

BIOLOGISK DENITRIFIKATION AV DRICKSVATTEN

Biological denitrification of drinking water

av NIKLAS PERSSON¹, JES LA COUR JANSEN² och KENNETH M PERSSON^{3, 4}

1 Skurups kommun, 274 80 Skurup

e-post: niklas.persson@skurup.se

2 LTH, avd fVA-teknik, Box 124, 221 00 Lund

e-post: jes.la_cour_jansen@vatek.lth.se

3 LTH, avd f teknisk vattenresurslära, Box 118, 221 00 Lund

e-post: kenneth_m.persson@tvrl.lth.se

4 SWECO VIAK AB, Box 286, 201 22 MALMÖ

e-mail: kenneth.m.persson@sweco.se



Abstract

A pilot-plant study, made to clarify whether biological denitrification is a possible and suitable method for nitrate reduction of drinking water in Sweden is presented. The concentration of nitrate-nitrogen in un-treated water was 10–15 mg/l. The reactor was a 1.2 m aluminium tube with a inner diameter of 0.19 m. 0.75 m was filled with Filtralite[®], expanded clay, through which the nitrate-contaminated water was forced to flow upwards with a velocity of 0.5 m/h. The system was run with artificial nitrate-polluted potable water from the three pumps during a week. The nitrate was then added to the water by using a solution of sodium nitrate. As carbon-source, sodium acetate was used. The Hydraulic Retention Time (HRT) of the system was 5.9 h, of which approximately 2.6 hours were within the bacterial support material. The C:N ratio was found to be below 1.5 and the system was very stable. Since the process will not work as long as oxygen is present, oxygen was degassed, but the importance of trace oxygen amounts could not be decided, since it wasn't possible to decrease the oxygen to really low concentrations in the water prior inlet to the reactor. It was concluded that it is possible to use biological denitrification for drinking water. Post-treatment in an aerated reactor will be needed to ensure that no carbon or nitrite-nitrogen comes into the potable water.

Key words – Biological denitrification, nitrate reduction, drinking water, potable water

Sammanfattning

Syftet med denna studie är att utvärdera möjligheterna för biologisk denitrifikation som ett medel för kväve-reduktion av nitrathaltiga råvatten i Sverige. I försöksuppställningen blandades 10–15 mg/l nitrat-kväve och natriumacetat med vanligt kranvatten. Reaktorn var ett 1.2 m långt aluminiumrör med en innerdiameter om 0.19 m. Vattnet pumpades med en hastighet av ca 0,5 m/h uppströms genom reaktorn, vilken innehöll 0,75 m expanderad lera (Leca) som bärramaterial för biofilmen. Hydraulisk uppehållstid var 5.9 h, varav ungefär 2.6 h i bärramaterialet. C:N förhållandet bestämdes empiriskt till under 1.5. Processen var mycket stabil. Vattnet avgasades för att ta bort syre, men allt syre kunde inte fjärras. Det är fullt möjligt att använda biologisk denitrifikation för kväverening av dricksvatten. Någon slags syresatt efterbehandling med biologisk oxidation av restkol och nitrifikation bedöms dock vara nödvändig.

Inledning

Kväveföreningar är lättlösliga i marken. Konst- eller naturgödslade grödor kan sällan ta tillvara allt kväve. Nitratföroreningen av markgrundvatten härrör till näs-

tan 100 % från jordbruket, eftersom vattnet från avloppsreningsverken släpps ut i hav, sjöar och vattendrag. I dricksvattenhänseende är jordbrukets förorenande effekt en betydande faktor, eftersom hälften av dricksvattenförsörjningen i Sverige baseras på grundvattenuttag.

Halterna av nitratkväve har under senare år gradvis stigit i många brunnar i Syd- och Mellansveriges jordbruksområden. Även i de kommunala vattenverken kan halterna bli för höga i de mest utsatta områdena. Flera vattenverk i t.ex. Halland har av denna anledning stängts av. Ökning av nitrat i dricksvatten kan innebära en hälsofarlig för personer som dricker detta vatten, särskilt för spädbarn och gravida kvinnor. Eftersom omsättningen av grundvattnet är mycket långsam, kan nitratföroreningarna bli långvariga även om utsläppen minskas. Naturvårdsverkets miljö kvalitetsnorm för nitrat i grundvatten anger högst tillåten nitrathalt till 50 mg/l i grundvatten. I Tabell 1 redovisas SGU:s statistik för nitratförekomst i jord- och bergbrunnar i Sverige. 13 % av de undersökta jordbrunnarna har halter som överstiger 5 mg nitratkväve (22,1 mg/l nitrat) medan 5 % av brunnarna har halter överstigande 10 mg nitratkväve (44,3 mg/l nitrat). Bergbörade brunnar har generellt lägre nitrathalter. Livsmedelsverkets gränsvärde för tjänligt med anmärkning är 20 mg/l nitrat (4,5 mg/l nitrat-N) och för otjänligt 50 mg/l nitrat (11,3 mg/l nitrat-N).

Metoder för att minimera nitratproblem

Den vanligaste metoden för att undvika nitralthaltiga dricksvatten är helt enkelt att söka vatten på en annan plats. Denna metod är dock inte hållbar i längden. Kvar finns det då ett antal metoder för att minska nitralthalterna i vattnet. Det finns i dag i huvudsak tre metoder att tillgå för att reducera nitralthaltiga vatten till godkända nivåer: omvänd osmos, jonbyte och biologisk denitrifikation. Omvänd osmos används för nitrattavskiljning i Källebergs vattenverk i Vänersborgs kommun sedan 2003 med gott resultat. Jonbyte är den metod som är vanligast. Det används på uppskattningsvis minst 30 vattenverk i Sverige. Jonbytaren regenereras med natriumklorid eller natriumkarbonat.

Biologisk rening är ett intressant alternativ till jonbyte. Biofilter karakteriseras av att bakterier håller sig kvar på en fast yta, bärrmaterial, och bildar en biofilm. Ofta begränsas de biologiska processerna i en biofilm av diffusionen av ämnen in i biofilmen. Med anledning av detta beräknas substratens omsättningshastighet med avseende på både bakteriernas metabolism och substratens

påfyllningshastighet, d.v.s. diffusionshastigheten. För härledning av diffusion i biofilm, se Henze et al., 1997. Transporten av substrat genom sektionen sker endast genom diffusion med diffusionskonstanten D [L^2/T]:

$$\frac{\partial^2 S_{Vf}}{\partial x^2} = \frac{r_{Vf}}{D} \quad (1)$$

där r_{Vf} = Biofilmens reaktionshastigheten per volymenhet biomassa [M/L^3T]

x = Djupet in i biofilmen [L]

dx = En liten strimma på biofilmen betraktas [L]

S_{Vf} = Substratkoncentrationen i biofilmen [M/L^3]

För 0:e ordningens reaktion är bakteriernas förmåga att bryta ned substraten dimensionerande (se vidare Henze et al., 1997). Därför blir reaktionshastigheten i biofilmen lika med 0:e ordningens hastighetskonstant per volymenhet, k_{0Vf} , i biofilmen:

$$r_{Vf} = k_{0Vf} \quad (2)$$

Biofilmens reaktionshastighet per biofilmyta r_A skrivs som:

$$r_A = N = \sqrt{2k_{0Vf}D} \times S^{1/2} \quad (3)$$

Eftersom reaktionshastigheten är beroende av $S^{1/2}$, kallas ordningen $1/2$:e. En fyrdubbling av koncentrationen ger dubbelt så hög reaktionshastighet, så länge inte substratet penetrerar biofilmen helt, eftersom det då övergår i en 0:e ordningens reaktion. För en helt effektiv biofilm med tjockleken L blir reaktionshastigheten per yta:

$$r_A = k_{0A} = k_{0Vf}L \quad (4)$$

För en delvis effektiv biofilm:

$$r_A = k_{1/2A} S^{1/2} = \sqrt{2k_{0Vf}D} \times S^{1/2} \Rightarrow k_{1/2A} = \sqrt{2k_{0Vf}D} \quad (5)$$

2-komponentsdiffusion i biofilm

Biologiska processer är som regel redoxreaktioner med en oxidant (elektronacceptor) och en reduktant (elektrongivare). Vid denitrifikation är kvävet i nitratjonen,

Tabell 1. Nitrathalter i jord- och bergbrunnar i Sverige. Källa SGU, 2005.

NO ₃ (mg/l)	% av jordbrunnar (totalt 1 709)	% av bergbrunnar (totalt 10 062)
>22,1 (=5,0 mg/l NO ₃ -N)	13	3
>44,3 (=10,0 mg/l NO ₃ -N)	5	1
Medianvärde	3 mg/l	1 mg/l

Tabell 2. Diffusions- och reaktionskonstanter i en biofilm enligt Henze et al. 1997.

Ämne	Diffusionskoefficient, D [10 ⁻⁴ m ² /d]	0:e ordningens reaktionskonstant, k _{0VF} [kg COD/m ³ d]
Syre, O ₂	1,7–2,1 (2,1*)	25–200
Ättiksyra, CH ₃ COOH	0,3–0,7	230–300
CH ₃ COO ^{-*}	1,0*	
Nitrat, NO ₃ ^{-*}	1,6*	

*Diffusionskonstant i rent vatten vid 25°C. Försök har gjorts för att undersöka negativa joners transport genom biofilmen, som också har en negativ laddning och därför har en repellerande effekt på de negativt laddade jonerna.

oxidanten, medan reduktanten utgörs av kolet i kalkålan. Begränsande för processen är substratets reaktionshastigheter och diffusionshastigheter.

I Tabell 2 finns diffusionskoefficient och proportionalitetskonstant för ämnena som ingår i denitrifikationsprocessen. Även syre finns med, eftersom det lösta syret måste bortföras innan denitrifikation kan ske.

Beräkning av gränsen där ättiksyra blir begränsande istället för nitrat:

$$D_{red} = 0,5 \times 10^{-4}$$

$$D_{ox} = 1,6 \times 10^{-4}$$

Den stökiometriska formeln för denitrifikation:



$$v_{red, ox} = \frac{8 \times (14 + 16 \times 3)}{5 \times (24 + 4 + 32)} = 1,653$$

$$\frac{S_{ox}}{S_{red}} = \frac{D_{red}}{D_{ox}} v_{red, ox} = \frac{0,5 \times 10^{-4}}{1,6 \times 10^{-4}} \times 1,653 = 0,52$$

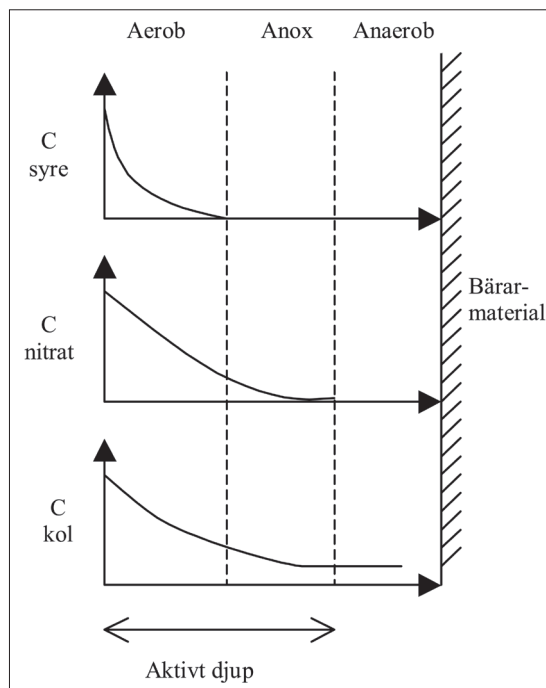
Då förhållandet mellan nitrat och ättiksyra överstiger 0,52, blir ättiksyran det begränsande substratet, vilket motsvarar en C/N-kvot på 3,4.

3-komponentsdiffusion i biofilm

Då det handlar om denitrifikationsfilter är teorin om 2-komponentsdiffusion inte alltid tillräcklig för en beskrivning av filterförhållandet. Exempelvis så kommer inte denitrifikationen att ske så länge biomassen har tillgång till syre, åtminstone inte i hela biofilmen. Detta beror på att syret har högre redoxpotential än nitratjonen, vilket betyder att bakterierna får ett högre energiutbyte genom att utnyttja det lösta syret till sin metabolism. I de fall där syre finns i processen kan biofilmen anpassa sig till detta genom att i det yttersta skiktet avlägsna syret, medan denitrifikation kan ske längre in i

biofilmen, se Figur 1. Förutsättningen är att nitrat penetrerar in i biofilmen och att det finns tillräckligt med kol för att tränga minst lika långt in som nitraten.

Oavsett om nitrat penetrerar biofilmen fullständigt eller delvis kommer syre att penetrera mindre (om inte båda penetrerar fullständigt). I en biofilm där nitrat och kol penetrerar fullständigt och syre penetrerar i viss mån, kommer denitrifikationshastigheten att avta proportionellt mot penetrationsgraden av syre enligt Janning (1994):



Figur 1. Koncentrationsprofil i en biofilm där syre och nitrat omsätts.

$$r_{A, NO_3, O_2} = k_{0f, NO_3} L(1 - \beta_{O_2}) \Leftrightarrow \frac{r_{A, NO_3, O_2}}{r_{A, NO_3, O_2} = 0} = \frac{r_{A, NO_3, O_2}}{k_{0f, NO_3} L} = (1 - \beta_{O_2}) \quad (6)$$

där β_{O_2} = Den del av filmen som är syresatt och därför inte bidrar till denitrifikation.

Vid pluggflöde gäller enligt Janning (1994):

0:e ordningen

Massbalans över in- och utgående vatten (index i resp. index u) samt omsättningen i biomassan:

$$S_u = S_i - k_{0A}\omega T_b = S_i - k_{0V}T_b \quad (7)$$

där ω = specifik yta [m^2/m^3]

1/2:e ordningen

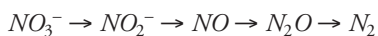
$$S_u = \left(S_i^{1/2} - \frac{k_{1/2V}T_b}{2} \right)^2 \quad (8)$$

Biologisk denitrifikation

Biologisk denitrifikation används som ett delsteg i många kväverenningssteg i avloppsreningsverk. Bakteriernas denitrifikationsprocess kan stökiometriskt beskrivas, med acetat som kolkälla (Darbi et al, 2002; Mateju et al, 1992):



Reduktionen av nitrat till kvävgas sker i fyra steg enligt följande:



Varje steg katalyseras av ett specifikt enzymssystem. Det finns viss risk för nitritbildning, eftersom det är ett steg i processen. Vid denitrifikation är det möjligt att få mycket låga slutkoncentrationer av antingen nitrat eller organiskt material, dock inte båda samtidigt. Vid framställning av dricksvatten ligger intresset främst i att få

låga koncentrationer organiskt material, eftersom en viss mängd nitrat är tillåtet, och det organiska materialet orsakar tillväxt i ledningsnätet. Slutkoncentrationen av organiskt material blir därför bestämmande för vilken efterbehandling som krävs. Denitrifikationsprocessens hastighet är beroende av temperaturen. Hastigheten i 8°C är tre till fyra gånger långsammare än vid 20°C (Christensen och Harremoes, 1977). De denitrifierande bakterierna har maximal effektivitet vid pH 7–pH 9. Denitrifikation sker även utanför intervallet, men med lägre hastighet och eventuellt andra slutprodukter (NO, N₂O). Eftersom denitrifikationsprocessen ökar vattnets alkalinitet påverkas vattnets pH. Storleken beror på vattnets buffrande förmåga. Oftast är pH-nivåerna inget problem, men det kan förekomma att pH blir lägre än det optimala då ättiksyra används som kolkälla. Denitrifikationen fordrar syrefria förhållanden för att fungera. Syre sätter ned processens effektivitet och ökar kolförbrukningen. Syre i vattnet ökar dessutom risken för nitritproduktion (Philipot, 1982).

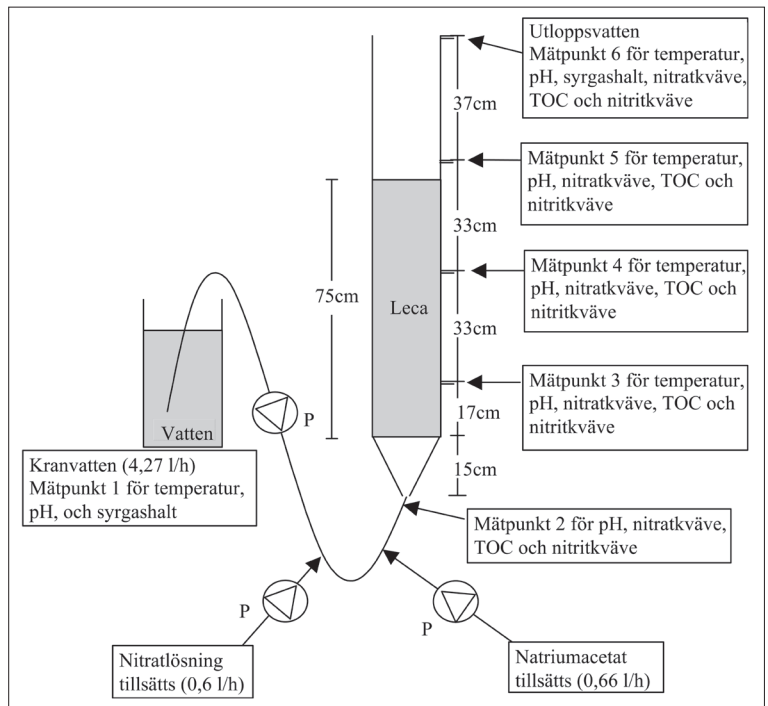
Mikroorganismerna kan suspenderas i en aktiv-slam-anläggning, vara immobiliserade på sandkorn i en fluidiserad bädd eller bindas på ett stationärt bärrmaterial, sk fixerad bädd. Denna sistnämnda teknik är vanligast för biologisk denitrifikation av dricksvatten. Det har gjorts ett antal försök rörande denitrifikation av råvatten. I de försök som har studerats har denitrifikationen avsett vatten med en hög initial halt av nitratkväve jämfört med halter som kan förväntas under svenska förhållanden. I Tabell 3 redovisas erfarenheter från biologisk denitrifikation om än vid tämligen höga nitrathalter.

På 1980-talet gjordes ett denitrifikationsförsök i Danmark då en sandbädd fluidiserades vid högt flöde (ca 60 m/h) i kontinuerlig och intermittert drift. Vid den intermitterta driften läckte nitrat genom i uppstartsfasen. Nitritbildningen var också högre än vid kontinuerlig drift. Biologisk denitrifikation i fluidiserad drift var dyrt. Vid en drift med tillfälligt långvariga pauser, något som är vanligt vid vattenverk, varnas särskilt för nitritbildning. Efter processen är efterbehandling i form av aerob biologisk filtrering, fällning och eventuellt flock-

Tabell 3. *Sammanställning över utförda denitrifikationsförsök i laboratorieskala* (Dahag och Kalagiri, 1996, Dahab och Lee, 1988 samt Nuhoglu et al, 2001).

Namn	Skala	Nitratkväve in (mg/l)	Kolkälla	HRT (h)*	Beräknad hastighet (m/h)	Nitrit ut (mg/l)	Reduktionsgrad (%)	År
Dahab & Kalagiri	Lab	50	Etanol		0,038–3,1	0,1–0,4	>95	1996
Dahab & Lee	Lab	100	Ättiksyra	9–72	0,017–0,136	Ingen uppgift	Nästan 100	1988
A. Nuhoglu et al.	Lab	50–95	Etanol	43–126		Ingen uppgift	93–97	2001

*HRT=Hydraulic Retention Time, hydraulisk uppehållstid.



Figur 2. Försöksupställningen under flödesmätning.

ning och filtrering samt desinfektion nödvändig. Biologisk denitrifikation används likväl till dricksvattenframställning i fullskala på ett antal platser i världen. I Tyskland finns två fullskalanläggningar, där en process som kallas DENIPOR används. I Frankrike har två denitrifikationsprocesser, Nitrazur och Biodenit, körts i fullskala (Kapoor och Viraraghavan, 1997). Efterbehandling görs på de två senare med aktivt kol-filter.

Material och metoder

Nitrat tillfördes kommunalt kranvatten från Lunds dricksvattennät som natriumnitrat via en doseringspump. Kolkällan tillfördes som natriumacetat via en annan doseringspump. Kolonnen ympades initialt med två liter slam med denitrifierande bakterier från Källby avloppsreningsverk. Relativt snabbt efter att slammet tillsatts kom denitrifikationen igång vilket visade sig genom sjunkande nitralthalter i filtratet. Inom en vecka efter slamtillförseln påbörjades försöken.

Utrustning

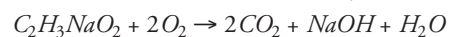
Försöken utfördes i en uppströms matad cylinder med Lecakulor, i en storlek av 1,5–2,5 mm, som användes som bärrmaterial, se figur 2. Kranvatten tillfördes

kolonnen via en pump som hämtade vatten ur en vattenbehållare vilken matades via en flottörventil kopplad till nätet.

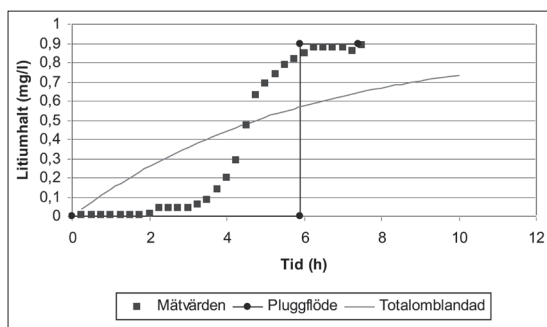
För att få en uppströms hastighet på ungefär 0,5 m/h beräknades erforderlig pumpkapacitet ut. Kolonnens invändiga diameter var 19 cm. Bärrmaterialet hade en porositet på ca 67 %. Från behållaren med vatten pumpades 4,27 l/h. Nitratlösningen pumpades med flödet 0,6 l/h. Acetatlösningen pumpades med flödet 0,66 l/h. Totalflödet var alltså 5,53 l/h.

Molekylformeln för bakterier enligt Hoover och Porgess (1952) kan sättas till att vara $C_5H_7NO_2$. Kolkväve-kvoten kan då beräknas till 1,404 (g/g). Av kolet går 53 % till biomassatillväxt medan 47 % används till CO_2 -produktion. Kvoten avrundades till C/N = 1,5 i inloppet. Denna kvot i samband med minst 9 timmars uppehållstid har observerats medföra total nitratreduktion (Kapoor och Viraraghavan, 1997).

Vattnet i systemet innehåller luft i lösning. För att få ned syrehalten i vattnet tillsätts så mycket kolkälla att den även räcker till för att få bort syret:



På grund av tillväxt av biomassa behövs ett molförhållande mellan kol och syre som är dubbelt så stort som det stökiometriska. Detta betyder att en mol natriumacetat



Figur 3. Diagram över ökningen av litium i utflödande vatten samt de två teoretiska ytterligheterna.

krävs för en mol syre. Syrehalten i ingående vatten var mellan 9,5 mg/l och 10,5 mg/l.

Temperaturen mättes i samband med syrehaltsmätningen och vid pH-mätningar.

Som bärrmaterial har Filtralite® med en diameter av 1,5–2,5 mm (Filtralite® MC 1,5-2,5 mm, Optiroc Group A/S i Norge). Använt bärrmaterial har enligt tillverkarens karaktärisering en partikelporositet på 52 %, och en bulkporositet på 58 %. Absorptionen av vatten in i bärrmaterialet sker dock inte omedelbart. Den totala effektiva porositeten efter en månad kan beräknas till $58 + 52 \times 0,40 \times 0,42 = 66,7$ % (total porositet 79,8 %).

Provtagning

Provtagning av vatten har skett på sex olika platser i systemet.

1. Vattenbehållare: Syrgas, temperatur och pH, TOC, nitrat- och nitritkväve.
2. Efter kemikalietillsatser, före kolonnen: Nitratkväve, TOC, pH, temperatur och nitritkväve.
- 3.–5. Tre punkter längs kolonnen: Nitratkväve, TOC, pH, temperatur och nitritkväve.
6. Utlopp: Syrgas, nitratkväve, TOC, pH, temperatur och nitritkväve.

Vattenprover till nitratkväve-, TOC- och pH-mätning togs först i utströmmande vatten. Därefter mättes syrehalten och temperaturen i kolonnens topp. Analyserna gjordes som regel omgående, oftast inom en timme efter provtagningen. Undantaget var TOC-analyserna som utfördes av kommersiellt laboratorium.

Analyserna av nitratkväve har skett spektrofotometriskt med hjälp av Dr Lange Lasa 100 enligt dess analysprogram LCK339. Analysintervallet är 0,23–13,5 mg nitratkväve/l. Prover som förväntades ha ett värde högre än 13,5 mg/l späddes med hjälp av destillerat vatten.

Nitrit har mätts enligt Dr Langes analysprogram LCK341. Vattenprover för analys av TOC (Total Organic Carbon) har lämnats till Ekologiska institutionens laboratorium vid Växtekologen, Lunds universitet. Här används en Schimadzu TOC-500. Mätningen av syrgas har gjorts under omrörning med instrumentet WTW Oxi 197-S. Provernas pH har mätts med instrumentet WTW pH 320.

Kolonnen karaktäriserades med hjälp av ett spårämnesförsök genom att litiumklorid, LiCl, tillsattes vattnet i halt av 1,17 mg/l. Prover togs var 15:e minut. Effektiv vätskevolym i kolonnen är 32,6 liter vid en porositet om 66,7 % i bärrmaterialet. Vid pluggflöde på 5,53 l/h blir den hydrauliska uppehållstiden 5,90 h. Om det istället antas att systemet är totalomblandat blir tiden 22,4 h. Den verkliga tiden borde alltså vara någonstans mellan 5,9 och 22,4 timmar.

I Figur 3 visas resultatet av spårämnesförsöket. Litiumkloriden tillsattes vid tiden noll och inflödande (utblandad med lösningarna) koncentration var därefter konstant 0,9. Det framgår att efter ca 6,3 timmar kommer den maximalt förväntade litiumhalten ut.

Förhållandet i systemet kan, eftersom tiden är relativt nära den beräknade tiden för ett pluggflöde, enligt detta försök i stort sett betraktas som ett pluggflöde.

Omblandningen under spårämnesförsöket var inte helt jämförbar med omblandningen då det skedde denitrifikation i reaktorn, då koldioxid och kvävgas bildas under denitrifikation. Dessa gaser åker snabbt genom kolonnen, med en ökad omblandning som följd. Under spårämnesförsöket frigjordes en liten mängd gas, huvudsakligen syrgas, eftersom rummets uppvärmning ledde till att vattnet fick reducerad förmåga att hålla kvar lösta gaser.

Sammanfattningsvis verkade det som om inga omfattande omblandningsplatser fanns i kolonnen. Dock skedde det troligtvis en viss omblandning i alla delar av kolonnen. Det verkar även vara så att någon form av kanaler och randeffekter förekom i bärrmaterialet.

Under en vecka belastades anläggningen med en kolkälla, 26,5 mg kol/l, som skulle täcka det beräknade behovet för att denitrifiera det tillsatta nitratkvävet. För att kontrollera hur stabilt förhållandet var mellan systemet och mätvärdena, mättes TOC och nitratkväve under fyra dagar i in- och utgående vatten. Under dessa dagar tillsattes strax över 15 mg nitratkväve/l. Proverna togs vid samma tid varje dag.

För att bestämma lämplig kol-kväve-kvot, dvs tillräckligt långtgående nitratreduktion till så låg kolhalt i utgående vatten som möjligt, gjordes två olika C/N-försök. I det första försöket användes nitratkvävehalten 15 mg/l med konstant kolkällakoncentration i ett dygn och i det andra nitratkvävehalten 10 mg/l med konstant tillförsel av kolkälla i två dygn.

För att undersöka hur stabilt systemet var vid en längre körning under konstanta förhållanden gjordes ett försök där kolkällan skulle hållas konstant under sju dygn. För att systemet skulle få möjlighet att återanpassa sig till den högre kolkällan igen, belastades kolonnen tre dygn med kolkällan vid en C/N-kvot om ca 1,37. Mätningar gjordes en gång per dag under denna period. Nitrathalten mättes efter varje provtagning och prover för TOC-analys frystes in, varpå endast proverna från dag ett och sju lämnades in för analys.

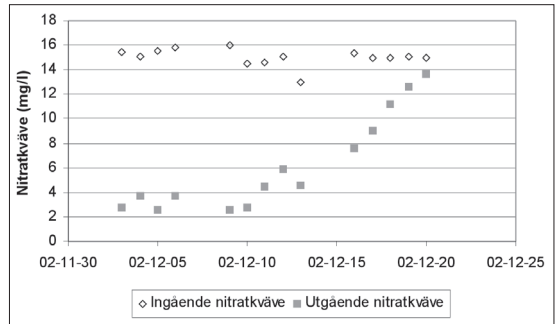
Resultat

Försök med 26,5 mg/l kol redovisas i Tabell 4. Temperaturen har betydelse eftersom denitrifikationen sker långsammare vid låg temperatur. I vattenbehållaren är temperaturen ca 17,9°C. I utloppet är temperaturen ca 19,1°C. Temperaturen varierar dock något under dagen, kallast på morgonen (ca 18°C vid utloppet) och varmast på kvällen (upp mot 20°C).

Den uppmätta nitrathalten verkade vara stabil, till skillnad från TOC-halterna. Under de sista två mätningarna observerades att analysutrustningen för TOC behövde en grundlig tvätt. Felkällan mellan det första och andra värdet är nästan 10 %, medan den mellan det tredje och fjärde värdet är mindre än 3 %.

Kolumnen för C/N-kvot i Tabell 4 indikerar att förbrukad mängd kol är nära konstant i förhållande till förbrukad mängd kväve. Resultaten indikerade hur mätvärdena kunde komma att variera. Under försöken kontrollerades förhållandet mellan förväntad och uppmätt mängd kol. Flödet varierade något. Flödesmätningar visade att det vanligaste flödet var 5,53 l/h, som också användes för beräkningar då inte flödet mätts separat.

Försöket med nitratkvävehalt på 15 mg/l startades direkt efter stabilitetsförsöket, med 26,5 gram kol per liter som kolkälla. Inledningsvis ökades kolkällan för att så mycket nitrat som möjligt skulle denitrifieras. Kolkällan minskades därefter trappstegsformat. Med trappstegsformat menas att en viss mängd kolkälla tillsattes under ett dygn, varpå mätning skedde. Därefter minskades tillsatsen. Sänkningen skedde i steg om ca 3 mg kol/l.



Figur 4. Diagram över nitratkvävehalten före och efter rening vid en sjunkande kolkälla.

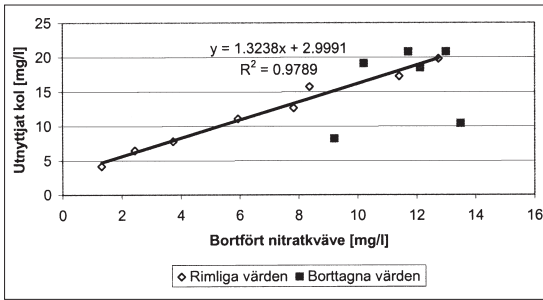
Figur 4 visar hur nitrathalten i utgående vatten ökar under försökets gång. Här visas även de fyra mätvärden som ingick i stabilitetsförsöket.

Under hela försöket var kol det begränsande substratet och användes därför för att få fram denitrifikationshastigheten. För att beräkna denna per ytenhet i kolonnen krävdes bärramaterialets specifika yta. Denna varierar från några hundra m^2/m^3 till över 5 miljoner m^2/m^3 beroende på hur små porer som kan utnyttjas. Eftersom biofilmens tjocklek inte var känd, gjordes ett antagande att den var 20 mikrometer. För att biofilmen då skulle kunna växa i alla porer, krävs minst den dubbla storleken på porerna. 40 mikrometer ger en specifik yta på ca $2000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

För att ta reda på vilken reaktion som skedde i biofilmen, beräknades reaktionshastigheten per ytenhet biofilm, r_A uttryckt i enheten ($\text{mg}/\text{m}^2\text{h} \text{ } ^\circ\text{C}$). Kolkoncentrationen som behövs för att förbruka syre kunde beräknas till 2,84 mg/l. Enligt teorin förbrukas 0,75 gram kol per gram löst syre i vattnet. Försöket tyder dock på att mindre än hälften, endast 0,3 gram kol förbrukas per gram syre. Detta kan bero på att syrgashalten inte reducerades med så mycket som 10 mg/l t.ex. på grund av att en del syre kunde passera genom kolonnen i gasblåsor. Möjligtvis är antagandet om dubbla mängden kol i förhållande till stökiometrisk förbrukning överdriven. Snarare

Tabell 4. Mätning av system- och mätdatastabiliteten.

Datum	Nitratkvävehalt in (mg/l)	Beräknad tillförd mängd kol (mg/l)	Uppmätt kolhalt in (mg/l)	Nitrat ut (mg/l)	Kolhalt (TOC) ut (mg/l)	C/N-kvot utnyttjat kol o kväve
021203	15,46	26,5	25,9	2,72	6,1	1,55
021204	15,08	26,5	23,7	3,67	6,4	1,52
021205	15,58	26,5	21,4	2,58	0,6	1,60
021206	15,80	26,5	20,8	3,68	2,3	1,53



Figur 5. Diagram över förhållandet mellan denitrifierat kväve och utnyttjat kol.

kanske det räcker med det stökiometriska behovet, om ens det.

Borttransporten av kol med avseende på biofilmens yta beskrivs efter försöket enligt:

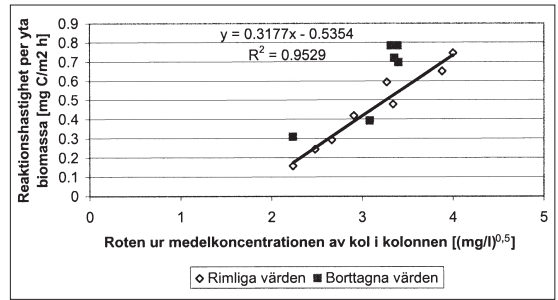
$$r_A = 1,0961 \times S^{1/2} \text{ mg C}/(\text{m}^2 \text{ h})$$

Denna funktion kunde sedan utnyttjas till att bestämma konstanterna i ekvation 8 till $\frac{1}{2}$:e ordningens teori.

$k_{0Vf} = 288344 \text{ mg} = 290 \text{ g C}/(\text{m}^3 \text{ h})$, där m^3 avser biofilm.

Samma åtta mätvärden användes för att få fram förhållandet mellan utnyttjat kol och denitrifierat kväve. Anpassningen stämde väl och gav ett R^2 -värde på 0,98. Linjens skärning med y-axeln visar den mängd kol (3,0 mg/l) som använts till syrereduktion. Som synes var värdet relativt nära det värde som beräknades med hjälp av Figur 5. Direkt ur linjens ekvation kunde även C/N-kvoten avläsas till 1,3 (g/g).

Med C/N-kvoten 1,3 räknades denitrifikationshastigheten med avseende på kväve ut till 220 g N/(m^3 h). Med en biofilm med tjockleken 20 mikrometer, motsva-



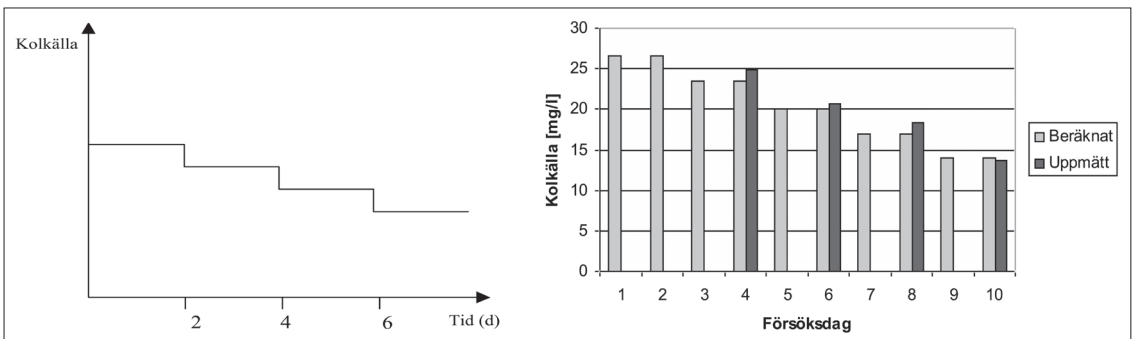
Figur 6. Reaktionshastigheten som funktion av roten ur kolonnens medelkoncentration C.

rar detta $20 \times 10^{-6} \times 2000 \times 221,8 = 8,9 \text{ g N}/(\text{m}^3 \text{ h})$, där m^3 avser bärramaterialiets volym.

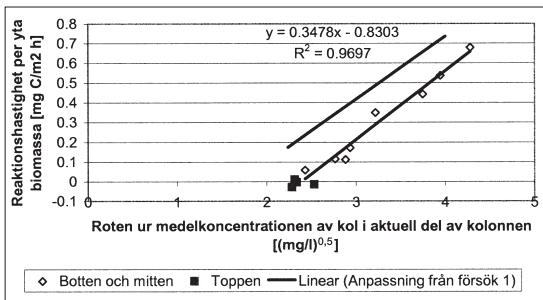
I kolonnen fanns 0,02 m^3 bärramaterial. Uppehållstiden var 2,3 timmar och hastigheten 5,53 l/h. Resultaten visade att mellan 1,3 och 13 mg N/l denitrifierades, vilket betyder 350–3500 mg N/(m^3 h). Det är alltså i det intervall som talet (8 900) borde vara. Biofilmtjockleken är inte känd, utan antagen. Om tjockleken 10 μm används istället, d.v.s. att porer med 20 μm utnyttjas, blev denitrifikationshastigheten istället 1300 mg N/(m^3 h). Anpassningen visas i Figur 5.

Vid sänkningen av kolkällan vid den ingående halten av 10 mg nitratkväve per liter hölls kolkällan konstant i två dagar (se Figur 7) d.v.s. dubbelt så länge som i försöket med 15 mg/l. På så vis studerades om mätvärdena efter ett dygn var representativa för en jämvikt i systemet. Sänkningen av kolkällan skedde, som i försök 1, i steg om ca 3 mg kol per liter.

Efter att försöket avslutats gjordes en kontroll av flödena. Det visade sig att det totala flödet var 6,0 l/h (samma flöde som användes till beräkningarna vid kolonnens uppstart) istället för 5,53 l/h, som beräk-



Figur 7. Figuren till vänster visar ett schematiskt diagram över sänkningen av kolkälla i försöket. Diagrammet visar en jämförelse mellan beräknad och uppmätt mängd tillförd kolkälla.



Figur 8. Reaktionshastigheten som funktion av roten ur kolonnens medelkoncentration C .

ningarna baserats på. Flödet från nitratlösningen var 0,63 l/h, +5 %, och från acetatlösningen 0,51 l/h, -23 % relaterat till använda värden i beräkningarna 0,6 resp. 0,66 l/h. Detta hade dock inte någon betydelse för resultaten, eftersom beräkningarna baseras på mätningar.

Till följd av att systemet hade haft tid på sig att bygga upp en biomassa, uppmättes halten av nitratkväve till noll i utloppsvattnet under de första två dagarna. Först när kolkällan hade sänkts två gånger blev kolet begränsande.

Precis som i försöket med den ingående nitratkvävehalten 15 mg/l gjordes ett diagram över biofilmens reaktionshastighet. Även här visade det sig att den antagna biofilmens tjocklek inte gav förväntat resultat, varför den mest rimliga tjockleken (5 μm) provades fram. Mellan 3 och 9,8 mg N denitrifierades. Flödet var 6,0 l/h och volymen var 0,0213 m^3 , vilket ger 845–2760 mg N/(m^3 h). Eftersom prover även togs uppströms kolonnen, kunde beräkningarna göras i olika zoner, där bärramaterialet delas in i 17+33+25 cm. I Figur 8 visas resultatet.

I den övre delen av kolonnen (25 cm) var TOC-halterna relativt konstanta, vilket ledde till att den beräknade reaktionshastigheten var negativ eller nära noll. Dessa värden finns därför inte med i anpassningen. De fyra lägsta värdena kommer från kolonnens mittparti. De beräkningar som gjordes för försöket med 15 mg/l utfördes sedan även för detta försök:

$$0 = 0,3478 \times S^{1/2} - 0,8303 \Rightarrow S^{1/2} = 2,387 \Rightarrow S = 5,70,$$

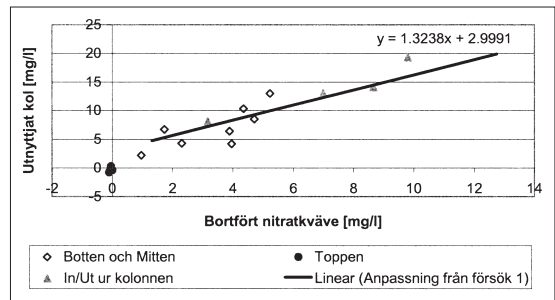
vilket ger en kol-syrgas-kvot på 0,57 d.v.s. dubbelt så högt som i försöket innan, men inte så högt som den förväntade maximala kvoten 0,75.

Borttransporten av kol med avseende på biofilmens yta:

$$r_A = 0,3478 \times S^{1/2} \text{ mg C}/(\text{m}^2 \text{ h})$$

Enligt $\frac{1}{2}$:e ordningens teori omsätts då i biofilmen:

$$k_{0Vf} = 30 \text{ g C}/(\text{m}^3 \text{ h}), \text{ där } \text{m}^3 \text{ avser biofilm.}$$

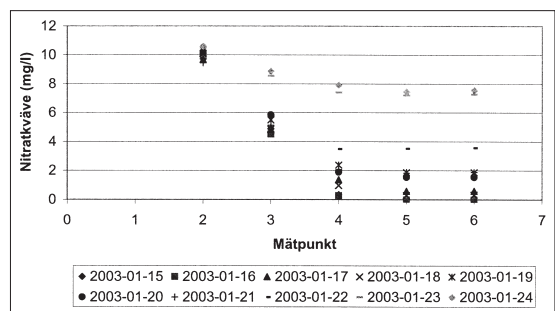


Figur 9. Diagrammet visar förhållandet mellan denitrifierat kväve och utnyttjat kol. Anpassningen från försöket med 15 mg N/l visas i diagrammet för att se om samma förhållande råder.

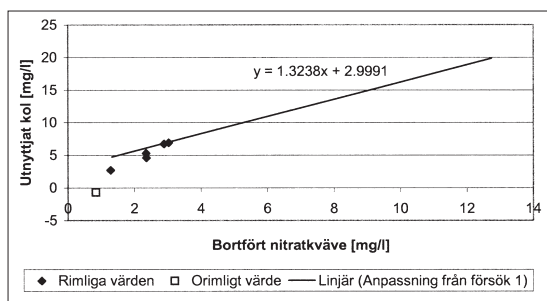
Denna hastighet motsvarar (genom samma beräkningar som tidigare) 2,5 g N/(m^3 h) (volym bärramaterial), vilket ligger strax under den övre gränsen för vad som antogs.

Även i detta försök studerades förhållandet mellan utnyttjat kol och denitrifierat kväve. Detta gjordes genom att även här studera de olika delarna av kolonnen, och kombinera resultaten från dessa med förhållandet mellan in- och utgående värden. En anpassning gjordes för in- och utgående värden, eftersom sambandet mellan dessa såg tydligt ut. Kol-kväve-kvoten blev i detta fall 1,5, medan den mängd kol som använts till syrereduktion var 2,9. Eftersom endast fyra mätpunkter var utnyttjade till denna anpassning, valdes istället att visa förhållandet mellan föregående anpassning och samtliga nya mätvärden (se Figur 9).

För att hitta ett lämpligt förhållande mellan kol och kväve plottades de olika mätpunkternas nitratkvävevärden under försöksserien. I Figur 10 visas resultatet. Halterna ökade med tiden på grund av att kolkällan sänktes under försöket. Många punkter är svåra eller omöjliga att urskilja på grund av att samma kolkälla tillsetts under två dagar. Nitratvärdena under dessa dagar



Figur 10. Diagram över den stigande nitrathalten i de olika mätpunkterna.



Figur 11. Diagrammet visar förhållandet mellan denitrifierat kväve och utnyttjat kol. Anpassningen från försöket med 15 mg N/l visas i diagrammet för att se om samma förhållande råder.

var så lika att de hamnat ovanpå varandra, vilket visar att det är jämvikt efter ett dygn. Det kan dock urskiljas att stora förändringar av nitrathalten skedde den 21–22/1. Dessa dagar tillsattes samma mängd kolkälla, men resultatet skiljer sig ändå avsevärt. Eftersom C/N-kvoten sänktes under försöket, så borde en lämplig kvot vara något högre än detta värde.

Då nitratkvävehalten i utgående vatten var över 7 mg/l avslutades försöket, eftersom en sådan hög utgående halt inte är aktuell för dricksvattendistribution.

Den stora skillnaden mellan mätvärden och beräknade värden av TOC i ingående vatten kan förklaras av att ett fel uppkom i analysapparaturen och en tvättning utfördes. Den tolfte december analyserades vissa prover om, och det verkar på dessa värden som om apparaten fortfarande är påverkad av störningen. Det finns dessutom en risk att ytterligare denitrifikation har skett, eftersom både nitrat och kol har funnits tillgängligt då proverna har förvarats i 4°C. Proverna har inte varit filtrerade, vilket betyder att även denitrifierande bakterier möjligtvis funnits på plats. En annan möjlig orsak till skillnaden är osäkerheten i pumparna och provtagningen, men eftersom alla prover har tagits på samma sätt, verkar det senare orimligt. Pumposäkerheten är däremot ett problem. Det hade varit önskvärt med fortlöpande flödeskontroll, men för resultaten medförde inte mätosäkerheten några större problem, eftersom de resultat som ansågs vara orimliga inte användes till beräkningarna. Det visade sig att systemets inte behövde mer än ett dygn för att en jämvikt skulle uppstå. Den utgående kolhalten är viktig, eftersom mindre kol medför mindre efterbehandlingskrav. Efter driftsättning var kolhalten ungefär 3 mg/l. Detta trots att den ingående halten sänktes från ungefär 15 till 7 mg/l vilket visar att biofilmen inte kunde utnyttja lägre kolhalt än så, eller att analysutrustningen inte kunde mäta så låga värden. Kvävehalten var under dessa dagar för hög för att vattnet skulle kunna distribueras.

Med stöd även från försöket med ingående kvävehalt på 10 mg/l drogs slutsatsen att det är svårt att få en låg utgående halt av kol. Mätningarna kan ifrågasättas då två prover av vatten från vattenbehållaren (provpunkt 1) gett lika höga eller högre värden av TOC (3,6 resp. 4,8 mg TOC/l). Dessa mätningar gjordes dock strax före problemet med TOC-apparaten uppmärksammades.

Tryckmotståndet ökade i filtret under försöken. Detta beroende på att biomassan växte till. Motståndet mättes genom att vid mät punkt två koppla på en slang så att tryckhöjden kunde observeras. I början förändrades inte denna så mycket, men i slutet av försöket med 10 mg N/l hade tryckhöjden ökat över en decimeter. För att undvika att slangarna »kopplade av sig själv» öppnades kranen vid mät punkt två för att backspola med vattnets egentynngd. Detta sänkte tryckhöjden något.

För att kontrollera kolhalten i de olika punkterna lämnades den första och sista dagens prover in för TOC-analys. Kol-kväve-kvoten sjönk från 2,3 i botten av kolonnen till 2,1 i toppen.

Dessa kolvärden relaterades till försöket med sänkning av kolkälla vid ingående nitratkvävehalt på 15 mg/l (redovisat i Figur 11). Mät punkterna hamnade i närheten av linjen, men det verkar som om lutningen på linjen (C/N-kvoten) borde vara kraftigare. En anpassning av de fem rimliga värdena gav C/N-kvoten 2,44. Skärningen med y-axeln (den mängd kol som använts till syrereduktion) visade sig i denna anpassning vara negativ (-0,6), vilket visade att värdena inte var helt pålitliga.

Slutsatser

Det är fullt möjligt att använda denitrifikation vid en nitratkvävehalt om 10–20 mg/l.

Provtagningen längs kolonnens olika mät punkter visade att denitrifikation skedde hela vägen. Denitrifikationshastigheten i bärrarmaterialet kan uppskattas till 2500 mg N/(m³ h). Om ett Ahreniumssamband antas för denitrifikationssteget blir reningen ungefär tre gånger långsammare vid 10°C – den temperatur som grundvattnet normalt har i vattenverk. Då sker bortförsl av nitratkväve med en hastighet av 800 mg N/(m³ h). Modellen indikerar en väl stor specifik yta för bärrarmaterialet (22000 m²/m³).

Under försöken där kolkällan minskades trappstegsformat visade det sig att förhållandet mellan utnyttjat kol och bortfört kväve var ungefär 1,3–1,5. I medeltal blev kvoten 1,37 gram kol per gram kväve. Det visade sig att denitrifikationsprocessen under dessa förhållanden var väldigt stabil.

Försöket som skulle visa hur stabilt systemet var påverkades av att resultaten från TOC-analysen inte var pålitliga. Sedan detta åtgärdats var också analysresultaten

mycket mer stabila. Drifftiden mellan olika kväve/kolbelastningsfall var något för kort. Försök med liknande system bör egentligen pågå under långa perioder, åtminstone några månader.

Spårämnesförsöket visade att en viss omblandning skedde i kolonnen, förmodligen på grund av koldioxid-, kvävgas- och syrgastransport. Denna osäkerhet bedöms inte ha haft särskilt stor effekt på resultaten, eftersom förhållandena varit relativt lika under olika provtagningar.

Referenser

- Christensen M. H. och Harremoës P., *A literature review of biological denitrification of sewage*, Prog. Wat. Tech. 8, no. 4/5, 509–555, 1977.
- Dahab M. F. & Kalagiri J., *Nitrate removal from water using cyclically operated fixed-film bio-denitrification reactors*, Department of Civil Engineering University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, USA, Wat. Sci. Tech. Vol. 34, number 1–2, pp. 331–338, 1996.
- Dahab Mohamed F. & Lee Young Woon, *Nitrate removal from water supplies using biological denitrification*, Journal of Water Pollution Control Federation, Volume 60, Number 9, pp. 1670–1674, 1988.
- Darbi A., Viraraghavan T., Butler R. & Corkal D., *Batch studies on nitrate removal from potable water*, Faculty of Engineering, University of Regina, Regina, Saskatchewan, Canada, Prairie Farm Rehabilitation Administration, Winnipeg, Manitoba, Canada, Prairie Farm Rehabilitation Administration, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, Water SA, Vol. 28 No 3 July 2002.
- Henze Mogens, Harremoës Poul, Jansen Jes la Cour & Arvin Erik, *Wastewater Treatment – Biological and Chemical Processes, second edition*, Institute of Environmental Science and Technology, Department of Environmental Engineering & Institute of Environmental Sciences and Engineering at the Technical University of Denmark, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1997.
- Hoover S. R. & Porgess N., *Sew. Ind. Wastes*, 24, 306–312, 1952.
- Janning Kenneth F., *Kinetik I dykkede fuldskala filtre*, Institut for Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet, 1994.
- Kapoor Anoop & Viraraghavan T., *Nitrate Removal From Drinking Water – Review*, University of Regina, Regina, Saskatchewan, Canada, Journal of Environmental Engineering, pp. 371–380, April 1997.
- Laboratoriet for teknisk hygiejne, *Nitratjernelse fra grundvand ved biologisk denitrifikation*, 1988.
- Lindvall Katja, *Dénitrification Biologique de l'eau potable*, LTH, Lunds Universitet, 1996.
- Livsmedelsverket, *Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten*, SLVFS 2001:30, 2001.
- Lundman Anders & Milotti Stefan, *Processteknisk analys av Klagshamns KMT-reaktorer för postdenitrifikation*, Avdelningen för VA-teknik, LTH, Lunds Universitet, 2000.
- Matějů Vít, Čížinská Simona, Krejčí Jakub & Janoch Tomáš, *Biological water denitrification – A review*, Institute of Microbiology, Department of Biotechnology, Prague, Czechoslovakia, Enzyme and Microbiological Technology, volume 14, march 1992.
- Naturvårdsverket, *Biologisk rening av kommunalt avloppsvatten*, Rapport SNV PM 1953.
- Naturvårdsverket, *Kväve från land och hav*, Naturvårdsverkets rapport 4735.
- Naturvårdsverket, *Miljö kvalitetsnorm för nitrat i grundvatten*, Naturvårdsverkets rapport 5180.
- Nuhoglu Alper, Pekdemir Turgay, Yildiz Ergun, Keskinler Bulent and Akay Galip, *Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor*, Environmental Engineering Department, Engineering Faculty, Ataturk University, Turkey, Department of Mechanical and Chemical Engineering, Herio-Watt University, Riccarton, Edinburgh, UK, Department of Chemical and Process Engineering, University of Newcastle, Newcastle upon Tyne, UK, Water Research, no. 36, pp. 1155–1166, 2002.
- Parsons S. A., *The effect of domestic ion-exchange water softeners on the microbiological quality of drinking water*, Water Research 34(8):2369–2375, 2000.
- Philipot J. M., *Une voie biologique pour la denitrification de eaux potables*, 1982.
- Rennerfelt Jan & Ulmgren Lars, *Vattenreningsteknik*, Ingenjörsläroverket AB, Stockholm, 1975.
- Soares M. I. M., *Biological Denitrification of Groundwater*, Department of Environmental Hydrology & Microbiology, The Jacob Blaustein Institute for Desert Research, Ben-Gurion University of the Negev, Sede Boqer, Israel, Water Air and Soil Pollution, no. 123, pp. 183–193, 2000.
- Tchobanoglous George, *Wastewater engineering treatment / disposal / reuse, second edition*, University of California, Davis, McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering, Metcalf and Eddy, Boston, USA, 1979.

