

MIKROBIOLOGISK OCH KEMISK OXIDATION AV MANGAN I RÅVATTEN

Microbial and chemical oxidation of manganese in raw water

av CARNA PERSSON¹, MARIE LINDE¹, PER WARFVINGE¹ och KENNETH M PERSSON²

1 Institutionen för kemiteknik, Lunds universitet, Box 124, 221 00 Lund
e-post: Per.Warfvinge@chemeng.lth.se

2 Avdelningen för teknisk vattenresurslära, Lunds universitet, Box 118, 221 00 Lund
e-post: kenneth_m.persson@tvrl.lth.se

Abstract

The oxidation kinetics of manganese in a sandfilled column has been studied. The oxidation pathways can be both chemical and microbiological. The rate limiting step during chemical oxidation of manganese is the autocatalysis of manganese (II). The time to half the manganese(II) concentration from 1,1 to 0,55 mg/l at pH 8,5 was calculated to 30 days at 25°C with a proper kinetic model. In a sandfilter, manganese is removed totally within 20 minutes.

Microbial catalysis of manganese oxidation may follow according to different mechanisms. Precipitation of manganese can take place at cell walls of dead microorganisms. Both living and dead microorganisms may contribute to the oxidation in sandfilters. Typically, manganese oxidation in sand filters is microbiologically mediated, since the reaction rate is much faster than the corresponding chemical oxidation rate. The oxidation process may be described with the Michaelis-Menten kinetics.

This theory can also be used for interpreting the reaction mechanisms in a sand filter. If manganese oxidation is assumed to take place homogeneously in the sand volume, different detention times of water will give rise to the same operational constants K_M and v_{max} for the Michaelis-Menten kinetics under the condition that the oxygen supply not is limited. If the biofilm in the reactor changes with the depth, both K_M and v_{max} will vary. One reason why the biofilm may vary with depth can be different manganese concentrations. The variations in measured K_M and v_{max} in this report are minor and of no significant importance for the reaction rate. According to the results, $v_{max} \sim 8$ mg/(l·min) and $K_M \sim 1$ mg/l could be calculated. This conforms that microorganisms have great consequence for the oxidation of manganese in sand filters. The Michaelis-Menten constants can be used for calculating sand thickness and reactor volume in a filter.

Key words – Michaelis-Menten kinetics, manganese oxidation, sand filtration.

Sammanfattning

Mangans oxidationshastighet i en sandfylld kolonn har undersökts. Oxidationen sker via kemiska och mikrobiologiska vägar. Hastighetsbegränsande steg vid kemisk oxidation av mangan är autokatalys av mangan(II). Halveringstiden från 1,1 till 0,55 mg/l mangan(II) vid pH 8,5 beräknades till 30 dagar vid 25°C enligt en lämplig kinetikmodell. I sandfilter avskiljs mangan inom 20 minuter.

Mikrobiell katalys av manganoxidering kan ske med olika mekanismer. Manganutfällning kan ske på cellvägar hos döda mikroorganismer. Detta innebär att både levande och döda mikroorganismer kan påverka oxidationen i sandfilter. Manganoxidation i sandfilter sker med hjälp av mikrobiell oxidation eftersom reaktionen sker mycket snabbare än för den kemiska oxidation. Oxidationsprocessen kan beskrivas med Michaelis-Mententeorin.

Denna kan också användas för att tolka reaktionsmekanismerna i sandfiltret. Om man antar att manganoxideringen sker på samma sätt i hela sandbädden skall linjerna för de olika uppehållstiderna ge samma värden på K_M och v_{max} om syretillgången inte är begränsad. Om man däremot antar att biofilmens innehåll av olika sorters mikroorganismer varierar med sandbäddshöjden kommer K_M och v_{max} att variera. En anledning till att biofilmen kan varieras med höjden kan vara mangan- och syretillgången. Variationerna i uppmätta K_M och v_{max} är små och har ingen större betydelse för reaktionshastigheten. Från försöken kunde $v_{max} \sim 8$ mg/(l·min) och $K_M \sim 1$ mg/l beräknas. Detta bekräftar att mikroorganismer har stor betydelse för manganoxideringen i sandfilter. Värdena kan användas för att beräkna sandhöjden och reaktorvolymen i filtret.

Inledning

I vattenverk används olika metoder för att reducera grundvattnets innehåll av järn och mangan eftersom höga halter av dessa ämnen kan orsaka problem som grumligt vatten, förändrad smak, utfällning i ledningsnät, missfärgad tvätt, förstörda tvättmaskiner och elpatroner i värmepannor. Järn- och manganreduceringen erhålls genom oxidering av det lösta järnet och manganet till en mer svårlost form som kan avskiljas från vattnet genom filtrering. Den lösta formen av järn och mangan i vatten förekommer som Fe^{2+} och Mn^{2+} medan den utfällda formen av ämnena kan vara $\text{Fe}(\text{OH})_3$ och MnO_x där $1 \leq x \leq 2$.

Oxideringen av mangan sker huvudsakligen med molekylärt syre, som i ett luftningssteg löses i vattnet. Det utfällda manganet avskiljs i ett snabbsandfilter där huvuddelen av oxideringen förmodligen sker till följd av mikrobiell katalysering.

Oxideringen kan även ske genom tillsats av kemiska oxideringsmedel som ozon, kaliumpermanganat eller olika klorföreningar. Det kan vara önskvärt att minska användningen av kemiska medel, dels av arbetsmiljöskäl, dels av kostnadsskäl. Som regel räcker det också med ett luftningssteg med efterföljande filtreringssteg för att minska mangankoncentrationen till under rekommenderad nivå för dricksvatten när manganhalten är omkring 0,1 mg/l eller lägre. Vid mangankoncentrationer över 0,3 mg/l brukar kemiska oxideringsmedel behöva tillgripas. Humusbunden mangan kan vara svårare att oxidera då komplexen behöver brytas upp. Sådana kan behöva behandlas med kemisk oxidation också vid manganhalter lägre än 0,3 mg/l.

Syftet med vårt arbete är att närmare studera manganoxideringen i ett sandfilter och ta fram ett kinetiskt uttryck för reaktionen. Även sandfiltrets reaktormodell skall definieras. Av intresse är att se om resultatet tyder på en mikrobiologisk oxidering. Det framtagna kinetiska uttrycket för manganoxideringen tillsammans med reaktormodellen kan sedan användas för optimering av sandfilterhöjden.

Material och metoder

Pilotförsök med filtermedium från Simrishamns kommunds vattenverk Skogsådal i Kivik har genomförts. Mikrofloran i sandfiltret är givetvis unikt för varje vattenverks sandfilter, men sambanden bör kunna generaliseras för många slutna sandfilter med järn- och manganavskiljning. Likaså bör storleksordningen av reaktionshastigheten vara korrekt, varför den kan användas kvalitativt för slutna sandfilter. Pilotförsöken utnyttades för att studera sandfiltrets flödesprofil samt ta fram ett kinetiskt uttryck.

Luftning och oxidering

Luftning av grundvatten görs dels för syresättning av vattnet, dels för avdrivning av flyktiga ämnen. Luftning för syresättning åstadkommes ofta genom att vattnet finfördelas till droppar eller flyter ut i tunna skikt som är i beröring med luft. Luften kan antingen omsättas genom självirkulation eller genom inblåsning i systemet med hjälp av en fläkt. För att flyktiga ämnen effektivt skall övergå från vätske- till gasfasen krävs stor mängd luft samt stor kontaktyta mellan faserna.

Ett snabbfilter används för att avskilja fällning från kemisk och eventuell biologisk oxidering. Höjden på det aktiva lagret i ett snabbfilter är 0,5–2,5 m och består av granulära partiklar med en diameter på 0,5–4 mm [Geankoplis, 1993], [Frimmel, 1996]. Kontakttiden i snabbfilter för järn- och manganavskiljning är mellan 5 och 15 minuter [Svensk Vatten och Avloppsförening, 1994]. Tryckfallet varierar mellan 0,2 och 2 bar vid filtreringshastigheter på 5–30 m/h [Frimmel, 1996].

Mangan

Mangan är det femte vanligaste grundämnet i jordskorpan. Antalet totala oxidationstillstånd för mangan varierar i olika litteraturkällor mellan sex, sju, åtta och elva [Ehrlich, 1990], [Tebo, et al., 1988], [Kiviloog och Fjäll, 2001], [Naturvårdsverket, 1997]. Vanligast manganoxid är den metastabila MnO_x , där $1 < x < 2$ [Tebo, et al., 1988]. Den stabila oxideringsfasen i vatten är brunsten, MnO_2 , men MnO_x kan också förekomma [Gounot, 1994]. De olika oxideringstillståndens förekomst beror i stor utsträckning på pH och redoxpotentialen i vattnet. Manganoxider som faller ut i naturliga system är dåligt kristallina och har relativt liten partikelstorlek [Tuhela, et al., 1997]. Kemisk oxidering av Mn(II) till Mn(III) eller Mn(IV) är termodynamiskt gynnad vid neutralt pH och vid atmosfärstryck, men aktiveringsenergin är hög vilket medför att reaktionen sker mycket långsamt [Gounot, 1994]. Manganoxidering kräver därför katalysering för att mangan löst i vatten skall oxideras och fällas ut. Brunsten autokatalyserar bildandet av ny brunsten. Autokatalyserad reaktion innebär en reaktion som inte enbart påskyndas av reaktanterna utan även av produkterna. I detta fallet innebär det att brunsten påskyndar manganoxideringen genom att Mn^{2+} bundet till oxididan oxideras till brunsten [Gounot, 1994]. Först sker en snabb reaktion med syre där hausmannit (Mn_3O_4) och manganit (MnOOH) bildas. Därefter sker en långsam produktion av brunsten från dessa. Aktiveringsenergin för Mn(II)-oxidationen är hög, därför sker reaktionerna mycket långsamt. Detta leder till att löst Mn(II) är relativt stabilt i naturen. Manganoxidationen är mycket pH-känslig. När pH ökar, ökar också reaktionshastigheten. Mangan(II)oxi-

dering sker mycket långsamt när lösningen är steril och homogen, dvs. inte mättad med avseende på MnCO_3 och Mn(OH)_2 . Inte förrän efter år har reaktionen gett upphov till mätbar koncentrationsminskning av mangan(II) [Diem och Stumm, 1984]. Den kemiska oxidationen av mangan(II) med syre är beroende av temperaturen. Det finns olika temperaturkorrelationer. Reaktionen är teoretiskt fem gånger snabbare vid 22°C än vid 11°C enligt en modell [Degrèmont, 1991]. Reaktionshastigheten uppges kunna minska med så mycket som 50–100 ggr vid en måttlig temperatursänkning från 25°C till 20°C [Diem och Stumm, 1984].

Biologisk indirekt oxidering av mangan

Indirekt oxidering sker när mikroorganismer förändrar sin omgivning t.ex. genom produktion av väteperoxid, fria radikaler eller oxidanter. På så sätt förändras förutsättningarna bland annat för manganreaktionen [Tebo, et al., 1988]. Mikrobiell katalys av manganoxidering genom produktion av väteperoxid, H_2O_2 , sker vid högt pH genom följande reaktion:



Troligtvis används oxideringen för att skydda mikroorganismen från skadlig väteperoxid som cellen själv producerat. Exempel på mikroorganismer som använder denna mekanism är *Arthrobacter*, *Leptothrix* och *Metallogenium* [Rosson, et al., 1989]. Det är ganska vanligt att mikroorganismer producerar oxidationsmedel som peroxid- eller hydroxylradikaler. När dessa oxidanter bildas oskadliggörs de vanligtvis av enzymet superoxidismutas (SOD), som innehåller metall och finns i nästan alla levande celler. Bakteriellt SOD innehåller mangan eller järn. I frånvaro av SOD oxiderar peroxid Mn(II) snabbt. En hypotes är att Mn(II)-oxidering fungerar som en försvarsmekanism mot förgiftning hos mikroorganismer som saknar SOD, till exempel *Lactobacillus plantarum*. Saknas mekanism för återbildning av Mn(II) kommer höga halter av brunsten att ackumuleras i cellen, men detta har inte observerats i levande mikroorganismer. *Lactobacillus plantarum* ackumulerar millimolar av Mn(II) som reagerar med peroxid för att producera Mn(III), vilket sedan reduceras via reaktion med NADH [Rosson, et al., 1989]. Denna mikroorganism ger ingen nettoreningseffekt från mangan.

Biologisk direktoxidering av mangan

Direktoxidering är en enzymatisk reaktion som katalyserar manganoxidering med hjälp av oxiderande protein från mikroorganismer [Gounot, 1994]. Extracellulärt manganoxiderande enzym finns hos bl a *Leptothrix SS1*. Oxideringen ger inte energi för tillväxt utan används troligen som försvar mot Mn(II)-förgiftning. Sporprotein

från *Bacillus SG-1* är manganbindande och oxiderande men orsaken till proteinets existens är okänd [Rosson, et al., 1989]. *Pseudomonas sp.* har ett protein i cellen som binder in Mn(II) som sedan oxideras. Varför mikroorganismen har det här proteinet är okänt. Ett annat exempel på en organism som har inre oxiderande protein är *Citrobacter sp* [Rosson, et al., 1989].

Manganoxidering kan ske med hjälp av sura polysackarider, som finns på cellväggen. Enligt en hypotes binds Mn(II) in till polysackariden. Sedan följer aningen en oxidering på grund av koncentrationsökningen av Mn(II) eller en oxidation av Mn(II) på det specifika manganoxiderande proteinet [Rosson, et al., 1989].

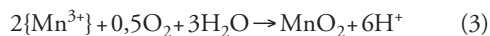
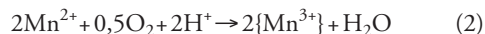
Mikrobiologiska manganreaktioner

Mikroorganismer kan utnyttja flera olika mekanismer vid manganoxidering. Det är dock inte möjligt att skilja mellan abiotiskt och biotiskt producerad manganoxid [Tuhela, et al., 1997]. Den enzymatiska oxidationsmekanismen kan delas upp i tre huvudgrupper som i sin tur består av mindre undergrupper [Ehrlich, 1990].

Mikrobiell oxidering av löst mangan

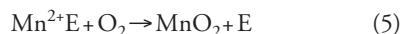
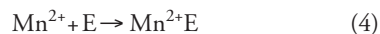
Bakterier kan använda syre som en slutlig elektronacceptor vid oxideringen av löst Mn^{2+} . En teori är att den bakteriella reaktionen först oxiderar Mn^{2+} enzymatiskt till Mn(III) som förblir bundet med det manganoxiderande enzymet. Därefter katalyserar enzymet en oxidation av Mn(III) till MnO_2 . [Ehrlich, 1996]

Förslag på reaktionsmekanism:



där $\{\text{Mn}^{3+}\}$ innebär ett enzymatiskt bundet Mn^{3+} .

Andra försök har tolkats som att bakteriell manganoxidation sker i två steg. Först adsorberas löst mangan till ett aktivt säte. Sedan oxideras det till MnO_x där $1 < x < 2$. Mekanismen är mycket lik ovanstående enligt följande [Tebo, et al., 1988]:



I ekvation (4) och (5) betecknar E ett aktivt säte på ett enzym.

Vissa bakterier utnyttjar också reaktionen för att er hålla energi genom koppling till ATP-syntesen. Manganoxidationen sker utanför cellen och bildning av vatten och ATP sker inne i cellen med hjälp av protontransport genom membranet. Ett exempel är bakterien *Pseudomonas strain S-36* [Ehrlich, 1990].

Mikrobiell oxidering av adsorberad mangan

En del bakterier oxiderar enbart Mn^{2+} om det är adsorberat på brunsten. De använder syre som slutlig elektronacceptor och några av dem erhåller energi från reaktionen [Ehrlich, 1990].

Indirekt oxidering med väteperoxid

Den tredje formen av oxidering innebär indirekt oxidering av mangan till följd av mikrobiell produktion av H_2O_2 med enzymet katalas [Ehrlich, 1990].



Manganoxiderande bakterier

Många undersökningar har genomförts på olika manganoxiderande mikroorganismer. Flertalet av dem som undersökts existerar inte i grundvatten och vattenbrunnar. Exempel på bakterier som under pH-neutrala förhållanden oxiderar mangan och som har hittats i grundvatten och vattenbrunnar är *Gallionella ferruginea*, *Crenothrix*, *Sphaerotilus*, *Leptothrix* och *Metallogenium spp* [Tuhela, et al., 1997].

Andra bakterier som kan oxidera mangan är *Pedomicrobium*, *Clonothrix*, *Toxothrix* och *Siderocapsa spp* [Tuhela, et al., 1997].

Det har tidigare varit svårt att framställa rena kulturer för identifiering av manganoxiderande mikroorganismer. Definitionen av järn- och manganoxiderande bakterier är därför vag och spekulativ [Tuhela, et al., 1997]. Nästan alla bakterier som kan oxidera järn kan vid ändrade förutsättningar i omgivningen även oxidera mangan [Gouzinis, et al., 1998].

Ett exempel på en manganoxiderande bakterie är *Leptothrix*, vilket är en stavliknande mikroorganism som ackumulerar Mn och Fe. *Leptothrix* använder socker och organiska syror som kol- och energikälla. Manganoxidation är en av dess mest kända drag. Oxidationsmedeltalet för den dåligt kristallina manganoxiden erhålls till under +3,6. Oxidationen utförs med hjälp av minst två enzymer producerade av *Leptothrix*. Manganoxidationen är värmekänslig. *Leptothrix* oxiderar även Fe vid $pH > 5,0$ [Tuhela, et al., 1997].

Mangan- och järnfiltrering

Om reningen från mangan sker biologisk krävs snabba sandfilter där sanden är antingen naturligt eller artificiellt belagd med MnO_2 . Mn^{2+} adsorberas på MnO_2 och om det sedan sker en autokatalytisk oxidation samtidigt som en bakteriell oxidation kallas det bio-adsorption [Gouzinis, et al., 1998].

Försök har visat att ökat filterdjup ger betydligt högre reningseffektivitet med avseende på järn och mangan. En minskad partikelstorlek gav däremot minimal

ökning av effektiviteten [Gouzinis, et al., 1998]. Det sägs dock inget om hur försöken är utförda. Hålls den totala partikelytan konstant bör inte den minskade partikelstorleken påverka sandfiltrets effektivitet. Hålls däremot filtermediumets totala volym konstant ökar ytan när partikelstorleken minskar vilket borde ge ökad effektivitet.

Studier har visat att det är nästan omöjligt att ta bort järn och mangan samtidigt, utom vid extremt långsamma filtreringshastigheter [Gouzinis, et al., 1998]. Det är därför ofta nödvändigt med oxidering i två steg varvid oxidering av järn sker i första steget. Uppstartningstiden för ett biologiskt sandfilter för oxidering av järn tar mellan en och tio dagar. För biologisk manganoxidation kan uppstartningstiden för filtret ta upp till tre månader [Degremont, 1991].

En studie har överraskande nog indikerat att den mikrobiella oxideringen har begränsad effekt för eliminering av mangan i sandfilter från vattenverk [Olanczuk-Neyman och Bray, 2000]. I experimenten var oxideringen av mangan högre i filtren som utsatts för inhibering än i kontrollfiltren. Inhiberingen utfördes antingen fysikaliskt med höga temperaturer eller kemiskt med tillförsel av natriumazid. Manganoxideringen efter inhibering var större för filtret som utsatts för azid än filtret som utsatts för temperaturökning [Olanczuk-Neyman och Bray, 2000]. Men de flesta andra kinetikstudier anger att mikrobiell oxidation är viktigare än kemisk.

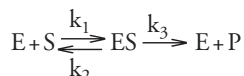
Reaktionsteknik

Ett aktivt filter är ett filter där det inte enbart filtreras bort partiklar utan där det även sker kemiska reaktioner. Ett aktivt filter kan betraktas som en blandreaktor, med inslag av tank- och tubreaktor. En uppehållstidsfördelning kan utnyttjas för att studera hur nära reaktorn är ett idealt system. Upphållstiden för olika volymentelement i reaktorer kan enklast bestämmas med hjälp av spårämnesanalys. Från de olika elementens uppehållstider kan en uppehållstidsfördelning erhållas för den specifika reaktorn. En pulsstörning innebär en momentan störning av inflödet till reaktorn. Pulsstörningen kan användas för att mäta blandningsförloppet i en reaktor. Det finns flera olika blandningsmodeller. I en av modellerna antar man fullständig omblandning på mikrostadiet. Den kallas för tankseriemodellen. I en annan, segregationsmodellen, antas att volymentelementen är fullständigt segregerade på mikrostadiet. Dessa två är extremmodeller: om reaktionsordningen är större än ett ger tankseriemodellen minimivärdet för omsättningen medan segregationsmodellen ger maximivärdet. Om reaktionsordningen är mindre än ett fås istället minimivärdet av segregationsmodellen och maximivärdet av tankseriemodellen. [Bjerle, 1998].

I segregationmodellen delas ingående flöde upp i små volymselement, med fullständig omblandning på mikrostadiet. Volymselementen är skilda från varandra och reagerar oberoende av övriga volymselement. Volymselementen passerar genom reaktorn. När de kommer ut har varje volymselement reagerat olika länge, eftersom de olika volymselementen passerar genom reaktorn olika fort [Danielsson, 1993]. Varje volymselement kan betraktas som en ideal satsreaktor. Med hjälp av en uppehållstidsfördelning som beskriver hur länge de olika volymselementen har befunnit sig i reaktorn och kinetiska data kan medeluppehållstiden och medelkoncentrationen beräknas [Danielsson, 1993].

Michaelis-Mentenmekanism

Enklaste mekanismen för en enzymatisk reaktion är när endast ett enzymsubstratkomplex deltar i den enzymatiska reaktionen. Substratet S binder in till det aktiva sätet på enzymet, E. Därefter bildas enzym-substratkomplexet ES med hastighetskonstanten k_1 . ES-komplexet kan sedan återgå till fritt enzym och substrat med hastighetskonstanten k_2 eller bilda produkt P och fritt enzym, med hastighetskonstanten k_3 .



Enzymet är efter detta fritt att starta en ny katalyscykel. I härledning av ekvationen för Michaelis-Menten antas att produkten inte kan återbildas till substrat, vilket ofta stämmer initieellt för många reaktioner då produktkoncentrationen är jämförelsevis liten. Vidare antas att reaktionshastigheten är bestämd av sista reaktionssteget, när produkten lämnar enzymet. Slutligen antas att reaktionen befinner sig i steady-state, dvs. koncentrationen av enzym-substratkomplex är konstant. Ekvationen förenklas genom definition av en enzymreaktionskonstant, K_M , som är specifik för varje enzym.

Med hjälp av K_M kan följande uttryck för förhållandet mellan den totala enzymkoncentrationen, $[E_T]$, den fria enzymkoncentrationen, $[E]$, och koncentrationen av enzym bundet i substrat-enzymkomplex, $[ES]$, uttryckas:

$$[ES] = [E_T] \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad (7)$$

Den maximala reaktionshastigheten uppnås när enzymet är mättat med substrat, dvs. $v_{\max} = k_3[E_T]$. Insatt i ekvation (7) ger det hastighetsuttrycket för Michaelis-Menten-mekanism.

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad (8)$$

Värdet på konstanten K_M motsvarar substratkoncentrationen vid halva v_{\max} .

Uttrycks Michaelis-Menten kinetiken för en tubreaktor erhålls

$$\ln \frac{C_A}{C_{A \text{ in}}} = \frac{1}{K_M} (C_A - C_{A \text{ in}}) - \frac{v_{\max} \cdot V_{\text{reaktor}}}{Q \cdot K_M} \quad (9)$$

Metod och materiel

Pilotförsök utfördes för att karaktärisera manganoxideringens kinetik. Syftet var att anpassa försöksdata till ett kinetiskt uttryck, framförallt för att se om försöksdata kunde anpassas till Michaelis-Mentenkinetik. Om mikroorganismer styr manganoxideringen bör reaktionen följa Michaelis-Mentenkinetik. Vidare genomfördes studier på reaktorns uppehållstidsfördelning för att definiera reaktormodell för sandfiltret. Kommunalt kranvatten från Lund med tillsats av mangan användes för pilotförsöken.

Försöksuppställning

Försöksuppställningens sandfilter bestod av ett aluminiumrör med innerdiametern 0,19 m och höjden 1 m. På aluminiumrörets sida fanns ventiler för uttag av prov på olika nivåer. Sandbäddens höjd var 1 m, med provtagningsventiler på filternivåerna 0,165; 0,500 samt 0,835 m. Ovanför aluminiumröret fanns ett plexiglasrör.

Vattentanken rymde 90 liter. Centrifugalpumpens maximala flöde var 14 l/min.

För att erhålla ett jämnt flöde genom sandfiltret utnyttjades en vattenpelare på 0,20 till 0,40 m över sandfiltret.

Upphållstidsfördelning

Upphållstidsfördelningen i filtret bestämdes genom att inflödet stängdes av tillfälligt. När vattenpelaren sjunkit ner till sandfiltrets början utfördes en pulsstörning, dvs. en lösning med känd halt kaliumklorid tillfördes sandfiltret samtidigt som tidtagning startades. När pulsstörningen med kaliumkloriden passerat ned i sandbädden startades inflödet på nytt. Konduktiviteten i utflödet mättes var tionde sekund med hjälp av en konduktivitetmätare. Koncentrationen av kaliumklorid i utflödet beräknades från konduktivitetmätarens utslag. Ur koncentrationen beräknades $E(t)$ samt medeluppehållstiden, t_m . Upphållstidsfördelning utnyttjades för bestämning av det antalet ideala tankar som sandfiltret motsvarar.

Manganrening

Mangankoncentrationen bestämdes med en spektrofotometer typ Hach och tillhörande reagens. Kranvatten tappades upp i en tank där manganklorid tillsattes för att erhålla önskad inkoncentration av Mn^{2+} .

Tabell 1. *Försöksmatris.*

| Försök nr | Uppehållstid [min] | Flödes hastighet [l/min] | Inkonc. Mn(II) [mg/l] |
|-----------|--------------------|--------------------------|-----------------------|
| 1 | 0,21 0,63 | 8,1 | 1,35 |
| 2 | 0,21 0,65 | 7,9 | 1,29 |
| 3 | 0,21 0,62 | 8,2 | 1,35 |
| 4 | 0,28 0,86 | 5,9 | 2,63 |
| 5 | 0,21 0,64 1,07 | 8,0 | 2,47 |
| 6 | 0,22 0,65 1,09 | 7,8 | 3,66 |
| 7 | 0,13 0,39 0,66 | 12,9 | 1,24 |
| 8 | 0,20 0,62 1,03 | 8,3 | 5,04 |
| 9 | 0,20 0,62 1,04 | 8,2 | 4,67 |
| 10 | 0,21 0,62 1,04 | 8,2 | 3,07 |
| 11 | 0,20 0,62 1,03 | 8,3 | 3,25 |
| 12 | 0,21 0,63 1,05 | 8,1 | 11,4 |
| 13 | 0,21 0,62 1,04 | 8,2 | 16,0 |
| 14 | 0,21 0,62 1,04 | 8,2 | 19,7 |
| 15 | 0,21 0,65 1,08 | 7,9 | 3,30 |
| 16 | 0,21 0,63 1,06 | 8,2 | 3,38 |

De första försökserierna utfördes för att efterlikna driftparametrarna vid Simrishamns kommuns vattenverk i Skogsdala. Detta innebar en inkoncentration av Mn^{2+} på ca 1 mg/l och en filterhastighet om 4 m/h vilket gav flödet 4 l/min. För att erhålla mätbara koncentrationer av mangan från alla tre provtagningsventilerna ökades flödet till 8 l/min. För försöksmatris se Tabell 1.

För att kontrollera Michaelis-Mentenkinetik användes ekvation (9). Ekvationen kräver att kvoten V/Q , dvs. uppehållstiden, måste vara konstant. Den enda försöksparametern i ekvationen som därmed gick att variera var inkoncentrationen, $C_{A,in}$.

Några försök med mycket höga inkoncentrationer av mangan, 11, 16 och 20 mg/l utfördes, försöksnummer 12–14.

Efter försöken med höga inkoncentrationer av mangan(II) utfördes ett antal mätningar med inkoncentrationen på 3 mg/l och flödet 8 l/min. Detta för att kontrollera att filtrets reningsförmåga inte förändrats, försöksnummer 15, 16.

Temperaturen på vattnet samt omgivningen mättes före och efter varje försök.

Vid uppstart av filtret efter ett längre avbrott konditionerades sandfiltret under två timmar med önskad mangankoncentration, vid kortare avbrott ungefär en timme. Därefter togs prov från de tre olika provnivåerna samt inkoncentrationen från vattenpelaren ovan sandfiltret. Vid kortare uppehåll, t.ex. medan analyserna utfördes, behölls filtret vattenfyllt. Vid längre avbrott vattentömdes alltid filtret för att undvika att anaeroba zoner skulle uppstå.

Efter en längre tids utnyttjande av filtret utfördes några »framspolningar» av filtret för att rengöra det från bildad manganoxid. Framspolning innebär att botten-

ventilen i filtret öppnades helt. Flödes hastigheten vid framspolning var 30 l/min vilket motsvarar en apparent hastighet på 63 m/h.

Resultat

Vid uppstart av laborationsutrustningen erhöles brunfärgat vatten i utflödet, men efter en dags körning var utflödet klart. De första provomgångarna med inkoncentration av mangan(II) på ca 1 mg/l och flödes hastighet på ca 4 l/min, visade på mycket låg koncentration redan efter halva filterhöjden. Halterna låg under mätbar koncentration för analysmetoden. För att kunna studera koncentrationsändringen med sandfilterhöjden ökades utflödet till det dubbla, 8 l/min, men inkoncentrationen av mangan(II) bibehölls på 1 mg/l. Detta gav mätbara koncentrationer av mangan(II) från alla provventilerna, försöksnummer 1–3. Försök 7 visade att sandfiltret renade effektivt även vid höga flöden. Resultatet kunde dock inte utnyttjas för anpassning till Michaelis-Menten kinetik eftersom uppehållstiderna var annorlunda än i de övriga försöken.

Temperaturen mättes på kranvattnet till 9,1°C. Efter pumpen hade vattentemperaturen ökat med 0,1°C. Temperaturen på utflödet från sandfiltret mättes till 9,3°C. Apparathallens temperatur var 21,4°C. Kommunalt kranvatten i Lund har pH på omkring 8,2–8,4.

Uppehållstidsfördelning

Ett diagram med $E(t)$ som funktion av tiden ritades, se Figur 1.

I diagrammet är det en punkt efter 2 minuters mätning som skiljer sig från kurvans trend. Detta beror på

att en luftbubbla kom in i konduktivitetmätaren. Medeluppehållstiden, t_m , beräknades till 1 min 43 s.

Med tankseriemodellen och t_m från uppehållstidsfördelningen beräknas antalet ideala tankar som sandfiltret motsvarade uppgå till 15 stycken.

Michaelis-Mentenkinetik

Försök utförda vid flödet 8 l/min men med varierande inkoncentration av mangan användes för att ta fram parametrarna för Michaelis-Menten kinetik.

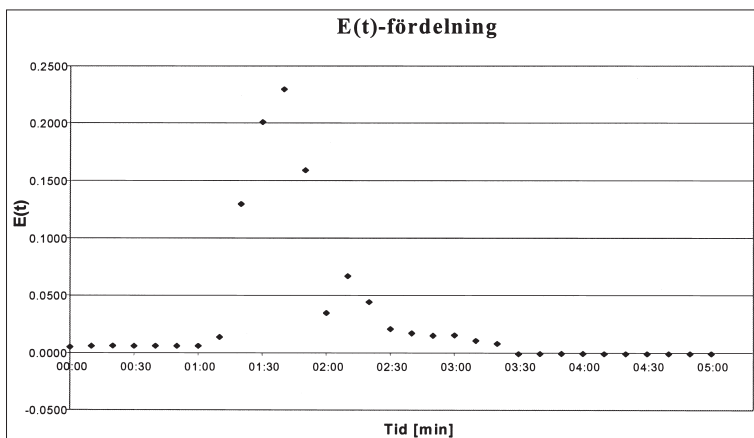
Uttrycket för Michaelis-Menten kinetik för en tubreaktor, ekvation (9), användes. Ur försöksdata beräknades koncentrationsändringen av mangan(II) samt naturliga logaritmen av kvoten mellan ut- och inkoncentrationen av mangan(II) för de olika uppehållstiderna. Ett diagram med naturliga logaritmen av kvoten mellan ut- och inkoncentrationen av mangan(II) som funktion av koncentrationsändringen av mangan(II) ritades, med försöksnummer 6–9, 11, 13–16 se Figur 2.

Tabell 2. K_M och v_{max}

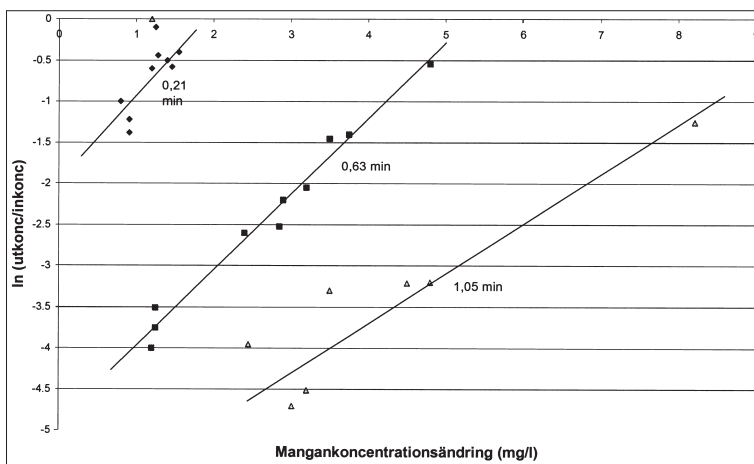
| Upphållstid [min] | K_M [mg/liter] | v_{max} [mg/(liter · min)] |
|-------------------|------------------|------------------------------|
| 0,21 | 0,79 | 8,62 |
| 0,63 | 1,02 | 8,16 |
| 1,05 | 1,89 | 10,30 |

Med hjälp av linjär regression anpassades en rät linje för varje uppehållstid. Ur de anpassade linjerna beräknades värden på de kinetiska konstanterna i Michaelis-Menten teorin, K_M och v_{max} , se Tabell 2.

För att verifiera de framtagna parametrarna för Michaelis-Menten utfördes försök med hög inkoncentration av mangan(II), 11, 16 och 20 mg/l. Resultatet visade på lägre reningsgrad än tidigare för försöken med inkoncentrationen 16 och 20 mg/l. Vatten med en temperatur på 9°C innehåller vid mättnad cirka 11 mg O_2 /l.



Figur 1. $E(t)$ -fördelning som visar uppehållstidsfördelningen i filtret.



Figur 2. Michaelis-Mentenkinetik efter tre olika uppehållstider motsvarande tre olika nivåer i filtret.

Detta innebär att *stökiometriskt* kan högst 18,8 mg Mn²⁺/l oxideras. Faktorer som påverkade reaktionen så att inte förväntat rening från mangan erhålls kan vara masstransportsbegränsningar samt manganförgiftning.

Efter utförda försök sänktes inkoncentrationen av mangan(II) till 3 mg/l. Det visades då att sandfiltrets effektivitet hade försämrats markant mot tidigare försök. Sandfiltret belastades därför en tid för att kontrollera om dess höga kapacitet på nytt kunde erhållas. Pilotförsöken avbröts då sandfiltrets kapacitet inte gick att återställa. Eftersom försöket med inkoncentrationen av mangan(II) på 11 mg/l inte visade på försämrad reningskapacitet infördes den i Michaelis-Mentendiagrammet (Figur 2).

Linjär regression användes för att anpassa en rätt linje till varje uppehållstid. Ur de anpassade linjerna beräknades värden på de kinetiska konstanterna i Michaelis-Menten teorin, K_M och v_{max}, se Tabell 3.

De framtagna värdena på K_M och v_{max} användes för att beräkna reaktionshastigheten som funktion av mangan-koncentrationen. Ett diagram ritades, se Figur 3.

K_M och v_{max} för den längsta uppehållstiden är beräknad för ett mangan-koncentrationsintervall mellan 0–3,2 mg/l, vilket begränsar kurvans längd till 3,2 mg/l i diagrammet. Inom detta intervall är kurvorna samlade. Spridning kan ligga inom felmarginalen.

Diskussion

Den kemiska oxideringen av mangan är väl undersökt och ett mindre antal alternativa reaktionsvägar har föreslagits. Alla är överens om att autokatalyseringen av mangan(II) är av stor betydelse för reaktionshastigheten. Då är adsorptionen till metalloxiden det snabba reaktionssteget. Detta innebär att en del av mangankoncentrationens minskning inte beror på manganoxidering utan på adsorption. Vid bestämning av kinetikdata

Tabell 3. K_M och v_{max} inklusive försök med 11 mg Mn²⁺/l.

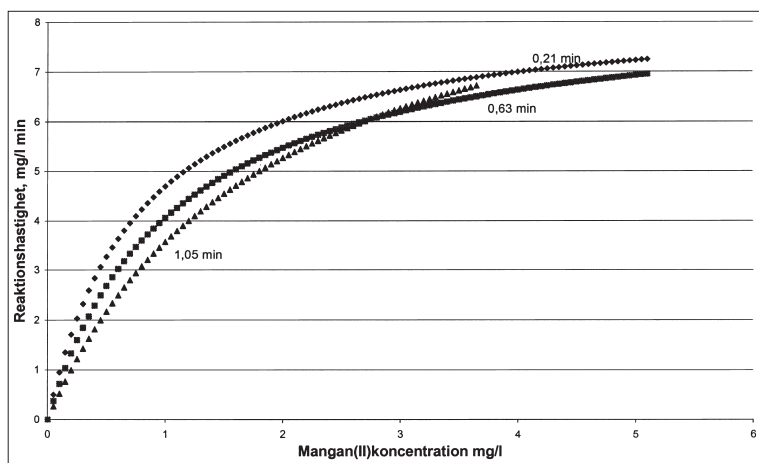
| Upphållstid [min] | K _M [mg/liter] | v _{max} [mg/(liter · min)] |
|-------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 0,21 | 0,78 | 8,36 |
| 0,63 | 1,07 | 8,41 |
| 1,05 | 1,82 | 10,07 |

måste korrigerig göras för den adsorberade mängden mangan. För bestämning av kinetikdata i vattenverks sandfilter är det intressantare att bestämma koncentrationsminskningen av mangan(II) i lösning, dvs. både oxiderad och adsorberad mangan, än att bestämma oxideringshastigheten av mangan(II).

Halveringstiden vid pH 8,5 beräknades till 30 dagar för [Mn²⁺]₀ = 2 · 10⁻⁵ M = 1.1 mg/liter och [O_{2(aq)}] = 2.8 · 10⁻⁴ M = 9,0 mg/liter. Detta gäller vid 25°C. Om detta är riktigt innebär det att manganoxideringen i sandfilter måste ske på andra sätt än rent kemiskt.

Den kemiska manganoxidationens hastighet är temperaturberoende. Uppgifterna på temperaturens inverkan på reaktionen varierar. Vid en temperaturökning från 11°C till 22°C sägs hastigheten öka fem gånger [Degrèmont, 1991]. Ökas temperaturen däremot från 20°C till 25°C sägs hastigheten öka mellan 50 och 100 gånger [Diem och Stumm, 1984]. Det senare påståendet verkar orimligt högt då reaktionshastigheten för icke biologisk medierade kemiska reaktioner ökar till det dubbla med en temperaturökning på 10°C.

Mikrobiell katalyseringen av manganoxidering kan ske med olika mekanismer. Ett fåtal av bakterierna som existerar i sandfilter är kända. Hur bakteriekulturen varierar mellan olika filter beror till stor del på vattnets ursprung och egenskaper.



Figur 3. Reaktionshastigheten som funktion av mangankoncentrationen.

Manganutfällning kan ske på cellväggar hos döda mikroorganismer. Detta innebär att både levande och döda mikroorganismer kan påverka oxidationen i sandfilter.

Vi anser att det mesta tyder på att manganoxideringen i sandfilter sker med hjälp av mikrobiell oxidering eftersom denna reaktion sker mycket snabbare än den kemiska oxideringen. Även om autokatalyseringen av mangan på brunsten är av stor betydelse för den rent kemiska reaktionshastigheten så når hastigheten inte alls upp till den som existerar i sandfilter.

Michaelis-Menten

I diagrammet med naturliga logaritmen av kvoten mellan ut- och inkoncentrationen av mangan(II) mot koncentrationsändringen av mangan(II) måste uppehållstiden vara konstant. Linjär regression utnyttjades för att anpassa en linje för varje uppehållstid.

Trots viss spridning för var och en av de tre linjerna i Michaelis-Mentendiagrammet tyder det samlade resultatet på att manganoxideringen sker med mikroorganismer.

Den översta linjens data är beräknad från mangan-koncentrationen från den övre provventilen. Spridningen för linjen kan bero på turbulent flöde eftersom provventilen var placerad högt upp i sandbädden så att inget pluggflöde hann bildas.

Punkterna är väl samlade för den mellersta linjen och visar på god anpassning till Michaelis-Menten teorin.

Spridningen är mycket stor för den undre linjen, dvs. den vid längst uppehållstid. Eftersom den uppmätta mangankoncentrationen varit mycket låg påverkas resultatet märkbart av mätfel. Den lägre tillgången på syre i den nedre delen av sandbädden kan påverka oxidationen negativt. Vid låg syrekonzentration får masstransporten större inverkan på reaktionshastigheten.

I Michaelis-Mentendiagrammet (Figur 2) där mätningen för inkoncentrationen 11 mg/l är med ökar spridningen för den övre linjen. Däremot minskar spridningen markant för den nedre linjen. Den extra punkten påverkar resultatet tydligt eftersom den viktas linjen till följd av det stora avståndet till övriga punkter. Punkten visar ändå på en trend för linjen.

Om man antar att manganoxideringen sker på samma sätt i hela sandbädden skall linjerna för de olika uppehållstiderna ge samma värden på K_M och v_{max} om syretillgången inte är begränsad. Om man däremot antar att biofilmens innehåll av olika sorters mikroorganismer varierar med sandbäddshöjden kommer K_M och v_{max} att variera. En anledning till att biofilmen kan variera med höjden kan vara mangan- och syretillgången.

De framtagna värdena på K_M och v_{max} används i Figur 3 för att visa hur reaktionshastigheten varierar med mangankoncentrationen. Diagrammet visar att variationerna i K_M och v_{max} är så små att de inte har någon stor

betydelse för reaktionshastigheten vid de undersökta mangankoncentrationerna.

Sammanfattningsvis anser vi att manganoxideringen följer Michaelis-Menten kinetik med $v_{max} \sim 8$ mg/(l·min) och $K_M \sim 1$ mg/l. Detta innebär att mikroorganismer har stor betydelse för manganoxideringen i sandfilter. Utnyttjas dessa värden för att beräkna sandhöjden för vår pilotutrustning med inkoncentrationen 1 mg Mn^{2+} /l, utkoncentrationen 0,02 mg Mn^{2+} /l, flödet 8 l/min och hålrumsvolymen (ϵ) 0,35 erhålls reaktorvolymen till 8,4 l.

En anledning till sandfiltrets försämrade kapacitet kan vara minskning av biofilmens volym. Detta kan bero på syrebrist eftersom den höga mangankoncentrationen, 20 mg/l, krävde mer syre vid oxideringen än vad som fanns tillgängligt i vattnet. Framförallt borde mikroorganismer i sandfiltrets nedre del ha påverkats av syrebristen. Även vid mangankoncentrationen 16 mg/l bör sandfiltret ha påverkats av den låga syrekonzentrationen.

En annan anledning kan vara att de höga koncentrationerna av mangan orsakade manganförgiftning. Vissa mikroorganismer oxiderar mangan som ett skydd mot manganförgiftning. Då koncentrationerna av mangan var mycket höga klarade kanske inte mikroorganismer att oxidera tillräckligt med mangan för att överleva.

Att sandfiltrets kapacitet minskade till följd av de höga mangankoncentrationerna på 16 och 20 mg/l tyder på att mikroorganismer hjälper till vid oxideringen.

Vid beräkning av konstanterna i Michaelis-Mentenkinetik måste uppehållstiden vara konstant. De tre mätpunkter som erhålls för varje vattenkvalitet vid fältstudierna kan därför inte jämföras eftersom deras uppehållstid varierar. För vidare studier av manganoxideringen i sandfilter bör därför mangankoncentrationen varieras för varje vattenkvalitet för att erhålla fler mätpunkter för varje uppehållstid. Resultaten kan sedan utnyttjas för eventuell anpassning till Michaelis-Mentenkinetik.

Intressant är även studier på hur stor andel av avskild mangan som finns adsorberad på manganoxidtytor.

Tack

Studien finansierades delvis av anslag från Sydkraft AB.

Referenser

- M. Y. Abukhudair and S. Farooq, 1989: *Kinetics of ozonation of iron(II) and manganese(II) in a pure water system*, Journal of environmental science and health, A24, 349–407.
- I. Bjerle, 1998: *Kemisk reaktionsteknik*, Avdelningen för Kemisk Teknologi, Kemicentrum LTH, Lund.
- N-Å Danielsson, 1993: *Kemisk reaktionsteknik*, 1st ed, Avdelningen för Kemisk Teknologi, Kemicentrum LTH, Lund.
- Degrémont, 1991: *Water treatment handbook*, 6th ed.

- D. Diem och W. Stumm, 1984: *Is dissolved Mn²⁺ being oxidized by O₂ in absence of Mn-bacteria or surface catalysts?* Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 1571–1573.
- H. L. Ehrlich, 1996: *How microbes influence mineral growth and dissolution*, Chemical Geology, 132, 5–9.
- H. L. Ehrlich, 1990: *Geomicrobiology*, 2 nd ed, Marcel Dekker, New York.
- F. H. Frimmel, 1996: *Water*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, A28, 63–71, VCH, New York.
- C. J. Geankoplis, 1993: *Mechanical-Physical Separation Processes*, Transport processes and unit operations, 3 ed, 800–849, Prentice-Hall International, Inc, New Jersey.
- A.M. Gounot, 1994: *Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications*, FEMS Microbiology Reviews, 14(24), 339–350.
- A. Gouzinis, N. Kosmidis, D. V. Vayenas och G. Lyberatos, 1998: *Removal of Mn and simultaneous removal of NH₃, Fe and Mn from potable water using a trickling filter*, Water Research, 32(8), 2242–2450.
- D. Gregory och K. H. Carlson, 2000: *Ozonation of dissolved manganese in the presence of natural organic matter*, Ozone Science & Engineering, 23, 149–159.
- J. Kiviloog och R. Fjäll, 2001: Chalmers Tekniska Högskola – Institutionen för Vatten, Miljö och Transport, Examensarbete Göteborg.
- K. Olanczuk-Neyman och R. Bray, 2000: *The Role of Physico-Chemical and Biological Processes in Manganese and Ammonia Nitrogen Removal from Groundwater*, Polish Journal of Environmental Studies, 9(2), 91–96.
- D. A. Reckhow, W. R. Knocke, M. J. Kearny och C. A. Parks, 1991: *Oxidation of iron and manganese by ozone*, Ozone Science & Engineering, 13, 675–695.
- R. A. Rosson, C. R. Myers och K. H. Nealson, 1989: *Mechanisms of oxidation and reduction of manganese*, Metal ions and bacteria, 383–411, John Wiley & Sons.
- W. Sung och J. J. Morgan, 1980: *Kinetics and Product of Ferrous Iron Oxygenation in Aqueous Systems*, American Chemical Society, 14(5), 561–567.
- B. M. Tebo, R. A. Rosson och K. H. Nealson, 1988: *Occurrence and mechanisms of microbial oxidation of manganese*, Advances in applied microbiology, 33, 279–318.
- L. Tuhela, L. Carlson och O. H. Tuovinen, 1997: *Biogeochemical transformation of Fe and Mn in oxic groundwater and well water environments*, J, Environ, Sci, Helth, A34(2), 407–426.
- Naturvårdsverket, 1997: *Hälsorisker från mangan i dricksvatten*, Rapport 4743.
- Naturvårdsverket, 1999: *Bedömningsgrunder för miljökvalitet Grundvatten*, Rapport 4915.
- Sveriges Geologiska Undersökning, 2001: *Naturrensen grundvatten och dess användning*, SGU, http://www.sgu.se/geologi/hydro_index.htm
- VAV, 1994: *Dricksvattenteknik – Grundvatten*, Publikation P71 sep 1994.

INTEGRATION AV VÅTMARK I ETT MODERNISERAT AVLOPPS- RENINGSVERK, MÖJLIGHETER OCH BEGRÄNSNINGAR

Integration of a constructed wetland with an upgraded treatment plant, perspectives and limitations

av JÖRGEN MÅHLGREN¹ och STIG MORLING²

1 Nynäshamns kommun, VA-förvaltningen, 149 81 Nynäshamn

e-post: jorgen.mahlgren@nynashamn.se

2 SWECO VIAK AB, Box 340 44, 100 26 Stockholm,

e-post: stig.morling@sweco.se

Abstract

Nynäshamn community has upgraded the main wastewater treatment plant by adding an activated sludge stage, in order to handle septic sludge emanating from the southern suburban area of Stockholm.

The upgraded plant was taken into operation in 2003.

The plant was earlier based on a treatment chain containing pre-treatment, chemical precipitation and a constructed wetland. The treatment objectives, set as $BOD_7 < 15$ ppm; total P $< 0,5$ ppm and total N < 15 ppm were maintained with the exception for the nitrogen removal.

By the Introduction of an activated sludge facility, based on a four unit SBR-system, some distinct improvements have been identified:

The discharge levels at the plant have been typically as follows: $BOD_7 < 5$ ppm; COD < 35 ppm; SS < 5 ppm; total P < 0.1 ppm and total N < 7 ppm

Other noticeable changes in the operation of the plant have been as follows:

- A substantial reduction of the precipitation agent for P-removal;
- The earlier frequent odours from the wetland have vanished;
- The wetland is now operated even during winter, as compared with the regular stop of 2 to 4.5 months per year.

Key words – Nitrogen, phosphorus, nitrification, SBR, septic sludge, wetland.

Sammanfattning

Nynäshamns kommun har utökat det befintliga reningsverket med en SBR-anläggning, primärt för behandling av brunns slam från större delen av Södertörn. Samtidigt har anläggningen rustats upp i andra avseenden. Anläggningens nya utformning omfattar idag följande reningssteg: Förbehandling, förfällning, biologisk rening i SBR-enheter, efterfällning samt våtmark. Anläggningen togs i drift år 2003.

Ett antal tydliga förbättringar har uppnåtts vid anläggningen, förutom att det ursprungliga kravet på anläggningen tillfredsställts – att ta omhand och behandla brunns slam:

Utsläppsnivåerna från anläggningen har varit: $BOD_7 < 5$ ppm; COD < 35 ppm; SS < 5 ppm; total P < 0.1 ppm and total N < 7 ppm

Andra tydliga förbättringar vid driften har varit följande:

- En klar minskning av kemikaliebehovet vid anläggningen
- Tidigare frekventa problem med lukt från våtmarken har upphört.
- Våtmarken drivs nu hela året, inte som tidigare med ett vinteravbrott på 2–4,5 månader.

Bakgrund

Nynäshamns kommun driver sedan år 1999 avloppsreningen för tätorten med en kombination av »klassisk» kemisk fällning av avloppsvattnet för fosforreduktion och reduktion av organiskt material i suspenderad form. En våtmark, kallad Alhagen med en total yta om 320 000 m², som togs i drift detta år skall i huvudsak svara för »polering» av fosfor och organiskt material i be-

handlat avloppsvatten, samt tjäna som en kvävereduktionsanläggning.

Ungefär samtidigt blev kravet på en förbättrad brunns lamhantering för Södertörn uppenbart. Nynäshamns kommun övervägde ambitionsgrad och en lokalisering för denna hantering. Ett antal alternativ undersöktes, bland dessa var ett att förlägga hanteringen till kommunens avloppsreningsverk i Nynäshamn.

Under åren efter 1999 kunde kommunen också kon-



Figur 1. SBR-anläggningen vid Nynäshamns reningsverk.

statera, att kravet på kvävereduktion vid avloppsreningsverket inte kunde uppfyllas med den valda tekniken. Under perioden 2000 till och med år 2002 har kvävekravet (50 procents reduktion och <math><15\text{ mg total N/l}</math>) inte uppfyllts. Således har utgående kvävehalter från Nynäshamns avloppsreningsverk varierat inom intervallet 17–21 mg total N/l under åren 2000–2002.

Detta har berott på tre omständigheter:

- Dels har våtmarken en begränsad hydraulisk kapacitet. Under de senaste åren har ca 30 % av det behandlade avloppsvattnet från reningsverket förbikopplats direkt till Mysingen;
- Dels har våtmarken varit avstängd under vintertid två till fyra månader per år, och således inte bidragit till kvävereduktionen över huvud taget under denna tid.
- Slutligen har våtmarkens reningsförmåga varit så begränsad, att den inte kunnat »kompensera» kväveutsläppen under vinter och via den förbikoppling till Mysingen som utnyttjas vid stora flöden.

Dessutom kan konstateras, att anläggningen under de senaste åren drivits nära, eller i vissa avseenden, över

dimensionerande belastningsdata, se miljörapporter för Nynäshamns avloppsreningsverk, åren 2000–2003, Nynäshamns avloppsreningsverk (2000), (2001), (2002), (2003).

Det fanns således flera goda skäl att förstärka reningsskapaciteten vid Nynäshamns reningsverk.

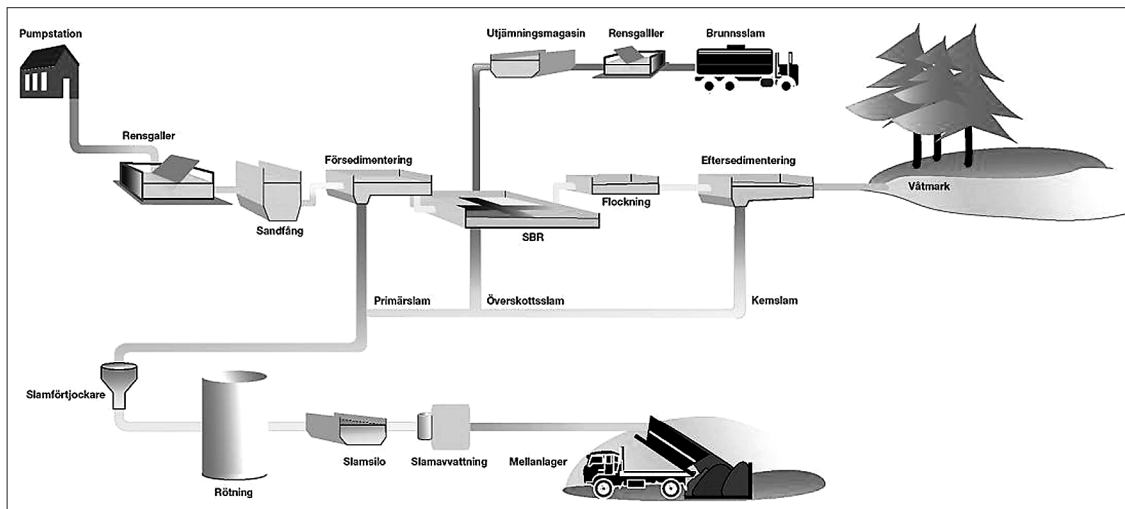
Kommunen såg det därför som en möjlighet att lösa alla problem – brunnsslamhantering, förstärkt reningsskapacitet och en förbättrad kvävereduktion – samtidigt vid reningsverket.

Projektformulering och dimensionering

Nynäshamns kommun beslutade år 2000 att bygga ut det centrala avloppsreningsverket med en mottagning av brunnsslam, och en ny biologisk rening.

Brunnsslammottagningen skulle på sikt motsvara ca 30 000 m³/år från större delen av Södertörn.

Den nya biologiska reningen skulle dels säkerställa en säker behandling av brunnsslammet, dels ge en tillräcklig kvävereduktion över hela året vid anläggningen. Den



Figur 2. Förenklat flödesschema över Nynäshamns reningsverk.

reviderade dimensionerande belastningen på anläggningen svarar mot 24 000 personekvivalenter, brunns-slambelastningen inräknad. Det valda dimensionerande flödet för anläggningen är 420 m³/h.

Det var också väsentligt att även fortsättningsvis nyttja våtmarken, framför allt som ett poleringssteg.

Den nya biologiska reningen kom att utformas som en SBR-anläggning. I Figur 1 återfinns ett foto av SBR-anläggningen i drift. Denna beskrivs närmare nedan. Det var främst de goda erfarenheterna från Tjustviks reningsverk, Värmdö kommun, som vägledde kommunens val. Under några år har Tjustviksverket – utrustad med två SBR-bassänger – tagit emot stora mängder brunns-slam. Större eller mindre del av dessa mängder har behandlats direkt i SBR-anläggningen tillsammans med det kommunala spillvattnet. Reningsresultaten har snarast förbättrats genom denna sambehandling. Den mycket goda kvävereduktionen vid Tjustviksverket styrkte också Nynäshamns kommun i valet av anläggningsutformning, Morling (2001).

Det utbyggda avloppsreningsverket i Nynäshamn består idag av följande delar:

A. Vattenbehandling

- Förbehandling med silgaller och sandfång;
- Förfällning med aluminiumsalt + försedimentering;
- 4 st nya SBR-bassänger om vardera ca 1 060 m³;
- Efterfällning med aluminiumsalt + flockning och slut-sedimentering;
- Pumpstation;
- Våtmarken i Alhagen.

B. Slambehandling

- Förtjockning av allt slam från för- och eftersedimentering;

- Rötning;
- Mekanisk slamavvattning med centrifug;
- Ny mottagningsanläggning för brunns-slam, bestående av roterande silgaller och utjämnning samt beskickning av SBR-anläggningen.

I Figur 2 redovisas ett förenklat flödesschema över anläggningen.

Genomförande och drifttagning av anläggningen

Tillbyggnaden av anläggningen genomfördes under åren 2001 och 2002. Samtidigt som brunns-slamhantering och SBR-anläggning byggdes genomfördes ett antal andra insatser vid anläggningen som förbättrade dess tekniska status.

I samband med drifttagning gjordes en prestandaprovning av luftningsutrustningen i SBR-anläggningen. Provingen visade att luftningsutrustningen måste byggas om för att svara mot garanterade prestandakrav. Ombyggnaden försenade givetvis tidpunkten när anläggningen kunde anses vara i stabil drift. Detta återspeglas också i uppnådda reningsresultat under 2003.

Från och med slutet av första kvartalet år 2004 har anläggningen varit i stabil drift och givit mycket goda reningsresultat, se kvartalsrapporter för Nynäshamns avloppsreningsverk, Nynäshamns avloppsreningsverk (2004).

Resultaten bekräftas av den funktionskontroll som utförts i september 2003 och 2004, af Petersens, (2004).

Effekter av utbyggnad och förändrad drift vid Nynäshamns avloppsreningsverk

En jämförelse av »före och efter» av anläggningen blir inte alldeles lätt av belastningsskäl. Innan ombyggnaden skedde behandlades inget brunnsslamm vid anläggningen. Likväl kan mycket påtagliga effekter av utbyggnaden utläsas från resultaten under år 2004. Dessa jämförs i det följande med förhållandena år 2000–2002, då anläggningen hade sin »gamla utformning». Som grund för jämförelsen används miljörapporter jämte den »extra» provtagning som skett under 2004. En noggrann presentation av anläggningens prestanda återfinns (på engelska) i ett examensarbete framlagt vid KTH av Robert Berg och Magnus Biderheim, kallat »Mass Balance and Evaluation of SBR Treatment Performance», Stockholm 2004, Berg and Biderheim (2004).

Väsentliga resultatförändringar

- Kväveutsläppen har minskat kraftigt från Nynäshamns avloppsreningsverk, från ca 40 000 kg/år till ca 17 000 kg/år. Dessutom har utgående mängd ooxiderad kväve (ammoniumkväve) minskat avsevärt, vilket är mycket positivt för recipienten.
- Behovet av att brädda avloppsvatten »förbi» våtmarken har minskat radikalt. Under 2004 har ca 93 % av det totala avloppsflödet slutbehandlats i våtmarken, mot tidigare ca 70 %.
- Under år 2004 har förbättringen av kväveutsläppen från hela anläggningen varit påtaglig, framförallt från och med april månad. En sammanfattning av utgående halter (medelvärden) för perioden april – november visas i Tabell 1 (utsläpp från hela anläggningen).
- BOD och fosforutsläppen har påverkats endast marginellt jämfört med tidigare år;
- Behovet av fällningskemikalie har minskat med ca 30 %, trots att större föroreningsmängder behandlas idag jämfört med tidigare år (brunnsslambelastningen);
- Luktproblemen vid våtmarkens inloppsdel har upphört;
- Våtmarken har kunnat drivas under vintern 2004–2005 utan avbrott, till skillnad mot tidigare år, då den varit avstängd vintertid.

Tabell 1.

| Parameter (mg/l) | 2:a kvartal | 3:e kvartal | 4:e kvartal |
|------------------|-------------|-------------|-------------|
| BOD ₇ | 4,8 | 4,1 | 3,5 |
| COD | 40 | 44 | 33 |
| SS | 5,3 | 3,9 | < 5 |
| Total P | 0,09 | 0,12 | 0,06 |
| Total N | 5,0 | 2,6 | 7,9 |

Kostnader

Totalt har Nynäshamns kommun investerat ca 22 miljoner i anläggningen i denna utbyggnadsetapp.

Investeringen fördelar sig grovt sett på följande sätt:

Brunnsslammottagning: ca 8,5 M SEK
»Kvävereduktionsdel»: ca 7 M SEK
Modernisering och uppgradering i övrigt: ca 6,5 M SEK

Den direkta »kvävereduktionskostnaden» i huvudsak består av energi och slambehandlingskostnader för avvattning och transport av slam. Denna driftskostnadspost beräknas till ca 240 000 SEK/år.

Kapitaltjänstkostnaden för »kvävereduktionsdelen» beräknas till ca 560 000 SEK/år.

Kostnadseffektivitet

Frågan kan nu ställas: Hur effektiv har investering och drift varit med hänsyn till reningsresultat?

I det följande besvaras frågan genom att ange den specifika kostnaden för »tilläggsreduktionen» av 1 kg N/år. Denna beräknas för år 2004 bli ca 35 SEK/kg N_{borttaget}, vilket kan jämföras med de ca 10 år gamla indikatorerna om ca 35–50 SEK/kg N_{borttaget}.

Slutsatser, perspektiv

Nynäshamn kommun har efter upprustning och förstärkt rening fått ett reningsverk med mycket goda prestanda. Uppställda reningskrav innehålls med mycket god marginal.

Med hjälp av den nya biologiska reningen kan anläggningen drivas så, att såväl de »traditionella» reningsenheterna som våtmarken kan nyttjas mycket effektivt i samverkan.

Samspelet mellan biologisk rening (SBR-steget) och våtmarken »tillåter» kommunens driftstekniker att driva anläggningen med en reducerad kemikalietillsats, jämfört med tidigare drift. Under de närmaste åren kommer kommunen att ytterligare »optimera» kemikalietillsatsen.

Driften har hittills visat, att det är avgörande för våtmarkens effektivitet att de organiska föroreningarna i inkommande vatten är låga. Våtmarkens reningsförmåga »ockuperas» numer inte av en organisk belastning i högre utsträckning. Istället kan våtmarken »reserveras» för att klara sin huvuduppgift, att säkerställa en god kvävereduktion: Den slutliga denitrifikationen av oxiderat kväve. De hittillsvarande resultaten pekar också på, att en god nitrifikation i SBR-anläggningen förstärker våtmarkens reningsförmåga.

Samspelet mellan bioreningen och våtmarken ger också möjligheter att styra kvävereduktionen på flera sätt:

- Att låta våtmarken svara för hela denitrifikationen och en del av nitrifikationen;
- Att driva SBR-anläggningen så, att förutom att nitrifikationen blir så komplett som möjligt i detta steg, även denitrifikationen kan drivas så långt som möjligt.
- Att driva SBR-anläggningen så, att en »maximal» nitrifikation erhålls i detta steg, och överlåta denitrifikationen till våtmarken.
- En väsentlig förändring mot tidigare driftförhållanden är, att »avlastningen» av våtmarken från organiskt material möjliggör en drift under i stort sett hela året. Under tidigare år har våtmarken stängts av under 2–4,5 månader varje vinter.
- Kombinationen med en SBR-anläggning och en efterföljande våtmark har inneburit, att SBR-anläggningen kan drivas med en ovanligt kort »cykeltid», ca 2,5 timmar. En »normal» cykeltid för en SBR-anläggning är 4–6 timmar vid behandling av kommunala spillvatten.

Referenser

- af Petersens, Ebba (2004), Våtmark Alhagen, Funktionskontroll September 2004.
- Berg, Robert and Biderheim, Magnus (2004), Mass Balance and Evaluation of SBR Treatment Performance, Master thesis, KTH, Stockholm.
- Morling, Stig (2001), Performance of an SBR-plant for advanced nutrient removal, using septic sludge as a carbon source, *Water, Science and Technology*. 43, No 3 pp 131–138.
- Nynäshamns avloppsreningsverk (2000) Miljörapport för år 2000.
- Nynäshamns avloppsreningsverk (2001) Miljörapport för år 2001.
- Nynäshamns avloppsreningsverk (2002) Miljörapport för år 2002.
- Nynäshamns avloppsreningsverk (2003) Miljörapport för år 2003.
- Nynäshamns avloppsreningsverk (2004), Resultat av föroreningsmängder 1:a–4:e kvartalen 2004.