

DENITRIFIERANDE BIOREAKTORER: RENING AV KVÄVE I LAKVATTEN

DENITRIFYING BIOREACTORS FOR NITROGEN REMOVAL FROM DRAINAGE WATERS



Roger B. Herbert¹, Albin Nordström^{1,2}

¹Uppsala universitet, Institutionen för geovetenskaper,
Villavägen 16, SE-752 36, Uppsala, Sverige
roger.herbert@geo.uu.se

²nuvarande adress: Svensk Kärnbränslehantering AB,
Box 3091, SE-169 03, Solna, Sverige

Abstract

Ammonium nitrate-based explosives are the most commonly used explosives in various industries today, including mining, rock quarrying, and tunnel excavation for roads. Studies from the mining industry have, however, shown that up to 28% of the explosives remain undetonated. These undetonated explosives dissolve in water and eventually discharge to nearby surface water and groundwater recipients, primarily in the form of nitrate (NO_3^-). A denitrifying bioreactor is a passive and cost-effective technique for reducing NO_3^- concentrations in leachate from piles of excavated rock, and have been built and evaluated at several sites in Sweden since 2015. A bioreactor is a simple construction and consists of an excavation that is filled with a reactive organic material, such as woodchips. Water with high concentrations of NO_3^- flows horizontally through the reactive material and the inflowing NO_3^- is transformed to N_2 by the process of microbial denitrification. This paper provides a summary of the denitrifying bioreactor technique as a potential method for reducing nitrate concentrations in leachate from rock piles, with focus on design and operation criteria for optimal performance. A case study from a rock quarry in Kalmar County is presented, where the bioreactor has been in operation for four years with an average nitrate removal of 90%.

Sammanfattning

Sprängmedel baserade på ammoniumnitrat är idag de vanligaste sprängmedel som används inom industriella verksamheter såsom gruvdrift, bergtäkter och tunneldrivning för vägbygge. Studier från gruvindustrin har dock visat att en del av det sprängmedel som används (upp till 28%) inte detonerar och med tiden läcker ut till närliggande recipienter, huvudsakligen som nitrat (NO_3^-). En denitrifierande bioreaktor är en passiv och kostnadseffektiv metod för att minska nitrathalter i lakvatten från sprängstensmassor och bergkrosshögar, och har sedan 2015 byggts och utvärderats på flera platser i Sverige. I sin enklaste form är bioreaktorn en grop som fylls med ett reaktivt material rikt på organiskt kol, vanligtvis träflis. Vatten med höga halter av NO_3^- tillåts flöda horisontellt genom det reaktiva materialet, där inkommande NO_3^- omvandlas till N_2 genom den mikrobiella processen denitrifikation. Denna artikel sammanfattar bioreaktorstekniken och diskuterar dess användning för att minska nitrathalter i lakvatten från sprängstensmassor och bergkrosshögar, med fokus på design och drift för optimal processeffektivitet. En fallstudie från en bergtäkt i Kalmar län redovisas, där en bioreaktor har varit i drift i fyra år med en genomsnittlig nitratrening på 90%.

Keywords: Denitrification, remediation, nitrate, ammonium, quarrying, mining

1. Introduktion

Kväve (N) förekommer i flera olika former i naturen och krävs för att bilda biomassa. Trots det att atmosfären består till ~79 % av N som kvävgas (N_2) är N ofta ett bristämne för bildandet av biomassa i marina och terrestra system. De flesta organismer kan inte utvinna N från N_2 utan är beroende av andra processer som omvandlar N_2 till former som är mer lättillgängliga ("bundet N", Canfield m.fl., 2010). Haber-Bosch-processens utveckling under början av 1900-talet möjliggjorde för konstgjord framställning av bundet N från N_2 i industriell skala (Erisman m.fl., 2008) vilket sedermera har lett till en ökad tillgänglighet av bundet N i naturen. Detta har blivit associerat med flera miljöproblem såsom övergödning av sjöar och vattendrag, utbredning av syrefria bottenar och utrotning av bottenlevande fauna, algbloomning, och fiskdöd, med Östersjön som ett framträdande exempel (Carstensen m.fl., 2014). Näringsberikning av N och fosfor (P) är idag en av de främsta anledningarna till att 60 % respektive 87 % av ytvatten inom den Europeiska Unionen (EU) inte uppnår en "god ekologisk status", främst p.g.a. den ökade användningen av gödningsmedel under det senaste århundrandet (EEA, 2018, Naturvårdsverket, 2018).

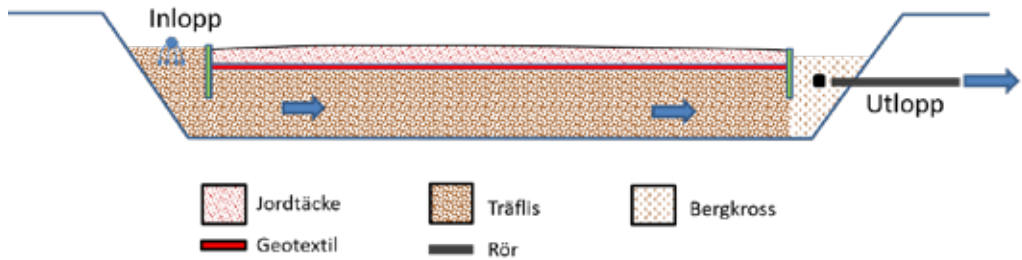
En förhållandevis okänd källa för näringsberikning av vattendrag är användandet av kvävebaserade sprängmedel (ammoniumnitrat, NH_4NO_3) (t.ex. Chlot m.fl., 2013). Emulsioner av ammoniumnitrat är idag det vanligaste sprängmedlet för att lösgöra berg då det är förhållandevis billigt, kraftfullt, samt relativt riskfritt att använda (Meyers och Shanley, 1990); verksamheter med relativt höga kväveutsläpp från sprängmedelsanvändning innefattar bl.a. gruvdrift, bergtäkter och tunneldrivning för vägbygge. Studier från gruvindustrin har visat att upp till 28 % av det kvävebaserade sprängmedel som används inte detonerar vid sprängning (Lindeström, 2012, Morin och Hutt, 2009), med liknande problem i samtliga verksamheter där kvävebaserade sprängmedel används (t.ex. Degnan m.fl., 2016, Olsson m.fl., 2019). Sprängmedlet som inte detonerat löser sig i grundvattnet på plats, eller deponeras tillsammans med gråberg (restprodukt från gruvdrift) eller bergkross (produkt från bergtäktsindustrin) i högar på markytan där det med

tid löser sig i infiltrerande regn- eller smältvatten, och rinner ut till närliggande sjöar och vattendrag huvudsakligen i form av nitrat (NO_3^-) (Herbert och Nordström, 2017, Lindeström 2012, Nilsson och Widerlund, 2017). Tidigare studier av kväveläckage från gråbergsdeponier har visat att kvävebelastningen från en svensk gruva kan jämföras med kvävelakningen från 12 ha (Lovisagruvan) till 11542 ha (Malmberget) svensk åkermark (19 kg N per hektar; SMED 2016), där variationen beror på faktorer som brytningsteknik och produktionsvolym (Lindeström, 2012, Nordström, 2019, VVT, 2015).

Avrinning genom bergkross och gråberg skapar ett lakvatten med relativt högt halt nitratkväve, vilket släpps till omgivningen i avgränsade flöden (punktutsläpp) och därmed kan hanteras med småskaliga anläggningar för lakvattenrening. En sådan reningsmetod som har utvecklats för hantering av lakvatten från gråbergsdeponier och bergkrossmassor är en så kallad denitrifierande bioreaktor (eng. denitrifying bioreactor). Metoden har utvärderats i pilotskala vid Kirunagruvan som drivs av LKAB (Nordström, 2019, Nordström och Herbert, 2018, Nordström m.fl., 2021), och en fullskalig anläggning byggdes vid samma gruva i 2018 inom EIT Raw-Materials NITREM-projekt (NITREM, 2019). Metoden, med vissa modifieringar, har även tillämpats i pilotskala för att minska kvävehalter i processvatten från LKABs järnmalmsgruva i Malmberget (Herbert m.fl., 2014) och i vatten från en bergtäkt utanför Kalmar (Jaconelli, 2017). I detta arbete beskriver vi funktionen hos denitrifierande bioreaktorer samt förutsättningar som ska beaktas i dimensioneringen av sådana system. Arbetet presenterar även resultat från bioreaktorn i Kalmar län som fallstudie.

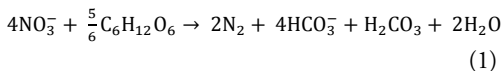
2. Denitrifierande bioreaktorer

Denitrifierande bioreaktorer är en metod för att minska nitrathalter i vatten. Internationellt så har metoden huvudsakligen använts för att minska nitrathalter i avrinning från jordbruksmark (t.ex. Christianson m.fl., 2017, Ghane m.fl., 2015), men har i Sverige främst tillämpats inom gruvindustrin (Herbert m.fl., 2014, Nordström och Herbert, 2018).



Figur 1. Schematisk bild av en denitrifierande bioreaktor för att minska nitrathalter i vatten.

I sin enklaste form är bioreaktorn en grop eller ett dike som fylls med ett reaktivt (poröst) material rikt på organiskt kol, vanligtvis träflis eller sågspån (Figur 1). Vatten med höga halter av NO_3^- tillåts flöda horisontellt genom det reaktiva materialet, där inkommande NO_3^- omvandlas till N_2 genom den mikrobiella processen denitrifikation (reaktion 1). Det reaktiva porösa materialet frisätter olika kolsubstrat (t.ex. glukos, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) som används av denitrifereare (mikrober som utför denitrifikation) för att driva reduktion av NO_3^- genom denitrifikation, vilket sker under en samtidig produktion av alkalinitet (bikarbonat, HCO_3^-) och aciditet (kolsyra, H_2CO_3).



Denitrifierande bioreaktorer har under de senaste ~20 åren, främst i USA, Nya Zeeland och ett fåtal andra länder, blivit allt mer populära för att minska kvävehalter i vatten då de betraktas som förhållandevis kostnadseffektiva jämfört med andra kvävereningstekniker (d.v.s. energikrävande tekniker med pumpar och tillsatta näringslösningar), där den huvudsakliga kostnaden är fördelad till konstruktionen av systemet (Christianson m.fl., 2013).

En denitrifierande bioreaktors kostnadseffektivitet kommer från dess "passiva" rening. Dessa system drivs utan energitillförsel (t.ex. eldrivna pumpar) – vatten rinner genom systemet med självfall. En bioreaktor förväntas att minska kvävehalter i vatten i upp till tio år (eller mer) efter

dess konstruktion med lågt till minimalt behov av underhåll. Detta gör denitrifierande bioreaktorer lämpliga att använda vid relativt avlägsna platser, eller vid mindre punktkällor för kvävebelastning, där det inte är möjligt att ha en kontinuerlig övervakning. Utöver detta så kräver bioreaktorn en förhållandevis liten yta (till skillnad från våtmarker) och kan konstrueras som mobila enheter vilka enkelt kan förflyttas mellan olika platser och gör dem lämpliga vid verksamheter där kväverening enbart behövs under en begränsad tidsperiod.

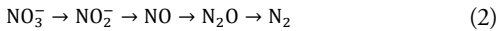
2.1 Kväveomvandlingsprocesser

Kväveomvandling i denitrifierande bioreaktorer diskuteras vanligtvis utifrån fyra olika processer: (1) denitrifikation (reaktion 1), (2) dissimilatorisk nitratreduktion till ammonium (DNRA), (3) upptag av kväve i biomassa (assimilation), och (4) anaerobisk oxidation av ammonium (anammox). Utav dessa fyra processer så betraktas denitrifikation som den huvudsakliga processen; DNRA är en sekundär process som delvis konkurrerar med denitrifikation för NO_3^- (Schipper m.fl., 2010, Nordström m.fl., 2021).

2.1.1 Denitrifikation

Vid denitrifikation så reduceras nitrat (NO_3^-) till kvävgas (N_2) genom en sekventiell produktion och reduktion av de intermediära kväveformerna nitrit (NO_2^-), kväveoxid (NO), och lustgas (N_2O) (ekvation 2); i strikt mening så börjar denitrifikation dock först med reduktionen av NO_2^- (Zumft, 1997). Vid användning av denitrifikation för att minska nitrathalter i vatten finns det potential för

en systematisk ackumulation/export av de intermediära kväveformerna NO_2^- , NO , samt N_2O . Detta är inte önskvärdt då NO_2^- och NO har toxiska egenskaper samt att NO och N_2O är växthusgaser och bidrar till den globala uppvärmningen.



Den relativa ackumulationen av NO_2^- , NO , eller N_2O bestäms av hastigheterna varmed de intermediära kväveformerna produceras och reduceras (jmf. Betlach och Tiedje, 1981). Det är exempelvis vanligt att NO_2^- produceras i bioreaktorer vid en ofullständig reduktion av NO_3^- (Nordström och Herbert, 2018), när vattenomsättningstiden i bioreaktorn är för kort för vidare reduktion av NO_2^- . Hastigheterna kontrolleras i sin tur av flera miljömässiga parametrar, exempelvis temperatur, pH, koncentrationer av olika inhiberande ämnen, typ av reaktivt poröst material i den denitrifierande bioreaktorn (se nedan), samt sammansättningen och tillgängligheten hos det organiska kolet (som i denitrifierande bioreaktorer frisätts från det reaktiva materialet) (Feyereisen m.fl., 2016, Morley m.fl., 2014, Pan m.fl., 2012, Warneke m.fl., 2011a). Utöver detta så har vissa denitrifierare inte den genetiska kapaciteten för att, exempelvis, reducera N_2O till N_2 (Graf m.fl., 2014) vilket kan leda till en större biologisk potential för produktion av N_2O .

Utsläpp av N_2O från denitrifierande bioreaktorer motsvarar vanligtvis ett par procent av det NO_3^- som reducerats, dock kan utsläppen uppgå till 10 % med det mesta löst i det utgående vattnet (Elgood m.fl., 2010, Feyereisen m.fl., 2016, Greenan m.fl., 2006, Warneke m.fl., 2011b). Anledningen till att utsläpp av N_2O varierar mellan denitrifierande bioreaktorer är idag inte fastställt. Mängden N_2O som exporteras från denitrifierande bioreaktorer har emellertid observerats minska då inkommande NO_3^- fullständigt reduceras i systemet, eller öka då det finns en större genetisk kapacitet för produktion av N_2O gentemot reduktion av N_2O (Nordström, 2019, Nordström och Herbert, 2018, Nordström m.fl., 2021, Warneke m.fl., 2011a).

Temperatur citeras ofta som den huvudsakliga

faktorn som bidrar till variation av denitrifikationshastigheten i bioreaktorer (Halaburka m.fl., 2019, Schmidt och Clark, 2013). Generellt så minskar hastigheten vid lägre temperaturer (faktor om 2.15 vid temperaturförändringar om 10°C ; Addy m.fl., 2016) och lägre koncentrationer av NO_3^- ($<10 \text{ mg N L}^{-1}$; Addy m.fl., 2016).

2.1.2 DNRA

DNRA resulterar i en icke önskvärd produktion av NH_4^+ , som är syreförbrukande i akvatiska miljöer. DNRA räknas generellt som en mindre viktig process i denitrifierande bioreaktorer baserat på mängden NH_4^+ producerat till mängden NO_3^- reducerat. Dess omfattning varierar dock med miljömässiga parametrar såsom temperatur samt tillgänglighet av organiskt kol gentemot nitrat (C/ NO_3^- kvoten; Burgin och Hamilton, 2007, Nordström och Herbert, 2018, Nordström m.fl., 2021).

2.2 Reaktiva material

Vanligt förekommande porösa material rika på organiskt kol, som med fördel är restprodukter från andra industrier, används vanligtvis som det reaktiva materialet i denitrifierande bioreaktorer. Detta eftersom de ofta har en god tillgänglighet för distribution till en förhållandevis låg kostnad, samtidigt som organiskt kol är ett förhållandevis väl fungerande reduktionsmedel (Appelo och Postma, 2005).

Flera olika typer av reaktiva porösa material har prövats i denitrifierande bioreaktorer, exempelvis majscolvar, vetestjälkar, kartong, tidningspapper, löv, kompostmaterial, sågspån, träflis, med mera (Cameron och Schipper, 2010, Feyereisen m.fl., 2016, Gibert m.fl., 2008, Greenan m.fl., 2006, Volokita m.fl., 1996). Träflis är idag det föredragna reaktiva materialet då detta har en relativt hög genomsläpplighet (permeabilitet), måttlig reaktivitet och ett selektivt främjande av denitrifierare, samt en långlivad kapacitet att minska nitrathalter i vattnet (Cameron och Schipper, 2010, Erikson, 2021, Gibert m.fl., 2008, Robertson, 2010, Warneke m.fl., 2011a). Även om andra reaktiva material än träflis främjar högre nitratreduceringshastigheter (vilket ökar kapaciteten för nitratreducering)

så förväntas det organiska kolet att förbrukas snabbare vilket minskar livslängden hos den denitrifierande bioreaktorn. Vissa alternativa material uppvisar också en större lakning av organisk kol, en högre export av ammonium (NH_4^+) samt växthusgaserna lustgas (N_2O) och metangas (CH_4), samt en lägre genomsläpplighet av vatten (lägre permeabilitet) i jämförelse med träflis (Cameron och Schipper, 2010, Feyereisen m.fl., 2016, Gibert m.fl., 2008, Greenan m.fl., 2006, Herbert m.fl., 2014, Schipper m.fl., 2010, Volokita m.fl., 1996, Warneke m.fl., 2011b).

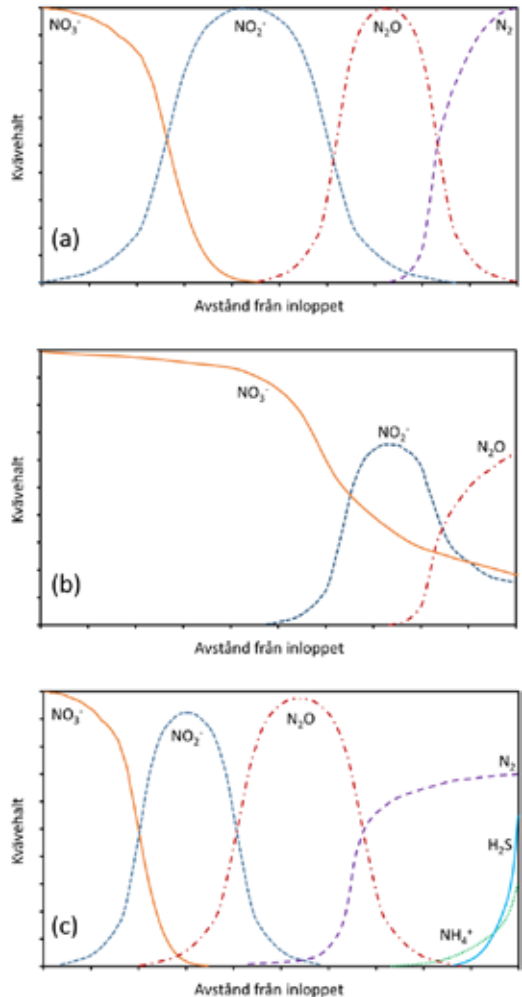
I svenska tillämpningar av denitrifierande bioreaktorer har avloppsslam blandats med träflisen under konstruktion för att öka den initiala mängden mikrober som utför denitrifikation i systemet (Herbert m.fl., 2014, Nordström och Herbert, 2018). Avloppsslammet har i samtliga fall tagits från kommunala avloppsreningsverk. Detta är inte internationell praxis och har inte inkluderats i tillämpningar av tekniken utanför Sverige. Nordström m.fl. (2021) visar i sin studie att användning av avloppsslam kan gynna utvecklingen av DNRA i en bioreaktor.

3 Dimensionering av denitrifierande bioreaktorer

3.1 Uppehållstiden

Dimensioneringen av denitrifierande bioreaktorer behöver ta hänsyn till denitrifikationshastigheten eller den relativa nitrathaltsminskningen mellan inloppet och utloppet av en bioreaktor.

En tumregel för att säkerställa en hållbar nitrering (utan biprodukter, t.ex. N_2O , H_2S , CH_4) är att denitrifierande bioreaktorer ska dimensioneras så att fullständig nitrering uppnås vid utloppet (se Fig. 2). Resultat från våra laboratorie- och fältförsök vid ca 5°C (Nordström och Herbert, 2017, Nordström, 2019), med en ursprunglig nitratkvävehalt på ca 20 mg/L N, visar att en vattenuppehållstid (HRT, eng. hydraulic residence time) på ca 48 h i en bioreaktor behövs för en fullständig nitrering (d.v.s. rening till nitralthalter under detektionsgränsen). Vattenuppehållstiden definieras som



Figur 2. Tre hypotetiska fall där vattnets uppehållstid i en bioreaktor påverkar halter av kväveföreningar. a) Upppehållstiden har anpassats så att nitralthalter har reducerats till under detektionsgränsen vid utloppet och biprodukterna NO_2^- och N_2O inte förekommer i detekterbara halter. b) En kortare uppehållstid än i (a) har tillämpats så att det sker ett genombrott av NO_2^- och N_2O vid utloppet. c) En längre uppehållstid än i (a) har tillämpats så att reaktivt kväve (NO_3^- , NO_2^- , N_2O) har förbrukats före bioreaktorns utlopp och sidoreaktioner såsom DNRA och sulfatreduktion hinner ske.

$$\text{HRT} = \frac{Vn}{Q} \quad (3)$$

där V är bioreaktorns totalvolym, n är träffisets porositet, och Q är vattenflöde. Produkten Vn blir därmed bioreaktorns porvolym. Detta kräver att V (som är konstant efter systeminstallation) dimensioneras utefter det förväntade värdet på Q och optimal HRT (HRT_{opt} , d.v.s. 48 h vid 5°C och 20 mg/L NO_3^- -N) så att nitrat och dess biprodukter inte förekommer i utloppet över detektionsgränserna (jmf. Fig. 2a). Om uppehållstiden blir avsevärt kortare än HRT_{opt} (se Fig. 2b) så ökar exporten av NO_2^- och N_2O i förhållande till mängden NO_3^- som reduceras, medan det finns risk för sekundära reaktioner såsom sulfatreduktion (produktion av vätesulfid, H_2S) i överdimensionerade reaktorer (Fig. 2c, HRT längre än HRT_{opt} ; Nordström och Herbert, 2018). Vidare så är en överdimensionerad denitrifierande bioreaktor ($\text{HRT} > \text{HRT}_{\text{opt}}$) kostnadsineffektiv och kan leda till en nitratkvävebegränsning i förhållande till det tillgängliga kolet (låg C/NO_3^- kvot), vilket kan bidra till en ökad nettoproduktion av NH_4^+ genom DNRA (Nordström, 2019).

4. Fallstudie: Kväverening vid bergtäkt i Kalmar län

Det finns för närvarande två aktiva bioreaktorsystem i drift i Sverige som ett resultat av vår forskning. Det första systemet med ligger i Kiruna och renar lakvatten från en av LKABs gråbergsdeponier (NITREM, 2019). Det andra systemet renar vatten från en bergtäkt utanför Kalmar och beskrivs i mer detalj nedanför.

4.1 Bakgrund

Bergtäktsverksamhet är en källa för kväveutsläpp till miljön eftersom kväverika sprängämnen (främst emulsioner av ammoniumnitrat) används för bergbrytning. För att bedriva bergtäktsverksamhet behöver grundvattenytan sänkas i takten genom bortpumpning av ett länshållningsvatten, vilket främst består av grundvatten som rinner från kringliggande mark till länsgropen i botten av dagbrottet. Kvävehalter i länshållningsvatten är i allmänhet låga men det kan finnas behov av att minska kväveutsläppet från en bergtäkt ytterligare,

t.ex. när utsläpp sker till känsliga ekosystem.

Under våren 2017 installerades en denitrifierande bioreaktor för att minska kväveutsläpp från AB Nybrogrus bergtäkt i Kalmar län. Länshållningsvattnet från bergtäkten samlades upp i en länsgrop i botten på dagbrottet, varifrån det sedan pumpades vidare till två seriekopplade sedimenteringsdammar för avlägsnande av större partiklar innan utsläpp till närmaste recipient. Innan installationen av bioreaktorn så var det genomsnittliga flödet från bergtäktens länsgrop ca. 240 m³/dygn med en totalkvävehalt (huvudsakligen nitratkväve) som varierade mellan 0,62 mg N-tot/L och 8,4 mg N-tot/L (medianvärde: 2,8 mg N-tot/L, beräknat för perioden 2007–2011 då provtagning av länshållningsvattnet var regelbunden).

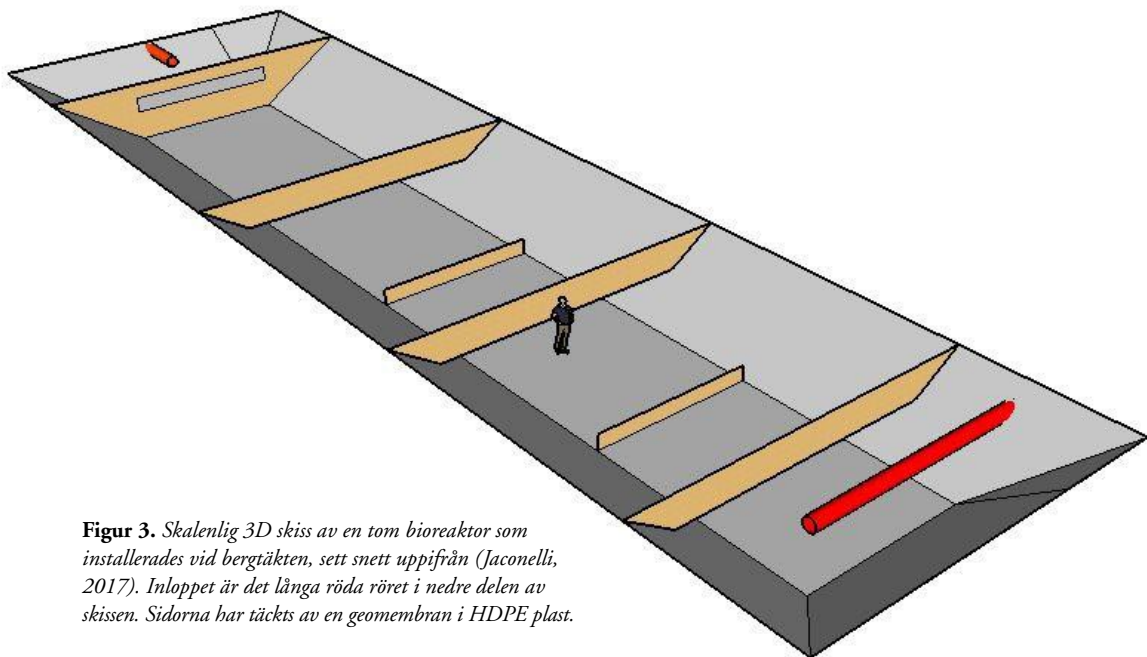
Bioreaktorinstallationen var en del av ett större projekt som drevs av en arbetsgrupp bestående av företaget AB Nybrogrus, WSP, Uppsala Universitet, Linnéuniversitetet samt Nybro kommun, och erhöll statliga medel från Lokala vattenvårdsmedel (LOVA) för att genomföra projektet under 2016–2017. Totalt var projektbudgeten på 714 000 kronor varav 50 % erhöles från LOVA.

4.2 Bioreaktormaterial och konstruktion

Bioreaktorn installerades som ett sista steg mellan den sista sedimenteringsdammen och recipienten. På grund av en begränsad budget dimensionerades bioreaktorn för att enbart rena 30–50 % (ca. 72–120 m³/dygn) av länshållningsvattnet från dagbrottet.

Generellt sett så var bioreaktorn som byggdes vid bergtäkten i Kalmar län en typisk bioreaktor som beskrivs i avsnitt 2, dock med vissa avvikelser. De största skillnaderna mot bioreaktorn som visas i Figur 1 var att bioreaktorn innehöll fler skiljeväggar och att den sista skiljeväggen fungerade som ett rektangulärt överfall, se Figur 3. Bioreaktorn var fylld med träflis till 2 m över botten. Vid överkant av träflisen så var bioreaktorn 39,3 x 8,4 m (längd x bredd) med en volym på 444,3 m³ (Jacconelli, 2017).

Bioreaktorn fylldes med träflis bestående av blandade träslag i form av löv- och barrträd. Ungefär 50 % av träflisen var av ek och långsamtväx-



Figur 3. Skalenlig 3D skiss av en tom bioreaktor som installerades vid bergtälten, sett snett uppifrån (Jaconelli, 2017). Inloppet är det långa röda röret i nedre delen av skissen. Sidorna har täckts av en geomembran i HDPE plast.

ande tall (förhållandevis svårnedbrytbart), medan resterande träflis var av björk, sälg och salix (förhållandevis lättnedbrytbart). Träflisen av björk, sälg, och salix kom mestadels från GROT (grenar och toppar; rester från skogsavverkning) och innehöll en icke oväsentlig andel barr. Tanken med att blanda olika träarter var att förlänga bioreaktorns livslängd under antagandet att träflis från olika träarter bryts ned olika snabbt.

Under installationen av bioreaktorn så blandades träflisen med en mindre mängd rötat avloppsslam från Kalmar kommun, vilket var både hygieniserat och avvattnat. Slammet användes för att inokulera bioreaktorn med denitrifierare i syfte att få igång denitrifikationen snabbare. Totalt användes 350 m³ träflis och 3 m³ slam. Slutligen täcktes bioreaktorns mittområde med jord för att förhindra syre- nedträngning och bibehålla den anaeroba miljön i bioreaktorn.

Bioreaktorn sattes i bruk den 14 juni 2017 med ett flöde på 0,67 L/s. Sedan dess har provtagningen av bioreaktorn genomförts vid inloppet och utloppet. Proverna har analyserats för nitrat-, nitrit- och ammoniumkväve samt pH och alkalinitet.

4.3 Kväverening i bioreaktorn

4.3.1 Vattenflöde

Sedan driftstarten av bioreaktorn har vattentillförseln till systemet skett stötvist på grund av att läns-pumpen drivs av en nivåvakt. Under en uppstart-period om ca. 50 dygn så växlade flödet mellan näst intill inget flöde och 0,67 L/s. Från och med början på 2019 har vattenflödet vid utloppet uppmätts regelbundet och har varierat mellan inget flöde till 2 L/s, med ett medelflöde på 0,38 L/s (54 mättillfällen). Detta oregelbundna flöde är relevant för tolkningen av resultaten eftersom ett högre flöde bidrar till en snabbare vattenomsättning vilket kan eventuellt leda till en försämrad rening.

4.3.2 Kvävehalter, pH och alkalinitet

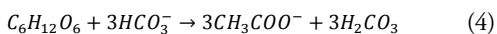
Nitratkvävehalter, pH och alkalinitet i bioreaktorns inlopp och utlopp redovisas i figur 4. Alkalinitet redovisas eftersom parametern är en bra indikator på denitrifikation (jmf. ekvation 1). pH redovisas eftersom parametern indikerar om andra mikrobiella processer är aktiva i bioreaktorn vilka kan påverka pH.

Enligt figur 4 så förekommer högre nitratkväve-

halter vid utloppet än vid inloppet under de första 50 dygnen efter driftstarten. Efter denna uppstartsperiod visar provtagningen av bioreaktorn att det sker en tydlig minskning av nitrathalter i bioreaktorn, med en genomsnittlig nitratkvävehalt vid utloppet under detektionsgränsen (< 0,5 mg/L).

Ammoniumkvävehalter i utloppsvattnet var i snitt 0,43 mg/L fram till 2017-08-02 men minskade därefter snabbt till under detektionsgränsen (0,015 mg/L N). Nitritkvävehalter analyserades inte i början av driften av bioreaktorn, men analyser från och med 2019-04-08 visar att nitritkvävehalten i utloppet generellt är under detektionsgränsen (0,015 mg/L N). Endast mycket låga nitrit- och ammoniumkvävehalter har detekterats vid inloppet (<0,02 mg/L N respektive <0,1 mg/L N) och medelvärdet ligger under detektionsgränsen för mätmetoden. Viss ammoniumproduktion under uppstartsperioden har noterats i andra bioreaktorer (t.ex. Nordström och Herbert, 2018) och är troligtvis ett resultat av DNRA (se avsnitt 2). Det är inte ovanligt att DNRA konkurrerar med denitrifikation under perioder då tillgängligheten av organiskt kol är stor (Nordström m.fl., 2021).

Under uppstartsperioden (de första ca. 50 dygnen) var utloppsvattnet från bioreaktorn relativt surt (pH ~5, Figur 4) och saknade alkalinitet. Efter uppstartsperioden steg dock pH i utloppet och har under den resterade drifttiden legat på ca. 7. Att notera är att pH i utloppet är lägre än vid inloppet, vilket tyder på att försurande processer är verksamma i bioreaktorn. I en anaerob miljö rik på organiskt kol så är det inte oväntat att fermenterande bakterier främjas. Vid fermentering så konsumeras alkalinitet under samtida produktion av kolsyra vilket illustreras i reaktion (4) där glukos (C₆H₁₂O₆; produkt från hydrolys av cellulosa i träffisen) fermenteras till acetat (CH₃COO⁻). Fermentering har också visat sig att ha en viktig inverkan på pH i andra bioreaktorstudier (t.ex. Nordström och Herbert, 2018).



Efter uppstartsperioden sker det en måttlig pro-

duktion av alkalinitet i bioreaktorn som kan härledas till en dominerande inverkan av denitrifikation på pH och alkalinitet (reaktion 1).

4.3.3 Den kortvariga kväveproduktionen

– en förklaring

Under uppstartsperioden (d.v.s. de första 50 dygnen) så sker en till synes produktion av nitrat i bioreaktorn (Figur 4), vilket troligtvis innebär att det finns en källa till nitrat i bioreaktormaterialet. Det finns inget direkt bevis på källans identitet, men källan till nitrat är rimligtvis avloppsslammet eller träffisen. Rötat avloppsslam innehåller relativt mycket kväve (totalkvävehalt på ca 5–6 viktprocent, Uppsala vatten 2019, s. 18), medan det finns bevis från litteraturen att tallbarr (Silveira m.fl., 2011, Vestgarden, 2001) och eklöv (Silveira m.fl., 2011) kan urlakas på relativt höga halter organiskt kväve (ca 20–30 viktprocent).

För att testa hypotesen att kväve har lakats från tall- eller granbarr genomfördes ett enkelt lakningsförsök där lufttorkad gran- och tallbarr skakades med avjoniserat vatten vid en vatten:barr-kvot på 10:1. Lakförsöket pågick i 24 h. Resultatet visade att den genomsnittliga nitratkvävehalten i lakvattnet var 3,5 mg/L och >13,5 mg/L för tall- respektive granbarr. Ammoniumkvävehalter var lägre och i snitt 0,29 mg/L och 0,07 mg/L för tall- respektive granbarr. Lakförsök genomfördes inte på träffis, men mätningar på C/N-kvoter i bioreaktorssubstratet visade att barren hade mycket låga C/N- kvoter (25–50) medan träffis av tall och ek låg på 400–740. Barr innehåller alltså relativt mycket kväve i förhållande till kol, jämfört med trämaterial.

Slutsatsen som drogs från försöket var att den tall- och granbarr från GROT som finns i bioreaktormaterialet har orsakat ett kortvarigt utsläpp (ca. 50 dagar) av nitratkväve från bioreaktorn. Utsläppet pågick tills dess att barren utarmades på lättlakbart kväve, alternativt tills dess att det denitrifierande mikrobiella samhället hade en tillräcklig kapacitet till att även reducera det kväve som släpptes från barren. Oavsett så är dock lärdomen att GROT ska undvikas som bioreaktorssubstrat då det potentiellt kan fungera som en källa till nitrat.

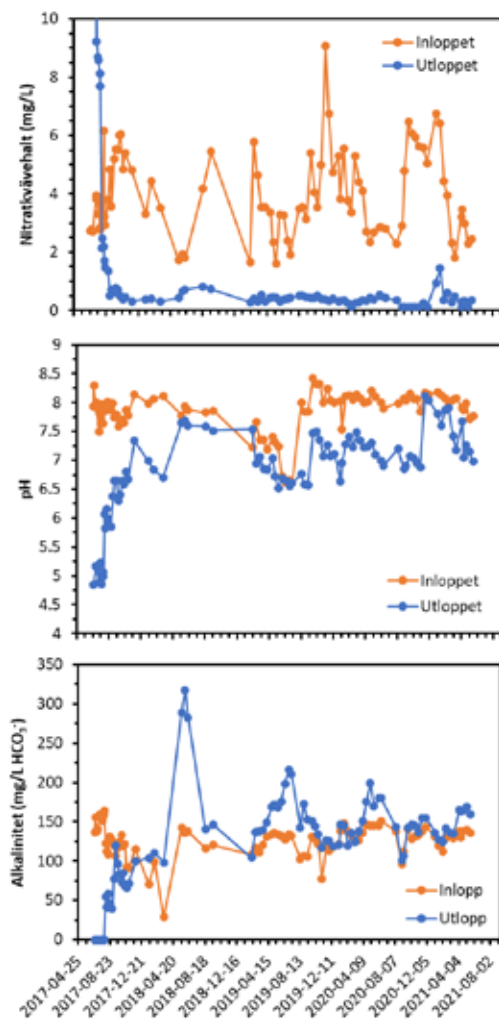
4.3.4 Slutord

Bioreaktorn i Kalmar län har varit i drift i fyra år och har sedan början av 2019 en kvävereningsgrad på 90 %. Med ett snittflöde på 0.38 L/s har ungefär 48 000 m³ länshållningsvatten renats under tiden. Bioreaktorn har i princip varit underhållsfri över vattenprovtagningen som sker regelbundet. Så småningom kommer dock reningsgraden att minska när träflisen inte längre fungerar som en effektiv kolkälla, alternativt då träflisens genomsläpplighet minskar i takt med att träflisen bryts ned. Livslängden för träflis i en bioreaktor under svenska klimatförhållanden är förhållandevis okänd eftersom inga bioreaktorer i Sverige har varit i drift längre än i fyra år. Internationellt så har dock livslängden uppskattats till åtminstone tio år. När reningsgraden hos en bioreaktor visar en konsekvent minskning med tid borde substratet bytas ut mot ny träflis, förslagsvis utan GROT.

Fallstudien tyder på att en denitrifierande bioreaktor är en passiv, kostnadseffektiv metod för att minska nitrathalter i vatten med en dokumenterad god förmåga att minska kvävebelastning till recipienter.

Tackord

Ett stort tack riktas till AB Nybrogrus som har erbjudit sig att bygga en denitrifierande bioreaktor för nitratrening. Huvudförfattaren vill även tacka WSP och Kalmar kommun för ett gott samarbete inom LOVA-projektet. Sebastian Jaconelli genomförde sitt kandidatarbete vid fältplatsen i början på driftstiden och ansvarade för mycket av provtagning och analyser under den tiden.



Figur 4. Nitrathalter, pH, och alkalinitet i inloppet till och utloppet från bioreaktorn i Kalmar län. Fem mätvärden för nitratkväve mellan 2017-06-27 och 2017-07-18 syns inte på grund av skalan. Dessa värden ligger mellan 11 och 21 mg/L.

Referenser

- Addy, K., Gold, A.J., Christianson, L.E., David, M.B., Schipper, L.A., Ratigan, N.A. (2016) Denitrifying Bioreactors for Nitrate Removal: A Meta-Analysis. *Journal of Environmental Quality* 45, 873-888. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.07.0399>
- Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005) *Geochemistry, Groundwater, and Pollution (Second Edition)*, A.A. Balkema, Leiden.
- Burgin, A.J., Hamilton, S.K. (2007) Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways. *Frontiers in Ecology and the Environment* 5, 85-96. [https://doi.org/10.1890/1540-9295\(2007\)5\[89:HWOTRO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1540-9295(2007)5[89:HWOTRO]2.0.CO;2)
- Cameron, S.G., Schipper, L.A. (2010) Nitrate removal and hydraulic performance of organic carbon for use in denitrification beds. *Ecological Engineering* 36, 1588-1595. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.03.010>
- Canfield, D.E., Glazer, A.N., Falkowski, P.G. (2010) The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle. *Science* 330, 192-196. <https://doi.org/10.1126/science.1186120>
- Carstensen, J., Andersen, J.H., Gustafsson, B.G., Conley, D.J. (2014) Deoxygenation of the Baltic Sea during the last century. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 111(15), 5628-5633. <https://doi.org/10.1073/pnas.1323156111>
- Chlot, S., Widerlund, A., Husson, E., Öhlander, B., Ecke, F. (2013) Effects on nutrient regime in two recipients of nitrogen-rich mine effluents in northern Sweden. *Applied Geochemistry* 31, 12-24. <https://doi.org/j.apgeochem.2012.11.016>
- Christianson, L.A., Lepine, C., Sibrell, P.L., Penn, C., Summerfelt, S.T. (2017) Denitrifying woodchip bioreactor and phosphorus filter pairing to minimize pollution swapping. *Water Research* 121, 129-139. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.026>
- Christianson, L., Tyndall, J., Helmers, M. (2013) Financial comparison of seven nitrate reduction strategies for Midwestern agricultural drainage. *Water Resources and Economics* 2-3, 30-56.
- Degnan, J.R., Böhlke, J.K., Pelham, K., Langlais, D.M., Walsh, G.J. (2016) Identification of Groundwater Nitrate Contamination from Explosives Used in Road Construction: Isotopic, Chemical, and Hydrologic Evidence. *Environmental Science & Technology* 50, 593-603. <https://doi.org/10.1126/science.1156401>
- EEA (2018) *European waters - Assessment of status and pressures 2018*. European Environmental Agency, rapport nr. 7/2018. <https://doi.org/10.2800/303664>
- Elgood, Z., Robertson, W.D., Schiff, S.L., Elgood, R. (2010) Nitrate removal and greenhouse gas production in a stream-bed denitrifying bioreactor. *Ecological Engineering* 36, 1575-1580. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.03.011>
- Erikson, E. (2021) Comparison of different wood types for use as a porous substrate in denitrifying woodchip bioreactors. MSc thesis. Department of Earth Sciences, Uppsala University. 47 p.
- Erismann, J.W., Sutton, M.A., Galloway, J., Klimont, Z., Winiwarter, W. (2008) How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature geoscience* 1, 636-639.
- Feyereisen, G.W., Moorman, T.B., Christianson, L.E., Venterea, R.T., Coulter, J.A., Tschirner, U.W. (2016) Performance of Agricultural Residue Media in Laboratory Denitrifying Bioreactors at Low Temperatures. *Journal of Environmental Quality* 45, 779-787. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.07.0407>
- Ghane, E., Fausey, N.R., Brown, L.C. (2015) Modeling nitrate removal in a denitrification bed. *Water Research* 71, 294-305. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.039>
- Gibert, O., Pomierny, S., Rowe, I., Kalin, R.M. (2008) Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresource Technology* 99, 7587-7596. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.012>
- Graf, D. R. H., Jones, C. M., Hallin, S. (2014) Intergenomic comparisons highlight modularity of the denitrification pathway and underpin the importance of community structure for N₂O emissions. *PLOS ONE*, 9(12), e114118. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0114118>
- Greenan, C.M., Moorman, T.B., Kaspar, T.C., Parkin, T.B., Jaynes, D.B. (2006) Comparing Carbon Substrates for Denitrification of Subsurface Drainage Water. *Journal of Environmental Quality* 35, 824-829. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0247>
- Halaburka, B.J., LeFevre, G.H., Luthy, R.G. (2019) Quantifying the temperature dependence of nitrate reduction in woodchip bioreactors: experimental and modeled results with applied case-study. *Environmental Science: Water Research & Technology* 5, 782-797. <https://doi.org/10.1039/c8ew00848e>
- Herbert, R., Nordström, A. (2017) Leachate generation and nitrogen release from small-scale rock dumps at the Kiruna iron ore mine. *Wolkersdorfer, C., Sartz, L., Sillanpää, M., Häkkinen, A. (red.), 13th International Mine Water Association Congress - Mine Water & Circular Economy*. Lappeenranta University of Technology, Finland.
- Herbert, R.B., Winbjörk, H., Hellman, M., Hallin, S. (2014) Nitrogen removal and spatial distribution of denitrifier and anammox communities in a bioreactor for mine drainage treatment. *Water Research* 66, 350-360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.038>
- Jaconelli, S. (2017) Utvärdering av kvävereduktion i en passiv denitrifierande bioreaktor. Självständigt arbete i kemiteknik, Skolan för kemivetenskap, KTH.
- Lindström, L., (2012) *Kväveutsläpp från gruvindustrin*. Stockholm: SveMin.
- Meyers, S., Shanley, E.S. (1990) Industrial explosives - a brief history of their development and use. *Journal of Hazardous Materials* 23, 183-201. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(90\)85027-Z](https://doi.org/10.1016/0304-3894(90)85027-Z)
- Morin, K.A., Hutt, N.N. (2009) Mine-Water Leaching of Nitrogen Species from Explosive Residues. *GeoHalifax2009*, 1549-1553.
- Morley, N.J., Richardson, D.J., Baggs, E.M. (2014) Substrate Induced Denitrification over or under Estimates Shifts in Soil N₂/N₂O Ratios. *PLoS One* 9, e108144. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108144>

- Naturvårdsverket (2018) Miljömålen: Årligt uppföljning av Sveriges nationella miljömål 2018. Rapport 6833.
- Nilsson, L., Widerlund, A. (2017) Tracing nitrogen cycling in mining waters using stable nitrogen isotope analysis. *Applied Geochemistry* 84, 41-51. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.025>
- NITREM (2019) NITrogen REMoval from waste rock. <https://eitrawmaterials.eu/project/nitrem/> (2019-08-16).
- Nordström, A. (2019) Biogeochemical Processes in Denitrifying Woodchip Bioreactors and their Application in the Mining Industry (Doktorsavhandling). Uppsala universitet, Uppsala, Sverige.
- Nordström, A., Herbert, R.B. (2017) Denitrification in a low-temperature bioreactor system at two different hydraulic residence times: laboratory column studies. *Environmental Technology* 38, 1362-1375.
- Nordström, A., Herbert, R.B. (2018) Determination of major biogeochemical processes in a denitrifying woodchip bioreactor for treating mine drainage. *Ecological Engineering* 110, 54-66. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.09.018>
- Nordström, A., Hellman, M., Hallin, S., Herbert, R.B. (2021) Microbial Controls on Net Production of Nitrous Oxide in a Denitrifying Woodchip Bioreactor. *J. Environ. Qual.* 50, 228 – 240. <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jeq2.20181>
- Olsson, M., Åkesson, U., Niklasson, B. (2019) Lakning av kväve i bergmassor från tunnlar. Trafikverket rapport 2019:174. https://trafikverket.ineko.se/Files/sv-SE/69329/Ineko.Product.RelatedFiles/2019_174_lakning_av_kvave_i_bergmassor_fran_tunnlar.pdf [2021-07-01]
- Pan, Y., Ye, L., Ni, B.J., Yuan, Z. (2012) Effect of pH on N₂O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers. *Water Research* 46, 4832-4840. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.003>
- Robertson, W.D. (2010) Nitrate removal rates in woodchip media of varying age. *Ecological Engineering* 36, 1581-1587. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.01.008>
- Schipper, L.A., Robertson, W.D., Gold, A.J., Jaynes, D.B., Cameron, S.C. (2010) Denitrifying bioreactors - An approach for reducing nitrate loads to receiving waters. *Ecological Engineering* 36, 1532-1543. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.04.008>
- Schmidt, C.A., Clark, M.W. (2013) Deciphering and modeling the physiochemical drivers of denitrification rates in bioreactors. *Ecological Engineering* 60, 276-288. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.07.041>
- Silveira, M.L., Reddy, K.R., Comerford, N.B. (2011) Litter Decomposition and Soluble Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Release in a Forest Ecosystem, *Open J. Soil Sci.* 1, 86 – 96.
- SMED (2016) Läckage av näringsämnen från svensk åkermark. Svensk MiljöEmissionsData, rapport nr. 189.
- Uppsala vatten (2019) Miljörapport 2019. Kungsängsverket. <https://www.uppsalavatten.se/globalassets/dokument/om-oss/rapporter-och-exjobb/miljorapporter/miljorapport-kungsangsverket-2019.pdf> [tillgänglig 2021-08-03].
- Vestgarden, L.S. (2001) Carbon and nitrogen turnover in the early stage of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needle litter decomposition: effects of internal and external nitrogen, *Soil Biol. Biochem.* 33, 465 – 474.
- Volokita, M., Belkin, S., Abeliovich, A., Soares, M.I.M. (1996) Biological denitrification of drinking water using newspaper. *Water Research* 30, 965-971. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00242-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00242-1)
- VVT (2015) Nitrogen compounds at mines and quarries: Sources, behavior and removal from mine and quarry water - Literature study. VVT Technical Research Centre of Finland Ltd, VVT technology 226, ISSN 2242-1211.
- Warneke, S., Schipper, L.A., Matiassek, M.G., Scow, K.M., Cameron, S., Bruesewitz, D.A., McDonald, I.R. (2011a) Nitrate removal, communities of denitrifiers and adverse effects in different carbon substrates for use in denitrification beds. *Water Research* 45, 5463-5475. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.007>
- Warneke, S., Schipper, L.A., Bruesewitz, D.A., McDonald, I., Cameron, S. (2011b) Rates, controls and potential adverse effects of nitrate removal in a denitrification bed. *Ecological Engineering* 37, 511-522. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2010.12.006>
- Zumft, W.G. (1997) Cell Biology and Molecular Basis of Denitrification. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61, 533-616.