

ANALYS AV VFA – EN ENKEL TITRERMETOD

Analysis of VFA – A Simple Titration Procedure

av LARS-ERIK JÖNSSON, Tekniska Förvaltningen VA-verket, Gäsebäcksvägen 4, S-252 27 Helsingborg

Abstract

A decisive factor in the operation of an enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process is the availability of readily biodegradable organics in the influent. Especially important is the amount of volatile fatty acids, VFA.

At the WWTP in Helsingborg, Öresundsverket, full-scale EBPR-tests in two of the four trains are running. Hydrolysis of primary sludge in the primary clarifiers generates VFA. A simple titration procedure, named five-point-titration, was tested to analyze total VFA-content of the preclarified effluent.

The presented procedure of VFA-analysis is recommended to laboratories at WWTPs. Standard laboratory equipment and a PC are required.

Key words – VFA, EBPR, analysis procedure, titration.

Sammanfattning

En avgörande faktor för funktionen av en bio-P-process är tillgången på lättillgänglig kolkälla för bio-P-bakterierna i inkommande avloppsvatten. Särskilt viktigt är mängden flyktiga organiska syror (Volatile Fatty Acids, VFA).

På Öresundsverket i Helsingborg testas biologisk fosforreduktion i full skala i två av verkets linjer. Genom primärslamhydrolys i försedimenteringsbassängerna genereras VFA. För att styra hydrolysen testades en enkel titrermetod, benämnd fempunktitrering, för analys av summa VFA i försedimenterat vatten.

Analysmetoden kan rekommenderas till driftlaboratorier på reningsverk. Endast standardutrustning och PC samt en smula tålmod krävs.

Detaljerad metodbeskrivning och databeräkningsprogram är kommersiellt tillgängligt från Water Research Commission i Sydafrika (1) till en mycket modest kostnad.

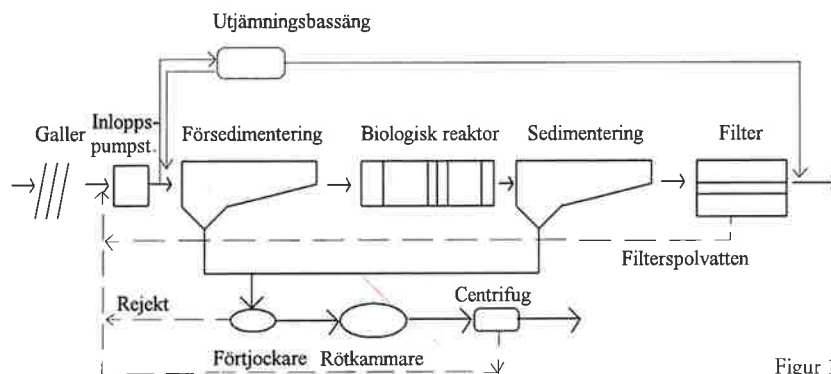
Inledning

Öresundsverket, Helsingborgs Stads avloppsreningsverk, byggdes under 1990–1991 ut för att uppnå långtgående kväve- och fosforreduktion. Anläggningen ut-

formades med fördenitrifikation och med möjlighet att testa biologisk fosforreduktion.

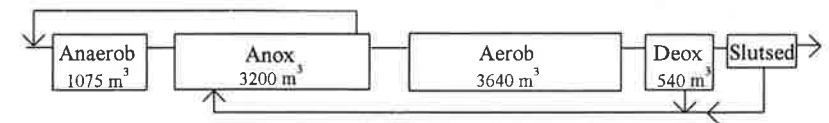
Öresundsverket är en aktivslamanläggning vars utformning framgår av figur 1.

Sedan uppstarten av reningsverkets nya delar i juli



Figur 1. Processchema för Öresundsverket.

Figur 2. Biostegets konfiguration vid biologisk fosforreduktion.



1991, har en till två linjer drivits med biologisk fosforreduktion i en s.k. UCT-process, se figur 2.

Kolkälla för bio-P-bakterier i försedimenterat vatten

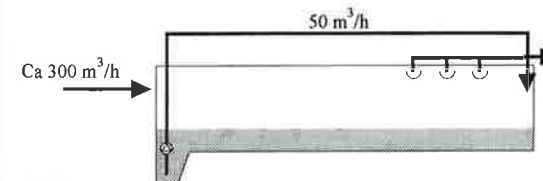
En avgörande faktor för funktionen av en bio-P-process är tillgången på lättillgänglig kolkälla för bio-P-bakterierna i inkommande avloppsvatten. Särskilt viktigt är mängden flyktiga organiska syror (Volatile Fatty Acids, VFA) framförallt ättiksyra, propionsyra och smörsyra och fermenterbar organisk substans. Denna senare fraktion av det organiska materialet omvandlas i det anaeroba steget av fermenterande bakterier till ytterligare VFA. Som ett centralt förlopp i bio-P-processen tas dessa syror upp av bio-P-bakterierna i det anaeroba steget samtidigt som ett fosforsläpp sker.

Det konstaterades att mängden lättillgänglig kolkälla i försedimenterat vatten vid Öresundsverket var för liten för god bio-P-funktion. Därför beslöts det i slutet av 1992 att en enkel process för hydrolys av primärslam skulle provas. Hydrolysen utförs i befintliga försedimenteringsbassänger genom att slammets uppehållstid i bassängerna ökas, och de flyktiga syror, VFA, som bildas i slamtäckets tvättas ur genom en rundpumpning av slammet. Rundpumpningen sker med ca 50 m³/h per bassäng. Medelflödet till varje bassäng är ca 300 m³/h, se figur 3.

Slammängden i försedimenteringsbassängerna styrs genom att loda slammnivån. Lodningen var emellertid ej tillförlitlig, eftersom vattnet svartfärgades av hydrolyspanprodukterna.

Vi sökte istället en enkel analysmetod för VFA med god noggrannhet vid halter <50 mg/l.

Metoder för att bestämma VFA-halt finns redan,



Figur 3. Schematisk bild av hydrolysisprocessen i försedimenteringsbassängerna.

såsom destillation/titrering, kalorimetriska och kromatografiska metoder. Dessa metoder kräver stora analytiska kunskaper och/eller dyr utrustning som vanligtvis inte finns på laboratorerna vid reningsverken. I Sydafrika har forskning på biologisk fosforreduktion pågått länge, och man har där utvecklat en titrermetod, kallad fempunktitrering (2), som vi beslöt att testa.

Metodbeskrivning fempunktitrering

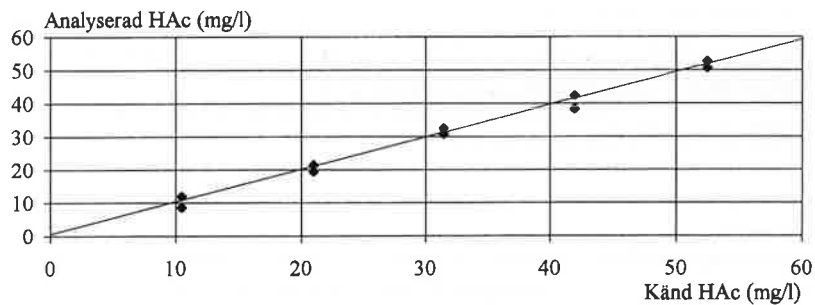
Princip

Ett prov titreras från sitt ursprungliga pH till fyra andra pH-punkter. Vet man då halten av oorganiskt kväve, fosfor och svavel, så kan halten av VFA och H₂CO₃-alkalinitet beräknas med hjälp av ett dataprogram.

Metoden kräver endast vanlig titrerutrustning och en PC för beräkning av resultaten. En diskett med programmet medföljer metodbeskrivningen. Byretten bör dock kunna dosera 0.02ml, pH-mätare med två decimalers noggrannhet krävs och titratoren skall helst inte ha större halt än 0.0800 mol/liter. Temperaturen vid titreringen ska helst ligga mellan 20°C och 25°C. Man titrerar på alla syror i vattnet men ett datorprogram kallat TITRA5 räknar om VFA-halten till mängden ättiksyra.

Fempunktitrering steg för steg

1. Mät konduktivitet, P, N och S.
2. Mät upp 50 ml prov med pipett. Om alkaliniteten är större än 500 mg CaCO₃/l späd provet. Ta 10 ml och späd till 50 ml.
3. Placera glaselektroden och termometern i provbägaren. Starta magnetorröraren med 60 rpm i 15 sekunder.
4. Vänta ytterligare 45 sekunder och notera initial pH(pH₀) samt temperatur.
5. Starta magnetorröraren med 60 rpm och titrera provet från pH₀ till pH₁ (6.7±0.1). Låt omrörningen vara på ytterligare 30 sekunder och läs av pH₁ 30 sekunder senare med två decimalers noggrannhet. Notera även mängden titrator V_{x1}.
6. Upprepa steg 5 genom att titrera till pH₂ (5.9±0.1), från pH₂ till pH₃ (5.2±0.1) och från pH₃ till pH₄ (4.3±0.1). Respektive volym för pH₀ till pH₁, pH₀ till pH₂ o.s.v. noteras också.



Figur 4. Kontroll av metodens noggrannhet med ren ättiksyra.

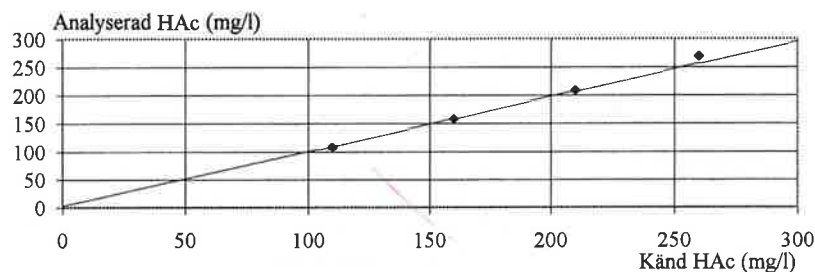
Observera: Om initialt pH (pH_0) ligger under 6.6 måste en stark bas (NaOH med samma konc som HCl) tillsättas så att pH_0 kommer upp till 6.7 ± 0.1 . Titrationen kan sedan fortsätta från punkt 5, där $V_{xl}=0$.

Resultatuträkning

Dataprogrammet som beräknar resultatet kräver följande inmatningar:

- pH_0 (initialt pH)
- pH_1 (titrera till $pH=6.7 \pm 0.1$)
- pH_2 (5.9 ± 0.1)
- pH_3 (5.2 ± 0.1)
- pH_4 (4.3 ± 0.1)
- Sedan matas respektive volym in. V_{x1} =volymen från pH_0 till pH_1 , V_{x2} =volymen från pH_0 till pH_2 o.s.v.
- Titratorns halt (mol/l).
- Provvolum, spädd och outspädd (ml).
- Temperatur ($^{\circ}C$)
- Konduktivitet eller torrsubstanshalt (mS/m respektive mg/l).
- Organiskt kväve, fosfor och svavel (mg/l).

Dataprogrammet, TITRA5, räknar ut alkaliniteten mätt som mg $CaCO_3/l$, VFA-halten mätt som mg HAc/l och systematiskt pH-fel. pH-felet kan bero på dålig kalibrering, felställd titrator eller något liknande. pH-felet tas automatiskt hänsyn till i uträkningarna, om det inte blir större än ± 0.2 för då bör felet åtgärdas.



Figur 5. Kontroll av metodens noggrannhet med försedimenterat vatten med tillsats av kända mängder ren ättiksyra.

Apparatur, kemikalier

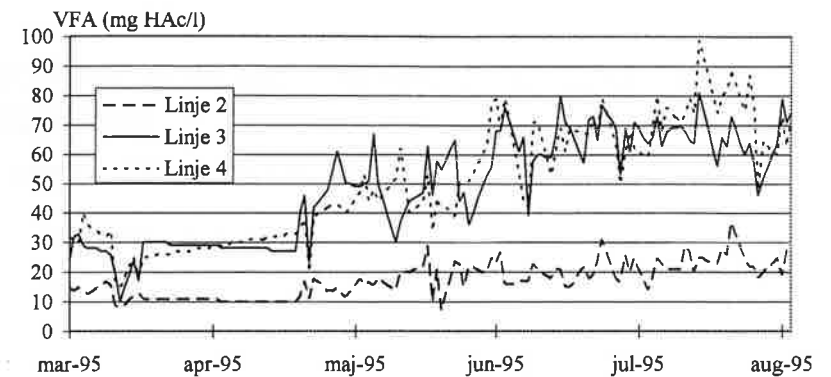
pH-meter: Microprocessor, WTW pH537
Glaselektrod: Hamilton LIQ-GLASS, PIN:238000
Byrett: Jencons Digitrate, 50ml
Pipett: Dagro. Drummond pipet aid

HCl 0.0500 mol/l
NaOH 0.0500 mol/l
HAc pro analys
pH-buffert, $pH=4.00$ och 7.00

Metodutvärdering

Orienterande försök visade att vissa parametrar hade ingen eller nästan ingen inverkan när TITRA5 beräknar resultatet. Organiskt kväve och svavel har i stort sett ingen inverkan på resultatet. Svavelmängderna i försedimenterat vatten är dessutom så små att de inte ens mäts på Öresundsverket. Fosformängden har en viss inverkan på resultatet, men inkommande vatten har nästan aldrig mer än 5 mg P/l, och därför fördes det in i datorprogrammet som en konstant. Svavel och kväve sätts till 0 mg/l på grund av deras minimala inverkan.

Inledningsvis gjordes försök på ren ättiksyra för att kontrollera metodens noggrannhet. Metoden var mer exakt på halter upp till ca 100 mg HAc/l, än på halter upp till 500 mg HAc/l. Värdena slog dock aldrig mer än 4–5 mg/l. Figur 4 illustrerar metodens noggrannhet vid låga ättiksyrahalter. Den rätta linjen anger exakt överensstämmelse.



Figur 6. VFA-halten i försedimenterat vatten med primärslamhydrolys (linje 3 och 4) och utan hydrolys (linje 2).

Därefter tillsattes kända mängder ren ättiksyra till ett prov av försedimenterat avloppsvatten. Resultat i figur 5 visar god noggrannhet i det undersökta haltintervallet. Den rätta linjen anger exakt överensstämmelse.

På försedimenterat vatten kontrollerades därefter filtreringens inverkan. VFA-halt och alkalinitet ändrades ej nämnvärt, dock ökade initialt pH vilket beror på att CO_2 försvinner vid filtreringen. Detta kan vara en önskad effekt de gånger initialt pH ligger under 6.6.

Primärslamhydrolys

Fempunktstitreringen har tillämpats för analys av VFA-halten i dagliga stickprov på försedimenterat vatten från två linjer med primärslamhydrolys (linje 3 och linje 4) samt från en referenslinje utan hydrolys (linje 2), se figur 6. Under den första månaden analyserades varje prov 3–4 gånger för att kontrollera spridningen. Standardavvikelsen hos VFA-halterna beräknades med 95 % konfidensgrad för varje dag. Standardavvikelsen låg mellan 0.4 och 9.6 mg HAc/l, och medelvärdet på alla standardavvikelser blev 3.5 mg HAc/l.

Figur 6 illustrerar temperaturens effekt på bildningen av VFA vid primärslamhydrolys.

Diskussion och slutsatser

Fempunktstitrering går att använda som driftanalys för att bestämma låga VFA-halter med god noggrannhet. Det är en billig och effektiv metod som dock kräver lite tålamod eftersom man måste vara mycket noggrann när man titrerar. Medelvärdet av standardavvikelserna med 95 % konfidensgrad blev 3.5 mg HAc/l.

Tack

Artikeln baseras på ett examensarbete utfört av Ulf Nilsson vid Lunds Universitet LTH/Helsingborg med handledning av Ronnie Thomasson.

Referenser

1. Moosbrugger, R. E., Wentzel, M. C., Ekama, G. A. & Marais, G. V. R. 1992. Simple titration procedures to determine H_2CO_3 -alkalinity and short-chain fatty acids in aqueous solutions containing known concentrations of a monium, phosphate and sulphide weak acid/bases. – Water Research Commission, Pretoria, Republic of South Africa.
2. Moosbrugger, R. E., Wentzel, M. C., Ekama, G. A. & Marais, G. V. R. 1992. A pH point titration method for determining the carbonate and SCFA weak acid/bases in anaerobic systems. – Water Science & Technology, 28(2): 237–245.