Rapport Nr 2009-11

Mätteknik för att styra och optimera deammonifikation

Jozef Trela
Bengt Hultman
Elzbieta Plaza
Erik Levlin
Isaac Fernández

Svenskt Vatten Utveckling

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
Lena Söderberg	Svenskt Vatten AB
Per Fåhraeus	Varbergs Kommun
Carina Färm	Eskilstuna Energi & Miljö 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.

Svenskt Vatten
Utveckling

Bibliografiska uppgifter för nr 2009-11

Rapportens titel: Mätteknik för att styra och optimera deammonifikation

Title of the report: Measurements for monitoring, controlling and optimisation of deammonification

Rapportnummer: 2009-11

Författare: Jozef Trela, Bengt Hultman, Elzbieta Plaza, Erik Levlin, Kungliga Tekniska Högskolan; Isaac Fernández, Universitetet i Santiago de Compostela

Projektnummer: 27-111 och 27-120

Projektets namn: Mätteknik för att styra och optimera deammonifikation

Projektets finansiering: Svenskt Vatten Utveckling, J. Gust. Richert

Rapportens omfattning
Sidantal: 70
Format: A4

Sökord: Ammonium, anammox, deammonifikation, kväverening, nitritation, rejektvatten

Keywords: Ammonium, anammox, deammonification, digester supernatant, nitritation, nitrogen removal

Sammandrag: I denna rapport presenteras resultat från försök utförda för att utveckla, testa och bedöma olika mättekniker för att följa upp processen med syfte att senare ha möjligheten att styra och optimera deammonifikation. Studier visade på användbarhet av volym- eller tryckmätning för bildad kvävgas-mängd.

Abstract: The report presents results from the studies performed to develop, test and evaluate measurement techniques with future application in monitoring, controlling and optimization of the deammonification. Studies showed usefulness of measurements of a nitrogen gas volume or a pressure increase.

Målgrupper: Konsulter, processchefer, forskare

Omslagsbild: Försökskärl för uppmätning av tryck. Fotograf: Isaac Fernández

Rapport: Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se

Utgivningsår: 2009

Utgivare: Svenskt Vatten AB
© Svenskt Vatten AB

Layout: Bertil Örtenstrand, Ordförrådet AB.

Förord

Experiment i pilotskala vid Himmerfjärdsverket, tidigare delvis finansierade av VA-Forsk, har lett till en fullskaleanläggning med deammonifikation som enstegsprocess för behandling av rejektvatten. Resultaten från tidigare försök genomförda under 2003 redovisades i VA-Forsk rapport Nr 2004-09, under 2004 i VA-Forsk rapport Nr 2005-14, under 2005 i VA-Forsk rapport 2006-15 och under 2006/2007 i SVU rapport 2008-18.

Denna rapport sammanfattar resultat från genomförda experiment under år 2008 vid Hammarby Sjöstadsverk för att testa olika mättekniska metoder för att följa upp, styra och optimera deammonifikation.

Projektet genomfördes av en arbetsgrupp med:, Józef Trela (projektledare, KTH), Bengt Hultman (KTH), Elzbieta Płaza (KTH), Erik Levlin (KTH), Isaac Fernández (gästforskare från Universitetet i Santiago de Compostela, Spanien)

Dessutom deltog två examensarbetare, Karolina Adamczyk och Justyna Gabrys, i vissa delstudier vid Hammarby Sjöstadsverk.

Presenterade studier i rapporten har finansierats av Svenskt Vatten Utveckling (SVU), både inom projektet Nr 25-111 samt som del av stödet till Hammarby Sjöstadsverk inom projektet Nr 27-120 och Stiftelsen J. Gust. Richert.

Författarna tackar Daniel Hellström för grundlig granskning av rapporten och värdefulla synpunkter.

Stockholm, juli 2009

Józef Trela

Innehåll

Förord **3**

Sammanfattning **6**

Summary **7**

1 Bakgrund **8**
1.1 Allmän bakgrund 8
1.2 Motiv för teknisk utveckling av deammonifikationsprocessen 10
1.3 Projektmålsättning 11

2 Processtekniskt underlag för anammoxprocessen **13**
2.1 Allmänt 13
2.2 Stökiometriska samband 13
2.3 Hastighetssamband för anammoxreaktionen 15
2.4 Energireaktioner och redoxpotential för bakteriella reaktioner 17

3 Mätteknik för anammoxprocessen **18**
3.1 Olika mätmetoder 18
3.2 Elektrokemiska mätningar 18
3.3 Mätning av gasproduktion och tryckökning 21
3.4 Mätningar baserade på mikrobiologi 22

4 Material och metoder **23**
4.1 Kontinuerliga försök 23
4.2 Experimentell apparatur för bestämning av kvävgasbildning 23
4.3 Kaldnes biofilmbärare och rejektvatten 25
4.4 Mätningar och analyser 25

5 Utvärderingsteknik **27**
5.1 Översikt av utvärderingsmetoder vid försöken 27
5.2 Uppmätning av bildad gasvolym och hastighet för gasvolymökning för aktivitetsbestämning 27
5.3 Uppmätning av ändringar av halten av oorganiska kväveföreningar 28
5.4 Aktivitet mätt som tryckökning utvärderad med hjälp av multivariat analys 29

6 Försöksresultat **30**
6.1 Översikt av genomförda studier 30
6.2 Studier med gasvolymmätningar 30
6.3 Försök med gastryckmätningar 39
6.4 Uppmätning av konduktivitet och redoxpotential vid kontinuerliga försök 48

7 Sammanfattande diskussion 54
7.1 Mättekniska tillämpningar 54
7.2 Processteknisk tillämpning 54
7.3 Systemteknisk tillämpning 55
7.4 FoU-behov 56

8 Slutsatser och kompletterande diskussion 58
8.1 Teoriutveckling för anammoxreaktionen 58
8.2 Användbarhet av olika mätmetoder 58
8.3 Inverkan av olika omgivningsfaktorer på anammoxbakteriers aktivitet 59
8.4 Tillämpning på systemutformning 60

Referenser 61
Bilaga A 64
Bilaga B 66

Sammanfattning

Deammonifikation baseras på partiell nitritation (oxidation av ca halva ammoniumhalten till nitrit och utan fortsatt oxidation av nitrit) och anammoxprocessen (oxidation av ammonium med nitrit till kvävgas). Tekniken ger möjlighet till en kostnadseffektiv avlägsning av kväve ur rejektvatten, erhållet vid avvattning av rötslam. Hittills genomförda studier i samverkan mellan SYVAB och KTH har visat på teknikens potential och en fullskaleanläggning har byggts vid Himmerfjärdsverket under våren 2007.

I denna rapport presenteras resultat från försök genomförda vid Hammarby Sjöstadsverk för att utveckla och testa olika mättekniska metoder för att följa upp processen med syfte att senare ha möjligheten att styra och optimera deammonifikation.

De kontinuerliga försöken med deammonifikation utfördes i två olika uppställningar, laboratorieanläggning och kolonnförsök, fyllda med Kaldnes biofilmbärare. Konduktivitets- och pH-mätningar har skett kontinuerligt och har med god korrelation motsvarat kvävehalterna (i princip ammonium- och summa nitrit- och nitratkväve). Bärarmaterial med biofilm tagna från anläggningarna har använts för olika diskontinuerliga studier av processförlopp.

Genomförda studier visade på användbarhet av volym- eller tryckmätning för bildad kvävgasmängd under anammoxreaktion som diskontinuerlig enkel teknik för att följa upp anammoxmikroorganismernas aktivitet.

Totalt 22 tester med gasvolymmätning utfördes för att bedöma hastigheten för avlägsnande av ammoniumkväve. Uppmätning gjordes av bildad gasvolym, avlägsnad mängd oorganiskt kväve som tagits upp av anammoxbakterierna och andra parametrar som konduktivitet. Minskning av konduktivitet var väl korrelerat till avlägsnad halt kväve medan mängden kväve i form av bildad kvävgas var, speciellt vid korta försökstider, mindre än mängden avlägsnad kväve. Intransporten av oorganiskt kväve till anammoxbakterierna skedde snabbare än gasproduktionen. Nitrithalten kunde helt ha avlägsnats inom en timme, medan gasbildningen fortsatte under en längre tidsperiod. Effekter på aktivitet hos anammoxbakterier vid olika lagringsbetingelser studerades främst med avseende på lagringstid och temperatur (rumstemperatur, kylskåp, frysbox).

Inverkan på anammoxaktiviteten av olika parametrar studerades genom mätning av tryckökning orsakad av gasproduktion. Multivariat teknik användes för utvärdering av samspelet mellan halt ammonium, nitrit, fri ammoniak och fri salpetersyrlighet samt av olika omgivningsbetingelser som pH-värde, temperatur och närvaro av organiskt material. Enligt den av programmet MODDE erhållna responsytan erhölls högsta anammoxhastighet vid temperaturen 30 °C (högsta studerade temperaturen) och pH-värdet 7 (lägsta studerade pH-värdet). Täta membran hos anammoxbakterier innebär att främst lågmolekylära ämnen som metanol och etanol kan tränga igenom anammoxmembranet och hämma anammoxreaktionen.

Summary

Deammonification is based on nitritation (oxidation of about half of influent ammonium nitrogen to nitrite nitrogen without further oxidation of nitrite) and the Anammox process (reaction between formed nitrite and remaining ammonium to nitrogen gas). This technology gives possibility to a cost-effective nitrogen removal from supernatant from dewatering of digested sludge. The studies performed in co-operation with SYVAB and KTH have shown the potential of this technology, so it was applied in a full-scale plant built at the Himmerfjärden WWTP in 2007.

The report presents results from the experimental studies on one-stage deammonification performed at Hammarby Sjöstadsverk at two plants, a laboratory-scale pilot plant and a test column plant. The aim of these studies was to develop and test measurement techniques with further possibility of application in monitoring, control and optimization of the deammonification process. Conductivity and pH measurements could predict nitrogen concentrations (ammonium and sum of nitrite and nitrate nitrogen) with a good correlation. Kaldnes biofilm carriers from both plants were used for different discontinuous tests for determination of Anammox process activity.

Performed studies have shown that tests based on measurements of gas volume or a pressure increase caused by nitrogen gas produced in the Anammox process can be applied as a simple way to estimate Anammox bacteria activity.

Altogether 22 tests with gas volume measurements were performed to investigate the ammonium nitrogen removal rate. Measurements were made of produced gas volume, removed inorganic nitrogen by anammox bacteria and other parameters such as conductivity. Decrease of conductivity was correlated to the amount of removed nitrogen. However, the amount of nitrogen in form of produced gas was especially at short experimental time smaller than the amount removed nitrogen. The transport of inorganic nitrogen into the anammox bacteria was faster than the gas production. Therefore, the nitrite content could be completely removed within one hour while gas production continued for a much longer time. Effects on activity of anammox bacteria at different storage conditions was studied mainly with consideration to storage time and temperature (room temperature, refrigerator, freezer).

Effects of different parameters on Anammox activity were investigated with help of measurements of a pressure increase caused by nitrogen gas produced during the process. Such parameters as: ammonium concentration, pH, temperature, total nitrogen, free ammonia/free nitrous acid ratio (FA/FNA) and presence of organic matter were studied and evaluated by use of Multiple Linear Regression. According to the response surface achieved by the programme MODDE, the maximum rate for the anammox reaction was at the temperature = 30 °C (highest studied temperature) and pH = 7.0 (lowest studied pH). Tight membranes in the anammox bacteria indicate that mainly substances of small molecular weight as methanol and ethanol can penetrate the anammox membrane and inhibit the anammox process.

1 Bakgrund

1.1 Allmän bakgrund

Deammonifikation med partiell nitritation och anammox har möjlighet att spara på driftkostnader, underlätta att erhålla en förbättrad kvävereduktion och minska på miljöbelastning (till exempel minskat behov av kemikalier och energi och därmed minskade koldioxidutsläpp). Denna insikt har lätt till samverkan mellan högskola/avloppsverk/företag med fullskaletillämpningar först i Rotterdam (Holland), Hattingen (Tyskland) och senare i Österrike (Strass). Genomförda försök vid KTH/SYVAB under de senaste tio åren har även gett underlag för uppförande av en fullskaleanläggning vid Himmerfjärdsverket. De försök som genomfördes inom detta projekt hade som speciellt syfte att förstärka detta underlag utifrån vetenskapliga principer men även som bas för att generalisera processmetodiken och bl.a. för att minska risken för patentintrång för mer generell tillämpning i Sverige och internationellt.

Kring 2000 pågick ett systematiskt arbete vid fyra universitet (vid Delft, Hannover, Ghent, KTH) för att klarlägga tekniska förutsättningar att utnyttja deammonifikation. Anammox Workshop organiserad i april 2007 i Barcelona gemensamt av tekniska högskolor från Girona, Delft, Hannover samt KTH har samlat representanter från ett trettiotal universitet involverade i studier kring Anammox. Många företag försöker att kommersialisera processen till exempel Paques BV (Nederländerna), Grontmij Water and Reststoffen (Nederländerna), Purac AB (Sverige/Tyskland), Unisens A/S (Danmark) och Kurita Water Industries Ltd (Japan). Förutom för rejektvatten från avvattning av rötslam har processen en betydande potential även för andra vatten (till exempel lakvatten och gödselvatten) med hög ammoniumhalt och låg kvot mellan biologiskt nedbrytbart organiskt material och ammonium.

Deammonifikation av rejektvatten från avvattning av rötslam är en allt ökande verksamhet både inom forskningsvärlden och för praktisk tillämpning. Lösta salter i ett rejektvatten är främst ammonium och vätekarbonat (i ungefärligt lika mängder räknat som mol). Vissa sidoeffekter kan erhållas dels negativa som bildning av lustgas, dels positiva som att utnyttja bildat slam vid deammonifikationen för att förstärka reningen för huvudströmmen för avloppsvattnet. Processen diskuteras utförligt i tidigare VA-Forsk rapporter (Trela m.fl., 2004, 2005, 2006, 2008). Ett optimalt hanterande av rejektvatten med deammonifikation skall ta hänsyn till:

- Ett första processteg med att oxidera ca hälften av ammonium till nitrit. Detta sker med hjälp av nitritationsbakterier. Oxidering av nitrit till nitrat (nitratation) önskas undvikas. Detta processteg innebär även att huvuddelen av rejektvattnets alkalinitet förbrukas.
- Det andra processteget innebär att en oxidation sker av kvarvarande ammonium med bildad nitrit till kvävgas (anammox).

- Lustgasbildning kan ske som mellansteg vid oxidation av ammonium till nitrit och emissioner önskas att undvikas.
- Det bildade slammet består av en hög andel av nitritations- och anammoxbakterier och möjligheter finns att tillföra slammet till avloppsverkets biologiska steg för förbättrad rening av huvudströmmen eller lagras för användning vid driftstörningar eller uppstartning vid annat avloppsverk.

De två processstegen kan utformas som enstegs- eller tvåstegsteknik (eller kombination av dessa):

- Tvåstegsteknik, där nitritationen sker i ett första steg och anammoxreaktionen i ett följande steg.
- Enstegsteknik där båda reaktionerna åstadkoms i samma reaktor, antingen med användning av bärarmaterial med en biofilm både med nitritations- och anammoxbakterier eller med intermittent drift (till exempel i en SBR – satsvis biologisk reaktor).

Ett flertal kombinationer av dessa två huvudtyper av processystem kan utnyttjas och även i kombination med en delström av returslammet.

Optimering används i vardagsspråk ofta synonymt med ”förbättring” eller ”effektivisering” men innebär mer strikt att ett visst mål (högsta reaktionshastighet, högsta avlägsnandegrad, etcetera) skall uppnås med förändring av ett parametervärde (syre, pH, etcetera) under vissa bivillkor (andel bildad lustgas, högsta kvot nitrat till nitrit, högsta temperatur, etcetera).

Kunskaper om deammonifikation som tvåstegs- eller enstegsteknik med bärarmaterial har snabbt ökat under det senaste decenniet. Däremot saknas fortfarande säkerställda matematiska samband för olika delförlopp och inverkan av olika omgivningsfaktorer för att genomföra en mer preciserad optimering.

Tvåstegsteknik

- Första steg med partiell nitritation: Vid nitritation är kontroll av syrehalt en effektiv metod för att förhindra fortsatt oxidation till nitrat. Önskemål om hög hastighet av nitritation erfordrar att syrehalten är hög, men detta skulle leda till en alltmer ökad bildning av nitrat. En komplicerande faktor är att nitritation leder till minskning av alkalinitet och pH-värde. Andel bildad lustgas gynnas av både lågt pH-värde och låg syrehalt vid nitritationen. Detta kan leda till att utgående gas måste behandlas för att undvika lustgasemission. Med vissa uppställda randvillkor av lägsta pH-värde för bildad andel lustgas och lägsta bildad kvot nitrat-/nitritkväve kan en optimering leda till en preliminär bedömning att undvika pH-värden under cirka 7 och högre syrehalter än cirka 2–4 mg O_2/l.
- Andra steg är anammoxreaktionen. I detta fall tillförs inget syre. Temperatur och pH-värde är viktiga för optimering av processen. Vid rejektvattenbehandling kan en hög temperatur (kring 30–40 °C) erhållas från värmet i rötslammet (speciellt vid termofil rötning) eller tillföras externt (värmeväxlare etcetera).

Enstegsteknik

- Denna har liknande restriktioner som de diskuterade stegen med tvåstegsteknik. Andel bildad lustgas bör bli lägre (inte experimentellt verifierat) vid enstegsteknik eftersom nitrithalten i vätskefasen är låg. En viktig fråga är vilket steg som är hastighetsbestämmande för deammonifikationen. Tidigare försök vid pilotanläggningen vid Himmerfjärdsverket har visat att nitritationen varit hastighetsbegränsande och då gäller liknande förutsättningar som för steg 1 vid tvåstegsprocessen. Om syrehalten ökar alltför mycket kan dock anammoxreaktionen bli hastighetsbegränsande. Detta beror dels på att syre hämmar anammox (sannolikt reversibelt), dels att syrehalten minskar nitritmängden för att åstadkomma anammoxreaktionen.

Faktorer som påverkar nitritbildning och hämmar nitratbildning har sammanställts i två licentiatavhandlingar (Tendaj, 1985; Mossakowska, 1994; skrivna på svenska). Exempel på utländsk litteratur är Volcke (2006). Eftersom nitritationsprocessen är mer känd än anammoxprocessen lades huvudvikten i denna rapport på att ge underlag för olika omgivningsbetingelser som påverkar anammoxprocessen

1.2 Motiv för teknisk utveckling av deammonifikationsprocessen

Deammonifikation har utifrån processteknisk utformning betydande likheter med traditionell nitrifikation/denitrifikation, nitritation/denitritation och biologisk fosforreduktion.

Det gemensamma är att zoner finns som är luftade och zoner som inte luftas. För nitritation krävs låg syrehalt (för att undvika nitratbildning) medan hög syrehalt gynnar traditionell nitrifikation och upptagning av fosfor. Syrefria zoner krävs för anammox, denitrifikation, denitritation och fosforfrigöring (nödvändigt steg för biologisk fosforreduktion). För det syrefria steget krävs tillförsel av organisk kolkälla utom för anammoxreaktionen och speciell typ av organiskt material (lågmolekylärt material) krävs för den biologiska fosforreduktionen.

Ett avloppsverk med närsaltreduktion har betydande volymer med zoner som kan luftas eller vara syrefria/syrefattiga. Volymerna kan därmed användas för de olika funktionerna deammonifikation, traditionell nitrifikation/denitrifikation, nitritation/denitritation och biologisk fosforreduktion. Olika krav, avloppsvattens sammansättning, kostnader för kemikalier, belastningsförhållanden, etcetera kan ge olika svar på hur volymerna bäst kan utnyttjas. Volymerna kan användas för separat behandling av rejektvatten, kombination av rejektvatten och returslam eller i huvudströmmen.

Deammonifikation erfordrar enbart ca 40 % av det syre som krävs för fullständig nitrifikation och behöver inget organiskt material för kvävgasbildningen. Detta innebär att energiförbrukningen blir mycket lägre än för traditionell nitrifikation och denitrifikation. Själva processen ger inget utsläpp av koldioxid (på grund av cellsyntes sker istället ett mindre upptag av vätekarbonat/koldioxid).

Två viktiga motiv för att utveckla deammonifikationsprocessen kan därmed sammanfattas enligt:

1. Grunden för deammonifikation är partiell nitritation (luftad zon) och anammox (syrefri zon). Detta kan åstadkommas som tvåstegsteknik (ett steg för partiell nitritation och ett steg för anammox), som enstegsteknik med biofilm (yttre del för nitritation, och inre syrefri del för anammox) eller olika diskontinuerliga driftsätt (SBR, intermittent luftning, etcetera). Icke använda volymer, friställda volymer, etcetera bör vid många avloppsverk kunna kraftigt minska investeringsbehov för deammonifikation jämfört med nyuppbyggnad av volymer. Omvänt kan volymer uppbyggda för deammonifikation i ett senare skede (om processen inte behövs/inte fungerar) användas för mer konventionell teknik med biologisk kväve- eller fosforreduktion.
2. Eftersom deammonifikation inte kräver närvaro av organiskt material kan betydande besparingar göras av inköp av extern kolkälla (inkl sekundära effekter av minskad slamproduktion och minskat koldioxidutsläpp). Inkommande organiskt material kan i ökad omfattning användas för biologisk fosforreduktion eller utvinning av biogas.

Deammonifikation innebär en möjlighet att förbättra kvävereduktionen eller att minska driftkostnaderna. I befintliga avloppsverk med kvävereduktion kan förändrade driftbetingelser leda till kostnadsbesparingar om deammonifikation införs (exempelvis deammonifikation i befintlig SBR anläggning för behandling av rejektvatten jämfört med traditionell nitrifikation/denitrifikation). Allt ökande krav att kombinera långtgående avloppsvattenrening med resurssnål teknik innebär att deammonifikation bör ses som en viktig processteknisk möjlighet vid konstruktion av nya avloppsverk eller för att ändra driften i befintliga verk.

1.3 Projektmålsättning

Projektet avser att ge underlag för att införa ett system för kvävereduktion av rejektvatten från avvattning av rötslam vid kommunala reningsverk. Hittills genomförda studier i samverkan mellan SYVAB och KTH har visat på teknikens potential och en fullskaleanläggning har byggts vid Himmerfjärdsverket under våren 2007.

Huvudsyfte med projektet är att få fram mer kunskaper för att förstå, utveckla, dimensionera, optimera och styra deammonifikation. Generellt i målsättningen ligger att undanröja olika hinder för vidare utveckling och implementering av anammoxreaktionen. Hindren inkluderar faktorer som obeprövad teknik, lång uppstartningsperiod, patent, slamseparering och processkontroll.

- *Obeprövad teknik:* Vid införande av obeprövad teknik kommer olika problem erhållas vid applicering och behov finns av utbildning av personal.
- *Lång uppstartningsperiod:* Vid planering av att installera deammonifikation kan uppstartning genomföras till låg kostnad vid inympning

av anammoxbakterier. Dock bör man räkna med en uppstartningsperiod kring minst ett halvt år.

- *Patent:* Anammoxprocessen kan ge en kostnadseffektiv kvävereduktion och därmed en kommersiell drivkraft bland annat utifrån olika patent. Ett patent togs tidigt ut av Mulder (1992). Sedan dess har ett flertal patent erhållits på delar av anammoxprocessen (Liu m.fl., 2008).
- *Slamseparering:* Slamproduktion och tillväxthastighet är låg vid deammonifikation. En effektiv avskiljning av suspenderat material före deammonifikation och effektiv teknik för att kvarhålla deammonifikationsbakterier är därför av vikt. Kvarhållning av deammonifikationsbakterier kan åstadkommas med lämpligt bärarmaterial eller användning av membranteknik. Effektiv avskiljning av suspenderat material före deammonifikation underlättar bildning av slam med hög andel av nitritations- och anammoxbakterier för användning för inympning och lagring.

Inget av hindren bedöms tillräckligt stort för att förhindra implementering, men det är viktigt att ta hänsyn till dem.

De frågor som bedömdes vara av främsta intresse i projektet var:

1. Användning av syre, pH-värde, alkalinitet och konduktivitet för styrning och optimering av processen.
2. Tillämpning av redoxpotential.
3. Överlevnad av anammoxbakterier vid olika lagringsbetingelser.
4. Mätning av anammoxreaktionen utifrån gasproduktion och tryckmätning.

De experimentella studierna med gasproduktion och tryckmätning hade som huvudsyfte att bedöma mättekniken och effekter av olika omgivningsbetingelser på anammoxreaktionen. Parallellt utvecklades teorier och enkla modeller för anammoxprocessen med utgångspunkt från information om erhållna experimentella resultat och för att bättre utvärdera det omfångsrika experimentella materialet.

2 Processtekniskt underlag för anammoxprocessen

2.1 Allmänt

Anammoxprocessen innebär att ammonium och nitrit oxideras till kvävgas och vatten varjämte cellsyntes sker. Processen kan beskrivas utifrån stökiometriska samband och antaganden om olika hastighetssamband.

2.2 Stökiometriska samband

- Annamoxreaktionen inkluderande cellsyntes skrivs vanligen:

  $NH_4^+ + 1{,}32\ NO_2^- + 0{,}066\ HCO_3^- + 0{,}13\ H^+ \longrightarrow$
  $1{,}02\ N_2 + 2{,}03\ H_2O + 0{,}26\ NO_3^- + 0{,}066\ CH_2O_{0,5}N_{0,15}$

- Anammoxreaktionen hos Anammoxbakterierna sker i organeller med ett mycket tätt membran (bestående av kolväteföreningar som kallas ladderaner) Det kan därför antas (i nuläget en hypotes) att bara molekyler med låg molekylvikt kan tränga in genom membranet. De molekyler som erfordras för anammoxreaktionen är med detta antagande:
  - Fri ammoniak (NH_3) betecknad med FA
  - Fri salpetersyrlighet (HNO_2) betecknad med FNA (Free Nitrous Acid)
  - Koldioxid (CO_2)
  - En förenklad form av anammoxreaktionen (utan hänsyn till cellsyntes) kan skrivas:

    $NH_4^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$ eller
    $NH_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$

    För jämvikten mellan koldioxid och vätekarbonat gäller:

    $HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + H^+$

- Anammoxreaktionen utifrån molekylform kan därmed skrivas:

  $NH_3 + HNO_2 + 0{,}32\ NO_2^- + 0{,}066\ CO_2 + 0{,}066\ H^+ \longrightarrow$
  $1{,}02\ N_2 + 2{,}03\ H_2O + 0{,}26\ NO_3^- + 0{,}066\ CH_2O_{0,5}N_{0,15}$

  I reaktionsformeln kan reaktionen mellan fri ammoniak och fri salpetersyrlighet till kvävgas och vatten ses som den energigivande delen medan övriga delar i formeln kan ses som cellsyntes. Utvunnen energi används dels för cellsyntes dels för andra cellfunktioner som in- och uttransport av ämnen genom det täta membranet.

- Samband mellan avlägsnat kväve och bildad kvävgasvolym eller bildat övertryck

  Enligt den allmänna gaslagen gäller:

  $pV = nRT$

  Där p = tryck, Pa (1 atm = 1,103 · 105 Pa)
  V = volym, m^3
  n = substansmängd, mol
  R = gaskonstant
  (8,3145 J mol^{-1} $°K^{-1}$; 0,08206 l atm mol^{-1} $°K^{-1}$)
  T = absolut temperatur, °K

  Vid trycket 1 atm, substansmängden 1 mol och absoluta temperaturen 293 °K (0 °C) blir volymen 22,4 l. Eftersom molvikten för kvävgas är 28 g/mol kommer vid 25 °C 1 g avlägsnat kväve som kvävgas motsvaras av volymen (22,4/28) · (298/273) = 0,873 l (= 0,0873 cm^3 mg^{-1}).

- Samband med konduktivitet

  Anammoxreaktionen visar att det främst är överföringen av ammoniumnitrit till kvävgas som medför en minskning av konduktiviteten eftersom nitritkväve och nitratkväve har ungefär samma ledningsförmåga. Om inverkan av jonstyrka försummas kan följande samband anges (Levlin och Hultman, 2008):

  - 1 mg N/l avlägsnat från ammoniumnitrit svarar mot konduktivitetsminskningen 0,00518 mS cm^{-1}
  - En konduktivitetsminskning på 1 mS/cm svarar mot avlägsnandet av 193,1 mg N l^{-1} från ammoniumnitrit

- Samband mellan FA och ammonium och FNA och nitrit

  För att räkna på samband mellan halten fri ammoniak (FA) och ammonium respektive fri salpetersyra (FNA) och nitrit krävs kunskap på jämviktskonstanter och deras temperaturberoende. Anthonisen m.fl. (1976) har sammanställt dessa varefter vissa kompletterande beräkningar genomförts:

  Jämviktssamband:

  - $NH_4^+ + OH^- \leftrightarrow NH_3 + H_2O$ (baskonstant = Kb)
  - $H^+ + NO_2^- \leftrightarrow HNO_2$ (syrakonstant = Ka)
  - $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$ (vattnets jonprodukt = Kw)

  Sambanden kan skrivas:

  $FA = (NH_4\text{-}N) \cdot 10^{pH} \cdot (Kb/Kw + 10^{pH})^{-1}$

  $FNA = (NO_2\text{-}N) \cdot (Ka \cdot 10^{pH})^{-1}$

  Temperatursamband för konstanter (T i °C):

  $Kb/Kw = e^{6344/(273 + T)}$

  $Ka = e^{-2300/(273 + T)}$

Om 10^{pH} försummas i jämförelse med Kb/Kw kan kvoten FA/FNA beräknas enligt:

$FA/FNA = ((NH_4\text{-}N) / (NO_2\text{-}N)) \cdot 102^{pH} \cdot KwKa / Kb$

med $KwKa/Kb = e^{8644/(273 + T)}$

eller

$\log(FA/FNA) = \log(NH_4\text{-}N / NO_2\text{-}N) + 2^{pH} + \log(KwKa / Kb)$

Kvoten FA/FNA är intressant, eftersom indikationer finns att intransport av ammonium och nitrit sker i molekylform som ammoniak och salpetersyrlighet (jfr Anthonisen m.fl., 1976). Eftersom kvoten FA/FNA är relaterad till pH-värdet kan en grund läggas för ökad förståelse av anammoxreaktionen.

För produkten FA · FNA gäller:

$FA \cdot FNA = (NH_4\text{-}N)(NO_2\text{-}N) \cdot (KwKa / Kb)$

2.3 Hastighetssamband för anammoxreaktionen

- Inverkan av ammonium och nitrit

  I en tidigare VA-Forsk-rapport (Trela m.fl., 2008) ansattes följande hastighetssamband:

  Hastighet för anammox
  $(g\ N\ m^{-2}\ d^{-1}) = k1 \cdot (NH_4\text{-}N)^{0,5} \cdot (NO_2\text{-}N)^{0,5}$

  där
  $(NH_4\text{-}N)$ = ammoniumhalt, g N m^{-3} (mg N l^{-1})
  $(NH_4\text{-}N)$ = nitrithalt, g N m^{-3} (mg N l^{-1})
  k1 = hastighetskonstant, m d^{-1}

- Inverkan av ammonium- och nitrithalt

  Alltför höga halter av ammonium eller nitrit kan hämma anammoxreaktionen. Speciellt inverkan av nitrit har diskuterats i litteraturen (Strous m.fl., 1999; Dapena-Mora m.fl., 2007; Szatkowska, 2007).

- Inverkan av syre

  Anammoxreaktionen hämmas starkt av syre. Det kan däremot få finnas en låg syrehalt i lösningen om anammoxreaktionen sker i närvaro även av nitritationsbakterier, som förbrukar syre vid oxidation av ammonium till nitrit.

- Inverkan av organiska ämnen med låg molekylvikt

  Organiska ämnen i molekylform och med låg molekylvikt (exempelvis metanol, etanol och ättiksyra) förefaller kunna passera anammoxbakteriers täta membran och därmed kraftigt hämma processen. Mekanism till hämningen är oklar men kan bero på de speciella betingelser som finns hos anammoxbakteriens organell med bland annat hydrazin N_2H_2 som mellanprodukt.

- Antagande om två delsteg vid anammoxprocessen

  Själva den anaeroba oxidationen av ammonium anses ske i en organell, som fått namnet ”anammoxosom”, som omges av ett membran. Dess roll är fortfarande oklar men ett enzym (hydroxylaminoxidoreduktas) anses ha en viktig roll för oxidation av både hydroxylamin och hydrazin. Hydroxylamin, NH_2OH, som bildas vid oxidation av ammonium till nitrit hämmar fortsatt oxidation av nitrit till nitrat (se till exempel Mossakowska 1994). Både hydoxylamin och hydrazin är viktiga mellanprodukter för anammoxreaktionen. Eftersom membranet är mycket tätt och speciella reaktioner äger rum inuti anammoxosomen används som hypotes att anammoxprocessen sker i två steg:

  - Transport genom membranet sker genom diffusion av fri ammoniak och fri salpetersyrlighet
  - Tillfört material genom membranet bryts sedan ned inuti cellen, i cellmembran eller anammoxbakteriernas organell

  Med sådant antagande kan bättre förstås att korttidseffekter av tillsatser kan ge annorlunda resultat än långtidseffekter, till exempel att intransport av fri salpetersyrlighet kan ske hastigare än nedbrytningen. Hypotesen är liknande den vid biosorption, upptagning av lättnedbrytbart organiskt material vid denitrifikation och upptagning av organiska syror vid biologisk fosforreduktion. I dessa fall är upptagningshastigheten av organiskt material vanligen betydligt högre än oxidationshastigheten av organiskt material inuti bakterieorganellerna.

- Temperatursamband

  Med antaganden om att avlägsnande av ammonium och nitrit sker via fri ammoniak (FA) och fri salpetersyrlighet (FNA) kan temperaturberoendet uppdelas i två faktorer:

  - Temperaturberoende för diffusion av FA och FNA genom ett membran
  - Produkten FA · FNA (= E) som funktion av temperaturen och beskriven med formeln (Anthonisen m.fl., 1976):

    $$E = (e^{8644/(273 + T)})^{0,5} / (e^{8644/(273 + Trel)})^{0,5}$$

    där Trel är vald temperatur °C (till exempel 20 °C) som relativmått

- pH-samband

  Det har antagits att ammonium- och nitritjoner passerar anammoxbakteriernas membran som fri ammoniak (FA) och fri salpetersyrlighet (FNA). Liknande antaganden har gjorts av Anthonisen m.fl. (1976) att fri ammoniak är substrat för *Nitrosomonas* och fri salpetersyrlighet för *Nitrobacter*. Därmed kan ett betydande pH-beroende för anammoxreaktionen förväntas uttryckt till exempel som:

  - Anammoxaktivitet som funktion av pH-värde
  - Anammoxaktivitet som funktion av kvoten FA/FNA

2.4 Energireaktioner och redoxpotential för bakteriella reaktioner

En redox-reaktion sker med två så kallade halvreaktioner, en med frigöring av elektroner (elektrondonator) och en med upptag av elektroner (elektronacceptor). Elektrondonatorn är vanligen en energikälla för reaktionen som kan vara organiskt material, ammonium, nitrit, sulfid etcetera. De elektroner som sedan frigjorts tas upp av andra ämnen, till exempel syre, nitrit, nitrat, mangandioxid, sulfat och organiska ämnen. Därmed säkerställs en elektronbalans (avgivna elektroner = upptagna elektroner). Ett första kriterium för att en reaktion skall äga rum är att de två halvreaktionerna som kombination skall ge energi och detta uttrycks inom termodynamiken med Gibbs fria energi vanligen som ”standardenergi” utifrån vissa förutsättningar och beräknat som fri energi ($\Delta G°$ / (kJ · elektronekvivalent) vid pH = 7. För olika halvreaktioner och kombinationer finns samband angivna i många böcker, till exempel Stumm & Morgan (1991) och Rittman & McCarty (2001). Den kombination av elektrondonator och elektronacceptor som ger mest energi kommer att dominera den bakteriella reaktionen.

Redoxpotentialen för en reaktion mäts som spänningsskillnaden mellan två celler och är knuten till Gibbs fria energi enligt sambandet:

$$\Delta G°_{reaktion} = - nFE°_{cell}$$

där $\Delta G°$ = Gibbs fria energi för reaktionen, kJ/mol

n = antal mol av elektroner som överförs vid reaktionen (angivet som elektronekvivalenter blir n = 1)

$E°_{cell}$ = potential för en cell (V) vid standardbetingelser

F = Faradays konstant, 96 485 C/mol

För att sedan finna samband med uppmätt redoxpotential (E) måste samband finnas för jämviktssamband mellan de två halvreaktionerna och redoxpotentialen vid standardbetingelser (E°). Detta kan skrivas (Nernst ekvation):

$$E = E° - (RT/nF) — \ln(\text{reducerade ämnen} / \text{oxiderande ämnen})$$

där R = allmänna gaskonstanten,

T = absoluta temperaturen, °K

3 Mätteknik för anammoxprocessen

3.1 Olika mätmetoder

För att kunna följa upp, styra och optimera processen kan ett flertal mätmetoder användas:

- *Elektrokemiska mätningar (syre, pH, konduktivitet, redox, lustgas)*
- *Mätning av producerad gasvolym eller tryckökning*
- *Fysikalisk-kemiska mätningar*
- *Mätningar baserade på mikrobiologi (FISH, komponenter i ladderaner)*

3.2 Elektrokemiska mätningar

Elektrokemiska metoder har fördelen av att inte erfordra kemikalier (utom för kalibrering) och kan även användas för kontinuerlig uppföljning av mätdata. Elektrokemiska mätmetoder inkluderar till exempel bestämning av syrehalt, pH-värde, konduktivitet, redoxpotential och halt lustgas.

3.2.1 Mätning av konduktivitet

Konduktivitetsmätning ger ett mått på joninnehållet och är en summa av de olika jonernas bidrag (Levlin och Hultman, 2008). I anammoxreaktionen övergår nitrit och ammoniumjoner till kvävgas vilket sänker joninnehållet och därmed konduktiviteten. I en första reaktion med partiell nitritation oxideras hälften av ammonium till nitrit som sedan tillsammans med resterande ammonium omvandlas i anammoxreaktionen till kvävgas (Trela m.fl., 2008, 2006). I dessa processer kommer bildat ammonium och vätekarbonat vid rötningen att förbrukas varvid joninnehållet och konduktiviteten minskar. Minskningen är 11,8 mSm^2/mol N, vilket ger 0,118 mS/cm per avlägsnad mol kväve per m^3.

3.2.2 Mätning av redoxpotential

Ytterligare en mätmetod som studerades var redoxpotential. Skälet att studera denna var att den kan ge en indikation om vilka kväveföreningar som kan förväntas vid en given redoxpotential och med hänsyn till pH-värdet. Av speciellt intresse är:

- Redoxpotential som indikerar att kvoten nitrat-/nitritkväve inte är hög (eftersom anammox bygger på reaktionen mellan ammonium och nitrit)
- Redoxpotential som inte gynnar bildning av lustgas

Redoxpotential ORP är ett mått på balansen mellan de reducerande och oxiderande reaktioner som kan ske i lösningen och mäts mellan en platinaelektrod och en referenselektrod (Stumm och Morgan, 1981). Då uppmätt värde beror av val av referenselektrod, används vätgaselektroden

som standard (SHE) och man bör därför räkna om värden erhållna med andra referenselektroder till värde erhållet enligt SHE. Genom att mäta redoxpotentialen kan man få indikationer på vilka reaktioner som sker i lösningen. Den mest vanliga applikationen i avloppsrening är vid biologisk kväve- och fosforrening i aktivslamprocessen, där omväxlande aeroba, anaeroba och anoxiska förhållanden används. Viktiga reaktioner är nitrifikation, som är oxidation av ammonium via nitrit till nitrat, denitrifikation där nitrat reduceras med hjälp av organiskt material via nitrit till kvävgas och reduktion av syre. Utifrån termodynamiska samband kan jämviktspotentialen vid pH=7 beräknas för dessa elektrodreaktioner:

$$1/6\ NO_2^- + 4/3\ H^+ + e^- \longrightarrow 1/6\ NH_4^+ + 1/3\ H_2O$$
$$E_{pH=7} = 343\ mV$$

$$1/8\ NO_3^- + 5/4\ H^+ + e^- \longrightarrow 1/4\ NH_4^+ + 3/8\ H_2O$$
$$E_{pH=7} = 363\ mV$$

$$1/2\ NO_3^- + H^+ + e^- \longrightarrow 1/2\ NO_2^- + 1/2\ H_2O$$
$$E_{pH=7} = 424\ mV$$

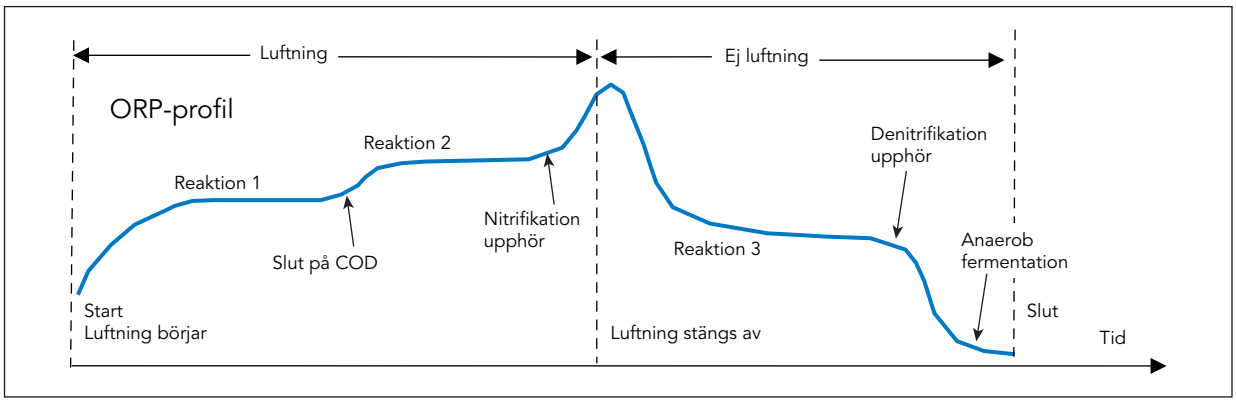
$$1/5\ NO_3^- + 6/5\ H^+ + e^- \longrightarrow 1/10\ N_2 + 3/5\ H_2O$$
$$E_{pH=7} = 746\ mV$$

$$1/4\ O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow 1/2\ H_2O$$
$$E_{pH=7} = 881\ mV$$

Om redoxpotentialen befinner sig under jämviktspotentialen går reaktionen åt höger och över jämviktspotentialen går reaktionen åt vänster. Redoxpotentialen beror på koncentrationen av ämnena i reaktionen och vatten i jämvikt med syre i luften har vid pH = 7 en redoxpotential på 800 mV. Ökad syrehalt i vattnet genom luftning ger aeroba förhållanden varvid redoxpotentialen ökar upp mot 800 mV. Oxidation av ammonium till nitrat genom reduktion av syre bör därmed ske vid potentialer mellan 363 mV och 800 mV. Oxidation av ammonium till nitrit sker vid potentialer över 343 mV. Reaktioner för bildning av kvävgas är starkt hämmade varför kvävgasbildning sker vid låga syrehalter där redoxpotentialen ligger långt under jämviktspotentialen för denitrifikation. Under potentialen 363 mV kan nitratreducerande bakterier utnyttja nitrat istället för syre varvid förhållandena är anoxiska. Om syrehalten sjunker och det finns nitrat i lösningen och organiskt material som kan oxideras stabiliseras därvid potentialen på nivåer under 363 mV vilket visar att lösningen är anoxisk. Utan nitrat sjunker potentialen ytterligare till nivåer under –244 mV, där metangasbildning kan ske, varvid förhållandena i lösningen är anaeroba. Mätning av redoxpotentialen bör därför ge en vägledning om vilka reaktioner som kan ske i lösningen. Nitritation sker vid en högre redoxpotential än anammoxreaktionen som äger rum vid anoxiska förhållanden.

Mätning av redoxpotential är i kväverening mest använd för att med redox-profiler styra SBR-reaktorer som körs satsvis (Tanwar m.fl., 2008). Figur 3-1 visar en skiss över en redoxpotentialprofil i en satsvis

arbetande reaktor SBR. Därvid är det inte det uppmätta värdet i sig som är av intresse utan hur redoxpotentialen förändras med tiden. När luftningen startas ökar värdet för att stabiliseras på en nivå bestämd av reaktion 1. När substratet för denna reaktion har förbrukats ökar sedan redoxpotentialen för att stabiliseras på en ny nivå. När önskade reaktioner har skett kan sedan luftningen stängas av varvid redoxpotentialen börjar sjunka. När sedan redoxpotentialen har kommit tillbaka till startvärdet är reaktorn redo för att på nytt behandla en sats. Att mäta redoxpotential på en given punkt i en kontinuerligt arbetande reaktor är inte av lika stort värde. Speciellt i en reaktor fylld med Kaldnes biofilmbärare täckta av biofilm där redoxpotentialen är högre i den luftade lösningen där nitritationsreaktionen sker, än inne i biofilmen där anammoxreaktionen sker. Då redoxpotentialer kan användas för att styra en SBR-reaktor, är det rimligt att studera användbarheten av redoxpotential för styrning av en anammoxprocess.



Figur 3-1 Skiss över redoxpotentialprofil i en satsvis arbetande reaktor SBR.

Vid mätning av redoxpotential bör man även beakta att den varierar med pH beroende på kvoten mellan H^+ respektive e^- som ingår i reaktionen. Om kvoten som vid syrereduktion är 1 minskar potentialen med 59 mV per pH-enhet. Om man vill studera redoxpotentialens förhållande till syrehalten i ett system där pH har varierat kan man kompensera för pH-skillnaderna genom att beräkna en justerad redoxpotential:

$$E_{pH\,7} = E_{ojust} + 59\ mV \cdot (pH - 7)$$

3.2.3 Mätning av lustgashalt

Lustgasbildning vid deammonifikation

Både vid nitrifikation och denitrifikation bildas lustgas som mellanprodukt. Nitrifikation sker från ammoniak till nitrat via hydroxylamin, lustgas och nitrit med en allt ökande redoxpotential. Vid denitrifikation sker reduktion av nitrat via nitrit och lustgas till kvävgas med en allt minskande redoxpotential. Vid vissa redoxpotentialer relaterade till låga syrehalter kan lustgasbildningen bli betydelsefull både vid nitrifikation och denitrifikation (Tallec m.fl., 2008). De enzym som producerar den intermediära produkten lustgas hämmas vid en högre syrehalt än det enzym som omvandlar lustgas till kvävgas. Vid en viss

syrehalt produceras lustgas utan att den omvandlas till kvävgas, vilket ger upphov till lustgasbildning.

Anammoxreaktionen har inte lustgas som mellanprodukt (små mängder kan dock bildas vid cellsyntes). Däremot kan vid deammonifikation nitritationsbakterier alstra lustgas, eftersom en låg syrehalt används för att hämma reaktionen nitrit till nitrat.

Elektrokemiska mätmetoder

Elektrokemiska metoder liknande den för syrehaltsmätning kan användas för att mäta lustgashalten i vatten eller gasfas. Tekniken bygger på transport av lustgas genom ett membran följt av reduktion av lustgas på elektrokemisk väg till kvävgas. Jämviktspotentialen (CRC, 1999) vid pH = 7 är:

$$N_2O + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow N_2 + H_2O \qquad E_{pH=7} = 1{,}353\ V$$

Tillämpningar har främst gjorts inom det medicinska området men har alltmer fått användning inom miljöområdet (reningsteknik, sedimentstudier etcetera). Olika utformningar kan utnyttjas, se till exempel Ashley (2003), Nielsen m.fl. (2004) och Wang & Li (1998).

3.3 Mätning av gasproduktion och tryckökning

Den allmänna gaslagen ger förutsättningar för att förstå anammoxprocessen utifrån uppmätning av gasvolym eller ökat tryck. Båda metoderna användes och skall bedömas utifrån genomförda försök. Många biologiska reaktioner innebär upptagning av ett gasformigt ämne (till exempel syre) eller frigöring av gasformigt ämne (denitrifikation, anammox, biogas, metan m.m.). Teknik finns för uppmätning av tryckskillnad vid upptagning/frigöring av gas eller för uppmätning av producerad gasvolym. I båda fall finns principiella svårigheter till exempel gasens löslighet (inkl övermättnad). Om bildad gas insamlas kan dess sammansättning bestämmas med olika metoder (till exempel gaskromatografi).

Eftersom principerna är enkla, har gastrycks- och gasvolymmätningar gjorts under lång tid. Den teknik som användes vid försöken med volymmätning med anammoxreaktionen är i huvudsak densamma som beskrivits i KTH-rapporten ”Närsaltreduktion vid avloppsverk” (Ericsson m.fl., 1967). I detta fall avsågs kvävgasbildning vid heterotrof denitrifikation och passage av bildad gas genom alkaliskt medium hade syftet att avlägsna koldioxid (sannolikt av liten betydelse vid anammoxreaktionenerna men användes om viss nitritation skulle frigöra koldioxid via överföring av vätekarbonat till koldioxid). Gasvolymmätningar för att studera anammoxprocessen har till exempel använts av Noophan m.fl. (2009).

Försök med tryckmätning hade förutom att studera tillförlitligheten hos mätutrustning och användning av multivariat teknik även syftet att undersöka inverkan av omgivningsfaktorer:

- Temperatureffekt på anammoxaktivitet
- pH-effekt (och indirekt kvoten FA/FNA) på anammoxaktivitet
- Effekt av vissa organiska ämnen på anammoxaktivitet

3.4 Mätningar baserade på mikrobiologi

3.4.1 FISH tester

För att detektera och bekräfta att det finns anammoxbakterier kan man använda FISH teknik. FISH tester (fluorescent in situ hybridisering) använder fluorescerande molekyler för att färga gener eller kromosomer och är ett mycket bra verktyg för att inte bara detektera utan också kvantifiera anammoxbakterier. Anammoxbakterien tillhör gruppen *Planctomycetales* och de mest kända är *Brocardia anammoxidans* och *Kuenenia stuttgartiensis*. Andra är: *Jettenia asiatica, Anammoxoglobus propionicus, Scalindua wagneri, Scalindua brodae, Scalindua sorokinii* (Op den Camp m.fl., 2007).

FISH tester har utförts tidigare på prover med biofilm tagna från pilotanläggningar med deammonifikation inom VA-Forsk/SVU projekt och visade på förekomst av *Brocardia anammoxidans* (Gut, 2006, Szatkowska, 2004).

3.4.2 Uppmätning av komponenter i membran hos anammoxbakterier

Anammoxbakterier tillhör en speciell grupp där bakterierna innehåller en organell som kallas anammoxosom som utför anammoxreaktionen (Rattray m.fl., 2008). Anammoxosomens membran består av unika ladderanlipider som i huvudsak består av linjära cyklobutanringar. Ladderanlipiderna bildar en mycket tät barriär, som minskar genomsläppligheten för andra små molekyler (som anammoxintermediatet hydrazin, N_2H_2). Dessa ladderaner är unika biomarkörer som kan användas för att upptäcka anammoxbakterier. En metod som baseras på bland annat vätskekromatografi kan användas för att identifiera dessa ladderaner, varvid anammoxbakterier kunde identifieras i bottensediment från Gullmarsfjärden (Hopmans m.fl., 2006).

4 Material och metoder

4.1 Kontinuerliga försök

De kontinuerliga försöken med deammonifikation utfördes i två olika uppställningar fyllda med Kaldnes biofilmbärare, rörliga bärare av plast med en stor inre yta för biofilm:

- Laboratorieanläggning
- Kolonnförsök

4.1.1 Laboratorieanläggning

Laboratorieanläggningen med två reaktorer, den första Tank 1 på 7,5 l och den andra Tank 2 på 8 l, byggdes år 2001 vid Mark och Vattenteknik KTH och flyttades i april 2008 till Hammarby Sjöstadsverk. Båda reaktorerna var fyllda med Kaldnes biofilmbärare. Rejektvatten till försöken hämtades från Bromma reningsverk. Flödet var 7,75 l per dygn och uppehållstiden var 2 dygn. Rejektvattnets sammansättning med avseende på ammonium och alkalinitet ändrades inte med tiden på grund av låg överföring av ammoniak till gasfas och ingen nitrifikation.

4.1.2 Kolonnförsök

En reaktor i form av en kolonn med höjden 1,8 m och diametern 0,12 m och volym på 22 l ställdes upp vid Hammarby Sjöstadsverk. Den fylldes till 40 % med 8,8 liter Kaldnes biofilmbärare. Inflödet är i botten av kolonen och utflödet från toppen. Kolonnen saknade uppvärmning men uppvärmningsanordning installerades i matartanken.

4.2 Experimentell apparatur för bestämning av kvävgasbildning

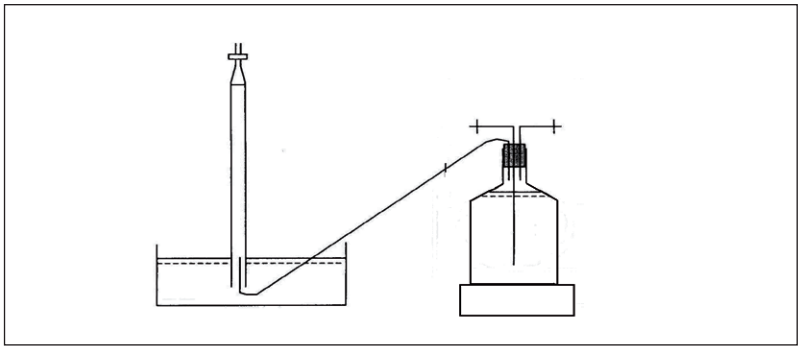
4.2.1 Uppmätning av bildad gas utifrån volymmätning

Den använda försöksapparaturen bestod av två laboratoriekärl, där det ena tjänstgjorde för gasmätning det andra för uttag av prover för uppmätning av olika fysikalisk-kemiska parametrar. Kärlen var förslutna för att hindra lufttillförsel och var försedda med magnetomrörare. Bildad kvävgas fick passera ett kärl med 10-procentig natriumhydroxid för att avlägsna eventuell förekomst av koldioxid och tillfördes sedan en byrett för registrering av bildad kvävgasvolym. Försöksapparaturen visas schematiskt i figur 4-1 och som fotografi i figur 4-2. Försökskärlen hade volymen 1 l och vid försöken tillsattes 500 ml Kaldnes biofilmbärare (ca 500 Kaldnes biofilmbärare). Eftersom biofilmbärarnas specifika yta var känd (500 m^2/m^3) kunde därmed tillförd yta bestämmas. Testerna genomfördes med följande omgivningsbetingelser:

- Ammoniumhalt: 100 mg N/l. För att få samma ammoniumhalt oberoende av studerat rejektvatten och lämplig temperatur gjordes utspädning med varmvatten.

- Tillsatt nitrithalt vanligen 30 eller 50 mg N/l.
- Temperatur: 25–30 °C.
- pH-värde: 7,1–7,7. Ingen pH-justering genomfördes eftersom pH-värdet var relativt konstant, vanligen mellan 7,4 och 7,6.
- Prover för fysikalisk-kemisk analys 2–5 ggr per testomgång.

Val av halten 100 mg ammoniumkväve/l bedömdes vara lämpligt, eftersom diskontinuerliga försök genomfördes. I ett kontinuerligt system önskas vid dimensionering en utgående halt under ca 100 mg ammoniumkväve/l. En inkommande halt på ca 500 mg ammoniumkväve/l kommer att spädas ut i en kontinuerlig deammonifikationsreaktor.



Figur 4-1 Schematisk skiss av försöksapparatur för uppmätning av volym.

Figur 4-2
Fotografi av använd försöksapparatur för uppmätning av volym.

4.2.2 Uppmätning av bildad gas utifrån bestämning av tryckökning

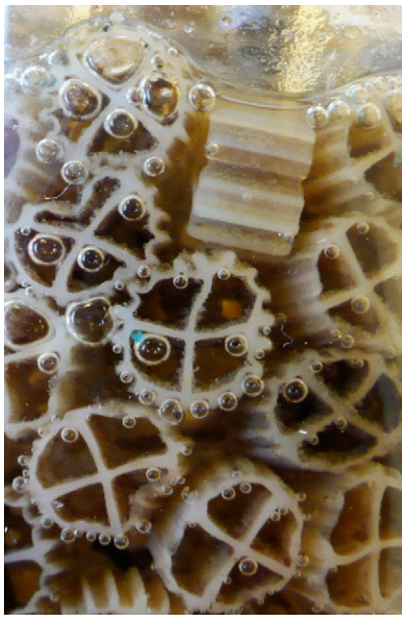
För att genomföra diskontinuerliga försök om aktivitet hos anammoxbakterier utnyttjades mätteknik beskriven av Dapena-Mora m.fl. (2007). Mätprincipen utgår från bildat övertryck i slutna kärl (total

Figur 4-3 Fotografi av slutna försökskärl med Kaldnes biofilmbärare för uppmätning av tryck.

volym 38 ml) på grund av kvävgasbildning. Försöksapparaturen visas i fotografi av slutna kärl fyllda med Kaldnes biofilmbärare (figur 4-3).

Samma försöksutrustning som är beskriven av Dapena-Mora m.fl. (2007) användes vid försöken och erhölls från Dept. Chemical Engineering, University of Santiago de Compostela, Spanien.

Vid försöken användes 15 Kaldnes biofilmbärare och provblandningen behandlades med kvävgas för att avlägsna luftsyre. Provkärlet var försett med uttag för att dels kunna mäta tryck, dels kunna tillföra olika substanser. För att hålla en konstant temperatur användes ett vattenbad. Mängden biomassa i biofilmen bestämdes genom vägning. Ändring av tryck mättes med en trycksensor från Centrepoints electronics och sambandet mellan bildad kvävgas och tryck beräknades med hjälp av allmänna gaslagen.



Figur 4-4
Kaldnes biofilmbärare med kvävgasbubblor i biofilmen.

4.3 Kaldnes biofilmbärare och rejektvatten

Kaldnes biofilmbärare användes från olika försöksanläggningar med deammonifikation och med olika aktivitet i biofilmen. Biofilmbärarna har en specifik yta på 500 m^2/m^3 och visas i fotografi i figur 4-4, där även illustreras bildning av kvävgasbubblor i biofilmen.

Under försöken med anammoxreaktionen hämtades Kaldnes biofilmbärare från:

- Laboratorieanläggning med deammonifikation.
- Kolonn med höjden 1,8 m och diametern 0,12 m (volym 22 l) och med användning av en-stegsteknik.
- Fullskaleanläggning med deammonifikation vid Himmerfjärdsverket.

Rejektvatten till laboratorieanläggning och kolonnförsök transporterades från Bromma avloppsreningsverk. Ammoniumhalterna för Bromma rejektvatten varierade mellan 740 och 840 mg NH_4-N/l och alkaliniteten från 44 till 86 mmol/l. För tester med gasvolymmätning användes rejektvatten från Bromma avloppsverk efter utspädning till 100 mg N/l, eller från rötkammare i pilotskaleverket vid Hammarby Sjöstadsverk. Förutom av ammoniumhalt, alkalinitet, konduktivitet och pH-värde gjordes ingen närmare karakterisering av rejektvattnet. Dominerande salt i rejektvatten kan förenklat beskrivas som ammoniumvätekarbonat och är den viktiga komponenten för deammonifikationen.

4.4 Mätningar och analyser

4.4.1 Fysikaliska mätningar

Använd apparatur vid fysikaliska mätningar var:

- pH-värde: WTW pH 330.
- Syrehalt: WTW Oxi 330i; YSI Model 57 Oxygen Meter Yellow Springs Instrument.
- Konduktivitet: WTW Cond 330i.

- Redoxpotential: WTW 350i som har en 3 M Ag/AgCl referenselektrod som vid rumstemperatur har potentialen 207 mV SHE.
- Temperatur: Labassco Hanna instruments HI 9063.

4.4.2 Kemiska analyser

- Dr Lange test för ammonium-, nitrit- och totalt kväve samt alkalinitet med spektrofotometrisk bestämning med Dr Lange XION 500.
- VSS och SS enligt Standards Methods (APHA, 1999).

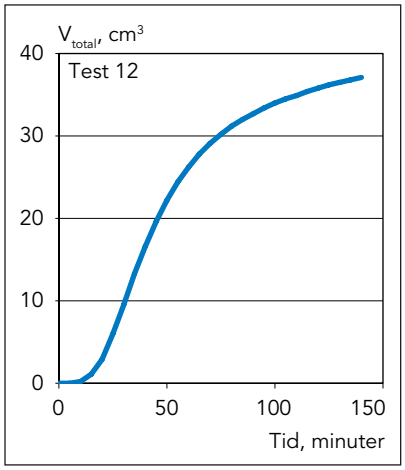
5 Utvärderingsteknik

5.1 Översikt av utvärderingsmetoder vid försöken

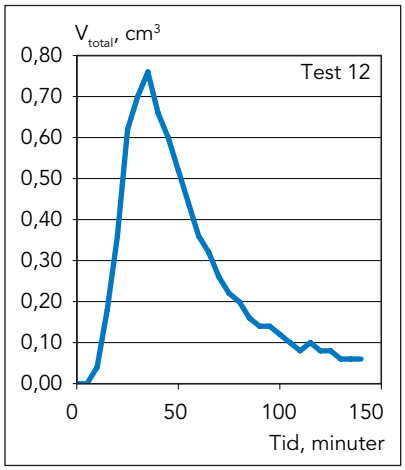
Förutom traditionella utvärderingsmetoder, som regressionsanalys och procentuell reduktion, genomfördes teoriutveckling på varje delstudie:

- Försök med diskontinuerlig mätning av gasvolymökning: Resultat från volymmätningarna med erhållen gasproduktion som funktion av tiden vid olika omgivningsbetingelser bearbetades enligt modeller beskrivna i avsnitt 2 ”Processtekniskt underlag för anammoxprocessen”.
- Försök med diskontinuerlig mätning av tryckökning. I detta fall studerades tillämpning av multivariat analys (användning av programmet MODDE) och knytning till formler i kap. 2.
- Kontinuerliga försök: Beskrivning av teoribakgrund för redoxpotential kopplat till experimentella resultat.

Mer detaljerad utvärderingsteknik beskrivs närmare i varje av de tre delstudierna och i det följande för gasvolymmätningar.



Figur 5-1
Kurva för summa kvävgasbildning, cm³.



Figur 5-2
Kurva för gasproduktion per tidsenhet (cm³/minut).

5.2 Uppmätning av bildad gasvolym och hastighet för gasvolymökning för aktivitetsbestämning

Gasvolym kan uppmätas som summa bildad gas eller producerad gasmängd per tidsenhet. Resultat från försök med hög aktivitet visas i figur 5-1 och 5-2 (från test 12).

För dessa kurvor kan tre faser identifieras:

- En lagfas (initialfas) innan gasproduktionen kommit igång till exempel innan syrehalten minskats tillräckligt för anammoxreaktionen.
- En linjär fas där gasproduktionen ökar approximativt linjärt med tiden (i bilaga A angiven som representativ period för gasproduktion). Den linjära tidsperioden användes för att beskriva gasbildningshastigheten för anammoxreaktionen.
- En i början relativt linjär minskning av gasproduktionshastigheten följt av en allt långsammare (avklingande) gasproduktion per tidsenhet.

Vid försök med låg anammoxaktivitet eller lång tid före start av gasproduktion erhölls under försöksperioden bara den linjära fasen. Ett sådant exempel visas i figur 5-3 (från test 14). Olika erhållna samband mellan summa gasvolym som funktion av tiden visas i bilaga A.

För att överföra uppmätt hastighet för gasvolym till aktivitet för anammoxbakterier som g N/(m^2 dygn) användes sambandet:

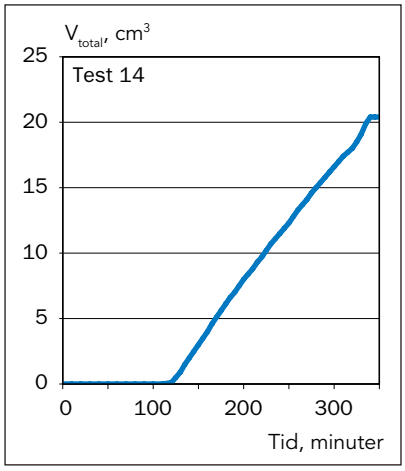
Anammoxaktivitet = 0,873 ($V_{t1} - V_{t2}$) / ($a_v \cdot (t_2 - t_1)$)

där V_{t1} och V_{t2} = volym vid tiden t_1 respektive t_2 (l)

t_1 och t_2 = tid för start respektive tid för avslutning av linjär kurvdel (dygn)

av = specifik yta för Kaldnes biofilmbärare kompenserat för fyllnadsgrad, m^2/m^3

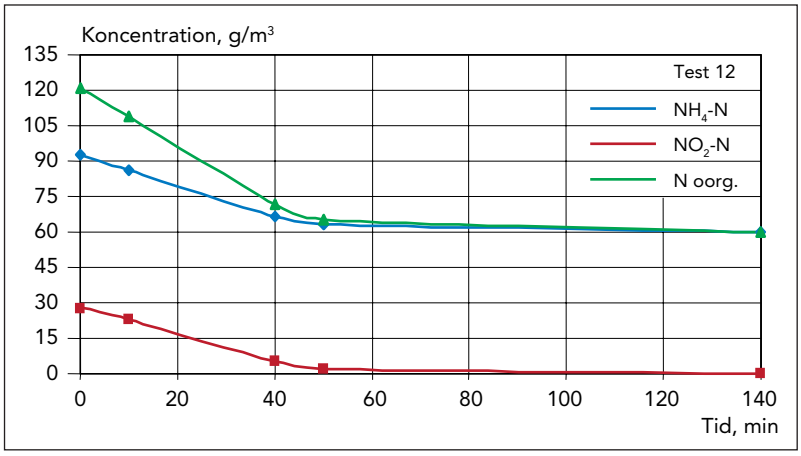
Konstanten 0,873 (g N/l N) baseras på allmänna gaslagen och temperaturen 25 °C



Figur 5-3
Exempel på kurva för bildad summa gasvolym som funktion av tiden där initialfasen är lång.

5.3 Uppmätning av ändringar av halten av oorganiska kväveföreningar

Uppmätning av bildad gasvolym är även korrelerad med andra mätningar som avlägsnande av ammonium- och nitritkväve eller konduktivitet. Vid de genomförda försöken för att erhålla anammoxreaktionen var ammonium i överskott (initialhalt 100 mg N/l) jämfört med tillsatt nitrithalt (vanligen 30–50 och högst 70 mg N/l). När nitrithalten i stort sett avlägsnats fortsatte gasproduktionen under längre tid med ungefär samma hastighet i början varefter hastigheten avklingade. Detta tyder på att intransporten av nitrit till anammoxcellen sker snabbare än nitritförbrukningen för gasproduktion via anammoxreaktionen (jämför figur 5-4 med figur 5-1 båda baserade på test nr 12).



Figur 5-4 *Exempel på aktivitetsmätning baserat på ändring av oorganiska kvävehalter.*

5.4 Aktivitet mätt som tryckökning utvärderad med hjälp av multivariat analys

För att minska mängden försök för att erhålla experimentella resultat användes multivariat analys med användning av responsytor. Det använda programmet var MODDE från Umetrics AB (Eriksson m.fl., 2001). Försöksplanering och utvärderingsteknik av resultat beskrivs i kapitel 6.

6 Försöksresultat

6.1 Översikt av genomförda studier

De tre olika delstudierna med uppmätning av gasvolym, tryckmätning och uppföljning av kolonnförsök hade som huvudsaklig målsättning att studera olika mätmetoder och även studera olika effekter av omgivningsbetingelser på mätresultatet.

Syftet med olika delstudier var:

- Volymmätning (se 6.2)
  - Förlopp för gasproduktion (se 6.2.3)
  - Effekt av typ av rejektvatten (se 6.2.4.1)
  - Effekt av Kaldnes biofilmbärare med olika aktivitet (se 6.2.4.2)
  - Effekt på aktivitet av lagring vid rumstemperatur (se 6.2.4.3)
  - Effekt på aktivitet vid lagring vid låg temperatur (se 6.2.4.4)
- Tryckmätning (se 6.3)
  - Effekt på aktivitet av temperatur och pH-värde (se 6.3.1)
  - Effekt på aktivitet av temperatur och kvoten FA/FNA (se 6.3.2)
  - Effekt på aktivitet av organiska ämnen (se 6.3.3)
- Konduktivitets- och redoxpotentialmätningar (se 6.4)
  - Enkel mätmetod för kontroll och uppföljning av processen

6.2 Studier med gasvolymmätningar

6.2.1 Inledning

Vid gasvolymmätning registreras uppmätt gasvolym som funktion av tiden. Eftersom huvudsakliga reaktionsprodukten vid anammoxreaktionen är kvävgas medger gasvolymmätningar uppmätning av anammoxbakteriers aktivitet vid olika förhållanden. Lämpliga sätt att redovisa försök med gasvolymmätning är summa producerad gas som funktion av tiden eller producerad gasvolym per tidsenhet (ml gas/min) som funktion av tiden (illustrerad tidigare i figur 5-1 och 5-2). Bildad gasvolym (ml) kan även räknas om till viktsenhet. 1 mg N ger vid atmosfärstryck och temperaturen 25 °C upphov till 1,145 ml kvävgas. Med kännedom om yta av Kaldnes biofilmbärare i reaktionskärlet kan anammoxbakteriernas aktivitet beräknas som g N/(m^2 · dygn). Utvärderingsteknik beskrivs utförligare i avsnitt 5.

6.2.2 Översikt av mätdata

Av totalt 26 genomförda tester uteslöts 4 tester (test 1–3 som var av introducerande karaktär och test 22 som hade ofullständiga mätdata). För övriga tester redovisas försöksresultat i tabell 6-1.

Exempel på tidsförlopp visas i Bilaga A för ett flertal delförsök (Adamczyk och Gabrys, 2008). Karakteristiskt för tidsförloppet var en initialfas med en ökande gasproduktionshastighet, en period med konstant gasproduktionshastighet och slutligen en fas med successivt

avklingande gasproduktionshastighet. Beroende på använd tid för experimenten och aktiviteten hos anammoxbakterier på Kaldnes biofilmbärare kunde vid vissa försök endast delar av hela tidsförloppet följas. Prioritet lades på utvärdering av den rätlinjiga delen av tidsförloppet.

Utifrån aktivitet och tidsperiod för försöken delades försöken in i följande grupper baserat på erhållna resultat:

Tester där ingen gasproduktion erhölls under testtiden (test 4, 18 och 19)

Tester där enbart initialfas och rätlinjig fas uppmättes under försökstiden på 315 till 475 minuter, vanligen med låg aktivitet hos Kaldnes biofilmbärare eller försöksbetingelser som ledde till låg aktivitet (test 5, 14, 15, 21, 23) (testserie I).

Tester med hög initialaktivitet hos Kaldnes biofilmbärare och försökstider på 34 till 200 minuter, där tidsförlopp med initialfas, rätlinjig fas och i vissa tester även avklingande fas erhölls (test 6–13, 16, 17, 20, 24–26) (testserie II)

Grunddata för de olika testerna beskrivs i tabell 6-1 där en indelning gjorts i två huvudgrupper (I och II) för försök som gav gasproduktion och baserat på använd tid för försöken. I tabellen har angetts avlägsnade halter av kväve och konduktivitet (mätta på vätskefasen) samt bildad gasvolym. I alla tester användes Kaldnes biofilmbärare från enstegsteknik med deammonifikation, det vill säga dessa hade både nitritations- och anammoxbakterier. Gasproduktionen av kvävgas beror enbart på anammoxbakterier medan nitritationsbakterier har en roll för att minska syrehalten genom oxidation med hjälp av syre av ammonium och nitrit till nitrat. 1 mg N ger vid 25 °C upphov till 1,145 ml kvävgas. Eftersom försöksvolymen vid gasmätningar var 1 l så blir omvandlingsfaktorn densamma för att överföra gasproduktion (ml) till avlägsnad halt oorganiskt kväve (mg N/l). En bearbetning av data från tabell 6-1 uppdelat på testserie I och II redovisas i tabell 6-2.

Tabellen visar:

- Kvoten mellan avlägsnad halt ammonium och nitrit (mg N/l)/avlägsnad konduktivitet (mS/cm) år relativt lika beräknade som medelvärden. Detta indikerar att konduktiviteten är ett bra mått på hur ammonium- och nitritkväve avlägsnas från vätskefasen (liknande värden för försöksserie I och II redovisade i tabell 6-2).
- Kvoten avlägsnad N som gas/avlägsnad halt ammonium- och nitritkväve uppgick till 0,43 utifrån medelvärde i tabell 6-2. Detta tyder på att vid initialfasen av de diskontinuerliga försöken att tillfört oorganiskt kväve tas in snabbare av anammoxbakterierna än vad som förbrukas vid bakteriernas metabolism. I annat fall med lika hastigheter, skulle kvoten ha varit 1,0.

Mellan avlägsnad summa ammonium- och nitritkväve och avlägsnad konduktivitet erhölls ett rätlinjigt samband med en korrelationskoefficient på 0,82 (se figur 6-1). När ammonium- och nitritkväve överförs till kvävgas eller avlägsnas genom intransport i anammoxbakterier erhålles en minskad konduktivitet. Konduktivitetsmätning är därför en lämplig metod för att bedöma avlägsnad summa ammonium- och nitritkväve. Tidigare studier har visat på en hög korrelation mellan avlägsnad halt oorganiskt kväve och konduktivitet (Trela m.fl., 2006).

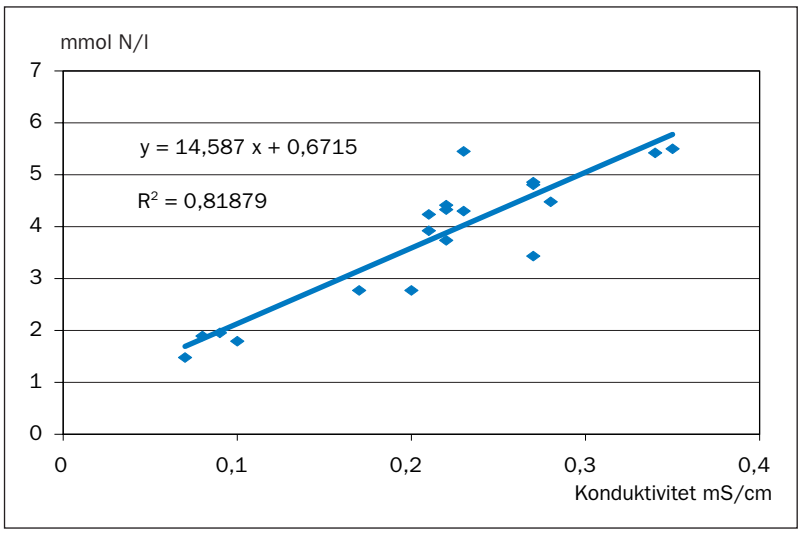
Tabell 6-1 Resultatsammanställning från olika tester med gasproduktion.

	Test nr	Tid min	Tillsatt nitrit g N/m³	Avlägsnade halter mg N/l NH_4-N	Avlägsnade halter mg N/l NO_2-N	Gasproduktion cm³	Avlägsnad kondukt. mS/cm
Ingen gasproduktion							
	4	270	50	5,6	6,8	0	0,08
	18	240	30	15,5	8,3	0	0
	19	300	30	9,2	8,3	0	0,03
Gasproduktion (försökstid mer än 300 min, grupp I)							
I	5	315	50	11,8	13,3	11,8	0,10
I	14	350	30	14,5	24,3	20,4	0,17
I	15	475	30	6,5	20,9	13,7	0,09
I	21	330	20	8,6	17,9	11,6	0,08
I	23	325	50	9,4	11,3	9,2	0,07
Gasproduktion (försökstid mindre än 300 min, grupp II)							
II	6	35	50	39,8	36,5	24,3	0,23
II	7	55	30	25,4	26,9	25,0	0,22
II	8	50	30	29,6	25,3	25,0	0,21
II	9	34	50	31,0	30,8	25,0	0,22
II	10	200	30	31,5	28,7	44,6	0,23
II	11	72	50	35,0	42,0	50,0	0,33
II	12	140	30	32,6	28,0	37,1	0,22
II	13	75	50	30,6	45,3	50,0	0,34
II	16	61	30	21,2	26,8	25,0	0,27
II	17	42	50	29,0	33,7	25,0	0,28
II	20	132	30	17,4	21,4	25,0	0,20
II	24	59	30	31,6	27,7	25,0	0,21
II	25	78	50	32,5	35,5	25,0	0,27
II	26	95	70	29,4	37,9	25,0	0,27

Tabell 6-2 Beräknade kvoter (medelvärden) för testserie I och II för data från tabell 6-1.

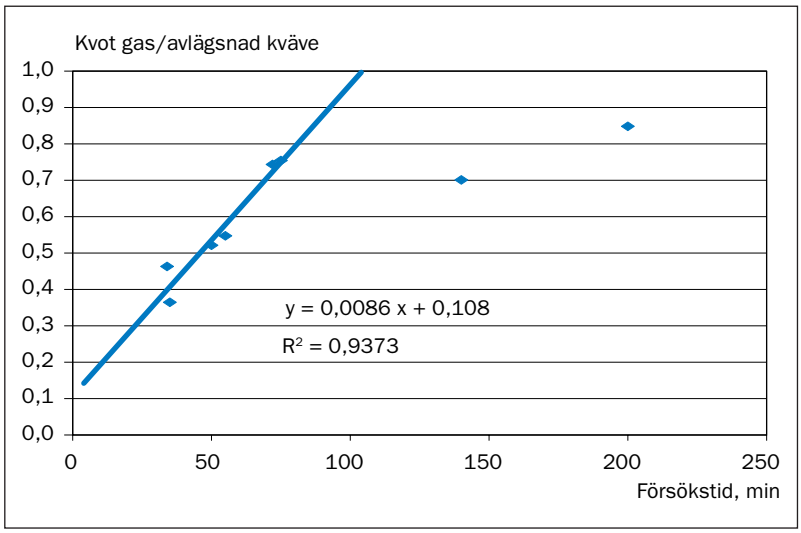
	I	II	Kvot I/II
Kvot avlägsnad halt ammonium och nitrit (mg N/l)/ avlägsnad konduktivitet (mS/cm)	277	247	0,892
Kvot avlägsnad N som gas/avlägsnad halt ammonium- och nitritkväve	0,42	0,44	0,955

Anmärkning: I är test 5, 14, 15, 21 och 23, II är test 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 20, 24, 25 och 26.



Figur 6-1 Avlägsnad summa ammonium- och nitritkväve som funktion av avlägsnad konduktivitet.

Kvoten gasvolym/avlägsnat kväve som funktion av tiden visas i figur 6-2 för test 6 till 13. Om kvoten är 1 är producerad kvävgas lika med av bakterierna upptaget oorganiskt kväve. För de försök som har kortare försökstid än 75 minuter minskar kvoten med försökstiden vilket visar att bakterierna snabbt tar upp och samlar på sig kväve medan kvävgasproduktionen vid långa försökstider blir lika med upptaget av kväve.



Figur 6-2 *Samband mellan kvot gasproduktion (beräknat som avlägsnad kväve (mg N/l) och avlägsnad summa nitrit- och ammoniumkväve (mg N/l) som funktion av tiden (test 6–13).*

6.2.3 Förlopp för gasproduktion vid anammoxreaktionen

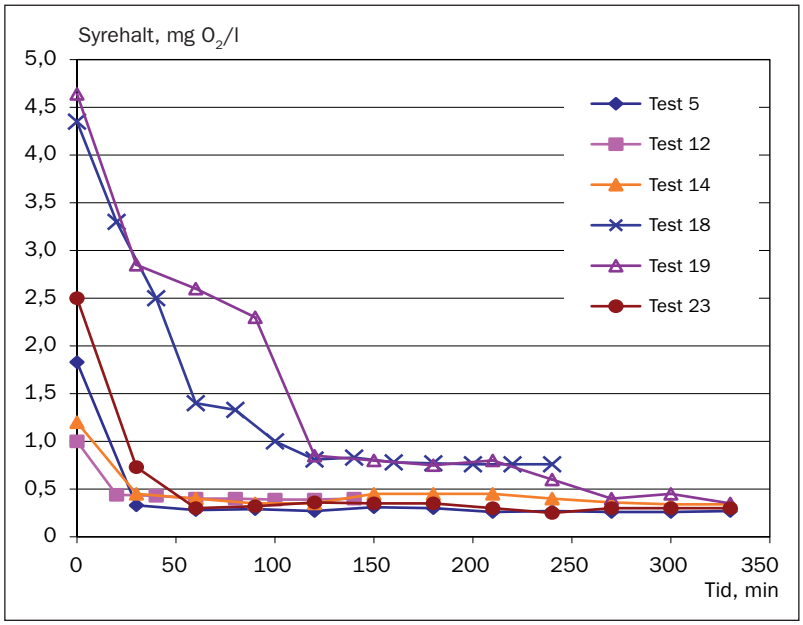
Tester där ingen gasproduktion erhölls under försökstiden

I test 4, 18 och 19 erhölls ingen gasproduktion. Försöken genomfördes under 240–300 minuter. Speciella betingelser var; för test 4 Kaldnes biofilmbärare med låg initialaktivitet, för test 18 lagring i frysbox 20 dygn och för test 19 långtidslagring ca 100 dygn vid rumstemperatur. Vid dessa tester erhölls dock en betydande minskning av kvävehalten (mätt på ammonium och nitrit på filtrerat prov) (se tabell 6-1). Tolkningen av resultaten kompliceras av betydande variationer i kvotvärden mellan avlägsnad nitrit och ammonium och avlägsnad konduktivitet i jämförelse med avlägsnat oorganiskt kväve.

Initialfas för volymökning av kvävgas som funktion av tiden

Initialfasens längd berodde dels på aktiviteten hos anammoxbakterier på Kaldnes biofilmbärare (mätt utifrån den linjära fasen av gasvolym som funktion av tiden; kallad representativ period för gasproduktion i bilaga A) och initialhalt av syre vid försökens start. För Kaldnes biofilmbärare med låg aktivitet hos anammoxbakterier var typiska värden för initialfasens längd 120–240 min medan initialfasens längd uppgick till ca 10–30 minuter vid användning av Kaldnes biofilmbärare med en hög anammoxaktivitet. Eftersom bakteriekulturen innehöll både nitritations- och anammoxbakterier är det rimligt att Kaldnes biofilmbärare med en hög aktivitet av deammonifikation minskar tiden för att ge en tillräckligt låg syrehalt där anammoxreaktionen startar.

För att bedöma inverkan av syrehalten studerades hur syrehalten varierade med tiden vid testerna med anammoxaktivitet. Resultat från några olika tester (figur 6-3) visade att syrehalten minskar till ca 0,25–0,4 mg O2/l. Biofilmen på bärarmaterialet består främst av anammox- och nitritationsbakterier. De sistnämnda avlägsnar syre vid oxidation av ammonium till nitrit. Detta syrehaltsintervall föreföll behöva uppnås för att anammoxreaktionen (mätt som gasvolymproduktion) skulle åstadkommas. För test 18 och 19 erhölls ingen gasproduktion under försöksperioden och torde bero på att syrehalten varit för hög. Vid gasvolymmätningar avlägsnades inte syre före försöken eftersom syre reversibelt hämmar anammoxreaktionen. Däremot avlägsnades syre vid tryckmätningar före experimentet med hjälp av kvävgas. Skälet till att syrehalten stabiliserats till ca 0,25–0,4 mg O_2/l kan vara att nitritationsreaktionen stannat vid bildning av hydroxylamin som är ett viktigt mellansteg för anammoxreaktionen. Denna förklaring är en hypotes som behöver studeras.



Figur 6-3 Syrehaltens variation med tiden vid olika tester.

Rätlinjig fas för gasvolymökning som funktion av tiden

Den rätlinjiga delen (representativ period för gasproduktion; se bilaga A) ger värden på gasproduktion (ml) som funktion av tiden (min) och därmed hastighet för anammoxreaktionen som ml kvävgas per minut. Experimentellt värde kan sedan omräknas utifrån teori och försöksbetingelser till mg kvävgas per minut och g N/(m^2 · dygn).

Omräkning från ml kvävgas till mg kvävgas har gjorts utifrån allmänna gaslagen och därvid har erhållits att 1 ml kvävgas motsvarar 1,145 mg kvävgas vid atmosfärstryck och 25 °C. De specifika försöksbetingelserna var ett reaktionskärl på 1 liter, och en fyllnadsgrad av Kaldnes biofilmbärare på 50 % med en specifik yta på 500 m^2/m^3. Ytan för Kaldnes biofilmbärare i reaktionskärlet blir därmed 0,5 · 500 · 0,001 = 0,25 m^2. Omräkningsfaktorn för överförd kvävgasvolym per tidsen-

het är således att 1 ml N/min (vid försöken) motsvarade 1,145/0,25 mg N/(m^2 · min) = 10^{-3} · 1440 · 1,145/0,25 = 6,60 g N/(m^2 · dygn). Om värden finns för avlägsnad summa ammonium- och nitritkväve som funktion av tiden kommer 1 mg avlägsnad N per minut (vid försöken) svara mot en genomsnittlig aktivitet på 5,76 g N/(m^2 · dygn) (6,60/1,145). Vid försöken uppmättes dock ammonium- och nitrithalt endast på ett fåtal prov per försök (vanligen 2–5 prover), varför mätvärdena inte behöver vara representativa för den rätlinjiga fasen.

Med utgångspunkt från tabell 6-1 har i tabell 6-3 sammanställts aktivitetsvärden för anammoxbakterier vid tester med gasproduktion. Aktiviteten anges som gasproduktion per tidsenhet och som avlägsnad oorganiskt N baserat på uppmätt ammonium och nitrat. Eftersom tidigare studier (Trela m.fl., 2008) indikerat att aktiviteten hos anammoxreaktionen vid konstant ammoniumhalt är proportionell mot (nitrithalten)^{0,5} (för halter där nitrit inte börjar hämma reaktionen) har även beräknats aktivitetsvärden dividerat med (nitrithalt)^{0,5}.

Tabell 6-3 Aktivitetsvärden för anammoxbakterier vid tester med gasvolymmätning.

	Tid, min		Aktivitetsvärden, g N/(m^2 · dygn)		Aktivitetsvärden / (tillsatt nitrit)^{0,5} (g N/m)^{0,5} / dygn	
Test nr	Försök	R.P.G.	Avlägsnat oorganiskt N (a)	Gasvolymökning (b)	Avlägsnat oorganiskt N (a)	Gasvolymökning (b)
Ingen gasproduktion						
4	270		0,27	0	0,037	0
18	240		0,57	0	0,104	0
19	300		0,34	0	0,061	0
Gasproduktion (försökstid mer än 300 min, grupp I)						
5	315	180	0,46	0,43	0,065	0,061
14	340	220	0,66	0,61	0,120	0,112
15	475	200	0,33	0,45	0,061	0,082
21	330	195	0,46	0,39	0,103	0,088
23	325	180	0,37	0,34	0,052	0,048
Gasproduktion (försökstid mindre än 300 min, grupp II)						
6	35	30	12,56	5,34	1,776	0,755
7	55	30	5,48	5,50	1,000	1,003
8	50	35	6,32	4,71	1,155	0,860
9	34	29	10,47	5,69	1,481	0,804
10	200	35	1,73	8,40	0,317	1,534
11	76	35	5,84	9,42	0,825	1,332
12	140	40	2,49	6,12	0,455	1,117
13	75	40	5,83	8,24	0,824	1,166
16	61	46	4,54	3,58	0,829	0,654
17	42	37	8,60	4,46	1,216	0,630
20	132	82	1,69	2,01	0,309	0,367
24	59	39	5,79	4,23	1,057	0,772
25	78	53	5,02	3,11	0,710	0,440
26	95	60	4,08	2,75	0,488	0,328

Anmärkning: R.P.G. är den Representativa Perioden för Gasvolymbildning (se bilaga A).

a) Aktivitetsvärden för avlägsnat oorganiskt kväve (g N/(m^2 · d) beräknas utifrån avlägsnat oorganiskt kväve i mg N/l (från tabell 6-1) · 1440 / (250 (m^2/m^3) · försökstid, min) = 5,76 · (avl. N, mg/l) / (tid, min)

b) Aktivitetsvärden för gasvolymökning är omräknat till g N/(m^2 · dygn) utifrån att en gasproduktion på 1 cm^3/min svarar mot avlägsnandet av 1,145 mg N/l och därigenom med 6,60 · (volymgasproduktion, cm^3/min), dividerat med R.P.G.

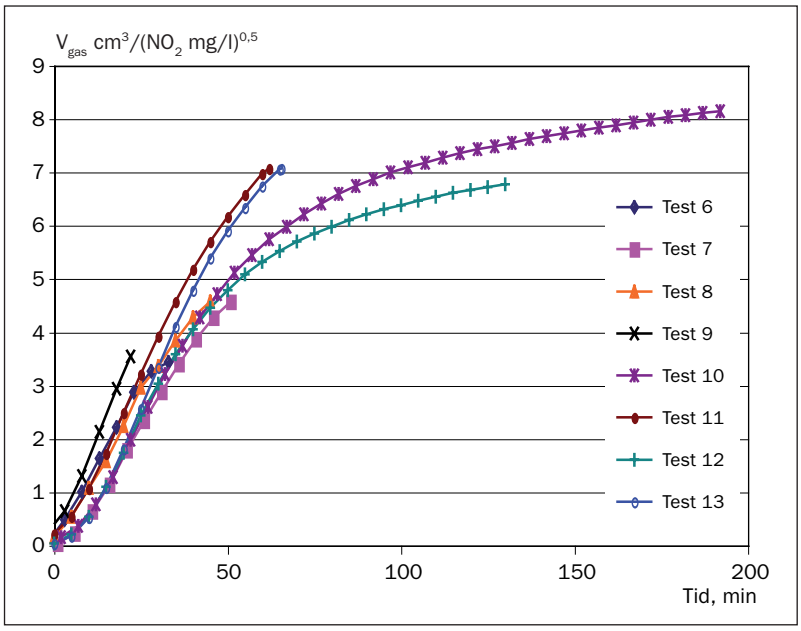
En låg korrelation erhölls mellan avlägsnat oorganiskt kväve och gasvolymökning mätt som N.

Samband:
Avlägsnat oorganiskt N = 0,74 · (gasvolymökning) + 1,26
Korrelationskoefficient R^2 = 0,388

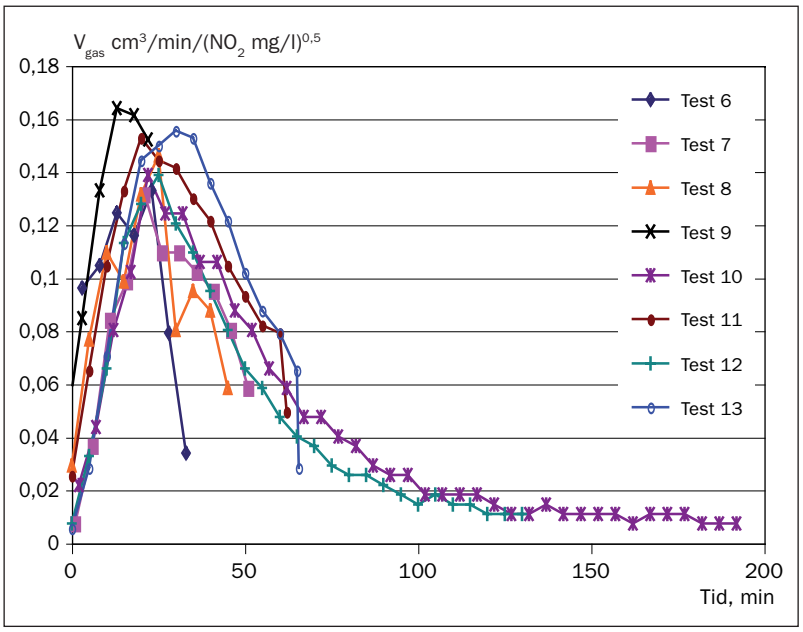
Skälet till detta är sannolikt att gasvolymökning mättes på den linjära delen (representativ period) medan halter av oorganiskt kväve sammanvägdes under olika faser för reaktionsförloppet. Vid fortsatt utvärdering användes därför data från gasvolymökning. Den låga korrelationen visar att provtagning måste baseras på studerad fas (syreminskning, linjär fas och avklingande fas) och bör förutom med gasvolymökning därför genomföras med kontinuerliga mätgivare exempelvis med konduktivitetsmätare. Det kan även noteras att försök utan gasvolymökning (försök 4, 18 och 19) visade upptag av oorganiskt kväve.

Aktivitetsvärden/(tillsatt nitrit)^{0,5} visar på relativt lika resultat för försöksserie 6–13 (se figur 6-4 och 6-5) och tyder på att faktorer som typ av rejektvatten samt tid vid uttag av prov och uttagsplats i en reaktor har betydligt mindre roll än pH-värde, temperatur och ammonium och nitrathalter.

Baserat på tester 6-13 visas att maximala värdet på gasvolym per tidsenhet och (nitritkvävehalt)^{0,5} uppgick till 0,15 mg N/min/(NO_2-N,mg/l)^{0,5}. Detta värde kan omräknas till 0,13 mg N/min/(NO_2-N,mg/l)^{0,5} (omräkningsfaktor 1/1,145), 190 mg N/min/(NO_2-N,mg/l)^{0,5} (omräkningsfaktor 1440) eller vid en tillsats av 50 mg nitritkväve/l aktiviteten 27 mg N/l/dygn. Detta värde kan jämföras med ett avloppsverk som avlägsnar 30 mg N/l med 12 h uppehållstid och en beräknad aktivitet på 60 mg N/l/dygn.



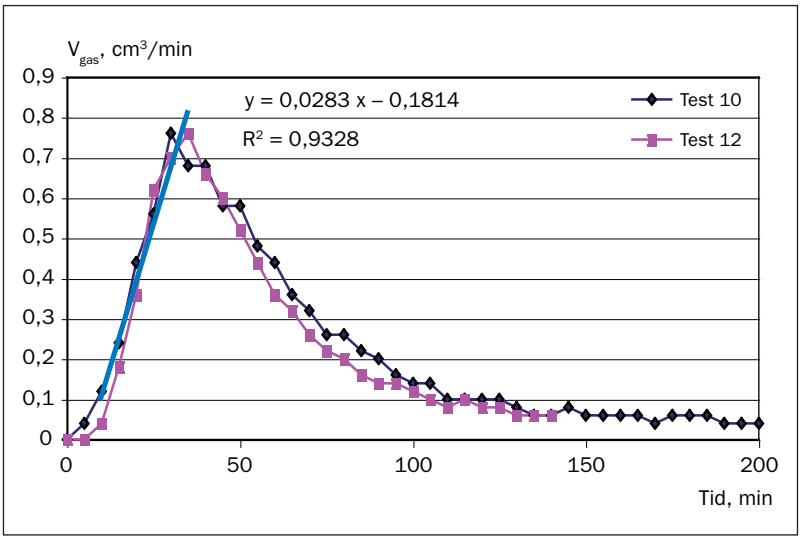
Figur 6-4 Gasvolym dividerat med roten av nitrithalt (cm³/(NO_2-N mg/l)^{0,5}) som funktion av tiden för test 6–13, kompenserad för tidsfördröjning innan start av rätlinjigt ökning.



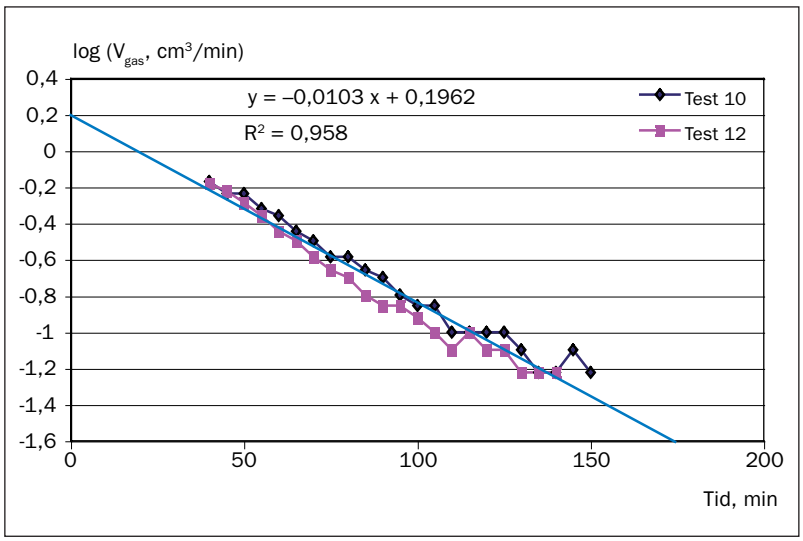
Figur 6-5 *Gasvolymshastighet dividerat med roten av nitrithalt (cm^3/min/(NO_2-N mg/l)^{0,5}) som funktion av tiden för test 6–13, kompenserad för tidsfördröjning innan start av rätlinjig ökning.*

De olika beräkningarna bör endast ses som exempel, men indikerar att liknande volymbehov krävs för kombinationen nitrifikation/heterotrof denitrifikation som för deammonifikation (nitritation/anammox). Detta är i allmän överensstämmelse med teori (termodynamik), eftersom samma utgångssubstans (ammonium) och slutprodukt (kvävgas) åstadkoms vid båda reaktionsförloppen.

Vid två försök (test 10 och 12) studerades även tidsförloppet för den avklingande fasen. Producerad gasvolym per tidsenhet som funktion av tiden visas i figur 6-6 och för den avklingande fasen i logaritmisk skala i figur 6-7. En relativt konstant och låg gasvolymproduktion per



Figur 6-6 *Gasvolymproduktion (cm^3/min) som funktion av tiden i test 10 och 12.*



Figur 6-7 log (gasvolymproduktion, cm^3/min) som funktion av tiden. Linjen svarar mot tidsintervallet 40–120 min.

tidsenhet erhölls efter ca 120 min. Detta kan bero på att en låg syrehalt oxiderar ammonium till nitrit (jfr figur 6-3).

6.2.4 Effekt av omgivningsbetingelser

Inverkan av typ av rejektvatten

Vid studier av inverkan av rejektvatten från olika källor användes vid test 6, 7, 12, och 13 rejektvatten från Bromma avloppsverk och vid test 8–11 rejektvatten från Hammarby Sjöstadsverk. I båda fallen användes en utspädning av rejektvattnet till ca 100 mg ammoniumkväve/l. Om medelvärden beräknas som aktivitet/(nitrithalt)^{0,5} erhålles för tillsatt rejektvatten från Bromma avloppsverk och från Hammarby Sjöstadsverk 1,01 respektive 1,13 (g N/m)^{0,5}/dygn. Ingen signifikant skillnad erhölls. Någon störande effekt av respektive rejektvatten kunde inte dokumenteras.

Olika anammoxaktivitet hos tillsatta Kaldnes biofilmbärare

Tabell 6-3 visar på stora skillnader i aktivitet mätt som aktivitetsvärde eller aktivitetsvärde/(tillsatt nitrit)^{0,5}. Baserat på gasvolymökning erhölls värden mellan 0–9,4 respektive 0–1,5 (sorter enligt tabell 6-3). Resultat enligt tabell 6-2 som jämför testserie I med låg initialaktivitet med testserie II med hög initialaktivitet tyder på att inverkan av omgivningsfaktorer på anammoxbakterier är likartad. Skillnader i aktivitetsvärden antogs därför främst bero på mängd anammoxbakterier per ytenhet och som påverkas främst av varifrån anammoxbakterier uttagits och eventuell lagring.

Effekt av lagring av Kaldnes biofilmbärare vid rumstemperatur

Lagring av Kaldnes biofilmbärare genomfördes vid rumstemperatur (ca 22–25 °C) under 20 dygn (test 16 och 17 med test 12 som referens), under 30 dygn (test 23 med test 5 som referens), under 40 dygn (test 24 och 25 med test 13 som referens) och 100 dygn (test 19 och 20 utan referensvärde och har jämförts med test 12). Procentuell aktivitet efter lagring mätt enligt a) och b) i tabell 6-3 har sammanställts för de olika

lagringstiderna i tabell 6-4 (räknat som medelvärde för test 16 och 17, test 24 och 25 och test 19 och 20).

Tabell 6-4 Effekt av lagringstid vid rumstemperatur på aktivitet för gasvolymökning / (tillsatt nitrit)^{0,5} ((g N/m)^{0,5}/d) hos anammoxbakterier enligt data från tabell 6-3.

Lagringstid, dygn	Test nr	Aktivitet ((g N/m)^{0,5}/d)	Relativ aktivitet	Referenstest
20	16, 17	0,642	58 %	12
30	23	0,048	78 %	5
40	24, 25	0,606	52 %	13
100	19, 20	0,184	14 %	12

Lagring av Kaldnes biofilmbärare vid rumstemperatur kan ge en minskning av aktiviteten upp till ca 50 % under 40 dygn. Försöket med aktivitetsmätning efter 100 dygns lagring är svårt att utvärdera eftersom aktiviteten hos biofilmbärarna inte var mätt vid tiden 0 dygn. Aktivitetsmätningarna enligt tabell 6-4 genomfördes under olika betingelser och bör därför ses som indikation på att aktiviteten hos anammoxbakterier kvarstår under lång tid men med minskande aktivitet. Med en fördubblingshastighet för anammoxbakterier på 15 dygn skulle tiden för att återställa aktiviteten till ursprungliga 100 % vara 15 dygn (vid 50 % minskad aktivitet), 30 dygn (vid 75 % minskad aktivitet) och 45 dygn (vid 87,5 % minskad aktivitet) vid tillsats av ammonium och nitrit. Det antas härvid att aktiviteten är proportionell mot mängden bakterier om omgivningsbetingelserna hålls konstanta.

Effekt av lagring av Kaldnes biofilmbärare vid låg temperatur
Försök genomfördes även med lagring av Kaldnes biofilmbärare vid låg temperatur i kylskåp vid +6 °C (test 15 med test 12 som referens) och frysbox vid –18 °C (test 18 med test 12 som referens). Lagringstiden uppgick till 20 dygn. Utvärderingen gjordes på samma sätt som för försöken med lagring vid rumstemperatur och gav som resultat:

- Lagring i kylskåp: Relativ aktivitet uppgick till 8,8 %
- Lagring i frysbox: Relativ aktivitet uppgick till 0 %

Försöken var av introducerande karaktär och visar att aktiviteten efter lagring i kylskåp eller frysbox kraftigt minskat mätt på uttaget prov efter förvaring några timmar vid rumstemperatur.

6.3 Försök med gastryckmätningar

6.3.1 Effekt på anammoxbakteriers aktivitet av temperatur och pH-värde

Effekten på den Specifika Aktiviteten för Anammox (SAA), (utryckt i g N/(m^2 · d) studerades som funktion av ammonium, pH och temperatur. Studien genomfördes med gastryckmätning och med biomassa från kolonnförsöken. Vid försöksplaneringen användes multivariat analys i avsikt att göra en responsytmodell med SAA som uppmätt responsvariabel och initial ammoniumkoncentration, pH och temperatur som

kontrollvariabler. Det önskade pH-värdet ställdes in genom val av bufferlösning. Anammoxreaktionen producerar vätejoner och kan därmed påverka pH-värdet, men användning av buffert säkrar att pH-värdet påverkas minimalt. En Box Behnkendesign (Eriksson m.fl. 2001) användes med tre nivåer för varje kontrollvariabel. Tabell 6-5 visar reella värden och motsvarande värden på kontrollvariablerna. Varje experimentell punkt gjordes i duplikat och med tre centrala punkter, vilket medförde totalt 30 experiment.

Tabell 6-5 Reella värden och motsvarande värden på kontrollvariabler i första studien.

	-1	0	1
T (°C)	15,0	22,5	30,0
NH_4^+-N (mg N/l)	53	300	530
pH	7,0	7,8	8,6

Den valda övre nivån för ammoniumkoncentrationen var representativ för inkommande rejektvatten till reaktorn. Den lägre nivån var den stökiometriska koncentrationen motsvarande standardnitritkoncentrationen för testerna (Dapena-Mora m.fl., 2007). pH-värden lägre än 7,0 uteslöts eftersom pH i inflödet till reaktorn som biomassan hämtades från var högre än 8. Den övre gränsen för temperatur ligger 10 °C under optimum eftersom uppvärmning över 30 °C skulle fördyra processen.

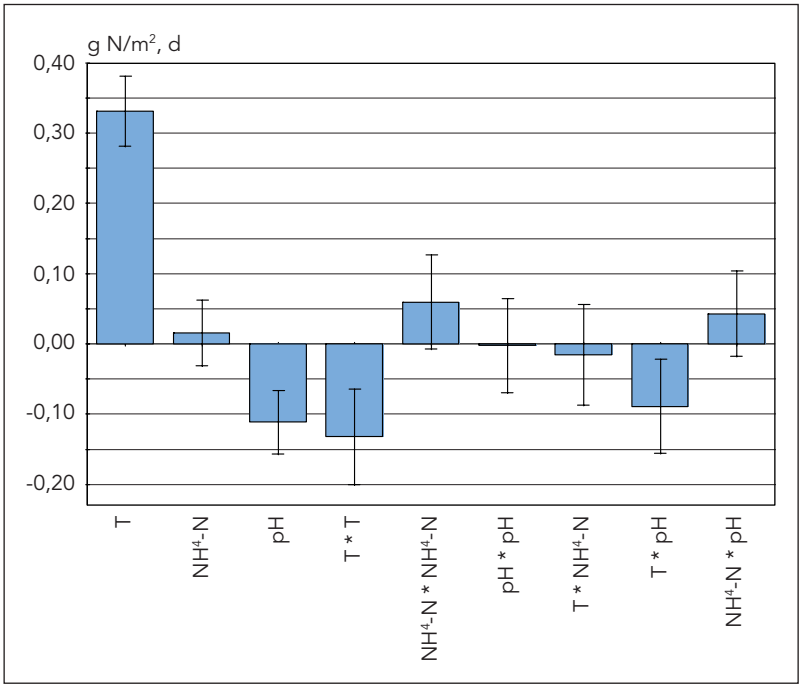
Tabell 6-6 visar försöksplan och resultat med testnummer N, kodade kontrollvariabler och responsyta (SAA). SAA (Specifika Aktiviteten för Anmmox) introducerades i MODDE, varvid utliggare identifierades av programmet. Om skillnaderna mellan observerade och bestämda värden är normalfördelade är utliggare punkter där skillnaden är större än 4 standardavvikelser. Programmet identifierade test 16, 17 och 19 som troliga utliggare.

Figur 6-8 visar skalade och centrerade modellkoefficienter med 95 % konfidensintervall. Enligt programmet bedömdes att modellvaliditeten var ca 89 % och reproducerbarheten ca 90 %. De signifikanta variablerna

Tabell 6-6 Försöksplan och resultat i första studien. Testnummer N, kodade kontrollvariabler och responsyta (SAA, Specifika Anammox Aktiviteten) som är given i g N/(m^2 · d).

N	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
T	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	0	0
NH_4^+-N	-1	-1	1	1	0	0	0	0	-1	1
pH	0	0	0	0	-1	-1	1	1	-1	-1
SAA	0,103	0,836	0,138	0,835	0,082	1,38	0,057	0,492	0,837	0,568
N	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**
T	0	0	0	0	0	-1	1	-1	1	-1
NH_4^+-N	-1	1	0	0	0	-1	-1	1	1	0
pH	1	1	0	0	0	0	0	0	0	-1
SAA	0,481	0,502	0,594	0,567	0,600	0,052	1,33	0,139	1,33	0,124
N	**21**	**22**	**23**	**24**	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**
T	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
NH_4^+-N	0	0	0	-1	1	-1	1	0	0	0
pH	-1	1	1	-1	-1	1	1	0	0	0
SAA	0,869	0,095	0,543	0,639	0,800	0,342	0,558	0,453	0,395	0,591

var T och pH samt interaktionen mellan T och pH. Konfidensintervallet passerade inte noll och även kvadrattermen för T var intressant. Effekten av initial ammoniumkoncentration var inom intervallet liten.

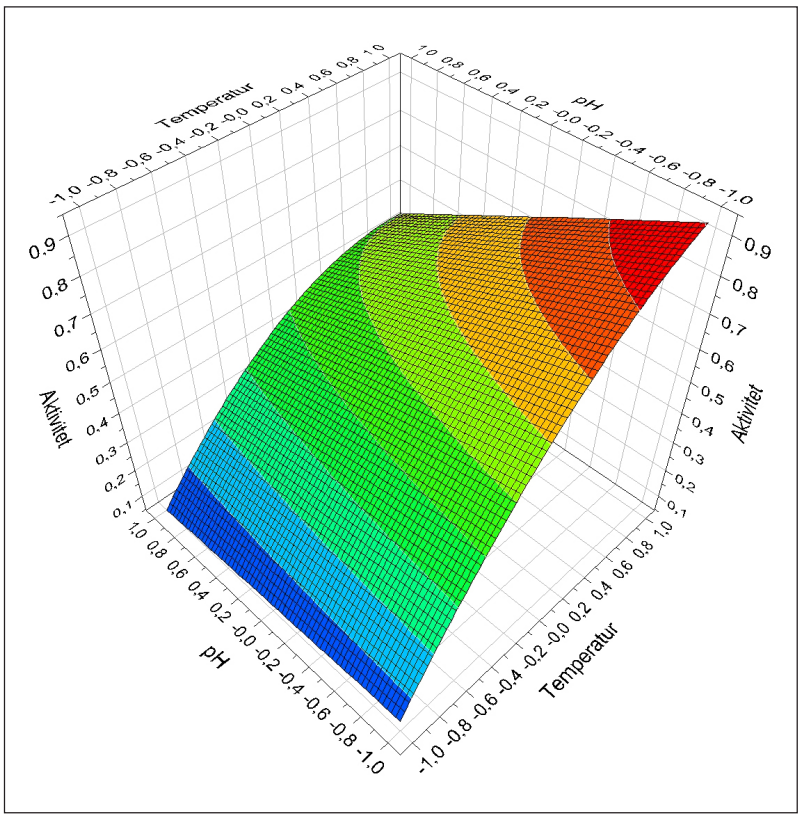


Figur 6-8 Skalade och centrerade modellkoefficienter med 95 % konfidensintervall.

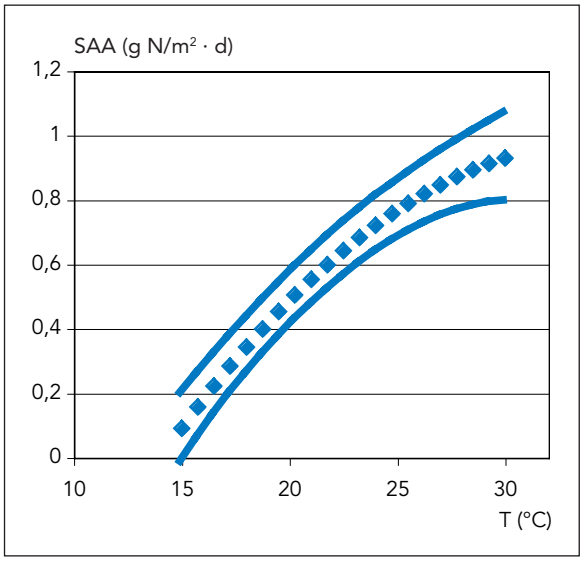
Genom att fastlägga ammoniumkoncentrationens medelvärde kan modellens respons visas grafiskt i figur 6-9, som en tredimensionell yta SAA i g N/(m^2 · d), med pH-värde och T som kodade variabler och ammoniumkoncentrationen fixerad till medelvärdet. Enligt modellen ligger optimum för reaktionen i det testade intervallet och högsta värde på SAA vid temperaturen 30 °C och pH 7.

Från resultaten kan en tredimensionell responsyta erhållas. Olika exempel kan sedan ges i diagram med anammoxhastighet som funktion av temperatur eller pH-värde vid givna värden på de andra parametrarna. Två sådana exempel visas i figur 6-10 och figur 6-11. Punkterna svarar mot beräknade värden enligt MODDE-programmet utifrån experimentella mätdata och linjerna mot 95 % konfidensintervall.

Figur 6-10 visar på ett stort temperaturberoende, som för en temperaturökning på 6 °C mellan 15 till 21 °C, ökar med en faktor 6. Därefter minskar temperaturberoendet med ökande temperatur. En orsak till detta kan vara att produkten av fri ammoniak (FA) och fri salpetersyrlighet (FNA) minskar med ökande temperatur. En minskad aktivitet för anammoxbakterierna erhölls med ökande pH-värde och med en linjär minskning mellan pH 7 och 8,5. Baserat på responsyta erhölls högsta anammoxhastighet vid temperaturen 30 °C (högsta studerade temperaturen) och pH-värdet 7 (lägsta studerade pH-värdet).

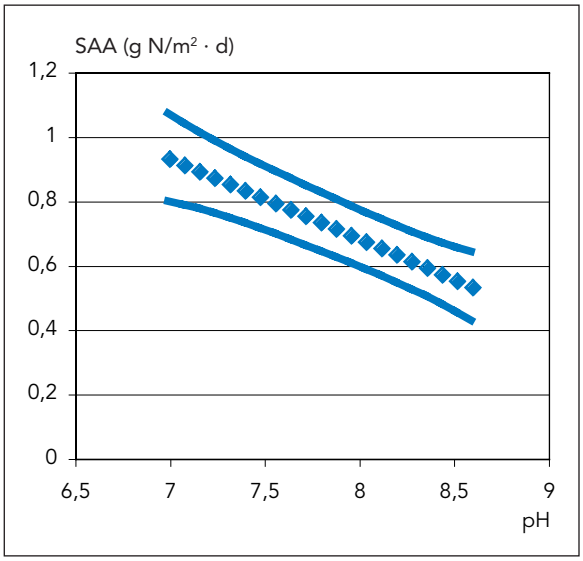


Figur 6-9 *Tredimensionell yta, SAA i g N/(m² · d), med pH-värde och T som kodade variabler och ammoniumkoncentrationen fixerad till medelvärdet.*



Figur 6-10

Samband mellan hastighet för anammoxreaktionen och temperatur vid pH 7, ammoniumhalt 300 mg N/l och nitrithalt 70 mg N/l.



Figur 6-11

Samband mellan hastighet för anammoxreaktionen och pH-värde vid temperaturen 30 °C och ammoniumhalt 300 mg N/L och nitrithalt 70 mg N/l.

6.3.2 Effekt på anammoxbakteriers aktivitet av temperatur och kvot FA/FNA

Effekten på hastigheten för anammoxreaktionen (som g N/($m^2 \cdot$ d) studerades med avseende på temperatur samt kvoten fri ammoniak (FA) och fri salpetersyrlighet (FNA). Studien genomfördes med hjälp av tryckmätning och med biomassa från kolonnförsöken i avsikt att göra en responsytmodell med Specifika Aktiviteten för Anammox (SAA) som uppmätt responsvariabel och totalkväve (TN), temperatur och kvoten ammoniak till fri salpetersyra (FA/FNA) som kontrollvariabler. Orsaken till valet av denna kvot var att dessa bägge ej joniserade föreningar antogs kunna inhibera anammoxprocessen men även utgöra substrat istället för de joniserade formerna av substratet. Teoretiska samband (avsnitt 2.2) visade dessutom på att kvoten FA/FNA är pH-beroende och att en viss kvot (stökiometriskt 1,32) motsvarar mängderna av FA och FNA som behövs för anammoxreaktionen, medan reaktionen kan inhiberas om det är överskott av antingen FA eller FNA. Eftersom pH-värde är lätt att mäta, medan FA och FNA variationer kan förklara olika mekanismer genomfördes studier dels av pH-beroende (6.3.1) dels av effekt av kvoten FA/FNA (6.3.2).

Den inhiberande effekten orsakad av nitrit på anammoxprocessen är välkänd (Strous m.fl., 1999; Dapena-Mora m.fl., 2007). Emellertid är det ännu oklart om inhibitorerna är joniserade former av substratet, eller som vid nitrifikation de ej joniserade formerna FA och FNA (Anthonisen m.fl., 1976).

Faktorförsök genomfördes med tre nivåer för varje kontrollvariabel. Tre centralpunkter inkluderades vilket gav totalt 17 experiment. De valda intervallen för kontrollvariablerna visas i tabell 6-7. För att erhålla ett bredare intervall valdes en ickelinjär skala för kvoten FA/FNA med 0,3 som låg nivå, 3000 som hög nivå och 30 som medianvärde. Värdena omräknades logaritmiskt innan de fördes in i programmet.

Om de absoluta värdena har en betydelse och inte enbart kvoten, visas det av TN-variabeln, som bestäms av FA och FNA-värdena (när övriga variabler är fasta). Då T är en kontrollerad modellvariabel, är pH-värdet den enda fria variabler som kan påverka FA/FNA kvoten. För att hålla pH-värdet konstant användes buffertlösning.

Tabell 6-7 Reella värden och motsvarande värden på kontrollvariabler i andra studien.

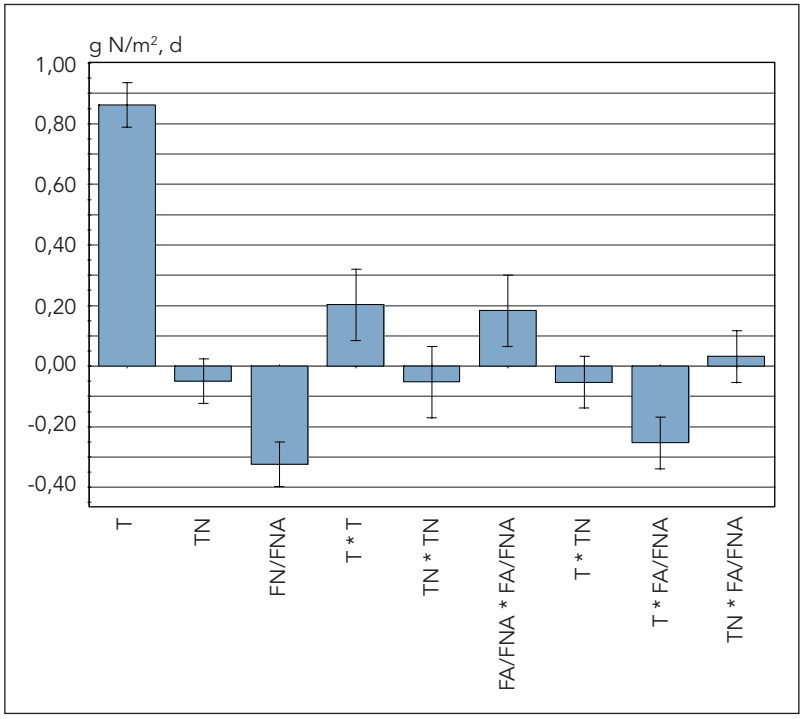
	-1	0	1
T (°C)	15,0	22,5	30,0
TN (mg N/l)	100	300	500
log FA/FNA	-0,52	1,48	3,48
FA/FNA	0,3	30	3000

SAA värdena som visas i tabell 6-7 introducerades i MODDE och test 2 identifierades som en trolig utliggare. Även FA och FNA koncentrationerna redovisas i tabellen. Figur 6-12 (baserat på tabell 6-8) visar skalade och centrerade modellkoefficienter med 95 % konfidensintervall. Programmet bedömde att modellvaliditet var ca 62 %

och reproducerbarheten ca 99 %. De signifikanta variablerna var temperatur och kvoten FA/FNA. Totalkväve (TN) var ej signifikant. Figur 6-13 visar en tredimensionell yta, SAA i g N/(m² · d), med log FA/FNA och T som kodade variabler och TN fixerad till medelvärdet. Enligt modellen ligger optimum för reaktorn och högsta värde på SAA vid temperaturen 30 °C och kvoten FA/FNA 0,3.

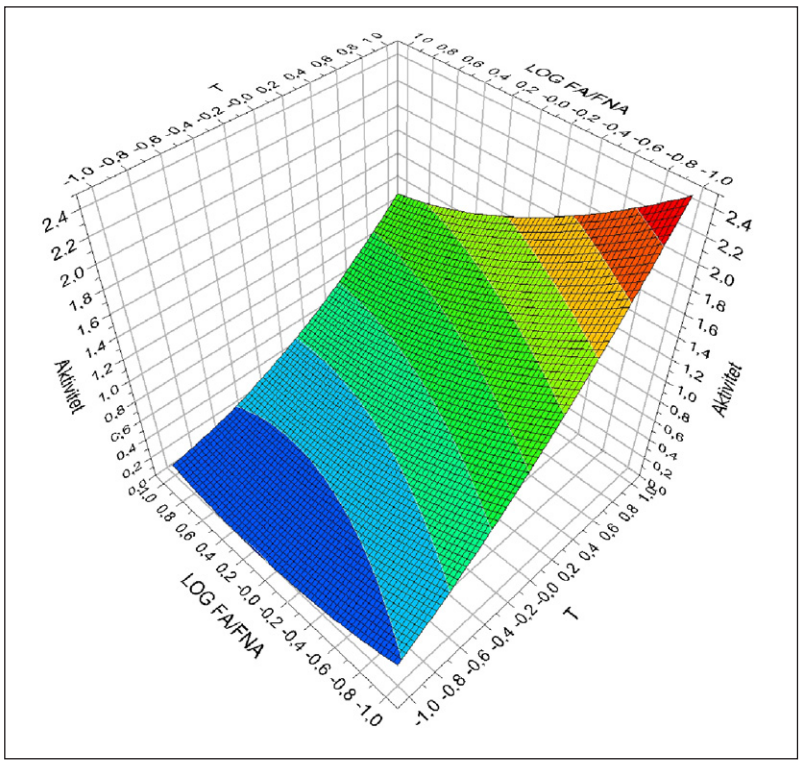
Tabell 6-8 Försöksplan och resultat i andra studien. Testnummer N, kodade kontrollvariabler, koncentrationer FA och FNA samt responsyta (SAA) som är given i g N/(m² · d).

N	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	
T	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	
TN	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	
log FA/FNA	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	
FA (mg N/L)	0,024	0,035	0,012	0,017	2,39	3,34	11,9	16,7	
FNA (mg N/L)	0,082	0,115	0,407	0,577	0,001	0,001	0,004	0,006	
SAA	0,202	1,42	0,147	2,26	0,067	1,38	0,096	1,24	
N	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**
T	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
TN	0	0	-1	1	0	0	0	0	0
log FA/FNA	0	0	0	0	-1	1	0	0	0
FA (mg N/L)	0,731	1,04	0,291	1,46	0,088	8,52	0,874	0,874	0,874
FNA (mg N/L)	0,024	0,035	0,010	0,049	0,292	0,003	0,029	0,029	0,029
SAA	0,034	1,72	0,627	0,618	1,28	0,436	0,618	0,630	0,702



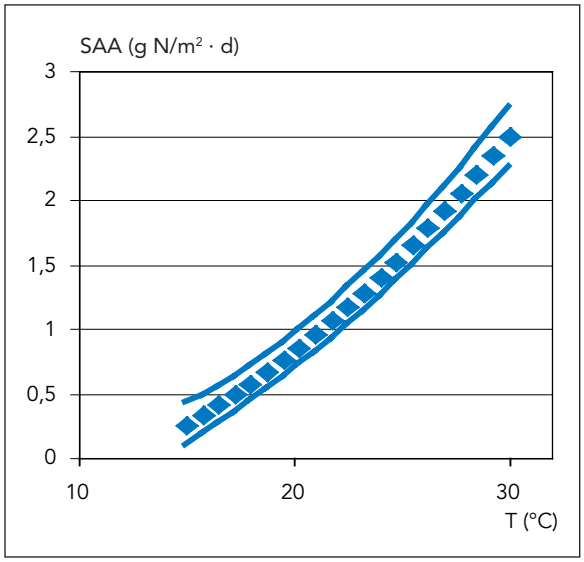
Figur 6-12 Skalade och centrerade modellkoefficienter med 95 % konfidensintervall.

Försöket visar att anammoxbakteriers temperaturberoende (figur 6-14) kan få olika samband (jämför med figur 6-10) beroende av försöksbetingelser. Sambandet mellan aktivitet för anammoxbakterier och kvo-

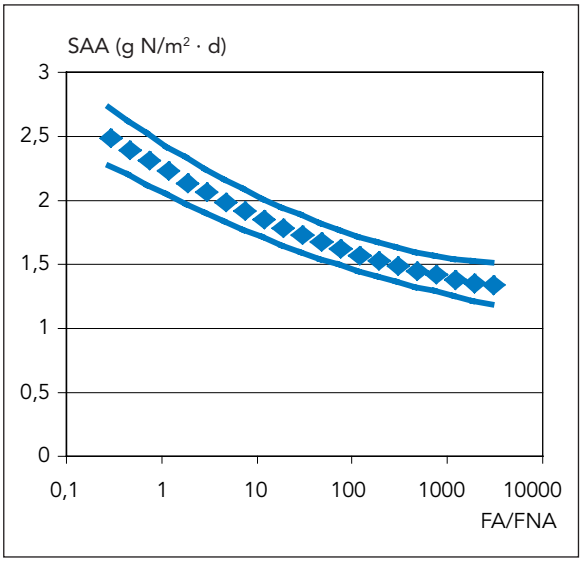


Figur 6-13 Tredimensionell yta, SAA i g N/(m² · d), med log FA/FNA och T som kodade variabler och TN fixerad till medelvärdet.

ten FA/FNA redovisas i figur 6-15. Högsta aktiviteten erhölls vid försöken med kvoten FA/FNA = 0,3 (lägsta studerade kvoten). Punkterna i figur 6-14 och 6-15 svarar mot beräknade värden enligt MODDE-programmet utifrån experimentella mätdata och linjerna mot 95 % konfidensintervall. SAA är Specifika Aktiviteten för Anmmox.



Figur 6-14
Anammoxbakteriers aktvitet som funktion av temperaturen vid kvoten FA/FNA = 0,3 och totalhalt av ammonium och nitrit = 300 mg N/l.



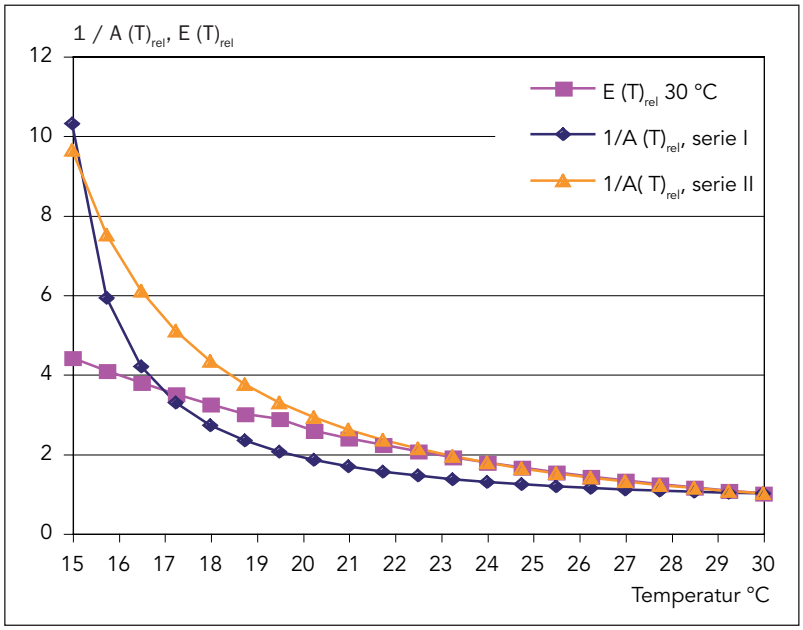
Figur 6-15
Anammoxbakteriers aktivitet som funktion av kvoten FA/FNA (logaritmisk skala) vid 30 °C och totalhalten ammonium och nitrit 300 mg N/l.

6.3.3 Diskussion om temperaturberoende

Utvärdering genomfördes av försöken som gjordes för att studera effekten av temperatur och pH-värde, serie I, och temperatur och kvot FA/FNA, serie II. Resultatet redovisas för temperatur i figurerna 6-10 och 6-14 samt för pH-värde och kvot FA/FNA i figur 6-11 respektive 6-15. En jämförelse skall göras mellan kurvorna med temperaturberoende och kurvorna med pH-värde och kvot FA/FNA.

Eftersom transporten genom membranet hos anammoxbakterier antas ske via fri ammoniak (FA) och fri salpetersyrlighet (FNA) kan sambanden förväntas vara komplexa där både inverkan av temperatur och pH-värde kommer att påverka anammoxaktiviteten.

I figur 6-16 redovisas temperaturberoendet relativt 30 °C för produkten Kb/KwKa. I denna produkt ingår de olika parametrarna (faktorer) som är ammonium/fri ammoniak, nitrit/fri salpetersyrlighet och vattnets jonprodukt. Vidare visas temperaturberoendet för serie I och II. Båda serierna indikerar att en temperaturminskning mellan 30 °C och 15 °C minskar anammoxaktiviteten till en tiondel. Temperatursambandet beror dels på ändring av kvoten FA/FNA (illustreras av E(T)), dels av anammoxreaktionens temperaturberoende, där A(T) visar på summaeffekten. Den mycket stora temperatureffekten med en faktor 10 mellan 15 och 30 °C kan därför ses som en kombinationseffekt av temperaturens inverkan på FA/FNA och diffusion/metabolism hos anammoxbakterier. Detta stöder hypotesen att det är intransport av FA och FNA och metabolism av dessa som styr anammoxprocessen. För att underlätta jämförelser har relativvärden använts där värdet vid 30 °C är 1,0.



Figur 6-16 Temperatursamband för E(T) = f(FA/FNA) och A(T) f(FA/FNA). E(T) = kvoten av värde beräknat enligt Anthonisen (1976) vid temperaturen T dividerat med värde vid 30 °C. A(T) = kvoten av värde vid multivariat analys vid temperaturen T och värde vid 30 °C för försöksserie I (5.3.1) respektive II (6.3.2).

6.3.4 Inverkan av organiskt material på anammoxreaktionens hastighet

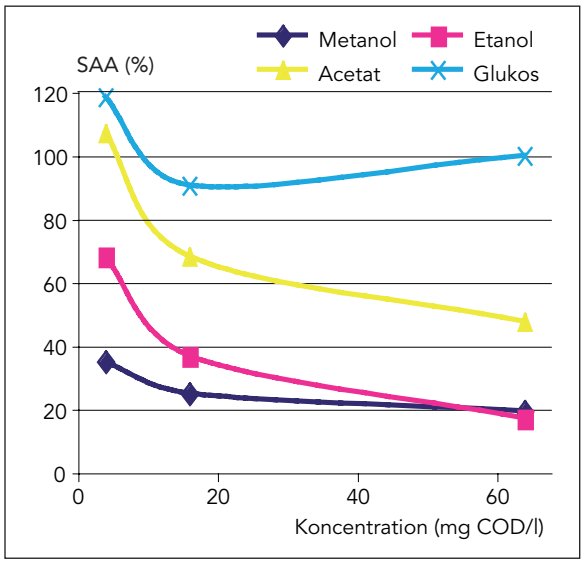
I ett system med anammox och heterotrof denitrifikation (reduktion av nitrat och nitrit med organiskt material) kommer konkurrens att finnas mellan anammoxreaktionen och den heterotrofa denitrifikationen. Dessutom kan organiska ämnen hämma anammoxreaktionen. Det är därför av vikt att studera effekten av olika organiska ämnen på anammoxreaktionen. Eftersom anammoxbakteriernas membran är mycket tätt (består av ladderaner) antogs att bara lågmolekylära organiska ämnen kunde passera membranet. Studier genomfördes (med hjälp av tryckmätning) med metanol (molekylvikt 32 g/mol), etanol (molekylvikt 46 g/mol), acetat (molekylvikt 59 g/mol) och glukos (molekylvikt 180 g/mol).

Två försök genomfördes. Tillsatta mängder av organiskt material var 4, 16, och 64 mg COD/l (acetat tillsattes som natriumacetat). Temperaturen var 30 °C, rejektvatten erhölls från Bromma avloppsverk och Kaldnes biofilmbärare från kolonnförsök vid Hammarby sjöstadsverk (första försöket) och från fullskaleanläggning vid Himmerfjärdsverket (andra försöket).

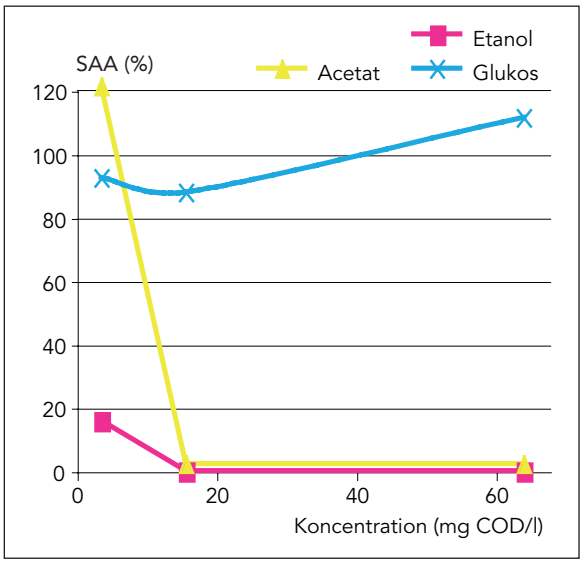
Resultat redovisas för anammoxaktiviteten som funktion av halt av olika organiska ämnen (i COD-enheter) i figur 6-17 för första försöket och i figur 6-18 för det andra försöket.

Utifrån försöken framkom:

- Glukos har ingen betydande effekt som korttidsförsök på anammoxbakteriers aktivitet.
- En stark hämning kan erhållas vid närvaro av metanol, etanol och acetat och graden av hämning ökar med minskande molekylvikt hos det organiska materialet.



Figur 6-17
Inverkan av metanol, etanol, acetat och glukos på aktiviteten hos anammoxbakterier (försök 1).

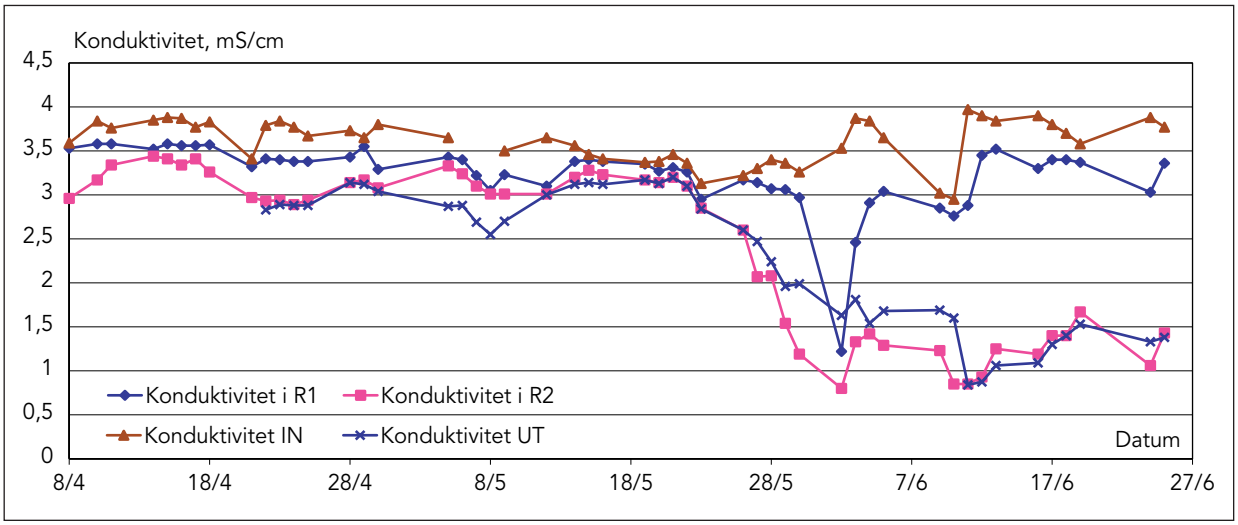


Figur 6-18
Inverkan av etanol, acetat och glukos på aktiviteten hos anammoxbakterier (försök 2).

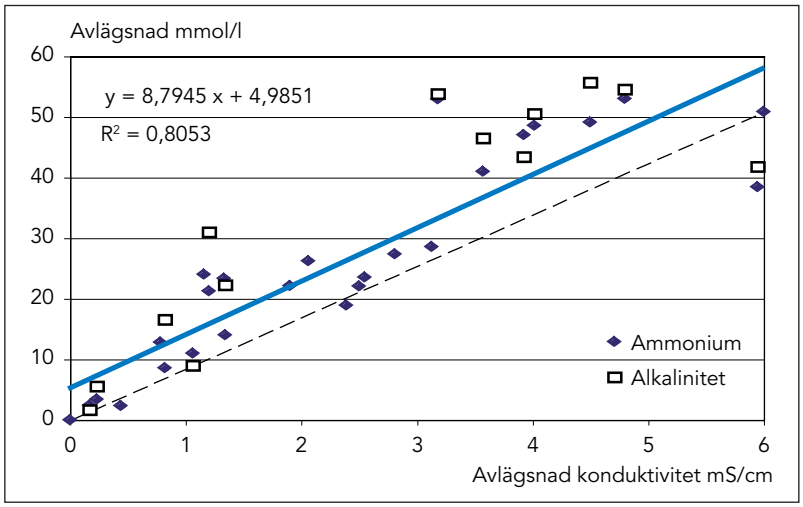
6.4 Uppmätning av konduktivitet och redoxpotential vid kontinuerliga försök

6.4.1 Konduktivitet

I kolonn och laboratorieförsöken (se avsnitt 4.1) mättes konduktivitet i inkommande och utgående flöde. Av figur 6-19 som visar konduktivitet uppmätt i laboratorieförsöken framgår att en stor skillnad mellan konduktivitet i inkommande och utgående flöde erhölls mot slutet av försöken. Figur 6-20 visar avlägsnad ammonium och alkalinitet mot avlägsnad konduktivitet, vilket visar ett klart samband mellan konduktivitetsskillnad och avlägsnad ammonium som mmol. Lutningen i diagrammet bör teoretiskt vara 8,48 för att motsvara en minskning med 0,118 mS/cm som motsvarar förbrukningen av ammonium och vätekarbonat (Levlin och Hultman, 2008).



Figur 6-19 Konduktivitet uppmätt i laboratorieförsöken i reaktor 1, R1, och 2, R2, samt i inkommande och utgående flöde.

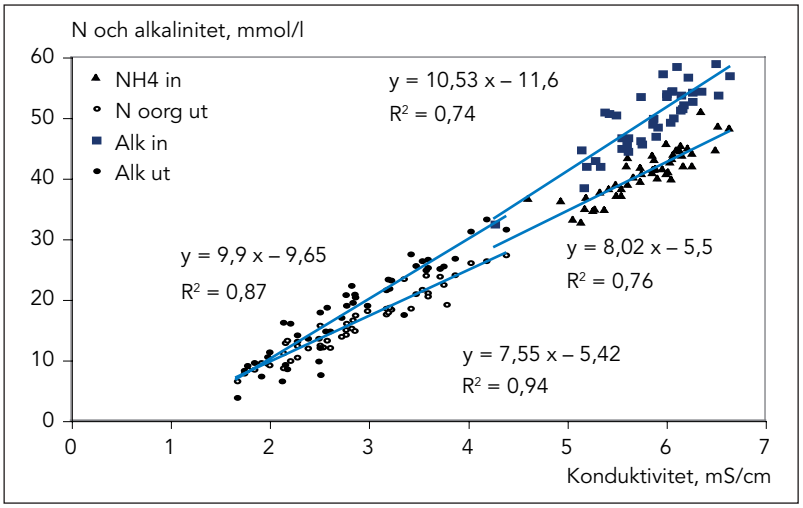


Figur 6-20 Avlägsnad konduktivitet för de kontinuerliga försöken vid Hammarby Sjöstadsverk mot avlägsnad ammonium (laboratorie- och kolonnförsök) och alkalinitet (enbart kolonnförsök).

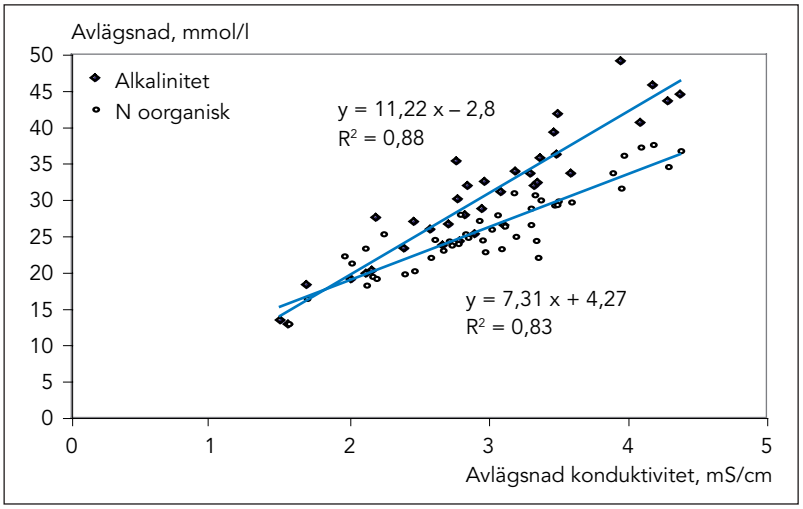
Figur 6-21 visar ammonium och alkalinitet in och ut mot konduktivitet in och ut och figur 6-22 visar avlägsnad ammonium och alkalinitet mot avlägsnad konduktivitet utifrån tidigare försök (Szatkowska, 2007). Konduktivitetsminskningen är här 0,137 mS/cm per mol kväve och 0,089 mS/cm per mol alkalinitet. Skillnaden beror på att mer alkalinitet (33,9 ± 13,8 mmol/l) har avlägsnats än kväve (26,6 ± 5,6 mmol/l), vilket är 1,28 mol avlägsnad alkalinitet per mol avlägsnad kväve. Enligt anammoxreaktionen skall lika mycket alkalinitet och kväve avlägsnas. Om hänsyn tas till cellsyntes förändras dock reaktionen:

$$NH_4^+ + 1{,}32\ NO_2^- + 0{,}13\ CO_2 \longrightarrow 1{,}02\ N_2 + 0{,}26\ NO_3^- + 0{,}066\ CH_2O_{0,5}N_{0,15} + 0{,}066\ HCO^{3-} + 1{,}9\ H_2O$$

Denna reaktion kräver att 1,32 mol ammoniak oxideras till nitrit vilket totalt förbrukar 2,64 mol alkalinitet. Detta ger en förbrukning av 1,23 mol alkalinitet per mol kväve som bildad kvävgas och 1,14 mol alkalinitet per mol kväve som avlägsnad ammonia. Den exakta formeln



Figur 6-21 Ammonium och alkalinitet in och ut mot konduktivitet in och ut för tidigare försök (Szatkowska, 2007).

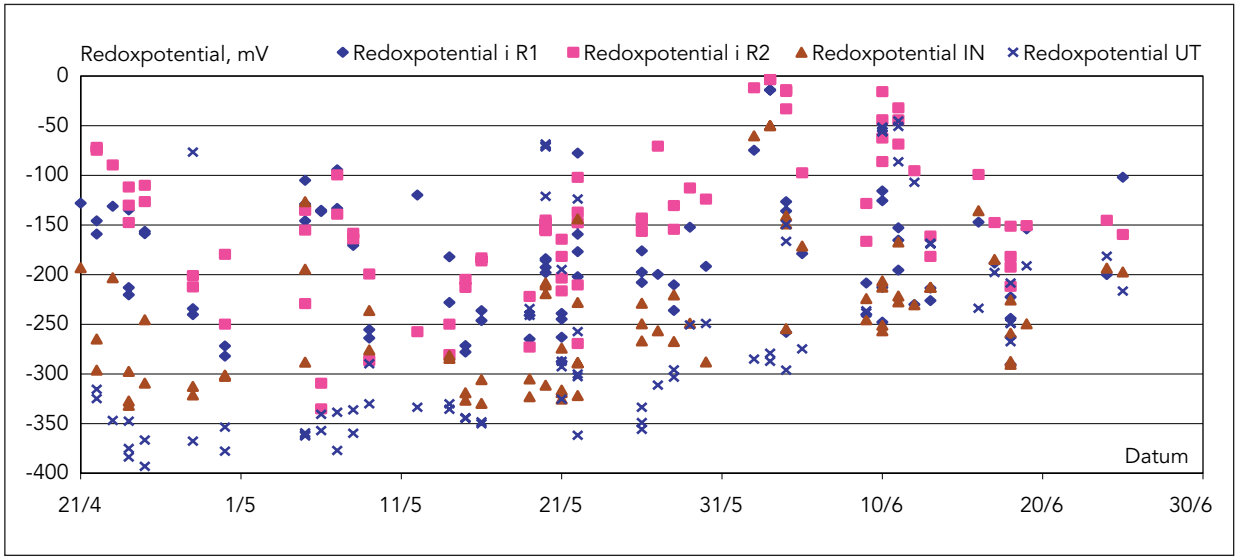


Figur 6-22 Avlägsnad ammonium och alkalinitet mot avlägsnad konduktivitet för tidigare försök (Szatkowska, 2007).

vid inkluderande av cellsyntes är nästan omöjlig att fastställa varför 1,28 mol avlägsnad alkalinitet per mol avlägsnad kväve är ett lämpligt approximativt värde.

6.4.2 Redoxpotential

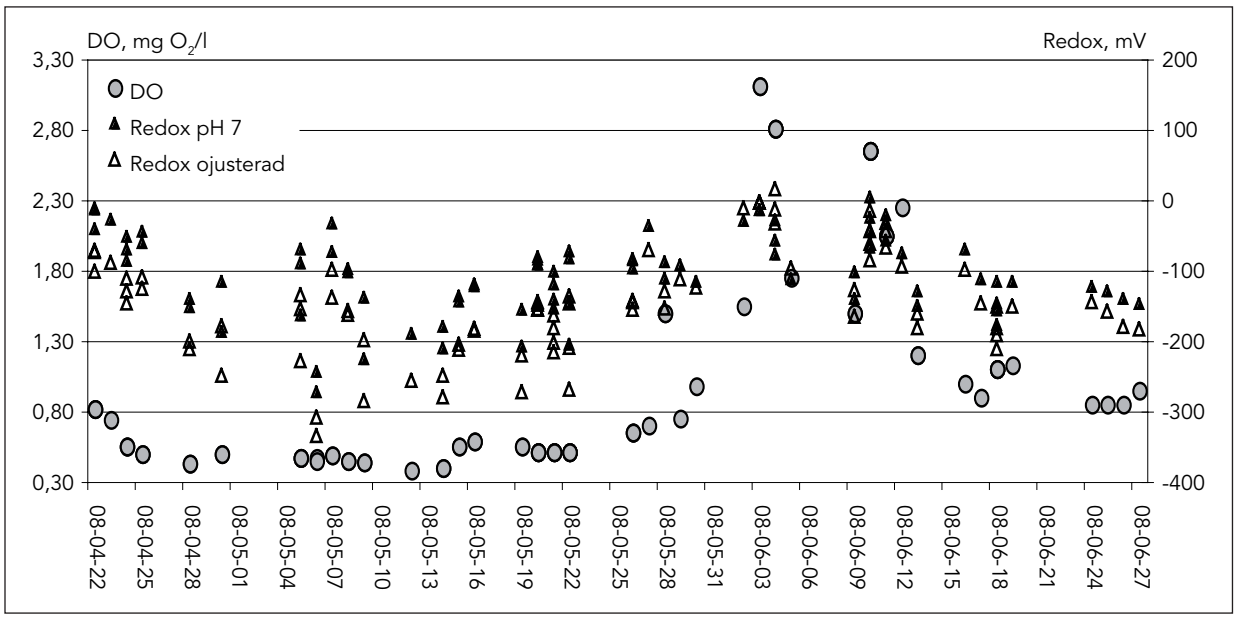
Redoxpotentialen mättes regelbundet i kolonn och vid laboratorieförsöken och tillsammans med andra parametrar. Medelvärdet för redoxpotentialen vid laboratorieförsöken var –235,0 mV i inflödet, –183,3 mV i den första tanken, –147,6 mV i den andra tanken och –262,7 mV i utflödet. Figur 6-23 visar på stora variationer i redoxpotential i laboratorieförsöken, där den är lägre i in- och utflöde än i tank 1 och 2 som luftades med akvariepumpar.



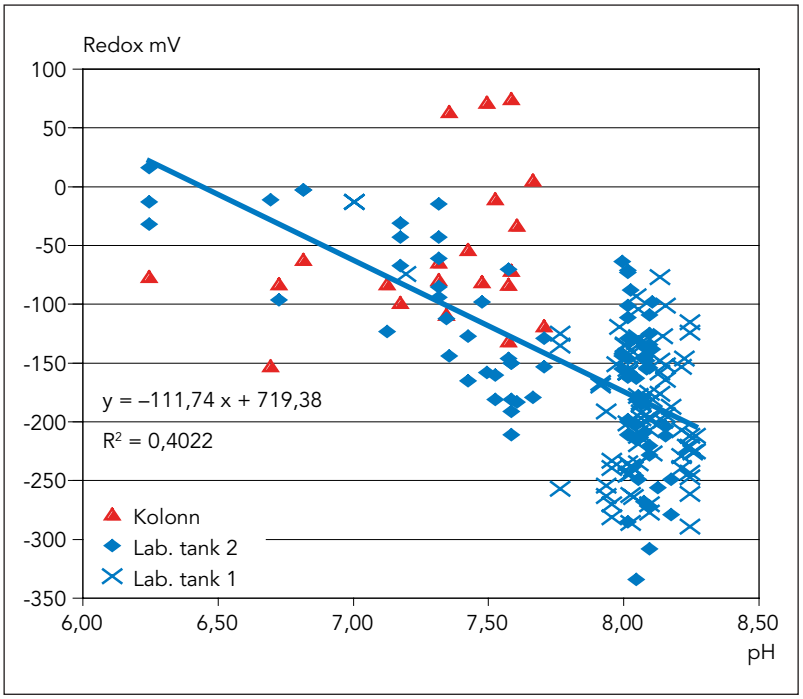
Figur 6-23 Redoxpotential uppmätt vid laboratorieförsöken.

För att bedöma syrehaltens inverkan på redoxpotentialen kan resultaten från tank 2 i laboratorieskaleförsöken användas, där störst skillnad i syrehalt observerades. Figur 6-24 visar hur syrehalt och redoxpotential varierade under försöken samt även redoxpotential kompenserad för variation av pH-värde (se avsnitt 3.2.2). Kompensationen för pH-variationen medför att redoxpotentialens variation blir mindre. Att redoxpotentialen minskar med pH framgår av figur 6-25 som visar redoxpotential mot pH för alla försök. Figur 6-26 visar syrehalt mot redoxpotential både pH-justerad och ej kompenserad för alla försök. Då mätningarna utfördes med en Ag/AgCl-elektrod, har nollpunkten enligt SHE (som ligger på –207 mV relativt Ag/AgCl) markeras i figurerna vid –207 mV.

Redoxpotentialerna ligger mellan 100 mV och –300 mV, vilket motsvarar mellan 200 mV och –100 mV relativt vätgaselektroden SHE. Detta är enligt potentialer redovisade i kapitel 3.2.2 under potentialen för nitratreduktion och över de nivåer som ger metangasbildning, vilket tyder på anoxisk miljö. En högre syrehalt ger en något ökad redoxpotential men korrelationsfaktorn ligger på 0,28 vilket visar att

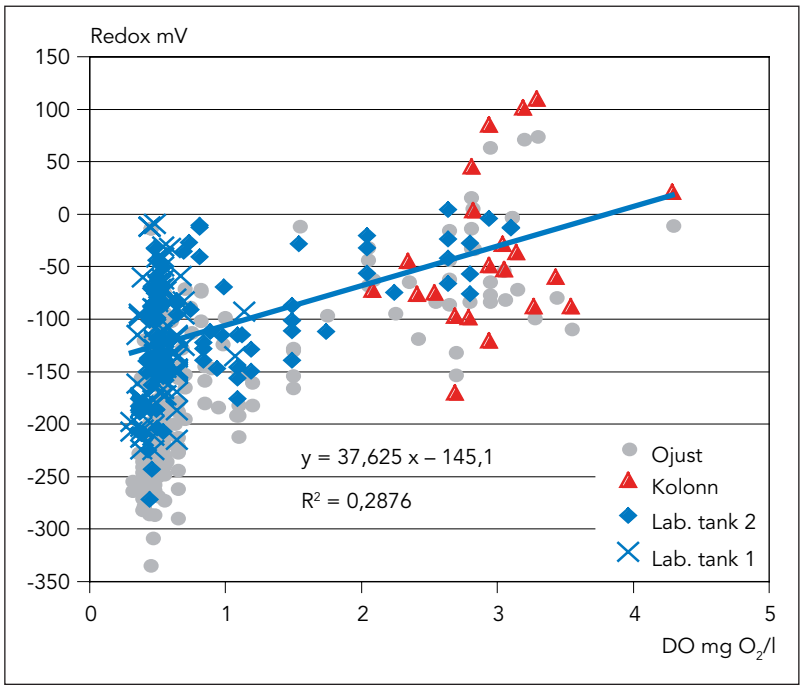


Figur 6-24 Syrehalt och redoxpotential i Tank 2 vid laboratorieskaleförsöken samt redoxpotential kompenserad för variation i pH-värde.



Figur 6-25 Redoxpotential mot pH-värde för kolonn- och laboratorieförsök.

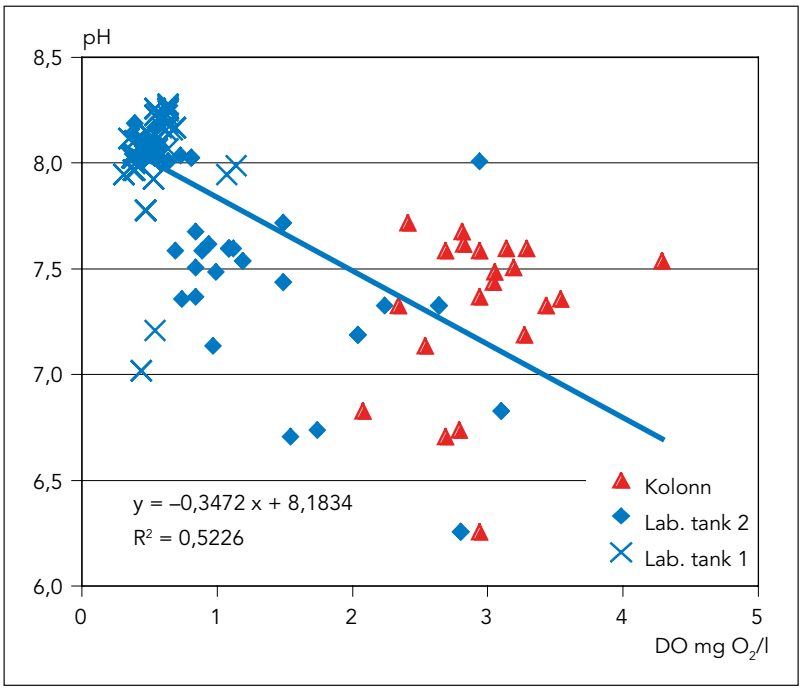
andra reaktioner än syrereduktion har större betydelse för redoxpotentialen. Utan kompensation för pH-värde erhölls en korrelationsfaktor på 0,46. Även redoxpotentialen för andra reaktioner som nitratreduktion är pH beroende och sjunker med 74 mV per pH-enhet. En tänkbar ORP-profil kan läggas in i figuren och visar att någon reaktion börjar när potentialen överstiger -120 mV (SHE: 80 mV) och syrehalten går över 0,75 mg/l. Redoxpotential inte är särskilt användbar



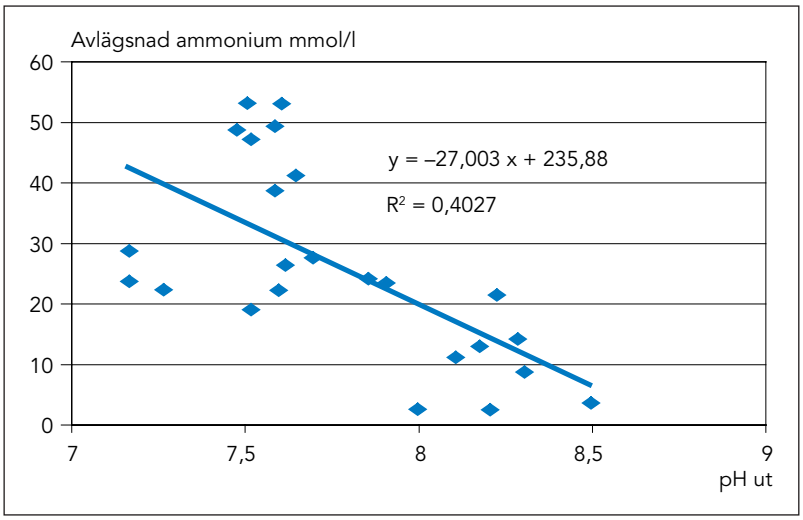
Figur 6-26 Syrehalt mot redoxpotential både pH-justerad och okompenserad för kolonn och laboratorieförsök.

för att kontrollera processen. Om variationerna i syrehalt hade varit större hade bättre slutsatser kunnat göras, men för att reaktionen skall fungera optimalt bör den köras vid konstant syrehalt varför behovet att köra vid optimal syrehalt gör att det erhållna resultatet ej kan användas för att dra slutsatser om inverkan av redoxpotential. Detta visas av att korrelationsfaktorn R^2 ökar när data med större variation på syrehalt används för att göra diagram över syrehalt mot redoxpotential och att den högsta korrelationsfaktorn erhölls när data från alla försök läggs in i samma diagram.

Vid oxidation av ammonium medelst nitrifikation, bildas vätejoner, varför en ökad syrehalt ger nitrifikation och därmed lägre pH-värde. Detta framgår av figur 6-27 som visar syrehalt mot pH-värde för alla försök samt av figur 6-28 som visar avlägsnad ammonium mot pH-värde i utgående flöde.



Figur 6-27 Syrehalt mot pH-värde för kolonn- och laboratorieförsök.



Figur 6-28 Avlägsnad ammonium mot pH-värde ut.

7 Sammanfattande diskussion

7.1 Mättekniska tillämpningar

I denna rapport har visats att producerad gas, mätt som gasvolym eller tryckökning hos prover uttagna från processen, kan användas för att med god noggrannhet mäta anammoxreaktionen. I slutna system kan producerad gasvolym vid anammoxprocessen, analogt med rötkammarprocessen, i princip användas för kontinuerlig uppföljning av processen.

Denna studie har också kompletterat tidigare erfarenheter (Szatkowska, 2007) att konduktivitet och pH-mätningar är starkt korrelerade till deammonifikationsprocessens två delsteg (partiell nitritation och anammox).

Redoxpotential har en stark förankring i teori (termodynamik). Eftersom många reaktioner kan ske samtidigt kan det vara svårt att tolka resultaten och erhålla hög korrelation mellan processfunktion och uppmätt värde på redoxpotentialen.

Eftersom klimateffekter alltmer bedöms som önskvärda att klarlägga är det av intresse att utvärdera elektrokemisk teknik för att mäta lustgas i gas- och vätskefas. Detta kunde inte genomföras inom projektets ram och bedöms som en viktig fortsatt FoU-uppgift.

Allmänt sett är utveckling av kontinuerlig mätteknik kring deammonifikation av stort intresse. Speciellt bedöms härvid att kontinuerlig uppmätning av gasvolym för anammoxprocessen bör ges prioritet liksom utvärdering av elektrokemiska sensorer för lustgasmätning.

En lämplig kombination kan vara användning av uttag av prover för analyser på oorganiskt kväve, konduktivitet, syrehalt m.m. parallellt med uppmätning av gasvolym. Eftersom upptag av oorganiskt kväve och minskning av konduktivitet har ett annorlunda tidsförlopp än gasvolymproduktion skulle det vara en fördel om konduktiviteten uppmäts kontinuerligt. I detta fall skulle de olika tidsförloppen för passage genom membran och för gasproduktion genom anammoxreaktionen lättare kunna beskrivas. Vid gasvolymmätning med byrett kommer bildad gas passera genom en vätskefas. Detta ger möjligheter att mäta sammansättningen (exempelvis bildad lustgas) både på vätskefas och insamlad gas i byretten.

Teknik med att uppmäta bildad gas i en byrett och parallellt följa upp konduktivitetsförändringar kan ses som en generell teknik där gas bildas och samtidigt joner överförs till molekylform. Olika exempel kan vara heterotrof denitrifikation och biogasbildning. I det senare fallet kan det vara önskvärt att skilja på nedbrytning av proteiner (registrerat som konduktivitetsökning), kolhydrater och fett, vilket kan bedömas utifrån absorberad koldioxid och bildad gasvolym av metan.

7.2 Processteknisk tillämpning

De genomförda studierna har visat att bildade anammoxbakterier kan lagras vid rumstemperatur (tabell 6-4). Det kan antas att minst 50 %

av aktiviteten kan bibehållas efter 20 dygn. För att återställa bakteriekulturen till ursprunglig aktivitet erfordras tillsats av ammonium och nitrit och en tid motsvarande fördubblingshastigheten (cirka 20 dygn). Effektiv avskiljning och lagring av deammonifikationsbakterier kan därför vara ett skydd för den egna anläggningen (vid driftstörning) men kan även användas för att starta upp anammoxreaktionen vid andra avloppsverk.

De olika processtekniska samband som erhållits i samband med uppmätning av anammoxaktiviteten med hjälp av mätning av bildad gas kan användas för att följa upp uppstartningsförlopp. Om man i ett initialskede vill ha en startkultur för senare inympning vid fullskaletillämpning kan optimala betingelser ställas in med hänsyn till ammonium- och nitrithalter, pH-värde och temperatur.

Lågmolekylära ämnen som metanol, etanol och ättiksyra kan starkt hämma anammoxreaktionen. Störningar i rötkammardrift med produktion av höga halter av organiska syror är en tänkbar risk för hämning av deammonifikation av rejektvatten som enstegsprocess.

Vid deammonifikation kan nitrat bildas på grund av oxidation av nitrit till nitrat av Nitrobacter och bildning av nitrat vid anammoxbakteriers cellsyntes. För att öka kväveavskiljningen kan ett separat steg användas för att avlägsna nitrat med heterotrof denitrifikation (tillsats av kolkälla). Möjligheter att kombinera anammoxreaktionen och heterotrof denitrifikation i samma steg behöver bättre utredas och val av kolkälla kan härvid vara en kritisk faktor.

Ett flertal förslag finns för att förbättra deammonifikationsprocessen. Detta kan gälla:

- Anaerob nitritation/nitrifikation (Schamphelaire m.fl. (2007) med hjälp av mangandioxid enligt formeln:

  $NH_4^+ + 3MnO_2 + 4H^+ \longrightarrow NO_2^- + 3Mn_2^+ + 4H_2O$
  (anaerob nitritation)

  Fördelen med reaktionen är bland annat att eventuellt bildad lustgas enkelt skulle kunna omhändertas (finns bara i vätskefas). Förbrukad mangandioxid skulle kunna ersättas från ett separat luftningssteg av de bildade tvåvärda manganjonerna.
- Användning av effektiva bärarmaterial för anammoxbakterierna som granulerat slam, till exempel från UASB-reaktor (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket) (Jin m.fl., 2008).
- Membranbioreaktor (MBR) för att kunna kvarhålla även dispersa anammoxbakterier (van det Star m.fl., 2008).

7.3 Systemteknisk tillämpning

Vid kommunala avloppsverk har deammonifikationsprocessen utvecklats för tillämpning på rejektvatten efter avvattning av rötslam. Skäl till detta är rejektvattens höga ammoniumhalt och temperatur. Det är av intresse att studera om deammonifikation kan få en utvidgad tillämpning (även för huvudströmmen av avloppsvattnet). Tre möjliga vägar är:

- Bakterier från ett deammonifikationssteg innehåller främst nitritations- och anammoxbakterier. Effekterna av nitritationsbakterier är relativt välkända (se till exempel Plaza m.fl., 2001) och ett flertal nya artiklar har tillkommit till exempel Head & Oleszkiewicz (2005), Parker & Wanner (2007) och Salem m.fl. (2003). Huruvida anammoxbakterier har en inympningseffekt behöver bättre studeras.
- Ett flertal processer finns för att överföra ammonium i avloppsvatten till ammonium/ammoniak i koncentrerad form. Dessa metoder inkluderar biologisk upptagning av kväveföreningar följt av rötning, ammoniakavdrivning (luft, ånga), användning av gasmembran, jonbyte med alkalisk regenerering och utfällning av magnesiumammoniumfosfat. Om fortsatt behandling av delström med hög halt av ammonium (bunden eller adsorberad på partiklar eller i lösning) eller ammoniak sker med hjälp av deammonifikationsprocessen får betydelsen av uppvärmning av delströmmen en relativt liten roll.
- Samordnad hantering av ammoniumrika delflöden från andra processer (lakvatten, urin, vissa industrier och gödselvatten) med deammonifikation kan vara en fördel. Tillsats av ammonium karbonat kan betydligt förbättra tillväxt av nitrifikationsbakterier i del av returslam (Parker & Wanner, 2007). Om en betydande andel av nitrifikationen sker i koncentrerade strömmar (rejektvatten, del av returslam) och med hjälp av extern tillförsel av ammoniumrikt vatten kan en betydande inympningseffekt erhållas för avloppsverkets huvudström. Därmed kan användas en kortare uppehållstid för att åstadkomma nitrifikation och indirekt för denitrifikation (ökning av andel icke luftad zon). För att erhålla en inympningseffekt skall nitrifikationsbakterierna vara i flockar och inte i dispers form (Parker & Wanner, 2007).

7.4 FoU-behov

7.4.1 Allmän bakgrund

Anammoxprocessen bör idag ses som en process som kan införas i full skala för vatten med en hög ammoniumhalt och samtidigt låg halt av nedbrytbart organiskt material (exempelvis rejektvatten från avvattning av rötslam, lakvatten, gödselvatten och vissa industriella processvatten). Samtidigt behövs bättre kunskaper om mekanismer för processen, dimensioneringsanvisningar och utbildning om processen för olika avnämare (konsulter, processingenjörer vid reningsanläggningar etcetera).

Denna studie har visat att gasproduktion (mätt som volym eller tryck) i kombination med traditionella mätningar på vätskefas (ammonium, nitrit, konduktivitet) är en kostnadseffektiv metod att öka processförståelse och ge underlag för dimensionering och drift av anläggningar med deammonifikation/anammox.

7.4.2 Experimentella förbättringar av mätningar av gasproduktion

I denna rapport redovisas manuell registrering av gasvolym i byrett som funktion av tiden, tryckökning utifrån korttidsförsök och manuellt ut-

tagna prover för analys av till exempel oorganiskt kväve och konduktivitet. De olika mätningarna kan göras kontinuerligt och över en längre tidsperiod (inkl gasvolymätningar till exempel användning av videokamera och andra metoder för nivåmätning).

7.4.3 Specifika aktivitetsmätningar för anammox

Ett stort antal tillämpningar finns för anammoxreaktionen och bättre kunskaper är önskvärda bl.a. på följande punkter:

- Indirekt mått på mängd anammoxbakterier på bärarmaterialet för jämförelse av olika anläggningar, effekt av lagringsbetingelser eller jämförelse av olika ympningsmaterial för att starta upp anammoxprocessen
- Inverkan av ammonium- och nitrithalt
- Inverkan av omgivningsbetingelser som pH-värde och temperatur
- Inverkan av hämmande ämnen
- Jämförande studier av hur snabbt ammonium, nitrit eller konduktivitet avlägsnas från vätskefasen i jämförelse med hastigheten för gasproduktionen
- Tidsförlopp för anammoxbakteriers aktivitet
- Sammansättning för erhållen gas genom att tillföra den till en gaskromatograf

Eftersom gasen är i kontakt med vätska kan även effekt av absorberade ämnen studeras och där vätskans sammansättning kan

7.4.4 Olika tillämpningar

Tekniken är inte begränsad till användning av Kaldnes biofilmbärare som bärarmaterial utan kan tillämpas på andra bärarmaterial (granulerat slam, jonbytarmaterial, magnesiumammoniumfosfat etcetera.) och olika suspenderade system.

7.4.5 Olika kombinationer av anammoxreaktionen med andra processer

Exempel på olika kombinationsprocesser med anammoxprocessen som kan studeras med hjälp av kvävgasbildning är:

- Anaerob nitritation (med mangandioxid)
- Anaerob nitritation och koncentrerad ammonium i fast fas (absorberad via jonbyte, magnesiumammoniumfosfat)
- Nitrat med tillsatt reduktionsmedel (till exempel järnpulver för reduktion av nitrat till nitrit)
- Heterotrof denitrifikation
- Biologisk fosforreduktion med fosforupptag i närvaro av nitrit eller nitrat

8 Slutsatser och kompletterande diskussion

8.1 Teoriutveckling för anammoxreaktionen

Deammonifikation utförd som enstegsprocess har ett första steg, nitritation, som innebär oxidation av ammonium till nitrit med förbrukning av syre. Anammoxreaktionen startar inte förrän syrehalten i vätskan minskat till ca 0,4 mg O_2/l och förefaller ske som tvåstegsprocess baserat på tidsförskjutning mellan gasproduktion och minskning av ammonium- och nitrithalter i rejektvattnet:

- Transport av fri ammoniak (NH_3) och fri salpertersyrlighet (HNO_2) genom anammoxbakteriernas täta membran.
- Metabolism inuti cellen och som leder till kvävgasbildning.

En möjlig förklaring till att anammoxreaktionen startar först vid ca 0,4 mg O_2/l är att ammoniumoxidationen av nitritationsbakterier stannar vid bildning av hydroxylamin, som är ett substrat för anammoxreaktionen. Denna förklaring bör endast ses som en hypotes, som bör studeras vidare.

Mättekniskt kan deammonifikationen beskrivas utifrån följande förlopp:

- Minskning av syrehalt på grund av nitritationsbakteriers oxidation av ammonium till nitrit och syrehaltens minskning kan mätas med hjälp av en syreelektrod.
- Transport av fri ammoniak och fri salpetersyrlighet genom membran och som kan beskrivas med hjälp av minskning av ammonium- och nitrithalt och därmed även av konduktivitetsmätningar. Hastigheten för minskningen av ammonium- och nitritkvävet var proportionell mot roten ur tillsatt nitrithalt (ammoniumhalten var vid gasvolymmätningarna konstant; 100 mg N/l, medan inverkan av nitrithalten främst studerades för 30 och 50 mg N/l).
- Metabolismen för anammoxbakterierna kunde registreras som volym- eller tryckökning av kvävgas. Intransporten av fri ammoniak och fri salpetersyrlighet gick snabbare än själva metabolism inuti anammoxcellen. Därför kunde till exempel nitrithalten helt ha avlägsnats inom en timme medan gasbildningen fortsatte under en mycket längre tidsperiod. Även hastigheten för metabolism hos anammoxbakterierna var proportionell mot roten ur tillsatt nitrithalt.

8.2 Användbarhet av olika mätmetoder

Olika mätmetoder har för- och nackdelar varför en kombination ofta är att föredra. Biokemiska tester som FISH eller komponenter från anammoxbakteriernas speciella membran (ladderaner) har sitt värde för att mäta förekomst av anammoxbakterier i någon miljö (slam, sediment,

etcetera) men erfordrar specialistkunskap och utrustning. I tidigare VA-Forsk rapporter (2008-18 och 2006-15) har redovisats värdet av att använda pH- och konduktivitetsmätningar för att följa upp kontinuerliga processer med anammox eller deammonifikation och delvis som ersättning av våtkemiska analyser av olika oorganiska kvävefraktioner. Redoxpotentialmätningar har en knytning till grundläggande teorier till termodynamik med Gibbs fria energi och dess samband med redoxpotential. Korrelationssamband mellan redoxpotential och processfunktion var dock låg.

Mätning av gasbildning som volym- eller tryckökning är en viktig teknik för att studera inverkan av olika faktorer på anammoxaktiviteten. Kombinerat med konduktivitetsmätningar eller förändringar i halt av oorganiskt material kan insikt erhållas både om första delsteget med intransport av fri ammoniak och fri salpetersyrlighet och om metabolism hos anammoxbakterier. Transporten genom cellmembranet förfaller vara betydligt mindre känslig för syrehalten i vätskefasen än den efterföljande bildningen av kvävgas.

8.3 Inverkan av olika omgivningsfaktorer på anammoxbakteriers aktivitet

Effekter av omgivningsfaktorer på aktiviteten hos anammoxbakterier studerades både med hjälp av volymökning och ökning av tryck. Volymmätningar genomfördes under längre tid för aktivitetsmätningen än tryckmätningen. Därför valdes att redovisa de som separata punkter trots att båda mätmetoderna kan användas för samma syften.

Studier med volymökning av kvävgas:

- Gasbildning startar först efter att syrehalten minskat till ca 0,4 mg O_2/l.
- Gasbildningshastigheten och anammoxaktiviteten är proportionell mot roten ur tillsatt nitrithalt.
- Ingen effekt kunde iakttas om rejektvattnet kom från Bromma avloppsverk eller från pilot-anläggning vid Hammarby sjöstadsverk om ammoniumhalten var densamma (100 mg N/l efter utspädning).
- Lagring vid rumstemperatur under 20–40 dygn medförde minskad aktiviteten hos anammoxbakterier med ca 20–50 %. Efter 100 dygns lagring hade aktiviteten minskat med ca 85 %.

Studier med tryckökning av kvävgas:

- Anammoxreaktionen är starkt temperaturberoende. Aktiviteten ökade med en faktor tio mellan 15 och 30 °C medan temperaturberoendet var betydligt lägre mellan 22,5 och 30 °C (en faktor ca 1,8). Temperaturberoendet förefaller både bero på diffusionshastighet genom membran som funktion av temperatur genom cellmembranet och temperatursamband för kvoten fri ammoniak/ammonium och fri salpetersyrlighet/nitrithalt.
- Vid konstant ammoniumhalt (300 mg N/l) och nitrithalt (70 mg N/l) minskade anammoxaktiviteten linjärt med ökande pH-värde och en minskad aktivitet erhölls på ca 40 % i det studerade pH-intervallet 7–8,4.

- Närvaro av metanol, etanol och acetat (lågmolekylära ämnen som förefaller kunna passera membran hos anammoxbakterier) kan starkt hämma anammoxaktiviteten medan glukos inte hade denna effekt. Detta är av betydelse om man önskar kombinera anammoxprocessen med heterotrof denitrifikation.

8.4 Tillämpning på systemutformning

- Bildade bakterier vid deammonifikation (främst nitritations- och anammoxbakterier) bör ha en positiv effekt på nitrifikation/kvävereduktion i huvudströmmen. Detta är sannolikt mest aktuellt för bildade nitritationsbakterier medan inympningseffekter av anammoxbakterier behöver studeras närmare.
- Intermittent luftning kan vara fördelaktig eftersom förhöjd syrehalt betydligt ökar nitritationshastigheten. Intransporten av fri ammoniak och fri salpetersyrlighet (mätt som minskning av ammonium- och nitrithalt) hämmades inte av syrehalter under ca 3 mg O_2/l och hämning av metabolism (mätt som bildning av kvävgas) föreföll att vara reversibel.
- Även intermittent tillförsel av nitrit kan vara en fördel eftersom anammoxaktiviteten ökar proportionellt med halten nitrit. Tekniska lösningar kan till exempel bygga på SBR-teknik antingen i samma reaktor eller SBR-teknik för en delström av rejektvattenflödet som försteg till enstegsteknik med deammonifikation. Tillförsel av nitrit via kemisk reduktion av nitrat (till exempel med metalliskt järn) är även en möjlighet.
- Uppkoncentrering av ammonium från huvudströmmen kan ske med metoder som jonbyte, utfällning av magnesiumammoniumfosfat (där ammonium kan oxideras till nitrit och nitrat), ammoniakavdrivning, användning av gasmembran, omvänd osmos etcetera. Den uppkoncentrerade strömmen kan sedan efter eventuell uppvärmning sambehandlas med rejektvatten.
- Samordnad hantering av olika flöden med hög halt ammonium (rejektvatten, lakvatten, gödselvatten, urin, vissa industrivatten etcetera) kan vara en kostnadseffektiv metod inom en region. Som sidoeffekt skulle därvid även produceras en betydande andel nitritationsbakterier som skulle kunna användas för inympning vid lämpliga verk.

Referenser

Adamczyk, K. & Gabrys, J. (2008). *Deammonification studies at Hammarby Sjöstad Research Station*. Master Science Thesis. Cracow University of Technology, Krakow and Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm.

Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S. & Srinath E.G. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 48(5), 835–852.

Ashley, K. (2003). Developments in electrochemical sensors for occupational and environmental health applications. *J. Hazardous Materials*, 102(1), 1–12.

CRC (1999). Handbook of Chemistry and Physics Lide D.R. (editor), 80th edition, ISBN 0-8493-0480-6.

Dapena-Mora, A., Fernández, I., Campos, J.L., Mosquera-Corral, A., Méndez, R., Jetten, M.S.M. (2007). Evaluation of activity and inhibition effects on Anammox process by batch tests based on the nitrogen gas production. *Enzyme and Microbial Technology*, 40(4), 859–865.

Ericsson, B., Gustafsson, B. & Westberg, N. (1967). *Närsaltreduktion vid avloppsverk*. Sammmanfattande rapport. Inst. för VA-teknik och Vattenkemi, KTH, Publ. 67:5.

Eriksson, L., Johansson, E., Kettanch-Wold, N. & Wold, S. (2001). Multi and Megavariate Data Analysis: Principles and Applications, Umetrics AB, Umeå, Sweden.

Gut, L. (2006). *Assessment of a partial nitration/Anammox system for nitrogen removal*. Mark- och Vattenteknik, KTH, Stockholm, Licentiatavhandling, TRITA-LWR LIC 2034.

Head, M.A. & Oleszkiewicz (2005). Bioaugmentation with nitrifying bacteria acclimated to different temperatures. *J. Environ. Engng*, 131(7), 1046–1051.

Hopmans, E.C., Kienhuis, M.V.M., Rattray, J.E., Jaeschke, A., Schouten, S. & Sinninghe Damsté, J.S. (2006). Improved analysis of ladderane lipids in biomass and sediments using high-performance liquid chromatography/atmosperic pressure chemical ionization tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20: 2099–2103.

Jin, R.-C., Hu, B.-L, Zheng, P., Qaisar, M., Hu, A.-H. & Islam, E. (2008). Quantative comparison of stability of ANAMMOX process in different reactor configurations. *Bioresource Technology*, 99: 1603–1609.

Levlin, E. & Hultman, B. (2008). Konduktivitetsmätningar som mät- och kontrollmetod vid kommunala avloppsanläggningar. Svenskt Vatten Utveckling Rapport Nr 2008-04.

Liu, A., Sun, G. & Xu, M. (2008). Recent patents on anammox process. Recent Patents on Engineering, 2, 3, 189–194.

Mossakowska, A.(1994). *Nitrifiering av rejektvatten med SBR-teknik på Bromma reningsverk*. Div. of Water Resources Engineering. Royal Institute of Technology, Stockholm, TRITA-VAT-1942 (licentiatavhandling).

Mulder, A. (1992). Anoxic ammonia oxidation. US Patent 5,078,884.

Nielsen, M., Larsen, L.H., Jetten, M.S.S. & Revsbech, N.P. (2004). Bacterium-based NO2- biosensor for environmental applications. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(11), 6551–6558.

Noophan, P., Sripiboon, S., Damronggsri, M. & Munakata-Marr, J. (2009). Anaerobic ammonium oxidation by Nitrosomonas spp. and anammox bacteria in a sequencing batch reactor. *J. Environ. Management*, 90(2), 967–972.

Op den Camp, H. J. M., Jetten, M. S. M. & Strous, M. (2007). Anaerobic ammonium oxidation. In : Biology of the Nitrogen cycle. Bothe H., Ferguson S. (Eds), Elsevier, Amsterdam, 224–262.

Parker, D.S. & Wanner, J. (2007). Improving nitrification through bioaugmentation. WEF/IWA Nutrient removal speciality conference, Baltimore, mars (26 sid.).

Plaza, E., Trela, J. & Hultman, B. (2001). Impact of seeding with nitrification bacteria on nitrification process efficiency. *Wat. Sci. Tech.*, 43(1), 155–163.

Rattray, J.E., van de Vossenberg, J., Hopmans, E.C., Kartal, B., van Niftrik, L., Rijpstra, I.C., Strous, M., Jetten, M.S.M., Schouten, S. & Sinninghe Damsté, J.S. (2008). Ladderane lipid distribution in four genera of anammox bacteria. *Arch. Microbiol.* 190: 51–66.

Rittman, B.E. & McCarty, P.L (2001). Environmental biotechnology: Principles and applications. McGraw-Hill International Editions, ISBN 0-07-118184-9.

Salem, S., Berends, D.H.J.G., Heijnen, J.J. & van Loosdrecht, M.C.M. (2003). Bio-augmentation by nitrification with return sludge. *Wat. Res.*, 37(8), 1794–1804.

Strous, M., Kuenen, J. G. & Jetten, M. S. M. (1999). Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65(7), 3248–3250.

Schamphelaire, L., Rabaey, K., Boon, N. & Verstraete, W. (2007). Minireview: The potential of enhanced manganese redox cycling for sediment oxidation. *Geomicrobiology J.*, 24: 547–538.

Szatkowska, B. (2004). *Treatment of ammonium-rich wastewater by partial nitritation/Anammox in a biofilm system*. Mark och Vattenteknik, KTH, Stockholm, Licentiatavhandling, TRITA-LWR.LIC 2023.

Szatkowska, B. (2007). *Performance and control of biofilm systems with partial nitritation and Anammox for supernatant treatment.* Mark- och Vattenteknik, KTH, Stockholm. Doktorsavhandling TRITA-LWR PHD 1035.

Stumm, W. & Morgan, J.J. (1981). Aquatic Chemistry, 2nd Ed, John Wiley & Sons Inc. ISBN 0 471 09173-1.

Tallec, G., Garnier, J., Billen, G. & Gousailles, M. (2008). Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation. *Bioresource Technology* 99: 2200–2209.

Tanwar, P., Nandy, T., Ukey, P. Manekar, P. (2008). Correlating on-line monitoring parameters, pH, DO and ORP with nutrient removal in an intermittent cyclic process bioreactor system, *Bioresource Technology* 99: 7630–7635.

Tendaj-Xavier, M. (1985). *Biologisk behandling av rejektvatten från centrifugering av rötslam.* Div. of Water Resources Engineering. Royal Institute of Technology, Stockholm, TRITA-VAT-1851 (licentiatavhandling).

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., Hultman, B., Plaza, 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., Hultman, B., Cema, G., Bosander, J. & Levlin, E. (2008). Utvärdering av enstegsprocess för deammonifikation. Svenskt Vatten Utveckling, Rapport Nr 2008-18.

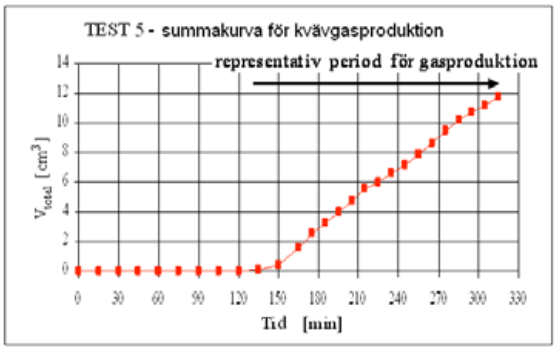
Van der Star, W.R.L., Miclea, A.I., van Dongen, U.G.J.M., Muyzer, G., Picioreanu, C. & van Loosdrecht, M.C.M. (2008). The membrane bioreactor: A novel tool to grow anammox bacteria as free cells. *Biotechnol. Bioengng*, 101(2), 286–294.

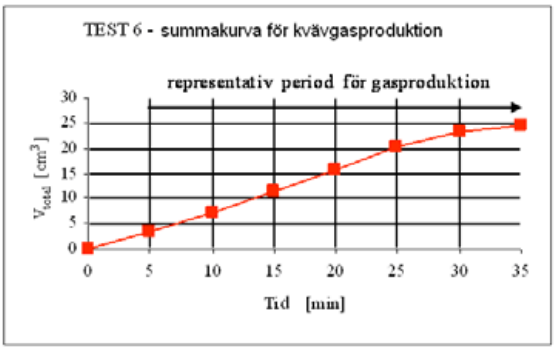
Volcke, E.I.P. (2006). Modelling, analysis and control of partial nitritation in a SHARON reactor. PhD thesis, Ghent University, Belgien, 300 sid., ISBN 90-5989-108-2.

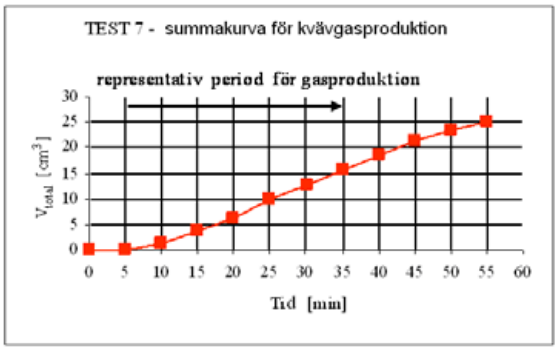
Wang, B. & Li, A.-Y. (1998). Electrocatalytic properties of nitrous oxide and its voltammetric detection at palladium electrodeposited on a glassy electrode. *Anal. Chem.*, 70(10), 2181–2187.

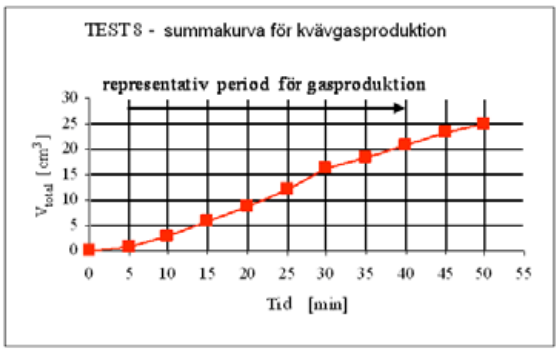
Bilaga A

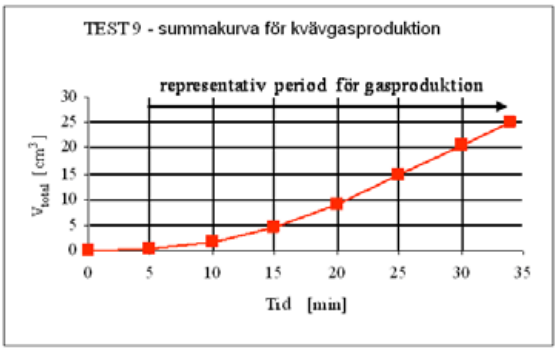
Resultat från mätning av bildad gasvolym

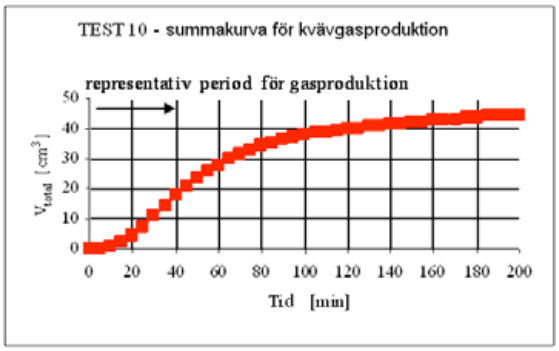


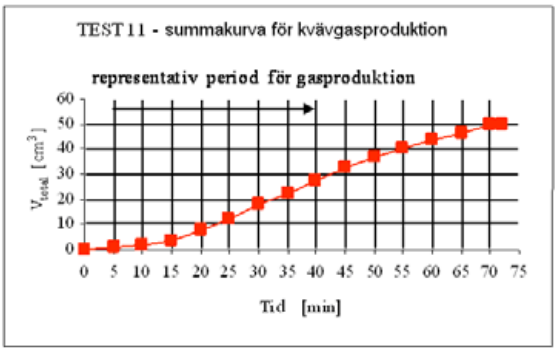


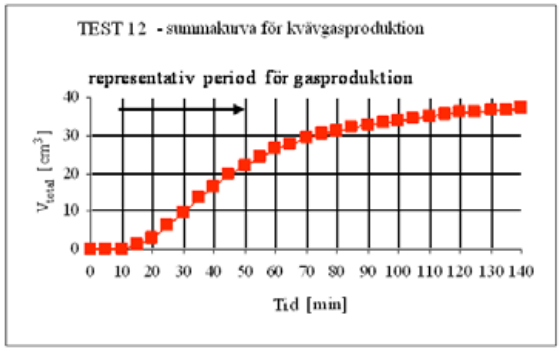


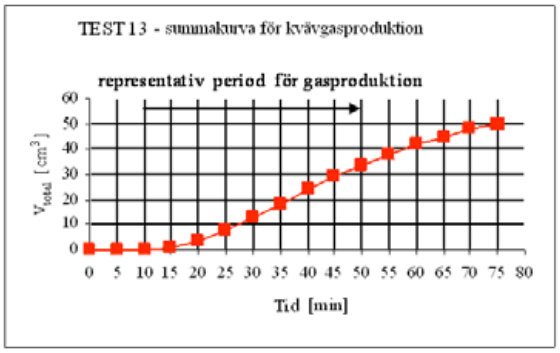


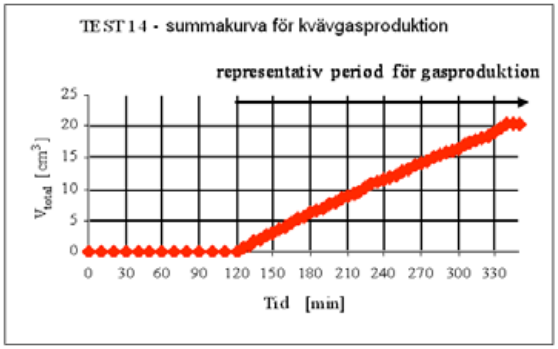


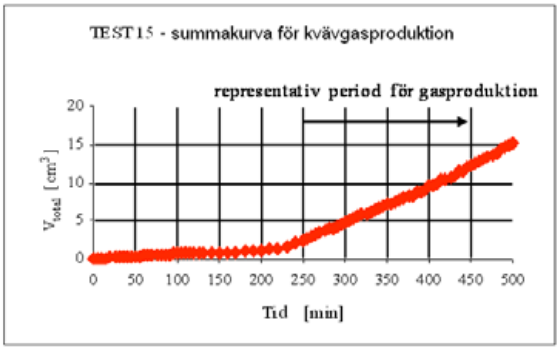


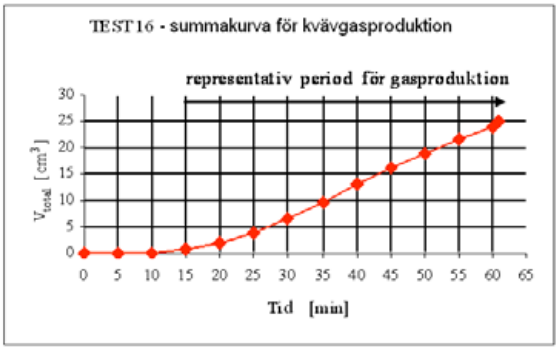


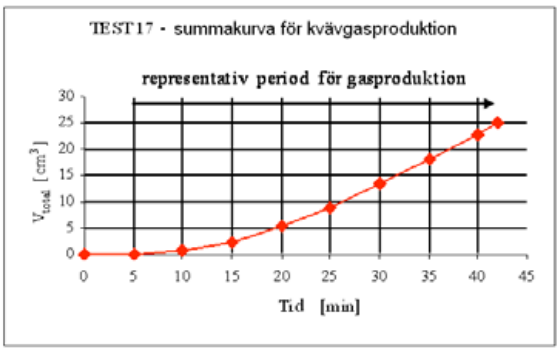


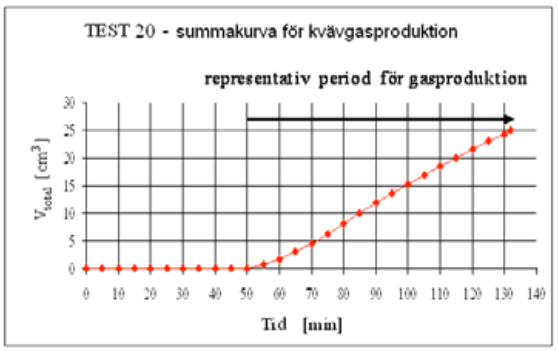

TEST 13 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]

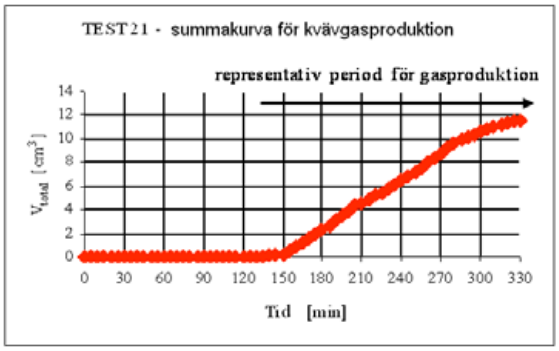

TEST 14 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]

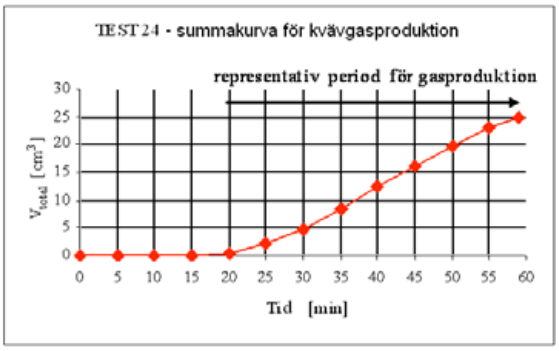

TEST 15 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]

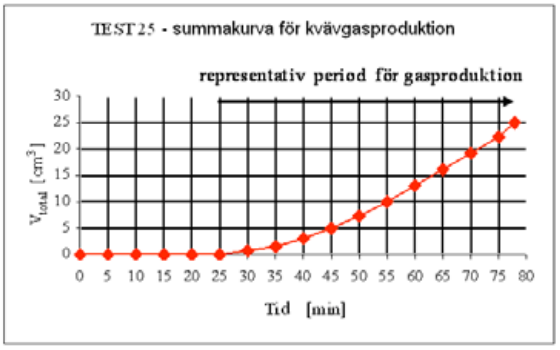

TEST 16 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]

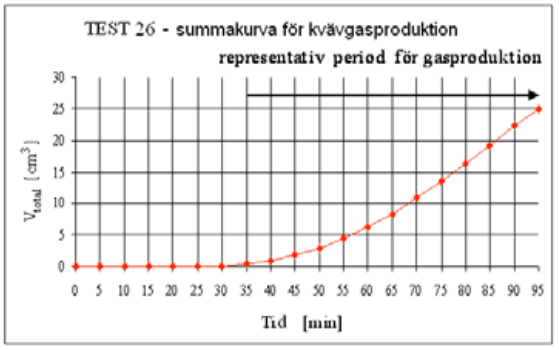

TEST 17 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]


TEST 20 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]


TEST 21 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]


TEST 24 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]


TEST 25 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]


TEST 26 - summakurva för kvävgasproduktion
representativ period för gasproduktion
V_{total} [cm^3]
Tid [min]

Bilaga B

Tidigare VA-forskrapporter och publicerade arbeten från experiment med deammonifikation

B1 Tidigare VA-forskrapporter

Trela, J., Plaza, E., Hultman, B., Cema, G., Bosander, J., Levlin, E. (2008). *Utvärdering av enstegsprocess för deammonifikation.* Svenskt Vatten Utveckling, Rapport Nr 2008-18.

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.

B2 Publicerade arbeten från experiment med deammonifikation

Internationella tidskrifter

Gut, L., Plaza, E. & Hultman, B. (2007). Assessment of a two-step partial nitritation/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 nitritation 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 nitritation 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 nitritation/Anammox process. *Water Science and Technology.* 54(8), 209–217.

Bakowska, A., Płaza, E. & Mdrzycka, 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 nitritation/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 nitritation 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 nitritation 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 nitration/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 nitritation/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.

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 nitritation and anaerobic ammonium oxidation (Anammox) in biofilm 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. & Bąkowska, 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 3:d World Water Congress of IWA*, Melbourne, Australia 7–12 april 2002.

Trela, J., Hultman, B. Płaza, 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

Gut, L., Płaza, E., Długołcka, M. & Hultman, B. (2005). Partial nitritation process assessment. *Vatten*, 61(3), 175–182.

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.

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.

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 rejektvattenbehandling*. 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 rejektvatten.* Svenskt Vatten Avloppsdag seminariet 20 mars 2007.

Hultman B. (2008). *Anammox som ny process-klar för generell tillämpning i full skala vid kommunala avloppsverk?* Internt seminarium på SWECO 17 april 2008.

Examensarbeten

Adamczyk, K., Gabrys, J. (2008). *Deammonification studies at Hammarby Sjöstad Research Station*. Master Science Thesis. Cracow University of Technology, Krakow and Royal Institute of Technology, Stockholm.

Hassanzadeh, R. (2005). *Partial nitritation/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 nitritation/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-nitritation 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 nitritation 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 nitration/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 nitritation/Anammox in a biofilm system.* Land and Water Resources Engineering, KTH, Stockholm, Licentiatavhandling, TRITA-LWR.LIC 2023.

Mätteknik för att styra och optimera deammonifikation

Svenskt Vatten

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