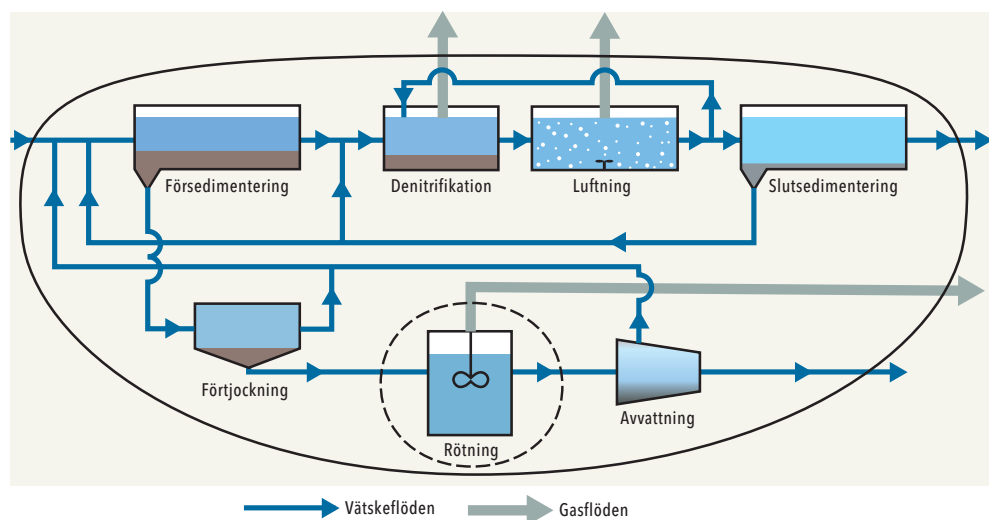


Parametrar för organiskt material i avloppsvatten och slam och något om deras användning

Peter Balmér



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Rönnät & Klimat
Avlopp & Miljö
Management

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

Agneta Granberg (m), Ordförande	Göteborg
Daniel Hellström, Utvecklingsledare	Svenskt Vatten
Henrik Aspegren	VA SYD
Per Ericsson	Norrvatten
Tove Göthner	Sveriges Kommuner och Landsting
Per Johansson (s)	Gävle kommun
Stefan Johansson	Skellefteå kommun
Annika Malm	Kretslopp och vatten, Göteborgs Stad
Lisa Osterman	Örebro kommun
Kenneth M. Persson	Sydvatten AB
Carl-Olof Zetterman	SYVAB

Författaren är ensam ansvarig för rapportens innehåll, varför detta ej kan återopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 14057
167 14 Bromma
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se
Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Parametrar för organiskt material I avloppsvatten och slam och något om deras användning
Title of the report:	Parametes fororganic matter in wastewater and sludge and their use
Författare:	Peter Balmér, VA-strategi AB
Rapportnummer:	2015-11
Antal sidor:	32
Sammandrag:	Principerna för bestämning av BOD, COD, TOC, TOD och VS beskrivs. Val av parameter och samband mellan parametrar diskutera. Konsekvenserna av ett förbud mot Hg vid COD-analys belyses. Exempel ges på användning för utvärdering av inkommande belastning och upprättande av materialbalanser.
Abstract:	The principles for the determination of BOD, COD, TOC, TOD and VS I described. Choice of parameter and relationships between parameters are discussed Cosequences of a ban on the use of mercury in COD determination is discussed. Examples are given on the use for load evaluation process evaluations.
Sökord:	BOD-COD, COD-TOC, Parametersamband, Kvicksilver, materialbalanser
Keywords:	BOD-COD, COD-TOC, Prameter relationship, Mercury, Material balances
Målgrupper:	Driftledning och driftperonal vid avloppsreningsverk
Omslagsbild:	Materialbalanser för organiskt material ger insikt i avloppsreningsverkets funktion
Rapport:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svenskvatten.se
Utgivningsår:	2015
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB
Om projektet	
Projektnummer:	14-114
Projektets namn:	BOD-COD-TOC-VS Hur mäta innehållet av totalt organiskt material vid avloppsvattenrening och slambehandling
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling

Förord

En huvuduppgift vid avloppsvattenrening är att förhindra utsläpp av organiskt material till recipienten. En annan viktig uppgift är att nyttiggöra det organiska materialet energiinnehåll vilket främst sker genom omvandling till biogas. För att övervaka och styra dessa processer behövs mätetal för organiskt material i avloppsvatten och slam. En central parameter för detta är kemisk syreförbrukning COD (Chemical Oxygen Demand). I denna analysmetod används kvicksilversulfat som ett av reagensen. All användning av kvicksilver är förbjuden i Sverige och användningen vid COD-analys är beroende av dispens från Kemikalieinspektionen (KemI). Nuvarande dispens är tidbegränsad och det finns ett behov för en kvicksilverfri COD-analys eller att få fram ett alternativt mätetal på organiskt material. Svenskt Vatten och Vinnova initierade ett förprojekt härför som genomfördes 2014. Vid diskussionerna inom förprojektet framkom ett önskemål om en rapport som kort kunde redogöra för driftansvariga vid reningsverken om olika parametrar för organiskt material och parametrarnas användning.

I rapporten läggs särskild vikt vid COD då denna parameter är central inom avloppsvattenrening och slambehandling. Förutom att användas som mått på avskiljningen av organiskt material har COD fått allt större betydelse då mängden COD in till ett reningsverk är basen för belastning vid benchmarking och då COD genomgående används som enhet i matematiska modeller för avloppsvattenrening. COD har också stor betydelse då denna parameter ger möjligheter att upprätta massbalanser över ett reningsverk och en del delprocesser. COD är också en central parameter när energibalanser skall upprättas då COD-innehållet har ett direkt samband med energiinnehållet.

Rapportens målgrupp är driftledning och driftpersonal vid avloppsreningsverk.

Innehåll

Förord.....	3
Sammanfattning.....	6
Summary.....	7
1 Organiskt material i avloppsvatten	8
2 Parametrar för organiskt material	10
2.1 Biokemisk syreförbrukning – BOD ₅ –BOD ₇	10
2.2 Kemisk syreförbrukning – COD _{Cr}	11
2.3 Totalt organiskt kol –TOC.....	14
2.4 Totalt syrebehov – TOD.....	15
2.5 Glödförlust – Volatil Solids – VS	15
3 Vilken metod för vad	16
3.1 Ingående och utgående avloppsvatten	16
3.2 Försedimenterat och förfällt avloppsvatten	16
3.3 Utgående avloppsvatten	16
3.4 Internströmmar.....	17
3.5 Slam	17
4 Samband BOD – COD – TOC – VS	18
4.1 BOD- COD	18
4.2 COD-TOC	18
4.3 COD-VS.....	19
5 Materialbalanser	20
5.1 Introduktion.....	20
5.2 Materialbalans för inkommande vatten	21
5.3 Materialbalanser för processer.....	24
Referenser	26
Bilaga 1. Några synpunkter på bestämning av COD i slam.....	27
Bilaga 2. Kvävebalans	28

Sammanfattning

En huvuduppgift vid avloppsvattenrening är att förhindra utsläpp av organiskt material till recipienten. En annan viktig uppgift är att nyttiggöra det organiska materialets energiinnehåll, och det sker främst genom omvandling till biogas. För att övervaka och styra dessa processer behövs det mätetal för organiskt material i avloppsvatten och slam. En central parameter är kemisk syreförbrukning COD (Chemical Oxygen Demand). I analysmetoden för COD används kvicksilversulfat som ett av reagensen. All användning av kvicksilver är förbjuden i Sverige och användningen vid COD-analys är beroende av dispens från Kemikalieinspektionen (KemI). Nuvarande dispens är tidsbegränsad. Därför behövs det en kvicksilverfri COD-analys eller ett alternativt mätetal på organiskt material.

För att få fram detta initierade Svenskt Vatten och Vinnova ett förprojekt som genomfördes under 2014, ett arbete som går vidare med en innovationsupphandling av en kvicksilverfri COD-analys. Vid diskussioner inom förprojektet framkom önskemål om en rapport som kort kunde redogöra för olika parametrar för organiskt material och parametrarnas användning. Peter Balmér, VA-strategi AB, har skrivit rapporten. Målgruppen är driftledning och driftpersonal vid avloppsreningsverk.

I rapporten läggs särskild vikt vid COD eftersom parametern är central inom avloppsvattenrening och slambehandling. Den används som mått på avskiljning av organiskt material. Men den har fått allt större betydelse i och med att mängden COD in till ett reningsverk är basen för belastning vid benchmarking och eftersom COD genomgående används som enhet i matematiska modeller för avloppsvattenrening. COD har också stor betydelse därför att den ger möjlighet att upprätta massbalanser över ett reningsverk och en del delprocesser. COD är också en central parameter när energibalanser ska upprättas i och med att COD-innehållet har ett direkt samband med energiinnehållet.

Rapporten diskuterar summamått på organiskt material i avloppsvatten och slam. Metoder för att mäta enskilda organiska föreningar berörs inte. Inledningsvis beskrivs i vilka former organiskt material förekommer i avloppsvatten. Därefter beskrivs principerna för mätning av biokemisk syreförbrukning (BOD, Biochemical Oxygen Demand), kemisk syreförbrukning (COD, Chemical Oxygen Demand), totalt organiskt kol (TOC, Total Organic Carbon), totalt syrebehov (TOD, Total Oxygen Demand) och glödningsförlust (VS, Volatile Solids). För COD-analysen diskuteras betydelsen av ett eventuellt kommande förbud att använda kvicksilversulfat.

Metodernas lämplighet för olika procesströmmar i ett reningsverk berörs kort, och sambandet mellan olika parametrar diskuteras. Avslutningsvis ges exempel på användning av analyser av organiskt material för att bedöma belastningar från inkommande avloppsvatten och för att utvärdera processfunktion genom materialbalanser.

Summary

The report discusses parameters for the measurement of organic matter in wastewater and sludge. Methods for the measurement of specific organic compounds are not discussed. After a brief discussion of different forms of presence of organic matter, the principles for the measurement of BOD, COD, TOC, TOD and Volatile Solids are described. In the COD-analysis mercury sulphate is used for the inhibition of chloride interference. In Sweden there is a ban on the use of mercury and its use in COD-analysis is based on a temporary exemption. The consequences of a potential future ban on the use of mercury in COD-analysis are briefly discussed. The suitability of the different parameters for control and process evaluation of wastewater treatment plants is discussed as well as the relationship between different parameters. Finally some examples are given on the use of the parameters for the evaluation of treatment plant loading and on the use of COD for material balances in wastewater treatment plants.

1 Organiskt material i avloppsvatten

Organiskt material är kemiska föreningar som innehåller kol och väte samt nästan alltid syre och ofta kväve. Det finns också oorganiskt kol i vatten i form av löst koldioxid (kolsyra) och salter av kolsyra.

I naturen finns ett mycket stort antal organiska föreningar. Människan fyller på detta med ytterligare otaliga organiska föreningar som framställs i den kemiska industrin. Modern analytisk kemi kan mäta förekomsten av enskilda organiska föreningar. Det organiska material som hanteras i avloppstekniken, dvs avloppsvatten, obehandlat och efter olika grad av behandling och slam, är blandningar av ett stort antal olika organiska föreningar. Det är praktiskt omöjligt att analysera varje enskild förening och därför används metoder som ger ett indirekt mått på innehållet av organiskt material.

Det organiska materialet i avloppsvatten föreligger i löst form, i form av mycket små (kolloidala) partiklar och i form av större partiklar. De kolloidala partiklarna kan inte (eller bara i liten omfattning) avskiljas med fysikaliska metoder. De större partiklarna kan avskiljas fysikaliskt t.ex. med sedimentering, flotation, silning eller filtrering. Genom att tillsätta metalljoner (vanligen aluminium- eller järnjoner) eller organiska polyelektrolyter kan de kolloidala partiklarna fås att slå sig samman (koagulera) till större partiklar som kan avskiljas med fysikaliska metoder. Kolloidala partiklar kan också avskiljas genom att de fastnar på ytan (sorberas) till bakterieflockar eller till en bakteriefilm. Detta kan enkelt demonstreras genom att blanda inkommande avloppsvatten med aktivt slam i en bägare och låta slammet sjunka till botten. Vätskefasen är då mycket mindre grumlig än det inkommande vattnet eftersom de kolloidala partiklarna fastnat i aktivtslamflockarna.

I kommunalt avloppsvatten förligger det organiska materialet till ungefär en tredjedel som löst, en tredjedel som kolloidala partiklar och en tredjedel som större partiklar. I praktisk drift visar sig detta i att man vid försedimentering kan avskilja 30–40 % organiskt material och vid kemisk fällning ca 70 % av organiskt material i inkommande avloppsvatten. För att avskilja löst organiskt material använder man biologiska metoder. (För att avskilja det organiska material som återstår efter biologisk rening, t.ex. läkemedel och läkemedelsmetaboliter kan metoder som sorbtion till aktivt kol eller oxidation med ozon vara aktuella.)

I behandlat avloppsvatten är andelen kolloidalt material vanligen väsentligt lägre än i obehandlat vatten eftersom det kolloidala materialet fastnat på flockar och bakteriehud vid den biologiska och kemiska behandlingen. Andelen större partiklar i behandlat vatten beror av hur väl slutavskiljningen fungerar. För att följa behandlingsprocesserna vore det önskvärt att kunna mäta hur det organiska materialet fördelar sig på olika förekomstformer. I praktiken är det svårt att skilja på de olika förekomstformerna och med löst form menar man det material som kan passera ett glasfiberfilter (löst material men också en del kolloidala partiklar passerar filtret) och med partikulär form eller suspenderad form menar man det material som avskiljs på filtret.

Det partikulära materialet kan sedan beskrivas mer i detalj genom olika former av sedimenteringstester eller silningstester. Det är normalt endast aktuellt vid utvecklingsarbete.

Nästan allt organiska material är biologiskt nedbrytbart men det är stor skillnad i nedbrytningshastighet. Enkla lösta sockerarter bryts ned snabbt medan t.ex. cellulosa-fibrer bryts ned långsamt. Löst organiskt material bryts oftast ned fortare än organiskt material i partikelform eftersom detta först måste omvandlas till löst form (hydrolyseras) innan det kan tas in i bakteriecellen och brytas ned. Nedbrytningen beror av en mängd faktorer som tid, temperatur och mängd nedbrytande organismer, normalt bakterier, i relation till mängden organiskt material. Nedbrytning måste således relateras till de aktuella betingelserna. Vid avloppsvattenrening är tiden för nedbrytning av lösta ämnena i avloppsvattnet vanligen mindre än ett dygn medan tiden för nedbrytning av partiklar som fastnar på flockar eller bakteriehud kan vara i storleksordningen 10 dygn. Vid slamrötning är tiderna ofta 2–4 veckor. Man får inte heller glömma skillnaden mellan nedbrytning och avskiljning. I en högbelastad aktivt slamprocess kan 90 % av det organiska materialet avskiljas medan bara 15–20 % blivit nedbrutet (oxiderat) till koldioxid och vatten. Det övriga materialet har fastnat på det aktiva slammet.

Nedbrytning används ofta synonymt med oxidation. I texten nedan används ordet oxidation enbart för de processer där organiskt material bryts ned till slutprodukterna koldioxid och vatten. För annan biologisk omvandling används ordet nedbrytning. Nedbrytning är således ett bredare begrepp än oxidation.

2 Parametrar för organiskt material

Vi behöver mäta hur mycket organiskt material som finns i avloppsvatten och slam. Att mäta alla de föreningar som finns är som framgår av avsnitt 1 inte praktiskt möjligt. Vi använder därför metoder som ger ett summamått på innehållet av organiskt material. Flera av metoderna i detta avsnitt mäter inte organiskt material utan ger ett indirekt mått på innehållet av organiskt material.

Det finns också behov av att mäta enskilda organiska föreningar eller grupper av föreningar. Detta gäller t.ex. olika s.k. miljögifter. Analys av enskilda organiska föreningar behandlas inte här utan framställningen begränsas till de analyser av organiskt material som behövs vid kontroll, drift och processutvärdering av avloppsreningsverk. De indirekta parametrar för organiskt material som då främst är aktuella är biokemisk syreförbrukning (BOD), kemisk syreförbrukning (COD), totalt organiskt kol (TOC) och glödningsförlust. Parametern totalt syrebehov berörs enbart kortfattat.

Beskrivningen av de olika metoderna är principiell. För utförandet i detalj hänvisas till analysstandarder.

2.1 Biokemisk syreförbrukning – BOD_5 – BOD_7

Den metod som använts mest för att bestämma organiskt material i avloppsvatten är analys av biokemisk syreförbrukning. I Sverige används numera den engelskspråkiga förkortningen BOD (Biochemical Oxygen Demand), tidigare användes förkortningen BS. Förkortningen BOD används i många länder men nationella förkortningar är också vanliga t.ex. BOF i Norge, BI i Danmark, BHK i Finland, BSB i Tyskland och DBO i Frankrike och Spanien.

BOD-metoden togs fram i England i början av förra seklet i syfte att få ett mått på hur mycket av en flods syreinnehåll som kunde förbrukas vid utsläpp av avloppsvatten. Uppehållstiderna i en flod har betydelse för hur mycket syre som hinner förbrukas innan vattnet rinner ut i havet (och man var övertygad om att det där inte fanns några problem med syreinnehållet). Rinntiderna är självfallet olika men man fastlade 5 dygn som ett rimligt värde.

2.1.1 Princip

Vid BOD-metoden mäter man hur mycket syre som förbrukas under standardiserade förhållanden vid förvaring (inkubering) av ett vattenprov vid 20° C i ett slutet kärl. Vid 20° C kan ca 9 mg syre lösas i en liter vatten. Konsumerar provet mer än två tredjedelar av syret måste provet spädas med syrsatt vatten så att tillräckligt med syre finns i det slutna kärlet under hela inkuberingstiden. Vid BOD-analys av avloppsvatten måste normalt provet spädas varefter flera kärl fylls helt med provet. Syreinnehållet i några kärl mäts vid inkuberingsperiodens början och i några vid inkuberingsperiodens slut. Från differensen i syrehalt före och efter inkubering och utspädningen beräknas BOD-värdet.

Inkuberingsperioden var ursprungligen 5 dygn och internationellt är detta fortfarande det vanligaste. Från praktisk synpunkt är dock 5 dygn en olägenhet eftersom en inkubering som startas måndag eller tisdag måste avbrytas lördag respektive söndag med övertidsarbete som följd. I Sverige började man därför i början av 1960-talet att använda 7 dygn som inkuberingsperiod av praktiska skäl på förslag av Berglund (1963). Senare har denna praxis börjat tillämpas också i Norge och Finland. Vid 7 dygns inkubering anges syreförbrukningen som BOD_7 . I de flesta andra länder använder man fortfarande BOD_5 . Kvoten mellan BOD_7 och BOD_5 beror av avloppsvattnets karaktär, men är ofta 1,15–1,18. I en del sammanhang vill man ha ett mått på hur mycket av det organiska materialet som kan oxideras biologiskt och då använder man längre inkuberingsperioder, ofta 20 dygn. Kvoten BOD/COD används ibland som ett mått på hur lätt nedbrytbart det organiska materialet är.

När provet inkuberas 7 dygn kan, förutom det organiska materialet även ammonium-kväve i provet förbruka syre då det oxideras till nitrit och vidare till nitrat. Då mäter man således inte bara oxidation av organiskt material, utan oxidation av organiskt material och ammonium-kväve. Då det normalt är organiskt material man vill mäta, så förhindrar man oxidationen av ammoniumkväve genom att tillsätta en nitrifikationshämmare, allylthiourea (ATU). För BOD -analys finns en svensk standard SS-EN 1899-1

2.1.2 Kommentarer

BOD -analysen är inte ett mått på totalinnehållet av organisk substans. BOD är ett mått på den del av det organiska materialet som oxideras under inkuberingsperioden. Hur stor andel som oxideras beror av materialets karaktär. Mycket lättnedbrytbart material som t.ex. socker bryts ned i hög grad medan svårnedbrytbart material som cellulosa oxideras i liten grad under 7 dygn. Det organiska materialet i obehandlat och försedimenterat kommunalt avloppsvatten oxideras till ca 50 % vid en inkubationstid på 7 dygn. För biologiskt behandlat avloppsvatten så har huvuddelen av det lättnedbrytbara organiska materialet oxiderats vid reningsprocessen och i det behandlade avloppsvattnet är BOD -värdet 10–20 % av provets syreförbrukning vid fullständig oxidation.

Vid BOD -analysen oxideras lätt nedbrytbart material. Det allra mest lättnedbrytbara materialet kan hinna oxideras i provtagningskärl och under transport innan det kommer till analys. Kylning av provtagningskärl är därför viktigt liksom kylning under transporttiden till externt laboratorium.

BOD är en biologisk mätmetod och är därför utsatt för naturliga variationer. Utförandet av analysen kräver gott handlag. Totalt sett innebär detta att osäkerheten i BOD -analysen är avsevärd. Man kan knappast förvänta en bättre reproducerbarhet än 10–15 %.

2.2 Kemisk syreförbrukning – COD_{Cr}

Bestämning av kemisk syreförbrukning är ett indirekt mått på den del av det organiska materialet som kan oxideras kemiskt. Kemisk syreförbrukning förkortas COD – Chemical Oxygen Demand. Internationellt förekommer

även andra förkortningar KOF (Norge), CSB (Tyskland), DCO (Frankrike) och DQO (Spanien). Hur mycket av den organiska substansen som oxideras vid analysen beror på oxidationsmedlet och av betingelserna vid oxidationen. Inom va-tekniken används två metoder för bestämning av kemisk syreförbrukning; oxidation med kaliumdikromat (COD_{Cr}) respektive oxidation med kaliumpermanganat (COD_{Mn}). COD_{Mn} -analysen används enbart vid analys av råvatten och dricksvatten. Vid COD_{Mn} -analysen oxideras en väsentligt mindre del av det organiska materialet än vid COD_{Cr} -analysen. COD_{Mn} -analysen är olämplig för analys av avloppsvatten. Den behandlas därför inte närmare här. Nedan så avses med COD enbart COD_{Cr} .

2.2.1 Princip

Vid analys av COD uppluts (kokas) ett prov med en känd mängd kaliumdikromat i starkt svavelsur lösning under 2 timmar under återloppskokning. Efter upplutningen bestäms hur mycket dikromat som finns kvar genom titrering. Från förbrukningen av dikromat (som reduceras till trevärt krom) kan sedan COD-innehållet beräknas. För att katalysera oxidationen tillsätts ett silversalt. Oxidationen av organiskt material i kommunalt avloppsvatten är i det närmaste fullständig. (Det finns dock organiska föreningar som oxideras ofullständigt vilket kan vara ett problem vid industriella avloppsvatten.)

Ammoniumkväve oxideras inte vid COD-analysen däremot oxideras klorider. Oxidationen av klorider är dock inte fullständig. Klorid är således en felkälla och för att eliminera den tillsätts vid upplutningen kvicksilver-sulfat som binder kloridjonerna. Detta är ett potentiellt problem eftersom all användning av kvicksilver är oönskad, mera om detta i avsnitt 2.2.3.

Vid analysen används en bestämd mängd oxidationsmedel. Denna mängd måste vara tillräcklig för att oxidera det organiska materialet i provet. Om provet innehåller mycket organiskt material kan det behöva spädas före analys.

Den standardiserade metoden för COD-analys med återloppskokning tar mycket utrymme på laboratoriet, den är arbetskrävande och är ett arbetsmiljöbekymmer då starkt frätande varm dikromatlösning skall hanteras. Så gott som alla laboratorier har därför gått över till COD-analys med ampullmetoden. Här uppluts provet i en sluten ampull och efter upplutning bestäms bildad trevärd krom fotometriskt. Vid ampullmetoden är provvolymen mindre (2 ml i stället för 10 ml) vilket kan vara en nackdel vid kraftigt inhomogena prov. Undersökningar (AGLAE 2013) har visat att ampullmetoden ger resultat som stämmer väl överens med standardmetoden. De internationella och svenska standarderna för COD-analys (ISO 6060, SS 28142) baseras på återloppskokning och titrering av återstående dikromat. Det finns nu även en internationell standard (ISO 15705) för ampullmetoden.

2.2.2 Kommentarer

Det har utvecklats en apparatur för bestämning av COD där provet oxideras på en titandioxidbelagd elektrod under UV-bestrålning. Metoden är intressant speciellt som den ger möjlighet till on-line mätning. Den kana-

densiska tillverkaren, Mantech, kallar metoden PeCOD, och har publicerat data som visar god korrelation mot standardmetoden för filtrerade prov och för behandlat avloppsvatten. Det finns ännu inga svenska erfarenheter med metoden.

Vid analys av kommunala avloppsvatten är COD-analysen en metod med bra reproducerbarhet. Vid låga COD-värden, under 10–15 mg/l ökar osäkerheten då det är en liten del av dikromaten som reduceras. En vanlig rapporteringsgräns är 30 mg/l. Sulfider och annat oorganiskt material som kan oxideras är en felkälla men vid kommunalt avloppsvatten är detta sällan ett problem. Innehåller provet lättflyktiga substanser finns det en risk att dessa kan avdunsta innan uppslutning. Detta är sällan ett problem vid kommunala avloppsvatten. Klorider kan påverka men detta förhindras genom tillsats av kvicksilversulfat.

COD-metoden mäter inte organiskt material utan hur många syreekvivalenter av oxidationsmedlet som förbrukas vid analysen. En principiell fördel med COD-analysen är att det organiska materialets energiinnehåll är direkt relaterat till COD-värdet. 1 kg COD har ett energiinnehåll på 3,5 kWh (Kepp och Solheim 2000).

2.2.3 COD och kvicksilver

Kaliumdikromat som är oxidationsmedlet vid COD-analysen är ett kraftigt oxidationsmedel och förutom organiskt material oxideras så oxideras även oorganiskt material som sulfider, sulfid, tvåvärt järn och klorider. Ammonium oxideras däremot inte vid COD-analysen. I avloppsvatten är det normalt enbart klorider som förekommer i så pass stor koncentration att det kan bli någon påverkan på COD-analysen av betydelse. Detta förhindras vid analysen genom tillsats av kvicksilversulfat. Kloridinterferensen uppmärksammades av Dobbs och Williams (1963) och de föreslog användning av kvicksilversulfat för att binda kloriderna så att de ej oxiderades.

Baserat på data om intaget av salt per capita (Livsmedelsverket 2012) och data från mätningar av hushållspillvatten (GRYAAB 2008, Ödegaard 1972) kan man förvänta att kloridkoncentrationen i kommunalt avloppsvatten är under 100 mg/l. Om det förekommer inläckage av havsvatten i ledningssystemet kan koncentrationerna bli väsentligt högre. Likaså kan dagvatten från saltade vägar och andra ytor periodvis orsaka ökade koncentrationer. Om klorid oxideras till klorgas så är det teoretiska syreförbrukningen 0,23 mg syre per mg klorid. Oxidationen är dock inte kvantitativ, och man kan därför inte korrigera för kloridinnehållet. Oxidationen av klorid påverkas av koncentrationen av organiskt material – oxidationen förefaller vara mindre i prov med hög koncentration av organiskt material (Dobbs och Williams 1963).

I Sverige finns ett totalförbud mot all användning av kvicksilver. Dispens från förbudet kan lämnas av Kemikalieinspektionen. Det finns för närvarande ett dispensbeslut som gör att kvicksilver kan användas vid COD-analys till utgången av år 2016. En komplicerande faktor är att i EU-direktivet för avloppsvattenrening som är implementerat i svensk lagstiftning (SNFS 1994:7) föreskriver kontroll av avloppsreningsverkens funktion med analys av COD. COD kan enligt SNFS 1994:7 ”ersättas av annan parameter:

totalt organiskt kol (TOC) eller total oxygenförbrukning (TOD), om ett bestämt förhållande kan fastställas mellan CODCr och ersättningsparametern”.

COD-analysen används emellertid inte bara för övervaka de krav som ställs i SNFS1994:7 utan också för processutvärdering och benchmarking. För dessa ändamål är det svårt att ersätta COD med någon annan parameter. Då möjligheterna att fortsätta använda COD-analysen efter år 2016 är osäkra är det önskvärt att utveckla en COD-analys som inte kräver kvicksilver. (Det reella behovet för att från miljösynpunkt förbjuda COD-analys med kvicksilver kan ifrågasättas – den totala mängden kvicksilver som används för COD-analys är, enligt uppgift från den dominerande leverantören av ampuller för COD-analys, ca 10 kg/år och alla laboratorier torde ha etablerade rutiner för uppsamling av kemikalierester från analyser.)

Det finns publicerat ett antal metoder för förhindra kloridoxidation utan att använda kvicksilver t.ex. genom lägre temperatur vid analysen (Geerdink m.fl. 2009), genom uppslutning i mikrovågsugn (Axén och Morrison 1994) eller genom att använda en större tillsats av silversalt (DEFRA 2007). Dessa publikationer ger hopp om att det skall vara möjligt att utveckla en kvicksilverfri COD-analys. Vinnova och Svenskt Vatten har nu initierat en innovationsupphandling i syfte att få fram en kvicksilverfri COD-analys.

2.3 Totalt organiskt kol –TOC

Totalt organiskt kol, TOC, är ett indirekt mått på innehållet av organiskt material där man mäter det organiska materialets innehåll av kol. Innehållet av kol i organiskt material varierar mycket; exempelvis är kolinnehållet i myrsyra 26 % medan det i fetter är ca 75 %. Mätningen sker med särskilda instrument.

2.3.1 Princip

TOC bestäms vanligen med speciella TOC-analysatorer. Det finns flera leverantörer. Principen för analysen är att provet surgörs och oorganiskt kol drivs av (innehållet av oorganiskt kol i avloppsvatten ligger ofta i området 10–40 mg/l). Därefter oxideras provet så att det organiska materialet övergår till koldioxid och denna kan sedan detekteras. Oxidationen sker genom förbränning vid hög temperatur, genom oxidation med UV eller UV och persulfat i kombination. Detekteringen av koldioxiden sker direkt med IR eller konduktometriskt genom att koldioxiden absorberas i ultrarent vatten som då ändrar ledningsförmågan. Det är möjligt att mäta TOC-halter långt under 1 mg/l. Kol i fast material, som slam kan bestämmas med elementaranalys. Härvid förbränns provet vid hög temperatur och bildad koldioxid bestäms.

I definierade kemiska föreningar kan innehållet av kol beräknas och då enskilda organiska substanser analyseras kan uppmätt värde stämmas av mot beräknat värde. Ett exempel på sådana beräkningar finns i avsnitt 4.2.

2.3.2 Kommentarer

Många data på TOC som rapporteras kan förefalla tveksamma när man jämför med motsvarande COD-data. Mera om detta i avsnitt 4.2.

2.4 Totalt syrebehov – TOD

Totalt syrebehov i kommunalt avloppsvatten förkortat TOD, Total Oxygen Demand, borde ligga nära COD eftersom man också vid COD-metoden vill bestämma det totala syrebehovet. TOD-värdet är dock normalt högre eftersom även mycket svårnedbrytbara organiska föreningar oxideras vid de betingelser man har vid TOD-analysen. Vid bestämning av totalt syrebehov (TOD) används särskilda instrument där provet förbränns vid 1 200° C eller vid ca 900° C med katalysator. En gasström med känd syrekoncentration leds genom förbränningskammaren och minskningen i syrekoncentration mäts med en detektor. Vid förbränningen oxideras också oorganiskt material som ammonium (ASTM 2011). Erfarenheter med metoden för analys av kommunalt avloppsvatten saknas så vitt känt från Sverige och metoden diskuteras inte vidare här.

2.5 Glödförlust – Volatil Solids – VS

2.5.1 Princip

Upphettas organiskt material till höga temperaturer förbränns det. Om ett prov först torkas genom indunstning så kan provets innehåll av partikulärt och löst material, torrsubstansen (TS) bestämmas. Upphettar (glödgar) man sedan torrsubstansen så att det organiska materialet förbränns så kan innehållet av organiskt material beräknas från viktsförlusten mellan torrsubstansen och det som återstår, glödgningsresten (GR). Differensen kallas glödgningsförlust (GF). För glödgningsförlust används numera för det mesta den engelska förkortningen VS (volatile solids). Till skillnad från metoderna i avsnitt 2.1–2.4 är detta en metod som mäter innehållet av organisk substans.

2.5.2 Kommentarer

Finns det lättflyktiga organiska substanser i provet, exempelvis lågmolekylära fettsyror, kan de avdunsta vid torkningen vilket medför fel. Oorganiska föreningar kan sönderdelas och avgå till luft vid glödgningen. Detta gäller främst karbonater. Det är därför viktigt att inte överskrida glödgningstemperaturen 550° C.

3 Vilken metod för vad

3.1 *Ingående och utgående avloppsvatten*

För ingående avloppsvatten finns det vanligen krav på vad som skall analyseras i kontrollprogrammet. För att utvärdera reningsverkets processer behöver man ett mått på tillförd mängd organisk substans. För detta är COD det bästa mätetalet, men det är vanligt att också mäta BOD. Det är normalt en bra korrelation mellan BOD och COD. Eftersom COD-metoden torde vara den säkraste så kan man ifrågasätta om BOD-analysen behövs för inkommande vatten. Där man har långa historiska mätserier på BOD skall man dock tänka sig för innan man slopar BOD från analysprogrammet. Nyttan av TOC-analyser på inkommande vatten om man har COD-analyser torde vara liten. Att ersätta COD-analyser på inkommande vatten med TOC är tveksamt, se avsnitt 4.2.

VS-metoden lämpar sig inte för analys av kommunalt avloppsvatten. Metoden lämpar sig först när koncentrationerna av organiskt material är större.

Vid Bio-P processer och vid denitrifikationsprocesser kan analys av lågmolekylär organiska fettsyror, VFA (Volatile FattyAcids) vara ett värdefullt komplement.

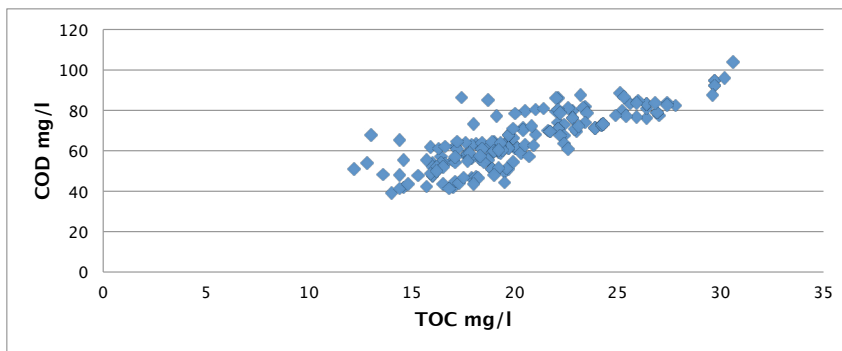
3.2 *Försedimenterat och förfällt avloppsvatten*

Vanligen ställs inga krav på analys av försedimenterat eller förfällt vatten i kontrollprogram. Vid avloppsreningsverk med försedimentering så är det försedimenterat vatten som belastar det biologiska steget och därför är det, speciellt vid processutvärderingar, av värde att känna mängderna organiskt material i det försedimenterade vattnet. I övrigt gäller samma bedömning av parametrarna som för inkommande avloppsvatten.

3.3 *Utgående avloppsvatten*

För utgående vatten kräver nästan alltid gällande kontrollprogram analys av BOD och COD.

Enligt SNFS 1994:7 kan man ersätta COD med TOC om man kan fastlägga ett bestämt förhållande mellan parametrarna. I det tyska regelverket (AbwV 2014) ges också möjlighet att ersätta COD med TOC. TOC-värdet gånger 4 får då ej överstiga kravet på COD. I figur 3.1 visas ett antal samhörande värden på COD och TOC för utgående vatten från ett svenskt reningsverk. Även om korrelationen är dålig, så kan man konstatera att relationen mellan COD och TOC stämmer rimligt väl med vad som kan förväntas enligt det tyska regelverket.



Figur 3.1 Exempel på samband mellan COD och TOC för behandlat vatten vid ett svenskt reningsverk

3.4 Internströmmar

I reningsverk finns det internströmmar, ofta betecknat som rejektvatten, t.ex. dekantat från förtjockare och filtrat eller centrifugat från avvattnare. Dessa flöden kan utgöra en betydande del av belastningen på det biologiska steget. I de flesta fall torde COD vara den lämpligaste analysen för organiskt material i dessa strömmar. VFA kan vara ett värdefullt komplement.

3.5 Slam

Vid biologisk stabilisering av slam (rötning eller långtidsluftning) vill man följa nedbrytningen av det organiska materialet och vid rötning vill man se relationen mellan nedbrytning av organiskt material och gasproduktion. Även om uppehållstid är den primära belastningsparametern för röt-kammare är också volymbelastningen med organiskt material av intresse ($\text{kg VS}/\text{m}^3, \text{d}$). För kontroll av rötningens stabilitet används VFA. Den parameter som är enklast att använda rutinmässigt för att följa nedbrytningen är glödningsförlusten (VS). COD är dock att föredra eftersom denna parameter gör det möjligt att upprätta en materialbalans för rötningens processen. Att göra tillförlitliga analyser av COD på slam är arbetskrävande. Det som kan rekommenderas är därför att etablera ett samband mellan VS och COD för slamströmmarna in till och ut från röt-kammaren. Sambandet bör sedan regelbundet, t.ex. en gång per år, verifieras. Några synpunkter på mätning av COD i slam finns i bilaga 1.

4 Samband BOD – COD – TOC – VS

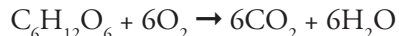
4.1 BOD- COD

Det finns normalt ett tydligt samband mellan BOD och COD för obehandlat och försedimenterat avloppsvatten. Vanligen ligger kvoten COD/BOD_7 i området 2,0–2,5. Även vid ett och samma reningsverk är variationerna i detta område. Om det finns industrianslutning av betydelse kan kvoten ligga under 2,0, t.ex. vid betydande anslutning av livsmedelsindustrier eller över 2,5 vid betydande anslutning av industrier med svårnedbrytbart organiskt material.

Vid biologisk behandling bryts det mesta av det material som mäts med BOD ned, medan en större andel av det material som mäts med COD finns kvar. Kvoten COD/BOD_7 för behandlat avloppsvatten är därför högre och varierar i brett spann men ligger i vanligen i intervallet 4–10. Ju lägre BOD-värdet är desto större är ofta COD/BOD-kvoten. Vid biologiskt mycket väl renade vatten kan kvoten vara 15 eller högre.

4.2 COD-TOC

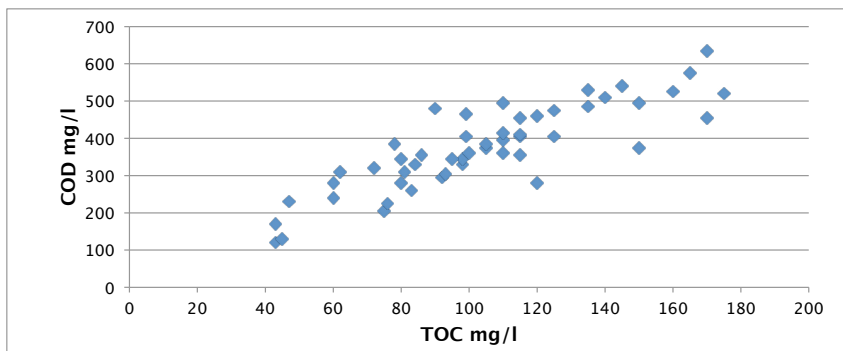
För en definierad substans finns det ett teoretiskt samband mellan COD och TOC. Detta kan beräknas genom att sätta upp formeln för oxidation av substansen. Med glukos, en enkel kolhydrat, blir formeln:



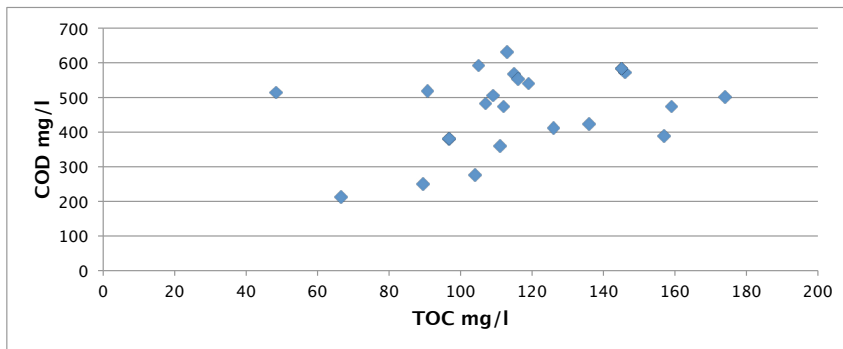
För att oxidera en mol glukos på 180 g går det åt 6 mol syre eller $6 \cdot 32 = 192$ g. En mol glukos innehåller 6 kol med en vikt på $6 \cdot 12 = 72$ g. Kvoten COD/TOC för glukos blir då $192/72 = 2,67$. På motsvarande sätt kan man beräkna kvoter för andra substanser och substansgrupper. För fetter kan man beräkna kvoten till 4,0 och för proteiner till ca 2,8.

Antar man en sammansättning på kommunalt avloppsvatten till en tredjedel vardera för kolhydrater, proteiner och fetter så skulle man få en COD/TOC -kvot på 3,16. Antar man en procentuell fördelning 40;40;20 så blir kvoten 3,0, antar man 20;40;40 blir kvoten 3,25. Det är således rimligt att förvänta att COD/TOC -kvoten skall vara något över 3. Kvoter över 4 kan betecknas som orimliga. Samma resonemang torde gälla för behandlat avloppsvatten. För cellmassa (aktivt slam är till stor del cellmassa) finns det ett antal formler på genomsnittlig sammansättning. Beräknad COD/TOC -kvot med den formel ($C_5H_7NO_2$) som vanligast anges blir 2,67

Vid ett SVU-projekt (Balmér och Hellström 2011) erhöles data för COD och TOC från 6 reningsverk. Kvoten COD/TOC varierade mellan 3,5 och 6. Från två reningsverk erhöles data från de jämförelser man gjort mellan TOC och COD på inkommande vatten. Dessa data visas i figur 4.1. Förutom att korrelationen är dålig, kan man med hänvisning till beräkningarna ovan, våga påstå att åtskilliga av dessa värden är orimliga. Vad detta beror på kan man spekulera över; en möjlighet är att det organiska materialet som i avloppsvatten till stor del föreligger i form av partiklar, inte oxideras fullständigt.



Verk A



Verk B

Figur 4.1 Samband mellan COD och TOC för inkommande avloppsvatten vid två svenska reningsverk.

4.3 COD-VS

Som påpekats i avsnitt 3.1 så är VS inte ett lämpligt mått på organiskt material i vatten. För slam är däremot VS det vanligaste och för rutinanalys också det lämpligaste måttet på innehåll av organiskt material. Vill man göra en materialbalans över hela reningsverket eller över rötammaren så är COD den lämpligaste parametern, men då måste man också ha COD-värden för slammet. COD-analyser på slam är arbetskrävande och utförs därför sällan regelbundet. Saknas COD-data på slammet kan en lösning (om än ej idealisk) vara att räkna om VS-data till COD. För definierade substanser kan man beräkna en COD/VS-kvot. För slam kan man från antaganden om sammansättning göra en beräkning av COD/VS-kvot. Med en uppgiven (Stafford m.fl. citerat av Kepp och Solheim 2000) genomsnittlig sammansättning av kolhydrater, fetter och proteiner får man en beräknad kvot på 1,8. Det finns måttligt med erfarenhetsvärden för COD/VS. De flesta data ligger i området 1,5. Kepp och Solheim (2000) anger värden 1,6–1,8 för blandslam med värden i det högre området för primärslam och värden på 1,5 för överskottsslam (beräknat från formeln för cellmassa skulle överskottsslam få en kvot på 1,42). För rötat slam kan man förvänta en COD/VS-kvot på ca 1,5.

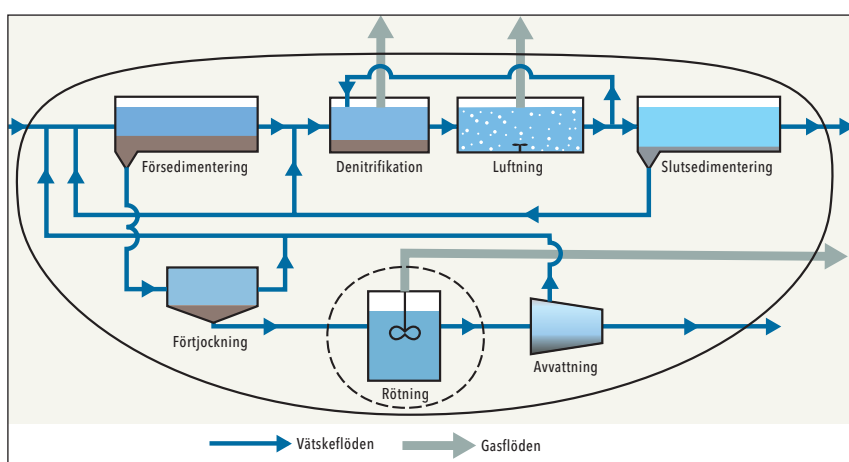
5 Materialbalanser

5.1 Introduktion

Materialbalanser är ett värdefullt verktyg i processutvärdering och för att säkerställa datakvalitet. I en materialbalans är summan av alla ingående och utgående strömmar densamma när hänsyn tas till eventuell ackumulation i processen.

$$\text{summa in} - \text{summa ut} \pm \text{ackumulation} = 0$$

Akkumulation kan ske genom att mängden slam i luftningsbassänger och i röt-kammare varierar. Gör materialbalansen över en tidsperiod på ett år eller över åtminstone en månad så kan ofta ackumulationen försummas. I figur 5.1 finns ett flytschema för ett reningsverk. Ett praktiskt första steg när man skall göra en materialbalans är att rita upp ett flytschema och sedan dra en ring runt de delar över vilken materialbalansen skall göras. De strömmar som skall tas med i balansen är bara de som korsar ringen, i det här fallet ingående vatten, utgående vatten, utgående slam, utgående biogas och avgången från luftningsbassängen och denitrifikationsbassängen till atmosfären.



Figur 5.1 Exempel på flytschema för ett reningsverk. Den heldragna ringen visar vilka flöden som ingår när man gör en balans över hela reningsverket. Den streckade ringen visar de flöden som man skall ta hänsyn till vid en balans över röt-kammaren

I detta avsnitt skall materialbalanser för organiskt material diskuteras. Som en introduktion till materialbalanser ges först ett exempel på materialbalans för fosfor. En materialbalans för fosfor har fördelen att fosfor vid normala processer i avloppsreningsverk inte kan avgå i gasform och att fosforanalyserna tillhör de mer pålitliga. Biogasen innehåller inte heller fosfor. Käpp-laverkets emissionsdeklaration för 2013 ger dessa data.

Fosfor i ingående vatten: 281 ton

Fosfor i utgående vatten: 10,7 ton

Avvattnat slam: 7 667 ton TS

Fosforkoncentration i slam: 33,4 g P/kg TS

Fosfor i slam: 7667 ton TS · 33,4 kg P/ton TS = 260,7 ton P

Summa fosfor ut: 10,7 + 260,7 = 271,4 ton

I exemplet skiljer mängderna in och ut med 3,4 %, vilket är en mycket bra överensstämmelse. Det finns många felkällor, provtagning, analys och inte minst flödesmätning. En differens på upp till 10 % i materialbalansen får därför betraktas som fullt acceptabel. Det är självfallet svårare att få balanserna att stämma vid mindre verk där prov inte tas lika ofta som vid stora verk. Författarens erfarenhet är att flödesmätningen ofta är en felkälla. Många reningsverk kalibrerar inte flödesmätarna med en oberoende metod som utspädningsmätning med spårämnen eller genom uppfyllnadsmätning. För fosforbalanser har det också visat sig att mätning av fosfor i slam kan skilja avsevärt mellan olika laboratorier medan analyserna av ingående och utgående vatten brukar ha bättre överensstämmelse. Stämmer materialbalansen för fosfor är detta en indikation, men icke något bevis, på att flödesmätning och analyser är riktiga.

Materialbalanser för metaller bör också stämma, men här är ett problem att koncentrationerna i vatten är låga och noggrannheten i analyserna kan då vara ett problem.

Materialbalanser för kväve skall vid reningsverk med kväveavskiljning normalt inte stämma eftersom denitrifierat kväve avgår till atmosfären och detta kväve är svårt att mäta. Materialbalanser för kväve är ändå av värde eftersom differensen mellan kväve in och kväve ut är ett mått på denitrifikationen. Denna rapport behandlar inte kväveavskiljning men i bilaga 2 finns exempel på en kvävebalans med de data som finns i tabell 5.1

En materialbalans på organiskt material över hela verket kommer inte heller att stämma då en del organiskt material oxideras i den biologiska vattenbehandlingen och avgår som koldioxid. Materialbalansen ger då en möjlighet att uppskatta hur stor del av det organiska materialet som oxiderats vid den biologiska vattenbehandlingen. Gör man en materialbalans för organiskt material, inklusive metan i biogasen, över röt-kammaren bör denna stämma.

5.2 Materialbalans för inkommande vatten

Om vi antar att den mängd organiskt material som utsöndras per person är konstant sett över en längre period, kan detta användas för att bedöma inkommande belastning. Den mängd som kommer fram till reningsverket bör vara densamma som utsöndrad mängd. Denna enkla balans kan användas för att bedöma tillförlitligheten i mätdata på inkommande vatten.

För utsöndringen av organiskt material mätt som BOD_7 har man sedan lång tid som specifik mängd använt 70 g/p,d (25,5 kg/p,år). Denna siffra används i miljörapportens emissionsdeklarationer för beräkning av totalt antal anslutna personekvivalenter. I ett UrbanWater projekt (Jönsson m.fl. 2005) gjordes en grundlig litteraturundersökning och tillsammans med projektdata bedömde man 73 g/p,d vara en rimlig per capita mängd för BOD_7 och 135 g/p,d för COD. Detta ger en COD/ BOD_7 -kvot på 1,9. De

kvoter man uppmäter vid reningsverk är vanligen 2,0–2,3. Data i SVU rapport 2011-15 (Balmér och Hellström 2011) indikerar att BOD mängden i median är 10–15 % lägre och COD mängden som median ca 10 % högre än Jönssons data. Med en relation COD/BOD₇ på 2,0–2,3 kan den specifika mängden för COD då uppskattas till 140–160 g/p,d (50–60 kg/p,år). Skillnaden kan bero på att förändringar under transport och i provtagningskärl relativt sett är större för BOD än COD. Med tanke på osäkerheten i vad som är en ”sann” specifik mängd för BOD och med tanke på osäkerhet i analys m.m. kan det ifrågasättas om det inte vore bättre att använda kvävetillförseln som utgångspunkt för materialbalanser för inkommande vatten kombinerat med en materialbalans för fosfor som indikator på att flöden och analyser är korrekta.

När man skall beräkna den mängd organiskt material (eller kväve eller fosfor) som tillförs avloppssystemet multiplicerar man antalet anslutna personer med den specifika belastningen. Som värden på specifik belastning kan som en första ansats användas 70 g BOD₇ och 150 g COD per person och dygn. Sedan skall man göra tillägg för eventuell tillförsel från industri (detta gäller i första hand om man har livsmedelsindustri ansluten) och göra avdrag för om någon betydande del av befolkningen vid arbete och skolgång vistas utanför reningsverkets verksamhetsområde. Om väsentliga mängder brunns slam eller vatten från slutna tankar tillförs före reningsverket, så måste detta också beaktas.

Per capita mängderna av kväve och fosfor bedöms vara kända med större säkerhet då det till helt övervägande del här är urin och fekalier som är källan, och då det inte försvinner något under transporten i ledningssystemet. Eftersom en stor andel av fosfor och kväve finns i löst och kolloidal form så blir störningarna från sedimentation och erosion i ledningssystemen mindre än för BOD och COD. Utsöndrad mängd fosfor är ca 1,6 g/p,d och utsöndrat kväve ca 14 g/p,d. Genom att beräkna kvoterna COD/BOD, BOD/N, BOD/P, COD/N, COD/P och N/P kan man få indikationer på om någon analys avviker från det normala mönstret. Författarens subjektiva uppfattning är att P- och N-analyser vanligen har mindre fel än analyser av COD och i synnerhet BOD. När man gör en materialbalans för inkommande vatten kan det rekommenderas att inte göra den enbart för BOD utan också för kväve och fosfor.

Vad är rimliga värden på BOD och COD? Koncentrationen i inkommande avloppsvatten beror av tillrinningen. Vid ett ledningssystem med mycket liten inläckning eller under perioder med långvarig torka, så kan tillrinningen vara 200 l/p,d och då kan man vänta sig en koncentration av BOD på ca 350 mg/l och av COD på ca 750 mg/l. Har man å andra sidan ett ledningssystem med mycket tillskottsvatten kan tillrinningen vara 600 l/d eller mer och i sådant fall blir koncentrationerna ca 3 gånger lägre. Med utgångspunkt från de specifika värden som angetts ovan och tillrinningen kan man beräkna ett förväntat genomsnittsvärde på BOD och COD. För att illustrera detta kan vi se på två exempel med data från två verk A och B. Data för verken är konstruerade för att illustrera principer.

I tabell 5.1 finns anslutning, tillrinning m.m. för de två verken hämtade från miljörapporten.

Tabell 5.1 Data från miljörapporten för Verk A och Verk B

	Verk A	Verk B
Antal anslutna	10 000	50 000
Medeltillrinning m ³ /d	5 000	18 000
Medelkoncentration BOD ₇ in mg/l	132	138
Medelkoncentration BOD ₇ ut mg/l	9	8
Medelkoncentration COD in mg/l	280	290
Medelkoncentration COD ut mg/l	36	31
Medelkoncentration totalfosfor in mg/l	3,2	3,4
Medelkoncentration fosfor ut mg/l	0,38	0,25
Medelkoncentration totalkväve in mg/l	30	29
Medelkoncentration totalkväve ut mg/l	11	9,5
Slammängd ton TS/år	205	1 080
Fosfor i slam mg/kg TS	26	27
Kväve i slam mg/kg TS	41	42
Biogasproduktion m ³ /år	121 000	580 000
Metanhalt i biogas %	62	62

Från anslutningen och de specifika mängderna ovan kan vi beräkna förväntad belastning på de två verken och från tillrinningen och medelkoncentrationerna kan vi beräkna den ”verkliga” belastningen på verken, tabell 5.2.

Tabell 5.2 Förväntade inkommande mängder till Verk A och Verk B uppmätta mängder

	Verk A		Verk B	
	Förväntad mängd	Uppmätt mängd	Förväntad mängd	Uppmätt mängd
BOD ₇ kg/d	700	660	3 500	2 480
COD kg/d	1 500	1 400	7 500	5 220
Totalfosfor kg/d	16	16	80	61,2
Totalkväve kg/d	140	150	700	522

Vi gör nu en massbalans för fosfor över verken

Verk A	Verk B
Fosfor in: $5\,000 \cdot 3,2 \cdot 365 = 5\,840$ kg/år	Fosfor in: $18\,000 \cdot 3,4 \cdot 365 = 22\,340$ kg/år
Fosfor ut: $5\,000 \cdot 0,38 \cdot 365 = 694$ kg/år	Fosfor ut: $18\,000 \cdot 0,25 \cdot 365 = 1\,642$ kg/år
Fosfor ut med slam: $205 \cdot 26 = 5\,330$ kg/år	Fosfor ut med slam: $1\,080 \cdot 27 = 29\,160$ kg/år

För Verk A blir balansen in – ut: $5\,840 - 694 - 5\,330 = -184$ kg/år. Differensen är 3 % vilket är så bra man rimligen kan vänta sig. Man kan därför känna viss tilltro till att också belastningarna med organiskt material och kväve är rimliga. Vi kan också konstatera att de beräknade specifika tillförselerna stämmer väl med ”normalvärdena”, tabell 5.3.

Tabell 5.3 Förväntad specifik belastning och uppmätt belastning vid Verk A och verk B

	Förväntad specific belastning g/p,d	Verk A	Verk B
		Uppmätt specifik belastning, g/p,d	Uppmätt specifik belastning, g/p,d
BOD ₇	70	66	49,6
COD	150	140	104
Totalfosfor	1,6	1,6	1,22
Totalkväve	14	15	10,4

För verk B blir balansen in – ut: $22\,340 - 1\,642 - 29\,160 = -8\,462$ kg/år. Här är differensen 38 % vilket är orimligt. Här måste det vara något fel. Tänkbara fel är analyser, flödesmätning och slammängd. Slammängden 1 080 ton TS/år motsvarar 21,6 kg TS/p,år vilket är ett helt normalt värde för ett aktivslamverk med rötning. Kan det vara felanalys av fosfor i inkommande vatten eller i slam? Ser vi på specifik fosformängd så är den 1,22 g/p,d ett värde väsentligt under "normalvärdet" på ca 1,6 g/p,d. Även de specifika värdena för övriga parametrar ligger klart under normal värdet. Ser vi på relationerna mellan parametrarna ligger dessa i närheten av förväntade relationer, tabell 5.4. Detta indikerar att analyserna inte är felkällan. Fosformängden i slam är $29\,160\,000$ g/år/ 365 d/år/ $50\,000$ p = 1,6 g/p,d ett värde som verkar rimligt. Återstår flödesmätningen. Mycket talar för att redovisat flöde är för lågt. Med ett flöde ca 30 % högre än redovisat blir balanser och specifika tillförsel rimliga. Klart behov för kalibrering av flödesmätningen!

Tabell 5.4 Förväntade relationer mellan parametrar i inkommande kommunalt avloppsvatten

Parameter	Förväntad relation	Uppmätt relation – Verk A	Uppmätt relation – Verk B
COD/BOD ₇	2,15	2,12	2,10
COD/P	94	87	100
COD/N	11	9,3	10
BOD ₇ /P	44	35	47
BOD ₇ /N	5	4,4	4,8
N/P	8,8	9,4	8,5

5.3 Materialbalanser för processer

Materialbalanser för organiskt material över hela reningsverket är kräver kännedom om ut- och ingående strömmar, dvs vatten in och ut, avvattnat slam ut och eventuell biogas ut. För en fullständig balans för organiskt material och för kväve behövs också mätning av gasflödet från luftningsbassänger och denitrifieringsbassänger, så som diskuterats i avsnitt 5.1 En sak man behöver vara på sin vakt med är returströmmar. Leds dessa tillbaka till inkommande vatten före provtagaren så måste man också mäta eller uppskatta returströmmarnas påverkan.

5.3.1 Materialbalanser för organiskt material

Med data från tabell 5.1 gör vi nu en materialbalans för organiskt material för verk A.

En balans för organiskt material kräver att samma måttetal används för alla delströmmar. De måttetal som är aktuella är TOC och COD. TOC kan dock inte rekommenderas med tanke på de data som presenterats i avsnitt 4.2. Därtill saknas TOC-data för slam. COD-data för slam saknas också. Från verkets laboratorium finner vi att det finns data på VS i avvattnat rotat slam, 52 % av TS. Vi antar att 1 kg VS motsvarar 1,5 kg COD för rotat slam (avsnitt 4.3).

Vi är nu följande balans: COD in är tidigare beräknat till $1\,500$ kg/d = 548 ton/år. COD ut beräknar vi från data i tabell 5.1 till 65,7 ton. I slam-

met finns 205 ton TS/år, vilket med 52 % VS blir 107 ton VS, och med en antagen COD/VS-kvot på 1,5 motsvarar 160 ton COD. Organiskt material går också ut med biogasen. Metan har ett energiinnehåll på 10 kWh/Nm³. Med data i tabell 5.1 blir då energiinnehållet i gasen 121 000 m³ · 0,62 · 10 = 750 200 kWh. Ett kg COD motsvarar 3,5 kWh. COD i gasen är då 214 ton COD/år.

Balansen in-ut blir då 548 – 65,7 – 160 – 214,3 = 108 ton COD. En materialbalans in-ut för COD skall ge en differens eftersom en del organiskt material oxideras i den biologiska behandlingen. Denna differens är i princip lika med syreförbrukningen i det biologiska steget. I ett verk med rötning är det vanligt att mer organiskt material omsätts till biogas än vad som oxideras i den biologiska vattenbehandlingen.

Gör man en materialbalans över rötkammaren skall den i princip stämma eftersom vi kan mäta de tre strömmarna slam in, slam ut och biogas. Detta exemplifieras med data från verk A. Först måste vi ta fram data för flödena in och ut från rötkammaren samt TS och VS för dessa strömmar. Flödet in till och ut från rötkammaren är som årsmedel 17,3 m³/d. Råslammet har TS 4,9 % och VS är 70 % av TS. För rötslammet är motsvarande 3,4 % TS och VS 52 % av TS. Tyvärr saknas COD-data för slammet men vi antar att COD i råslammet är 1,7 kg COD/kg VS och i rötslammet 1,5 kg COD/kg VS. Vi gör nu en COD-balans för rötkammaren:

$$\text{COD in: } 17,3 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 365 \text{ d/år} \cdot 49 \text{ kg TS/m}^3 \cdot 0,70 \text{ kg VS/kg TS} \cdot 1,7 \text{ kg COD/kg VS} = 368 \text{ 200 kg COD}$$

$$\text{COD ut: } 17,3 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 365 \text{ d/år} \cdot 34 \text{ kg TS/m}^3 \cdot 0,52 \text{ kg VS/kg TS} \cdot 1,5 \text{ kg COD/kg VS} = 167 \text{ 500 kg COD}$$

$$\text{COD i gas: } 214 \text{ 300 kg COD (beräknat ovan)}$$

Balansen, in-ut för COD över rötkammaren blir nu 368 200 – 167 500 – 214 300 = –13 600 kg COD. Att balansen stämmer så pass bra beror på att exemplet är konstruerat men det finns flera exempel från reningsverk på tämligen goda balanser. Potentiella problem är gasflödesmätning, att ta ut representativa prov på slam, alltför få mätningar av TS och VS för att få goda genomsnittsvärden samt icke undersökta relationer mellan COD och VS. Tillför man slam från externa verk eller annat externt organiskt material direkt till rötkammaren måste detta givetvis vara med i balansen.

Referenser

AbwV (2014)

<http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/abwv/gesamt.pdf>

AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement) (2013).

Comparison between measurements of COD with classical method and with small scale sealed-tube method. Technical Study No1.

ASTM (2011) ASTM D6238-98(2011), Standard Test Method for Total Oxygen Demand in Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011,

Axén E och Morrison G (1994). Tillämpning av kvicksilverfri COD-analys inom VA-tekniken. Svenskt Vatten Utveckling rapport SVU 1994-02

Balmér P. och Hellström D. (2011) Nyckeltal för reningsverk – verktyg för effektivare resursanvändning. Svenskt Vatten utveckling Rapport 2011-15

Berglund D.T. (1963) Vattenhygien 19, 79–83

DEFRA (2007). <http://www.environment-agency.gov.uk/static/documents/Research/COD-215nov.pdf>

Dobbs R.A. och Williams R.T. (1963). Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. Anal Chem 35, 1064–1067

Geerdink R.B., Brouwer J och Epema O.J. (2009). A reliable mercury free chemical oxygen demand (COD) method. Anal.Methods 1, 108–114

Gryaab (2008). Provtagningar i referensområden 2006/2007. Hushållspillvatten Del 1. Gryaab-rapport 2008:6

Jönsson H., Baky A., Jeppsson U., Hellström D. och Kärrman E, (2005). Composition of urine, faeces, greywater and biowaste for utilisation in the URWARE model. Urban Water Management. Report 2005:6

Kepp U och Solheim O.E. (2000) Thermo dynamical assessment of the digestion process. Proceedings of 5th European Biosolids and Organic Residuals Conference, Wakefield 20th–22nd November 2000.

Livsmedelsverket (2014) http://www.livsmedelsverket.se/globalassets/matvanor-halsa-miljo/kostrad-matvanor/matvaneundersokningar/riksmaten_2010_20111.pdf?id=3588

Ødegaard, (1972). Kjemisk felling på eksisterende anlegg – Asker batteri – Fremdiftsrapport 1. NIVA-rapport O – 38/71

Bilaga 1. Några synpunkter på bestämning av COD i slam

Slam har höga koncentrationer av COD. För aktivt slam kan det röra sig om 2 000–20 000 mg/l, för förtjockade slam och för rötade slam om 30 000–70 000 mg/l och för avtattade slam är storleksordningen 200 000 mg/kg. VS-koncentrationen gånger 1,5 ger ett ungefärligt COD-värde (se avsnitt 4.3).

Det finns två principiella sätt att ta ut prov för analys; man kan torka slamprovet, mala det noga och väga in för analys, alternativt kan man homogenisera provet och successivt späda och homogenisera. Den absoluta mängden som oxideras vid analysen är liten och med tanke på att slam är ett mycket inhomogent material så krävs stor noggrannhet.

Zeig m.fl.(2012) undersökte råslam och bioavfall i olika blandningar. De använde dels homogenisering och successiva spädnings, dels frystorkning och invägning av det frystorkade provet. Värdena från de frystorkade proverna var 3–5 % lägre än resultaten för de ”våta” proven. Man kunde visa att detta berodde på avgång av flyktiga syror vid frystorkningen. Vid konventionell torkning vid 105° C hade differensen troligen varit större. Detta talar för att successiv spädnings med noggrann homogenisering är att föredra. Därtill förefaller det vid en subjektiv bedömning troligt att det är lättare att ta ut ett representativt prov på 2 eller 10 ml borde vara enklare än att väga in några få milligram.

Zeig m.fl. fick likvärdiga resultat med standardmetoden och med ampullmetoden. Då det i de flesta fall inte torde vara aktuellt att rutinemässigt göra COD-bestämningar på slam utan att med vissa mellan rum fastställa en relation mellan COD och VS så borde man med ett så besvärligt material som slam, kunna uppnå något säkrare bestämning med standardmetoden.

Relationen COD/VS i det råslamprov Zeig m.fl. undersökte var 1,62.

Referens

Zeig C., Kopf U., Schaum C., Cornel P. och Bauer K-H (2012). Ermittlung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) von Klärschlamm und Co-Substrat: Von der Probenvorbereitung zur Analyse Vom Wasser 110, 1, 1–30

Bilaga 2. Kvävebalans

Här beskrivs hur man kan upprätta en materialbalans för kväve. Det kväve som kommer in till ett reningsverk är i form av ammonium och organiskt bundet kväve. Vid den biologiska behandlingen hydrolyseras en stor del av det organiskt bundna kvävet till ammonium. I den biologiska delen kan sedan det organiska kvävet omvandlas till nitrat via nitrit. Nitratet kan sedan denitrifieras till kvävgas (en del av kvävet kan även avgå som kvävedioxid, lustgas). Denitrifikationen sker vanligen i en icke luftad del av aktivslambassängerna (denitrifikationsbassängen) men denitrifikation kan även till en del ske i luftningsbassängen eller i en särskild efterdenitrifikationsenhet. Vid en del verk sker denitrifikation genom behandling av rejektivatten. Det är inte helt lätt att mäta denitrifikationen. En möjlighet är att mäta flöden och kväveformer in till och ut från denitrifikationsenheten. Ett annat sätt är att upprätta en materialbalans. Vi gör det för Verk A som är beskrivet i rapportens avsnitt 5.2, med data i tabell 5.1 Tabell 5.1 återges nedan:

	Verk A	Verk B
Antal anslutna	10 000	50 000
Medeltillrinning m ³ /d	5 000	18 000
Medelkoncentration BOD ₇ in mg/l	132	138
Medelkoncentration BOD ₇ ut mg/l	9	8
Medelkoncentration COD in mg/l	280	290
Medelkoncentration COD ut mg/l	36	31
Medelkoncentration totalfosfor in mg/l	3,2	3,4
Medelkoncentration fosfor ut mg/l	0,38	0,25
Medelkoncentration totalkväve in mg/l	30	29
Medelkoncentration totalkväve ut mg/l	11	9,5
Slammängd ton TS/år	205	1 080
Fosfor i slam mg/kg TS	26 000	27 000
Kväve i slam mg/kg TS	41 000	42 000
Biogasproduktion m ³ /år	121 000	580 000
Metanhalt i biogas %	62	62

Kväve in: $10\,000\text{ m}^3/\text{d} \cdot 365\text{ d}/\text{år} \cdot 30\text{ g}/\text{m}^3/1\,000\text{ g}/\text{kg} = 109\,500\text{ kg N}/\text{år}$

Kväve i utgående vatten: $10\,000\text{ m}^3/\text{d} \cdot 365\text{ d}/\text{år} \cdot 11\text{ g}/\text{m}^3/1\,000\text{ g}/\text{kg} = 40\,150\text{ kg N}/\text{år}$

Kväve i slam: $205\text{ ton TS} \cdot 41\text{ g N}/\text{kg TS} = 8\,405\text{ kg N}/\text{år}$

Balansen in – ut blir: $109\,500 - 40\,150 - 8\,405 = 60\,945\text{ kg N}/\text{år}$.

Under förutsättning av att flödesmätning och analyser är korrekta så är denitrifikationen $60\,945\text{ kg}/\text{år}$ eller 56% . Kväveavskiljningen är högre $100 \cdot (109\,500 - 40\,150)/109\,500 = 63,3\%$, Kväveavskiljningen kan också beräknas från koncentrationerna av totalkväve in och ut eftersom flöden är desamma.

Att göra samma beräkning för Verk B är inte meningsfullt eftersom vi har indikationer (se avsnitt 5.2) på att flödesmätningen inte är korrekt.



Box 14057 • 167 14 Bromma
Tfn 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
svenskvatten@svenskvatten.se
www.svenskvatten.se