

OKKER

**Redegørelse om den tre-årige forsøgsordning
til nedbringelse af okkergener
i vandløb.**

BILAG



SEPTEMBER 1984

OKKER

Redegørelse om den tre-årige forsøgsordning til nedbringelse af okkergener i vandløb.

Bilag 5: Biotromleforsøg. Rensning af jernholdigt afløbsvand ved lavt pH. Danmarks Geologiske Undersøgelse (1983)

Bilag 16: Afprøvning af metoder til biologisk iltning af ferrojern i vand fra Hvidmosen. Det danske Hedeselskab og Danmarks Geologiske Undersøgelse (1984).

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
STRANDGADE 29
1401 KØBENHAVN K

SEPTEMBER 1984

F O R O R D

Afvanding af visse arealer i Danmark, hovedsageligt Jylland, kan medføre tilførsel af sure og/eller jernholdige forbindelser til vandløb. Disse udledninger kan være til skade for plante- og dyrelivet i vandløbene og for de erhvervsmæssige, rekreative og miljømæssige interesser, der knytter sig til vandløbene. Ved lov nr. 57 af 18. februar 1981 om tilskud til nedbringelse af okkergener i vandløb blev der etableret en 3-årig forsøgsordning med henblik på:

at gennemføre et kortlægnings- og undersøgelsesarbejde med henblik på at tilvejebringe grundlag for en mere permanent ordning og herunder bl.a. forbedre erfaringsgrundlaget om følgende tre punkter:

- Den præcise beliggenhed af de arealer, der ved afvanding antages at afgive så meget okker, at bekæmpelse er påkrævet.
- De forskellige okkerbekæmpelsesmetoders effektivitet, praktiske drift og omkostninger.
- Hvilke grænseværdier der skal fastsættes for jernforbindelser for at sikre, at recipientkvalitetsmålsætningen ikke tilsidesættes.

at gennemføre en midlertidig støtteordning, hvor der ydes fuld støtte til konkrete okkerrensingsanlæg i forbindelse med almindelige landbrugsmæssige dræninger og afvandinge.

Som led i forsøgsordningen er der gennemført en række undersøgelsesprojekter. En samlet vurdering af disse projekter er givet i "Redegørelsen om den tre-årige forsøgsordning til nedbringelse af okkergener i vandløb, udarbejdet af styringsgruppen for forsøgsordningen, Maj 1984", mens de enkelte projekter som helhed er afrapporteret som bilag til redegørelsen. En samlet fortegnelse over bilag til redegørelsen er givet på de efterfølgende sider.

Denne bilagsrapport omhandler således resultaterne fra et/flere af de undersøgelsesprojekter, der er gennemført som led i forsøgsordningen.

FORTEGNELSE OVER BILAG TIL REDEGØRELSEN:

Bilag 1: Potentielt svovlsure jorder i Nordjyllands, Viborg, Ringkjøbing, Ribe og Sønderjyllands amtskommuner. Landbrugsministeriets arealdatakontor (1984).

Bilag 2: Kemisk vandløbsundersøgelse til belysning af konsekvenser ved okkerudvaskning i forbindelse med afvanding og dræning. Danmarks Geologiske Undersøgelse (1984).

Bilag 3: Forsøg med okkerrensning ved landbrugsmæssige dræninger. Det danske Hedeselskab (1984).

Bilag 4: Forsøg med dybdekalkning i Skjern enge med henblik på fastlægning eller udfældning af jernforbindelser i jorden og afvandingskanaler. Det danske Hedeselskab (1984).

Bilag 5: Biotromleforsøg. Rensning af jernholdigt afløbsvand ved lavt pH. Danmarks Geologiske Undersøgelse (1983).

Bilag 6: Forsøg med okkerrensning i vandløb. Underøgelser i Hvirlåen og dens opland samt i afløb fra Vandet mose. Det danske Hedeselskab (1984).

Bilag 7: Litteraturstudie vedrørende fældning af okkerbelastet vand. I. Krüger A/S (1983).

Bilag 8: Fiskebiologiske okkerundersøgelser. Danmarks Fiskeri- og Havundersøgelser, Ferskvandsfiskerilaboratoriet (1984).

Bilag 9: Okkers indvirkning på invertebratfaunaens forekomst og mængde i midt- og vestjyske hedeslettevandløb. Jens Skriver (1984).

Bilag 10: Undersøgelser af jernudvaskning fra pyritholdige arealer. Det danske Hedeselskab (1984).

Bilag 11: Undersøgelse af drænvandets kvalitet i relation til 0,5 % fri pyritgrænse. Det danske Hedeselskab (1984).

Bilag 12: Vidensammenstilling vedrørende jernforbindelsers omsætning og bundfældning i vandløb. Danmarks Geologiske Undersøgelse og Geografisk Institut, Københavns Universitet (1984).

Bilag 13: Harmonisering af tilsynsanalyser i forbindelse med okkerbekæmpelses anlæg. Danmarks Geologiske Undersøgelse (1983).

Bilag 14: Amtskommunernes tilsyn med foranstaltninger til begrænsning af okkerudledning. Nordjyllands amtskommune, Viborg amtskommune, Ringkjøbing amtskommune og Sønderjyllands amtskommune (1984).

Bilag 15: Forsøg med brug af fint formalet jordbrugskalk og karbidkalk til fældning af jernholdigt drænvand fra Hvidmosen. I. Krüger A/S (1984).

Bilag 16: Afprøvning af metoder til biologisk iltning af ferrosjern i vand fra Hvidmosen. Det danske Hedeselskab og Danmarks Geologiske Undersøgelse (1984).

Bilag 17: Fødegrundlagets betydning for produktionen af ørred (*Salmo trutta* L.) i okkerbelastede vandløb. Ferskvandsbiologisk Laboratorium, Københavns Universitet (1984).

Bilag 18: Vidensammenstilling vedrørende aluminiumbelastning af vandløb. Danmarks Geologiske Undersøgelse (1984).

Bilag 19: Notat om baggrundsbelastning med hensyn til jern. Miljøstyrelsen (1984).

Bilag 20: En beskrivelse og tolkning af nogle sedimentkemiske forhold i en række forskellige lavbundsområder vest for hovedstilstandslinien. Landbrugsministeriets arealdatakontor (1984).

BIOTROMLE- FORSØG

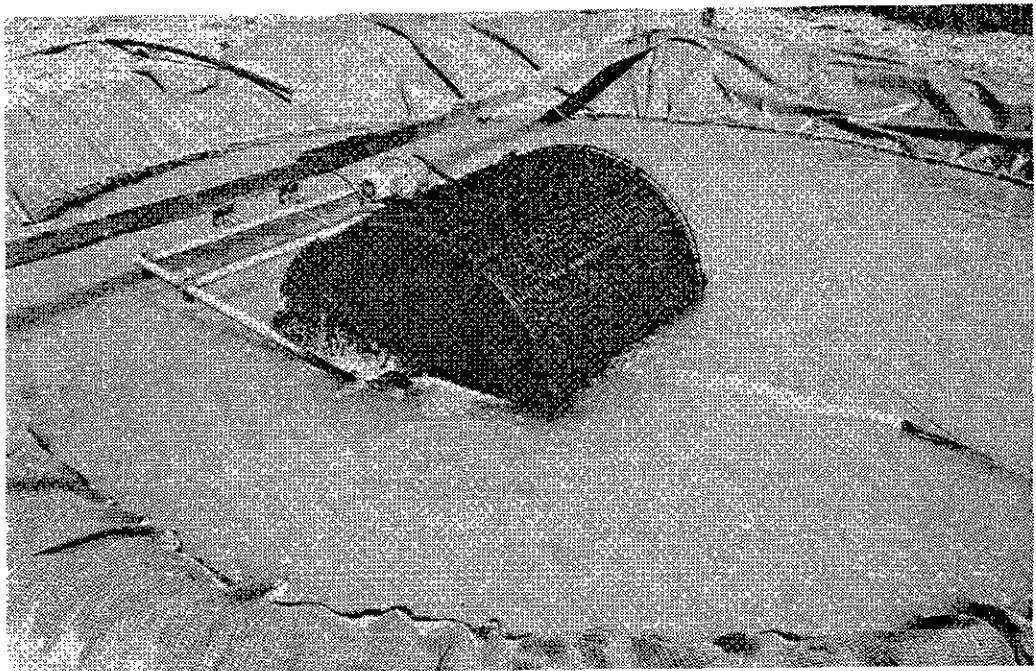
Rensning af jernholdigt afløbsvand ved lavt pH

Rapport til MILJØSTYRELSEN

Udarbejdet af:

Annette Sode, Odense Universitet (OU)
Jens Jacobsen og Søren Nielsen (DGU).

Oktober 1983



DGU

Danmarks Geologiske Undersøgelse

1983

FORORD

Formålet med dette projekt har været at afprøve biotromlen og opnå kendskab til dens effektivitet og driftsstabilitet ved rensning af jernholdigt afløbsvand ved lavt pH.

Rapporten er udarbejdet for Miljøstyrelsen af Annette Sode, Odense Universitet, Jens Jacobsen og Søren Nielsen indenfor rammerne af lov nr. 57 af 18. februar 1981 om tilskud til nedbringelse af okkergener i vandløb.

Styringen af projektet blev varetaget af en af miljøstyrelsen nedsat arbejdsgruppe, bestående af:

Biolog Lis Reker, Miljøstyrelsen (formand)
Sektionsleder Erik Nørgård, Ringkøbing amtskommune
Forsøgschef Svend Elsnab Olesen, Hedeselskabet
Cand.scient. Jens Jacobsen, Danmarks Geologiske Undersøgelser

RESUMÉ

Forsøg med udnyttelse af mikrobiologiske processer til rensning af ferrojern-holdigt afløbsvand blev udført i Spåbæk-lejet ved hjælp af en biotromle af mærket Euro-matic. Biotromlen, som havde en størrelse på 1,25 m x 1,25 m og et samlet kugleoverfladeareal på ca. 160 m², var monteret i et cirkulært bassin med et vandvolumen på ca. 14,5 m³.

Vandkvaliteten i indløbsvandet til biotromlebassinet var relativt konstant gennem forsøgsperioden (pH: 3,6-4,1, Fe²⁺-koncentration: 300-330 mg/l).

Under ligevægtsbetingelser kunne opnås en rensning på 220-440 g Fe²⁺/h ved en vandføring på 1,2-1,9 l/s, svarende til en oxidation af 1,4-2,8 g Fe²⁺/m²·h ved en hydraulisk belastning på 27-43 l/m²·h (angivet pr. kugleoverfladeareal ved forsøgsstart). Kolonisation og vækst af bakterier samt tilvækst af tørvægt på kuglerne var selv ved de meget lave vintertemperaturer ved rensningsforsøgets start relativt hurtig og effektiv, og rensningseffekten var allerede i 5. uge efter forsøgsstart ret betydelig. Ligevægtsbetingelser med hensyn til rensningseffekt samt tørstofmængde og bakterietæthed i kuglernes biofilm opnåedes ca. 14. uge efter forsøgsstart.

Ved stop-flow forsøg blev konstateret at ferrojern-oxidationshastigheden i anlægget var uafhængig af ferrojern-koncentrationen, når denne var over 50 mg/l. På basis af resultaterne fra dette forsøg skønnes, at en 90%'s rensning i anlægget vil kunne opnås med en vandføring på ca. 0,33 l/s, svarende til en hydraulisk belastning på ca. 7,5 l/m²·h.

Det skønnes endvidere (med reference til amerikanske forsøg med skiveanlæg) at en effektiv rensning med hensyn til ferrojern vil kunne opnås i biotromleanlæg ved væsentlig lavere indløbskoncentrationer (ned til 50 mg Fe²⁺/l eller lavere) end i nærværende forsøg.

Biotromlen var gennem hele forsøgsperioden yderst drifts-stabil, og kun kortvarige strømsvigt (højst 8 timer) medførte driftsforstyrrelser. Efter sådanne kortvarige drifts-stop syntes der ikke at ske nogen væsentlig reduktion af rensningseffektiviteten i anlægget.

I forsøgsperiodens sidste fase opstod der driftsproblemer som følge af den kraftige belægningsdannelse, især i tromlens indre. Dette førte til en reduktion af det tilgængelige overfladeareal og som konsekvens heraf en nedsat rensningseffektivitet i anlægget.

Driftsproblemet kan formentlig afhjælpes ved at løsne tromlegitteret, så kuglerne tillades en vis fri rotation med begrænset afslidning af belægning til følge.

Etableringsudgifterne beløb sig til kr. 80000,-, heraf kr. 65000,- til indkøb af biotromlen. Driftsudgifterne (pumpe og biotromle) var i gennemsnit 17 kr/døgn.

INDHOLDSFORTEGNELSE.

1. INDLEDNING	side	1
2. FORUNDERSØGELSE	-	2
2.1 Fysiske forhold (anlægsplacering)	-	2
2.2 Kemiske forhold	-	3
2.3 Mikrobiologiske forhold	-	3
3. FORSØGSANLÆGGET	-	4
4. KEMISKE UNDERSØGELSER	-	7
4.1 Prøveudtagning og analysemetoder	-	7
4.1.1 Målestationer	-	7
4.1.2 Analysemetoder	-	7
4.2 Driftsresultater	-	7
4.2.1 De kemiske tilsyn	-	8
4.2.2 De udvidede tilsyn	-	9
4.3 Kemiske analyser af biofilm	-	11
4.4 Stop-flow forsøg	-	14
5. MIKROBIOLOGISKE UNDERSØGELSER	-	17
5.1 Indsamling og forbehandling af biofilm ...	-	17
5.2 Tørvægtsbestemmelse	-	17
5.2.1 Metoder	-	17
5.2.2 Resultater	-	18
5.3 TOC-bestemmelse	-	18
5.3.1 Metoder	-	18
5.3.2 Resultater	-	19
5.4 Totaltælling	-	20
5.4.1 Metoder	-	20
5.4.2 Resultater	-	20
5.5 Fortyndingsanalyse	-	21
5.5.1 Metoder	-	21
5.5.2 Resultater	-	23
5.6 Stop-flow forsøg	-	25
5.6.1 Metoder	-	25
5.6.2 Resultater	-	25

6. DISKUSSION OG KONKLUSION.	side	27
6.1 Driftsstabilitet	-	27
6.2 Driftsresultater, vandprøver	-	27
6.2.1 Temperatur	-	27
6.2.2 pH	-	28
6.2.3 Koncentration af Fe ²⁺ og opløst Fe (Fe <0,45µm)	-	29
6.2.4 Rensningseffektivitetens tidsvariation	-	30
6.2.5 Mikroflora	-	30
6.3 Driftsresultater, biofilm	-	32
6.3.1 Tørvægt	-	32
6.3.2 Kemisk sammensætning	-	32
6.3.3 Mineralsk struktur	-	34
6.3.4 Mikroflora	-	35
6.4 Stop-flow forsøg	-	37
6.5 Biokontaktor-teknikkens egnethed ved okkerrensning	-	39
6.5.1 Sammenligning af rensningsteknikker .	-	39
6.5.2 Biotromleanlæggets egnethed ved okkerrensning	-	40
6.5.3 Ulemper ved konstruktionen	-	41
6.5.4 Korrosionsproblemer og materialevalg	-	41
6.5.5 Biotromlens rensningskapacitet	-	42
7. TAKSIGELSER	-	43
8. REFERENCER	-	44

1. INDLEDNING.

Rensning af jernbelastet afløbsvand foregår principielt i 3 trin : Iltning af ferrojern (Fe^{2+}), udfældning af "okker" i vandfasen, og sedimentation af den dannede okker.

Under sure betingelser ($\text{pH} < \text{ca. } 5,5$) vil iltningsprocessen normalt være det hastighedsbegrænsende led i rensningsprocessen.

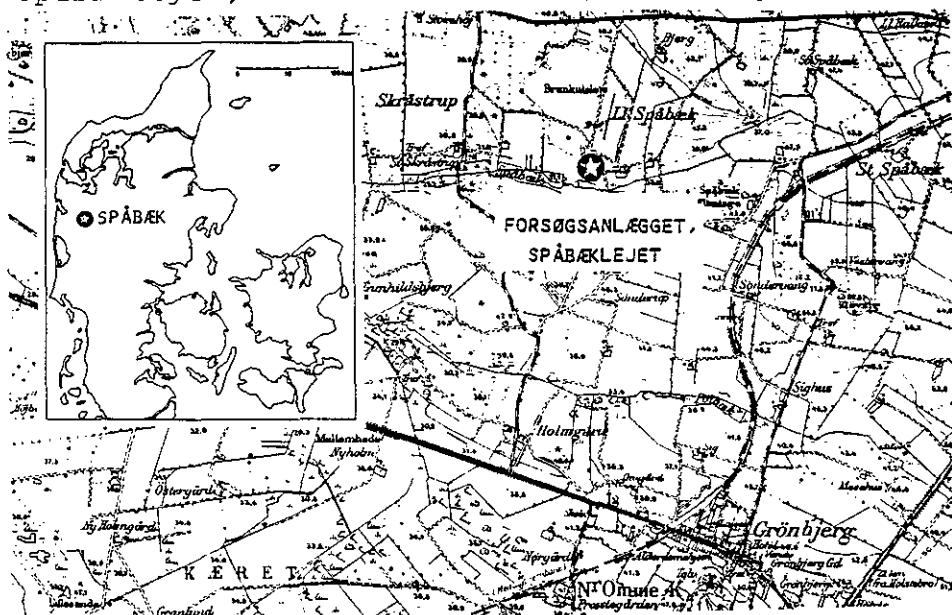
Da specielt tilpassede bakterier kan "katalysere" denne iltning, er det muligt at opnå en høj rensningseffektivitet hvis livsbetingelserne for disse bakterier optimeres og det for bakterierne tilgængelige overfladeareal er stort i forhold til den behandlede vandmængde.

Amerikanske undersøgelser (Unz & Lieberman, 1973) viste, at dette kunne opnås ved brug af tricklingsfiltre. Teknikken forbedredes ved i stedet at benytte roterende overflader, rotating discs (Olem & Unz, 1977).

For at afprøve denne rensningsteknik under danske forhold blev en biotromle installeret i et afløb fra et brunkulsleje i Spåbæk (se fig. 1.1), hvor der skulle være optimale betingelser for vækst af *Thiobacillus ferrooxidans*, som under sure forhold ($\text{pH} < 4,5$) kan "katalysere" iltningen af ferrojern.

FIG. 1.1

Spåbæklejet, GI kort 1114 IV NØ nedfotograferet.



Formålet med undersøgelsen var således at afprøve biotromlen og opnå kendskab til dens effektivitet og driftsstabilitet.

2. FORUNDERSØGELSE.

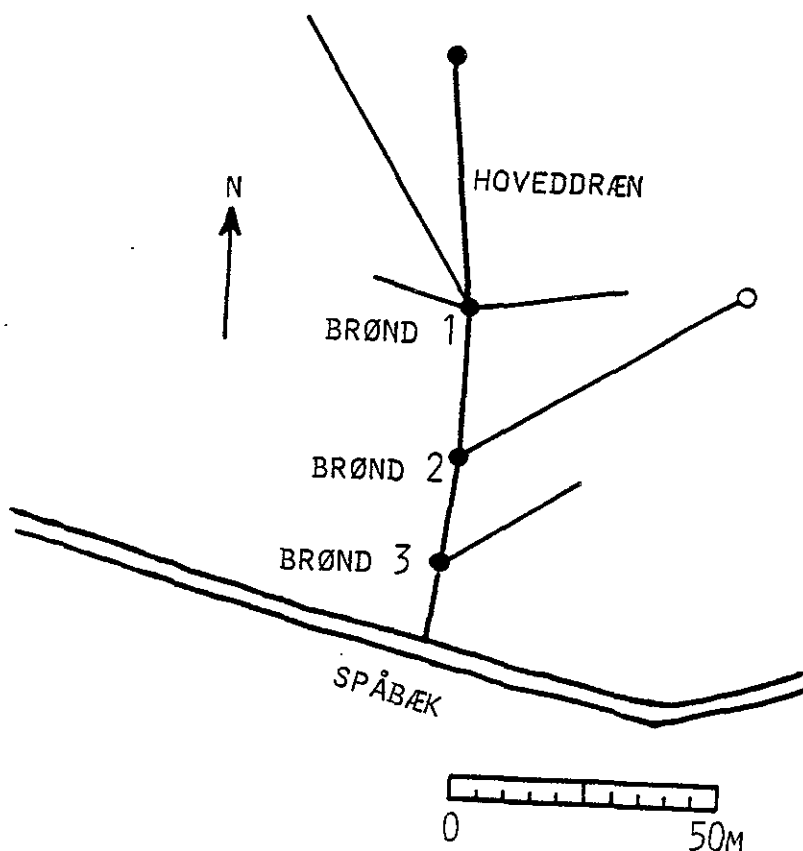
Den 30/9 1982 blev der foretaget en besigtigelse af Spåbæk-
lejet af Ringkøbing Amts Vandvæsen, OU og DGU.
Formålet var at fastlægge den endelige placering af anlægget
samt at udtage prøver til kemisk og mikrobiologisk analyse.
Ud fra analyseresultaterne skulle de gældende forsøgsbetin-
gelser klarlægges, og specielt skulle det afgøres om det var
nødvendigt at pøde biotromleanlægget med en kultur af jern-
oxiderende bakterier i startfasen.

2.1 Fysiske forhold (anlægsplacering).

Anlægget skulle placeres således at grundvandsoptrængning
ikke hindrede udgravningen af bassinerne og således at der
kunne regnes med stabil vandforsyning til anlægget.
Disse krav begrænsede mulighederne for placeringen væsent-
ligt. Det blev besluttet at vælge brønd 2 på hoveddrænled-
ningen (se fig. 2.1) til vandforsyning og at pumpe vandet
op til et bassin beliggende i en højere kote for at undgå
trykvandsproblemer. (Den endelige placering af bassinerne
fremgår af fig. 3.1, side 4).

FIG. 2.1

Drænrørssystemet ved Spåbæklejet.



2.2 Kemiske forhold.

Af tabel 2.1 fremgår det, at drænvandet i brønd 2 viste sig at være egnet til vækst af autotrofe jernoxiderende bakterier. Det fremgår også, at Spåbækken er stærkt jernbelastet opstrøms for hoveddrænet (se fig. 2.1 og fig. 3.1). Ved udledningen fra hoveddrænet forøges jernbelastningen af bækken imidlertid til ca. det dobbelte.

TABEL 2.1

Kemiske analyser af vandprøver fra brønd 2 (jfr. fig. 2.1) samt Spåbæk opstrøms (Sp4) og nedstrøms (Sp5) for hoveddrænudløb fra Spåbæklejjet. Prøverne blev taget ved forundersøgelsen den 30/9 1982.

Prøvested	pH	Fe ²⁺ (mg/l)	Fe _{opl} (mg/l)
Brønd 2	3,8	320	330
Sp 4	4,9	22	23
Sp 5	4,6	45	48

Fe_{opl} ~ Fe <0,45 µm.

2.3 Mikrobiologiske forhold.

I tabel 2.2 ses resultaterne af den mikrobiologiske forundersøgelse. Det blev ved fortyndingsanalyse (i medium 9K, jfr. afsnit 5.5.1) konstateret at indholdet af Thiobacillus ferrooxidans var højt i brønd 2, hvorfor en podning skønnedes unødvendig. Der syntes at være et noget (men ikke signifikant) højere bakterieantal i Spåbæk nedstrøms (Sp 5) for hoveddrænet i forhold til stationen opstrøms for dette (Sp 4).

TABEL 2.2

Indhold af Thiobacillus ferrooxidans i vandprøver fra brønd 2 (jfr. fig. 2.1) samt fra Spåbæk opstrøms (Sp4) og nedstrøms (Sp 5) for hoveddrænudløb fra Spåbæklejjet. Prøverne blev taget ved forundersøgelsen den 30/9 1982.

Prøvested	Antal / 100 ml	
Brønd 2	300000	(90000-1000000)
Sp 4	5000	(1000-20000)
Sp 5	30000	(9000-70000)

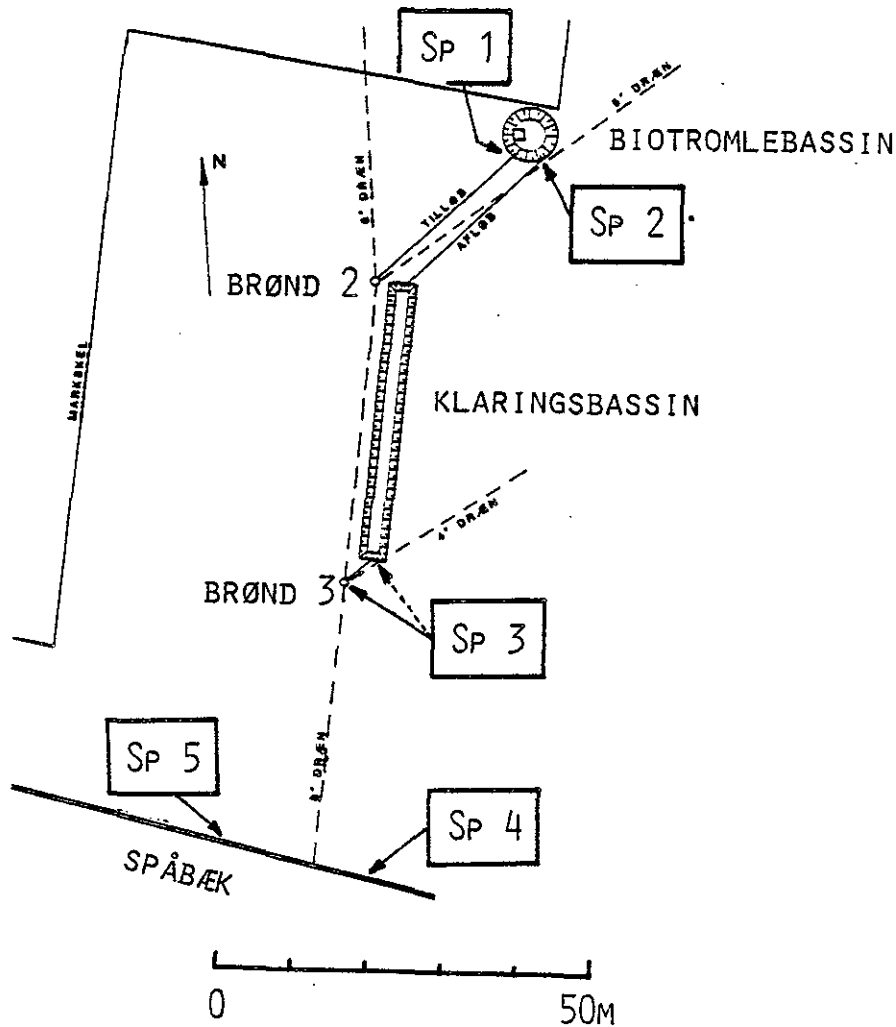
I parentes er angivet 95% konfidensgrænser.

3. FORSØGSANLÆGGET.

Forsøgsanlægget blev placeret ved hoveddrænet fra Spåbæk-
lejet, se fig. 3.1 og 3.2. (jfr. afsnit 2).

FIG. 3.1

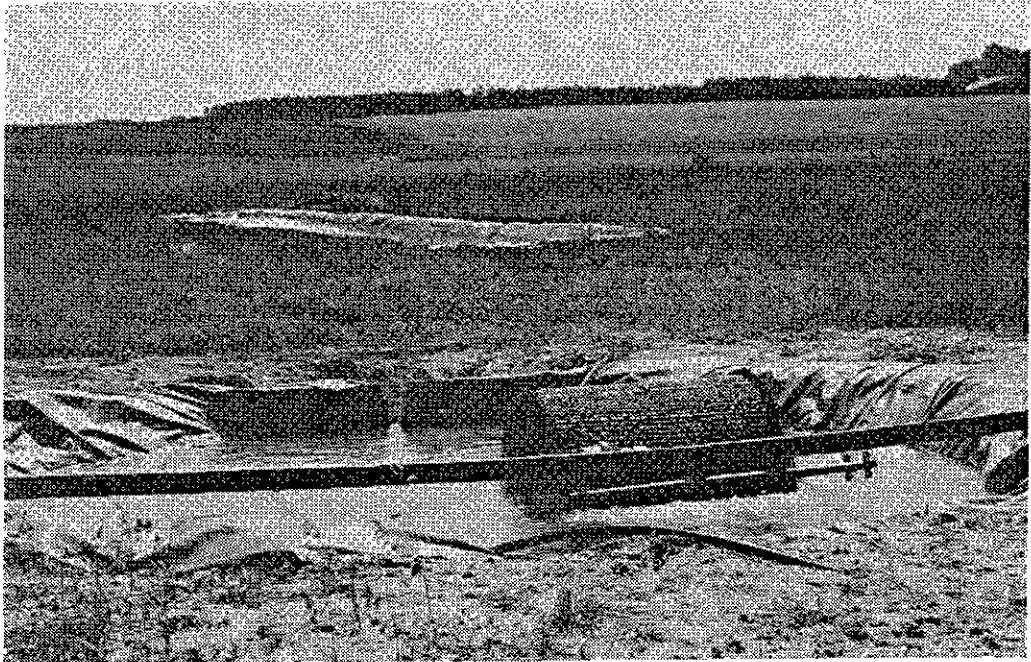
Plan over biotromleforsøgsanlægget ved Spåbæk-
lejet. Sp1-5 angiver målestationerne, jfr. afsnit 4.1.



I en samlebrønd (brønd 2) på hoveddrænet (vandføring 5-7 l/s) monteredes en dykpumpe med en variabel ydelse på 0,5-4 l/s. Herfra førtes vandet til biotromlebassinet, som blev udformet som et cirkulært bassin på ca. 15 m². Bassinet beklædtes med en plastmembran og blev forsynet med ca. 20 cm sand på bunden, dels for at beskytte membranen, dels for at forhindre optrængning af grundvand. Grundvandsspejlet stod ca. 1 m under terræn, og vanddybden i biotromlebassinet blev ca. 80 cm.

FIG. 3.2

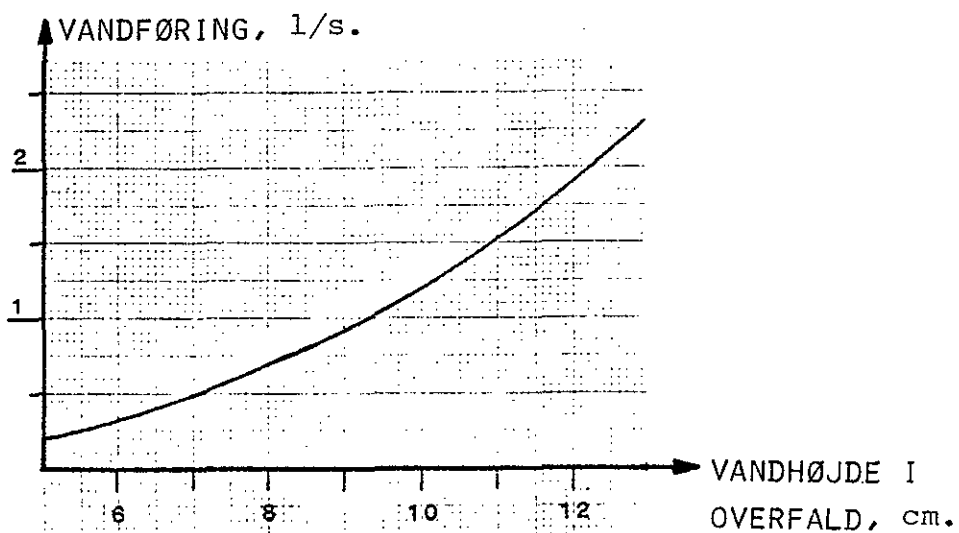
Biotromleforsøgsanlægget ved Spåbækvej.
I forgrunden ses biotromlebassinet med biotromle og Thomson-overfald, i baggrunden ses klaringsbassinet.



Udløbet fra biotromlebassinet monteredes med et Thomson-overfald, hvis kalibreringskurve er vist i fig. 3.3.

FIG. 3.3

Kalibreringskurve for Thomson-overfald.

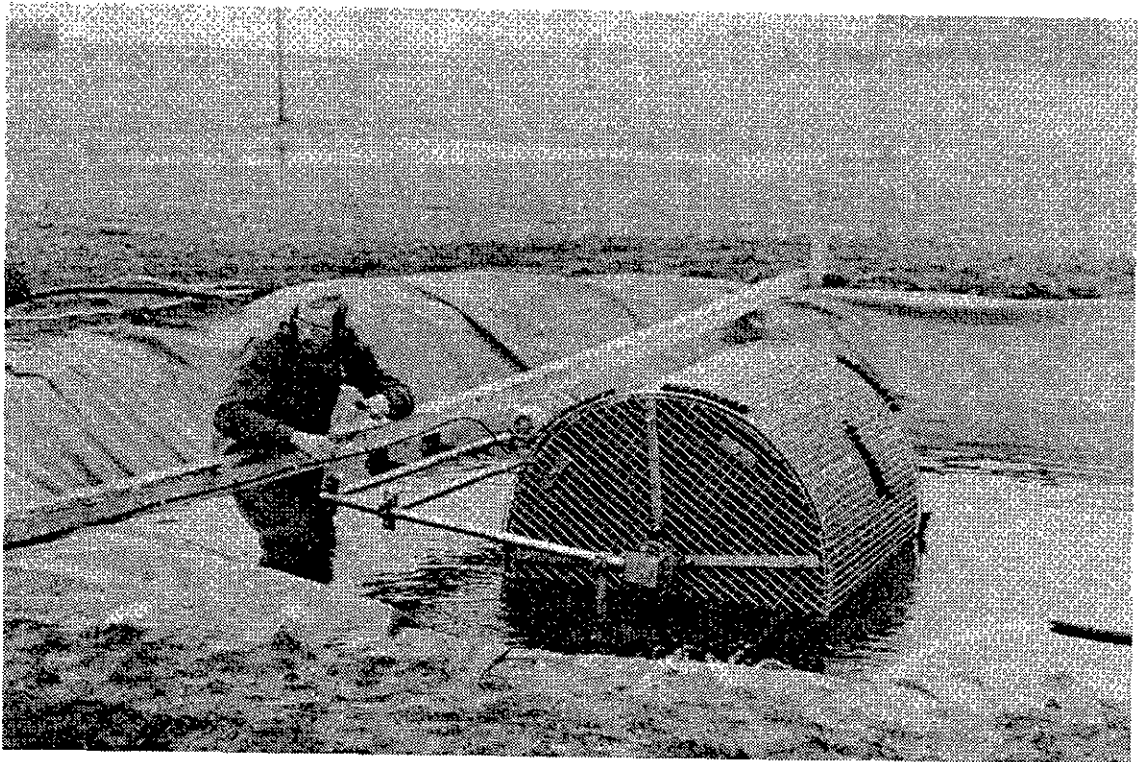


Under forsøget var vandføringen i biotromlebassinet 1,2 l/s, idet den dog i en periode var steget til 1,5 - 1,9 l/s.

I biotromlebassinet monteredes en biotromle af fabrikatet Euro-matic. Tromlen blev specielt fremstillet af syrefast rustfri stål, og havde et mål på 1,25m x 1,25m. I tromlen blev pakket ca. 36000 plastkugler med en diameter på 38 mm, hvilket giver en overflade på ca. 160 m². Under drift roterede tromlen med en hastighed på 8 omdrejninger/min. Til brug for mikrobiologiske og kemiske analyser af biofilm blev tromlen udvendigt forsynet med 9 net á 9 kugler, som hurtigt kunne afmonteres uden længere driftsstop. Biotromlen er vist på fig. 3.4.

FIG. 3.4

Biotromlen under tilsynet 1. uge efter forsøgsstart, 30/12 1982. På tromlen ses de udvendige net med kugler, og til højre ses indløbet.



Fra biotromlebassinet førtes udløbsvandet til et klaringsbassin (se fig. 3.1). Klaringsbassinet blev anlagt som et 35 m langt bassin med en bredde på ca. 2 m og en gennemsnitlig vanddybde på 0,5 m. Volumenet var således ca. 35 m³. Fra klaringsbassinet førtes udløbet til en samlebrønd (brønd 3) på hoveddrænet.

Fra januar til marts blev biotromlebassinet overdækket med et telt for at forhindre tildækning med sne (samt give en vis isoleringseffekt).

4. KEMISKE UNDERSØGELSER.

4.1 Prøveudtagning og analysemetoder.

4.1.1 Målestationer.

For at følge ændringer i vandets kemiske sammensætning ved passage af forsøgsanlægget blev 5 målestationer udvalgt :

Sp 1 : Indløb til biotromlebassin. Denne prøve blev taget fra fri stråle fra tilløbsslangen.

Sp 2 : Udløb fra biotromlebassin. Prøverne blev taget fra udløbet af Thomson-overfaldet.

Sp 3 : Udløb fra klaringsbassin. Som regel kunne denne prøve tages i samlebrønd (brønd 3) på hoveddrænet, men i visse perioder var udløbet i samlebrønden under vandstanden, og prøven blev i så fald taget i selve klaringsbassinet så tæt på udløbet som muligt.

Sp 4 : Spåbæk ca. 10 m opstrøms for udløbet af hoveddrænet fra Spåbækvej.

Sp 5 : Spåbæk ca. 20 m nedstrøms for udløbet af hoveddrænet. Disse målestationer er vist på fig. 3.1 (afsnit 3).

4.1.2 Analysemetoder.

Ved feltanalyser benyttedes følgende metoder :

pH blev målt ved hjælp af pH-meter med kombinationselektrode. Ferrojern blev målt på en 0,45 μm filtreret prøve, idet der benyttedes en colorimetrisk metode med 2,2'-bipyridin som kompleksdanner (Nielsen & Jacobsen, 1983).

Opløst ilt blev målt med et O_2 -meter (af mærket YSI) forsynet med oxygenelektrode.

På laboratoriet (DGU) benyttedes følgende metoder :

På et atomabsorptionsspektrofotometer (Perkin-Elmer model 460) målttes Fe_{tot} (total jern) på en ufiltreret, syretilsat prøve, og Fe_{opl} (opløst jern), Ca, Mg, Al, Mn, Na, K, Mg og Mn på en 0,45 μm filtreret, syretilsat prøve. Ved Ca og Mg analyserne tilsattes 1% La som releasing agent.

SO_4 målttes gravimetrisk ved fældning med BaCl_2 .

NH_4 , NO_3 , Cl, PO_4 og SiO_2 målttes spektrofotometrisk.

4.2 Driftsresultater.

Rensningseffektiviteten blev fulgt dels gennem kemiske tilsyn i forbindelse med overvågningen af anlægget, dels gennem udvidede tilsyn på udvalgte tidspunkter.

4.2.1 De kemiske tilsyn.

Ringkøbing Amts Vandvæsen foretog under forsøgsperioden kemiske tilsyn 1 - 2 gange ugentligt.

Der blev taget prøver ved målestation Sp 1, Sp 2 og Sp 3, og der udførtes analyser for pH, Fe²⁺ og i sidste halvdel af perioden endvidere for O₂.

Ved hvert tilsyn noteredes vandstand i biotromlebassin ved Thomson-overfald, den aktuelle temperatur og max/min temperatur i biotromlebassin siden sidste tilsyn.

Resultaterne ses i tabel 4.1, vandføring: jfr. fig. 3.3.

TABEL 4.1

Analyseværdier og observationer ved de kemiske tilsyn af forsøgsanlægget i Spåbæklejret, 1983. Sammenhængen mellem vandhøjde (H) og vandføring fremgår af fig. 3.3.

Dato	Sp1				Sp2				Sp3				H cm	Temperatur	
	°C	pH	Fe ²⁺	O ₂	°C	pH	Fe ²⁺	O ₂	°C	pH	Fe ²⁺	O ₂		max	min
27/12-82	8,5	3,00			8,0	3,05			7,5	3,00			9,5		
3/1 -83	7,0	3,90			6,5	4,10			6,0	4,20			10,0		
10/1	8,0	3,95			7,5	3,90			6,5	3,80			10,0	7,0	4,0
17/1	8,5	3,60	326		8,0	3,55	311		8,0	3,50	298		10,0	8,0	3,0
24/1	8,0	3,65	316		7,0	3,70	309		7,0	3,75	303		10,0	8,0	7,0
27/1	8,5	3,80	298		8,0	3,65	283		7,5	3,55	278		10,0	9,0	8,0
31/1	8,0	3,85	313		7,5	3,60	285		6,0	3,55	281		10,0	8,0	7,0
3/2	8,0	3,90	318		7,0	3,70	298		5,0	3,60	293		10,0	7,0	5,0
7/2	8,0	3,70	319		7,5	3,50	296		5,5	3,30	281		10,0	8,0	7,0
10/2	7,5	3,65	321		7,5	3,30	271		6,0	3,35	273		10,0	7,5	
14/2	8,0	4,10	316		7,5	3,80	288		6,5	3,75	296		10,0		7,5
21/2	8,0	4,00	308		7,5	3,65	271		6,0	3,60	271		10,0	10,0	5,0
24/2	7,5	3,95	331		7,5	3,55	296		7,0	3,45	285		10,0	9,0	4,0
28/2	8,0	4,05	318		7,5	3,70	281		6,0	3,55	271		10,0	8,0	3,0
3/3	7,5	4,05	331		7,5	3,70	283		5,5	3,55	271		10,0	13,0	3,0
7/3	8,0	4,00	331		7,5	3,65	286		6,5	3,50	271		10,0	9,0	2,0
25/3	8,0	3,70	316		7,5	3,40	270		6,5	3,30	264		10,0	10,0	0,0
29/3	7,5	3,90	330		6,5	3,45	254		7,0	3,55	268		10,0	10,5	0,0
5/4	7,5	3,80	323		7,5	3,40	270		6,5	3,20	264		10,0	10,0	2,0
18/4	8,0	3,90	323	2,70	8,0	3,45	283	10,60	9,0	3,30	268	10,20			
25/4	8,0	3,90	337		8,0	3,50	273		9,0	3,35	254		12,0	13,0	8,0
3/5	8,0	3,80	325	2,40	8,0	3,35	268	10,30	8,5	3,20	256	10,20	11,2	12,0	8,0
10/5	8,0	3,80	318	3,20	8,0	3,45	270	10,50	8,5	3,35	250	10,80	11,3	15,0	1,5
16/5	9,0	4,00	323	2,75	10,0	3,60	280	11,40	12,0	3,40	241	10,05	11,5	18,5	
31/5	9,0	3,95	332	2,80	10,0	3,55	281	9,80	11,5	3,45	263	10,00			
13/6	9,0	3,85	323	2,65	10,0	3,50	276	9,50	14,0	3,25	260	8,55	11,0	12,5	8,5
21/6	9,0	3,80	332	2,30	11,0	3,30	268	9,80	14,0	3,15	256	8,50	10,0	14,5	9,0
4/7	9,5	3,95	318	2,90	10,5	3,50	255	9,50	11,5	3,35	248	9,00	10,0	13,0	11,0
12/7	10,0	3,80	318	3,00	12,0	3,30	266	9,40	17,0	3,15	253	8,20	10,0	14,0	10,0
18/7	11,0	3,90	332	2,50	11,5	3,45	265	9,50	13,5	3,30	239	8,90	10,0	12,0	10,5
25/7	10,0	3,80	315	2,70	11,5	3,40	265	9,50	13,0	3,30	251	8,60	10,0	13,0	10,0
1/8	11,0	3,95	332		11,5	3,35	271	9,50	13,5	3,20	251	9,20	10,0	12,0	8,0
9/8	11,0	3,95	320	2,35	12,0	3,50	271	9,40	14,5	3,30	258	8,80	10,0	14,0	10,0
16/8	12,0	3,80	321	3,60	12,0	3,35	273		13,5	3,25	254	6,30	9,5	15,0	10,0

4.2.2 De udvidede tilsyn.

I de første 2 måneder foretog DGU og OU udvidede tilsyn hver uge, derefter hver 4.- 8. uge.

Ved de udvidede tilsyn blev der taget prøver ved målestation Sp 1, Sp 2, Sp 3, Sp 4 og Sp 5, og der udførtes de samme feltanalyser og observationer som ved de kemiske tilsyn (jfr. afsnit 4.2.1), dog blev opløst ilt ikke målt.

På laboratoriet på DGU analyseredes for Fe_{opl} , Fe_{tot} , Al, Ca, SO_4 , SiO_2 , NH_4 og PO_4 , samt i starten for Mg, Mn, Na, K, Cl og NO_3 .

Endvidere blev der hjemtaget udvendige kuglenet til mikrobiologiske undersøgelser (jfr. afsnit 5) og kemiske analyser (jfr. afsnit 4.3) af biofilmen.

Ved enkelte udvidede tilsyn mælttes Fe^{2+} -koncentrationen adskillige steder i biotromlebassin og klaringsbassin for at belyse homogenitet eller gradient.

Resultater af kemiske analyser fra de udvidede tilsyn er angivet i tabel 4.2.

TABEL 4.2

Kemiske analyseværdier fra de udvidede tilsyn af forsøgsanlægget i Spåbæklejjet, 1983.

Dato	Uge	pH					FERROJERN (mg/l)				
		Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5
21/12	0	3,7					285				
30/12	1	3,7	3,6	3,5	4,7	4,6	317	318	317	3,3	48
7/1	2	3,8	3,6	3,6	5,6	5,0	315	310	310	11	39
13/1	3	3,8	3,8	3,7	5,8	5,1	317	317	298	7,7	23
20/1	4	3,7	3,7	3,6	4,6	4,6	317	300	295	21	52
17/2	8	3,6	3,3	3,2	4,5	4,2	318	276	268	28	57
17/3	12	3,8	3,5	3,4	5,0	4,7	324	270	250	22	44
8/4	16	3,8	3,4	3,3	5,0	4,7	322	265	265	18	38
9/6	24	3,8	3,4	3,2			318	268	235		
15/7	30	3,8	3,4	3,2	4,4	4,0	320	264	242	37	75
25/8	35	3,7	3,3	3,2			326	288	268		

Dato	Uge	OPLØST JERN (mg/l)					TOTAL JERN (mg/l)				
		Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5
21/12	0	310					312				
30/12	1	305	305	298	22	46	322	322	310	20	47
7/1	2	318	310	304	9,9	23	302	312	308	8,4	23
13/1	3	318	314	308	7,5	20	312	312	302	14	29
20/1	4	314	308	300	20	50	308	302	302	20	52
17/2	8	322	315	305	34	64	322	334	311	33	64
17/3	12	340	310	300	23	47	340	330	330	24	49
8/4	16	320	320	310	18	42		310	300		
9/6	24	330	300	270							
15/7	30	310	290	280	27	70					
25/8	35	310	290	270							

TABEL 4.2 fortsat

Dato	Uge	ALUMINIUM (mg/l)					CALCIUM (mg/l)					
		Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	
21/12	0	64					75					
30/12	1	68	68	68	4	7	77	76	76	27	33	
7/1	2	64	64	61	1	4	69	70	69	24	27	
13/1	3	62	64	63	1	2	74	74	74	20	24	
20/1	4	63	63	59	3	11	82	82	84	32	38	
17/2	8	74	74	74	7	15	72	67	72	27	31	
17/3	12	74	76	72	7	15	60	56	56	19	20	
8/4	16	72	80	76	5	11	58	58	58	19	22	
9/6	24	66	64	66			70	78	69			
25/8	35	62	58	62			72	72	73			

Dato	Uge	SULFAT (mg/l)					SiO ₂ (mg/l)					
		Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	
21/12	0	1122					39					
30/12	1	1225	1217	1213	103	219	38	38	40	9,7	13	
7/1	2	1228	1197	1220	99	127	44	38	39	7,9	8,8	
13/1	3	1225	1215	1198	61	119	54	49	48	6,3	7,8	
20/1	4	1195	991	1169	119	240	40	43	41	9,2	9,6	
17/2	8	1255	1238	1239	165	284	64	50	55	19	25	
17/3	12	1226	1205	1185	137	223	43	44	44	13	15	
8/4	16	1229	1212	1212	102	192	50	41	41	10	14	
9/6	24	1263	1204	728			52	48	46			
15/7	30			1370	157	350						
25/8	35	1241	1207	1238			50	44	43			

Dato	Uge	AMMONIUM (mg/l)					FOSFAT (mg/l)					
		Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	
21/12	0	3,8					<0,02					
30/12	1	3,6	3,8	3,7	0,6	0,9	0,03	0,03	0,03	0,05	0,03	
7/1	2	3,7	3,5	3,7	0,9	1,0	0,03	0,02	0,02	0,14	0,11	
13/1	3	3,7	3,7	3,5	1,1	1,3	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	
20/1	4	3,9	3,8	3,6	0,5	0,8	0,07	0,03	0,03	0,26	0,03	
17/2	8	4,3	4,3	4,2	0,9	1,1	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	
17/3	12	4,0	4,0	3,9	0,7	0,9	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	
8/4	16	4,0	4,1	4,0	0,6	0,9	0,03	0,02	0,02	<0,02	<0,02	
9/6	24	3,2	3,2	3,2			<0,02	0,03	0,02			
25/8	35	4,4	4,3	4,2			<0,02	<0,02	<0,02			

Dato	Uge	MAGNIUM (mg/l)					MANGAN (mg/l)					
		Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	
21/12	0	29					2,4					
30/12	1	31	31	31	7,6	11	2,5	2,5	2,5	0,30	0,55	
7/1	2	38	39	39	7,4	7,8	2,4	2,4	2,4	0,10	0,20	
13/1	3	41	37	37	5,0	6,8						
17/2	8	38	38	38	9,8	11						
17/3	12	35	35	33	7,8	11						
8/4	16	28	33	31	6,6	8,0						

TABEL 4.2 fortsat

NATRIUM (mg/l)							KALIUM (mg/l)				
Dato	Uge	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5
21/12	0	13					11				
30/12	1	14	16	13	15	15	12	13	12	5,9	6,4
7/1	2	13	13	13	16	17	10	10	10	5,0	5,1

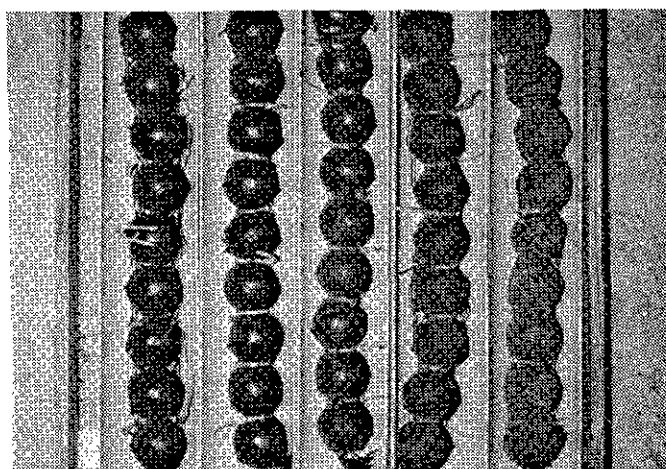
CHLORID (mg/l)							NITRAT (mg/l)				
Dato	Uge	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5	Sp 1	Sp 2	Sp 3	Sp 4	Sp 5
21/12	0	24					6,4				
30/12	1	23	23	23	31	31	1,2	1,2	1,3	19	17
7/1	2	24	24	24	33	33	1,4	1,3	1,4	20	20

4.3 Kemiske analyser af biofilm.

Ved de udvidede tilsyn blev udvendige kuglenet (jfr. afsnit 3) hjemtaget med henblik på nærmere analyse af biofilmen. På fig. 4.1 ses nettene fra 1., 2., 3., 4. og 8. uge efter lufttørring.

FIG. 4.1

Kugler, monteret udvendigt på biotromle ved forsøgsstart og afmonteret 1, 2, 3, 4 og 8 uger efter start. Kuglerne er lufttørret.



1. 2. 3. 4. 8. UGE

På kuglerne fra 1. - 4. uge var belægningerne så svage, at det ikke ansås for muligt at skrabe dem af til nærmere analyse. I stedet blev 3 kugler fra hver uge rystet i 24 timer med 100 ml 2 N HCl. Denne opløsning blev analyseret for Fe,

Mn og Al ved hjælp af atomabsorptionsspektrofotometri, for Al's vedkommende med grafitkuvette. De opnåede resultater er angivet i mg/cm² (Fe, Al) eller µg/cm² (Mn), idet én kugles overflade antages at være 45 cm² (radius 38 mm).

Efter 8. uge var belægningerne kraftigere, og et antal kugler fra hver uge afskrabedes med en skalpel efter lufttørring og det afskrabede materiale tørredes 12 timer ved 105^o C.

En delmængde opløstes i 2 N HCl og analyseredes for Fe, Mn og Al.

En delmængde opløstes i koncentreret H₂SO₄ + CuSO₄ under kogning, neutraliseredes og fortyndedes. Herefter bestemtes PO₄ koncentrationen spektrofotometrisk.

Endvidere blev delprøver fra 8., 12., 16. og 24. uge analyseret for N, C, S, H og gløderest ved elementaranalyse. Denne analyse udførtes på kemisk laboratorium 2, HCØ.

Resultaterne fra og med 8. uge opgives i mg/g tørstof.

Analyseresultaterne ses i tabel 4.3.

TABEL 4.3

Kemiske analyser af biofilm på tromlens kugler fra 1.-35. uge efter forsøgsstart i Spåbækkejet, 1983.

Dato	Uge	Fe	Mn	Al
30/12	1	0,003 mg/cm ²	<0,01 µg/cm ²	<0,001 mg/cm ²
7/1	2	0,033 -	0,01 -	<0,001 -
13/1	3	0,240 -	0,01 -	0,001 -
20/1	4	0,610 -	0,02 -	0,002 -
17/2	8	190 mg/g	0,01 mg/g	0,44 mg/g
17/3	12	480 -	0,01 -	0,17 -
14/4	16	500 -	0,02 -	0,18 -
9/6	24	455 -		
25/8	35	545 -		

Dato	Uge	N	P	C
17/2	8	1,5 mg/g	0,05 mg/g	18,2 mg/g
17/3	12	1,1 -	0,02 -	11,2 -
14/4	16	1,0 -	0,02 -	12,0 -
9/6	24	0,8 -		11,4 -

Dato	Uge	S	Gløderest	H
17/2	8	55,9 mg/g	67,3 %	19,7 mg/g
17/3	12	57,7 -	67,5 -	19,8 -
14/4	16	59,9 -	68,7 -	18,0 -
9/6	24	53,3 -	66,7 -	19,1 -

Overfladen af en kugle er regnet til 45 cm² (r = 38 mm)

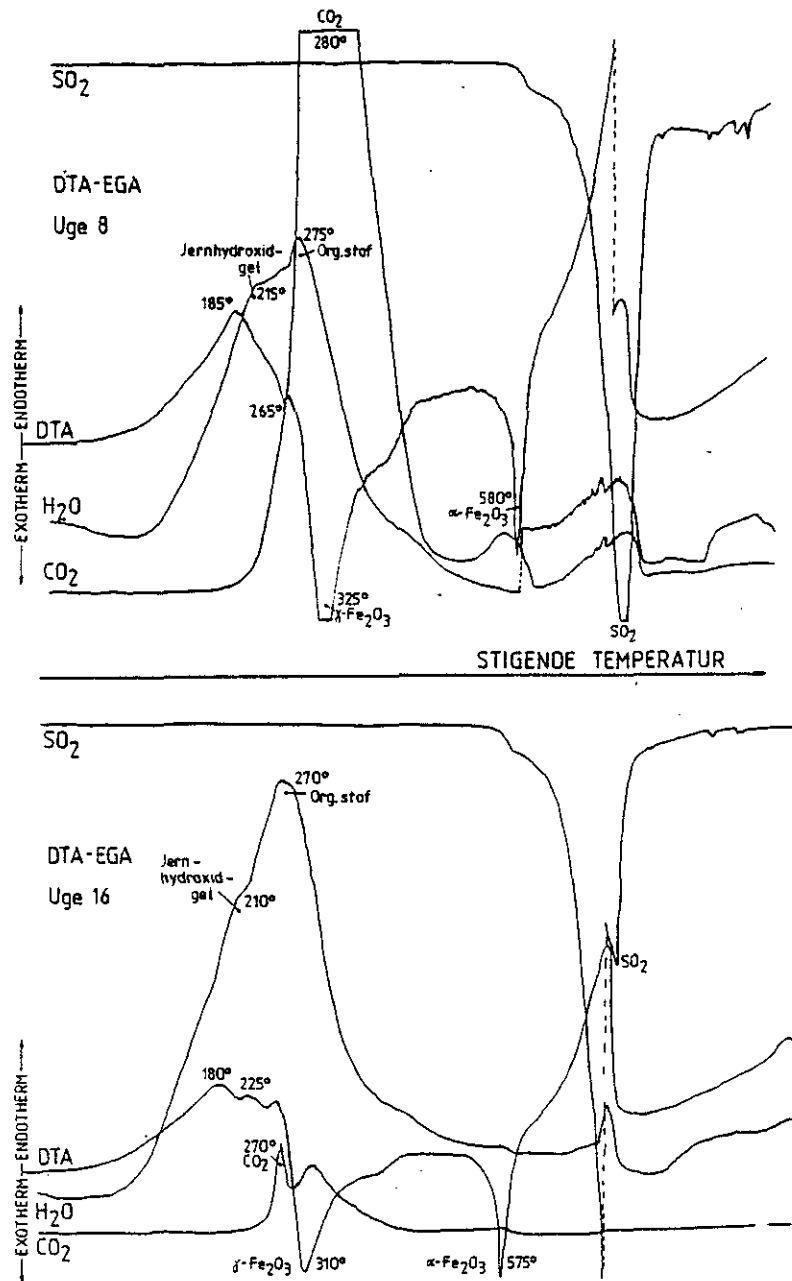
For nærmere at karakterisere biofilmens kemiske sammensætning blev der optaget et røntgen-diffraktogram af materiale fra 8. uge og udført DTA/EGA analyse på materiale fra 8. og 16. uge.

Røntgendiffraktogrammet viste at der ikke var storkrystallinsk materiale i biofilmen fra 8. uge.

Resultatet af DTA/EGA (differential termisk analyse - evolved gasses analysis) er vist på fig. 4.2.

FIG 4.2

DTA/EGA analyse på afskrabet, tørret (105°C) biofilm fra 8. og 16. uge efter forsøgsstart i Spåbækkejet, 1983.
NB : Kurverne for de to uger er IKKE i samme målestok.



På kurverne (der ikke er i samme målestok for de to analyser) ses endotherme (varmeabsorberende) reaktioner sammen med H_2O og CO_2 afgivelse ved $270-280^{\circ}C$. Dette antages at skyldes organisk materiale i prøverne.

Ved $310-325^{\circ}C$ og ved $575-580^{\circ}C$ ses exotherme (varmeudviklende) reaktioner, som antages at skyldes udkrystallisering først af $\gamma-Fe_2O_3$, derefter af $\alpha-Fe_2O_3$.

Disse jernoxider kan tænkes at stamme fra en jernhydroxid-gel, som først afgiver vand ($210-215^{\circ}C$) og derefter krystalliserer ved de nævnte temperaturer.

Endelig ses udvikling af SO_2 ved højere temperatur ($700-800^{\circ}C$), formodentlig stammende fra nedbrydningen af et sulfat.

4.4 Stop-flow forsøg.

For at kunne bedømme oxidationshastigheden ved forskellige koncentrationer af Fe^{2+} blev der udført et stop-flow forsøg 27-28/6 1983.

Thomson-overfaldet lukkedes med en tilpasset træplade og der slukkedes for dykpumpen på indløbsslangen.

Fe^{2+} , pH, O_2 og temperatur målttes ca. hver halve time, og der blev udtaget prøver til analyse for Fe_{opl} ($Fe < 0,45\mu m$).

Da Fe^{2+} -koncentrationen efter ca. 15 timer var faldet til 10 mg/l startedes dykpumpen atter, efter at Thomson-overfaldet igen var åbnet .

De samme parametre fulgtes igen, indtil Fe^{2+} -koncentrationen efter ca. 8 timer synes at være konstant.

Alle prøver blev taget fra biotromlebassinet nær Thomson-overfaldet ved hjælp af en peristaltisk pumpe.

For at kunne bedømme den roterende biotromles andel af oxidationshastigheden, blev der ved forsøgets start udtaget ca. 20 l vand fra biotromlebassinet i et plastkar. Herfra blev jævnlige udtagne prøver, som analyseredes for Fe^{2+} , pH, O_2 og temperatur. Til sammenligning med disse prøver blev der til sidst under forsøget udtaget prøver fra klaringsbassinet.

De målte værdier i biotromlebassinet under stop-flow forsøget er angivet i tabel 4.4, og i fig. 4.3 er vist koncentrationen af Fe^{2+} og Fe_{opl} som funktion af tiden.

I tabel 4.5 angives de målte værdier i vandprøven udtaget fra biotromlebassinet ved forsøgets start.

TABEL 4.4

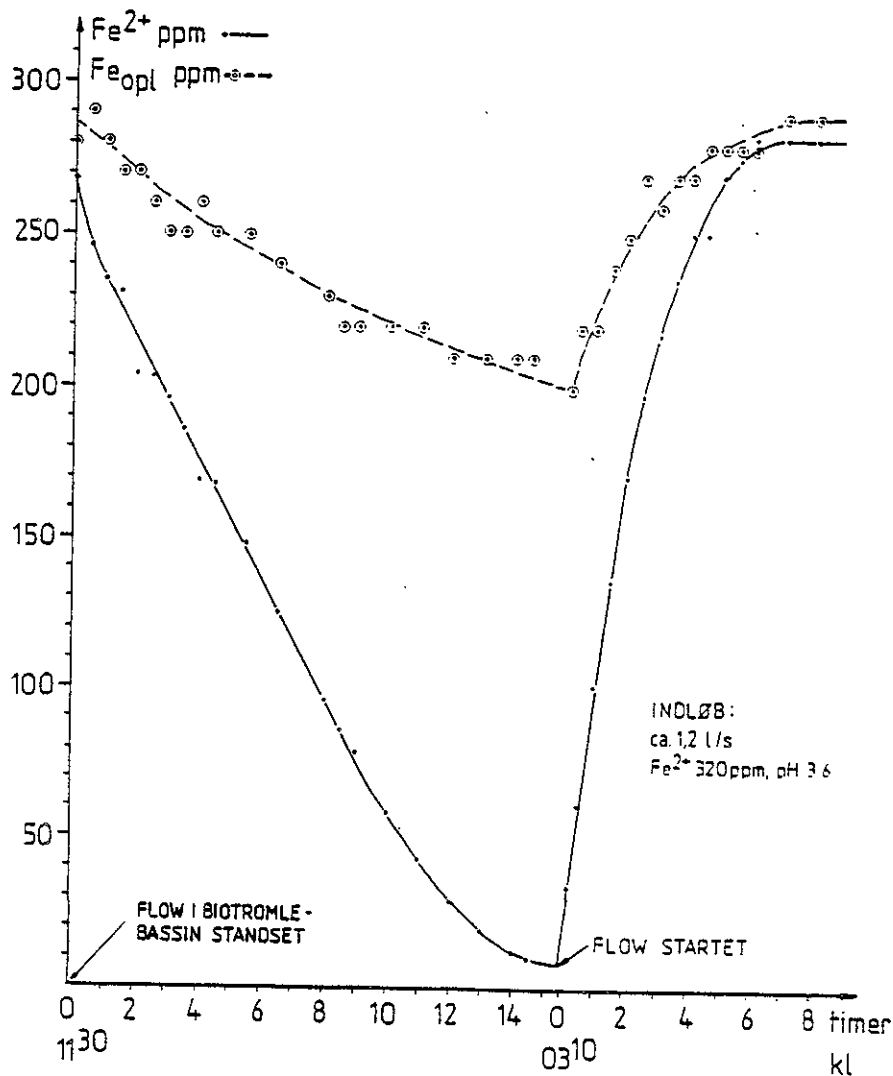
Kemiske analyser og observationer af prøver, udtaget i biotromlebassinet under stop-flow forsøget 27-28/6, 1983.

Kl.	Timer	pH	O ₂ mg/l	Fe ²⁺ mg/l	Fe _{opl} mg/l	T °C
1130 : Flow i biotromlebassin standset, vandstand 80 cm.						
Indløb (Sp1):		3,6		321	320	
1130	0	3,2	9,7	268	280	10,0
1200	0,5	3,1	10,4	246	290	10,5
1230	1	3,1	10,4	235	280	10,8
1300	1,5	3,0	10,4	231	270	11,0
1330	2	3,0	10,4	204	270	11,2
1400	2,5	3,0	10,4	203	260	11,3
1430	3	3,0	10,2	196	250	11,4
1500	3,5	2,9	10,0	186	250	11,5
1530	4	2,9	10,1	169	260	12,0
1600	4,5	2,9	10,0	168	250	11,9
1700	5,5	2,8	9,8	148	250	12,3
1800	6,5	2,8	9,8	125	240	12,3
1930	8	2,8	9,8	96	230	12,3
2000	8,5	2,7		86	220	
2030	9	2,7	9,8	79	220	12,1
2130	10	2,7	9,9	58	220	12,0
2230	11	2,7	10,0	43	220	12,0
2330	12	2,7	10,5	30	210	11,5
0030	13	2,8	10,2	19	210	11,0
0130	14	2,7	10,4	13	210	11,0
0200	14,5	2,7		10	210	
0310 : Flow i biotromlebassin startet, 1,2 l/s.						
Indløb (Sp1):		3,3		322	320	
0320	0,25	2,5	10,0	34	200	10,5
0335	0,5	2,6	9,6	61	220	10,0
0405	1	2,7	9,7	101	220	10,0
0435	1,5	2,7	9,6	136	240	10,0
0505	2	2,9	9,6	171	250	9,5
0535	2,5	3,0	9,6	198	270	9,5
0605	3	3,0	9,8	218	260	9,5
0635	3,5	3,1	9,5	236	270	9,5
0705	4	3,1		251	270	
0735	4,5	3,2	10,1	251	280	9,3
0805	5	3,1		270	280	
0835	5,5	3,1		276	280	
0905	6	3,0		283	280	
1005	7	3,1	9,8	283	290	10,0
1105	8	3,1	10,0	283	290	10,0

Fe_{opl} - Fe <0,45µm.

FIG. 4.3

Koncentrationen af Fe^{2+} og Fe_{opl} i biotromlebassinet under stop-flow forsøget 27-28/6 1983.



TABEL 4.5

Kemiske analyser og observationer ved stop-flow forsøg 27-28/6 1983.

Analyser på vandprøve udtaget i plastkar ved forsøgets start.

Kl.	Timer	pH	O ₂ mg/l	Fe ²⁺ mg/l	T °C
1140	0	3,2	9,7	268	10,0
1240	1	3,2	10,1	256	13,0
1340	2	3,1	10,1	246	15,0
1440	3	3,0	10,1	219	13,8
1540	4	2,9	10,0	248	14,3
1710	5,5	2,9	10,1	251	14,1
1940	8	2,9	10,1	256	12,8
2100 ^x	9,3	2,8	8,6	236	13,2
0150 ^x	14,2	2,9	8,2	231	12,0

^xDisse prøver blev udtaget i klaringsbassin (Sp 3)

5. MIKROBIOLOGISKE UNDERSØGELSER.

5.1 Indsamling og forbehandling af biofilm.

Kugler til mikrobiologiske undersøgelser blev indsamlet 1, 2, 3, 4, 8, 12, 16, 24 og 35 uger efter rensningsforsøgets start. Kuglerne blev i felten befriet for netmateriale og placeret enkeltvis i sterile glasbeholdere med sterilt, destilleret vand (pH 3). Prøverne blev transporteret til laboratoriet ved OU i køleboks med is.

I laboratoriet blev biofilmen skrabet af hver kugle ved hjælp af en skalpel, og det afskrabede materiale skylledes ved hjælp af en glassprøjte ned i glasbeholderen med sterilt, destilleret vand (pH 3). Alt arbejde i forbindelse hermed blev foretaget under sterile betingelser.

Biofilm-suspensionerne fra 1. - 3. uge blev (undtagen ved TOC-analyserne, jfr. afsnit 5.3) anvendt direkte ved de forskellige analyser, hvorimod suspensionerne fra 4. - 35. uge blev homogeniseret, inden samtlige analyser blev udført. Suspensionerne fra 4. - 35. uge blev således homogeniseret i 45 s ved hjælp af en Ultra-Turrax homogenisator type 18/10. Ved denne behandling søgtes celleaggregaterne slået i stykker uden at cellerne skadedes (jfr. Gunkel, 1964).

5.2 Tørvægtsbestemmelse.

5.2.1 Metoder.

Nærværende tørvægtsbestemmelse blev foretaget med det formål at følge tilvæksten af kuglernes biofilm med tiden, samt at kunne angive antallet af mikroorganismer pr. mg tørvægt i de udtagne delprøver af biofilmsuspensionerne.

Fra prøvesuspensionerne blev der ved hjælp af en pipette og under kraftig omrøring (magnetomrører) udtaget passende del-suspensioner til tørstofbestemmelsen. Inden udtagningen blev der dog fra 12. - 35. uge foretaget en yderligere homogenisering af prøvesuspensionerne i 2 min ved hjælp af en Potter homogenisator (500 rpm). De udtagne delsuspensioner blev nedfiltreret på Whatman GF/C filtre eller placeret i digler og herefter tørret ved 105^o C til konstant vægt.

Der er foretaget 3 - 6 tørvægtsbestemmelser pr. prøvetagningsgang.

5.2.2 Resultater.

Tilvæksten af tørvægt på biotromlens kugler fra rensningsforsøgets start til dets slutning er angivet i tabel 5.1.

TABEL 5.1

Tørvægt af biofilm på tromlens kugler fra 1.-35. uge efter forsøgsstart i Spåbækkejet, 1983.

Dato	Uge	mg tørvægt/cm ²
30/12	1	≈0
7/1	2	0,02
13/1	3	0,09
20/1	4	0,70
17/2	8	8,9
17/3	12	24
14/4	16	40
9/6	24	14 ^x
25/8	35	30 ^x

^xværdierne er her underestimeret (jfr. afsnit 5.2.2)

Størrelsesordenen af tørvægten blev i 8., 12. og 16. uge verificeret af DGU ved bestemmelse af den totale mængde tørstof pr. kugle. Nærværende metode til estimering af tørvægten på tromlens kugler er imidlertid uanvendelig efter 16. uge, fordi jernbelæggingerne omkring de påhængte kuglenet da var blevet så betydelige, at store mængder tørstof mistedes i felten ved netmaterialets fjernelse. DGU bestemte således tørvægten på kugler + net til henholdsvis 180 mg/cm² (gennemsnit for 3 kugler) og 190 mg/cm² (gennemsnit for 4 kugler) i 24. og 35. uge. Belæggingerne på såvel nettens kugler som tromlens kugler var endvidere meget heterogent fordelt ved de to sidstnævnte prøvetagningsgange, især i 35. uge.

5.3 TOC-bestemmelse.

5.3.1 Metoder.

Til bestemmelse af biofilmens totale indhold af organisk stof (TOC) blev udtaget 2 gange 5 ml delprøver fra suspensionerne. Disse delprøver blev homogeniseret yderligere i Potter homogenisator (2 min, 500 rpm) og herefter nedfrosset i sterile glas.

Umiddelbart inden analyse blev delprøverne fra 4. - 35. uge atter homogeniseret ved hjælp af en håndhomogenisator af glas. Analyserne blev udført ved OU på en Beckman Total Organic Carbon Analyser model 915. Der blev foretaget 5 og 10 bestemmelser pr. prøve fra henholdsvis 1. - 3. uge og 4. - 35. uge. Endvidere blev TOC-indholdet bestemt i vandprøver fra indløb til og udløb fra biotromlebassinet i 16. uge (5 bestemmelser pr. prøve).

5.3.2 Resultater.

TOC-indholdet i vandprøver fra 16. uge, samt i tromlekuglernes biofilm fra rensningsforsøgets start til dets slutning er angivet i tabel 5.2. Mængden af TOC pr. arealenhed af kuglerne er i 24. og 35. uge væsentligt underestimeret på grund af tab af tørstof ved prøvetagningen (jfr. afsnit 5.2.2).

TABEL 5.2

Totalt indhold af organisk carbon (TOC) i vandprøver fra indløb (Sp1) til og udløb (Sp2) fra biotromlebassin i 16. uge samt i tromlekuglernes biofilm i 1.-35. uge efter forsøgsstart i Spåbæklejjet, 1983.

Vandprøver		
Dato	Prøvested	mg TOC/l
14/4	Sp 1	3
14/4	Sp 2	5

Biofilm			
Dato	Uge	mg TOC/cm ²	mg TOC/ mg tørstof
30/12	1	0,01	
7/1	2	0,05	
13/1	3	0,05	
20/1	4	0,04	0,04
17/2	8	0,26	0,03
17/3	12	0,28	0,01
14/4	16	0,39	0,01
9/6	24	0,26 ^x	0,02
25/8	35	0,49 ^x	0,02

^xVærdierne er her underestimeret (jfr. afsnit 5.2.2)

5.4 Totaltælling.

5.4.1 Metoder.

Ved hver prøvetagning blev der udtaget 25 ml delsuspension med det formål at estimere tætheden af samtlige mikroorganismer i biofilmen. Prøverne blev fikseret i formalin (endelig koncentration 0,4%), opbevaret i køleskab ved 4° C og mikroskopert inden 1 uge efter indsamling.

En passende delprøve blev nedfiltreret på et 0,2 μ m Nuclepore filter (farvet med Irgalan Black) og 1 ml 0,01% acridin orange (i fosfatbuffer, pH 6,7) blev tilsat. Efter en farvningstid på 2 min bortfiltreredes farven, og bakterierne blev talt i et Leitz Ortholux II epifluorescens mikroskop ved 1250 x forstørrelse.

Der blev ved hver prøvetagningsgang fremstillet mindst to præparater af hver delprøve, samt ét præparat af en steril baggrund (glasdestilleret vand, pH 3). For hvert prøvepræparat blev der talt mindst 50 kvadrater (á 0,0085 mm²) og mindst 1000 mikroorganismer.

Ved denne metode er det i vid udstrækning muligt at tælle bakterier i aggregater. Ved yderligere homogenisering af de Ultra-Turrax behandlede prøver opnåedes derfor ikke nogen signifikant forøgelse af tallet.

Ved nærværende teknik (farvning af kernesyrerne DNA og RNA) medtælles såvel levende bakterier (celler i vækst, samt hvilende celler med langsomt stofskifte) som hendøende og døde bakterier, hvis cellevægge endnu er intakte. Cellevægge hos døende og døde bakterier vil dog formentlig hurtigt opløses under naturlige betingelser (Daley, 1979).

Ved prøvetagningen i 16. uge blev der yderligere indsamlet vandprøver på 1 l fra indløb til og udløb fra biotromlebassinet. Det totale antal mikroorganismer i disse prøver blev estimeret som ovenfor beskrevet.

5.4.2 Resultater.

Indholdet af samtlige mikroorganismer i vandprøver fra 16. uge efter rensningsforsøgets start er angivet i tabel 5.3. I indløbsvandet var 90% af bakterierne kugleformede (coccer) og kun 10% stavformede. I udløbsvandet derimod var over 99% af samtlige bakterier stavformede.

TABEL 5.3

Indholdet af henholdsvis samtlige og stavformede bakterier i vandprøver fra indløb (Sp1) til og udløb (Sp 2) fra biotromlebassin i 16. uge efter forsøgsstart i Spåbæklejjet, 1983.

Dato	Prøvested	Antal bakterier/ml	Antal stavform./ml
14/4	Sp 1	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$
14/4	Sp 2	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$

Tætheden af mikroorganismer i tromlekuglernes biofilm fremgår af tabel 5.4. Resultatet af totaltællingen fra 1. uge er udeladt, fordi prøverne indeholdt detritus af terrestrisk oprindelse (talletallet blev derfor uforholdsmæssigt stort). Over 99% af alle organismer i biofilmen var stavformede bakterier.

TABEL 5.4

Tætheden af samtlige mikroorganismer i biofilmen på tromlekuglerne fra 2.-35. uge efter forsøgsstart i Spåbæklejjet, 1983.

Dato	Uge	Antal/cm ²	Antal/ mg tørstof
7/1	2	$1 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^6$
13/1	3	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$
20/1	4	$6 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^6$
17/2	8	$5 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^6$
17/3	12	$1 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^6$
14/4	16	$2 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^6$
9/6	24 ^x	$2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$
25/8	35 ^x	$2 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^6$

^xVærdierne er her underestimeret (jfr. afsnit 5.2.2)

5.5 Fortyndingsanalyse.

5.5.1 Metoder.

Antallet af Thiobacillus ferrooxidans og heterotrofe mikroorganismer i biofilmsuspensionerne blev estimeret ved hjælp af fortyndingsanalyse (MPN ~ most probable number teknik) med fortyndingstrin 1:10 og 5 glas i hver række (Dansk Standard 265, 1977).

Fortyndingsanalyserne til bestemmelse af T. ferrooxidans blev udført i to ferrojern-holdige uorganiske næringsopløsninger,

medium 9K (Silverman & Lundgren, 1959) og medium 17 (Unz & Lieberman, 1973). Medium 17 blev medtaget ved nærværende analyse, fordi visse stammer af *T. ferrooxidans* vides at være ude af stand til at gro på det ellers hyppigst anvendte dyrkningsmedium 9K (Unz & Lieberman, 1973).

Ved bestemmelse af antal heterotrofe mikroorganismer blev anvendt det i Olem & Unz (1977) angivne dyrkningsmedium H, der er beriget med organisk stof (mælkesyre, glycerol) og tilsat sterilfiltreret (0,2µm) råvand (indløbsvand) fra Spåbækkejet. Ved hver prøvetagning blev foretaget dobbeltbestemmelse af MPN-værdier i alle 3 medier. Endvidere blev der for 1., 2. og 4. uge i medium H foretaget en fortyndingsanalyse af steril baggrund (destilleret vand, pH 3) for at undersøge, om der under forbehandlingen af prøverne skete en kontaminering med heterotrofe mikroorganismer. Da dette ikke var tilfældet, blev denne kontrolanalyse udeladt ved de efterfølgende prøvetagningsgange. Ved hver eneste analyse blev der dog for alle 3 medier opstillet 5 upodede kontrolglas. Samtlige glas blev inkuberet ved ca. 23° C i 6 uger.

Ved fortyndingsanalyse medtages kun delingsdygtige celler, som er i stand til at vokse i de anvendte medier. Metoden er endvidere baseret på den antagelse, at mikroorganismene i prøver og glas er tilfældigt fordelt. Mens fordelingen af MPN-estimer er skæv, er $\log(\text{MPN})$ tilnærmelsesvis normalfordelt med standardfejlen $S.E. = 0,58 \sqrt{(\log a)/n} = 0,26$, hvor a = fortyndingsfaktoren og n = antal glas af hver fortynding. 95% konfidensgrænser for $\log(\text{MPN})$ er da $\pm 1,96 S.E. = \pm 0,51$. To MPN-værdier blev i nærværende undersøgelse regnet for signifikant forskellige på 5% niveau, såfremt

$$t = \frac{\log(\text{MPN}_1) - \log(\text{MPN}_2)}{0,26 \cdot \sqrt{2}}$$

var større end 1,96. Præcise 95% konfidensgrænser for de fundne MPN-værdier blev endvidere aflæst direkte i den i Woodward (1957) angivne tabel 4.

Det fremgår af ovennævnte, at MPN-aflæsningerne kun repræsenterer et relativt groft skøn over det virkelige antal *Thiobacillus ferrooxidans*/heterotrofe mikroorganismer i suspensionerne af biofilm. Da cellerne heri endvidere forekommer i aggregater (mikrokolonier), vil antallet af mikroorganismer formentlig underestimeres væsentligt ved metoden.

En yderligere homogenisering af suspensionerne, ved brug af Potter homogenisator (2 min, 500 rpm) henholdsvis MSE Ultrasonic Disintegrator 150W (0,5 min, 16 μ m amplitude) medførte imidlertid ikke nogen signifikant forøgelse af MPN-værdierne i 8. - 12. henholdsvis 16. uge. Muligvis var førstnævnte behandlingsmetode for hårdhændet over for mikroorganismene, hvorimod sidstnævnte antagelig ikke var effektiv nok til at slå aggregaterne i stykker (Szwierinski & Gaiser, 1983). Ved normal drift i 16. uge blev endvidere foretaget fortyndingsanalyse på vandprøver fra indløb til og udløb fra biotromlebassinet. Antallet af *T. ferrooxidans* i prøverne blev ved den oven for beskrevne metode estimeret i medium 9K (én bestemmelse pr. prøve).

5.5.2 Resultater.

Det estimerede indhold af *Thiobacillus ferrooxidans* i vandprøver fra 16. uge efter rensningsforsøgets start fremgår af tabel 5.5.

Den skønnede tæthed af såvel *Thiobacillus ferrooxidans* som heterotrofe mikroorganismer i tromlekuglernes biofilm er endvidere angivet i tabel 5.6 og 5.7.

TABEL 5.5

Indhold af Thiobacillus ferrooxidans i vandprøver fra indløb (Sp1) til og udløb (Sp2) fra biotromlebassin ved normal drift i 16. uge efter forsøgsstart i Spåbæk-lejet, 1983.

Dato	Prøvested	Antal / 100 ml
14/4	Sp 1	90000 (20000 - 300000)
14/4	Sp 2	90000 (20000 - 300000)

I parentes er angivet 95% konfidensgrænser.

TABEL 5.6

Tætheden af *Thiobacillus ferrooxidans* i tromlekuglernes biofilm fra 1.-35. uge efter forsøgsstart i Spåbækkejet, 1983.

Dato	Uge	Medium	Antal / cm ²	Antal / mg tørstof
30/12	1	9K	50 (10-200)	
		17	50 (10-200)	
7/1	2	9K	8 (2-20)	400 (100-1000)
		17	6 (1-20)	300 (50-1000)
13/1	3	9K	8 (2-30)	90 (20-300)
		17	10 (4-40)	100 (40-400)
20/1	4	9K	8 (2-30)	10 (3-40)
		17	5 (3-30)	7 (4-40)
17/2	8	9K	30 (7-80)	3 (1-9)
		17	60 (20-200)	7 (2-20)
17/3	12	9K	100 (40-400)	4 (2-20)
		17	3000 (800-9000)	100 (30-400)
14/4	16	9K	200 (40-500)	5 (1-10)
		17	300 (90-900)	8 (2-20)
9/6	24	9K	600 ^x (200-2000)	40 (10-100)
		17	1000 ^x (300-5000)	70 (20-400)
25/8	35	9K	7000 ^x (2000-20000)	200 (70-700)
		17	300000 ^x (70000-1000000)	10000 (2000-30000)

^xVærdierne er her underestimeret (jfr. afsnit 5.2.2)
I parentes er angivet 95% konfidensgrænser.

TABEL 5.7

Tætheden af heterotrofe mikroorganismer i tromlekuglernes biofilm fra 1.-35. uge efter forsøgsstart i Spåbækkejet, 1983.

Dato	Uge	Antal / cm ²	Antal / mg tørstof
30/12	1	0,5 (0,04-2)	
7/1	2	0 (0-0,1)	0 (0-3)
13/1	3	6 (1-20)	70 (10-200)
20/1	4	0 (0-0,1)	0 (0-0,1)
17/2	8	9 (3-30)	1 (0,3-3)
17/3	12	0 (0-0,1)	0 (0 - 0,003)
14/4	16	3 (1-8)	0,1 (0,03-0,2)
9/6	24	2 ^x (0,5-6)	0,1 (0,04-0,4)
25/8	35	30 ^x (9-80)	1 (0,3-3)

^xVærdierne er her underestimeret (jfr. afsnit 5.2.2)
I parentes er angivet 95% konfidensgrænser.

5.6 Stop-flow forsøg.

5.6.1 Metoder.

I forbindelse med stop-flow forsøget i 27. uge (jfr. afsnit 4.4) blev der indsamlet vandprøver til mikrobiologisk undersøgelse. Umiddelbart inden lukning af tilløbet blev der udtaget en prøve heraf til totaltælling. Ved forsøgets start og afslutning blev endvidere udtaget en prøve af bassin vandet umiddelbart bag biotromlen, hvor opblandingen som følge af tromlens rotation var meget kraftig. Bassin vandet blev undersøgt ved mikroskopi og totaltælling, samt ved fortyndingsanalyser i medierne 9K og 17 (én bestemmelse pr. medium for hver prøve).

Formålet med denne undersøgelse var at konstatere om der foregik en ændring af bakterieantallet i biotromlebassinet gennem forsøgsperioden.

Vandprøverne blev indsamlet i sterile 1 l flasker, som blev opbevaret i køleboks indtil analyse. Fortyndingsanalyserne blev udført i felten. Metodik iøvrigt som beskrevet i afsnit 5.4.1 og 5.5.1.

5.6.2 Resultater.

Resultaterne af totaltælling og fortyndingsanalyse af vandprøver fra 27. uge er angivet i tabel 5.8 og 5.9. I indløbsvandet var 80% af samtlige bakterier coccer, mens resten var stavformede. I bassin vandet var derimod over 99% af alle organismer stavformede bakterier.

TABEL 5.8

Indhold af henholdsvis samtlige og stavformede bakterier i vandprøver fra indløbet (Sp1) samt fra biotromlebassinet ved start og slutning af stop-flow forsøget i 27. uge efter forsøgsstart i Spåbæklejet, 1983.

Dato	Prøvested	Antal bakterier/ml	Antal stavform./ml
27/6	Sp 1	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^5$
27/6	Bassin, t=0	$4 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$
28/6	Bassin, t=15,7	$8 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^6$

t = tid i timer fra stop af flow

TABEL 5.9

Indhold af *Thiobacillus ferrooxidans* i vandprøver fra biotromlebassinet ved start og slutning af stop-flow forsøg i 27. uge efter forsøgsstart i Spåbæklejjet, 1983.

Dato	Prøvested	Medium	Antal / 100 ml
27/6	Bassin, t=0	9K	30000 (9000-100000)
		17	70000 (20000-200000)
28/6	Bassin, t=15,7	9K	90000 (20000-300000)
		17	90000 (20000-300000)

I parentes er angivet 95% konfidensgrænser.

t = tid i timer fra stop af flow

Fra stop-flow forsøgets start til dets afslutning øgedes bassinvandets partikeltæthed ganske betydeligt. Ved mikroskopien blev konstateret, at disse partikler var tæt besat med bakterier.

6. DISKUSSION OG KONKLUSION.

6.1 Driftsstabilitet.

Biotromleanlægget var i stabil drift i hele forsøgsperioden. Kun ydre omstændigheder som lynnedslag og regionale strømsvigt førte til driftsstop (max. 8 timer).

Kuglebelægningerne var skøre og porøse og tilsyneladende uden slimlag. De afskallede let, især ved indtørring, og det kunne derfor tænkes at et driftsstop havde afgørende indflydelse på rensningseffektiviteten. De kortvarige driftsstop, der forekom (for eksempel medio maj), syntes ikke at have haft nogen væsentlig indflydelse på ferrojern-oxidationen (se fig. 6.2, side 31).

Umiddelbart efter et eventuelt driftsstop af længere varighed må dog forventes en væsentlig nedsættelse af rensningseffektiviteten, fordi belægningernes ydre lag vil skalle af i flager ved indtørring.

Rekolonisationen af de tilbageværende belægninger vil dog formentlig ske forholdsvis hurtigt. Olem & Unz (1977) observerede således, at rekolonisation af overflader med jernbelægninger foregik langt hurtigere end nykolonisation af overflader uden belægninger.

6.2 Driftsresultater, vandprøver.

6.2.1 Temperatur.

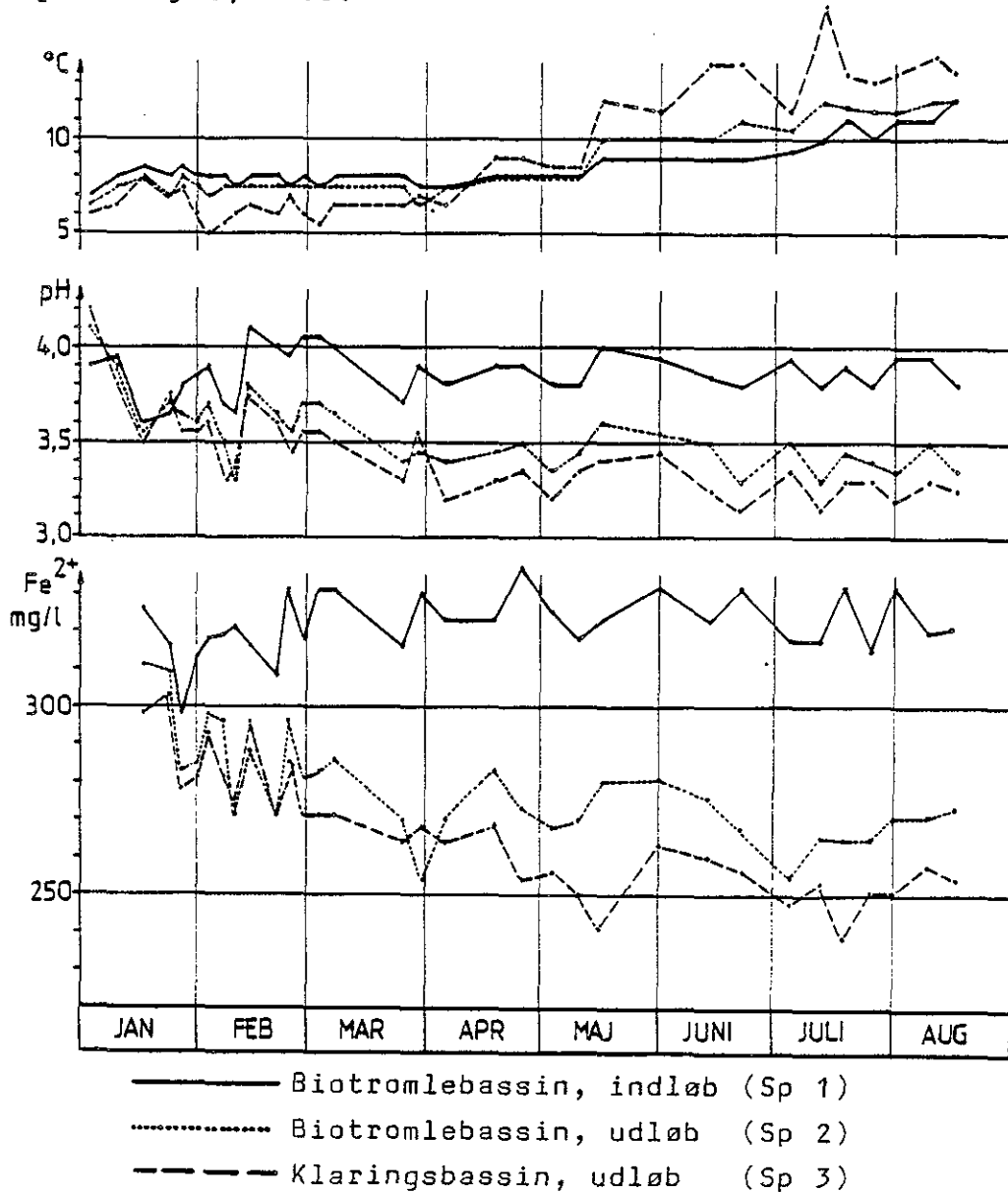
I biotromlebassinet, hvor vandets gennemsnitlige opholdstid var 3,3 timer, varierede vandtemperaturen gennem hele forsøgsperioden fra minimum nær 0° til maksimum ca. 19° C.

Generelt var variationen i bassinvandets temperatur gennem perioden dog ringe, idet temperaturen var relativt høj om vinteren og relativt lav om sommeren på grund af tilførsel af grundvand via indløbet. De aktuelle temperaturer målt ved de kemiske tilsyn er vist i fig. 6.1.

I det efterfølgende klaringsbassin, hvor vandets opholdstid var større, gennemsnitlig godt 8 timer, var vandtemperaturen derimod generelt lavere om vinteren og højere om sommeren end temperaturen i biotromlebassinet (se fig. 6.1).

FIG. 6.1

Temperatur, pH og Fe^{2+} -koncentration ved indløb (Sp1) til og udløb (Sp2) fra biotromlebassin samt udløb fra klaringsbassin (Sp3). Målt ved de kemiske tilsyn i Spåbæklejjet, 1983.



6.2.2 pH.

pH-målingerne ved de kemiske tilsyn er vist i fig. 6.1. Indløbsvandets pH varierede relativt lidt gennem forsøgsperioden, fra ca. 3,6 til 4,1. Ved periodens start var pH-forskellen mellem indløb til biotromlebassinet (Sp 1) og udløb fra klaringsbassinet (Sp 3) meget ringe. Denne forskel steg imidlertid efterhånden som rensningseffektiviteten i anlægget øgedes (se afsnit 6.2.3 og 6.2.4). Således faldt vandets pH efter

opnåelse af ligevægtsbetingelser 0,4 - 0,5 enheder ved passage af biotromlebassinet og endnu 0,1 - 0,2 enheder ved passage af klaringsbassinet.

I såvel biotromlebassin som klaringsbassin var vandets pH gunstigt for vækst og ferrojern-oxidation hos *Thiobacillus ferrooxidans*, idet pH-optimum for denne bakterie er angivet til 2,5 - 4,5 (Silverman & Ehrlich, 1964).

6.2.3 Koncentration af Fe^{2+} og opløst Fe ($Fe < 0,45 \mu m$).

Af fig. 6.1 fremgår det hvorledes koncentrationen af ferrojern ændrede sig gennem forsøgsperioden. De afbildede værdier er de faktisk målte ved de kemiske tilsyn og er således ikke korrigeret for variationer i vandgennemstrømningen.

Af kurveforløbet ses at indløbskoncentrationen var ret konstant, og at iltningen af ferrojern fortrinsvis foregik i biotromlebassinet. Der kunne dog også registreres en rensning i klaringsbassinet, hvor opholdstiden var 2 - 3 gange større end i biotromlebassinet.

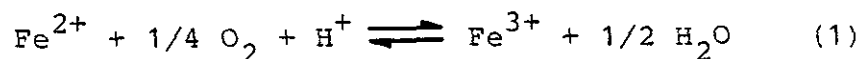
Rensningseffektiviteten var allerede i slutningen af januar betydelig, hvilket er i god overensstemmelse med den hurtige tilvækst i bakterieantal og tørvægt i forsøgets første fase (jfr. fig. 6.3, side 33).

Fra ca. april måned stabiliseredes niveauerne af ferrojern således at ca. 1 mmol ferrojern ~ 56 mg/l blev iltet i biotromlebassinet.

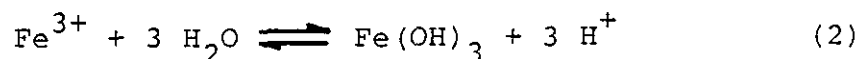
I klaringsbassinet var rensningseffektiviteten negligerbar i vintermånederne, mens den blev mere betydelig da lufttemperaturen blev højere end vandtemperaturen senere på året (jfr. afsnit 6.2.1).

Sammenlignes analyseværdierne for ferrojern og opløst jern i forsøgsperioden (tabel 4.2 : Sp 2) ses det, at kun en mindre del af det iltede ferrojern udfældedes. På grund af det lave pH kunne ferrijern (Fe^{3+}) holdes i opløsning.

Reaktionsforløbet



efterfulgt af



er derfor ikke løbet helt til ende. Havde dette været tilfældet

ville der ifølge (1) og (2) være produceret 2 mmol H^+ ud fra det mmol Fe^{2+} som blev iltet i biotromlebassinet. Dette ville føre til et pH-fald på ca. 1 enhed, mens der (i overensstemmelse med de målte værdier af opløst jern) kun målttes et pH-fald på ca. 0,4 enheder.

Tilsvarende konklusioner kan drages i forbindelse med stop-flow forsøget (tabel 4.4 og fig. 4.3), hvor der målttes et fald i opløst jern på ca. 2 mmol og et pH-fald på ca. 1 enhed (fra 3,6 til 2,7).

Opløst ferrijern (Fe^{3+}) fælder hurtigt ud ved en lille pH-forhøjelse i recipienten.

6.2.4 Rensningseffektivitetens tidsvariation.

Rensningseffektiviteten gennem forsøgsperioden er i fig. 6.2 afbildet som g Fe^{2+} oxideret i anlægget pr. time. Den angivne ferrojern-oxidation er herved korrigeret for variationer i opholdstiden. Unøjagtighed i bestemmelse af vandføringen (1 cm ~ 1,3 m³/h) giver nogen usikkerhed.

Det fremgår, at rensningseffektiviteten stiger synkront med antallet af bakterier og tørvægten (jfr. fig. 6.3) og at resultatet fra stop-flow forsøget falder sammen med driftsresultaterne. I april-maj var vandføringen noget svingende (jfr. tabel 4.1). Dette er muligvis forklaringen på de noget afvigende resultater i denne periode.

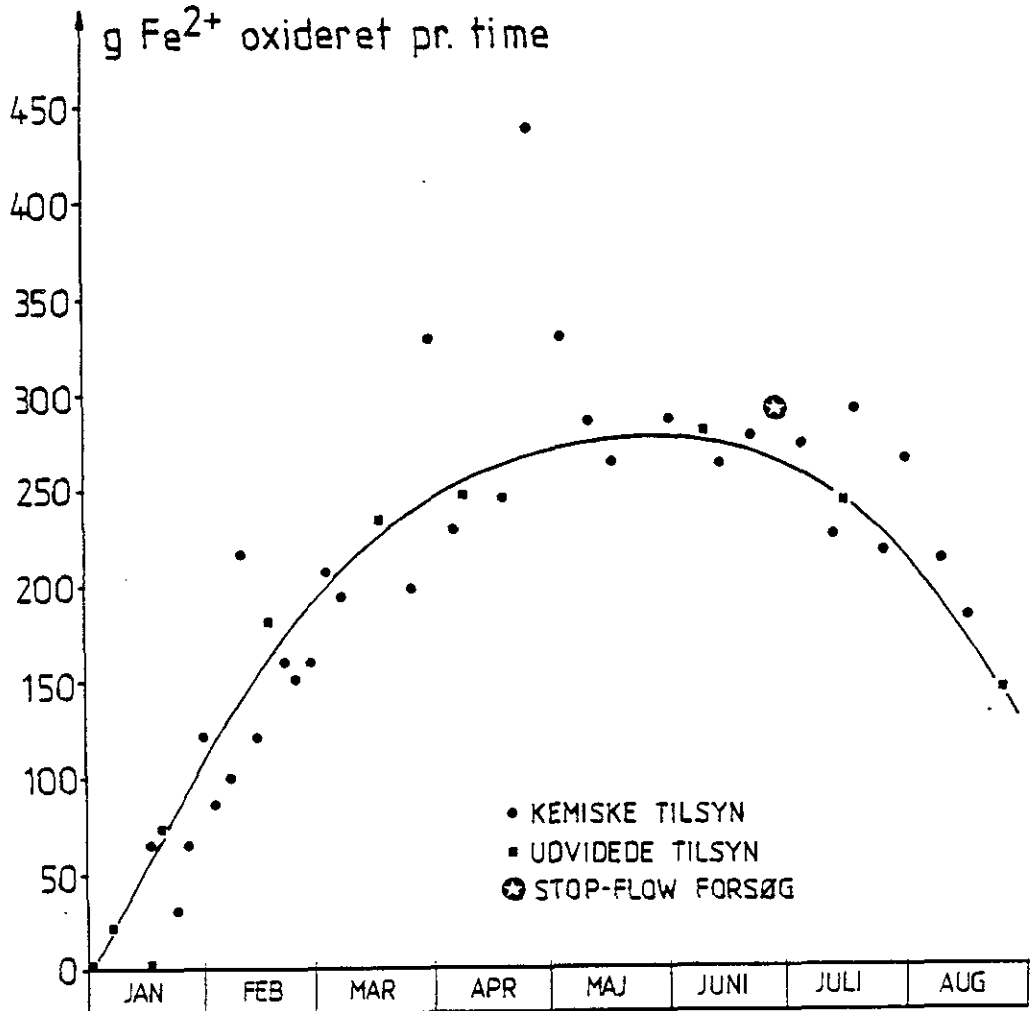
Sidst i forsøgsperioden (juli-august) var rensningseffektiviteten faldende på trods af stigende temperatur (fig. 6.1). Dette forhold diskuteres nærmere i afsnit 6.5.

6.2.5 Mikroflora.

Mikrofloraens sammensætning ændredes betydeligt ved drænvandets passage af biotromleanlægget (jfr. afsnit 5.4.2). Mens mikrofloraen i det klare, oxygenfattige indløbsvand talmæssigt domineredes af små, kugleformede bakterier, forekom næsten udelukkende stavformede bakterier i det oxygenrige, partikelholdige udløbsvand. Antallet af stavformede bakterier var endvidere større i udløbet fra biotromlebassinet end i indløbet. I 16. uge fandtes således 10 gange flere stave i udløbsvandet end i indløbsvandet. Dette skyldes uden tvivl at der foregik en stadig afslidning af kuglebelægningerne og dermed et tab af bakteriebiomasse fra biotromlen.

FIG. 6.2

Mængden af ferrojern oxideret pr. time gennem forsøgsperioden. Værdierne er beregnet på grundlag af Fe^{2+} -koncentrationsforskellen mellem indløb (Sp1) til og udløb (Sp2) fra biotromlebassin samt vandføringsmålinger ved de kemiske og de udvidede tilsyn. Værdien for stop-flow forsøget er beregnet ud fra en oxidationshastighed på 20 mg/l·h og et biotromlebassinvolumen på 14,5 m³.



Under antagelse af at opholdstiden i biotromlebassinet var ca. 2,5 timer i 16. uge (svarende til en vandføring på 1,6 l/s, estimeret ved interpolation) mistedes således ca. 2% af tromlens samlede bakteriebiomasse pr. time (jfr. iøvrigt afsnit 6.4). Tilsvarende fandt Unz et al. (1979) at der skete et tab af bakterier fra biofilmen i et anlæg med roterende skiver.

Det estimerede indhold af jernoxiderende, stavformede Thio-bacillus-bakterier var imidlertid ens i anlæggets ind- og udløbsvand (jfr. afsnit 5.5.2). Det er dog sandsynligt, at antallet af disse bakterier i udløbsvandet blev underestimeret på grund af forekomst af celleaggregater (jfr. afsnit 5.5.1).

Det ved totaltælling fundne antal stavformede bakterier i indløbs- og udløbsvandet var henholdsvis ca. 10^2 og 10^3 gange større end det ved MPN-metoden estimerede antal Thio-bacillus ferrooxidans. En del af denne forskel skyldtes formentlig, især for udløbsvandets vedkommende, den ovennævnte forekomst af celleaggregater. Vandprøverne indeholdt dog uden tvivl også andre bakterier, hvoraf en del var heterotrofe (jfr. for eksempel Arkesteyn & DeBont, 1980; Dugan et al., 1970; Harrison et al., 1980; Wichlacz & Unz, 1981b).

6.3 Driftsresultater, biofilm.

6.3.1 Tørvægt.

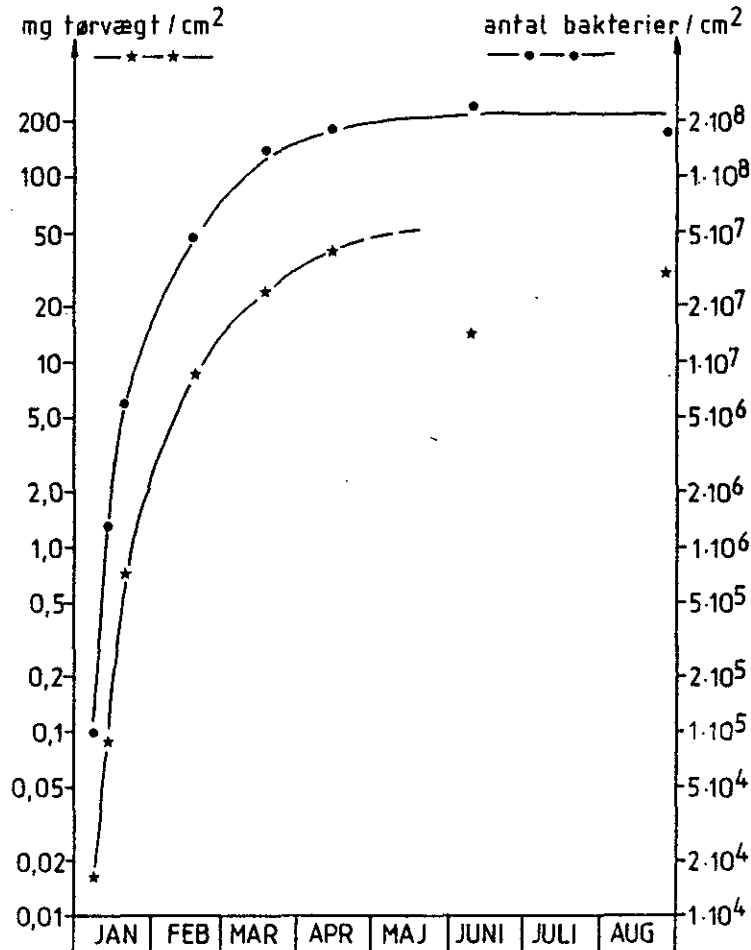
Tørvægten af tromlekuglernes biofilm steg fra rensningsforsøgets start til ca. 16. uge, hvorefter ligevægtsbetingelser var opnået. I fig. 6.3 er vist tørvægten af biofilmen samt tætheden af samtlige mikroorganismer på tromlekuglerne. Tørstofmængden på kuglerne var i ligevægtsfase af størrelsesordenen $40 - 190 \text{ mg/cm}^2$ (jfr. afsnit 5.2.2). Olem & Unz (1977) fandt tilsvarende i et anlæg med roterende skiver at tørstofmængden af de jernholdige belægninger steg i rensningsforsøgets første 3 måneder til ligevægtsværdier på $19 - 165 \text{ mg/cm}^2$.

6.3.2 Kemisk sammensætning.

I tabel 4.3 er de kemiske analyser af biofilmen sammenstillet. I de første 4 uger (under den exponentielle vækstfase, se fig. 6.3) øgedes jernmængden på kugleoverfladerne exponentielt. Senere i forsøget (mellem 8. og 12. uge) stabiliseredes jernindholdet i belægningerne på et niveau svarende til ca. 50% jern i tørstoffet. Denne stabilisation (ligevægtstilstand) kunne også spores i andre analyseparametre (Al, N, P og C), og tidsmæssigt faldt den sammen med en stabilisation af rensningseffektiviteten (se fig. 6.2).

FIG. 6.3

Tørvægt og tæthed af samtlige mikroorganismer på biotromlens kugler i Spåbæklejjet, 1983.



Det totale indhold af organisk carbon (TOC) i biofilmen steg fra forsøgsstart til ligevægtsbetingelser i ca. 16. uge (jfr. afsnit 5.3.2), hvorefter TOC-mængden på kuglerne var af størrelsesordenen 0,4 - 3,8 mg/cm². I tromlens biofilm udgjorde TOC da 1 - 2% af tørvægten (jfr. tabel 4.3 og afsnit 5.3.2). Tilsvarende fandt Olem & Unz (1977) en TOC-mængde på skiverne på 0,8 - 4,5 mg/cm² og et TOC-indhold på ca. 2% af tørvægten.

Ved ligevægtsbetingelser var biofilmtørstoffets carbon-, nitrogen- og fosforindhold ca. 12, 0,9 og 0,02 mg/g tørstof (jfr. tabel 4.3), svarende til et C:N-forhold på 13 og et C:P-forhold på 600 i biofilmen.

Under antagelse af at det gennemsnitlige carbon-indhold pr. celle var ca. $0,77 \cdot 10^{-10}$ mg (Brierley, 1978), og at cellernes C:N- og C:P-forhold var henholdsvis 5 (Brierley, 1978) og

25 (maksimumsværdi ifølge Schlegel, 1976), kunne C-, N- og P-mængden i biofilmens potentielt levende biomasse (ca. 10^{10} celler / g tørstof) estimeres til henholdsvis 0,77, 0,15 og 0,03 mg/g tørstof. Det i bakterierne forekommende C, N og P udgjorde således ca. 6, 20 og 100% af den totale mængde af disse stoffer i biofilmen.

Ifølge ovenstående var den samlede mængde fosfor formentlig bundet i biofilmens bakteriebiomasse, hvorimod en stor del af nitrogen- og især carbonmængden fandtes uden for cellerne. Skønt fosfat i surt vand har meget stor tendens til at udfældes i form af uopløselige ferrijern-forbindelser (Stumm & Morgan, 1970), synes bakterierne i biofilmen således meget effektivt at kunne optage fosfor fra det P-fattige indløbsvand (jfr. tabel 4.2 : Fosfat).

I biofilmen forekom extracellulær nitrogen antagelig i form af N-rige organiske biprodukter fra væksten af filmens mikroorganismer, samt uorganiske N-forbindelser (ammoniojarosit, $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Brierley, 1978).

En stor del af carbonet i biofilmen var sandsynligvis af allochthon oprindelse (organisk stof tilført udefra). Således adsorberedes formentlig en stor del af de i indløbsvandet værende humusstoffer til de jernholdige belægnings på kuglerne (Tipping, 1981), selv om TOC-indholdet i vandet var lavt (jfr. afsnit 5.3.2).

6.3.3 Mineralsk struktur.

Som omtalt i afsnit 4.3 indeholdt biofilmen ikke storkrystallinske jernforbindelser (påvist ved røntgen-diffraktometri). Af fig. 4.2 fremgår det at jernet var indbygget i en hydroxid-gel, som stabiliserede sig (modnedes, blev mindre vandholdig) fra 8. til 16. uge. Stabilisationen må være betinget af at jernudfældningen skete biogent under kemostatlignende betingelser. Indholdet af sulfatmineral var ringe i biofilmen. DTA-analysen viste, at jernhydroxidgelen omdannes til $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ under opvarmningen, hvilket stemmer godt overens med at jernindholdet i biofilmen, korrigeret ud fra gløderesten, kan beregnes til 67%, svarende til jernprocenten i $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

6.3.4 Mikroflora.

Det samlede antal mikroorganismer på biotromlens kugler steg fra forsøgets start til ca. 16. uge, hvorefter ligevægtsbetingelser var opnået (jfr. fig. 6.3) ved en bakterietæthed på mellem 10^8 og 10^9 celler/cm². Noike et al. (1983) fandt ved laboratorieforsøg med roterende skiver en tilsvarende samlet bakterietæthed i biofilmen på omkring 10^8 celler/cm².

Den bakterielle kolonisation af kuglerne foregik selv under de for bakterierne ugunstige vinterbetingelser relativt hurtigt og effektivt. Allerede efter 1. uge blev observeret spredte rødlige pletter (formentlig bakteriekolonier) på såvel kugler som net, især hvor overfladen var ru. I overensstemmelse hermed blev påvist forekomst af *Thiobacillus ferrooxidans* på kuglerne allerede efter 1. uge (jfr. afsnit 5.5.2). Også Mehta & LeRoux (1974) konstaterede at *T. ferrooxidans* meget hurtigt var i stand til at hæfte sig til faste overflader.

Tætheden af *T. ferrooxidans* på kuglerne var under ligevægtsbetingelser mellem ca. 10^2 og 10^6 MPN-celler/cm². I anlæg med roterende skiver blev tilsvarende konstateret tætheder på mellem ca. 10^2 og 10^5 MPN-celler/cm² efter opnåelse af ligevægt (Olem & Unz, 1977; Unz et al., 1979; Olem & Unz, 1980). I kontinuerte kulturer (kemostat-forsøg) med *T. ferrooxidans* alene kunne celletætheden nå op på over 10^9 celler/cm² vægoverflade i dyrkningskolben (konstateret ved mikroskopi) (MacDonald & Clark, 1970). Tætheden af jernoxiderende bakterier i biofilm på såvel kugler som på skiver bliver dog muligvis underestimeret ved MPN-metoden (jfr. afsnit 5.5.1).

I starten af rensningsforsøget steg det totale antal bakterier på tromlens kugler exponentielt (se fig. 6.3). Bakteriepopulationens vækst kunne derfor antages at følge ligningen

$$N_t = 2^{k \cdot t} \cdot N_0$$

hvor N_0 og N_t er populationsstørrelsen til tiden 0 og t , og k er den exponentielle væksthastighedskonstant (antal fordoblinger pr. tidsenhed). Bakteriernes fordoblingstid på kuglerne fra 2. til 3. uge kunne således beregnes til ca. 39 timer (ved en gennemsnitlig vandtemperatur på ca. 6° C).

I batch-kulturer (forsøg i lukkede kolber) af *Thiobacillus ferrooxidans* er estimeret cellefordoblingstider på 5 - 9

timer ved temperaturer på 20 - 31° C og ferrojernkoncentrationer på 1000 - 9000 mg/l (Lacey & Lawson, 1970; MacDonald & Clark, 1970; Tuovinen & Kelly, 1973; Kelly & Jones, 1978). Da jernoxideringshastigheden pr. Thiobacillus-celle endvidere i batch-forsøg er ca. 6 gange hurtigere ved 26° end ved 6° C (Noike et al., 1983) kunne forventes en fordoblingstid på ca. 42 timer ved 6° C og ovennævnte meget høje ferrojernkoncentrationer.

I nærværende rensningsforsøg, hvor ferrojernkoncentrationen i indløbsvandet var ca. 320 mg/l, var fordoblingstiden for bakterierne i biofilmen således af samme størrelsesorden som observeret i batch-forsøg ved langt højere jernkoncentrationer.

Tætheden af heterotrofe mikroorganismer i biofilmen var gennem hele forsøgsperioden meget ringe, dvs. af størrelsesordenen $0 - 2 \cdot 10^2$ MPN-celler/cm² (jfr. afsnit 5.5.2). I overensstemmelse hermed fandt Wichlacz & Unz (1981a) ingen heterotrofe bakterier i biofilmen på roterende skiver, undtagen ved meget store jernbelastninger, hvor tætheden af disse bakterier nåede op på $10^5 - 10^6$ celler/cm². Antallet af heterotrofe bakterier i kuglebelæggingerne blev dog antagelig underestimeret på grund af forekomst af celleaggregater. Endvidere synes en del stammer af heterotrofe bakterier fra surt ferrojernholdigt vand at gro væsentligt bedre på agarose med andre C-kilder end anvendt i væskemediet H (Wichlacz & Unz, 1981b). Ved laboratorieforsøg med roterende skiver konstaterede Wichlacz & Unz (1981a) at tætheden af jernoxiderende Thiobacillus-bakterier steg med øget ferrojern-belastning, men at oxideringshastigheden pr. bakteriecelle var størst ved en jernbelastning på omkring 2000 mg Fe²⁺/m² h (svarende til en hydraulisk belastning på 6,2 l/m² h ved en indløbskoncentration på 325 mg Fe²⁺/l). Ved høje populationstætheder synes Thiobacillus-bakteriernes aktivitet imidlertid at blive hæmmet, formentlig på grund af ophobning af organiske affaldsprodukter (Schnaitman & Lundgren, 1965; Tuttle & Dugan, 1976). Forekomst af store mængder heterotrofe mikroorganismer ved høj jernbelastning kan således skyldes forhøjede koncentrationer af organiske forbindelser i biofilmen.

6.4 Stop-flow forsøg.

Ved stop-flow forsøget blev konstateret at ferrojernoxidationen i bassinet med den roterende biotromle var betydelig, hvorimod jernomsætningen i blindforsøget med bassinvand alene var meget ringe, ca. 1,5 mg/l·h (jfr. tabel 4.5). Under forsøget var bassinvandets temperatur og oxygenkoncentration relativt konstante (gennemsnitligt ca. 11^o C og 10 mg O₂/l). Vandets pH faldt derimod jævnt fra 3,6 til 2,7 samtidig med at ferrojern-oxidationen skred frem. Ca. 75% af det dannede ferrijern (Fe³⁺) forblev på grund af det lave pH i opløsning, resten blev udfældet.

Ferrojernoxidationshastigheden i biotromleanlægget syntes under forsøget at være uafhængig af Fe²⁺-koncentrationen mellem ca. 270 og 50 mg Fe²⁺/l (jfr. fig. 4.3). I dette koncentrationsområde var oxidationshastigheden ca. 20 mg/l·h, svarende til ca. 1,8 g Fe²⁺/m²·h (ved en overflade på 160 m² i biotromlen) eller ca. 290 g Fe²⁺/h i hele anlægget. Denne rensningsgrad er af samme størrelsesorden som fundet under normal drift umiddelbart før og efter stop-flow forsøget (jfr. fig. 6.2).

Ved normal drift var vandets opholdstid af størrelsesordenen 2 - 4 timer (svarende til en hydraulisk belastning på 23 - 45 l/m²·h, kugleoverflade 160 m², bassinvolumen 14,5 m³). Ifølge fig. 4.3 ville en forøgelse af opholdstiden i biotromlebassinet fra ca. 3 timer til ca. 12 timer medføre, at rensningsprocenten med hensyn til ferrojern steg fra ca. 30% til ca. 90%. Såfremt biomasse og aktivitet af de jernoxiderende bakterier bibeholdes af samme størrelsesorden som i nærværende forsøg, vil en 90%'s rensning således kunne opnås ved en hydraulisk belastning på ca. 7,5 l/m²·h.

De jernoxiderende Thiobacillus-bakteriers aktivitet i biofilmen vil blandt andet afhænge af vandets temperatur og ferrojernkoncentration. I rene batch-kulturer er jernoxidationshastigheden pr. celle således maksimal ved langt højere temperaturer og Fe²⁺-koncentrationer end de, som forekom i nærværende forsøg (jfr. afsnit 6.3.4). Naturlige blandede populationer synes dog i høj grad at kunne tilpasse sig til at leve under ekstreme omgivelsesbetingelser, f.eks. ved meget lave temperaturer (Olem & Unz, 1980). Da bakteriecellernes

ferrojernoxidationshastighed formentlig er diffusionskontrolleret (Brierley, 1978), afhænger jernoxidationen i anlægget ikke alene af den absolutte koncentration af Fe^{2+} i vandet, men i høj grad af den hastighed med hvilken Fe^{2+} tilføres cellerne. I nærværende forsøg, hvor biofilmen roterer gennem vandet (periferihastighed ca. 30 m/min), synes substratbegrænsning ved 11°C først at opstå ved Fe^{2+} -koncentrationer mindre end 50 mg/l. I overensstemmelse hermed fandt Kelly & Jones (1978) at mætningskoncentrationen for kemostatkulturer (med kontinuert tilførsel af frisk substrat) af *Thiobacillus ferrooxidans* var ca. 40 mg/l. Som angivet i afsnit 6.3.4 var fordoblingstiden for biofilmens bakteriepopulation ca. 39 timer ved 6°C . Da jernoxidationsraten pr. celle i batch-forsøg er ca. dobbelt så stor ved 11° som ved 6°C (Noike et al., 1983) kunne forventes en fordoblingstid på ca. 20 timer ved 11°C . Da stop-flow forsøgets varighed var 15,7 timer, må det antages at bakterieantallets størrelsesorden såvel i vandfasen som i biofilmen var uændret under dette forsøg.

Det samlede antal bakterier i bassin vandet var imidlertid ca. 20 gange større ved forsøgets slutning end ved dets start (jfr. afsnit 5.6.2). Under antagelse af at der foregik en exponentiel opvækst af bakterier i vandfasen kunne fordoblingstiden på basis af de fundne talletal beregnes til ca. 4 timer, hvilket er helt usandsynligt ifølge ovennævnte betragtninger. Da jernomsætningen i blindforsøget med vand alene endvidere var meget ringe, må det konkluderes at den observerede stigning i bassin vandets bakterieindhold skyldtes afslidning af biofilmbelæggningerne under forsøget. Således mistedes ca. 11% af biotromlens samlede bakteriebiomasse under forsøget, svarende til et tab på ca. 0,7% pr. time som følge af afslidning.

Der blev ikke påvist nogen signifikant stigning i bassin vandets indhold af *Thiobacillus ferrooxidans* fra stop-flow forsøgets start til dets slutning (jfr. afsnit 5.6.2). Da partikelæthed i vandet ved forsøgets slutning imidlertid var meget stor, kan bakterieantallet på dette tidspunkt som tidligere omtalt (afsnit 5.5.1) være væsentligt underestimeret ved MPN-teknikken.

6.5 Biokontaktor-teknikkens egnethed ved okkerrensning.

6.5.1 Sammenligning af rensningsteknikker.

Der har i udlandet været foretaget adskillige forsøg med rensning af ferrojern-holdigt, surt ($\text{pH} \leq 5,5$) vand ved hjælp af mikroorganismer. Da jernoxiderende bakterier i surt vand har en meget stærk tendens til at knytte sig til overflader, er forudsætningen for opnåelse af en effektiv mikroorganisme-"katalyseret" ferrojern-oxidation at "biokontakt"-fladen med det behandlede vand er så stor som muligt. Dette "biokontakt"-princip har været anvendt i forbindelse med rensning af jernholdigt vand i aktivslam-anlæg, tricklingfilter-anlæg og roterende biokontaktor-anlæg.

Ved recirkulation af aktivt slam (okkerslam med tilknyttede jernoxiderende bakterier) til mikrobiologiske reaktionstanke i aktivslam-anlæg opnåede Glover (1968) og Yabuuchi & Imanaga (1976) en relativt høj rensningseffektivitet med hensyn til ferrojern. Således fandt Glover (1968) en oxidationshastighed på ca. $80 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{l}\cdot\text{h}$ ved $15 - 20^\circ \text{C}$ og ca. $8 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{l}\cdot\text{h}$ ved ca. 0°C . En effektiv ferrojern-oxidation var dog kun mulig, såfremt store mængder slam bibeholdtes i suspension ved kraftig omrøring (mekanisk omrøring og/eller beluftning).

Lovell (1973) fandt ferrojern-oxidationen mindre effektiv i aktivslam-anlæg (udtrykt som $\text{mg Fe}^{2+}/\text{l}\cdot\text{h}$) end i tricklingfilter-anlæg. Omsætningen af ferrojern i et sådant tricklingfilter-anlæg blev indgående undersøgt af Lieberman & Unz (1973). I det afprøvede anlæg percoleredes det jernholdige vand gennem en 0,6 m dyb søjle af polypropylen-filtermateriale. Herved kunne ved en hydraulisk belastning på $2,2 - 5,6 \text{ l}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ og en indløbskoncentration på $210 - 230 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{l}$ opnås en oxidation af $0,34 - 0,83 \text{ g Fe}^{2+}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ i den øverste halvdel af filteret og af $0,11 - 0,32 \text{ g Fe}^{2+}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ i den nederste halvdel.

Da ikke alle overflader i et tricklingfilter kommer i kontakt med jernholdigt vand, kan udnyttelsen af overfladearealet forbedres yderligere ved brug af roterende biokontaktorer. I biokontaktor-anlæg med roterende skiver kunne Olem & Unz (1977) og Wichlacz & Unz (1981a) ved hydrauliske belastninger på $4,6 - 21 \text{ l}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ og indløbskoncentrationer på $200 - 325$

mg Fe^{2+} /l opnå en ferrojern-oxidation på 160 - 670 mg/l·h eller omregnet 1,0 - 4,7 g/m²·h.

I nærværende biotromleanlæg blev der under ligevægtsbetingelser fra primo april til ultimo juli 1983 fundet en ferrojern-oxidation på ca. 220 - 440 g/h ved en indløbskoncentration på 320 - 330 mg Fe^{2+} /l og en vandføring på 1,2 - 1,9 l/s; oxidationshastigheden var 15 - 30 mg/l·h. Dette svarer til en oxidation af 1,4 - 2,8 g Fe^{2+} /m²·h ved en hydraulisk belastning på 27 - 43 l/m²·h (beregnet ud fra overfladeareal af kuglerne ved forsøgsstart). At ferrojern-rensningen pr. volumenenhed var lavere i biotromleanlægget end i de ovennævnte skiveanlæg skyldtes uden tvivl, at forholdet kugleareal/bassinvolumen var over 10 gange mindre end forholdet skiveareal/tankvolumen i skiveanlæggene.

I skiveanlæggene, hvor tanken var opdelt i sektioner (hver sektion med samme antal skiver), formindskedes ferrojern-oxidationshastigheden med faldende ferrojern-koncentration (Olem & Unz, 1977). Ferrojern-koncentrationen aftog som følge af rensningen fra sektion til sektion, og da de enkelte sektioners mikroorganismer således permanent udsattes for forskellige substratkoncentrationer, kan det ikke forventes at biomasse og aktivitet var ens i alle sektioner.

Ved stop-flow forsøget i biotromleanlægget blev konstateret, at ferrojern-oxidationshastigheden ved en given (nogenlunde konstant) bakteriepopulationsstørrelse var koncentrationsuafhængig ved koncentrationer over ca. 50 mg/l. Den tilsyneladende forskel i oxidationskinetik mellem de to roterende biokontaktor anlæg er således næppe reel, men kan formodentlig tilskrives de forskellige forsøgsbetingelser.

6.5.2 Biotromleanlæggets egnethed ved okkerrensning.

Biotromlen er velegnet til rensning af ferrojern-holdigt vand med pH < 4,5. Det er således muligt uden podning at opretholde en sund, blandet population af jernoxiderende bakterier i biofilmen på kuglerne. Nykolonisation, vækst og ferrojern-oxidation foregår relativt hurtigt, selv ved lave vandtemperaturer i vinterperioden. Tromlens rotation sikrer en effektiv iltning og opblanding af vandet i biotromlebassinet, samt en kontinuert tilførsel af næringsstoffer til bakterierne i biofilmen.

Biotromlen er endvidere i det anvendte design yderst drifts-stabil, således at driftsstop kun forekommer i forbindelse med strømsvigt.

6.5.3 Ulemper ved konstruktionen.

I forbindelse med reetableringen af forsøgsarealet blev der konstateret en vægtforøgelse af biotromlen på ca. 450 kg. Dette svarer til en gennemsnitlig belægning på ca. 280 mg/cm², mens den observerede belægning på de udvendige kuglenet maksimalt var 190 mg/cm² (jfr. afsnit 5.2.2). Ved et tilsyn den 4/11 1983 blev kuglerne taget ud af tromlen. Det blev i denne forbindelse observeret, at kuglerne (på nær de yderste lag) var belagt med et ca. 1 - 3 mm tykt lag udfældet okker, hvilket i væsentlig grad har reduceret den tilgængelige overflade i hulrummene mellem kuglerne. Derudover skønnedes det, at en betragtelig del af tromlens indre var helt utilgængelig for vandgennemstrømning på grund af tilstoppede kuglemellemrum. Disse reduktioner af tilgængelig overflade skønnes at være ansvarlige for den faldende rensningseffektivitet i sidste del af forsøgsperioden (jfr. fig. 6.2).

Det er ikke muligt at afgøre hvornår reduktionen af overfladearealet påvirkede rensningseffektiviteten, idet stigende temperatur i sidste del af forsøgsperioden antagelig medførte bedre rensning pr. overfladeenhed.

Biotromlen er således i dens nuværende design uegnet til at køre i længere perioder, og når den først er blevet tilstoppet er den meget vanskelig at rense. Designet kan tænkes forbedret ved at lade kuglerne i tromlen have en vis fri rotation. Derved kan der kontinuert afslides belægning, så tilstopning undgås. Firmaet Euro-matic har haft gode erfaringer med løs opspænding af kuglerne ved et spildevandsanlæg i Asferg, hvor der opstod problemer med for kraftig belægning.

6.5.4 Korrosionsproblemer og materialevalg.

Biotromlen blev konstrueret specielt til surt mineralvand for at undgå korrosion. Dette indebærer, at alle dele i kontakt med bassinvandet blev udført i syrefast rustfri stål. For at undersøge om billigere og mindre korrosionsbestandigt materiale kunne anvendes, blev et stykke varmegalvaniseret jern ophængt på tromlen i forbindelse med tilsynet i 16. uge. Efter at have været eksponeret i 5 måneder blev stykket sendt til analyse på Korrosionscentralen.

Korrosionscentralen (Ebbe Rislund) skønnede på basis af denne primitive tæringsanalyse, at det var nødvendigt at bruge rustfri stål til konstruktion af biotromlen, men på grund af det høje sulfat/chlorid-forhold i indløbsvandet skulle det ikke være nødvendigt at anvende syrefast stål. Merudgiften ved at anvende syrefast stål er dog ikke særlig stor.

6.5.5 Biotromlens rensningskapacitet.

I nærværende anlæg, hvor indløbskoncentrationen gennemsnitlig var 320 mg Fe^{2+} /l og den hydrauliske belastning var høj (27 - 43 l/m²·h), opnåedes en rensning med hensyn til ferrojern på 20 - 30% af indløbskoncentrationen.

Ud fra stop-flow forsøgets resultater (jfr. afsnit 4.4 og 6.4) skønnes, at en 90%'s rensning vil kunne opnås ved at nedsætte den hydrauliske belastning til ca. 7,5 l/m²·h, svarende til en vandgennemstrømning i anlægget på ca. 0,33 l/s. Til sammenligning kan nævnes at Olem & Unz (1977, 1980) opnåede en rensningseffektivitet i skiveanlæg på 90 - 98% ved indløbskoncentrationer på 150 - 220 mg Fe^{2+} /l og hydrauliske belastninger på 4,6 - 18,4 l/m²·h.

I skiveanlæggene var rensningseffektiviteten høj selv ved lave indløbskoncentrationer (16 - 66 mg Fe^{2+} /l). Således opnåede Olem & Unz (1980) en rensning på 80 - 85% ved en gennemsnitlig indløbskoncentration på 53 mg Fe^{2+} /l og en hydraulisk belastning på 6,7 l/m²·h.

I biotromleanlæg må derfor forventes en tilsvarende effektiv rensning af surt vand med lavere ferrojern-koncentrationer end i nærværende forsøg.

Etableringsudgifterne ved forsøgsanlægget beløb sig til kr. 65000,- for biotromle og kr. 15000,- for anlæg af bassiner, pumpe, plastmembraner med videre. Hertil kom et beløb for etablering af el-forsyning. Det skal bemærkes, at biotromlen var specielt fremstillet (jfr. afsnit 6.5.4) til drift i surt mineralvand, samt at anlæg af klaringsbassin udgjorde en væsentlig del af anlægsudgifterne. (Beløbene er eksklusiv moms).

Biotromlen var i drift ca. 230 døgn, og forbrugte 6725 kWh. Dette giver en gennemsnitlig driftsudgift på ca. 17 kr/døgn. Ved maksimal rensningseffektivitet (jfr. afsnit 6.2.3 og 6.2.4) blev der oxideret ca. 60 mg Fe^{2+} /l ved en indløbskoncentration på 320 mg/l og med den anvendte udformning af anlægget.

7. TAKSIGELSER

Laboratoriearbejdet i forbindelse med de mikrobiologiske undersøgelser blev udført ved Biologisk Institut, Odense Universitet, hvor både laboratorieplads og -udstyr blev stillet til rådighed for projektets gennemførelse. Total Organic Carbon Analyser blev endvidere udlånt af Biokemisk Institut, Odense Universitet. Laborant Ove Larsen og stud. scient. Per Halkjær Nielsen, Odense Universitet, har bistået med det mikrobiologiske felt- og laboratoriearbejde.

Elementaranalyserne af biofilm blev udført af mikroanalytiker Preben Hansen, Kemisk laboratorium 2, Københavns Universitet.

Vurderingen af korrosionsforholdene blev givet af Ebbe Rislund, Korrosionscentralen.

Fortyndingsanalyserne i forbindelse med stop-flow forsøget blev udført hos familien Dam i Spåbækvej, der udviste megen venlighed og gæstfrihed under opholdet i lejet.

En hjertelig tak skal rettes til samtlige ovennævnte personer og institutter.

8. REFERENCER.

Arkesteyn, G.J.M.W. & DeBont, J.A.M. (1980): *Thiobacillus acidophilus*: A study of its presence in *Thiobacillus ferrooxidans* cultures. - *Can. J. Microbiol.* 26: 1057-1065.

Brierley, C.L. (1978): Bacterial leaching. - *CRC Critical Rev. Microbiol.* 6: 207-262.

Daley, R.J. (1979): Direct epifluorescence enumeration of native aquatic bacteria: Uses, limitations, and comparative accuracy. - I: Native aquatic bacteria: Enumeration, activity and ecology, ASTM STP 695 (eds. Costerton, J.W. & Colwell, R.R.): 29-45.

Dansk Standard 265 (1977): Vandundersøgelse. Bakteriologiske undersøgelser af spildevand og recipienter. - Dansk Standardiseringsråd, DS/R 265.3, København.

Dugan, P.R., MacMillan, C.B. & Pfister, R.M. (1970): Aerobic heterotrophic bacteria indigenous to pH 2.8 acid mine water: Predominant slime-producing bacteria in acid streamers. - *J.Bacteriol.* 101: 982-988.

Glover, H.G. (1968): The control of acid mine drainage pollution by biochemical oxidation and limestone neutralization treatment. - *Proc. 22nd Industrial Waste Conf.*, May 2-4, 1967, Purdue University: 823-847.

Gunkel, W. (1964): Die Verwendung des Ultra-Turrax zur Aufteilung von Bakterienaggregaten in marinen Proben. - *Helgol. Wiss. Meeresunters.* 11: 287-295.

Harrison, A.P., Jarvis, B.W. & Johnson, J.L. (1980): Heterotrophic bacteria from cultures of autotrophic *Thiobacillus ferrooxidans*: Relationships as studied by means of deoxyribonucleic acid homology. - *J.Bacteriol.* 143: 448-454.

Kelly, D.P. & Jones, C.A. (1978): Factors affecting metabolism and ferrous iron oxidation in suspensions and batch cultures of *Thiobacillus ferrooxidans*: Relevance to ferric iron leach solution regeneration. - I: Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena (eds. Murr, L.E., Torma, A.E. & Brierley, J.A.), Academic Press: 19-44.

Lacey, D.T. & Lawson, F. (1970): Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. - *Biotechnol. Bioeng.* 12: 29-50.

Lovell, H.L. (1973): An appraisal of neutralization processes to treat coal mine drainage. - *Environ. Protection Technol. Ser.* EPA-670/2-73-093 : 99-115.

MacDonald, D.G. & Clark, R.H. (1970): The oxidation of aqueous ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*. - *Can. J. Chem. Eng.* 48: 669-676.

Mehta, K.B. & LeRoux, N.W. (1974): Effect of wall growth on continuous biological oxidation of ferrous iron. - *Biotechnol. Bioeng.* 16: 559-563.

Nielsen, S. & Jacobsen, J. (1983): Harmonisering af tilsynsanalyser i forbindelse med okkerbekæmpelses anlæg. - Rapport til miljøstyrelsen.

Noike, T., Nakamura, K. & Matsumoto, J. (1983): Oxidation of ferrous iron by acidophilic iron-oxidizing bacteria from a stream receiving acid mine drainage. - *Water Res.* 17: 21-27.

Olem, H. & Unz, R.F. (1977): Acid mine drainage treatment with rotating biological contactors. - *Biotechnol. Bioeng.* 19: 1475-1491.

Olem, H. & Unz, R.F. (1980): Rotating-disc biological treatment of acid mine drainage. - *J. Water Poll. Control Fed.* 52: 257-269.

- Schlegel, H.G. (1976): Allgemeine Mikrobiologie. - G. Thieme Verlag, Stuttgart, 480 pp.
- Schnaitman, C. & Lundgren, D.G. (1965): Organic compounds in the spent medium of *Ferrobacillus ferrooxidans*. - Can. J. Microbiol. 11: 23-27.
- Silverman, M.P. & Ehrlich, H.L. (1964): Microbial formation and degradation of minerals. - Adv. Appl. Microbiol. 6: 153-206.
- Silverman, M.P. & Lundgren, D.G. (1959): Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. - J. Bacteriol. 77: 642-647.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1970): Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. - J. Wiley & Sons, Inc., 583 pp.
- Szwerinski, H. & Gaiser, S. (1983): Methodische Untersuchungen zur Bestimmung der Bakterienzahl in Biofilmen. - Arch. Hydrobiol. 97: 240-250.
- Tipping, E. (1981): The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. - Geochim. Cosmochim. Acta 45: 191-199.
- Tuovinen, O.H. & Kelly, D.P. (1973): Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable numbers, and comparison with $^{14}\text{CO}_2$ - fixation and iron oxidation as measures of growth. - Arch. Mikrobiol. 88: 285-298.
- Tuttle, J.H. & Dugan, P.R. (1976): Inhibition of growth, iron, and sulfur oxidation in *Thiobacillus ferrooxidans* by simple organic compounds. - Can. J. Microbiol. 22: 719-730.

Unz, R.F. & Lieberman, M.T. (1973): The microbiology of acid mine water treatment in packed bed columns. - Institute for Research on Land and Water Resources, Res. Publ. 77, Pennsylvania State University, 73 pp.

Unz, R.F., Olem, H. & Wichlacz, P.L. (1979): Microbiological ferrous iron oxidation in acid mine drainage. - Process Biochem. 14: 2, 4-6, 28.

Wichlacz, P.L. & Unz, R.F. (1981 a): Fixed film biokinetics of ferrous iron oxidation. - Biotechnol. Bioeng. Symp. 11: 493-504.

- (1981 b): Acidophilic, heterotrophic bacteria of acidic mine waters. - Appl. Environ. Microbiol. 41: 1254-1261.

Woodward, R.L. (1957): How probable is the most probable number? - J. Amer. Water Works Assoc. 49: 1060-1068.

Yabuuchi, E. & Imanaga, Y. (1976): Oxidation of ferrous ions in mine drainage by iron-oxidizing bacteria. - Soc. Petroleum Eng., AIME Fall Meeting, September 1-3, 1976, Preprints, Paper SPE 76-0064, Dallas : 943-956.

AFPRØVNING AF METODER TIL BIOLOGISK ILTNING
AF FERROJERN I VAND FRA HVIDMOSEN

Bilag 16 til okkerredegerelsen

S. Nielsen
J. Jacobsen
Danmarks geologiske Undersøgelse

og

J. Waagepetersen
S. Elsnab Olesen
Det danske Hedeselskab

Rapport til Miljøstyrelsen, april 1984.

INDHOLDSFORTEGNELSE

FORORD

1. INDLEDNING	1
2. APPRØVEDE ANLÆG OG TILSYN	2
2.1 BIOTROMLE	2
2.2 STATISK BOKONTAKTOR	2
2.3 AKTIVT SLAMANLÆG	4
2.4 REFERENCEBASSIN	4
2.5 TILSYN	5
3. FORSØGETS GENNENFØRELSE OG DRIFTSTEKNISKE PROBLEMER	5
3.1 FORSØGSPERIODE OG FLOW	5
3.2.1 Driftsproblemer vedrørende aktivt slamanlæg	5
3.2.2 Driftsproblemer vedrørende biotromleanlæg	6
3.3 DRIFTSPROBLEMER VEDRØRENDE ALLE ANLÆG	6
4. DRIFTSRESULTATER	7
4.1 BEMÆRKNINGER TIL DRIFTSRESULTATERNE	7
4.2 UDFÆLDNING AF OPLØST JERN I REAKTIONSBASSINERNE	9
4.3 UDFÆLDNING AF OPLØST JERN I BUNDSFÆLDNINGSBAS- SINERNE	10
4.4 BUNDFÆLDNING AF IKKE OPLØST JERN	11
5. MALEKAMPAGNER	12
5.1 ANALYSER UNDER DRIFT AF ANLÆG	12
5.2 STOP-FLOW FORSØG	12
5.3 ANALYSER AF UDFÆLDEDE JERNFORBINDELSER	19
6. SAMMENDRAG	20
7. REFERENCER	23

FORORD

Formålet med dette projekt har været at undersøge effekten af foranstaltninger, der kan øge muligheden for biologisk iltning af ferrojern i næsten neutralt vand.

Rapporten er udarbejdet for Miljøstyrelsen af Det danske Hedeselskab og Danmarks geologiske Undersøgelse inden for rammerne af "Okkerloven" (lov nr. 57 af 18. februar 1981 om tilskud til nedbringelse af okkergener i vandløb).

Styringen af projektet blev varetaget af en af miljøstyrelsen nedsat arbejdsgruppe, bestående af:

Biolog Lis Reker, Miljøstyrelsen (formand)

Professor, dr.agro Kjeld Rasmussen, Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole

Cand.scient Jens Jacobsen, Danmarks Geologiske Undersøgelser

Laboratorieforstander Viggo Larsen, Hedeselskabet

Forsøgsschef Svend Elsnab Olesen, Hedeselskabet

1. INDLEDNING

Afvandingen af Hvidmosen blev påbegyndt 1971, hvorefter jernkoncentrationen i afløbsvandet steg betydeligt. Koncentrationen var størst i perioden 1973 - 74, ca. 60 mg/l i vinterperioden, og pH var ca. 6. Siden er jernkoncentrationen faldet og er nu ca. 19 mg total jern/l og 14 mg opl. jern/l i vinterperioden, i sommer- og efterårsperioden er jernkoncentrationen oftest lidt lavere. Alkaliniteten er ca. 0.8 mækv/l, og pH er ca. 6.3.

Hvidmoseafvandingen er derfor et eksempel på den ikke usædvanlige situation, at man kan have et betydeligt jernindhold i næsten neutralt drænvand.

Ved pH-værdier på ca. 6 og derunder sker den kemiske iltning af ferrojern langsomt, og formålet med forsøget er at undersøge, om iltningshastigheden kan øges ved hjælp af store overflader, der kan danne udgangspunkt for biologiske aktive belægninger. I tre forsøgsled søges den biologiske iltning fremmet ved hjælp af en biotromle (samlet overflade 160 m²), ved at lede vandet gennem et batteri af drænrør (indvendig overflade 180 m²) og endelig ved hjælp af aktivt slam (ophvirvling af recirkuleret slam).

Biologisk iltning vides at fungere godt i surt vand. Jerniltning ved hjælp af både roterende biokontaktor og aktivt slam anlæg er forsøgt med godt resultat på stærkt jernholdigt, surt vand i udlandet (Glover, 1968, Olem og Unz, 1977) og er desuden prøvet med godt resultat i danske forsøg (Okkerrede gørelsens Bilag 5, 1984).

Biologisk jerniltning i mere neutralt vand er betydeligt dårligere undersøgt. Tidligere forsøg med iltning af Hvidmosevand (Olesen et al., 1979) tyder på, at der skete en meget betydelig biologisk iltning af ferrojern, hvis der sikredes mulighed for, at det gennemstrømmende vand var i kontakt med store biologisk aktive flader. Det må bemærkes, at disse forsøg blev gennemført i perioden 1973 - 77 ved en jernkoncentration på 30 - 50 mg/l, og der skete i forbindelse med iltning og jernudfældning et ret betydeligt pH-fald. Siden er jernkoncentrationen mindsket, og pH-fald som følge af jernudfældningen vil være mindre. Dette kan måske påvirke iltningshastigheden.

2. APPRØVEDE ANLÆG OG TILSYN

2.1. BIOTROMLE

Den roterende biokontaktor består af en nettromle (1.25 x 1.25 m) fyldt med luftfyldte plastkugler ($d = 38$ mm). Under drift roterer tromlen, og herved etableres en effektiv kontakt mellem væskefasen og kuglernes overflade. Biotromlen er nærmere omtalt i en tidligere rapport om DGU's forsøg ved Spåbæk (Okkerrederegørelsens Bilag 5, 1984). I Hvidmosen er tromlen, jfr. fig. 2.1, anbragt i et reaktionsbassin på 9 m^3 fulgt af et bundfældningsbassin på 9 m^3 .

Tromlens aktive overflade er ca. 160 m^2 , og ved en gennemstrømning på 1 l/sek. er opholdstiden i selve tromlen 5-10 min. Tromlens periferihastighed er ca. 30 m/min.

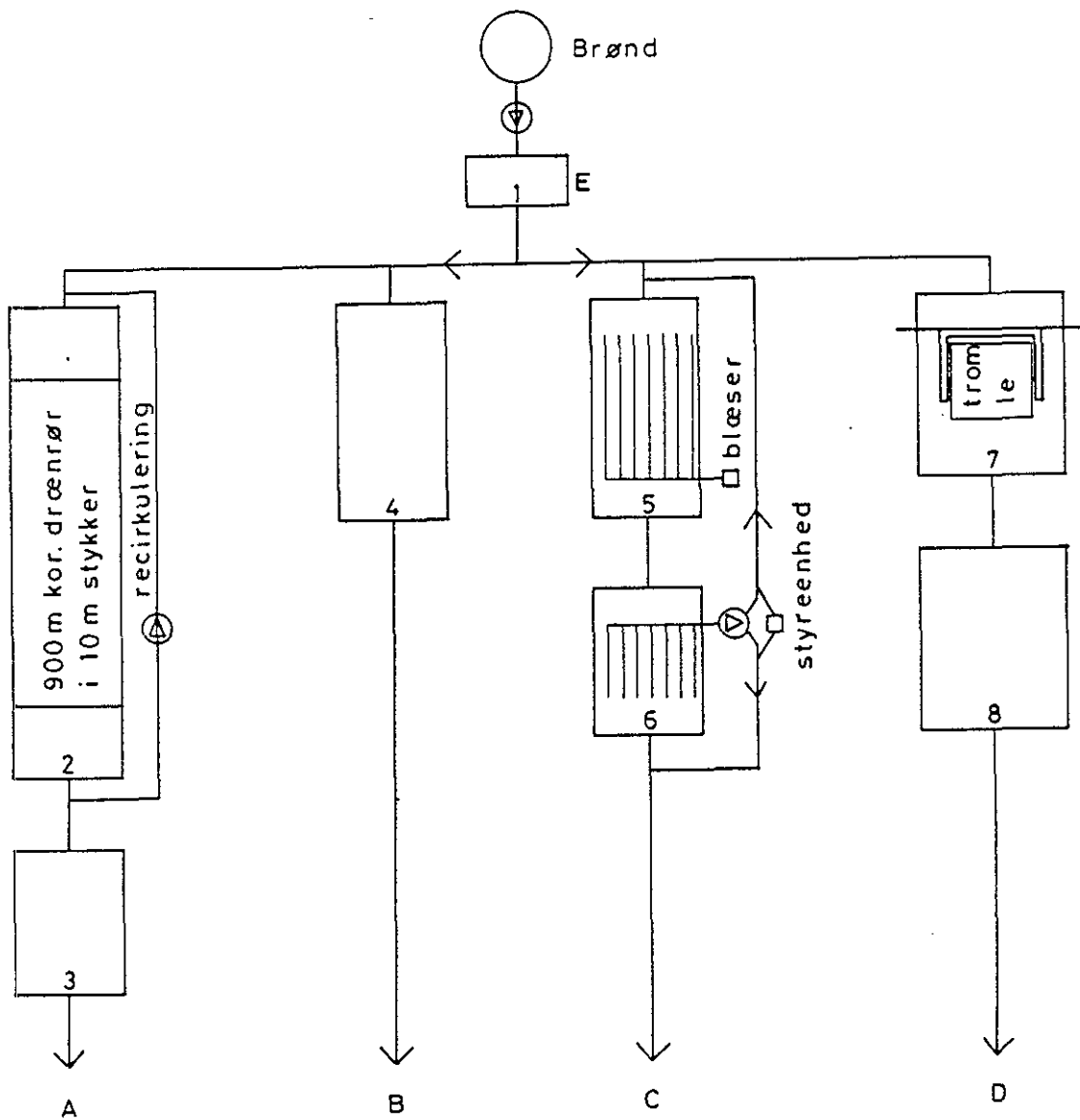
Bassinerne udførtes som jordbassiner med vandtæt membran (PVC-pressenning). Anlæg er 1:1. I reaktions- og bundfældningsbassin er bunden $1.35 \times 1.35 \text{ m}$, vandstanden er 1.22 m .

2.2. STATISK BOKONTAKTOR

Jfr. fig. 2.1 ledes åvandet fra et indløbsbassin gennem en 10 m lang rørsektion bestående af 90 stk. 10 m lange korrugerede drænrør (65/75 med store slidser) anbragt parallelt og på langs af strømningsretningen. Herefter følger udløbs- og bundfældningsbassiner. Det er tanken, at drænrørens inderside skal udgøre den biologisk aktive overflade, arealet er ca. 180 m^2 (samme størrelsesorden som biotromlens overflade).

Hvis det forudsættes, at vandet udelukkende strømmer inde i rørene, er opholdstiden i den statiske biokontaktors rørsystem ca. 1 time ved en gennemstrømning på 1 l/sek. , og strømningshastigheden er ca. 0.16 m/min. I det mindste i starten må det forventes, at vandet også vil bevæge sig mellem drænrørene. Dette øger den aktive overflade og reducerer strømningshastigheden.

Den langsomme strømningshastighed i den statiske biokontaktor vil antagelig medføre langsom stofudveksling mellem de bakteriebelagte flader og væskefasen. Derfor er den statiske biokontaktor forsynet med en recirkulationspumpe, således at strømningshastigheden kan øges.



Figur 2.1. Principskitse for forsøgsanlæg.

- A: Statisk biokontakter
- B: Referencebassin
- C: Aktivt slamanlæg
- D: Biotromle
- E: Fordelingsbygværk

Størrelsen af reaktionsbassinet er vanskelig at måle. Rumfanget af indløbs- og udløbsbassinerne samt rumfanget af det vand, der står i drænrørene, er ca. 9 m^3 ; men dertil kommer et volumen mellem drænrørene, hvis størrelse er vanskelig at måle, og som delvis vil være fyldt med slam. I alt må reaktionsbassinets volumen anslås at være $9 - 12 \text{ m}^3$. Bundfældningsbassinet er ca. 5.5 m^3 .

Bassinerne udførtes som jordbassiner med vandtæt membran (PVC-presenning). Anlæg er 1:1. I bundfældningsbassiner er bunden $2 \times 1 \text{ m}$, og vandstanden er 0.9 m . Reaktionsbassinet er lavet som et bassin med bunddimensionen $1 \times 12 \text{ m}$, de 10 m lange rørstykker er (jfr. fig. 2.1) placeret på langs midt i bassinet og dækket med en plastdug. Derefter er der fyldt jord oven på rørene, således at bassinet deles i indløbsbassin, rørsektion og udløbsbassin. Vandstanden i reaktionsbassinet er 0.9 m .

2.3. AKTIVT SLAMANLÆG

Princippet i det aktive slamanlæg kendes fra rensningsanlæg, og metoden har desuden med godt resultat været forsøgt anvendt ved jerniltning i surt vand (Glover, 1968).

Jfr. fig. 2.1 ledes vandet først til et reaktionsbassin, (rumfang 9 m^3), hvor det bakterieholdige slam holdes opslemmet ved, at en kompressor blæser luft ud via 7 stk. 3 m lange PVC rør ($d = 40 \text{ mm}$) placeret i bunden af bassinet. Kompressorens ydelse er $6-20 \text{ m}^3/\text{h}$ ved et modtryk på $1-2 \text{ m.v.s.}$ PVC-rørene er forsynet med et hul (1 mm) for hver 35 cm .

Fra reaktionsbassinet ledes vandet til et bundfældningsbassin (rumfang 5.5 m^3). I bunden af bundfældningsbassinet findes 7 stk. 1.5 m lange PVC-rør ($d = 40 \text{ mm}$), hvorigennem bundfældet materiale pumpes tilbage til reaktionsbassinet. Hvis slamkoncentrationen bliver for høj, kan slammet dog også pumpes ud af systemet. PVC-rørene er forsynet med et hul for hver 20 cm , og der tilbagepumpes ca. $1 \text{ m}^3/\text{h}$.

Bassinerne udførtes som jordbassiner med vandtæt membran (PVC-presenning). Anlæg er 1:1. I reaktionsbassinet er bunden $1 \times 3.35 \text{ m}$ og vandstanden 1 m . I bundfældningsbassinet er bunden $1 \times 1.5 \text{ m}$ og vandstanden 1 m .

2.4. REFERENCEBASSIN

Et bassin uden foranstaltninger der fremmer den biologiske iltning. Rumfanget er 12 m^3 .

Bassinet udførtes som jordbassin med vandtæt membran (polysheet). Anlæg er 1:1, bunden 1 x 3.35 m og vandstanden 1.18 m.

2.5. TILSYN

Anlæggene blev tilset to gange pr. uge, og samtidigt blev opløst jern, total jern, pH og iltprocent målt i indløbsvandet og i udløb fra de forskellige bassiner (positionerne 1-8, fig. 2.1).

Desuden blev der gennemført mere grundige målekampagner 3. og 9. uge efter, at anlæggene kom i gang. Formålet med målekampagnerne var at give baggrund for en bedre forståelse af anlæggenes funktion.

3. FORSØGETS GENNEMFØRELSE OG DRIFTSTEKNISKE PROBLEMER

3.1. FORSØGSPERIODE OG FLOW

Forsøgsanlægget blev startet 15.12.83, og rapporten omfatter målinger til 20.02.84.

Gennemstrømningen i bassinerne har været konstant i forsøgsperioden. De målte gennemstrømninger og de følgende opholdstider i reaktionsbassinerne var:

Statisk biokontaktor	1.07 l/sek,	opholdstid = 2.3-3.1 t *
Referencebassin	1.17 l/sek,	opholdstid = 2.8 t
Aktivt slamanlæg	1.13 l/sek,	opholdstid = 2.2 t
Biotromlebassin	0.98 l/sek,	opholdstid = 2.5 t

* opholdstiden er angivet som interval da bassinstørrelsen er usikkert bestemt

Recirkulationspumpen i den statiske biokontaktor ydede i perioden 15.12.83 til 06.01.84 ca. 1 l/sek, og herefter blev ydelsen hævet til ca. 3 l/sek.

3.2.1. Driftsproblemer vedrørende aktivt slamanlæg

I perioden 15.12.83 til 09.01.84 var der betydelige problemer med at få recirkulationsystemet til at fungere i det aktive slamanlæg. Herunder udskiftedes pumpeorgan i slampumpen, hele slampumpen og desuden udskiftedes sikringer flere gange. Til slut æn-

dredes på rørsystemet til indsugning af slam, idet indsugningshullerne øgedes fra 2 til 5 mm. Den sidste ændring løste problemerne.

3.2.2 Driftsproblemer vedrørende biotromleanlæg

Ved slutningen af forsøget med biotromlen i Spåbæklejjet (Bilag 5 til Okkerrederegørelsen, 1984) blev tromlen tømt for kugler, da der i den sidste del af forsøget har været problemer med kraftig udfældning med tilstopning til følge.

Tromlen blev sendt til renovering, og det blev besluttet at genanvende kuglerne i dette forsøg.

Dette gav følgende problem: På grund af belægningen var det vanskeligt at pakke tromlen, så kuglerne lå fast, og ved installationen i Hvidmoseanlægget blev tromlen yderligere fyldt op. Kort efter forsøgsstarten arbejdede en af spindlerne, der holder tromlen sammen, sig ud med driftstop til følge. Montering af ny spindel hjalp kun lidt på fastlæggelsen af kuglerne, ligesom en efterspænding af samtlige spindler under 2. målekampagne ikke var tilstrækkelig.

Under målekampagnerne konstateredes, at kun de få kugler, som lå fast i tromlen (ved spindler eller ved endenettet), havde en kraftig belægning. Hovedparten af kuglerne havde en meget ringe belægning som følge af afslidning under tromlens rotation, og rensningseffektiviteten kan derfor ikke antages at være optimal.

3.3. DRIFTSPROBLEMER VEDRØRENDE ALLE ANLÆG

Ved tilsyn 13.01 og 16.01 observeredes totalt strømsvigt på arealet. Årsagen var formodentlig, at storm medførte strømsvigt på hele egnen 11.01 og 13.01 om aftenen. Den 16.01 blev der udtaget prøver efter 2 timers drift.

Ved tilsyn 20.01 var - alt undtagen den statiske biokontaktors recirkulationspumpe - slået fra. Årsagen kendes ikke, men skyldes muligvis hæværk, bl.a. var et stik hevet ud.

Ved tilsyn 30.01 var strømmen afbrudt ved HFI-relæet. Efter at strømmen var slået til, og anlægget havde kørt i 2 timer, blev der udtaget vandprøver.

Ved tilsyn 03.02 var strømmen atter afbrudt ved HFI-relæet. Årsagen blev lokaliseret til en defekt i drænrørsbassinets recirku-

lationspumpe. Pumpen blev slået fra og anlægget startet.

Ved tilsyn 06.02 monteredes ny recirkulationspumpe i drænrørsbassinet til erstatning for den defekte.

I perioden 15.12.83 til 20.02.84 har der således været følgende perioder med driftsstop:

11.01-16.01 Driftsstop p.g.a. strømsvigt efter to storme.
20.01 Driftsstop af ukendt årsag.
28.01-03.02 To driftsstop, årsagen blev lokaliseret til defekt pumpe.

4. DRIFTSRESULTATER

4.1. BEMÆRKNINGER TIL DRIFTSRESULTATERNE

Under tilsynene med anlæggene målttes vandkvalitet på råvand og ved udløb af reaktions- og bundfældningsbassinerne. Resultaterne er vist i tab. 4.1 og 4.2, idet det dog bemærkes, at prøveudtagning af driftstekniske årsager blev opgivet 13.01.84, 20.01.84 og 03.02.84. Prøver udtaget 16.01.84 og 30.01.84 må desuden tillægges mindre vægt, da der de dage havde været driftsstop, og anlægget kun havde været i gang ca. 2 timer før prøveudtagningen.

Koncentrationen af opløst jern har været ret konstant omkring 14 mg/l med et variationsområde på 10-18 mg/l.

Koncentrationen af totaljern var omkring 18 mg/l, den 19.12.83 observeredes dog ret høje koncentrationer, årsagen var, at der på dette tidspunkt skete oprensingsarbejder i Hvidmosekanalen. Endeligt målttes 06.01.84 ret høje totaljernindhold i den statiske biokontaktor og i det aktive slamanlæg. Årsagen var forskelligt arbejde i bassinerne, hvorved bundslam blev hvirvlet op.

Tilløbsvandets pH var i gens. 6.3. Især i perioden 19.12.83-06.01.84 var der nogen variation i pH. Dette havde dog ikke større indflydelse på rensningseffekten.

Det bemærkes, at der er en tendens til en mindre udfældning af opløst jern i sidste del af forsøgsperioden end i første del. Derfor er i perioderne 19.12.83-09.01.84 og 23.01.84-20.02.84 opgjort hver for sig i tab. 4.3. Ved beregning af gennemsnitstallene er der desuden set bort fra de høje totaljernkoncentrationer 19.12.83, fra hele målingen 30.01.84, fra resultaterne for statisk biokontaktor 06.02.84 og for biotromlen 27.01.84.

Tabel 4.1. Driftsresultater fra forsøgene i Hvidmosen
(19.12.83 - 16.01.84)

dato reaktionsbas.I udfældningsbas.II	19/12		23/12		27/12		30/12		2/1		6/1		9/1		(16/1)	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
TILLØBSVAND																
opløst jern mg/l	18		16		14		13		15		14		15		15	
total jern mg/l	29		21		17		18		18		18		18		18	
pH	5.8				7.0		5.8		6.2		6.6		6.2		6.1	
O ₂ %	39		51		69		71		60		64		52		54	
°C	6		7		7		7		7		7		6		6	
STATISK BIKONT.																
opløst jern mg/l	9	6.2	12	11	9.2	8.9	7.2	6.8	11	10	8	8.5	11	12	9.8*	7.5*
total jern mg/l	27	19	16	15	11	11	11	15	13	13	90*	37*	14	14	15*	13*
pH	5.5	5.4			6.6	6.5	5.7	5.7	6.1	6.1	6.4	6.6	6.4	6.5	6.1*	6.1*
O ₂ %	55	58	66	63	65	63	65	68	65	69	64	69	69	69	69*	71*
°C	3	3	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	4	4	4*	4*
REFERENCEBASSIN																
opløst jern mg/l	13		14		13		11		13		13		14		8.9*	
total jern mg/l	42		14		16		18		17		17		17		13*	
pH	5.6				6.5		5.9		6.2		6.6		6.6		6.2*	
O ₂ %	62		69		68		71		73		76		70		70*	
°C	5		7		7		7		7		7		4		4*	
AKTIVT SLAM																
opløst jern mg/l	10*	7.6*	14*	13*	13*	12*	11*	10*	13*	12*	12*	12*	14*	13*	11*	8.0*
total jern mg/l	48*	43*	26*	21*	16*	15*	18*	17*	17*	16*	17*	21*	18*	18*	17*	14*
pH	5.6*	5.6*			6.7*	6.7*	6.0*	6.0*	6.1*	6.1*	6.7*	6.8*	6.6*	6.7*	6.3*	6.3*
O ₂ %	72*	72*	74*	74*	79*	76*	73*	76*	78*	75*	80*	80*	75*	78*	74*	76*
°C	3*	2*	7*	7*	7*	7*	7*	7*	7*	7*	7*	7*	4*	4*	4*	4*
BIOTROMLE																
opløst jern mg/l	4.8	3.0	9.3	7.8	9.0	7.7	7.5	6.1	9.6	8.1	7.1	6.2	12	9.3	6.1*	2.1*
total jern mg/l	54	24	21	20	16	15	19	17	18	17	23	15	17	15	25*	19*
pH	5.5	5.6			6.8	6.8	6.1	6.2	6.1	6.1	6.9	7.0	6.8	6.8	6.5*	6.6*
O ₂ %	80	82	82	80	85	84	82	82	81	81	88	85	83	86	88*	90*
°C	4	3	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	4	4	4*	4*

* Se bemærkninger i tekst.

Tabel 4.2. Driftsresultater fra forsøgene i Hvidmosen
(17.01.84 - 20.02.84)

dato reaktionsbas.I udfældningsbas.II	23/1		27/1		(30/1)		6/2		10/2		13/2		16/2 EGU		20/2	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
TILLØBSVAND																
opløst jern mg/l	14		15		15		14.8		10		13		13		15	
total jern mg/l	17		20		22		18		13		17				17	
pH	6.2		6.1		6.2		6.4		6.4		6.3		6.5		6.4	
O ₂ %	56		54		55		57		70						59	
°C	5		4		5		5		5		6		5		5	
STATISK BIKONT.																
opløst jern mg/l	11	12	12	12	10*	10*	13.4*	12.9*	10	10	11	11	10.4	10.0	12	11
total jern mg/l	13	13	15	15	15*	14*	15*	15*	12	7.8	13	13			14	14
pH	6.2	6.2	6.1	6.1	6.1*	6.1*	6.4*	6.4*	6.4	6.4	6.1	6.2	6.3	6.3	6.4	6.4
O ₂ %	68	70	69	71	70*	69*	76*	82*	68	70					64	67
°C	3	3	2	2	4*	4*	4*	4*	5	5	5	5	4	4	3	3
REFERENCEBASSIN																
opløst jern mg/l	13		14		13*		13.8		8.2		11		11.9		14	
total jern mg/l	16		17		17*		16		12		17				18	
pH	6.3		6.2		6.3*		6.5		6.4		6.2		6.4		6.4	
O ₂ %	70		70		71*		83		71						69	
°C	3		2		4*		4		5		5		4		3	
AKTIVT SLAM																
opløst jern mg/l	13	13	13	13	13*	12*	13.8	13.1	13	12	12	13	11.9	11.4	16	13
total jern mg/l	16	15	17	16	18*	17*	17	17	16	15	16	16			17	19
pH	6.3	6.4	6.3	6.3	6.3*	6.3*	6.5	6.5	6.5	6.6	6.3	6.3	6.6	6.5	6.4	6.5
O ₂ %	74	77	75	76	74*	75*	88	87	75	75					73	73
°C	3	3	2	2	4*	4*	4	4	5	5	5	5	4	4	3	3
BIOTROMLE																
opløst jern mg/l	11	9.8	13*	13*	9*	7.7*	9.7	8.5	9.5	8.3	10	7.8	8.3	6.7	10	9.4
total jern mg/l	14	14	29*	18*	17*	15*	19	18	15	14	18	16			16	15
pH	6.5	6.6	6.5*	6.6*	6.4*	6.5*	6.7	6.7	6.6	6.7	6.5	6.5	6.4	6.4	6.6	6.9
O ₂ %	87	90	88*	91*	86*	87*	98	97	87	86					81	81
°C	3	3	2*	2*	4*	4*	4	4	5	5	5	5	4	3	3	3

* Se bemærkninger i tekst.

Tabel 4.3. Sammenfatning af driftsresultater fra forsøgene i Hvidmosen.

dato	19/12 - 9/1		23/12 - 20/2		gennemsnit	
	reaktionsbas.I		udfældningsbas.II			
	I	II	I	II	I	II
TILLOBSVAND						
opløst jern mg/l	15.0		13.6		14.3	
total jern mg/l	18.5		17		17.6	
pH	6.3		6.3		6.3	
O ₂ %	59		59		59	
°C	6.7		5.0		5.9	

STATISK BIOKONT.						
opløst jern mg/l	9.1	9.1	11.1	11.0	10.1	10.1
total jern mg/l	13.0	13.6	13.4	12.6	13.2	13.1
pH	6.1	6.1	6.3	6.3	6.2	6.2
O ₂ %	64	66	67	70	66	68
°C	6.0	6.0	3.7	3.7	4.9	4.9

REFERENCEBASSIN						
opløst jern mg/l	13.0		12.3		12.7	
total jern mg/l	16.5		16		16.2	
pH	6.2		6.3		6.3	
O ₂ %	70		73		72	
°C	6.3		3.7		5.0	

AKTIVT SLAM						
opløst jern mg/l	12.4	11.4	13.2	12.6	12.8	12.0
total jern mg/l	18.6	17.4	16.5	16.3	17.6	16.9
pH	6.3	6.3	6.4	6.4	6.4	6.4
O ₂ %	76	76	77	78	77	77
°C	6.0	6.0	3.7	3.7	4.9	4.9

BICTRØMLE						
opløst jern mg/l	8.5	6.9	9.8	8.4	9.2	7.7
total jern mg/l	19.0	16.5	16.4	15.4	17.7	16
pH	6.4	6.4	6.6	6.6	6.5	6.5
O ₂ %	83	83	88	89	86	86
°C	6.1	6.1	4.0	3.8	5.1	5.0

4.2. UDFÆLDNING AF OPLØST JERN I REAKTIONSBASSINERNE

I tab. 4.4 er vist, hvilken nedgang der er målt i opløst jern ved behandling i reaktionsbassinerne.

Det bemærkes, at i alle anlæg var rensningseffekten størst i den første del af forsøgsperioden. Forklaringen kan dels være, at

vandtemperaturen i reaktionsbassinerne var højest i første forsøgsperiode, 6.1°C mod 3.8°C i anden periode. Dette vil påvirke reaktionshastigheden. Desuden er det muligt, at driftsstoppe i januar har medført nedsat effektivitet.

Tabel 4.4. Udfældning af opløst jern i reaktionsbassinerne.

	19/12 - 9/1		23/1 - 20/2		19/12 - 20/2	
	jernudfældning i %	i g/time	jernudfældning i %	i g/time	jernudfældning i %	i g/time
Statisk biokontakter	39	22.7	18	9.6	29	16.2
Referencebassin	13	8.4	10	5.5	11	6.7
Aktivt slamanlæg	17	10.6	3	1.6	10	6.1
Biotromle anlæg	43	22.9	28	13.4	36	18.0

I begge perioder har rensningseffekten været større i den statiske biokontaktor og især i biotromleanlægget end i referencebassinet og i det aktive slamanlæg. Dette må skyldes en positiv effekt af de store overflader i de to anlæg. Når der ikke i gens. har været bedre effekt i det aktive slamanlæg end i referencebassinet, må dette henføres til, at der ikke er sket en opbygning af slam i anlægget. Ved tilsyn med anlæggene bestemtes vandets tørstofkoncentration i det aktive slamanlægs reaktionsbassin. Det var i hele perioden 30.12.83 til 20.02.84 ca. 0.3 g/l, samme tørstofkoncentration bestemtes 09.01.84 i vandet i de øvrige anlæg. Den manglende opbygning af slam stemmer godt overens med den ringe bundfældning af totaljern, der (tab. 4.3) er observeret i anlægget.

Overfladen i den statiske biokontaktor er af samme størrelse som i biotromlen eller større, hvis det antages, at både indersiden og ydersiden af rørene er aktive. Alligevel har udfældningen været størst i biotromleanlægget. En væsentlig årsag er formodentlig, at muligheden for effektiv kontakt mellem væskefasen og overfladerne er bedre i den roterende biotromle end i den statiske biokontaktor. Årsagen kan også være, at pH i biotromlebassinet er lidt højere end i den statiske biokontaktor, idet dette vil øge hastigheden af kemisk iltning.

4.3. UDFÆLDNING AF OPLØST JERN I BUNDFÆLDNINGSBASSINERNE

Medens der er sket en vis udfældning af opløst jern i bundfældningsbassinerne i det aktive slamanlæg og i biotromleanlægget, så er der ingen udfældning sket i udfældningsbassinet efter den statiske biokontaktor. Årsagen til denne forskel er ikke klar; men

det bemærkes, at der i udløbsvandet fra reaktionsbassinerne i det aktive slamanlæg og biotromleanlægget er en del partikulært jern (diff. totaljern - opl. jern). Det kan ikke udelukkes, at der er en vis aktivitet knyttet til overfladen af disse partikler. I udløbsvandet fra den statiske biokontaktors reaktionsbassin er koncentrationen af partikulært jern betydeligt lavere.

4.4. BUNDFÆLDNING AF IKKE OPLØST JERN

I tab. 4.5 gives en oversigt over, hvilken effekt anlæggene har haft på vandets totaljernkoncentration.

Tabel 4.5. Bundfældning af totaljern i anlæggene.

	Reaktionsbassin bundfældning		Reaktions- og udfældningsbassin bundfældning	
	i %	i g/time	i %	i g/time
Statisk biokontakter	25	17	26	17
Referencebassin	8	6	-	-
Aktivt slamanlæg	0	0	4	3
Biotromleanlæg	0	0	9	6

I den statiske biokontaktor og i referencebassinet har bundfældningen af partikulært jern haft nogenlunde samme omfang som udfældningen af opløst jern.

I biotromleanlægget og i det aktive slamanlæg har bundfældningen været væsentlig mindre. Årsagen er formodentlig, at der i de to sidstnævnte anlæg sker en betydelig omrøring i reaktionsbassinerne. Dette der har forhindret bundfældning her, samtidig har omrøringen sandsynligvis reduceret partikelstørrelsen og dermed hæmmet bundfældning i bassinerne. Omrøringens betydning for dannelse af bundfældelige partikler er belyst ved forsøget beskrevet i Bilag 6 til Okkerrederegørelsen (1984). En vis omrøring under iltning af ferrojern til ferrijern fremmer dannelsen af store bundfældelige partikler, medens for kraftig omrøring slår partiklerne i stykker og derved modvirker bundfældning. Det sidste synes at være tilfældet her.

5. MALEKAMPAGNER

Under forsøgsperioden blev der udført 2 målekampagner; den første 3. uge efter forsøgets start, den anden 9. uge efter start.

Ved målekampagnerne blev der lavet analyser under driftsbetingelser, i felten analyseredes for Fe^{2+} , pH og alkalinitet. Endvidere målt O_2 , temperatur og flow. På laboratoriet analyseredes for opløst Fe, total Fe, Ca, Mg, Mn, Al, Na, K, SiO_2 og PO_4 , samt ved 1. kampagne NH_4 og NO_3 .

Feltanalysemetoderne er beskrevet i Bilag 13 til Okkerredegørelsen (1984) og laboratorieanalysemetoderne er beskrevet i Bilag 5 til Okkerredegørelsen (1984).

Endvidere udførtes ved målekampagnerne stop-flow forsøg.

5.1. ANALYSER UNDER DRIFT AF ANLÆG

Resultaterne af drifts-analyser under målekampagnerne ses i tabel 5.1 (feltmålinger) og tabel 5.2 (laboratorieanalyser).

Den oxiderede ferrojernmængde beregnet ud fra faldet i Fe^{2+} -koncentration og flow gennem bassinerne ses i tabel 5.3.

5.2. STOP-FLOW FORSØG

Ved stop-flow forsøgene blev indløbspumpen ved fordelingsværket slukket, og pH og Fe^{2+} -koncentrationen i den statiske biokontaktor og biotromlebassin blev målt hvert kvarter, i referencebassin og aktivt slam-bassin blev disse parametre målt hver time. Endvidere blev temperatur og O_2 målt nogle gange under forsøget.

For at definere vandmængden i forsøget blev reaktionsbassiner ved 1. stopflow-forsøg adskilt fra efterklaringsbassinerne ved hjælp af sandsække. Dette var på grund af frost ikke muligt ved 2. stopflow-forsøg, og en Fe^{2+} -analyse i efterklaringsbassinerne sidst under forsøget viste, at der havde været nogen forbindelse mellem reaktionsbassiner og efterklaringsbassiner.

Hvad angår den statiske biokontaktor blev recirkulationen ved 1. stopflow-forsøg sat op fra ca. 1 l/s til ca. 2 l/s for at give den samme gennemstrømning i drænrørene som under drift. Ved 2. stopflow-forsøg var recirkuleringen under drift allerede maximal.

Tabel 5.1. Driftsresultater fra målekampanjerne, feltmålinger.

FELTMALINGER, 1. MALEKAMPAGNE						
Prøve	pH	Fe ²⁺ mg/l	Alk. meq/l	O ₂ mg/l	T gr C	
Dato: 3/1 1984						
1	6,3	15,5	0,79	7,6	5,2	
2	6,5	10,6	0,67	9,8	4,6	
3	6,6	10,0	0,66	10,0	4,3	
4	7,0	13,3	0,75	10,1	4,5	
5	6,8	13,0	0,74	10,4	4,5	
6	6,9	12,1	0,73	10,5	4,3	
7	7,1	9,5	0,65	11,6	4,1	
8	7,2	7,7	0,57	11,6	3,7	
Dato: 5/1 1984						
1	6,5	14,8	0,87	7,2	5,3	
2a	6,8	14,3	0,84			
2b	6,6	12,7	0,79			
2	6,7	11,3	0,73	8,9	4,7	
3	6,7	11,2	0,72	8,7	4,5	
4a	6,8	14,7	0,83			
4	6,8	14,1	0,81	9,8	4,7	
5a	7,0	13,6	0,85			
5	6,7	12,9	0,79	10,4	4,7	
6	6,9	12,9	0,78	10,5	4,4	
7a	6,8	14,7	0,81			
7	7,0	9,3	0,66	12,4	3,9	
8	7,1	8,0	0,60	11,8	3,2	
FELTMALINGER, 2. MALEKAMPAGNE + Fe, opløst						
Prøve	pH	Fe ²⁺ mg/l	Fe, opl mg/l	Alk meq/l	O ₂ mg/l	T gr C
Dato: 16/2 1984						
1	6,5	12,9	14	0,83	8,8	4,9
2a	6,4	12,5	12	0,83		
2b	6,4	10,8	11	0,75		
2	6,3	10,4	10	0,77	9,3	4,2
3	6,3	10,1	10	0,74	9,5	4,0
4a	6,4	12,5	14	0,83		
4	6,4	11,9	12	0,79	9,9	4,2
5a	6,4	12,6	13	0,84		
5	6,6	11,9	12	0,80	10,4	4,3
6	6,5	11,4	12	0,79	10,8	4,0
7a	6,4	12,6	13	0,82		
7	6,4	8,3	8,4	0,64	12,9	3,5
8	6,4	6,7	7,2	0,61	13,0	3,1

Prøveudtagningssteder:

- 1: Fordelingsværk
- 2: Drænrørsbassin, udløb; 2a: indløb; 2b: forbassin
- 3: Drænrørsbassin, efterklaringsbassin, udløb
- 4: Referencebassin, udløb; 4a: indløb
- 5: Aktivt slambassin, uddløb; 5a: indløb
- 6: Aktivt slambassin, efterklaringsbassin, udløb
- 7: Biotromlebassin, udløb; 7a: indløb
- 8: Biotromlebassin, efterklaringsbassin, udløb

Tabel 5.2. Vandkvalitet under målekampanjerne, laboratorieanalyser.

Parameter	7/12 1983	5/1 1984	16/2 1984
Ca, mg/l	40	46	46
Mg, mg/l	5,6	5,6	5,7
Mn, mg/l		0,9	0,8
Al, mg/l	<0,1	<0,1	<0,1
Na, mg/l	12	12	12
K, mg/l	3,0	2,9	3,0
SiO ₂ , mg/l	21	20	17
PO ₄ , mg/l		<0,02	0,06
NH ₄ , mg/l	0,05	0,04	
NO ₃ , mg/l	6,4	7,3	

Tabel 5.3. Anlæggenes beregnede ferro oxidation under drift.
Bestemt i forbindelse med målekampanjerne.

	Flow m ³ /h	Fald 1 Fe ²⁺ mg/l	Oxideret Fe ²⁺ g/h
1. Målekampagne: 3/1 1984			
Drænrør	3,8	4,9	17
Drænrør + klaring	3,8	5,5	21
Reference	4,1	2,2	9
Aktivt slam	4,0	2,5	10
Akt. slam + klaring	4,0	3,4	14
Biotromle	3,5	6,0	21
Biotromle + klaring	3,5	7,8	27
5/1 1984			
Drænrør	3,8	3,5	13
Drænrør + klaring	3,8	3,6	14
Reference	4,1	0,7	3
Aktivt slam	4,0	1,9	8
Akt. slam + klaring	4,0	1,9	8
Biotromle	3,5	5,5	19
Biotromle + klaring	3,5	6,8	24
2. Målekampagne: 16/2 1984			
Drænrør	3,9	2,5	10
Drænrør + klaring	3,9	2,8	11
Reference	4,3	1,0	4
Aktivt slam	4,1	1,0	4
Akt. slam + klaring	4,1	1,5	6
Biotromle	3,4	4,6	16
Biotromle + klaring	3,4	6,2	21

Stopflow-forsøgene blev afbrudt ved at starte pumpen ved fordelingsværket når Fe^{2+} -koncentrationen i et af bassinerne nåede ned på ca. 1,5 mg/l. Under stopflow-forsøgene blev der udtaget prøver til analyse for Fe, opløst. Resultaterne fra stopflow-forsøgene ses i tabel 5.4 og 5.5, og på figur 5.1 og 5.2 er Fe^{2+} -koncentrationen vist som funktion af tiden.

Ved stop flow-forsøget i Spåbæklejret (se Bilag 5 i Okkerredøgørelsen, 1984) syntes jernoxidationen under forsøget at forløbe lineært, hvorimod begge stop flow-forsøg i Hvidmosen synes at vise et oxidationsforløb, som bedst kan beskrives ved at antage exponentielt henfald af Fe^{2+} , (1. ordens reaktion).

Antages forløbet af oxidationen således at følge ligningen:

$$\ln(C_t/C_0) = -kt$$

hvor C_t er ferrojernkoncentrationen til tiden t , C_0 startkoncentrationen, t er tiden (i timer) og k er hastighedskonstanten, kan følgende hastighedskonstanter beregnes:

1. Målekampagne:

Statisk biok.: $C_0 = 10,4$ mg/l, $C_t = 4,1$ mg/l og $t = 4$ h 15 m
 $k = 0,22/h$

Biotromlebassin: $C_0 = 9,5$ mg/l, $C_t = 1,5$ mg/l og $t = 4$ h 15 m
 $k = 0,43/h$

2. Målekampagne:

Statisk biok.: $C_0 = 10,6$ mg/l, $C_t = 5,6$ mg/l og $t = 5$ h 30 m
 $k = 0,12/h$

Biotromlebassin: $C_0 = 9,0$ mg/l, $C_t = 1,7$ mg/l og $t = 5$ h 30 m
 $k = 0,30/h$

Halveringstiden for ferrojernkoncentrationen kan herefter beregnes som:

$$t_{(1/2)} = (\ln 2)/k$$

Kendes pH, iltmætningen og temperaturen, kan den teoretiske halveringstid for den kemiske oxidation alene beregnes ud fra:

$$k = 2 \cdot 10^{11} \cdot 0.2 \cdot O_2\% \cdot 10^{2\text{pH}} \cdot (K_{vt})^2/\text{min.}$$

hvor K_{vt} er vandets ionprodukt ved $t^\circ\text{C}$, (ref. Bilag 12 til Okkerredøgørelsen 1984), og

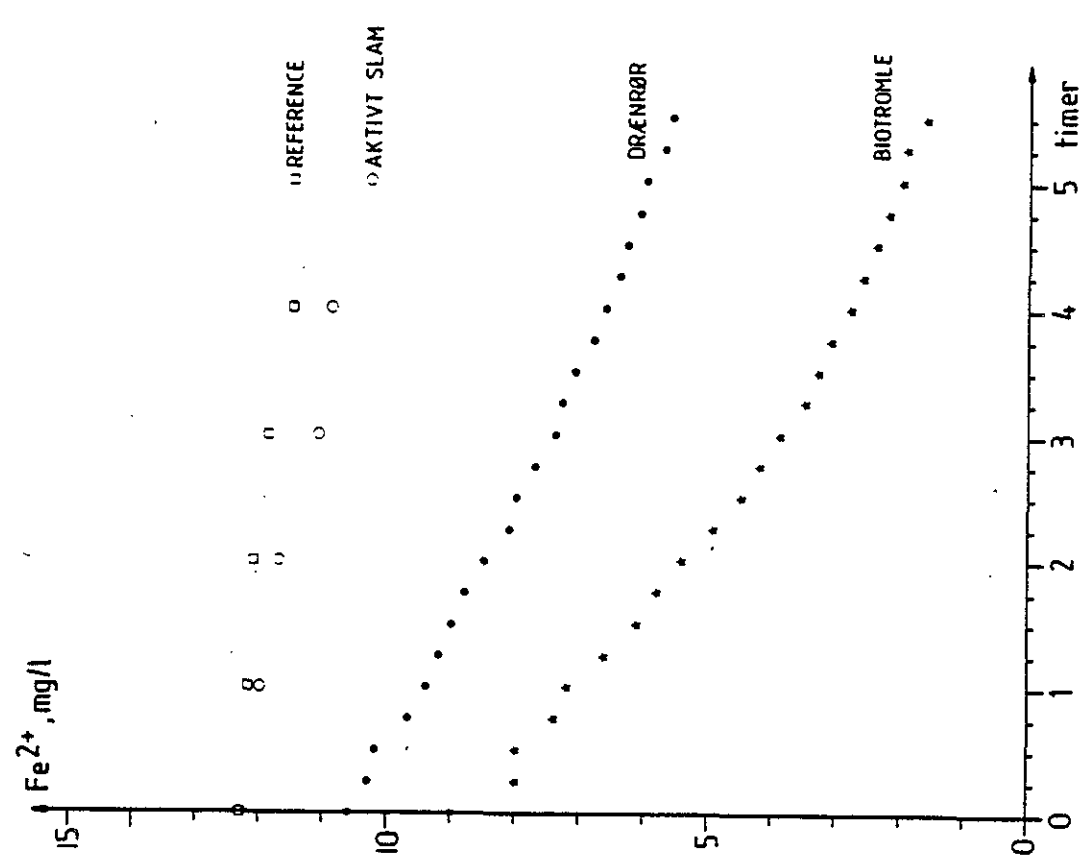
$$t_{(1/2)} = (\ln 2)/k$$

Tabel 5.4. Stop flow-forsøg, 1. målekampagne.

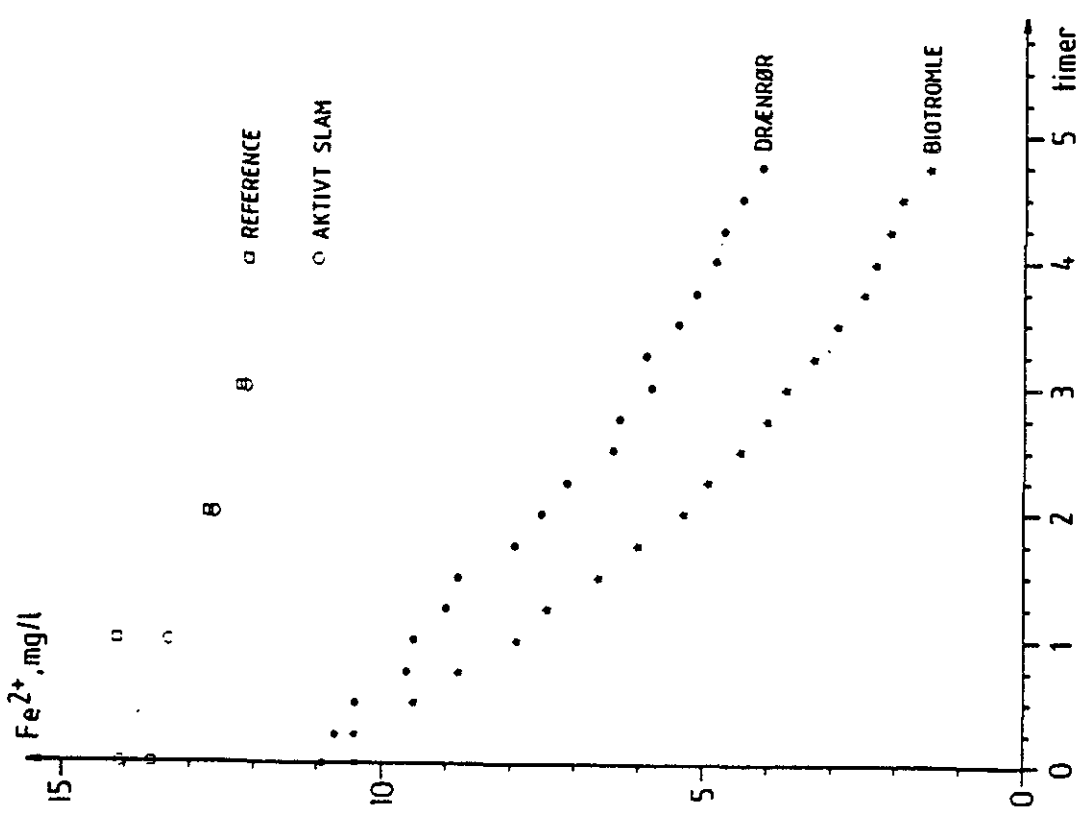
Tid, h,m	pH	Fe2+	pH	Fe2+
	Drænrørsbassin		Biotromlebassin	
0,00	6,4	10,9	7,0	10,4
0,15	6,5	10,7	7,0	10,4
0,30	6,5	10,4	7,0	9,5
0,45	6,5	9,6	7,1	8,8
1,00	6,4	9,5	7,1	7,9
1,15	6,6	9,0	7,1	7,4
1,30	6,5	8,8	7,1	6,6
1,45	6,5	7,9	7,1	6,0
2,00	6,4	7,5	7,1	5,3
2,15	6,5	7,1	7,1	4,9
2,30	6,5	6,4	7,1	4,4
2,45	6,5	6,3	7,0	4,0
3,00	6,5	5,8	7,1	3,7
3,15	6,4	5,9	7,1	3,3
3,30	6,4	5,4	7,0	2,9
3,45	6,3	5,1	7,0	2,5
4,00	6,3	4,8	7,0	2,3
4,15	6,3	4,7	6,9	2,1
4,30	6,3	4,4	6,9	1,9
4,45	6,1	4,1	6,8	1,5
	Referencebassin		Aktivt slambassin	
0,00	6,6	13,6	6,7	14,1
1,00	6,7	14,1	6,8	13,3
2,00	6,8	12,7	7,0	12,6
3,00	6,7	12,2	6,9	12,1
4,00	6,7	12,1	6,8	11,0
	O ₂ , mg/l T		O ₂ , mg/l T	
	Drænrørsbassin		Biotromlebassin	
1,00	8,9	4,4	12,3	3,8
2,30	8,9	4,4	12,3	3,7
4,30	9,3	4,0	13,0	3,1
	Referencebassin		Aktivt slambassin	
2,30	10,1	4,2	11,3	4,2

Tabel 5.5. Stop flow-forsøg, 2. målekampagne

Tid, h,m	pH	Fe ²⁺	pH	Fe ²⁺
	Drænrørsbassin		Biotromlebassin	
0,00	6,6	10,6	6,8	9,0
0,15	6,6	10,3	6,9	8,0
0,30	6,6	10,2	7,0	8,0
0,45	6,4	9,7	6,9	7,4
1,00	6,6	9,4	7,0	7,2
1,15	6,7	9,2	7,0	6,6
1,30	6,7	9,0	6,8	6,1
1,45	6,5	8,8	6,9	5,8
2,00	6,7	8,5	7,0	5,4
2,15	6,6	8,1	7,0	4,9
2,30	6,6	8,0	7,0	4,5
2,45	6,6	7,7	7,0	4,2
3,00	6,6	7,4	7,0	3,9
3,15	6,6	7,3	7,0	3,5
3,30	6,5	7,1	6,9	3,3
3,45	6,5	6,8	7,0	3,1
4,00	6,7	6,6	7,0	2,8
4,15	6,5	6,4	7,0	2,6
4,30	6,6	6,3	7,0	2,4
4,45	6,6	6,1	7,0	2,2
5,00	6,6	6,0	6,9	2,0
5,15	6,6	5,7	6,9	1,9
5,30	6,5	5,6	6,9	1,6
5,20	Klaringsbassin 6,8 8,7		Klaringsbassin 6,9 4,7	
	Referencebassin		Aktivt slambassin	
0,00	6,6	12,3	6,7	12,3
1,00	6,8	12,2	6,8	12,0
2,00	6,8	12,1	6,9	11,7
3,00	6,8	11,9	6,9	11,1
4,00	6,8	11,5	6,9	10,9
5,00	6,8	11,5	6,9	10,3
	O ₂ , mg/l	T	O ₂ , mg/l	T
	Drænrørsbassin		Biotromlebassin	
0,40	9,6	4,0	13,4	2,4
5,00	9,5	3,4	14,3	1,5
	Referencebassin		Aktivt slambassin	
0,40	9,9	3,4	10,6	3,5
5,00	10,9	3,0	12,5	2,9



Figur 5.2. Stop flow-forsøg 2. målekampagne 17. 02. 1984.



Figur 5.1. Stop flow-forsøg 1. målekampagne 4.01.1984.

	O ₂ %	pH	temp.	t _{(1/2)B}	t _{(1/2)S}
1. kamp. Stat.biok.	70	6,4	4,2	ca.50	3,2
Biotromle	95	7,0	3,4	ca.20	1,6
2. kamp. Stat.biok.	72	6,6	3,7	ca.50	5,7
Biotromle	100	6,9	2,0	ca.20	2,3

t_{(1/2)B} er halveringstiden i timer beregnet efter ovenstående formel, og t_{(1/2)S} er halveringstiden beregnet ud fra stopflow-forsøgene. For både den statiske biokontaktor og for biotromlens vedkommende ses oxidationshastigheden at være forøget ca. med en faktor 10 i forhold til den forventede kemiske oxidationshastighed.

Ved biotromleforsøget i Spåbæk-lejet fandt man ved tilsvarende beregninger, at iltningshastigheden forøgedes med en faktor 10.000 - 100.000 (Bilag 5 til Okkerrederegørelsen, 1984). I Spåbæk er det dokumenteret, at hastighedsforøgelsen skyldes mikrobiologisk aktivitet (*Thiobacillus ferrooxidans*), mens det ved disse foreløbelige forsøg i Hvidmosen endnu ikke er klarlagt om bakterier spiller en afgørende rolle for hastighedsforøgelsen, eller om der blot er tale om en overfladeeffekt (for eksempel at udfældet Fe(OH)₃ virker katalyserende). Under alle omstændigheder vil den høje pH-værdi i afløbet fra Hvidmosen udelukke at *Thiobacillus* kan spille nogen rolle. Andre bakterier (overvejende heterotrofe) kan derimod forekomme i Hvidmose-vandet, men deres rolle i forbindelse med omsætningen kan kun afklares, hvis egentlige mikrobiologiske undersøgelser bliver udført.

I referencebassinet og i det aktive slamanlæg synes oxidationshastigheden ikke at være højere end hvad der kunne forventes ved en ren kemisk oxidation (teoretisk beregnet).

Ved stop flow-forsøgene ses samme fald i effektivitet som driftsresultaterne udviser (jfr. afsnit 4.2), når 1. og 2. målekampagne sammenlignes.

Analyser af opløst Fe udtaget under stop flow-forsøgene viste samme værdier som de tilsvarende Fe²⁺-bestemmelser. Det oxiderede ferrojern fælder altså straks ud, hvilket også er at forvente ved de relativt høje pH-værdier.

5.3. ANALYSER AF UDFÆLDEDE JERNFORBINDELSER

Under 2. målekampagne blev der udtaget prøver fra Hvidmose Kanal (ved indløb til forsøgsanlæg), statisk biokontaktor, referencebassin, aktivt slambassin (efterklaringsbassin) og biotromlebas-

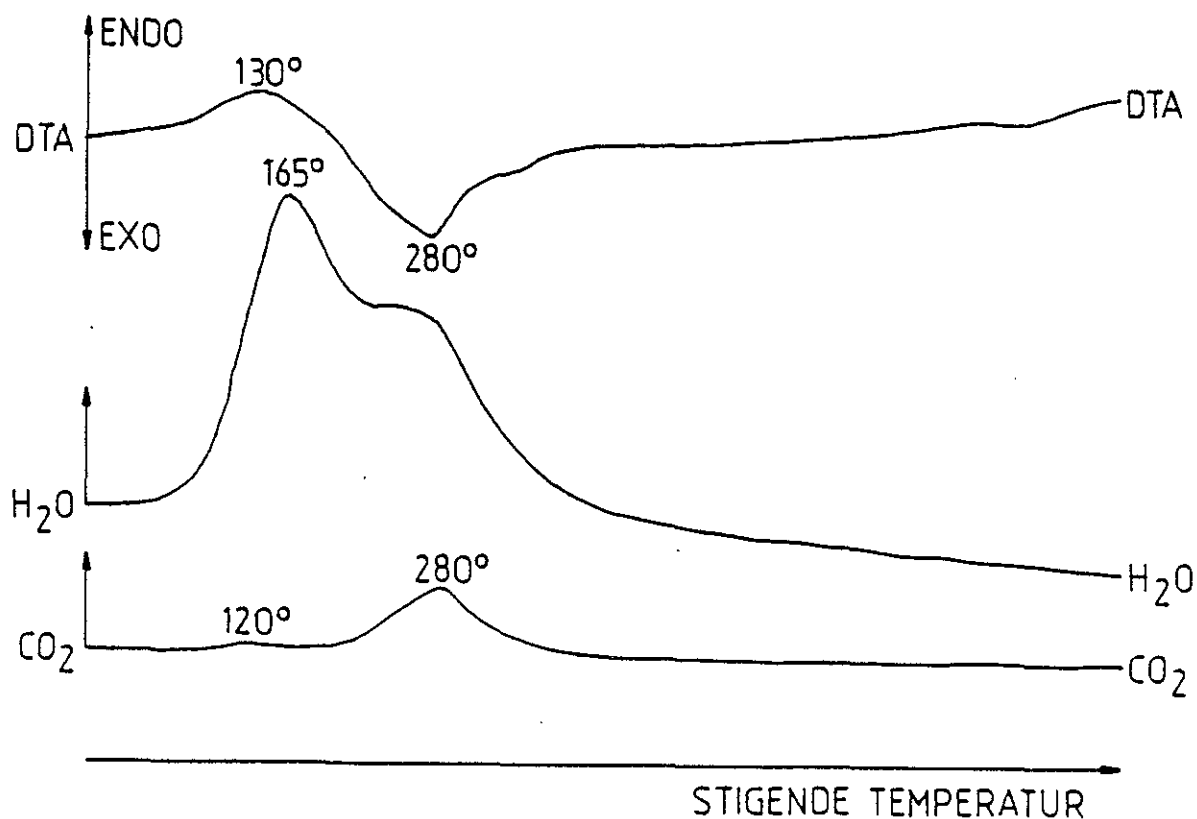
sin samt hjemtaget kugler fra biotromlen.

For at karakterisere de udfældede forbindelser blev der optaget røntgendiffraktogrammer og udført DTA/EGA (differential termisk analyse/evolved gases analysis).

Røntgendiffraktogrammerne viste tilstedeværelsen af kvarts, men ingen storkrystallinske jernforbindelser. Kurverne fra DTA/EGA analyse af biotromlekuglerne ses på fig. 5.3. DTA/EGA viste for alle prøver: Ingen amorfe jernforbindelser, men kun toppe der kan tolkes som stammende fra organisk materiale og fra ferrihydrit (eller ler). Kurvebilledet svarede nøje til de tilsvarende analyser fra forsøgene ved Hvirlå og Vandet Mose (Bilag 6 til Okkerredegørelsen, 1984).

Da dannelsen af ferrihydrit kan ske på flere uafhængige måder, kan der ud fra sedimentets struktur ikke udledes information vedrørende bakteriers rolle ved iltningen af ferrojern.

Figur 5.3. DTA/EGA analyse af belægning på kugler fra biotromlen (17.02.1984).



6. SAMMENDRAG

I forsøget er iltningen af ferrojern fulgt i vand fra Hvidmosen. Jerniltningen blev dels fulgt i et gennemløbsbassin (referencebassin), dels i 3 bassiner, hvor iltningshastigheden søgtes forbedret ved hjælp af store overflader, der kunne danne udgangspunkt for biologisk aktive belægninger.

I de tre bassiner søgtes iltningen fremmet ved hjælp af en biotromle (overflade ca. 160 m²), ved at lede vandet gennem et batteri af drænrør (indvendig overflade ca. 180 m²) og endelig ved hjælp af aktivt slam (ophvirvling af recirkuleret slam).

Forsøget har strakt sig over perioden 15/12 1983 til 22/2 1984. Der var dog problemer med driftsstop i perioden 11/1 til 16/1, og desuden 2 driftsstop sidst i januar.

Under forsøgene var gennemstrømningen i bassinerne ca. 1 l/s, og opholdstiden var ca. 2,5 timer.

I gennemsnit var koncentrationen af ferrojern i indløbsvandet 14 mg/l og pH var i gennemsnit 6,3.

De gennemsnitlige rensningseffekter med hensyn til ferrojern ses i tabel 4.4.

Det bemærkes at rensningseffekten var større i første del af forsøgsperioden end i den sidste. To mulige forklaringer kan være:

Vandtemperaturen i reaktionsbassinerne var højest i første periode, i gennemsnit 6.1°C mod 3.8°C i anden periode. Dette vil påvirke reaktionshastigheden i negativ retning.

Det er også muligt, at driftsstoppe i januar har ødelagt etableringen af aktive overflader.

Rensningseffekten har konstant været meget lav i referencebassinet. Dette er i overensstemmelse med den forventede lave kemiske iltningshastighed ved den aktuelle pH-værdi.

Der var også meget ringe rensningseffekt i det aktive slambassin. Årsagen var vanskeligheder med slamdannelse fordi der næsten ingen bundfældning skete i bundfældningsbassinet. Derfor var muligheden for tilbageførsel af slam ringe, og bassinet har nærmest virket som et gennemløbsbassin på linie med referencebassinet. Beluftningen i reaktionsbassinet har således haft ringe indfly-

delse på jernudfældningen.

Der var betydeligt bedre rensningseffekt i statisk biokontaktor (drænrør) og især i biotromlebassin. Det må antages at skyldes aktive overflader. Når biotromlen har haft en bedre effekt end den statiske biokontaktor, kan det skyldes, at muligheden for effektiv kontakt mellem væskefasen og overfladerne er bedre i den roterende biotromle end i den statiske biokontaktor, hvor vandet er i mindre kraftig bevægelse. Årsagen kan også være at pH i biotromlebassinet er lidt højere end i den statiske biokontaktor, dette vil give en hurtigere kemisk iltning. Det højere pH i biotromlebassinet skyldes formodentligt CO₂-afgivelse under den mekaniske påvirkning.

Forskellen mellem effektiviteten af biotromlen og den statiske biokontaktor var større i anden periode end i første periode. Det kan tænkes at mellemrummene mellem drænrørene ikke var tilgængelige for vandet under anden periode på grund af udfældninger.

En beregning af halveringstiderne for ferrojern-iltningen ud fra stop flow-forsøgene viste at iltningshastigheden i den statiske biokontaktor og biotromlebassin var ca. 10 gange større end den teoretisk beregnede. Denne relativt beskedne hastighedsforøgelse i forhold til den teoretiske kemiske iltningshastighed tyder på at den mikrobiologiske aktivitet er ringe ved dette forsøg, som på grund af tidsplanerne måtte påbegyndes i en for bakterierne ugunstig vintersituation med meget lave vandtemperaturer.

En sammenligning af biotromlens effekt i Spåbæklejjet og i Hvidmosen kan ikke umiddelbart foretages, da biotromlens virkemåde i Spåbæklejjet var rent biologisk, hvorimod det højere pH og den større bufferkapacitet i Hvidmosen under nærværende forsøg muligvis medfører en overvejende kemisk iltning.

7. REFERENCER

Bilag 5 til Okkerredøgørelsen, 1984:

Sode, A., Jacobsen, J. & Nielsen, S.: Biotromleforsøg. Rensning af jernholdigt afløbsvand ved lavt pH. Udarbejdet af DGU for Miljøstyrelsen.

Bilag 6 til Okkerredøgørelsen, 1984:

Waagepetersen, J., Grant, R. O. & Olesen, S.E.: Forsøg med okkerrensning i vandløb. Udarbejdet af Det danske Hedeselskab for Miljøstyrelsen

Bilag 12 til Okkerredøgørelsen, 1984:

Jacobsen, J.: Jernforbindelsers omsætning og bundfældning i vandløb. (Temarapport I) Udarbejdet af Danmarks geologiske Undersøgelser.

Bilag 13 til Okkerredøgørelsen, 1984:

Nielsen, S. & Jacobsen, J.: Harmonisering af tilsynsdata i forbindelse med okkerbekæmpelses- anlæg. Udarbejdet af Danmarks geologiske Undersøgelser for Miljøstyrelsen.

Glover, H.G. (1968): The control of acid mine drainage pollution by biochemical oxidation and limestone neutralization treatment. Proc. 22nd Industrial Waste Conf., May 2-4, 1967, Purdue University: 823-847

Okkerredøgørelsen, (1984). Redegørelse om den 3-årige forsøgsperiode til nedbringelse af okkergener i vandløb. Miljøstyrelsen.

Olem, H. & Unz, R.F. (1977): Acid mine drainage treatment with rotating biological contactors. Biotechnol. Bioeng. 19: 1475-1491

Olesen, S.E., Larsen, V. & Hansen, K.O. (1979): Forsøg med rensning af vand for indhold af jern. Det danske Hedeselskab, Forsøgsvirksomheden, beretning nr. 22.