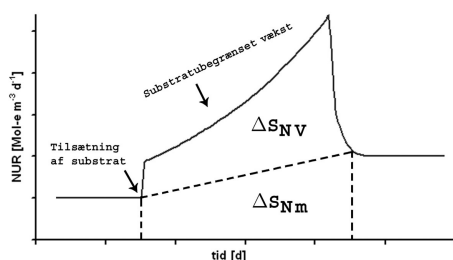
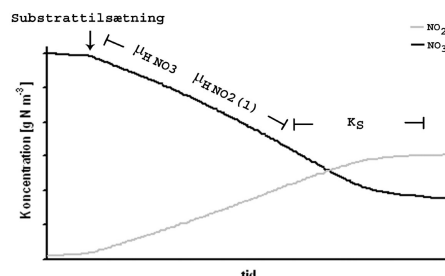
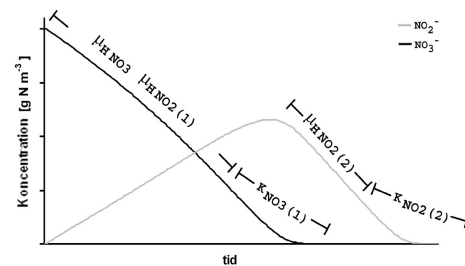
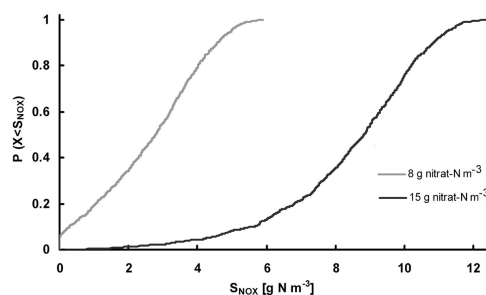
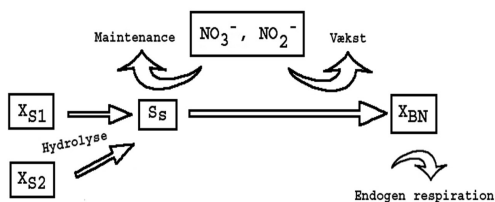
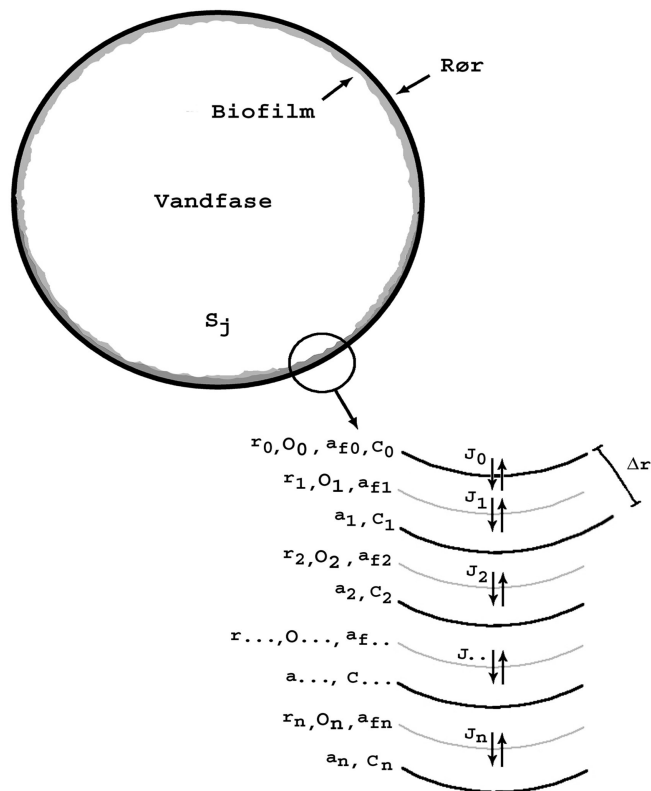


Anoxisk omsætning i trykledninger

- Bestemmelse af procesparametre og verificering af modelkoncept



Aalborg Universitet
Afdeling for miljøteknik
afgangsprojekt, forår 2006
Rune Bach Nielsen

Aalborg Universitet
Afdeling for miljøteknik
Civilingeniørlinien i miljøteknik
10. Semester 2006
Marts - September
Rune Bach Nielsen

Titel:

Anoxisk omsætning i trykledninger

- Bestemmelse af procesparametre og verificering af modelkoncept

Vejledere:

Thorkild Hvitved-Jacobsen

Jes Vollertsen

Oplagstal: 6

Hovedrapport: 51 sider

Totalt: 72 sider

Appendiks: 2 + CD-Bilag

Synopsis:

Anaerobe processer i trykledninger skaber problemer som lugtgener og korrosion, men kan undertrykkes gennem en passende nitratdosering. En veldimensioneret nitratdosering er minimal, men dog tilstrækkeligt høj til at der altid er anoxiske forhold i hele ledningen.

Konceptuel modellering af de mest relevante processer, kan anvendes til at estimere nitratforbruget i trykledninger. Dette forudsætter dog udvikling og afprøvning af metoder til at bestemme kinetik, støkiometri og rater, udvikling og verificering af modelkoncepter, samt fremstilling af et datagrundlag der giver et indtryk af parametervariabiliteten.

I nærværende rapport præsenteres en anoxisk version af WATS, foreslået af Jes Vollertsen, der dækker alle relevante processer i vandfase og biofilm. Da en model bør være så simpel som overhovedet muligt, anvender modelkonceptet den forenkede tilgang, at biomassen rent procesmæssigt opfører sig ens i vandfase og biofilm – dvs. at der kan anvendes samme procesparametre i vandfase og biofilm mht. biomassekoncentrationen.

Kinetik, støkiometri og rater er bestemt ved batchforsøg, og forsøg med en pilotkloak tydede på at biomassen rent procesmæssigt ikke opfører sig signifikant forskelligt i vandfase og biofilm. Forsøgene tydede desuden på, at procesbeskrivelsen med god tilnærmelse kan reduceres fra 3 vækstrater og 3 maintenancerater, til 1 vækstrate og 2 effektivitetsfaktorer i både vandfase og biofilm

Forord

Denne rapport er udarbejdet for civilingeniørliniens 10. semester i miljøteknik ved Aalborg universitet. Det overordnede tema er anoxisk omsætning i vandfase og biofilm i trykledninger, og rapporten fokuserer på opstilling og verificering af et anoxisk modelkoncept (anoxisk WATS), samt anvendelse og afprøvning af metoder til at bestemme støkiometriske og kinetiske parametre. Datagrundlaget produceret i denne rapport, vil forhåbentligt kunne bidrage med viden på området.

Rapporten er inddelt i en hoveddel og en appendikssdel, hvor appendiks er nummereret med bogstaver. Der henvises fx med anvisningen ”Appendiks A”.

Ligninger og bokse er nummereret hver for sig i hoveddelen og appendixdelen, og figurer og tabeller er nummereret fortløbende inden for hvert hovedafsnit. Kildehenvisninger er anført efter Harvard metoden med forfatter og årstal og kildelisten, samt en nomenklaturliste findes bagerst i rapporten.

Der er vedlagt et CD-bilag der indeholder diverse kildelitteratur, indløbsdata fra Aalborg renseanlæg Vest, forsøgsresultater, resultatbehandling, en anoxisk omsætningsmodel skrevet i *Visual Basic* for biofilm og vandfase med moduler til kalibrering og stokastisk modellering, og med kalibreringer til diverse batchforsøg og forsøg med pilotkloak, samt simuleringsresultater for stokastisk modellering. Henvisninger til beregninger og data på CD-bilaget er fx som følger:
Forskydningsspænding.xls

Jeg ønsker at rette tak til vejledere for inspirerende samtaler, samt Helle Blendstrup, Per Halkær Nielsen og Fernando Morgan for lån af udstyr.

Aalborg, September 2006

Rune Bach Nielsen

Indholdsfortegnelse

1	Indledning.....	3
2	Projektafgrænsning.....	4
3	Heterotrof Anoxisk omsætning under kloakforhold.....	5
4	Anoxisk modelkoncept.....	6
4.1	Procesbeskrivelse	6
4.2	Kalibrering.....	14
5	Forsøgsstrategi.....	16
6	Bestemmelse af støkiometriske og kinetiske parametre.....	17
6.1	Vækstrater, biomassekoncentration og halvmætningskonstanter.....	17
6.2	Substratadditionsprincippet	19
7	Biofilmparametre.....	23
7.1	Diffusionskoefficienter for opløste stoffer i biofilmen.....	23
7.2	Biomassekoncentration samt hydrolysekonstant for EPS i biofilmen	24
8	Materialer og metoder	25
8.1	Målemetode	25
8.2	Støkiometriske og kinetiske parametre.....	26
8.3	Pilotkloak.....	27
9	Resultater.....	33
9.1	Støkiometriske og kinetiske parametre.....	33
9.2	Pilotkloak.....	39
9.3	Opsamling og diskussion.....	44
10	Stokastisk modellering	47
10.1	Parametervariabilitet.....	47
10.2	Eksempel på konkret vurdering.....	48
11	Konklusion	52
	Nomenklaturliste	55
	Kildeliste	59
	Appendiks A	63
	Appendiks B	71

1 Indledning

Inden for de seneste 25 år er opstået et behov for større viden om kloakprocesser. Årsagen er problemer som lugtgener og korrosion, samt vandmiljøplanernes øgede krav til spildevandsrensningen, der gør, at design og drift af renseanlæg til stadighed må forbedres. En bedre forståelse af kloakprocessernes natur vil kunne forbedre håndteringen af lugtgener og korrosion, samt anvendes til at estimere kompositionen af det spildevand der modtages på renseanlæggene. Sidstnævnte skal især ses i sammenhæng med en øget centralisering af spildevandsrensningen, der har medført etablering af flere fjerntransportledninger, hvor opholdstiden er af samme størrelsesorden som opholdstiden på renseanlægget. Spildevandet påvirkes derfor i højere grad af kloakprocesser end tidligere. [Hvitved-Jacobsen, 2002]

Mikrobielle processer i vandfase, biofilm og sedimenter ændrer spildevandets komposition under transporten i kloaknettet. Processerne forløber under aerobe, anoxiske eller anaerobe forhold, alt afhængigt af hvilke elektronacceptorer mikroorganismene har til rådighed, idet elektronacceptorer der giver højest energiudbytte forbruges først. Rækkefølgen er derfor: ilt (aerob respiration), nitrat og nitrit (anoxisk respiration, eller denitrifikation) og til sidst anaerob respiration såsom sulfatreduktion med sulfiddannelse til følge, samt fermentering hvor det organiske stof både er elektrondonor og elektronacceptor, og som har dannelse af VFA (fedtsyrer) til følge. Sulfid og VFA giver anledning til lugtgener, og sulfid forårsager korrosion af beton og metaller. [Hvitved-Jacobsen, 2002]

Aerobe og anaerobe processer er normalt dominerende da nitrat og nitrit kun tilføres kloaknettet i små mængder ad naturlige veje, som baggrundsindhold i vandværksvand, regnvand og infiltrationsvand. Lugt og korrosion er derfor et særligt stort problem i forbindelse med trykledninger hvor ilt ikke er til stede. Problemet kan dog kontrolleres ved at undertrykke de anaerobe processer, f.eks. gennem en passende nitratdosering. [Yang, 2005]

Denitrificerende mikroorganismer er hovedsagligt fakultative, dvs. de kan både anvende ilt, nitrat og nitrit, mens fermenterende og sulfatreducerende mikroorganismer er obligate, dvs. de kan ikke anvende ilt, nitrat og nitrit. Nitratdosering over længere tid burde derfor have den effekt, at fermenterende og sulfatreducerende mikroorganismer udkonkurreres rent talmæssigt, hvorved dannelse af sulfid og VFA forhindres. Sulfid kan endvidere oxideres til svovl eller sulfat af visse autotrofe organismer, med nitrat som elektronacceptor. [Bentzen et Al., 1995]

2 Projektafgrænsning

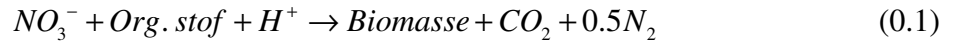
Nærværende projekt fokuserer på den heterotrofe, anoxiske omsætning i vandfase og biofilm i trykledninger med nitratdosering. En bestandig problematik omkring disse trykledninger er estimeringen af den rette dosering, der skal være tilstrækkelig høj til at der altid er anoxiske forhold i hele ledningen - dvs. så nitrat og nitrit ikke forbruges fuldstændigt under transporten. Af økonomiske årsager må doseringen samtidig heller ikke være for høj – dels for at minimere nitratforbruget, og dels for ikke eventuelt at øge kvælstofbelastningen på renseanlægget.

Et operationelt redskab, der f.eks. kan anvendes til at dimensionere nitratdosering i trykledninger, er modelkonceptet WATS (Wastewater Aerobic/anaerobic Transformation in Sewers) der er blevet udviklet på Aalborg universitet. WATS er i [Hvitved-Jacobsen et Al, 2005] blevet opstillet for anoxiske processer i vandfasen, og af Jes Vollertsen [ikke publiceret] er foreslået en udvidelse så konceptet omfatter både vandfase og biofilm. Udvikling og afprøvning af metoder til at kvantificere kinetik, støkiometri og rater, samt et solidt datagrundlag der giver et indtryk af parametervariabiliteten, går dog forud for anvendelsen af konceptuelle modeller. Formålet med nærværende projekt er derfor:

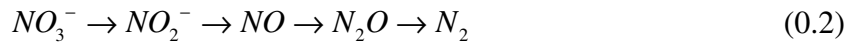
- At afprøve metoder til at bestemme støkiometri, kinetik og rater for anoxisk omsætning i spildevand
- At undersøge hvorvidt støkiometri, kinetik og rater afhænger af substrattype og om elektronacceptoren er nitrat eller nitrit
- At verificere det samlede modelkoncept i en pilotkloak der både indeholder en vandfase og en biofilm
- At undersøge modellens følsomhed for den givne parametervariabilitet, gennem et eksempel med stokastisk modellering

3 Heterotrof Anoxisk omsætning under kloakforhold

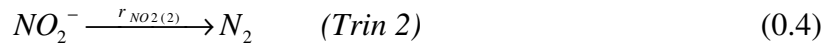
Ved heterotrof anoxisk omsætning forstås mikroorganismers omsætning af organisk stof med nitrat (NO_3^-) som elektronacceptor, hvor det organiske stof tjener som både energi og kulstofkilde til opbygning af biomasse, ligning (0.1). Det procesmæssige koncept er derfor analogt til aerob omsætning, og hviler på, at det organiske stof forbruges til vækst og samtidigt forbruges simultant med en elektronacceptor til energi.



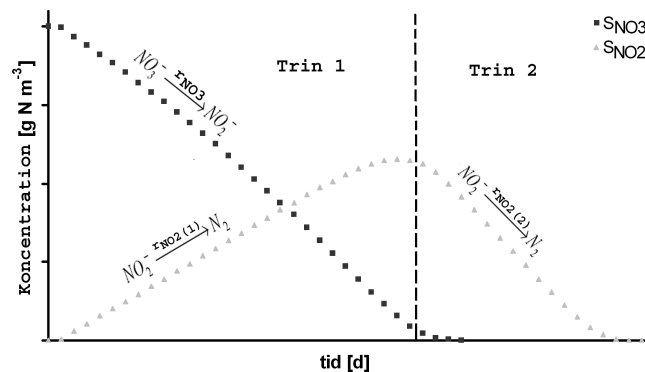
Reduktionen af nitrat til nitrogen (N_2) sker i 4 trin med nitrit (NO_2^-), nitrogenoxid (NO) og dinitrogenoxid (N_2O) som mellemprodukter, ligning (0.2). [Hvitved-Jacobsen et Al, 2005]



Undersøgelser har vist, at denitrifikation under kloakforhold sker under ophobning af nitrit, men at ingen af de øvrige mellemprodukter ophobes [Abdul-Talib, 2002]. Konceptet kan derfor simplificeres til en to-trins proces, ligning (0.3) og (0.4). [Hvitved-Jacobsen et Al, 2005]



Når både nitrat og nitrit er til stede forbruges nitrat og nitrit simultant, men ved forskellige rater. Nitrit ophobes i trin 1 da r_{NO3} er større end $r_{NO2(1)}$, ligning (0.3). Abdul-Talib fandt at 25 – 75 % af nitraten blev ophobet som nitrit i trin 1 [Abdul-Talib, 2002]. I trin 2, hvor nitrat er opbrugt, forbruges den ophobede nitrit med en højere rate ($r_{NO2(2)}$) end i trin 1 ($r_{NO2(1)}$), ligning (0.4). Princippet er vist på Figur 3.1.

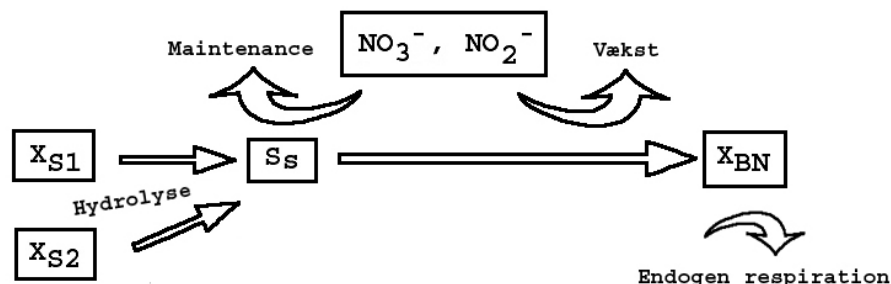


Figur 3.1 Denitrifikation under kloakforhold, i et tilfælde hvor der er overskud af substrat

4 Anoxisk modelkoncept

WATS beskriver mikrobiel omsætning under kloakforhold ud fra en simplificeret, procesmæssig synsvinkel. Kloakforhold er generelt karakteriseret ved høje substratkonzentrationer og lave biomassekoncentrationer [Hvitved-Jacobsen, 2002]. Derfor vil vækst typisk være langt den mest tungtvejende proces i den overordnede omsætning af organisk stof og elektronacceptor, hvilket er hvad WATS koncentrerer sig om. Som følge deraf, er der i udviklingen af WATS ikke lagt så stor vægt på beskrivelsen af henfaldsprocesser, såsom predation, celledød og endogen respiration, der kun har lav betydning.

Sammensætningen af organisk stof i spildevand er kompleks, men en opdeling i anoxisk biomasse (X_{BN}), letomsætteligt stof (S_S), samt 2-3 hydrolyserbare fraktioner (X_S) er dog tilstrækkeligt til i praksis at give en god beskrivelse af de mest relevante processer, Figur 4.1. Biomassens omsætning af substrat kan inddeles i et vækstrelateret og et ikke-vækstrelateret forbrug, kaldet maintenance [Hvitved-Jacobsen, 2002]. Maintenance er et energiforbrug til ikke-vækst relaterede celfunktioner, såsom bevægelse, ionpumper, vedligehold af biomasse mm. [Tempest et. al, 1984].



Figur 4.1 Stofflow i anoxisk WATS

S_S dannes ved hydrolyse af hurtigt (X_{S1}) og langsomt hydrolyserbart stof (X_{S2}), og forbruges sammen med nitrat og nitrit til vækst af biomasse og maintenance, Figur 4.1. Maintenance dækkes af S_S , så længe det er til stede, og ellers ved respiration af biomasse (endogen respiration).

4.1 Procesbeskrivelse

Modellen er opstillet ud fra følgende forudsætninger:

- Monodkinetik gælder til beskrivelse af begrænsning af rater, når disse er begrænsede af substrat eller elektronacceptor

- Energibehovet til maintenance er konstant, uanset om der er substrat til stede eller ej, og kun begrænset af elektronacceptor (uafhængig af om S_S eller biomasse forbruges)
- Udbyttekoefficienten og substrathalvmætningskonstanten er konstant – dvs. varierer ikke mellem trin 1 og trin 2, og er i trin 1 uafhængig af om nitrat eller nitrit er elektronacceptor
- Biomassen i biofilmen opfører sig, rent procesmæssigt, præcist som biomassen i vandfasen. Dvs. der kan anvendes samme rater, udbyttekoefficient og halvmætningskonstanter som i vandfasen. Dette kan til dels retfærdiggøres ved, at biomassen i vandfasen i grunden stammer fra biofilmen
- Biofilmtykkelsen er konstant, da opbygning og afrivning modsvarer hinanden
- Fysisk udveksling af partikulært stof mellem vandfase og biofilm (adsorption, afrivning) beskrives ikke, men den mængde overskydende biomasse der dannes i biofilmen ved vækst frigives til vandfasen
- Biofilmen er homogen, og det laminære væskelag på biofilmen er så tyndt, at det ikke er begrænsende for den diffusive udveksling af opløste stoffer mellem biofilmen og vandfasen
- Vandhastighed og øvrige strømningsforhold i ledningen er konstant (stationær strømning)

Helt overordnet bør det bemærkes, at modellen i nærværende projekt opstilles specifikt for pilotkloakken, og at det primære formål med at opstille modellen er at verificere hypotesen om at der ikke er væsentlig forskel på hvordan biomassen opfører sig rent procesmæssigt i biofilm og vandfase. Hovedvægten ligger derfor på procesparametre, hvorfor modellen opstilles med færrest muligt transportparametre (diffusionskoefficienter, overgangstal mm.). Procesparametre bestemmes direkte i forsøg, mens transportparametre delvist må estimeres ud fra empiri og litteraturværdier, og derfor er mere usikre – transportparametrene introducerer derfor blot en usikkerhed mht. at verificere procesparametre i biofilmen. Modellen bør derfor muligvis modificeres inden den tages i brug i en rigtig trykledning. F.eks. kan det bemærkes til næstsidste punkt ovenfor, at det laminære væskelag i en langsomtflydende trykledning godt kan være så tykt at det er begrænsende for udvekslingen mellem biofilm og vandfase - i så fald ville man i praksis eventuelt blot antage et overgangstal. Forsøgene med pilotkloakken udføres dog på en måde så det laminære væskelag ikke er begrænsende, for at minimere antallet af transportparametre der skal estimeres.

4.1.1 Elektronækvivalentprincippet

Mikrobielle processer drives af den energi der frigives ved overførsel af elektroner, fra en elektrondonor til en elektronacceptor. For at kunne sammenligne støkiometri, kinetik og rater

mellem reduktion af hhv. nitrat og nitrit, samt aerob omsætning, skal disse omregnes til elektronækvivalenter så der sammenlignes pr. elektron der overføres, Boks 1. [Hvitved-Jacobsen et Al, 2005]

I WATS regnes biomasse, substrater og elektronacceptorer traditionelt i enheden COD (Chemical Oxygen Demand). COD for en mængde organisk stof er ækvivalent med den masse O_2 der kræves til en fuldstændig oxidation med ilt som elektronacceptor. Da det ønskes at regne biomasse og substrater i COD, må forbruget af nitrat og nitrit omregnes til ækvivalente enheder COD i procesmatricen, Boks 1. [Hvitved-Jacobsen et Al, 2005]

Reaktion	Støkiometri	Omregningsfaktor i procesmatrice
$O_2 \xrightarrow{\text{org. stof} \rightarrow CO_2} 2O^- + 4e^-$	$8.0 \text{ g COD (mol } e^-)^{-1}$	
$NO_3^- \xrightarrow{\text{org. stof} \rightarrow CO_2} NO_2^- + 2e^-$	$7.0 \text{ g N (mol } e^-)^{-1}$	$\frac{8.0 \text{ g COD (mol } e^-)^{-1}}{7.0 \text{ g N (mol } e^-)^{-1}} = 1.14 \text{ g COD (g N)}^{-1}$
$NO_2^- \xrightarrow{\text{org. stof} \rightarrow CO_2} 0.5N_2 + 3e^-$	$4.66 \text{ g N (mol } e^-)^{-1}$	$\frac{8.0 \text{ g COD (mol } e^-)^{-1}}{4.66 \text{ g N (mol } e^-)^{-1}} = 1.71 \text{ g COD (g N)}^{-1}$

Boks 1

4.1.2 Omsætning i vandfase

Procesmatricen for vandfasen ses i Tabel 4.1, se evt. Nomenklaturliste. "S" og "X" betegner hhv. opløst og suspenderet stof.

Tabel 4.1 Procesmatrix for vandfasen

Proces	S_S [g COD m ⁻³]	X_{SI} [g COD m ⁻³]	X_{S2} [g COD m ⁻³]	X_{BN} [g COD m ⁻³]	S_{NO3} [g N m ⁻³]	S_{NO2} [g N m ⁻³]	S_{N2} [g N m ⁻³]	Rate
Vækst ud fra NO_3^-	$\frac{-1}{Y_{HN}}$			1	$\frac{-(1-Y_{HN})}{1.14Y_{HN}}$	$\frac{(1-Y_{HN})}{1.14Y_{HN}}$		a
Vækst ud fra NO_2^- , trin 1	$\frac{-1}{Y_{HN}}$			1		$\frac{-(1-Y_{HN})}{1.71Y_{HN}}$	$\frac{(1-Y_{HN})}{1.71Y_{HN}}$	b
Vækst ud fra NO_2^- , trin 2	$\frac{-1}{Y_{HN}}$			1		$\frac{-(1-Y_{HN})}{1.71Y_{HN}}$	$\frac{(1-Y_{HN})}{1.71Y_{HN}}$	c
Maintenance ud fra NO_3^-	-1*			-1*	$\frac{-1}{1.14}$	$\frac{1}{1.14}$		d
Maintenance ud fra NO_2^- , trin 1	-1*			-1*		$\frac{-1}{1.71}$	$\frac{1}{1.71}$	e
Maintenance ud fra NO_2^- , trin 2	-1*			-1*		$\frac{-1}{1.71}$	$\frac{1}{1.71}$	f
Hydrolyse (hurtigt hydrolyserbart)	1	-1						g
Hydrolyse (langsomt hydrolyserbart)	1		-1					h

* Maintenance forbruger kun biomasse når S_s er opbrugt

$$\begin{aligned}
 a: & \mu_{H\ NO3} \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3(1)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 b: & \mu_{H\ NO2(1)} \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3(1)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2(1)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 c: & \mu_{H\ NO2(2)} \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{K_{NO3(2)}}{S_{NO3} + K_{NO3(2)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2(2)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 d: & q_{m\ NO3} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3(1)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 e: & q_{m\ NO2(1)} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3(1)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2(1)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 f: & q_{m\ NO2(2)} \frac{K_{NO3(2)}}{S_{NO3} + K_{NO3(2)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2(2)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 g: & k_{h1} \frac{\frac{X_{S1}}{X_{BN}}}{K_{X1} + \frac{X_{S1}}{X_{BN}}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 h: & k_{h2} \frac{\frac{X_{S2}}{X_{BN}}}{K_{X2} + \frac{X_{S2}}{X_{BN}}} X_{BN} \alpha^{T-20}
 \end{aligned}$$

Sidste led i alle procesrater (α^{T-20}) er en temperaturkorrektion, idet T er temperaturen [Hvitved-Jacobsen, 2002].

Alle processer der involverer optag af et opløst stof, er reguleret af et monodudtryk, der nedsætter procesraten når stoffet er begrænsende. Jo højere værdi for halvmætningskonstanten, jo lavere affinitet har biomassen for stoffet, og ved jo højere en koncentration vil stoffet være begrænsende.

Hydrolyse (g) og (h) er reguleret af en form for monodudtryk, hvor forholdet mellem koncentrationerne af hydrolyserbart stof og biomasse indgår. Dette kan forstås som, at hvis der er overskud af hydrolyserbart stof er hydrolyse begrænset af koncentrationen af biomasse, og hvis der omvendt er overskud af biomasse, er hydrolyse begrænset af koncentrationen af hydrolyserbart stof. Grunden til dette er, at det er biomassen der producerer de enzymer der foretager hydrolysen. Hydrolyse kan således være begrænset af koncentrationen af hydrolyserbart stof eller enzymaktiviteten.

4.1.3 Biofilm

Der vil løbende foregå diffusiv udveksling af opløste stoffer mellem vandfase og biofilm. Den totale ændring i vandfasekoncentrationen af et opløst stof for hvert tidsskridt (j), er derfor

givet ved ligning (0.5). Suffiks "VF" og "BF" angiver bidrag fra hhv. vandfaseprocesser, samt udveksling med biofilmen. $\frac{dS_j}{dt_{VF}}$ er givet ved procesmatricen vist i Tabel 4.1.

$$\frac{dS_j}{dt} = \frac{dS_j}{dt_{VF}} + \frac{dS_j}{dt_{BF}} \quad (0.5)$$

$\frac{dS_j}{dt_{BF}}$ findes ved at opstille en boksmodel for biofilmen, der inkluderer transport og omsætning af samtlige opløste stoffer i biofilmen, Figur 4.2. Boksgrænser og lag hvori koncentrationen beregnes er markeret med hhv. grå og sorte streger. For hvert tidsskridt regnes alle bokse igennem, for alle opløste stoffer, og koncentrationsændringen i hver boks er givet ved ligning (0.6), idet der er et bidrag fra transport ved diffusion og et bidrag fra mikrobielle processer.

$$\frac{dC_{i,j}}{dt} = \frac{dC_{i,j}}{dt_{Diffusion}} + \frac{dC_{i,j}}{dt_{Proces}} \quad (0.6)$$

Hvor

$C_{i,j}$	Koncentration i boks i til tiden j [g m^{-3}]
i	Heltal, boksnummer [1 ... n]
j	Heltal, tidsskridt [1 ... m]

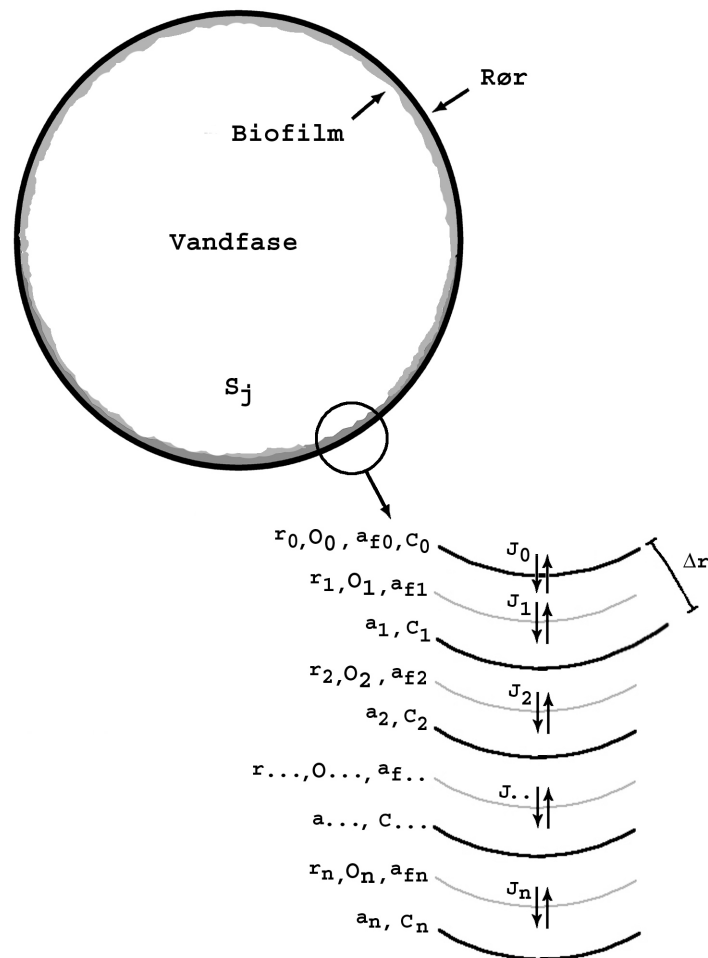
Transport i biofilm

Diffusionsfluxen (J) over en flade, er ifølge Fick's 1. lov proportional med koncentrationsgradienten $\left(\frac{dC}{dx}\right)$ over fladen, ligning (0.7).

$$J = D \frac{dC}{dx} \quad (0.7)$$

Hvor

J	Diffusionsflux [$\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$]
D	Vilkårlig diffusionskoefficient [$\text{m}^2 \text{d}^{-1}$]
x	Sted [m]



Figur 4.2 Principskitse for en boksmodel der beskriver diffusionsudveksling mellem vandfase og biofilm.
Boksgrænser og lag hvori koncentrationen beregnes er markeret med hhv. grå og sorte streger

$\frac{dC_{i,j}}{dt}$ i ligning (0.6) findes ud fra ligning (0.7) ved at opstille en massebalance for boks (i, j), idet der er tale om diffusion over en krum cylinderflade, Boks 2. ΔV_i og a_{fi} ændrer sig derfor med radius, og dermed boksnummer i biofilmen, se evt. betegnelser på Figur 4.2.

I en trykledning med en diameter på f.eks. 300 mm og biofilmtykkelse 5 mm ændrer overfladearealet sig kun med 3 %, fra overfladen af biofilmen til rørvæggen. I et sådant tilfælde vil der derfor med god tilnærmelse kunne regnes med konstant overfladeareal og boksvolumen, dvs. som diffusion over en plan flade. Modellen opstilles dog for en krum flade af hensyn til pilotkloakken, da rørdiameteren og biofilmtykkelsen er hhv. 20 og ca. 3.4 mm. Den tilsvarende ændring i overfladeareal er derfor ca. 35 %, hvilket der næppe kan ses bort fra.

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{i,j}}{dt} \text{ Diffusion} &\approx \frac{J_{i,j}a_{fi} - J_{i+1,j}a_{fi+1}}{\Delta V_i} \approx \frac{D_{BF} \frac{C_{i-1,j} - C_{i,j-1}}{\Delta r} (O_i \mathcal{L}) - D_{BF} \frac{C_{i,j-1} - C_{i+1,j-1}}{\Delta r} (O_{i+1} \mathcal{L})}{a_i \mathcal{L}} \\
 &= \frac{D_{BF} ((C_{i-1,j} - C_{i,j-1})O_i - (C_{i,j-1} - C_{i+1,j-1})O_{i+1})}{\Delta r a_i} \\
 &= \frac{D_{BF} ((C_{i-1,j} - C_{i,j-1})2\pi r_i - (C_{i,j-1} - C_{i+1,j-1})2\pi r_{i+1})}{\Delta r (\pi r_{i+1}^2 - \pi r_i^2)} \\
 &= \frac{2\cancel{\pi} D_{BF} ((C_{i-1,j} - C_{i,j-1})r_i - (C_{i,j-1} - C_{i+1,j-1})(r_i + \Delta r))}{\Delta r \cancel{\pi} ((r_i + \Delta r)^2 - r_i^2)} \\
 &= \frac{2D_{BF} (r_i C_{i-1,j} - r_i C_{i,j-1} - r_i C_{i,j-1} - \Delta r C_{i,j-1} + r_i C_{i+1,j-1} + \Delta r C_{i+1,j-1})}{\Delta r (\cancel{\pi} + \Delta r^2 + 2r_i \Delta r - \cancel{\pi})} \\
 &= \frac{2D_{BF} (r_i (C_{i-1,j} - 2C_{i,j-1} + C_{i+1,j-1}) - \Delta r (C_{i,j-1} - C_{i+1,j-1}))}{\Delta r^2 (\Delta r + 2r_i)}
 \end{aligned}$$

Boks 2

Hvor

a_{fi}	Overfladeareal af boksgrense i [m ²]
$J_{i,j}$	Flux over boksgrense i til tiden j [g m ⁻² d ⁻¹]
ΔV_i	Volumen af boks i [m ³]
D_{BF}	Diffusionskoefficient for vilkårligt opløst stof i biofilmen [m ² d ⁻¹]
L	En vilkårlig længde af et rørstykke [m]
$C_{i,j}$	Koncentration i boks i til tiden j [g m ⁻³]
O_i	Omkreds (Fugtet perimeter) for boksgrense i [m]
a_i	Tværsnitsareal mellem boksgrense i og $i+1$ [m ²]
r_i	radius ud til boksgrense i [m]
Δr	Stedskridt i radius [m]
i	Heltal, boksnummrt [1 ... n]
j	Heltal, tidsskridt [1 ... m]

Koncentrationen på overfladen af biofilmen til tiden j ($C_{0,j}$), antages at være lig koncentrationen i vandfasen til tiden j , (S_j) efter bidraget fra vandfaseprocesser $\left(\frac{dS_j}{dt}_{VF}\right)$ er blevet påregnet. Ud fra $C_{0,j}$, $C_{1,j-1}$... $C_{n,j-1}$ beregnes $C_{1,j}$, $C_{2,j}$... $C_{n-1,j}$ ud fra Boks 2, og ligning (0.6). $C_{n,j}$, dvs. koncentrationen på rørvæggen, sættes lig $C_{n-1,j}$ så $\frac{dC}{dt}$ er 0 ved rørvæggen. Dette er en slags stopbetingelse der sikrer at der ikke sker diffusion ud gennem rørvæggen. Når biofilmbokse er regnet igennem fra $i = 1$ til n , ligning (0.6), beregnes $\frac{dS_j}{dt}_{BF}$ ud fra $C_{0,j}$ og $C_{1,j}$, ligning (0.8), idet a_{f0} er kontaktarealet mellem vandfasen og biofilmen, og J_0 er fluxen mellem vandfasen og biofilmen.

$$\frac{dS_j}{dt}_{BF} = \frac{J_0 a_{f0}}{V_v} = \frac{D_{BF} \frac{C_{0,j} - C_{1,j}}{\Delta r} O_0 \cancel{L}}{a \cancel{L}} = D_{BF} \frac{(C_{0,j} - C_{1,j}) \cancel{2} \cancel{r_0^2} \cancel{\Delta r}}{\cancel{r_0^2} \Delta r} = 2D_{BF} \frac{C_{0,j} - C_{1,j}}{\Delta r} \quad (0.8)$$

Hvor

V_v Volumen af vandfasen [m³]
 a Bestrømmet tværsnitsareal i rør [m²]

Omsætning i biofilm

$\frac{dC_{i,j}}{dt}_{Proces}$ er givet ved en procesmatrix for biofilmen, Tabel 4.2, der er næsten identisk med procesmatrixen for vandfasen, Tabel 4.1. Procesraterne er blot væsentligt højere, da de afhænger af biomassekoncentrationen i biofilmen (X_{BNF}), og ikke biomassekoncentrationen i vandfasen (X_{BN}). I øvrigt er kun medtaget en enkelt hydrolyserbar fraktion (X_{SF}), der betegner EPS (Exo- Polymeric Substances) i biofilmen. Procesraterne h til m, Tabel 4.2, anvender samme konstanter i forhold til biomassen som i vandfasen - det antages altså at biomassen i biofilmen, for undtaget den hydrolyserbare fraktion (n), rent procesmæssigt opfører sig præcist som biomassen i vandfasen.

Tabel 4.2 Procesmatrix for biofilm

Proces	C_S [g COD m ⁻³]	X_{SF} [g COD m ⁻³]	X_{BN} [g COD m ⁻³]	X_{BNF} [g COD m ⁻³]	C_{NO3} [g N m ⁻³]	C_{NO2} [g N m ⁻³]	C_{N2} [g N m ⁻³]	Rate
Vækst ud fra NO ₃ ⁻	$\frac{-1}{Y_{HN}}$			1**	$\frac{-(1-Y_{HN})}{1.14Y_{HN}}$	$\frac{(1-Y_{HN})}{1.14Y_{HN}}$		h
Vækst ud fra NO ₂ ⁻ , trin 1	$\frac{-1}{Y_{HN}}$			1**		$\frac{-(1-Y_{HN})}{1.71Y_{HN}}$	$\frac{(1-Y_{HN})}{1.71Y_{HN}}$	i
Vækst ud fra NO ₂ ⁻ , trin 2	$\frac{-1}{Y_{HN}}$			1**		$\frac{-(1-Y_{HN})}{1.71Y_{HN}}$	$\frac{(1-Y_{HN})}{1.71Y_{HN}}$	j
Maintenance ud fra NO ₃ ⁻	-1*			-1*	$\frac{-1}{1.14}$	$\frac{1}{1.14}$		k
Maintenance ud fra NO ₂ ⁻ , trin 1	-1*			-1*		$\frac{-1}{1.71}$	$\frac{1}{1.71}$	l
Maintenance ud fra NO ₂ ⁻ , trin 2	-1*			-1*		$\frac{-1}{1.71}$	$\frac{1}{1.71}$	m
Hydrolyse, EPS	1	-1						n
Frigivelse af biomasse til vandfasen				1**				o

* Maintenance forbruger kun biomasse når Ss er opbrugt

** Hvis maintenance har forbrugt biomasse i en boks, og boksen igen får adgang til Ss, gendannes biomassen i boksen, til startværdien nås. Først herefter frigives biomasse til vandfasen – dvs. kun overskydende biomasse frigives til vandfasen.

$$\begin{aligned}
 h: & \mu_{H\ NO3} \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3(1)}} X_{BNF} \alpha^{T-20} \\
 i: & \mu_{H\ NO2(1)} \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3(1)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2(1)}} X_{BNF} \alpha^{T-20} \\
 j: & \mu_{H\ NO2(2)} \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{K_{NO3(2)}}{S_{NO3} + K_{NO3(2)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2(2)}} X_{BNF} \alpha^{T-20} \\
 k: & q_{m\ NO3} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3(1)}} X_{BNF} \alpha^{T-20} \\
 l: & q_{m\ NO2(1)} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3(1)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2(1)}} X_{BNF} \alpha^{T-20} \\
 m: & q_{m\ NO2(2)} \frac{K_{NO3(2)}}{S_{NO3} + K_{NO3(2)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2(2)}} X_{BNF} \alpha^{T-20} \\
 n: & k_{h\ F} \frac{X_{SF} / X_{BNF}}{K_{XF} + X_{SF} / X_{BNF}} X_{BNF} \alpha^{T-20} \\
 o: & (h+i+j) \frac{(\Delta r^2 + 2r_i \Delta r)}{r_0^2}
 \end{aligned}$$

Der anvendes samme temperaturkorrektion for procesrater i biofilmen som i vandfasen. Det bemærkes i øvrigt at procesrater korrigeres for temperatur, men ikke diffusionskoefficienter - der vil dog blive anvendt diffusionskoefficienter bestemt ved samme temperatur som forsøgene udføres ved.

Den overskydende mængde biomasse der dannes i biofilmen (o) projiceres fra boksen ud i vandfasen ved ligning (0.9), se evt. Figur 4.2. Der tages altså ikke hensyn til om biomassen dannes på overfladen af biofilmen eller dybere inde. Dette vurderes dog at være den fornuftigst mulige antagelse, givet at opbygning og afrivning af biofilm ikke beskrives med en hydrodynamisk model.

$$\begin{aligned}
 \frac{dX_{BN}}{dt} &= \frac{dX_{BNF}}{dt} \frac{a_i L}{V_v} = \frac{dX_{BNF}}{dt} \frac{a_i \cancel{L}}{a \cancel{L}} = \frac{dX_{BNF}}{dt} \frac{\pi(r_i + \Delta r)^2 - \pi r_i^2}{\pi r_0^2} \\
 &= \frac{dX_{BNF}}{dt} \frac{\cancel{\pi} (\cancel{r_i^2} + \Delta r^2 + 2r_i \Delta r - \cancel{r_i^2})}{\cancel{\pi} r_0^2} = \frac{dX_{BNF}}{dt} \frac{\Delta r (\Delta r + 2r_i)}{r_0^2}
 \end{aligned} \tag{0.9}$$

4.2 Kalibrering

Til kalibrering anvendes begrebet numerisk middelfejl, eller MAE (Mean Absolute Error), ligning (0.10). MAE udtrykker den gennemsnitlige, numeriske afvigelse mellem en modelleret (ϕ_{model}^k) og en målt ($\phi_{målt}^k$) værdi.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^m \left| \phi_{m\hat{a}l t}^k - \phi_{model}^k \right| \quad (0.10)$$

5 Forsøgsstrategi

Der udføres helt grundlæggende to typer forsøg med spildevand:

- Små batchforsøg (reaktorvolumen 0.1 – 1 L). Formålet er at bestemme støkiometri, kinetik og rater
- Forsøg med en pilotkloak (reaktorvolumen ca. 26 L), beklædt med biofilm på indersiden (ca. 2.3 m²). Formålet er at verificere det samlede modelkoncept, med udvidelsen til biofilmen.

Gennem batchforsøgene bestemmes:

- Vækstrater i trin 1 og 2
- Udbyttekoefficient i trin 1 og 2
- Halvmætningskonstanter for substrat og elektronacceptor i trin 1 og 2

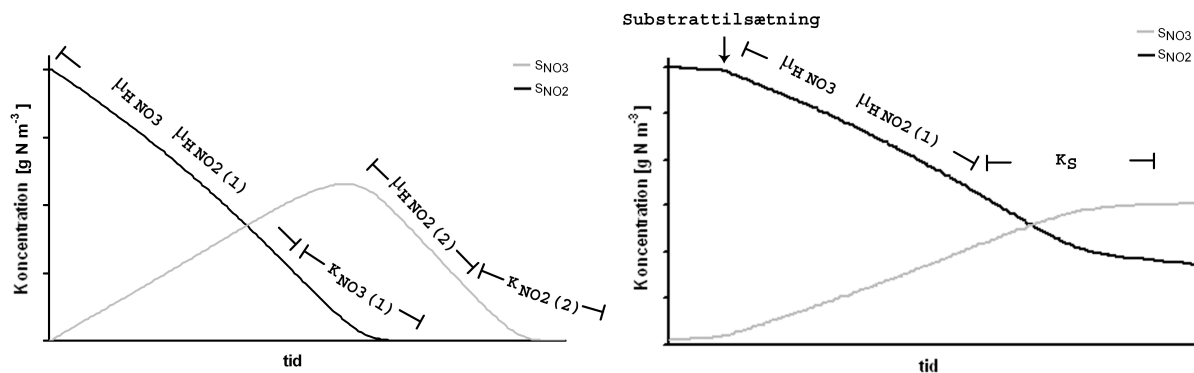
Underordnet udføres batchforsøgene med tre forskellige substrater: acetat, glukose og melasse, for at undersøge om dette har betydning for vækstrater, udbyttekoefficient og halvmætningskonstanter. Desuden bestemmes udbyttekoefficient og halvmætningskonstant for substrat i forsøg hvor hhv. både nitrat og nitrit er til stede, samt hvor kun nitrit er til stede, for at undersøge om der er forskel på disse parametre i trin 1 og trin 2.

I øvrigt udføres batchforsøg med henblik på at karakterisere pilotkloakken, idet biomassekoncentration i biofilmen, samt hydrolysekonstant for EPS i biofilmen bestemmes. Alle forsøg med pilotkloakken udføres med overskud af elektronacceptor hvor hhv. både nitrat og nitrit er til stede, samt hvor kun nitrit er til stede. Disse to forsøgstyper repræsenterer hhv. trin 1 og trin 2 i pilotkloakken. Modelkonceptet verificeres herpå ved at undersøge om det er muligt at fitte modellen til forsøg med pilotkloakken ud fra procesparametre bestemt i batchforsøgene. Helt konkret bestemmes vækstrater i biofilm/vandfase i pilotkloakken ved kurvefitting af det samlede modelkoncept beskrevet under afsnit 4 – vækstraterne gælder dog hovedsagligt i biofilmen, da størstedelen (ca. 80 %) af den anoxiske omsætning i pilotkloakken foregår i biofilmen. Vækstrater bestemt for pilotkloakken ved kurvefitting sammenlignes herefter med vækstrater bestemt i batchforsøg.

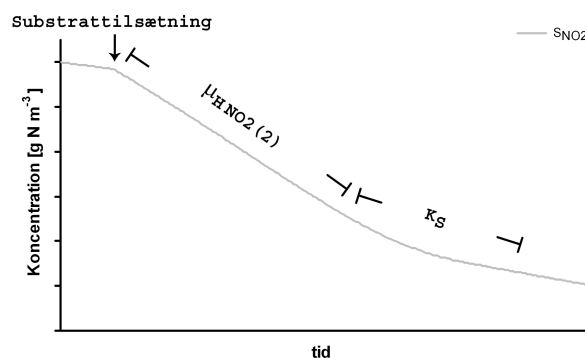
T-tests anvendes til at sammenligne forsøgsresultater. En t-test er en statistisk test, der kan afgøre om middelværdien i to fordelinger er ens – en tilsyneladende forskel i middelværdi mellem to fordelinger kan blot skyldes en høj tilfældig variabilitet (spredning). I så fald er forskellen i middelværdi statistisk set ikke signifikant.

6 Bestemmelse af støkiometriske og kinetiske parametre

Der udføres batchforsøg med overskud af hhv. substrat og elektronacceptor. Figur 6.1 og Figur 6.2 viser kurveforløb for de to typer forsøg, samt hvor på kurverne de forskellige parametre bestemmes. På Figur 6.1 er både nitrat og nitrit til stede som elektronacceptor, men som nævnt under afsnit 5 udføres også forsøg med overskud af elektronacceptor hvor kun nitrit er til stede, Figur 6.2.



Figur 6.1 Bestemmelse af vækstrater og halvmætningskonstanter, ud fra to typer forsøg. T.v. overskud af substrat, t.h. overskud af elektronacceptor. Nitrat tilsættes som elektronacceptor.



Figur 6.2 Bestemmelse af vækstrate og substrathalvmætningskonstant i en forsøgstype med overskud af elektronacceptor. Kun nitrit tilsættes som elektronacceptor.

6.1 Vækstrater, biomassekoncentration og halvmætningskonstanter

μ_H er defineret som den maksimale vækstrate, dvs. vækstraten under forhold hvor hverken substrat eller elektronacceptor er begrænsende. Under ubegrænsede forhold antages følgende at gælde, Boks 3, idet r_E er optagelsesraten af en vilkårlig elektronacceptor (S_E). [Hvitved-Jacobsen, 2002]

Grundet substratubegrænsede forhold antages følgende for $\frac{dX_B}{dt}$, og $\frac{dS_E}{dt}$

$$\frac{dX_B}{dt} = \mu_H \frac{S_1}{S_1 + K_1} \frac{S_2}{S_2 + K_2} \dots \frac{S_n}{S_n + K_n} X_B \approx \mu_H X_B$$

$$\Leftrightarrow$$

$$X_B(t) = X_B(t_0) e^{\mu_H t}$$

$$\frac{dS_E}{dt} = r_E = \left(\frac{(1-Y_H)}{Y_H} \mu_H + q_m \right) X_B$$

Da Y_H , μ_H og q_m er konstanter gælder altså

$$r_E(t) = \left(\frac{(1-Y_H)}{Y_H} \mu_H + q_m \right) X_B(t) = \left(\frac{(1-Y_H)}{Y_H} \mu_H + q_m \right) X_B(t_0) e^{\mu_H t} = r_E(t_0) e^{\mu_H t}$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\frac{r_E(t)}{r_E(t_0)} = \frac{X_B(t)}{X_B(t_0)} = e^{\mu_H t}$$

Boks 3

t_0 og t er hhv. starttidspunktet og et vilkårligt tidspunkt. Sidste ligning i Boks 3 lineariseres, Boks 4.

$$\ln \left(\frac{r_E(t)}{r_E(t_0)} \right) = \ln(e^{\mu_H t})$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\ln(r_E(t)) - \ln(r_E(t_0)) = \ln(e^{\mu_H t}) = \mu_H t \ln(e) = \mu_H t$$

$$\Leftrightarrow$$

$$\ln(r_E(t)) = \ln(r_E(t_0)) + \mu_H t$$

Boks 4

$\ln(r_E(t_0))$ i Boks 4 er en konstant. Dvs. et plot af $\ln(r_E(t))$ mod tiden burde teoretisk set give en ret linie, hvor μ_H kan findes som hældningstallet ved lineær regression. Som et mål for hvor god den lineære sammenhæng mellem $\ln(r_E(t))$ og tiden er, beregnes korrelationskoefficienten (R) for hver bestemmelse af μ_H . R kan variere mellem -1 og 1, og R's fortegn angiver om liniens hældning er positiv eller negativ – ligger værdien nær 1 er den lineære sammenhæng god, og ligger værdien nær 0 er den lineære sammenhæng dårlig.

$\mu_{H \text{ NO}_3}$ og $\mu_{H \text{ NO}_2 (1)}$ findes ud fra et ubegrænset kurveforløb hvor både nitrat og nitrit er til stede, mens $\mu_{H \text{ NO}_2 (2)}$ findes ud fra et ubegrænset kurveforløb hvor kun nitrit er til stede, Figur 6.1 og Figur 6.2. Udregning af optagelsesrater for nitrat (r_{NO_3}) og nitrit ($r_{\text{NO}_2 (1)}$) i trin 1, nitrit

($r_{NO2(2)}$) i trin 2, samt den samlede elektronoverførselsrate NUR (Nitrogen Uptake Rate) i hvert trin er vist i Boks 5, se evt. Boks 1 for omregningsfaktorer.

<i>Trin 1</i> $r_{NO3} = -\frac{dS_{NO3}}{dt}, \quad r_{NO2(1)} = -\frac{dS_{NO3}}{dt} - \frac{dS_{NO2}}{dt}$ $NUR = \frac{r_{NO3}}{7 \text{ g N (mol e)}^{-1}} + \frac{r_{NO2(1)}}{4.7 \text{ g N (mol e)}^{-1}} = 0.14r_{NO3} + 0.21r_{NO2(1)}$ $= 0.14\left(-\frac{dS_{NO3}}{dt}\right) + 0.21\left(-\frac{dS_{NO3}}{dt} - \frac{dS_{NO2}}{dt}\right) = -0.36\frac{dS_{NO3}}{dt} - 0.21\frac{dS_{NO2}}{dt}$ <i>Trin 2</i> $r_{NO2(2)} = -\frac{dS_{NO2}}{dt}$ $NUR = \frac{r_{NO2(2)}}{4.7 \text{ g N (mol e)}^{-1}} = 0.21r_{NO2(2)} = -0.21\frac{dS_{NO2}}{dt}$
--

Boks 5

Biomassekoncentrationen (X_{BN}) kan estimeres ud fra NUR , som vist i Boks 6, idet μ_{HN} og q_{mN} findes ud fra NUR . μ_{HN} findes ved princippet vist i Boks 4, se under 6.2 for q_{mN} . [Hvitved-Jacobsen, 2002]

$NUR(t_0) = \left(\frac{(1-Y_{HN})}{Y_{HN}} \mu_{HN} + q_{mN} \right) X_{BN}(t_0)$ $\Updownarrow$ $X_{BN}(t_0) = \frac{NUR(t_0)}{\left(\frac{(1-Y_{HN})}{Y_{HN}} \mu_{HN} + q_{mN} \right)} \cdot 8.0 \text{ g COD (mol e)}^{-1}$

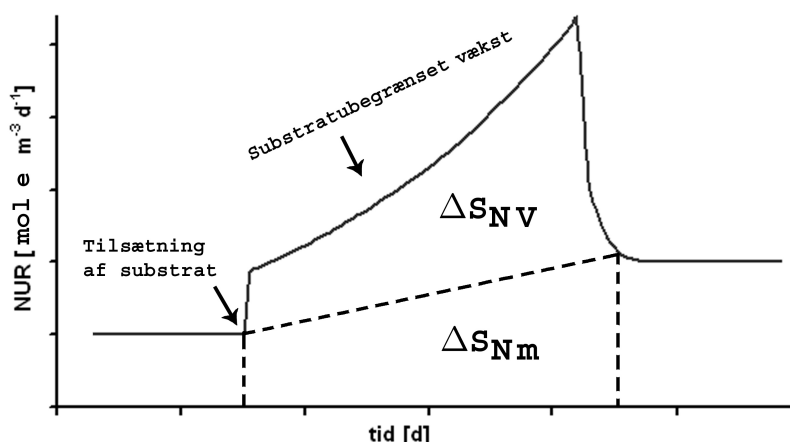
Boks 6

Halvmætningskonstanter findes ved kurvefitting af procesmatricen for vandfasen, Tabel 4.1, ud fra MAE, ligning (0.10), samt de fundne værdier for vækstrater og biomassekoncentration.

6.2 Substratadditionsprincippet

Udbyttekoefficienten er defineret som forholdet mellem tilvækst i biomasse (ΔX_{BN}) og substratforbrug (ΔS_S) under vækst. I [Hvitved-Jacobsen, 2002] bestemmes udbyttekoefficienter for spildevand ved substratadditionsprincippet, der er vist for anoxisk

omsætning på Figur 6.3. Figur 6.3 kan fremstilles ved at omregne Figur 6.1 t.h., eller Figur 6.2 til NUR ved princippet vist i Boks 5.



Figur 6.3 Illustration af substratadditionsprincippet

En spildevandsprøve der er fri for substrat, tilsættes en kendt mængde letomsætteligt substrat (ΔS_S), hvilket teoretisk set vil give en respons i NUR som vist på Figur 6.3. NUR svarer inden substrattilsætningen udelukkende til maintenance ved endogen respiration, men går straks over i substratubegrænset vækst når der tilsættes letomsætteligt substrat. Når substratet er opbrugt falder NUR igen til maintenance ved endogen respiration, der ligger på et højere niveau end før, da der er sket en forøgelse i biomassen. Udbyttekoefficienten (Y_{HN}) er da givet ved ligning (0.11), idet ΔS_{NV} og ΔS_{Nm} er defineret ved arealerne vist på Figur 6.3. ΔS_{NV} er den mængde elektronækvivalenter elektronacceptor/substrat der er blevet forbrugt til energi til vækst og ΔS_{Nm} er forbruget til maintenance.

$$Y_{HN} = \frac{\Delta X_{BN}}{\Delta S_S} = \frac{\Delta S_S - \Delta S_{NV}}{\Delta S_S} \quad (0.11)$$

Maintenanceraten (q_{mN}) kan findes ved ligning (0.12), der ikke udledes her [Hvitved-Jacobsen, 2002].

$$q_{mN} = \frac{\mu_{HN} \frac{1-Y_{HN}}{Y_{HN}} \Delta S_{Nm}}{\Delta S_{NV}} \quad (0.12)$$

Følgende betingelser skal være opfyldt for at substratadditionsprincippet fungerer:

- Spildevandsprøven skal have haft rigelig adgang til elektronacceptor indtil al letomsætteligt og hydrolyserbart stof er forbrugt (1 – 3 d, aerobt). I praksis er det dog ligegyldigt om *NUR* inden substrattilsætningen, i virkeligheden stammer fra omsætning af en meget langsom hydrolyserbar fraktion eller endogen respiration, når blot *NUR* er lig maintenance for biomassen
- Energiforbruget til maintenance er konstant, uanset om der er letomsætteligt substrat til stede eller ej (uafhængig af om S_S eller biomasse forbruges)
- Responsen i *NUR* skal være tydelig straks efter substrattilsætning. Dette er bl.a. betinget af, at biomassen er vænnet til det substrat der anvendes, og at biomassen stadig opfører sig som ”frisk” biomasse efter perioden uden substrat. Erfaringer fra [Nielsen, 2006] viser at energiforbruget til maintenance enten forøges i praksis, eller overestimeres af metoden, og således kommer til at udgøre en urimeligt stor andel af det samlede energiforbrug, hvis der er en lagfase efter substrattilsætning.

I praksis har substratadditionsprincippet vist sig, generelt at overestimere det samlede energiforbrug til maintenance, samt q_m . [Hvitved-Jacobsen, 2002] samt [Nielsen, 2006] finder værdier for q_m på 20 – 40 % af μ_H under aerobe forhold, og resultater fra nærværende projekt tyder på at metoden også overestimerer q_m under anoxiske forhold. Det er derfor valgt at sætte q_m til en fast procentdel af den respektive μ_H i modellen, samt som en fast procentdel af *NUR* i udregningen af Y_{HN} . I samråd med vejleder, vedtages at det er passende hvis q_m udgør ca. 10 % af μ_H [mundtlig kommentar, JV].

Hvis total *NUR* (NUR) opdeles i et forbrug til vækst (NUR_v), og et forbrug til maintenance (NUR_m) fås følgende faktor (M_{teo}) for hvor stor en brøkdel maintenance teoretisk set udgør af *NUR*, Boks 7.

Idet q_{mN} antages at udgøre 10 % af μ_{HN} , gøres følgende tilnærmelse

$$\begin{aligned}
 NUR &= NUR_V + NUR_m = \frac{(1-Y_{HN})}{Y_{HN}} \mu_{HN} X_B + q_{mN} X_B = \frac{(1-Y_{HN})}{Y_{HN}} \mu_{HN} X_B + 0.1 \mu_{HN} X_B \\
 &= \left(\frac{(1-Y_{HN})}{Y_{HN}} + 0.1 \right) \mu_{HN} X_B \\
 \Updownarrow \\
 M_{teo} &= \frac{NUR_m}{NUR} = \frac{0.1 \cancel{\mu_{HN}} \cancel{X_B}}{\left(\frac{(1-Y_{HN})}{Y_{HN}} + 0.1 \right) \cancel{\mu_{HN}} \cancel{X_B}} = \frac{0.1}{\frac{(1-Y_{HN})}{Y_{HN}} + 0.1}
 \end{aligned}$$

Boks 7

ΔS_{NV} udregnes ved ligning (0.13), hvor ΔS_N er det totale forbrug til energi, der findes ved numerisk integration af NUR kurven i tidsrummet fra substrat er blevet tilsat, til det er blevet omsat (Δt), Figur 6.3. NUR_{max} er maksimal NUR , der opnås lige inden NUR begynder at falde som følge af substratinhibering, og NUR_0 er NUR til et tidspunkt lige efter substrattilsætning, hvor det kan konstateres at der er substratubegrænset vækst. NUR_0 og NUR_{max} bestemmes i praksis som gennemsnitlig NUR over et kort tidsrum.

$$\Delta S_{NV} = \Delta S_N - \Delta S_{Nm} = \sum \frac{(NUR(t_i) + NUR(t_{i+1}))}{2} (t_i - t_{i+1}) - M_{teo} \frac{(NUR_{max} + NUR_0)}{2} \Delta t \quad (0.13)$$

Hvis Y_{HN} antages at være 0.5, fås M_{teo} til 0.09. Dvs. når q_{mN} antages at udgøre 10 % af μ_{HN} , bruges ca. 9 % af total NUR teoretisk set til maintenance, hvilket udnyttes til at udregne ΔS_{Nm} i ligning (0.13). I grunden ville det være muligt at iterere sidste ligning i Boks 7 ud fra den fundne Y_{HN} , i stedet for at antage at Y_{HN} er 0.5. Dette betragtes dog som værende uden betydning i forhold til antagelsen om at q_{mN} udgør 10 % af μ_{HN} .

7 Biofilmparametre

Til brug i biofilmmodellen skal estimeres diffusionskoefficienter for nitat, nitrit, nitrogen (N_2) og S_S i biofilmen (D_{BF}). Desuden estimeres biomassekoncentrationen i biofilmen (X_{BNF}), samt en hydrolysekonstant for EPS i biofilmen (k_{hF}).

7.1 Diffusionskoefficienter for opløste stoffer i biofilmen

D_{BF} er nedsat i forhold til i rent vand (D_V), men kan findes ud fra en tabelværdi for D_V , samt reduktionsfaktoren f_D , ligning (0.14).

$$D_{BF} = f_D D_V \quad (0.14)$$

f_D varierer mellem ca. 0.1 – 1, alt afhængigt af typen af opløst stof og biofilmens beskaffenhed. Der er i litteraturen kun givet empiriske sammenhænge mellem f_D og diverse biofilmparametre, såsom porøsitet, tortuositet og densitet. [Horn et al., 2005] vælger at relatere f_D til densitet, og giver følgende sammenhæng mellem biofilmdensitet (ρ_{BF}) og f_D , ligning (0.15).

$$f_D = 1.119 - 0.021\rho_{BF} \quad (0.15)$$

Hvor

ρ_{BF} Biofilmdensitet [kg TS m⁻³]

Ligning (0.15) er baseret på måledata for aerobe, heterotrofe biofilm, inokuleret med aktiv slam, og dyrket med glukose som substrat, ved pH mellem 7 og 8. Ved at regulere vægforskydningsspændingen og substratkoncentrationen i vandfasen, blev biofilm dyrket med densiteter i intervallet 3 – 40 kg TS m⁻³, og tykkelser i intervallet 200 – 2500 µm. f_D blev målt for ilt, NaNO₃ og NaCl, og det blev fundet, at der ikke var væsentlig forskel på f_D for de tre stoffer, hvorfor ligning (0.15) er fittet til samtlige data. [Horn et al. 2005]

f_D påvirkes givetvis af forhold som stoffets ladning, og helt sikkert af molekylstørrelsen. Det konkluderes i [Horn et al. 2005], at der ikke er forskel på f_D mellem ilt, NaNO₃ og NaCl da der i alle tilfælde er tale om små molekyler. For NaNO₃ og NaCl er f_D dog bestemt ved en metode, hvor det er konduktiviteten og ikke koncentrationen af de enkelte ioner der måles, hvorfor det er usikkert om der er forskel mellem positive og negative ioner.

For stoffer over en vis molekylstørrelse, bliver makroskaladiffusion i en biofilm formentlig stærkt afhængig af porøsitet, porestørrelse og tortuositet. Til brug i biofilmmodellen skal f_D bla. estimeres for glukose og sukrose, og det blev overvejet om molekylstørrelsen eventuelt

kunne have betydning for disse stoffer - ifølge [Horn et al., 2005] kan glukose dog godt betragtes som et forholdsvis lille molekyle. I [Fan et Al., 1990] foreslås følgende formel for f_D , ligning (0.16), [Fan et Al., 1990], gengivet i [Horn et al., 2005].

$$f_D = 1 - \frac{0.43 \rho_{BF}^{0.92}}{11.19 + 0.29 \rho_{BF}^{0.99}} \quad (0.16)$$

Ligning (0.16) er målt for fenol, og giver en lidt lavere estimering af f_D end ligning (0.15). Datagrundlaget for ligning (0.16) er dog angiveligt lidt vagt, idet nogle af dataene stammer fra måling af nedbrydningsraten i biofilm, og andre fra studier af slamflokke. Både ligning (0.15) og ligning (0.16) ligger dog inden for 95% prædiktionsintervallet for dataene fra [Horn et al., 2005], for ilt, NaNO_3 og NaCl , [Horn et al., 2005]. Det besluttes derfor at anvende ligning (0.15) og ligning (0.16) til estimering, men ikke direkte at fastsætte f_D på denne baggrund. I øvrigt besluttes det, blot at anvende en fælles f_D for alle opløste stoffer i modellen.

7.2 Biomassekoncentration samt hydrolysekonstant for EPS i biofilmen

X_{BNF} og k_{hF} estimeres ved at opslemme en biofilmprøve i vand, og måle NUR (NUR_0), hvorefter der tilsættes overskud af letomsætteligt substrat så der opnås substratubegrænset vækst (NUR_{max}). NUR_0 og NUR_{max} bestemmes i praksis som gennemsnitlig NUR over et kort tidsrum, hhv. før og efter substrattilsætning. Følgende antages at gælde for NUR_0 , ligning (0.17), se evt. Boks 1 for omregningsfaktorer.

$$\begin{aligned} NUR_0 \cdot 8.0 \text{ g COD (mol-e)}^{-1} &= \left(\frac{(1-Y_{HN})}{Y_{HN}} \mu_{HN} + q_{mN} \right) k_{hF} \frac{X_{SF} / X_{BNF}}{K_{XF} + X_{SF} / X_{BNF}} X_{BNF} \\ &\approx \left(\frac{(1-Y_{HN})}{Y_{HN}} \mu_{HN} + q_{mN} \right) k_{hF} X_{BNF} \end{aligned} \quad (0.17)$$

Dvs. det er en forudsætning i ligning (0.17), at NUR_0 kun er begrænset af hydrolysehastigheden af EPS, og at der er stort overskud af EPS så hydrolysehastigheden kun er begrænset af X_{BNF} .

X_{BNF} findes ved princippet vist i Boks 6 ud fra NUR_{max} umiddelbart efter substrattilsætningen, så snart der kan konstateres substratubegrænset vækst. Forsøget fortsættes et stykke tid efter substrattilsætningen, og som μ_{HN} anvendes en værdi bestemt ud fra NUR , ved princippet vist i Boks 4. Y_{HN} antages at være 0.5, og q_m antages at være 10 % af μ_{HN} . Ud fra dette samt X_{BNF} findes k_{hF} ud fra NUR_0 ved ligning (0.17).

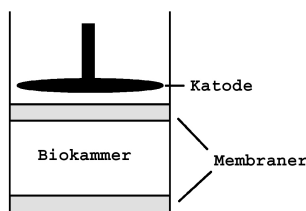
8 Materialer og metoder

Det ønskes så vidt muligt at anvende almindeligt husspildevand i forsøgene, hvorfor det er valgt at anvende Aalborg Renseanlæg Vest (AAV) frem for Aalborg renseanlæg Øst, da AAV er mindst industrielt belastet, [Kloakforsyningen, 2004]. Spildevand udtages ved udløbet fra sandfanget på AAV.

AAV's opland er i øvrigt præget af et vist omfang af trykledninger, hvorfor spildevandet i nogen grad har været udsat for anaerobe forhold. Oplandet er forholdsvis stort, og en del af spildevandet har været så meget som 25 - 30 km undervejs. Målinger af iltoptagelsesraten, tyder på, at der i sidste halvdel af 2005 så godt som ikke var letomsætteligt stof til stede i spildevandet [Nielsen, 2006].

8.1 Målemetode

Nitrat og nitritkoncentrationer måles med biosensorer. Biosensorer er elektroder, opbygget som vist på Figur 8.1 [Unisense HP, 2006].



Figur 8.1 Opbygning af biosensors

Biosensorer består af et biokammer, og en N_2O sensor der udgøres af en katode og en anode. Systemet består af en sensor der måler den samlede koncentration af nitrat og nitrit og en sensor der kun måler koncentrationen af nitrit, og forskellen ligger i biokammeret. Biokammeret indeholder substrat samt GMO (Gen Modificeret Organisme) bakterier. I den ene type sensor denitrificerer GMO bakterierne både nitrat og nitrit til N_2O , og i den anden type denitrificeres kun nitrit til N_2O . NO_x^- diffunderer ind i biokammeret hvor det omdannes til N_2O , og den dannede N_2O diffunderer ind til katoden og registreres af N_2O sensoren. Biosensors giver et signal i intervallet 0 – 20 mA, der varierer lineært med vandfasekoncentrationen af NO_x^- i intervallet ca. 0 – 20 g N m^{-3} [Unisense HP, 2006].

Biosensorer er, i modsætning til konventionelle elektrokemiske nitrat- og nitritelektroder, særdeles velegnede til måling i vandprøver, da øvrige ioner ikke giver anledning til interferens. Det eneste der kan interferere er N_2O . N_2O er mellemprodukt under denitrifikation, men da det ikke ophobes er det ikke et problem [Unisense HP, 2006]

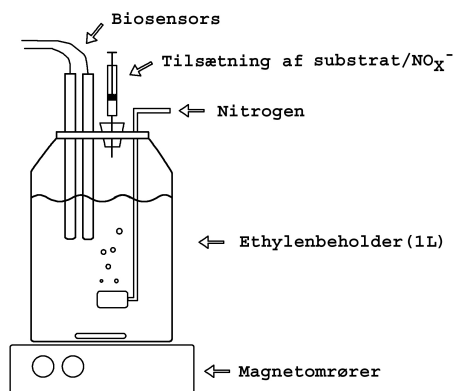
Biosensorer giver præcise målinger, og er i øvrigt forholdsvist stabile – ifølge producenten ændrer signalet sig i løbet af en uge med maksimalt 20 % [Unisense HP, 2006]. En anden stærk egenskab er, at det er muligt at logge en måling så ofte som en gang i sekundet. Alternativet er at udtage, filtrere og nedfryse prøver, for derefter at analysere disse på TRAACS 800 autoanalyser, der anvender en spektrofotometrisk metode beslægtet med DS 230. Metoden blev afprøvet i et forforsøg, og det blev fundet vanskeligt at foretage en måling oftere end ca. hvert 10'ende minut, hvilket i praksis er for stort et måleinterval til at bestemme halvmætningskonstanter. Desuden må prøverne udtages i blinde, mens det med biosensors er muligt at overvåge hele kurven på en computer, mens dataene logges. Under forsøgsudførelse, logges med biosensors en måling hvert 30'te sekund idet der midles over 5 sekunder.

Biosensors største svaghed er biokammeret. Prøvens pH skal ligge mellem 3 og 10 og må ikke indeholde giftstoffer af nogen art, der kan inhibere eller dræbe GMO bakterierne. Det mest relevante giftstof i iltfrit spildevand er sulfid, der både dræber GMO bakterierne og ødelægger N_2O sensoren. Derfor tillades i forbindelse med bestemmelse af halvmætningskonstanter for nitrat og nitrit ikke anaerobe forhold længere end ca. 1 minut, se evt. Figur 6.1.

Biosensorer er til en vis grad følsomme overfor ionstyrke grundet Donnan effekten [Unisense HP, 2006], hvorfor de må stabiliseres i spildevandsprøven inden forsøgsstart, indtil diffusionslignevægten har indstillet sig. Biosensors kan dog opbevares i spildevand, så ændringen i ionstyrke og dermed tidsforbruget til stabilisering bliver minimal.

8.2 Støkiometriske og kinetiske parametre

Nitrat og nitritkurver i spildevand måles med forsøgsopstillingen vist på Figur 8.2. Under måling gennembobles beholderen kontinuerligt med nitrogen (N_2) for at fastholde anoxiske forhold.



Figur 8.2 Forsøgsopstilling til måling af nitrat og nitritkurver i spildevand

8.2.1 Forbehandling

Spildevand hentes, stilles til bundfældning ca. 20 – 30 minutter og omhældes for at frasortere større partikler. Denne forbehandling foretages af hensyn til forsøg hvor substratadditionsprincippet anvendes, da større partikler indeholder betydelige mængder hydrolyserbart stof. Prøven stilles herefter aerobt, dvs. med beluftning, ca. 24 – 48 timer for at fjerne resterende letomsætteligt og hydrolyserbart stof. Under den aerobe forperiode tilsættes prøven også ca. 150 – 200 g COD m⁻³ af den type substrat forsøget skal udføres med, for at vænne biomassen til substratet – erfaringer fra [Nielsen, 2006] med bundfældet spildevand fra AAV har vist, at en sådan mængde letomsætteligt substrat omsættes i løbet af ganske få timer under aerobe forhold, og således for længst vil være forbrugt når forsøget udføres. Desuden tilsættes de øvrige næringsstoffer ammonium, fosfat og sulfat i koncentrationerne hhv. ca. 25 g N m⁻³, 5 g P m⁻³, og 2 g S m⁻³, i form af NH₄Cl, NH₄H₂PO₄ og (NH₄)₂SO₄, og inden forsøgsstart tilsættes yderligere ca. 20 g N m⁻³ NH₄Cl, i tilfælde af at en del af ammoniumet kunne være blevet strippet af beluftningen. Det er vigtigt, at rater ikke er begrænset af andet end substrat/elektronacceptor, alt afhængigt af forsøgstypen.

8.2.2 Forsøgsudførelse

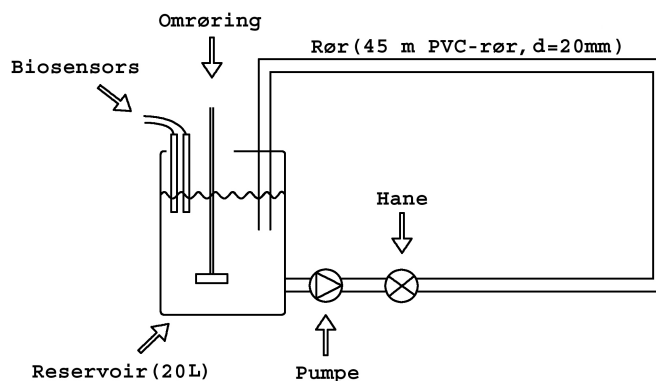
Efter den aerobe forperiode overføres 1 L spildevand til forsøgsopstillingen, Figur 8.2. Biosensorer stabiliseres og kalibreres i spildevandsprøven, og anoxiske forhold etableres ved at starte gennemboblingen med nitrogen. Anoxiske forhold fastholdes ca. 1 – 2 timer, eller til det kan konstateres at respirationsraten er konstant, inden substrat tilsættes (ca. 70 – 100 g COD m⁻³). I forbindelse med substratadditionsprincippet er det vigtigt at konstatere, at aktiviteten i prøven er lav inden substrattilsætningen, og i øvrigt ønskes det også at tage højde for at en del af biomassen muligvis har brug for en omstillingsperiode fra aerobe til anoxiske forhold.

Nitrat og nitritkurver til substratadditionsprincippet fremstilles ved at tilsætte elektronacceptor adskillige gange pga. måleintervallet på 0 – 20 g N m⁻³ på biosensorer, og dataene modificeres efterfølgende til en sammenhængende kurve. Teoretisk set burde dette ikke have nogen betydning, så længe koncentrationen af elektronacceptor altid er så høj at det ikke er begrænsende for raten.

8.3 Pilotkloak

Pilotkloakken udgøres af 45 m PVC rør med en indre diameter på 20 mm, samt et reservoir med volumen 20 L, og en pumpe, Figur 8.3. Spildevand pumpes rundt i rørene og føres tilbage til reservoiret. Reservoiret omrøres med impeller så det altid er fuldt opblandet, og

flowet gennem rørene kan styres med en hane. Under forsøg, foretages målinger med biosensors i reservoiret.



Figur 8.3 Pilotkloakken

8.3.1 Dyrkning af biofilm

På indersiden af rørene og reservoiret dyrkes en biofilm over en periode på ca. 7 - 8 uger. Hver anden dag hentes 40 L spildevand så både reservoiret og rørkapaciteten, der er ca. 14 L uden biofilm og ca. 6 L med biofilm, kan skiftes. En koncentreret opløsning af melasse, kaliumnitrat og næringsstoffer tildryppes løbende i reservoiret med en peristaltisk pumpe, se Appendiks B for kompositionen af denne opløsning. Opløsningen er blandet i et forhold så der er overskud af substrat og næringsstoffer, relativt til elektronacceptor, i overensstemmelse med definitionen på kloakforhold. Doseringen under dyrkningsperioden øges løbende som biofilmen udvikles, hvilket må styres manuelt. Nitratstrips kan konstatere om nitrat og nitrit er til stede, samt give et groft estimat af nitratkoncentrationen i intervallet 0 – 120 g N m⁻³. Der måles nogle gange dagligt, og der tilstræbes en dosering der holder nitratkoncentrationen på omkring 50 g N m⁻³.

8.3.2 Vægforskydningsspænding og opholdstid i rør

Vandhastigheden i rørene er af flere årsager en vigtig faktor. Vandhastigheden bestemmer vægforskydningsspændingen (τ_0), og den τ_0 der holdes under dyrkningsperioden har stor betydning for selve biofilmstrukturen. Det gælder generelt, at ved lav τ_0 fås en løs, svampet biofilm, med lav densitet, og ved høj τ_0 fås en tæt biofilm med høj densitet, samt en jævnere og glattere overflade. Desuden har τ_0 betydning for tykkelsen af det laminare væskelag på biofilmens overflade – jo højere τ_0 jo tyndere væskelag.

I [Yang, 2005] blev biofilmens optagelsesrate af nitrat bestemt i pilotkloakker med indre rørdiameter 2 cm, hvor biofilm blev dyrket ved τ_0 på 0.3, 1 og 1.5 N m⁻² (Vandhastighed, hhv. ca. 20, 30 og 35 cm s⁻¹). Det blev fundet, at optagelsesraten blev uafhængig af τ_0 for τ_0 højere

end ca. 1 N m^{-2} [Yang, 2005]. Det burde derfor være muligt at negligere overgangen gennem det laminare væskelag i modellen, ved at holde τ_0 større end ca. 1 N m^{-2} .

Vandhastigheden blev sat til ca. 50 cm s^{-1} , svarende til at τ_0 er knap 3 N m^{-2} , se Appendiks A for udregning af τ_0 , samt øvrige overvejelser. Der gives følgende begrundelser.

- Når τ_0 er 3 N m^{-2} burde overgangen gennem det laminare væskelag med sikkerhed kunne negligeres, i henhold til [Yang, 2005]
- Opholdstiden i rørene skal være så kort, at der ikke bliver væsentlig forskel på koncentrationen i indløb og udløb, da modellen regner med fuld opblanding i hele pilotkloakken
- Det er af praktiske årsager ønskværdigt at biofilmen ikke bliver for løs, da den i så fald kan blive meget vanskelig at have med at gøre. Biofilmen skal f.eks. være stærk nok til at kunne klare trykstødet ved at pumpen slukkes og tændes under vandskift. Et forhold som substratbelastning påvirker dog også biofilmstrukturen, hvilket også må medtages i betragtningen – det gælder generelt, at jo højere substratbelastning, jo løsere biofilm [Horn et al., 2005]. Da substratbelastningen i henhold til [Horn et al., 2005] kan karakteriseres som værende høj, ønskes det tilsvarende at holde en τ_0 der er så høj, at biofilmen med sikkerhed ikke bliver for løs

Det sidstnævnte forhold blev fundet at være i orden ved den valgte vandhastighed. Et forforsøg blev udført, for at verificere at opholdstiden ikke var for lang – i så fald skulle opholdstiden nedsættes enten ved at hæve vandhastigheden eller fjerne nogle af rørstykkerne for at afkorte transportvejen. Biofilmens maksimale optagelsesrate af nitrat blev vurderet til ca. $7 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, og det blev estimeret at nitratkoncentrationen i løbet af opholdstiden maksimalt kan nå at ændre sig med mindre end 1.8 g N m^{-3} , se Appendiks A. Dette blev ikke betragtet som grund nok til at forstyrre pilotkloakken.

8.3.3 Forsøgsudførelse

Det ønskes så vidt muligt at kunne se bort fra aktiviteten i vandfasen, således at det hovedsagligt er biofilmens aktivitet der måles. 2 muligheder for at opnå dette blev overvejet

- Anvend et meget lille reservoir (f.eks. 1 – 2 L). På den måde opnås et væsentligt højere overflade/volumen forhold i pilotkloakken, og biofilmens aktivitet vil forhåbentligt blive så dominerende at vandfaseaktiviteten kan negligeres

- Behold reservoirkapaciteten på 20 L, men udskift vandfasen med en inaktiv vandfase

Den sidste af de to muligheder blev valgt, af hensyn til biosensorenes responstid. Det tager ca. 90 s at opnå 90 % af responsen, hvorfor koncentrationerne ikke må ændre sig for hurtigt, [unisense HP, 2006]. Ulempen ved at udskifte vandfasen er dog, at pilotkloakken under alle omstændigheder forstyrres – f.eks. vil en pludselig ændring i iongradierter eller temperatur påvirke biomassens aktivitet.

Det blev valgt under forsøgsudførelse, at udskifte vandfasen med vand fra efterklaringstanken på AAV, for at forhold som pH og ionstyrke ikke ændres væsentligt i forhold til spildevand. Det kontrolleres med pH og konduktivitetsmåler at dette også er tilfældet. Vand fra efterklaringstanken hentes, og henstilles mindst et døgn i laboratoriet for at udjævne temperaturforskellen. Næringsstofferne ammonium, fosfat og sulfat tilsættes vandet i koncentrationerne hhv. ca. 40 g N m^{-3} , 5 g P m^{-3} , og 2 g S m^{-3} , i form af NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ og $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Biosensorer stabiliseres og kalibreres i vandet, hvorefter både reservoiret og rørkapaciteten i pilotkloakken udskiftes. Når anoxiske forhold er etableret tilsættes substrat i mindre doser ($30 - 60 \text{ g COD m}^{-3}$), da det ønskes at se kurveforløb hvor substrat er begrænsende. Der anvendes fortrinsvis glukose og acetat, grundet en formodning om at der kunne opstå problemer med at fastsætte en diffusionskoefficient for melasse, da melasse er et komplekst substrat. Skønt biofilmen er dyrket på melasse viste det sig, at den også reagerede udmærket på glukose og acetat.

Når et tilstrækkeligt antal kurver er blevet fremstillet, overføres en prøve af vandfasen til opstillingen vist i Figur 8.2, og der tilsættes overskud af substrat og elektronacceptor. Formålet er at fremstille en kurve hvoraf biomassekoncentrationen kan estimeres, som beskrevet under afsnit 6.1. Den fundne biomassekoncentration kan herefter interpoleres lineært bagud i tid, for at estimere biomassekoncentrationen i vandfasen i pilotkloakken på de tidspunkter hvor substratet blev tilsat.

Det blev vurderet som unødvendigt at gennemboble reservoiret med nitrogen for at fjerne ilt. I forbindelse med vandskift kunne det konstateres med iltmåler, at den mængde ilt der tilsættes med vandet forbruges i løbet af få minutter. Desuden er vandspejlet kun $25 \times 25 \text{ cm}$ i forhold til et reaktorvolumen på 26 L, og grundet gasdannelse i reaktoren (nitrogen, CO_2) er vandspejlet dækket af et flydelag af skum, hvilket formodes at være en effektiv barriere for udveksling. Geniltningen med vandspejlet i reservoiret blev derfor antaget at være negligerbar, og der blev intet gjort for at etablere eller fastholde anoxiske forhold, ud over at

kontrollere at ilt ikke er til stede. En overslagsberegning viser dog, at aerob omsætning grundet geniltning kan have udgjort så meget som 5 % af den anoxiske aktivitet, Appendiks A. Beregningen er dog baseret på en antagelse om frit vandspejl i reservoiret, hvorfor den reelle geniltning formodentlig har været lavere.

8.3.4 Biomassekoncentration og hydrolysekonstant for EPS i biofilmen

X_{BNF} og k_{hF} bestemmes i et mindre kammer end vist på Figur 8.2 (0.1 L), men i øvrigt er opstillingen den samme.

Udførte forsøg

Der udføres en type forsøg, hvor en mængde biofilm opslæmmes i vand fra AAV efterklaringstank tilsat næringsstoffer. NUR måles i et tidsrum, hvorefter der tilsættes overskud af substrat, og ud fra dette bestemmes X_{BNF} og k_{hF} , som beskrevet under afsnit 7.2. Der udføres desuden en type forsøg hvor vand fra AAV efterklaringstank, der har cirkuleret i pilotkloakken mindst et døgn, tilsættes overskud af substrat. NUR måles i et tidsrum, hvorefter en mængde biofilm opslæmmes i vandet, og NUR måles igen – biomassen bestemmes før og efter tilsætningen af biofilmprøven ved princippet vist i Boks 6, og X_{BNF} bestemmes ud fra tilvæksten i biomasse. Denne type forsøg udføres for at verificere, at det ikke har væsentlig betydning at biofilmen opslæmmes i vand fra efterklaringstanken, samt at der anvendes vand fra efterklaringstanken i forsøg med pilotkloakken.

8.3.5 Biofilmtykkelse og biofilmdensitet

Pilotkloakken er forsynet med tre aftagelige rørstykker, med længden 1 m. Biofilmtykkelsen (L_{BF}) findes ved at veje rørstykkerne før og efter dyrkning af biofilmen, og antage at den våde biofilm har densiteten 1000 kg m^{-3} (ρ). L_{BF} findes ud fra volumen (V_{BF}) og areal (A_{BF}) af den våde biofilm ligning (0.18).

$$L_{BF} = \frac{V_{BF}}{A_{BF}} = \frac{\frac{m_{BF}}{\rho}}{l\pi d} = \frac{\frac{m_{BF}}{1000 \text{ kg m}^{-3}}}{1 \text{ m} \cdot \pi \cdot 0.002 \text{ m}} = \frac{m_{BF}}{2\pi \text{ kg m}^{-1}} \quad (0.18)$$

Der udskræbes prøver fra rørene, og biofilmdensiteten (ρ_{BF}), findes ved at måle tørstofindhold og glødetab ved DS 204. Biofilmdensiteten (ρ_{BF}) findes ved ligning (0.19), idet det igen antages at den våde biofilm har densiteten 1000 kg m^{-3} (ρ).

$$\rho_{BF} = \frac{m_{TS}}{V_{BF}} = \frac{m_{TS}}{m_{BF}/\rho} = \frac{m_{TS}}{m_{BF}/1000 \text{ kg m}^{-3}} = \frac{m_{TS}}{m_{BF}} 1000 \text{ kg m}^{-3} \quad (0.19)$$

Biofilmdensiteten (ρ_{BF}) findes ved m_{TS} både ud fra tørstofindhold (SS) og glødetab (VSS). Glødetabet antages at være lig biofilmens indhold af organisk stof.

9 Resultater

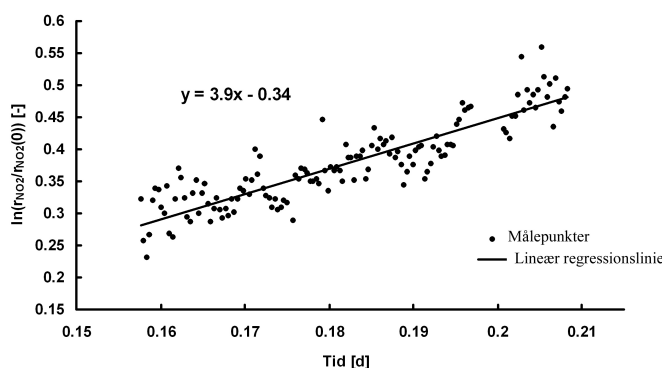
Nedenfor præsenteres og diskuteres forsøgsresultater

9.1 Støkiometriske og kinetiske parametre

Resultater og grafer der ikke vises, kan ses i *Batchforsøg(Parameter).xls*, samt mappen *Kuvefitting(Halvmætningskonstanter, batchforsøg)*. Resultater sammenlignes med resultater fra [Hvitved-Jacobsen, 2002], [Nielsen, 2006] samt [Yang, 2005], hvor aerobe parametre er bestemt efter samme principper som beskrevet under afsnit 6, idet iltkoncentrationer er målt med elektroder. I [Yang, 2005] er desuden lavet nogle få bestemmelser af anoxiske parametre, idet koncentrationer er målt med TRAACS 800 autoanalyser. I [Yang, 2005] bestemmes dog i trin 1 en gennemsnitlig anoxisk vækstrate ud fra *NUR*, der således ikke er specifik for nitrat eller nitrit. I [Hvitved-Jacobsen, 2002], [Nielsen, 2006] samt [Yang, 2005] anvendes udelukkende substraterne hhv. acetat, melasse og acetat.

9.1.1 Vækstrater

Figur 9.1 viser en bestemmelse af vækstrate. Dataene til Figur 9.1 stammer fra samme forsøg som Figur 9.3, og det kan ses af Figur 9.3 i hvilket tidsrum data er udvalgt til bestemmelse af vækstrate. Inden for tidsrummet valgt til Figur 9.1, sker en forøgelse på ca. 20 % af *NUR* og dermed også en forøgelse på ca. 20 % i biomasse.



Figur 9.1 Bestemmelse af vækstrate. Substrat og elektronacceptor er hhv. melasse og nitrit. R for plottet er 0.88

Tabel 9.1 viser samtlige bestemte vækstrater angivet med korrelationskoefficienten (R) for plottet. Vækstrater er bestemt ved 21 - 23 °C, men i Tabel 9.1 er også angivet en værdi korrigeret til 20 °C med udtrykket α^{T-20} , se evt. Tabel 4.1, idet α er sat til 1.07 [Hvitved-jacobsen, 2002]. Det ses af Tabel 9.1 at der er en del variation i hvor god korrelation der er opnået for de forskellige bestemmelser, men værdierne stemmer dog godt overens med

resultater fra [Yang, 2005]. Der blev i [Yang, 2005] fundet anoxiske vækstrater i intervallet $3.3 - 5.9 \text{ d}^{-1}$, antageligt ved $20 - 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. De fundne anoxiske vækstrater kan helt overordnet siges at være lavere end aerobe vækstrater. Der blev i [Nielsen, 2006] fundet aerobe vækstrater i intervallet ca. $8 - 12 \text{ d}^{-1}$ ved $21 - 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, for spildevand udtaget ved udløbet fra sandfanget på AAV.

Tabel 9.1 Målte og korrigerede vækstrater

Forsøg	Substrat	$\mu_{HNO3} [\text{d}^{-1}]$			$\mu_{HNO2(1)} [\text{d}^{-1}]$			$\mu_{HNO2(2)} [\text{d}^{-1}]$		
		målt	R	korrigeret	målt	R	korrigeret	målt	R	korrigeret
1	melasse	3.38	0.46	3.16	3.37	0.36	3.15	-	-	-
2	melasse	3.17	0.22	2.96	3.75	0.25	3.50	-	-	-
3	melasse	4.85	0.29	4.10	4.18	0.27	3.53	3.6	0.62	3.04
4	melasse	6.69	0.45	5.46	6.49	0.44	5.30	6.65	0.25	5.43
5	melasse	4.54	0.39	4.24	3.75	0.12	3.50	2.45	0.66	2.29
6	melasse	5.62	0.20	4.91	3.92	0.15	3.42	3.47	0.55	3.03
7	melasse	-	-	-	-	-	-	3.92	0.88	3.42
8	melasse	-	-	-	-	-	-	6.66	0.40	5.44
Gennemsnit		4.71	(0.34)	4.14	4.24	(0.27)	3.73	4.46	(0.56)	3.78
9	glukose	5.33	0.41	4.5	4.54	0.39	3.83	-	-	-
10	glukose	5.84	0.51	4.93	5.61	0.73	4.74	-	-	-
11	glukose	6.68	0.59	5.45	6.59	0.79	5.38	6.66	0.4	5.44
12	glukose	4.39	0.37	3.71	4.64	0.64	3.92	-	-	-
13	glukose	-	-	-	-	-	-	5.45	0.68	4.6
Gennemsnit		5.56	(0.47)	4.65	5.35	(0.64)	4.47	6.06	(0.54)	5.02
14	acetat	5.43	0.32	4.43	6.44	0.49	5.26	-	-	-
15	acetat	6.37	0.67	5.20	6.02	0.34	4.91	-	-	-
16	acetat	6.42	0.37	5.24	6.39	0.30	5.22	-	-	-
17	acetat	-	-	-	-	-	-	4.79	0.82	4.48
18	acetat	-	-	-	-	-	-	5.75	0.62	4.86
19	acetat	-	-	-	-	-	-	6.13	0.31	5.18
Gennemsnit		6.22	(0.39)	5.08	6.57	(0.39)	5.36	5.56	(0.58)	4.84
Overordnet interval (alle bestemmelser)		3.2- 6.7	-	3.0 – 5.6	3.4 – 6.6	-	3.2 – 5.6	2.5 – 6.7	-	2.3 – 5.4
Overordnet gennemsnit (alle bestemmelser)		5.5	-	4.6	5.4	-	4.5	5.4	-	4.5

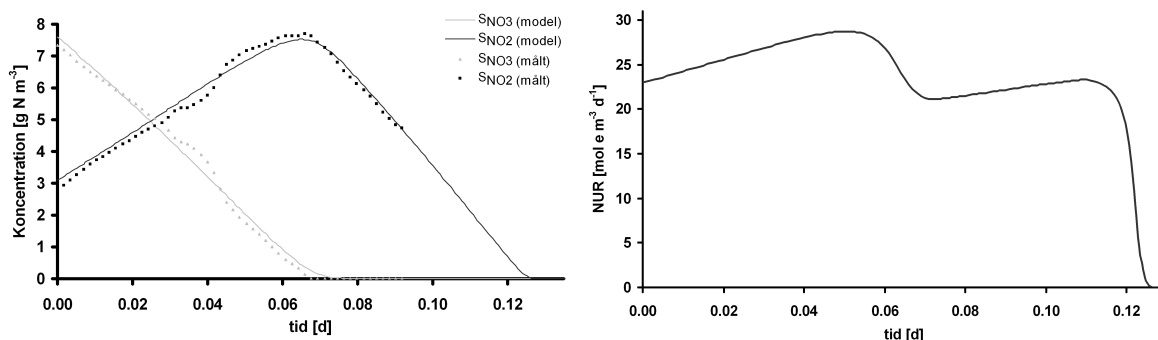
T-tests på 95 % signifikansniveau, afslørede følgende tendenser blandt vækstraterne i Tabel 9.1, *T-test.xls*.

- Der er inden for hver substrattype ikke signifikant indbyrdes forskel mellem μ_{HNO3} , $\mu_{HNO2(1)}$ og $\mu_{HNO2(2)}$ – heller ikke når hhv. μ_{HNO3} , $\mu_{HNO2(1)}$ og $\mu_{HNO2(2)}$ pooler i substrattyper. Dette gælder både hhv. målte og korrigerede værdier
- Hvis alle vækstrater pooler inden for hver substrattype, er der signifikant indbyrdes forskel mellem substrattyperne. Forskellen er dog mindst mellem glukose og acetat,

hvor der faktisk kun er forskel på et 93 og 94 % signifikansniveau for hhv. målte og korrigerede værdier.

Noget tyder på at vækstraten afhænger lidt af substrattypen, men ikke af om elektronacceptoren er nitrat eller nitrit, eller om nitrat og nitrit eller kun nitrit er til stede (hhv. trin 1 og trin 2). Det kan desuden konkluderes, at forskellen i nitrat- og nitritreduktionsraten i trin 1 der forårsager en ophobning af nitrit givetvis ikke skyldes en forskel i vækstrate på de to elektronacceptorer. Forklaringen er nærmere at biomassen har en præference for nitrat, eller at tilstedeværelsen af nitrat inhiberer reduktionen af nitrit. $\mu_{H\ NO2\ (1)}$ udtrykker derfor som modelparameter ikke en sand maksimal vækstrate, men snarere en nedsat nitritreduktionsrate i trin 1, i forhold til biomassekoncentrationen. Når modellen fittes til kurveforløb af typen vist i Figur 6.1, må $\mu_{H\ NO2\ (1)}$ derfor sættes til ca. 10 – 80 % af $\mu_{H\ NO3}$, mens $\mu_{H\ NO2\ (2)}$ ofte har nogenlunde samme værdi som $\mu_{H\ NO3}$.

Figur 9.2 viser, at *NUR* er højere i trin 1 end i trin 2, hvilket generelt er gældende. Tilfældet er dog eksemplarisk, idet $\mu_{H\ NO2\ (2)}$ er ca. lig $\mu_{H\ NO3}$ og $\mu_{H\ NO2\ (1)}$ udgør ca. 50 % af $\mu_{H\ NO3}$. Figur 9.2, kan rent procesmæssigt forstås som, at elektronoverførselsraterne for hhv. nitrat i trin 1 og nitrit i trin 2 er nogenlunde lige høje. *NUR* er dog højest i trin 1 fordi der også foregår en vis reduktion af nitrit.

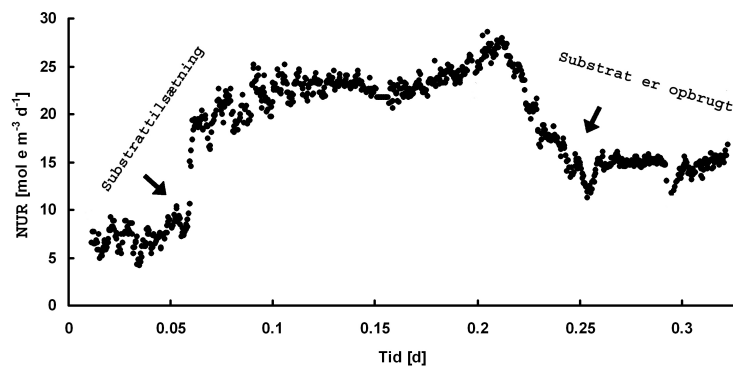


Figur 9.2 T.v. model fittet til målt kurveforløb af typen Figur 6.1 t.v., idet substratet i dette tilfælde er melasse. T.h., *NUR* beregnet for kurveforløbet t.v. ud fra modellerede data

9.1.2 Udbyttekoefficient og substrathalvmætningskonstant

Figur 9.3 viser substratadditionsprincippet når det fungerer optimalt i praksis. *NUR* er først konstant, men stiger voldsomt straks efter substrattilsætning. Herefter er der, som Figur 9.3 også viser, tendens til en lagfase – dvs. *NUR* er konstant et stykke tid inden der sker eksponentiel vækst. Når substratet er opbrugt falder *NUR* og bliver igen konstant, men ligger på et højere niveau end før, da der er sket en forøgelse af biomassen. Lagfasen skyldes

formentligt, at den aerobe forperiode svækker eller ”udsulter” mikroorganismene så de ikke vokser optimalt, straks substratet tilsættes – lagfasen er altså muligvis en form for restitueringsperiode.



Figur 9.3 Substratadditionsprincippet. Substrat og elektronacceptor er hhv. melasse og nitrit

En graf hvori substrathalvmætningskonstanten er bestemt, kan ses på Figur 9.5 t.v., og Tabel 9.2 viser intervaller og gennemsnit for bestemmelser af udbyttekoefficient og substrathalvmætningskonstant. Udbyttekoefficienterne er høje relativt til resultater opnået i [Yang, 2005], der lå i intervallet $0.31 - 0.38 \text{ mol e (mol e)}^{-1}$. Substrathalvmætningskonstanterne er også høje relativt til resultater fra [Yang, 2005], der lå i intervallet $2.8 - 4.9 \text{ g COD m}^{-3}$.

Helt overordnet kan de fundne udbyttekoefficienter siges at være lave i sammenligning med aerobe udbyttekoefficienter, der typisk ligger i intervallet $0.65 - 0.70 \text{ mol e (mol e)}^{-1}$, [Hvitved-Jacobsen, 2002]. Det skyldes at energiudbyttet er højere under aerob omsætning, hvilket medfører at en større andel af substratet indbygges som biomasse. De fundne substrathalvmætningskonstanter er højere end under aerobe forhold, hvor værdien typisk ligger omkring 1 g COD m^{-3} [Hvitved-Jacobsen, 2002]. I [Yang, 2005] blev fundet intervallet $0.8 - 1 \text{ g COD m}^{-3}$ under aerobe forhold - dvs. substrataffiniteten er lavere under anoxiske forhold.

Tabel 9.2 Udbyttekoefficienter og substrathalvmætningskonstanter. Tabellen viser interval og gennemsnitlig værdi for parameteren, og i parentes ses antallet af bestemmelser.

Blandt udbyttekoefficienterne forkastes resultaterne for melasse

Substrat	Elektronacceptor	Y_{HN} [mol e (mol e) ⁻¹]		K_S [g COD m ⁻³]	
		Interval	Gennemsnit	Interval	Gennemsnit
melasse	Nitrat og nitrit	0.57 – 0.58 (3)	0.58	4.5 – 6.2 (2)	5.4
melasse	Nitrit	0.61 – 0.64 (2)	0.63	5 – 5.71 (3)	5.3
glukose	Nitrat og nitrit	0.50 – 0.57 (3)	0.53	4.9 – 5.5 (3)	5.2
glukose	Nitrit	0.49 (1)	0.49	-	-
acetat	Nitrat og nitrit	0.40 – 0.42 (2)	0.41	5 – 6.1 (3)	5.6
acetat	Nitrit	0.49 – 0.58 (3)	0.54	4 – 6.1 (2)	5.1
Overordnet (alle bestemmelser)		0.40 – 0.58 (9)	0.49	4.5 – 6.2 (13)	5.32

Data fra Tabel 9.2 blev poollet indenfor type af hhv. substrat og elektronacceptor, og t-tests på 95 % signifikansniveau afslørede følgende tendenser, *T-test.xls*.

- For K_S er der ikke signifikant indbyrdes forskel, hverken mellem typer af substrat eller om nitrat og nitrit, eller kun nitrit er til stede som elektronacceptor
- For Y_{HN} er der signifikant forskel mellem melasse og de to øvrige substrater, men ikke mellem glukose og acetat. Der er ikke signifikant forskel på om nitrat og nitrit, eller kun nitrit er til stede som elektronacceptor

Det kan umiddelbart ses af Tabel 9.2, at Y_{HN} bestemt med melasse som substrat er højere end for glukose og acetat, hvilket dog skyldes en kendt fejlkilde. Y_{HN} er beregnet ud fra et totalt COD indhold i melasse bestemt i [Nielsen, 2006], efter DS 217. Melasse er dog et komplekst substrat, og det formodes at kun en del af det organiske stof i melasse er let omsætteligt, mens resten er inert eller hydrolyserbart. Melasse indeholder totalt ca. 1000 mg COD (g TS)⁻¹, [Nielsen, 2006], hvoraf ca. 630 mg COD (g TS)⁻¹ er små kulhydrater [Landscentret HP, 2005]. Det formodes derfor at mikroorganismene optager et sted mellem 630 - 1000 mg COD (g TS)⁻¹ af den melasse der tilsættes, indenfor den respons der ses i *NUR* med substratadditionsprincippet, Figur 9.3. Der gøres ingen antagelser om hvor stor en andel af COD indholdet i melasse mikroorganismene kan optage, så i stedet forkastes resultaterne for Y_{HN} for melasse. Det konkluderes at både Y_{HN} og K_S ikke afhænger af substrattype, og ikke varierer mellem trin 1 og trin 2.

9.1.3 Halvmætningskonstanter for nitrat og nitrit

Tabel 9.3 viser intervaller og gennemsnit for halvmætningskonstanter for elektronacceptor. Værdierne er generelt lave sammenlignet med resultater fra [Yang, 2005], hvor anoxiske halvmætningskonstanter for elektronacceptor blev fundet i intervallet 0.33 – 0.98 mol e m⁻³. I

dette tilfælde vægtes Yangs resultater dog knap så højt, da der kun blev foretaget målinger hvert 15'e minut [Yang, 2005]. Værdierne i Tabel 9.3 er høje sammenlignet med halvmætningskonstanter for ilt, der typisk er omkring en størrelsesorden lavere [Hvitved-Jacobsen, 2002]. Dvs. affiniteten for elektronaccepter er lavere under anoxiske forhold.

Tabel 9.3 Halvmætningskonstanter for nitrat og nitrit. Tal i parentes angiver antallet af bestemmelser

Substrat	$K_{NO3(1)}$ [mol e m ⁻³]		$K_{NO2(2)}$ [mol e m ⁻³]	
	Interval	Gennemsnit	Interval	Gennemsnit
melasse	0.04 – 0.074 (7)	0.059	0.021 – 0.028 (2)	0.025
glukose	0.1 (1)	0.1	0.06 (1)	0.06
acetat	0.041 – 0.116 (4)	0.079	0.015 – 0.026 (2)	0.02
Overordnet (alle bestemmelser)	0.04 – 0.116 (12)	0.08	0.015 – 0.028 (5)	0.04

Data fra Tabel 9.3 blev poolet indenfor type af hhv. substrat og elektronacceptor. I dette tilfælde sammenlignes dog kun mellem substrattyperne melasse og acetat, da der kun er lavet en enkelt bestemmelse for glukose. T-tests på 95 % signifikansniveau afslørede følgende tendenser, *T-test.xls*.

- For både $K_{NO3(1)}$ og $K_{NO2(2)}$ er der ikke signifikant indbyrdes forskel mellem substrattyper
- Der er signifikant forskel mellem $K_{NO3(1)}$ og $K_{NO2(2)}$

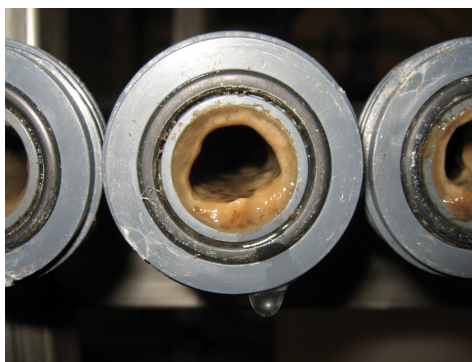
Det konkluderes at $K_{NO3(1)}$ og $K_{NO2(2)}$ ikke afhænger af substrattype, men at der bør anvendes forskellige halvmætningskonstanter for nitrat og nitrit i modellen.

9.2 Pilotkloak

Resultater og grafer der ikke vises, kan ses i *Batchforsøg(Pilotkloak).xls*, samt mappen *Kuvefitting(Vækstrater, pilotkloak)*

9.2.1 Biofilmdensitet og biofilmtykkelse

Figur 9.4 viser et af de aftagelige rørstykker fra pilotkloakken, samt den dyrkede biofilm. Biofilmen kan beskrives som værende tyk, en smule løs og slimet, men dog med en jævn og glat overflade.



Figur 9.4 Et af de aftagelige rørstykker fra pilotkloakken, bevokset med biofilm

Tabel 9.4 viser biofilmdensitet og biofilmtykkelse, bestemt i forskellige afstande fra indløbet. Det ses at biofilmtykkelsen ikke varierer væsentligt gennem pilotkloakken, men at biofilmdensiteten falder lidt fra indløb til udløb. Biofilmdensiteten er fundet ved dobbeltbestemmelse, mens biofilmtykkelsen kun er målt en enkelt gang. Relativt til [Horn et al., 2005] ligger biofilmdensiteten omkring middel.

Tabel 9.4 Bestemmelser af biofilmdensitet og biofilmtykkelse

Afstand fra indløb [m]	ρ_{BF} (SS) [kg m ⁻³]	ρ_{BF} (VSS) [kg m ⁻³]	VSS % af SS	L_{BF} [mm]
3.5	23.7	16.8	72	3.27
20	20.9	16.6	80	3.44
40	17.3	13.2	76	3.45
Gennemsnit	20.6	15.5	76	3.39

9.2.2 Biomassekoncentration samt hydrolysekonstant for EPS i biofilmen

Biomassekoncentration og hydrolysekonstant for EPS i biofilmen, er bestemt tæt på indløbet. Der er dog ikke blevet holdt styr på præcist hvor prøverne er udtaget – dvs. det antages at biofilmen er homogen hele vejen gennem pilotkloakken. Der er anvendt et VSS indhold på 16.8 kg m⁻³ fra Tabel 9.4, samt en omregningsfaktor mellem COD og VSS på 1.42 kg COD

$(\text{kg VSS})^{-1}$ [Henze at. Al, 2002], til at beregne hvor stor en procentdel X_{BNF} udgør af prøven, Tabel 9.5.

Tabel 9.5 Bestemmelser af biomasskoncentration, samt hydrolysekonstant for EPS i biofilmen. Tal i parentes angiver antallet af bestemmelser

Bestemt i vand fra	X_{BNF} % af VSS	k_{hF} [d^{-1}]
Pilotkloak	9 – 21 (7)	-
AAV Efterklaringstank	10 – 17 (5)	0.84 – 1.34 (5)
Gennemsnit	15	1.07

Der er i øvrigt anvendt forskellige substrater i bestemmelserne. For vand fra pilotkloak, er to af bestemmelserne lavet med melsse, to med glukose og tre med acetat. For vand fra AAV efterklaringstank, er to af bestemmelserne lavet med glukose og tre med acetat. En t-test på 95 % signifikansniveau afslører, at der ikke er væsentlig forskel på om biofilmprøven opslættes i vand fra pilotkloak eller AAV efterklaringstank, idet substrattyper pooler. Det konkluderes, at biomassens aktivitet ikke påvirkes væsentligt af at der anvendes vand fra AAV efterklaringstank i forsøgene.

9.2.3 Vækstrater i biofilm

Vækstrater i biofilmen findes ved fitte modellen til kurver målt for pilotkloakken ud fra MAE (ligning (0.10)), idet øvrige parametre fastsættes. Kun vækstrater med deres respektive q_m , samt f_d og k_{hF} justeres, og værdier for øvrige parametre ses i Tabel 9.6. Værdierne i Tabel 9.6 anvendes både i modelfitting til kurver hvor hhv. både nitrat og nitrit er til stede, samt hvor kun nitrit er til stede.

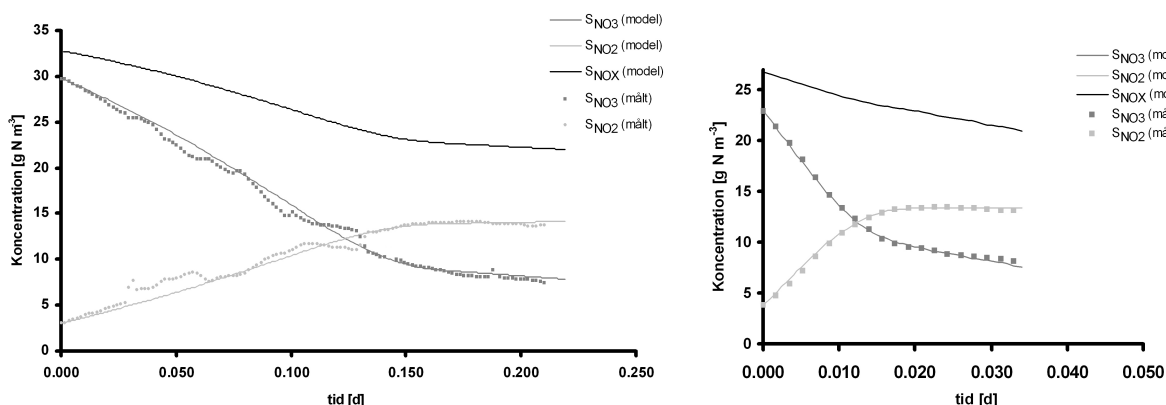
Tabel 9.6 Fastsatte parametre i modelfitting til forsøg med pilotkloak

Parameter	Værdi	Enhed
Y_{HN}	0.45	$\text{mol e} (\text{mol e})^{-1}$
K_S	5	g COD m^{-3}
$K_{NO3(1)}$	0.08	mol e m^{-3}
$K_{NO2(1)} / K_{NO2(2)}$	0.04	mol e m^{-3}
X_{BNF}	3.3	kg COD m^{-3}
D_{NO3} / D_{NO2}	$1.64 \cdot 10^{-4}$	$\text{m}^2 \text{d}^{-1}$
D_{N2}	$2 \cdot 10^{-4}$	$\text{m}^2 \text{d}^{-1}$
D_{SS}	$4.5 \cdot 10^{-5} - 1.1 \cdot 10^{-4}$	$\text{m}^2 \text{d}^{-1}$
f_d	0.6 – 0.7	-
X_{SF}	12.2	kg COD m^{-3}
k_{hF}	0.5 – 1.5	d^{-1}
α	1.07	-

Diffusionskoefficienter målt ved 25 °C i rent vand er fundet i litteraturen [Lide et al., 2006], og samtlige forsøg med pilotkloakken er udført ved ca. 25 °C. For forsøg udført med melasse er anvendt en diffusionskoefficient for sukrose, da sukrose er hovedbestanddelen i melasse [Nielsen, 2006]. Diffusionskoefficienter for acetat, glukose og sukrose i rent vand er hhv. $4.5 \cdot 10^{-5}$, $5.8 \cdot 10^{-5}$ og $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$.

X_{BNF} og X_{SF} er fundet ved at antage et totalt indhold af EPS og biomasse i biofilmen på 15.5 kg VSS m^{-3} , og antage at 15 % er biomasse, Tabel 9.4 og Tabel 9.5, samt at anvende omregningsfaktoren 1.42 kg COD (kg VSS) $^{-1}$ [Henze et al., 2002]. f_d og k_{hF} varieres i intervallerne angivet i Tabel 9.6. Når en værdi for ρ_{BF} på 21 kg SS m^{-3} , Tabel 9.4, indsættes i hhv. ligning (0.16) og (0.15) fås værdierne hhv. 0.6 og 0.7, hvilket anvendes som interval for f_d .

De respektive q_m justeres i intervallet 5 – 15 % af de respektive μ_H . I estimeringen af biomassekoncentrationen i vandfasen (X_{BN}) antages $\mu_{HN} = 5.5 \text{ d}^{-1}$, $Y_{HN} = 0.45 \text{ mol e (mol e)}^{-1}$ og $q_{mN} = 10 \%$ af μ_{HN} .



Figur 9.5 T.v., modellen (Tabel 4.1) fittet til batchforsøg, og t.h. det samlede modelkoncept (beskrevet under afsnit 4.1.3) fittet til forsøg med pilotkloakken. Både nitrat og nitrit er til stede, og substratet er i begge tilfælde acetat

Figur 9.5 viser modellen fittet til hhv. batchforsøg og forsøg med pilotkloakken. Den mest påfaldende forskel er at rater er ca. en størrelsesorden højere i pilotkloakken, da mængden af biomasse er langt større (bemærk gradueringen på tidsakserne).

I Tabel 9.7 ses interval og gennemsnit for vækstrater fittet til forsøg med pilotkloakken. μ_{HNO3} og $\mu_{HNO2(2)}$ er bestemt i forsøg hvor hhv. både nitrat og nitrit er til stede, samt hvor kun nitrit er til stede. Vækstraterne gælder ved 20 °C da modellen er fittet med temperaturkorrektion.

Tabel 9.7 Interval og gennemsnit for fittede vækstrater i pilotkloakken, korrigeret til 20 °C. Tal i parentes angiver antallet af bestemmelser

Substrat	μ_{HNO3} [d ⁻¹]		$\mu_{HNO2(2)}$ [d ⁻¹]	
	Interval	Gennemsnit	Interval	Gennemsnit
melasse	4.5 – 6 (2)	5.3	-	-
glukose	3 – 4.5 (6)	3.8	3.5 – 5 (7)	4.0
acetat	3.7 – 6 (13)	4.9	3.8 – 6 (4)	5.1
Overordnet (alle bestemmelser)	3 – 6 (21)	4.8	3.5 – 6 (11)	4.4

T-tests på 95 % signifikansniveau afslører følgende, idet der kun sammenlignes mellem glukose og acetat, *T-test.xls*.

- Der er ikke signifikant forskel på μ_{HNO3} og $\mu_{HNO2(2)}$ for pilotkloakken, hverken inden for samme substrattype eller når hhv. μ_{HNO3} og $\mu_{HNO2(2)}$ pooles for glukose og acetat
- Der er signifikant forskel mellem substrattyper, når μ_{HNO3} og $\mu_{HNO2(2)}$ pooles i hhv. glukose og acetat

Dvs. vækstraterne i Tabel 9.7 udviser internt samme tendenser som vækstraterne bestemt i batchforsøg, Tabel 9.1. De korrigerede vækstrater bestemt i batchforsøg i Tabel 9.1, sammenlignes nu med vækstraterne fittet til forsøg med pilotkloakken, Tabel 9.7, i t-tests på 95 % signifikansniveau, *T-test.xls*.

- Der er for både hhv. μ_{HNO3} og $\mu_{HNO2(2)}$ ikke signifikant forskel mellem værdier bestemt i batchforsøg og værdier bestemt ved at fitte modellen til forsøg med pilotkloakken, hverken inden for samme substrattype eller når μ_{HNO3} og $\mu_{HNO2(2)}$ pooles for glukose og acetat

Det ønskes at undersøge om der er det samme forhold mellem vækstraterne i trin 1 i batchforsøgene og forsøgene med pilotkloakken. Derfor beregnes forholdet mellem $\mu_{HNO2(1)}$ og μ_{HNO3} for modellen fittet til hhv. batchforsøg og forsøg med pilotkloakken, Tabel 9.8. Kurver er som vist på Figur 9.5.

Tabel 9.8 Interval og gennemsnit for forholdet mellem $\mu_{H\ NO3}$ og $\mu_{H\ NO2\ (I)}$ for model fittet til hhv. batchforsøg og forsøg med pilotkloak. Tal i parentes angiver antallet af bestemmelser

Substrat	$\mu_{H\ NO2\ (I)} / \mu_{H\ NO3}$			
	Pilotkloak		Batchforsøg	
	Interval	Gennemsnit	Interval	Gennemsnit
melasse	0.43 – 0.67 (2)	0.55	-	-
glukose	0.23 – 0.81 (6)	0.56	0.44 – 0.66 (4)	0.44
acetat	0.06 – 0.74 (13)	0.31	0.11 – 0.65 (4)	0.43
Overordnet (alle bestemmelser)	0.06 – 0.81 (21)	0.39	0.11 – 0.66 (8)	0.44

T-tests på 95 % signifikansniveau afslører følgende, *T-test.xls*.

- Der er ikke signifikant forskel på $\mu_{H\ NO2\ (I)} / \mu_{H\ NO3}$ for modellen fittet til hhv. batchforsøg og forsøg med pilotkloakken, hverken når der sammenlignes mellem samme substrattyper eller når substrattyper pooles

9.3 Opsamling og diskussion

Batchforsøg har vist, at der ikke er signifikant forskel på hverken vækstrater, udbyttekoefficient eller substrathalvmætningskonstanten mellem trin 1 og trin 2, og at der er signifikant forskel på halvmætningskonstanten for nitrat i trin 1 ($K_{NO_3 (1)}$) og nitrit i trin 2 ($K_{NO_2 (2)}$). Batchforsøgene viste også, at det tilsyneladende kun er vækstraterne der varierer signifikant med substrattypen, selvom der ikke er signifikant indbyrdes forskel indenfor hver substrattype. Det viste sig også at $\mu_{H NO_2 (1)}$ som modelparameter, tilsyneladende snarere udtrykker en nedsat nitritreduktionsrate i trin 1 i forhold til biomassen, end en sand maksimal vækstrate. Alt i alt må resultaterne af batchforsøgene dog siges at være bekræftende for procesmatricen i Tabel 4.1.

Vækstraten er helt overordnet set langt den mest betydningsfulde modelparameter. Vækstrater er bestemt ved kurvefitting af det samlede modelkoncept, gennemgået under afsnit 4, til forsøg udført med en pilotkloak. Modelkonceptet antager samme vækstrate i vandfase og biofilm, men da størstedelen (ca. 80 %) af omsætningen i pilotkloakken finder sted i biofilmen gælder de derved bestemte vækstrater således hovedsagligt biofilmen. Det er vist, at hvis øvrige modelparametre fastsættes til sandsynlige, eller direkte målte værdier kan modellen fittes til kurver målt pilotkloakken ved at justere $\mu_{H NO_3}$ og $\mu_{H NO_2 (2)}$ til værdier der ikke er signifikant forskellige fra $\mu_{H NO_3}$ og $\mu_{H NO_2 (2)}$ målt i batchforsøg. Der er desuden heller ikke signifikant forskel på $\mu_{H NO_2 (1)} / \mu_{H NO_3}$ forholdet for modellen fittet til hhv. batchforsøg og forsøg med pilotkloakken. Dette indikerer stærkt, at der heller ikke er væsentlig forskel på biomassens præferencer for nitrat og nitrit i trin 1, i hhv. vandfase og biofilm. Noget tyder altså på, at der ikke er signifikant forskel på hvordan biomassen rent procesmæssigt opfører sig i vandfasen og biofilmen – dvs. at modelkonceptet er verificeret.

Det bør dog bemærkes til forsøgene med pilotkloakken, at biomassekoncentrationen i vandfasen ikke kendes med sikkerhed. I løbet af et forsøg sker opbygning af biomasse i vandfasen dels pga. vækst og dels pga. afrivning af biofilm, hvilket ikke nødvendigvis er et lineært fænomen – det har dog været nødvendigt at antage dette for at kunne estimere biomassekoncentrationen i vandfasen. Desuden er k_{HF} , X_{BNF} , L_{BF} og ρ_{BF} først bestemt ca. 14 dage efter det første forsøg med pilotkloakken. Det formodes at især X_{BNF} og L_{BF} muligvis vil have ændret sig i løbet af dette tidsrum – dvs. at der for disse parametre, som med biomassekoncentrationen i vandfasen, muligvis også er en variation der ikke er taget højde for.

Helt overordnet bør der heller ikke umiddelbart sættes lighedstegn mellem en biofilm i en rigtig trykledning, og en biofilm dyrket under kunstige forhold. Dyrkning på sukbersubstratet

melasse ved ca. 25 °C er i sig selv urealistisk relativt til kloakforhold, og kan godt have medført væsentlige populations- og strukturmæssige forskelle sammenlignet med en rigtig trykledning. Det bør derfor også stå som en sidebemærkning, at modelkonceptet kun er verificeret under laboratorieforhold.

9.3.1 Simplificering af procesbeskrivelse

I forlængelse af de tendenser forsøgsresultaterne viser, kan opstilles følgende forsimplede ligninger for nitrat- og nitritreduktionsraterne i trin 1 og trin 2, idet suffiks "V" og "m" betegner forbrug til hhv. vækst og maintenance, Boks 8.

Trin 1

$$\begin{aligned}
 r_{NO3} &= -\frac{dS_{NO3}}{dt}_V - \frac{dS_{NO3}}{dt}_m = -\frac{1-Y_{HN}}{1.14Y_{HN}}\mu_{H\ NOX} a - \frac{1}{1.14}\varepsilon\mu_{H\ NOX} b = -\left(\frac{1-Y_{HN}}{1.14Y_{HN}}a + \frac{\varepsilon}{1.14}b\right)\mu_{H\ NOX} \\
 r_{NO2\ (1)} &= -r_{NO3} - \frac{dS_{NO2}}{dt}_V - \frac{dS_{NO2}}{dt}_m = -r_{NO3} - \frac{1-Y_{HN}}{1.71Y_{HN}}\omega\mu_{H\ NOX} c - \frac{1}{1.71}\varepsilon\omega\mu_{H\ NOX} d \\
 &= -r_{NO3} - \left(\frac{1-Y_{HN}}{1.71Y_{HN}}\omega c + \frac{\varepsilon\omega}{1.71}d\right)\mu_{H\ NOX} = \left(\frac{1-Y_{HN}}{1.14Y_{HN}}a + \frac{\varepsilon}{1.14}b\right)\mu_{H\ NOX} - \left(\frac{1-Y_{HN}}{1.71Y_{HN}}\omega c + \frac{\varepsilon\omega}{1.71}d\right)\mu_{H\ NOX} \\
 &= \left(\frac{1-Y_{HN}}{Y_{HN}}\left(\frac{1}{1.14}a - \frac{1}{1.71}\omega c\right) + \varepsilon\left(\frac{1}{1.14}b - \frac{1}{1.71}\omega d\right)\right)\mu_{H\ NOX}
 \end{aligned}$$

Trin 2

$$r_{NO2\ (2)} = -\frac{dS_{NO2}}{dt}_V - \frac{dS_{NO2}}{dt}_m = -\frac{1-Y_{HN}}{1.71Y_{HN}}\mu_{H\ NOX} e - \frac{1}{1.71}\varepsilon\mu_{H\ NOX} f = -\left(\frac{1-Y_{HN}}{1.71Y_{HN}}e + \frac{\varepsilon}{1.71}f\right)\mu_{H\ NOX}$$

Boks 8

Hvor

$$\begin{aligned}
 a &: \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3\ (1)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 b &: \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3\ (1)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 c &: \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3\ (1)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2\ (1)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 d &: \frac{S_{NO3}}{S_{NO3} + K_{NO3\ (1)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2\ (1)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 e &: \frac{S_S}{S_S + K_S} \frac{K_{NO3\ (2)}}{S_{NO3} + K_{NO3\ (2)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2\ (2)}} X_{BN} \alpha^{T-20} \\
 f &: \frac{K_{NO3\ (2)}}{S_{NO3} + K_{NO3\ (2)}} \frac{S_{NO2}}{S_{NO2} + K_{NO2\ (2)}} X_{BN} \alpha^{T-20}
 \end{aligned}$$

Boks 8 er udledt af procesmatricen for vandfasen i Tabel 4.1, under følgende antagelser:

- Vækstraten (μ_{HNOX}) er ens i trin 1 og trin 2, og nitritreduktionsraten i trin 1 er nedsat i forhold til nitratreduktionsraten med faktoren ω
- Maintenanceraten udgør en fast, mindre brøkdel af vækstraten, og beskrives ved faktoren ε ganget med vækstraten

ω kan i praksis sættes til ca. 0.1 – 0.8, og ε kan i praksis sættes til 0.05 – 0.15.

Tilnærmelserne i Boks 8 holder ikke altid – f.eks. er vækstraten ikke altid ens i trin 1 og trin 2, men når der udføres et stort antal forsøg vil det statistisk set ofte være sådan. Boks 8 viser derfor, at procesmatricen i Tabel 4.1 statistisk set ofte vil kunne reduceres fra tre vækstrater og tre maintenancerater, til en enkelt vækstrate og to ”effektivitetsfaktorer”. Dette kan være til gavn i en praktisk vurdering hvor der kun er et begrænset forhåndskendskab til procesparametre.

Ligninger for simplificeret procesbeskrivelsen i biofilmen, med de samme antagelser som i Boks 8, kan udledes af procesmatricen i Tabel 4.2. Det er dog valgt ikke at vise dette, da der er fuldstændig analogi med Boks 8, idet koncentrationer blot indgår med ”C” og ikke ”S”, og biomassekoncentrationen i stedet indgår som ” X_{BNF} ”, dvs. biomassekoncentrationen i biofilmen. I et samlet simplificeret modelkoncept, gældende for både vandfase og biofilm, menes derfor modelkonceptet beskrevet under afsnit 4, dog med samme procesmæssige simplifikationer mht. vækst- og maintenancerate som vist i Boks 8.

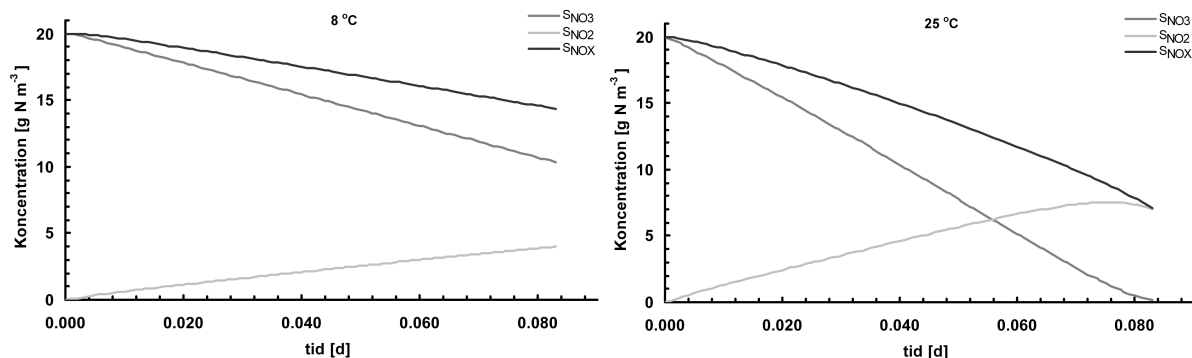
10 Stokastisk modellering

Det ønskes at anvende stokastisk modellering som et redskab til at vurdere modellens følsomhed for den fundne parametervariabilitet, samt til at redegøre for hvordan modellen kan anvendes til at foretage en konkret vurdering. Der opstilles derfor et eksempel, som hvis der skulle foretages en konkret vurdering af nitratdoseringen i en trykledning.

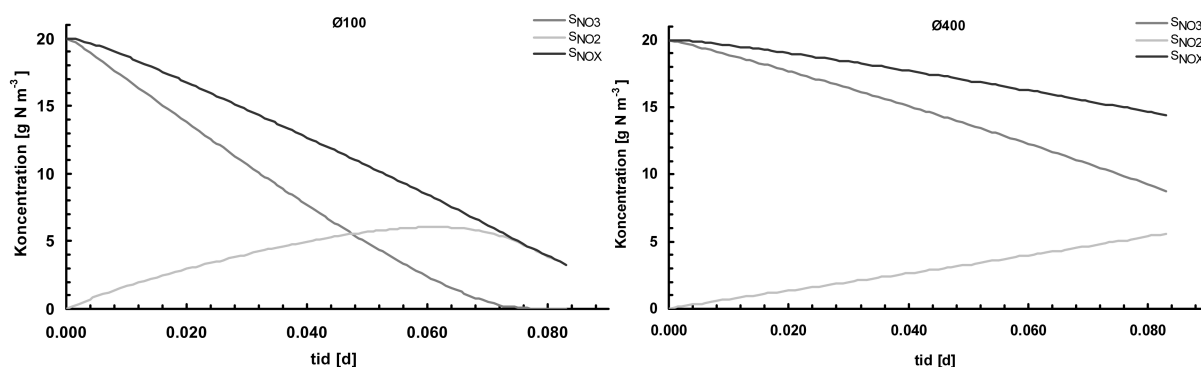
Alle beregninger i det følgende er udført med det samlede modelkoncept med den forsimplede procesbeskrivelse gennemgået under afsnit 9.3.1. Desuden er hydrolyserbare fraktioner i vandfasen udeladt, og der anvendes i stedet altid en startværdi for S_S på 100 g COD m^{-3} , og startværdier for S_{NO_3} under 25 g N m^{-3} – dvs. der er altid overskud af substrat. Beregninger er vedlagt i mappen *Stokastisk modellering*.

10.1 Parametervariabilitet

Det er givet, at forhold som rørdiameter og temperatur har betydning. Jo højere temperatur, jo højere procesrater, og jo lavere rørdiameter jo højere er A/V forholdet mellem biofilm og vandfase, og jo højere er biofilmens optagelsesrate. Dette er illustreret med modelsimuleringerne i hhv. Figur 10.1 og Figur 10.2 – temperaturkorrektionen dækker dog kun procesrater, og ikke diffusionskoefficienter.



Figur 10.1 Temperaturrens betydning for procesrater i en Ø200 ledning



Figur 10.2 Rørdiameterens betydning ved 20 °C

I eksemplerne i Figur 10.1 og Figur 10.2 er $\mu_{H\ NOX}$ sat til $4\ d^{-1}$ og ω og ϵ til hhv. 0.5 og 0.1. D_{SS} , f_d , k_{hF} , og L_{BF} er sat til hhv. $1 \cdot 10^{-4}\ m^2\ d^{-1}$, 0.65, $1\ d^{-1}$ og 0.5 cm, og i øvrigt er anvendt parametrene vist i Tabel 9.6.

10.2 Eksempel på konkret vurdering

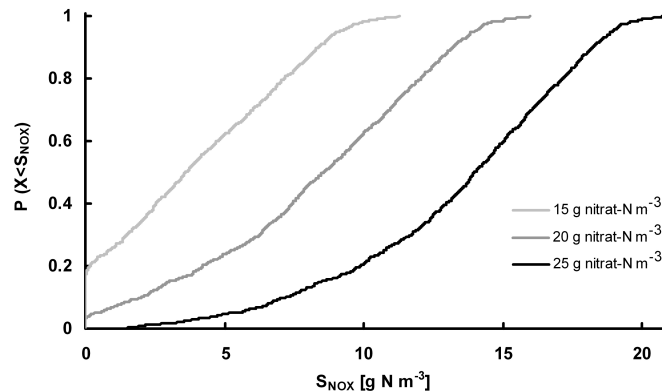
I et konkret eksempel vil rørdiameteren være kendt på forhånd, men temperaturen vil dog variere med årstiden. F.eks. varierer temperaturen mellem ca. 7 og 18 °C i indløbet til AAV.

Temperaturens indflydelse på procesrater er ikke undersøgt i nærværende projekt. Der udføres derfor et eksempel, hvor det ønskes at illustrere modellens følsomhed for den tilfældige parametervariabilitet fundet i laboratoriet, og et eksempel hvor alle parametre undtaget temperaturen holdes fast. Det sidste eksempel skal dog blot illustrere temperaturens indflydelse på resultatet ud fra den empiriske temperaturkorrektion for procesrater der anvendes i modellen, og kan sammenholdes med den tilfældige parametervariabilitets indflydelse ved konstant temperatur. I stokastisk modellering af tilfældig variabilitet varieres $\mu_{H\ NOX}$, ω , Y_{HN} , halvmætningskonstanter for substrat, nitrat og nitrit, samt k_{hF} samtidigt.

Det antages, at det ønskes at dimensionere nitratforbruget i en Ø200 trykledning hvor opholdstiden er 2 timer, og biofilmtykkelsen er 0.5 cm. Der sættes som kriterium, at udløbskoncentrationen af NO_X^- (S_{NOX}) skal være større end 0 og mindre end $5\ g\ N\ m^{-3}$. Der optegnes ikke fordelingsfunktioner for parametrene – i stedet pooles parametre, og for hver realisation, trækkes en tilfældig parameter fra hver pool.

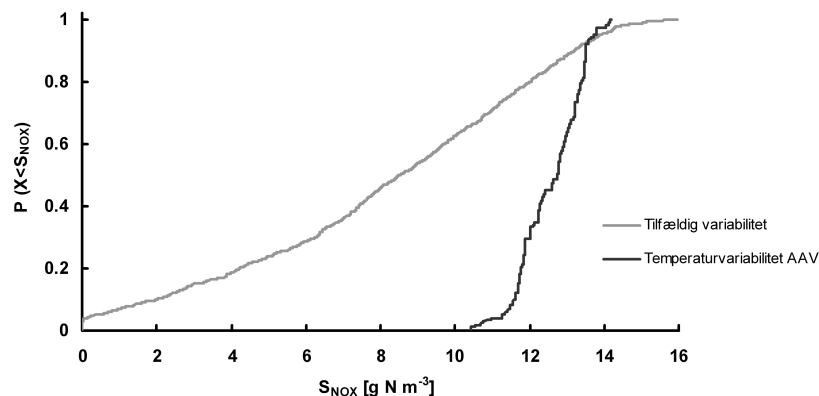
10.2.1 Tilfældig parametervariabilitet versus temperaturvariabilitet

I stokastisk modellering af tilfældig variabilitet anvendes blot ukorrigerede vækstrater, idet alle vækstrater i Tabel 9.1 alligevel er bestemt ved ca. 21 – 23 °C. Det vurderes desuden, at den forskel der måtte være i vækstrate mellem substrattyper indgår under tilfældig parametervariabilitet - dvs. alle ukorrigerede værdier for $\mu_{H\ NO3}$ og $\mu_{H\ NO2\ (2)}$ i Tabel 9.1 pooles som $\mu_{H\ NOX}$. Alle $\mu_{H\ NO2\ (1)} / \mu_{H\ NO3}$ i Tabel 9.8 pooles som ω , og ϵ fastsættes blot til 0.1. Udbyttekoefficienter, dog undtaget resultaterne for melasse, halvmætningskonstanter og hydrolysekonstanter for EPS i biofilmen pooles fra hhv. Tabel 9.2, Tabel 9.3 og Tabel 9.7. D_{SS} , og f_d er sat til hhv. $1 \cdot 10^{-4}\ m^2\ d^{-1}$ og 0.65. Stokastisk modellering udføres med 1000 realisationer for tre forskellige nitratdoseringer, og den kumulerede sandsynlighed ($P(X < S_{NOX})$) plottes mod S_{NOX} i udløbet, Figur 10.3. Der ses generelt at være relativt stor variabilitet – for nitratdoseringen på $25\ g\ N\ m^{-3}$ varierer S_{NOX} i udløbet mellem ca. 1 og $20\ g\ N\ m^{-3}$.



Figur 10.3 Stokastisk modellering for parametervariabilitet fundet i laboratoriet ved konstant temperatur (21 – 23 °C), for tre forskellige nitratdoseringer. 1000 realisationer

Figur 10.4 illustrerer betydningen af temperaturens indflydelse på procesrater, i forhold til den tilfældige parametervariabilitet for en nitratdosering på 20 g N m⁻³. I eksemplet hvor temperaturvariabiliteten undersøges er anvendt korigerede vækstrater, og alle parametre på nær temperaturen er fastsat som gennemsnittet for hver parameterpool. I øvrigt anvendes samme parametre som i Figur 10.3. Der anvendes 114 målinger af temperatur foretaget jævnt over året i indløbet til AAV i årene 2000 – 2004, og ud fra disse udføres stokastisk modellering med 1000 realisationer af temperatur. Temperaturmålinger lå i intervallet 7.3 – 18.2 °C.

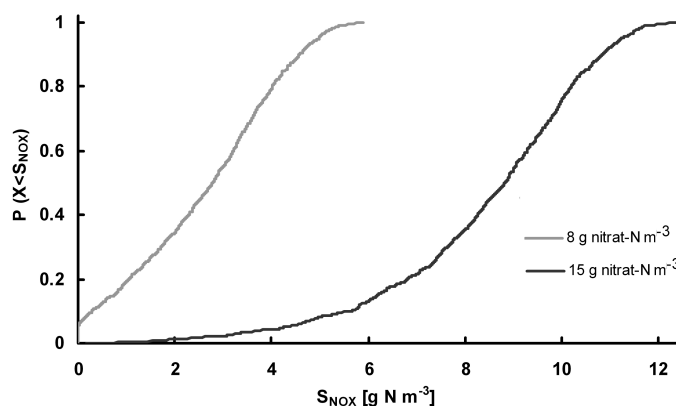


Figur 10.4 Stokastisk modellering af parametervariabilitet fundet i laboratoriet ved 21 – 23 °C, samt hvor der anvendes korigerede vækstrater og gennemsnitlige parameterværdier, idet procesrater korrigeres med temperaturen målt i indløbet til AAV, for en nitratdosering på 20 g N m⁻³. 1000 realisationer

Det ses af Figur 10.4, at resultatet ligger mellem ca. 10.5 – 14.5 g N m⁻³ ud fra temperaturvariabiliteten, og mellem ca. 0 - 16 g N m⁻³ ud fra den tilfældige variabilitet. Temperaturkorrektionen med realistiske kloaktemperaturer har derfor tilsyneladende langt mindre indflydelse på resultatet end parametervariabiliteten fundet i laboratoriet, hvilket

hovedsagligt skyldes den høje fundne variabilitet i vækstrate og udbyttekoefficient, samt forholdet $\mu_{HNO_2(1)} / \mu_{HNO_3}$. Der er i vækstrate fundet en forskel på 64 % mellem højeste og laveste værdi, og i udbyttekoefficient er forskellen 31 % mellem højeste og laveste værdi. Når dette kombineres i modellens rateled, giver høj vækstrate kombineret med lav udbyttekoefficient høj procesrate, og vice versa giver lav vækstrate kombineret med høj udbyttekoefficient lav procesrate. Når Boks 8 betragtes, og monodled negligeres, er der potentiale for en forskel i r_{NO_3} eller $r_{NO_2(2)}$ på 83 % mellem højeste og laveste værdi. Når variabiliteten i $\mu_{HNO_2(1)} / \mu_{HNO_3}$ (dvs. ω , Boks 8) tages med i betragtningen er der potentiale for en forskel på 98 % i nitritreduktionsraten i trin 1 mellem højeste og laveste værdi, idet kun leddene $\frac{dS_{NO_2}}{dt}_v$ og $\frac{dS_{NO_2}}{dt}_m$ betragtes. Temperaturkorrektionen sænker derimod kun procesrater med 52 % fra 18.2 °C til 7.3 °C.

Det ønskedes at undersøge betydningen af at diffusionskoefficienter ikke temperaturkorrigeres. Lide et al. angiver diffusionskoefficienter ved 10 og 20 °C for diverse gasser, heriblandt ilt, kuldioxid og hydrogen [Lide et al., 2006]. Diffusionskoefficienter for disse gasser reduceres med mellem 15 og 28 % fra 20 til 10 °C (hhv. helium og radon) [Lide et al., 2006]. Det blev forsøgt at køre en simulering med 30 % reduktion af alle diffusionskoefficienter samt med temperaturkorrektion af procesrater til 7.3 °C, mod en simulering med temperaturkorrektion af procesrater til 18.2 °C og ukorrigerede diffusionskoefficienter. Dette ændrer dog kun intervallet for temperaturvariabilitet i Figur 10.4 til 10.5 – 15.4 g N m⁻³. Det kan i øvrigt nævnes at forskellen i diffusionskoefficient mellem de anvendte substrater er langt højere til sammenligning, idet der er 60 % fra højeste til laveste værdi, Tabel 9.6.



Figur 10.5 Stokastisk modellering hvor korrigerede vækstrater kombineres med temperaturen målt i indløbet til AAV for to forskellige nitratdoseringer. 1000 realisationer

Eksemplet med vurderingen færdiggøres i Figur 10.5, hvor både tilfældig variabilitet og temperaturvariabilitet er inddraget. Beregningen er sat op som i Figur 10.3, blot med korrigerede vækstrater samt temperaturmålingerne i indløbet til AAV, for nitratdoseringerne 8 og 15 g N m⁻³. For nitratdoseringen 8 g N m⁻³ ses af Figur 10.5, at der er ca. 95 % sandsynlighed for at S_{NOX} i udløbet er mindre end 5 g N m⁻³, og ca. 5 % sandsynlighed for at S_{NOX} i udløbet er 0. Stokastisk modellering med den opstillede model tyder altså på, at hvis der doseres 8 g N m⁻³ vil S_{NOX} i udløbet med ca. 90 % sandsynlighed ligge mellem 0 og 5 g N m⁻³.

11 Konklusion

Batchforsøg blev udført for at bestemme støkiometriske og kinetiske parametre for anoxisk omsætning. Forsøg med en pilotkloak blev udført for at verificere det samlede modelkoncept, med udvidelsen til biofilmen.

T-tests på 95 % signifikansniveau udført på resultater for batchforsøg tydede på følgende:

- Der er ikke signifikant forskel på vækstraterne i trin 1 og 2, eller på om elektrondonoren i trin 1 er nitrat eller nitrit
- Der er signifikant indbyrdes forskel i vækstrate mellem substraterne melasse glukose og acetat. Vækstraten er højest for acetat, og lavest for melasse
- Der er ikke signifikant forskel på udbyttekoefficienten og halvmætningskonstanten for substrat i trin 1 og 2. Udbyttekoefficienten og halvmætningskonstanten for substrat afhænger heller ikke signifikant af substrattype
- Der er signifikant forskel på halvmætningskonstanter for nitrat og nitrit. Halvmætningskonstanterne afhænger dog ikke signifikant af substrattype

Den vigtigste tilnærmelse i modelkonceptet er en antagelse om at biomassen i vandfasen og biofilmen opfører sig procesmæssigt ens, hvorfor der kan anvendes samme procesparametre. Dette blev efterprøvet ved at fitte det samlede modelkoncept (afsnit 4) til forsøg med pilotkloakken ud fra MAE ved at justere vækstrater med deres respektive q_m , samt f_d og k_{hF} . Øvrige parametre, samt grænser for f_d og k_{hF} , blev fastsat ud fra batchforsøgene samt supplerende forsøg og tabelværdier. Størstedelen (ca. 80 %) af omsætningen i pilotkloakken finder sted i biofilmen, hvorfor de derved bestemte vækstrater hovedsagligt gælder biofilmen. T-tests på 95 % signifikansniveau udført på de fittede vækstrater tydede på følgende:

- Der er ikke signifikant forskel på $\mu_{H\ NO3}$ og $\mu_{H\ NO2\ (2)}$ for pilotkloakken. Der er dog signifikant forskel mellem de undersøgte substrattyper glukose og acetat, når $\mu_{H\ NO3}$ og $\mu_{H\ NO2\ (2)}$ pooles – dvs. vækstraterne fittet til forsøg med pilotkloakken udviser indbyrdes samme tendenser som vækstraterne bestemt i batchforsøg
- Der er for både hhv. $\mu_{H\ NO3}$ og $\mu_{H\ NO2\ (2)}$ ikke signifikant forskel mellem værdier bestemt i batchforsøg og værdier bestemt ved at fitte modellen til forsøg med pilotkloakken, hverken inden for samme substrattype eller når $\mu_{H\ NO3}$ og $\mu_{H\ NO2\ (2)}$ pooles for hhv. glukose og acetat
- Der er ikke signifikant forskel på forholdet $\mu_{H\ NO2\ (1)} / \mu_{H\ NO3}$ for modellen fittet til batchforsøg og forsøg med pilotkloakken, hverken når der sammenlignes mellem samme substrattyper eller når substrattyper pooles. Dette indikerer stærkt, at der ikke

er væsentlig forskel på biomassens præferencer for nitrat og nitrit i trin 1, i hhv. vandfase og biofilm

Det tages som værende vist at der på et procesmæssigt niveau, med de øvrige tilnærmelser modelkonceptet indeholder, ikke er signifikant forskel på hvordan biomassen opfører sig i vandfasen og biofilmen, og at modelkonceptet som sådan er verificeret.

Ud fra hvad forsøgene indikerer, er foreslået en forsimpeling af procesbeskrivelsen, mht. vækst- og maintenancerater (vist i Boks 8):

- Vækstraten (μ_{HNOX}) er ens i trin 1 og trin 2, og nitritreduktionsraten i trin1 er nedsat i forhold til nitratreduktionsraten med faktoren ω
- Maintenanceraten udgør en fast, mindre brøkdel af vækstraten, og beskrives ved faktoren ε ganget med vækstraten

ω kan i praksis sættes til ca. 0.1 – 0.8, og ε kan i praksis sættes til 0.05 – 0.15.

Et eksempel på en konkret vurdering gennem stokastisk modellering med det samlede modelkoncept med den forsimplede procesbeskrivelse blev opstillet. Eksemplet viste at parametervariabiliteten fundet i laboratoriet, tilsyneladende har langt større indflydelse på resultatet end en empirisk temperaturkorrektion kombineret med målte kloaktemperaturer.

Nomenklaturliste

Opløste fraktioner

S	Koncentration af opløst stof i vandfasen [g m^{-3}]
C	Koncentration af opløst stof i biofilmmatricen [g m^{-3}]
S_S / C_S	Letomsætteligt stof [g COD m^{-3}]
S_{NO3} / C_{NO3}	Nitrat [g N m^{-3}]
S_{NO2} / C_{NO2}	Nitrit [g N m^{-3}]
S_{NOX} / C_{NOX}	Summen af nitrat og nitrit [g N m^{-3}]
NO_X^-	Benævnelse af stof - summen af nitrat og nitrit hvis begge er til stede, ellers blot nitrit [-]
S_E	En vilkårlig elektronacceptor [g m^{-3}]
S_O	ilt [$\text{g O}_2 \text{ m}^{-3}$]

Partikulære fraktioner

X_{S1}	Let hydrolyserbart stof [g COD m^{-3}]
X_{S2}	Svært hydrolyserbart stof [g COD m^{-3}]
X_B	Vilkårlig biomasse [g COD m^{-3}]
X_{BN}	Anoxisk, heterotrof biomasse i vandfasen [g COD m^{-3}]
X_{BNF}	Anoxisk, heterotrof biomasse i biofilmmatrice [g COD m^{-3}]
X_{SF}	Hydrolyserbart stof i biofilmmatrice (EPS) [g COD m^{-2}]

Støkiometri, kinetik og rater

$K_{NO3(1)}$	Halvmætningskonstant for nitrat, trin 1 [g N m^{-3}]
$K_{NO3(2)}$	”tænd/sluk” konstant der styrer overgangen mellem trin 1 og 2 mht. nitritreduktionsraten – tænder først for $\mu_{HNO2(2)}$ når nitrat er opbrugt [g N m^{-3}]
$K_{NO2(1)}$	Halvmætningskonstant for nitrit, trin 1 [g N m^{-3}]
$K_{NO2(2)}$	Halvmætningskonstant for nitrit, trin 2 [g N m^{-3}]
K_S	Halvmætningskonstant for S_S [g COD m^{-3}]
K_{X1}	Halvmætningskonstant for hydrolyse, fraktion 1 [$\text{g COD}(X_S) \text{ g COD}(X_B)^{-1}$]
K_{X2}	Halvmætningskonstant for hydrolyse, fraktion 2 [$\text{g COD}(X_S) \text{ g COD}(X_B)^{-1}$]
k_{h1}	Ratekonstant for hydrolyse, fraktion 1 [$\text{g COD}(X_S) \text{ g COD}(X_B)^{-1} \text{ d}^{-1}$]
k_{h2}	Ratekonstant for hydrolyse, fraktion 2 [$\text{g COD}(X_S) \text{ g COD}(X_B)^{-1} \text{ d}^{-1}$]
k_{hF}	Ratekonstant for hydrolyse, af EPS i biofilm [$\text{g COD}(X_{SF}) \text{ g COD}(X_{BNF})^{-1} \text{ d}^{-1}$]
μ_{HNO3}	Væksthastighed af anoxiske heterotrofer på nitrat [d^{-1}]
$\mu_{HNO2(1)}$	Væksthastighed af anoxiske heterotrofer på nitrit, trin1 [d^{-1}]
$\mu_{HNO2(2)}$	Væksthastighed af anoxiske heterotrofer på nitrit, trin 2 [d^{-1}]
μ_{HN}	Væksthastighed af anoxiske heterotrofer ud fra NUR [d^{-1}]
μ_H	Væksthastighed af vilkårlig biomasse med vilkårlig elektronacceptor [d^{-1}]
μ_{HNOX}	Væksthastighed af anoxiske heterotrofer på nitrat eller nitrit [d^{-1}]
ω	Faktor der udtrykker forholdet mellem nitrat og nitritreduktionsraten i trin 1 [-]
q_{mNO3}	Rate for maintenance/ endogen metabolisme på nitrat [d^{-1}]
$q_{mNO2(1)}$	Rate for maintenance / endogen metabolisme på nitrit, trin 1 [d^{-1}]
$q_{mNO2(2)}$	Rate for maintenance / endogen metabolisme på nitrit, trin 2 [d^{-1}]
q_{mN}	Rate for maintenance / endogen metabolisme ud fra NUR [d^{-1}]
q_m	Rate for maintenance / endogen metabolisme af vilkårlig biomasse med vilkårlig elektronacceptor [d^{-1}]
ε	Faktor der udtrykker forholdet mellem maintenancerate/væksthastighed [-]

Y_{HN}	Anoxisk Udbyttekoefficient [$\text{g COD}(X_{BN}) \text{ g COD}(S_S)^{-1}$ eller $\text{mol e}(X_{BN}) \text{ mol e}(S_S)^{-1}$]
Y_H	Vilkårlig udbyttekoefficient [$\text{g COD}(X_B) \text{ g COD}(S_S)^{-1}$ eller $\text{mol e}(X_B) \text{ mol e}(S_S)^{-1}$]
r_{NO3}	Nitratoptagelsesrate [$\text{g N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$]
$r_{NO2(1)}$	Nitritoptagelsesrate, trin 1 [$\text{g N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$]
$r_{NO2(2)}$	Nitritoptagelsesrate, trin 2 [$\text{g N m}^{-3} \text{ d}^{-1}$]
$r_{NO3(BF)}$	Biofilmens overfladeoptagelsesrate af nitrat [$\text{g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$]
r_g	Geniltningsrate [$\text{g O}_2 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$]
NUR	"Nitrogen Uptake Rate", samlet anoxisk elektronoverførselsrate [$\text{mol e m}^{-3} \text{ d}^{-1}$]
r_E	Optagelsesrate af vilkårlig elektronacceptor [$\text{g m}^{-3} \text{ d}^{-1}$]

Transport i biofilm

$C_{i,j}$	Koncentration i boks i til tiden j [g m^{-3}]
i	Heltal, boksnummer [1 ... n]
j	Heltal, tidsskridt [1 ... m]
J	Diffusionsflux [$\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$]
D	Vilkårlig diffusionskoefficient [$\text{m}^2 \text{ d}^{-1}$]
D_{BF}	Diffusionskoefficient for opløst stof i biofilmen [$\text{m}^2 \text{ d}^{-1}$]
D_V	Diffusionskoefficient i vand [$\text{m}^2 \text{ d}^{-1}$]
D_{NO2}	Diffusionskoefficient for nitrat i vand [$\text{m}^2 \text{ d}^{-1}$]
D_{NO3}	Diffusionskoefficient for nitrit i vand [$\text{m}^2 \text{ d}^{-1}$]
D_{N2}	Diffusionskoefficient for N_2 i vand [$\text{m}^2 \text{ d}^{-1}$]
D_{Ss}	Diffusionskoefficient for S_s i vand [$\text{m}^2 \text{ d}^{-1}$]
f_D	Reduktionsfaktor til omregning fra diffusionskoefficient i vand til Diffusionskoefficient i biofilm [-]
x	Sted [m]
a_{fi}	Overfladeareal af boksgrænse i [m^2]
$J_{i,j}$	Flux over boksgrænse i til tiden j [$\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$]
ΔV_i	Volumen af boks i [m^3]
L	En vilkårlig længde af et rørstykke [m]
$C_{i,j}$	Koncentration i boks i til tiden j [g m^{-3}]
O_i	Omkreds (Fugtet perimeter) for boksgrænse i [m]
a_i	Tværsnitsareal mellem boksgrænse i og $i+1$ [m^2]
r_i	radius ud til boksgrænse i [m]
Δr	Stedskridt i radius [m]
V_v	Volumen af vandfasen [m^3]
a	Bestrømmet tværsnitsareal i rør [m^2]

Hydrauliske parametre

a	Bestrømmet tværsnitsareal [d^{-1}]
P	Fugtet perimeter [m]
r	Rørradius [m]
t_h	Opholdstid [s/h/d]
τ_0	Vægforskydningsspænding [N m^{-2}]
f	Friktionstal [-]
v	Vandhastighed [m s^{-1}]
R	Hydraulisk radius [m]
ν	Kinematisk viskositet [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]
k	Vægruhed [m]
Re	Reynolds tal [-]

Andre parametre

T	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
t	tid [d], [h]
Q	Flow [L min^{-1}]
α	Temperaturkorrektion for procesrater i biofilm og vandfase [-]
ρ	Vands densitet [kg m^{-3}]
ρ_{BF}	Biofilmsdensitet [kg TS m^{-3}]
V	Volumen af rør [m^3]
A_{BF}	Overfladeareal af biofilm på indersiden af rør [m^2]
V_{BF}	Volumen af biofilm [m^3]
L_{BF}	Biofilmtykkelse [m]
l	Længden af aflageligt rørstykke (1 m) [m]
d	Rørdiameter [m]
m_{BF}	Masse af våd biofilm [kg]
m_{TS}	Masse af SS eller VSS i biofilmprøve [kg]
NUR_V	NUR til vækst [$\text{mol e m}^{-3} \text{d}^{-1}$]
NUR_m	NUR til maintenance [$\text{mol e m}^{-3} \text{d}^{-1}$]
NUR_0	NUR til starttidspunktet [$\text{mol e m}^{-3} \text{d}^{-1}$]
NUR_{max}	Maksimal NUR under ubegrænset [$\text{mol e m}^{-3} \text{d}^{-1}$]
ΔS_S	Mængden af tilsat substrat (substratadditionsprincippet) [$\text{mol e m}^{-3} \text{d}^{-1}$]
ΔS_{NV}	Mængden af substrat/elektronacceptor forbrugt til vækst (substratadditionsprincippet) [$\text{mol e m}^{-3} \text{d}^{-1}$]
ΔS_{Nm}	Mængden af substrat/elektronacceptor forbrugt til maintenance (substratadditions – princippet) [$\text{mol e m}^{-3} \text{d}^{-1}$]
S_{Om}	ilt's mætningskoncentration [$\text{g O}_2 \text{m}^{-3}$]
$K_L a$	Geniltningskonstanten [d^{-1}]
β	Korrektionsfaktor for ilt's mætningskoncentration i spildevand [-]

Kildeliste

[Abdul-Talib, 2002]

”In sewer processes: Transformation of organic matter under anoxic conditions”

Suhaimi Bin Abdul Talib

Ph. D., University of technology Malaysia

2002

[Bentzen et Al, 1995]

“Controlled dosing of nitrate for prevention of H_2S in a sewer network and the effects on the subsequent treatment processes”

G. Bentzen, A. T. Smith, D. Bennet, N. J. Webster, F. Reinholt, E. Sletholt, J. Hobson

Artikel, Wat. Sci. Tech. Vol 31, No 7, pp 293 – 302

1995

[Brorsen et Al., 2002]

”Hydraulik”

Michael Brorsen og Torben Larsen

Aalborg Universitet

2002

[Fan et Al, 1990]

“Diffusion of Phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube three-phase bioreactor”

L.-S. Fan, R. Levy-Ramos, K. D. Wisecarver, B. J. Zehner

Biotechnology and bioengineering 35, 279 – 286

1990

[Henze et al., 2002]

“Wastewater treatment, chemical and biological processes”

Mogens Henze, Poul Harremoës, Jes la Cour Jansen og Eric Arvin

Springer

2002

[Horn et al., 2005]

”Transport of oxygen, sodium chloride and sodium nitrate in biofilms”

Harald Horn, Eberhard Morgenroth

Chemical engineering science 61 (2006) 1347 – 1356

2005

[Hvitved-Jacobsen, 2002]

“Sewer processes, microbial and chemical process engineering of sewer networks”

Thorkild Hvitved-Jacobsen

CRC Press LLC

2002

[Hvitved-Jacobsen et Al, 2005]

”Experimental procedures and concepts for characterization of anoxic transformations of wastewater i sewers”

Thorkild Hvitved-Jacobsen, Jes Vollertsen, Weixiao Yang

Artikel, Water Research

2005

[Kloakforsyningen, 2004]

”Grønt Regnskab for kloakforsyningen”

forsyningsvirksomhederne Aalborg kommune, vedlagt på CD Bilag

2004

[Landscentret HP, 2005]

”Ny fodermiddeltabel til svin”

Landscentret, landbrugsinfo

[http://www.lr.dk/svin/diverse/sv_fodermiddeltabel_052005.htm], vedlagt på CD-Bilag

2005

[Lide et al., 2006]

”Handbook of chemistry and physics, 87th edition 2006 - 2007 ”

David R. Lide, Grace Baysinger, Lev I. Berger, Robert N. Goldberg, Henry V. Kehiaian, Kozo Kuchitsu, Gerd Rosenblatt, Dana L. Roth, Daniel Zwillinger m.fl.

CRC Press

2006

[Nielsen, 2006]

”Ammonium i aerobe gravitationsledninger – assimilering og mineralisering”

Rune Bach Nielsen

9. semester projektrapport, Aalborg universitet

2006

[PH-Konsult, 2001]

”Nye tal pr. 2001”

PH-Konsult

”DANSKvand”

2001

[Tempest et Al., 1984]

”The status of Y_{ATP} and maintenance energi as biologically interpretable phenomena”

David W. Tempest, Oense M. Neijssel

Ann. Rev. Microbiol., Laboratory of mikrobiologi, University of Amsterdam

1984

[Unisense HP, 2006]

”NO_x⁻ biosensors user’s manual”

www.unisense.dk, vedlagt på CD bilag

[Yang, 2005]

”Nitrogen and carbon transformations under anoxic conditions in sewers”

Weixiao Yang

Ph.D., Aalborg Universitet

2005

[Yongsiri et. al, 2004]

”Air-Water transfer of hydrogen sulfide: An aproach for aplikation in sewer networks”

Chaturong Yongsiri, Jes Vollertsen, Michael Rasmussen, Thorkild Hvitved-Jacobsen

Artikel, Water Environment Research, Volume 76, No. 1

2004

Udtalelser

AHN

Asbjørn Haaning Nielsen

Assistent Professor, Afdeling for miljøteknik, Aalborg Universitet

JV

Jes Vollertsen

Associate Professor, Afdeling for miljøteknik, Aalborg Universitet

PHN

Per Halkær Nielsen

Professor, Afdeling for miljøteknik, Aalborg Universitet

Appendiks A

A. Overvejelser mht. vægforskydningsspænding, opholdstid og geniltning i pilotkloak

Nedenfor gennemgås hvordan vægforskydningsspændingen(τ_0) beregnes. Desuden foretages nogle helt basale men ret vigtige vurderinger, mht. opholdstid i rørene og reservoiret.

A.1. Vægforskydningsspænding (τ_0)

Vægforskydningsspændingen(τ_0), er et mål for kraftpåvirkningen mellem den strømmende vandfase og biofilmen på indersiden af pilotkloakken. τ_0 er givet ved ligning (0.1) [Brorsen et Al., 2002].

$$\tau_0 = f \cdot 0.5 \cdot \rho \cdot v^2 \quad (0.1)$$

Hvor

τ_0	Vægforskydningsspænding [N m^{-2}]
f	Friktionstal [-]
ρ	Vands densitet [kg m^{-3}]
v	Vandhastighed [m s^{-1}]

I forbindelse med beregninger på spildevand, sættes densiteten(ρ) ofte lidt højere end 1000 kg m^{-3} , pga. det ekstra indhold af opløste og partikulære stoffer. [Linde et al., 2002] anbefaler en værdi på 1001.5 kg m^{-3} , gældende ved 10° C . Forsøgene udføres dog ved ca. 25° C , og ifølge [Brorsen et Al., 2002] falder vands densitet når temperaturen stiger, da vandet udvider sig, således at densiteten ved 25° C for rent vand er 997 kg m^{-3} . Der gøres ikke yderligere overvejelser, eller forsøg på at estimere noget ud fra de to tal, for at undgå begrebsforvirring, og densiteten sættes blot til 1000 kg m^{-3} .

Måden hvorpå friktionstallet(f) skal beregnes, afhænger af om strømningen er laminær eller turbulent. Dette kan afgøres ved at beregne Reynolds tal, ved ligning (0.2) [Brorsen et Al., 2002]. Målinger har vist, at strømningen er turbulent når $\text{Re} > 750$ – for vandhastigheden 50 cm s^{-1} var Re 1665 for røropstillingen.

$$\text{Re} = \frac{v \cdot R}{\nu} \quad (0.2)$$

Hvor

R	Hydraulisk radius [m]
ν	Kinematisk viskositet [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]

Hydraulisk radius (R) er $\frac{D}{4}$ for fuldtløbende rør. Kinematisk viskositet(ν) ændrer sig med temperaturen og er givetvis også ændret i spildevand i forhold til i rent vand. I [Linde et al., 2002] anvendes dog kinematiske viskositeter for rent vand i beregninger på spildevand. Ved 25 ° C er ν ca. $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ for rent vand, [Brorsen et Al., 2002].

For turbulente strømninger findes kun empiriske udtryk til beregning af friktionstallet (f), ligning (0.1). Et af de mest anvendte er Colebrook-Whites formel [Brorsen et Al., 2002], ligning (0.3), hvor f kan findes ved iteration.

$$\sqrt{\frac{2}{f}} = 6.4 - 2.45 \cdot \ln \left(\frac{k}{R} + \frac{4.7}{\text{Re} \cdot \sqrt{f}} \right) \quad (0.3)$$

Hvor

k	Vægruhed [m]
Re	Reynolds tal [-]

Friktionstallet, er et udtryk for gnidningsmodstanden mellem væsken og væggen. Det ses af ligning (0.2) og (0.3) at friktionstallet, fornuftigt nok, afhænger af hvor tyktflydende væsken er, samt nogle rent hydrauliske parametre der beskriver strømningsforholdene, samt vægruheden(k), der siger noget om hvor god kontakt der er mellem væsken og væggen. Det største problem i beregningen af τ_0 , er at vurdere en rimelig værdi for k , der gerne skulle svare til ruheden for biofilm.

Inden for afløbsteknikken anvendes i forbindelse med praktiske beregninger, typisk driftsruheder, og ikke ruheder for de materialer rørene er lavet af - svarende til, at indersiden er belagt med biofilm og sedimenter, samt at diverse rørsamlinger m.m., skaber ekstra modstand. I mange lande anvendes driftsruheder i intervallet 1 – 1.5 mm uafhængigt af rørtype [Linde et al., 2002]. I Danmark er det dog praksis at anvende lavere driftsruhed for plastledninger, end for betonledninger, og at lade valget af ruhed variere med vandhastigheden i ledningen, Tabel A.1. Man har formodentligt konstateret, at vandhastigheden har betydning for type og ruhed af de belægninger der dannes i rørene.

Tabel A.1 Danske standarder for driftsruhed [mm] i beton og plastledninger [PH-Konsult, 2001]

Vandhastighed	$V < 1 \text{ m s}^{-1}$	$V > 1 \text{ m s}^{-1}$
Plast	1.5	0.6
Beton	3	1.5

Ruhedheden (k) sættes til 1 mm, da det er den værdi Yang har anvendt, og det er de værdier Yang beregner for τ_0 der skal sammenlignes med [Yang, 2005]. Valget virker dog fornuftigt nok i forhold til Tabel A.1. Vandhastigheden i pilotkloakken er lavere end 1 m s^{-1} - på den anden side er der ingen sedimentaflejringer, men der er dog bøjninger der kunne tænkes at forårsage enkelttab. Bidraget fra enkelttab er forhåbentligt så lavt, ruheden på 1 mm holder.

Biofilmtykkelsen blev målt til 3.34 mm, og rørdiameteren i pilotkloakken er 20 mm – dvs. der regnes med en rørdiameter på 13.32 mm. Ud fra de nævnte antagelser, samt vandhastigheden på 50 cm s^{-1} , kan τ_0 nu beregnes til 2.95 N m^{-2} , se *Forskydningsspænding.xls*.

A.2. Overvejelser mht. opholdstid i rør og reservoir

Opholdstiden i rørene skal være så kort, at koncentrationsforskellen mellem indløb og udløb er så lille, at pilotkloakken tilnærmelsesvis kan regnes fuldt opblandet. Biofilmens optagelsesrate af nitrat blev vurderet i et forforsøg til ca. $7 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, mellem ca. 10 og 20 g N m^{-2} , med rigelig substrat (melasse) til rådighed. Kun reservoirkapaciteten blev skiftet, hvorfor en del af optagelsen også stammer fra vandfaseaktivitet. Vurderingen er som sagt også foretaget ved en relativt høj nitratkoncentration, og meget god substrattilgængelighed, hvorfor der er tale om en maksimal optagelsesrate – i de øvrige forsøg hvor hele vandfasen blev skiftet, er generelt fundet lidt lavere optagelsesrater.

Det beregnes hvor meget nitratkoncentrationen falder (ΔS_{NO_3}) i løbet af opholdstiden (t_h), med vandhastigheden (v) 50 cm s^{-1} , gennem 45 m rør (L), Boks 1. Rørene har radius (r) 0.666 cm – (De rene rør har radius 1 cm, men der vokser 3.34 mm biofilm på dem), samt indre overfladeareal A_{BF} og volumen V . Biofilmen har optagelsesraten af nitrat $r_{NO_3(BF)}$ på $7 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

$$t_h = \frac{L}{v} = \frac{45 \text{ m}}{0.5 \text{ m s}^{-1}} = 90 \text{ s}$$

$$\Delta S_{NO_3} = \frac{r_{NO_3(BF)} A_{BF}}{V} t_h = \frac{r_{NO_3(BF)} 2\pi r L}{\pi r^2 L} t_h = \frac{2 r_{NO_3(BF)}}{r} t_h = \frac{2 \cdot 7 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}}{0.0067 \text{ m} \cdot 24 \text{ h d}^{-1} \cdot 3600 \text{ s h}^{-1}} 90 \text{ s} = 2.18 \text{ g N m}^{-3}$$

Boks 1

Dvs. den maksimale koncentrationsændring er ca. 2 g N m^{-3} . Dette må accepteres, da hovedparten af omsætningen, alt andet lige finder sted i rørene, pga. det høje overflade/volumen forhold.

$r_{NO_3 (BF)}$ stemmer godt nok overens med Yangs resultater, men det er dog ikke til at sige om biofilmen eventuelt blev dyrket på en anden måde, og eventuelt med en anden substratbelastning – Yangs biofilm var i øvrigt væsentligt tyndere (ca. 0.4 mm). [Yang, 2005]

$r_{NO_3 (BF)}$ blev i forforsøget målt ved at måle koncentrationsændringen i reservoiret, og det blev overvejet, om dette eventuelt kunne ”snyde lidt”. Reservoirkapaciteten er 20 L, og flowet er kun 4.8 L min^{-1} – det blev overvejet om reservoiret måske i virkeligheden fungerer som en buffertank, og at koncentrationsændringen fra indløb til udløb måske i virkeligheden er langt større ($r_{NO_3 (BF)}$ større end antaget). Spørgsmålet er: er det rimeligt at et flow på 4.8 L min^{-1} (Q), hvori ΔS_{NO_3} kun er $2 \text{ g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, påvirker en tank på 20 L, til den koncentrationsændring der måles?. Dette kontrolleres ved at opstille en massebalance for reservoiret $\left(\frac{\Delta S_{NO_3}}{\Delta t_{res}}\right)$, under antagelse af at al omsætningen finder sted i rørene og sammenligne med den koncentrationsændring, der blev målt i reservoiret under forforsøget $\left(\frac{\Delta S_{NO_3}}{\Delta t_{målt}}\right)$. $S_{NO_3 (1)}$ er koncentrationen i indløbet (reservoir), og $S_{NO_3 (2)}$ er koncentrationen i udløbet, og V er reservoirets volumen. Den nødvendige ΔS_{NO_3} fra indløb(reservoir) til udløb beregnes, Boks 2.

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta S_{NO_3}}{\Delta t_{målt}} &= -0.43 \text{ g N m}^{-3} \text{ min}^{-1} \\
 \frac{\Delta S_{NO_3}}{\Delta t_{res}} &= \frac{QS_{NO_3(2)} - QS_{NO_3(1)}}{V} = \frac{Q(S_{NO_3(1)} + \Delta S_{NO_3}) - QS_{NO_3(1)}}{V} \\
 &= \frac{Q(\cancel{S_{NO_3(1)}} + \Delta S_{NO_3} - \cancel{S_{NO_3(1)}})}{V} = \frac{\Delta S_{NO_3} Q}{V} \\
 \frac{\Delta S_{NO_3}}{\Delta t_{målt}} &= \frac{\Delta S_{NO_3}}{\Delta t_{res}} \\
 \Downarrow \\
 \frac{\Delta S_{NO_3}}{\Delta t_{målt}} &= \frac{\Delta S_{NO_3} Q}{V} \\
 \Downarrow \\
 \Delta S_{NO_3} &= \frac{V \frac{\Delta S_{NO_3}}{\Delta t_{målt}}}{Q} = \frac{20 \cancel{\text{L}} (-0.43 \text{ g N m}^{-3} \cancel{\text{min}^{-1}})}{4.8 \cancel{\text{L min}^{-1}}} = 1.8 \text{ g N m}^{-3}
 \end{aligned}$$

Boks 2

Ifølge Boks 2 fås faktisk en lavere værdi for ΔS_{NO_3} , end i Boks 1 hvorfor pilotkloakken erklæres for fuldt opblandet.

A.3. Geniltning med vandspejl i reservoir

Det ønskes at undersøge ved beregning, om geniltningen med vandspejlet i pilotkloakken er negligabel.

Geniltningsraten, eller fluxen af ilt, er proportional med forskellen mellem den faktiske koncentration og mætningskoncentrationen af ilt i vandfasen, ligning (0.4). [Hvitved-Jacobsen, 2002]

$$r_g = K_L a \cdot (S_{om} - S_o) \quad (0.4)$$

Hvor

r_g	Geniltningsrate [g O ₂ m ⁻³ d ⁻¹]
S_{om}	Mætningskoncentration af ilt [g O ₂ m ⁻³]
S_o	Faktisk iltkoncentration [g O ₂ m ⁻³]
$K_L a$	Geniltningskonstanten [d ⁻¹]

Mætningskoncentrationen for ilt (S_{om}), findes af ligning (0.5) [Hvitved-Jacobsen, 2002]

$$S_{om} = \beta \cdot (14.652 - 0.41022 \cdot T + 0.00799 \cdot T^2 - 0.0000773 \cdot T^3) \quad (0.5)$$

Hvor

T	Temperatur [° C]
β	Korrektionsfaktor [-]

korrektionsfaktoren (β), udtrykker at iltopløseligheden er en faktor lavere i spildevand i forhold til i rent vand, pga. indholdet af opløste stoffer. β varierer typisk mellem 0.8 – 0.95 [Hvitved-Jacobsen, 2002].

Beregning af geniltning

Der opstår et problem mht. at estimere $K_L a$ i ligning (0.4), hvorfor beregningen bliver temmeligt usikker. $K_L a$ vurderes dog reelt at være meget lav: Grundet gasdannelse i reaktoren (nitrogen, CO₂) er vandspejlet dækket af et tæt flydelag af skum, hvilket formodes at være en effektiv barriere for udveksling. Desuden er vandspejlet kun 25 x 25 cm i forhold til et reaktorvolumen på 26 L.

I [Yongsiri et. al, 2004] er $K_L a$ målt i batchforsøg, i en ren vandfase, i et kammer med overflade/volumenforhold mellem vandspejl og vandfase på $4.5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. $K_L a$ blev målt ved 20°C , ved forskellige turbulensniveauer (Froudes tal), og lå i intervallet ca. $10 - 60 \text{ d}^{-1}$. Froudes tal lå i intervallet ca. $0.05 - 0.25$.

Froudes tal er givet ved ligning (0.6)

$$Fr = \frac{u}{(gd_m)^{0.5}} \quad (0.6)$$

Ligning (0.6) blev i [Yongsiri et. al, 2004] anvendt til at beregne til beregne froudes tal i kammeret, idet u er middelvandhastigheden [m s^{-1}] der blev målt med laser, og d_m er hydraulisk middeldybde [m]. d_m er i en delfyldt kloakledning defineret som bestrømmet tværsnitsareal divideret med vandspejlsbredden – dvs. for pilotkloakken beregnes d_m som reaktorvolumen divideret med arealet af vandspejlet, og d_m fås til 0.42 m .

Middelvandhastigheden i reservoiret blev ikke målt, men vurderes at have været lav – impelleren er kun ca. $1 \times 5 \text{ cm}$, og placeret i den nederste halvdel af reservoiret. Ud fra hvad der blev observeret under forsøg vurderes, at middelvandhastigheden har været ca. 5 cm s^{-1} , men i beregningen antages 10 cm s^{-1} . Froudes tal kan nu beregnes til 0.05 ved ligning (0.6). Ud fra hvad der i [Yongsiri et. al, 2004] blev målt ved tilsvarende froudes tal, sættes $K_L a$ derfor til 10 d^{-1} .

Samtlige forsøg med pilotkloakken blev udført ved 25°C . Hvis T sættes til 25°C , og β til 0.875 (gennemsnit af 0.8 og 0.95), fås S_{om} til $7 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$ af ligning (0.5).

Geniltningsraten(r_g) beregnes i $(\text{mol e}) \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, Boks 3. Iltkoncentrationen(S_o) i reservoiret er altid $0 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}$.

$r_g = K_L a (S_{om} - S_o) = 10 \text{ d}^{-1} (7 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3} - 0 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3}) = 70 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ $\Updownarrow$ $r_g = \frac{70 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}}{8.0 \text{ g O}_2 (\text{mol e})^{-1}} = 8.75 (\text{mol e}) \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$
--

Boks 3

Diskussion af geniltning

Den mængde ilt der diffunderer ned i reservoiret bliver naturligvis forbrugt af biomassen frem for alle andre elektronacceptorer - en del af biomassen og den samlede aktivitet i pilotkloakken er derfor aerob. Dette introducerer en fejl, når en anoxisk rate måles i pilotkloakken, og relateres til biomassekoncentrationer der er bestemt under 100 % iltfrie forhold (med gennembobling af nitrogen).

Total NUR for pilotkloakken der måles under forsøg (biofilm og vandfase) er typisk ca. 175 (mol e) m⁻³ d⁻¹. Hvis den aerobe aktivitet er 8.75 (mol e) m⁻³ d⁻¹, svarende til den beregnede geniltningsrate, udgør den aerobe aktivitet derfor kun ca. 5 % af den anoxiske. Dette må dog anses for at være en maksimal aerob aktivitet, da beregningen af geniltningsraten er baseret på en antagelse om frit vandspejl, og højere middelvandhastighed end vurderet.

Appendiks B

B. Substratblanding til opdyrkning af biofilm

Substratblandingen skal blandes så der er et passende forhold mellem melasse, kaliumnitrat og mikronæringsstoffer. Nitrat indeholder $2.8 \frac{g N}{mole}$ hvis det nedbrydes helt til frit kvælstof,

og der omregnes mellem COD og mol-e med faktoren $8 \frac{g COD}{mole}$, se evt. afsnit 4.1.1. Der

regnes på forbruget af nitrat (ΔS_{NO_3}) og melasse (ΔS_S) under dannelsen af 1 mol-e biomasse (ΔX_B), idet der ses bort fra maintenance, Boks 4.

Dannelse af 1 mol-e biomasse

$$\Delta S_S = \frac{\Delta X_B}{Y_{HN}} = \frac{1 \cancel{mole}}{0.5} 8 g COD \cancel{mole^{-1}} = 16 g COD$$

$$\Delta S_{NO_3} = \Delta X_B \frac{1 - Y_{HN}}{Y_{HN}} = 1 \cancel{mole} \frac{1 - 0.5}{0.5} 2.8 g N \cancel{mole^{-1}} = 2.8 g N$$

Boks 4

Der regnes med et COD-indhold i melassen på $700 \text{ mg COD g TS}^{-1}$, og TS for den anvendte melasse blev målt til 71 %. Molarmassen for KNO_3 er 101 g mol^{-1} og 14 g mol^{-1} for N. Blandingsforholdet for våd melasse og KNO_3 beregnes, Boks 5.

Blandingsforhold mellem våd melasse og KNO_3

$$\Delta S_S = \frac{16 g COD}{0.7 g COD g TS^{-1}} \frac{1}{0.7 g TS g melasse^{-1}} = 33 g melasse$$

$$\Delta S_{NO_3} = 2.8 g N \frac{1}{14 g N mol^{-1}} 101 g KNO_3 mol^{-1} = 20 g KNO_3$$

Boks 5

Øvrige næringsstoffer tilsættes i form af en næringsblanding til stueplanter (Substral). Næringsblandingen indeholder ud over ammonium og fosfat en hel række øvrige mikronæringsstoffer (Bor, jern, zink mm.). I [Nielsen et al., 2005] blev kvælstofindholdet i aerob spildevandsbiomasse målt til ca. $0.08 \text{ g N g COD}^{-1}$. Derfor skal der til dannelsen af 1 mol e biomasse, eller 8 g COD biomasse tilsættes 0.64 g N ammonium. Ammoniumindholdet

(g N L⁻¹) er angivet på flasken med næringsblanding, og dette anvendes til at beregne hvor meget næringsblanding der skal tilsættes. Næringsblandingen indeholder også en del nitrat. Nitratindholdet blev dog målt med biosensors, så den mængde nitrat der blev tilsat med næringsblandingen kunne modregnes med den mængde KNO₃ der også blev tilsat.

I løbet af dyrkningsperioden blev regnet på hvor meget næringsblanding der i alt blev tilsat pilotkloakken mellem vandskift, i tilfælde af at nogle af mikronæringsstofferne eventuelt blev tilsat i en koncentration der måske var så høj, at det kunne være giftigt eller inhiberende. Der blev dog kun tilsat ca. halvt så meget som deklarationen anbefalede til stueplanter. Dette forhold formodes derfor at være i orden.