KINETIK OG STØKIOMETRI FOR HYDROLYSE AF AKTIV-SLAM

Afgangsprojekt for Diplomingeniør i Miljøteknik Aalborg Universitet, Institut for Kemi, Miljø og Bioteknologi September 2008 – Januar 2009

Af

Charlotte Korgaard Hansen

Biologisk næringssaltfjernelse anvendes i stor udstrækning på danske renseanlæg og foregår vha. forskellige mikroorganismer. En effektiv biologisk rensning kræver imidlertid, at der er tilstrækkeligt let nedbrydeligt organisk stof (Ss) til rådighed for mikroorganismerne. Spildevandet til den biologiske rensedel indeholder ikke tilstrækkeligt Ss, men ved at bruge en sidestrømshydrolyse er det muligt at forøge denne mængde. I sidestrømshydrolysen sker en anaerob hydrolyse og fermentering, hvorved lange og komplekse kulstofkæder nedbrydes til mindre kæder (bl.a. VFA'er), som let kan optages af mikroorganismerne.

I nærværende projekt er det undersøgt, hvorledes støkiometrien og kinetikken for dannelsen af S_s i sidestrømshydrolysen på Aalborg Renseanlæg Vest (AAV) sker. Under anaerobe forhold vil de "Fosfor-Akkumulerende-Organismer" (PAO) frigive fosfor under samtidig optag af VFA'er. Støkiometrien herfor viste, at der blev frigivet 0,54 g P pr. 1 g COD-eddikesyre optaget. P-frigivelsen foregik med hastigheden 0,234±0,004 mgP/(gVSS·Time) indtil ca. 100 timer, hvorefter den næsten stoppede. Støkiometrien for dannede VFA'er fordelte sig med ca. 75 % eddikesyre (med raten 0,112±0,005 mg/(gVSS·Time)) og 25 % propionsyre (med raten 0,042±0,016mg/(gVSS·Time)).

Hydrolysehastigheden, hvormed S_S dannes, blev undersøgt ved to forskellige metoder – hhv. totale CODækvivalenter (summen af P-frigivelse + VFA'er) og OUR-målinger. Her blev fundet næsten identiske hastigheder på hhv. 0,355±0,2 mgCOD/(gVSS·Time) og 0,440±0,2 mgCOD/(gVSS·Time) – og dannelsen fortsatte kontinuert gennem hele forsøgt. Det dannede S_S var af høj kvalitet med et indhold på 35-43 % VFA'er.

Dannelsen af S_S i sidestrømshydrolysen afhænger ikke af opholdstiden, men derimod af bl.a. hydrolysehastigheden og tankstørrelsen. Imidlertid er P-frigivelsen afhængig af opholdstiden, idet den kun kan forløbe i maks. 100 timer. Herfor er det væsentligt at bestemme en optimal opholdstid for sidestrømshydrolysen, som i nærværende projekt vurderes at være i området af 30-50 timer.

Hovedvejleder Lektor, Ph.D. Asbjørn Haaning Nielsen

Bivejleder Lektor, Ph.D. Jes Vollertsen

Antal printede rapporter: 5 stk. Antal sider: 44 sider Bilag: 5 bilag og 1 CD-ROM

Forord

Nærværende rapport er afgangsprojekt for Diplomingeniør i Miljøteknik fra Aalborg Universitet, Institut for Kemi, Miljø og Bioteknologi efteråret 2008.

Titlen på rapporten er "Kinetik og støkiometri for hydrolyse af aktiv-slam" med udgangspunkt i sidestrømshydrolysen på Aalborg Renseanlæg Vest.

Rapporten er opdelt i kapitler og under-kapitler, hvor kun kapitlerne er nummereret. Figurer og tabeller er nummereret fortløbende til det kapitel, hvori de er placeret. Endelig er henvisninger lavet i henhold til Harvard metoden hvor (forfatter, årstal) er angivet.

Bagerst er vedhæftet en CD-ROM. På denne CD-ROM er en mappe indeholdende excel-ark med data og beregninger. Excel-arkene er sorteret i undermapper efter de enkelte analyser og indeholder data og beregninger for de enkelte forsøg (opdelt i hhv. "Uge 44" og "Uge 48"). Desuden findes en undermappe med diverse sammenligninger for alle forsøgene. Endelig indeholder CD-ROM'en en .pdf af rapporten.

I forbindelse med opstarten af projektet rettes en tak til Sven Marker og Vibeke R. Borregaard fra Krüger A/S for gode ideer og input. Ligeledes rettes en tak til Aalborg renseanlæg Vest samt Aalborg Kommune, Kloakforsyningen for hjælp med diverse oplysninger til projektet. Endelig rettes en stor tak til hovedvejleder Lektor, Ph.D. Asbjørn Haaning Nielsen, samt bivejleder lektor, Ph.D. Jes Vollertsen, begge fra Aalborg Universitet, Institut 18 – Sektion for Miljøteknik, der har bistået med hjælp og gode ideer gennem hele projektet.

Projekt udarbejdet af:

Charlotte Korgaard Hansen

"At vove er at miste fodfæste et kort øjeblik – ikke at vove er at miste livet"

(Kierkegaard)

Forsidefoto: Viser den overdækkede sidestrømshydrolyse på Aalborg Renseanlæg Vest. De små billeder er af anvendt OUR, returslam og IC.

INDHOLDSFORTEGNELSE

FORORD	3
INDHOLDSFORTEGNELSE	5
1. INDLEDNING	7
OPBYGNING AF HYDROLYSE	7
ANAEROB HYDROLYSE OG FERMENTERINGSPROCES	9
HYDROLYSE-PROCESSENS HATIGHED	10
PROJEKTETS FORMÅL	11
2. METODER	13
PROJEKT LOKALITET	13
BESKRIVELSE AF FORSØG	14
ANALYSE METODER	15
<u>3. RESULTATER</u>	17
KARAKTERISTIK AF RETURSLAM	17
ANALYSER AF SULFID- OG FE(II)-INDHOLD	17
STØKIOMETRI OG FORLØB AF HYDROLYSE-PROCESSEN	18
Kinetik af sidestrømshydrolyse	21
BEREGNING AF UDBYTTEKONSTANT	23
MASSEBALANCE FOR SIDESTRØMSHYDROLYSEN	24
4. DISKUSSION	26
ANALYSER AF SULFID- OG FE(II)-INDHOLD	26
STØKIOMETRI OG FORLØB AF HYDROLYSE-PROCESSEN	27
KINETIK AF SIDESTRØMSHYDROLYSE	29
BEREGNING AF UDBYTTEKONSTANT	30
MASSEBALANCE FOR SIDESTRØMSHYDROLYSEN	30
5. KONKLUSION	34
STØKIOMETRI OG HYDROLYSE-PROCESSENS FORLØB	34
KINETIK AF SIDESTRØMSHYDROLYSE	34

6. LITTERATURLISTE

7. BILAG	37
PRINCIP FOR UDFØRTE ANALYSER	37
ANVENDT APPARATUR	38
OMREGNING TIL COD-ÆKVIVALENTER	39
OUR-MÅLINGER OG BEREGNINGER	41
MASSEBALANCE FOR JERN PÅ AAV	43

1. INDLEDNING

Anvendelsen af biologisk næringssaltfjernelse på danske renseanlæg er meget udbredt, pga. de økonomiske og miljømæssige gevinster der opnås herved (Vollertsen, 2006). Effektiviteten af den biologiske rensning afhænger bl.a. af den mængde let nedbrydeligt organisk stof (S_S) der er tilgængeligt for bakterierne, og som bl.a. består af VFA'er (flygtige, kort-kædede fede syrer). S_S er en fraktion af det totale COD der, ifølge Henze *et al* (2006), beskrives på følgende måde:

Ligning 1 Den totale COD er lig forskellige opløste og partikulære fraktioner.

$$TOT-COD = S_S + S_I + X_S + X_I + X_B$$

Hvor

- $\begin{array}{ll} S_{s} & \mbox{opløst biologisk let nedbrydeligt organisk stof (VFA'er og fermenterbare stoffer)} \\ S_{I} & \mbox{opløst biologisk inert organisk stof} \end{array}$
- X_s partikulært biologisk langsomt nedbrydeligt organisk stof
- X_I partikulært biologisk inert organisk stof
- X_B biomasse

Undersøgelser foretaget på Aalborg Renseanlæg Vest (AAV) af Vollertsen (2002) viste, at S_s i indløbet til den biologiske rensedel udgjorde ca. 42 % af den totale COD. Af denne mængde S_s udgjorde VFA'erne en meget lille del (ca. 0,5 %). Det betyder altså, at der kun er meget lidt S_s (herunder specielt VFA'er) i spildevandet ved ankomsten til den biologiske rensedel, hvilket vil medføre en forringelse af den biologiske næringssaltfjernelse.

Under denitrifikationen i den biologiske rensedel, hvor nitrat omsættes til atmosfærisk kvælstof, skal de denitrificerende bakterier bruge en energikilde. Energikilden har betydning for denitrifikationshastigheden – hvor omsætningen sker hurtigere, des mere S_S der er tilgængeligt (Henze *et al*, 2006). Ligeledes har de fosforakkumulerende bakterier (PAO'er) også brug for energi under den biologiske rensedel. Energien får de ved at optage VFA'er under anaerobe forhold og lagre det som PHA (polyhydroxyalkanoat), under samtidig frigivelse af fosfor. Under efterfølgende aerobe eller anoxiske forhold bruger PAO'erne deres lager af PHA til at vokse, og kan da optage en endnu større mængde fosfor fra spildevandet. Udbytte-konstanten for væksten er større for den aerobe vækst end for den anoxiske (Henze *et al*, 2006).

Ifølge bl.a. Carucci *et al* (1999) findes der også andre mikroorganismer, der ligeledes kan optage tilgængeligt S_S under anaerobe forhold – dog uden at medvirke til fosforfjernelsen. Mængden af S_S skal derfor være i overskud for at sikre tilstrækkelig energi til PAO'erne og de denitrificerende bakterier.

OPBYGNING AF HYDROLYSE

Opnåelse af tilstrækkelige mængder S_S kan ske på flere måder. Én mulighed er at tilsætte eksterne kulstofkilder – f.eks. melasse. Dette er imidlertid en økonomisk ufavorabel løsning, og et bedre alternativ er derfor at få bakterier på renseanlægget til at nedbryde X_S til S_S. Dette kan ske ved en anaerob hydrolyse- og fermenteringsproces, og foregår enten som en hovedstrømshydrolyse eller som en sidestrømshydrolyse.



Figur 1.1 Hovedstrømshydrolyse, hvor spildevandet blandes med al returslam fra efterklaringstanke. Frit efter (Vollertsen et al, 2006).

Ved hovedstrømshydrolysen (se Figur 1.1) blandes det rå spildevand med returslam, der stammer fra bundfældning i efterklaringstanke. Dette design stiller store krav til indholdet af S_s i det indkomne spildevand – specielt i perioder med højt flow. Tilsætning af eksternt kulstof eller kemisk fældning af fosfat kan derfor blive nødvendigt, for at opretholde en effektiv rensning af spildevandet (Vollertsen *et al*, 2006). Ved hovedstrømshydrolysen er opholdstiden i den anaerobe tank ikke så lang, hvorved bakterierne kommer gennem tanken flere gange i løbet af den tid slammet recirkulerer i renseanlægget.

Alternativt, kan en sidestrømshydrolyse anvendes (se Figur 1.2). Ved sidestrømshydrolysen udtages en delmængde af returslammet (4-7 % ifølge Vollertsen *et al* (2006)) til en anaerob tank, hvorved der opnås en længere opholdstid og dermed en større omdannelse af X_s til S_s. Med den længere opholdstid kommer bakterierne færre gange igennem den anaerobe tank.



Figur 1.2 Sidestrømshydrolyse, hvor en delmængde af returslammet tilledes den anaerobe hydrolysetank. Herved opnås en længere opholdstid. Frit efter (Vollertsen *et al*, 2006).

Dannelsen af S_s i den anaerobe hydrolysetank afhænger imidlertid også af, hvilken type slam der tilføres. Jönsson og Jansen (2006) har vist, at renseanlæg uden forfældning danner mere opløst COD end anlæg med. For anlæg med forfældning kan dette imidlertid kompenseres for. Ifølge Sønnichsen og Marker (2005) har forsøg på Aalborg Renseanlæg Vest vist, at effekten af hydrolysetanken yderligere kan øges ved tilsætning af små mængder primærslam. Ligeledes har Vollertsen (2004) vist, at tilsætning af rejektvand fra afvanding af termofilt udrådnet slam på Aalborg Renseanlæg Øst også kan øge effekten.

ANAEROB HYDROLYSE OG FERMENTERINGSPROCES

Som tidligere beskrevet, er formålet med hydrolysetanken at opnå en tilstrækkelig opholdstid så omdannelsen af X_s til S_s kan ske. Omdannelsen sker ved en anaerob hydrolyse- og fermenteringsproces, der udføres af forskellige bakterier (se Figur 1.3). Den anaerobe hydrolyse- og fermenteringsproces omtales fremover som "hydrolyse-processen".



Figur 1.3 Oversigt over hydrolyse-processen. I første trin (hydrolysen) nedbrydes komplekse polymer, der ved efterfølgende fermentation nedbrydes til S_S, som f.eks. VFA'er. VFA'erne kan bl.a. optages af de fosforakkumulerende bakterier (PAO'er).

Først nedbrydes komplekse polymerer (f.eks. proteiner) ved en ekstracellulær proces, kaldet hydrolyse. Ved hydrolysen udskiller mikroorganismer enzymer (exoenzymer), der oftest placeres på cellens overflade. Ved efterfølgende addition med et vandmolekyle, spaltes de komplekse polymerer til deres monomer eller oligomer (se Ligning 2)(Hvitved-Jacobsen, 2002; Xia *et al*, 2008).

Ligning 2 Principskitse for hydrolyse, hvor et kompleks polymer (AB) spaltes vha. exoenzym under samtidig optagelse af et vandmolekyle (HOH). Frit efter (Hvitved-Jacobsen, 2002).

$$AB + HOH \xrightarrow{Exoenzym} AH + BOH$$

Efterfølgende kan de, under hydrolysen dannede monomer og oligomer, anvendes til fermentering. Fermentering er en redoxproces der foregår inde i forskellige mikroorganismer, hvor nogle af de, fra hydrolysen, fraspaltede monomer og oligomer bliver oxideret, mens andre bliver reduceret. Ved fermentation dannes der energi til mikroorganismerne ved omdannelse af ADP til det mere energirige ATP (Madigan og Martinko, 2006). Typisk vil størstedelen af det organiske stof under fermentationen nedbrydes og udskilles som fermenteringsprodukter (f.eks. VFA'er, H₂ og CO₂) - dog vil en lille andel blive brugt til dannelse af biomasse (se Figur 1.4) (Madigan og Martinko, 2006).



Figur 1.4 Ved fermentation nedbrydes organisk stof til fermentationsprodukter(f.eks. VFA'er, H₂ og CO₂), under dannelse af energi (ATP). En lille andel af det organiske stof bliver imidlertid brugt til vækst af bakterier (biomasse), hvilket kræver energi (ATP nedbrydes til ADP). Frit efter (Madigan og Martinko, 2006).

Fermentationen forløber hurtigt, hvorimod hydrolysen er en langsom proces, der derfor er den begrænsende faktor for dannelsen af fermentationsprodukter til brug for bl.a. PAO'erne (Xia *et al*, 2008). Ved en meget lang opholdstid, vil fermentationsprodukterne imidlertid blive brugt af sulfat reducerende eller metan-dannende bakterier, hvilket vil medføre gener som f.eks. lugtproblemer.

Hydrolyse-processens hatighed

Idet der eksisterer en begrænset viden om hydrolyse-processen, beskrives den ifølge Henze *et al*(2006) ofte som en simpel 1.ordens proces (se Ligning 3).

Ligning 3 Hydrolyse-processen beskrevet ved en 1. ordens proces med hensyn til X_S. Fjernelses-hastigheden af X_S ($r_{V,XS}$) er lig en hydrolysekonstant (k_h) ganget med mængden af (X_S) (Henze *et al*, 2006).

$$r_{V,XS} = k_h \cdot X_S$$

Hydrolysekonstanten (k_h) for heterotrofe bakterier ændrer sig ved varierende elektronacceptor forhold. Henze *et al* (2006) angiver en værdi for k_h under aerobe forhold på 0,6-1,4 d⁻¹. Under anoxiske forhold vil denne k_h værre lidt lavere end den aerobe, og endnu lavere under anaerobe forhold.

Indledende undersøgelser af hydrolysehastigheden blev lavet på DTU omkring år 2000. Ifølge Petersen (2002) viste disse undersøgelser, at hydrolysen i starten havde en høj hastighed, hvor 1,8 % af slammets totale COD blev omdannet til letomsætteligt COD pr. dag (se Figur 1.5). Derudover blev der angivet en optimal opholdstid i hydrolysetanken på ca. 30 timer, idet grafen var lineær hertil. Efter de ca. 30 timer aftog hastigheden, og dermed faldt udbyttet af hydrolysen.



Figur 1.5 Resultatet af indledende undersøgelser af hydrolyse-processen lavet på DTU. Indtil ca. 30 timer er hydrolysen lineær med en høj hastighed. Ved højere opholdstid aftager hastigheden (Petersen, 2002).

Ovenstående er p.t. eneste viden om hastigheden for dannelsen af S_s ved sidestrømshydrolyse. Denne viden danner derfor grundlaget for design af nye sidestrømshydrolyser og optimeringer af eksisterende i Danmark. En større og udvidet viden, om hvad der sker i sidestrømshydrolysen, er ønskværdigt, idet grundlaget for design og proces-optimering hermed vil kunne forbedres.

PROJEKTETS FORMÅL

For at udbygge kendskabet om processen i sidestrømshydrolysen, har nærværende projekt følgende formål:

- At bestemme støkiometrien for dannet S_S
- At bestemme hydrolyse-processens forløb
- At bestemme kinetikken, hvormed S_S dannes

Kinetikken blev undersøgt ved at følge udviklingen i dannelsen af S_S med tiden ved to forskellige metoder – hhv. OUR og totale COD-ækvivalenter (P-frigivelse + VFA) (se Figur 1.6).



Figur 1.6 Oversigt over hydrolyse-processen, og angivelse af de metoder nærværende projekt anvender til at bestemme kinetikken for dannelsen af S_S.

Ved den første metode blev OUR (<u>Oxygen Uptake Rate = iltforbrugshastigheden</u>) bestemt. OUR er en måling af respirationen, hvoraf det er muligt at estimere de enkelte fraktioner af den totale COD – herunder andelen af S_s.

Ved den anden metode blev dannelsen af S_S fulgt, ved hhv. at analysere for mængden af VFA'er opløst i vandfasen, altså dem der endnu ikke var optaget af PAO'erne, samt ved at analysere for den mængde fosfor der blev frigivet af PAO'erne, i takt med at VFA'erne blev optaget (P-frigivelse). Disse resultater blev omregnet til totale COD-ækvivalenter.

Af VFA-analyserne var det endvidere muligt at bestemme støkiometrien for dannelsen og optagelsen af VFA'er i sidestrømshydrolysen. Desuden var det, ved at sammenligne resultaterne af P-frigivelse og VFA-analyserne, muligt at få et billede af hvorledes hydrolyse-processen forløb.

For at overholde kravene i Spildevandsbekendtgørelsen til udledning af fosfor fra renseanlæg (maks. 1,5mg/L) er det, når den biologiske fosforfjernelse ikke kan fjerne det hele, nødvendigt at støttefælde. Hertil anvendes oftest jern – f.eks. i form af jernchlorid. Det tilsatte Fe(III) binder sig til fosforen og vil, under anaerobe forhold, bliver reduceret til Fe(II). Ved denne reduktion må der formodes at ske en vis frigivelse af fosfor, som vil influere på analysen af P-frigivelse. Derfor blev der i nærværende projekt ligeledes analyseret for Fe(II).

Til slut blev effekten af sidestrømshydrolysen undersøgt ved en massebalance. Her blev mængden af dannet S_S i sidestrømshydrolysen sammenlignet med mængden af S_S i indløbet til den biologiske rensedel.

2. METODER

PROJEKT LOKALITET

Eksperimenter til nærværende projekt blev udført på Aalborg Renseanlæg Vest (AAV) i perioden september til november 2008. AAV har en kapacitet på 300.000 PE og modtager spildevand fra det centrale Aalborg og Nørresundby, samt fra oplandsbyer og nabokommuner. Anlægget har biologisk Nog P-fjernelse (Bio-Denitro), sidestrømshydrolyse, forfældning og anvender thermofil drift af rådnetankene. Desuden støttedoseres der med jernchlorid til fosforfældning. I 2007 blev AAV færdig med at ombygge de anaerobe tanke (hovedstrømshydrolyse) til sidestrømshydrolyse (se Figur 2.1). Begrundelsen for ombygningen har hovedsageligt været, at optimere det biologiske rensetrin for at opnå en forbedret fosfor-fjernelse, samt muligvis opnå en forbedring af slammets bundfældningsegenskaber. Inden ombygningen var det mekaniske rensetrin større end det biologiske, hvilket har betydet en aflastning af spildevand til Limfjorden på mellem 2-6 % af det totale tilløbsflow (Sønnichsen og Marker, 2005). Med optimeringen af det biologiske rensetrin forventes aflastningen til Limfjorden reduceret.



Figur 2.1 Billede af sidestrømshydrolysen på Aalborg Renseanlæg Vest. Kun de 7 mørkebrune tanke fungerer som sidestrømshydrolyse med tilledning af returslam og rejektvand fra slamafvandingen til tanken i midten. Desuden suppleres sidestrømshydrolysen med melasse (Aalborg Kommune, 2008).

Sidestrømshydrolysen på AAV fungerer ved, at en del af returslammet fra efterklaringstankene tilledes til tanken i midten (AT2.2) sammen med rejektvand fra slamafvandingen. Herfra sker der en videre fordeling til de øvrige tanke, hvorved det får en opholdstid på ca. 30 timer (Sønnichsen og Marker, 2005). Sidestrømshydrolysen suppleres desuden med lidt melasse (i AT3.2 og AT1.2). Tilsætningen af melasse styres ud fra online-målinger af N og P. Til slut blandes det dannede S_S fra hydrolyseprocessen med den resterende returslam og spildevande (- efter den mekaniske rensedel), og løbe over i luftningstankene hvor den biologiske næringssaltfjernelse sker.

Beskrivelse AF FORSØG

Alle forsøg til estimering af raten, hvormed dannelsen af S_S sker, blev udført med returslam fra AAV. Prøverne blev udtaget fra rørføring til pumpning af returslam under AAV's 21 efterklaringstanke. Der blev udtaget prøver af to omgange i løbet af efteråret 2008 – hhv. i Uge 44 ("Returslam_Prøve 1" og "Returslam_Prøve 2") og i Uge 48 ("Returslam_Prøve 3" og "Returslam_Prøve 4"). Prøverne blev straks efter udtagning transporteret til laboratoriet og forbehandlingen igangsat.

Undersøgelser lavet af Jönsson og Jansen (2006) viser, at udbyttet af hydrolyse-processen er meget temperaturfølsom. Forsøget blev derfor udført ved en konstant temperatur på 15°C (±1°C), hvilket cirka svarer til slammets temperatur om efteråret på AAV. Prøverne blev derfor gennem hele forsøget holdt i et vandbad tilsluttet en cirkulationskøler (se Figur 2.2).



Figur 2.2 Skitse af den anvendte forsøgsopstilling.

For at opnå en god analyse af P-frigivelsen blev prøverne forbehandlet, så PAO-bakterierne var mættede med fosfor. Denne forbehandling skete ved, at 10L prøve under aerobe forhold (omrøring og beluftning) blev tilsat 40 mgP/L og ca. 100mgCOD/L (i form af melasse). Forsøg udført i opstartsfasen til nærværende projekt viste ingen væsentlige pH-ændringer, hvorfor dette ikke blev målt yderligere gennem forsøgene.

En repræsentativ delmængde af prøven fra AAV blev analyseret for SS(suspenderet stof) og VSS(organisk stof), jf. DS/EN 872:2005.

Efter ca. 22 timer med aerobe forhold, blev forholdene ændret til anaerobe - med svag omrøring for at undgå bundfældning. Prøven "Returslam_Prøve 2" blev tilsat 250mgCOD/L (i form af vandfrit

Natrium-Acetat), hvorimod de øvrige prøver ikke blev tilsat nogen form for substrat ved overgangen til den anaerobe fase. Tilsætning af substrat til "Returslam_Prøve 2" skete, for hurtigere at kunne følge dannelsen af VFA'er. Efterfølgende blev del-prøver udtaget til forskellige tider, og af Tabel 2.1 ses, hvilke analyser der blev udført.

	Uge	e 44	Uge 48		
<u>Analyser:</u>	Returslam_Prøve 1	Returslam_Prøve 2	Returslam_Prøve 3	Returslam_Prøve 4	
		(Tilsat acetat)			
P-frigivelse	+	+	+	+	
VFA	+	+	+	+	
Fe(II)	+	+	+	+	
OUR	+	-	+	+	
a 10 1					
Sulfid	-	-	+	+	

Tabel 2.1 Oversigt over de udførte forsøg i de fire prøver af returslam fra AAV.

Endvidere blev en prøve af aktiv-slam fra luftningstanken på AAV udtaget i Uge 49 2008. Denne prøve blev undersøgt for omsætningen af P-frigivelse ved tilsætning af acetat. Støkiometrien for denne omsætning blev anvendt ved omregning til COD-ækvivalenter. Prøven af aktiv-slam blev tilsat 20mgP/L og P-optagelsen blev fulgt gennem en aerob periode (omrøring og beluftning). Da al fosforen var optaget af mikroorganismerne, blev forholdene ændret til anaerobe (svag omrøring) og 100mgCOD/L (i form af vandfrit Natrium-Acetat) blev tilsat. Herefter blev P-frigivelsen fulgt.

ANALYSE METODER

Som tidligere nævnt, ønskes kinetikken af sidestrømshydrolysen bestemt ved to forskellige metoder – OUR og totale COD-ækvivalenter (P-frigivelse + VFA-analyse).

Til estimering af dannet S_S blev OUR anvendt (se Figur 2.3). OUR har tidligere været anvendt ved forsøg på AAV (Vollertsen, 2002). Indledende forsøg viste, at det var nødvendigt at fortynde returslammet, hvorfor 600mL prøve blev udtaget, fortyndet x2 med hanevand og påfyldt én af de to reaktorer. Målingerne blev gennemført med setpunkter på 30-70 % ilt-mætning, temperatur på 15°C og forløb i minimum 8 timer.

Ved OUR blev respirationen i returslammet målt. En høj respirationshastighed indikerer en meget aktiv prøve, der indeholder mange levende mikroorganismer og et højt indhold af S_s, hvorimod en lav respirationshastighed indikerer, at der ikke er tilstrækkeligt S_s til stede (Henze *et al*, 2006). De målte iltkoncentrationer blev omregnet til en "OUR-kurve", og ved at fitte en tilsvarende kurve var det muligt at bestemme COD-fraktionerne. De fittede kurver blev lavet ved at ændre på hhv. indholdet af S_s og biomasse, hvorved øvrige værdier stort set blev fastholdt som konstanter – f.eks. blev en udbyttekonstant (Y) på 0,55 gCOD/gCOD anvendt. For yderligere detaljer henvises til Bilag "OUR-målinger og beregninger".



Figur 2.3 Til venstre et foto af den anvendte OUR. Til højre en skitse af én af de to reaktorer.

Til estimering af dannet S_s ved totale COD-ækvivalenter blev analyser af P-frigivelse og VFA'er udført. Alle analyser af P-frigivelse og VFA blev udført på supernatant fra centrifugerede prøver. Prøverne blev centrifugeret ved 740 x g i 3 min.

Analyser af P-frigivelse blev udført straks efter centrifugering og efterfølgende filtrering (1.2 μ m), jf. den Spektrofotometrisk metode DS/EN ISO 6878:2004.

Analyser af VFA blev straks efter centrifugering og efterfølgende filtrering (0.45µm) frosset ned. Efter forsøgets afslutning, blev VFA analyseret ved ionkromatografi med elektrokemisk detektion. Hertil blev anvendt en ionkromatograf af typen Dionex® ICS-1000 med en Dionex® ICE-AS6 kolonne. Der blev anvendt 0.4mM HFBA-eluent (Heptafluorobutyricacid)med et flow på 1.0mL/min, samt et injektionsvolumen af prøverne på 25µL. Ifølge undersøgelser lavet af Ucisik og Henze(2008) er eddikesyre efterfulgt af propionsyre de mest dominerende fermentationsprodukter. I nærværende projekt blev der analyseret for fire VFA'er – eddikesyre, propionsyre, myresyre og mælkesyre.

Analyser af Fe(II), for at afgøre mulig P-frigivelse i forbindelse med jernreduktion, blev udført ved ekstraktion og spektrofotometrisk måling efter dannelse af et farvekompleks. Ifølge Rasmussen og Nielsen (1996) er en ekstraktion af Fe(II) med 2.0N HCl under aerobe forhold meget anvendelig, og desuden sker ekstraktionen fra slam så hurtigt, at 30 min. er tilstrækkeligt. Prøverne blev derfor ekstraheret som ovenfor beskrevet, efterfølgende centrifugeret ved 740 x g i 3 min., filtreret med 0.45µm og analyseret spektrofotometrisk, jf. Viollier *et al* (1999).

Til slut blev enkelte målinger af sulfid (H₂S, HS- og S-) analyseret, for at bestemme en evt. dannelse af svovlbrinte (H₂S). Svovlbrinte dannes af sulfatreducerende bakterier under anaerobe forhold. Dannelsen af svovlbrinte kan medføre lugtgener, samtidigt med at de sulfatreducerende bakterier vil forbruge af S_s (Miljøstyrelsen, 1988).

Prøver til analyser af sulfid blev udtaget anaerobt, da sulfid er meget flygtigt og bliver oxideret af ilt. Prøverne blev fikseret med Zink-Acetat og efterfølgende målt spektrofotometrisk, jf. (Cline, 1969).

For yderligere oplysninger henvises til Bilagene "Princip for udførte analyser" og "Anvendt apparatur".

3. RESULTATER

Her følger en gennemgang af de resultater der blev opnået gennem nærværende projekt. For uddybende detaljer henvises til resultater på vedlagte CD-ROM.

KARAKTERISTIK AF RETURSLAM

Under opstartsfasen af nærværende projekt, hvor metoderne til de forskellige analyser blev afprøvet, blev der i en prøve af returslam fra AAV målt pH. Der blev målt pH både under aerob og anaerob fase, samt efter tilsætning af acetat. De målte pH lå alle omkring pH = 8 med små variationer. På baggrund af dette, blev der ikke i de øvrige forsøg målt pH.

Prøverne af returslam udtaget i hhv. "Uge 44" og "Uge 48" blev analyseret for suspenderet stof (SS) og for indholdet af organisk stof (VSS). Indholdet af SS blev i "Uge 44" bestemt til 14,3gSS/L, og i "Uge 48" til 14,1gSS/L. I begge tilfælde blev VSS-indholdet bestemt til 9,8gVSS/L, og denne værdi blev anvendt til at angive de efterfølgende analyser pr. gVSS.

ANALYSER AF SULFID- OG FE(II)-INDHOLD

Der blev foretaget enkelte målinger af sulfid-indholdet i "Uge 48". En evt. dannelse af sulfid vil forbruge af det tilgængelige S_s , og samtidigt give lugtproblemer i forbindelse med hydrolyseprocessen. Her viste analysen, at indholdet af sulfid i "Returslam_Prøve 3" efter 48 timer var ca. 1,1mgSulfid-S/L, og at der efter 148 timer var maks. 10,2mgSulfid-S/L.

Den, på Aalborg Renseanlæg Vest (AAV), tilsatte Fe(III) binder sig under aerobe forhold til bl.a. fosfor, og bliver under anaerobe forhold reduceret til Fe(II). Under denne reduktion formodes det, at en vis mængde fosfor vil blive frigivet. For at bestemme, hvorledes frigivelsen af fosfor i forbindelse med jern-reduktionen bidrog til målingerne af P-frigivelse fra PAO'erne, blev resultaterne for hhv. P-frigivelse og Fe(II)-analyser sammenlignet (se Figur 3.1).



Figur 3.1 Sammenligning af P-frigivelse og Fe(II)-analyser. Det ses, at jern-reduktionen fortsatte efter at P-frigivelsen var stoppet.

Af Figur 3.1 ses, at jern-reduktionen fortsatte efter P-frigivelsen var stoppet. Specielt i "Returslam_Prøve 2" er dette tydeligt, idet P-frigivelsen her stoppede hurtigere som følge af tilsætning af acetat. På baggrund af dette, var det ikke muligt at bestemme, i hvor stor udstrækning en mulig frigivelse af fosfor fra jern-reduktionen påvirkede de udførte målinger. Det antages derfor i de videre resultater, at den målte P-frigivelse udelukkende stammer fra PAO'erne.

STØKIOMETRI OG FORLØB AF HYDROLYSE-PROCESSEN

Kendskab til hydrolyse-processens forløb, samt støkiometrien heraf, fås fra resultater af P-frigivelse og VFA-analyser.

Resultaterne af P-frigivelse viste en god overensstemmelse mellem de tre prøver - "Returslam_Prøve 1+3+4" (se Figur 3.2). I hver af det tre forsøg stoppede P-frigivelsen stort set efter knap 100 timer – dog ses der efter de 100 timer en fortsat, omend meget svag, stigning i P-frigivelsen (se Tabel 3.1).

Tabel 3.1 Rater for P-frigivelse (middelværdier for de tre forsøg) – først i intervallet 0-100 timer, hvor der var en tydelig lineær stigning, og efterfølgende i intervallet 100 timer til forsøget blev stoppet, hvor der skete en meget svag P-frigivelse.

Tidsinterval [Time]:	Rate for P-frigivelse [mgP/(gVSS·Time)]:
Ca. 0-100	0,234 ± 0,004
Ca. 100-slut	0,023 ± 0,005

Samtidigt med de udførte analyser af P-frigivelse, blev der udtaget prøver til analyser for VFA. Som tidligere nævnt, blev der analyseret for hhv. propionsyre, eddikesyre, myresyre og mælkesyre. Af nedstående Figur 3.2 ses, at det først var muligt at detektere VFA'erne efter P-frigivelsens ophør. For at understøtte dette, blev der til "Returslam_Prøve 2" tilsat acetat der fik P-frigivelsen til at forløbe hurtigere. Som følge heraf, kunne VFA'erne i denne prøve detekteres allerede efter ca. 50 timer.



Figur 3.2 Viser hvorledes VFA'er (i dette tilfælde hhv. eddikesyre og propionsyre) først kunne detekteres efter P-frigivelsens ophører. Ved tilsætningen af acetat til "Returslam_Prøve 2" forløbe P-frigivelsen hurtigere, og VFA'erne kunne dermed detekteres langt tidligere.

VFA-analyserne viste desuden, at myresyre og mælkesyre kun fandtes i meget små mængder, der ændrede sig meget lidt gennem forsøget. Derimod blev der både dannet og optaget en meget stor andel af eddikesyre og propionsyre. Nedenfor ses Tabel 3.2 med middelværdier for den procentdel de fire undersøgte VFA'er udgjorde af den totale mængde, samt middelværdi for raten hvormed dannelsen af eddikesyre og propionsyre foregik. Middelværdierne er baseret på målinger af VFA'erne, fra det tidspunkt hvor P-frigivelsen ophørte og indtil forsøget stoppede.

	Propionsyre [%]	Dannelses-rate Propionsyre [mg/(gVSS·Time)]	Eddikesyre [%]	Dannelses-rate Eddikesyre [mg/(gVSS·Time)]	Myresyre [%]	Mælkesyre [%]
"Returslam_Prøve 1"	28,3	0,059	68,6	0,115	1,4	1,6
"Returslam_Prøve 2 (Tilsat acetat)"	23,8	0,053	74,4	0,110	0,7	1,1
"Returslam_Prøve 3"	13,2	0,027	84,6	0,117	1,1	1,0
"Returslam_Prøve 4"	18,9	0,029	79,9	0,107	0,4	0,8

Tabel 3.2 Procentdel de fire undersøgte VFA'er udgjorde af den totale mængde, samt dannelsesrater for hhv. eddikesyre og propionsyre. Middelværdierne er baseret på målinger fra det tidspunkt hvor P-frigivelsen ophørte.

Af ovenstående ses, at myresyre og mælkesyre samlet kun udgjorde ca. 2 %. Til videre beregninger medtages disse to ikke. Det antages derfor til de efterfølgende beregninger, at eddikesyre udgjorde 75 % og propionsyre 25 % af den totale VFA i det undersøgte returslam fra AAV. Dannelsen af eddikesyre foregik med raten 0,112±0,005 mg/(gVSS·Time) og dannelsen af propionsyre foregik med raten 0,042±0,016 mg/(gVSS·Time) (middelværdi af de fire målinger).

Støkiometrien for P-frigivelse ved tilsætning af acetat (100mgCOD/L)blev undersøgt i aktiv-slam fra AAV(se Figur 3.3). Der blev ikke analyseret for indholdet af SS og VSS i prøven af aktiv-slam, men indholdet af SS analyseres jævnligt på AAV og ligger omkring 4g/L (Aalborg Kommune, 2008). Dette svarer til en VSS-koncentration på ca. 2,8g/L - ud fra den betragtning at forholdet mellem VSS/SS svarer til ca. 0,7, der indikerer et normalt indhold af organisk stof (Henze *et al*, 2006).



Figur 3.3 Forsøg med P-frigivelse i aktiv-slam fra AAV under tilsætning af acetat. Herved opnås kendskab til støkiometrien som blev beregnet til 0,54g P frigivet pr. 1g COD-eddikesyre optaget.

Det antages, at de tilsatte 100mgCOD/L var optaget, der hvor kurven for P-frigivelse flader ud. Denne optagelse tog 125min. (- målt fra det tidspunkt acetat blev tilsat og indtil kurven flader ud), og med kendskab til hældningen i dette område kunne omsætningen bestemmes:

$$\frac{0.432 \frac{mgP}{L \cdot \text{min.}} \cdot 125 \text{ min.}}{100 \frac{mgCOD}{L}} = 0.54 \frac{mgP}{mgCOD}$$

Dvs. der i det undersøgte aktiv-slam fra AAV blev frigjort 0,54 g P pr. 1 g COD-eddikesyre optaget, og denne støkiometri anvendes ved omregningen af P-frigivelsen til COD-ækvivalenter nedenfor. Støkiometrien antages også at være gældende for propionsyre.

KINETIK AF SIDESTRØMSHYDROLYSE

Kinetikken for dannelsen af S_s pr. tid i sidestrømshydrolysen blev bestemt ved de to metoder – totale COD-ækvivalenter (P-frigivelse og VFA-analyser) og OUR-målinger.

Omregningen af resultater af P-frigivelse blev foretaget ud fra den ovenfor fundne støkiometri, hvor 0,54 g P blev frigjort pr. 1 g COD-eddikesyre optaget. Ligeledes blev VFA'erne omregnet til CODækvivalenter under antagelse af, at eddikesyre udgjorde 75 % og propionsyre 25 % af den totale mængde VFA – ligeledes fundet ud fra ovenstående støkiometri. Den totale COD-ækvivalent blev bestemt ved at lægge resultatet fra P-frigivelsen sammen med resultatet fra VFA-analysen. Hvorledes omregningerne blev foretaget, ses i Bilag "Omregning til COD-ækvivalenter".

Ligeledes blev mængden af dannet S_S pr. tid undersøgt ved OUR-målinger. Ved OUR blev den målte respiration omregnet til dannet S_S, og herfra var det muligt at plotte samtlige fundne S_S-værdier som funktion af tiden. For yderligere oplysninger henvises til Bilag "OUR-målinger og – beregninger".

En sammenligning af dannet S_s fundet ved de to metoder, vise sammenfaldne resultater (se Figur 3.4). På intet tidspunkt aftog kurverne, hvorfor dannelsen af S_s foregik med en konstant rate gennem den undersøgte tidsperiode på op til næsten 200 timer (~8 dage).



Ved at bestemme hældningerne for alle kurverne i de målte tidsintervaller, er det muligt at bestemme en middelværdi for dannelsen af S_s pr. tid (se Tabel 3.3).

Dannet S _s pr. tid [mgCOD/(gVSS·Time)] = Hældningen i hele måleperioden				
	Total COD-ækv.	OUR-målinger		
	(P-Irigivelse + VFA)			
"Returslam_Prøve 1"	0,445	0,538		
"Returslam_Prøve 3"	0,289	0,333		
"Returslam_Prøve 4"	0,332	0,448		

Tabel 3.3 Viser [mgCOD/(gVSS·Time)] for hhv. totale COD-ækvivalenter og OUR-målinger i de tre udførte forsøg.

Af ovenstående blev middelværdien af resultatet for totale COD-ækvivalenter (P-frigivelse + VFA) beregnet til $0,355 \pm 0,081 \text{ mgCOD/(gVSS}\cdot\text{Time})$, hvor den for OUR-målingerne blev beregnet til $0,440 \pm 0,103 \text{ mgCOD/(gVSS}\cdot\text{Time})$.

BEREGNING AF UDBYTTEKONSTANT

Udbyttekonstanten (Y) defineres som mængden af biomasse der dannes ud fra den forbrugte mængde substrat, og blev anvendt i forbindelse med OUR-målingerne. Konstanten Y har betydning for den fittede "OUR-kurve", og dermed betydning for den værdi af S_S der bestemmes. I projektet blev en litteraturværdi for Y på 0,55 gCOD/gCOD anvendt(Hvitved-Jacobsen, 2002). Idet de fundne rater, hvormed S_S blev dannet, var næsten ens for de to metoder (totale COD-

ækvivalenter og OUR-målinger) indikerede dette, at den anvendte Y svarede godt til virkeligheden. Ønskes imidlertid at opnå helt identiske rater for dannelsen af S_s, kan en Y hertil beregnes på følgende måde:

Støkiometrien for OUR er ifølge "aktiv-slam modelleringen" (asm) som følgende:



Hvor

S_s opløst biologisk let nedbrydeligt organisk stof (VFA'er og fermenterbare stoffer) S_0 iltkoncentrationen

- X_{S1} hurtigt hydrolyserbart organisk stof
- X_{s2} langsomt hydrolyserbart organisk stof
- **X**_B biomasse

Ud fra matrixen for asm er det muligt at opstille følgende (Hvitved-Jacobsen, 2002):

 $\Delta S_o = -\frac{1-Y}{Y} \cdot \Delta X_b$ $\Delta S_S = -\frac{1}{Y} \cdot \Delta X_b$ -Ændringer i iltkoncentrationen: Ændringer i let nedbrydeligt organisk stof: $\Delta X_b = -Y \cdot \Delta S_s$ Ændringer i biomassen: -

Ud fra ovenstående kan følgende to ligninger dannes:

I)
$$\Delta S_o = \frac{1-Y}{Y} \cdot Y \cdot \Delta S_S = (1-Y) \cdot \Delta S_S$$

II) $\Delta S_S = \frac{\Delta S_O}{(1-Y)}$

I nærværende projekt blev følgende værdier anvendt eller bestemt ved analyser, og brugt i den videre beregning:

Y(anvendt ved OUR) = 0,55 gCOD/gCOD

 ΔS_{s} (bestemt ved P-frigivelse + VFA) = 0,355 mgCOD/(gVSS·Time)

 $\Delta S_{\rm S}$ (bestemt ved OUR) = 0,440 mgCOD/(gVSS·Time)

Herefter er det muligt at bestemme, hvilken udbytte-konstant der skal anvendes ved OUR-målingerne, for at ΔS_S fundet ved OUR bliver den samme, som ΔS_S fundet ved P-frigivelse + VFA:

- I) $\Delta S_o = (1-0.55) \cdot 0.440 = 0.198$
- II) 0,355 = 0,198/(1-Y) <=> Y = 0,44

Ved at anvende en Y på 0,44 frem for 0,55, vil det være muligt at få identiske rater for dannelsen af S_S ved de to forskellige metoder.

MASSEBALANCE FOR SIDESTRØMSHYDROLYSEN

En massebalance for Aalborg Renseanlæg Vests(AAV) sidestrømshydrolyse laves, for at kunne sammenligne mængden af dannet S_S ved hydrolyse-processen, med den mængde S_S der kommer med spildevandet til den biologiske rensedel på AAV.

Dannet S_s ved hydrolyseprocessen:

OUR:

Massebalancen for Sidestrømshydrolysens dannelse af S_S, er for de givne betingelser i nærværende forsøg – f.eks. at de fundne rater er bestemt ved 15°C. Ved beregningen anvendes resultatet fra den totale COD-ækvivalent (P-frigivelse + VFA) på 0,355 gS_S/(KgVSS·Time) og fra OUR på 0,440 gS_S/(KgVSS·Time). Dette ganges med returslammets VSS-indhold, der i nærværende projekt er bestemt til 9,8 gVSS/L:

Totale COD-ækvivalenter:
$$0,355 \frac{gS_S}{KgVSS \cdot Time} \cdot 9,8 \frac{KgVSS}{m^3} = 3,48 \frac{gS_S}{m^3 \cdot Time} = 0,084 \frac{KgS_S}{m^3 \cdot Døgn}$$

$$0,440 \frac{gS_S}{KgVSS \cdot Time} \cdot 9,8 \frac{KgVSS}{m^3} = 4,31 \frac{gS_S}{m^3 \cdot Time} = 0,103 \frac{KgS_S}{m^3 \cdot D\phi gn}$$

Idet AAV har 7 hydrolysetanke á 830m³ (= 5.810m³)(Aalborg Kommune, 2008) er det muligt at bestemme mængden af dannet S_s pr. døgn ved hydrolyseprocessen(-under de givne forhold):

KaSe Kass **Totale COD-ækvivalenter:**

$$0,084 \frac{Rg_{3y}}{m^{3} \cdot D \phi g n} \cdot 5.810 m^{3} = 485 \frac{Rg_{3y}}{D \phi g n}$$

OUR:

$$0,103 \frac{KgS_S}{m^3 \cdot D \sigma gn} \cdot 5.810m^3 = 601 \frac{KgS_S}{D \sigma gn}$$

Mængden af S_s til den biologiske rensedel af AAV:

I 2007 blev der med flowmålerne i udløbet på AAV registreret en udløbsmængde på 22.393.000m³/År, hvilket svarer til 61.351m³/Døgn (Aalborg Kommune, 2008). Det antages, at udløbsmængden er lig indløbsmængden (uden aflastninger til Limfjorden). Desuden er middelværdien af COD-målinger i indløbsprøver i 2008 på 369mgCOD/L = 0,369KgCOD/m³ (Aalborg Kommune, 2008). Heraf kan den totale COD i indløbet til AAV bestemmes:

$$0,369 \frac{KgTot.COD}{m^3} \cdot 61.351 \frac{m^3}{Døgn} = 22.638 \frac{KgTot.COD}{Døgn}$$

Ved tidligere undersøgelser på AAV fandt Vollertsen (2002) at 42 % af den totale COD i spildevandet til den biologiske rensedel udgjordes af letomsætteligt og hurtigt hydrolyserbart stof (S_S + X_{S,fast}). Sidstnævnte fraktion hydrolyseres hurtigt til S₅. På baggrund af dette, vil der i indløbet til den biologiske rensedel være følgende mængde S_S:

$$22.638 \frac{KgCOD}{Døgn} \cdot 0.42 \frac{KgS_S}{KgTot.COD} = 9.507 \frac{KgS_S}{Døgn}$$

Sidestrømshydrolysen på AAV bidrager, under de givne betingelser, således med yderligere ca. 5-6 % S_s.

4. DISKUSSION

Her følger en diskussion af de resultater der er fremkommet i nærværende projekt. Diskussionen er inddelt i underafsnit tilsvarende inddelingen i 3. Resultater.

ANALYSER AF SULFID- OG FE(II)-INDHOLD

Ved anvendelse af sidestrømshydrolyse kan dannelsen af ildelugtende stoffer udgøre et stort problem i forhold til bl.a. arbejdsmiljø og naboer. Den dannede sulfid, der bestemmes i nærværende projekt, vil sandsynligvis være fældet med jern, hvorfor det ikke direkte bidrager til eventuelle lugtproblemer. Dog vil dannelsen af sulfid være en indikator for dannelsen af andre ildelugtende stoffer – f.eks. merkaptaner. Imidlertid er opholdstiden på AAV p.t. på ca. 30 timer og alle tankene til sidestrømshydrolysen er overdækket og tilsluttet et aktivt kulfilter(Aalborg Kommune, 2008). Herfor vurderes det, at dannelsen af ildelugtende stoffer ikke udgør et problem for driften af sidestrømshydrolysen på AAV. I forbindelse med prøvetagninger foretaget på AAV gennem projektperioden, er der ikke på noget tidspunkt observeret generende lugte omkring sidestrømshydrolysen.

For at afgøre, om den målte P-frigivelse udelukkende kan tilskrives PAO'ernes aktivitet, sammenlignes resultater for P-frigivelse og Fe(II). Det er heraf ikke muligt at afgøre, i hvor stor udstrækning frigivelse af fosfor i forbindelse med jernreduktion påvirker målingerne af P-frigivelse. Dog ses der i alle forsøgene efter P-frigivelsens ophør, en fortsat svag stigning i koncentrationen af fosfor (se tabel 3.1). Denne fortsatte stigning kan muligvis begrundes med frigivelse af fosfor i forbindelse med jernreduktion. Et maksimalt bidrag af fosfor fra jernreduktionen vil ud fra denne betragtning udgøre knap 10 %, men det faktiske bidrag vurderes at være langt mindre, da det ikke forventes at stigningen efter de 100 timer udelukkende kan tilskrives fosfor-frigivelse i forbindelse med jernreduktion. Tidligere undersøgelser af Rasmussen og Nielsen (1996) har heller ikke kunnet afgøre om Pfrigivelsen er et resultat af jernreduktionen eller PAO'ernes aktivitet. En anden faktor, som gør det vanskeligt at bestemme bidraget af fosfor i forbindelse med jernreduktion, er at en vis andel af jernet vil være bundet til andet end fosfor - nemlig til sulfid eller udfældet som hydroxider. Derudover formoder Rasmussen og Nielsen (1996), at der, under ekstraktionen ved den anvendte analysemetode, fortsat kan ske en reduktion af Fe(III) til Fe(II). Er dette tilfældet, overestimeres den målte koncentrationen af Fe(II). På baggrund af dette, bliver der i nærværende projekt set bort fra et evt. bidrag af fosfor fra jernreduktion.

Den mængde Fe(II) som er fundet ved analyser af returslammet fra AAV, vurderes i forhold til den mængde det forventes at indeholde. Ved slutningen af forsøgene blev der målt en koncentration på ca. 35-40mgFe(II)/gVSS. Tilsvarende har Nielsen (1996) målt 65-111mgFe(total)/gVSS (ved 20°C og med tilsætning af lactat), hvor mere end 90 % af denne mængde kunne reduceres til Fe(II) under anaerobe forhold. Endelig er det ved en massebalancen for jern på AAV muligt at estimere et jernindhold i slammet på 44gFe(total)/KgTS – se beregningen herfor i Bilag "Massebalance for jern på AAV". De fundne koncentrationer af Fe(II) stemmer således godt overens med tidligere undersøgelser, samt den estimerede værdi fra massebalancen.

STØKIOMETRI OG FORLØB AF HYDROLYSE-PROCESSEN

Raten for P-frigivelse i returslam, uden tilsætning af substrat, blev i tidsintervallet 0-100 timer og ved 15°C bestemt til 0,234±0,004 mgP/(gVSS·Time). Til sammenligning, fandt Vollertsen *et al* (2006) en rate efter de første 5-7 timer og ved ca. 21°C på 0,19mgP/(gSS·Time) - ligeledes i returslam fra AAV. Omregnet med resultaterne for SS og VSS i nærværende projekt, svarer dette til 0,28mgP/(gVSS·Time). På trods af forskelle i forsøgenes betingelser, stemmer resultaterne godt overens.

Indenfor de første par timer af den anaerobe fase blev det observeret, at P-frigivelsen ikke skete helt så hurtigt som i den efterfølgende periode. Dette skyldes muligvis, at der i starten af den anaerobe fase er nitrat tilstede, som vil denitrificeres under brug af tilgængeligt substrat. Der er imidlertid ikke målt nitrat hvorfor denne formodning ikke kan bekræftes. En anden mulighed kan være, at mikroorganismerne kræver en tilvænningsperiode, når der sker et pludseligt faseskift fra aerob til anaerob.

Raterne for dannelsen af eddikesyre og propionsyre blev bestemt efter P-frigivelsens ophør – da det først her var muligt at detektere VFA'erne. Hvorvidt disse rater også kan siges at være gældende <u>under</u> P-frigivelsen, kan ikke afgøres direkte. Dog viser "Returslam_Prøve 2", hvor der blev tilsat acetat, at det var muligt at detektere VFA'erne langt tidligere end ved de andre prøver, og at dannelsen heri foregik med samme rate som i de øvrige prøver. Dette indikerer, at dannelsen af eddikesyre og propionsyre foregik med de fundne rater i løbet af hele måleperioden – også <u>under</u> P-frigivelsen.

Under beregning af støkiometrien for VFA'erne blev resultatet fra "Returslam_Prøve 3" ikke medtaget, da koncentrationen af eddikesyre i de sidste målinger falder – modsat de andre prøver, hvor der ses en kontinuert stigning. Dette skyldes muligvis fejl under analysen eller prøvebehandlingen. Støkiometrien af VFA'erne er estimeret til at fordele sig med 75 % eddikesyre og 25 % propionsyre – der ses bort fra mælkesyre og myresyre som kun udgør ca. 2 % af den totale VFA. Shanableh og Jomaa (2001) har fundet, at støkiometrien for VFA'erne i forskellige prøver (udtaget på anlæg hhv. med og uden forfældning) fordeler sig med 60-100 % eddikesyre og 20 % eller mindre af propionsyre. Øvrige VFA'er udgjorde mindre end 5 %. Ligeledes har Ucisik og Henze (2008) undersøgt forskellige prøver, hvor eddikesyre i alle tilfælde med aktiv-slam var den dominerende (33-78 % af total VFA). At f.eks. mælkesyre kun udgør en lille del af den samlede VFA, hænger muligvis sammen med at mælkesyre, under den anaerobe proces, omdannes videre til propionsyre og videre igen til eddikesyre (Henze *et al*, 2006).

Den fundne støkiometri, for P-frigivelse ved tilsætning af acetat, på 0,54 g frigivet P pr. 1 g CODeddikesyre optaget, vurderes ud fra forsøget samt ved sammenligning med litteraturværdier. Under forsøget er det antaget, at den målte fosfor udelukkende stammer fra optag af den tilsatte acetat. Dvs. der er set bort fra optag af de VFA'er der dannes i løbet af forsøget. Et estimat for, hvor meget de dannede VFA'er bidrager til P-frigivelsen i forhold til den tilsatte acetat, kan fås ved følgende beregning: - Omregning af den fundne hældning for P-frigivelsen (se Figur 3.3), så en efterfølgende sammenligning kan foretages:

$$\frac{0,432 \frac{mgP}{L \cdot \min.}}{2,8 \frac{gVSS}{L}} = 0,15 \frac{mgP}{(gVSS \cdot min.)} = 9,3 \frac{mgP}{gVSS \cdot Time}$$

- Bidrag til P-frigivelsen beregnet ud fra summen af dannelses-raterne for eddikesyre og propionsyre (se Tabel 3.2):

$$\left(0,112\frac{mgCODeddikesyre}{gVSS \cdot Time} + 0,042\frac{mgCODpropionsyre}{gVSS \cdot Time}\right) \cdot 0,54\frac{mgP}{gCOD} = 0,08\frac{mgP}{gVSS \cdot Time}$$

Af disse beregninger ses, at bidraget til P-frigivelsen, ud fra de dannede VFA'er, vil udgøre mindre end 1 %, idet:

$$\frac{0,08 \frac{mgP}{gVSS \cdot Time}}{9,3 \frac{mgP}{gVSS \cdot Time}} \cdot 100 \% = 0,86 \%$$

På baggrund af ovenstående vurderes det, at være acceptabelt udelukkende at bestemme støkiometrien ud fra den tilsatte mængde acetat – og derved se bort fra bidrag af dannede VFA'er. Derforuden stemmer støkiometrien på 0,54 g P frigivet pr. 1 g COD-eddikesyre optaget godt overens med litteraturværdier (se Tabel 4.1).

Tabel 4.1 Forskellige støkiometrier fra litteraturen for P-frigivelse ved tilsætning af acetat. Tabellen er fra Pijuan et al (2008).

Publikation:	Fundet ved:	Støkiometri (gP/gCOD-Eddikesyre):
Smolders et al (1994)	Model	0,48
Filipe <i>et al</i> (2001)	Model	0,57
Hesselmann <i>et al</i> (2000)	Model	0,37
Pereira <i>et al</i> (1996)	Model	0,16
Smolders et al (1994)	Eksperiment	0,50
Filipe <i>et al</i> (2001)	Eksperiment	0,57
Schulder og Jenkins (2003a)	Eksperiment	0,74
Lu et al (2006)	Eksperiment	0,60
Pijuan et al (2008) – Anlæg A	Eksperiment	0,59
Pijuan <i>et al</i> (2008) – Anlæg B	Eksperiment	0,42

Endvidere viser Ubukata (2007), at der i en prøve af aktiv-slam, udtaget under regnvejr, kun blev frigivet 0,32 gP/gCOD-eddikesyre, hvorimod der under tørvejr, blev frigivet 0,58 gP/gCOD-eddikesyre. Dette begrundes med en forringelse af spildevandets kvalitet under regnvejr. På baggrund af dette, anbefales det at bestemme en rate passende til det anlæg, der undersøges under de givne forhold. Ved omregningen af P-frigivelse til COD-ækvivalenter antages, at støkiometrien for P-frigivelse ved tilsætning af acetat er den samme, som ved tilsætning af propionat. Pijuan *et al* (2008) viser imidlertid, at raten ved tilsætning af propionat er en smule lavere (sammenlign Tabel 4.1 med Tabel 4.2), men betydningen heraf antages ikke at påvirke resultaterne væsentligt.

Tabel 4.2 Forskellige støkiometrier fra litteraturen for P-frigivelse ved tilsætning af propionat. Tabellen er taget fra Pijuan *et al* (2008).

Publikation:	Fundet ved:	Støkiometri (gP/gPropionsyre):
0ehmen <i>et al</i> (2005b)	Model	0,40
Satoh <i>et al</i> (1992)	Eksperiment	0,33
Pijuan <i>et al</i> (2004b)	Eksperiment	0,42
Oehmen <i>et al</i> (2005b)	Eksperiment	0,42
Lu <i>et al</i> (2006)	Eksperiment	0,39
Pijuan et al (2008) – Anlæg A	Eksperiment	0,33
Pijuan et al (2008) – Anlæg B	Eksperiment	0,39

Pijuan *et al* (2008) antyder, at begrundelsen for den højere rate ved tilsætning af acetat kan skyldes, at eddikesyre generelt findes i større mængder, hvorfor PAO'erne har lettere ved at optage disse frem for de andre VFA'er.

KINETIK AF SIDESTRØMSHYDROLYSE

De to metoder, hvormed dannelsen af S_S er bestemt, stemmer godt overens. Følgende vurderes resultaternes validitet. Den, i resultatafsnittet, angivet usikkerheden for den totale COD-ækvivalent på \pm 0,081 mgCOD/(gVSS·Time), er kun usikkerheden mellem de tre målinger. Selve metoden, hvormed resultater for P-frigivelse og VFA-analyser omregnes til COD-ækvivalenter, er forbundet med en større usikkerhed. Denne usikkerhed stammer fra de antagelser der gøres om, at raten for P-frigivelse ved tilsætning af eddikesyre er den samme for propionsyre, samt antagelser for støkiometrien af VFA'erne (75 % eddikesyre og 25 % propionsyre). Den faktiske usikkerhed for de totale COD-ækvivalenter vurderes, at ligge i området af ±0,2 mgCOD/(gVSS·Time). Desuden er der ikke taget højde for, den andel af S_S der bliver optaget af andre substrat-akkumulerende mikroorganismer (f.eks. GAO), eller at visse PAO'er kun optager aminosyrer og ikke VFA'er (Oehmen *et al*, 2007).

Ligeledes, er den angivet usikkerhed for OUR-målingerne på \pm 0,103 mgCOD/(gVSS·Time) også kun baseret på de tre målinger. Her vil den faktiske usikkerhed også være højere, idet resultaterne er estimerede værdier fremkommet ved at fitte en model til OUR-kurven. Herunder er bl.a. anvendelsen af udbyttekonstanten forbundet med en del usikkerhed. Den faktiske usikkerhed for OUR-målingerne vurderes også her, at ligge i området af ±0,2 mgCOD/(gVSS·Time).

De estimerede rater for dannelsen af S_S pr. time på hhv. 0,355 mgCOD/(gVSS·Time) (totale CODækvivalenter) og 0,440 mgCOD/(gVSS·Time) (OUR) er lidt lavere, end rater bestemt af Jönsson og Jansen (2006) (se Tabel 4.3). Raterne bestemt af Jönsson og Jansen (2006)er imidlertid bestemt ud fra opløst COD. De indeholder derfor både hydrolyserbart COD og inert COD, hvorfor de vil være højere end raterne fundet i nærværende forsøg.

Anlæg:	Α	A10	В	С	D
Prøvetype	Returslam	Returslam	Returslam	Returslam	Returslam
Brug af forfældning på anlægget	-	-	-	+	+
Anlæggets slamalder	kort	kort	lang	kort	lang
Anvendelse af biologisk P-fjernelse (EBPR)	-	-	-	-	+
Temp. under eksperiment [°C]	20	10	20	20	20
Andel VFA/S _s [%]	50	40	25	15	5
Hydrolyse-rate (i starten) [mgOpløstCOD/(gVSS·Time)]	1,90	0,64	0,60	0,67	0,34

Tabel 4.3 Forskellige faktorers betydning for hydrolyse-raten. Frit efter Jönsson og Jansen (2006).

Af ovenstående ses, at en forøgelse af hydrolyse-raten kan opnås ved følgende:

- højere temperatur under hydrolyse-processen (sammenlign anlæg A med A10)
- At anlægget ikke bruger forfældning, samt har en kort slamalder (sammenlign anlæg A med C og B med D)

Derudover ses, at VFA'erne udgør en betydelig andel af den dannede S_S, hvilket indikerer at kvaliteten af det dannede S_S er høj. Dog er andelen i anlæg D forholdsvis lille, hvilket dog begrundes med anvendelse af biologisk fosforfjernelse, hvorved de dannede VFA'er optages så hurtigt af PAO'erne, at de ikke er mulige at måle – tilsvarende er observeret i nærværende projekt inden P-frigivelsens ophør.

BEREGNING AF UDBYTTEKONSTANT

Resultatet for OUR-målingerne afhænger i høj grad, af den udbyttekonstant (Y = dannet biomasse/forbrugt substrat) der anvendes. Herfor, er der forsøgt at beregne en Y, således der opnås identiske rater for dannelsen af S_s ved de to metoder. Imidlertid bliver denne Y beregnet ud fra resultaterne for totale COD-ækvivalenter, som ligeledes er vedhæftet en vis usikkerhed. At anvende litteraturværdien for Y vurderes derfor at være en acceptabel løsning.

Igangværende undersøgelser på Aalborg Universitet har desuden vist, at udbyttekonstanten (Y) er meget afhængig af det substrat, der er tilgængeligt – nærmere bestemt, hvilke typer VFA'er der findes i prøven (Rudelle, 2008).

MASSEBALANCE FOR SIDESTRØMSHYDROLYSEN

Massebalancen, hvor dannelsen af S_S i sidestrømshydrolysen sammenlignes med tilgængeligt S_S i spildevand ved indløb til den biologiske rensedel, er kun gældende under de betingelser, der er anvendt ved forsøget. Det betyder, at der ikke er taget højde for faktiske forhold - såsom tilsætning af melasse, tilsætning af rejektvand eller årstidsvariationer i temperaturen.

Sidestrømshydrolysen på AAV bidrager, under de givne betingelser, med yderligere S_S til brug af f.eks. PAO'erne i den biologiske rensedel. Umiddelbart udgør mængden af dannet S_S ikke en ret stor andel af den mængde, der kommer med spildevandet til den biologiske rensedel – kun ca. 5-6 % under de givne betingelser i nærværende projekt. Dog skulle AAV, ved ikke at anvende sidestrømshydrolysen, tilsætte en tilsvarende mængde eksternt kulstof - f.eks. melasse – for at kunne opnå en tilfredsstillende næringssaltfjernelse. En tilsvarende mængde melasse ville da svare til følgende:

 Melasse fra Dankalk A/S indeholder ca. 0,67 g COD pr. g sukkerstof (Dankalk, 2008) – her antages at denne COD svarer til S_s.

Totale COD-ækvivalenter:

$$\frac{485\frac{KgS_S}{Døgn} (dannet \ i \ sidestrømshydrolysen)}{0,67\frac{KgS_S}{KgSukkerstof}} = 723 \ KgSukkerstof / Døgn$$

OUR:

$$\frac{601\frac{KgS_S}{Døgn} \text{ (dannet i sidestrømshydrolysen)}}{0,67\frac{KgS_S}{KgSukkerstof}} = 897 KgSukkerstof/Døgn$$

Endvidere oplyser Dankalk A/S, at melassen indeholder 56,7 % tørstof (~sukker) – resten er vand. Det betyder således, at der skal tilsættes ca. 1.100-1.400 KgMelasse/Døgn for at opnå samme mængde S_s som sidestrømshydrolysen. Kostprisen for melasse leveret med tankbil ligger i området af 1Kr./Kg (Dankalk, 2008), hvilket svarer til, der ved brug af sidestrømshydrolysen på AAV, spares ca. 1.100-1.400 kr./Døgn eller mellem 400.000-500.000 Kr./År.

Dog er det ikke kun mængden af dannet S_S, men også kvaliteten af det dannede S_S, der har betydning for den efterfølgende næringssaltfjernelse. Med god kvalitet menes et højt indhold af VFA'er, idet disse kan udnyttes direkte af f.eks. PAO'erne. Analyser af den gennemsnitlig sammensætning af organisk stof i indløb til den biologiske rensedel på AAV viser ifølge Vollertsen (2002), at 42 % af den totale COD består af S_S (defineret som summen af S_S og X_{S, fast}) – hvoraf VFA'erne kun udgør ca. 0,5 %. Derimod viser Jönsson og Jansen (2006) at mellem 15-50 % af den dannede S_S ved hydrolyseprocessen, består af VFA'er(se Tabel 4.3). I nærværende forsøg kan kvaliteten (VFA/S_S) bestemmes ud fra de fundne rater:

- Dannelses-rater for VFA'erne er fundet til 0,154 mgVFA/(gVSS·Time) (bestemt ud fra 0,112 mgCOD-eddikesyre/(gVSS·Time) + 0,042 mgCODpropionsyre/(gVSS·Time).
- Dannelses-raten for S_s er bestemt til hhv. 0,355 mgCOD/gVSS·Time (P-frigivelse + VFA) og 0,440 mgCOD/gVSS·Time (P-frigivelse + VFA).

På baggrund af ovenstående rater er det muligt at bestemme, at VFA'erne udgør mellem 35-43 % af det dannede S_s . Det dannede S_s i sidestrømshydrolysen på AAV er derfor af god kvalitet.

Herudover er en anden væsentlig begrundelse for at benytte sig af en sidestrømshydrolyse, at effektiviteten af næringssaltfjernelsen bliver mindre afhængig af kvaliteten af spildevandet i indløbet – dvs. at der under regn vil være en fortsat god næringssaltfjernelse.

Den forbehandling der blev givet alle prøverne, hvor fosfor og melasse blev tilsat under aerobe forhold, formodes ikke at have påvirket resultaterne. Dette begrundes med, at prøverne stod aerobe i ca. 22 timer, inden der blev skiftet til den anaerob fase, hvorved det formodes, at al tilsat melasse var forbrugt.

Nærværende forsøg fandt, at dannelsen af S_S forløb med samme rate gennem hele måleperioden, hvorimod P-frigivelsen kun fortsatte med samme rate indtil ca. 100 timer (~ca. 4 dage). På baggrund af dette, vurderes effekten af opholdstiden i hydrolysetankene. Den nuværende opholdstid i hydrolysetankene på AAV er p.t. ca. 30 timer. Til sammenligning angiver Ucisik A. S. og Henze M. (2008), at den optimale opholdstid er mellem 3-5 dage, hvorimod indledende undersøgelser af hydrolysehastigheden angiver en optimal opholdstid på 30 timer (Petersen, 2002). En meget lang opholdstid vil imidlertid medføre dannelse af både sulfid og metan, der vil forbruge af S_S, samt medføre lugtproblemer. Et hurtigt beregningseksempel viser imidlertid, at dannelsen af S_S ikke er afhængig af opholdstiden:

- Til beregningseksemplet anvendes en hydrolyse-rate på: 3,48 g $S_s/(m^3 \cdot Time)$ (se Massebalancen i resultatafsnittet)

I) 193,7m³/Time \longrightarrow 5.810m³ T = 30 Timer

Herfra vil der i udløbet være: 193,66m³/Time · 30 Timer · 3,48 g $S_S/(m^3 \cdot Time) = 20.218 gS_S/Time$



Herfra vil der i udløbet være: $58,1m^3$ /Time · 100 Timer · 3,48 g S_s/(m³·Time) = 20.218 gS_s/Time

Beregningseksemplet viser således, at dannelsen af S_S afhænger af hydrolyse-raten og tank-størrelsen. Det er imidlertid svært at regulere på hydrolyse-raten (ved f.eks. at øge temperaturen), men det er derimod lettere at regulere på tank-størrelserne. Eksempelvis er det, ved at bruge det dobbelte tankvolumen, muligt at få et dobbelt så stort udbytte:



Herfra vil der i udløbet være: $387,3m^3$ /Time · 30 Timer · 3,48 g S_s/(m³·Time) = 40.434 gS_s/Time

Ovenstående viser, at dannelsen af S_s ikke afhænger af opholdstiden – men idet P-frigivelsen ikke kan fortsætte med samme rate i mere end maks. 100 timer, bliver opholdstiden alligevel en vigtig faktor for effektiviteten af sidestrømshydrolysen.

I forbindelse med valg af opholdstid er det også vigtigt, at tage højde for populations-dynamik. Med populationsdynamik menes, at mikroorganismerne muligvis skal "trænes" til at udføre den ønskede hydrolyse og fermentering. Ved en lang opholdstid vil den samme mikroorganisme kun passere få gange gennem hydrolysetanken i løbet af slamalderen. Derimod vil mikroorganismen passere flere gange ved en lav opholdstid:

Eks. på populationsdynamik, hvor den totale slamalder på et anlæg vurderes at være 40 dage.

- Ved en opholdstid på 30 timer vil den enkelte mikroorganisme komme gennem hydrolysetanken 32 gange
- Ved en opholdstid på 100 timer vil den enkelte mikroorganisme komme gennem hydrolysetanken 9-10 gange

Valget af opholdstid i en sidestrømshydrolyse, er således begrænset af PAO'ernes P-frigivelse, samt en beslutning om, hvorvidt der ønskes en lang opholdstid med stort udbytte – forekommende få gange, eller en kortere opholdstid med et mindre udbytte – forekommende flere gange. Det vurderes her, at en middel opholdstid på 30-50 timer vil give den bedste næringssaltfjernelse.

5. KONKLUSION

Ud fra forsøgene lavet i nærværende projekt konkluderes følgende:

STØKIOMETRI OG FORLØB AF HYDROLYSE-PROCESSEN

- P-frigivelsen forløb indtil ca. 100 timer (~4 dage) med raten 0,234±0,004 mgP/(gVSS·Time).
- Støkiometrien for de dannede VFA'er fordelte sig med ca. 75 % eddikesyre og 25 % propionsyre. De øvrige VFA'er (myresyre og mælkesyre) udgjorde samlet kun ca. 2 %.
- Dannelsen af eddikesyre foregik med raten 0,112±0,005 mg/(gVSS·Time), og dannelsen af propionsyre foregik med raten 0,042±0,016 mg/(gVSS·Time).
- Støkiometrien for P-frigivelsen ved tilsætning af acetat viste, at 0,54 g P bliver frigivet pr. 1 g COD-eddikesyre optaget. Denne støkiometri passer til AAV under de givne forhold.

KINETIK AF SIDESTRØMSHYDROLYSE

- Hydrolysehastigheden bestemt ud fra totale COD-ækvivalenter(P-frigivelse + VFA) viser, at der dannes 0,355±0,2 mgCOD/(gVSS·Time) gennem hele måleperioden (– og sandsynligvis også længere).
- Hydrolysehastigheden bestemt ud fra OUR-målinger viser, at der dannes 0,440±0,2 mgCOD/(gVSS·Time) gennem hele måleperioden (– og sandsynligvis også længere).
- Massebalancen viser, at der i sidestrømshydrolysen ved 15°C dannes en betragtelig andel S_s af god kvalitet (35-43 % VFA'er), sammenlignet med kvaliteten af den andel S_s der når den biologiske rensedel med spildevandet.

Samlet konkluderes det, at sidestrømshydrolysen på AAV producerer S_S af god kvalitet med en konstant rate i hele måleperioden (op til 200 timer ~ 8 dage) – og sandsynligvis i længere tid herefter. Effektiviteten er imidlertid begrænset af PAO'ernes effektivitet, idet de kun kan frigive fosfor i op til 100 timer (~ 4 dage). Endelig formodes det, at mikroorganismerne opnår en større effektivitet ved oftere at komme gennem sidestrømshydrolysen. På baggrund af ovenstående vurderes en optimal opholdstid i sidestrømshydrolysen på AAV, at være omkring 30-50 timer.

Begrundelsen for at AAV fik omdannet hovedstrømshydrolyse til sidestrømshydrolyse var, at optimere det biologiske rensetrin så der aflastes mindre til Limfjorden. Aalborg Kommune (2008) oplyser dog, at det endnu ikke har været muligt at afgøre, hvorvidt aflastningerne har været færre, idet sidestrømshydrolysen ikke har været i funktion længe nok. Desuden var 2007 et usædvanligt vådt år, og er derfor ikke anvendeligt for en sammenligning af antal aflastninger.

6. LITTERATURLISTE

Aalborg Kommune (2008): Oplysninger fra Aalborg Kommune, Kloakforsyningen vedr. tankstørrelser, ind- og udløbsmængder mv.

Carucci, A., Lindrea, K., Majone, M., Ramadori, R. (1999):"Different mechanisms for the anaerobic storage of organic substrates and their effect on enhanced biological phosphate removal (EBPR)". Water Sci. Technol., Vol 39, No. 6, 21-28

Cline, D.J. (1969): "Spectrofotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters". Limnol. Oceanogr. 14: 454-458

Dankalk (2008): Oplysninger om melasse givet pr. tlf., samt via hjemmesiden for Dankalk A/S. Besøgt d. 20/12 2008 <u>http://www.dankalk.dk/page644.aspx?recordid644=13</u>

Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. la C., Arvin, E. (2006): "*Teoretisk spildevandsrensning – biologiske og kemiske processer*", 3. Udgave, 1. Oplag, Polyteknisk Forlag, Lyngby – ISBN 87-502-0942-6

Hvitved-Jacobsen, T. (2002): "Sewer Processes, Microbial and Chemical Process Engineering of Sewer Networks". CRC Press LLC, Printet i USA – ISBN 1-56676-926-4

Jönsson, K., Jansen, J. la C. (2006): "Hydrolysis of return sludge for production of easily biodegradable carbon: effect of pre-treatment, sludge age and temperature". Water Sci. Technol., Vol 53, No. 12, 47-54

Madigan, M. T., Martinko, J.M. (2006): "*Brock, Biology of microorganisms*". 11. Udgave, Pearson Prentice Hall, Printet i USA – ISBN 0-13-196893-9

Miljøstyrelsen (1988): "Miljøprojekt nr. 96. Svovlbrintedannelse og – kontrol i trykledninger". ISBN 87-503-7392-7

Nielsen, P.H. (1996): "The significance of microbial Fe(II) reduction in the activated sludge process". Water Sci. Technol., Vol 34, No. 5-6, 129-136

Oehmen, A.; Lemos, P.C.; Carvalho, G.; Yuan, Z.; Keller, J.; Blackall, L.L.; Reis, M.A.M. (2007): "Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale". Water Research 41, 2271-2300

Petersen, G. (2002): "Biologisk slamhydrolyse af aktivt slam". Spildevandsteknisk Tidsskrift nr. 4 – 2002

Pijuan, M.; Oehmen, A.; Baeza, J.A.; Casas, C. og Yuan, Z. (2008): "Characterizing the biochemical activity of full-scale enhanced biological phosphorus removal systems: A comparison with metabolic models". Biotechnology and Bioengineering, Vol 99, No. 1, January 1.

Rasmussen, H., Nielsen, P.H. (1996): "Iron reduction in activated sludge measured with different extraction techniques". Wat. Res. Vol. 30, No. 3, pp. 551-558

Rudelle, E. A. (2008): Undersøgelser af forskellige substraters betydning for udbyttekonstanten. Endnu ikke publiceret.

Shanableh, A. og Jomaa, S. (2001): "Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment". Water Sci. Technol., Vol 44, No. 10, 129-135

Sønnichsen, T., Marker, S. (2005): "Aalborg Kommune, Aalborg Renseanlæg Vest, Vurdering af hydraulisk kapacitet samt slamhydrolyse". Rapport rekvireret hos Krüger A/S af Aalborg Kommune – Kloakforsyningen

Ubukata, Y. (2007): "The role of particulate organic matter and acetic acid in the removal of phosphate in anaerobic/aerobic activated sludge processes". Eng. Life Sci., 7, No. 1, 61-66

Ucisik A.S og Henze M. (2008):"Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids.", Water Research (2008), doi: 10.1016/j.watres.2008.06.010

Viollier, E., Inglett, P.W., Hunter, K., Roychoudhury, A.N., Cappellen, P. Van (1999): "*The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters*. Applied Geochemistry 15 (2000) 785-790

Vollertsen, J. (2002): "Biologiske processer I den mekaniske rensedel – OUR målinger på Renseanlæg Vest, Aalborg, januar-april 2002". Rapport til Aalborg Kommune, Kloakforsyningen.

Vollertsen, J. (2004): *"Sidestrømshydrolyse på Aalborg Renseanlæg Øst – forsøgsrapport august 2004"*. Rapport til Aalborg Kommune, Kloakforsyningen.

Vollertsen, J., Petersen, G., Borregaard, V.R. (2006): "Hydrolysis and fermentation of activated sludge to enhance biological phosphorus removal". Water Sci. Technol., Vol 53, No. 12, 55-64

Xia, Y., Kong, Y., Nielsen, P.H. (2008): "In situ detection of starch-hydrolyzing microorganisms in activated sludge". FEMS Microbiol Ecol 66(2008), 462-471

7. BILAG

PRINCIP FOR UDFØRTE ANALYSER

VSS (DS/EN 872:2005:"Vandundersøgelse – Bestemmelse af mængden af suspenderet stof – metode med filtrering gennem glasfiberfiltre"):



P-frigivelse (DS/EN ISO 6878:2004: "Vandundersøgelse – Bestemmelse af fosfor – spektrometrisk metode med ammonium molybdat"):



Fe(II)-analyse (Rasmussen og Nielsen, 1996; Viollier et al, 1999):



VFA:



OUR:



Sulfid (Cline, 1969):



ANVENDT APPARATUR

Forsøgsopstilling og prøvetagning:

- Cirkulationskøler: AQUA MEDIC, titan 250
- Magnetomrører: J.P. Selecta, AGIMATIC-HL
- Centrifuge: Thermo Scientific, Heraeus Labofuge 200

VSS:

- Tørreskab: Memmert, B600
- Glødeovn: Heraeus, MR 170

Fosfor- og jern(II)-analyser:

- Spektrofotometer: HACH (P/N 59400-60; S/N 041000005337)

Sulfid-analyser:

- Spektrofotometer: SHIMADZU, UV mini-1240

OUR:

- OUR som bl.a. tidligere er anvendt til forsøg på Aalborg Renseanlæg Øst og Vest (Vollertsen, 2002; Vollertsen, 2004)

VFA:

- Ionchromatograf: Dionex® ICS-1000 med en Dionex® ICE-AS6 kolonne

Filter-typer:

- P-frigivelse: ADVANTEC, Glass fiber, GC-50, 25mm, 1.2µm
- VFA: CAMEO 30A, cellulose acetat membran, 30mm, 0.45µm
- VSS: ADVANTEC, Glass fiber, GA-55, 47mm, 1.6μm

OMREGNING TIL COD-ÆKVIVALENTER

COD er et mål for den mængde O₂, der skal bruges til iltning af det organiske materiale.

Omregning af VFA-resultater:

Da VFA-analyserne viser, at indholdet af mælkesyre og myresyre samlet kun udgør ca. 2 % af den totale mængde VFA'er, udelades disse i omregningerne. Omregningerne er således omdannelsen af hhv. mgEddikesyre/L og mgPropionsyre/L til mgCOD/L.

Fuldstændig iltning af eddikesyre:

$$CH_3COOH + 2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2$$

 $C_{Eddikesyre,COD}[mgCOD/L] = \frac{2 \cdot M_{w,O_2}[g/mol] \cdot C_{Eddikesyre,målt}[mg/L]}{1 \cdot M_{w,Eddikesyre}[g/mol]}$

Fuldstændig iltning af propionsyre:

$$2 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 7 \text{ O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2$$

 $C_{Propionsyre,COD}[mgCOD/L] = \frac{7 \cdot M_{w,O_2}[g/mol] \cdot C_{Propionsyre,målt}[mg/L]}{2 \cdot M_{w,Propionsyre}[g/mol]}$

TOTAL [mgCOD/L] = $C_{Eddikesyre,COD}$ + $C_{Propionsyre,COD}$

TOTAL [mgCOD/gVSS] = TOTAL [mgCOD/L] / VSS [g/L]

Omregning af resultater fra P-frigivelse:

Ved forsøg med aktiv-slam fra AAV er det fundet, at der frigives 0,54 g P pr. 1 g COD-eddikesyre optaget. Til denne omregning antages, at dette også er gældende for propionsyre. VFA-analyserne viste, at eddikesyre udgør ca. 75 % af den totale mængde VFA'er, og at propionsyre udgør 25 % (der ses bort fra mælkesyre og myresyre som beskrevet tidligere).

$$C_{VFA}[mgOptaget VFA/L] = C_{P,målt}[mgP/L] \cdot \frac{1}{0.54 mgP/mgOptagetVFA}$$

Herefter beregnes $C_{Eddikesyre,COD}$ [mgCOD/L] som under "omregning af VFA-resultater", under antagelse af, at alt C_{VFA} [mgOptagte VFA/L] er eddikesyre. Tilsvarende beregnes $C_{Propionsyre,COD}$ [mgCOD/L] under antagelse af, at alt C_{VFA} [mgOptagte VFA/L] er propionsyre. Herefter kan mængden af COD-ækvivalenter fra P-frigivelsen bestemmes:

TOTAL [mgCOD/L] = $(0.75 \cdot C_{Eddikesyre,COD}) + (0.25 \cdot C_{Propionsyre,COD})$

TOTAL [mgCOD/gVSS] = TOTAL [mgCOD/L] / VSS [g/L]

OUR-MÅLINGER OG BEREGNINGER

Delprøver af returslam udtaget til forskellige tidspunkter blev fortyndet x2, og respirationen heri blev målt med setpunkter på 30-70 % iltmætning. Herved fremkom data for iltkoncentrationens udvikling med tiden (se Figur 7.1). Ved lineær regression blev hældningen for linjen mellem tre punkter bestemt og ganget med -1, idet OUR er lig -S₀. Efterfølgende blev der lavet glidende gennemsnit af alle hældningerne, hvoraf en "OUR-kurve" kunne tegnes.



Figur 7.1 Til venstre ses eksempel på data af iltkoncentrationens udvikling med tiden. Til højre ses OUR-kurve fremkommet ved lineær regression af data. Begge grafer er fra "Returslam_Prøve 3" d. 29/11 2008.

Ved efterfølgende at lave en model der passer med "OUR-kurven", er det muligt at bestemme de enkelte COD-fraktioner i prøven. Arealet under toppen på kurven svarer til mængden af S_s. Modellen fremstilles ud fra følgende matrix (se Tabel 7.1):

Fabel 7.1Matrix der anvendes til bestemmelse af COD-fraktionerne fra OUR-målingerne. Efter (Hvitved-Jacobsen, 2002)

	Ss	X _{S1}	X _{S2}	X _B	OUR(-S ₀)	Proces rate
Vækst, heterotrofe	-1/Y			1	1-Y/Y	$\mu_{\rm H} \cdot (S_{\rm S} / (K_{\rm S} + S_{\rm S})) \cdot X_{\rm B}$
Hydrolyse, hurtig	1	-1				$K_{h1} \cdot ((X_{S1}/X_B) / ((X_{S1}/X_B) + K_{X1})) \cdot X_B$
Hydrolyse, langsom	1		-1			$K_{h2} \cdot ((X_{S2}/X_B) / ((X_{S2}/X_B) + K_{X2})) \cdot X_B$
Vedligeholdelse	-1			(-1)*	1	$q_{\mathrm{m}} \cdot X_{\mathrm{B}}$

*Forudsætter der er tilstrækkelig substrat, ellers vil X_B blive brugt (endogen respiration)

Tabel 7.2 Forklaring til Tabel 7.1

Symbol	Enhed	Forklaring	Anvendte værdier
Ss	gCOD/m ³	Hurtigt nedbrydeligt substrat	Simuleret
X _{S1}	gCOD/m ³	Hurtigt hydrolyserbart substrat	Fastholdt på 220
X _{S2}	gCOD/m ³	Langsom hydrolyserbart substrat	Fastholdt på 50
X _B	gCOD/m ³	Aktiv biomasse, heterotrof	Simuleret
μ_{H}	Dag ⁻¹	Max. specifik vækstrate, heterotrof	Oftest fastholdt på 2,8
Ks	gCOD/m ³	Mætningskonstant for S_S	Oftest fastholdt på 3
$q_{\rm m}$	Dag ⁻¹	Rate konstant for vedligeholdelse	Fastholdt på 1
K _{h1}	Dag ⁻¹	Hydrolyse rate konstant, hurtig	Fastholdt på 0,1
K _{h2}	Dag ⁻¹	Hydrolyse rate konstant, langsom	Fastholdt på 0,1
K _{X1}	gCOD/gCOD	Mætningskonstant, hydrolyse, hurtig	Fastholdt på 1
K _{X2}	gCOD/gCOD	Mætningskonstant, hydrolyse, langsom	Fastholdt på 7
Y	gCOD/gCOD	Udbytte konstant, heterotrof	Fastholdt på 0,55

Af ovenstående (se Tabel 7.2) ses, at der i langt de fleste tilfælde kun blev ændret på mængden af S_S og biomasse for at danne en fittet kurve, der stemmer overens med "OUR-kurven".

Resultatet for S_s , der fremkom fra fittet, ganges med fortyndingsfaktoren (x2). Tilsvarende gøres ved de efterfølgende prøver, hvorved det til sidst er muligt at lave en kurve for dannet S_s som funktion af tiden.

MASSEBALANCE FOR JERN PÅ AAV

Massebalance:

 $Fe_{IND} + Fe_{TILSAT} = Fe_{UD} + Fe_{SLAM}$

Data:

Døgnvandmængde (tørvejr) (2007) (Aalborg kommune, 2008)		$= \frac{61.351 \text{ m}^3/\text{d}}{10000000000000000000000000000000000$
Fe i indløb (Henze <i>et al,</i> 2006, s. 29)		= 1 gFe/m ³
Fe i indløb, pr. døgn	$(61.351 m^3/d \cdot 1 gFe/m^3)$	= 61.351 gFe/d
		= <u>61,4 kgFe/d</u>
Tilsat Fe, pr. år (2007) (Aalborg kommune, 2008)		= 60 t aktivt stof
Tilsat Fe, pr. m ³	$\left(\frac{60 \text{ tFe/år}}{61.351 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 365 \text{ d/år}}\right)$	= 2,68·10 ⁻⁶ tFe/m ³ = 2,68·10 ⁻³ kgFe/m ³
Tilsat Fe, pr. døgn	$(2,68 \cdot 10^{-3} kgFe/m^3 \cdot 61.351 m^3/d)$	≈ <u>164 kgFe/d</u>
Fe i udløb (2007) (Aalborg kommune, 2008)		= 0,2 gFe/m ³
Fe i udløb, pr. døgn	$(0,2 gFe/m^3 \cdot 61.351 m^3/d)$	= 12.270 gFe/d
		= <u>12,3 kgFe/d</u>

Beregning af Fe i slammet:



(NB: Dette er en estimeret værdi for jernindholdet i slammet på AAV, idet beregningen er baseret på en litt. værdi for Fe i indløb, samt tilgængelige data fra AAV for hhv. 2007 og 2008)