

Bromatreducering i den biologiska denitrifikationsprocessen

Påverkan av bromat och nitrat

VATTENFÖRSÖRJNINGS- OCH AVLOPPSTEKNIK | INSTITUTIONEN FÖR KEMITEKNIK, LTH | LUND UNIVERSITY
SANDRA FRANSSON | EXAMENSARBETE 2021





LUNDS UNIVERSITET
Lunds Tekniska Högskola
Institutionen för Kemiteknik
Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik

Bromatreducering i den biologiska denitrifikationsprocessen – påverkan av bromat och nitrat

av

Sandra Fransson

Examensarbete nr: 2021-07

Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik
Institutionen för kemiteknik
Lunds universitet

November 2021

Handledare: Michael Cimbritz
Biträdande handledare: Per Falås
Examinator: Åsa Davidsson

Bild på framsidan: Foto på biofilmsbärare (K1, AnoxKaldnes) av Sandra Fransson

Postadress

Box 124
221 00 Lund

Hemsida

www.vateknik.lth.se

Besöksadress

Naturvetarvägen 14

Telefon

046-222 82 85
046-222 00 00

Förord

Detta examensarbete är skrivet 2021, sista terminen på civilingenjörsutbildningen Ekosystemteknik på Lunds Tekniska Högskola med inriktning Vattenresurshantering. Arbetet är skrivet på avdelningen för Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik på Institutionen för kemiteknik.

Jag vill tacka mina handledare Michael Cimbritz och Per Falås för att ni väglett mig genom mitt examensarbete samt Åsa Davidsson som tagit sig tid att vara min examinator.

Summary

The interest of reducing micropollutants, such as pharmaceuticals, in wastewater has increased due to increased knowledge around the risk of releasing micropollutants and improved analysing methods. Ozonation is an advanced treatment method which has the potential of removing these substances and it is therefore of interest to implement the technology in wastewater treatment plants in Sweden and other countries. The drawback with ozonation is the produced biproducts. When ozonating water containing bromide, bromate is produced which is a substance classified as potentially carcinogenic to humans by WHO.

There are three ways of reducing bromate in the effluent from wastewater treatment plants using ozonation. Either by reducing the release of bromide at the source, reducing the formation of bromate at the ozonation or reducing bromate once formed from ozonation.

Previous studies show that bromate reduction is possible through denitrification. This report confirms that result and further shows that both biofilm carriers and activated sludge has the ability to reduce bromate when applied in the denitrification process. This report also confirms that the presence of nitrate inhibits this potential. It further investigates at what nitrate level bromate is reduced and how the amount of bromate affects the reaction rate. Some of the experiments were performed with a CSTR (completely stirred tank reactor) which simulates a real process better than a batch reactor.

The reaction rate constant for bromate reduction with activated sludge and biofilm carriers was quite similar. For example, the biological rate constant (k_{bio}) in a reactor with 1 mg bromate/l and carbon source was 0,58 l/(g*h) with biofilm carriers and 0,64 l/(g*h) with activated sludge. Both experiments with activated sludge and carriers indicated that the reaction rate was higher when adding carbon source and lower when nitrate was present. Furthermore, higher bromate concentrations resulted in lower reaction rate constants. Finally, when nitrate was present in levels below 2 mg/l the bromate reduction increased continuously with decreasing nitrate level resulting in a bromate reduction of >40% at nitrate levels below 1 mg/l. At nitrate levels below detection limit (<0,07 mg/l) the bromate reduction was high, 80%, while at nitrate levels above 2 mg/l the bromate reduction was low, 10-20%. These results were obtained in a CSTR with a hydraulic retention time of 2h.

Sammanfattning

Behovet av att rena avloppsvatten från mikroföroreningar, såsom läkemedelsrester, har uppmärksammats de senaste åren då analysmetoderna har förbättrats och kunskapen om riskerna kring utsläppen har ökat. Detta har ökat intresset för att implementera ozonering som ett avancerat reningssteg på avloppsreningsverk i Sverige och i andra länder. Vid ozonbehandling av avloppsvatten finns det en risk för bildning av oönskade transformations- och biprodukter. Detta kan leda till att ofarliga ämnen ombildas till farliga ämnen. Då bromid (Br^-) ozoneras bildas bromat (BrO_3^-) som enligt WHO är potentiellt cancerframkallande för människor. Bromat har också visats sig ha ekotoxiska effekter samt vara persistent i vattenmiljö.

Det finns tre sätt att minska bromatbildningen i avloppsreningsverk, antingen genom att minska ingående bromidkoncentration, minska bromatutbytet (och därmed bromidbildningen) i ozoneringen eller reducera bromat från avloppsvattnet innan det släpps ut.

Tidigare studier har visat att bromat kan reduceras genom denitrifikation. Denna rapport bekräftar detta och visar på att både aktivt slam och biofilmbärare har förmågan att reducera bildat bromat i en denitrifikationsprocess. De två metoderna hade relativt lika reduktionsförmåga där den biologiska hastighetskonstanten (k_{bio}) för reaktorn med 1 mg bromat/l och kolkälla för biofilmbärare var 0,58 l/(g*h) och för aktivt slam var 0,64 l/(g*h). Ökad bromathalt resulterade i minskade hastighetskonstanter. Denna rapport bekräftar även bilden av att nitrat verkar hämmande på bromatreduktionen.

Resultaten från experimenten visade att bromatreduceringen i en genomströmningsreaktor med en uppehållstid på 2h uppnådde 80% bromatreduktion vid nitratkoncentration under detektionsgränsen (<0,07 mg/l). Bromatreduktionen var >40% vid nitratkoncentrationer under 1 mg/l och minskade successivt upp till en nitratkoncentration på 2 mg/l. Vid nitrathalter över 2 mg/l så var bromatreduktionen begränsad, 10 - 20 %.

Innehållsförteckning

1	Bakgrund	1
1.1	Syfte/Problemställning.....	2
2	Litteratursammanställning	3
2.1	Förekomst	3
2.2	Toxicitet.....	3
2.2.1	Ekotoxicitet	4
2.3	Källkontroll av bromid.....	5
2.4	Bromatbildning vid ozonering	5
2.4.1	Mekanism och faktorer	5
2.4.2	Åtgärder för att minska bromatbildningen vid ozonering	7
2.5	Biologisk bromatreduktion	7
2.5.1	Reaktion	7
2.5.2	Bakteriekulturer	8
2.5.3	Process och tillämpning	9
2.6	Generell kinetik.....	9
2.7	Formler för satsvis reaktor och omblandad tankreaktor	10
3	Material och metod	13
3.1	Satsvisa försök	13
3.2	Kontinuerliga försök	14
3.3	Syntetiskt avloppsvatten	15
3.4	Mätningar och analysmetoder	15
4	Resultat och Diskussion	17
4.1	Satsvisa försök	17
4.2	Kontinuerliga försök	19
4.2.1	1 mg bromat/l & 0,1 mg bromat/l	19
4.2.2	10 mg bromat/l	22
5	Slutsatser.....	25
6	Framtida studier.....	27
7	Referenser.....	29

1 Bakgrund

Med Naturvårdsverkets konstaterande att det finns ett behov av avancerad rening av läkemedel och andra organiska mikroföroreningar (Naturvårdsverket 2017), ställs nya krav på Sveriges avloppsreningsverk. Tidigare resultat har visat att det är tekniskt möjligt att rena läkemedel och andra organiska mikroföroreningar antingen med ozon eller aktivt kol (Abegglen & Siegrist 2012). Jämförande studier med aktivt kol och ozon har visat likvärdig rening av ett stort antal organiska mikroföroreningar (Margot et al. 2013) men ofta till en lägre kostnad för ozon (Naturvårdsverket 2017).

Vid ozonbehandling av avloppsvatten finns det risk för bildning av oönskade transformationsprodukter och biprodukter. Ett av dessa ämnen är bromat (BrO_3^-) som bildas genom ozonering av bromid (Br^-). Bromat hittas vanligtvis inte i miljön och är klassat som potentiellt cancerogent för människor av WHO (WHO 2005). Detta kan utgöra ett hinder för att införa ozonering på reningsverk i full skala.

Avloppsvatten med mänsklig påverkan som innehåller bromat är exempelvis avloppsvatten som kommer från deponier och förbränningsanläggningar medan naturliga källor av bromid som hamnar i avloppsvattnet mestadels kommer från marina aerosoler (Soltermann et al. 2016). Schweiz är tillsammans med Tyskland de länder i Europa som har kommit längst med att implementera rening av läkemedelsrester i sina avloppsreningsverk och de har därmed kommit långt i sin forskning kring detta (Cimbritz et al. 2016). Därför återkommer Schweiz som referens i detta arbete.

Bromid i avloppsvattnet i Schweiz, som ligger i mitten av Europa utan kust, kommer framför allt från antropogena källor (Soltermann et al. 2016). Till skillnad från Schweiz så har Sverige kust och närheten till denna skulle kunna påverka koncentrationen av bromid i avloppsvattnet till följd av tillförsel av bromidrikt vatten från havet. Dell (2020) rapporterar att avloppsreningsverk i närheten av havet har registrerat bromathalter upp till 2 mg/l i avloppsvattnet. Utöver naturliga källor skulle även omkringliggande industrier kunna påverka koncentrationen av ämnet (Dell 2020).

I Schweiz rekommenderas att avloppsvatten med högre bromidhalter än 500 $\mu\text{g/l}$ inte bör ozoneras (Soltermann et al. 2016) och utan tillförlitliga reningsmetoder av bromat efter ozonering skulle detta riktvärde försvåra för flera kustnära reningsverk att införa ozonering som avancerad rening.

Det har dock visats att behandling av bromat med denitrifierande bärare kan minska bromatkoncentrationen och därmed möjliggöra behandling av avloppsvatten med ozonering trots höga bromidhalter (Dell 2020). Detta arbete utgör en fortsättning på Dells (2020) projekt och syftar till att undersöka potentialen av bromatreducering med denitrifikation vid förhållanden som är mer lika de som är på reningsverk idag. Det undersöks också om aktivt slam har samma effekt som biofilmsbärare. Den data och information som finns angående bromats toxikologiska egenskaper och effekter på människor och marin miljö sammanfattas också.

Flera frågor måste besvaras innan bromatreducering kan tillämpas i samband med avancerad rening. Bland annat behöver det undersökas i vilken utsträckning nitrat påverkar möjligheterna att reducera bromat i en denitrifikationsprocess. Detta arbete är en del av processen och syftar

till att undersöka hur denitrifikation skulle kunna vara en lösning på problemet med bildat bromat i avloppsvatten.

1.1 Syfte/Problemställning

Syftet med arbetet var att undersöka bromatreduktionen i biologiska denitrifikationsprocesser. Bromatreduktionen undersöktes med rörliga biofilmsbärare och aktivt slam, och framför allt med syftet att undersöka hur nitratkoncentrationen påverkar bromatreduktionen. För att uppfylla syftet formulerades följande frågeställningar:

- Kan både denitrifierande bärare och aktivt slam reducera bromat till bromid?
- Påverkas reduktionshastigheten av bromat av nitratkoncentrationen?
- Påverkas reduktionshastigheten av bromat av bromatkoncentrationen?

2 Litteratursammanställning

I detta kapitel presenteras litteratursammanställningen som ligger till grund för undersökningen. I kapitel 2.1 presenteras förekomsten av bromid och bromat och i kapitel 2.2 presenteras toxiciteten för bromat, både för människa och för den marina miljön. Sedan följer tre kapitel som presenterar tre sätt att minska bromatutsläpp från avloppsreningsverk: bromidminimering vid källan (se kapitel 2.3), minimering av bromatbildning vid ozonering (se kapitel 2.4) och bromatreduktion med denitrifierande biomassa (se kapitel 2.5). Sist presenteras den generella kinetiken för bromatreduktion av bakterier (se kapitel 2.6) samt formler för beräkning av bromatreduktion i en satsvis reaktor respektive genomströmningsreaktor (se kapitel 2.7).

2.1 Förekomst

Bromid förekommer naturligt tillsammans med klorid som har liknande fysiska egenskaper. I havsvatten förekommer bromid i koncentrationer kring 65 mg/l medan det i sötvatten har påträffats i koncentrationer från spårbarhetsnivåer upp till 0,5 mg/l (WHO 2011).

Bromat förekommer sällan naturligt. I dricksvatten är huvudsakliga källan till bromat ozonering av bromid där bromat har påträffats efter ozonering vid koncentrationer upp till 300 µg/l (WHO 2011). Bromat kan utöver bildning vid ozonering av bromid också bildas industriellt eller vid förbränningsanläggningar och deponier (Soltermann et al. 2017).

Kaliumbromat ($KBrO_3$) har historiskt använts som livsmedelstillsats i mjöl, bröd, behandling av korn för öltillverkning samt för att öka kvaliteten av fiskpasta i Japan. Andra användningsområden för bromat är textilfärgning med svavelfärg och i lösning som används vid permanentning till lockigt hår (WHO 2005). Även om man i Canada har förbjudit kaliumbromat som tillsats i mat så kan det förekomma som en förorening i processen när man producerar matförpackningar i papper. Det är också fortsatt tillåtet i USA att använda kaliumbromat som tillsats i mjöl och öltillverkning (Health Canada 2010).

Som oxidationsmedel tillsätts ofta bromat i fast form, vanligen som kaliumbromat eller natriumbromat ($NaBrO_3$). Bromat är lukt- och smaklös och är stabil när den väl är upplöst. Övriga egenskaper för bromatmolekylen är att den har låg flyktighet och adsorberas i väldigt liten omfattning i jord eller sediment (WHO 2005).

2.2 Toxicitet

Bromat är klassat av WHO som potentiellt cancerogent för människor. Med detta menas att det påvisats tillräckliga bevis för cancerogen effekt vid djurförsök, ofta gnagare, men inte tillräckliga bevis för att det är cancerogent för människor. Den främsta mekanismen som leder till cancer föreslås vara DNA reaktivitet (WHO 2005). I tabell 2.1 sammanfattas exempel på toxiska effekter som har uppträtt på gnagare vid djurförsök.

Tabell 2.1. Exempel på toxiska effekter som uppträtt på gnagare vid djurförsök vid akut, kort och lång bromatexponering (WHO 2005).

Typ av experiment (Exponeringsexempel)	Noterade effekter
<i>Akut (en hög dos)</i>	Död, njurrelaterade skador (tubulär nekros) innan död, diarré, förlamning och förändringar i njuren och njurrör.
<i>Kort exponering (2-13 veckor)</i>	Viktförlust hos manliga råttor och tecken på njur- och leverförgiftning.
<i>Lång exponering (60-110 veckor)</i>	Minskad överlevnad samt hämmad viktuppgång.

De toxiska effekter som faktiskt har påvisats för människor är ofta akuta effekter. Detta har ofta skett efter att en person av misstag fått i sig bromat, exempelvis barn som druckit permanentväska. Reversibla symptom på bromatintag kan vara illamående, buksmärter och blodbrist. Irreversibla symptom kan vara njursvikt och dövhet. Vid djurförsök har det visats att vid långtidsexponering så är det framförallt levern som drabbas (WHO 2005). Den rekommenderade dricksvattengränsen för bromat på 10 µg/l från WHO är relaterat till en ökad cancerisk på 10^{-4} , motsvarande ett cancerfall per 10 000 invånare. Ett lägre värde, som kan ses som hälsobaserat, är 2 µg/l och är relaterat till en ökad cancerisk på 10^{-5} . Sänks nivån, till 0,2 µg/l som är bland de lägsta detektionsgränserna, motsvarar det istället en cancerisk på 10^{-6} . Orsaken till att gränsvärdet är satt så högt som 10 µg/l är på grund av brist på tillgängliga analys- och behandlingsmetoder (WHO 2005). Detektionsgränsen kan som lägst komma ner i 0,2 µg/l (jonkromatografi med UV/visible absorbance detection) (WHO 2011).

Denna brist på analysmetoder visar sig inte minst i detta arbete då de undersökta bromathalterna vid analys av proverna på plats begränsades till en detektionsgräns på 70 µg/l samt till 2 µg/l då prover skickades iväg på analys. Därför användes en koncentration av bromat i försöken där det skulle vara möjligt att detektera koncentrationerna även efter reduktion av bromat.

2.2.1 Ekotoxicitet

Medan WHO har gränsvärden för bromat i dricksvatten som är baserade på toxicitet för människor så finns det motsvarande värden för andra organismer. I en rapport från Oekotoxentrum i Schweiz så är ett EQS (Environmental Quality Standard) för Schweiz, baserat på ekotoxikologiska studier på olika växter och djur i vattnet, föreslaget till 50 µg/l. Detta förslag är baserat på rekommendationer av årligt genomsnitt (som är baserat på kronisk toxicitetsdata (NOEC)) och maximal acceptabel koncentration (MAC) (som i sin tur är baserat på akut toxicitetsdata (LC_{50})). Gränsvärdet på 50 µg/l är dock satt för växter och djur i sötvatten (Oekotoxentrum 2015). Därmed skulle ett gränsvärde för kustnära reningsverk kunna vara annorlunda om det visar sig att exempelvis växter och djur i havet är mer eller mindre känsliga för utsläpp av bromat.

I en undersökning av bromat, med utgångspunkt från kaliumbromat, av Health Canada (2010) ses bromat inte som ett miljöhot. Detta baseras på en jämförelse mellan värden som hittas i miljön och uppskattade värden som ger en effekt i miljön. I samma rapport dras slutsatsen att bromat är beständigt och inneboende toxiskt för akvatiska organismer, men inte bioackumulativt enligt kriterier i Kanadas *Persistence and Bioaccumulation Regulations*. Toxiciteten för akvatiska organismer är uttryckt som generellt låg till medel även om mer känsliga organismer möjligtvis är mer påverkade (Health Canada 2010).

Det finns pågående marina ekotoxikologiska undersökningar i Öresundsregionen. Det har bland annat visat sig att ozonering i viss mängd ger en positiv effekt på vattenmiljön trots att bromat bildas då det är många andra mikroföroreningar som reduceras. Dock finns det stora osäkerheter i undersökningen och fler behöver göras för att få en säkrare utvärdering. I samma undersökning sattes PNEC för den marina miljön till 11 µg/l (CWPharma 2020).

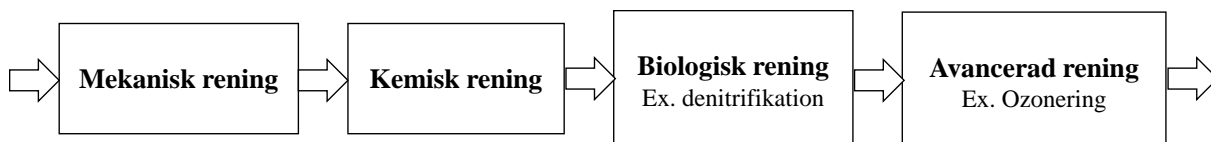
2.3 Källkontroll av bromid

Det första steget för att minska bromatbildningen på avloppsreningsverk med ozonering är att minimera ingående bromidhalt. Soltermann et al. (2017) visar att antropogena källor, som förbränningsanläggningar och deponier, till stor del bidrar till bromidkoncentrationen i avloppsvatten där dessa avloppsströmmar är närvarande. Därmed kan mängden av bromid i dessa avloppsströmmar påverka hur mycket bromat som bildas vid avloppsreningsverket vid ozonering (Soltermann et al. 2017). Dock är förutsättningarna för behandling vid källan begränsade vid den svenska kusten eftersom inläckande havsvatten och aerosoler från havet kan misstänkas ha en stor roll i ingående bromidkoncentration. Detta är både en naturlig och diffus källa medan det i Schweiz mestadels är antropogena punktkällor som bidrar till bromidkoncentrationen i avloppsvattnet.

Soltermann et al. påpekar att bromidminskning i avloppsvattnet genom fysiska eller kemiska tekniker är svårt och ineffektivt och därmed skulle det bästa vara att få bort källan helt (Soltermann et al. 2016). Detta är mer aktuellt för antropogena punktkällor som går att påverka till större grad än diffusa, naturliga bromidkällor.

2.4 Bromatbildning vid ozonering

Nästa steg i att minska utsläppet av bildat bromat från avloppsreningsverk är att minska bromatbildningen vid ozonering. Ozonering, som avancerad rening, ligger vanligtvis sist i reningsverksprocessen efter den mekaniska-, kemiska- och biologiska reningen (se figur 2.1) för att det reaktiva ozonet endast ska reagera med mikroföroreningarna och inte exempelvis kolföreningar.



Figur 2.1. Förenklad bild över reningsprocessen i ett avloppsreningsverk där ozonering som avancerad rening ligger sist i processen.

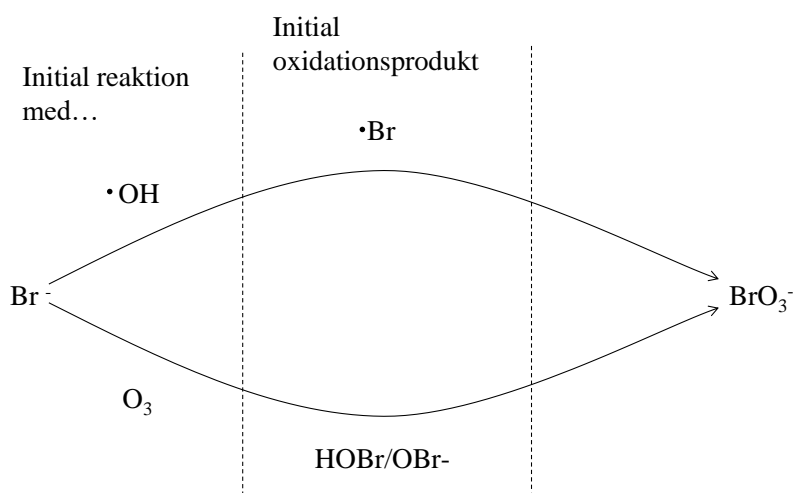
Som nämnts tidigare så finns det inga tecken på att bromat förekommer naturligt utan ämnet bildas exempelvis när bromid ozoneras. Syftet med att införa ozonering i vattenreningsprocessen är ofta desinfektion och att minska halterna av mikroföroreningar (von Sonntag & von Gunten 2012). Nedan presenteras bildningsmekanismen för bromat vid ozonering, vilka faktorer som påverkar processen och vilka åtgärder som har testats för att minska bromatbildningen vid ozonering.

2.4.1 Mekanism och faktorer

Bromatbildning i ozoneringsprocessen kan formuleras enligt reaktionsformel 2.1.



Bildning av bromat vid ozonering sker dock genom en serie kedjereaktioner. Reaktionskedjorna aktiveras antingen genom en initial reaktion med ozon eller hydroxylradikaler ($\bullet\text{OH}$) (se figur 2.2) (Soltermann et al. 2017) där hydroxylradikaler är en nedbrytningsprodukt av ozon (von Sonntag & von Gunten 2012). Vid initial oxidation med ozon utgör HOBr/OBr^- viktiga mellanprodukter som sedan oxideras vidare till bromat. Vid initial oxidation med hydroxylradikaler bildas bromidradikaler som sedan oxideras vidare till bromat (se figur 2.2). Flera försök har gjorts för att styra reaktionsvägarna och därmed bildningen av bromat från bromid (Soltermann et al. 2017).



Figur 2.2. Två dominerande reaktionsvägar för bromatbildning vid ozonering. (Soltermann et al. 2017)

Hur mycket bromat som bildas vid ozonering beror på ozondos, koncentrationen av bromid, mängd hydroxylradikaler och ozonstabilitet (von Sonntag & von Gunten 2012). Ozondosen påverkar hur stort utbytet blir i bromatbildningen, dvs. hur stor andel av ingående bromid som omvandlas till bromat. Vattnet bör varken behandlas med för höga eller för låga doser av ozon. Vid höga ozondoser bildas det mycket bromat och vid låga ozondoser är minskningen av mikroföroreningar för liten. Ozondoser mellan 0,4 och 0,6 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ är att föredra eftersom det ger en hög rening, 80%, av många mikroföroreningar samtidigt som det bildas så lite bromat som möjligt (se tabell 2.2) (Soltermann et al. 2016, 2017; Lee et al. 2013). Detta bekräftas även vid försök i Linköping där en dos på 0,5-0,8 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ behövdes för att rena vattnet från de utvalda ämnena för experimentet (Baresel et al. 2016). Dock kan det fortfarande bildas för höga koncentrationer av bromat trots låga ozondoser om bromidkoncentrationen i vattnet är för hög. Det rekommenderas att inte använda ozonering som reningsmetod vid högre halter än 0,5 mg bromid/l på grund av risken för hög bromatbildning (Soltermann et al. 2016).

Tabell 2.2. Bromatutbyte beroende på ozondos (Soltermann et al. 2016, 2017; Lee et al. 2013)

Ozondos (mg O ₃ /mg DOC)	Bromatutbyte	Minskning av mikroföroreningar
<0,4	<0,2 %	Inte tillräcklig minskning av mikroföroreningar
>0,4	Linjär ökning av bromatutbytet i förhållande till ökad ozondos	-
0,4-0,6	≤3%	≥80%

2.4.2 Åtgärder för att minska bromatbildningen vid ozonering

Det finns flertalet åtgärder som har undersökts för att minska bromatbildningen i ozonprocessen. De flesta undersökningar som gjorts de senaste 20 åren har dock genomförts med avseende på ozonering av dricksvatten och med fokus på intermediären HOBr, dvs. endast den ena av de två huvudsakliga vägarna som bromatbildningen kan ta vid ozonering av bromid (Soltermann et al. 2017). Med fokus på intermediären HOBr utnyttjas andra reaktioner som förbrukar HOBr snabbare än fortsatta reaktioner i bromatbildningen (von Sonntag & von Gunten 2012).

O₃/H₂O₂ är en AOP (Advanced Oxidation Process) som utnyttjar att väteperoxid (H₂O₂) reagerar med intermediären HOBr och bildar bromid (Soltermann et al. 2017). Även Cl₂-NH₃ processen utnyttjar intermediären HOBr. Processen går ut på att bilda intermediären HOBr i ett förkloreringssteg innan själva ozoneringen. Sedan tillsätts ammoniak (NH₃) som maskerar HOBr till NH₂Br (se ekvation 2.2). När ozon sedan tillsätts är HOBr maskerat som NH₂Br och reagerar i en långsam reaktion tillbaka till bromid och nitrat (NO₃⁻) vilket gör att ozonet har tid att reagera med exempelvis mikroföroreningar (se ekvation 2.2) (Buffle et al. 2004).



Intermediären HOBr är dock inte dominerande för bromatbildningen i avloppsreningsverk (se figur 2.2) och därför är dessa åtgärder mindre effektiva på avloppsreningsverk än vid dricksvattenrening (Soltermann et al. 2017).

pH påverkar ozoneringsprocessen delvis genom att påverka syra-bas jämvikten av HOBr/OBr och bildning av hydroxylradikaler. Vid sänkning av pH drar jämvikten åt HOBr, som i bromatformeringen endast kan oxideras av hydroxylradikaler, vilket bidrar till att bromatformeringen saktar in. Dock kan denna metod vara olönsam att tillämpa för reningsverk som har högt pH från början då det kan krävas mycket syra för att minska pH till önskade nivåer (Pinkernell 2001).

2.5 Biologisk bromatreduktion

Den sista metoden för att minska utsläppet av bromat från avloppsreningsverk är att reducera det bildade bromatet. Den process och mekanism som undersöks i detta kapitel är bromatreduktion genom biologisk denitrifikation.

2.5.1 Reaktion

Bromatreduktion är en redoxreaktion där bromat agerar som substrat och energikälla för bakterietillväxt samt elektronacceptor i reaktionen (se ekvation 2.3).



CH₂O representerar det organiska ämnet som agerar som elektrondonator (Butler et al. 2005).

En faktor som kan påverka vilket ämne som väljs som elektronacceptor i redoxreaktionen är energiutbytet som sker i redoxreaktionen. Energiutbytet kan anges i Gibbs fria energi där den reaktion som resulterar i högst energiutbyte föredras. Syre (O₂) är den molekyl som resulterar i högst producerad energi ($\Delta G_0(W) = -501,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (biomassa)) följt av nitrat ($\Delta G_0(W) = -476,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) och bromat ($\Delta G_0(W) = -453 \text{ kJ mol}^{-1}$). Bromat är därmed den molekyl som föredras som energikälla vid frånvaro av syre och nitrat vid pH 7 (Butler et al. 2005). Att nitrat föredras som elektronacceptor framför bromat stöds också av experiment av Hijnen et al. (1995) som visar att bromatreduktionen hämmas i närvaro av nitrat (Hijnen et al. 1995). Detta utesluter dock inte att det kan finnas en viss reduktion av bromat även vid närvaro av nitrat. Detta beror möjligtvis på att bromatreduktionen kan ske på ställen i reaktorn där det lokalt inte finns något nitrat, exempelvis på ett visst djup i biofilmen. Reduktionen av bromat vid närvaro av nitrat skulle också kunna bero på att nitrat och bromat reduceras samtidigt då nitratkoncentrationen understiger ett visst värde (Hijnen et al. 1999). Förutom att bromat reduceras i begränsad omfattning vid närvaro av nitrat så går bromatreduktionen även långsammare än nitratreduktionen (Hijnen et al. 1995).

Även om den biologiska mekanismen och kunskapen kring hur bromat beter sig i miljön inte är fullständigt förstådd så skulle biologiska processer kring liknande oxianjoner som är mer undersökta, som nitrat, klorat (ClO₃⁻) och perklorat (ClO₄⁻), kunna hjälpa till i förståelsen för de specifika mekanismerna i bromatreduktionen (Butler et al. 2005).

2.5.2 Bakteriekulturer

Största delen av mikroorganismerna som hittas i avloppsvatten består av bakterier av vilka de flesta är heterotrofer på grund av förhållandena i avloppsreningsverk. Dessa heterotrofer använder redoxreaktioner med organiska och oorganiska ämnen för att utvinna energi och de använder organiskt material som kolkälla, exempelvis inkommande DOM (Dissolved Organic Matter) i avloppsreningsverk och tillsatt metanol eller etanol som extern kolkälla. För att kunna växa måste bakterier förutom energi (slutlig elektronacceptor) och kolkälla ha tillgång till makronäringsämnen, mikronäringsämnen och lämplig miljö, exempelvis i form av pH och temperatur (Davis 2010).

Eftersom det inte har hittats någon naturlig källa för bromat så har det inte heller hittats någon specifik reaktionsmekanism för bromatreduktion. I stället så finns det bakterier med andra huvudsakliga funktioner som har förmågan att reducera bromat. Denitrifierande *pseudomonas spp.* har identifierats som en grupp av bakterier som förutom att reducera nitrat även har förmågan att reducera andra oxianjoner som bromat. Reduktionen av bromat främjas av en blandad bakteriekultur av denitrifierare, till skillnad från en ren sådan (Hijnen et al. 1995).

Då bromat förmodligen inte har någon egen reaktionsmekanism skulle processen för bromatreduktion kunna liknas vid processen för nitratreduktion. Denitrifikation reducerar nitrat i fyra steg (NO₃⁻ → NO₂⁻ → NO → N₂O → N₂), från nitrat med oxidationstillstånd +V till kvävgas som har oxidationstillstånd 0. Det finns olika enzymer som katalyserar olika steg i reaktionen. Det finns även några enzymer som har förmågan att katalysera hela denitrifikationen, men för att uppnå en fullständig reduktion är det att föredra om det finns en blandning av bakterier för att alla steg i reduktionen ska kunna genomföras komplett. Typiska mikroorganismer som

genomför denitrifikation är anaeroba heterotrofer, dvs. de vill ha en syrefattig miljö och använder organiskt kol som kolkälla (Butler et al. 2005).

2.5.3 Process och tillämpning

Denitrifikationsprocessen som sätts in för bromatreducering sätts in i reningsprocessen efter ozoneringen där bromat bildas (se figur 2.3).



Figur 2.3. Bromatreducering genom denitrifikation, position i reningsprocessen. Fortsättning på figur 2.1.

För att sammanfatta så behöver processen för bromatreducering förhållanden som är snarlika denitrifikationsprocessen men utan närvaro av nitrat. Hijnen et al. (1999) påpekar att det behövs ytterligare ett reningssteg efter denitrifieringsbassängen (se figur 2.3) för att ta hand om producerad biomassa samt överskott av exempelvis etanol om det tillsätts som extra kolkälla. Tidigare har det konstaterats att bromatreduktion med denitrifikation förmodligen inte är en rimlig lösning vid dricksvattenproduktion då det vid dricksvattenrening tar lång tid att reducera bromat till önskade nivåer (Hijnen et al. 1999). Det som kan behövas lösas för bromatreduktion genom denitrifikation vid avloppsreningsverk är:

- Om det behövs någon utbyggnad, exempelvis för ozoneringsanläggningen, denitrifikationsbassängen och efterbehandling, och om möjligheten finns för att bygga en sådan med avseende på plats. Efterbehandling eller filtrering finns ofta på avloppsreningsverk som ett av de sista stegen och behöver i de fallen inte någon avsatt plats.
- Hur lång uppehållstid processen behöver och om det är rimligt i förhållande till resten av processen.
- Hur stegen i processen ska organiseras då höga syrehalter i det ozonerade vattnet kan begränsa möjligheterna för både bromat- och nitratreduktion om reduktionssteget ligger direkt efter ozoneringen.

Även om aktivt slam är den vanligaste denitrifikationsprocessen så använder några av landets största reningsverk biofilmsbärare i separata reningssteg för efterdenitrifikation med extern kolkälla. Till dessa reningsverk kan nämnas Sjölunda (Malmö), Klagshamn (Malmö), Gryaab (Göteborg) och Nykvarnsverket (Linköping).

Det finns några reningsverk som redan har ozonering som reningssteg. På Nykvarnsverket i Linköping behandlas läkemedel med ozonering före det denitrifierande steget (Tekniska Verken 2018) och på Klagshamns reningsverk i Malmö används ozonering av aktivt slam för fillamentbekämpning (Nilsson et al. 2019).

2.6 Generell kinetik

I detta kapitel presenteras först den generella kinetiken kring tillväxt av biomassan enligt Monod och följs sedan av formler som berör reaktionshastigheten enligt Michaelis-Menten.

Monodekvationen (se ekvation 2.4) beskriver förhållandet mellan koncentrationen av det tillväxtbegränsande substratet (S) och den specifika tillväxthastigheten av biomassa (μ).

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K_S + S} \text{ [1/d]} \quad (2.4)$$

μ_m är den maximala specifika tillväxthastigheten och K_S är halvmättnadskonstanten, dvs. koncentrationen av det tillväxtbegränsande substratet när $\mu=0,5\mu_m$.

Då den specifika tillväxthastigheten för biomassa är beroende av substratkoncentrationen finns det två extremer. Vid tillräckligt höga substratkoncentrationer så är inte substratkoncentrationen en tillväxtbegränsande faktor för biomassa och tillväxthastigheten går mot $\mu \sim \mu_{\max}$ (0:e ordningen m.a.p. [S]). Vid låga substratkoncentrationer blir substratet en tillväxtbegränsande faktor och den specifika tillväxthastigheten av biomassa går mot $\mu \sim (\mu_{\max}[S])/K_{1/2}$ (1:a ordningen m.a.p. [S]).

Tillväxthastigheten av biomassa (dX/dt), som beskriver förändringen av biomassa (X) över tid (t) kan uttryckas som ekvation 2.5. Denna formel gäller för tillväxtfasen för bakterierna (log-phase) och utan hänsyn till att bakterierna samtidigt också dör.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (2.5)$$

Tillsammans med Monodekvationen (se ekvation 2.4) bildar ekvation 2.5 ett hastighetsuttryck för tillväxthastigheten hos biomassa (r) (se ekvation 2.6).

$$r = \frac{\mu_m S}{K_S + S} X \text{ [mg/L*d]} \quad (2.6)$$

Liknande Monodekvationen (se ekvation 2.4) beskriver Michaelis-Menten kinetik reaktionshastigheten (V) relativt den maximala reaktionshastigheten (V_{\max}), substratkoncentrationen (S) och Michaelis konstanten (halvmättnadskonstanten (K_m)) (se ekvation 2.7). Halvmättnadskonstanten motsvarar substratkoncentrationen vid halva maximala reaktionshastigheten.

$$V = V_{\max} * \left(\frac{S}{K_m + S} \right) \quad (2.7)$$

Här kan också ytterligheterna beskrivas där reaktionshastigheten, då substratet inte är begränsande, går mot $V \sim V_{\max}$ (0:e ordn. m.a.p. [S]). Då substratet finns i mycket begränsad mängd och är begränsande för reaktionshastigheten så går reaktionshastigheten mot $V \sim V_{\max}(S/K_m)$ (1:a ordn. m.a.p. [S]).

2.7 Formler för satsvis reaktor och omblandad tankreaktor

Nedan presenteras formler som kan användas för att modellera koncentrationer och reaktionshastigheter för en satsvis reaktor respektive en omblandad tankreaktor. En satsvis reaktor är en reaktor med en konstant volym, total omblandning och utan kontinuerligt flöde genom reaktorn. En omblandad tankreaktor är en typ av genomströmningsreaktor med konstant volym, total omblandning och med ett in- och utlopp till och från reaktorn så att vätskan successivt byts ut.

För att undersöka förhållandet mellan startkoncentrationen (c_0), koncentrationen vid tiden t (c) samt hastighetskonstanten (k) i en satsvis reaktor med en första ordningens reaktion kan ekvation 2.8 användas.

$$\frac{c}{c_0} = e^{-k*t} \quad (2.8)$$

Reaktionshastigheten för en första ordningens irreversibel reaktion kan formuleras som ekvation 2.9 där reaktionshastigheten (r) beror på hastighetskonstanten (k) och koncentrationen (c) av ämnet.

$$r = -kc \quad (2.9)$$

En materialbalans av ämnet i en genomströmningsreaktor kan formuleras som ekvation 2.10 där Q är flödet.

$$Qc_{in} + rV = Qc \quad (2.10)$$

Om r i ekvation 2.10 ersätts med uttrycket i ekvation 2.9 samt om den nya ekvationen delas med Q så blir resultatet ekvation 2.11. Den hydrauliska uppehållstiden ($\theta=V/Q$) har då också introducerats.

$$c_{in} = c(1 + k\theta) \Leftrightarrow c = \frac{c_{in}}{1+k\theta} \quad (2.11)$$

Divideras utgående koncentration med inkommande koncentration får vi en kvot (se ekvation 2.12) som anger hur stor andel av ingående ämne som inte reduceras och som blir kvar i utgående vatten.

$$\frac{c}{c_{in}} = F_{kvar} \quad (2.12)$$

Ekvation 2.13 visar därmed i procent hur mycket av ingående koncentration som reduceras i reaktorn. Ekvationen visar att ju högre hastighetskonstanten är, desto mer substrat hinner reduceras under uppehållstiden.

$$F_{red} = \left(1 - \frac{1}{1+k\theta}\right) * 100 \quad (2.13)$$

Vidare finns det en term som beskriver den biologiska nedbrytningshastigheten per enhet biomassa och som kan används för bioreaktorer (se ekvation 2.14).

$$k_{bio} = \frac{k}{X} \quad (2.14)$$

k_{bio} kan därmed ersätta hastighetskonstanten (k). Byts k ut till k_{bio} i ekvation 2.13 blir formeln då slutligen som ekvation 2.15. Bryts k_{bio} ut resulterar detta i ekvation 2.16.

$$F_{red} = \left(1 - \frac{1}{1+Xk_{bio}\theta}\right) * 100 \quad (2.15)$$

$$k_{bio} = \frac{\left(\frac{1}{F_{kvar}} - 1\right)}{(X\theta)} \quad (2.16)$$

3 Material och metod

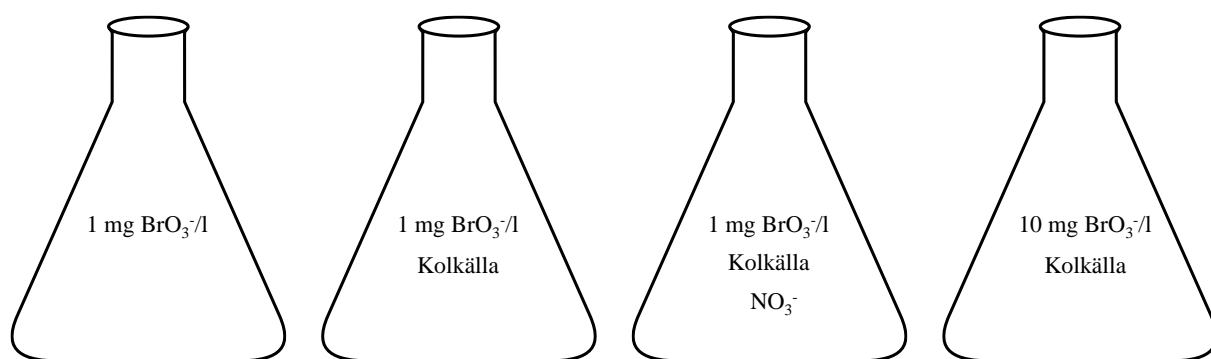
I följande försök har potentialen för bromatreducering vid biologisk denitrifikation undersökts. Det första försöket genomfördes i satsvisa reaktorer (se kapitel 3.1), där ett försök genomfördes med rörliga biofilmsbärare (K1, AnoxKaldnes) och ett försök genomfördes med aktivt slam. I det andra försöket användes genomströmningsreaktorer med biofilmsbärare (se kapitel 3.2). I både de satsvisa försöken samt de kontinuerliga försöken studerades förändringen av bromatkoncentrationen med olika initiala eller ingående nitrat- och bromatkoncentrationer. En genomströmningsreaktor är ett mer kontinuerligt system än en satsvis reaktor och är därmed mer likt de system som används på reningsverk idag.

För försöken med biofilmsbärare användes syntetiskt avloppsvatten vars sammansättning presenteras i kapitel 3.3. Sist (se kapitel 3.4) presenteras vilka metoder och mätinstrument som använts för mätning av de önskade ämnena och variablerna.

Biofilmsbärare är ofta tillverkade i plast, flyter fritt i vätskan och används som underlag för tillväxt av biofilm. Biofilmsbärarna hämtades från den denitrifierande MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) på Sjölanda reningsverk som drivs med metanol som extern kolkälla. Bärarna var av typen K1, AnoxKaldnes, med specifik area på $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Fyllnadsgraden sattes till 40%. Bilden på framsidan av rapporten föreställer biofilmsbärarna som använts vid försöken.

3.1 Satsvisa försök

Reduktionshastigheten för bromat undersöktes i två omgångar med vardera fyra satsvisa reaktorer där olika mängd bromat, kolkälla och nitrat tillsattes vid början av försöket (se figur 3.1, tabell 3.1 & tabell 3.2). I första försöksomgången användes biofilmsbärare och i andra försöksomgången användes aktivt slam. I försöket med biofilmsbärare användes metanol som kolkälla eftersom bärarna hade drivits med det tidigare. I försöket med aktivt slam användes acetat som extern kolkälla, i form av upplöst pulver av natriumacetat, eftersom det aktiva slammet, som hämtades från Källby (för-denitrifikationssystem), hade haft en intern kolkälla tidigare i form av internt producerad VFA (dvs. kolkällan produceras på plats).



Figur 3.1. Schematisk uppställning för de satsvisa försöken. Exakta mängder för tillsatta ämnen finns i tabell 3.1.

Tabell 3.1. Ämnen tillsatta i de olika reaktorerna i början av de satsvisa försöken med biofilmsbärare och metanol.

Reaktor	Bromat (mg/l)	Metanol (mg COD/l)	Nitrat (mg /l)
<i>Bromat</i>	1	-	-
<i>Bromat + MeOH</i>	1	300	-
<i>Bromat + MeOH + NO₃</i>	1	300	50
<i>Bromat10 + MeOH</i>	10	300	-

Tabell 3.2. Ämnen tillsatta i de olika reaktorerna i början av de satsvisa försöken med aktivt slam och acetat.

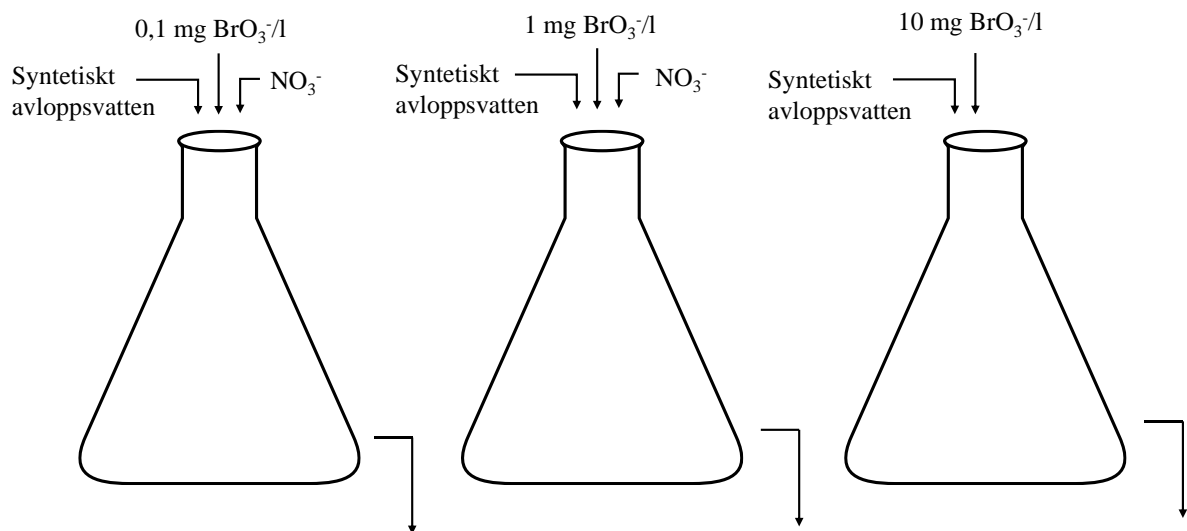
Reaktor	Bromat (mg/l)	Acetat (mg COD/l)	Nitrat (mg /l)
<i>Bromat</i>	1	-	-
<i>Bromat + Ac</i>	1	300	-
<i>Bromat + Ac + NO₃</i>	1	300	50
<i>Bromat10 + Ac</i>	10	300	-

Bromatkoncentrationen 1 mg/l valdes för att koncentrationen skulle gå att mäta på institutionens jonkromatograf även efter reduktion. 10 mg/l valdes för att tydligare undersöka koncentrationsberoendet mellan bromatkoncentrationen och reduktionshastigheten. Även de koncentrationerna gick då att mäta på institutionens jonkromatograf. 300 mg COD/l valdes för att ha ett överskott av kolkälla så att det inte skulle bli en begränsande faktor.

Vid försöken med biofilmsbärare innehöll varje bägare vid start 1 l utspädd syntetiskt avloppsvatten (10 ml koncentrat/l) (se kapitel 3.3) justerat till pH $7 \pm 0,1$ samt 600st bärare. Efter att ha tillsatt bromat, metanol och nitrat vid $t=0$ togs 30 ml prov ur bägarna efter 0, 15, 30, 45, 60, 80, 100 och 120 minuter. Vid varje tillfälle, förutom vid första provtillfället, avlägsnades motsvarande andel bärare, dvs. 18st bärare. Det tillsattes ett konstant flöde av kvävgas under hela försöket för att undvika närvaro av syre i processen. Vid försöket med aktivt slam användes avloppsvatten från Källby innehållande aktivt slam. En buffert tillsattes då till avloppsvattnet (10 mmol $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{l}$). Även här justerades pH till $7 \pm 0,1$ och ett flöde av kvävgas var närvarande under hela processen.

3.2 Kontinuerliga försök

Det kontinuerliga försöket gjordes i tre separata reaktorer med rörliga biofilmsbärare (se figur 3.2). För ingående avloppsvatten till försöksreaktorerna blandades 15 l vatten med 150 ml koncentrat av syntetiskt avloppsvatten (se kapitel 3.3), 4 mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{l}$, 0,1/1/10 mg bromat och varierande mängd av nitrat. De ingående bromatkoncentrationerna 1 mg/l och 10 mg/l valdes av samma anledning som för de satsvisa försöken. För de kontinuerliga försöken lades även ett försök till med bromatkoncentration 0,1 mg/l för att undersöka om bromatet hade samma beteende vid lägre koncentrationer. Dessa prov skickades till externt labb. pH i ingående vatten justerades till $7 \pm 0,1$. Den hydrauliska uppehållstiden sattes till 2h, vilket bestämdes utifrån tidigare försök, och utgående koncentration av bromat och nitrat mättes efter att systemet stabiliserat sig efter minst 12h vid varje försöksomgång.



Figur 3.2. Uppställning av genomströmningsförsöket med biofilmsbärare med olika ingående koncentrationer av bromat och nitrat.

För försöket med 10 mg bromat/l tillsattes inget nitrat. Istället minskades mängden bromat i inkommande vatten successivt från 10 till 1 mg bromat/l mellan de olika försöksomgångarna. Ingående nitratkoncentrationer för försöken med 0,1 mg bromat/l respektive 1 mg bromat/l valdes till 40, 30, 25, 20, 10, 5 och 0 mg/l vid de olika försöksomgångarna.

För genomströmningsförsöken användes metanol som extern kolkälla då biofilmsbärarna var drivna med metanol som kolkälla tidigare. Koncentrationen av metanol i ingående flöde sattes till 300 mg COD/l så att inte närvaron av elektrondonator skulle vara en begränsad faktor för reaktionshastigheten. Kvävgas tillsattes konstant till reaktorn för att minimera risken för närvaro av syre. Volymen på reaktorerna var ca. 1200 ml och 600st bärare användes för att uppnå en fyllnadsgrad på 40%.

Vid försöken de första dagarna gick denitrifikationen snabbare för varje dag. Detta skulle kunna bero på önskad tillväxt av mikroorganismer. Därför byttes fortsättningsvis alla bärarna ut i reaktorerna med bromatkoncentrationerna 0,1 mg/l respektive 1 mg/l mellan varje dag för att undvika önskad tillväxt.

3.3 Syntetiskt avloppsvatten

För alla försök med biofilmsbärare användes syntetiskt avloppsvatten. Det syntetiska avloppsvattnet blandades enligt följande: 1 l KH_2PO_4 buffert (1M), 500 ml destillerat vatten, 18 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,8 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ och 250 ml av respektive blandning av spårämnen A och B. Spårämnesblandning A innehöll per liter: 5 g EDTA och 9,14 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Spårämnesblandning B innehöll per liter: 15 g EDTA, 0,43 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,24 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,99 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,22 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,19 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,21 g $\text{NaSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, och 0,014 g H_3BO_3 (Modifierat från Loosdrecht et al. 2016; van der Graaf et al. 1996).

3.4 Mätningar och analysmetoder

COD mättes spektrofotometriskt med kuvetter (LCK 314). Ammonium, nitrit och nitrat mättes jonkromatografiskt (Eco IC, Metrom). Vid försök med ingående bromatkoncentration på

1mg/l och 10 mg/l mättes koncentrationerna jonkromatografiskt (Eco IC, Metrhom) på institutionens laboratorium och vid försök med ingående bromatkoncentration på 0,1mg/l gjordes analyserna av Eurofins i Lidköping (ICP-MS).

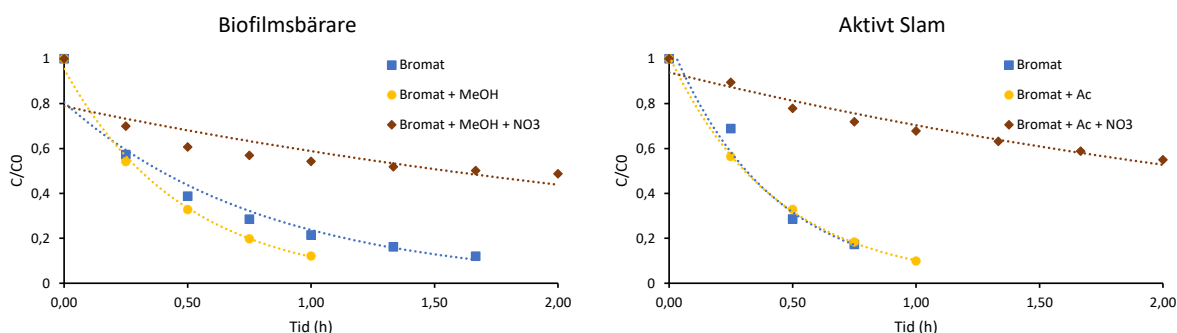
I samband med försöken med biofilmsbärare bestämdes biomassan (SS) på bärarna genom att väga dem före och efter att biofilmen avlägsnats. Vägningen gjordes efter torkning. Biomassan för det aktiva slammet mättes enligt internationell standard (SSE-EN 872:2005).

4 Resultat och Diskussion

I detta kapitel presenteras resultaten från försöken beskrivna i kapitel 3. Resultaten för de två satsvisa försöken med aktivt slam respektive biofilmsbärare presenteras gemensamt i kapitel 4.1 medan genomströmningsförsöket med biofilmsbärare presenteras i kapitel 4.2.

4.1 Satsvisa försök

En grafisk presentation av bromatreduktionen för bågarna med startkoncentration 1 mg bromat/l presenteras i figur 4.1. Den biologiska hastighetskonstanten (k_{bio}) för bromatreduktionen i de satsvisa försöken presenteras i tabell 4.1 och beräknades med ekvation 2.14 där hastighetskonstanten (k) togs fram från lutningen i graferna i figur 4.1 och mängden biomassa i reaktorerna, 3,59 g/l för aktivt slam och 3,64 g/l för biofilmsbärarna.



Figur 4.1. Reduktionen av bromat i satsförsöken med biofilmsbärare respektive aktivt slam med startkoncentration 1 mg bromat/l.

I tabell 4.1 anges förväntad andel bromat som inte reduceras om den biologiska hastighetskonstanten tillämpas för beräkning av bromatreduktionen i en genomströmningsreaktor med en uppehållstid på 2h. Andel bromat som inte reduceras är beräknad med ekvation 2.13 och är endast beräknad utifrån satsförsöken med biofilmsbärare. Den beräknade bromatreduktionen i tabell 4.1 används i kapitel 4.2 som jämförelse med faktiska resultat från försök med en genomströmningsreaktor för att se om förväntad reduktion utifrån satsvisa försök motsvarar den för en genomströmningsreaktor.

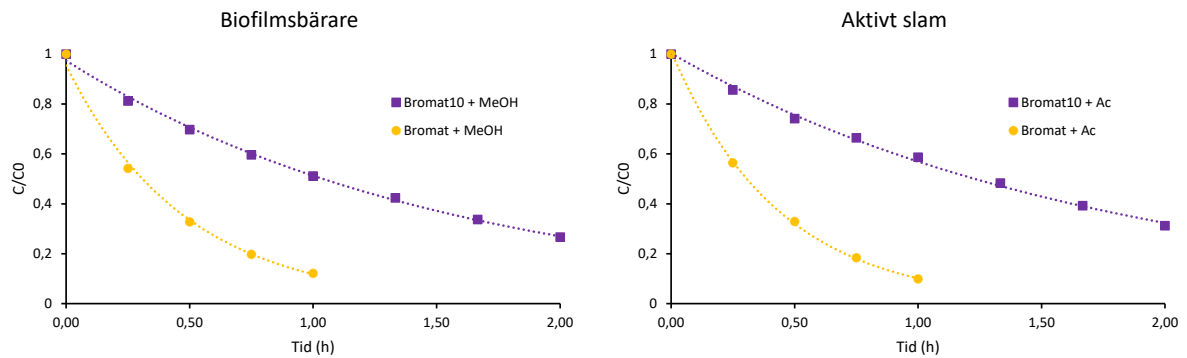
Tabell 4.1. Den biologiska hastighetskonstanten (k_{bio}) för de satsvisa försöken med biofilmsbärare respektive aktivt slam. k_{bio} är beräknad med ekvation 2.14, där k togs fram från lutningen i figur 4.1 och figur 4.2, och förväntad andel bromat kvar i en genomströmningsreaktor med uppehållstid på 2h är beräknat med ekvation 2.13.

Reaktor	k_{bio} ($l/(g_{biomassa} \cdot h)$)	C/C_0 Förväntad
<u>Försök med bärare</u>		
<i>Bromat</i>	0,34	0,29
<i>Bromat + MeOH</i>	0,58	0,19
<i>Bromat + MeOH + NO₃</i>	0,05	0,73
<i>Bromat10 + MeOH</i>	0,18	0,44
<u>Försök med aktivt slam</u>		
<i>Bromat</i>	0,69	
<i>Bromat + Ac</i>	0,64	
<i>Bromat + Ac + NO₃</i>	0,08	
<i>Bromat10 + Ac</i>	0,16	

Reaktorerna med tillsatt nitrat, vid 1 mg bromat/l, uppvisade långsammast bromatreduktion medan reaktorerna med extern kolkälla och frånvaro av nitrat uppvisade snabbast bromatreduktion (se figur 4.1 & tabell 4.1). Nitratkoncentrationerna som anges är summan av nitratkväve och nitritkväve.

Försöken med aktivt slam respektive biofilmsbärare resulterade i relativt lika biologiska hastighetskonstanter, där värdena för aktivt slam låg marginellt högre. Dessa likvärdiga resultat skulle kunna indikera att bromatreducerande mikroorganismer är allmänt spridda i denitrifierande processer.

Figur 4.2 presenterar bromatreduktionen över tid för försöken med 1 mg bromat/l respektive 10 mg bromat/l samt för biofilmsbärare respektive aktivt slam. Figuren visar att reaktorn med 1 mg bromat/l har snabb reduktionshastighet i början av försöket för att sedan successivt minska, vilket var förväntat enl. Michaelis-Menten. Samma mönster kan inte ses för reaktorn med 10 mg bromat/l. Här är istället bromatreduktionen konstant trots att bromathalten minskar. Detta kan tyda på att mättnadsgraden för enzymerna är uppnådd och att enzymerna inte har kapacitet att reducera mer bromat. Detta tyder på att det inte är bromat som substrat som begränsar reduktionshastigheten. Därmed skulle den uppnådda reduktionshastigheten för reaktorn med 10 mg bromat/l kunna vara den maximala reduktionshastigheten då substratkoncentrationen förmodligen inte är begränsande.



Figur 4.2. Bromatreduktion i satsförsöken med biofilmsbärare respektive aktivt slam med startkoncentration 1 mg bromat/l och 10 mg bromat/l. Kurvan för Bromat + MeOH respektive Bromat + Ac är samma som presenteras i figur 4.1.

Trots att k_{bio} är större för försöken med 1 mg bromat/l än för försöken med 10 mg bromat/l (se tabell 4.1) samt att kurvan för bromatreduktionen visar på att större andel bromat har reducerats för reaktorerna med de lägre koncentrationerna så reduceras fortfarande större mängd bromat i reaktorn med tillsatt bromat på 10 mg/l.

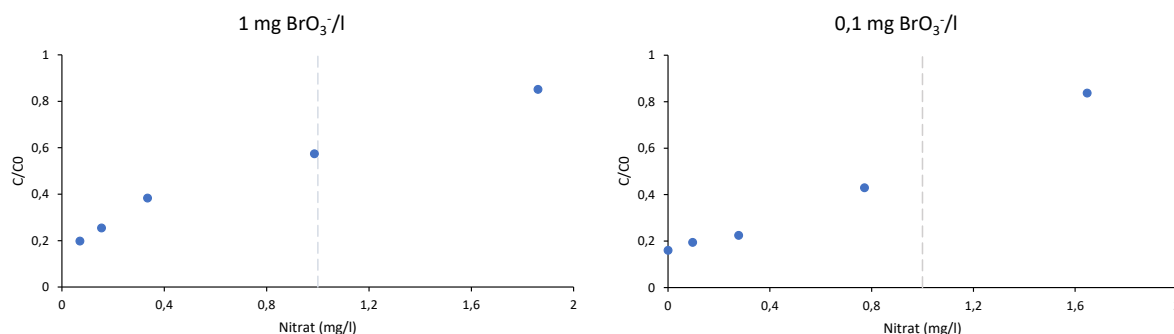
Sammanfattningsvis visar de satsvisa försöken att både mängd bromat och nitrat påverkar bromatreduktionen. Ökad nitratkoncentration minskar hastighetskonstanten mer än vad ökad bromatkoncentration minskar hastighetskonstanten inom det testade intervallet.

4.2 Kontinuerliga försök

I detta kapitel presenteras närmare i hur stor utsträckning som nitrat- och bromatkoncentrationen påverkar bromatreduktionen. Genomströmningsförsöken med tillsatt nitrat, dvs. 1 mg bromat/l och 0,1 mg bromat/l, presenteras först i kapitel 4.2.1 och genomströmningsförsöket utan tillsatt nitrat, 10 mg bromat/l, presenteras i kapitel 4.2.2.

4.2.1 1 mg bromat/l & 0,1 mg bromat/l

Vid nitratkoncentrationer under 1 mg/l så var bromatreduktionen betydande, dvs. >40% (se figur 4.3). Vid nitratkoncentrationer över 2 mg/l, som inte ses i figur 4.3, var bromatreducering låg och stabil, 10-20%. Resultatet visar också att bromatreduktionen för reaktorn med 0,1 mg bromat/l följer samma mönster som bromatreduktionen för 1 mg/l.

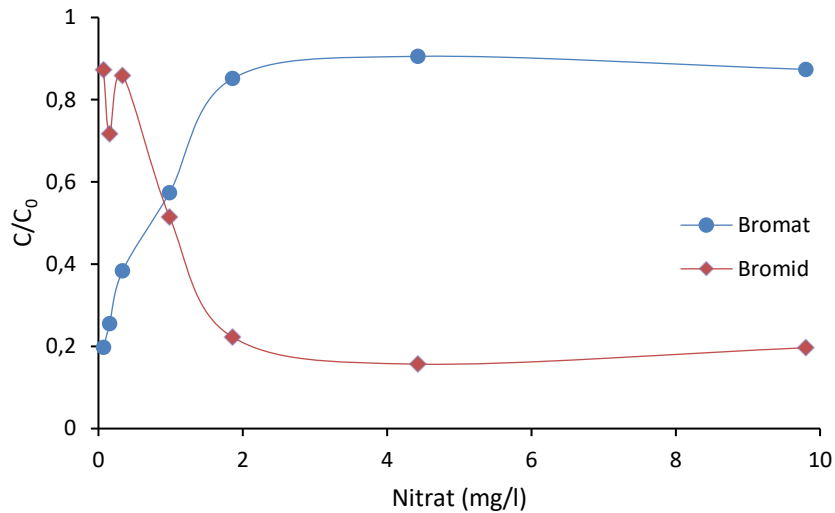


Figur 4.3. Bromatreduktionen vid olika nitratkoncentrationer i en genomströmningsreaktor där den lägsta nitratkoncentrationen sattes till detektionsgränsen (70 µg/l respektive 2 µg/l) eftersom koncentrationen var för låg för att registreras.

Vid försöken där det inte tillsattes något nitrat uppmättes det inte heller några nitrathalter i reaktorerna. Det kan dock inte uteslutas att det trots allt fanns nitrat närvarande och därför sattes koncentrationerna i dessa fall till detektionsgränsen, 70 µg/l respektive 2 µg/l. Fortsättningsvis refereras dessa resultat till som att det inte var något nitrat närvarande. Bromatreduktionen i genomströmningsreaktorn när det inte var något nitrat närvarande nådde 80% (se figur 4.3). 20% bromat kvar vid frånvaro av nitrat överensstämmer väl med den förväntade andelen kvar beräknat utifrån det satsvisa försöket i reaktorn Bromat + MeOH, (se tabell 4.1).

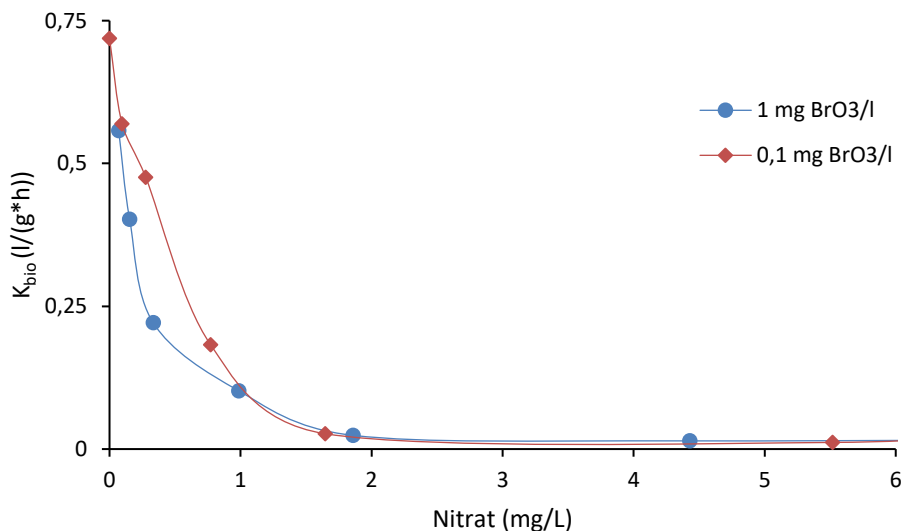
Om ett reningsverk skulle ha 1 mg bromat/l i vattnet efter ozonering, vilket är en hög koncentration, så verkar det i frånvaro av nitrat krävas en MBBR (40% fyllnadsgrad, K1) med två fack med en uppehållstid på 2h i vardera fack för att komma under det Schweiziska föreslagna gränsvärdet 0,05 mg bromat/l. Detta utifrån resultatet att 80% reduceras vid frånvaro av nitrat vid en uppehållstid på 2h och förutsatt att de två facken resulterar i en denna likvärdiga reduktion. Vid en lägre ingående bromatkoncentration på 0,1 mg bromat/l skulle det räcka med en MBBR, ett fack och hydraulisk uppehållstid på 2h för att komma under gränsvärdet. Detta under förhållanden som gällde i labbet vid försöket.

Bromatreduktionen och bromidbildningen för genomströmningsförsöket med 1 mg bromat/l följer motsatta mönster vilket visar på att mycket av den bromat som reduceras bildar slutprodukten bromid (se figur 4.4). Då C/C_0 (bromat) + C/C_0 (bromid) ≈ 1 så visar detta på att mellanprodukter inte ackumuleras i reaktorn utan att reducerat bromat i huvudsak omvandlas till bromid.



Figur 4.4. Bromatreduktion och bromidbildning (vid 1 mg bromat/l) beroende på nitratkoncentration i systemet. C_0 är stökiometriskt kompenserat när det används till bromidberäkningarna.

För genomströmningsreaktorn med 1 mg bromat/l utan nitrat så blev k_{bio} 0,56 l/(g*h) (se figur 4.5) vilket motsvarar resultatet från satsförsöken där k_{bio} för reaktorn Bromat + MeOH var 0,58 l/(g*h) (se tabell 4.1). För genomströmningsreaktorn med 0,1 mg bromat/l så var k_{bio} 0,72 l/(g*h). För båda reaktorerna ändras k_{bio} snabbt från högre värden, där inget nitrat är närvarande, till att lägga sig stabilt på ett lågt värde kring 0,02 l/(g*h) vid nitratkoncentrationer över 1,8 mg/l, för reaktorn med 1 mg bromat/l, respektive 1,6 mg nitrat/l, för reaktorn med 0,1 mg bromat/l (se figur 4.5). Det stabila värdet på 0,02 l/(g*h) för k_{bio} kan jämföras med resultatet från satsförsöken där k_{bio} vid närvaro av nitrat landade på 0,05 (se tabell 4.1).



Figur 4.5. k_{bio} för ingående bromatkoncentrationer vid 1 mg/l respektive 0,1 mg/l vid olika koncentrationer av nitrat i systemet.

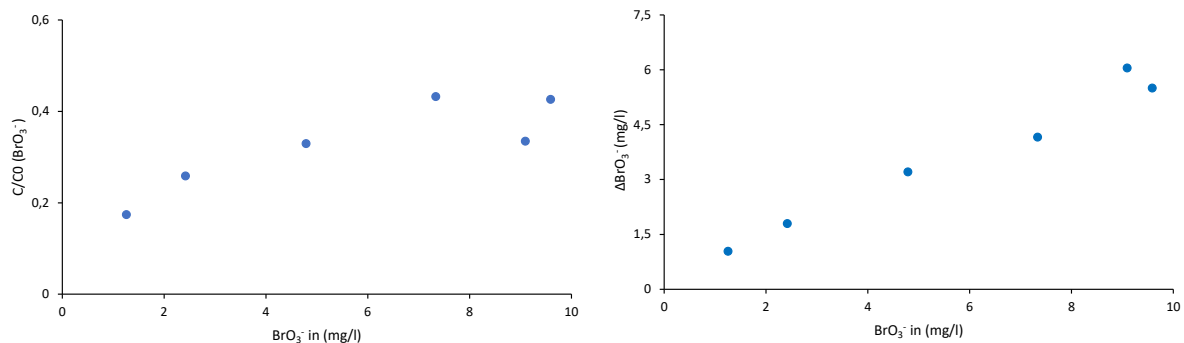
Liksom slutsatser utifrån figur 4.3 visar dessa resultat på att bromatreduktionen blir betydande vid nitratkoncentrationer under 1 mg nitrat/l. Detta kan jämföras med reningskrav för totalkväve

på 10 mg/l (årsmedel) som finns för bland annat Källby. Utifrån dessa reningskrav så måste nitratkoncentrationen troligen minska ytterligare för att uppnå koncentrationer där en tydlig bromatreduktion sker. Detta gäller även om det totala kvävet, förutom nitratkväve, inkluderar ammoniumkväve och löst inert kväve då nitrathalten förmodligen kommer hamna på koncentrationer över 2 mg/l och därmed inte resultera i någon större bromatreduktion.

4.2.2 10 mg bromat/l

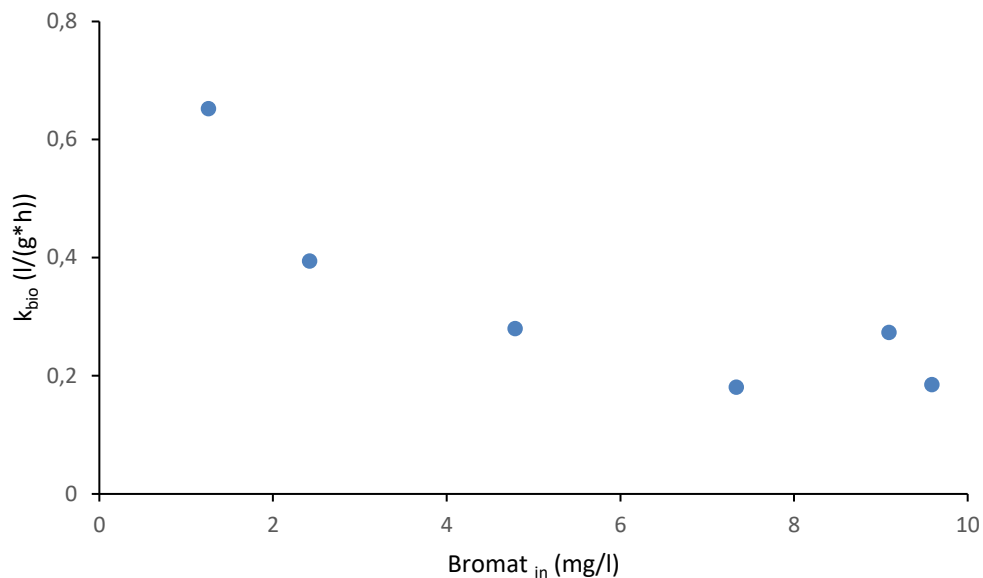
I försöket med 10 mg bromat/l byttes inga biofilmsbärare mellan försöken vilket kan ha lett till tillväxt av biomassa i reaktorn under försökets gång. Detta kan ha lett till större skillnader i reaktionshastighet mellan försöken än vad det hade blivit vid konstant biomassa. Då försöken började med höga koncentrationer skulle därmed tillväxt av biomassa leda till högre bromatreduktion vid de lägre koncentrationerna än vad som skulle ha uppnåtts med konstant biomassa.

Resultatet för försöken med olika ingångskoncentration för bromat, och i frånvaro av nitrat, visar att bromatreduktionen ökar med ökad bromatkoncentration (se figur 4.6). Resultaten visar också att större andel bromat blir kvar med ökad bromatkoncentration samtidigt som större mängd bromat faktiskt reduceras med ökad ingående bromatkoncentration.



Figur 4.6. Bromatreduktion, som andel och mängd, vid olika ingående bromatkoncentrationer i en genomströmningsreaktor. $\Delta BrO_3^- = BrO_3^-_{in} - BrO_3^-_{ut}$.

Hastighetskonstanten, k_{bio} , minskade med ökad bromatkoncentration i en genomströmningsreaktor utan nitrat (se figur 4.7). k_{bio} vid högst ingående bromatkoncentration (~10 mg/l) var 0,19 l/(g*h) vilket stämmer överens med den beräknade hastighetskonstanten 0,18 l/(g*h) vid satsförsöket med 10 mg bromat/l (se tabell 4.1). k_{bio} minskade med ökad bromatkoncentration vilket betyder att större andel bromat blir kvar ju högre bromatkoncentrationer det blir. Samtidigt försvinner större mängd bromat vid de högre ingående koncentrationerna.



Figur 4.7. k_{bio} för en genomströmningsreaktor vid olika ingående bromatkoncentrationer utan nitrat närvarande i systemet.

Ett ökat pH kunde noteras både under genomströmningsförsöket och satsförsöket. En förklaring till att pH ökade vid försöken skulle kunna vara att den tillsatta kvävgasen bidrar till att koldioxid (CO_2) försvinner ur blandningen vilket förskjuter karbonatjämvikten och ökar pH. Vid pågående denitrifikation förväntas även förbrukningen av vätejoner (H^+) bidra till ett ökat pH. Detta förklarar varför det kunde ses en större ökning i pH vid försöken med tillsatt nitrat.

Slutsatser

Bromat förekommer inte naturligt men bildas bland annat när bromid ozoneras. Bromatbildning är ett problem vid ozonering i reningsverk eftersom bromat är ett ämne som är potentiellt cancerframkallande för människor. Bromat kan också påverka vattenmiljön negativt då det är ett ämne som är både toxiskt och persistent i akvatisk miljö.

Förutom problem med att bromat är potentiellt cancerogent så finns det inte heller några tillförlitliga reningsmetoder för att avlägsna ämnet från vattnet. Dock har det tidigare påvisats att bildat bromat kan reduceras genom denitrifikation vilket är vidare undersökt i denna uppsats.

Genom satsvisa försök visades det att både biofilmsbärare och aktivt slam har kapacitet att reducera bromat där hastighetskonstanten var relativt lika för de två metoderna. Det konstaterades även att ökad nitratkoncentration, liksom ökad bromatkoncentration, minskar hastighetskonstanten.

Mer exakt så var bromatreduktionen betydande, >40%, då nitratkoncentrationen var lägre än 1 mg/l och som mest 80% vid frånvaro av nitrat. Vid nitrathalter över 2 mg/l var bromatreduktionen begränsad, 10-20%. Dessa resultat uppnåddes för en genomströmningsreaktor med uppehållstid på 2h. Nyckeltal har också tagits fram med avseende på de specifika förhållandena som rådde vid laborationstillfället.

5 Framtida studier

Denna rapport presenterar hur denitrifikation skulle kunna vara en tillämpbar process för att reducera bromat bildat genom ozonering. Nedan följer förslag på hur fortsatta undersökningar skulle kunna utvecklas för att föra kunskapen inom området framåt.

- Lägre bromatkoncentrationer som är vanligare förekommande skulle kunna undersökas. Exempelvis försök med bromatkoncentrationer närmare gränsvärdenivåer (0,01 mg/l och 0,05 mg/l). Det ska dock påpekas att analysverktyg för dessa koncentrationer måste finnas tillgängliga för att detta ska kunna genomföras.
- Försöket skulle kunna skalas upp. Det som dock behöver lösas först är att ozoneringsprocessen tillför mycket syre till vattnet vilket inte är fördelaktigt att ha närvarande i denitrifikationsprocessen om fullständig denitrifikation ska uppnås.
- Efter att ha testat bromatreduktionen i en genomströmningsreaktor så skulle bromatreduktionen kunna testas i genomströmningsreaktorer på rad, i ett flöde, eller i en pluggflödesreaktor. Med dessa reaktorkonfigurationer skulle nitratkoncentrationerna kunna sänkas längs flödesriktningen och öka möjligheten för bromatreduktion.
- I denna undersökning har det visats att k_{bio} som är framtaget för en satsvis reaktor även kan användas för en genomströmningsreaktor. Vidare skulle kunna undersökas om bärare från olika reningsverk uppvisar likvärdig förmåga till bromatreduktion.

6 Referenser

Abegglen, C. & Siegrist, H. (2012). Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser *Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen*. Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210 S.

Baresel, C., Malmborg, J., Ek, M. & Sehlén, R. (2016). Removal of pharmaceutical residues using ozonation as intermediate process step at Linköping WWTP, Sweden. *Water Science & Technology*, 73(8), ss. 2017-2024. Doi: 10.2166/wst.2016.045

Buffle, M-O., Galli, S. & von Gunten, U. (2004). Enhanced bromate control during ozonation: the chlorine-ammonia process. *Environmental Science & Technology*, 38 (19), ss. 5187-5195. Doi: <https://doi.org/10.1021/es0352146>

Butler, R., Godley, A., Lytton, L. & Cartmell, E. (2005). Bromate environmental contamination: review of impact and possible treatment. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 35, ss. 193-217. Doi: 10.1080/10643380590917888

Cimbritz, M., Tumlin, S., Hagman, M., Dimitrova, I., Hey, G., Mases, M., Åstrand, N. & Jansen, J. (2016). *Rening från läkemedelsrester och andra mikroföroreningar - en kunskapssammanställning* (Rapport 2016-04). Bromma: Svenskt Vatten Utveckling.

CWPharma (2020). *Evaluaton and experiences of full-scale ozonation followed by MBBR post-treatment at Kalundborg wastewater treatment plant*, GoA3.2: Flexible use of existing infrastructure. <https://zenodo.org/record/4032487#.YXEQuRpBzIV> [2021-10-21].

Davis, M. L. (2010). *Water and wastewater engineering – Design principles and practice*. McGraw-Hill: New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney & Toronto.

Dell, L. A. (2020). *Yield of bromate from ozonated wastewater and the potential for biological reduction of bromate in wastewater in Sweden*. Master thesis, Department of Chemical engineering. Lund: Lund university.

Health Canada (2010). *Screening assessment for the challenge – Bromic acid, potassium salt (Potassium bromate)* (Rapport 7758-01-2).

Hijnen, W. A. M., Voogt, R., Veenendaal, H.R., van der Jagt, H. & van der Kooij, D. (1995). Bromate reduction by denitrifying bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(1), ss. 239-244. Doi: 10.1128/AEM.61.1.239-244.1995

Hijnen, W. A. M., Jong, R. & van der Kooij, D. (1999). Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment. *Water Research*, 33(4), ss. 1049-1053. Doi: 10.1016/S0043-1354(98)00306-6

Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Encinas Boegat, A., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R. A., Wert, E. C., Snyder, S. A. & von Gunten, U. (2013). *Environmental Science & Technology*, 47, 5872-5881. doi: 10.1021/es400781r.

Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. & Barry, D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*. Volume: 461-462. Ss. 48-498. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034

Naturvårdsverket (2017). *Avancerad rening av avloppsvatten för avskiljning av läkemedelsrester och andra oönskade ämnen – Behov, teknik och konsekvenser* (Rapport 6766). Stockholm: Naturvårdsverket.

Nilsson, F., Davidsson, Å., Falås, P., Bengtsson, S., Bester, K. & Jönsson, K. (2019). Impact of activated sludge ozonation on filamentous bacteria viability and possible added benefits. *Environmental Technology*, 40(20), ss. 2601-2607, DOI: 10.1080/09593330.2018.1447023

Oekotoxzentrum centre ecotox (2015). *Environmental quality standard (EQS) – Vorschlag des Oekotoxzentrums für: Bromat*.

Pinkernell, U. & von Gunten, U. (2001). Bromate minimization during ozonation: mechanistic considerations. *Environmental Science & Technology*, 35, ss. 2525-2531. Doi: 10.1021/es001502f

Soltermann, F., Abegglen, C., Götz, C. & von Gunten, U. (2016). Bromide sources and loads in Swiss surface waters and their relevance for bromate formation during wastewater ozonation. *Environmental science & technology*, 50, ss. 9825–9834. doi: 10.1021/acs.est.6b01142.

Soltermann, F., Abegglen, C., Tschui, M., Stahel, S. & von Gunten, U. (2017). Options and limitations for bromate control during ozonation of wastewater. *Water research*, 116, ss. 76-85. doi: 10.1016/j.watres.2017.02.026.

Van der Graaf, A. A., de Bruijn, P., Robertson, L. A., Jetten, M. S. M. & Kuenen, G. (1996). Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology*, 142, ss. 2187-2196. Doi: <https://doi.org/10.1099/13500872-142-8-2187>

Van Loosdrecht, M. C. M., Nielsen, P. H., Lopez-Vazquez, C. M. & Brdjanovic, D. (2016). *Experimental methods in wastewater treatment*. IWA Publishing: London.

Von Sonntag, C. & von Gunten, U. (2012). *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment – From basic principles to applications*. IWA Publishing: London.

World Health Organization (2005). *Bromate in Drinking-water – Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality* (Rapport WHO/SDE/WSH/005.08/78).

World Health Organisation (2011). *Guidelines for drinking-water quality*. 4 uppl., Schweiz: WHO

Rening av läkemedelsrester vid reningsverk leder till bildandet av det potentiellt cancerframkallande ämnet bromat

Ozonering är en avancerad reningsmetod som används på avloppsreningsverk för att rena vattnet från exempelvis läkemedelsrester. Om vattnet innehåller höga halter av bromid så kan det potentiellt cancerframkallande ämnet bromat bildas vid ozonering. Reningsverk med höga bromidhalter vill undvika att släppa ut bromat och vill därför kunna reducera bromathalten vilket har visat sig vara möjligt genom biologisk rening.

Utsläpp av läkemedelsrester från avloppsreningsverk är ett problem då det kan leda till oönskade effekter på djur och växter om det släpps ut i vattenmiljön. Exempelvis kan fiskar få njurproblem eller problem med immunförsvaret. Utsläpp av läkemedelsrester så som antibiotika kan också leda till antibiotikaresistenta bakterier som leder till att antibiotika som vi använder oss av förlorar sin effekt. För att rena avloppsvattnet från läkemedelsrester finns det olika reningsmetoder som reningsverk kan införa. En reningsmetod är att behandla vattnet med ozon, så kallad ozonering. En nackdel med denna metod är dock att ozon inte bara reagerar med läkemedelsrester utan även reagerar med ämnen som finns naturligt i vattnet och som i sitt naturliga stadium inte är farliga. När dessa ämnen reagerar med ozonet kan det bildas oönskade produkter som man inte heller vill släppa ut. Ett exempel på detta är om man ozonerar vatten som innehåller bromid (Br^-) och det bildas bromat (BrO_3^-) vilket är potentiellt cancerframkallande.

Bromid är ett ämne som förekommer naturligt i havsvatten. När det stänker havsvatten in mot land hamnar bromat i vattendrag som sedan delvis passerar reningsverk. Bromid i havsvatten kan också nå reningsverk genom att sippra in i ledningsrör i marken som ligger nära vattenytan. Reningsverk som ligger nära havet kan därmed ha extra problem med att använda ozonering för exempelvis läkemedelsrening då deras inkommande avloppsvatten ofta har höga bromidhalter. Bromid kan också nå reningsverk via lite mer konstgjorda vägar då det används i exempelvis kemikalieindustrin.

För att undvika problemet med utsläpp av bromat, så att reningsverk med höga ingående bromidkoncentrationer skulle kunna använda sig av ozonering utan att bekymra sig över bromatutsläpp, har det gjorts olika försök för att se om det går att minska bromatkoncentrationen efter att det har bildats vid ozonering. Bromat förekommer inte naturligt och det finns därmed inte några bakterier som är anpassade till att reducera detta ämne. Men då bromatmolekylen är lik nitratmolekylen har det visat sig att bromat kan reduceras med bakterier som är anpassade till att reducera nitrat. Nitrat reduceras redan idag på reningsverk för att undvika exempelvis övergödning. Dessa bakterier föredrar dock att använda nitrat först vilket kan vara en anledning till att det måste vara väldigt låg nitratkoncentration i reaktorerna för att det ska ske någon större bromatreduktion.

De nitrathalter som behövs för bromatreduktion ligger mycket under dagens utsläppskrav för kväve från reningsverk vilket leder till att dagens processer som minskar nitrathalterna måste förbättras eller få en förlängd processtid vilket kan bli ett hinder för att införa ett steg för bromatreduktion. Andra utmaningar som finns om biologisk rening skulle tillämpas för

bromatreduktion är att ozonering tillsätter mycket syre till vattnet, vilket är ofördelaktigt när man försöker minska bromatkoncentrationen då syret reduceras före både nitrat och bromat.