dag och i morgon – teknik och organisation, Föreningen Vatten seminariet, 24 November 2005.

Trela, J., Bosander, J. (2007). *Pilotförsök med deammonifikation – en kostnadseffektiv metod för avlägsna kväve ur rejektivatten*. Svenskt Vatten Avloppsdag seminariet 20 mars 2007.
http://www.lwr.kth.se/personal/personer/trela_jozef/Anammox.pdf

Hultman, B. (2008). *Anammox som ny process-klar för generell tillämpning i full skala vid kommunala avloppsverk?* Interntseminarium på SWECO 17 april 2008. http://www.lwr.kth.se/personal/personer/hultman_bengt/ANAMMOX.pdf

Examensarbeten

Hassanzadeh, R. (2005). *Partial nitrification/Anammox as a biological process for treatment of high-strength nitrogen wastewater*. Div. of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2005, TRITA-LWR – EX-05-32, master thesis.

Mele, G. (2005). *Towards an effective and sustainable Anammox process: a pilot plant case study*. Div. of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2005, TRITA-LWR – EX-05-27, master thesis.

Rahman, M.T. (2005). *Application of multivariate data analysis for assessment of partial nitrification/Anammox process in the laboratory-scale pilot plant*. Div. of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2005, TRITA-LWR – EX-05-36, master thesis.

Gut, L. (2003). *Deammonification as a novel biological process for treatment of ammonium-rich wastewater – experimental study*. Div. of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2003, LWR-EX-03-21, master thesis.

Horeglad, P. (2001). *Pilot plant study at Himmerfjärden – evaluation of start-up operation*. Div. of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001, AVAT-EX-2000-03, master thesis.

La Rocca, N. (2001). *Deammonification process with a pre-nitrification step to treat supernatant*. Div. of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2001, AVAT-EX-2000-02, master thesis.

Licentiat- och doktorsavhandlingar

Szatkowska, B. (2007). *Performance and control of biofilm systems with partial nitrification and Anammox for supernatant treatment*. Land and Water Resources Engineering, KTH, Stockholm, Doktorsavhandling, TRITA-LWR PhD Thesis 1035.

Gut, L. (2006). *Assessment of a partial nitrification/Anammox system for nitrogen removal*. Land and Water Resources Engineering, KTH, Stockholm, Licentiatavhandling, TRITA-LWR LIC 2034.

Szatkowska, B. (2004). *Treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitrification/Anammox in a biofilm system*. Land and Water Resources Engineering, KTH, Stockholm, Licentiatavhandling, TRITA-LWR.LIC 2023.



Box 47607, 117 94 Stockholm
Tel 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
E-post svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se