

# Oversikt over metoder for fjerning av nitrogen

Av Hallvard Ødegaard

Hallvard Ødegaard er dosent ved Institutt for vassbygging, NTH. Han er siv.ing. (bygg) NTH, 1969 og dr.ing., NTH, 1975.

## Innledning

Nitrogenforbindelser kan være ønskelig å fjerne både fra drikkevann og avløpsvann.

I naturlige vannforekomster som skal benyttes som drikkevann anbefaler WHO (europeisk standard) at nitrattinnholdet bør være under 50 mg  $\text{NO}_3\text{-N/l}$  (11,3 mg N/l). Hovedbegrunnelsen for denne grenseverdien ligger i faren for sykdommen methemoglobinemi, en blodsykdom som særlig kan forekomme hos spedbarn.

I sterkt belastede vannforekomster og i grunnvann kan ammoniumkonsentrasjonene være høye, noe som både kan medføre et høyt klorforbruk ved desinfeksjon og lukt og smaksproblemer på vannet.

I Norge er normalt både nitrat- og ammoniumkonsentrasjonene i naturlige vannforekomster lave. SIFF har også anbefalt lave grenseverdier, 2,5 mg  $\text{NO}_3\text{-N/l}$ , 0,05  $\text{NO}_2\text{-N/l}$  og 0,8 mg  $\text{NH}_4\text{-N/l}$ .

Motivet for å fjerne nitrogen fra avløpsvann (hvor mesteparten av nitrogenet foreligger som ammonium) er enten at man vil hindre en nitrogenbetinget eutrofieringsutvikling eller at man ønsker å redusere nitrattinnholdet i naturlige vannforekomster som både benyttes som resipient og som drikkevannskilde.

I det følgende skal det gies en oversikt over prinsippet for de aktuelle nitrogenfjerningsmetoder.

De aktuelle metoder er:

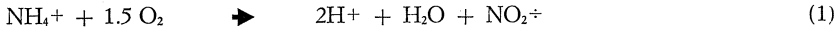
1. Biologisk nitrifikasjon og denitrifikasjon
2. Ammoniakkavdrivning
3. Brekkpunktklorering
4. Ionebytting.

## Nitrifikasjon/denitrifikasjon

Nitrifikasjon er betegnelsen på den biologiske prosess hvor ammonium oksyderes bakterielt til nitritt og videre til nitrat. Denne oksydasjonen skjer hovedsakelig ved hjelp av to autotrofe bakteriergrupper, Nitrosomonas og Nitrobacter, dersom det organiske stoffinnhold i vannet er så lavt at disse eutrotrofe bakteriene kan dominere over de heterotrofe og skaffe seg energi for vekst ved å oksydere uorganiske nitrogenforbindelser.

De støkiometriske reaksjonene for nitrifikasjonsprosessen kan skrives:

### Nitrosomonas



### Nitrobacter



Reaksjon (1) frigjør 58—84 kcal pr. mol og reaksjon (2) 15.4—20.9 kcal pr. mol /1/, energi som brukes til vekst.

Disse oksydasjonsprosessene vil skje ute i naturen, og derfor forekommer nitrogen i naturlige vannforekomster hovedsakelig som nitrat. Dersom vi slipper ut ammoniumrikt avløpsvann, vil dette, som ligningene viser, medføre et oksygenforbruk tilsvarende det heterotrofe organismer bruker for å oksydere organisk stoff, som vi gjerne måler som biokjemisk oksygenforbruk, BOF).

Støkiometrisk kan vi beregne at totalt oksygenforbruk for reaksjon (1) og (2) er 4.33 mg O<sub>2</sub> pr. mg NH<sub>4</sub>-N som blir oksydert. Et avløpsvann med 25 mg NH<sub>4</sub>-N/l som slippes ut genererer altså et oksygenforbruk som er like stort som et avløpsvann med et biokjemisk oksygenforbruk på ca. 100 mg O<sub>2</sub>/l. Vi har ikke noe krav om nitrifikasjon av avløpsvann fra kloakkrensingsanlegg i Norge, men det vil fremgå av dette at et slikt krav bør stilles ved utslipp til oksygen-svake resipienter.

For å oppnå nitrifikasjon i rensingsanlegg må dette være så lavt belastet at de heterotrofe bakterier har redusert organisk stoff så mye at de autotrofe får dominere og formere seg. I kloakkrensingsanlegg vil man vanligvis finne at full nitrifikasjon oppnåes når den løste BOF<sub>7</sub>-konsentrasjonen er bragt ned under 10 mg O<sub>2</sub>/l. I aktivslamanlegg krever dette vanligvis en slamalder på mer enn 10 døgn, eller en slambelastning under 0.15 kg BOF<sub>7</sub>/kg

SS · d. I biorotoranlegg krever nitrifikasjon en belastning mindre enn 0.075 BOF<sub>7</sub>/m<sup>2</sup> · d.

Nitrifikasjonsbakteriene forlanger et oksygeninnhold i vannet på minst 2 mg O<sub>2</sub>/l og en pH i området 6—9 (optimalt ca. 8.5). Prosessen er, som alle biologiske prosesser, temperaturavhengig og foregår optimalt ved 28—30°C. I rensingsanlegg foregår selvsagt nitrifikasjonen ved lavere temperaturer, men da med redusert reaksjonshastighet i forhold til den maksimale.

Nitrifikasjonsprosessene forbruker alkalitet, 0.143 m ekv./ mg NH<sub>4</sub>-N oksydert. Dette er et forhold man må være særlig oppmerksom på dersom kjemisk felling (som krever en bestemt pH) etableres ved rensingsanlegget.

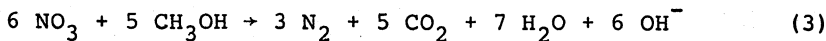
Denitrifikasjon er en biologisk reduksjonsprosess som overfører nitrat/nitritt til nitrogen under anaerobe forhold. Sluttproduktet er vanligvis molekylært nitrogen (N<sub>2</sub>), men kan også være nitrogenoksyd (NO) eller dinitrogenoksyd (N<sub>2</sub>O). Nitrogengass er kjemisk meget inaktiv og lite løselig i vann slik at den unnviker til atmosfæren.

En mengde bakterier kan foreta denitrifisering, som f.eks. artene *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Micrococcus* og *Pseudomonas*. Disse er det rikelig av i vanlig kloakk og i jordsmonnet.

Bakteriene utfører denitrifikasjonen ved såkalt nitratdissimilasjon, dvs. at nitrat erstatter oksygen i åndingsprosessen under fravær av oksygen.

For å kunne leve, trenger bakteriene en karbonkilde. Forutsetningen for den forutgående nitrifikasjon var imidlertid at konsentrasjonen av biologisk nedbrytbar organisk stoff i vannet var bragt ned til meget lave verdier.

Denitrifikasjonsprosessen er derfor avhengig av at en karbonkilde tilsettes. Vanligvis benyttes metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). I et slikt tilfelle, kan totalreaksjonen for denitrifikasjonen skrives:



Nitrogen er elektron-akseptor og karbon elektron-donor.

Metanol-forbruket og biomasseproduksjonen ved denitrifikasjonen kan bestemmes ut fra følgende ligninger:

Metanolforbruk ( $C_m$ , mg/l)

$$C_m = 2.47 \text{NO}_3^- - \text{N} + 1.53 \text{NO}_2^- - \text{N} + 0.87 \text{DO} \quad (4)$$

Biomasseproduksjonen ( $C_b$ , mg/l)

$$C_b = 0.53 \text{NO}_3^- - \text{N} + 0.32 \text{NO}_2^- - \text{N} + 0.19 \text{DO} \quad (5)$$

$\text{NO}_3^- - \text{N}$  = initiell nitrat-konsentrasjonen, mg/l

$\text{NO}_2^- - \text{N}$  = » nitritt-konsentrasjon, mg/l

DO = » initiell oksygenkonsentrasjon, mg/l

Vanligvis benyttes et metanol/nitrat-N-forhold på ca. 3 for å sikre full denitrifikasjon.

Metanol-prisen har steget betydelig de senere år, og man har derfor prøvet å finne andre karbonkilder (f.eks. bryggeriavfall, avfall fra stivelse- og sukkerproduksjon, metangass fra anaerobe råtnetanker osv.). Råtkloakken selv kan imidlertid sies å være det mest interessante alternativ til metanol som karbonkilde. Dette er brukt i den prosess som er foreslått etter forsøk med nitrogenfjerning ved Institutt for vassbygging, NTH. /2/.

Denitrifikasjonsprosessen hemmes sterkt av tilstedeværelse av oksygen som en følge av at nitratdissimilasjonen går langsommere enn aerob respirasjon. I forsøk med denitrifikasjon i biofilmanlegg, har

man imidlertid funnet at absolutt anaerobe forhold i vannfasen ikke er nødvendig.

Denitrifikasjonen foregår best ved  $\text{pH} = 7-7,5$  og ligning (3) foran viser at i motsetning til ved nitrifikasjonsprosessen så produseres alkalitet (0,071 m ekv. pr. mg  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  redusert) ved denitrifikasjon.

Anlegg for biologisk fjerning av nitrogen vil altså på avløpssiden bestå av to trinn, ett for nitrifikasjon og ett for denitrifikasjon, mens man på drikkevannssiden selvsagt bare trenger denitrifikasjonssteget siden nitrogenet vanligvis allerede foreligger på nitrat form.

På avløpssiden kan nitrifikasjon oppnås ved alle de tradisjonelle biologiske prosesser bare belastningen er lav nok. Vi skal her derfor konsentrere oss om

utformingen av denitrifikasjonsenheten. Følgende enheter har blitt benyttet:

1. Tank med suspendert (tilsvarende aktivslam, men uten lufttilførsel) med omrører for å holde slammet i suspensjon.
2. Anaerob dam.
3. Dykket biologisk filter.
4. Dykket biorotor.
5. Fluidized bed.

Den tradisjonelle oppbygning av et anlegg basert på suspenderte kulturer er vist i figur 1.

I fig. 1 har man skilt organisk stoff — nedbrytningen og nitrifikasjonen for å optimalisere forholdene for nitrifikasjonsbakteriene.

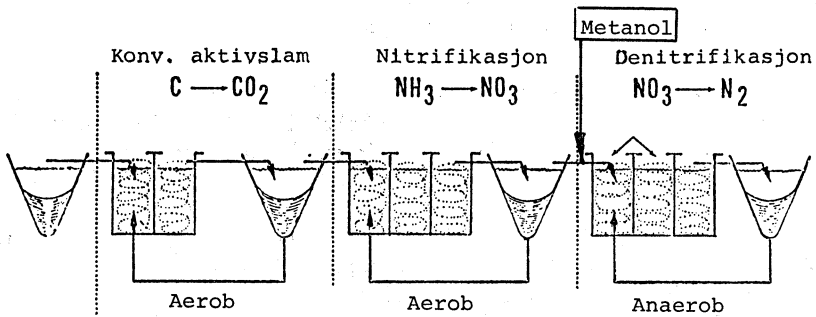
Selvsagt kan steg 1 og 2 slås sammen, men dette kompliserer styringen av nitrifikasjonsprosessen.

Denitrifikasjonsenheten kan selvsagt bestå av en av de andre denitrifikasjonsreaktorene nevnt ovenfor.

Som tidligere nevnt, er man interessert i å erstatte metanoltilsetning med en billigere karbonkilde. Den billigste er råkloakken selv.

Råkloakken er utnyttet i den såkalte Bardenpho-prosessen /3/, se flyteskjema figur 2.

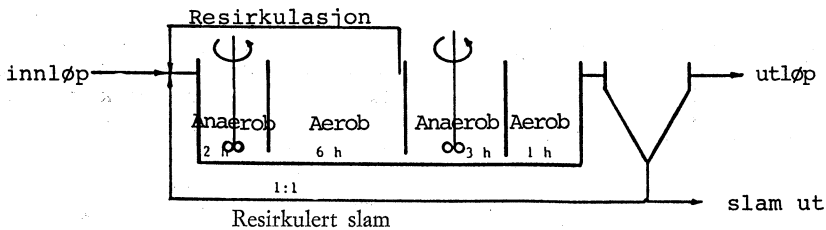
Hovedpoenget er her at nitrifisert avløpsvann resirkuleres til en anaerob tank som er plassert foran nitrifikasjonsenheten hvor råkloakk kan fungere som karbonkilde. Denitrifikasjonsgraden økes ved å gjenta anaerob/aerob-sekvensen før slamseparasjon.



Figur 1. Tre-steps prosess for nitrogenfjerning med suspenderte kulturer.

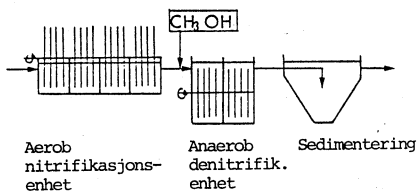
Biomasseproduksjonen ved denitrifikasjon er meget lav, og dersom et denitrifikasjonssystem basert på en biofilterprosess (biofilter, biorotor, fluidized bed) benyttes, kan man ofte utelate sluttseparasjonssteg eller benytte et sandfilter for dette.

Biorotoren egner seg særlig godt for å oppnå nitrifikasjon fordi man ikke behøver resirkulasjon slik at nitrifikasjonsbakteriene ikke influeres av konkurranse med heterotrofe bakterier. De vil simpelthen ta over på biorotorflaten når de heterotrofe gir opp.



Figur 2. Bardenpho-prosessen for suspenderte kulturer.

Det tradisjonelle nitrogenfjerningsystem ved bruk av biorotorer er vist i figur 3.

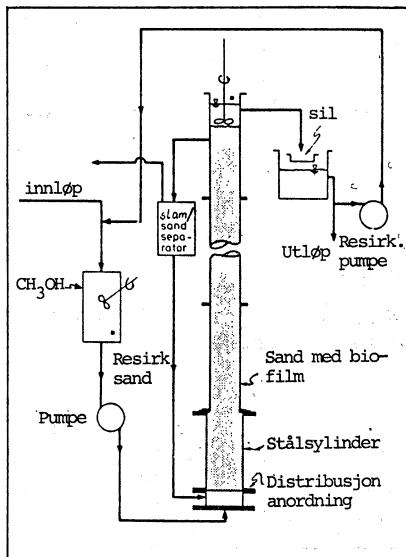


Figur 3. Normal oppbygning av biorotoranlegg for nitrogenfjerning.

Imidlertid kan man også ved biorotorer unngå bruk av metanol ved hjelp av resirkulering, en prosess som forsøk ved NTH har vist kan gi mange fordeler /2/.

Det mest lovende system, hva angår optimal prosesseteknikk, er bruk av fluidized bed (for så vidt både for nitrifikasjon og denitrifikasjon). Prinsippet for en denitrifikasjonskolonne med fluidized bed er vist i figur 4.

Poenget med fluidized bed er at biofilmoverflaten blir enorm, slik at biomasse pr. volumenhet, og dermed nedbrytningshastigheten pr. tidsenhet blir langt større enn ved de andre reaktorene. Forøvrig er bruk av fluidized bed på forsøksstadiet, men de mange økonomiske fordeler denne reaktoren gir, gjør det sannsynlig at denne reaktortypen vil være svært aktuell i fremtiden.

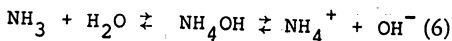


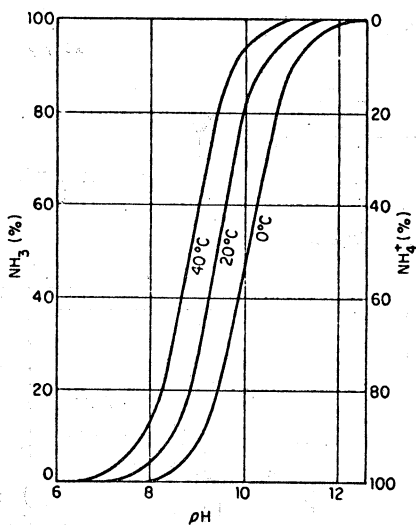
Figur 4.

Prinsippet for fluidized bed reaktor.

### Ammoniakk-avdrivning

Som nevnt foreligger nitrogen i avløpsvann hovedsakelig som ammonium. Likevektslikningen for ammonium i vann er:





Figur 5.

Innflytelse av pH og temperatur på ammoniaklikevekten.

Som fig. 5 viser er likevekten ved  $\text{pH} > 11$  fullstendig skjøvet over mot venstre. For å kunne avdrive ammonium må selsagt forbindelsen foreligge på gassform. Prosessen består derfor i pH-heving til  $\text{pH} > 11$  og deretter avdrivning, vanligvis med luft.

Avdrivningen kan skje ved:

- a. At luftbobler blåses inn i vann
- b. At vannet overføres på dråpeform som bringes i kontakt med luft.

Det siste er mest effektivt, og mest benyttet. Den prinsipielle oppbygning av et anlegg for ammoniakk-avdrivning er derfor vanligvis oppbygget som vist i figur 6.

I og med at  $\text{pH} > 11$  kreves, er det vanlig at ammoniakkavdrivningsanlegg etterfølger anlegg for kjemisk felling av fosfor med kalk som krever samme høye pH.

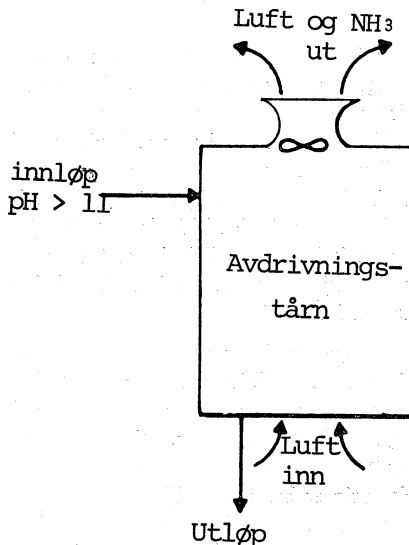
Ammoniakk-avdrivning er tilsynelatende en meget enkel og tilforlatelig prosess. Den har imidlertid knyttet til seg en rekke ulemper.

#### 1. Høyt luftforbruk.

Idet ammoniakk har stor løselighet i vann kreves store luftmengder. For å oppnå 90% nitrogenfjerning, kreves ved 20°C ca. 3 m<sup>3</sup> luft pr. l. vann som behandles.

#### 2. Driftsproblemer i avdrivningstårnet.

Det er særlig to driftsproblem som har vært fremtredende, nemlig utfelling av CaCO<sub>3</sub> i avdrivningstårnet og isdannelse i tårnet ved lave temperaturer.



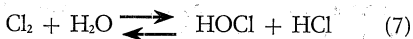
Figur 6.

Prinsippet for ammoniakkavdrivning.

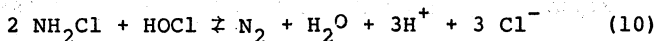
Et annet forhold det også selvsagt må taes hensyn til ved ammoniakkavdrivning, er at ammoniakken i den avdrevne lufta kan løses igjen i regndråper og falle ned igjen i nedslagsfeltet til det vassdraget man renses for. Det vil derfor normalt være behov for et gassrensutstyr (regenerering av ammonium) som fordyrer prosessen ytterligere.

### Brekkpunktklorering

Når klor løses i vann, hydrolyserer klor-gassen til underklor-syrling etter reaksjonen:



Ved  $3 \leq \text{pH} \leq 7$  vil klor i vann hovedsakelig forekomme som underklor-syrling.



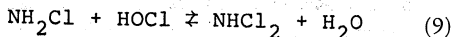
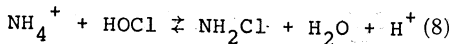
Dette skjer i fase 2 på fig. 7.

Støkiometrisk vil denne reaksjonen være fullstendig ved et  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{-N}$  vektforhold på 7.6. Vi har da nådd det såkalte brekkpunktet hvor både klor-konsentrasjonen og ammoniumkonsentrasjonen vil være på sitt laveste.

Doseres mer klor enn det som tilsvarer brekkpunktet, vil dette foreligge som fri restklor i vannet (område 3, fig. 7).

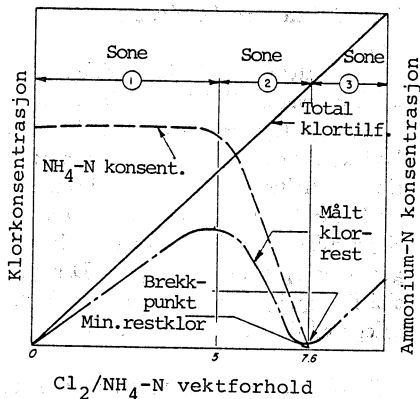
Klorering til brekkpunktet kan altså brukes som en metode for nitrogenfjerning fordi nitrogengassen som dannes ved brekkpunktet er lite løselig og vil unnvike.

Dersom vannet inneholder ammonium, vil HOCl reagere med ammonium og danne kloramin. Som eksempel viser reaksjon (8) og (9) dannelsen av monokloramin ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) og dikloramin ( $\text{NHCl}_2$ ).



Dersom man til et ammoniumrikt vann (f.eks. kommunalt avløpsvann) tilsetter økende mengder klor og registrer rest-konsentrasjonen av fri klor og ammonium-konsentrasjon, får vi et bilde som vist i figur 7.

Opp til et klor/ammonium vektforhold på 5 dannes kloraminer (område 1, fig. 7). Deretter oksydes kloraminene til nitrogengass som kan eksemplifiseres ved reaksjonen:

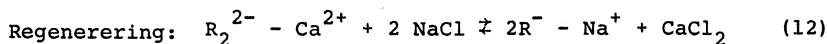
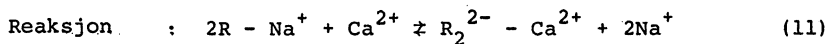


Figur 7. Brekkpunktklorering.

I praksis viser det seg ofte at man må dosere klor tilsvarende et  $\text{Cl}_2/\text{NH}_4\text{-N}$  vektforhold på 8—10. Dette skyldes hovedsakelig at vannet ofte inneholder organisk stoff som blir kjemisk oksydert av klor før kloraminer dannes.

Optimal pH for brekkpunktklorering er  $\text{pH} = 6\text{--}7$ , og metoden krever en nøyte pH-styring. Den største ulempe med metoden på avløpssiden er selvsagt at dersom nitid driftskontroll ikke utføres, kan utløpsvannet inneholde store  $\text{Cl}_2$ -konsentrasjoner som kan være toksiske for det akvatiske miljøet.

Videre kan man, dersom pH ikke er optimal, få dannet nitrogentriklorid som gir en sterk og ubehagelig klorlukt. Det er videre klart at brekkpunktklorering kan gi opphav til dannelse av klorerte hydrokarboner som kan ha helsemessig negativ betydning.



hvor R betegner den faste molekylstruktur.

Ionebytteren er i dette tilfellet mer selektiv overfor  $\text{Ca}^{++}$  enn  $\text{Na}^+$ . Ved regenerering tilføres NaCl. Ved den høye  $\text{Na}^+$ -konsentrasjonen mister ionebytteren sin selektivitet og  $\text{Na}^+$  bytter igjen plass med  $\text{Ca}^{++}$  som overføres til regenereringsvæsken som igjen eventuelt kan regenereres og brukes om igjen. Den prinsipielle oppbygningen av et ionebytteranlegg vil da være som i figur 8.

Problemet ved fjerning av nitrogenforbindelser har vært å finne frem til henholdsvis nitratselektive og ammoniumselektive ionebyttere.

Alkalitet forbrukes ved brekkpunktklorering, ca. 15 mg  $\text{CaCO}_3$  (0,3 m ekv.) pr. mg  $\text{NH}_4\text{-N}$  som reduseres.

### Ionebytting

Ionebytting er en prosess hvor ioner i vannet kan la seg bytte ut med andre ioner av samme ledning i et ionebyttermedium som vannet bringes i kontakt med. Ionebytting har blitt forsøkt både for fjerning av ammonium-ioner og nitrat-ioner. Vi sier at ionebytteren er kationisk når den har evne til å bytte ut kationer (f.eks.  $\text{NH}_4^+$ ) og anionisk når den kan bytte ut anioner (f.eks.  $\text{NO}_3^-$ ).

Selve ionebytteren består av enorme molekyler som har knyttet de utbyttable ionene løst til seg. Vi kan vise prinsippet for ionebytting med følgende ligninger som demonstrerer utbytting av kalsium med natrium.

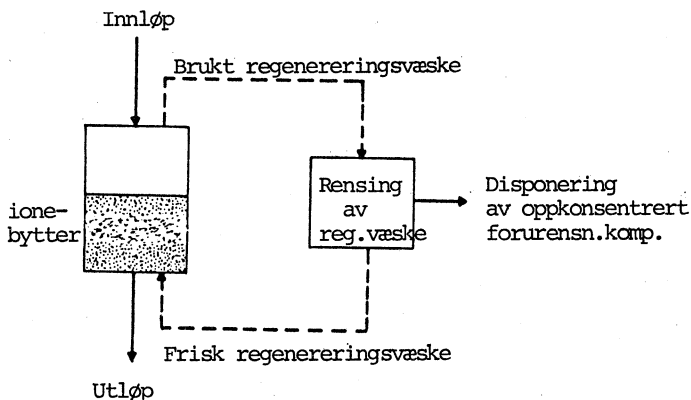
For fjerning av ammonium (normalt på avløpssiden) brukes et naturlig leirmine-ral, (zeolitt) med navnet clinoptilolitt. Ionebytteren regenereres med koksalt (NaCl).

For fjerning av nitrat (normalt på drikkevannssiden) brukes en syntetisk, sterkt basisk anionisk ionebytter som i en viss grad er nitratselektiv. Ionebytteren kan regenereres med NaOH evt. NaCl.

### Fjerning av nitrogen i avløpsvann

I avløpsvann forekommer nitrogen hovedsakelig som ammonium eller som organisk bundet nitrogen som overføres til ammonium ved biologisk nedbrytning.





Figur 8. *Prinsippet for ionebyttingsanlegg.*

Alle de nevnte metoder har vært forsøkt på avløpssiden, men 10 års erfaring med de ulike metodene har nok vist at biologisk nitrifikasjon/denitrifikasjon er den prosess man setter størst lit til i fremtiden, og som også mest naturlig vil bli benyttet i Norge. Dette skyldes:

1. Prosesseteknologien for biologiske nitrogenfjerningsystemer begynner å bli vel etablert og forbedres stadig.
2. Man har ofte et biologisk trinn i renseanlegget fra før som kan drives med nitrifikasjon. Nitrogenfjerning ved denitrifikasjon vil da bli billigere enn ved de øvrige metoder.
3. Ammoniumstripping vil sannsynligvis skape store problemer med ising i norsk vinterklima. Når regenerering av ammoniakk i avdrivningsgass må etableres, vil dette dessuten bli en kostbar metode.
4. Prosesseteknologien når den gjelder ionebytting er ikke velutviklet. Selektiviteten av ammonium i de tilgjengelige

ionebyttere er ikke så god som ønskelig. På nåværende tidspunkt er prosessen meget kostbar.

5. Brekkpunktøklorering er en meget enkel prosess med lave investeringskostnader. Idet man her i landet normalt ikke klorerer avløpsvann, blir imidlertid driftskostnadene for prosessen høye, og prosessen krever en meget nitid driftsovervåking av velkvalifisert driftspersonale for å hindre utslipp av store klormengder og klorerte organiske forbindelser.

Når det gjelder fremtidig utvikling for nitrifikasjon/denitrifikasjonssystemer er undertegnede av den oppfatning at bruk av biofilterreaktorer (biorotor, dykket biofilter, fluidized bed) vil komme til å dominere i fremtiden både fordi prosessene i slike reaktorer er enklere å styre enn i systemer med suspenderte kulturer, og fordi enhetene kan gjøres mindre som en følge av høyere biomassekonsentrasjon og dermed reaksjonshastighet.

## Fjerning av nitrogen i drikkevann

Som nevnt tidligere, er høye nitrogenkonsentrasjoner normalt ikke noe problem her i landet. I enkelte jordbrukspåvirkede grunnvannsforsyninger kan imidlertid konsentrasjonene være høyere enn ønskelig.

For vann typer med moderat ammoniumbelastning vil brekkpunktklorering være den mest naturlige metode.

I belastede vannforekomster med høye nitratverdier, vil nitratsелеktiv ionebytting og biologisk denitrifikasjon være aktuelt. Forsøk med ionebytting har vært utført med hell ved Water Research Centre i

England. Problemet og størsteparten av kostnadene forbundet med metoden har sammenheng med disponeringen av brukt regenereringsvæske.

Ved det samme forskningsinstituttet anser man nå at ionebytting er mindre aktuell (spesielt av kostnadsårsaker) enn denitrifikasjon. Største forhåpninger har man nå til fjerning av nitrat ved denitrifikasjon i fluidized bed reaktorer. /4/.

Denitrifikasjon kan også oppnås i anaerobe sandfiltre og ved kunstig elvebredds infiltrasjon.

## LITTERATUR

- /1/ *Environmental Protection Agency*: Process Design Manual for Nitrogen Control. Office of Technology Transfer, Cincinnati, Ohio, 1975.
- /2/ *Ødegaard, H. og Rusten, B.*: Nitrogenfjerning i et anaerobt/aerobt biorotorsystem. VANN 1, 1980.
- /3/ *Barnard, J. L.*: Biological denitrification, Water Pollution Control, Vol. 72, No. 6, 1973.
- /4/ *Water Research Centre*: Biological removal of nitrate from river, Technical Report TR 98, 1978.