Nr B 2338
April 2019

Lustgasutsläpp från behandlingen av rejektvatten vid Slottshagens reningsverk i Norrköping

Exempel på kort- och långsiktiga åtgärder för att minska växthusgasutsläpp i reningsprocesser

Christian Baresel, Niclas Bornold, Jingjing Yang, Linda Kanders(1), Magnus Eliasson(2)

IVL SVENSKA MILJÖINSTITUTET

I samarbete med:
1 - Mälardalens högskola MDH och Purac AB
2 - Nodra AB

Författare: Christian Baresel, Niclas Bornold, Jingjing Yang, Linda Kanders, Magnus Eliasson
Medel från: Stiftelsen IVL och Nodra AB
Rapportnummer B 2338
ISBN 978-91-7883-033-6
Upplaga Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2019
IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm
Tel 010-788 65 00 // www.ivl.se

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

Förord

Denna rapport presenterar resultaten från ett samarbete mellan Nodra AB (tidigare Norrköping Vatten och Avfall) och IVL Svenska Miljöinstitutet kring kartering och reducering av lusgasutsläpp från rejektvattenhanteringen vid Slottshagen reningsverk.

Arbetet startade 2012 och avslutades 2018. I de olika delmomenten involverades även andra organisationer som SLU - Sveriges lantbruksuniversitet, Lunds Universitet, Mälardalens högskola (MDH) och Purac AB. Projektet finansierades gemensamt av stiftelsen IVL och Nodra AB.

Innehållsförteckning

Sammanfattning 5

Summary 6

1 Bakgrund 7

2 Syfte 7

3 Genomförande 7

3.1 Anläggningsspecifika förutsättningar 7

3.1.1 SBR med konventionell nitrifikation och denitrifikation 8

3.1.2 Deammonifikation i MBBR 8

3.2 Mätmetodik för lustgasemissioner 8

3.3 Analyser 9

3.4 Driftstrategier 9

3.5 Beräkningar och statistiska analyser 10

4 Resultat och diskussion 11

4.1 Lustgasemissioner från rejektbehandlingen 11

4.2 Effekt av pH-styrning på lutsgasutsläpp 12

4.3 Minskning av lusgasutsläpp 16

5 Slutsatser 17

6 Referenser 18

Sammanfattning

Vid Slottshagen reningsverk gjordes en av de första karteringarna av lustgasemissioner (N_2O) från rejektvattenreningen. De första mätningarna genomfördes 2012 och visade på relativt höga utsläpp av lustgas med i genomsnitt 10 % av inkommande kväve, men periodvis väsentlig högre emissioner än så. Därmed kunde det konstateras att processen trots en effektiv kväverening bidrog med en signifikant miljöpåverkan. För att minska den negativa miljöpåverkan genom höga utsläpp av lustgas, som är en 298 gånger starkare växthusgas än koldioxid, utarbetade IVL olika åtgärdsstrategier till Nodra AB som skulle resultera i minskade emissioner både på kort och lång sikt.

Som snabb åtgärd rekommenderades en anpassning av etanoldosering för att minska utsläppen. En uppföljningsmätning visade att lustgasemissionerna hade minskats till i genomsnitt 5 - 6 % av den genomsnittliga kvävebelastningen. Den långsiktiga rekommendationen till Nodra AB var att ställa om reningsprocessen från Satsvis Biologisk Rening (SBR) med konventionell nitrifikation och denitrifikation till 1-stegs deammonifikation vilket innefattar de biologiska processerna nitritation och anammox. Efter avslutad ombyggnad 2017 gjordes en ny mätning 2018 som tyder på signifikant lägre lustgasutsläpp i deammonifikationsprocessen (<1% av kvävebelastningen).

En ytterligare optimering av processen med fokus på pH-styrningen som genomfördes i samarbete med Mälardalens högskola (MDH) och Purac AB resulterade i ännu lägre utsläpp motsvarande <0,2 % av kvävebelastningen.

Även om det i det här fallet föreslogs en viss styrningsändring som kortsiktig åtgärd och ombyggnad till en deammonifikation (nitritation/anammox) med MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) som långsiktig åtgärd så kan det finnas fler åtgärdsstrategier än dessa för att minska lustgasavgång. Det viktigaste momentet i en framgångsrik reducering av växthusgasutsläpp är kunskapen om situationen och viljan till förändringar. Nodra AB har varit drivande i dessa frågor och trots överraskande höga lusgasutsläpp som upptäcktes vid karteringen, har de kontinuerligt jobbat med att reducera dessa med hjälp av extern expertis.

Summary

At Slottshagen wastewater treatment plant (WWTP), one of the first mappings of nitrous oxide (N_2O) emissions from the reject water treatment was performed. The first measurements were carried out in 2012 and showed relatively high emissions of nitrous oxide with emissions corresponding to an average of 10 % of the incoming nitrogen load but periodically significantly higher emissions than that. Thus, it was concluded that the process, despite efficient nitrogen removal, contributed to a significant environmental impact. To reduce the negative environmental impact caused by the high emissions of nitrous oxide, which is a 298-fold stronger greenhouse gas than carbon dioxide, IVL developed various action strategies for Nodra AB that would result in reduced emissions both in the short and long term.

As a quick measure, an adaptation of the ethanol dosing strategy was recommended to reduce emissions. A monitoring measurement showed that nitrous oxide emissions had been reduced to an average of 5-6 % of the average nitrogen load. The long-term recommendation to Nodra AB was to change the treatment process from Sequential Batch Reactor (SBR) with conventional nitrification and denitrification to a 1-step deammonification, which includes the biological processes nitration and anammox. After completion of the reconstruction in 2017, a new measurement campaign was performed in 2018. These measurements indicate significantly lower nitrous oxide emissions in the deammonification process (<1 % of the nitrogen load).

A further optimization of the process with a focus on pH control, which was carried out in collaboration with Mälardalen University (MDH) and Purac AB, resulted in even lower emissions of <0.2 % of the nitrogen load.

Although in this specific case, certain mitigation strategies were proposed, there may be several other action strategies possible. The most important part of a successful reduction of greenhouse gas emissions is the knowledge of the current situation and the willingness to change a negative state. Nodra AB has been driving these questions and despite high emissions that were discovered during the mapping process, they have been continuously working to reduce these with the help of external expertise.

1 Bakgrund

Vid Nodra AB:s (tidigare Norrköping Vatten och Avfall) reningsverk Slottshagen har det tidigare gjorts mätningar gällande lustgasemissioner (N_2O) från rejektvattenreningen. De första mätningarna genomfördes 2012 av IVL Svenska Miljöinstitutet, som också har sammanfattat resultaten i publikationen (Jönsson m fl., 2015). Dessa mätningar visade på relativt höga utsläpp av lustgas och IVL utarbetade därför rekommendationer till Nodra AB avseende ändring av processdriften som skulle resultera i minskade emissioner både på kort och lång sikt.

Den kortsiktiga rekommendationen var en anpassning av etanoldoseringen för att minska utsläppen. För att följa upp om dessa driftsanpassningar har medfört minskade utsläpp har en ny mätning genomförts år 2014 (Baresel m fl., 2014). Baserat på dessa mätningar kunde det konstateras att lustgasemissionerna under mätperioden 2014 låg på i genomsnitt 15,7 kg lustgas per dygn, motsvarande 5,2 % av den genomsnittliga kvävebelastningen. Detta är lägre än den genomsnittliga emissionen för hela mätperioden år 2012, som beräknades till 42 kg lustgas per dygn, motsvarande 10,4 % av kvävebelastningen.

Den långsiktiga rekommendationen till Nodra AB var att ställa om reningsprocessen från Satsvis Biologisk Rening (SBR) med konventionell nitrifikation och denitrifikation till 1-stegs deammonifikation vilket innefattar de biologiska processerna nitritation och anammox.

Under 2017/18 byggdes processen om till deammonifikation av Purac AB och rejektvattenreningen har varit i stabil drift sedan april 2018.

2 Syfte

För att utvärdera lustgasutsläppen från den nya processen planerades nya mätningar på anläggningen. Specifikt syftade projektet till att

1. Göra nya mätningar av lustgas som skall vara jämförbara med tidigare utförda mätningar vid rejektvattenhanteringen.
2. Mätningarna ska kunna hjälpa till att optimera den styrning som införts på anläggningen så att lustgasutsläppen hålls nere till ett minimum.

3 Genomförande

Mätningskampanjen genomfördes i juli och augusti 2018 och i efterföljande avsnitt återges detaljer kring mätningarna med fokus på mätningarna under 2018. Mer info om metoder för tidigare mätningar kan hittas i publikationen Baresel m fl. (2014).

3.1 Anläggningsspecifika förutsättningar

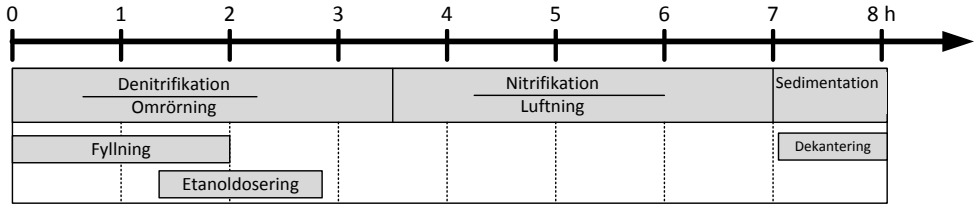
Slottshagen reningsverk behandlar kommunalt avloppsvatten från Norrköping och är dimensionerat för 200 000 pe vilket betyder en belastning på 2 240 kg totalt kväve (TN)/d och ett flöde på 2 000 m^3/h. Den faktiska belastningen 2018 låg dock på runt 188 400 pe, 1 882 kg TN/d och ett flöde på runt 1 900 m^3/h.

Slammet, bestående av primärslam (ca 320 m^3/dag) och överskottsslam (ca 117 m^3/dag), avvattnas med hjälp av en silbandspress som höjer TS till 8 % och rötas sedan i två mesofila rötkammare. Till rötningen tillsätts dessutom i snitt 20 m^3/dag externt material som består av fett, potatisskal och gallerrensat slam från ytterverken. Rötat slam avvattnas i centrifuger och rejektet samlas i en buffertank från vilken det pumpas till rejektvattenbehandlingen.

Rejektvattenbehandlingen behandlar runt 250 kg totalkväve (TN) per dygn och har en volym på 1000 m^3. Processen byggdes ursprungligen som en SBR med nitrifikation och denitrifikation med etanoldosering och fungerade som en sådan fram till att den byggdes om till en deammonifikationsprocess med MBBR under 2017.

3.1.1 SBR med konventionell nitrifikation och denitrifikation

När anläggningen drevs som SBR med konventionell nitrifikation och denitrifikation (N/DN) fylldes SBR-reaktorn tre gånger per dygn med i genomsnitt 67 m^3 rejektvatten från slamavvattningen på Slottshagen. SBR-reaktorn användes för både denitrifikation och nitrifikation genom förbestämda driftscykler med eller utan luftning (Figur 1). Den genomsnittliga avskiljningen av totalkväve och ammoniumkväve var, vid mätningarna 2012 och 2014, 80 % respektive 95 %. En extra kolkälla för denitrifikationen tillsattes i form av etanol under en viss tidsperiod i driftscykeln (vid denitrifikation). Efter sista luftningen sedimenterade slammet och slutligen dekanterades det renade vatten och en ny cykel påbörjades.



Figur 1. SBR-cyklerna vid fullskalig traditionell nitrifikation-denitrifikationsprocess i Slottshagens SBR-reaktor (modifierad från Stenström *m fl.*, 2013).

3.1.2 Deammonifikation i MBBR

Efter ombyggnaden under 2017 sker rejektvattenbehandlingen via en deammonifikationsprocess i en Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) fylld med 40 % K1H bärare (Kaldnes) och intermittent luftning med börvärde på vid 2,0 mg O_2/L. Den intermittenta luftningen har en cykel på 60 minuter och regleras med en PI-regulator med 5 - 50 % luftningstid för att hålla pH-börvärdet på 7,4. När luftningen inte är aktivt blandas processen med tre toppmonterade omrörare. Blåsmaskinerna har en kapacitet på 1400 - 2600 Nm^3/h.

3.2 Mätmetodik för lustgasemissioner

Till skillnad mot 2012 års mätningar (Baresel m fl., 2014) användes vid uppföljningsmätningar 2014 och 2018 en enklare mätmetodik. Mätningarna av lustgasavgång genomfördes utan huv, genom endast koncentrationsmätningar i processluften och luftflödesdata från SCADA-systemet.

Mätmetoden bygger på att separera mätningar av bildning och nedbrytning av lustgas i vattenfasen från överföringen till atmosfären. Mätningar av löst N_2O i vattenfasen gjordes med hjälp av online micro-sensorer (Unisense AS, Danmark) som ger en god noggrannhet och upplösning. Sensorn kopplades direkt till styrsystemet av processen. I tillägg mättes även koncentrationerna av N_2O i processens frånluft vid flera provpunkter för att kontrollera de beräknade emissionerna. Dessa provpunkter placerades under taket på reaktorn både nära inloppet, utloppet och i mitten av reaktorn. Totalflödet ut från anläggningen likställdes med flödet från blåsmaskinen, från vilken information redan finns uttryckt i Nm^3/h.

Unisense sensorer har en detektionsgräns på 0,005 N_2O-N [mg/L] och ett arbetsområde på 0 - 1,5 N_2O-N [mg/L] (Unisense Environment, 2014). Unisense sensorer ger mycket goda resultat i jämförelse med konventionella metoder för analys av lustgaskoncentrationer såsom gaskromatografi (GC) eller infraröd spektrometri och deras tillförlitlighet har testats mot GC och infraröd spektrometri. Se även bifogad referens från Unisense (Baresel et al., 2016). Sensorn kalibrerades före de första mätningarna vid 33°C och före andra mätningarna vid 29°C.

Processens frånluft samlades upp från provpunkterna med en provpump och fördes vidare till mätningsutrustningen för lustgas, som mäter koncentrationen on-line. Gasen kyldes och torkades vid behov och en spädningsenhet kopplades på för att justera koncentrationen i gasflödet till instrumentets optimala mätintervall. Under 2012 uppmättes N_2O-koncentrationen i gasfasen via Teledyne-analysinstrument (ModelGFC-7002E) och processflödesdata användes för att beräkna utsläpp av kväveoxider. År 2018 användes en Fresenius spektrofotometer (GA2020).

3.3 Analyser

För att kontrollera belastningen och reduktionen över processen togs regelbundna prover för analys. Analysintervall varierande beroende på processtabilitet och genomfört test. Vid stabil drift under längre tid togs en provtagning per vecka, vilket motsvarar normal uppföljning av anläggningen. Dessa analyser kompletterades med en intensivprovtagning av kväve och organiska fraktioner för att kartlägga anläggningens och processens respons vid olika tester. Genomförda analyser inkluderar kväveföreningar (NH_4-N, NO_2-N och NO_3-N) som analyserades med Hach-kyvettest (LCK 305, 342, 339, Hach Lange, Tyskland) i en spektrofotometer (Dr Lange Xion 500). TN analyserades enligt SS-EN ISO 11905 med en FIAstar 5000 analysator. Organiska föreningar (TOC) bestämdes enligt svensk standardmetod SS-EN 1484 med användning av Shimadzu TOC-L CPN. Total suspenderad fast substans och alkalitet bestämdes enligt svenska standardmetoder SS-EN 872: 2005 respektive SS 028139-1. Alla prover var stickprov.

3.4 Driftstrategier

Under normala driftsförhållanden hade SBR:en en temperatur på 30 °C, pH varierande mellan 6,2 och 7,5, och DO-börvärdet var 2,0 mg/L under nitrifikationen. Den hydrauliska retentionstiden (HRT) var omkring 5,0 ± 0,5 dygn. Retentionstiden för slam (SRT) var 15 ± 3 dygn. Två omrörare säkerställde en god omblandning vid denitrifikationen.

Deammonifikationsprocessen hade varit i stabil drift under 6 månader vid drift mot pH-börvärdet 7,4 innan mätkampanjen genomfördes. Under 48 dagar i juli och augusti 2018 genomfördes långtidsförsöken med ändringar i pH-börvärdet ungefär varannan vecka, vilket motsvarade 2,3 - 3 HRT per inställning. pH-börvärdena 7,6, 6,6 och 7,1 ändrades slumpmässigt genom anpassning i

luftningsstrategin för att undvika tillsats av kemikalier för pH justering som kunde påverkar processen. Inkommande flöde sattes till 8 m^3/h men kunde inte helt nås under vissa dagar.

För att verifiera ovanstående N_2O-mätningar genomfördes en kortare mätkampanj i oktober 2018 med endast mätning i vattenfasen. pH-inställningarna ändrades var tredje dag, för att behålla den suspenderade biomassan. Eftersom det första testet resulterade i en process med ackumulerande nitratkoncentration, ändrades pH-börvärdet till mindre extremvärden; pH 6,7, 7,1 och 7,5. Dessa ändrades i slumpvis ordning med en repetition, vilket resulterade i serien 7,5, 7,1, 6,7, 7,5, 7,1, 6,7.

Ett konstant flöde på 8m^3/h till processen försökte upprätthållas under mätningarna men på grund av driftsproblem var flödet ibland lägre.

Jämförbara belastningar och inkommande ammoniumhalter har eftersträvats för de olika driftsätten för att ge en stabil bas för jämförelse. pH reglerades inte under N/DN-driftläget (SBR) medan processen i deammonifikationsläget reglerades mot olika pH-börvärden. pH-börvärdena användes för styrning av luftningstiden. Inga kemikalier har använts för att justera pH, då detta skulle kunna orsaka ytterligare stress på mikrobiologin i processen. Utvalda driftdata för de olika driftfallen ges i Tabell 1.

3.5 Beräkningar och statistiska analyser

Innan mätdata har använts för vidare analys har data som sammanfallit med processtörningar, stopp eller andra problem rensats bort manuellt med hjälp av driftdagboken.

Lutgasutsläppen beräknades med hjälp av följande formel (se även Figur 2):

$$E_{N2O} = \sum(c_{N2O(g)} Q_{air} * \Delta t * 60 * 24) \qquad \text{(Ekv. 1)}$$

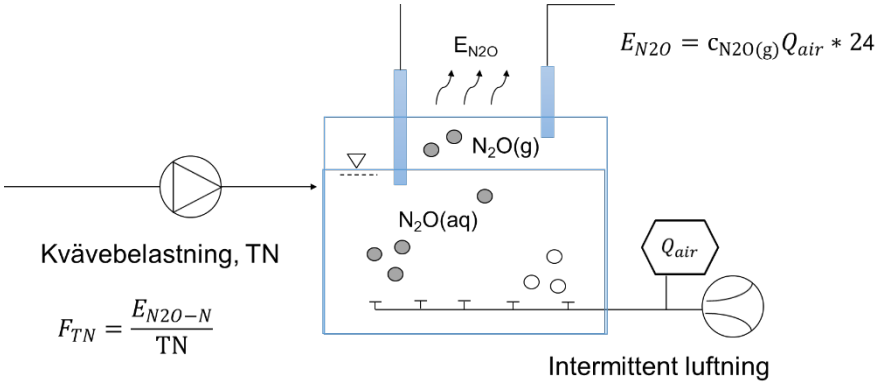
där E_{N2O} (kg/d) är utsläppsmängden per dag, $c_{N2O\,(g)}$ är lustgaskoncentrationen i processluften (omräknad från ppm N_2O till kg N_2O-N/m^3 under användning av molvolym vid den aktuella temperaturen), Q_{air} är luftflödet från luftningen (m^3/min) och tidsintervallet Δt (min).

Det har antagits att stripning av lustgas från vattenfasen till gasfasen är försumbart under icke-luftade (anoxiska) förhållanden (Baresel et al., 2016). Genom att relatera lustgasutsläppen (E_{N2O}) till den totala kvävebelastningen (TN) eller ammoniumbelastningen (NH_4-N) beräknas bildningsfaktorn (F) enligt följande:

$$F_{TN} = \frac{E_{N2O-N}}{\text{TN}} \qquad \text{(Ekv. 2)}$$

$$F_{NH4-N} = \frac{E_{N2O-N}}{NH_4\text{-N}} \qquad \text{(Ekv. 3)}$$

En statistisk analys av variansen (1-faktor ANOVA) utfördes på N_2O-data från långtidstestet. För de kortare testerna användes en 2-faktor ANOVA med pH och flöde som variabler och lustgas i vattenfasen, N_2O(aq), som respons. Excel Analysis Toolpak (Microsoft Office) användes för att utvärdera om det var en signifikant skillnad mellan dataserierna.



Figur 2. Schematisk beskrivning av emissionsberäkningar (modifierad från Kanders et al., 2018).

4 Resultat och diskussion

4.1 Lustgasemissioner från rejektbehandlingen

Resultaten från de olika mätningar som visas i Tabell 1 visar att N/DN-driftsläget hade signifikant högre N_2O-koncentrationer i vattenfasen (13,2 mot 0,10 - 0,41 mg/L) såväl som i gasfasen (973 mot 8 - 43 ppm) vilket resulterade i högre totala utsläpp av lustgas (10,4 % mot 0,14 - 0,71 %). De beräknade utsläppen för SBR-läget är ett av de högsta utsläppen som dokumenteras från en avloppsreningsprocess (Stenström et al., 2014). Som en jämförelse kan en översikt gjort av Massara et al., (2017) som sammanställt de beräknade emissionerna från sju reningsverk tas till hjälp. Lustgasutsläppen för SBR-läget ligger på högsta nivån jämfört med dessa mätningar. Å andra sidan är utsläppen uppmätta i deammonifikationsläget bland de lägsta jämfört med de sju anläggningarna i sammanställningen.

Tabell 1. Översikt över processdata för de två driftsätten N/DN respektive deammonifikation och tre olika pH-inställningar inom deammonifikationsläget. FörpH 7,1 genomfördes två tester.

Kvävereningsprocess	N/DN	Deammonifikation (nitritation/anammox)			
Teknik	SBR	MBBR med kontinuerligt inflöde och intermittent luftning			
pH-börvärde	Inte kontrollerat	6,6	7,1a	7,1b	7,6
Belastning (kgNH_4-N/d)	210	195	250	210	155
NH_4-N IN (mg/L)	1000	941(±81)	1204(±82)	894(±81)	1022(±128)
pH	6,2 - 7,5	6,74(±0,18)	7,05(±0,06)	7,05(±0,06)	7,68(±0,16)
NH_4-N-UT (mg/L)	30 - 90	154(±38)	55(±18)	247(±15)	124(±27)
NO_2-N-UT (mg/L)	10 - 25	3,9(±1,0)	4,1(±0,3)	3,8(±1,6)	1,8(±1,0)
NO_3-N-UT (mg/L)	90 - 150	257(±128)	74(±12)	330(±36)	73(±38)
N reduktion TN	80%	67%	88%	50%	86%
NH_4-N	95%	88%	95%	79%	91%
Dygnsmedel mg N_2O(aq)/L	13,2	0,41(±0,09)	0,24(±0,14)	0,21(±0,03)	0,10(±0,05)
Dygnsmedel ppm N_2O(g)	973	39(±42)	na(±na)	43(±38)	8,1(±12,5)
N_2O/TN belastning IN	10,4%	0,71%	0,47%	0,71%	0,14%

Skillnaden i utsläpp för de olika driftstrategierna N/DN och deammonifikation kan förklaras av flera faktorer som diskuterats i litteraturen.

Den först förklaringen relaterar till matningen av processen (Law et al., 2011). I SBR N/DN läget har matningen varit intermittent med ett inflöde under endast 2 timmar av de totalt 8 timmar som en cykel varade. I deammonifikationsläget med MBBR sker matningen däremot kontinuerligt vilket ger en stabilare och lägre momentan belastning.

Den andra aspekten relaterar till nitritkoncentrationen i vattnet (Schneider et al., 2013). Genomsnittliga nitrithalter var med 10 - 25 mg/L mycket högre i SBR-läget än i MBBR-läget som endast uppvisade 1,8 - 3,9 mg/L (se Tabell 1). Denna skillnad är direkt kopplad till driftsättet av de två processerna. I SBR-läget fixerades luftningen till 3,5 timmar per 8 timmars cykel jämfört med intervallet 3 - 30 minuter per timme i deammonifikationsläget.

Vidare tillåter deammonifikationsläget endast att hälften av inkommande ammonium omvandlas av ammoniumoxiderande bakterier, AOB (Ma et al., 2017a), vilket har listats som en av de största bidragsgivarna för lusgasproduktion vid behandling av avloppsvatten.

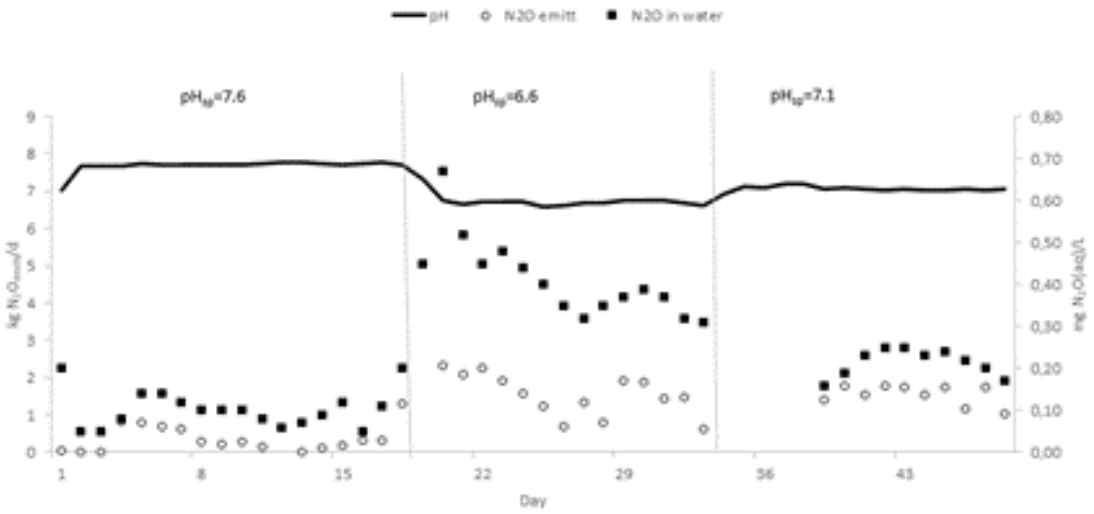
Dessutom kan en kortare daglig genomsnittlig luftningstid (44 % i SBR mot 22 - 38 % i MBBR) potentiellt bidra till lägre utsläpp, med mindre tid för avdrivning av gas (Domingo-Félez et al., 2014). Här är det dock svårt att jämföra de två processerna eftersom luftningssystemet ändrades mellan processerna/mätningarna.

Slutligen introducerade ombyggnationen till MBBR en biofilm till processen som har visat sig vara mer effektivt för att minska N_2O-emissioner än ett suspenderat system, som SBR:en (Park et al., 2000). Effekterna av biofilmen kan dock inte särskiljas från andra påverkansfaktorer men antas bidra till totalt lägre utsläpp i deammonifikationsläget jämfört med N/DN-läget.

Det bör även anmärkas att en funktionell styrning av etanoldoseringen inte var på plats vid mätning i SBR-läget. Detta innebär att heterotrof denitrifikation kan ha bidragit till produktionen under driften 2012. I deammonifikationsläget behövs ingen kolkälla och TOC/TN-förhållandet var 0,2 -0 ,3, vilket endast möjliggör låg aktivitet av heterotrofa bakterier.

4.2 Effekt av pH-styrning på lutsgasutsläpp

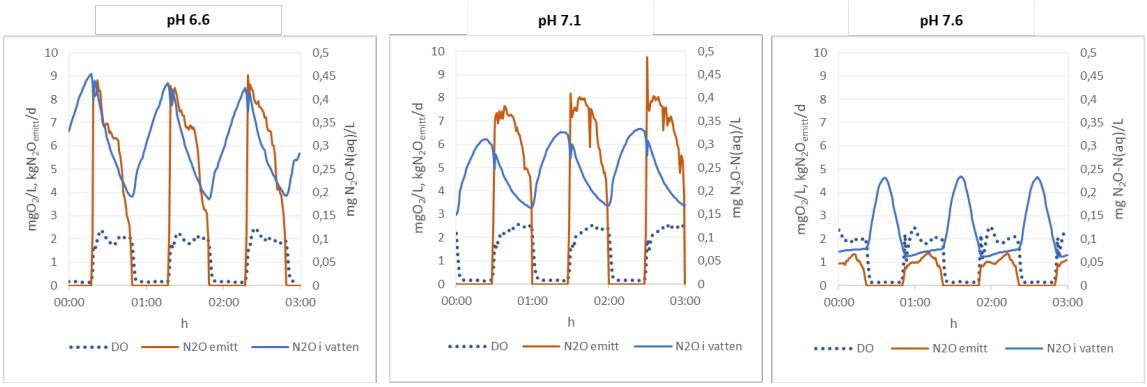
Dygnsmedelvärden för lustgas i vattenfasen (mg N_2O/L) och lustgasutsläpp (kg N_2O/d) under långtidsmätningen (48 dagar) visas i Figur 3. Signifikant lägre utsläpp observerades vid en högre pH-börvärde i deammonifikationsläget. Skillnaderna i N_2O (aq) och faktiska N_2O-utsläpp analyserades statistiskt med 1-faktor ANOVA och slutsatsen var signifikant mellan alla pH-inställningar med ett konfidensintervall på 95%.



Figur 3. Lustgas i vatten (N_2O i vatten) och utsläppt lustgas (N_2O-utsläpp) under tre driftlägen med pH-börvärde 7,6, 6,7 och 7,1 under 48 dagar. Data mellan dag 34 och 38 saknas på grund av ett loggerfel i databasen (Kanders et al., 2019).

Först är totalkvävereduktion vid pH 7,6 hög och normal, men i de senare faserna, vid pH 6,6 och 7,1, sjönk den totala kväveomvandlingen från >80 % till 50 % på grund av nitratackumulering. Detta berodde troligen på ackumulering av nitritoxiderande bakterier, NOB, när längre luftningstider användes för att minska och bibehålla pH vid 6,6. När nitratproduktionen minskat till det normala efter några veckor med normala luftningstider upprepades en kortvarig mätkampanj med olika pH-inställningar.

I Figur 4 visas en detaljerad studie av lustgas i vattenfasen under luftningscyklerna i de olika driftlägena med olika pH-börvärde. Under luftning (DO = 2 mg/L) avges lustgas till luften och koncentrationen i vattnet minskar. Under blandningsfasen (DO = 0 mg/L) bildas lustgas och reduceras delvis i vattenfasen. Vid pH 6,6 visar N_2O-N (aq) -kurvan en ökande trend under blandning medan vid pH 7,6 ökar koncentrationen N_2O i vattenfasen först, för att sedan minska. Figuren visar också lägre totala utsläpp (kg N_2O/d) för pH 7,6.



Figur 4. Mätdata för syre, lustgas i vattenfas och processluft under tre luftningscykler (varje cykel är 1h). Syrehalter i vattnet (mgO2/L) visas med prickar, utsläppt lustgas (kgN2O/d) visas med en röd linje och lustgas i vatten (mg N2Oaq/L) visas med en blå linje. Tre representativa timmar visas för en representativ dag från varje fas (Kanders et al., 2018).

Koncentrationerna i vattnet speglar nettoproduktionen av lustgas, även om produktionen kan vara högre vid tidpunkten då det kan förekomma en samtidig förbrukning av N_2O som förekommer i biofilmen. I en studie av Eldyasti et al. (2014) visade att en tjockare biofilm kan bidra till lägre N_2O-utsläpp än en tunnare biofilm. N_2O kan ackumuleras i vattnet när det är obalans mellan produktion och förbrukning av N_2O, oavsett om det produceras i biofilmen eller i vattenfasen. Denitrifikation ($NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$), som börjar ske under anoxiska faser, styrs av enzymerna NaR, NiR, NoR och N2OR, där N2OR är den mest pH-känsliga (Schneider, 2013). pH-värde optimalt för N2OR ligger i intervallet 8,0 - 9,5 (Pauleta et al., 2013) vilket indikerar att högre pH skulle öka omvandlingen av N_2O till N_2. Resultaten från denna studie indikerar att mer lustgas reduceras via fullständig denitrifikation vid högre pH. Detta stämmer överens med en tidig publicering av denitrifikation i marken, vilket visade att denitrifikationen av N_2O starkt hämmades under neutralt pH (Wijler och Delwiche, 1954).

Dessa resultat är också i linje med slutsatserna från en modellstudie utförd av Wang et al. (2016). Den främsta bidragsgivaren till lustgas vid låg syrekoncentration (DO = 0,5 mg/L) i dessa typer av system är de heterotrofa bakterierna, medan AOB:erna är huvudbidragsgivaren vid högre syrekoncentrationer. Figur 4 visar produktion och reduktion av lustgas under den anoxiska fasen och de samtidiga utsläppen under den luftade fasen. Antagandet görs att ingen strippning av gas uppstår under blandning. Följaktligen är utsläppen under luftning summan av de två källorna: i) lustgas som produceras under luftning, och ii) lustgas bildad (men ej strippad) under den anoxiska fasen.

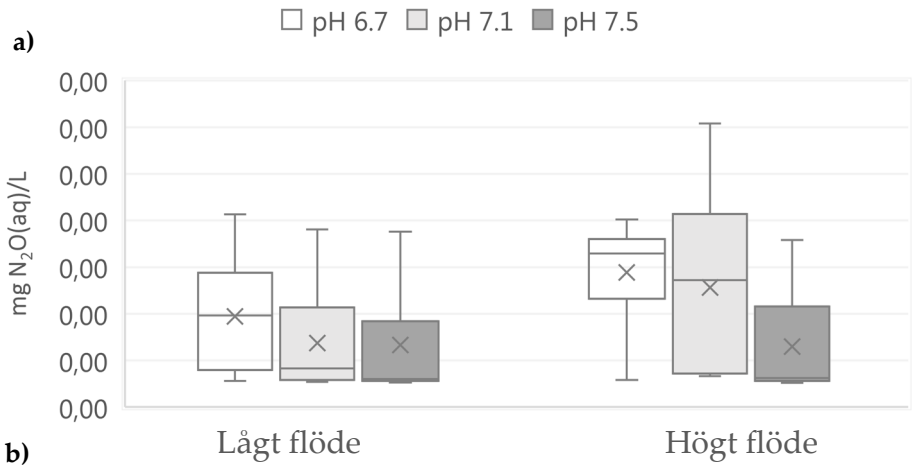
Många publikationer rapporterar att en stor del av utsläppen emitteras under de första minuterna av luftningsfasen. Detta kan vara ett resultat av inte bara en hög reaktionshastighet för oxidationsprocessen utan också på grund av ett stort bidrag av lustgas som produceras under oluftade perioder, som på grund av gasens löslighet i vatten stannar i vattenfasen. När luftningen börjar, strippas kväveoxiden av genom avdrivning. Detta mönster ses också i Figur 4, särskilt vid det lägre pH- börvärdet. Vid analys av Figur 4 bör det betonas att luftningstiden (50% av 60 minuter) och luftflödet är jämförbara mellan de jämförda timmarna.

När det gäller lustgasbildning under aeroba fasen kan inga slutsatser dras från denna studie. Tidigare har Law et al. (2011) visat att i ett partiellt nitritationssystem under aeroba förhållanden beror de höga bildningshastigheterna vid högre pH på högre tillgänglighet av substratet då NH_4^+ går mot NH_3, vilket är en indirekt effekt av pH. Vidare visade Li et al. (2015) de högsta bildningshastigheterna men lägre ackumuleringshastigheter vid högre pH. De föreslår att en kombination av hög DO och högt pH kan minska N_2O-ackumulationen.

Under den 48 dagar långa utvärderingen av pH-styrningen bidrog även ändringarna i luftningsstrategin, för att uppnå önskat pH, till en nitratackumulering. Ökningen av nitratkoncentrationen i vattnet kan potentiellt påverka slutsatserna från studien. Därför verifierades förändringarna i pH-börvärde med ett korttidstest. Efter processen hade stabiliserats och nitratproduktionen återvände till normala värden (NO_3/Nred <10%) gjordes en andra omgång med pH-justering. Erfarenhet från det första testet visade att svaret på utsläpp till ändrade pH-inställningar var relativt snabb. Därför upprätthölls varje börvärde i tre dagar, men eftersom det tog en dag för pH att stabiliseras vid det nya börvärdet användes endast data från de senare två dagarna för analys. Endast data från den anoxiska fasen presenteras här, men data som innehåller både anoxiska och aeroba faser visar samma trend. Tillflödet anpassades automatiskt till antingen lågt flöde (6 m^3/h) eller högt flöde (12 m^3/h) beroende på tillgången till avloppsvatten. Datasetet visas i Figur 5a som box-diagram, och skiljer de två olika flödena och de tre olika börvärdena. I

allmänhet visar data från den kortare studien lägre lustgaskoncentrationer jämfört med långtidsmätningarna (<0,35 mg N_2O/L).

a)



b)

Flöde	Låg			Hög		
pH-börvärde	6,7	7,1	7,5	6,7	7,1	7,5
Luftning (aerob)	33%	25%	25%	49%	38%	29%

Figur 5. Resultat från den korta pH-studien från 2018 i deammonifikationsläge. a) Boxdiagrammen visar datasetet från N_2O i vätskefasen (mg/L) under anoxfasen under 2 dagar med en repetition, totalt 4 dagar för varje börvärde. Boxens övre och nedre rader markerar första och tredje kvartilen; mittlinjen markerar medianen och korset markerar medelvärdet av datasetet. npH = 6,7 = 2162, npH = 7,1 = 2382, npH = 7,5 = 3070 för lågflödet och npH = 6,7 = 1430, npH = 7,1 = 1626, npH = 7,5 = 718 för högflödet. b) Genomsnittlig luftningstid under en timme för de olika pH-inställningarna och flödena. Tidpunkten för luftning regleras av PI-regulatorn med processens pH som insignal och% av tiden som luftas som utsignal.

Av dessa resultat kan man se att driftsättet med pH-börvärdet 7,5 visar statistiskt signifikant lägre N_2O-koncentrationer i vattenfasen än de andra börvärdena under anoxiska förhållanden vid båda flödesinställningarna. Anledningen till detta antas bero i huvudsak på två faktorer. För det första används kortare genomsnittliga luftningstider vid högre pH-börvärde (Figur 5b). Den genomsnittliga luftningstiden är ungefär 30 % kortare för det högsta börvärdet än för det lägsta. En kortare luftningstid innebär att det finns mindre tid att driva av lustgas till atmosfären. Vid jämförelse av medelvärdet för lustgaskoncentrationen, mellan det högsta och lägsta pH vid det höga flödet, är skillnaden ungefär 50 %, varför luftningstiden sannolikt inte är den enda orsaken till skillnaden. Vid det lägre flödet är jämförelsen inte särskilt informativ, eftersom de absoluta koncentrationerna närmar sig noll. Den andra faktorn för signifikanta lägre N_2O-koncentrationer vid pH-börvärdet 7,5 är det faktiska pH-värdet, vilket huvudsakligen är kopplat till den fullständiga eller ofullständiga denitrifikationen, som diskuterats tidigare.

N_2O-koncentrationerna i vattenfasen är högre vid högre belastning (flöde) än för den lägre belastningen. Detta är förväntat eftersom högre belastningar kan generera mer N_2O. Trots att belastningen fördubblades ökade dock lustgaskoncentrationen i vattenfasen endast med ungefär 30 %. Detta innebär att bildningsfaktorn (som är relaterad till belastningen) inte är lika i de två olika belastningsfallen.

Från modelleringssynpunkt har simuleringar visat hur pH-variation i vatten påverkar variationen av pH i biofilmen (Vangsgaard et al., 2013). Modeller har visat en större variation i biofilmen än i vattnet under intermittent luftning (Ma et al., 2017b). Detta indikerar att skillnaderna i pH i biofilm-miljön är ännu större än de inställda pH-värdena som mäts och regleras i vattenfasen.

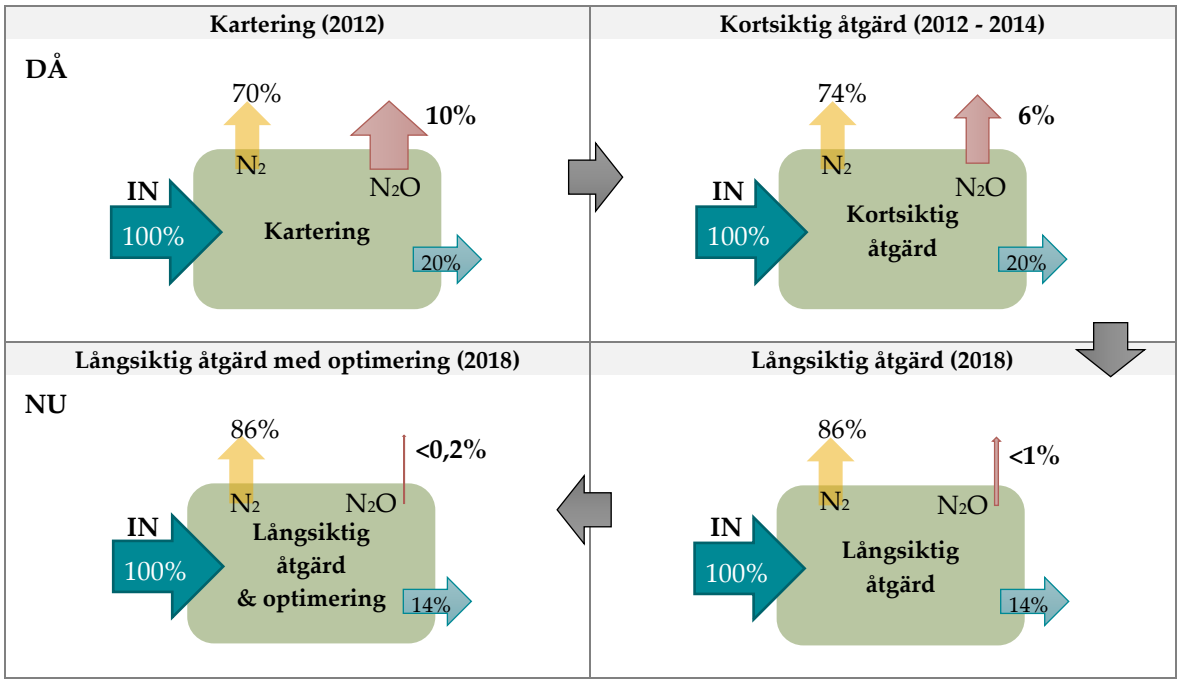
4.3 Minskning av lusgasutsläpp

Vid mätningar 2014, har kvävebelastningen i genomsnitt varit 299,4 kg per dygn i ingående vatten och 58,2 kg per dygn i utgående vatten från SBR. Detta gav att 5,2 % av ingående kväve omvandlades till lustgas, eller att 6,5 % av det kväve som renats bort omvandlas till lustgas. Jämfört med utsläppen år 2012 (efter driftsanpassningar för att minska lustgasutsläppen), så var dessa utsläpp något högre. Driftförhållandena 2014 har dock varit annorlunda än 2012 på grund av samtida försök med slamrecirkulering, vilket kan ha påverkat driften. Den processoptimering som implementerades 2012 kan till exempel bidragit till minskade utsläpp samtidigt som andra processändringar och relaterade effekter som till exempel syrebrist kan har orsakat ökade lustgasemissioner.

Det är därför också troligt att vissa förbättringar i processen skulle kunna gett ytterlige positiva effekter på lustgasemissionerna (d.v.s. minskade emissioner). Bland annat kunde de olika cykelfaserna i SBR:en bättre stämts av mot varandra, luftningssystemet skulle ha kunnat optimeras för att säkerställa att börvärden för syrehalten i processen kunde uppnåtts, och slamrecirkuleringen skulle ha kunnat begränsas till att endast ske under vissa cykelfaser.

En jämförelse mellan de båda mätperioderna 2012 och 2014, inklusive de höga lustgasemissionerna före driftsanpassningen 2012, visar på en minskning av totalemissioner på 37 kg lustgas per dygn 2012 till 16 kg lustgas per dygn 2014 (båda medelvärden över mätperioden). Detta motsvarar en reduktion av lustgasemissioner på 57 %.

Sett utifrån ett bredare perspektiv så var lustgasemissionerna fortfarande höga vid SBR-anläggningen trots dessa förändringar. För att uppnå målsättningen att minimera emissionerna implementerades därför deammonifikationsprocessen enligt rekommendationen från IVL 2012.



Figur 6. Förenklat schematisk redovisning av arbetet med att minska lustgasutsläppen genom implementering av olika åtgärder. Flödesbalansen baseras på medelvärden under olika mätperioder för lustgasemissioner och kväveflöden in och ut från reningsprocessen.

Figur 6 visar att en minskning av lusgasutsläpp, på inget sätt har påverkat kvävereningseffektiviteten även om de olika testerna med pH-styrning visar på varierande resultat (Tabell 1). Tvärtemot kunde driftläget efter ombyggnad av N/DN-processen i SBR till deammonifikation med MBBR visa på den bästa reningseffektiviteten, samtidigt som lusgasutsläppen var minimala. Angiven mängd kvävgas är framräknad från massbalansen över reningsprocessen.

5 Slutsatser

Biologisk kväverening vid kommunala reningsverk kan ge upphov till stora utsläpp av lustgas (N_2O). Ett sätt att minimera lustgasemissioner vid rejektvattenbehandling är att använda deammonifikationsprocessen vilket inkluderar nitritations- och anammoxprocessen. Användning av anammoxprocessen innebär att endast hälften av ammonium måste oxideras till nitrit, vilket sparar 60 % av energibehovet för luftning jämfört med konventionell nitrifikation och denitrifikation. Processen kan också sänka utsläppen av lustgas (N_2O) eftersom ammoniumoxidation står för huvuddelen av kvävedioxidutsläppen i en sådan process.

Resultaten från fullskaledrift för rejektvattenbehandling med två olika driftstekniker (N/DN och deammonifikation) vid Slottshagen reningsverk visar en lägre emission av lustgas för deammonifikationsprocessen. Detta kan kopplas till den lägre matningshastigheten, lägre nitritkoncentrationer i vattenfasen samt en lägre mängd ammonium omvandlad av ammoniumoxiderande bakterier (AOB) under deammonifikationen.

Ytterligare optimering visar att ett högre pH-börvärde under deammonifikationen resulterade i ännu lägre utsläpp. En detaljerad studie av luftningscyklerna avslöjar att N_2O i vattenfas huvudsakligen bildas under omrörningsfasen vid ett lägre pH, vilket resulterar i högre koncentration under luftning, medan vid högre pH sker både bildning och reduktion av lustgas. Detta resulterar i lägre lustgaskoncentration i vattnet under luftning, lägre lusgaskoncentrationer i processluften och därmed lägre totala utsläpp av lustgas från anläggningen.

Karteringen av lustgasutsläpp från rejektbehandlingsanläggningen vid Slottshagens reningsverk och implementeringen av de föreslagna åtgärdsstrategierna har medfört en signifikant minskning av klimatpåverkan från reningsprocessen. Den av IVL framtagna strategin omfattade en kortsiktig anpassning av processtyrning av N/DN-processen och en långsiktig processändring till deammonifikation med MBBR. Konkret har dessa åtgärder resulterat i:

- Signifikant lägre lustgasutsläpp i deammonifikationsprocessen (<1 % TN IN) jämfört med nitrifikations/denitrifikationsprocessen (10 % TN IN) med bibehållen reningsgrad av totalkväve.
- Genom att öka processens pH-börvärde i deammonifikationsprocessen minskade utsläppen till så låga värden som 0,14 % TN IN.

Även om det i det här fallet föreslogs en viss styrningsändring som kortsiktig åtgärd och ombyggnad till en deammonifikation (nitritation/anammox) med MBBR som långsiktig åtgärd så kan det finnas flera åtgärdsstrategier än dessa. Det viktigaste momentet i en framgångsrik reducering av växthusgasutsläpp är kunskapen om situationen och viljan till förändringar. Nodra AB har varit drivande i dessa frågor och trots överraskande höga lusgasutsläpp som upptäcktes vid karteringen kontinuerligt jobbat med att reducera dessa med hjälp av extern expertis.

6 Referenser

Baresel, C., Andersson, S., Yang, J., Andersen, M.H., 2016. Comparison of nitrous oxide (N2O) emissions calculations at a Swedish wastewater treatment plant based on water concentrations versus off-gas concentrations. Adv. Clim. Chang. Res. 7, 185–191. doi:10.1016/j.accre.2016.09.001

Baresel, C., Tjus, K., Ek, M., Bergström, R. 2014. Utsläppsmätningar för uppföljning av lustgasutsläpp från rejektvattenbehandling vid Slottshagen reningsverk. Rapport U4927, IVL Svenska Miljöinstitutet.

Domingo-Félez, C., Mutlu, A.G., Jensen, M.M., Smets, B.F., 2014. Aeration strategies to mitigate nitrous oxide emissions from single-stage nitritation/anammox reactors. Environ. Sci. Technol. 48, 8679–8687. https://doi.org/10.1021/es501819n

Eldyasti, A., Nakhla, G., Zhu, J., 2014. Influence of biofilm thickness on itrous oxide (N2O) emissions from denitrifying fluidized bed bioreactors (DFBBRs). J. Biotechnol. 194, 281–290. https://doi.org/htto://dxdoi.org/10.1016/j.jbiotec.2014.10.008

Jönsson, H., Junestedt, C., Willén, A., Yang, J., Tjus, K., Baresel, C., Rodhe, L., Trela, J., Pell, M., Andersson, S. 2015. Minska utsläpp av växthusgaser från rening av avlopp och hantering av avloppsslam. SVU-rapport 2015-02. Svenskt Vatten.

Kanders, L., Yang, J-J., Baresel, C., Zambrano, J. 2019. Full-scale comparison of N2O emissions from SBR N/DN operation versus one-stage deammonification MBBR treating reject water – and optimization with pH set-point. Water Science and Technology, under review.

Kanders, L., Yang, J-J., Bornold, N., Baresel, C., Zambrano, J. 2018. Full-Scale Comparison of Nitrous Oxide Emissions with SBR N/DN Operation versus One-Stage Deammonification MBBR Treating Reject Water. IWA Nutrient Removal and Recovery Conference, Australia, 18-21 November 2018.

Law, Y., Ni, B.J., Lant, P., Yuan, Z., 2012. N2O production rate of an enriched ammonia-oxidising bacteria culture exponentially correlates to its ammonia oxidation rate. Water Res. 46, 3409–3419. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.043

Law, Y., Lant, P., Yuan, Z. 2011. The effect of pH on N2O production under aerobic conditions in a partial nitritation system. Water Res. 45, 5934–5944. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.055

Li, P., Wang, S., Peng, Y., Liu, Y., He, J., 2015. The synergistic effects of dissolved oxygen and pH on N2O production in biological domestic wastewater under nitrifying conditions. Environ. Technol. 36, 1623–1631. https://doi.org/https://doi.org/10.1080/09593330.2014.1002862

Ma, C., Jensen, M. M., Smets, B. F., and Thamdrup, B. 2017a. Pathways and Controls of N2O Production in Nitritation-Anammox Biomass. Environmental Science and Technology, 51(16), 8981–8991. DOI: 10.1021/acs.est.7b01225

Ma, Y., Domingo-Félez, C., Plósz, B.G., Smets, B.F., 2017b. Intermittent Aeration Suppresses Nitrite-Oxidizing Bacteria in Membrane-Aerated Biofilms: A Model-Based Explanation. Environ. Sci. Technol. 51, 6146–6155. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00463

Massara, T.M., Malamis, S., Guisasola, A., Baeza, J.A., Noutsopoulos, C., Katsou, E., 2017. A review on nitrous oxide (N2O) emissions during biological nutrient removal from municipal wastewater and sludge reject water. Sci. Total Environ. 596–597, 106–123. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.191

Park, K.Y., Inamori, Y., Mizuochi, M., Ahn, K.H., 2000. Emission and control of nitrous oxide from a biological wastewater treatment system with intermittent aeration. J Biosci Bioeng 90, 247–252. https://doi.org/S1389-1723(00)80077-8

Pauleta, S.R., Dell'Acqua, S., Moura, I., 2013. Nitrous oxide reductase. Coord. Chem. Rev. 257, 332–349. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.05.026

Schneider, Y., Beier, M., Rosenwinkel, K.H., 2013. Nitrous oxide formation during nitritation and nitrification of high-strength wastewater. Water Sci. Technol. 67, 2494–2502. https://doi.org/10.2166/wst.2013.144

Stenström, F., Tjus, K., & la Cour Jansen, J. (2013). Oxygen-induced dynamics of nitrous oxide in water and off-gas during the treatment of digester supernatant. doi: 10.2166/wst.2013.558

Wang, Q., Ni, B.J., Lemaire, R., Hao, X., Yuan, Z., 2016. Modeling of Nitrous Oxide Production from Nitritation Reactors Treating Real Anaerobic Digestion Liquor. Sci. Rep. 6, 1–8. https://doi.org/10.1038/srep25336

Wijler, J., Delwiche, C.C., 1954. Investigations on the denitrifying process in soil. Plant Soil 5, 155–169. https://doi.org/10.1007/BF01343848

IVL Svenska Miljöinstitutet AB // Box 210 60 // 100 31 Stockholm
Tel 010-788 65 00 // www.ivl.se