

Dambrugsteknologi - reduktion af kvælstof-udledning fra Modeldambrug

Undersøgelse af biofilterelementer, biofilterkinetik og forhold af betydning for nitrifikationen



DTU Aqua-rapport nr. 233-2011
Af Lars-Flemming Pedersen, Karin Suhr
og Per Bovbjerg Pedersen

Dambrugsteknologi – reduktion af kvælstofudledning fra Modeldambrug

Undersøgelse af biofilterelementer, biofilterkinetik og forhold af betydning for nitrifikationen

DTU Aqua-rapport nr. 233-2011

Lars-Flemming Pedersen, Karin Suhr og Per Bovbjerg Pedersen, DTU Aqua

Kenneth Janning, DHI har bidraget til rapporten

Danmark og EU investerer i bæredygtig akvakultur.

Projektet er støttet af Fødevareministeriet og EU.

Ministeriet for Fødevarer,
Landbrug og Fiskeri



Den
Europæiske
Fiskerifond

Indholdsfortegnelse

1. Baggrund	3
2. Nitrifikationsforsøg med BiofilmChip™ M i ferskvandsakvakulturanlæg.....	5
2.1 Indledning.....	5
2.2 Metoder	5
3. Opstart og kolonisering af biofilter med BiofilmChip	9
3.1 Metode.....	9
3.2 Resultater.....	9
3.3 Diskussion	12
4. Effekt af akutte ændringer i hydraulisk kvælstof belastning på AO og NO.....	13
4.1 Metode.....	13
4.2 Resultater.....	13
5. Betydning af alkalinitet for ammonium og nitrit oxidation.....	17
5.1 Metoder	17
5.2 Resultater.....	17
5.3 Forsøg med nitritomsætning og betydning af alkalinitet	21
6. Sammenligning af AOB og NOB omsætningsrater og forholdet mellem nitrit- og ammonium-koncentrationen	24
7. Konklusion – BiofilmChip™ i moving bed filter	32
8. Omsætning af ammonium med Biostyr®-medie.....	33
8.2 Forsøgsopstilling og forsøgsbetingelser.....	33
8.2 Omsætningsforsøg.....	35
8.3 Resultater og diskussion.....	39
8.4 Konklusion	40
9. Referencer.....	41

1. Baggrund

Dette projekt er støttet med midler fra Fødevareministeriet og EU gennem EFF-programmet – Den Europæiske Fiskerifond. Der takkes hermed for den tildelte støtte.

Med afsæt i resultaterne fra modeldambrugsprojektet og Master Management projektet har de danske dambrugere i de senere år gennemført massive investeringer i ny teknologi. Investeringerne er udmøntet i ombygning til modeldambrug type 1 og 3, og op mod halvdelen af den samlede produktion i dambrug er ændret fra ”klassisk” drift til en højere grad af recirkulering. Introduktionen og implementeringen af modeldambrugskonceptet har således været en succes.

Nogle kritiske indsatsområder resterer dog: (1) Optimering af anlæggenes evne til at fjerne kvælstof; (2) Håndteringen af slamproblematikken og (3) Optimering af vandkvaliteten.

Der er altså behov for at optimere indretningen af modeldambrug. Der foreligger et betydeligt erfaringsgrundlag, og den tættere kobling mellem erhvervet, udstyrs- og vidensleverandører giver en optimal platform for udvikling af næste generations modeldambrug.

I dette projekt har projektdeltagerne adresseret de samlede problemstillinger og muligheder for ny udvikling, og konsortiet bag projektet ”Dambrugsteknologi” indeholder de mest kompetente aktører i en fælles indsats.

Centralt for Modeldambrугenes videre udvikling, herunder deres muligheder for yderligere fodertildeling – eller deres produktionsmuligheder under en evt. ny regulering baseret på udledningsregulering – står evnen til at omsætte kvælstof.

Metoder til at reducere modeldambrугenes udledning af kvælstof er derfor en central arbejdsopgave (WP1) i det samlede projekt. Under titlen ”Reduktion af kvælstofudledning fra Modeldambrug” er indeholdt 3 arbejdsopgaver med hver sit fokus:

- WP1a ”Driftsoptimering: Udarbejde forslag til og teste nye driftsrutiner” fokuserer på optimering af nitrifikationen i eksisterende biofiltre og forhold som kan lede til driftsforstyrrelser, nedsat effektivitet og forringet vandkvalitet.
- WP1b ”Nitrifikation: Sammenligne forskellige biofiltres effektivitet” fokuserer på mulighederne for at forbedre effektiviteten af biofiltre gennem undersøgelse af specifikke biofilterelementer, biofilterkinetik og forhold af betydning for nitrifikation. Det er resultater fra WP 1b som her er afrapporteret.
- WP1c ”Denitrifikation: Gennemføre praktiske forsøg evt. med add-on løsninger” fokuserer på det sidste led i kvælstoffjernelsen, hvor nitrat dannet i nitrifikationsprocessen omdannes til frit kvælstof, som forureningsfrit kan afgasse.

Hvor kvælstoffjernelsen på modeldambrug mere eller mindre effektivt sker i laguner, er det undersøgt om omsætningen kan effektiviseres ved brug af dedikerede renseteknologier og forskellige driftsmæssige forhold omkring processen er belyst. Herunder hvorvidt slamhydrolyse helt eller delvist kan drive processen, og om det bliver nødvendigt at tilsætte en ekstern kulstofkilde.

2. Nitrifikationsforsøg med BiofilmChip™ M i ferskvandsakvakulturanlæg

2.1 Indledning

Formålet med denne undersøgelse var, at afprøve og undersøge potentialet af Anoxkaldnes BiofilmChip™ M som nitrificerende biofiltermedie i ferskvands akvakulturanlæg. Mediet har en karakteristisk udformning (flade, hullede skiver) med et højt specifik overflade/volumen forhold angivet til $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (Fig. 1). Elementerne benyttes til kvælstoffjernelse (nitrifikation og denitrifikation) i drikke- og spildevandsrensning, og i akvakultur, om end sidstnævnte ikke er tilstrækkeligt belyst.



Figur 2.1. AnoxKaldnes BiofilmChip™ M; ca. 160.000 styk/ m^3 med en beskyttet specifik overflade på $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

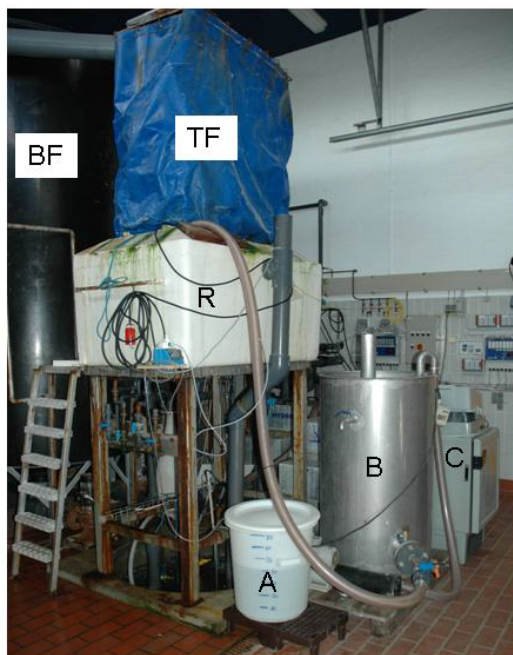
Mediets udformning og karaktertræk har umiddelbare fordele (kompakt, højt overflade:volumen forhold), mens risiko for tilstopning og begroning kunne være et problem der påvirkede omsætningsraten.

Undersøgelsen foregik ved Sektion for Akvakultur, DTU Aqua i Hirtshals for at sikre kontrollerede forsøgsbetingelser. Det var således formålet at undersøge omsætningskinetikken ved stigende N-belastning og om muligt undersøge hvordan filtret fungerede ved stigende organisk belastning.

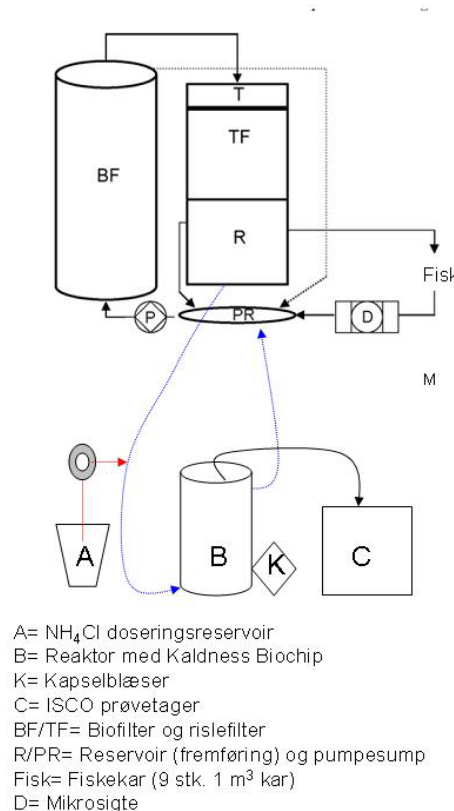
2.2 Metoder

Forsøgsopstillingen bestod af en separat reaktor med BiofilmChip bæreelementer. I foråret 2010 blev det koblet på et recirkuleret akvakulturforsøgsanlæg ved DTU Aqua i Hirtshals (Pedersen m.fl, 2007). Ifølge producenten fungerer mediet bedst ved lav organisk belastning, og derfor blev forsøget tilrettelagt således, at filtret indledningsvis modtog anlægsvand med lavt BI_5 ($< 2 \text{ mg O}_2/\text{L}$). Efter kolonisering og opnåelse af steady-state blev der lavet forsøg hvor enkelt-faktorer blev varieret samtidigt med, at omsætnings-kapaciteten af både ammonium og nitrit blev karakteriseret og kvantificeret i form af ensartede ammonium- og nitrit tilsætningsforsøg.

Reaktoren modtog vand fra en højdetank efter passage gennem up-flow biofilter/kontaktfilter og rislefilter, og det blev returneret til pumpesumpen. Da reaktoren med BiofilmChips ifølge producenten kan være følsom over for belastning med organisk materiale blev der i opstartperioden fodret minimalt (100 gram/dag). Supplerende ammonium blev tilført direkte til reaktoren via en doseringspumpe koblet til et NH_4Cl reservoir; ved at justere koncentrationen og doseringsmængden af NH_4Cl blev der etableret forskellige længerevarende N-belastningsniveauer. Vandets organiske stofindhold blev styret ved at ændre på indfodringsmængden.



Billede af forsøgsopstilling hvor reaktor med Biochip (B) er indskudt i eksisterende opstilling.



Figur 2.2. Foto og skitse af forsøgsopstilling med forsøgsreaktor.

Tabel 2.1. Pilot skala BiofilmChip™ M reaktor.

Reaktor dimensioner		Bemærkning
Reaktorvolumen	0,465 m ³	Effektiv volumen
Fyldningsgrad	50 %	0,232 m ³ tørre BiofilmChip™ M
Overflade:volume	1200 m ² /m ³	Ifølge producent
Samlet vandvolumen	0,395 m ³	Korrigeret for mediets fortrængning af vand
Overflade:volumen (ω)	705 m ⁻¹	Forhold mellem biofilteroverflade og vandvolumen
Flow	1,5 m ³ /t	Flow på 0,4 l/s (fra 0,3 til 0,5 l/s)
Hydraulisk opholdstid	16 min.	Ved flow på 0,4 l/s
Beluftning	m ³ /h	Beluftningsrør midt i reaktor tilsluttet kapselblæser

Reaktoren med BiofilmChip blev tilsluttet og koloniseret fra april 2010 og var i drift under forskellige betingelser frem til december 2010. I perioden blev der lavet en række undersøgelser af ammonium oxidation (AO) og nitritoxidation (NO) ved periodisk at afbryde vand- og substrattilførslen og lave tilsætningsforsøg i den ideelt opblandede lukkede beholder. På oversigtsfiguren (Fig. 6.4.) og tabellen nedenfor ses de væsentligste ændringer af forsøgsbetingelser.

Table 2.2. Oversigt over forsøgsbetingelser; se endvidere figur 4.2.

Fase	Periode 2010	Fiskebestand	Daglig fodring	Dosering (g NH ₄ Cl/d)	COD ^a	Temp. ^b	pH ^c
I	21/4 -7/6	10-15kg	100 g	75	6-10	18,5-19,5	7,7-8,0
II	8/6 - 5/9 ^d	10-15kg	100 g	375	6-10	19,5-20,5	7,7-8,0
III	6/9 - 20/10	50-75 kg	750 g	375	15-20	19,0-20,0	7,4-7,7
IV	21/10-10/11	75-90 kg	750 g	750	15-20	18,5-19,5	7,4-7,7
V	11/11-25/11	125-140 kg	1500 g	375	15-25	14,8-18,0	7,6-7,9
VI	26/11-2/12	140-150 kg	1500 g	750-1500	15-25	13,0-14,2	7,6-7,9

^aTotal COD i ikke filtrerede vandprøver

^bFra den 15/11 faldt vandtemperaturen 4 °C på en uge og forblev lav i resten af perioden som følge af andet anlægsarbejde.

^cAlkalinitetstab blev kompenseret ved kontinuerlig tilsætning af NaHCO₃, ca. 4 gram per tilsat gram NH₄Cl (dvs. i fase IV ca. 3 kg/dag).

^dDriftsvigt (defekt pumpe) den 20/6 medførte en akut NH₃ forgiftning

* BI₅ niveau var lavt og steg ikke nævneværdigt ved øget indfodring gennem Forsøgsperioden (BI₅ ≤ 4 mg O₂/l).

Følgende forsøg er afrapporteret i denne rapport:

1. Opstart og kolonisering af biofilter (AO / NO).
2. Akutte ændringer i hydraulisk kvælstof belastning.
3. Betydning af alkalinitet.
4. Sammenligning af AO og NO og nitrifikationskapacitet.

3. Opstart og kolonisering af biofilter med BiofilmChip

Formålet med dette forsøg var, at undersøge koloniseringsfasen ved biofilteropstart og fastlægge ammonium og nitrit omsætningskinetikken i perioden frem til ligevægt for begge nitrifikationsprocesser.

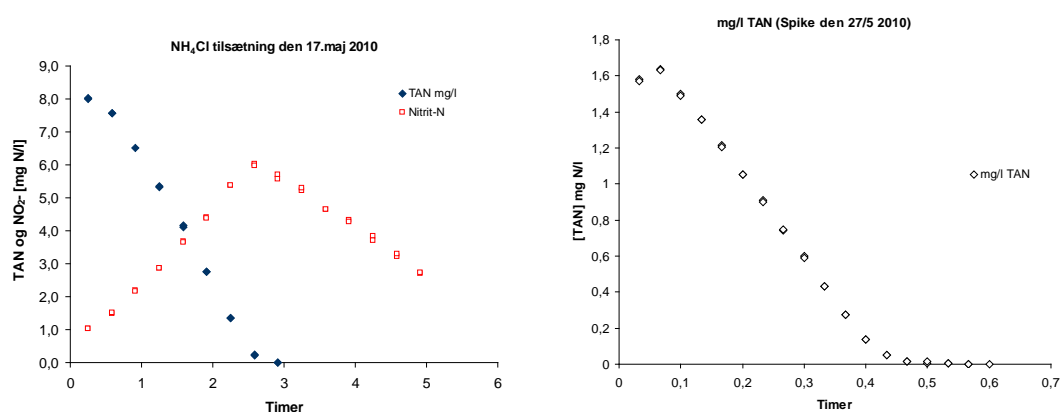
3.1 Metode

BiofilmChip reaktoren blev koblet på et recirkuleret anlæg med lav indfodring (Fig. 2). Der blev doseret ammonium kontinuerligt til reaktoren svarende til en konstant daglig tilførsel på 20 g N. Den hydrauliske overfladebelastning var således 70 mg TAN/m²/d (jf. tabel 2). Med regelmæssige intervaller blev reaktoren lukket (vand – og ammonium-tilførsel midlertidigt afbrudt) og en kendt mængde NH₄Cl eller NaNO₂ blev tilsat med efterfølgende prøveudtagninger til bestemmelse af omsætningsrater.

Forsøgsbetingelser ved disse forsøg var med iltniveauer > 90 % mætning, pH før tilsætning omkring 7,8 og vandtemperatur fra 19-19,5 °C, COD < 10 mg O₂/l.

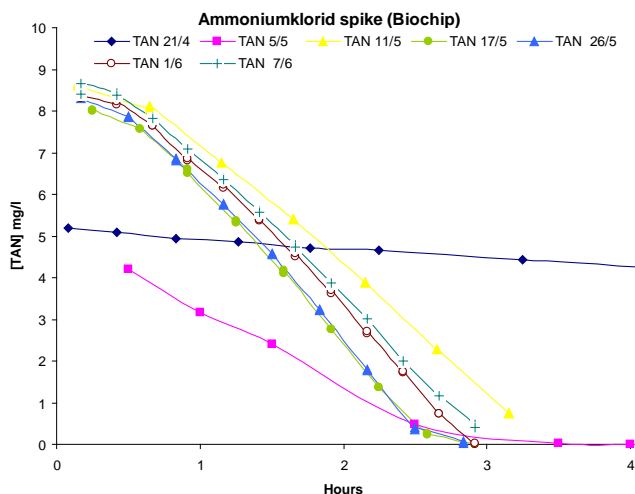
3.2 Resultater

Figur 3.1. viser rådata fra et af de ugentlige forsøg hvor reaktoren blev lukket og der blev tilsat en kendt mængde ammonium eller nitrit.



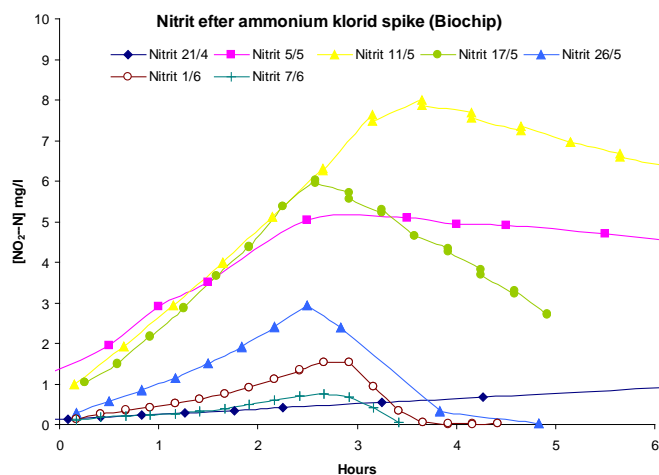
Figur 3.1. Koncentrationsforløb af ammonium og nitrit efter tilsætning af NH₄Cl til lukket reaktor (t.v.) og tilsvarende forsøg med tilsætning af NH₄Cl i lavere koncentration til fastlæggelse af 1. ordens kinetik.

Der blev fundet en gradvis forbedret ammonium fjernelse i løbet af de første fire uger efter opstart hvorefter denne fjernelsesrate forblev relativt stabil på ca. 0,1 g N/m² pr dag (Fig. 3.2). Resultaterne fremkommet ved forsøg den 21.april og den 5. maj afveg fra de øvrige ved at der kun blev tilsat den halve mængde ammoniumklorid.



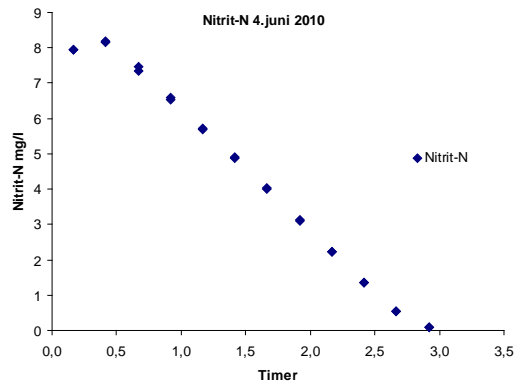
Figur 3.2. Resultater af ammoniumfjernelse fra forsøg i opstartsfasen. Data er fremkommet ved tilsætning af NH₄Cl (C₀ hhv. 5 og 10 mg N/l) til et lukket biofilter.

Nitritfjernelsen var væsentligt lavere og det tog betydeligt længere tid inden denne proces var stabiliseret. Det ses af figur 3.3, at der ophobes betydelige mængder nitrit som følge af ammoniumklorid tilsætning, og at dette fænomen aftager som funktion af tiden efter opstart. Efter mere end 6 uger fra opstart måles den (relativt) laveste nitritophobning og dermed den største nitrationsrate, svarende til en nitritfjernelse på 0,1 g N/m² pr dag (Fig. 3.3).



Figur 3.3. Udvikling af biofiltrets nitrit omsætning under en opstartsperiode. Værdier er målt i forbindelse med forsøg hvor en lukket reaktor blev tilført ammonium og hvor de målte nitrit værdier afspejler de resulterende nitrifikationsprocesser – ammonium fjernelse og nitritdannelse samt nitritfjernelse og nitratdannelse. Det bemærkes at forsøg den 21/4 og 5/5 foregik med mindre mængder af ammonium – hvor nitritophobningen er reduceret.

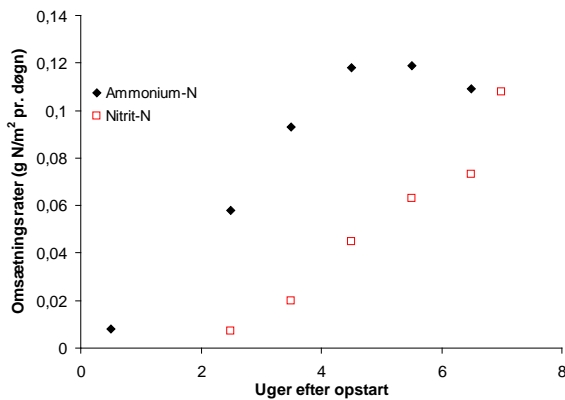
Der blev endvidere lavet tilsvarende tilsætningsforsøg til at belyse nitrifikationens 2. trin, hvilket ses på figur 3.4.



Figur 3.4. Koncentrationsforløb af nitrit efter tilsætning af NaNO_2 .

Figur 3.5 viser udviklingen i fjernelsesraterne omregnet til g fjernet N/m^2 pr. døgn. Under de givne forhold ses det at ammonium når et maksimalt niveau efter 4 uger, hvorimod nitritomsætningen først antager tilsvarende niveau efter 7 uger.

Forsøgenes relativt lave 0. ordens rater skal ses i lyset af den lave hydrauliske N-belastning; det bemærkes at den substratbegrænsede 1. ordens kinetik er beskeden og indtræder ved lave ammonium koncentrationer.



Figur 3.5. 0. ordens kvælstof fjernelsesrater baseret på tilsætningsforsøg, hvor ammonium og nitrit har været til stede i overskud.

3.3 Diskussion

Det fremgår af resultaterne, at især nitrifikationens andet trin (nitrit oxidationen) er længere tid om at stabilisere sig og nå op på tilsvarende niveau som fjernelsesraten for ammonium. De observerede mindre forskelle i ratebestemmelsen af AO (Fig. 3.2) kunne skyldes mindre forskelle i alkalinitet ved forsøgenes begyndelse (til trods for $\text{pH} > 7,6$), hvilket ikke er målt og analyseret for alle forsøg udført ved den lave N-belastning.

4. Effekt af akutte ændringer i hydraulisk kvælstof belastning på AO og NO

Formålet med disse forsøg var at undersøge biofilterets dynamiske respons ved pludselig ændring af belastning efter længerevarende steady-state/konstante betingelser. I to tilfælde efter ugers ligevægt og konstant hydraulisk N-belastning blev ammoniumtilførslen først femdoblet (fra 20 gram N/dag til 100 gram N/d) – og siden hen yderligere fordoblet til 200 gram N/dag. I begge tilfælde er koncentrationsforløbet af ammonium og nitrit fulgt, ligesom der er udført spikforsøg til fastlæggelse af omsætningsrater for hhv. ammonium oxidation (AO) og nitritoxidation (NO). Data fra forsøg med akut N-forøgelse i forbindelse med øget biomasse er ligeledes beskrevet.

4.1 Metode

Reaktoropstilling som vist på figur 2.2 blev benyttet.

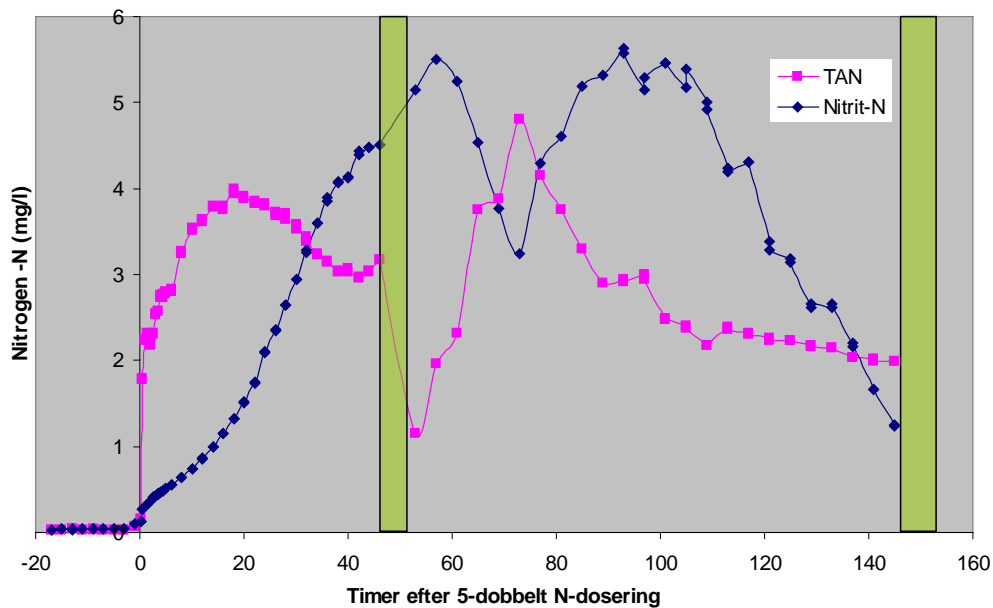
Den hydrauliske N-belastning blev øget fra ca. 0,070 g N/m²/d til 0,33 g N/m²/d og efterfølgende igen til 0,67 g N/m²/d. Med en flowhastighed på ca. 0,3 liter/s var den teoretiske doseringskoncentration ca. 3,8 mg N/l til biofiltret i det første forsøg. I det andet forsøg var flowhastigheden ca. 0,4 liter/s og den teoretiske doseringskoncentration på ca. 5,4 mg N/l til biofiltret.

Der blev taget prøver i perioden forud for N-forøgelsen og prøver i den åbne reaktor i perioder efter. For at standardisere bestemmelserne af AO og NO blev reaktoren periodisk lukket og der blev spiket med ammonium eller nitrit.

4.2 Resultater

Figur 4.1 viser udløbsværdier af ammonium og nitrit fra bioreaktoren i forbindelse med forsøget hvor N-doseringen 5-dobles (t=0). Det ses, at TAN og nitrit koncentrationerne er stabilt lave (lav N-belastning ~ 0,7 mg N/l) frem til tidspunktet hvor N-belastningen øges.

Herefter ses en ophobning af ammonium som følge af manglende kapacitet/beredskab.



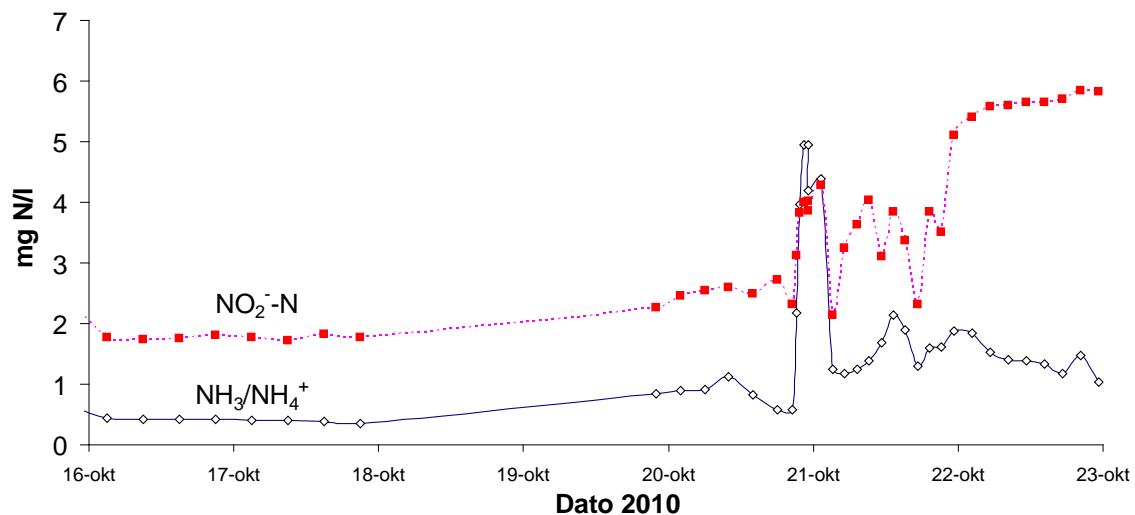
Figur 4.1. Koncentrationsforløb af ammonium og nitrit i fuldt opblandet reaktor med BiofilmChips.

Til tiden $t=0$ (8/6 2010) øges den kontinuerte N-dosering fra 75 til 375 gram NH_4Cl per dag. Grønne søjler indikerer tidspunkter hvor reaktoren afbrydes i forbindelse med spike-forsøg.

Der blev ophobet nitrit de første to døgn frem til spikningsforsøget hvilket viser, at der omdannes ammonium og at andet trin ikke kan afvikle den øgede mængde substrat med tilsvarende hastighed. TAN når et max efter knapt et døgn, hvorpå AOB formår at holde TAN i ave og nedbringe koncentrationen. Nitrit-koncentrationsfaldet efter godt to døgn skyldes sandsynligvis nedsat ammoniumomsætning (driftmæssigt problem i forbindelse med regulering af alkalinitet) hvorimod en egentlig reduktion i nitritkoncentrationen først indtræder 4-5 dage efter de ændrede driftsbetingelser i form af en øget belastning.

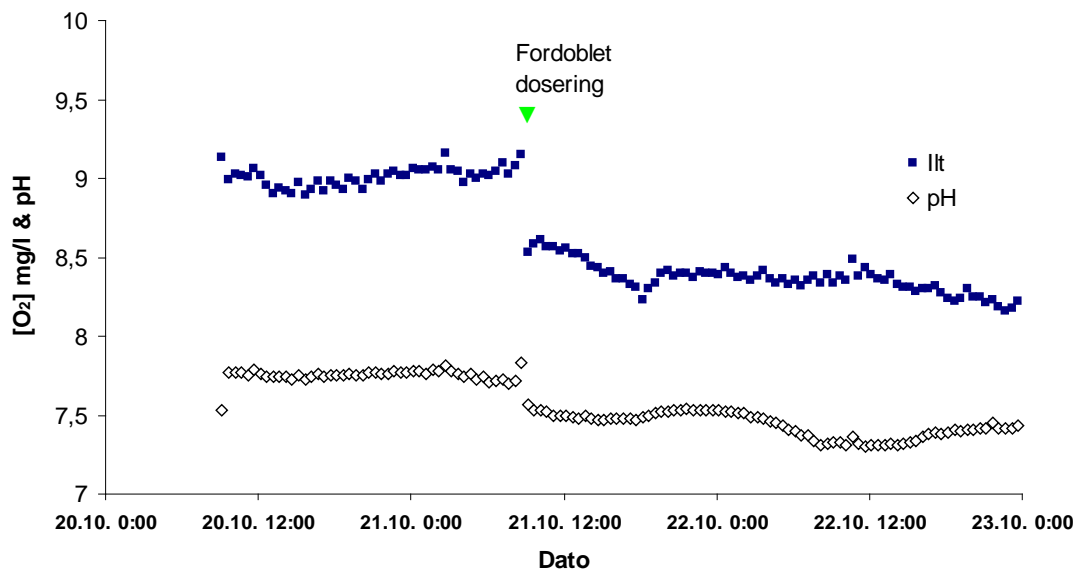
Spikeforsøget efter 2, 7 og 10 dage viste, at AOB øgede den substrat-ubegrænsede 0. ordens omsætningsrate op til $0,17 \text{ g N/m}^2/\text{d}$. Nitritomsætningsraten blev ikke tilsvarende øget, idet raterne fortsat var på knap $0,1 \text{ g/m}^2/\text{d}$.

Efter en langvarig periode med konstante betingelser (temp, pH, alkalinitet, BOD/COD, indfodring og N-belastning) blev N-tilførslen fordoblet (fra ca. 100 g N/d til 200 g N/d) den 21/10. De resulterende ændringer i TAN og nitrit ses på figur 4.2, mens tilhørende ilt- og pH logningsdata er vist på figur 4.3.



Figur 4.2. Data fra forsøg med fordobling af N-belastning (den 21/10 kl. 9:00) til reaktor med BiofilmChip. Vandtemperatur 18,8-19,2 °C.

Figur 4.2. viser at der i dagene forud var stabile ammonium og nitrit niveauer, hvor sidstnævnte var forhøjet. Som følge af den øgede dosering øges TAN forbigående, men falder hurtigt tilbage til et relativt stabilt niveau på ca. 1 mg N/l. Nitrit koncentrationen svinger mellem 2 og 4 mg N/l i døgnet efter forøgelsen, for herefter at stabilisere sig på et niveau omkring 5,5 mg N/l, knap 3 gange højere i forhold til udgangsniveauet. Indløbskoncentrationen til reaktoren er med et flow på 0,4 l/s mindst 2,9 mg N/l i perioden frem til den 21/10, herefter mindst 5,8 mg N/l. Målinger over hele døgnet den 24. og 25. oktober viste uændret nitritniveau, mens TAN var en faldet en anelse (data ikke vist).



Figur 4.3. Logning af pH og ilt i BiofilmChip reaktor i forbindelse med akut øget N-belastning den 21/10. Vandtemperatur i perioden fra 18,9 til 19,2 °C.

Det observerede fald i såvel ilt som pH er et direkte udtryk for den øgede nitrifikation. I perioden efter den øgede N-belastning øges basetilsætningen tilsvarende. Den forøgede N-belastning giver anledning til en tydelig iltreduktion, og pH værdien falder som følge af øget mikrobiel aktivitet.

Et lignende forsøg omfattende ændringer i TAN-belastninger (2 efterfølgende fordoblinger af N-belastningen i slutningen af forsøgsperioden), med formål at undersøge ammonium oxidationen og nitrit oxidationen og forholdet mellem $[\text{NO}_2\text{-N}]$ og $[\text{TAN}]$ blev ligeledes udført (se afsnit 6). Forsøget viste, at der ved pludselig fordobling i N-belastningen (fra ca. 100 g N/d til 200 gram N) kun var en begrænset ophobning og forøgelse af baggrundskoncentrationen af ammonium og nitrit, hvorimod en efterfølgende forøgelse fra 200 til 400 g N/d (svarende til en hydraulisk N-belastning på $\sim 1,45$ g N/m² pr. dag) medførte en voldsom ophobning af såvel TAN som nitrit. I dette tilfælde var filtrets kapacitet overskredet, og først efter 2 døgn var AO aktiviteten forøget med en tilhørende faldende TAN koncentration (se fig. 6.4).

5. Betydning af alkalinitet for ammonium og nitrit oxidation

Formålet med disse forsøg var at undersøge betydningen af vandets bufferstyrke i forhold til ammonium og nitrit oxidationen. Det er velkendt at alkalinitet er centralt for de autotrofe nitrifikationsprocesser, men der er en vis uoverensstemmelse i opfattelserne af, hvornår alkaliniteten bliver ratebegrænsende for begge processer.

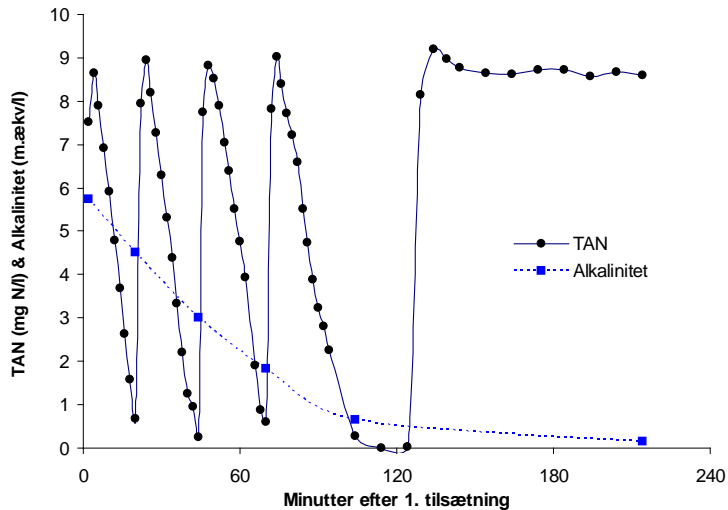
5.1 Metoder

Forsøgene blev afviklet med samme forsøgsopstilling som nævnt i afsnit 2 og 3. Reaktoren med BiofilmChip blev midlertidigt afbrudt mens elementerne blev holdt i cirkulation med den kraftige beluftning. Der blev lavet tre enslydende forsøg hvor gentagne tilsætninger af enten NH_4Cl eller NaNO_2 og sammenhørende målinger af alkalinitet gjorde det muligt at etablere en sammenhæng mellem alkalinitet og fjernelsesrater. Disse rater er estimeret som substrat uafhængige (0. orden konstanter) og substrat-afhængige fjernelsesrater (1. ordens ratekonstanter). Forsøg med ammonium indebar indbygget fjernelse af alkalinitet, mens nitrit omsætning ikke ændrede alkaliniteten og derfor blev der anvendt syre til at reducere bufferkapaciteten.

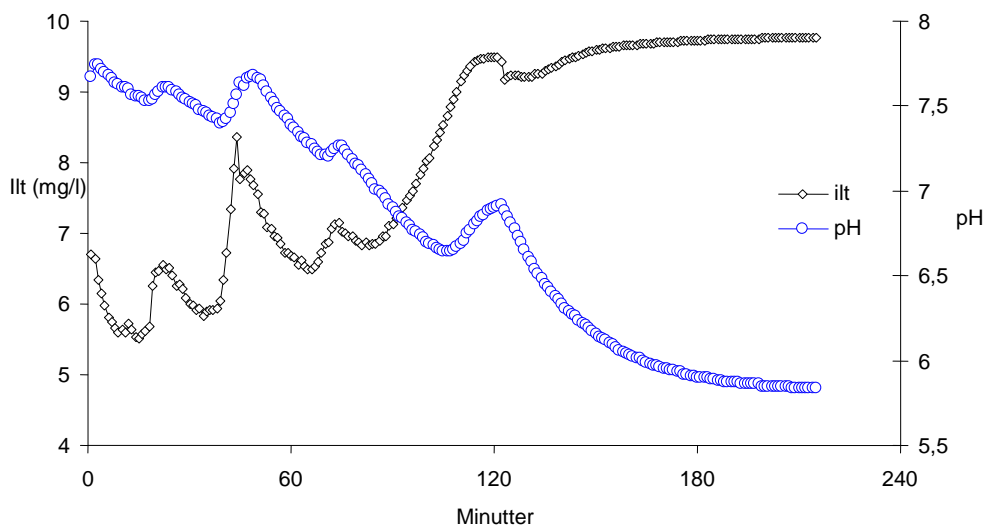
1. forsøg med TAN og aftagende alkalinitet
2. forsøg med TAN og vekslende alkalinitet
3. forsøg med nitrit og aftagende alkalinitet

5.2 Resultater

Første forsøg med gentagne tilsætninger af NH_4Cl ses på figur 5.1 Det ses, at den tilsatte mængde ammonium fjernes med en konstant rate ($0,5 \text{ g/m}^2/\text{d}$), der aftager som funktion af faldende alkalinitet. Efter 3. tilsætning er alkaliniteten under 2 mækv/l ($\sim 100 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$), og efterfølgende registreres 0.ordens konstanten til $0,31 \text{ g/m}^2/\text{d}$ –60 % af omsætningshastigheden fundet ved første tilsætning. Ved den 5. tilsætning er alkaliniteten $< \frac{1}{2}$ mækv/l, og her er nitritifikationen stort set indstillet. Tilhørende målinger af nitrit viste at koncentrationen stiger gradvist (som følge af ammonium oxidationen) fra ca. 4 mg N/l op til 24,5 mg N/l (efter 100 minutter). Herefter falder den frem til forsøgets afslutning til ca. 15 mg N/l (data ej vist). Dette i lyset af den minimale alkalinitet (se 5.3).



Figur 5.1. Omsætning af ammonium og tilhørende fald i alkalinitet fra forsøg med gentagne NH_4Cl tilsætninger i en lukket reaktor med BiofilmChipTM M (19 °C).



Figur 5.2. Logning af ilt og pH i forbindelse med forsøg hvor ammoniumklorid tilsættes af flere gange. Kort før kl. 12 tilsættes ammoniumklorid ved lav alkalinitet hvor nitrifikationsprocessens første trin er stærkt reduceret.

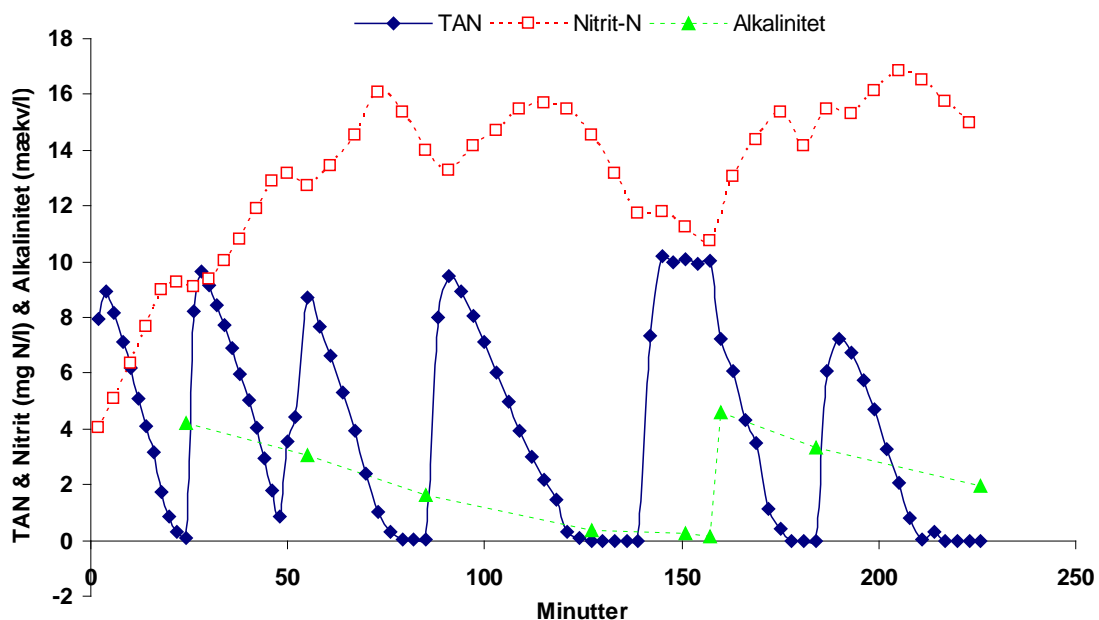
Det støkiometriske forhold mellem alkalinitet og nitrifikationens første trin er 7 gram CaCO_3 / gram TAN. Omregnes dette til ovenstående forsøg skal der således bruges 70 mg CaCO_3 /l svarende til ca. 1,4 mækv/l ved hver tilsætning af 10 mg N/l – hvilket svarer til de fundne alkalinitetsfald (se figur 5.1.)

Ovenstående forsøg blev gentaget den efterfølgende uge med det yderligere formål, at undersøge om TAN fjernelsen var direkte styret af alkalinitet og om opregulering af alkaliniteten havde en umiddelbar effekt på nitrifikationen. Som supplement til ovenstående

forsøg blev der tilsat NaHCO_3 efter nitrifikationen var gået i stå (når alkaliniteten var opbrugt) for derved at undersøge om den korrigerende foranstaltning kunne genskabe kvælstofomsætningen med tilsvarende hastighed.

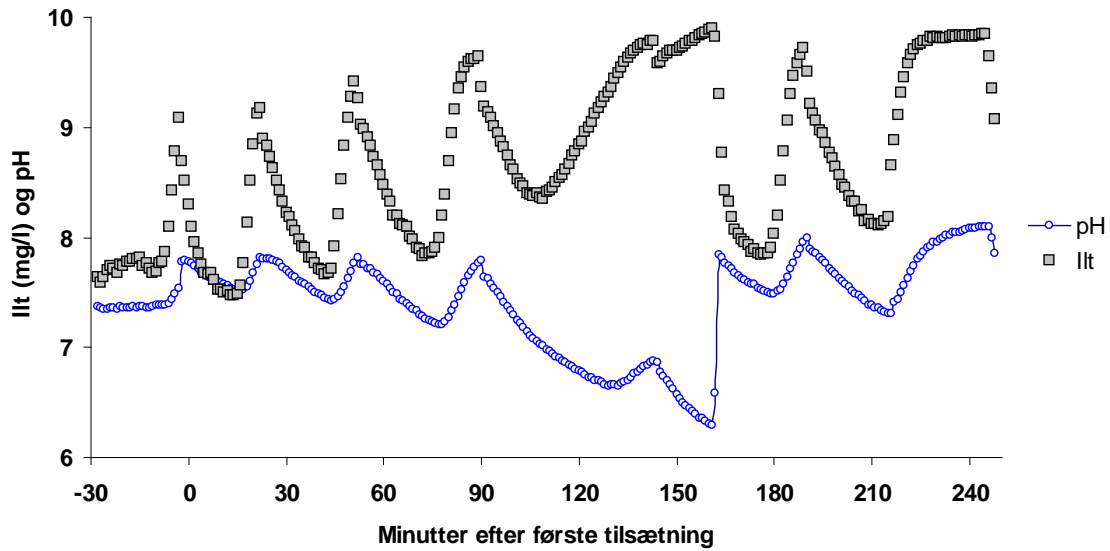
Resultaterne af dette forsøg ses på figur 5.3. Som ved første forsøg fjernes ammonium relativt hurtigt, og i takt med faldet i alkalinitet nedsættes denne hastighed. Efter 4. tilsætning af NH_4Cl er alkaliniteten $< 0,5$ mækv./l og nitrifikationsprocessen er ganske langsom. Efter en periode uden omsætning af ammonium tilsættes soda for at bringe alkaliniteten op på ca. 4 mækv/l – og det følges øjeblikkeligt af en ammoniumfjernelse der svarer til tidligere målte hastigheder ved den pågældende alkalinitet.

De tilhørende målinger af nitrat steg fra indledningsvis ca. 180 mg/l til 224 mg N/l, hvilket er i god overensstemmelse med den samlede tilførte mængde på 60 mg N/l, hvoraf 20-25 % ved forsøgets afslutning forekom på nitritform.



Figur 5.3. Ændring i ammonium (TAN), nitrit og alkalinitet ved forsøg med gentagne NH_4Cl tilsætninger i en lukket reaktor med BiofilmChip. Efter 160 minutter tilsættes 150 gram NaHCO_3 (svarende til 4,4 mækv/l) til reaktoren for at hæve alkaliniteten.

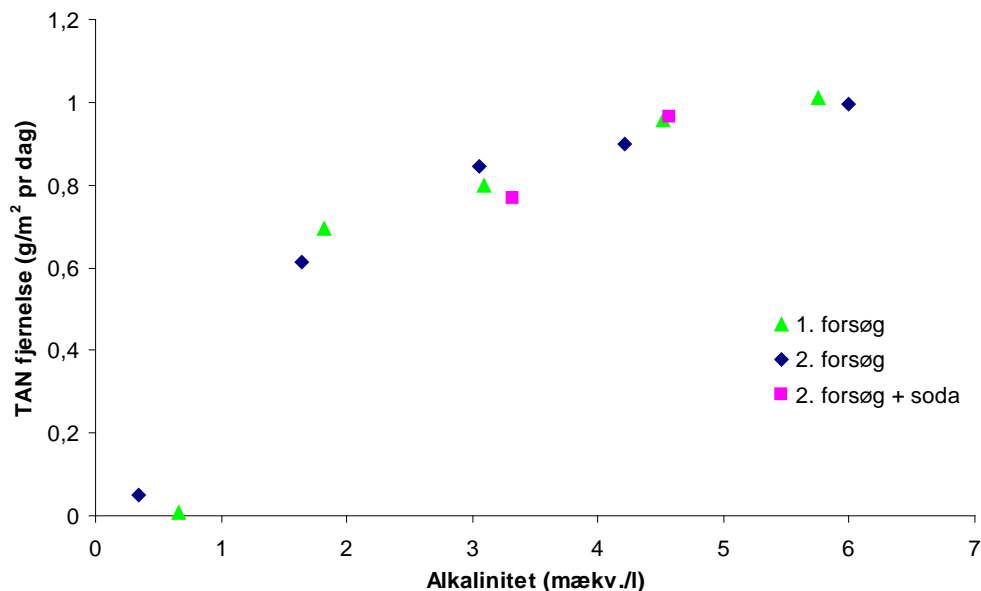
Figur 5.4. viser de tilhørende målinger af iltindhold og pH. Her bemærkes det, at fald i alkalinitet ikke giver et tydelig fald i pH så længe alkaliniteten er tilpas høj i vandfasen.



Figur 5.4. Datalogning i forbindelse med forsøg 2 (Fig. 5.3.); vandtemperatur fra 18-18,5 C. Reaktoren er lukket kort for første tilsætning til tiden t=0. Efter 160 minutter blev der tilsat 150 gram NaHCO₃ til anlægget.

Figur 5.5. viser de afledte 0. ordens reduktionsrater angivet som gram N pr m² pr døgn.

Det ses, at ammoniumoxidationen reduceres betydeligt ved alkalinitet under 2 mækv/l, svarende til 100 mg CaCO₃/l.



Figur 5.5. O. ordens reduktionsrater som funktion af alkaliniteten (1 mækv./l ~50 mg CaCO₃/l). Data er fra to forskellige forsøg, hvor der i forsøg 2 tilsættes NaHCO₃ efter alkaliniteten er opbrugt.

5.3 Forsøg med nitritomsætning og betydning af alkalinitet

Nitrit og alkalinitetsforsøget blev udført på tilsvarende vis, men da processen ikke på samme vis er alkalinitetsforbrugende blev der benyttet fortyndet saltsyre for at sænke alkaliniteten. Dette foregik umiddelbart før 3. og 4. tilsætning hvor der blev tilsat hhv. 800 og 500 ml 1M HCl. Figur 5.6 viser ændring i nitrit koncentration over tid ved forskellige doseringer og ved forskellig alkalinitet. Den substrat-uafhængige nitrit omsætning fra 0,35 til 0,41 gram N per m² pr døgn er væsentlig lavere end 0. ordens ammoniumfjernelsen (Fig. 5.5).

Det fremgår af ovenstående forsøg at nitrationsprocessen ikke er aciditetsdannende og alkalinitetsforbrugende i samme størrelsesorden som det gælder for oxidationen af ammonium til nitrit. Dette ses såvel ved måling af alkalinitet før tilsætning og efter fuldkommen omsætning af nitrit, ligesom der heller ikke måles ændringer i pH.

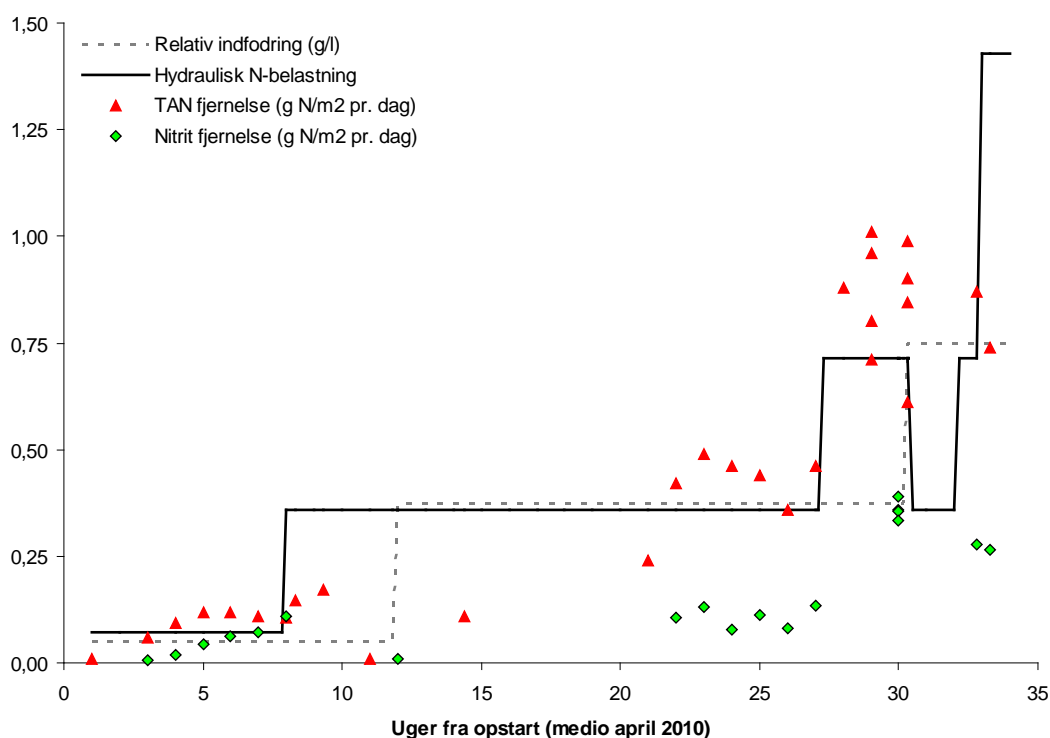
Dette forhold er også fundet ved feltforsøg (Nielsby Dambrug og bench scale forsøg med RK Plast elementer), hvor fire pH/alkalinitets niveauer førte til identiske fjernelsesrater af nitrit.

Ovenstående resultater understreger således, at eventuel nitritophobning i anlæg ikke kan løses ved at øge alkaliniteten. Ifølge nyere undersøgelser kan alkaliniteten bruges til at styre fordelingen mellem ammonium og nitrit, og ved at øge alkaliniteten kan første trin favoriseres og derved – tilsigtet eller ej – medføre akkumulering af nitrit (Guisasola m.fl 2007, Tokutomi m.fl 2010).

6. Sammenligning af AOB og NOB omsætningsrater og forholdet mellem nitrit- og ammonium-koncentrationen

I det følgende sammenlignes omsætningskapaciteten for begge nitrifikationsprocesser, baseret på forskellige spikningsundersøgelser hvor 0. og 1. ordens kinetik er estimeret.

Figur 6.1. viser udvikling i 0. ordens omsætningsraterne for ammonium og nitrit. Der ses, at biofiltret omsætter ammonium i takt med forøgelse i den hydrauliske belastning, hvor den overfladespecifikke omsætning efter kolonisering øges fra 0,1 g N/m²/d til 0,4 og efterfølgende ca. 0,8 g N/m²/d. Samme udvikling følger de nitrit-oxiderende bakterier ikke. De har gennem hele forløbet værdier lavere end AO, og ved den højeste N-belastning opnås kun halv omsætning sammenlignet med AO.

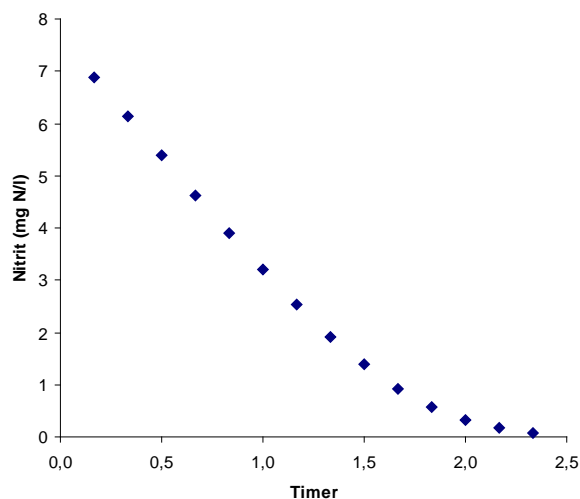


Figur 6.1. Oversigt over forsøgsbetingelser for Anoxkaldness biofilmChip reaktor. Den relative indfodring er angivet i gram foder/liter vandskifte (stiplet); den hydrauliske belastning fra doseringsanlægget med NH₄Cl er angivet som gram N/m² biofilter overflade/døgn. Datapunkter angiver 0. ordens reduktionsrater i g N/m² pr. døgn, estimeret fra tilsætningsforsøg med NH₄Cl eller NaNO₂. * I begyndelsen af uge 10 opstod der kortvarigt driftssvigt (pumpestop og midlertidig afbrydelse af vandtilførsel, efterfulgt af ophobning af NH₄Cl idet doseringspumpe kørte videre).

Resultaterne i figur 6.1 er baseret på spikningsforsøg hvor reaktoren lukkes, men tilsvarende forhold er også observeret ved den daglige drift. Siden kolonisering fra uge 5 har nitrit niveauet været permanent forhøjet og væsentlig højere end ammonium (se eks. figur 4.2). Driftssvigt den 20/6 medførte akut ammoniak forgiftning (akkumuleret kraftig pulsdosering) med efterfølgende kraftig reduceret ammonium og nitritomsætning (uge 11 data).

Regelmæssige ind- og udløbsværdier er målt for såvel ammonium som nitrit, og her findes fjernelsesrater for ammonium på 80-85 %, mens der for nitrit sker en nettoudledning. Ved længerevarende høje nitritniveauer (uge 15-25 $[\text{NO}_2^-] > 3 \text{ mg N/l}$) er der ikke observeret hurtig tilpasning i form af øget omsætning og nedbringelse til lave niveauer.

Der er lavet enkelte forsøg, hvor data har kunnet beskrive den substratafhængige 1. ordens ammonium og nitritomsætning. Det er karakteristisk, at ammonium omsætningen forløber lineært til en lavere koncentration ($< 1 \text{ mg/l}$) mens afbøjning for nitritoxidationer allerede indtræder ved nitritkoncentrationer under 2 mg N/l .

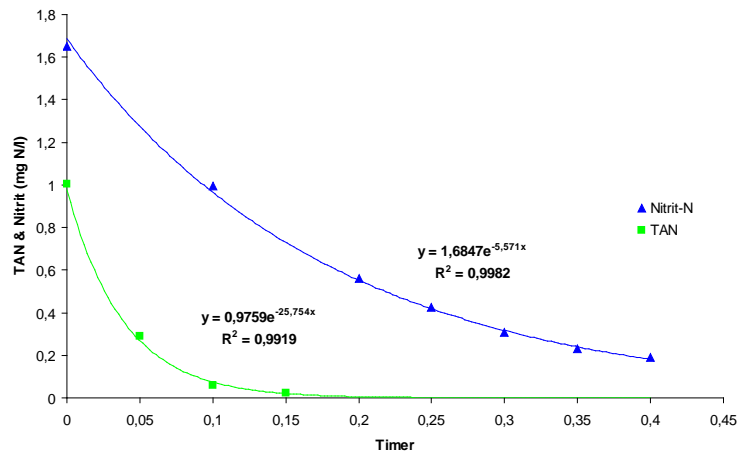


Figur 6.2. Eksempel på spikningsforsøg med NaNO_2 , hvor kinetikken er beskrevet som hhv. 0. og 1. ordens kinetik.

Eksemplet ovenfor er fra uge 18/10, og her kan 1. ordens konstanten beregnes til at være $0,11 \text{ m/d}$, ved at anvende den eksponentielle ratekonstant (d^{-1}) og forholdet mellem biofilteroverfladen og vandvolumet (ω ; i m^{-1}).

På baggrund af nitrit forsøgene beskrevet i afsnit 5, kunne 1. ordens kinetikken for nitrit estimeres til at være hhv. $0,19 - 0,185 - 0,155$ og $0,198 \text{ m/d}$. Værdierne, fremkommet ved relativt lavt antal data, var ikke korreleret til alkaliniteten. Til sammenligning er tilsvarende kinetik for ammonium fundet. Disse rater er væsentlig højere med værdier fra $0,88$ til $1,08 \text{ m/d}$.

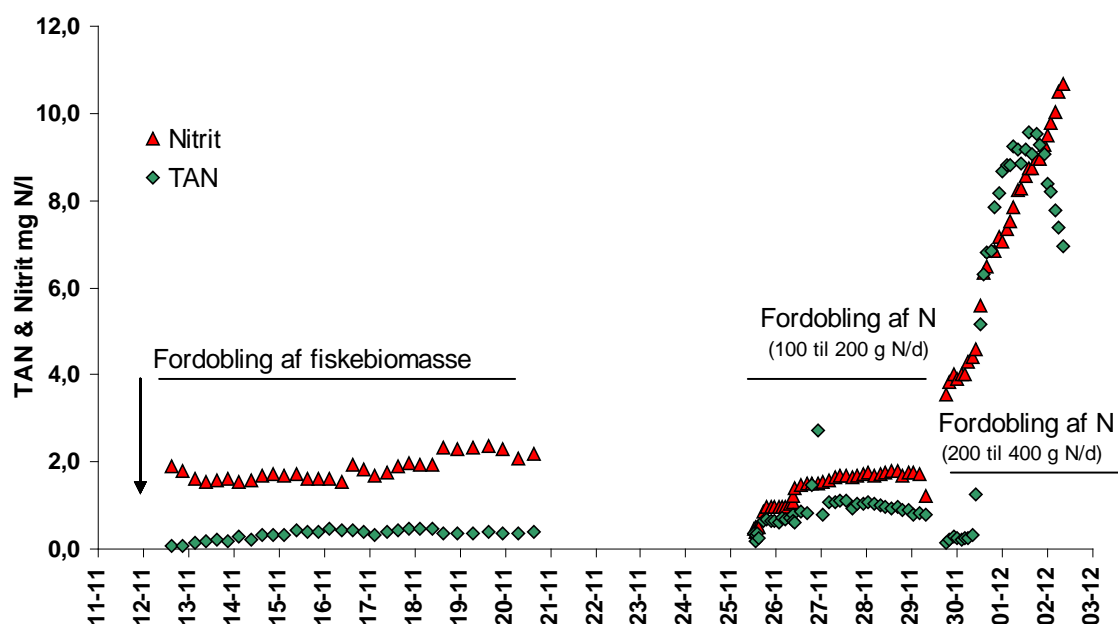
Ved en nitrit-koncentration på 0,2 mg N/l kan der fjernes ca. $0,2 \text{ g/m}^3 * 0,19 \text{ m/d} \sim 0,04 \text{ g nitrit/m}^2\text{/d}$, mens en tilsvarende ammoniumkoncentration vil indebære at filtret kan omsætte $0,2 \text{ g/m}^3 * 0,98 \text{ m/d} \sim 0,20 \text{ g N/ m}^2\text{/d}$.



Figur 6.3. Substratbegrænset ammonium- og nitrit-fjernelse (data fra to forskellige forsøg udført under ens betingelser; forsøg med nitrit i vand uden ammonium).

Sammenligning af TAN/Nitrit ved varierende forhold

Forholdet mellem TAN og nitrit koncentrationen blev fulgt over en længere periode umiddelbart efter forøgelse af biomasse og fordobling i indfodring (Figur 6.4).



Figur 6.4. Oversigt over ændringer i ammonium og nitrit-koncentration i reaktor med BiofilmChip ved forskellige driftsændringer. Den 12. november blev der tilført ca. 50 kg ekstra fisk til anlægget og den daglige indfodring steg fra 750 til 1500 g/dag. Spike-forsøg med tilsætning af NH_4Cl eller NaNO_2 til lukket reaktor udført den 25/11, 29/11 og 2/12 (data ikke vist). N-belastningen blev fordoblet (fra 375 til 750 g NH_4Cl /dag) den 25/11 kl. 15:30, og yderligere fordoblet fra 750 til 1500 g NH_4Cl /dag den 29/11. ISCO sampler defekt fra 21.-24. november.

I perioden fra den 12. november umiddelbart efter forøget indfodring (fra 750 til 1500 gram foder/d) er ammonium og nitrit niveauerne relativt stabile (Fig. 6.4). Forholdet mellem $[\text{NO}_2^-]$ og $[\text{TAN}]$ i perioden fra den 13/11 til den 20/11 var på 5,1 (min: 3,4; max: 6,9).

Den øgede belastning forårsagede ikke entydige ændringer i vandets indhold af organisk materiale (Tabel 6.1) der blev målt i form af COD og BI_5 analyser på ufiltrerede vandprøver. COD og BI_5 målingerne ligger på niveau med værdier målt hen over efteråret med lavere indfodring ($\text{BI}_5 < 3 \text{ mg O}_2/\text{l}$; COD mellem 11,5 og 20 $\text{mg O}_2/\text{l}$).

Den akut forøgede NH_4Cl dosering den 25/11 medførte en mindre stigning i såvel ammonium som nitrit koncentrationen (Figur 6.4). TAN koncentrationen steg fra 0,4 til 0,7 mg N/l , mens nitrit fordobledes fra 0,5 til ca. 1,0 mg N/l . Forholdet $[\text{NO}_2^-] / [\text{TAN}]$ i perioden fra den 27/11 til den 29/11 lå mellem 1,5 og 2,3.

Ved den efterfølgende akutte forøgelse af NH_4Cl dosering den 29/11 blev der imidlertid observeret en kraftig og længerevarende stigning i såvel ammonium som nitrit koncentration.

I løbet af 2 døgn stiger TAN til knap 10 mg N/l for først derefter at falde til lavere niveau. Nitritkoncentrationen opbygges lineært i hele måleperioden og var ved forsøgets afslutning > 11 mg N/l.

Tabel 6.1. Vandkemiske tal for måleperioden efter øget indfodring.

Dato	Temp.	[O ₂]	pH	Alkalinitet		COD (mg O ₂ /l)		BI ₅ (mg O ₂ /l)	
	°C	mgO ₂ /l		(m.ækv/L)	Indløb	Udløb	Indløb	Udløb	Indløb
15. nov.	19,1	8,3	7,74	3,99	3,61	23,7±0,8	14,9±0,2	1,4±0,0	6,6±0,1
17. nov.	18,9	8,5	7,89	5,30	4,91	18,4±0,2	15,6±0,4	1,3±0,1	2,8±0,2
19. nov.	17,5	8,3	7,81	3,87	3,44	19,3±0,1	14,7±0,2	1,2±0,3	3,0±0,2

Idet processen for ammonium oxidation foregår hurtigere end nitritoxidation vil forholdet mellem [NO₂⁻] og [TAN] kunne flyttes ved at ændre på flow og dermed opholdstid. Ved øget opholdstid kan den dannede og ophobede nitrit reduceres yderligere og i forhold til ammoniumomsætningen betyde relativt mere.

Biofilm tykkelse

Som følge af det relativt rene vand (udtaget efter mekanisk filtrering og biologisk kontaktfiler) og den kraftige beluftning, blev der ikke observeret nogen form for tilstopning af biofilterelementerne. Ved forsøgets afslutning blev der udtaget elementer med henblik på at kvantificere mængden af organisk materiale og biofilm – og derved estimere biofilm tykkelsen.

Et hold BiofilmChip blev rensed med en lille stiv børste og mængden af ”afriv” blev målt ved brug af spidsrør (Imhoff) og ved filtrering og tørstofbestemmelse. Et andet hold elementer blev overført til et ultralydsbad med få dråber sæbe, og efterfølgende blev der anvendt spidsrør.

Ud fra volumen af afbørstet biofilm (0,03 ml/element) og overflade af afbørstede elementer (0,0075m²/element) kan tykkelsen estimeres. Udregnet på denne måde fås en biofilm-tykkelse på 0,000004 m = 4 µm.

Biofilter kapacitet

Ved at måle flow og ammonium fjernelse over biofiltret er biofilter kapaciteten blevet undersøgt ved en række forskellige betingelser. Da doseringen med ammonium er konstant, er flowet afgørende for indløbskoncentrationen. Eksempelvis vil en daglig dosering på 100 g

N svare til en kontinuerlig tilførsel på 1,16 mg N/s, hvilket ved et flow på 0,5 l/s vil tilføre indløbsvandet 2,3 mg TAN/l.

Der er fundet fjernelsesrater fra 313 g N/m³ pr. dag (ved relativ lav hydraulisk N-belastning) og op til 823 g N/m³ pr. dag. Ved den højeste dosering (400 g N/d) falder omsætningen umiddelbart med ca. 20 % for derefter at stige, hvilket kan indikere effekt af nye betingelser, eventuelt forbigående hæmning som følge af øget NH₃ (Anthonisen m.fl., 1976).

De overfladespecifikke fjernelsesrater ved TAN koncentrationer over 1 mg N/l er beregnet på baggrund af Henze m.fl (2002). Her bestemmes k_{0A} for en reaktor med ideel opblanding uden hydraulisk filmdiffusion ud fra følgende:

$$[\text{TAN}]_{\text{ud}} = [\text{TAN}]_{\text{ind}} - (k_{0A} \cdot A^*/Q),$$

Værdierne ligger fra 0,27 g N/m²/d til 0,69 g N/m²/d, og følger ændringer i den hydrauliske N-belastning. Størrelsesordenen stemmer ligeledes overens med tilsvarende ratekonstanter fundet på baggrund af spikningsforsøg (se eks. Oversigtsfigur 6.1).

Table 6.2. Oversigt over ammonium fjernelse i BiofilmChip reaktor i forsøgsperiodens uge 24-33. TAN er målt ved indløb og udløb fra reaktoren. Den koncentrationsuafhængige (0°) ratekonstant K_{0A} angiver den overfladespecifikke TAN fjernelse beregnet under antagelse af ideel opblanding uden hydraulisk film diffusion.

Dato 2010	Flow (l/s) ^a	Beregnet flow (l/s)	TAN _{ind} (mg N/l)	TAN _{ud} (mg /l)	Delta (mg N/L)	Fjernet g N/dag	Fjernet g N/dag ^b	Fjernet g N /m ³ /d	Dosering g N/dag	% fjernet	k_{0A} (g N/m ² /d)
28/9	0,3	0,32	3,57	0,52	3,1	79,1	85,4	341	100	79	0,28
4/10	0,4	0,35	3,26	0,84	2,4	83,8	74,2	361	100	84	0,30
13/10	0,5	0,50	2,32	0,64	1,7	72,7	72,5	313	100	73	0,26
18/10	0,4	0,41	2,84	0,38	2,5	84,7	86,3	365	100	85	0,30
28/10	0,3	0,24	9,52	5,43	4,1	106	85,8	457	200	53	0,38
11/11	0,3	0,32	7,29	1,00	6,3	163	172	702	200	81	0,59
25/11	0,4	0,83	2,79	0,63	2,2	74,6	155	322	100	75	0,27
29/11	0,4	0,38	6,02	0,50	5,5	191	183	823	200	95	0,69
30/11	0,4	0,47	4,92	0,34	4,6	158	186	683	400	40	0,57
01/12	0,4	0,16 ^c	14,5	9,40	5,1	177	70,4	762	400	44	0,64

- a) måling af gennemløbstid for 10 liter vand; mærkbar variation ved gentagne målinger
- b) beregnet ud fra korrigeret, teoretisk flow
- c) teoretisk flow under antagelse af, at der ikke er baggrunds TAN i systemsvandet

Den relativt lave fjernelsesrate fra forsøg den 28/10 kan sandsynligvis tilskrives alkalinitetsbegrænsning, idet tilhørende driftsmålinger viste lavere pH (0,3 enheder) i anlægget i forhold til normal drift.

Flere studier har vist, at der indstiller sig et højere niveau af nitrit ved øget TAN omsætning, og at koncentrationen af nitrit er højere end ammonium i mange recirkulerede opdrætsanlæg (Eding m.fl., 2006). En række faktorer kan have indflydelse på dette forhold, eksempelvis:

- NOB vækstrate og energiudbytte lavere sammenlignet med AOB , dvs. længere tid til at indstilling af steady state for NOB
- Lavere ilt og substrat affinitet hos NOB (udkonkurreres)
- Forskellig pH optima og følsomhed
- følsomhed overfor NH_3 og/eller HNO_2
- effekt af turbulens og filmafrivning
- diffusionsforhold - anderledes diffusionsretning og effekt af hydraulisk film diffusion for NOB i forhold til AOB
- artssammensætning af AOB og NOB (plasticitet og omstillingsparathed)
- hydraulisk opholdstid

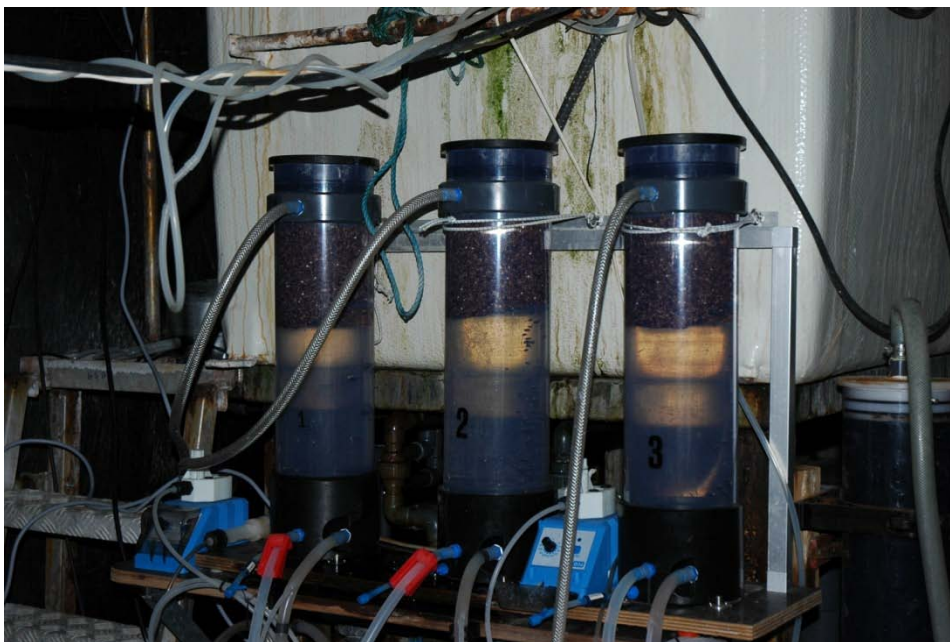
7. Konklusion – BiofilmChip™ i moving bed filter

Resultaterne fra forsøg med BiofilmChip™ i moving bed filter kan opsummeres til følgende konklusioner:

- Ammoniumoxiderende bakterier har en væsentlig højere samlet aktivitet end NOB (både 0. orden og især 1. orden).
- Permanent højere nitrit niveau end ammonium niveau.
- AOBs aktivitet positivt korreleret til den hydrauliske kvælstofbelastning, og den maksimale omsætningsrate er formentlig ikke realiseret i indeværende forsøg.
- Alkalinitet spiller en stor rolle for AOBs rate – NOB ikke påvirket.
- Ved de givne forsøgsbetingelser (med $BI_5 < 3 \text{ mg O}_2/\text{l}$ og $COD \leq 20 \text{ mg O}_2/\text{l}$) har der ikke været problemer med tilstopning/begroning på elementer.
- Meget tynd biofilm – ingen tilstopningsproblemer.
- Elementerne er nemme at håndtere og vedligeholde.
- 1 m^3 Biochip kunne omsætte fra 0,4-0,8 kg N/m³ pr. dag under de givne forsøgsbetingelser.

8. Omsætning af ammonium med Biostyr®-medie

Biostyr® er små polystyrenkugler (3.3 - 5.0 mm i diameter) med et specifikt overfladeareal på 800-1200 m²/m³. Ammoniumomsætningen af dette medie blev afprøvet i 6 liters prøvereaktorer i forsøgshallen hos DTU Aqua i Hirtshals (Figur 8.1). Derved blev det afprøvet under kontrollerede forhold i anlægsvand fra fiskeopdræt (samme anlæg som BiofilmChip). Reaktorerne blev indsat som et loop til pumpeumpen (som vist i Figur 8.2 i BiofilmChip-afsnit).



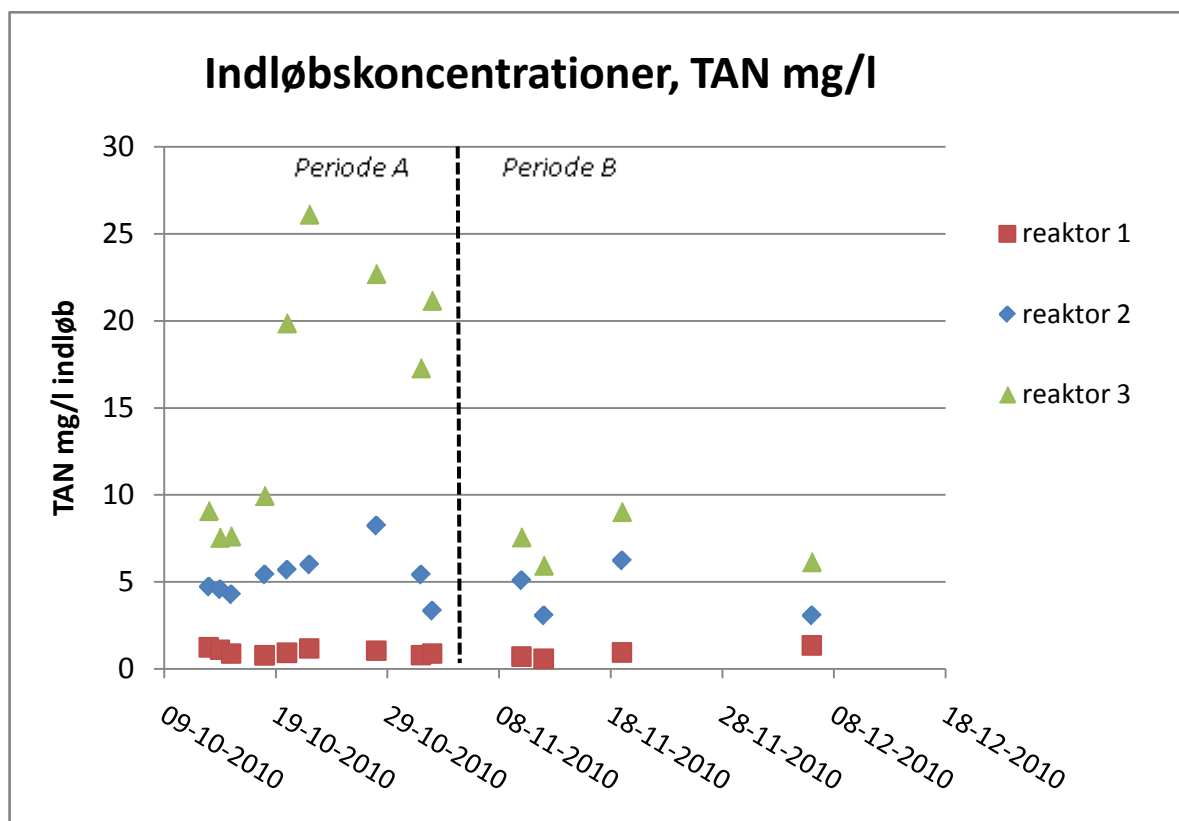
Figur 8.1. De tre prøvereaktorer indeholdende Biostyrmedie.

8.1 Forsøgsopstilling og forsøgsbetingelser

Almindeligvis antages det at et kg fiskefoder på et dambrug giver 120 g BI₅ og 30 g TAN, dvs. biofilteret drives ved et BI₅/TAN niveau omkring 4 (Zhu & Chen, 2001). Ved anvendelse af foder med 47 % protein og 25 % fedt og en foderkvotient på 0,95, kan der, ved hjælp af produktionsbidragsberegning (Dalsgård & Pedersen, 2011), udregnes et bidrag på ca. 90 g BI₅ og 30 g TAN, svarende til et BI₅/TAN niveau omkring 3.

Dette stemmer overens med niveauer målt på modeldambrug, hvor max. målt BI₅/TAN niveau lå på 3.76, minimumsniveau på 0.6 og med et gennemsnitligt BI₅/TAN niveau på 1.3 for eksempelvis Kongeåens dambrug (Svendsen et al., 2008).

I forsøgsopstillingen lå BI₅-indholdet i anlægsvandet fra fiskekarret i forsøgsperioden omkring 3 mg/g. For at afspejle de varierende BI₅/TAN forhold på modeldambrug, blev 3



Figur 8.2. Målte TAN-indløbskoncentrationer i forsøgsperioden. TAN-belastningen var i indkøringen (periode A): R1: 3.4 g; R2: 18.2 g; R3: 45.4 g TAN/d, og derefter (periode B): R1: 1.7 g; R2: 9,1 g; R3: 22,7 g TAN/d. De store koncentrationsforskelle især i Periode A skyldes reduceret flow grundet øgende modstand i mediet.

8.2 Omsætningsforsøg

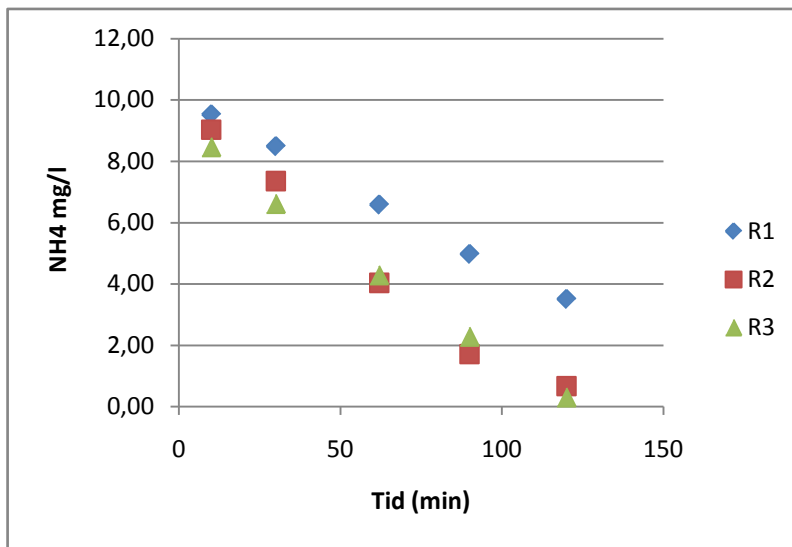
0. ordens omsætningshastigheder for reaktorerne blev målt i forsøg ved etablering af et lukket kredsløb for hver reaktor med et tilhørende reservoir og tilsætning af TAN op til ca. 12 mg TAN/l.

Omsætningshastighederne blev målt 3 gange:

- 1) 4 uger efter forsøgsstart (d. 04.11.10)
- 2) 6 uger efter forsøgsstart (d. 16.11.10)
- 3) 9 uger efter forsøgsstart (d. 09.12.10)

Resultaterne fra forsøgene er vist i tabel 8.2 samt figur 8.3 og 8.4. Data for reaktor 2 efter 6 uger er ikke vist grundet pumpestop, således at reaktoren kun modtog ammonium men ikke anlægsvand, og på grund af denne "ammoniumforgiftning" fandtes en misvisende lav omsætning i perioden umiddelbart efter. "Forgiftningseffekten" i reaktor 2 var væk efter 9 uger (Tabel 8.2).

Reaktor 1 forsøget blev udført 2 gange efter 9 uger ved flow på henholdsvis 3.9 l/min og 2.5 l/min. Dette for at se, om ændret flow resulterede i en effekt som kunne måles på omsætningshastigheden i den givne forsøgsopstilling.

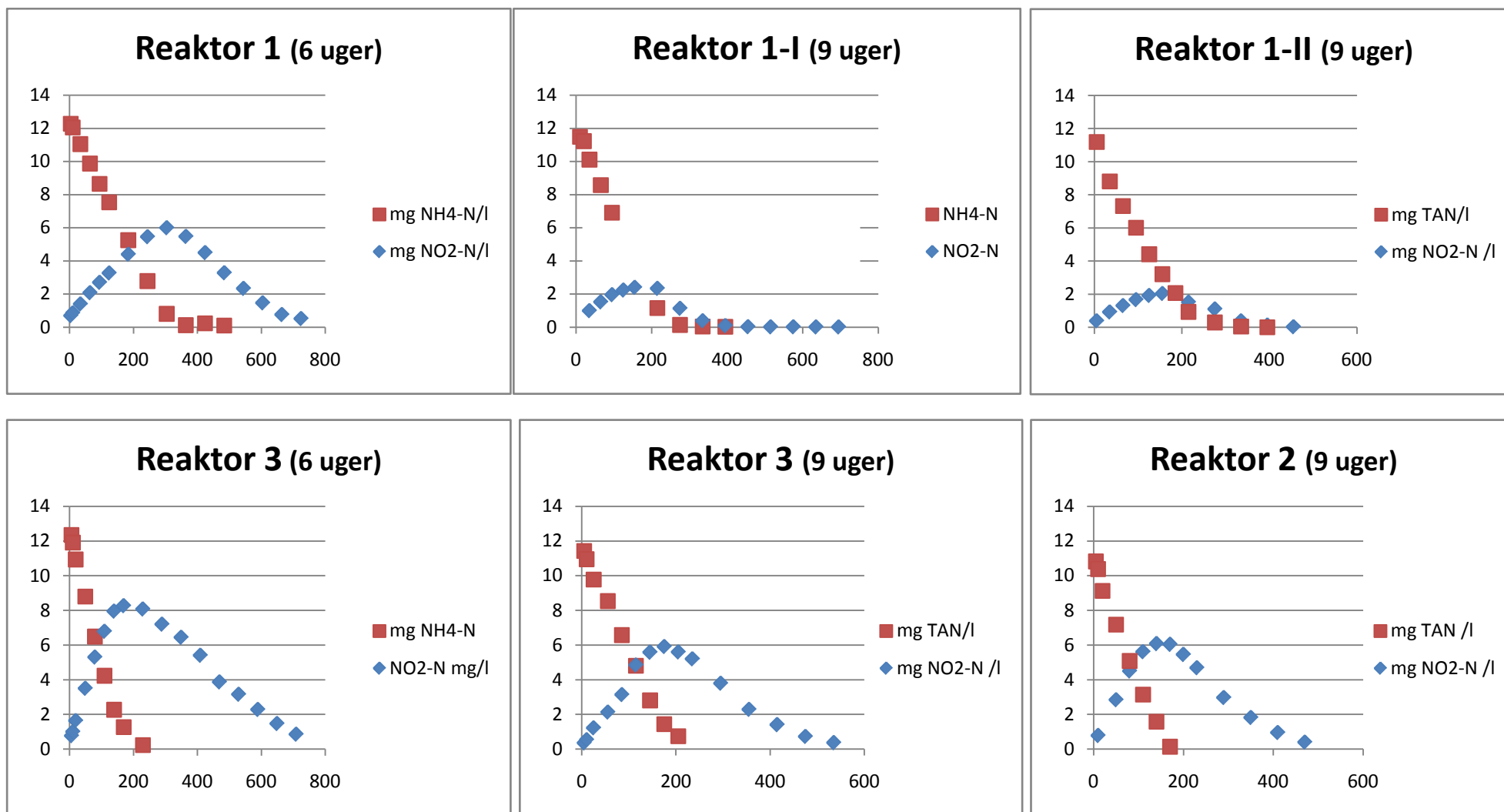


Figur 8.3. Omsætningshastigheder målt i batch-forsøg efter 4 ugers drift. R1: Reaktor 1, R2: Reaktor 2, R3: Reaktor 3.

Tabel 8.2. TAN-omsætningshastigheder for reaktor 1 (R1), reaktor 2 (R2) og reaktor 3 (R3).

	4 uger			6 uger		9 uger			
	R1	R2	R3	R1	R3	R1-I	R1-II	R2	R3
Flow (l/min)	3.0	2.5	2.3	2.5	2.6	3.9	2.5	3.9	2.25
Vol _{Tot} (l)	34	34	34	66	64	56	64	64	59
Temp. (°C)	19.5 ± 0.6	19.3 ± 0.1	19.4 ± 0.1	19.7 ± 0.4	18.5 ± 0.4	19.6 ± 0.5	18.7 ± 0.4	19.1 ± 0.4	19.3 ± 0.5
pH	7.7 ± 0.4	7.7 ± 0.2	7.6 ± 0.1	7.6 ± 0.2	7.5 ± 0.3	7.1 ± 0.2	7.1 ± 0.3	6.9 ± 0.1	7.1 ± 0.2
O ₂ (mg/l)	8.1 ± 0.2	7.1 ± 0.5	6.7 ± 0.9	9.5 ± 1.9	9.3 ± 1.0	8.9 ± 2.9	8.8 ± 1.2	9.8 ± 1.0	10.7 ± 1.8
r ₀ (g/m ³ /d)*	83	134	110	57	112	75	68	96	91
r _{0, Vol} (g/m ³ _{medie} /d)	1403	2279	1870	1868	3576	2089	2166	3078	2676
r _{0, A} (g/m ² _{medie} /d)	1.4	2.3	1.9	1.9	3.6	2.1	2.2	3.1	2.7

* Hædningskoefficient fra forsøg (g/m³/min) * 60 * 24



Figur 8.4. Omsætning af TAN og nitrit i batch-forsøg målt efter 6 og 9 ugers drift. Det ses, at nitritniveauet hurtigere nedbringes efter 9 uger i R1 i forhold til R3, hvilket indikerer en "bedre balance" med nitritomsættende bakterier i biofilmen ved lav TAN belastning.

8.3 Resultater og diskussion

TAN-omsætningshastigheden af Biostyr® blev ved ca. 20° C målt til gennemsnitligt $2.58 \pm 0.66 \text{ kg/m}^3_{\text{medie}}/\text{d}$ (alle målinger (R1-R3) efter 6 og 9 uger), eller arealspecifikt $2.6 \pm 0.7 \text{ g/m}^2_{\text{medie}}/\text{d}$ ved en antagelse om en specifik overflade på $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ for mediet. Dette omsætningsniveau er højt, sammenlignet med de gængse specifikke omsætningshastigheder for fastmedie og moving bed medier i akvakultur, der typisk ligger i intervallet $0.4 - 0.9 \text{ g/m}^2/\text{d}$ (ikke temperaturkorrigerede tal). Sammenholdt med Biostyr®'s høje specifikke overfladeareal opnås således en særdeles høj omsætning, og formodentligt giver kugleformen en god turbulent strømning omkring biofilmen.

Biostyrkuglerne blev hentet på et aktivt rensningsanlæg, og blev holdt fugtige i en beholder med akvakulturvand, der med mellemrum blev skiftet med nyt N-holdigt systemvand, inden Biostyr®-reaktorerne blev indsat i rensningskredsløbet med fiskekar. Selvom kuglerne således ikke var nye, viser data dog, at et maksimalt omsætningsniveau endnu ikke var fuldt etableret i reaktorerne efter 4 ugers drift (Tabel 8.2). Reaktor 1 (R1), med lav TAN dosering, adskilte sig fra reaktor 2 (R2) og 3 (R3), ved at have en lidt lavere omsætningshastighed, hvilket er i overensstemmelse med at kinetikken i R1 ved daglig drift lå i 1. ordens niveau, hvorimod R2 og R3 til dagligt lå i 0.ordens området. Andelen af ammoniumoxiderende bakterier (AOB) i biofilmen må derfor formodes at være relativt højere i R2 og R3 end i R1. Forskellen i TAN dosering til R2 og R3 gav ikke målbar effekt på de bestemte 0.ordens omsætningshastigheder. Tendensen var en lidt højere omsætningshastighed for R2, men overordnet set må R2 og R3 hastighederne betegnes som værende i samme niveau.

Flowændringen fra 2.5 l/min til 3.9 l/min for R1 efter 9 uger gav ingen mærkbar effekt på omsætningen målt ved denne metode. Selvom den direkte aflæste r_0 fra hældningerne i Figur 8.4 er ca. 10 % større, gør de lidt uens total-volumener i forsøget, at de specifikke omsætningshastigheder bliver meget ens (Tabel 8.2).

De anvendte reaktorer var ikke konstrueret specielt til Biostyr®. Dette gjorde, at returskylning blev en uforholdsmæssig ressourcekrævende procedure, fordi kuglerne ikke blev hvirvlet tilstrækkeligt modstrøms ved en normal returskylningsproces. Generelt skal det skal understreges, at Biostyr®'s anvendelighed i praksis afhænger meget af anlægskonstruktionen, idet returskylningsproceduren bør kunne forløbe effektivt og relativt let. Et biofilter med dette materiale og konstruktion danner relativt nemt modstand med tryk/flow-tab til følge, hvorfor en effektiv returskylningsprocedure er vigtig.

Udover at fastsætte en TAN-omsætning i Biostyr® på $2 - 3 \text{ g/m}^2_{\text{medie}}/\text{d}$, indikerer de her udførte forsøg samtidigt, at en bedre balance mellem ammoniumoxiderende bakterier og nitritoxiderende bakterier (lavere nitritniveau) i biofilmen opnås hurtigere ved lavere TAN-belastning (Figur 8.4). Specifikke nitritomsætningsrater blev ikke bestemt for reaktorerne.

8.4 Konklusion

I dette forsøg med kontinuerligt ammoniumdosering til akvakulturvand, blev en omsætningshastighed i Biostyr® målt til 2 - 3 g/m²_{medie}/d. En anden reaktorudformning end den her testede anbefales til praktisk brug, pga. uhensigtsmæssig returskylningsprocedure.

9. Referencer

Anthonisen, A. C.; Loehr, R. C.; Prakasam, T. B. S.; Srinath, E. G. 1976. Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous-Acid. *Journal Water Pollution Control Federation*, 48 (5), 835-852.

Dalsgaard, Johanne og Pedersen, Per B. 2011. Solid and suspended/dissolved waste (N,P,O) from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquaculture (in press)*

Eding, E. H., Kamstra, A., Verreth, J., Huisman, E. A., Klapwijk, A. 2006. Design and operation of nitrifying trickling filters in recirculating aquaculture: A review. *Aquacultural Engineering*, 34 (3), 234-260

Guisasola, A., Petzet, S., Baeza, J. A., Carrera, J., Lafuente, J. 2007. Inorganic carbon limitations on nitrification: Experimental assessment and modeling. *Water Research*, 41 (2), 277-286.

Henze, M., Harremöes, P., la Cour Jansen, J., Arvin, E. 2002. *Wastewater Treatment*. 2.nd ed. Springer. 383 pp.

Pedersen, L. F., Pedersen, P. B., Sortkjaer, O. 2007. Temperature-dependent and surface specific formaldehyde degradation in submerged biofilters. *Aquacultural Engineering*, 36 (2), 127-136.

Svendsen, L.M., Sortkjær, O., Ovesen, N.B., Skriver, J., Larsen, S.E., Pedersen, P.B., Rasmussen, R.S., og Dalsgaard, A.J.T.D. 2008. Kongeåens Dambrug – et modeldambrug under forsøgsordningen. DTU Aqua-rapport nr. 182-08

Tokutomi, T., Shibayama, C., Soda, S., Ike, M. 2010. A novel control method for nitritation: The domination of ammonia-oxidizing bacteria by high concentrations of inorganic carbon in an airlift-fluidized bed reactor. *Water Research*, 44 (14), 4195-4203.

Zhu, S. og Chen, S. 2001. Effects of organic carbon on nitrification rate in fixed film biofilters. *Aquacultural Engineering* 25, 1-11

DTU Aqua-rapportindex

Denne liste dækker rapporter udgivet i indeværende år samt de foregående to kalenderår. Hele listen kan ses på DTU Aquas hjemmeside www.aqua.dtu.dk, hvor rapporterne findes som pdf-filer.

- Nr. 202-09 Vurdering af markedsudsigter for akvakulturproduktion i Danmark. Erling P. Larsen, Jens Henrik Møller, Max Nielsen og Lars Ravensbeck.
- Nr. 203-09 Løjstrup Dambrug (øst) - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 204-09 Final Report of Fully Documented Fishery. Jørgen Dalskov and Lotte Kindt-Larsen.
- Nr. 205-09 Registrering af fangster i de danske kystområder med standardredskaber fra 2005-2007. Nøglefiskerrapporten 2005-2007. Claus R. Sparrevohn, Hanne Nicolajsen, Louise Kristensen og Josianne G. Støttrup.
- Nr. 206-09 Abildtrup Dambrug - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 207-09 Nørå Dambrug - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 208-09 Rens Dambrug - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 209-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på europæisk østers i Nissum Bredning 2008. Per Dolmer, Helle Torp Christensen, Kerstin Geitner, Per Sand Kristensen og Erik Hoffmann.
- Nr. 210-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Løgstør Bredning 2008/2009. Per Dolmer, Helle Torp Christensen, Per Sand Kristensen, Erik Hoffmann og Kerstin Geitner.

- Nr. 211-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Lovns Bredning 2008/2009. Per Dolmer, Helle Torp Christensen, Per Sand Kristensen, Erik Hoffmann og Kerstin Geitner.
- Nr. 212-09 Udvikling af kulturbanker til produktion af blåmuslinger i Limfjorden. Per Dolmer, Per Sand Kristensen, Erik Hoffmann, Kerstin Geitner, Rasmus Borgstrøm, Andreas Espersen, Jens Kjerulf Petersen, Preben Clausen, Marc Bassompierre, Alf Josefson, Karsten Laursen, Ib Krag Petersen, Ditte Tørring og Mikael Gramkow.
- Nr. 213-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Lillebælt 2008/2009. Per Dolmer, Mads Christoffersen, Kerstin Geitner og Per Sand Kristensen.
- Nr. 214-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Løgstør Bredning 2009/2010. Per Dolmer, Louise K. Poulsen, Mette Blæsbjerg, Per Sand Kristensen, Kerstin Geitner, Mads Christoffersen og Nina Holm.
- Nr. 215-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Lovns Bredning 2009/2010. Per Dolmer, Louise K. Poulsen, Mette Blæsbjerg, Per Sand Kristensen, Kerstin Geitner, Mads Christoffersen og Nina Holm.
- Nr. 216-09 Konsekvensvurdering af fiskeri af østers i Nissum Bredning 2009/2010. Per Dolmer, Louise K. Poulsen, Mette Blæsbjerg, Per Sand Kristensen, Kerstin Geitner, Mads Christoffersen, Erik Hoffmann og Nina Holm.
- Nr. 217-2010 Åle- og torskefangst ved rekreativt fiskeri i Danmark. Undersøgelserdesign og fangster i 2009. Claus R. Sparrevohn og Marie Storr-Paulsen.
- Nr. 217-2010 Eel and cod catches in Danish recreational fishing. Survey design and 2009 catches. Claus R. Sparrevohn and Marie Storr-Paulsen.
(English version)
- Nr. 218-2010 Undersøgelse af miljøvenlige dambrugshjælpestoffer til erstatning for formalin. Bedre styring og driftspraksis ved implementering af miljøvenlige dambrugshjælpestoffer til erstatning for formalin. Lars-Flemming Pedersen.
- Nr. 219-2010 Opdræt af regnbueørred i Danmark. Alfred Jokumsen og Lars M. Svendsen.
- Nr. 219-2010 Farming of Freshwater Rainbow Trout in Denmark. Alfred Jokumsen og Lars M. Svendsen.
(English version)
- Nr. 220-2010 Opgang og gydning af laks i Skjern Å-systemet 2008/2009. Anders Koed, Niels Jepsen, Henrik Baktoft og Søren Larsen.
- Nr. 221-2010 Workshop on Fully Documented Fishery. Jørgen Dalskov.
- Nr. 222-2010 Konsekvensvurdering af fiskeri af blåmusling i Lillebælt 2010. Per Dolmer, Mads Christoffersen, Louise K. Poulsen, Kerstin Geitner og Per Sand Kristensen.

- Nr. 223-2010 Konsekvensvurdering af fiskeri af østers i Nissum Bredning 2010/2011. Per Dolmer, Mads Christoffersen, Louise K. Poulsen, Kerstin Geitner og Per Sand Kristensen.
- Nr. 224-2010 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Løgstør Bredning 2010/2011. Louise K. Poulsen, Mads Christoffersen, Morten Aabrink, Per Dolmer, Per Sand Kristensen og Nina Holm.
- Nr. 225-2010 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Lovns Bredning 2010/2011. Mads Christoffersen, Louise K. Poulsen, Morten Aabrink, Per Dolmer, Per Sand Kristensen og Nina Holm.
- Nr. 226-2010 Supplerende bestandsundersøgelser af blåmuslinger, ålegræs og makroalger på lavt vand i Lovns og Løgstør Bredning i 2009. Louise K. Poulsen, Per Dolmer, Kerstin Geitner, Ditte Tørring, Jens Kjerulf Petersen, Carsten Fomsgaard Nielsen, Mads Christoffersen og Per Sand Kristensen.
- Nr. 227-2010 Fugle som bifangst i garnfiskeriet. Estimat af utilsigtet bifangst af havfugle i garnfiskeriet i området omkring Ærø. Henrik Degel, Ib Krag Petersen, Thomas Eske Holm og Johnny Kahlert.
- Nr. 228-2010 Videreudvikling af intensivt opdræt af sandart i Danmark. Svend Steinfeldt, Martin Vestergaard, Julia Lynne Overton, Ivar Lund, Helge Paulsen, Villy J. Larsen og Niels Henrik Henriksen.
- Nr. 229-2010 European Eel and Aquaculture. Eskild Kirkegaard (ed.).
- Nr. 230-2010 Effektvurdering af åleudsætninger i Roskilde Fjord. Michael Ingemann Pedersen.
- Nr. 231-2010 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Lillebælt 2010/2011. Louise K. Poulsen, Mads Christoffersen, Per Sand Kristensen, Per Dolmer, Morten Aabrink, Lotte Kindt-Larsen, Grete Elisabeth Dinesen og Nina Holm.
- Nr. 232-2011 Anvendelse og udvikling af skånsomme muslingeskrabere i danske og internationale fiskerier. Louise K. Poulsen.
- Nr. 233-2011 Dambrugsteknologi – reduktion af kvælstofudledning fra Modeldambrug. Undersøgelse af biofilterelementer, biofilterkinetik og forhold af betydning for nitrifikationen. Lars-Flemming Pedersen Karin Suhr og Per Bovbjerg Pedersen.
- Nr. 234-2011 Dambrugsteknologi – reduktion af kvælstofudledning fra Modeldambrug. Test af denitrifikationsfiltre. Karin Suhr og Per Bovbjerg Pedersen.

Kolofon

Dambrugsteknologi – reduktion af kvælstofudledning fra Modeldambrug

Undersøgelse af biofilterelementer, biofilterkinetik og forhold af betydning for nitrifikationen

Af Lars-Flemming Pedersen Karin Suhr og Per Bovbjerg Pedersen

Februar 2011

DTU Aqua, Institut for Akvatiske Ressourcer

DTU Aqua-rapport nr. 233-2011

ISBN 978-87-7481-131-2

ISSN 1395-8216

Omslag: Peter Waldorff/Schultz Grafisk

Forsidefoto: Peter Jensen

Reference: Pedersen, L.-F., Suhr, K. & Pedersen, P.B. (2011). Dambrugsteknologi - reduktion af kvælstofudledning fra Modeldambrug. Undersøgelse af biofilterelementer, biofilter-kinetik og forhold af betydning for nitrifikationen. DTU Aqua-rapport nr. 233-2010. Institut for Akvatiske Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet, 41 p.

DTU Aqua-rapporter udgives af DTU Aqua, Institut for Akvatiske Ressourcer og indeholder resultater fra nogle af instituttets forskningsprojekter, studenterspecialer, udredninger m.v. Fremsatte synspunkter og konklusioner er ikke nødvendigvis instituttets.

Rapporterne kan hentes på DTU Aquas websted www.aqua.dtu.dk.

DTU Aqua reports are published by the National Institute of Aquatic Resources and contain results from research projects etc. The views and conclusions are not necessarily those of the Institute.

The reports can be downloaded from www.aqua.dtu.dk.

DTU Aqua
Institut for Akvatiske Ressourcer
Danmarks Tekniske Universitet

Nordsøen Forskerpark
Postboks 101
9850 Hirtshals
Tlf: 35 88 32 00

aqua@aqua.dtu.dk
www.aqua.dtu.dk