
Metan som kolkälla för denitrifikation - Studie av fördenitrifikationsprocess efter anaerob behandling i UASB- reaktorer

Methane as a carbon source for denitrification
- A study of a preanoxic denitrification process
after anaerobic treatment in UASB reactors

Maria Waller, AP/Linköpings Tekniska Högskola



Metan som kolkälla för denitrifikation

- Studie av fördenitrifikationsprocess efter anaerob behandling i UASB-reaktorer

Methane as a carbon source for denitrification
-A study of a preanoxic denitrification process after anaerobic treatment in UASB reactors

Maria Waller, AP/Linköpings Tekniska Högskola



Metan som kolkälla för denitrifikation

- Studie av fördenitrifikationsprocess efter anaerob behandling i UASB-reaktorer

Examensarbete

Avdelningen för teknisk biologi
Institutionen för fysik, kemi och biologi
Linköpings Tekniska Högskola

Utförd på:
Stockholm Vatten AB
Stockholm

Maria Waller

LiTH-IFM-EX—07/1750—SE
Handledare: Daniel Hellström
Examinator: Carl-Fredrik Mandenius
Linköping 2007

Abstract

The aim of this Master's thesis was to investigate the ability to use methane as a carbon source for denitrification in a biological treatment step of waste water. The work has been carried out at the pilot plant Sjöstadsverket in Henriksdal commissioned by Stockholm Vatten AB. The biological treatment step is designed as a preanoxic denitrification process with a recirculation flow. One advantage with a preanoxic denitrification process is that the organic matter can be used by the bacteria instead of adding an external carbon source. Methane dissolves in outgoing water that has been treated in Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactors (UASB reactors) which should be used as carbon source by denitrifiers. If the nitrate concentration was reduced more than possible by incoming concentration of COD the methane should have been consumed by denitrifiers, assuming that the system was tight and that the COD concentration was not affected by the methane concentration.

Concentrations of nitrogen and carbon were measured in the pilot plant between October 2006 and February 2007. A supplementary experiment was carried out in laboratory scale to determine the denitrification rate and to prove the influence by methane.

It was not possible to show that methane was used as a carbon source but there seems to be possibilities for it. There is obviously active biomass that perform denitrification in the process and it should not be eliminated that methane may have been the carbon source. Measurements of the methane concentration shows that it diminishes somewhere in the process which may be a consumption by denitrifying bacteria. The highest denitrification rate measured was $1,06 \text{ g}/(\text{day}\cdot\text{m}^2)$ at $20,6 \text{ }^\circ\text{C}$ in the pilot plant and $0,242 \text{ g}/(\text{day}\cdot\text{m}^2)$ at $16,2 \text{ }^\circ\text{C}$ in experiment F3:2.

Sammanfattning

Examensarbetets syfte var att undersöka möjligheten att använda metan som kolkälla för denitrifikation i biologisk rening av avloppsvatten. Arbetet utfördes vid försöksanläggningen Sjöstadsverket i Henriksdal på uppdrag av Stockholm Vatten AB. Den biologiska reningen är utformad som en fördenitrifikationsprocess med ett recirkulationsflöde. En fördel med fördenitrifikation är att det organiska material som naturligt finns i avloppsvattnet kan utnyttjas av denitrifierande bakterier istället för att tillsätta en extern kolkälla. I vatten som har behandlats i Upflow Anaerobic Sludge Blanket-reaktorer (UASB-reaktorer) löser sig metan, vilket borde kunna utnyttjas som kolkälla åt denitrifierande bakterier. Studiens tes var att om nitrathalten hade reducerats mer än vad som rimligen kunde ha gjorts med den befintliga kolkällan, det vill säga den ingående COD-halten, så borde metanet ha konsumerats av denitrifierarna, förutsatt att systemet hölls tätt och att metanet inte påverkade COD-halten.

Kväve- och kolhalter mättes i försöksanläggningen mellan oktober 2006 och februari 2007. Ett kompletterande batchförsök i laborationsskala gjordes för att bestämma denitrifikationshastigheten samt för att påvisa metanets inverkan på denna.

Slutsatsen är att det inte gick att påvisa att metan användes som kolkälla, men möjligheten verkar finnas. Det fanns dock denitrifikation i processen och det går inte att utesluta att metan var kolkällan. Metanmätningar visade att metan försvann någonstans i processen, vilket skulle kunna vara en konsumtion av denitrifierande bakterier. Den högsta denitrifikationshastigheten som uppmättes var $1,06 \text{ g}/(\text{dygn} \cdot \text{m}^2)$ vid $20,6 \text{ }^\circ\text{C}$ i försöksanläggningen och $0,242 \text{ g}/(\text{dygn} \cdot \text{m}^2)$ vid $16,2 \text{ }^\circ\text{C}$ i batchförsök F3:2.

Förord

Det här examensarbetet har utförts vid försöksanläggningen Sjöstadsverket i Henriksdal på uppdrag av Stockholm Vatten AB med Daniel Hellström som handledare. Examensarbetet ingår i ett projekt där olika vattenreningsmodeller testas och utvärderas i syfte att bygga ett lokalt reningsverk i Hammarby Sjöstad. Projektet är ett samarbete mellan Stockholm Vatten AB, AnoxKaldnes och högskolor. Examensarbetet omfattar 20 högskolepoäng och är det avslutande momentet för civilingenjörsprogrammet i teknisk biologi vid Linköpings Tekniska Högskola där Carl-Fredrik Mandenius har varit examinator. Arbetet är utfört mellan september 2006 och mars 2007.

Jag vill rikta ett stort tack till hela projektgruppen; min handledare Daniel Hellström för ett bra handledarskap och stöd under arbetets gång, Lars-Erik Olsson på AnoxKaldnes för information om linjens utformning, Jessica Bengtsson på AnoxKaldnes som har hjälpt mig med försöket i laborationsskala samt alla som hjälpt mig med praktiska göromål på Sjöstadsverket! Tack även till personalen på Torsgatans laboratorium som har analyserat mina prover. Ett speciellt tack till Er andra examensarbetare och praktikanter som har förgyllt exjobbtiden!

Stockholm, Mars 2007

Maria Waller

Innehåll

1	Inledning	11
1.1	Bakgrund	11
1.1.1	Hammarby Sjöstadsprojektet	11
1.1.2	Mål gällande vatten och avlopp för Hammarby Sjöstad	11
1.1.3	Sjöstadsverket.....	11
1.1.4	Utgångspunkt för studien	12
1.2	Syfte och frågeställningar	12
1.3	Metod.....	12
1.4	Avgränsningar	13
2	Teori	15
2.1	Anaerob avloppsvattenrening	15
2.2	Biologisk kväverening	15
2.3	Nitrifikation	15
2.3.1	Nitritackumulation	16
2.4	Denitrifikation	17
2.4.1	Denitrifikationshastighet	17
2.4.2	Specifik denitrifikationshastighet.....	18
2.4.3	Belastning.....	18
2.5	För- och efterdenitrifikation	19
2.5.1	Fördelar med fördenitrifikation	20
2.6	Val av kolkälla.....	20
2.6.1	Kolkälla i fördenitrifikation	20
2.7	Recirkulation	20
2.8	Metan som kolkälla	21
2.8.1	Mikroorganismer som kan använda metan	21
2.9	Tidigare försök att använda metan som kolkälla vid denitrifikation.....	21
2.9.1	Försök 1 – Biogas som kolkälla	21
2.9.2	Försök 2 – Utveckling av försöket med biogas som kolkälla	22
2.9.3	Försök 3 – Denitrifikation med låg andel löst syre närvarande	22
2.9.4	Försök 4 – Denitrifikation i anoxisk miljö.....	23
2.9.5	Försök 5 – Denitrifierande bakterieart från anoxiska sediment	23
2.10	Sammanställning av denitrifikationshastigheter från tidigare studier	24
2.11	Mekanism	24
3	Anläggningsbeskrivning	27

3.1	Linje 4.....	27
3.2	Försedimentering.....	28
3.3	Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB).....	28
3.4	Biologisk polering.....	28
3.4.1	Bärrmaterial.....	31
3.5	Rening nedströms biologiska poleringen.....	32
4	Material och metoder	33
4.1	Flöden i biologiska poleringen.....	33
4.2	Provtagning.....	33
4.2.1	Dygnsprovtagare.....	34
4.3	Provtagningsparametrar.....	34
4.3.1	Kväve.....	34
4.3.2	COD.....	35
4.3.3	TOC och DOC.....	35
4.3.4	Alkalinitet.....	35
4.3.5	Syre.....	35
4.3.6	Temperatur och pH.....	35
4.3.7	Redoxpotential.....	35
4.3.8	Metan.....	36
4.3.9	Felkällor.....	37
4.4	Bestämning av denitrifikationshastighet i laborationsskala.....	37
5	Resultat	39
5.1	Flöden.....	39
5.1.1	Belastning.....	41
5.1.2	Temperatur och pH.....	41
5.2	Kväve.....	42
5.2.1	Totalkväve.....	45
5.2.2	Ammoniumkväve.....	46
5.2.3	Nitrat- och nitritkväve.....	47
5.3	COD.....	48
5.3.1	Nitratreduktion kopplad till COD.....	49
5.4	Metanhalter.....	50
5.4.1	Nitratreduktion kopplad till metan.....	51
5.5	Redoxpotential och alkalinitet.....	52
5.6	Denitrifikationshastighet.....	52
5.7	Denitrifikationshastighet i batchförsök.....	53

5.7.1	Nitrat- och nitritkväve	55
5.7.2	COD	57
5.7.3	Resultatsammanfattning denitrifikationshastighet	57
6	Diskussion	59
6.1	Rekommendationer för fortsatta studier	59
7	Slutsatser	61
8	Referenser	62

Bilagor

Bilaga 1: Ordlista

Bilaga 2: Mätdata från Sjöstadsverkets analyser

Bilaga 3: Mätdata från Torsgatans analyser

Bilaga 4: Metanmätning

Bilaga 5: Mätdata från metananalyser

Bilaga 6: Bestämning av denitrifikationshastighet i laborationsskala

Bilaga 7: Koncentration av COD_{löst} per timme i försök F2

Bilaga 8: Koncentration av COD_{löst} per timme i försök F3

Bilaga 9: Koncentration av COD_{löst} per timme i försök F4 *

Bilaga 10: Mätdata utgående linje 4

Tabellförteckning

Tabell 1: Sammanställning av denitrifikationshastigheter som uppnåtts i tidigare beskrivna försök.....	24
Tabell 2: Fysikaliska data för biologiska poleringen	28
Tabell 3: Data för bärrmaterial i biologiska poleringen	32
Tabell 4: Redoxpotential	36
Tabell 5: Provtagningsparametrar	36
Tabell 6: Analyser som utförts vid Torgatans laboratorium (Stockholm Vatten AB, 2006) respektive Sjöstadsverkets laboratorium.....	36
Tabell 7: Periodindelning efter börvärden för recirkulationsflöde.....	40
Tabell 8: Systemets flödeskonfiguration under försöksperioden.....	41
Tabell 9: Belastning tot-N och COD _{tot} på biologiska poleringen för period 1, 2 och 3 baserat på data från Sjöstadsverket.....	41
Tabell 10: Koncentrationer av tot-N, NH ₄ -N, COD _{tot} , COD _{löst} samt temperaturen i inkommande vatten till biologiska poleringen.....	43
Tabell 11: Koncentration av tot-N, NH ₄ -N samt NO ₃ -N för denitrifikations- och nitrifikationstanken (Analyser från Torsgatan).....	44
Tabell 12: Reduktionsgrad för tot-N över biologiska poleringen. (Analyser från Torsgatan). 46	
Tabell 13: Reduktionsgrad för NH ₄ -N över nitrifikationstanken	46
Tabell 14: Inkommande och utgående mängd NO ₃ -N per timme för denitrifikationstanken, bildningshastighet för NO ₃ -N i nitrifikationen samt nitratreduktion i denitrifikationen	47
Tabell 15: Inkommande och utgående mängd COD _{tot} , respektive COD _{löst} per timme för denitrifikationstanken. I parentes redovisas mängden per timme då vattnet har lämnat biologiska poleringen via nitrifikationstanken.....	48
Tabell 16: Reduktionsgrad för COD _{tot} och COD _{löst} för denitrifikationstanken. I parentes redovisas reduktionen om vattnet lämnade biologiska poleringen via nitrifikationstanken. ...	49
Tabell 17: Mängd förbrukad COD per mängd förbrukad NO ₃ -N i denitrifikationen.....	50
Tabell 18: Resultat från metanmätningar	51
Tabell 19: Recirkulationsflöde (dygnsmedelvärde) och denitrifikationshastighet	53
Tabell 20: Översikt för batchförsöken	54
Tabell 21: Denitrifikationshastighet (g/(dygn*m ²)) i respektive försök	57

Figurförteckning

Figur 1: Efterdenitrifikation	19
Figur 2: Fördenitrifikation.....	19
Figur 3: Processöversikt linje 4.....	27
Figur 4: Vattnets väg genom systemet då recirkulationsflödet är mellan 0,5 m ³ /h och 2 m ³ /h (Bild av L-E. Olsson, 2006)	29
Figur 5: Schematisk bild över vattnets väg genom systemet då recirkulationsflödet är mellan 0,5 m ³ /h och 2 m ³ /h.....	30
Figur 6: Vattnets väg genom systemet då recirkulationsflödet är mellan 2 m ³ /h och 5 m ³ /h (Bild av L-E. Olsson, 2006)	30
Figur 7: Schematisk bild över vattnets väg genom systemet då recirkulationsflödet är mellan 2 m ³ /h och 5 m ³ /h.....	31
Figur 8: Bärarmaterial för denitrifikationstanken till vänster och för nitrifikationstanken till höger (AnoxKaldnes, 2004)	31
Figur 9: Provtagningspunkter i försöket.....	34
Figur 10: Principskiss av försöksuppställning för batchförsök i laborationsskala.....	38
Figur 11: Driftläge A.....	39
Figur 12: Driftläge B.....	40
Figur 13: Temperaturvariationer i vatten utgående från UASB 2 under försöksperioden.....	42
Figur 14: Koncentration av NH ₄ -N- samt NO ₂₊₃ -N i denitrifikations- samt nitrifikationstank (Analyser från Torsgatan)	45
Figur 15: Försöksuppställningen i gasmätarhuset.....	54
Figur 16: Reduktion av totalt nitrat- samt nitritkväve per timme i försök F2.....	55
Figur 17: Reduktion av totalt nitrat- samt nitritkväve per timme i försök F3.....	56
Figur 18: Reduktion av totalt nitrat- samt nitritkväve per timme i försök F4.....	56

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Avloppsvatten består av klosettavlopp, bad-, disk- och toalettavlopp samt dagvatten. Varje person använder i genomsnitt 190 l vatten per dygn för hushållsändamål (Persson & Nilsson, 2004). Detta gör att behovet av effektiv avloppsvattenrening är stort. Sedan 1980-talet har allt större fokus satts på kväverening, då kraven på de kommunala reningsverken ökade (Persson & Nilsson, 2004). Kvävet i det kommunala avloppsvattnet förekommer främst som ammoniumjoner. Utsläpp av kväve till sjöar och vattendrag gör att risken för eutrofiering ökar (Carlsson & Hallin, 2000). Nitrifierande bakterier omvandlar ammonium till nitrat, vilket är växternas huvudsakliga kvävekälla (Campbell, Reece, Mitchell & Taylor, 2003). Utsläpp av kväve till sjöar och vattendrag gör att risken för eutrofiering ökar (Carlsson & Hallin, 2000).

1.1.1 Hammarby Sjöstadsprojektet

Stadsdelen Hammarby Sjöstad är ett av Stockholms största pågående stadsbyggnadsprojekt som byggs med miljöfokus och planeras stå färdigt år 2015. När Sjöstaden är fullt utbyggd kommer det att finnas 10000 lägenheter för drygt 20000 invånare och totalt kommer ca 30000 personer att bo och arbeta i området. Hammarby Sjöstad ska uppnå vissa mål enligt ett miljöprogram som beslutats politiskt. En boendemiljö ska skapas som bygger på hållbar resursanvändning. Bland annat ska byggnaden av stadsdelen vara dubbelt så bra vad det gäller miljöpåverkan jämfört med normal nybyggnation, avfallet ska sorteras och återvinnas i största möjliga omfattning och vatten och avlopp ska vara så rent och effektivt som möjligt. Avloppsvattnet renas i Henriksdals reningsverk och slammet tas omhand och rötas till biogas. Värmen i det renade avloppsvattnet återvinns som fjärrvärme i områdets fjärrvärmeverk. Miljötänkandet ska präglade den som bor i Sjöstaden och kretsloppslösningen i Hammarby Sjöstad har fått namnet Hammarbymodellen. (Markkontoret Stockholms Stad, 2006; Hammarby Sjöstad, 2006-10-19)

1.1.2 Mål gällande vatten och avlopp för Hammarby Sjöstad

De miljömål som Stockholms Stad har satt upp för Hammarby Sjöstad och som berör vatten och avlopp är (Stockholm Vatten AB, 2000):

- Vattenförbrukningen ska halveras till 100 liter per person och dygn.
- Kväveinnehållet i det renade avloppsvattnet ska inte överstiga 6 mg/l och fosforinnehållet ska inte överstiga 0,15 mg/l.
- 95 % av fosfor i BDT-vatten, urin och fekalier ska återföras till jordbruket.
- Avloppsvattnets innehåll av tungmetaller och andra miljöskadliga ämnen ska halveras.
- Dränvatten ska kopplas till vattennätet.
- Avloppsledningar ska vara helt täta.
- Allt dagvatten ska tas omhand lokalt.

1.1.3 Sjöstadsverket

För att nå miljömålen för Hammarby Sjöstad sker förberedelser för att bygga ett lokalt reningsverk för stadsdelen. De uppställda miljömålen resulterade i att nya processlösningar utvärderas under ett antal år i försöksanläggningen Sjöstadsverket. Projektet sker således i två etapper där resultaten från etapp 1 skall utgöra beslutsunderlag för om och hur ett lokalt reningsverk ska konstrueras.

Försöksanläggningen består av både aeroba och anaeroba processlinjer för avloppsvattenrening. Den här rapporten behandlar linje 4 som är en anaerob linje där nedbrytningen sker i två stycken Upflow Anaerobic Sludge Blanket-reaktorer (UASB-reaktorer). UASB-systemet har varit i drift sedan 2003 med en fungerande biologisk process och kontinuerlig produktion av metan. En nackdel vid anaerob behandling av hushållsspillvatten är emellertid att en relativt stor andel metan löser sig i vattenfasen och därmed blir en potentiell miljöbelastning (Brown, 2006). En möjlig teknik för att reducera metaninnehållet är att leda utgående vatten från UASB-reaktorerna till en fördenitrifikationsprocess och där använda metanet som kolkälla för kväverening.

1.1.4 Utgångspunkt för studien

Då examensarbetet startade hade linje 4 nyligen byggts om från att tidigare ha tillämpat kväverening med efterdenitrifikation (där extern kolkälla i form av acetat periodvis doserats till denitrifikationssteget), till den nuvarande fördenitrifikationen med recirkulation. Det finns flera fördelar med att låta denitrifikationstanken ligga före nitrifikationstanken, bland annat att det organiska material som naturligt finns i avloppsvattnet kan utnyttjas av denitrifierande bakterier istället för att tillsätta en extern kolkälla. Då det primära syftet med ombyggnaden var att studera möjligheten att använda metan som kolkälla för denitrifikation gjordes ingen förändring av det befintliga utloppet från processen, det vill säga utloppet går från denitrifikationstanken istället för nitrifikationstanken. I utgående vatten från UASB-reaktorerna finns metan, vilket borde kunna utnyttjas som kolkälla åt denitrifierande bakterier. Dessutom minskas då utsläppet av metan till recipienten, något som är positivt för miljön. Syftet med ombyggnaden är att systemet ska vara tätt mellan mixertankens¹ utlopp och denitrifikationstanken, vilket gör att metanet följer med vattnet in till denitrifikationstanken.

1.2 Syfte och frågeställningar

Syftet med examensarbetet var att undersöka möjligheten att använda metan som kolkälla för denitrifikation. Följande frågeställningar har varit utgångspunkter för studien:

- Är det möjligt att använda metan som kolkälla för denitrifikation?
- Hur stor andel av metanet används som kolkälla?
- Hur stor är denitrifikationshastigheten?

1.3 Metod

Provtagning har skett två gånger i veckan vid tre provtagningspunkter i linjen (se figur 9). Både stickprov och dygnsprov har tagits. Genom att jämföra massbalanser mellan in- och utlopp har slutsatser kunnat dras om bakterierna kunde använda metanet som kolkälla. Om nitrathalten har reducerats mer än vad som rimligen kan ha gjorts med den befintliga kolkällan, det vill säga den ingående COD-halten, så borde metanet ha konsumerats av bakterier, förutsatt att systemet var tätt och att metanet inte påverkar COD-halten. Även metanhalten mättes i början och i slutet av försöksperioden. För att bestämma denitrifikationshastigheten kompletterades provtagningen i försöksanläggningen med ett försök i laborationsskala. Laboratorieförsöken användes även för att se till att endast metan användes som kolkälla (bortsett från biofilmen).

¹ Namnet mixertank är ett aningen missvisande ord för komponenten, det är snarare en flödesfördelningskammare som möjliggör olika belastningar på respektive reaktor.

Litteraturstudier och rapportskrivning har skett parallellt med utförandet av analyser och försök, eftersom det var viktigt att snabbt komma igång med provtagningen. Orsaken till detta är att metanutnyttjande bakterier tillväxer långsamt vilket gör att systemet tar lång tid att stabilisera (Casey, 1997; Metcalf & Eddy, 2003).

1.4 Avgränsningar

Studien omfattar den biologiska poleringen i linje 4 på Sjöstadsverket. Därmed behandlas inte stegen före och efter mer än översiktligt i den här rapporten. Det är i första hand kväve- och kolhalter som har mätts och analyseras. Typning av biomassan i tankarna utförs inte, utan endast konstaterande om bakteriernas förmåga att konsumera metan. Temperatur och pH anpassas efter vad processen kräver. Tidigare studier av linje 4 har gjorts av Gannholm (2005) och Jansson (2006), vilka ger en beskrivning av hela linjen. Som hjälpmedel vid läsning av rapporten finns en ordlista i bilaga 1.

2 Teori

2.1 Anaerob avloppsvattenrening

I den anaeroba reningsprocessen bryts organiska kolföreningar ner till metan, koldioxid, cellmassa och vatten med hjälp av bakterier. De organiska föreningarna i avloppsvattnet är bakteriernas kolkälla och nedbrytningen sker under syrefria förhållanden. Denna process brukar användas då vattnet innehåller höga halter av organiskt material samt vid stabilisering av slam. Metangasen som bildas är färglös, luktlös och mycket energirik. Denna kan lagras och utnyttjas senare till skillnad mot produkterna vid aerob rening där den mesta energin omvandlas till värme vid nedbrytningen. Dessutom bildas mindre slam, vilket ger lägre hanteringskostnader. (Persson & Nilsson, 2004)

Metanbildandet sker med hjälp av metanogener, det vill säga metanbildande bakterier, i en process som kallas metanogenes. Metanogener är anaerobt heterotrofa (Metcalf & Eddy, 2003). Vid den anaeroba nedbrytningen av organiskt material bildas en blandning av metan och koldioxid, så kallad biogas. Biogasen kan bland annat användas direkt som bränsle för el- och värmeproduktion eller rensas/uppgraderas till fordonsgas (biometan), vilken består av ca 97 % metan och ca 3 % koldioxid (Aga, 2006-09-28).

2.2 Biologisk kväverening

Kväve i kommunalt reningsvatten förekommer främst i form av ammonium eller ämnen som bryts ner till ammonium, till exempel proteiner och urinämne (Persson & Nilsson, 2004). Kommunalt avloppsvatten innehåller i genomsnitt ca 35 mg/l totalt kväve (Bitton, 1999). Avloppsvattnet från Hammarby Sjöstad skiljer sig från vanligt kommunalt avloppsvatten genom att det inte innehåller något dagvatten, utan består av endast BDT- och svartvatten. Det har därför lite högre koncentration av organiskt material och näringsämnen. För att vattnet som släpps ut till recipienten inte ska innehålla höga kvävehalter kan ett biologiskt reningssteg användas. Nitrifikation och denitrifikation tillsammans omvandlar kväveföreningar till kvävgas, vilket minskar belastningen av kväve till vattendragen. Totalt förbrukar processen alkalinitet. Kvävereduktion sker även i form av assimilation, det vill säga mikroorganismerna tar upp kväve (som nitrat eller ammonium) vid bildandet av ny biomassa (Persson & Nilsson, 2004).

2.3 Nitrifikation

I nitrifikationsprocessen omvandlar nitrifierande bakterier, som är aerobt autotrofa, ammonium till nitrat via nitrit enligt reaktion 1.

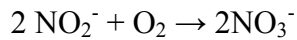


Reaktion 1: Total nitrifikationsreaktion

Reaktion 1 motsvaras av två delreaktioner: Reaktion 2 som vanligen utförs av *Nitrosomonas* och reaktion 3 som oftast utförs av *Nitrobacter*.



Reaktion 2: Delreaktion 1 i nitrifikation



Reaktion 3: Delreaktion 2 i nitrifikation

Detta sker i syrerika miljöer och fungerar bäst vid pH 7,5-8,0. Nitrifikation är en surgörande process och under 6,8 sjunker nitrifikationshastigheten kraftigt (Metcalf & Eddy, 2003). Beroende på avloppsvattnets alkalinitet och processutformning kan lut behöva tillsättas för att hålla ett bra pH-värde. Nitrifikation kräver låga halter av organiskt material och en hög slamålder för att fungera (Persson & Nilsson, 2004).

Tillväxten av nitrifierande bakterier är starkt temperaturberoende. De tillväxer långsamt, särskilt vid låga temperaturer. *Nitrobacter* tillväxer snabbare än *Nitrosomonas* (Casey, 1997). Tillväxten av *Nitrosomonas* är därför hastighetsbegränsande, vilket gör att nitrithalten sällan är höga i nitrifikationen. Halter av löst syre under 1 mg/l gör att tillväxthastigheten av *Nitrosomonas* sjunker (Casey, 1997). Beroende på sommar- eller vintertemperatur kan nitratproduktionen variera mellan 20 och 80 g NO₃-N per kg suspended solids (SS) och dag (Kemira Kemi AB, 1990). För att öka produktionen då temperaturen är låg kan bakterieantalet ökas genom att öka slamåldern. Faktorer som styr nitrifikationshastigheten är (Bitton, 1999):

- *NH₄⁺/NO₂⁻-koncentrationen* – tillväxten av *Nitrosomonas* och *Nitrobacter* följer Monods modell och styrs av koncentrationen av NH₄⁺ respektive NO₂⁻
- *Syrekoncentrationen* – bör inte understiga 2 mg/l för en aktivslamprocess
- *Temperaturen* – bör ligga runt 15-30 °C, optimal temperatur är 30 °C
- *pH* – pH sjunker med nitrifikationen
- *Alkaliniteten* - nitrifikationen förbrukar 7,14 g alkalinitet (som CaCO₃) per g oxiderat ammoniumkväve (Metcalf & Eddy, 2003)
- *BOD/TKN-förhållande* – antalet nitrifierare sjunker då BOD/TKN-kvoten ökar, kvoten ligger under 3 i ett separat nitrifikationssteg
- *Toxiska ämnen som kan inhibera processen* – nitrifierare är känsliga för toxiska ämnen som cyanid, fenol, aniliner och tungmetaller

2.3.1 Nitritackumulation

Vid högt pH förskjuts balansen mellan ammonium och ammoniak åt höger, se reaktion 4. Det påverkar nitrifikationen eftersom ammoniakhalten hämmar de nitritoxiderande mikroorganismerna. Vid pH 9,25 står reaktionen i jämvikt. (Metcalf & Eddy, 2003) Då den andra delreaktionen i nitrifikationen, det vill säga nitritoxidationen, inhiberas kan nitritackumulation uppstå, vilket är ett välkänt fenomen. En studie av en luftad biofilmsreaktor med autotrof nitrifierande biofilm visar att nitritoxidationen hämmas helt då ammoniakkoncentrationen överstiger 0,2 mg N/l (Kim et al., 2003).

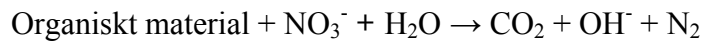


Reaktion 4: Balans mellan ammonium och ammoniak i vattenlösning

Temperatur och pH i nitrifikationstanken bestämmer koncentrationsförhållandet mellan fri ammoniak och ammonium. Fri ammoniak i vattnet inhiberar både ammoniumoxiderande och nitritoxiderande bakterier. Dock är de nitritoxiderande bakterierna mer känsliga för ammoniakkväve än de ammoniumoxiderande. Den fria ammoniakhalten måste därför hållas låg i en nitrifikationstank för att undvika nitritackumulation. Temperatur och pH är således också viktiga parametrar som kan påverka nitritackumulation. (Kim, Lee & Keller, 2006)

2.4 Denitrifikation

I denitrifikationsprocessen reducerar denitrifierande bakterier, som är fakultativt heterotrofa, nitrat till kvävgas enligt reaktion 5. För att detta ska kunna ske krävs energi, som fås från organiskt material. Vanliga denitrifierare är *Achromobacter*, *Pseudomonas* och *Alcaligenes*. (Metcalf & Eddy, 2003; Casey, 1997) Denitrifierare gynnas av enkla, lättomsättbara kolföreningar (Carlsson & Hallin, 2000).



Reaktion 5: Denitrifikationsreaktion

Denitrifikationsprocessen är anoxisk, det vill säga inget fritt syre finns närvarande, utan endast syre som är bundet kemiskt. Fakultativt anaeroba bakterier kan använda syre, nitrat eller svavel som elektronacceptor. I sista hand väljer de svavelföreningar. Fritt syre är det oxidationsmedel som ger störst energiutbyte som kan användas av denitrifierande mikroorganismer och därför är det viktigt att inget fritt syre får finnas närvarande för att bakterierna istället ska välja syre bundet till kväve i form av nitrat. I denitrifikationen agerar både nitrat och dess reducerade former som elektronacceptorer vilket resulterar i en stegvis reduktion, se reaktion 6. Kvävgas har låg löslighet i vatten och bubblar ofta upp till ytan och läcker ut till luften. (Metcalf & Eddy, 2003; Casey, 1997) Vid låg COD/NO₃⁻-kvot, lågt pH och kort uppehållstid för biomassan (SRT) kan ofullständig kvävereduktion ske och luftföroreningen N₂O bildas, vilket inte är önskvärt (Bitton, 1999). De så kallade NO_x-gaserna (NO och N₂O) spelar en stor roll i bildandet av marknära ozon (Wikipedia, 2006-10-05). N₂O är också en växthusgas. Nitritackumulering är sällsynt i samband med denitrifikation, men har observerats i en studie av Her och Huang (1995) då nitrit ackumulerades i ett batchförsök när kolkällan blev otillräcklig.



Reaktion 6: Stegvis reduktion av nitrat

I denitrifikationen krävs en kolkälla som kan tillsättas externt i form av till exempel metanol eller internt via avloppsvattnet. Den vanligaste externa kolkällan är metanol på grund av att den är billig. Det går även att använda etanol, acetat och stärkelse. (Metcalf & Eddy, 2003; Persson & Nilsson, 2004)

2.4.1 Denitrifikationshastighet

Denitrifikationshastighet definieras som den mängd nitrat som åtgår per mängd flyktigt suspenderat material (Volatile Suspended Solids, VSS). För biofilmsprocesser anges istället hastigheten per ytenhet bärrmaterial och tid och beräknas enligt ekvation 1.

$$\text{DNR} = \text{NO}_3\text{-N}_{\text{red}}/\text{A}$$

$$\begin{aligned} \text{DNR} &= \text{denitrifikationshastighet, g/(dygn}\cdot\text{m}^2) \\ \text{NO}_3\text{-N}_{\text{red}} &= \text{avlägsnat nitratkväve, g/dygn} \\ \text{A} &= \text{bärrmaterial, m}^2 \end{aligned}$$

Ekvation 1: Denitrifikationshastighet i biofilmsprocesser

Faktorer som styr denitrifikationshastigheten är (Bitton, 1999; Casey, 1997):

- *NO₃⁻-koncentrationen* - tillväxten av denitrifierare följer Monods modell och styrs av nitratkoncentrationen
- *Anoxiska förhållanden*
- *Temperaturen* – bör ligga över 5 °C, temperaturer ända upp till 50 °C ökar tillväxthastigheten av denitrifierande organismer, vilket i sin tur ökar denitrifikationshastigheten
- *pH* – ökar med denitrifikationen
- *Alkaliniteten* - denitrifikationen producerar 3,57 g alkalinitet (som CaCO₃) per g reducerat nitratkväve (Metcalf & Eddy, 2003)
- *Organiskt material* – kolkälla som elektrondonator måste närvara
- *Spårmetaller* – molybden och selen stimulerar processen
- *Toxiska ämnen* - kan inhibera processen

Denitrifikationshastigheten är liksom hastigheten för nitrifikationen temperaturberoende, fast inte i lika stor utsträckning (Kemira Kemi AB, 1990). pH kan variera mellan 6,0 och 8,0 innan denitrifikationshastigheten påverkas (Casey, 1997). Löst syre i vattnet kan inhibera nitratreduktionen genom att undertrycka det enzym som reducerar nitrat. Redan vid 0,2 mg/l inhiberas denitrifikationen för en *Pseudomonas*-kultur (Metcalf & Eddy, 2003). Vid en syrekonzentration på 0,3-1,5 mg/l kan denitrifikationen upphöra i aktivslamanläggningar (Casey, 1997).

2.4.2 Specifik denitrifikationshastighet

Specifik denitrifikationshastighet (SDNR) är ett annat mått på hur stor andel nitrat som åtgått i processen normaliserat mot koncentrationen av den biomassa som kommer från inkommande avloppsvatten samt det slam som återanvänds i processen (Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS) (Metcalf & Eddy, 2003). SDNR kan användas för att designa processen efter varierande halt COD i inkommande vatten. Den specifika denitrifikationshastigheten beräknas enligt ekvation 2. Metcalf och Eddy (2003) har sammanställt tidigare studier med fördenitrifikation i fullskalanläggningar som visar att den specifika denitrifikationshastigheten varierar mellan 0,04 och 0,42 g NO₃-N/(g MLVSS * dygn). Dock anges inget temperaturintervall för dessa.

$$SDNR = NO_r / (V_{nox} * MLVSS)$$

SDNR = specifik denitrifikationshastighet, (g NO₃-N)/(g MLVSS * dygn)

NO_r = avlägsnat nitrat, g/dygn

V_{nox} = volymen för denitrifikationstanken, m³

MLVSS = koncentration av mixed liquor volatile suspended solids, mg/l

Ekvation 2: Specifik denitrifikationshastighet (Metcalf & Eddy, 2003)

2.4.3 Belastning

Belastning beskriver hur mycket av ett ämne som systemet tar emot per tid- och volymenhet och beräknas enligt ekvation 3.

$$\text{Belastning} = Q \cdot C / V$$

Q = flöde (m³/dygn)

C = koncentration av det aktuella ämnet (kg/m³)

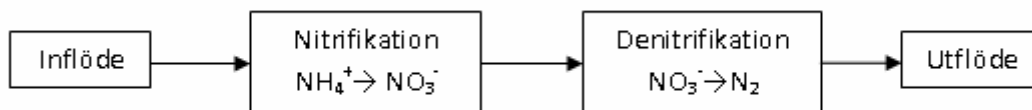
V = vätskevolym (m³)

Ekvation 3: Belastning (Gannholm, 2005)

2.5 För- och efterdenitrifikation

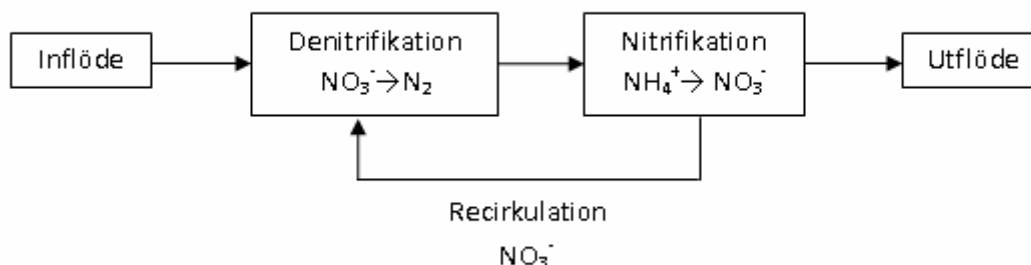
Det finns två sätt att utnyttja nitrifikation och denitrifikation. Det ena är fördenitrifikation (preanoxisk) och innebär att denitrifikationen kommer före nitrifikationen och det andra är efterdenitrifikation (postanoxisk), vilket innebär vice versa. Efter det steg som är sist i respektive fall återförs en viss del slam för att hålla den biologiska aktiviteten vid liv. Man kan också kombinera för- och efterdenitrifikation genom att ha ett extra denitrifikationssteg efter fördenitrifikationsprocessen. Vid efterdenitrifikation, se figur 1, såväl som vid fördenitrifikation krävs hög slamålder, låg halt av organiskt material samt syre i nitrifikationstanken (D. Hellström, personlig kommunikation, 2006-11-06).

Nitrifikationstanken bör ha kraftig omrörning, vilket kan fås med hjälp av luftning. Luftning för att ge nitrifikationen tillräckligt med syre är energikrävande. Till efterdenitrifikationstanken behöver kolkälla tillsättas. (Metcalf & Eddy, 2003; Persson & Nilsson, 2004)



Figur 1: Efterdenitrifikation

I fördenitrifikationsprocessen, se figur 2, utnyttjas det befintliga organiska materialet i avloppsvattnet. När vattnet går in i nitrifikationstanken är kravet på låg halt av organiskt material uppfyllt och nedbrytningen av det organiska materialet fortsätter. Det gör att nitrifikationen kan omvandla ammonium till nitrat. Eftersom nitrat behövs för att denitrifikationen ska fungera recirkuleras systemet så att nitrat från nitrifikationstanken går tillbaka till denitrifikationstanken. (Metcalf & Eddy, 2003)



Figur 2: Fördenitrifikation

2.5.1 Fördelar med fördenitrifikation

Det finns flera fördelar med att använda fördenitrifikation. Exempelvis behöver kolkälla vanligtvis inte tillsättas externt, alkalinitet produceras innan nitrifikationen och luftningskostnader besparas, eftersom en del av avloppsvattnets organiska material förbrukas i denitrifikationstanken. Ytterligare en fördel är att risken för avdrivning av flyktiga organiska ämnen minskas, då de bryts ner i denitrifikationstanken. Det som istället talar för efterdenitrifikation är att det ger bättre kvävereduktion. (Metcalf & Eddy, 2003; Persson & Nilsson, 2004) En genomsnittlig kvalitet som kan uppnås med fördenitrifikation är 4-10 mg kväve/l för ”normala” kommunala spillvatten (Hallin, 1991).

2.6 Val av kolkälla

För att reducera kväve från avloppsvatten som inte innehåller tillräckliga mängder organiskt kol för denitrifikation behöver en extern kolkälla tillsättas (Metcalf & Eddy, 2003). Valet av kolkälla avgör denitrifikationshastigheten och sammansättningen av denitrifierande bakterier. Även om en fördenitrifikationsprocess får kolkälla via avloppsvattnet kan en extern kolkälla behöva tillsättas för att öka denitrifikationshastigheten. Ättiksyra ger normalt de högsta denitrifikationshastigheterna, vilket beror på att ättiksyra är så lättnedbrytbart. Trots det är metanol och etanol de mest använda kolkällorna. Den ideala kolkällan ska öka denitrifikationshastigheten, ha kort tillväxningsperiod, vara billig, inte bidra till kraftig slamproduktion och ska helst påverka den befintliga bakteriesammansättningen så lite som möjligt (Carlsson & Hallin, 2000).

2.6.1 Kolkälla i fördenitrifikation

Mot bakgrunden att det i ett anaerobt nedbrytningssteg bildas metan och det faktum att extern kolkälla är dyrt att tillsätta är tanken att det metan som redan produceras på plats ska kunna användas till denitrifikationen. Dessutom har det visat sig att en betydande del av det metan som bildas i ett anaerobt nedbrytningssteg löser sig i utgående vatten, vilket gör att det är av stort intresse att tillvarata metanet (Brown, 2006). Om det verkligen kan fungera i en fullskalig anläggning är ännu osäkert, men flera försök i laborationsskala finns dokumenterade, se avsnittet ”Metan som kolkälla” nedan.

2.7 Recirkulation

Vid fördenitrifikation recirkuleras vattnet till nitrifikationen för att öka reningsgraden. Allt vatten kan dock inte recirkuleras varför reningsgraden inte blir lika hög som vid efterdenitrifikation (Carlsson & Hallin, 2000). Recirkulationsgraden är vanligtvis 2 till 4 gånger högre än flödet (Q) och behöver vara hög om en låg nitrat halt i utgående vatten ska kunna uppnås (Metcalf & Eddy, 2003). Exempelvis fås 60-75 % kvävereduktion av en recirkulationsgrad som är 4Q (Persson & Nilsson, 2004). Den maximalt tänkbara kvävereduktionen är 50 % reduktion av en recirkulationsgrad som är Q och 67 % reduktion av 2Q (Kemira Kemi AB, 1990).

Då en fördenitrifikationsprocess startas upp bör recirkulationsflödet starta på en låg nivå, eftersom de nitrifierande bakterierna tillväxer långsamt (Casey, 1997). För att få igång nitrifikationen gäller det framför allt att skapa förutsättningar för långa aeroba slamåldrar. Detta kan göras genom att en större andel av bassängvolymen får vara luftad. Det låga recirkulationsflödet minskar även risken att få in för mycket syre i denitrifikationstanken. Systemet måste vara stabilt innan det går att öka recirkulationsgraden och det blir intressant att optimera denitrifikationsprocessen först då nitrifikationen fungerar. Denitrifikationsgraden beror på den hydrauliska uppehållstiden (HRT) i denitrifikationstanken och på

denitrifikationshastigheten (Carlsson & Hallin, 2000). Ammonium inhiberar inte den metanberoende denitrifikationen då nitrit och nitrat finns närvarande (Waki, Tanaka, Osada & Suzuki, 2002). Därför behöver allt ammonium inte oxideras till nitrat i nitrifikationen. En övre gräns för hur stort recirkulationsflödet kan vara är dock syrehalten, som kan bli för hög och därmed hämmande för denitrifikationen om syrerikt vatten från nitrifikationstanken strömmar in i denitrifikationstanken (Carlsson & Hallin, 2000).

2.8 Metan som kolkälla

Endast ett fåtal referenser som studerat metan som elektronacceptor har hittats. Förslag till verksamma mekanismer har tagits fram, men en generellt accepterad förklaringsmodell har inte återfunnits. Forskningsmässigt är det även en utmaning eftersom den anoxiska metanoxidationen sker i skiktet mellan oxiska och anoxiska sediment (Panganiban, Patt, Hart och Hanson, 1979). Dessa är ofta svåråtkomliga då skikten endast är några millimeter tjocka. Dessutom tillväxer mikroorganismerna mycket långsamt och gör dem svåra att odla upp. De studier som är gjorda inom ämnet är nästan uteslutande batchförsök i laborationsskala.

2.8.1 Mikroorganismer som kan använda metan

Mikroorganismer som kan tillgodogöra sig reducerade enkolsföreningar, exempelvis metan och metanol, som kolkälla kallas metylotrofer. En mer preciserad grupp är metanotrofer, som bara kan använda metan som kol- och energikälla (Bitton, 1999). Bakterier som har förmågan att använda metan som enda kolkälla har varit kända sedan början av 1900-talet och finns naturligt i havssediment (Patt, Cole, Bland, & Hanson, 1974), men att utnyttja dessa i samband med denitrifikation i avloppsvattenrening är ett än så länge relativt outforskat område. De typer av bakterier som är intressanta för användning i denitrifikationsprocessen är de som kan använda metan som elektrondonator och nitrat som elektronacceptor. Mekanismen för denitrifikation med metan som elektrondonator under syrebegränsade förhållanden är inte helt känd, men olika förklaringsmodeller föreslås nedan. Flera av forskargrupperna föreslår en tvåstegskopplad mekanism.

2.9 Tidigare försök att använda metan som kolkälla vid denitrifikation

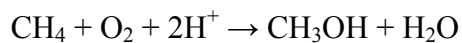
Det finns olika teorier om vilka förhållanden som ska råda för att metan ska kunna användas som elektrondonator i denitrifikation. Werner och Kayser (1991), Houbroun, Torrijos och Capdeville (1999) samt Thalasso, Vallecillo, García-Encina och Fdz-Polanco (1997) förespråkar en miljö där syrekoncentrationen är låg, medan Islas-Lima, Thalasso och Gómez-Hernandez (2004) samt Raghoebarsing et al. (2006) menar att denitrifikationen sker i en miljö helt fri från löst syre. Dessa försök redovisas nedan. Slutsatsen av den teoretiska referensramen är att det verkar vara möjligt att använda metan som kolkälla, men att inga exakta förhållanden är fastslagna utan lämnar öppet för vidare forskning.

2.9.1 Försök 1 – Biogas som kolkälla

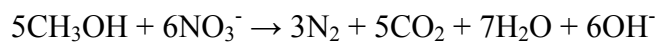
Werner och Kayser (1991) gjorde ett försök där biogas bestående av 60 % metan och 40 % koldioxid användes som kolkälla för denitrifikation av lakvatten i olika typer av reaktorer i laborationsskala: en omrörd aktivslamreaktor, en biobädd och en fluidiserad bädd. Under det år som försöksperioden ägde rum kunde fullständig nitrifikation konstateras, men ingen denitrifikation på grund av brist på organiskt material. Enligt Werner och Kayser har tidigare undersökningar av denitrifikation med metangas visat att det är möjligt att använda metan som kolkälla, men endast mycket låga denitrifikationshastigheter har erhållits.

Till reaktorerna tillsattes initialt biomassa från nitrifierande aktivslamanläggningar. Biomassan hade utsatts för metantillförsel under två månader i en batchreaktor för att generera en samling av metanotrofer och metylotrofer. I denna mättes också denitrifikationshastigheten, vilken som högst var 2,64 mmol NO₃/(g MLSS*d). I aktivslamreaktorn uppnåddes en denitrifikationshastighet runt 60 mg NO₃-N/(l*dygn), i biobädden 150 mg NO₃-N/(l*dygn) och i den fluidiserade bädden 550 mg NO₃-N/(l*dygn).

För att fullständigt omvandla metan till metanol krävs 5/6 mol metan per mol nitrat enligt reaktion 7 och 8. Med denna utgångspunkt konstaterades att endast en viss del metan användes till denitrifikation, eftersom mer metan hade åtgått än nitrat kräver för att brytas ner. Resten användes till att bygga upp cellerna och hade brutits ner till koldioxid och vatten.



Reaktion 7: Nedbrytning av metan till metanol



Reaktion 8: Denitrifikation med metanol som kolkälla

I mediumtillförseln till både aktivslamreaktorn och i den fluidiserade bädden var syrekoncentrationen under 1 mg/l, medan den var 1 till 3 mg/l i biobäddens medium eftersom den är tjockare och behöver mer syre för att tillgodose de aeroba bakterierna. Studien visade att ökad syrekoncentration i luftningsgasen, som bestod av metan och syre, främjade metanoxidation och således även denitrifikationen. Vätskefasens syrekoncentration var dock alltid under 1 mg/l, eftersom högre halter visades inhibera processen. Även syrehalter under 2 % i luftningsgasen inhiberade processen. (Werner & Kayser, 1991)

2.9.2 Försök 2 – Utveckling av försöket med biogas som kolkälla

Houbron et al. (1999) fortsatte Werner och Kaysers arbete med att studera möjligheten att använda biogas för denitrifikation. Batch- och kemostatförsök utfördes i en femlitersreaktor innehållande syntetiskt mineralmedium. Kontinuerlig tillförsel av en gasblandning bestående av metan/luft (25/75 volymprocent) försåg mikroorganismerna med kolkälla. Genom anrikning av aktivt slam från en kommunal reningsanläggning togs en stabil samling av metanotrofer och denitrifierande bakterier fram. Då syrehalterna sjönk under 1 mg/l i batchförsöket erhöles en maximal denitrifikationshastighet på 3,3 mg NO₃-N/(l*h) och metankonsumtionen var 3,5 mmol CH₄/(l*h). Massförhållandet mellan konsumerad metan och reducerat nitratkväve var 10,9. I kemostatförsöket förbättrades både metanoxidationen och denitrifikationen. Den specifika denitrifikationshastigheten var 6,1 och 9,5 mg NO₃-N/(TSS*h) med syntetiskt respektive naturligt medium. Studien demonstrerar att det går att uppnå samma effektivitet med metan som kolkälla med som med metanol. (Houbron et al., 1999)

2.9.3 Försök 3 – Denitrifikation med låg andel löst syre närvarande

Thalasso et al. (1997) utförde ett försök där flera batchreaktorer (0,4 liter) med ett kontinuerligt flöde av metan- och syrgas användes parallellt för att få jämförbara resultat. Inledningsvis säkerställdes att nitraten inte försvinner på grund av assimilation. Den metanotrofiska aktiviteten verkade vara oberoende av denitrifikationshastigheten, eftersom koldioxidhalten ökade trots att denitrifikationshastigheten var konstant. En kolförening bildades i början av varje försök, vilket visades kvantitativt, men kolföreningen kunde inte identifieras. Då ingen annan kolkälla var närvarande än metan drogs slutsatsen att

kolföreningen hade bildats av den metanotrofa biomassan. När nitratet tog slut avstannade denitrifikationen och koncentrationen av kolföreningen ökade, vilket tyder på att konsumtionen av kolföreningen också avstannade. Försöket visade att denitrifikation med metan som kolkälla är möjlig i närvaro av syre.

Thalasso et al. (1997) konstaterade att syrets partialtryck verkade vara den viktigaste parametern för denitrifikationshastigheten. En viss ökning av partialtrycket ökade denitrifikationshastigheten, men ökade även tillväxten av biomassa och bildandet av koldioxid som inte härstammade från denitrifikationen. Då partialtrycket var större än 50 mb sjönk denitrifikationshastigheten. I närvaro av syre kunde en denitrifikationshastighet på 0,6 kg NO₃-N/(kg VSS*dygn) nås.

Costa et al. (2000) gjorde en studie som bygger på det arbete som Thalasso et al. (1997) gjorde och som utforskar metanoxidation under syrebegränsade samt icke syrebegränsade förhållanden för att identifiera intermediären. Slutsatsen är att metanotroferna bildar acetat som agerar elektrondonator för denitrifikation under syrebegränsade förhållanden. Att metanol skulle vara intermediär anses högst osannolikt enligt författarna.

2.9.4 Försök 4 – Denitrifikation i anoxisk miljö

Bevis för att metan kan användas som enda kolkälla för denitrifikation under anoxiska förhållanden har framtagits av Islas-Lima et al. (2004). En kontinuerligt omrörd reaktor (2 liter) tillfördes slam från ett anaerobt reningssteg och kördes under sex månader med acetat som kolkälla för att framställa en denitrifierande biomassa. Den denitrifierande biomassan användes till ett flertal batchförsök. Genom att tillföra biomassan behandlad på olika sätt, helium- eller metangas samt olika kolkälla till 550 ml flaskor kunde en jämförelse göras mellan denitrifikationshastigheterna. Med metan som enda kolkälla konstaterades en tydlig nitratminskning. Denitrifikationshastigheten var oberoende av partialtrycket för metan då trycket var 8,8 kPa eller mer och uppnådde 0,25 g NO₃-N/(g VSS*dygn) i början av försöket följt av 0,0049 g NO₃-N/(g VSS*dygn). Analys av gasfasen visade att inget syre var närvarande, vilket bekräftar att den anoxiska metanoxidationen kan kopplas till denitrifikationen. Det fastställdes även att nitratet inte minskar på grund av assimilation.

2.9.5 Försök 5 – Denitrifierande bakterieart från anoxiska sediment

Raghoebarsing et al. (2006) beskriver en bakterieart som hittats i anoxiska sediment i kanalen Twentekanaal i Nederländerna och som kan oxidera metan anaerobt med nitrat eller nitrit som elektronacceptorer. Enligt Raghoebarsing et al. (2006) borde reaktionen i teorin kunna ske både termodynamiskt och biokemiskt, genom reversibel metanogenes. Med termodynamiskt menas att den fria energin $\Delta G^{0'} < 0$. I försöket togs ett prov från det övre sedimentet i kanalen och inkuberades anoxiskt på laboratoriet. Kanalvattnet innehöll 1 mM nitrat och sedimentet var mättat av metan. Under 16 månader utsattes bakterierna för allt högre nitrihalter under kontinuerlig tillförsel av metan och mineralmedium innehållande bland annat nitrat och nitrit. Halterna i mediumet hölls på en låg nivå vilket tyder på konsumtion. Bakterierna krävde total frånvaro av löst syre. I det här försöket kunde dock inte metankonsumtionen observeras, då metanet tillsattes i överskott och den omvandling som kunde visas var så liten att den föll inom felmarginalen.

Raghoebarsing et al. gjorde då ett annat försök för att styrka metankonsumtionen. Metan- och mediumtillförseln stoppades och metanöverskottet avlägsnades genom luftning med heliumgas. Den totala denitrifikationshastigheten bestämdes till $28,8 \pm 2 \mu\text{mol N}_2/\text{h}$, vilket ungefär motsvarar 86 mg NO₃⁻/dygn. Dock var det inte bara metan som hade använts som kolkälla, utan även organiskt material i vattnet samt från mineralmediumet. Metanet stod för

13,4 ± 1 μmol CH₄/h. Försök med och utan metan gav 21,5 ± 2 μmol N₂/h respektive 5,5 ± 0,5 μmol N₂/h.

Kulturen som isolerats använde nitrit före nitrat, vilket märktes på den sänkning av denitrifikationshastigheten som uppstod då nitritförsörjningen upphörde under en kortare period (2 h). Då uppehållet var längre (10-20 h) startade denitrifikationen igen, fastän nitrat var den enda tillgängliga elektronacceptorn. (Raghoebarsing et al., 2006)

2.10 Sammanställning av denitrifikationshastigheter från tidigare studier

I tabell 1 återfinns denitrifikationshastigheter från de studier som beskrivits ovan. Då försöken är gjorda utifrån olika förutsättningar är resultaten inte helt jämförbara, men ger en indikation på storleksordningen som kan förväntas.

Tabell 1: Sammanställning av denitrifikationshastigheter som uppnåtts i tidigare beskrivna försök

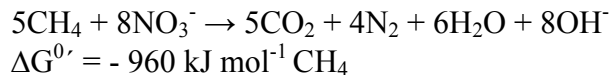
Studie	Typ	Syrehalt i vätskefas (mg/l)	Temperatur (C)	Denitrifikationshastighet
Werner och Kayser	Batch	0	18 – 21	160 mg NO ₃ /(g MLSS*dygn)
	Kontinuerlig	< 1 mg/l	18 – 21	60 mg NO ₃ -N/(l*dygn)
	Kontinuerlig	< 1 mg/l	18 – 21	150 mg NO ₃ -N/(l*dygn)
	Kontinuerlig	< 1 mg/l	18 – 21	550 mg NO ₃ -N/(l*dygn)
Houbron, Torrijos och Capdeville	Batch	< 1 mg/l	30	79 mg NO ₃ -N/(l*dygn)
	Kontinuerlig	> 0		146 mg NO ₃ -N/(TSS*dygn)
	Kontinuerlig	> 0		227 mg NO ₃ -N/(TSS* dygn)
Thalasso, Vallecillo, García-Encina och Fdz-Polanco	Batch	> 0	33	600 mg NO ₃ -N/(g VSS*dygn)
Islas-Lima, Thalasso och Gómez-Hernandez	Batch	0	Ingen uppgift	250 mg NO ₃ -N/(g VSS*dygn)
Raghoebarsing et al.	Batch	0	Ingen uppgift	19,4 mg NO ₃ -N/dygn

2.11 Mekanism

En tidig studie som behandlar anoxisk metanoxidation i samband med denitrifikation gjordes av Zehnder och Brock (1980) och förespråkar en kopplad tvåstegsmekanism där metanogener i det första steget aktiverar metanet och bildar intermediärer, till exempel metanol och acetat. I det andra steget oxideras dessa till koldioxid av en icke-metanogen population som kan använda sig av mangandioxid eller sulfat som elektronacceptor. Denna tes styrks av ett försök där metanoxidationen stimulerades av mangandioxid och järnsulfat. Zehnder och Brock

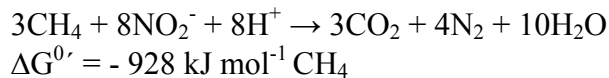
(1979) har även undersökt mekanismen bakom metanoxidationen, vilken påstås vara en mer komplicerad än reversibel metanogenes.

Werner och Kayser (1991) har en teori om att det är metanotrofa/metylotrofa bakterier som oxiderar metan till koldioxid och vatten via metanol. Metanotrofa bakterier anses vara strikt aeroba och kan oftast bara utnyttja metan som kolkälla. Den metanol som bildas används under okända förhållanden av metylofota bakterier till denitrifikation. Om metanutnyttjandet för denitrifikation följer denna mekanism spelar vattnets syrehalt stor roll. Metanotroferna kräver syre, medan metylofoterna klarar sig bättre i frånvaro av syre. I studien av Houbron et al. (1999) visas ännu en gång att metanotrofer och denitrifierande bakterier är inblandade i denitrifikationen. Metanotroferna oxiderar metan under aeroba förhållanden via ett specifikt enzym (metanmonooxygenas) och producerar lösligt organiskt kol i vätskefasen som finns tillgänglig för denitrifikationen. Thalasso et al. (1997) instämmer i teorin om att metanotrofer och denitrifierande bakterier skulle vara de som står bakom metanoxidationen med metan som elektrondonator. Det som skiljer den just beskrivna tvåstegskopplade mekanismen mot den som Zehnder och Brock (1980) föreslog är att den första anser att metanogener ger upphov till kolintermediären, medan den senare anser att intermediären bildas av metanotrofer. Thalasso et al. (1997) och Islas-Lima et al. (2004) har föreslagit att denitrifikationen följer reaktion 9.



Reaktion 9: Denitrifikation under anoxiska förhållanden med metan som elektrondonator och nitrat som elektronacceptor enligt Islas-Lima et al. (2004) och Thalasso et al. (1997)

Raghoebarsing et al. (2006) presenterar två olika reaktioner för anaerob oxidation av metan med nitrat respektive nitrit som elektronacceptor. Reaktionen med nitrat överensstämmer med reaktion 9 ovan och reaktionen med nitrit presenteras nedan, se reaktion 10, vilka stöds av studiens experimentella data.



Reaktion 10: Denitrifikation med metan som elektrondonator och nitrit som elektronacceptor enligt Raghoebarsing et al. (2006)

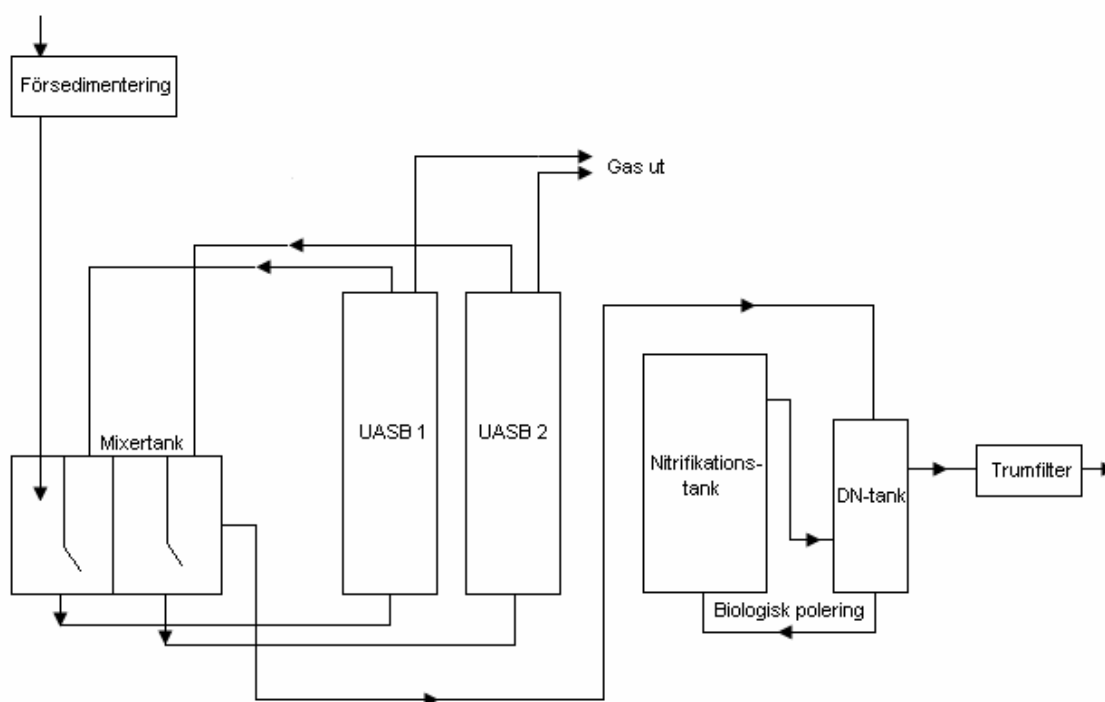
Raghoebarsing et al. instämmer dock inte i teorin om metylofoterna utan anser att den anaeroba metanoxidationen skulle vara utförd av archaea och bakterier. Bevis för detta togs fram med hjälp av biomarkörer. För att bestämma deras fylogenetiska identitet skapades ett 16S rRNA-bibliotek. Med sekvensanalys visades att många sekvenser hamnade i en undergrupp som var långt ifrån andra kända renodlade arter. Liknande sekvenser från denna undergrupp hade tidigare funnits i Japan och i USA. Det var en ny bakterieart som hade hittats. (Raghoebarsing et al., 2006)

3 Anläggningsbeskrivning

Avloppsvattnet som behandlas i Sjöstadsverket kommer från stadsdelen Hammarby Sjöstad och motsvarar den mängd som produceras av 600-1000 personer. Detta avloppsvatten skiljer sig som nämnts tidigare från vanligt kommunalt avloppsvatten genom att det inte innehåller något dagvatten, utan består av endast BDT- och svartvatten. Det har därför lite högre koncentration av organiskt material och näringsämnen. Då vattnet kommer till Henriksdals reningsverk når det först ett rensgaller där vattnet renas från större material. Vattnet passerar sedan ett sandfång där sand avskiljs. Därefter pumpas vattnet till Sjöstadsverket och fördelas mellan linjerna. Utflödet från respektive linje går tillbaka till Henriksdals reningsverk, vilket gör att inga krav på halter i utgående vatten finns. Dock arbetas efter de miljömål som Stockholms Stad har satt upp för Hammarby Sjöstad. För kväve gäller att koncentrationen i det reade avloppsvattnet inte ska överstiga 6 mg/l (Stockholm Vatten AB, 2000).

3.1 Linje 4

Linje 4 är en anaerob processlinje för avloppsvattenrening som består av följande steg: försedimentering, UASB-reaktorer, biologisk kväverening, trumfilter, sandfilter och omvänd osmos (RO). När linje 4 byggdes tillämpades efterdenitrifikation, det vill säga flödet gick in i nitrifikationstanken före denitrifikationstanken. Sommaren 2006 byggdes anläggningen om och systemet anpassades för fördenitrifikation, se figur 3. Processkonstruktionen är speciell på så sätt att utflödet från processen kan gå direkt från denitrifikationstanken. Genom att stänga avgasaren, som tidigare luftade bort metangas, och istället sluta systemet kunde möjligheten att använda metan som kolkälla för denitrifikation utredas. Inflödet till linje 4 har under hela försöksperioden varit 1 m³/h.



Figur 3: Processöversikt linje 4

3.2 Försedimentering

När vattnet kommer till linje 4 passerar det först en försedimentering. Sedan går vattnet vidare till en tank, nedan kallad mixertank, som fördelar flödet över UASB-reaktorerna. Det sedimenterade materialet tas sedan omhand i en särskild slamprocesslinje, bestående av slamförtjockare och rökammare.

3.3 Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB)

Från mixertanken, som alltså används för att fördela flödet mellan reaktorerna, går ett flöde in i botten av UASB-reaktor 1 (UASB 1). Vattnet strömmar uppåt genom en slamgranulbädd, vilken består av bakteriegranuler som bildats under gynnsamma förhållanden. Granulerna ser ut som små svarta kulor och är ca 2 mm i diameter. I reaktorn bildas metan, CO₂, slam och vatten, precis som det gör i alla anaeroba reningsprocesser (Persson & Nilsson, 2004). När vattnet passerat UASB 1 går det via mixertanken till UASB 2. Tack vare mixertanken är det möjligt att köra reaktorerna i serie och ”semiparallellt”. Ska exempelvis den organiska belastningen i de båda reaktorerna vara likvärdiga så ska flödet in till UASB 2 vara det dubbla jämfört med flödet in till UASB 1 (Lindblom, 2006). Volymen för en reaktor är 2,42 m³ och UASB-reaktorerna är lika stora (Hesselgren, 2004).

Under den aktuella försöksperioden drevs reaktorerna inledningsvis i serie, men efter årskiftet ändrades flödena så att den hydrauliska belastningen på den första reaktorn var lägre än för den andra reaktorn. Under hösten 2005 doserades även vassle till inkommande vatten till linje 4 för att öka den organiska belastningen på UASB-reaktorerna. Under försöksperioden var tanken att den metan som löst sig i vattenfasen skulle ledas till denitrifikationstanken via mixertanken. Förhoppningen var att metanet skulle kunna nyttjas som kolkälla i denitrifikationen (se nedan).

3.4 Biologisk polering

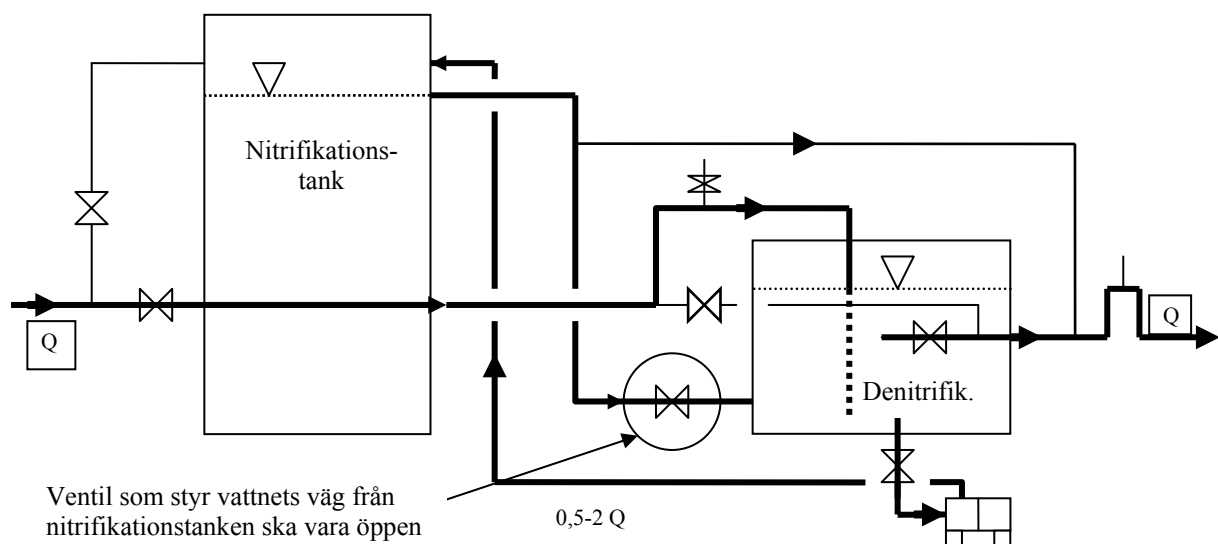
Från den anaeroba nedbrytningen i UASB-reaktorerna går vattnet in i den biologiska poleringen, vilken inbegriper denitrifikation och nitrifikation. Dessa steg reducerar kvävehalten i vattnet. Miljön i denitrifikationstanken är anoxisk och biomassan består av heterotrofa denitrifierande bakterier. Nitrifikationstanken är kraftigt omrörd av den luftning som leds in i botten av tanken. Via luftningen får de nitrifierande bakterierna det syre de kräver som elektronacceptor. Recirkulationsflödet från denitrifikationstanken till nitrifikationstanken pumpas med en centrifugalpump och varieras genom att öppna eller sluta en kulventil. Att det är just en kulventil gör precisionen svår, eftersom mycket små justeringar kan orsaka stor skillnad i flöde. Från nitrifikationstanken återförs ett flöde av nitratrikt vatten till denitrifikationstanken. Eftersom biologiska poleringen totalt är en surgörande process, doseras lut i lämplig mängd i vattnet innan det går vidare till nästa steg. Fysikaliska data för biologiska poleringen finns i tabell 2.

Tabell 2: Fysikaliska data för biologiska poleringen

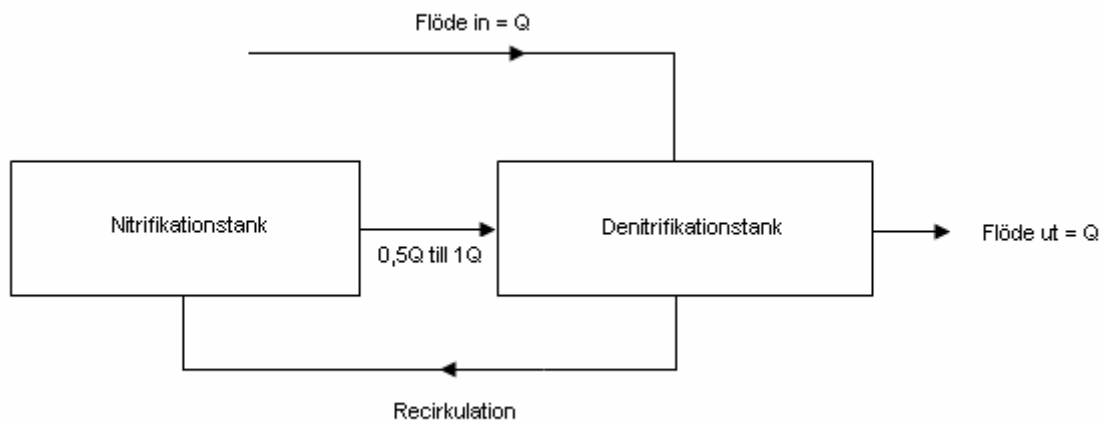
	Höjd (m)	Radie (m)	Yta (m ²)	Total volym (m ³)	Vätskevolym (m ³)
Denitrifikationstank	1,59	0,95	2,84	4,52	Ca 3,5
Nitrifikationstank	3,59	0,72	1,63	5,85	Ca 5,4

Den biologiska poleringen dimensionerades ursprungligen för fullständig nitrifikation samt denitrifikation med hjälp av tillsats av extern kolkälla. Tidigare har ett inflöde på $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$ och med 50 % fyllnadsgrad i denitrifikations- respektive nitrifikationstanken klarat att reducera $1,5 \text{ kg}$ ammoniumkväve per dag vilket motsvarar en inkommande koncentration på $52 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$ (Gannholm, 2005). Under augusti 2006 byggdes den biologiska poleringen om så att den även gick att driva som en fördenitrifikationsprocess.

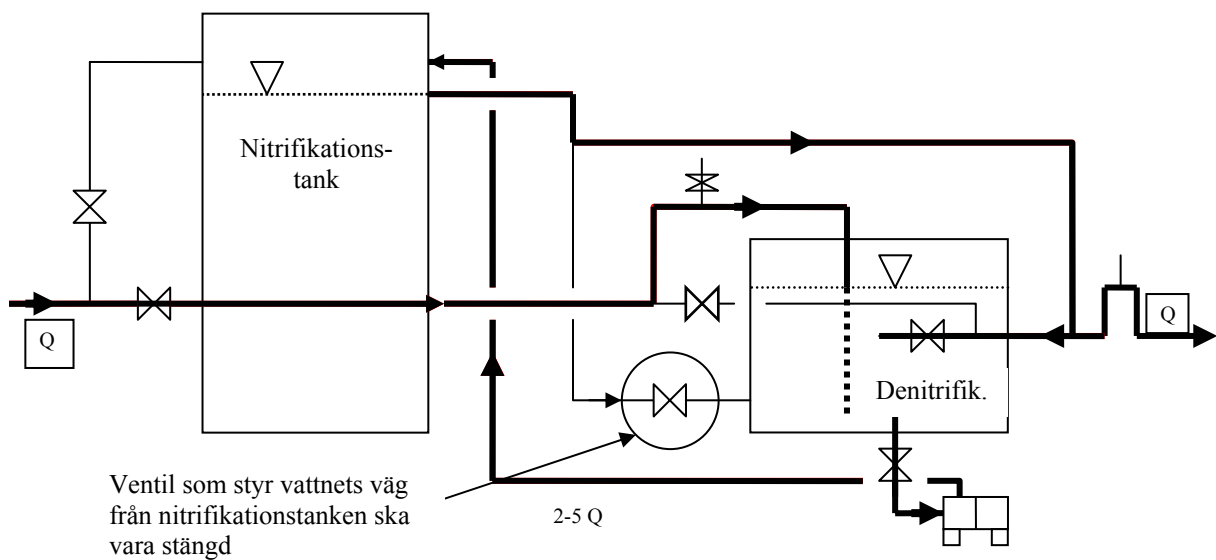
Den ombyggda biologiska poleringen är flexibel då det går att välja hur vattnet ska flöda genom anläggningen. Vid låg recirkulationsgrad ($0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ till $2 \text{ m}^3/\text{h}$) ska den ventil som reglerar flödet från nitrifikations- till denitrifikationstanken vara öppen, se figur 4 där ventilen är inringad. En förenklad schematisk bild över flödet ses i figur 5. När sedan cirkulationsflödet ökas ($2 \text{ m}^3/\text{h}$ till $5 \text{ m}^3/\text{h}$) ska ventilen stängas så att vattnet tar den övre vägen in i denitrifikationstanken, se figur 6. Då kommer recirkulationsflödet att gå tillbaka till denitrifikationstanken och överskottet (som blir detsamma som inflödet, $1 \text{ m}^3/\text{h}$) går från nitrifikationstanken och ut. En förenklad schematisk bild över flödet ses i figur 7. Det går att leda vattnet ut via denitrifikationstanken även vid hög recirkulationsgrad. Då ska ventilen vara stängd. Det beror på om nitrat i utgående vatten (ut från nitrifikationstanken) eller ammoniumrester (ut från denitrifikationstanken) önskas. (L-E. Olsson, personlig kommunikation, 2006-11-07)



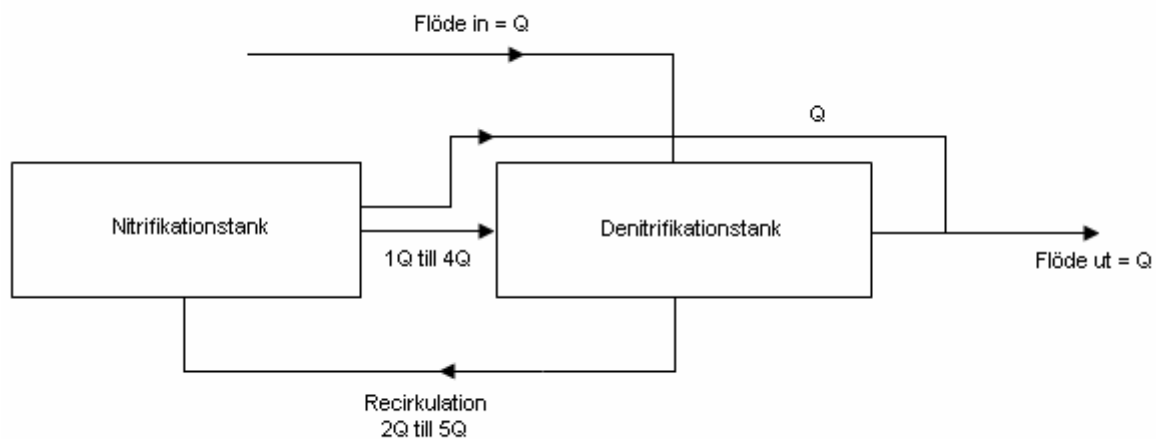
Figur 4: Vattnets väg genom systemet då recirkulationsflödet är mellan $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ och $2 \text{ m}^3/\text{h}$ (Bild av L-E. Olsson, 2006)



Figur 5: Schematisk bild över vattnets väg genom systemet då recirkulationsflödet är mellan $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ och $2 \text{ m}^3/\text{h}$



Figur 6: Vattnets väg genom systemet då recirkulationsflödet är mellan $2 \text{ m}^3/\text{h}$ och $5 \text{ m}^3/\text{h}$ (Bild av L-E. Olsson, 2006)

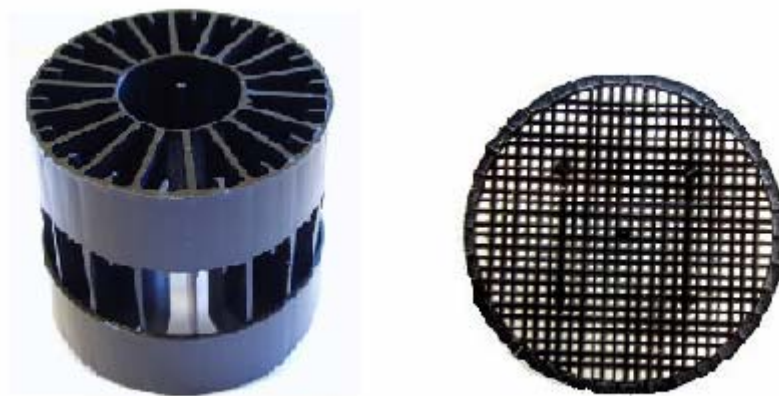


Figur 7: Schematisk bild över vattnets väg genom systemet då recirkulationsflödet är mellan $2 \text{ m}^3/\text{h}$ och $5 \text{ m}^3/\text{h}$

I ett biofilmsystem med suspenderade bärare görs ingen aktiv återföring av slam, eftersom biomassan växer på bärrarmaterialet som är kvar i respektive tank. Dock följer alltid en liten mängd slam med vattnet. Då det biologiska poleringssteget användes som en efterdenitrifikation återfördes rejekt från slamavvattning. Denna funktion stängdes av efter ombyggnaden. Styrning av anläggningen görs via ett styrsystem med PID-regulator.

3.4.1 Bärrarmaterial

För att biomassan ska kunna växa krävs en yta där den kan fästa. Därför är tankarna till viss del fyllda med bärrarmaterial, se figur 8. Med bärrarmaterial förstoras ytan i tanken och kontakten mellan substrat och bakterier förbättras. På så sätt stimuleras bildningen av biofilm.



Figur 8: Bärrarmaterial för denitrifikationstanken till vänster och för nitrifikationstanken till höger (AnoxKaldnes, 2004)

Denitrifikationstanken är fylld med bärrarmaterialet Matrx modell M2 som har $200 \text{ m}^2/\text{m}^3 \pm 1 \%$ i specifik yta för biofilmstillväxt. Motsvarande för nitrifikationstanken kallas Biofilm-Chip M och dess yta är $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3 \pm 1 \%$. Båda bärrarmaterialen består av polyetylen eller polypropylen och halva vätskevolymen i tankarna är fyllda med dessa. Data för bärrarmaterialen kan ses i tabell 3. (L-E. Olsson, personlig kommunikation, 2006-11-22)

Tabell 3: Data för bärrmaterial i biologiska poleringen

Tank	Typ	Total yta bärrmaterial (m²)	Fyllnadsgrad (%)
Denitrifikationstank	Natrix modell M2	350	50
Nitrifikationstank	Biofilm-Chip M	3240	50

3.5 Rening nedströms biologiska poleringen

Nedströms det biologiska poleringssteget har varierande utrustning använts. Under försöksperioden var ett trumfilter inkopplat som sista steg i linje 4. Ibland har även ett RO-steg följt efter trumfiltret. Då dessa ligger efter provtagningspunkterna för denna studie påverkas inte den biologiska poleringen och således inte försöken. För mer information om dessa, se Gannholm (2005), Jansson (2006) och Lindblom (2006).

4 Material och metoder

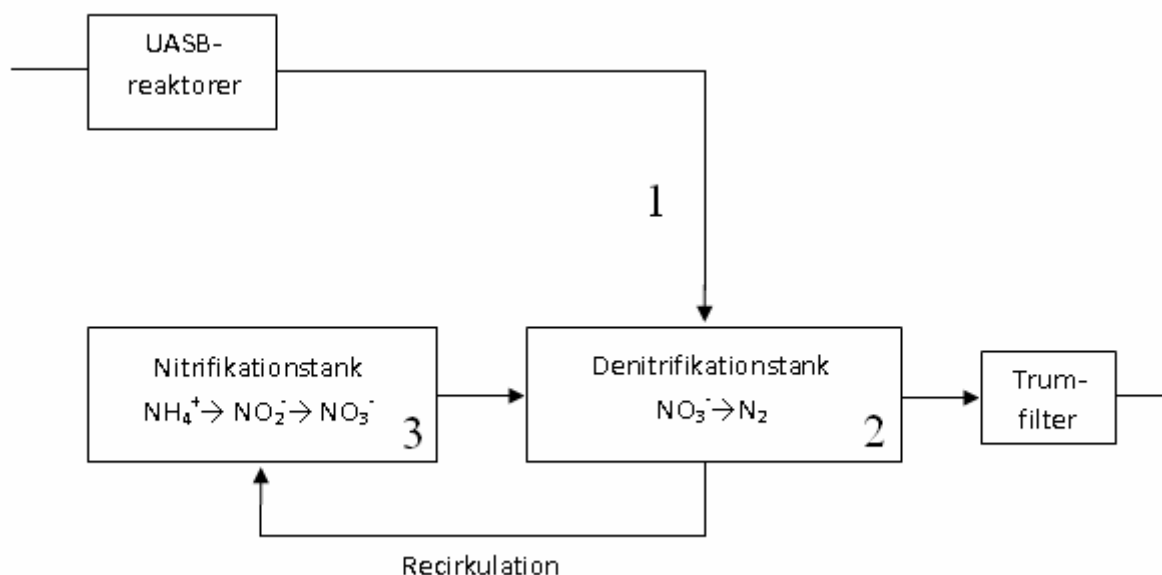
Under en försöksperiod mellan vecka 40 2006 och vecka 9 2007 har prover tagits från linje 4 för att undersöka möjligheten för mikroorganismerna att använda metan som kolkälla för denitrifikation. Hypotesen bakom försöken var att om nitrathalten hade reducerats mer än vad den befintliga kolkällan kunde ha bidragit med, så borde metanet ha konsumerats av bakterier, förutsatt att systemet var tätt och att metanet inte hade påverkat COD-halten. För att säkerställa att metanhalten inte påverkade COD-analysen analyserades ett vattenprov mättat med metan. Det visade sig vara under den lägsta gränsen för vad metoden kunde detektera, det vill säga under 15 mg/l. Således konstaterades att övriga COD-analyser inte påverkats nämnvärt. Även metanhalten mättes vid tre tillfällen under försöksperioden. För att faställa denitrifikationshastigheten för de denitrifierande bakterierna har ett kompletterande försök i laborationsskala utförts.

4.1 Flöden i biologiska poleringen

Det primära syftet med bytet från efterdenitrifikation till fördenitrifikation i linje 4 var att studera möjligheten att använda metan som kolkälla för denitrifikation och därför gjordes ingen ytterligare ombyggnad av det befintliga utloppet från processen. Det var heller inte nödvändigt då konstruktionen som tidigare nämnts är mycket flexibel. Utloppet har därmed varit från denitrifikationstanken vid lågt recirkulationsflöde, vilket användes vid större delen av försöksperioden. Recirkulationsflödet ökades då syrehalten stannade under 0,5 mg syre/l och då indikationer fanns på att denitrifikation skedde.

4.2 Provtagning

Provtagning gjordes två gånger i veckan på följande punkter i linje 4: utgående från UASB 2 (provtagningspunkt 1), denitrifikationstanken (provtagningspunkt 2) samt nitrifikationstanken (provtagningspunkt 3) se figur 7. Dygnsprov togs vid provtagningspunkt 1 då UASB-reaktorerna ger ifrån sig varierande vattensammansättning under dygnet. Stickprov togs från provtagningspunkt 2 och 3 eftersom tankarna är kraftigt omrörda och koncentrationerna inte varierar lika mycket beroende av tiden på dygnet. Dygnsprov är naturligtvis att föredra för att få värden som stämmer bättre överens med verkligheten, men på grund av begränsad tillgång på dygnsprovtagare prioriterades den för provtagningspunkt 1.



Figur 9: Provtagningspunkter i försöket

4.2.1 Dygnsprovtagare

Kvävehalterna i inkommande vatten till Sjöstadsverket varierar över dygnet enligt Magnusson (2003). För att få ett representativt medelvärde över dygnet sattes en automatisk provtagare in vid provtagningspunkt 1. Med en givare av modell Bürkert 1078-1 som programmerades för att styra en magnetventil kunde prov tas ut var 30:e minut. Den totala mängden över dygnet blev ca 3 liter. För att undvika att få för mycket slam i provet sattes en slang in som ledde bort det slam som ansamlas vid provtagningskranen. En viss mängd av detta skickades till Torsgatans laboratorium och resterande provmängd användes för analyser vid Sjöstadsverket.

4.3 Provtagningsparametrar

Analyser utfördes vid Sjöstadsverkets laboratorium samt på Stockholm Vattens ackrediterade laboratorium på Torsgatan. Vid alla analyser som utfördes vid Sjöstadsverkets laboratorium användes Dr. Langes kyvetter från Hach-Lange och tillhörande utrustning. Kyvetterna värmdes i en ugn av typen Lange LT 200 och koncentrationen mättes i en spektrofotometer av modellen Dr Lange Xion 500. De parametrar som mättes under försöksperioden redovisas i tabell 4 samt vilka metoder som användes i tabell 5. Metanhalterna analyserades av Institutet för jordbruks- och miljöteknik (JTI) en gång i början och en gång i slutet av försöksperioden.

4.3.1 Kväve

Kväve förekommer i olika former varför flera olika kväveanalyser utfördes. De analyser som gjordes i försöket var ammoniumkväve (NH_4^+ -N), nitratkväve (NO_3^- -N), nitritkväve (NO_2^- -N), totalt kväve (tot-N) och Kjeldahl-kväve (Kj-N). Totalt kväve består av organiskt kväve, ammonium, nitrat och nitrit. Organiskt kväve innefattar komplexa blandningar av bland annat aminosyror och proteiner och kallas även Kjeldahl-kväve. Dessa kan vara både i fast och i flytande fas. Totalt Kj-N (TKN) är summan av organiskt kväve och ammoniumkväve (Metcalf & Eddy, 2003). Beroende på pH kan kväveformen variera. Innan mätning av ammoniumkväve, nitratkväve och nitritkväve filtrerades vattnet genom 1,6 μm -filter (MGA-filter, Munktell filter).

4.3.2 COD

COD (Chemical Oxygen Demand) är ett mått på den kemiska syreförbrukningen och används som ett mått på hur förorenat vattnet är. COD-halten ger en uppfattning om utsläppen av mer komplicerade organiska ämnen. Den totala halten COD (COD_{tot}) fås genom att analysera vattnet som det är. För att mäta mängden löst COD ($\text{COD}_{\text{löst}}$) filtreras provet innan analysen. Vid Sjöstadsverkets $\text{COD}_{\text{löst}}$ -analyser användes membranfilter med porstorleken $0,45 \mu\text{m}$ (Sleicher & Schuell, Microscience).

4.3.3 TOC och DOC

TOC (Total Organic Carbon) är ett mått på den totala mängden organiskt kol i vattnet eller med andra ord ett mått på mängden syreförbrukande ämnen i till exempel ett avloppsvattenprov. TOC fastställs genom att mäta mängden koldioxid som bildas då provet förbränns. DOC (Dissolved Organic Carbon) är ett mått på mängden löst organiskt kol i vattnet. Denna analys går till på samma sätt som TOC-analysen efter att vattnet har filtrerats genom ett $1,6 \mu\text{m}$ -filter.

4.3.4 Alkalinitet

Alkalinitet är ett mått på vattnets förmåga att tåla tillskott av oxoniumjoner utan att reagera med pH-sänkning, det vill säga ett mått på vattnets buffertkapacitet. Vattnets innehåll av vätekarbonatjoner avgör hur mycket vätejoner som kan tas omhand innan pH-sänkning sker. Innan mätning av alkaliniteten filtrerades vattnet genom MGA-filter.

4.3.5 Syre

Vattnets innehåll av löst syre har mätts med en syremätare från Hach Lange av typen LDO HQ10.

4.3.6 Temperatur och pH

Eftersom både nitrifikation och denitrifikation är temperatur- och pH-beroende, är det viktigt att säkerställa att processen verkar inom ett optimalt intervall. En pH-meter från WTW av typen pH 330i användes för att mäta pH. Mätaren gav även temperaturen. I utgående vatten från UASB-reaktorerna mättes temperaturen och loggades i Stockholm Vattens databas Waste.

4.3.7 Redoxpotential

Redoxreaktioner är definierade som reaktioner där elektronöverföringar sker. Redoxpotential ger ett mått på potentialen för alla redoxreaktioner i ett system. Eftersom det alltid är fler än ett redoxpar inblandat i ett biologiskt system, så kan inte redoxpotentialen för ett specifikt par bestämmas. Dock finns kända värden för redoxpotentialen för vissa reaktioner, se tabell 4, vilket ger en indikation på vilka ämnen som är aktiva (2the4, 2007-02-19). Låg redoxpotential indikerar anaerobt vatten (Naturvårdsverket, 2007-02-19). Låg redox kan också vara ett tecken på stor mikrobiologisk aktivitet (DHI Water & Environment, 2007-02-19). Under provtagningsperioden har en redoxmätare suttit i denitrifikationstanken vars mätvärden har loggats i Waste.

Tabell 4: Redoxpotential

Reaktion	Redoxpotential
Aerob nedbrytning	+250 mV och högre
Denitrifikation	+100 till +250 mV
Reduktion av järn respektive mangan (IV)	0 till +100 mV
Sulfatreduktion	-200 till 0 mV
Metanfermentation	-200 mV och lägre

Tabell 5: Provtagningsparametrar

Provtagningsställe	Torsgatan 1 gång/vecka	Sjöstadsverket 2 gånger/vecka
1 Utgående från UASB 2, dygnsprov	TOC, DOC, NH ₄ -N, Kj-N,	COD _{tot} , COD _{löst} , NH ₄ -N, tot-N, alkalinitet, pH, temperatur
2 Denitrifikationstank, stickprov	TOC, DOC, NH ₄ -N, Kj-N, NO ₃ +NO ₂ -N	COD _{tot} , COD _{löst} , NH ₄ -N, NO ₃ - N, NO ₂ -N, tot-N, O ₂ , alkalinitet, pH, temperatur
3 Nitrifikationstank, stickprov	TOC, DOC, NH ₄ -N, Kj-N, NO ₃ +NO ₂ -N	COD _{tot} , COD _{löst} , NH ₄ -N, NO ₃ - N, NO ₂ -N, tot-N, O ₂ , alkalinitet, pH, temperatur

Tabell 6: Analyser som utförts vid Torsgatans laboratorium (Stockholm Vatten AB, 2006) respektive Sjöstadsverkets laboratorium

Analys	Torsgatan	Sjöstadsverket
NH ₄ -N	Foss Tecator AN 300	Dr Lange LCK 302, 303, 304
NO ₃ -N		Dr Lange LCK 339, 340
NO ₂ -N		Dr Lange LCK 342
NO ₃ +NO ₂ -N	Foss Tecator AN 5201	
Tot-N		Dr Lange LCK 338
Kj-N	Foss Tecator AN 300/ASN 3503	
COD _{tot}		Dr Lange LCK 514
COD _{löst}		Dr Lange LCK 314
TOC	SS-EN 1484-1	
DOC	SS-EN 1484-1	
Alkalinitet		Dr Lange LCK 362

4.3.8 Metan

Metanmätningarna utfördes i samarbete med Johnny Ascue på JTI. Syftet med dessa var huvudsakligen att kontrollera om det åtgick metan i denitrifikationen. I första provtagningsomgången (2006-09-20 och 2006-09-27) mättes halten av metan i vätskefasen i mixertanken samt i UASB-reaktorerna. Detta gjordes för att kontrollera om metanhalten var högre efter ombyggnaden. Vid andra och tredje provtagningsomgången (2006-12-14 respektive 2007-01-31) var syftet att bestämma metanhalten i vätskefasen på de tre provtagningspunkterna samt i gasfasen i mixertanken och i utgående luft från nitrifikationstanken. Utförlig beskrivning av hur provtagningen gick till finns i bilaga 4 och data från provtagningarna i bilaga 5.

4.3.9 Felkällor

Den främsta orsaken till variationer i de prover som har tagits är de dygnsvariationer tillsammans med driftstörningar som bidrar till att proverna från gång till gång inte är helt jämförbara. För att komma ifrån den typen av variationer är dygnsprov framför stickprov önskvärt, men av utrustningsmässiga skäl prioriterades den enda tillgängliga dygnsprovtagaren till den punkt som låg i inloppet till biologiska poleringen. Vid enstaka tillfällen då denna inte fungerat har ändå stickprov tagits. Olika pH vid provtagningen ger också olika form av kväve liksom att temperaturen har varierat som en följd av årstiden. Temperaturen var något lägre under den senare delen av försöksperioden, något som borde påverka denitrifikationshastigheten till det lägre, eftersom denitrifierarna tillväxer långsammare vid lägre temperatur.

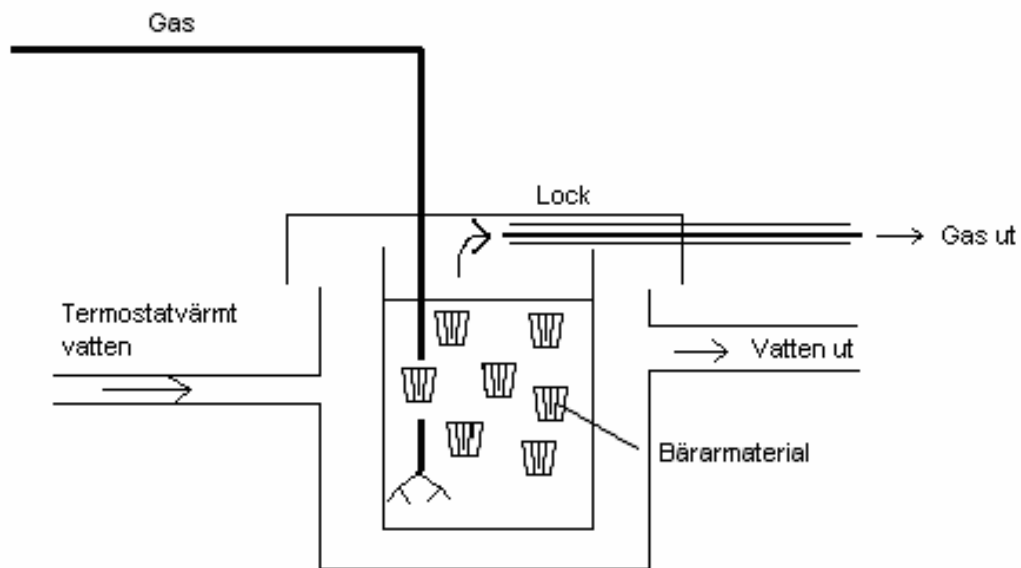
Variationer i resultat från de analyser som gjordes på Sjöstadsverket beror på de förutsättningar som gick att arbeta efter med befintlig laborationsutrustning. Exempel på det är att filtreringsutrustningen blev blöt och inte gick att torka helt inför nästkommande prov och att olika pipetter har använts under försöksperiodens gång eftersom pipettspestarna tagit slut. Att bara en kyvett användes per tillfälle är också något som minskar tillförlitligheten.

4.4 Bestämning av denitrifikationshastighet i laborationsskala

För att bestämma denitrifikationshastigheten för den befintliga biomassan i denitrifikationstanken gjordes batchförsök i laborationsskala, eftersom det kan vara svårt att bestämma denitrifikationshastigheten i den kontinuerliga processen. Olika sammansättningar på vatten innehållande samma mängd bärrmaterial skulle visa på metanets betydelse för denitrifikationen jämfört med om metan inte tillfördes. Försöket lades upp enligt följande:

1. Vatten från nitrifikationstanken innehållande nitrat + kranvatten
2. Vatten från nitrifikationstanken innehållande nitrat + kranvatten + metan
3. Vatten från utgående UASB 2 + nitrat
4. Vatten från utgående UASB 2 + nitrat + metan

Bärrmaterial och vatten hällades i hinkar och i försök 2 och 4 tillfördes metan. Nitratkvävehalten justerades till samma startkoncentration för alla försök. Då metan är en explosiv gas genomfördes försöken med metantillsats utomhus. Den låga temperaturen var därför ett problem, eftersom aktiviteten sjunker med sjunkande temperatur. Detta löstes genom att sänka ner hinkarna i en större behållare som tillfördes termostatvärmtd vatten för att värma vattnet i hinkarna. Samma temperatur eftersträvades i alla fyra försöken. Hinkarna rördes om med tryckluftdrivna bormaskiner kopplade till propellerliknande omrörare. Att tryckluft användes istället för el beror på gällande regler för arbete i närvaro av explosiva gaser. Metankällan var biogas från UASB 1 som består av ca 80 % metan och tillfördes genom en slang vars mynning hade försetts med en syresten, vilken normalt används till att syresätta akvarievatten. Efter hand mättes temperatur, pH, nitratkväve, nitritkväve, COD_{tot} och $COD_{löst}$ vid varje provtagningstidpunkt. Även ammoniumkväve mättes på start- och slutproverna. Analyserna gjordes enligt samma metoder som beskrivits under rubriken ”COD”, men med skillnaden att analysen av $COD_{löst}$ gjordes med vatten filtrerat genom 1,6 μm membranfilter istället för 0,45 μm . Försöket ställdes upp enligt figur 8 där gasen endast var tillkopplad i försök 2 och 4. En utförligare beskrivning av försöket finns i bilaga 6.



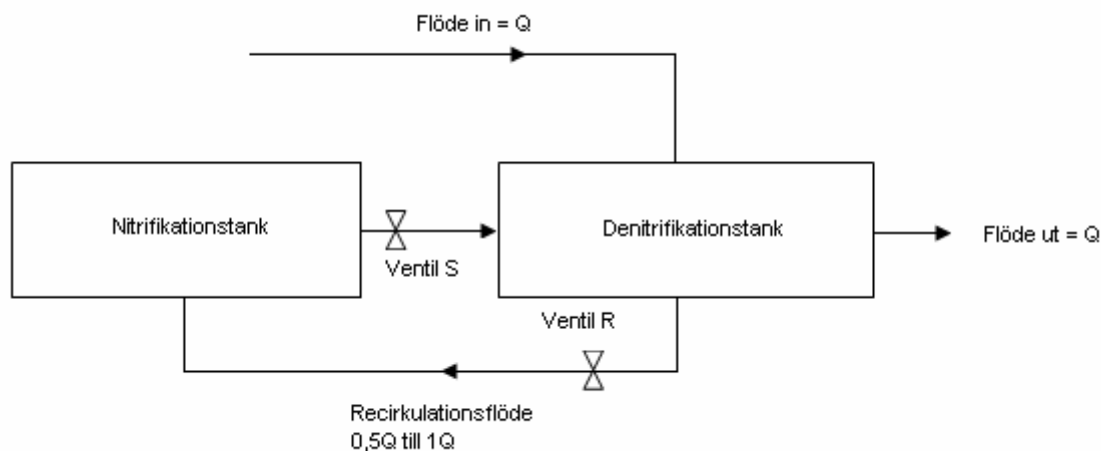
Figur 10: Principskiss av försöksupställning för batchförsök i laborationsskala

5 Resultat

För att belysa resultatet på ett åskådligt sätt har försöksperioden delats upp i fyra perioder bestämda efter hur recirkulationsflödet i biologiska poleringen har varit inställt. Den ursprungliga planeringen var att successivt öka recirkulationsflödet då tecken sågs på en väl fungerande denitrifikation. Av olika omständigheter har denna plan frångåtts, vilka förklaras nedan. Först redogörs för speciella händelser under försökets gång samt för aktuella flöden. Därefter presenteras resultaten från kvävereduktion samt COD-halter i försöksanläggningen, metanmätningarna, uppnådd denitrifikationshastighet samt resultaten från batchförsöket i laborationsskala. Eftersom Torsgatans analyser har pågått under en längre tid presenteras de resultaten i vissa fall. För övriga resultat har Torsgatans analyser främst fungerat som en kontroll gentemot Sjöstadsverkets analyser. Då termen ”recirkulationsflöde” används i nedanstående text avses det flöde som går från denitrifikationstanken till nitrifikationstanken och styrs med ventil R, se figur 11 och 12. I bilaga 2 och 3 finns alla data från mätningar gjorda vid Sjöstadsverket samt Torsgatans laboratorium samlade.

5.1 Flöden

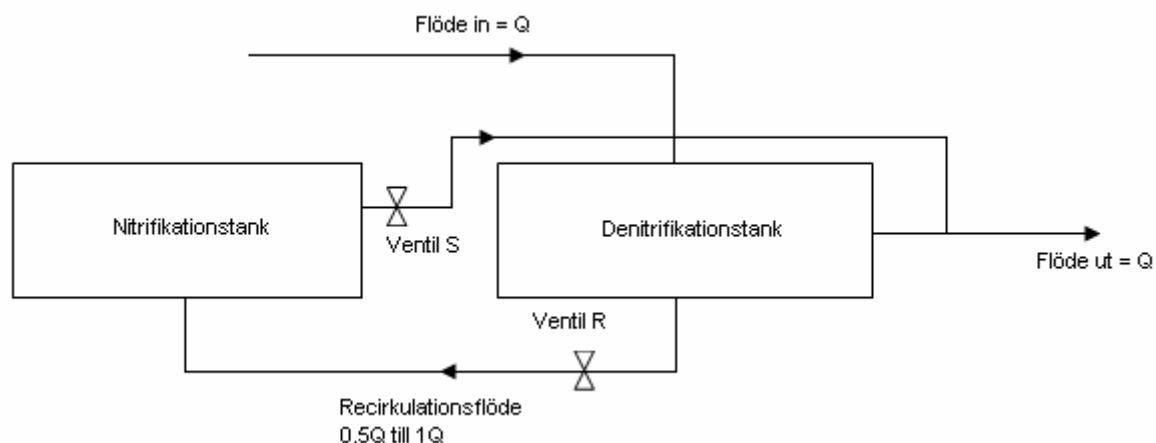
I examensarbetets första fas ställdes recirkulationsflödet in så lågt som systemet tillät, det vill säga ventil R slöts så mycket som möjligt utan att riskera att det blev stopp i rörledningen, vilket motsvarar $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Tanken var att vattnet skulle flöda enligt figur 11 (kallat driftläge A).



Figur 11: Driftläge A

Fyra veckor in i provtagningsperioden (2006-10-24) upptäcktes att ventil S, se figur 11 och 12, hade varit stängd sedan ombyggnaden och öppnades då. Ventilen ska endast vara stängd vid höga recirkulationsflöden ($2 \text{ m}^3/\text{h}$ till $5 \text{ m}^3/\text{h}$) för att erhålla ett flöde enligt figur 6 och 7. Eftersom den hade varit stängd när recirkulationsflödet var mindre än $1 \text{ m}^3/\text{h}$ blev följden att vattnet istället hade gått direkt ut efter nitrifikationstanken enligt figur 12 (kallat driftläge B).

Vissa av analyserna vid Sjöstadsverket utfördes inte korrekt under denna tid, vilket gör att data från denna fyraveckorsperiod är av mindre intresse. De analyser som gjordes vid Torsgatans laboratorium visar dock att fullständig denitrifikation samt nitrifikation hade skett, se bilaga 3.



Figur 12: Driftläge B

Den 2006-10-25 ökades recirkulationsflödet drastiskt från 0,5 m³/h till ca 1,75 m³/h. Detta flöde hölls i fyra veckor och drogs sedan ner till 0,5 m³/h igen. Hur flödesökningen skedde är oklart. Dessutom stängdes inte rejekttillförseln förrän 2006-11-15. Det var också en inställning som var kvar sedan innan ombyggnaden. Nitrifikationen var dock stabil även under dessa veckor enligt data från Torsgatan, se bilaga 3. Denitrifikationen fungerade inte lika effektivt, vilket förmodligen var en följd av den syretillförsel som tillkom från nitrifikationen då flödet höjdes så kraftigt.

Av ovan nämnda anledningar utvärderas analysdata från och med 2006-11-23 till och med 2007-02-27 i fyra perioder och tiden innan detta sammanförs till period 0, se tabell 7. Vissa analyser har ibland uteblivit, till exempel då linjen inte har fungerat av olika anledningar. Under period 4 gjordes inga analyser vid Sjöstadsverket, varför det för period 4 bara finns analysresultat från Torsgatan. Det är anledningen till att period 4 utelämnas då analysresultat från Sjöstadsverket används.

Tabell 7: Periodindelning efter börvärden för recirkulationsflöde

Period	Datum	Börvärde för recirkulationsflöde (m ³ /h)
0	2006-10-04 till 2006-11-22	-
1	2006-11-23 till 2006-12-13	0,5
2	2006-12-14 till 2006-12-22	1,0
3	2006-12-23 till 2007-02-01	0,5
4	2007-02-02 till 2007-02-27	1,0

Efter att ventil S öppnades (2006-10-24) finns ingen notering om att den skulle ha stängts igen. Men analysresultaten indikerar att flödet stördes av igensättningar mellan 2006-12-07 och 2006-12-14. Vattnet kan därmed delvis ha gått ut från både nitrifikationstanken och denitrifikationstanken. Det syns bland annat på att det var mycket liten skillnad mellan ammoniumhalterna efter UASB 2^o och denitrifikationstanken och på att nitrathalten i nitrifikationstanken var hög, samtidigt som halten var mycket låg i denitrifikationstanken. Dessutom var totalkvävehalten i nitrifikationstanken lägre än i utgående vatten från linjen. För

att överskådligt kunna se vilken driftläge som har gällt vid vilken tidpunkt har detta sammanställts i tabell 8. Flödesdata från Waste tyder på att det var ett flöde mellan denitrifikationstanken och nitrifikationstanken, men att det var lågt.

Tabell 8: Systemets flödeskonfiguration under försöksperioden

Datum	Ventil S	Driftläge	Period
2006-10-04 till 2006-10-23	Stängd	B	0
2006-10-24 till 2006-12-06	Öppen	A	0-1
2006-12-07 till 2006-12-14	Öppen, men delvis igensatt	Flödesbilden störd	1-2
2006-12-15 till 2007-02-27	Öppen	A	2-4

5.1.1 Belastning

Belastningen på biologiska poleringen betraktat som en enhet redovisas i tabell 9 och har beräknats enligt ekvation 3. Totalkvävet var högst i period 2 och COD_{tot} var högst i period 4.

Tabell 9: Belastning tot-N och COD_{tot} på biologiska poleringen för period 1, 2 och 3 baserat på data från Sjöstadsverket

Period	Belastning tot-N på biologiska poleringens totala volym (g/(dygn*m ³))	Belastning COD _{tot} på biologiska poleringens totala volym (g/(dygn*m ³))
1	103	420
2	150	474
3	122	529
4 ²	109	469

Vid driftläge A så innebär en ökning av recirkulationsflödet från 0,5 m³/h till 1 m³/h att ammoniumbelastningen på nitrifikationen ökar från 33 % till 50 % av inkommande ammonium. En sådan belastningsökning bör nitrifikationen klara utan att nitralthalterna ökar nämnvärt (D. Hellström, personlig kommunikation, 2007-02-26). I driftläge B så innebär en ökning av recirkulationsflödet från 0,5 m³/h till 1 m³/h att ammoniumbelastningen ökar från 33 % av inkommande ammonium till 100 %. Detta borde ge utslag i förhöjda ammoniumhalter i nitrifikationstanken.

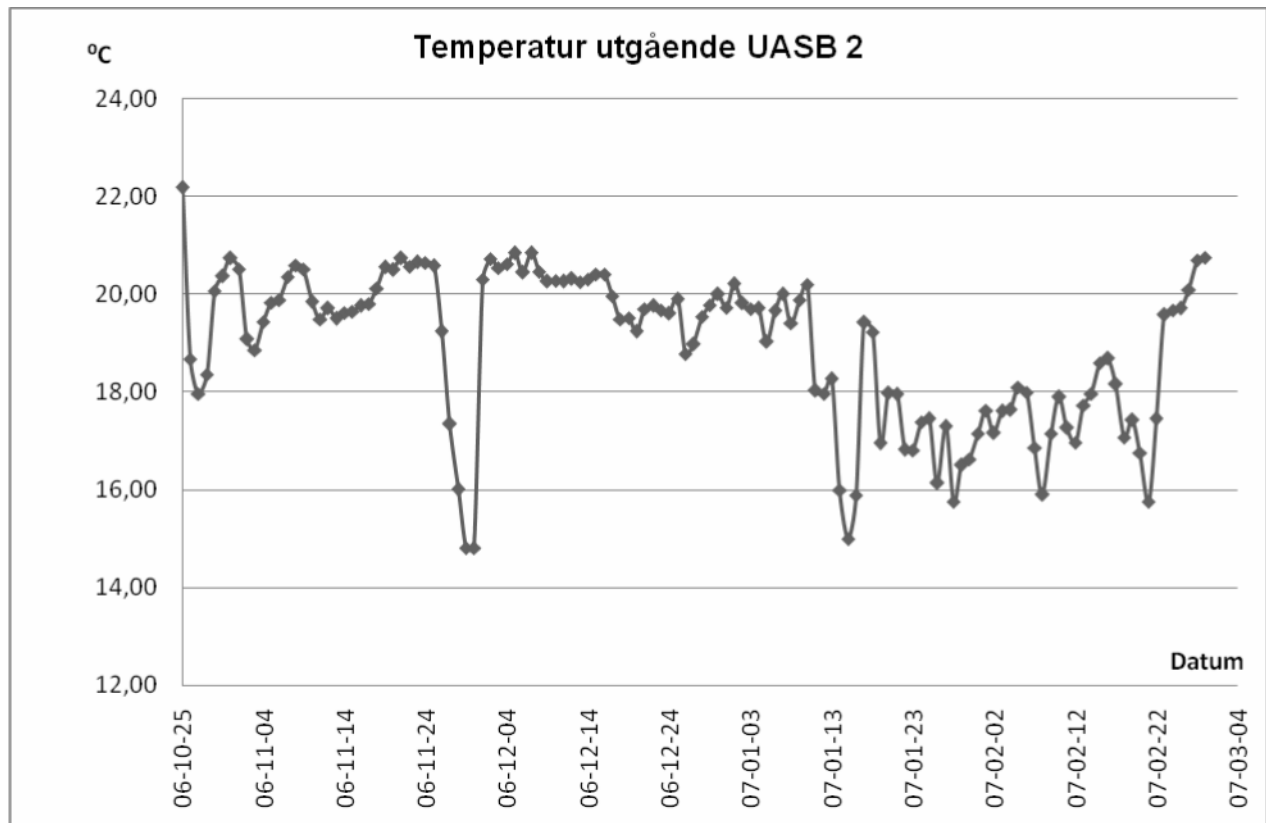
5.1.2 Temperatur och pH

Temperaturen har varierat under försöksperioden, se figur 13, där genomsnittstemperaturen i vattnet som går ut från UASB 2, det vill säga vattnet som går in i biologiska poleringen visas. Den kallaste perioden var period 4 med en medeltemperatur på 18,0 °C och den varmaste var period 2 på 19,9 °C. Även period 0 hade en medeltemperatur på 19,9 °C. Den kraftiga temperatursänkning som inföll i slutet av november kan ha haft en viss negativ inverkan på denitrifikationen, liksom den generellt låga temperaturen i mitten av januari till februari. Figur 11 baseras på analysdata från Waste.

pH har varit jämnt under perioden med få undantag. I början av lördagen 2006-12-02 tog luten slut, vilket gjorde att pH i nitrifikationstanken sjönk till ca 5,2 och var under 6,0 i ca 36 timmar. Den 2007-01-07 havererade anläggningens styrsystem vilket orsakade en

² Baserat på analyser från Torsgatan

överdosering av lut. Dosen var dock inte så stor att det gav utslag på dygnsmedelvärdet för pH i Waste.



Figur 13: Temperaturvariationer i vatten utgående från UASB 2 under försöksperioden

5.2 Kväve

I tabell 10 ges en översikt av hur totalkvävet, ammoniumkvävet, COD_{tot} , $COD_{löst}$ samt temperaturen i inkommande vatten till biologiska poleringen har varierat under försöksperioden. Som inkommande vatten till biologiska poleringen räknas det dygnsprov som tas efter UASB 2. Ett uppehåll i provtagningen under jul- och nyårshelgerna gör att färre resultat finns att tillgå från den perioden. Temperaturen mättes på ett stickprov vid samma provtagningspunkt som dygnsprovet.

Tabell 10: Koncentrationer av tot-N, NH₄-N, COD_{tot}, COD_{löst} samt temperaturen i inkommande vatten till biologiska poleringen

Period	Datum	Tot-N (mg/l)	NH₄-N (mg/l)	COD_{tot} (mg/l)	COD_{löst} (mg/l)	Temperatur (C)
1	2006-11-23	35,2	49,5	197	65,5	20,6
	2006-12-01	58,5	57,1	228	83,7	20,4
	2006-12-05	60,3	51,6	219	> 150	20,4
	2006-12-07	54,7	40,4	238	67,5	20,1
	2006-12-12	57,7	46,8	208	73,7	19,9
2	2006-12-14	59,3	49,6	182	56,5	20,2
	2006-12-19	72,3	45,4	224	93,5	19,0
	2006-12-21	68,7	49,4	229	64,3	19,6
3	2007-01-09	68,1	58,6	300	75,0	19,9
	2007-01-16	64,2	59,2	203	88,2	19,2
	2007-01-18	49,9	48,0	239	62,0	16,6
	2007-01-23	54,3	47,2	242	67,9	17,0
	2007-01-25	50,0	42,2	229	60,6	15,5
	2007-01-30	51,6	43,8	230	81,1	16,8
	2007-02-01	47,5	45,4	237	62,7	16,4

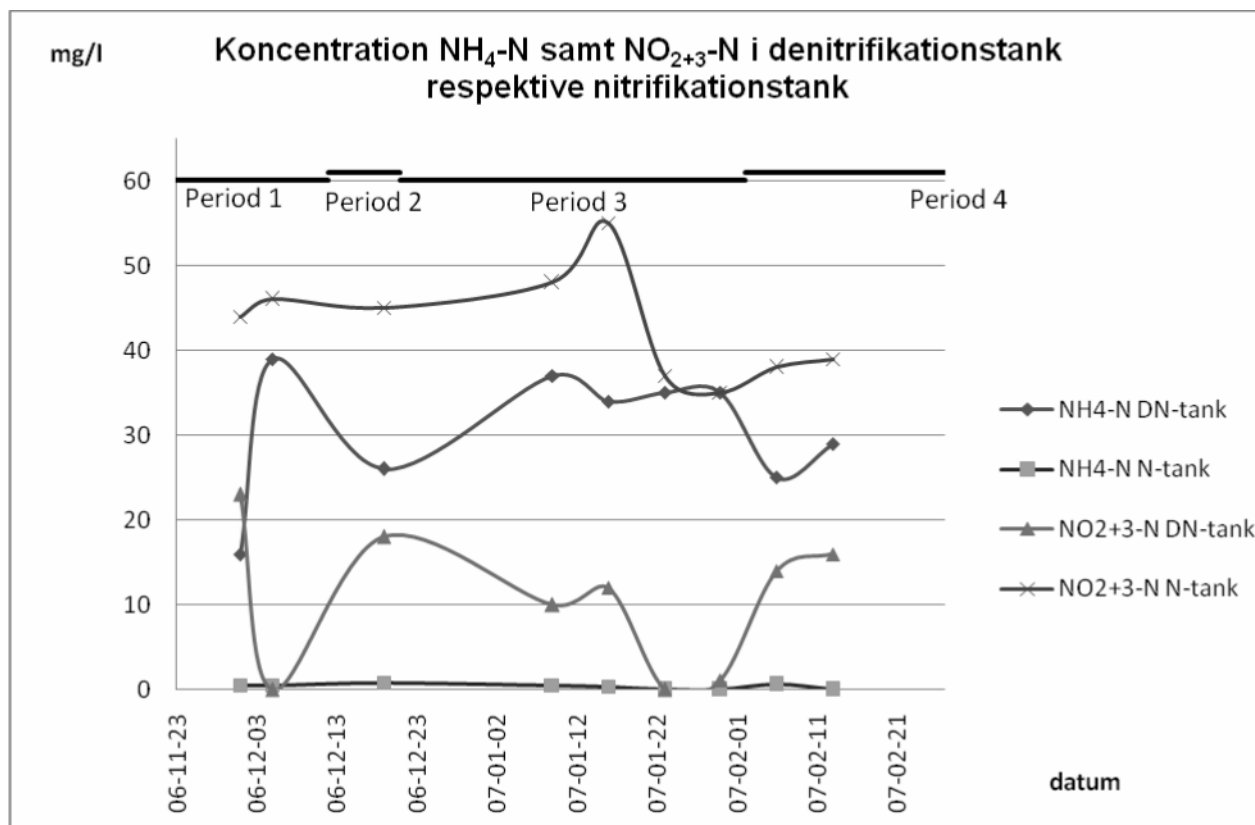
I tabell 11 ses koncentrationen av totalkvävet, ammoniumkvävet samt nitratkvävet för respektive tank. Flödeskonfigurationen har varit enligt driftläge A med undantag för den tid som misstankar finns om att ventil S var stängd, alltså mellan 2006-12-07 och 2006-12-14. Nitrifikationen har fungerat bra under samtliga perioder och varit i princip fullständig. Endast den 2006-11-23 och 2007-02-01 var den ofullständig och förklaringen till det är att recirkulationsflödet hade ändrats kort tid före provet togs och processen har inte hunnit omvandla allt ammonium nitrat.

Tabell 11: Koncentration av tot-N³, NH₄-N samt NO₃-N för denitrifikations- och nitrifikationstanken (Analyser från Torsgatan)

Period	Datum	Denitrifikationstank			Nitrifikationstank		
		Tot-N (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₂₊₃ -N (mg/l)	Tot-N (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₂₊₃ -N (mg/l)
1	2006-12-01	46	16	23	50	0,5	44
	2006-12-05	47	39	<0,5	51	0,5	46
2	2006-12-19	52	26	18	52	0,8	45
3	2007-01-09	57	37	10	60	0,5	48
	2007-01-16	54	34	12	64	0,33	55
	2007-01-23	42	35	<0,5	41	<0,5	37
	2007-01-30	43	35	1,1	39	<0,5	35
4	2007-02-06	46	25	14	43	0,6	38
	2007-02-13	54	29	16	47	<1	39
	2007-02-27	50	34	8,2	47	9,5	32

Ammonium- samt nitrat- och nitritkvävehalterna i biologiska poleringen har varierat enligt figur 14. En väl fungerande denitrifikation i period 3 resulterade i låga halter av nitrat- och nitritkväve i denitrifikationstanken. Då recirkulationsflödet höjdes mellan period 3 och 4 märktes en uppbromsning av denitrifikationen. Samma effekt kunde inte ses efter första flödesökningen som var mellan period 1 och 2. Det beror troligen på att flödet ökades på felaktiga grunder, nämligen att nitralthalterna sjönk trots att ingen denitrifikation skedde. En trolig orsak till nitratminskningen var att vattnet förmodligen gick ut från nitrifikationstanken som en följd av att systemet var i driftläge B.

³ Tot-N beräknat från Torsgatans mätdata som summan av Kj-N, NO₃-N samt NO₂-N



Figur 14: Koncentration av $\text{NH}_4\text{-N}$ - samt $\text{NO}_{2+3}\text{-N}$ i denitrifikations- samt nitrifikationstank (Analyser från Torsgatan)

5.2.1 Totalkväve

Reduktionen av totalkväve över biologiska poleringen har beräknats utgående från totalkväve i inkommande vatten till biologiska poleringen, se tabell 10, och totalkväve i denitrifikationstanken, se tabell 11. Vattnet i denitrifikationstanken räknas alltså som utgående vatten eftersom driftläge A har gällt under övervägande del av tiden. I driftläge A kan halten totalkväve teoretiskt maximalt reduceras 33 % då recirkulationsflödet är $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ och 50 % då recirkulationsflödet är $1,0 \text{ m}^3/\text{h}$. Maximal teoretisk reduktion tangerades nästan den 2006-12-01 under period 1. Under period 4 var den totala kvävereduktionen för hela linje 4 mellan 45 och 48 %, vilket är de högsta reduktionerna som uppnåtts sedan försöket startade. Trots det är totala kvävereduktionen över biologiska poleringen inte högre än 15-16 %. Orsaken till detta är oklar.

Om driftläge B var inställt i slutet av period 1 och början av period 2 så bör vattnet ha lämnat biologiska poleringen via nitrifikationstanken, troligare verkar ändå att det mesta vattnet gick via denitrifikationstanken ut. Vid driftläge A och ett recirkulationsflöde på $0,25 \text{ m}^3/\text{h}$ så borde kvävereduktionen vara 20 % vid fullständig nitrifikation och denitrifikation.

Tabell 12: Reduktionsgrad för tot-N över biologiska poleringen. (Analyser från Torsgatan)

Period	Datum	Reduktion tot-N i biologiska poleringen (%)	Reduktion tot-N _{filt} i biologiska poleringen (%)
1	2006-12-01	29	34
	2006-12-05	19	25
2	2006-12-19	7,1	12
3	2007-01-09	14	19
	2007-01-16	18	25
	2007-01-23	22	27
	2007-01-30	19	25
4	2007-02-06	15	20
	2007-02-13	16	22
	2007-02-27	15	20

5.2.2 Ammoniumkväve

Ammonium omvandlas till nitrat i nitrifikationen som har fungerat väl under hela försöket. Reduktionen har beräknats över nitrifikationen som en enhet för sig, se tabell 13. Reduktionen i nitrifikationen har varit i princip fullständig med undantag för den 2006-11-23 och 2007-02-01, vilket nämndes ovan.

Tabell 13: Reduktionsgrad för NH₄-N över nitrifikationstanken

Period	Datum	Reduktion NH ₄ -N i nitrifikation (%)
1	2006-11-23	29,5
	2006-12-01	96,5
	2006-12-05	100
	2006-12-07	99,2
	2006-12-12	97,5
2	2006-12-14	98,5
	2006-12-19	97,6
	2006-12-21	96,9
3	2007-01-09	99,2
	2007-01-16	94,0
	2007-01-18	99,1
	2007-01-23	96,7
	2007-01-25	98,9
	2007-01-30	95,9
	2007-02-01	47,8
4	2007-02-07	97,6
	2007-02-13	100
	2007-02-27	72,1

5.2.3 Nitrat- och nitritkväve

Nitratkoncentrationen i denitrifikationen är beroende av nitratbildningen i nitrifikationen samt hur snabbt denitrifikationen omvandlar nitrat till kvävgas. En massbalans för inkommande och utgående nitratmängd per timme har beräknats för denitrifikationen och presenteras tillsammans med bildningshastigheten och reduktionsgraden i tabell 14. Om driftläge B var inställt mellan 2006-12-07 och 2006-12-14 skulle det förklara de små mängderna inkommande nitrat till denitrifikationen.

Tabell 14: Inkommande och utgående mängd NO₃-N per timme för denitrifikationstanken, bildningshastighet för NO₃-N i nitrifikationen samt nitratreduktion i denitrifikationen

Period	Datum	Inkommande NO ₃ -N till denitrifikation (g/h)	Utgående NO ₃ -N från denitrifikation (g/h)	Bildat NO ₃ -N i nitrifikations-tank (g/h)	Reduktion NO ₃ -N i denitrifikation (%)
1	2006-11-23	14,1	16,6	16,8	-17,5
	2006-12-01	22,5	30,6	12,2	-36,1
	2006-12-05	16,1	0,60	15,9	96,3
	2006-12-07	13,6	1,72	13,2	87,3
	2006-12-12	10,5	0,98	10,3	90,7
2	2006-12-14	-	0,00	-	-
	2006-12-19	46,3	36,9	26,8	18,5
	2006-12-21	38,2	29,7	23,6	22,3
3	2007-01-09	23,1	11,7	19,2	49,2
	2007-01-16	24,3	15,2	19,3	37,4
	2007-01-18	20,0	8,47	17,2	57,6
	2007-01-23	14,4	1,47	14,0	89,8
	2007-01-25	17,2	3,33	16,1	80,6
	2007-01-30	15,6	1,80	15,0	88,4
	2007-02-01	11,1	3,08	9,78	72,1
4	2007-02-07	38,8	28,1	24,5	27,6
	2007-02-13	37,4	29,0	22,1	22,5
	2007-02-27	33,9	16,9	25,2	50,3

Nitrithalten i denitrifikationstanken har varit under detektionsgränsen för den analysmetod som användes under större delen av försöksperioden. Den 2006-12-01 och 2007-01-09 har koncentrationen stigit något för att sedan sjunka igen, se bilaga 2 och 3. Som nämndes under ”2.4 Denitrifikation” i kapitel ”2 Teori” kan nitritackumulation i denitrifikation bero på otillräcklig kolkälla. Jämfört med inkommande COD-halt, se tabell 15 nedan, kan inga avvikande värden för COD_{tot} och COD_{löst} ses vid dessa tidpunkter. En förklaring kan vara, åtminstone vid det andra tillfället, att biomassan har adapterat till metan och att det vid detta datum var otillräcklig metantillförsel. Andra möjliga förklaringar kan finnas i temperatur och pH. Dagarna före 2007-01-09 hade pH varit högre än vanligt på grund av den överdosering som beskrevs under ”Temperatur och pH” ovan. Dagarna före 2006-12-01 hade temperaturen sjunkit kraftigt. Dessa förändringar kan ha orsakat obalans i denitrifikationen. Nitrithalten i nitrifikationstanken har hela tiden varit under detektionsgränsen.

5.3 COD

I tabell 15 redovisas inkommande och utgående mängd COD_{tot} respektive COD_{löst} per timme som bygger på en massbalans för denitrifikationstanken. För perioden då driftläge B kan ha gällt redovisas värden inom parentes och har beräknats enligt samma princip som tot-N ovan. COD-analysen är känslig beroende på att det krävs ytterst små mängder för att påverka koncentrationen. När vattnet når biologiska poleringen kan även COD-halten påverkas av att biofilm lossnar från bärarmaterialet och ger ett extra tillskott. Reduktionsgraden för COD_{tot} respektive COD_{löst} återfinns i tabell 16.

Tabell 15: Inkommande och utgående mängd COD_{tot} respektive COD_{löst} per timme för denitrifikationstanken. I parentes redovisas mängden per timme då vattnet har lämnat biologiska poleringen via nitrifikationstanken.

Period	Datum	Inkommande till denitrifikation (g/h)		Utgående från denitrifikation (g/h)	
		COD _{tot}	COD _{löst}	COD _{tot}	COD _{löst}
1	2006-11-23	251,6	-	238,9	39,6
	2006-12-01	269,3	103	230,2	55,5
	2006-12-05	241,0	156	219,2	73,1
	2006-12-07	297,6 (234,0)	75,5 (66,4)	304,3	62,9
	2006-12-12	255,5 (207,0)	78,8 (73,3)	257,5	51,9
2	2006-12-14	296,6 (176,2)	83,3 (54,7)	345,7	62,8
	2006-12-19	362,7	119	403,5	188
	2006-12-21	351,5	91,0	357,7	84,3
3	2007-01-09	413,6	92,2	348,7	88,6
	2007-01-16	281,4	108	326,4	69,8
	2007-01-18	284,5	73,8	331,3	55,1
	2007-01-23	279,3	80,3	270,0	64,6
	2007-01-25	254,4	75,4	283,0	60,4
	2007-01-30	261,3	101	293,7	67,5
	2007-02-01	293,9	80,7	284,3	50,9
4 ⁴	2007-02-06	311,4	122,3	262,6	109,8
	2007-02-13	341,2	134,0	224,5	99,4
	2007-02-27	473,1	168,0	381,4	126,8

⁴ Resultat i period 4 bygger på omräknade TOC-värden från Torsgatan

Tabell 16: Reduktionsgrad för COD_{tot} och COD_{löst} för denitrifikationstanken. I parenteser redovisas reduktionen om vattnet lämnade biologiska poleringen via nitrifikationstanken.

Period	Datum	Reduktion COD _{tot} i denitrifikation (%)	Reduktion COD _{löst} i denitrifikation (%)
1	2006-11-23	5,06	-
	2006-12-01	14,5	46,0
	2006-12-05	9,02	56,1
	2006-12-07	-2,26 (-30,1)	16,6 (5,17)
	2006-12-12	-0,76 (-24,4)	34,2 (29,3)
2	2006-12-14	-16,6 (-96,2)	24,7 (-14,7)
	2006-12-19	-11,3	-58,3
	2006-12-21	-1,76	7,32
3	2007-01-09	15,7	3,84
	2007-01-16	-16,0	35,3
	2007-01-18	-16,5	25,3
	2007-01-23	3,31	19,5
	2007-01-25	-11,3	19,9
	2007-01-30	-12,4	32,8
	2007-02-01	3,27	36,9
4 ⁵	2007-02-06	15,7	10,2
	2007-02-13	34,2	25,9
	2007-02-27	19,4	24,5

5.3.1 Nitratreduktion kopplad till COD

Genom att jämföra mängd förbrukat COD per mängd förbrukat nitratkväve i denitrifikationen fås ett mått på hur denitrifikationen har fungerat, se tabell 17. Samma jämförelse kan inte göras för driftläge B då inget nitrat kom in till denitrifikationen. Teoretiskt krävs 2,86 g COD_{löst} för att reducera 1 g nitratkväve (Metcalf & Eddy, 2003). Andelen förbrukat COD_{tot} per nitratkväve visar ingen trend vilket beror på stor variation mellan COD_{tot}-värdena och är svår att dra slutsatser från.

⁵ Resultat i period 4 bygger på omräknade TOC-värden från Torsgatan

Tabell 17: Mängd förbrukad COD per mängd förbrukad NO₃-N i denitrifikationen

Period	Datum	g förbrukad COD _{tot} / g förbrukad NO ₃ -N	g förbrukad COD _{löst} / g förbrukad NO ₃ -N
1	2006-11-23	-5,15	-
	2006-12-01	-4,82	-5,82
	2006-12-05	1,40	5,33
	2006-12-07	-0,57	1,06
	2006-12-12	-0,20	2,83
2	2006-12-14	-	-
	2006-12-19	-4,89	-8,28
	2006-12-21	-0,72	0,78
3	2007-01-09	5,72	0,31
	2007-01-16	-4,94	4,19
	2007-01-18	-4,06	1,62
	2007-01-23	0,71	1,21
	2007-01-25	-2,07	1,08
	2007-01-30	-2,36	2,40
	2007-02-01	1,20	3,74
4	2007-02-06	4,56	1,17
	2007-02-13	13,8	4,12
	2007-02-27	5,37	2,41

5.4 Metanhalter

Resultaten från metanmätningarna presenteras i tabell 18. De två första mätningarna gjordes i syfte att följa upp metanhaltens förändring sedan ombyggnaden. Brown (2006) skriver att metankoncentrationen var mellan $2,5 \cdot 10^{-5}$ och $3,8 \cdot 10^{-5}$ mol metan/mol vatten i utgående vatten från UASB-reaktorerna innan ombyggnaden. En jämförelse mellan Browns resultat och de mätningar som gjordes i vatten från UASB-reaktorerna i september, det vill säga efter ombyggnaden, visade att metanhalten inte hade blivit högre utan låg kvar på samma nivå. Detta gör att misstankar kan fås om avgasarenheten verkligen är helt slutet. Enda noteringen om att avgasarenheten skulle ha stått öppen är från 2007-01-18 då den stod öppen några timmar i samband med kvävgasspolningen av UASB-systemet. Mätningproceduren är densamma som i Browns studie och mätningarna är utförda av samma person.

Orsaken till att koncentrationen var lägre i mixertanken än i UASB-reaktorerna kan bero på den utspädningseffekt som uppstår då inkommande vatten blandas med det utgående från UASB-reaktorerna. Som tidigare nämnts är det mer fråga om en flödesfördelningskammare än en mixertank, varför flödena före och efter UASB-reaktorerna möts. Dessutom var locket tvunget att tas av från mixertanken vid de första två mätningarna, något som åtgärdades inför de sista två. (Partial)trycket i mixertanken är också lägre än i UASB-reaktorerna, vilket gör att mindre andel metan löser sig i vätskan utan befinner sig istället i gasfasen enligt Henrys lag.

Tabell 18: Resultat från metanmätningar

Metankoncentration	2006-09-20	2006-09-27	2006-12-14	2007-01-31	2007-03-01
Vätskefas					
(mol metan/mol vatten)					
UASB 1	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$			
UASB 2	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$			
Mixertank	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Denitrifikationstank			$4,4 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Nitrifikationstank			$7,9 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Andel metan i denitrifikationstank jämfört med mixertank			2,6 %	2,4 %	3,3 %
Gasfas					
(mol metan/mol luft)					
Mixertank			19 %	23 %	20 %
Denitrifikationstank					35 ppm
Nitrifikationstank			90 ppm	100 ppm	12 ppm

Som tidigare nämnts kan det diskuteras om ventilen mellan nitrifikations- och denitrifikationstanken har varit stängd under en kortare period i december. Mätningen som gjordes 2006-12-14 inföll under denna tid och analysresultaten visar att halterna är lägre än vad de borde vara. Enligt Brown (2006) var metankoncentrationen $0,5 \cdot 10^{-5}$ mol metan/mol vatten i vatten inkommande till den biologiska poleringen innan ombyggnaden och då var även avgasaren i bruk.

Då proverna togs den 2006-12-14 antas att den biologiska poleringen kördes i driftläge B och den 2007-01-31 i driftläge A. Metanmätningarna visade att metanhalten sjönk mellan mixertanken och denitrifikationstanken vid båda tillfällena. Därefter sjönk halten även mellan denitrifikationstanken och nitrifikationstanken. Metanhalten i denitrifikationstanken var endast 2,6 % (2006-12-14), 2,4 % (2007-01-31) respektive 3,3 % (2007-03-01) av metanhalten i mixertanken. En massbalans för denitrifikationen ger att 96,7 % reduceras i driftläge A och 94,9 % i driftläge B. Den utspädningseffekt som orsakas av vattnet från nitrifikationen i driftläge A står teoretiskt sett för en reduktion av halten på ca 33 %, men resterande metan har alltså försvunnit. Omblandning och ventilation i denitrifikationstanken ger viss avdrivning, men borde rimligtvis inte vara så effektiv. Ventilationens flöde har inte mätts, dock kan det konstateras att det är en sluten ledning för bortförsl av gaser med samma luftning som övrig ventilation i anläggningen.

5.4.1 Nitratreduktion kopplad till metan

Om nitratreduktionen är fullständig och mindre $\text{COD}_{\text{löst}}$ har förbrukats än vad som krävs, det vill säga mindre än 2,86 g $\text{COD}_{\text{löst}}$ /g reducerat nitratkväve, borde kolkällan vara någon annan än $\text{COD}_{\text{löst}}$. Vid ett flertal tillfällen under försöksperioden har kvoten varit låg, men med tanke på att även COD_{tot} kan ha förbrukats, som i sig är en parameter med stort utrymme för mätfel, går det inte att dra slutsatsen att det är metan som var kolkällan. Inte heller Torsgatans TOC-analyser gav någon entydig trend. Det datum som hade högst nitratreduktion är som nämnts tidigare 2006-12-05 samt slutet av period 3. Tabell 17 visar att det mest sannolikt inte var

metan som var kolkällan vid den tidpunkten, eftersom $5,33 \text{ g COD}_{\text{löst}}/\text{g}$ gick åt. Den 2007-01-23 till och med 2007-01-30 i period 3 låg nitratreduktionen mellan 80 och 90 % samtidigt som kvoten $\text{COD}_{\text{löst}}/\text{reducerat nitratkväve}$ var låg och är den period som har haft mest gynnsamma förhållanden för om metan har varit kolkälla.

Då studien genomfördes var det viktigt att kontrollera att det metan som försvann verkligen omvandlades av mikroorganismer i denitrifikationstanken och inte luftades bort. Detta kan konstateras om nitrathalten sjunker och nitrifikationen fungerar normalt. Att metanhalten sjunker mellan mixertanken och denitrifikationstanken visas av mätningarna, men att det är denitrifierare som förbrukar det har inte påvisats. Allt pekar åt att en denitrifierande biomassa finns och det kan inte uteslutas att det är metan som är kolkällan.

5.5 Redoxpotential och alkalinitet

Redoxpotentialen har använts som en kontrollparameter för hur processen har fungerat och bör inte fästas alltför stor vikt vid. Låg redoxpotential indikerar anaerobt vatten och kan också vara ett tecken på stor mikrobiologisk aktivitet, vilket tillsammans med syrehalten har varit det som betraktats som att rätt förhållanden har förekommit i tanken. Enligt tabell 4 ligger redoxpotentialen mellan 100 och 250 mV vid denitrifikation, men en sådan jämförelse blir missvisande med tanke på att den största delen av vattnet i denitrifikationstanken utgörs av utgående från UASB-reaktorerna. Vid $1,0 \text{ m}^3/\text{h}$ i inflöde och $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ i recirkulationsflöde består 2/3 av vatten som kommer från UASB-reaktorerna. Det syre och nitrat som finns i biologiska poleringen kan inte kompensera för detta.

Alkaliniteten var en bra parameter för att avgöra om det rörde sig om denitrifikation eller om nitratminskningen i själva verket berodde på att inget nitrat kom från nitrifikationen på grund av att ventil S var felaktigt inställd. Alkalinitetsnivån i denitrifikationstanken är en av skillnaderna mellan driftläge A och B. Perioden då driftläge B gällde (2006-12-07 och 2006-12-14) var alkaliniteten avsevärt högre än tiden innan och efter. Eftersom nitrifikationen förbrukar alkalinitet och inget vatten gick tillbaka till denitrifikationstanken blev konsekvensen att alkaliniteten ökade i denitrifikationstanken. Alkalinitetsvärdena i nitrifikationen under samma period tyder på en väl fungerande nitrifikation.

5.6 Denitrifikationshastighet

Börvärdet för flödet in till linje 4 är inställt på $1,0 \text{ m}^3/\text{h}$, vilket därmed även är inflödet till biologiska poleringen. Medelvärde för recirkulationsflöde samt denitrifikationshastighet visas i tabell 19. Denitrifikationshastigheten har beräknats utgående från ekvation 1. Resultaten för perioden mellan 2006-12-07 och 2006-12-14 ska inte fästas alltför stor vikt vid eftersom det förmodligen inte var något flöde från nitrifikationen under den tiden.

De högsta denitrifikationshastigheterna uppnåddes den 2006-12-05 och 2007-01-25. Värdet i december infaller precis innan ventil S tros ha stängts, medan det andra värdet ligger mitt i period 3 som generellt sett har den högsta denitrifikationshastigheten. I denna period är även temperaturen på inflödet lägre, vilket betyder att denitrifikationen borde gå långsammare. Om temperaturen hade varit högre skulle ännu högre denitrifikationshastighet kunna uppnås.

Tabell 19: Recirkulationsflöde (dygnsmedelvärde) och denitrifikationshastighet

Period	Datum	Recirkulationsflöde (m ³ /h, dygnsmedelvärde)	Denitrifikationshastighet (g/(dygn*m ²))
1	2006-11-23	0,49	-0,170
	2006-12-01	0,49	-0,557
	2006-12-05	0,34	1,06
	2006-12-07	0,31	0,814
	2006-12-12	0,24	0,652
2	2006-12-14	0,96	-
	2006-12-19	0,97	0,573
	2006-12-21	0,94	0,585
3	2007-01-09	0,47	0,779
	2007-01-16	0,48	0,624
	2007-01-18	0,49	0,791
	2007-01-23	0,38	0,889
	2007-01-25	0,47	0,951
	2007-01-30	0,42	0,943
	2007-02-01	0,71	0,547

5.7 Denitrifikationshastighet i batchförsök

Batchförsökets första dag (F1) betraktas som en övningsdag på grund av att viss del av utrustningen inte fungerade och är därför inte en del av utvärderingen. Exempelvis hade gastillförseln från rötchammare 1 för lågt tryck i vilket gjorde att försök 2 uteblev redan från dag 1. Därefter användes bara UASB 1 som metankälla varför det bara gick att köra två försök parallellt. Detta i kombination med tidsbrist gjorde att försök 1 och 2 prioriterades därefter. En översikt för vilka förutsättningar som gällde för respektive försöksdag finns i tabell 20. I figur 15 finns ett foto från försöksupställningen.

Tabell 20: Översikt för batchförsöken

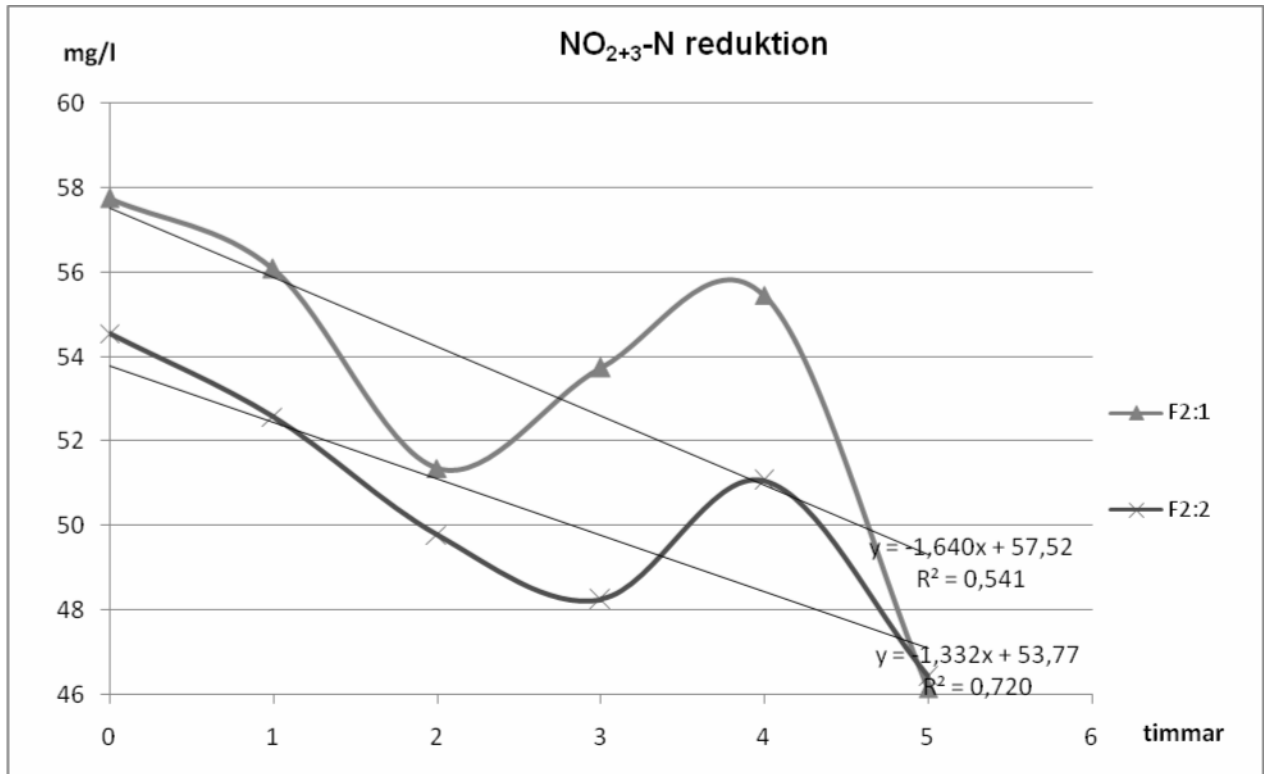
Försök	Förutsättningar	Dag
F1:1	Tryckluftsdreven omrörning, 6,7 liter vatten från efter UASB2 + 3,3 liter kranvatten	1
F1:2	-	1
F1:3	Tryckluftsdreven omrörning, 6,7 liter nitrifikationsvatten + 3,3 liter kranvatten	1
F1:4	Tryckluftsdreven omrörning, 6,7 liter nitrifikationsvatten + 3,3 liter kranvatten + metan	1
F2:1	Tryckluftsdreven omrörning, 6,7 liter filtrerat nitrifikationsvatten + 3,3 liter kranvatten	2
F2:2	Tryckluftsdreven omrörning, 6,7 liter filtrerat nitrifikationsvatten + 3,3 liter kranvatten + metan	2
F3:1	Manuell omrörning, 5 liter nitrifikationsvatten + 5 liter kranvatten	3
F3:2	Manuell omrörning, 5 liter nitrifikationsvatten + 5 liter kranvatten + metan	3
F4:1	Manuell omrörning, 5 liter nitrifikationsvatten + 5 liter kranvatten	4
F4:2	Manuell omrörning, 5 liter nitrifikationsvatten + 5 liter kranvatten + metan	4



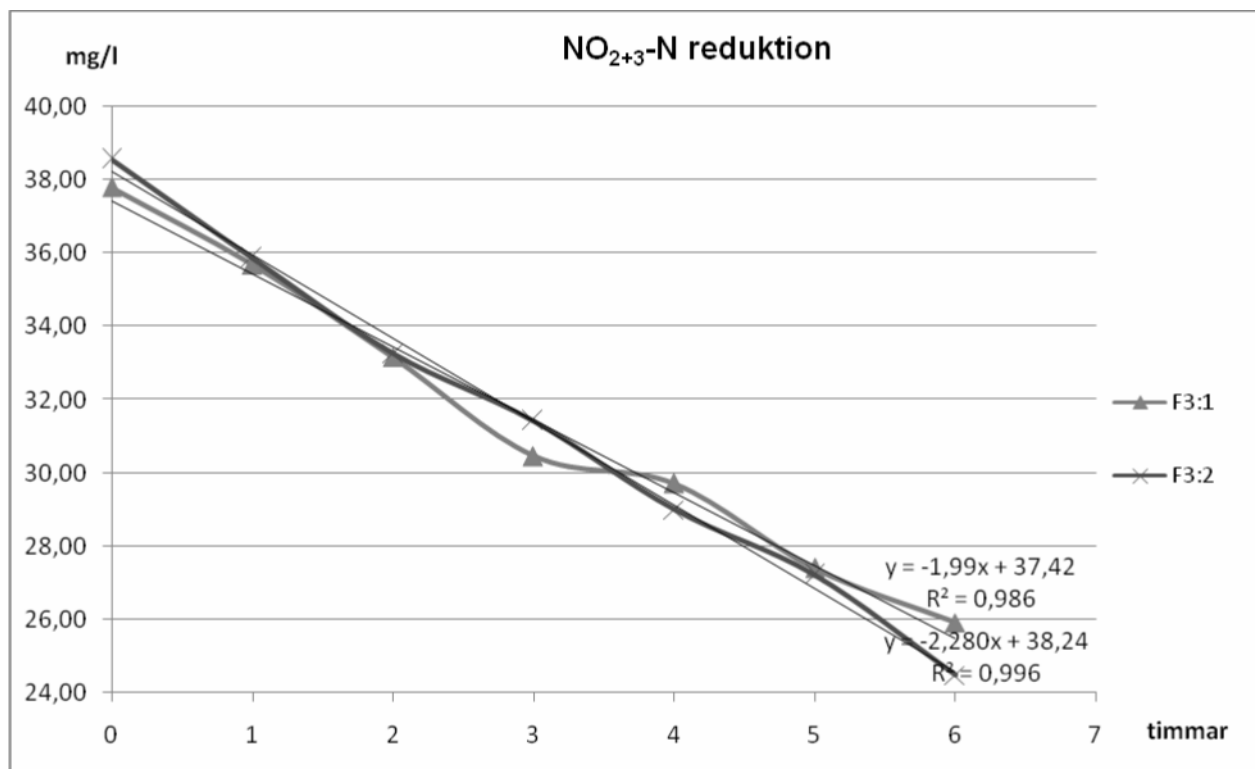
Figur 15: Försöksupställningen i gasmätarhuset

5.7.1 Nitrat- och nitritkväve

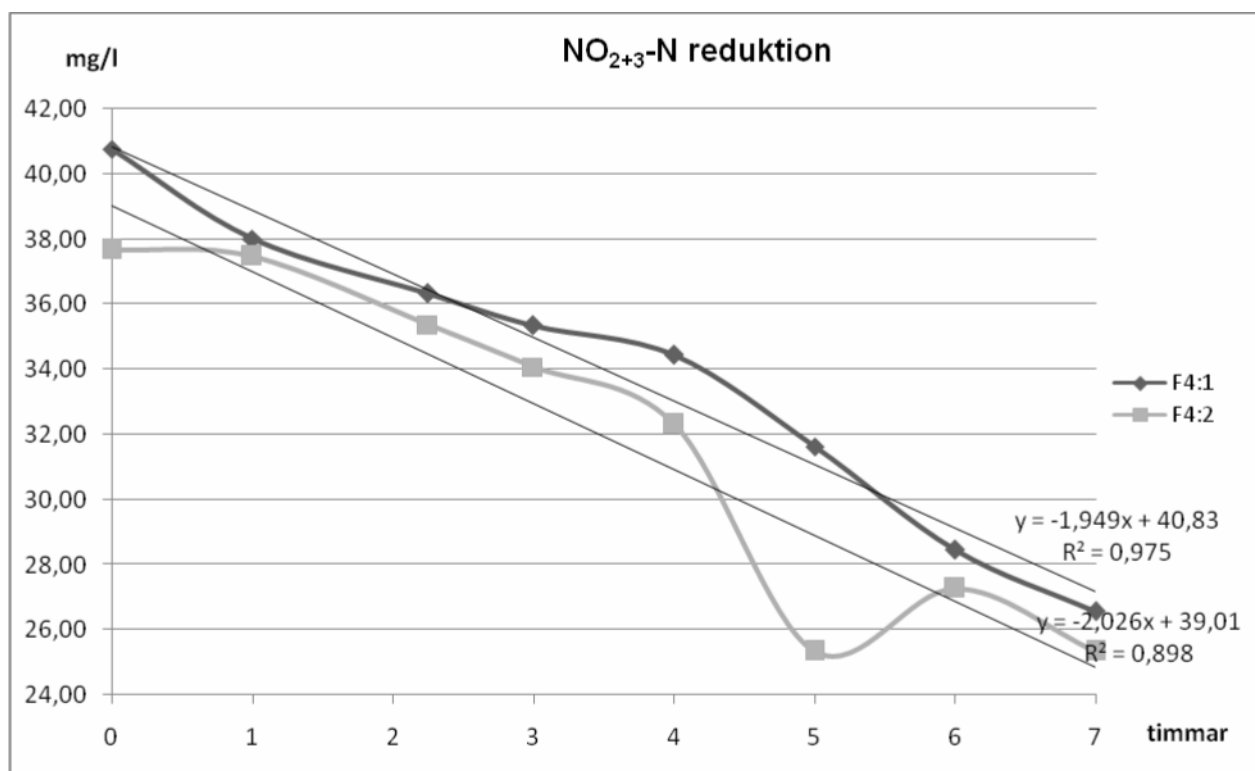
Nitrathalten sjönk i alla försöken både då metan tillfördes och inte. Det indikerar att biofilmen var aktiv och att denitrifikation skedde. En intressant iakttagelse var att nitrithalten ökade med tiden i samtliga försök. Paralleller kan dras till den studie som gjordes av Her och Huang (1995), men med tillägget att det fortfarande var kolkälla närvarande i det här försöket. Nedan följer figur 16, 17 och 18 som visar minskningen av det totala nitrat- samt nitritkvävet per timme i försök F2, F3 samt F4.



Figur 16: Reduktion av totalt nitrat- samt nitritkväve per timme i försök F2



Figur 17: Reduktion av totalt nitrat- samt nitritkväve per timme i försök F3



Figur 18: Reduktion av totalt nitrat- samt nitritkväve per timme i försök F4

Vid jämförelse av reduktionen av det totala nitrat- samt nitritkvävet mellan de försök som tillfördes metan och inte tillfördes metan visar på ett avtagande i samma storleksordning; mellan 1,3 och 2,3 mg nitrit- och nitratkväve per timme. Eftersom det inte avtog mer i de försök med metan kunde studien inte påvisa att det var metan som användes som kolkälla för denitrifikationen.

Att nitratreduktionen är lika stor i försöken som inte tillförs metan kan bero på att biofilmen på bärmaterialet var relativt täckt av slam som fungerade som kolkälla för denitrifikationen. Ytterligare en förklaring kan vara endogen respiration, det vill säga att bakterierna börjar konsumera sin egen cellvävnad för att fortsätta leva efter att all annan kolkälla har tagit slut.

I dessa försök verkade inte denitrifikationshastigheten påverkas av huruvida omrörningen var manuell eller tryckluftdriven och inte heller av om vattnet hade filterats eller inte. Om mer generella slutsatser ska kunna dras bör fler försök utföras. Denitrifikationshastigheterna för respektive försök redovisas i tabell 21.

Tabell 21: Denitrifikationshastighet (g/(dygn*m²)) i respektive försök

Tid (dygn)	F2:1	F2:2	F3:1	F3:2	F4:1	F4:2
0,00	-	-	-	-	-	-
0,04	0,400	0,474	0,509	0,649	0,663	0,050
0,09	0,566	0,336	0,304	0,312	0,178	0,224
0,13	-0,191	0,122	0,216	0,147	0,079	0,103
0,17	-0,103	-0,169	0,044	0,146	0,055	0,106
0,21	0,446	0,222	0,111	0,085	0,135	0,335
0,25	-	-	0,060	0,110	0,127	-0,077
0,29	-	-	-	-	0,065	0,066
Medelvärde	0,224	0,197	0,207	0,242	0,186	0,115

Denitrifikationshastigheten i batchförsöket var inte lika hög som i försöksanläggningen. Den högsta genomsnittliga denitrifikationshastigheten som uppnåddes var dock 0,242 g/(dygn*m²) i försök F3:2. Möjliga orsaker till detta kan vara lägre temperatur och pH för batchförsöket. De svavelväten som tillförs vattnet via biogasen i högre koncentration än vad som är fallet i försöksanläggningen kan också ha en hämmande effekt.

5.7.2 COD

Om metan skulle vara biofilmens enda kolkälla så skulle det övriga organiska materialets koncentration vara oförändrad så länge som metan tillfördes. Troligare vore dock att COD_{löst}-värdena skulle avta under försökets gång, eftersom bakterierna förmodligen inte har anpassat sig helt till att bara använda metan utan till viss del även använder sig av annan kolkälla. Resultaten visar dock en variation mellan värdena som gör det svårt att påvisa någon trend. Anledningen tros vara att det lossnar biofilm från bärmaterialet. Samma effekt tros vara orsaken till de stora variationerna mellan COD_{tot}-värdena. Eftersom det krävs ytterst små mängder för att påverka den uppmätta koncentrationen så är COD en svårtolkad parameter i sammanhanget. I bilaga 7, 8 och 9 åskådliggörs COD_{tot}-halterna för försöksdag F2, F3 och F4 i diagram.

5.7.3 Resultatsammanfattning denitrifikationshastighet

Enligt litteraturstudien verkar tillförseln av syre ha betydelse för denitrifikationen. En anledning till att denitrifikationshastigheten var lägre i batchförsöket än i försöksanläggningen

kan vara att syrenivån var högre i denitrifikationstanken eftersom det tillkommer syre från nirtifikationen.

Omrörningen är också en parameter som skiljer batchförsöket från försöksanläggningen. Eftersom omrörningen inte fungerade tillfredställande kan det ha haft betydelse för biofilmens möjlighet att nå substratet. Dock skedde nitratreduktion vilket indikerar att någon typ av denitrifikation fanns.

6 Diskussion

Att använda metan som kolkälla för denitrifikation är ett relativt outforskat område. Det finns flera studier som pekar på att det skulle vara fullt möjligt och vissa forskargrupper har redan visat det i laborationsskala. Att besvara frågan ”Är det möjligt att använda metan som kolkälla för denitrifikation?” var dock inte möjligt att besvara inom ramen för detta examensarbete. Bidragande orsaker till detta är dels problem att inledningsvis ställa in processen på önskat sätt men också att det sannolikt tar lång tid för biofilmen att adaptera till den nya kolkällan.

Tanken då examensarbetet startade var att recirkulationsflödet skulle höjas allt eftersom bakterierna anpassade sig och att det skulle gå att hitta en optimal flödesinställning. Tidsbristen var även här orsaken till att endast två flödesnivåer hanns med. Resultaten visar att den lägre nivån var mest fördelaktig för denitrifikationshastigheten under det här försöket, men troligen skulle större reduktion kunna uppnås efter längre tid på den högre flödesnivån.

De studier som är gjorda inom ämnet är nästan uteslutande batchförsök i laborationsskala, vilket gör en jämförelse med ett kontinuerligt flöde i en försöksanläggning i pilotskala svår. Närmast jämförbart i den här studien är batchförsöket i laborationsskala, men det är gjort med bärarmaterial medan de som redovisas i tabell 1 är gjorda med aktivt slam. Att det inte finns tidigare försök där bärarmaterial används beror förmodligen på att deras storlek inte är anpassad för laborationsskala.

Resultaten i den här rapporten visar att denitrifikationsprocessen fungerar och metanmätningarna, speciellt den senaste, visar på att metanet antingen förbrukas eller drivs av. Den senaste mätningen gjordes även under en period som hade stabil och hög denitrifikationshastighet, vilket verkar lovande. Det återstår endast ett konkret bevis på metananvändningen.

6.1 Rekommendationer för fortsatta studier

Ur miljösynpunkt är det viktigt att fortsätta studier inom ämnet och jag vill nämna några punkter som kan utvecklas inför kommande försök. Det främsta hindret för studien har varit den långsamma tillväxt som nitrifierande och denitrifierande bakterier har samt adaptationstiden. Därför bör projekt av det här slaget planeras över en längre tid.

Metanmätningar bör utföras oftare än vad som gjorts i denna studie med anledning av att få bättre kontroll på var metangasen tar vägen. Eventuellt kan en läcksökning behöva göras för att ytterligare bevisa att metanet inte vädras bort. En åtgärd för att komma runt problemet med att inställningar av ventiler har ändrats är någon typ av plombering av dessa. Det skulle förenkla analysarbetet av mätdata. Även mätning av luftflödet i ventilationen bör göras.

Om batchförsöket i laborationsskala ska upprepas i framtiden rekommenderas att en bättre metantillförsel används, eftersom det är viktigt att metanet finns i överskott under hela försöket. Under vissa delar av detta försök var det oklart om metantillförseln var tillfredställande, varför mätningar av metan bör göras för att säkerställa halten. Då denitrifikation är en pH-känslig process bör ett så konstant pH som möjligt hållas. pH sjönk med tiden för försöken med metantillförsel, vilket är en följd av att biogas som delvis består av koldioxid användes. Lutdosering kan vara ett sätt att hålla uppe pH-nivån.

Enligt litteraturstudien verkar tillförseln av syre ha betydelse för denitrifikationen. Koncentrationen av löst syre kan därför vara intressant att undersöka i kommande studier. Möjligheten finns att högre syrehalt kan främja de denitrifierare som använder metan så att högre denitrifikationshastighet kan uppnås.

7 Slutsatser

- Är det möjligt att använda metan som kolkälla för denitrifikation?

Den här studien har inte kunnat påvisa att metan används som kolkälla i denitrifikationen. Det fanns dock denitrifikation i processen och det går inte att utesluta att metan var kolkällan. Metanmätningar visade även att metan åtgick någonstans. En viss del av metanet kan alltså ha konsumerats av denitrifierarna, men det går inte att styrka. Inte heller i laborationsförsöket gick metanförbrukningen att visa. Därmed är ingen metananvändning påvisad men heller inte motbevisad.

- Hur stor andel av metanet används som kolkälla?

Eftersom användningen av metan inte kunde visas går denna fråga inte att besvara.

- Hur stor är denitrifikationshastigheten?

I försöksanläggningen uppnåddes den högsta denitrifikationshastigheten i period 1 den 2006-12-05 och var $1,06 \text{ g}/(\text{dygn} \cdot \text{m}^2)$ vid $20,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Biologiska poleringen betraktat som en enhet hade då den största reduktionen av $\text{COD}_{\text{löst}}$, se bilaga 2, och den största reduktionen av $\text{COD}_{\text{löst}}$ i denitrifikationen, se tabell 16. Samma datum reducerades i denitrifikationen ammoniumkvävet med 100 % och nitratkvävet med 96,3 %.

Totalkvävet i den biologiska poleringen sjönk med 38,1 %, vilket teoretiskt sett är 5,1 procentenheter högre än möjligt vid ett recirkulationsflöde på $0,34 \text{ m}^3/\text{h}$ och kan vara en följd av mätfel. Det kan alltså konstateras att denitrifikationen var fullständig.

Period 3 var den period som generellt hade högst nitratreduktion och denitrifikationshastighet. I batchförsök F3:2 var den högsta denitrifikationshastigheten $0,242 \text{ g}/(\text{dygn} \cdot \text{m}^2)$ vid $16,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

8 Referenser

Tryckta källor

- AnoxKaldnes. (2004) Produktblad
- Bitton, G. (1999). *Wastewater microbiology* (2:nd Ed). New York: Wiley-Liss.
- Brown, N. (2006). *Methane Dissolved in Wastewater Exiting UASB Reactors: Concentration Measurement and Methods for Neutralisation*. (Examensarbete för Stockholm Vatten AB). Kungliga Tekniska Högskolan, Institutionen för energiteknik.
- Campbell, N., Reece, J., Mitchell, L., & Taylor, M. (2003). *Biology - Concepts & Connections* (4:th Ed). San Francisco: Benjamin Cummings.
- Carlsson, B., & Hallin, S. (2000). *Reglering av avloppsreningsverk*. (VA-forsk rapport 2000-6). Stockholm: Svenska Vatten- och Avloppsverksföreningen.
- Casey, T. J. (1997). *Unit treatment processes in water and wastewater engineering*. Chichester: Wiley.
- Costa, C., Dijkema, C., Friedrich, M., García-Encina, P., Fernández-Polanco, F., & Stams, A. J. M. (2000). Denitrification with methane as electron donor in oxygen-limited bioreactors. *Applied and environmental microbiology*, 53, 754-762.
- Gannholm, C. (2005). *Utvärdering av anaerob behandling av hushållspillvatten och tekniker för efterbehandling*. (Examensarbete för Stockholm Vatten AB). Uppsala universitet, Institutionen för informationsteknologi.
- Her, J.-J., & Huang, J.-S. (1995). Influences of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification and carbon breakthrough. *Bioresource technology*, 54 (1), 45-51.
- Hesselgren, F. (2004). *Anaerob psykrofil behandling av hushållsavloppsvatten i UASB - Utvärdering av kapaciteten hos en två-stegs UASB-reaktor för behandling av hushållsavloppsvatten*. Examensarbete för Stockholm Vatten AB). Uppsala Universitet.
- Houbron, E., Torrijos, M., & Capdeville, B. (1999). An alternative use of biogas applied at the water denitrification. *Water Science and Technology*, 40 (8), 115-122.
- Islas-Lima, S., Thalasso, F., & Gómez-Hernandez, J. (2004). Evidence of anoxic methane oxidation coupled to denitrification. *Water Research*, 38, 13-16.
- Jansson, J. (2006). *Utvärdering av behandling av hushållspillvatten med anaeroba reaktorer (UASB) och omvänd osmos för närsaltåtervinning och höggradig rening*. (Examensarbete för Stockholm Vatten AB). Mälardalens Högskola.
- Kemira Kemi AB. (1990). *The Handbook on Water Treatment*. Helsingborg: Kemira Water Treatment.
- Kim, D. J., Chang, J. S., Lee, D. I., Han, D. W., Yoo, I., K. & Cha, G. C. (2003). Nitrification of high strength ammonia wastewater and nitrite accumulation characteristics. *Water Science and Technology*, 47 (11), 45-51.

- Kim, D-J., Lee, D-I., & Keller, J. (2006). Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. *Bioresource Technology*, 97 (3), 459-468.
- Lindblom, H. (2006). *Utvärdering av omvänd osmos som slutsteg efter anaerob behandling i UASB-linje*. (Examensarbete för Stockholm Vatten AB). Luleå Tekniska Universitet.
- Magnusson, J. (2003). *Sammansättning på hushålls­spillvatten från Hammarby Sjöstad: Hushållens bidrag av miljöfarliga ämnen till avloppsvattnet*. (Examensarbete för Stockholm Vatten AB). Luleå Tekniska Universitet, Institutionen för samhällsbyggnadsteknik.
- Markkontoret Stockholms Stad. (2006). *Hammarby Sjöstad 2006*. Stockholm: Broschyr från www.stockholm.se/hammarbysjostad.
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse* (4:th Ed). New York: McGraw-Hill.
- Panganiban, A. T., Patt T. E., Hart, W., & Hanson, R. S. (1979). Oxidation of methane in absence of oxygen in lake water samples. *Applied and environmental microbiology*, 37(2), 303-309.
- Patt, T., Cole, G., Bland, J., & Hanson R.S. (1974). Isolation and characterization of bacteria that grow on methane and organic compounds as sole sources of carbon and energy. *Journal of Bacteriology*, 120 (2), 955-964.
- Persson, P-O., & Nilsson, L. (2004). *Miljöskyddsteknik - Strategier & teknik för ett hållbart miljöskydd*. Stockholm: Universitets­service US AB.
- Raghoebarsing, A., Pol, A., van de Pas-Schoonen, K., Smolders, A., Ettwig, K., Rijpstra, I., Schouten, S., Sinninghe Damsté, J., Op den Camp, H., Jetten, M., & Strous, M. (2006). A microbial consortium couples anaerobic methane oxidation to denitrification. *Nature*, 440, 918-921.
- Stockholm Vatten AB. (2000). *Välkommen till Hammarby Sjöstad*. Stockholm: Broschyr utgiven av Stockholm Vatten AB.
- Thalasso, F., Vallecillo, A., García-Encina, P. & Fdz-Polanco, F. (1997). The use of methane as a sole carbon source for waste water denitrification. *Water Research*, 31 (1), 55-60.
- Waki, M., Tanaka, Y., Osada, T., & Suzuki, K. (2002). Effects of nitrite and ammonium on methane-dependent denitrification. *Applied and environmental microbiology*, 59(2-3), 338-343.
- Werner, M., & Kayser, R. (1991). Denitrification with biogas as external carbon source. *Water Science & Technology*, 23 (4-6), 701-708.
- Zehnder, A., & Brock, T. (1979). Methane formation and methane oxidation by methanogenic bacteria. *Journal of Bacteriology*, 137 (1), 420-432.
- Zehnder, A., & Brock, T. (1980). Anaerobic methane oxidation: Occurrence and ecology. *Applied and environmental microbiology*, 39 (1), 194-204.

Elektroniska källor

2 the 4

<http://2the4.net/redox.htm> [2007-02-19]

Aga

http://www.aga.se/international/web/lg/se/likelgagase.nsf/docbyalias/biogas_moreinfo [2006-09-28]

Hammarby Sjöstad

<http://www.hammarbysjostad.se> [2006-10-19]

DHI Water & Environment

<http://www.dhi.se/Referenser/Artiklar/PDF/tbladvkval0102.PDF> [2007-02-19]

Naturvårdsverket

<http://www.internat.naturvardsverket.se/index.php3?main=/documents/legal/assess/assedoc/gndwdoc/redox.htm> [2007-02-19]

Wikipedia

<http://www.wikipedia.org> [2006-10-05]

Bilaga 1: Ordlista

Alkalinitet	mått på vattnets förmåga att tåla tillskott av oxoniumjoner utan att reagera med pH-sänkning, det vill säga ett mått på vattnets buffertkapacitet
Autotrof	benämning på organism som är självnärande, antingen genom fotosyntes (fotoautotrofer) eller genom oxidation av oorganiska ämnen (kemoautotrofer)
BDT-vatten	bad-, disk- och tvättvatten
Biochemical Oxygen Demand (BOD)	biokemisk syreförbrukning
Chemical Oxygen Demand (COD)	kemisk syreförbrukning, används som ett mått på hur förorenat vattnet är
Dagvatten	samlingsnamn för bl a nederbördsvatten och ytvatten
Dissolved Organic Carbon (DOC)	mått på mängden löst organiskt kol i vattnet
Henrys lag	innebär att lösligheten för en gas i en vätska är proportionell mot trycket för gasen
Heterotrof	är en benämning på en organism som behöver konsumera en annan organism för att få energi
Hydraulisk uppehållstid (HRT)	genomsnittlig tid som vattnet uppehåller sig i tanken
Kjeldahl-kväve (Kj-N)	organiskt kväve innefattar komplexa blandningar av bl a aminosyror och proteiner och kallas även Kjeldahl-kväve
Metanogen	metanbildande bakterie
Metanotrof	bakterie som bara använder metan som kol- och energikälla
Metylotrof	bakterie som kan tillgodogöra sig reducerade enkolsföreningar, exempelvis metan och metanol
Mixed Liquor Suspended Solids (MLSS)	koncentrationen av den blandning av biomassa som kommer från inkommande avloppsvatten och det slam som återförs processen
Solid Retention Time (SRT)	uppehållstid för biomassan
Suspended Solids (SS)	lösta partiklar i vattnet
Svartvatten	blandning av urin, fekalier och spolvatten
Total Kjeldahl Nitrogen (TKN)	totalt Kjeldahl-kväve, vilket innebär summan av organiskt kväve och ammoniumkväve.-
Total Organic Carbon (TOC)	mått på den totala mängden organiskt kol i vattnet
Volatile Suspended Solids (VSS)	mängd flyktigt suspenderat material

Bilaga 2: Mätdata från Sjöstadsverkets analyser

Vecka	Datum	Efter UASB 2							Denitrifikationstank									
		NH4-N	TOT-N	CODtot	CODlöst	Alk.	pH	Temp	NH4-N	NO3-N	NO2-N	TOT-N	CODtot	CODlöst	Alk.	pH	Temp	O2
44	2006-10-31	0,3	65,5	280	131,0	-	-	-	17,2	31,2	1,000	59,0	147	41,0	-	-	-	-
	2006-11-02	0,3	52,6	218	61,3	-	-	-	17,2	22,6	0,941	49,4	201	34,0	-	-	-	-
45	2006-11-07	61,7	58,8	266	106,0	-	-	-	17,5	26,0	1,470	52,6	199	37,1	-	-	-	-
	2006-11-09	50,7	52,5	212	78,3	448,5	-	19,6	17,7	26,4	<0,6	46,9	199	35,7	190,4	-	19,5	0,6
46	2006-11-14	57,7	60,5	224	105,0	423,5	-	19,0	17,0	27,8	0,783	51,7	158	32,1	205,6	-	19,1	0,4
	2006-11-16	45,7	30,2	191	67,4	404,5	7,2	19,7	15,4	24,8	1,540	40,9	163	38,3	221,5	7,1	19,7	0,3
47	2006-11-21	51,6	50,8	215	93,9	300,2	7,0	20,4	20,0	25,0	0,898	43,9	179	41,8	186,1	7,0	20,2	0,3
	2006-11-23	49,5	35,2	197	65,3	363,1	7,0	20,6	33,9	11,4	1,130	35,6	164	27,2	281,9	7,1	20,2	0,2
48	2006-11-28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2006-12-01	57,1	58,5	228	83,7	319,7	6,9	20,4	13,7	21,0	3,260	42,7	158	38,1	200,7	7,0	19,4	0,2
49	2006-12-05	51,6	60,3	219	>150	346,0	6,9	20,4	35,7	0,456	<0,6	37,3	167	55,7	363,1	6,9	20,0	0,2
	2006-12-07	40,4	54,7	238	67,5	396,0	7,1	20,1	38,1	1,33	<0,6	53,7	235	48,6	367,3	7,1	20,0	0,2
50	2006-12-12	46,8	57,7	208	73,7	381,4	6,8	19,9	46,4	0,79	<0,6	55,7	208	41,9	390,5	6,9	19,9	0,1
	2006-12-14	49,6	59,3	182	56,5	372,8	6,7	20,2	49,0	<0,23	<0,6	57,8	179	32,5	400,3	6,9	19,7	0,2
51	2006-12-19	45,4	72,3	224	93,5	399,7	6,7	19,0	23,8	19,0	<0,6	57,9	208	96,9	137,3	6,7	18,7	0,3
	2006-12-21	49,4	68,7	229	64,3	346,0	6,7	19,6	25,4	15,5	<0,6	46,8	187	44,1	242,8	6,7	19,3	0,2
2	2007-01-09	58,6	68,1	300	75,0	391,7	7,0	19,9	34,6	8,07	5,340	45,4	240	61,0	298,4	7,0	19,6	0,3
	2007-01-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	2007-01-16	59,2	64,2	203	88,2	339,9	7,1	19,2	32,0	10,3	1,960	51,9	221	47,3	247,1	7,2	18,7	0,3
	2007-01-18	48,0	49,9	239	62,0	335,0	6,9	16,6	28,5	5,78	<0,6	35,5	226	37,6	310,6	7,0	17,3	0,3
4	2007-01-23	47,2	54,3	242	67,9	380,1	7,3	17,0	34,5	1,07	<0,6	45,9	196	46,9	361,8	7,3	17,1	0,3
	2007-01-25	42,2	50,0	229	60,6	371,6	7,3	15,5	29,8	2,27	<0,6	41,1	193	41,2	324,0	7,3	15,9	0,4
5	2007-01-30	43,8	51,6	230	81,1	396,0	8,8	16,8	33,0	1,27	<0,6	39,1	207	47,6	364,3	7,8	16,7	0,4
	2007-02-01	45,4	47,5	237	62,7	385,6	7,2	16,4	29,1	1,81	0,636	40,8	167	29,9	291,7	7,1	16,9	0,3

Vecka	Datum	Nitrifikationstank										Utgående L4			
		NH4-N	NO3-N	NO2-N	TOT-N	CODtot	CODlöst	Alk.	pH	Temp	O2	NH4-N	NO3-N	NO2-N	TOT-N
44	2006-10-31	1,27	48,6	0,232	54,1	85	26,9	-	-	-	-				
	2006-11-02	1,67	41,8	<0,6	47,5	174	25,8	-	-	-	-				
45	2006-11-07	5,44	41,2	0,606	50,6	167	30,6	-	-	-	-				
	2006-11-09	2,94	45,0	<0,6	44,3	183	27,1	50,5	-	19,2	7,6				
46	2006-11-14	0,57	47,4	<0,6	52,4	113	26,7	87,9	-	19,1	5,2				
	2006-11-16	1,59	41,8	<0,6	40,1	135	21,0	86,0	6,8	19,6	5,9				
47	2006-11-21	4,56	43,2	<0,6	37,2	269	40,4	114,7	6,8	20,1	3,9				
	2006-11-23	23,90	28,8	<0,6	36,1	125	-	211,1	7,1	20,1	3,8				
48	2006-11-28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	2006-12-01	0,48	45,8	<0,6	50,4	<100	44,6	107,4	7,1	19,3	7,4				
49	2006-12-05	<0,015	46,8	<0,6	42,2	83,7	30,4	<30,5	6,9	19,2	6,7				
	2006-12-07	0,30	43,6	<0,6	52,4	204	29,3	89,1	6,9	19,2	7,0				
50	2006-12-12	1,17	43,2	<0,6	40,3	<200	22,5	142,8	6,9	18,6	3,7				
	2006-12-14	0,76	0,672	<0,6	40,4	125	29,7	349,6	7,1	19,3	1,9				
51	2006-12-19	0,57	46,6	<0,6	61,9	150	29,0	54,5	6,7	18,5	4,6				
	2006-12-21	0,78	40,6	<0,6	55,6	137	30,3	100,1	6,7	19,0	4,7				
2	2007-01-09	0,29	47,8	<0,6	46,8	254	40,2	95,2	6,9	18,7	5,8	1,00	3,75	4,03	51,3
	2007-01-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	2007-01-16	1,92	50,2	0,626	56,1	165	42,2	71,4	7,0	17,6	6,1	-	-	-	-
	2007-01-18	0,26	41,0	<0,6	42,6	104	27,0	108,6	7,1	17,7	6,0	0,75	2,91	<0,6	42,5
4	2007-01-23	1,15	37,6	<0,6	43,4	101	33,3	125,1	7,1	15,7	6,5	33,5	0,79	<0,6	39,3
	2007-01-25	0,33	36,8	<0,6	30,3	54,7	31,8	133,6	7,1	15,6	6,3	33,2	1,08	<0,6	40,4
5	2007-01-30	1,35	36,6	<0,6	34,6	76,9	46,8	150,1	6,9	15,6	4,6	35,2	1,26	1,11	41,9
	2007-02-01	15,20	15,6	<0,6	36,7	82,2	25,9	188,5	6,8	16,9	3,2	28,6	2,2	1,4	38,7

Bilaga 3: Mätdata från Torsgatans analyser

Vecka	Datum	Efter UASB 2				Denitrifikationstank						Nitrifikationstank					
		TOC	DOC	NH4-N	Kjel-N	TOC	DOC	NH4-N	Kjel-N	NO2+3-N	NO2-N	TOC	DOC	NH4-N	Kjel-N	NO2+3-N	NO2-N
42	2006-10-19	47	25	57	63	53	29	55	61	<0,5	<0,5	13	9,7	0,6	6,3	61	<0,5
43	2006-10-24	65	34	55	60	54	30	53	59	<0,5	<0,5	46	10	<0,5	5,8	60	<0,5
44	2006-10-31	71	44	60	67	64	15	21	27	32	1,3	49	11	0,6	7,6	52	<0,5
45	2006-11-07	64	44	57	61	54	15	21	29	28	2,1	44	13	6,4	13	43	0,5
46	2006-11-14	64	43	55	60	41	13	21	24	29	1,3	30	9,8	0,5	4,9	48	<0,5
47	2006-11-21	58	38	51	57	43	15	23	30	28	2,6	41	13	5,3	13	45	1,2
48	2006-12-01	58	35	59	65	39	15	16	23	23		36	13	0,5	5,7	44	
49	2006-12-05	61	45	52	58	55	18	39	47	<0,5	<0,5	34	11	0,5	4,9	46	<0,5
51	2006-12-19	56	37	50	56	58	17	26	34	18	0,5	46	14	0,8	7,4	45	45
2	2007-01-09	71	27	58	66	65	17	37	47	10	6,1	67	11	0,5	12	48	<0,5
3	2007-01-16	50	29	61	66	60	17	34	42	12	2,6	65	12	0,33	8,7	55	<0,5
4	2007-01-23	56	25	48	54	51	17	35	42	<0,5	<0,5	27	11	<0,5	3,8	37	<0,5
5	2007-01-30	55	34	48	53	52	18	35	42	1,1	<0,5	24	12	<0,5	4,2	35	<0,5
6	2007-02-06	45	28	49	54	36	16	25	32	14	1,4	20	11	0,6	5	38	<0,5
7	2007-02-13	52	35	58	64	34	16	29	38	16	2,9	26	13	<1	7,8	39	0,6
9	2007-02-27	63	39	53	59	51	18	34	42	8,2	3,2	32	14	9,5	15	32	1,9

Bilaga 4: Metanmätning

Bakgrund

Mängden gas i en lösning bestäms av dess löslighet definierad enligt Henrys lag, partialtrycket för gasen i atmosfären, temperaturen och andelen orenheter i vattnet (suspenderade partiklar, salter osv) (Metcalf & Eddy, 2003). Metoderna som användes hade studerats i ett tidigare examensarbete av Nils Brown (2006) och mätningarna utfördes av Johnny Ascue även då. Valet av metoder anpassades efter rådande förhållanden i anläggningen.

Provtagningsutförande

Mätningarna gick till enligt följande: Vätskeprover togs ut med hjälp av en 60 ml spruta försedd med en trepassventil som var kopplad till en slang och en kanyl. Provflaskor (118 ml), kapsylerade för provförvaring, evakuerades och fylldes med rent kväve. Evakueringsomgången avslutades med vakuum approx. $-0,8$ atm. Vätska sögs upp med sprutan, provflaskans membran penetrerades av sprutans nål och vätska strömmade in tills trycket hade utjämnats.

Till gasproverna användes vialer (12 ml) kapsylerade med samma typ av tättslutande membran. Gasprov togs ut genom att ansluta en 60 ml spruta försedd med en kanyl, till provtagningspunkten. Sprutan pumpades motsvarande fem sprutvolymen innan den slutligen fylldes med 55 ml gasprov. Nästan hela kanylens längd stacks genom membranet till vialen. En annan kanyl stacks sedan vid sidan om sprutans kanyl för att låta bortträngd gas avgå. Innan de sista 2 ml av gasprovet injiceras tas utloppskanylen ut varefter de sista 2 ml fylls i. På så sätt erhålls ett övertryck i vialen.

Prover togs från vätskefasen i nitrifikationstanken, denitrifikationstanken och mixertankens utlopp samt från gasfasen i mixertanken och i utgående luft från nitrifikationstanken. I nitrifikationstanken och denitrifikationstanken öppnades locket till respektive tank och slangen utrustad med en tyngd placerades med slangänden under vätskeytan varefter vätskeprovet sögs upp. Provet från mixertankens utlopp togs genom en ventilförsedd slang som var träd genom tankens lock. Genom att öppna ventilen då vätska sögs upp och sluta den då vätskan sprutades in i flaskan minimerades risken för att metan skulle avgå till omgivningen. Gasproverna togs enligt samma princip som vätskeproverna bortsett från den slang som var kopplad till plastsprutan. Från mixertanken togs gasprovet genom samma lock fast via ett membran tillverkat av dubbla latexhandskar. I utgående luft från nitrifikationstanken trycktes sprutan genom en plastdel av ventilationsledningen.

Analys

Analysen av proverna utfördes på JTI. 1 ml gas från varje flaska överfördes till en 12 ml vial. Metanhaltbestämningen gjordes med gaskromatografi (GC). Gaskromatografen var kalibrerad efter en spädningsserie av metan innehållande 100 ppm – 3000 ppm, det vill säga där 1 ml metan (100 %) spädd 1:12 motsvarar 100 % och 0,5 ml metan (100 %) spädd 1:24 motsvarar 50 % osv. GC-kolonnen detekterade endast metan och halten kunde bestämmas genom jämförelse med standardkurvan. Denna halt relaterades sedan till provvolymen i glasflaskan.

GC-instrumentet som användes på JTI var av märket Chrompack, modell 9001 och hade följande utrustning:

Kolonn: Hayesep-R, 2,5 m x 1/8"

Detector: FID (flamjoniserande detector)

Injektortemperatur: 125 °C

Detektortemperatur: 250 °C.

Bärargas: Helium, flöde på 18 ml/min

Bilaga 5: Mätdata från metananalyser

Provtagning: 061214												
Vätskefas												
		Tryck (före gasprov) mbar	CH4 (%)	Totaltryck mbar	Totaltryck Pa	Metanhalt i vätskefas	Partialtryck metan/Pa	mol metan i gasfas	mol vatten total	(mol metan gas/ mol vatten)nu	Ursprunglig metanhalt i vätskefasen	Medelvärde
	(ml) volym											
MIX 1	56	0	1,10	1013	101300	2,71143E-07	1114,3	2,79646E-05	3,111	8,98861E-06	9,25975E-06	
MIX 2	65	0	2,20	1013	101300	5,42286E-07	2228,6	4,78104E-05	3,611	1,32398E-05	1,37821E-05	
MIX 3	52	0	2,10	1013	101300	5,17636E-07	2127,3	5,68312E-05	2,889	1,96723E-05	2,019E-05	1,69726E-05
MIX 4	58	0	2,15	1013	101300	5,29961E-07	2177,95	5,28949E-05	3,222	1,64156E-05	1,69456E-05	
Nitrif 1	64	0	0,00	1013	101300	2,46494E-10	1,013	2,2142E-08	3,556	6,22745E-09	6,47394E-09	
Nitrif 2	65	0	0,00	1013	101300	3,6974E-10	1,5195	3,2598E-08	3,611	9,02714E-09	9,39688E-09	7,93541E-09
Denitrif 1	66	0	0,08	1013	101300	1,97195E-08	81,04	1,70576E-06	3,667	4,65206E-07	4,84926E-07	
Denitrif 2	70	0	0,07	1013	101300	1,80433E-08	74,1516	1,44071E-06	3,889	3,70468E-07	3,88511E-07	4,36718E-07
Gasfas			CH4									
Mix tank			19%									
Nitrif. Tank			90 ppm									

Provtagning : 070131												
Vätskefas												
		Tryck (före gasprov) mbar	CH4 (%)	Totaltryck mbar	Totaltryck Pa	Metanhalt i vätskefas	Partialtryck metan/Pa	mol metan i gasfas	mol vatten total	(mol metan gas/ mol vatten)nu	Ursprunglig metanhalt i vätskefasen	Medelvärde
	(ml) volym											
MIX 1	75	0	5,70	1013	101300	1,40501E-06	5774,1	0,0001005	4,167	2,41201E-05	2,55251E-05	
MIX 2	75	0	4,60	1013	101300	1,13387E-06	4659,8	8,11054E-05	4,167	1,94653E-05	2,05992E-05	2,25448E-05
MIX 3	72	0	4,60	1013	101300	1,13387E-06	4659,8	8,6764E-05	4,000	2,1691E-05	2,28249E-05	
MIX 4	70	0	4,00	1013	101300	9,85974E-07	4052	7,87272E-05	3,889	2,02441E-05	2,12301E-05	
Nitrif 1	75	0	0,00	1013	101300	5,91585E-10	2,4312	4,23159E-08	4,167	1,01558E-08	1,07474E-08	
Nitrif 2	75	0	0,00	1013	101300	5,91585E-10	2,4312	4,23159E-08	4,167	1,01558E-08	1,07474E-08	1,07474E-08
Nitrif 3	72	0	0,00	1013	101300	4,43688E-10	1,8234	3,39511E-08	4,000	8,48778E-09	8,93147E-09	
Denitrif 1	72	0	0,14	1013	101300	3,45091E-08	141,82	2,64064E-06	4,000	6,60161E-07	6,9467E-07	
Denitrif 2	75	0	0,16	1013	101300	3,9439E-08	162,08	2,82106E-06	4,167	6,77054E-07	7,16493E-07	5,34147E-07
Denitrif 3	75	0	0,16	1013	101300	3,9439E-08	162,08	2,82106E-06	4,167	6,77054E-07	7,16493E-07	
Denitrif 4	73	0	0,13	1013	101300	3,20442E-08	131,69	2,39872E-06	4,056	5,91465E-07	6,23509E-07	
Gasfas			CH4									
Mix tank			23%									
Nitrif. Tank			100 ppm									

Provtagning: 070301											
Vätskefas		Tryck (före gasprov) mbar	CH4 (%)	Totaltryck mbar	Totaltryck Pa	Metanhalt i vätskefas	Partialtryck metan/Pa	mol metan i gasfas	mol vatten total	(mol metan gas/ mol vatten)nu	Ursprunglig metanhalt i vätskefasen
	(mL) volym										
MIX 1	170	0	3,00	1013	101300	7,39481E-07	3039	0,00011071	9,444	1,17223E-05	1,24617E-05
Nitrif 1	86	0	0,02	1013	101300	4,92987E-09	20,26	2,62424E-07	4,778	5,4926E-08	5,98558E-08
Denitrif 1	78	0	0,10	1013	101300	2,46494E-08	101,3	1,64015E-06	4,333	3,78496E-07	4,03146E-07
Gasfas		CH4									
Mix tank		20%									
Nitrif. tank		12 ppm									
Denitrif. Tank		35 ppm									

Bilaga 6: Bestämning av denitrifikationshastighet i laborationsskala

Syfte

Syftet med försöket var att bestämma denitrifikationshastigheten för den befintliga biomassan i denitrifikationstanken.

Bakgrund

Eftersom det är svårt att bestämma DNR direkt i processen där flödet är kontinuerligt gjordes batchförsök i laborationsskala. Fyra försök utfördes där alla innehöll samma mängd bärarmaterial från denitrifikationstanken:

1. Vatten från nitrifikationstanken innehållande nitrat + kranvatten
2. Vatten från nitrifikationstanken innehållande nitrat + kranvatten + metan
3. Vatten från utgående UASB 2 + nitrat
4. Vatten från utgående UASB 2 + nitrat + metan

Bärarmaterial och vatten hällades i hinkar och i försök 2 och 4 tillfördes metan. Nitratkvävehalten justerades till samma startkoncentration för alla försök. Då försöken med metantillsats genomfördes utomhus på grund av explosionsrisken var den låga temperaturen ett problem, eftersom aktiviteten sjunker med sjunkande temperatur. Detta löstes genom att sänka ner hinkarna i en större behållare som tillfördes termostatvärt vatten för att värma vattnet i hinkarna. Samma temperatur eftersträvades i alla fyra försöken. Hinkarna rördes om med tryckluftdrivna bormaskiner kopplade till propellerliknande omrörare. Att tryckluft användes istället för el beror på gällande regler för arbete i närvaro av explosiva gaser. Metan från provtagningskranen för UASB 1 tillfördes genom en slang vars mynning hade försetts med en akvariesten som fördelade gasen och gjorde vattnet mättat med metan. Efter hand mättes temperatur, pH, nitratkväve, nitritkväve, CODtot och CODlöst vid varje provtagningstidpunkt. Även ammoniumkväve mättes på start- och slutproverna. Försöket ställdes upp enligt figur 8 där gasen endast var tillkopplad i försök 1.

Material

- 4 hinkar á 12 liter
- 4 tryckluftdrivna bormaskiner med fäste
- 4 propellerliknande omrörare från AnoxKaldnes
- Kranvatten
- Vatten från nitrifikationstanken
- Vatten från utgående UASB 2
- Bärarmaterial från DN-tanken, 21 bärare till varje försök
- Metangas från UASB 1
- Kaliumnitrat
- Kvävgas
- Syrestenar
- Y-kopplingar
- Isolerande behållare med in- och utgång för tempererat vatten
- Slang för att leda ut överflödig gas från den isolerande behållaren

- Slang att leda biogasen från UASB 1 samt RK 1 till hinkarna
- Isolerad slang att leda termostatvärt vatten i till behållaren
- Dr Lange kyvetter
- pH-mätare med temperaturangivelse

Utförande

Gemensamt för alla försök

Först hölls de olika vattensammansättningarna i respektive hink. Bärarmaterial motsvarande 50 % fyllnadsgrad lades i hinkarna, vilket motsvarar 21 bärare per försök (1,0 m² aktiv yta). Därefter sattes tryckluften på för att starta omrörningen. Ett startprov togs och därefter ett prov varje timme upp till 7 timmar. 8 ml prov filtrerades genom ett vikt MGA-filter i en tratt direkt ner i provtagningsflaskan och 6 ml ofiltrerat prov togs till en annan provtagningsflaska. Analyser av ammoniumkväve, nitratkväve, nitritkväve, COD_{tot} och COD_{löst} gjordes enligt samma metoder som beskrivits under rubriken Provtagningsparametrar med Dr Langes kyvetter från Hach-Lange och tillhörande utrustning, men med skillnaden att analysen av COD_{löst} gjordes med vatten filtrerat genom 1,6 µm membranfilter istället för 0,45 µm..

Försök 1 och 2

Vattnet från nitrifikationstanken innehåller vanligtvis ca 40-50 mg nitratkväve/l. För att minska mängden organiskt material blandades vattnet från nitrifikationstanken med kranvatten. För att erhålla önskad startkoncentration för nitratkväve tillsattes kaliumnitratlösning. Vattnet till försök 1 bubblades sedan med kvävgas för att få bort övriga gaser, i första hand metangas. I försök 2 tillfördes metangas under hela försöket. Syftet med försök 1 och 2 var att kunna jämföra dessa för att kontrollera om till exempel biofilmen på bärarmaterialet fungerar som kolkälla.

Försök 3 och 4

I försök 3 drevs först metangasen av från vattnet som tagits från utgående UASB 2 med kvävgas. Kaliumnitrat tillsattes så att startkoncentrationen för nitratkväve blev densamma som i försök 1 och 2, eftersom vattnet från utgående UASB 2 inte innehåller nitratkväve naturligt. I försök 4 tillfördes metangas under hela försöket på samma sätt som för försök 2. Syftet var att kunna göra en jämförelse mellan försök 3 och 4 för att kontrollera om det finns annat organiskt material bortsett från biofilmen som kan fungera som kolkälla.

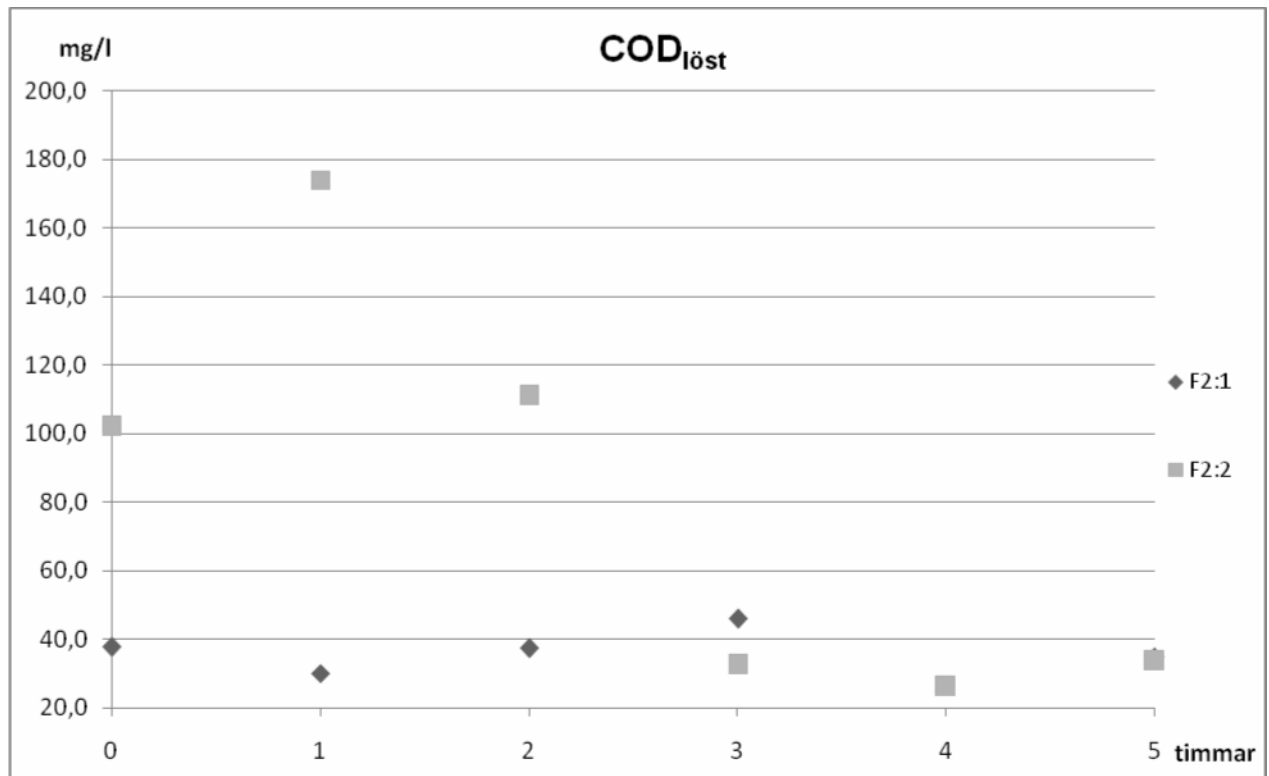
Beräkningar

För biofilmsprocesser anges denitrifikationshastighet som minskning nitratkväve per ytenhet bärarmaterial.

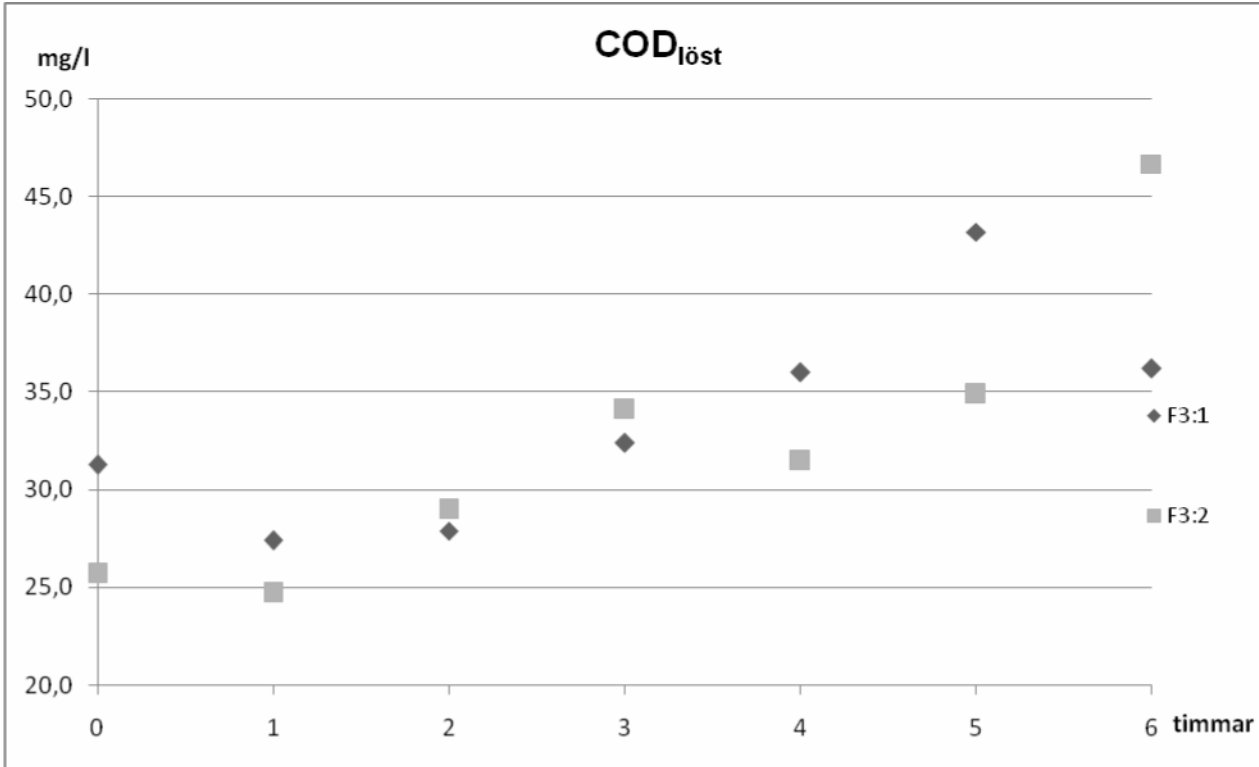
$$DNR = \text{NO}_3\text{-N}_{\text{red}}/A$$

$$\begin{aligned} DNR &= \text{denitrifikationshastighet, g/(dygn}\cdot\text{m}^2) \\ \text{NO}_3\text{-N}_{\text{red}} &= \text{avlägsnat nitratkväve, g/dygn} \\ A &= \text{bärarmaterial, m}^2 \end{aligned}$$

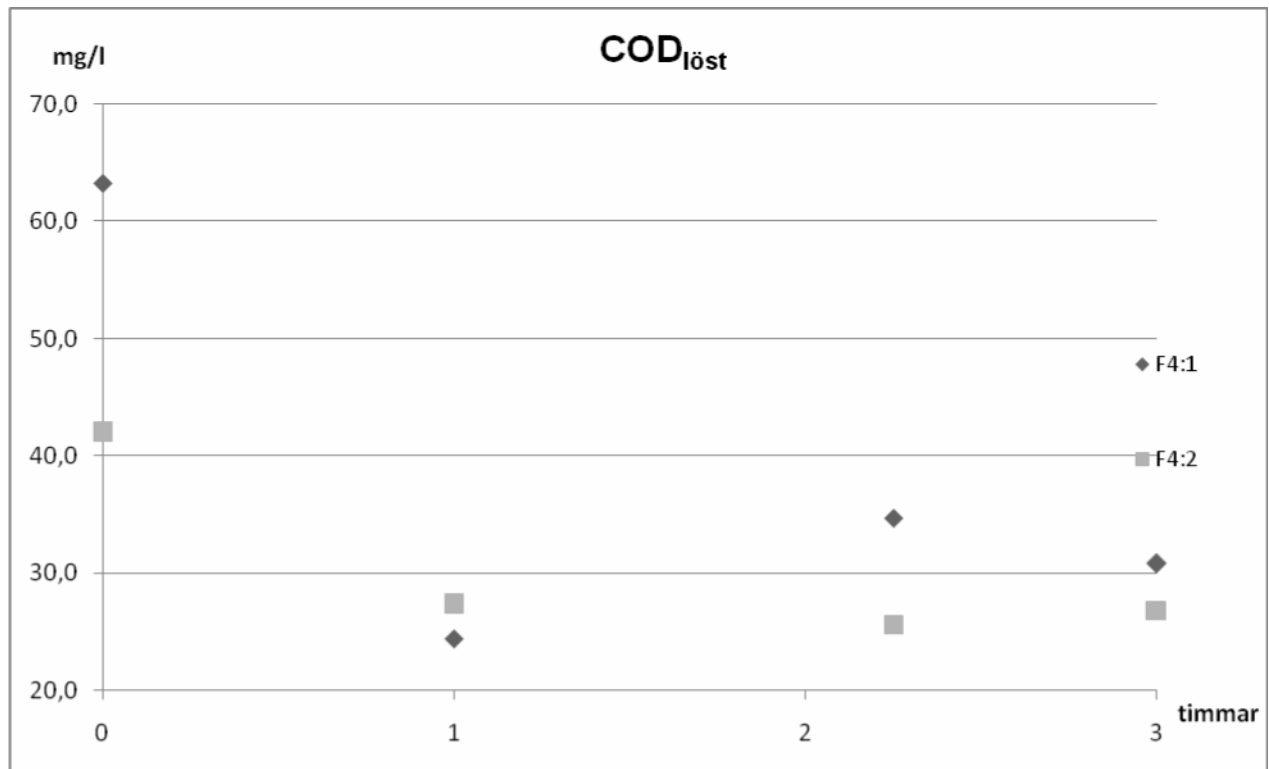
Bilaga 7: Koncentration av COD_{löst} per timme i försök F2



Bilaga 8: Koncentration av COD_{löst} per timme i försök F3



Bilaga 9: Koncentration av COD_{löst} per timme i försök F4 *



* Endast värden från de första fyra provtagningarna finns då kyvetterna för de sista fyra inte gick att analysera på grund av utrustningstekniska skäl.

Bilaga 10: Mätdata utgående linje 4

År	Vecka	TOC mg/L	DOC mg/L	Kjel-N mg/L	NH4-N mg/L	NO3-N mg/L	NO2-N mg/L	Tot-N mg/L
2006	40	44	19	35	30	28	1,0	63,0
	41	24	15	25	22	18	1,6	43,0
	42	36	19	33	29	28	1,2	61,0
	43	39	21	44	40	11	1,1	55,0
	44	35	15	22	18	33	1,4	55,0
	45	20	15	25	23	24	4,5	49,0
	46	20	12	18	17	26	2,3	44,0
	47	19	14	28	25	21	3,5	49,0
	49	29	18	45	42	2,3	<0,5	47,3
	50	39	25	53	49	1,4	<0,5	54,4
	51	22	16	29	26	14	0,9	43,0
2007	2	24	18	43	39	5,6	3,6	48,6
	3	24	17	39	36	5,7	2,5	44,7
	4	28	20	39	35	1,2	0,5	40
	5	26	19	39	34	1,9	1,1	41
	6	15	14	23	21	12	3,1	35
	7	21	15	27	25	14	3,9	41
	8	24	18	22	20	17	1,3	39
	9	20	16	33	31	7,8	2,1	40

Lokalt reningsverk för Hammarby Sjöstad, etapp 1 – Projektpublikationer

- Nr 1 Förstudie av aerobera processer
- Nr 2 Förstudie av anaeroba processer
- Nr 3 Förstudie av membranteknik
- Nr 4 Informationsteknologi inom VA-sektorn
- Nr 5 Förstudie av mätstation för avloppsvatten
- Nr 6 Förutsättningar för biologisk fosforrening i avloppsvatten från Hammarby Sjöstad - en förstudie, examensarbete av Linus Dagerskog
- Nr 7 Förbehandling av kommunalt avloppsvatten före anaerob behandling, examensarbete av Jessica Bengtsson
- Nr 8 A new wastewater treatment plant for Hammarby Sjöstad
Comparative study between four alternatives, examensarbete av Joost Paques
- Nr 9 Sammansättning på hushållspillvatten från Hammarby Sjöstad, examensarbete av Joel Magnusson
- Nr 10 Mikrosilning som förbehandlingsmetod av hushållsavloppsvatten, examensarbete av Fredrik Petterson
- Nr 11 Anaerob psykrofil behandling av hushållsavloppsvatten i UASB, examensarbete av Frida Hesselgren
- Nr 12 Aeroba processer Delrapport 1 - Linje 1 Period 0 Henriksdalsprocess med Henriksdalsvatten, Berndt Björleinius, Peter Magnusson, Mats Ek
- Nr 13 Aeroba processer Delrapport 2 - Linje 1 Period 1 Henriksdalsprocess med Sjöstadsvatten, Berndt Björleinius, Peter Magnusson, Mats Ek
- Nr 14 Aeroba processer Delrapport 1 - Linje 2 Period 1 Funktionstest av utrustningen, Berndt Björleinius, Peter Magnusson, Mats Ek
- Nr 15 Teknisk broschyr om Hammarby Sjöstads reningsverk, Berndt Björleinius
- Nr 16 Förbättrad avskiljning med trumfilter av suspenderat material, examensarbete av Jonas Karlsson
- Nr 17 Hydrolys av primärslam för förbättrande av biologisk fosforreduktion vid behandling av hushållsavloppsvatten, examensarbete av Erik Elfving
- Nr 18 Återvinning av näringsämnen från hushållspillvatten med omvänd osmos, examensarbete av Kristina Blennow
- Nr 19 En undersökning av efterfällning i ett sandfilter, examensarbete av Anders Wester

Fortsättning innersidan



STOCKHOLM VATTEN AB, 106 36 STOCKHOLM
TELEFON 08-522 120 00 TELEFAX 08-522 120 02
E-POST: stockholm.vatten@stockholmvatten.se
www.stockholmvatten.se
BESÖKSADRESS: Torsgatan 26

- Nr 20 **Utvärdering av anaerob behandling av hushållspillvatten och tekniker för efterbehandling, examensarbete av Catharina Gannholm**
- Nr 21 **Avloppsvattenrening i anaerob membranbioreaktor med VSEP-enhet, examensarbete av Andreas Carlsson**
- Nr 22 **Avloppsvattenbehandling med anaerob membranbioreaktor – En jämförande systemanalys avseende exergi, miljöpåverkan samt återföring av närsalter, examensarbete av Cecilia Hessel**
- Nr 23 **Utvärdering av förfällning vid Sjöstadsverkets anaeroba UASB-linje, examensarbete av Mila Harding**
- Nr 24 **Utvärdering av fluidiserad bädd – kartläggning av orsaker till sandflykt, projektarbete av Jonas Karlsson**
- Nr 25 **Behandling av svartvatten och matavfall med anaerob membranbioreaktor och omvänd osmos, examensarbete av Karoline Andersson och Marie Castor**
- Nr 26 **Hammarby Sjöstads reningsverk - en praktikrapport, praktikarbete av Mila Harding**
- Nr 27 **Investigation of sludge treatment. Report from sludge line 2, projektarbete av Luiza Gut**
- Nr 28 **Rent avlopp. Hammarby Sjöstad. En studie om avloppsvattnet från den miljöinriktade stadsdelen Hammarby Sjöstad och om information kan påverka hushållens bidrag av främmande ämnen till avloppet, Karin Lindh**
- Nr 29 **Rening av avloppsvatten med anaerob membranbioreaktor och omvänd osmos. Wastewater treatment with anaerobic membrane bioreactor and reverse osmosis, examensarbete av Jonas Grundestam**
- Nr 30 **Utvärdering av behandling av hushållspillvatten med anaeroba reaktorer (UASB) och omvänd osmos för närsaltåtervinning och höggradig rening, examensarbete av Jessica Jansson**
- Nr 31 **Methane Dissolved in Wastewater Exiting UASB Reactors: Concentration Measurement and Methods for Neutralisation. Metan löst i avloppsvatten utgående från UASB-reaktorer: Koncentrationsmätning och metoder för neutralisering, examensarbete av Nils Brown**
- Nr 32 **Environmental Systems Analysis of New Developing Wastewater Treatment. Local Solutions in Transition Areas, examensarbete av Henrik Löfqvist**
- Nr 33 **Återvinning av fosfor från avloppsvatten som behandlas med biologisk fosforrening: En studie i att fälla ut struvit ur rejektivatten från rötat bio-P-slam, examensarbete av David Heldt**
- Nr 34 **A reverse osmosis (RO) plant for sewage treatment and nutrient recovery - the influence of pre-treatment methods, examensarbete av Anna Kieniewicz**
- Nr 35 **A rotary drum filter as pre-treatment for a membrane bioreactor - operation, evaluation and optimization, examensarbete av Katarzyna Karczewska**
- Nr 36 **Analys av system för rening av avloppsvatten i en anaerob membranbioreaktor. Analysis of systems for treatment of wastewater in an anaerobic membrane bioreactor, examensarbete av Tove Sundberg**
- Nr 37 **Kemisk fällning och flockning av avloppsvatten med flotation som förbehandling till omvänd osmos, examensarbete av Erik Larsson**

- Nr 38** **Utvärdering av omvänd osmos som slutsteg efter anaerob behandling i UASB-linje, praktikarbete av Hanna Lindblom, medförfattare Daniel Hellström**
- Nr 39** **Återföring av växtnäringsämnen från avloppsvatten till åkermark - en bedömning av intresset för nya näringsrika produkter, examensarbete av Ulrica Broström**
- Nr 40** **Behandling av svartvatten och matavfall med anaerob MBR och RO - utökade försök, praktikarbete av Hanna Lindblom, medförfattare Daniel Hellström**
- Nr 41** **Utvärdering av anaerob membranbioreaktor och omvänd osmos för utvinning av biogas och näringsämnen ur avloppsvatten från hushåll. Evaluation of Anaerobic Membrane Bioreactor and Reverse Osmosis for Methane Production and Nutrient Recovery by Treatment of Domestic Wastewater or Blackwater, slutrapport av Daniel Hellström, Andras Baky, Rune Bergström, Mats Ek, Lena Jonsson, Åke Nordberg, Lars-Erik Olsson**
- Nr 42** **Metan som kolkälla för denitrifikation. - Studie av fördenitrifikationsprocess efter anaerob behandling i UASB-reaktorer. Methane as a carbon source for denitrification. - A study of a preanoxic denitrification process after anaerobic treatment in UASB reactors, examensarbete av Maria Waller**