

Miljøprojekt Nr. 880 2004
Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening.

Rensning af MTBE foruren grundvand i bioreaktor med MTBE som primært substrat

E. Arvin, H.J. Albrechtsen, R. Boe-Hansen, R. Krag,
E. Lindberg, H. Mosbæk, L. K. Nielsen, I. M. Rivas og
A. G. Tully
Danmarks Tekniske Universitet

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

INDHOLD	3
FORORD	5
SAMMENFATNING	7
SUMMARY	9
1 INDLEDNING	11
1.1 BAGGRUND	11
1.2 FORMÅL	13
1.3 PROJEKTETS STRUKTUR OG DELFORMÅL	13
2 BATCHFORSØG	15
2.1 EFFEKTEN AF FORSKELLIGE MINERALMEDIER	15
2.1.1 <i>Metode</i>	15
2.1.2 <i>Resultater og diskussion</i>	17
2.1.3 <i>Konklusion</i>	19
2.2 TEMPERATURFØLSOMHED	20
2.2.1 <i>Metode</i>	20
2.2.2 <i>Resultater og diskussion</i>	20
2.2.3 <i>Konklusion</i>	21
2.3 ILTFORBRUG VED MTBE OMSÆTNING	21
2.3.1 <i>Metode</i>	21
2.3.2 <i>Resultater og diskussion</i>	22
2.3.3 <i>Konklusion</i>	22
2.4 BETYDNINGEN AF BTEX	22
2.4.1 <i>Metode</i>	22
2.4.2 <i>Resultater</i>	23
2.4.3 <i>Diskussion og konklusion</i>	24
2.5 NEDBRYDNINGSKINETIK	24
2.5.1 <i>Metode</i>	25
2.5.2 <i>Resultater og diskussion</i>	25
2.5.3 <i>Modellering</i>	26
2.5.4 <i>Konklusion</i>	29
3 KOLONNEFORSØG	31
3.1 FAKTORFORSØG MED DK-KULTUR	31
3.2 FILTERKOLONNER MED SAND	31
3.2.1 <i>Kolonnernes opbygning</i>	31
3.2.2 <i>Tracerforsøg</i>	32
3.2.3 <i>Væksthastighed</i>	33
3.2.4 <i>MTBE koncentration</i>	36
3.2.5 <i>Iltkoncentration</i>	38

3.2.6	<i>Temperatur</i>	40
3.2.7	<i>Effekt af driftsstop</i>	42
3.2.8	<i>Toksicitet</i>	44
4	PILOTANLÆG	45
4.1	VALG AF ANLÆGSTYPE	45
4.2	PILOTFILTER	46
4.2.1	<i>Design og konstruktion af pilotfilter</i>	46
4.2.2	<i>Design og konstruktion af fødebeholder</i>	47
4.2.3	<i>Tracerforsøg i pilotkolonne</i>	48
4.2.4	<i>Nedbrydningshastighed</i>	49
4.3	SBR SYSTEM	51
4.3.1	<i>Design og konstruktion af SBR reaktor</i>	51
4.3.2	<i>Nedbrydningsforsøg</i>	53
4.4	DISKUSSION OG KONKLUSION	56
5	KONKLUSION	59
	REFERENCER	61
	Bilag A. Beskrivelse af de MTBE nedbrydende kulturer	
	Bilag B. Næringsmedie	
	Bilag C. Vandkvalitetsdata for DK-vand	
	Bilag D. Beskrivelse af MTBE analysemetoder	
	Bilag E. Indledende reaktorforsøg	
	Bilag F. Faktorforsøg med kolonner	
	Bilag G. Resultater fra kolonner på vandværk	
	Bilag H. Tracerforsøg	
	Bilag I. SBR styring, diagram og tilstande	
	Bilag J. Faktorforsøg med kolonner	
	Bilag K. Modelling af bakteriel vækst	
	Bilag L. Overslagsberegninger for fuld-skala anlæg	

Forord

Denne rapport er resultatet af en række undersøgelser i forbindelse med projektet "Rensning af MTBE-forurenede grundvandskilder i bioreaktor med MTBE som primært substrat". Projektet er udført af Miljø & Ressourcer DTU (M&R) på Danmarks Tekniske Universitet, og er finansieret af Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening. Projektet er gennemført i perioden oktober 2000 til december 2002. I forbindelse med projektet er der nedsat en følgegruppe bestående af følgende medlemmer:

- Kim Dahlstrøm, Miljøstyrelsen
- Martin Skriver, Miljøstyrelsen
- Kaj Henriksen, Aalborg Universitet
- Ulrich Karlson, DMU (inviteret)

M&R DTU vil gerne takke for samarbejdet med følgende personer, der har bidraget med at tilvejebringe de MTBE-nedbrydende mikrobielle kulturer:

- Professor Ed Schroeder og Professor Kate Scow fra University of California, Davis.
- Svendborg Kommunes Vandforsyning ved (tidligere) driftsleder Ebbe Toghøj, konstitueret souschef Jens Erik Hvergel og konstitueret driftsleder Jørgen Knudsen.
- Danmarks Miljøundersøgelser DMU ved seniorforsker Ulrich Karlson.

Sammenfatning

En del tankanlæg har vist sig at være utætte, og at dette har givet anledning til betydelig forurening af grundvand med kulbrinter og MTBE. Da MTBE kun har været anvendt i en kortere årrække må det formodes, at en væsentlig del af forureningerne endnu ikke har nået grundvandsressourcerne.

Hidtil er rensning af oppumpet benzinformuret grundvand gennemført vha. traditionel rensningsteknik, typisk vha. stripping med luft eller ved filtrering gennem aktivt kul, evt. med forudgående fjernelse af jern og mangan. Hovedformålet har i høj grad været at fjerne aromatiske forbindelser (BTEX), men i fremtiden må det forventes, at man ikke alene skal rense for BTEX, men også for MTBE. Aktiv kuls kapacitet til fjernelse af MTBE er væsentligt ringere end for BTEX, hvilket giver anledning til øgede driftsudgifter.

Der er i dag isoleret forskellige bakteriekulturer, som kan nedbryde MTBE. I dette projekt undersøges potentialet for biologisk nedbrydning af MTBE som primært substrat. Det skønnes i den forbindelse, at det er fordelagtigt at udvikle MTBE rensningsprocesser baseret på sådanne bakterier. Biologiske rensningsprocesser har i andre sammenhænge vist sig at være konkurrencedygtige både i forhold til økonomi og effektivitet.

I projektet blev der udført en række undersøgelser af de MTBE nedbrydende bakteriers vækstkinetik. Bakterierne blev undersøgt både i suspension og fasthæftet til et filtermateriale for at fastlægge de mest egnede anlægstyper. Med udgangspunkt i forsøgene blev der opstillet to forskellige bench-skala anlæg: a) En sekvenserende batch reaktor (SBR) baseret på bakterier i suspension og b) et biologisk filter baseret på fastsiddende bakterier.

Forsøgene i denne undersøgelse har vist, at MTBE er bionedbrydeligt under aerobe forhold, hvor MTBE fungerer som primært substrat. MTBE kunne nedbrydes fra høje koncentrationer (mg/L) til få µg/L i biologiske reaktorer.

Forsøgene viste, at MTBE nedbrydningen kan foregå ved grundvandstemperatur (10°C), om end nedbrydningshastigheden var væsentlig lavere ved 10°C end ved 20°C.

Nedbrydningskinetikken blev bestemt for en suspenderet MTBE nedbrydende kultur vha. tilsætning af radioaktivt mærket MTBE. Udfra en modellering af resultaterne kunne den MTBE nedbrydende biomasses størrelse, væksthastighed, udbyttekonstant og halvmætningskonstant bestemmes.

Der blev ikke konstateret toksicitet (Microtox) i vandet efter fuldstændig nedbrydning af mere end 20 mg/L MTBE.

Væksthastigheden for den MTBE nedbrydende biomasse var i alle forsøg meget langsom, hvilket i praksis betyder, at anlæg til rensning vil kræve en betydelig indkøringstid, samt at anlæggene generelt må forventes at være

følsomme overfor driftsvariationer f.eks. driftsstop og varierende MTBE belastning.

Summary

In Denmark, an increasing number of contaminated sites at gas stations have been discovered as a result of leaking installations. The contaminants consist of different hydro-carbonates and MTBE. However, MTBE has only been applied for a limited number of years, and it is therefore likely that a considerable number of contaminations have yet not reached the groundwater aquifer. Groundwater contaminated with gasoline has traditionally been treated by conventional methods such as air stripping or by filtration through activated carbon. The main purpose was to remove aromatic compounds (BTEX), though it is expected that in the future treatment should include MTBE. The capacity for removal of MTBE by activated carbon filtration is limited compared to BTEX, and the operational costs at the treatment plants will, therefore, be higher.

Various bacterial cultures that can degrade MTBE have been isolated. In this project, the potential for biological degradation of MTBE as a primary substrate is studied. It is the purpose of the project to apply biological processes for the treatment of MTBE contaminated groundwater. For a range of other organic pollutants, biological treatment was shown to be economically competitive compared to the conventional water treatment methods.

In this project, the growth kinetics of the MTBE degrading bacteria was studied. The bacteria was studied in suspension and attached to filter material with the purpose of determining the most appropriate reactor type. Two different bench-scale reactors were designed based on the results from the laboratory experiments: a) A sequencing batch reactor based on a suspended bacterial culture, and b) a biological filter based on an attached bacterial culture.

The experiments show, that MTBE is biodegradable under aerobic conditions, where MTBE acts as primary substrate. MTBE could be degraded from high concentrations (mg/L) to a concentration of a few $\mu\text{g/L}$ in the biological reactor. The kinetics of MTBE degradation was quantified for a suspended culture using radioactive labelled MTBE. The modelling of the results enabled the estimation of the size of MTBE degrading biomass, the growth rate, the yield coefficient, and the half saturation constant.

The experiments show that the degradation could take place at low temperature (10°C), though the degradation rate was much higher at 20°C .

No toxicity of water was found (Microtox) after degradation of 20 mg MTBE/L.

The growth rate of the MTBE degrading biomass was slow, which means that a significant amount of time is required to start-up a full-scale plant. In addition, the full-scale treatment plant will be vulnerable to operational stops and variations in the MTBE load.

1 Indledning

1.1 Baggrund

Methyl-tertiær-butyl-ether (MTBE) har været anvendt i Danmark siden midten af 1980'erne som tilsætningsstof til benzin med det formål at hæve benzinens oktantal. Stoffet er især tilsat 98 oktan benzin. Det er kendt, at en del tankanlæg (tanke og rørsystemer) er og har været utætte, og at dette har givet anledning til forurening af grundvand med kulbrinter og MTBE (Miljøstyrelsen, 1998).

De seneste år er der registreret et stigende antal MTBE-forureninger i danske grundvandsmagasiner som følge af udslip fra nedgravede benzintanke. Fyns Amt har vist, at 86% af 72 undersøgte potentielt forurenede områder indeholdt MTBE. I 53% af tilfældene fandt man koncentrationer over den daværende grænseværdi på 30 µg/L (Munch, 2001). I tilfældene, hvor fundet af MTBE oversteg grænseværdien, var koncentrationsniveauerne som følger:

- 18% af tilfældene var koncentrationsniveauet på 30-100 µg/L
- 42% af tilfældene lå niveauet på 100-1.000 µg/L
- 24% af tilfældene på 1.000-10.000 µg/L
- 16% af tilfældene var koncentrationsniveauet højere end 10.000 µg/L.

Størstedelen (82%) af de forurenede områder blev fundet i det sekundære grundvandsmagasin (1-8 m.u.t.), imens kun 18% af MTBE-forureningerne blev fundet i det primære magasin.

Hidtil er rensning af oppumpet benzinforurenede grundvand gennemført vha. traditionel rensningsteknik, typisk vha. stripping med luft eller ved aktiv kulfiltrering, evt. med forudgående fjernelse af jern og mangan. Hovedformålet har hidtil været at fjerne aromater (BTEX), men i fremtiden må det forventes, at man ikke alene skal rense for BTEX, men også for MTBE. Aktiv kuls kapacitet til fjernelse af MTBE er væsentligt ringere end for BTEX, hvilket giver anledning til øgede driftsudgifter. Især i disse situationer kunne det tænkes, at biologisk rensning er en attraktiv teknik der kan mindske energiforbrug og driftsudgifter. Men før den biologiske rensning kan tages i anvendelse, skal der gennemføres et udviklingsarbejde til klarlægning af rensningseffekt, driftsproblemer og økonomi.

MTBE kan nedbrydes biologisk gennem to væsentligt forskellige mekanismer:

1. Bionedbrydning, hvor MTBE er primært substrat, dvs. at mikroorganismene bruger MTBE som kulstof- og energikilde.
2. Bionedbrydning ved *cometabolisme*, hvor MTBE er sekundært substrat, dvs. at MTBE kun nedbrydes, når der samtidigt nedbrydes en anden primær kulstofkilde (f.eks. pentan eller hexan), der leverer kulstof og energi til mikroorganismene.

Da der i dag er isoleret bakteriekulturer, som kan udnytte MTBE som primært substrat, skønnes det, at det er fordelagtigt at udvikle reaktorer baseret på sådanne organismer. M&R DTU har i længere tid arbejdet med udvikling af MTBE-nedbrydende kulturer og råder i dag over tre aktive kulturer fra forskellige kilder til nedbrydning af MTBE som primær kulstofkilde. Potentialet for anvendelse af cometabolisk MTBE nedbrydning er undersøgt i Miljøprojekt nr. 613 (Miljøstyrelsen, 2001).

En række væsentlige problemstillinger skal afklares før biologisk rensning af MTBE forurenede vand kan fungere i praksis. Der findes mange forskellige typer biologiske reaktorer og der er derfor behov for identifikation af den mest fordelagtige anlægstype. Følgende krav til anlægget er væsentlige:

- Anlægget bør have en væsentlig rensningskapacitet ved grundvandstemperatur som er ca. 10°C. Samtidig skal anlægget kunne håndtere de varierende indløbskoncentrationer som ofte forekommer i praksis.
- Anlægget skal kunne rense til meget lave udløbskoncentrationer for benzinstofferne så vandet kan udledes direkte til kloak/rensningsanlæg eller overfladereipient. Det bør dokumenteres, at afløbsvandet ikke indeholder forbindelser, herunder nedbrydningsprodukter, der er giftige over for rensningsanlæg eller organismer i overfladevand.
- Tilførslen af ilt til anlægget bør så vidt muligt ske uden, at der afstrippes væsentlige mængder MTBE til atmosfæren.
- Ophobede jern- og manganoxider skal kunne fjernes fra anlægget uden tab af rensningseffektivitet. Samtidig må jernoxiderne ikke kunne forårsage driftsproblemer som f.eks. tilstopninger.
- Anlægget skal være stabilt i drift. Det bør således kunne tåle driftsstop i kortere perioder ved f.eks. pumpevigt. Anlægget skal kunne startes op relativt hurtigt. I den forbindelse er det vigtigt at afklare, hvordan der mest hensigtsmæssigt opbygges en passende aktiv mikroflora inden for en rimelig kort tid.
- Anlægget skal være relativt upåvirket af de almindelige benzinfureninger, benzen, toluen, ethylbenzen og xylener (de såkaldte BTEX-forbindelser). BTEX vil i praksis forekomme med meget varierende sammensætning og de absolutte koncentrationer kan variere fra mg/L til µg/L.
- Anlægget skal være økonomisk konkurrencedygtigt. Den primære konkurrerende teknologi er i denne sammenhæng aktiv kulfiltrering. Der er dog imidlertid ikke nødvendigvis tale om, at den ene teknologi erstatter den anden, da det kan være hensigtsmæssigt, at den biologiske rensning anvendes i kombination med en anden rensningsteknologi f.eks. aktiv kulfiltrering.

Som det fremgår af ovenstående, er der mange krav til et anlægget, der skal opfyldes, før biologisk fjernelse af MTBE kan anvendes i praksis. Kravene leder frem til en række problemstillinger som indledningsvis bør undersøges i laboratoriet

Laboratorieforsøgene kan efterfølgende lede frem til forsøg i pilotskala og efterfølgende i fuld teknisk skala.

1.2 Formål

På baggrund af ovenstående anlægskrav er formålet med projektet at udvikle en rensningsmetode til biologisk nedbrydning af MTBE der:

- Effektivt kan rense både høje (op til 10 mg/L) og lave (mindre end 100 µg/L) koncentrationer af MTBE.
- Kan nedbryde MTBE effektivt ved grundvandstemperaturer
- Er driftssikker og forholdsvist ukompliceret at drive.
- Kan rense ved tilstedeværelse af jern, mangan og andre naturlige grundvandskomponenter.
- Kan rense ved tilstedeværelse af andre benzinkomponenter (BTEX).
- Kan starte op og fungere inden for en overskuelig tid.

Derudover er det naturligvis formålet at få formidlet denne viden til praktisk brug i Danmark.

1.3 Projektets struktur og del formål

Projektet er gennemført i tre faser:

Fase 1: Fastlæggelse af reaktortype og opstart

Formålet med fase 1 er at undersøge effektivitet og stabilitet af forskellige MTBE-nedbrydende kulturer, for efterfølgende at udvikle og afprøve to forskellige reaktortyper (biotromlereaktor og kolonnereaktor) med henblik på at opnå et effektivt og stabilt system til MTBE-fjernelse.

Fase 2: Rensningseffekt og driftsegenskaber

Formålet med fase 2 er at undersøge, hvorledes forskellige faktorer påvirker MTBE-fjernelsen. Disse faktorer omfatter: Høje/lave MTBE koncentrationer, effekten af tilstedeværelsen af andre benzinkomponenter (BTEX), temperaturafhængighed, effekten af pH og iltkoncentration, tilstedeværelsen af jern samt effekten af tilstedeværelse af ammonium.

Yderligere er formålet ved fase 2 at undersøge forskellige bærematerialer, samt at undersøge indholdet af toksiske stoffer i udløbsvandet fra reaktorerne.

Fase 3: Optimering af reaktorfunktion

Formålet med fase 3 er at fastlægge den optimale reaktoropbygning, samt at verificere rensningseffektiviteten og driftsstabiliteten.

Forsøgene i fase 1 er primært beskrevet i denne rapport's kapitel 2 "Batchforsøg", mens projektets fase 2 hovedsagligt er beskrevet i kapitel 3 "Kolonneforsøg" endelig er fase 3 beskrevet i kapitel 4 "Pilotforsøg".

2 Batchforsøg

Der er benyttet to forskellige MTBE-nedbrydende kulturer i denne del af projektet. Den første er en suspenderet blandet kultur, som er hentet fra et kompost-biofilter til rensning af forurenede luft fra et beluftet sandfang i et rensningsanlæg i Californien. I nærværende rapport benævnes denne kultur US-kulturen. Den anden kultur stammer fra et MTBE-forurenede grundvandsmagasin i det tidligere Østtyskland, og er opsamlet på et polyurethan bæremateriale fra grundvandsmagasinet. I nærværende rapport benævnes denne kultur D-kulturen. Bilag A indeholder en mere uddybende beskrivelse af de to kulturer.

Der blev udført batchforsøg med henblik på at dokumentere kulturernes evner til at nedbryde MTBE, samt at belyse forskellige karakteristika ved kulturerne, herunder kulturernes evne til at vokse under forskellige næringsforhold.

2.1 Effekten af forskellige mineral medier

Der blev opstillet seks batchforsøg, hvor de to kulturers aktivitet blev afprøvet i to forskellige medier: 1) Grundvand fra Tyskland (D-vand) tilsat N og P, og 2) Postevand fra Lyngby (DK-vand) tilsat forskellige næringsminerale (se Bilag B).

2.1.1 Metode

Tablet 2.1 viser en oversigt over de opstillede batchforsøg, idet der gives et overblik af kombinationerne af de anvendte vandtyper, tilsatte næringsminerale samt de anvendte kulturer.

Tablet 2.1. Oversigt over de udførte indledende batchforsøg

Navn	Biomasse	Vandtype	Næringsalte	natrium-azid*** (2 g/L)
US-L1	US	DK-vand*	Mineralmedium	÷
US-L2	US	DK-vand*	Mineralmedium	÷
US-G1	US	D-vand**	$\text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{3-}$	÷
US-G2	US	D-vand**	$\text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{3-}$	÷
D-L	D	DK-vand*	Mineralmedium	÷
D-G	D	D-vand**	$\text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{3-}$	÷
US-L-kontrol	US	DK-vand*	Mineralmedium	+
D-G -kontrol	D	D-vand**	$\text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{3-}$	+

* Postevand fra Lyngby

** Grundvand fra Tyskland

*** Natrium-azid tilsættes for at eliminere biologisk aktivitet

2.1.1.1 Opstilling

Samtlige af de 8 batchforsøg blev udført i lukkede 5 liters glasflasker, hvoraf headspace udgjorde 1 liter. Forsøgene blev udført i mørke ved 20°C og under konstant lav omrøring (60 rpm) for at sikre optimal kontakt mellem mikroorganismer og næringsmedie, og samtidigt hindre at biomasse-aggregaterne blev slået i stykker. Figur 2.1 viser opstillingen af de udførte batch-forsøg.



Figur 2.1. Billede af batch-system

2.1.1.2 Substrat

MTBE-indholdet i D-vandet var fra starten på 2,5 mg/L, hvilket også blev tilsat DK-vandet for at opnå identiske startbetingelser i de otte systemer. I de tilfælde, hvor den initiale MTBE mængde blev nedbrudt, blev der tilsat yderligere 25 mg MTBE/L ved de efterfølgende forsøg. MTBE var den eneste kulstofkilde, som blev tilsat systemerne. D-vandet indeholdt fra starten også andre organiske forbindelser, herunder benzinkomponenter (BTEX). Indholdet af disse benzinkomponenter er præsenteret i Tabel 2.2.

Tabel 2.2. BTEX koncentrationer i det tyske grundvand (D-vand)

	Benzen	Toluen	Ethylbenzen	m/p-xylen	o-xylen	BTEX - total
Konc. [$\mu\text{g/L}$]	218	103	63	67	25	475

MTBE blev først tilsat til systemerne med D-vand efter at samtlige eksisterende benzinkomponenter (MTBE og BTEX) var nedbrudt.

Det ene dyrkningsmedie var DK-vand (bilag C) tilsat et kunstigt næringsmedie (se bilag B). Det andet medie var D-vand tilsat 2,5 mg N/L i form af NO_3^- samt 0,5 mg P/L i form af PO_4^{3-} .

Den anvendte blanding af Lyngby postevand (DK-vand) tilsat mineralmedie havde pH 7,8, mens det tyske grundvand (D-vand) havde en lavere pH værdi på pH 7,0.

Samtlige batchforsøg blev holdt aerobe under hele forsøgsperioden, ved at tilsætte ren ilt.

2.1.1.3 MTBE og BTEX analyser

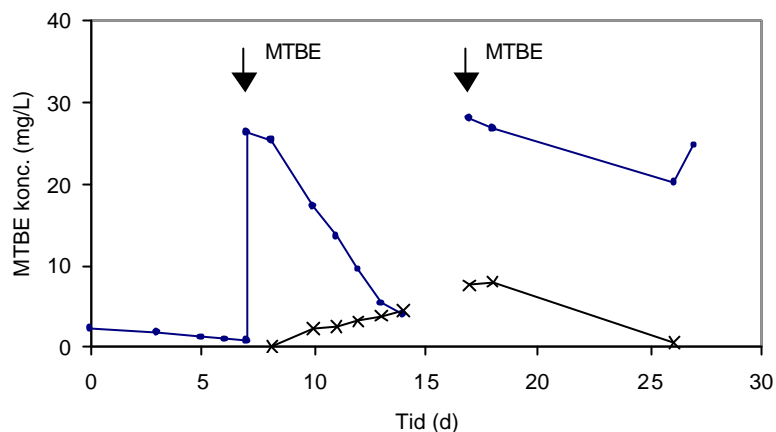
MTBE og TBA blev kvantificeret ved analyse af prøver fra vandfasen på GC. Metoden er beskrevet i detaljer i bilag D.

BTEX blev ekstraheret med pentan hvorefter 1 μl blev injiceret i en gaschromatograf med FID-detektor (se bilag D).

2.1.2 Resultater og diskussion

2.1.2.1 US-kulturen

Figur 2.2 viser nedbrydningskurven for MTBE ved forsøget med US-kulturen og D-vand.



Figur 2.2. Nedbrydningskurve for US-kulturen i D-vand (-•- MTBE, -x- TBA).

Som tidligere nævnt var den oprindelige MTBE koncentration i det tyske grundvand (D-vand) 2,5 mg/L, hvilket på en uge blev reduceret til 0,5 mg/L. Herefter blev vandet tilsat MTBE svarende til 25 mg/L/d, der på en uge blev nedbrudt til en koncentration på 5 mg/L. Nedbrydningshastigheden var altså næsten 4 mg/L/d. I samme periode observeredes en opbygning af TBA i vandfasen. Da der på ny blev tilsat MTBE blev observeredes en væsentlig lavere omsætningshastighed. Den reducerede omsætningshastighed kunne skyldes, at der produceres biprodukter ved nedbrydningen (heriblandt TBA), der enten kan medføre at de MTBE nedbrydende bakterier skifter substrat eller bliver hæmmede. Faldet i TBA koncentrationen, hvilket viser, at TBA bliver nedbrudt af kulturen, og at der derfor formentlig i et vist omfang er tale om, at kulturen skifter substrat.

Det kan imidlertid ikke udelukkes, at ét eller flere mikronæringsstoffer bliver opbrugt i løbet af forsøget, hvorefter bakterierne efterfølgende er begrænsede i deres vækst, hvilket også vil medvirke til at reducere nedbrydningshastigheden.

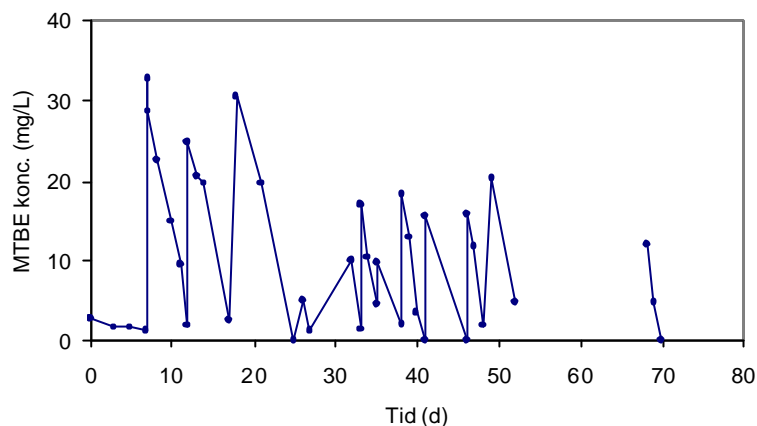
Alle de BTEX-komponenter, som var tilstede i D-vandet ved forsøgenes start, blev nedbrudt i forsøget indledende fase.

Der blev ikke observeret nedbrydning af MTBE i forsøgene, hvor US-kulturen blev tilsat vand fra Danmark (DK-vand) (data ikke vist), og forsøget blev derfor stoppet efter 11 dage. Årsagen til den manglende nedbrydning kunne ikke identificeres. Den høje pH-værdi på 7,8 kan måske have haft en vis betydning, således fandt Eweis (1997) et pH optimum på 6,5-7,8 med en kraftig nedgang i aktivitet på begge sider af pH optimum, hvorimod Ransborg (2000) fandt et optimum på 6,5-7,5. En mere sandsynlig årsag er formentlig at næringsmediets sammensætning er anderledes, om end det ikke endnu er lykkedes, at identificere de essentielle vækstfaktorer.

Kontrollforsøget (US-L-kontrol) viste ingen nedbrydning af MTBE og BTEX, hvilket udelukker, at abiotiske processer (sorption, diffusion, fotokemisk nedbrydning, kemisk nedbrydning mfl.) er skyld i MTBE-fjernelsen.

2.1.2.2 D-kulturen

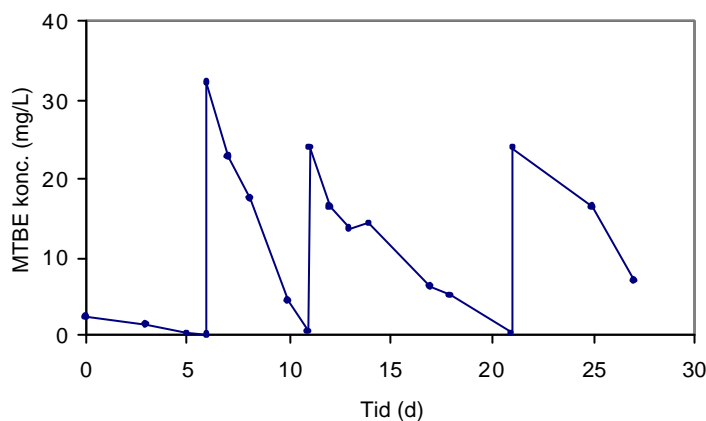
Figur 2.3 viser nedbrydningskurven for forsøget med D-kulturen og DK-vand.



Figur 2.3. Nedbrydningskurve for D-kulturen og DK-vand. Toppene på kurven skyldes ny tilsætning MTBE.

Forsøg med D-kulturen i DK-vand viste en meget effektiv MTBE nedbrydning med nedbrydningshastigheder på gennemsnitlig 6 mg/L/d. MTBE kunne nedbrydes til under 20 µg MTBE/L.

Nedenstående Figur 2.4 illustrerer nedbrydningsforløbet for D-kulturen med D-vand.



Figur 2.4. Nedbrydningskurve for D-kulturen og D-vand tilsat N og P. Toppene på kurven indikerer ny tilsætning af MTBE.

Forsøg med D-kulturen og D-vand viste ligeledes nedbrydning af MTBE, hvor første tilsætning har samme nedbrydningshastighed som i forsøget med DK-vand (6 mg/L/d), hvorefter nedbrydningshastigheden falder drastisk under de følgende tilsætning (2 mg/L/d).

MTBE blev nedbrudt til under 1 mg/L før ny tilsætning af MTBE. Der blev dog i nogle tilfælde observeret nedbrydning helt ned til 20 µg MTBE/L.

Der blev ikke observeret produktion af TBA i nogen af forsøgene med D-kulturen, hvilket indikerer, at TBA nedbrydes med samme hastighed som det dannes.

Årsagen til den faldende nedbrydningshastighed er ikke identificeret, men ligner det samme forløb som tidligere set for US-kulturen (dog uden TBA dannelsen). Forskellen i nedbrydningsforløb for de forskellige vandtyper kan evt. skyldes forskelle i sammensætningen af næringsstoffer, selvom dannelse af metabolitter ikke kan udelukkes.

De to forsøg med D-kulturen blev flere gange tilsat MTBE, næringsalte og oxygen. Det var forventet, at disse tilsætninger ville resultere i en forøgelse af nedbrydningshastigheden som følge af en forøgelse af biomassen, men dette var ikke tilfældet. Dette indikerer, at D-kulturen har en lav væksthastighed og/eller lav udbyttefaktor. Ifølge litteraturen er det et generelt problem for MTBE-nedbrydende kulturer, at de både har en meget lav væksthastighed og en lav udbyttefaktor. Den svært nedbrydelige ether-binding i MTBE-molekylet er grunden til at bakterierne får et meget lavt energiudbytte ud af nedbrydningen og derfor har en begrænset vækst. Fortin et al. (2000) rapporterer at ca. 56% af energiudbyttet bruges til brydning af ether-bindingen i MTBE molekylet.

Kontrollforsøget (D-G-kontrol) viste ingen nedbrydning af MTBE og BTEX, hvilket udelukker, at abiotiske processer er skyld i MTBE-fjernelsen.

Nedbrydningspotentialerne for de forskellige kulturer i forskelligt vand er opsummeret i Tabel 2.3, som resumerer resultaterne fra de udførte forsøg. Som tabellen viser blev MTBE nedbrudt med rater på mellem 2 til 6 mg MTBE/L/d med undtagelse af forsøget med US-kulturen og DK-vand.

Tabel 2.3. Resultaterne af undersøgelsen af nedbrydningspotentialer i forskellige vandtyper. (- angiver ingen nedbrydning, + angiver nedbrydning).

Kultur	Vandtype	Nedbrydningshastighed (mg MTBE/L/d)	Nedbrydning
US	DK-vand	0	÷
US	D-vand	4	+
D	DK-vand	6	+
D	D-vand	2-6	+

2.1.3 Konklusion

De udførte batchforsøg viste, at både US-kulturen og D-kulturen var i stand til at nedbryde MTBE. Kulturerne opførte sig forskelligt på forskellige næringsmedier, men de nærmere årsager hertil blev ikke identificeret.

Ud fra forsøgene kan det yderligere konkluderes, at begge kulturerne var i stand til at nedbryde TBA. Resultaterne indikerede ligeledes, at D-kulturen nedbrød TBA endnu hurtigere end US-kulturen, da TBA slet ikke var detekteret i forsøgene med D-kulturen.

2.2 Temperaturfølsomhed

Der blev udført uddybende forsøg med US-kulturen, med henblik på at undersøge kulturens følsomhed overfor lave temperaturer. US-kulturen stammer, som tidligere nævnt, fra et kompostbiofilter i Californien, og har altså ikke tidligere været udsat for lave temperaturforhold.

2.2.1 Metode

Der blev opstillet to batchforsøg, et ved stuetemperatur (22°C) og et ved dansk grundvandstemperatur (8°C).

Batchforsøgene blev udført i 1 liters bluecap-flasker med sterilfiltreret DK-vand (bilag C viser en beskrivelse af vandkvaliteten for DK-vandet). Der blev yderligere tilsat 10 mg N/L og 5 mg P/L. Batchforsøgene blev inokuleret med US-kulturen, så det totale bakterietal i hver batch var på ca. $6 \cdot 10^5$ celler/mL (Acridin Orange Direct Count). MTBE blev tilsat til en koncentration på 10 mg/L ved forsøgets start. Batchflaskerne var anbragt i rotérkasse under hele forsøget (2½ rpm).

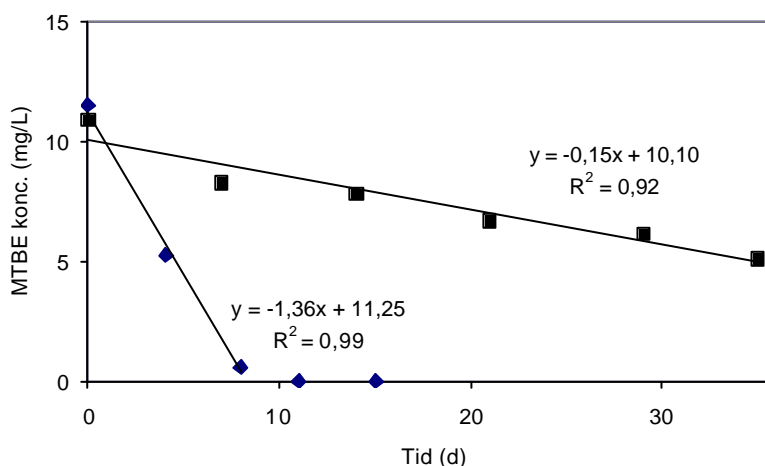
pH blev fulgt gennem hele forsøget, og lå uændret omkring pH 7.

Iltkoncentrationen lå forsøget igennem konstant omkring 8 mg/L. Grunden til, at der ikke blev registreret et fald pga. iltforbrug til biologisk nedbrydning, er, at systemerne blev tilført luft under prøvetagningen.

MTBE og TBA blev analyseret som beskrevet i afsnit 2.1.1.3.

2.2.2 Resultater og diskussion

Figur 2.5 illustrerer de opnåede nedbrydningskurver fra de to forsøg, udført ved henholdsvis 22°C og 8°C.



Figur 2.5. Nedbrydning af MTBE ved 22°C og 8°C (-♦- 22°C, -■- 8°C)

Figur 2.5 viser tydeligt, at nedbrydningen af MTBE ved 22°C er væsentlig hurtigere end ved 8°C. Ved 22°C er halvdelen af substratet nedbrudt efter 8 dage, mens det ved 8°C tager 35 dage, hvilket svarer til en 0.ordens nedbrydningsrate på henholdsvis 1,4 mg/L/dag og 0,15 mg/L/dag. Det vil sige, at nedbrydningshastigheden ved 8 °C kun udgjorde 11% af

nedbrydningshastigheden ved 22°C. Til sammenligning fandt Schroeder et al. (2000) i tilsvarende undersøgelser, at nedbrydningshastigheden for MTBE ved 10°C udgjorde 14% af hastigheden ved 20°C. Der er altså god overensstemmelse mellem de to undersøgelser.

MTBE blev nedbrudt til under 1 µg/L ved 22°C, mens MTBE ved 8°C blev nedbrudt til 5 mg/L, hvorefter forsøget blev stoppet.

Kontrollforsøget, hvor 2 g natrium-azid/L var tilsat, viste ingen tegn på nedbrydning af MTBE, hvilket bekræfter at ingen abiotiske processer fandt sted i de udførte forsøg.

2.2.3 Konklusion

US-kulturen er altså i stand til at nedbryde MTBE ved grundvandstemperaturer (8°C), men effektiviteten er lav sammenlignet med nedbrydningen ved stuetemperatur (22°C), hvor MTBE blev nedbrudt til under 1 µg/L i løbet af 4 døgn.

2.3 Iltforbrug ved MTBE omsætning

De MTBE nedbrydende bakterier, der er undersøgt i dette projekt var aerobe, hvilket altså betyder, at de kræver ilt for at kunne omsætte MTBE. En fuldstændig mineralisering af MTBE til kuldioxid og vand kræver 2,7 mg O₂/mg MTBE, hvilket er det teoretisk maksimale iltforbrug. Det reelle iltforbrug for omsætningen vil imidlertid altid være mindre end omsætningen ved den fuldstændige mineralisering, idet der også produceres ny biomasse i forbindelse med omsætningen, hvilket betyder, at ikke alt kulstof bliver fuldstændigt oxideret.

Formålet med dette forsøg var at bestemme det samlede iltforbrug ved MTBE omsætningen.

2.3.1 Metode

Iltforbruget ved MTBE omsætningen blev bestemt ved en manometrisk metode, hvilket betyder, man måler trykændringer som følge af biologiske processer i lukkede flasker. Metoden svarer til BOD målingen.

MTBE nedbrydende kultur (D-kultur) blev tilsat postevand (DK-vand) i forholdet 1:100, samt næringsstoffer N og P svarende til en koncentration på 1 mg/L. 432 mL af denne blanding blev overført til 6 BOD-flasker, der fungerede som kontrol. 430 mL af blandingen blev overført til yderligere 6 BOD flasker, hvortil der blev tilført 2 mL 1,62 g/L MTBE opløsning svarende til en koncentration i flaskerne på 7,5 mg MTBE/L.

Flaskerne blev inkuberet ved 15°C i 28 dage.

2.3.2 Resultater og diskussion

Iltforbruget i de 12 BOD-flasker efter 28 dage er vist i Tabel 2.4.

Tabel 2.4. Iltforbrug (mg/L) ved omsætning af 7,5 mg/L MTBE.

	Prøve (mg/L)	Kontrol (mg/L)
Prøve 1	25,5	7,3
Prøve 2	28,4	8,1
Prøve 3	27,0	6,5
Prøve 4	25,8	7,6
Prøve 5	26,1	9,8
Prøve 6	24,1	9,8
Gennemsnit	$26,2 \pm 1,5$	$8,2 \pm 1,4$

Iltforbruget i prøverne var $26,2 \pm 1,5$ mg/L, mens iltforbruget i kontrolprøverne (uden MTBE) var $8,2 \pm 1,4$ mg/L. Det målte iltforbrug udgør altså 2,4 mg O₂/mg MTBE, hvilket svarer til 89% af det teoretisk maksimale iltforbrug ved fuld mineralisering af MTBE til CO₂ og vand. Forskellen mellem det faktiske iltforbrug og det teoretiske kan skyldes dannelse af ikke nedbrydelige metabolitter eller vækst af mikroorganismer. I begge tilfælde vil det reelle iltforbrug være mindre end det teoretiske, fordi en del af det tilsatte kulstof ikke bliver oxideret.

Der er med den pågældende kultur som tidligere nævnt ikke observeret betydelig dannelse af TBA under MTBE omsætningen. Forskellen i iltforbrug skyldes derfor formentlig primært biomasseproduktion. Udfra det observerede iltforbrug kan udbyttekonstanten for den mikrobielle vækst estimeres til 0,11 g biomasse-C/g MTBE-C under forudsætning af at der sker fuld mineralisering af MTBE.

2.3.3 Konklusion

MTBE tilsætningen betød altså at iltforbruget øgedes med 18,0 mg/L, hvilket svarer til et iltforbrug på 2,4 mg O₂/mg MTBE. Det observerede iltforbrug er altså 89% af det teoretisk maksimale forbrug. Forskellen skyldes formentlig, at en del af det tilsatte kulstof ikke bliver oxideret, men indbygges i biomasse.

2.4 Betydningen af BTEX

Med henblik på at undersøge hvilken effekt tilstedeværelsen af BTEX har på MTBE-nedbrydningen, er der udført batchforsøg med D-kulturen.

2.4.1 Metode

Forsøget blev udført som to batchflasker, hvor det ene havde MTBE som eneste kulstofkilde, mens det andet indeholdt både MTBE og BTEX.

2.4.1.1 Opstilling

Batchforsøgene blev udført i 2,5 liters Pyrexflasker med glasrørsindsats og hane, så fordampning af MTBE fra headspace undgås. Batchsystemerne var pakket ind i stanniol for at undgå fotokemiske reaktioner samt algevækst. For at sikre homogen kontakt mellem biomasse og substrat, blev systemerne omrørt ved lav hastighed med magnetomrører. Eksperimenterne blev

forberedt sterilt og udført ved 22°C. Hver flaske blev podet med 500 mL D-kultur, der efterfølgende blev tilsat 1,5 L vand.

2.4.1.2 Substrat

Det ene system blev tilsat 10 mg MTBE/L og det andet system blev tilsat 10 mg MTBE/L samt en blanding af BTEX svarende til en samlet koncentration på 10 mg BTEX/L. BTEX blandingen bestod af benzen, toluen og xylen i et lige forhold (1:1:1). Efter al MTBE var nedbrudt, henstod systemerne i to dage, hvorefter nyt substrat (inklusive næringsstoffer) blev tilsat.

Forsøgene blev udført med DK-vand (bilag C) tilsat 10 mg N/L, 2,5 mg P/L og 1 mg Fe/L.

Vandfasen blev ved start gennemblæst med ren ilt for at sikre aerobe forhold under hele forsøget.

pH lå gennem hele forsøget på pH 7,5.

2.4.1.3 Analysemetoder

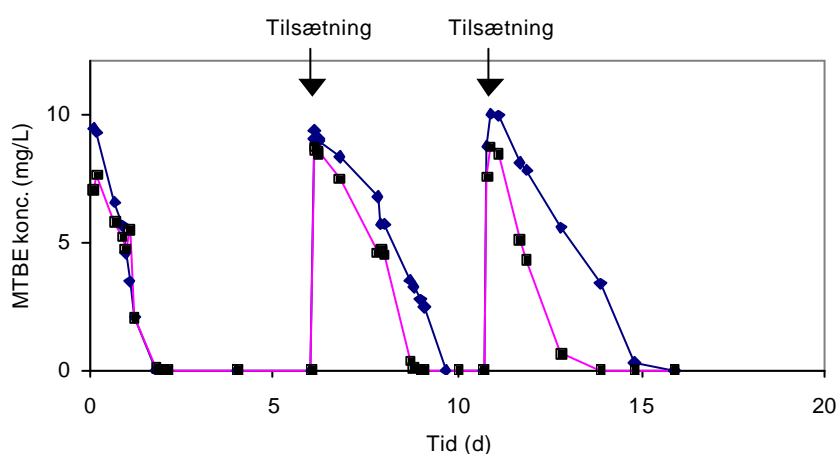
MTBE blev analyseret ud fra headspaceprøver på gaskromatograf (se bilag D)

BTEX blev analyseret som beskrevet i afsnit 2.1.1.3.

Ilt blev analyseret på gaschromatograf af typen PERKEN-ELMER model 8500.

2.4.2 Resultater

Figur 2.6 viser de opnåede nedbrydningskurver for MTBE fra forsøgene med og uden BTEX.



Figur 2.6. Nedbrydningskurver for MTBE med eller uden tilstedeværelse af BTEX (-♦- MTBE, -■- MTBE+BTEX).

Figuren illustrerer, at nedbrydningen for de to systemer ved første tilsætning er lige effektive, hvorefter der ved andet og tredje tilsætning ses en tydelig tendens til at systemet med BTEX er mere effektivt mht. nedbrydning af

MTBE. I andet og tredje tilsætning er 0. ordens nedbrydningshastighederne for systemet med MTBE bestemt til ca. 2 mg MTBE/L/d, mens de for systemet med MTBE og BTEX er fundet til hhv. 3,5 og 4 mg MTBE/L/d.

For at sikre, at forskellen på de to systemer ikke skyldes en opstået forskel i andre faktorer, blev mediet udskiftet i de to systemer inden tredje tilsætning. Forsøgene bekræfter, at kulturens evne til at nedbryde MTBE er bedre ved tilstedeværelse af BTEX som supplerende kulstofkilde.

MTBE blev nedbrudt til under 10 µg/L.

Efter de tre tilsætninger blev forsøget stoppet og overført til 10°C, hvor systemerne fik tilført nyt substrat og næringssalte jævnlige. Nedbrydningen under disse nye forhold viser, at kulturen stadig er aktiv ved 10°C, dog var nedbrydningshastigheden reduceret væsentligt. Yderligere viste resultaterne, at systemet med BTEX tilstede var mere aktivt mht. MTBE-nedbrydningen, end systemet, hvor MTBE var den eneste kulstofkilde.

Kontrollforsøget viste ingen nedbrydning af MTBE, hvilket indikerer, at abiotiske processer ikke var skyld i MTBE-fjernelsen.

2.4.3 Diskussion og konklusion

Resultaterne viser, at D-kulturens evne til at nedbryde MTBE er bedre ved tilstedeværelse af BTEX som supplerende kulstofkilde. Dette var et overraskende resultat, da BTEX er en lettere nedbrydelig kulstofforbindelse end MTBE. Derfor var det forventet, at BTEX ville hæmme MTBE-nedbrydningen, hvilket også er registreret i hidtidige studier. Deeb et al. (2000) studerede effekten af de forskellige komponenter af BTEX på MTBE-nedbrydningen og fandt en kraftig inhibering en MTBE-nedbrydende renkultur som følge af tilstedeværelsen af xylener og ethylbenzen og en delvis inhibering af toluen og benzen.

Forklaringen på dette resultat kan være, at de MTBE-nedbrydende bakterier kan vokse på både BTEX og MTBE, dvs. at BTEX forøger den MTBE-nedbrydende biomasse. En anden forklaring kan være, at bakteriernes aktivitetsniveau stiger, når det lettere tilgængelige BTEX nedbrydes. Herved kan det tænkes, at der opstår et større potentiale for produktion af enzymer, som kan anvendes i nedbrydningen af MTBE, dvs. et co-metabolisk nedbrydningsforløb. Der kan potentielt også være tale om et konsortium af bakterier, der varetager nedbrydningen. Et sådan konsortium vil formentlig have glæde af, at der er andre tilgængelige substrater end MTBE tilstede.

Det skal nævnes, at kulturen oprindeligt stammer fra et grundvandsmagasin, hvor der er fundet BTEX i grundvandet. Dette kan også være forklaringen på, at nedbrydningen af MTBE vist sig at være mere effektiv ved tilstedeværelse af BTEX.

2.5 Nedbrydningskinetik

Formålet med forsøgene var at karakterisere den mikrobielle MTBE nedbrydningskinetik. Udgangspunktet var at kvantificere MTBE koncentrationens betydning for omsætningsraten samt estimere MTBE nedbrydernes vækstrate i en suspenderet kultur.

2.5.1 Metode

D-kulturens MTBE-nedbrydningskinetik blev studeret i tre parallelle batch reaktorer samt en abiotisk kontrol ved tilsætning af radioaktiv (^{14}C -mærket) MTBE. De tre batch reaktorer var identiske bortset fra, at MTBE startkoncentrationen var forskellig. Der blev altså tilsat den samme mængde MTBE nedbrydende biomasse til de tre reaktorer. MTBE startkoncentrationen var 0,2 mg/L i batch $T_{0,1}$, 1,4 mg/L i batch T_1 og 8,9 mg/L i batch T_{10} , der blev tilsat både radioaktiv og ikke-radioaktiv MTBE i et kendt forhold. Forsøget blev udført ved 20°C. En detaljeret beskrivelse af forsøget er rapporteret i Lindberg (2002).

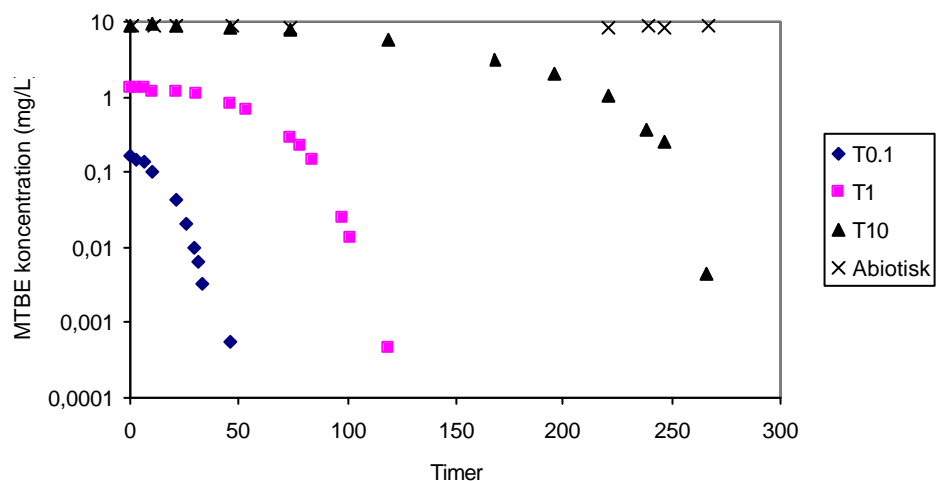
Radioaktiviteten blev målt løbende gennem hele forsøgsperioden i tre forskellige fraktioner.

- Opløst radioaktivitet (^{14}C -MTBE + ^{14}C -metabolitter)
- $^{14}\text{CO}_2$ produktionen
- Partikulære aktivitet (indbygget i biomassen)

Forholdet mellem radioaktiv MTBE og ikke-radioaktiv MTBE antages at være konstant, hvilket betyder at den målte radioaktivitet kan omregnes direkte til en tilsvarende MTBE koncentration. Derudover blev der løbende udtaget prøver til GC bestemmelse af MTBE koncentrationen.

2.5.2 Resultater og diskussion

I de tre biologisk aktive reaktorer blev den tilsatte MTBE (næsten) fuldstændigt omsat i løbet af forsøgsperioden, mens der som ventet ikke kunne observeres fjernelse af MTBE i den abiotiske reaktor. Figur 2.7 viser MTBE koncentrationen i de fire batchreaktorer gennem batchforsøget.



Figur 2.7. MTBE koncentration i batchforsøg tilsat ^{14}C mærket MTBE.

Som det ses af figuren havde batchforsøgene forskellig varighed, idet nedbrydningen ikke overraskende tog længere tid jo større mængde MTBE, der var tilsat.

Tabel 2.5. Fordelingen af radioaktivitet i forskellige fraktioner ved afslutningen af batchforsøgene.

	Batch T _{0,1}	Batch T ₁	Batch T ₁₀
CO ₂	80%	75%	81%
Partikulær*	10%	8%	9%
Opløst	12%	13%	9%
Genfinding	102%	96%	99%

* Biomasse i suspension

Tabel 2.5 viser fordelingen af radioaktiviteten i de tre forskellige fraktioner ved forsøgsperiodens afslutning. Som det ses af tabellen kunne størstedelen af radioaktiviteten genfindes som CO₂ (75-81%) efter afslutningen på batchforsøgene, mens en mindre del indbygges i biomassen (8-10%). En del af radioaktiviteten befinder sig stadig i opløst form, enten som ikke nedbrudt MTBE eller som metabolitter. Udbytte for den mikrobielle omsætning kan beregnes ud fra de i Tabel 2.5 angivne værdier, idet udbyttet er defineret som biomasseproduktionen divideret med den omsatte substratmængde. Det betyder, at det gennemsnitlige udbytte for den mikrobielle omsætning i de tre batchforsøg var 10% svarende til 0,1 g C-biomasse / g C-MTBE (hvilket svarer til 0,15 g biomasse/g MTBE). Dette stemmer godt overens med det tidligere udførte forsøg, hvor afiltforbruget ved MTBE omsætningen blev bestemt. Det målte iltforbrug for MTBE omsætningen blev bestemt til 89% af det teoretiske iltforbrug ved fuldstændig mineralisering, hvilket betyder en mængde svarende til 11% af det tilsatte substrat (MTBE) ikke oxideres .

Genfindingen af radioaktivitet i de tre fraktioner var mellem 96% og 102%, hvilket absolut er acceptabelt for denne type forsøg.

Den observerede udbyttekonstant er lav i forhold til hvad man normalt observerer for heterotrofe bakterier i spildevandsrensningsanlæg, hvor udbyttet typisk ligger mellem 50% og 70%. En lav udbyttefaktor er en fordel i forbindelse med anvendelse af biologiske filtre som rensningsteknologi idet risikoen for tilstopninger som følge af biologisk vækst er reduceret. Omvendt kan en lav udbyttekonstant være en ulempe i aktivslam anlæg, fordi slamseparationen skal være mere effektiv for at sikre en tilstrækkelig slamkoncentration.

2.5.3 Modellering

Kinetikken for de tre batchforsøg blev forsøgt modelleret i Aquasim (Reichert, 1994). Modellen blev opstillet ud fra følgende antagelser:

- Biomassen størrelse og sammensætning var den samme i de tre udførte batchforsøg
- Nedbrydningen var kun begrænset af MTBE koncentration
- Nedbrydningen kan beskrives med en Monodkinetik

I modellen blev der anvendt procesmatrix svarende til i Tabel 2.6.

Tabel 2.6. Procesmatrix for modellering af MTBE nedbrydning.

	S	X	Rate
Monod vækst	-1/Y	1	$\mu_{max} \times S / (S + K_s) \times X$

Y= udbyttekonstant (mg C biomasse/mg MTBE)

S= MTBE koncentration (mg /L)

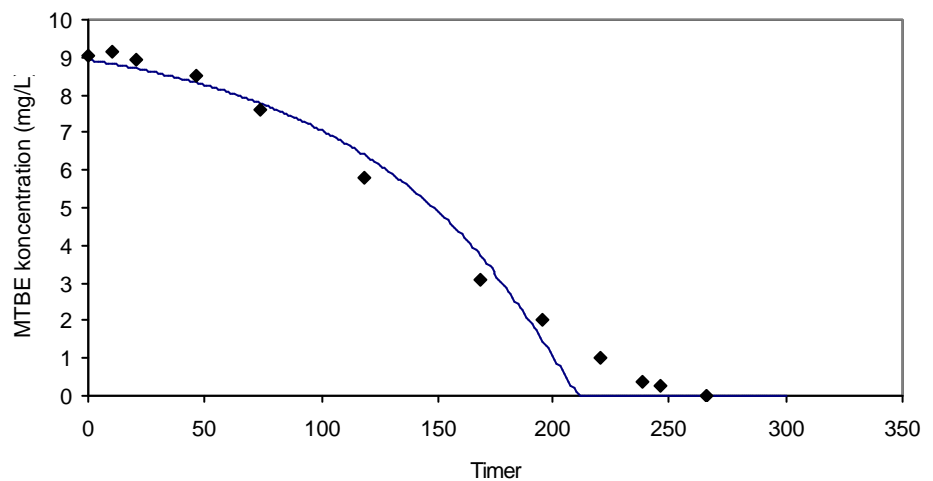
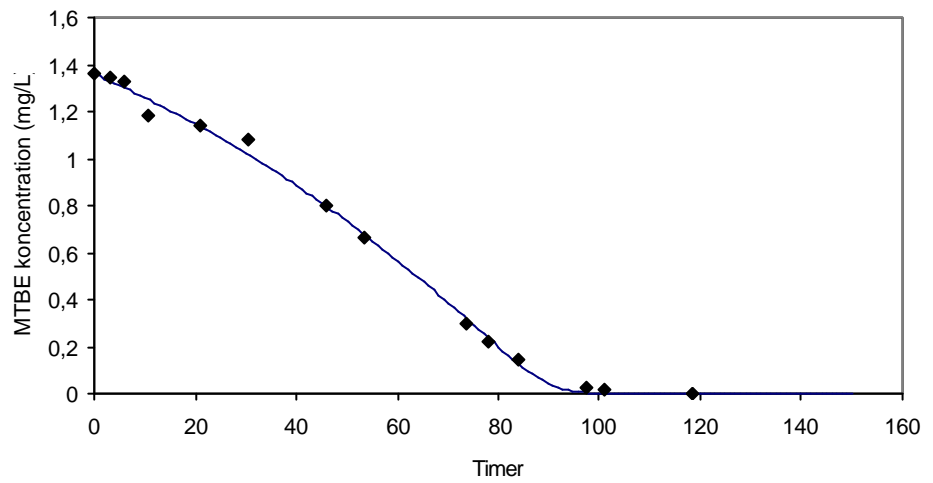
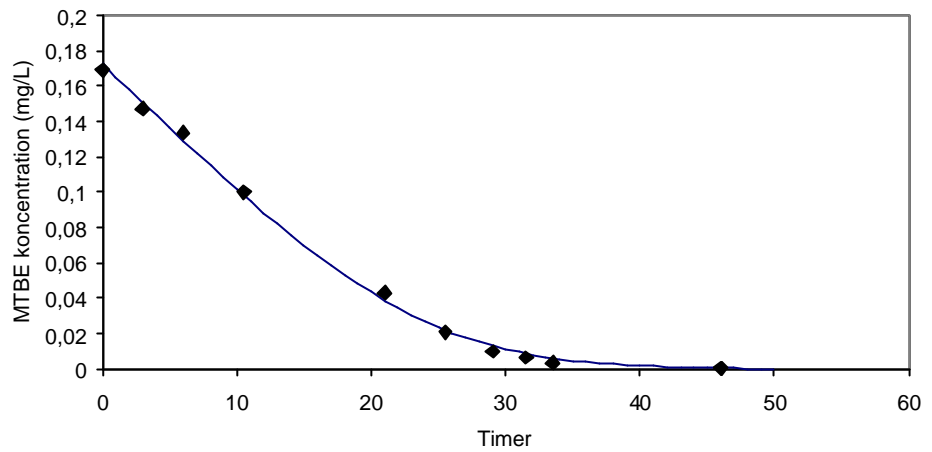
X= biomasse koncentration (mg C/L)

μ_{max} = maksimal observeret væksthastighed (d⁻¹)

K_s= halvmætningskonstant (mg/L)

I en nærmere beskrivelse af Monodkinetikken kan findes i bilag K.

Ved parameterestimation kunne modellen tilpasses de målte værdier. Modellen gav generelt en god tilpasning til måledata (se Figur 2.8).



Figur 2.8. Model lering af måledata fra batchforsøgene med ^{14}C mærket MTBE. Øverst: Batch $T_{0.17}$, Midt: Batch T_1 ; Nederst: Batch T_{10} .

Det bemærkes, at nedbrydningen i de tre batchforsøg synes at følge forskellige kurveforløb, hvilket også er tilfældet for modellen. Formen på de tre kurver antyder, at biomassetilvæksten har betydning, hvilket var

bemærkelsesværdigt, da forsøgsperioden var relativt kort i forhold til den forventede (lave) væksthastighed.

Værdierne af de estimerede (ubekendte) parametre er angivet i Tabel 2.7.

Tabel 2.7. Batchforsøg med ^{14}C mærket MTBE. Estimerede kinetiske parametre.

Parameter	Enhed	Værdi
μ_{max}	d^{-1}	$0,284 \pm 0,017$
K_s	mg/L	$0,063 \pm 0,009$
X_{ini}	mg C/L	$0,123 \pm 0,014$

μ_{max} : maksimal observeret væksthastighed

K_s : halvmætningskonstant

X_{ini} : initial biomasse koncentration

Væksthastigheden for MTBE nedbryderne ved 20°C var lav, sammenlignet med nitrificerende bakterier, der med en væksthastighed på $0,6\text{-}0,8 \text{ d}^{-1}$ normalt betegnes som langsomt voksende (Henze et al. 1997). Det ses desuden, at biomassekoncentrationen (X_{ini}) i starten af forsøget var meget lav, hvilket betød at biomassen i batchforsøget med den høje startkoncentration (T_{10}) blev kraftigt forøget i løbet af forsøgsperioden, mens biomassetilvæksten i de øvrige batchforsøg havde mindre betydning. Halvmætningskonstanten (K_s) blev i forsøget bestemt til $63 \mu\text{g MTBE/L}$, hvilket altså betyder, at bakterierne er relativt effektive til at nedbryde MTBE i lave koncentrationer.

2.5.4 Konklusion

Forsøgene med tilsætning af ^{14}C MTBE tillod et nøje studie af MTBE nedbrydernes vækstkinetik. Det var således muligt at estimere væksthastighed, udbyttekonstant og halvmætningskonstanten ud fra forsøgene. Ligesom biomassens absolutte størrelse kunne estimeres. Forsøgene viste, at de MTBE nedbrydende mikroorganismers væksthastighed var langsom ($0,28 \text{ d}^{-1}$), hvilket kan skyldes, at udbyttekonstanten for MTBE omsætningen ligeledes er lav ($0,15 \text{ g biomasse/g MTBE}$) sammenlignet med andre heterotrofe bakterier. Halvmætningskonstanten blev bestemt til $63 \mu\text{g/L}$, hvilket tyder på at MTBE omsætningen er uafhængig af koncentration (0. orden) når koncentration overstiger ca. $100 \mu\text{g/L}$.

3 Kolonneforsøg

Det primære formål med anden fase af projektet var at bestemme, hvilken indflydelse en række faktorer har på nedbrydningen af MTBE. På baggrund af de opnåede resultater i fase 1 er det valgt at fortsætte med den tyske MTBE-nedbrydende kultur, da denne viste sig mest effektiv og stabil. Yderligere er der for nylig fundet en MTBE-nedbrydende kultur i et sandfilter på et vandværk i Danmark (der henvises til bilag A for en mere grundig beskrivelse). Denne kultur, benævnt DK-kultur i nærværende rapport, har vist sig meget driftsikker i filtrene på Grubbemølle Vandværk samt effektiv ved grundvandstemperaturer ($\sim 10^{\circ}\text{C}$). Det blev besluttet at arbejde primært med D-kulturen samt DK-kulturen i anden fase af projektet. Der blev udført en række indledende forsøg med henblik på at identificere en stabil reaktortype til rensning af MTBE forurenede grundvand (se Bilag E).

3.1 Faktorforsøg med DK-kultur

For at få kortlagt hvilke faktorer, der har indflydelse på kulturens evne til at nedbryde MTBE, blev der udført et faktorforsøg i kolonner med DK-kulturen. Princippet i et faktorforsøg er, at der opstilles identiske systemer, hvor forskellige kombinationer af de undersøgte faktorer afprøves i de enkelte systemer på en systematisk forudbestemt måde.

Kolonnesystemer blev valgt frem for batchsystemer for at opnå de mest naturlige flowforhold for kulturen, som netop stammer fra et sandfilter fra et vandværk.

Det kunne konstateres opvækst af MTBE nedbrydende mikroorganismer i kolonnerne i løbet af forsøgsperioden ($2\frac{1}{2}$ måned). Det er derfor ikke muligt på baggrund af udførte faktorforsøg at konkludere, hvilke af de undersøgte faktorer, der har betydning for nedbrydningen af MTBE.

Resultaterne tyder på, at manglende essentielle næringskomponenter kan have været grunden til, at der ikke blev observeret nedbrydning i kolonnerne.

Forsøget er beskrevet i detaljer i Bilag J.

3.2 Filterkolonner med sand

3.2.1 Kolonnernes opbygning

Der blev opstillet tre kolonner i serie med filtersand fra Grubbemølle vandværk i Svendborg. Sandet blev podet med den MTBE nedbrydende D-kultur, der er således tale om en blanding D og DK kultur. Kolonnerne blev fødet med postevand tilsat MTBE samt næringsstofferne N og P.

Figur 3.1 viser de opstillede kolonneforsøg.



Figur 3.1. Billede af de opstillede kolonneforsøg

I det følgende benævnes de tre kolonner A, B og C, hvor A kolonnen er den første i serien.

Tabel 3.1. Kolonnernes dimensioner.

Parameter	Værdi
Antal kolonner	3
Materiale	Glas
Samlet højde	20 cm
Diameter	5 cm
Filterareal	19,6 cm ²
Kolonnevolumen	320 mL
Filtermateriale	Antracite og sand fra Svendborg VV

3.2.2 Tracerforsøg

De hydrauliske forhold i kolonnen kan karakteriseres ved at et konservativt tracerstof tilsættes indløbet og derefter løbende måles efterhånden som stoffet passerer udløbet. Et konservativt tracerstofs vigtigste karakteristika er, at det ikke reagerer eller tilbageholdes under passagen. Dette er tilfældet for klorid, der samtidig er let at måle, i det der eksisterer en lineær sammenhæng mellem kloridindhold og ledningsevne (se bilag H).

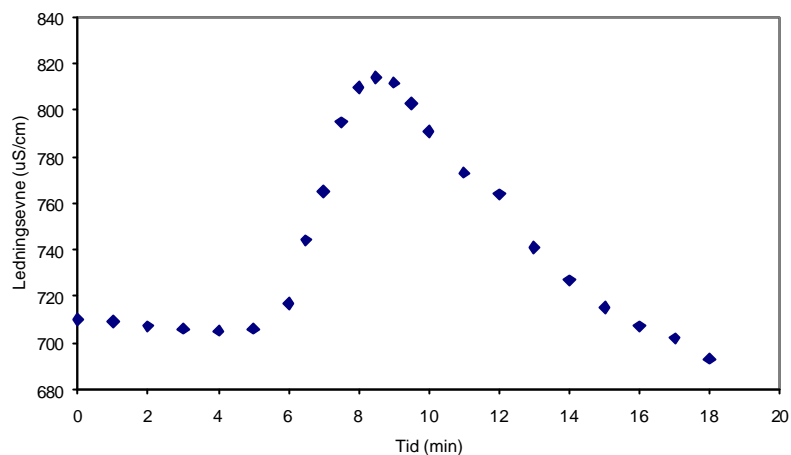
Formålet med tracerforsøgene var, at bestemme kolonnernes aktive volumen og porøsitet. Det blev samtidig undersøgt om flowforholdene i kolonnen kunne beskrives med simple hydrauliske udtryk.

3.2.2.1 Metode

Forsøgene blev udført på kolonne A, hvor der kontinuerligt blev pumpet 15,6 mL/min gennem kolonnen. Ved tracerforsøgets start tilførtes indløbet 10 mL 1% NaCl opløsning. Ledningsevnen i udløbet fra kolonnen blev efterfølgende løbende målt med elektrode (Tetracon 325, WTW).

3.2.2.2 Resultater

Ledningsevnen varierede efterhånden som klorid passerede systemet (se Figur 3.2). Spredningen af traceren skyldes dispersion i kolonnen.



Figur 3.2. Tracerforsøg i kolonne.

Den hydrauliske opholdstid kan bestemmes ud fra figuren som det tidspunkt, hvor halvdelen af den tilsatte tracer mængde har passeret kolonnens udløb.

Det betyder, at opholdstiden for kolonnen var 9,5 minutter, hvilket ved det givne flow svarer til et aktivt volumen på 148 mL (se bilag H og Tabel 3.2). Kolonnernes vigtigste hydrauliske egenskaber er opstillet i Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Hydrauliske egenskaber for laboratoriekolonner.

Parameter	Værdi
Totalt volumen	320 mL
Aktivt volumen	148 mL
Effektiv porøsitet	46%

3.2.3 Væksthastighed

Formålet med forsøget var at bestemme væksten af mikroorganismer på filtersand podet med MTBE nedbrydende mikroorganismer. Væksthastigheden har stor betydning for hvor lang tid det tager at sætte et MTBE nedbrydende filter i drift, samt hvor hurtigt filtret responderer på ændringer i vandets næringsforhold (f.eks. ændringer i MTBE koncentration).

Omsætningen i biologiske filtre afhænger ofte af filterdybden, idet biomassens størrelse normalt varierer som funktion af filterdybden. Dette skyldes, at mikroorganismene, der sidder tæt på indløbet til filteret generelt modtager mere substrat end mikroorganismene tæt på udløbet, fordi koncentrationen af de omsættelige stoffer reduceres gennem filtret pga. den mikrobielle omsætning.

Formålet med dette forsøg var at kvantificere væksthastigheden af filtret biomasse af MTBE nedbrydende mikroorganismer samt bestemme størrelsen af den mikrobielle aktivitet gennem filtret.

3.2.3.1 Metode

Filtersand fra Gruppemølle vandværk blev podet med D-kultur og overført til tre kolonner. De 3 kolonner blev forbundet serielt og blev kontinuerligt fødet med drikkevand (DK-vand) tilsat MTBE og næringsstoffer (N+P).

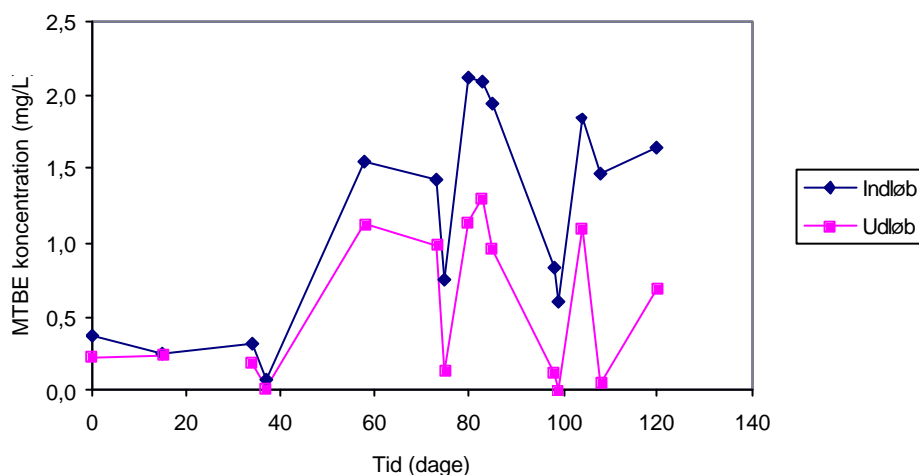
Fødevandet blev luftet til ligevægt med atmosfærisk luft inden, der blev tilsat MTBE og næringsstoffer. Samhørende værdier for indløbs- og udløbskoncentrationer af MTBE blev målt på GC over en periode på 120 dage. Forsøget blev udført ved stuetemperatur. Flowet gennem kolonnerne var 33-51 mL/time, svarende til en samlet opholdstid på 7,9-13,6 timer.

For at undersøge betydningen af filterdybden blev der udtaget samtidige prøver i udløbet fra hver af de tre filterkolonner til flere forskellige tidspunkter efter opstarten.

3.2.3.2 Resultater og diskussion

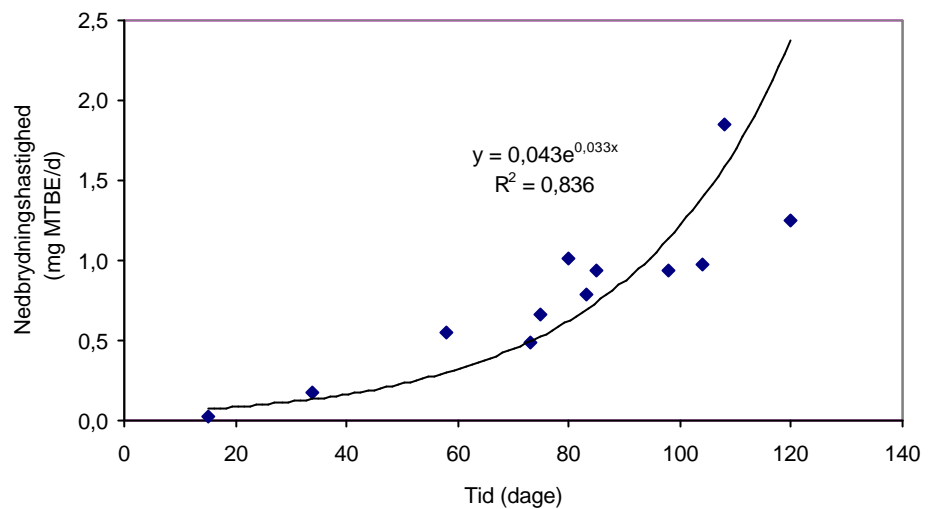
Indløbskoncentrationen af MTBE oversteg på intet tidspunkt 2,1 mg/L, hvilket betød, at der altid var ilt i overskud i kolonnen. Det blev tilstræbt, at der konstant var mindst 0,05 mg MTBE/L tilstede i udløbet. Lavere koncentrationer ville være ensbetydende med at MTBE blev begrænsende for den biologiske vækst, i de tilfælde blev MTBE belastningen af kolonnen øget.

Indløbs- og udløbskoncentrationerne fra kolonnen er vist i Figur 3.3.



Figur 3.3. MTBE indløbs- og udløbskoncentrationer som funktion af driftstiden for tre kolonner i serie.

I Figur 3.4 er kolonnernes samlede MTBE nedbrydningsrate angivet som funktion af filterets driftstid. Der er kun medtaget målinger, hvor udløbskoncentrationen af MTBE oversteg 0,05 mg/L. Derudover er måleværdierne ved forsøgets start ikke medtaget, idet der endnu ikke var etableret ligevægt for MTBE i kolonnen.



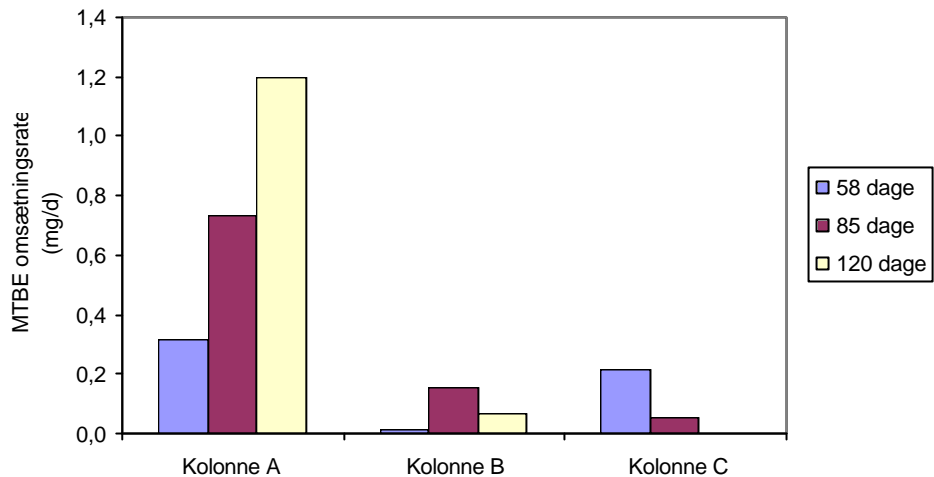
Figur 3.4. MTBE nedbrydning i tre kolonner i serie som funktion af driftstiden.

Som det ses af figuren er MTBE nedbrydningshastigheden eksponentielt stigende gennem hele måleperioden. Dette skyldes naturligvis, at biomassen i filtret øges som følge af den mikrobielle vækst, hvorfor den mikrobielle væksthastighed kan bestemmes (se bilag K). Udfra figuren kan netto vækstraten for de fastsiddende mikroorganismer bestemmes til $0,034 \text{ dag}^{-1}$ svarende til en fordoblingstid på 20 dage. Det var ikke muligt at øge nedbrydningsraten yderligere, da ilt blev begrænsende for den videre nedbrydning.

Væksthastigheden for de fastsiddende MTBE nedbrydere var altså væsentlig lavere end den tidligere bestemte væksthastighed på $0,28 \text{ d}^{-1}$ for suspenderede MTBE nedbrydere. Den lavere væksthastighed skyldes bl.a., at der afgives mikroorganismer fra filtrets overflader til vandfasen. Suspenderede mikroorganismer vil hurtigt blive transporteret ud af filtret og vil således ikke kunne bidrage til den samlede nedbrydningsrate. Det betyder altså, at den reelle væksthastighed for MTBE nedbryderne er væsentlig højere end den observerede netto vækst af fastsiddende nedbrydere.

Den højeste nedbrydning blev målt til $1,85 \text{ mg/d}$ efter 108 dage for de tre kolonner, hvilket svarer til en specifik nedbrydningshastighed på $1,9 \text{ mg/L/dag}$.

Aktiviteten varierede i de tre kolonner som det fremgår Figur 3.5, således var den biologiske aktivitet i den første kolonne som forventet højest. Nedbrydningshastigheden i kolonne B og C var væsentligt langsommere end kolonne A, hvilket skyldtes, at substratkoncentrationen var væsentligt lavere i disse kolonner.



Figur 3.5. MTBE omsætningsrate for tre kolonner i serie.

Det bemærkes, at aktiviteten er konstant stigende i den første kolonne (kolonne A), mens aktiviteten i kolonne B og C falder mellem dag 85 og 120. Faldet skyldes netop, at MTBE fjernelsen i den første kolonne er så effektiv, at koncentrationen efterfølgende bliver for lav til, at biomassen i de efterfølgende kolonner kan opretholdes fuldstændigt. Det betyder altså, at rensningsgraden i dette forsøg ikke vil øges væsentligt ved at filterdybden øges (tilslutning af flere kolonner).

Efterfølgende blev MTBE belastningen af kolonnerne øget (flowet blev øget) for at opnå et større nedbrydning i kolonne B og C.

3.2.4 MTBE koncentration

Det er et velkendt fænomen, at den mikrobielle omsætningshastighed i nogen grad er styret af substratkoncentrationen. Som tidligere nævnt benyttes Monodkinetikken normalt til at beskrive denne sammenhæng. Formålet med forsøgene beskrevet i dette afsnit var at bestemme de kinetiske konstanter for nedbrydningskinetikken.

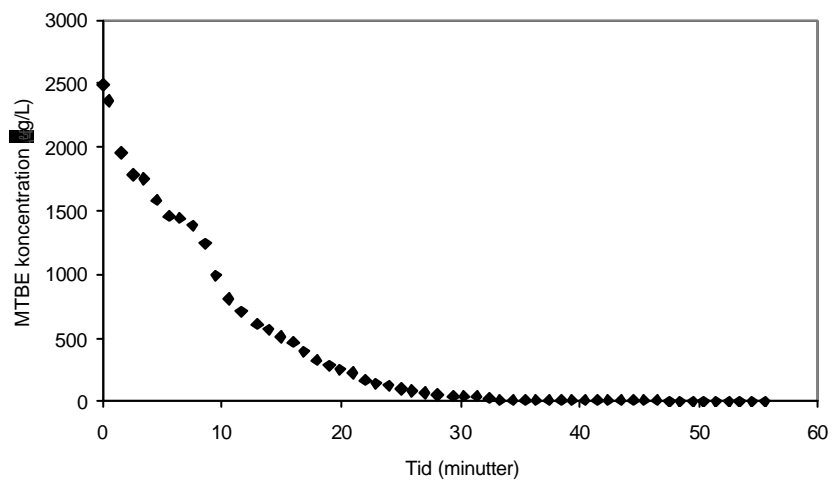
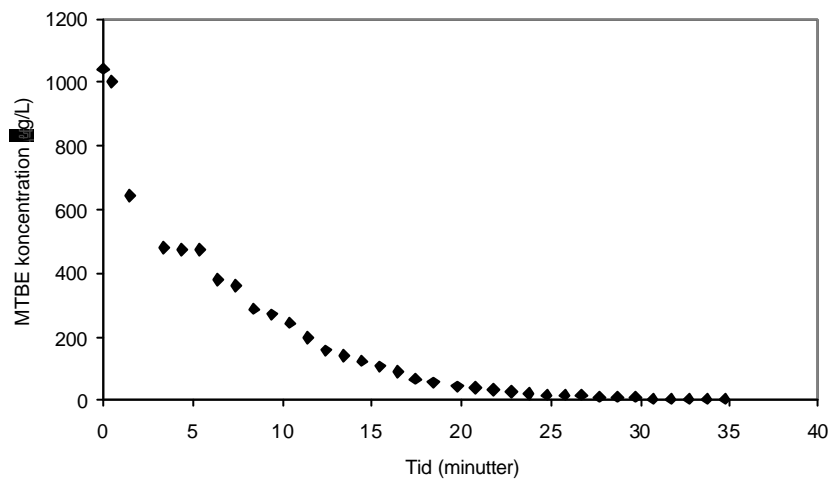
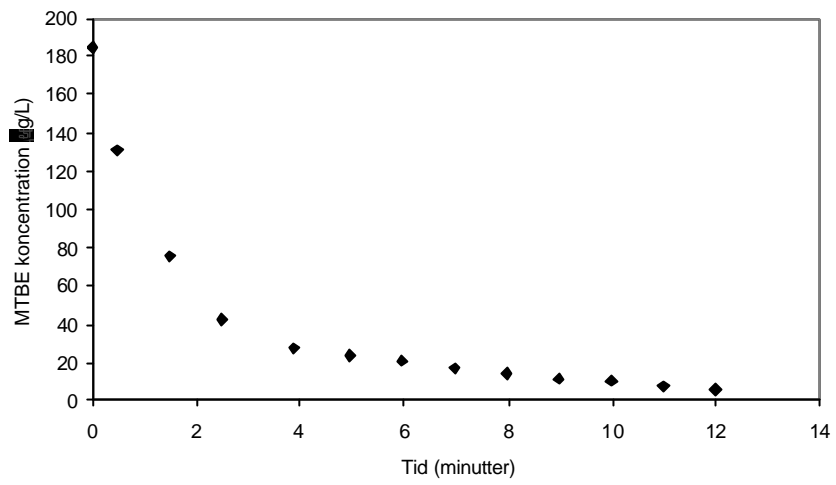
3.2.4.1 Metode

Der blev udført tre forsøg ved 20°C med den første af de tre filterkolonner (kolonne A) med startkoncentrationer på 185, 1043 og 2486 µg MTBE/L i den nævnte rækkefølge. Forsøgene blev udført som lukkede batchforsøg, hvor udløbet fra filterkolonnen blev recirkuleret tilbage i indløbet med et flow på 20,4 mL/min, hvilket ville svare til en opholdstid i kolonnen på 7 minutter. Inden forsøgets start blev kolonnen fødet med et højt flow gennem et tidsrum svarende til 2-3 opholdstider. MTBE koncentrationen blev løbende målt online med Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS). En nærmere beskrivelse af princippet bag MIMS målingen kan findes i bilag D.

Forsøgene blev gennemført indenfor én dag, hvilket betyder, at biomassen i kolonnen kan antages at være uændret.

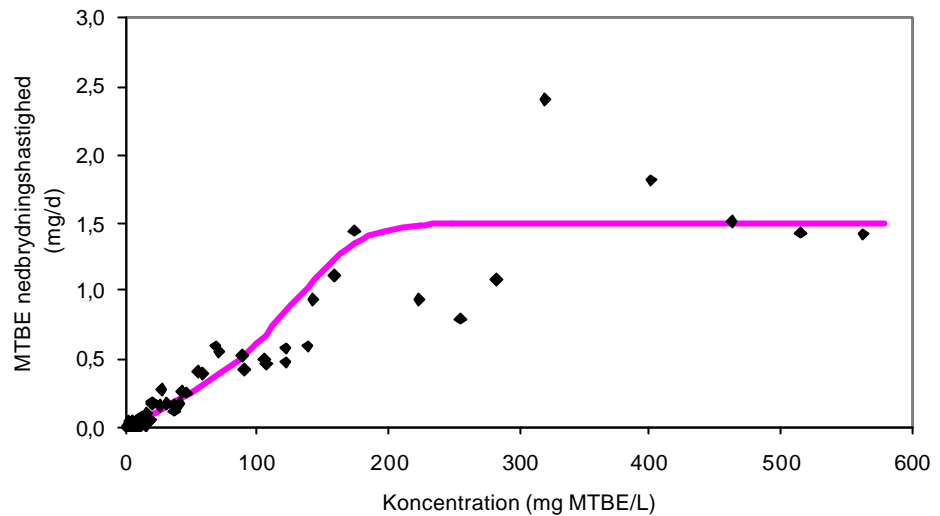
3.2.4.2 Resultater og diskussion

Koncentrationen i indløb/udløbet fra kolonnen er vist Figur 3.6.



Figur 3.6. MTBE koncentration som funktion af tiden i kolonne batchforsøg. Øverst) Lav startkoncentration (185 µg/L), Midt) Middel startkoncentration (1043 µg/L), Nederst) Høj startkoncentration (2486 µg/L).

De første par recirkulationer (vandet bliver recirkuleret én gang indenfor et tidsrum svarende til opholdstiden) er målingen af MTBE koncentrationen ustabil, hvilket skyldes, at kolonnen blev fødet med et højt flow inden forsøget start. På basis af Figur 3.6 kan kolonnens omsætningshastighed beregnes.



Figur 3.7. MTBE omsætningshastighed som funktion af MTBE koncentration målt i kolonne batchforsøg.

Figur 3.7 viser nedbrydningshastigheden som funktion af MTBE koncentrationen. Det ses af figuren, at MTBE nedbrydningshastigheden falder som forventet når MTBE koncentrationen reduceres. Den maksimale MTBE nedbrydningshastighed (i forsøget ca. 1,5 mg/dag) blev opnået ved en koncentration på ca. 250 $\mu\text{g/L}$. Dette svarer til en specifik omsætningshastighed på 10 mg/L/dag, hvilket betyder, at MTBE nedbrydningsraten var øget i forhold til tidligere (se afsnit 3.2.3.2) som følge af at MTBE belastningen af kolonnen var øget.

Ved ca. 120 $\mu\text{g/L}$ er omsætningshastigheden reduceret til 50% af den maksimale hastighed, denne koncentration udgør halvmætningskonstanten i Monodkinetikken. Det bemærkes, at halvmætningskonstanten for den MTBE nedbrydende kultur i kolonnen er noget højere end den tidligere bestemte halvmætningskonstant for den suspenderede kultur i ^{14}C -MTBE forsøget, hvor værdien blev bestemt til 63 $\mu\text{g/L}$. Den suspenderede kultur var altså betydeligt bedre end den fasthæftede (biofilm) til, at nedbryde MTBE ved lave koncentrationer. Dette kan skyldes, at transporten af MTBE ind i biofilmen begrænser den mikrobielle vækst.

3.2.4.3 Konklusion

Nedbrydningshastigheden for den MTBE nedbrydende kultur i sandkolonnen reduceredes ved lave MTBE koncentrationer svarende til en halvmætningskonstant på ca. 120 $\mu\text{g/L}$. Halvmætningskonstanten var væsentlig højere end tidligere observeret for en suspenderet kultur, hvilket antyder at fasthæftede mikroorganismer (i en biofilm) er dårligere end suspenderede mikroorganismer til at udnytte MTBE ved lave koncentrationer.

3.2.5 Iltkoncentration

MTBE nedbrydningshastigheden kan være begrænset af ilt, hvis koncentrationen er tilstrækkelig lav. Formålet med dette forsøg var, at

undersøge MTBE omsætningshastigheden ved en varierende iltkoncentration.

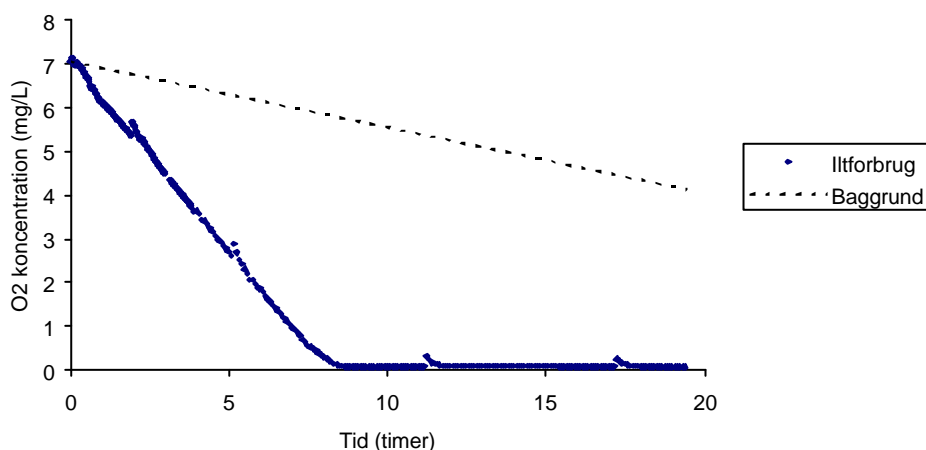
3.2.5.1 Metode

I forsøget blev nedbrydningsraten i en enkelt kolonne bestemt ud fra iltforbruget, idet det støkiometriske forhold mellem ilt og MTBE forbrug antages at være konstant under hele nedbrydningsforløbet. Forsøget blev udført som en slags lukket batchforsøg, hvor MTBE og iltholdigt vand blev recirkuleret via en 2350 mL flaske uden headspace og videre gennem kolonne A ved højt flow ca. 150 mL/min. Den høje flowhastighed betød, at koncentrationsgradienterne for MTBE og ilt hen over kolonnen var små, hvilket var ensbetydende med at mikroorganismernes nedbrydningshastighed kan antages at være den samme gennem hele kolonnen. Iltkoncentrationen blev målt kontinuerligt in-line med en iltelektrode (CellOx 325, WTW). Koncentrationen af MTBE var relativ høj omkring 10 mg/L og iltkoncentrationen ved forsøgets start var 7,1 mg/L. Dette forhold mellem MTBE og ilt sikrede, at ilt ville blive begrænsende for nedbrydningen. Undervejs i forsøget blev ilt forbrugt af mikroorganismene, hvilket forventedes at resultere i en lavere MTBE nedbrydningshastighed.

I forsøgsopstillingen er det ikke kun mikroorganismernes MTBE oxidation, der forbruger ilt, der vil således også være et baggrundsiltforbrug, der skyldes iltelektroden, samt biologisk omsætning af naturligt organisk stof. Baggrundsiltforbruget som primært skyldes iltelektrodens forbrug blev bestemt til 0,30 mg/time.

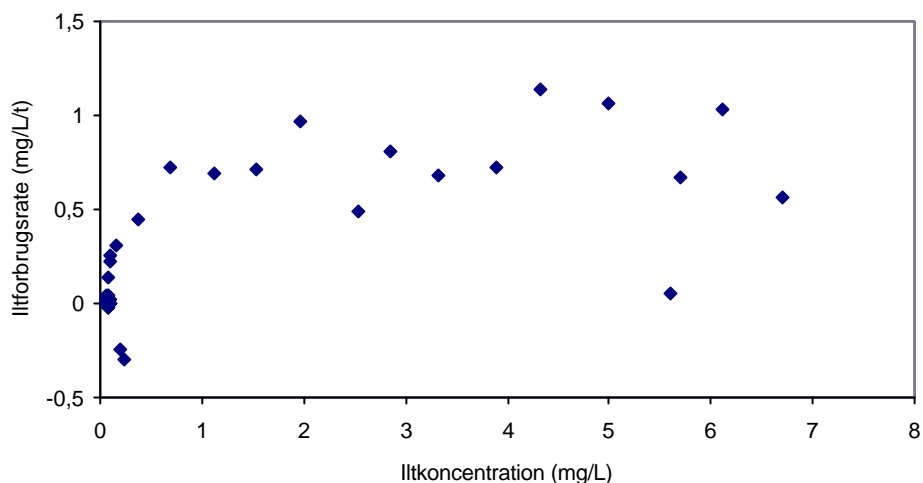
3.2.5.2 Resultater og diskussion

Figur 3.8 viser udviklingen i iltkoncentrationen i batchforsøg med kolonne. Som det ses af figuren forbruges ilt gennem hele forsøget. Iltforbruget i batchforsøget er større end baggrundsiltforbruget, hvilket skyldes MTBE nedbrydningen.



Figur 3.8. Batchforsøg med kolonne A. Iltkoncentration som funktion af tiden.

Kolonnens iltforbrugsrate (Figur 3.9) kan beregnes ud fra forskellen mellem de to kurver i Figur 3.8.



Figur 3.9. Iltforbrugsraten som funktion af iltkoncentration. Målt ved batchforsøg i kolonne.

Som det ses af Figur 3.9 er iltforbrugsraten konstant omkring 0,7 mg/L/h, når iltkoncentrationen er højere end 0,5 mg/L. Det tyder altså på, at MTBE omsætningen er effektiv selv ved lave iltkoncentrationer. Iltforbrugsraten falder når iltkoncentrationer er mindre 0,5 mg/L, det er imidlertid ikke muligt at estimere halvmætningskonstanten ud fra forsøgets data, da målingen af iltforbruget ikke er præcis nok i det lave område (<0,5 mg/L). Forsøget tyder på, at halvmætningskonstanten for ilt er mindre end 0,5 mg/L.

3.2.6 Temperatur

Temperaturen har stor betydning for de fleste biologiske reaktioner. I temperaturområdet 10-20°C forventes hastigheden af de biologiske reaktioner at være hurtigere jo højere temperatur.

Formålet med forsøget var, at kvantificere betydningen af temperaturvariationer for den mikrobielle MTBE nedbrydning i kolonneforsøg.

3.2.6.1 Metode

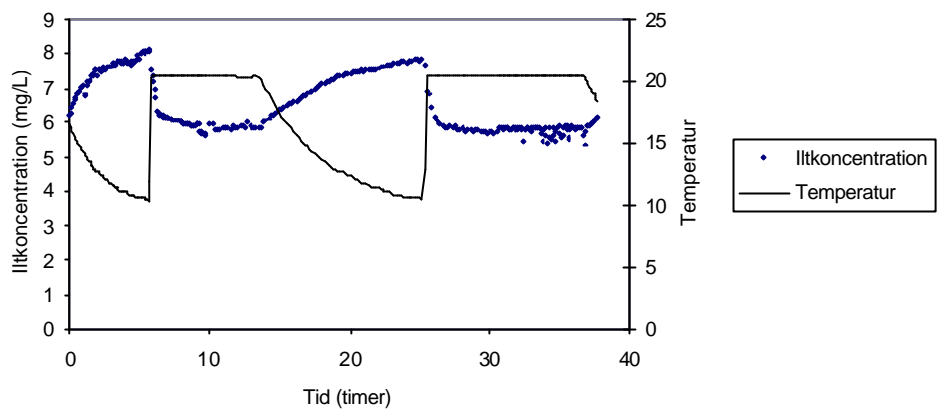
De tre kolonner blev flyttet til et vandbad, hvor temperaturen kunne reguleres mellem 10 og 20°C. MTBE omsætningen blev bestemt ved en løbende måling af iltkoncentrationen i udløbet fra kolonnerne. Forsøget blev udført ved, at vandbadet i løbet af kort tid (ca. 10 min.) blev opvarmet fra 10 til 20°C, hvorefter vandet langsomt blev afkølet fra 20 til 10°C.

Indløbskoncentrationen for ilt var konstant 10,7 mg/L svarende til ligevægt med atmosfærisk luft og MTBE koncentration var konstant ca. 10 mg/L. Flowhastigheden var konstant 7,8 mL/min svarende til en opholdstid i kolonnerne på ca. 1 time. Iltkoncentrationen i udløbet blev målt hver 5. minut.

Den anvendte metode kan selvsagt kun afsløre ændringer af kortidsvariationer i temperatur. Denne effekt forventes at være større en ved langtidsændringer, hvor det mikrobielle samfund i højere grad kan adaptere sig til de nye forhold.

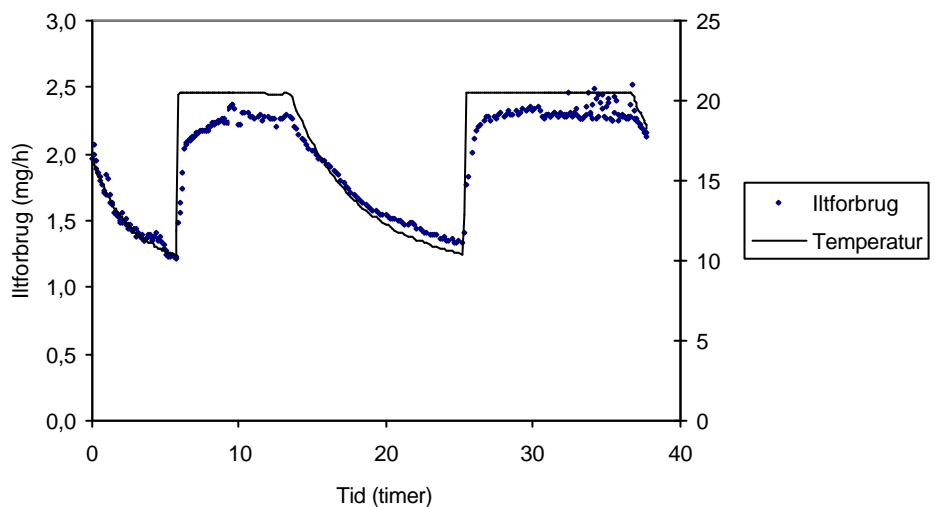
3.2.6.2 Resultater og diskussion

Iltkoncentrationen i udløbet fra kolonnerne øgedes når temperaturen faldt, fordi den mikrobielle omsætning faldt (se Figur 3.10).



Figur 3.10. Iltkoncentration og temperatur i udløbet fra kolonnerne som funktion af tiden.

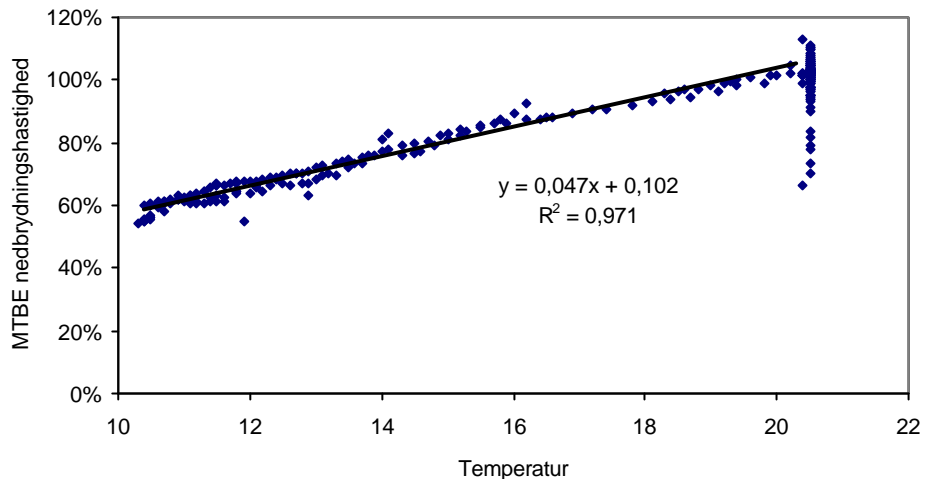
Iltforbruget for vand, der ikke var tilsat MTBE blev efterfølgende målt over kolonnerne. Dette iltforbrug skyldtes primært drikkevandets naturlige indhold af organisk stof, der var altså tale om et baggrundsiltforbrug. Forbruget udgjorde 0,3 mg/L og var upåvirket af et temperaturskift fra 10 til 20°C. Udfra Figur 3.10 og baggrundsiltforbruget kan MTBE omsættningens iltforbrug beregnes (se Figur 3.11).



Figur 3.11. Iltforbrug i kolonnerne og temperatur som funktion af tiden.

Det ses af figuren, at der er en tæt sammenhæng mellem temperaturen og iltforbruget. Det bemærkes at kolonnens respons i forbindelse med det hurtige temperaturskift fra 10 til 20°C er lidt forsinket. Dette skyldes formentlig, at det tager lidt tid før de biologiske processer tilpasses den højere temperatur.

Hvis der ses bort fra det forsinkede respons som følge af det hurtige temperaturskift er der en næsten lineær sammenhæng mellem kolonnens iltforbrug og temperaturen (se Figur 3.12).



Figur 3.12. Sammenhæng mellem temperatur og MTBE omsætningshastighed (normeret).

Sammenhængen mellem temperatur og MTBE omsætning i forhold til omsætningshastigheden ved 20°C kan beskrives med ligningen.

$$4,7 \times \text{Temperatur } (^{\circ}\text{C}) + 10 \text{ (\%)}$$

Det skal understreges at ligningen kun er gældende i temperaturintervallet 10-20°C.

Det betyder altså at MTBE omsætningen ved 10°C kun var 55% af omsætningen ved 20°C, mens omsætningen ved 15°C var 77% af omsætningen ved 20°C.

Da dansk grundvand normalt har en temperatur omkring 10°C kan en opvarmning af vandet betyde at et biologisk filter bliver væsentlig mere effektivt. Dette betyder i praksis at den samme rensning kan opnås med et mindre filter. Udgiften til opvarmningen skal selvfølgelig afvejes i forhold til de øgede anlægs- og driftsomkostningerne for et større filter.

Resultaterne i denne undersøgelse tyder på, at den fastsiddende kultur, der blev anvendt i dette forsøg var betydeligt mindre temperaturfølsom sammenlignet med den tidligere undersøgelse af den suspenderede US-kultur, hvor nedbrydningshastigheden faldt til 11% ved et temperaturfald på fra 10 til 20°C (se afsnit 2.2).

3.2.6.3 Konklusion

Temperaturen havde stor betydning for MTBE omsætningshastigheden. Omsætningshastigheden ved 10°C faldt således til 55% sammenlignet med omsætningshastigheden ved 20°C.

3.2.7 Effekt af driftsstop

Et driftsstop er i denne sammenhæng defineret som en afbrydelse af vandtilførslen til filtret, hvor filtret stadig er vandmættet. I biologiske filtre betyder et driftsstop at tilførslen af næringsstoffer standses, derfor kan et længerevarende driftsstop betyde, at mikroorganismene i filtret sulter og dør, hvilket igen betyder, at rensningseffektiviteten reduceres.

Formålet med dette forsøg var at undersøge betydningen af driftsstop for en fastsiddende MTBE nedbrydende kultur i en filterkolonne.

3.2.7.1 Metode

I forsøget blev MTBE omsætningen bestemt ved en løbende måling af iltkoncentrationen i udløbet fra kolonnerne. Indløbskoncentrationen for ilt var konstant 10,7 mg/L svarende til ligevægt med atmosfærisk luft og MTBE koncentration var konstant ca. 10 mg/L. I driftsperioderne var flowhastigheden 7,8 mL/min svarende til en opholdstid i kolonnerne på ca. 1 time. Under driftsstoppen blev flowet gennem kolonnerne standset.

Der blev gennemført to driftsstop på hhv. 26 og 14 timer (se Tabel 3.3).

Tabel 3.3. Effekt af driftsstop. Flow gennem kolonnerne under forsøget.

tid (t)	0-20	20-56	56-74	74-88	88-134
Flow (mL/min)	7,8	0	7,8	0	7,8

Iltkoncentrationen i udløbet blev målt hver 30. minut gennem de tre døgn forsøget varede.

3.2.7.2 Resultater og diskussion

Iltkoncentrationen i udløbet af kolonnerne steg som følge af de to driftsstop (se Tabel 3.4), hvilket skyldtes, at den biologiske aktivitet i kolonnerne faldt. I tabellen er kolonnernes samlede iltforbrug beregnet (udfra indløbskoncentration og flowhastigheden).

Tabel 3.4. Effekt af driftsstop. Iltforbrug.

	Start	Efter 1. driftsstop	Efter 2. driftsstop
Iltkoncentration (mg/L)	5,37	5,75	5,79
Iltforbrug (mg/t)	2,51	2,33	2,31

Effekten af det første driftsstop var væsentlig større end for det andet driftsstop, således faldt iltforbruget med 7% efter det første stop, mens iltforbruget kun faldt yderligere 1% efter det andet driftsstop.

Det lange driftsstop resulterede i, at iltkoncentrationen i kolonnen faldt til under 0,5 mg/L, mens iltkoncentrationen i kolonnen under det korte driftsstop faldt til ca. 2 mg/L. Det betød, at den biologiske aktivitet under det første driftsstop blev næsten fuldstændigt standset pga. mangel på ilt, mens der under det andet driftsstop både var MTBE og ilt i overskud, hvilket betød, at der var betydelig biologisk aktivitet i kolonnen under stoppet. Det er derfor ikke overraskende at effekten af det andet driftsstop er meget lille.

Effekten af det første driftsstop svarer til en henfaldskonstant på $0,06 \text{ d}^{-1}$, hvilket er en smule højere end værdier observeret for nitrificerende bakterier (Henze et al. 1997). Det skal imidlertid understreges, at bakterierne ikke har været sultet under hele driftstoppet, hvorfor værdien for den reelle henfaldskonstant formentlig er meget højere end bestemt i dette forsøg. Således viste forsøget, at effekten af et driftsstop på 14 timer var negligeabel, det kunne altså tyde på, at henfaldet primært er sket på de sidste 12 timer af driftstoppet, hvilket betyder, at henfaldskonstanten så er $0,14 \text{ d}^{-1}$. Dette er et meget højt henfald sammenlignet med den langsomme væksthastighed for mikroorganismene. Bestemmelsen af henfaldskonstanterne er behæftet med en del usikkerhed, men forsøget viser ikke desto mindre tydeligt, at man for så vidt muligt bør undgå længerevarende driftsstop.

3.2.7.3 Konklusion

Et 26 timers driftsstop resulterede i at den biologiske aktivitet i kolonnerne reduceredes med 7%. Det var imidlertid primært i de sidste 12 timer af driftsstoppet, hvor ilten var forsvundet fra vandet i filtret, at henfaldet formodes at finde sted. Det betød, at det biologiske henfald ud fra forsøget blev bestemt til ca. $0,14 \text{ d}^{-1}$.

3.2.8 Toksicitet

Mikrobiel nedbrydning af miljøfremmede stoffer kan i nogle tilfælde medføre at der dannes nedbrydningsprodukter (metabolitter), der er væsentlig mere toksiske en det oprindelige stof. Formålet med denne undersøgelse var at bestemme eventuelle toksiske effekter ved MTBE nedbrydningen.

3.2.8.1 Metode

I undersøgelsen af toksicitet blev en række forskellige prøver screenet for toksiske effekter vha. Microtox testen. I Microtox testen måles det toksiske respons som en reduktion i respirationen (og efterfølgende lysudsendelse) for den luminiserende bakterie *Vibrio fischeri*.

Der blev udtaget prøver fra såvel suspenderede batch kulturer samt i udløbet fra kolonneforsøgene. Prøverne blev udtaget fra 3 forskellige suspenderede batchkulturer efter de havde nedbrudt mindst 20 mg MTBE/L. Kolonnerne havde tilsvarende nedbrudt MTBE i en koncentration på ca. 2 mg/L.

3.2.8.2 Resultater og diskussion

Der kunne ikke konstateres toksiske effekter som følge af MTBE nedbrydningen, hverken i udløbet fra kolonner eller efter nedbrydning i suspenderede batch reaktorer. Der kunne ligeledes ikke konstateres toksicitet i en MTBE opløsning på 10 mg/L.

3.2.8.3 Konklusion

Der kunne ikke påvises toksiske effekter som følge af metabolitter dannet ved den biologiske nedbrydning af MTBE.

4 Pilotanlæg

4.1 Valg af anlægstype

Med udgangspunkt i de udførte forsøg blev to pilotanlæg til behandling af MTBE forurenede vand designet og konstrueret. Der er således tale om et biologisk filter og en sekvenserende batch reaktor (SBR). De to systemer er fundamentalt forskellige i deres opbygning og drift.

Det biologiske filter adskiller sig ikke meget fra almindelige vandværksfiltre, der også i nogen grad fungerer som biologiske filtre. Den vigtigste forskel er typisk at returskyllefrekvensen normalt er kraftigt nedsat i biologiske filtre. Returskylningerne medfører at mikroorganismene i nogen grad afrives fra filtermediet, hvilket betyder at filtrenes rensningseffektivitet kan være nedsat umiddelbart efter skylningen.

SBR har vist sig at være velegnede til spildevandsbehandling. Systemet består af en omrørt reaktor, hvor suspenderede mikroorganismer nedbryder forureningskomponenter. Når forureningskomponenter er fjernet, standses omrøringen, hvorefter mikroorganismene sedimenterer. Herefter dekanteres rensede vand fra reaktorer, der efterfølgende fyldes med nyt forurenede vand. Det betyder, at de aktive mikroorganismer i høj grad tilbageholdes i reaktoren.

I begge systemer gælder det om at opretholde en så høj koncentration af aktive mikroorganismer som muligt.

De vigtigste forskelle i de to anlægstyper er opsummeret i Tabel 4.1. Systemerne har hver deres fordele og ulemper. Det er lettere at opretholde en høj biomasse i SBR reaktorer, hvilket gør dem velegnede til at behandle vand med høje koncentrationer af kulstof. De biologiske filtre vil let tilstoppes, hvis den biologiske aktivitet bliver for stor eller, hvis vandets udfældning af jern eller mangan bliver for stor. De biologiske filtre er især velegnede til at behandle lave koncentrationer af kulstof, idet man i mindre grad risikerer udvaskning af biomassen, hvilket i høj grad kan være et problem i SBR systemet.

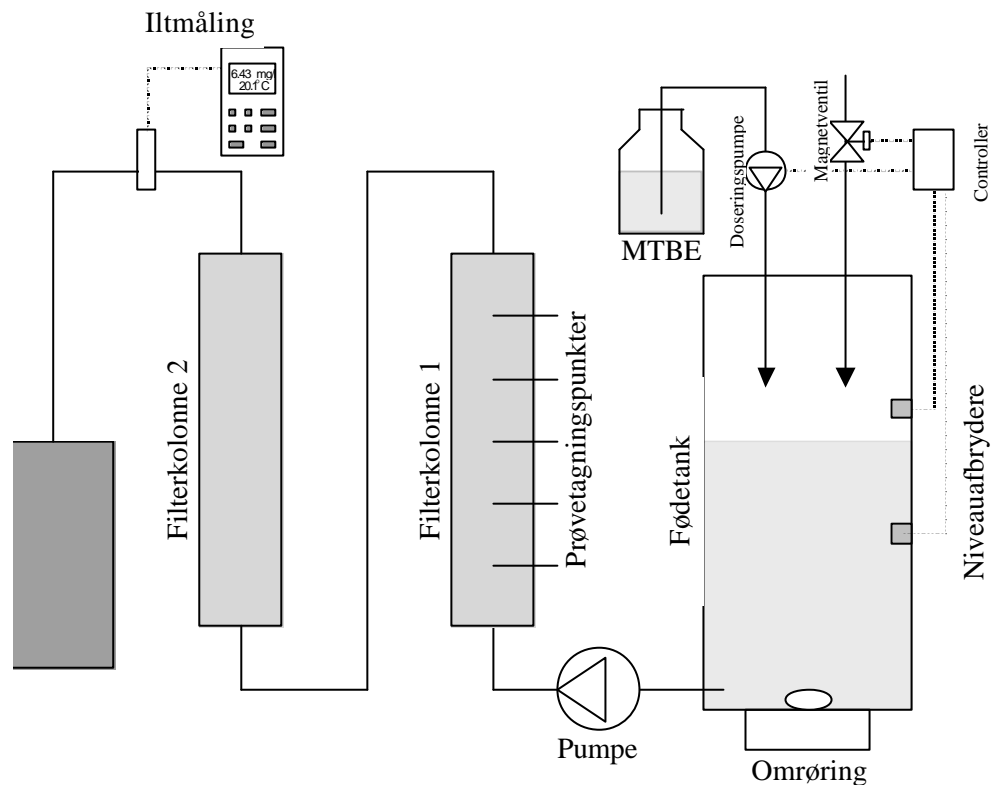
Tabel 4.1. Væsentligste forskelle på biologiske filtre og SBR.

SBR	Biologisk filter
Suspenderede mikroorganismer	Fasthæftede mikroorganismer
Opblandet reaktor	Direkte gennemstrømning
Høj biomasse kan opretholdes	Tilstopninger ved høj belastning af organiske stof
Simultan jernfældning	Risiko for tilstopning som følge af jernudfældninger
Iltindholdet kan let styres under processen	Biomassen udnyttes ikke altid fuldt ud pga. diffusionsbegrænsninger af f.eks. ilt
Risiko for udvaskning af biomasse ved lav belastning	Robust overfor flow og koncentrationsvariationer
Kontrol og vedligeholdelseskrevende	Normalt ikke særlig vedligeholdelseskrevende
	Lave driftsomkostninger

4.2 Pilotfilter

4.2.1 Design og konstruktion af pilotfilter

Pilotfilteret blev konstrueret som to upflow kolonner i serie forbundet til en fødetank (se Figur 4.1). Kolonnerne fungerede som lukkede trykfilter indeholdende ekspanderet ler (Filtralite, Optiroc). Der blev anvendt lukkede filtre for at minimere strippingen af MTBE fra anlægget, og dermed reducere lugtgenerne fra anlægget. Koncentrationen af ilt i udløbet blev målt kontinuerligt med en iltelektrode (CellOx 325, WTW) monteret in-line i udløbet fra filterne. Filterhastigheden blev styret af en stempel-pumpe monteret i indløbet (FMI QD-RH1, Mikrolab Aarhus). Udløbet fra filterne var tilsluttet et aktiv kul filter (AC filter) for at fjerne eventuelt overskydende MTBE fra vandet inden det blev udledt til kloak.



Figur 4.1. Principskitse pilotfilteret.

Som filtermateriale blev der anvendt ekspanderet ler, som har en meget porøs struktur (Filtralite MC, Optiroc). Porøse filtermaterialer anses generelt for at være mere velegnede til biologiske filtre end de traditionelle sandfiltre, fordi de har et stort overfladeareal pr. volumenenhed, hvilket giver mikroorganismene gode muligheder for at fæstne sig. Det store overfladeareal betyder, at mikroorganismene ikke danner tykke biofilm, hvor transporten af substrat gennem biofilm kan begrænse den mikrobielle aktivitet. Den bedre vedhæftning betyder desuden, at tabet af biomasse under returskylninger begrænses samtidig med, at bakterierne er bedre beskyttet mod protozoers græsning.

Tabel 4.2. Pilotfilter specifikationer

Parameter	Værdi
Materiale	Rustfrit stål
Samlet højde	60 cm
Diameter	10 cm
Filterareal	78,5 cm ²
Kolonnevolumen	4,7 L
Filtermateriale	Filtralite MC
Kornstørrelse	1,5-2,5 mm
Effektiv partikelstørrelse	1,7 mm
Bulk densitet (tør)	550 kg/m ³
Filter porøsitet	58%
Partikel densitet (tør)	1300 kg/m ³
Partikel porøsitet	52%
Pumpekapacitet	1-10 L/t
Maksimalt tryk	2 bar
Opholdstid	0,3-3 timer
Filterhastighed	0,5-5 m/t
Maksimal vandmængde	240 L/døgn

Der var installeret en række prøvetagningsporte ned gennem filtret svarende til følgende dybder: Indløb, 5 cm, 10 cm, 15 cm, 25 cm, 30 cm og udløb.

4.2.2 Design og konstruktion af fødebeholder

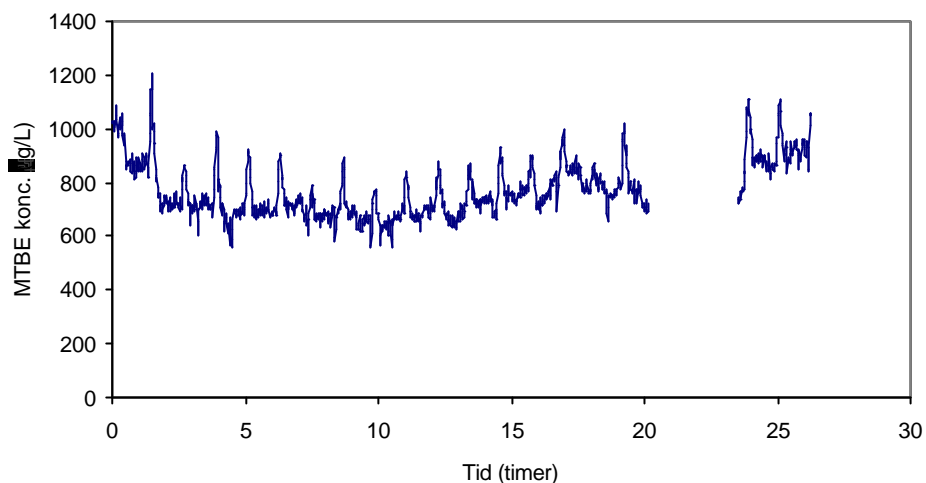
Filtret blev fødet med et konstant flow af MTBE forurenede drikkevand svarende til en koncentration på ca. 1 mg/L. Denne koncentration var valgt for at sikre, at der altid ville være ilt tilstede i filtret. For at sikre en driftssikker konstant tilførsel af vand til filtret blev der anvendt et automatisk fyldningssystem i fødebeholderen. To niveaufbrydere, der via en kontrolboks styrede en magnetventil og en doseringspumpe, blev installeret i en 50L ståltank. Tanken kunne således fyldes med drikkevand fra ledningsnettet vha. magnetventilen, hvorefter doseringspumpen (FMI QG50 RH01, Mikrolab) aktiveredes i en fastlagt tidsperiode (2 min), hvorved 10 mL MTBE stamopløsning (1,5 g/L) blev tilsat tanken. Udover MTBE indeholdt stamopløsningen 0,3 g/L PO₄³⁻ for at sikre at den biologiske vækst ikke ville blive begrænset af fosfat.

Fødebeholderen blev drevet efter en fast fyldning/tømnings sekvens som vist i Tabel 4.3.

Tabel 4.3. Drift af fødebeholder.

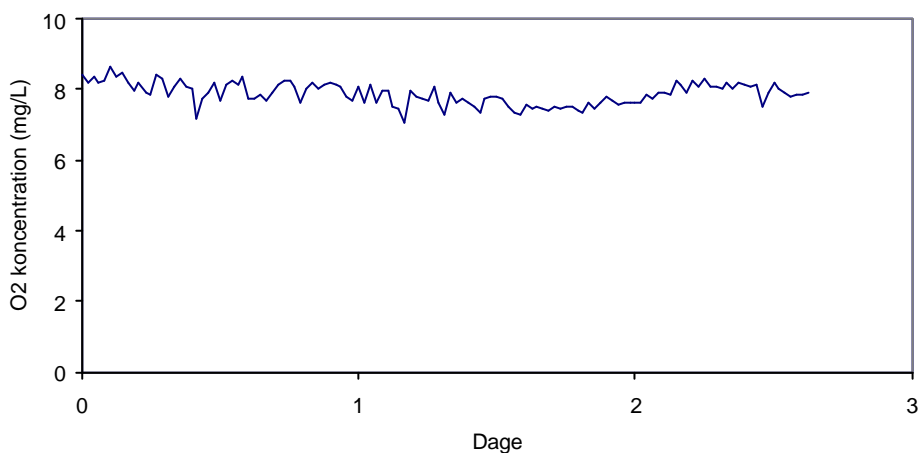
	Fyldning			Tømning		
	Start	Under	Stop	Start	Under	Stop
Niveaufbryder 1 (til= lavt niveau)	Til	Fra	Fra	Fra	Fra	Til
Niveaufbryder 2 (til= højt niveau)	Fra	Fra	Til	Til	Fra	Fra
Magnetventil	Til	Til	Fra	Fra	Fra	Fra
Doseringspumpe	Fra	Fra	Til(5 min)	Fra	Fra	Fra

MTBE koncentrationen i tanken var ca. 1 mg/L dog med nogle variationer som følge af den sekventielle opfyldning. Figur 4.2 viser et eksempel på variationen i fødebeholderens MTBE koncentration over et døgn.



Figur 4.2. Eksempel på variation i MTBE koncentrationen i fødebeholderen.

I fødebeholderen var vandet i kontakt med atmosfærisk luft, hvilket betød at der foregik en mindre iltning af vandet. Denne iltning gav anledning til små variationer i fødevandets iltkoncentration i forbindelse med fyldningen af fødebeholderen. Fødetanken var under konstant omrøring for at modvirke koncentrationsgradienter i forbindelse med MTBE dosering og iltningen fra den frie overflade. Variationen i indløbets iltkoncentration blev målt ved flere lejligheder og et eksempel er vist i Figur 4.3. Indløbskoncentration blev således bestemt til $7,8 \pm 0,3$ mg/L. De lave iltkoncentrationer optræder umiddelbart efter en fyldning af tanken.



Figur 4.3. Eksempel på variation i iltkoncentrationen i fødebeholder.

For hurtigere at etablere en MTBE nedbrydende biomasse blev filtret podet med sand fra en eksisterende kolonne. Sandet blev blandet med filtermateriale i forholdet 1:9.

4.2.3 Tracerforsøg i pilotkolonne

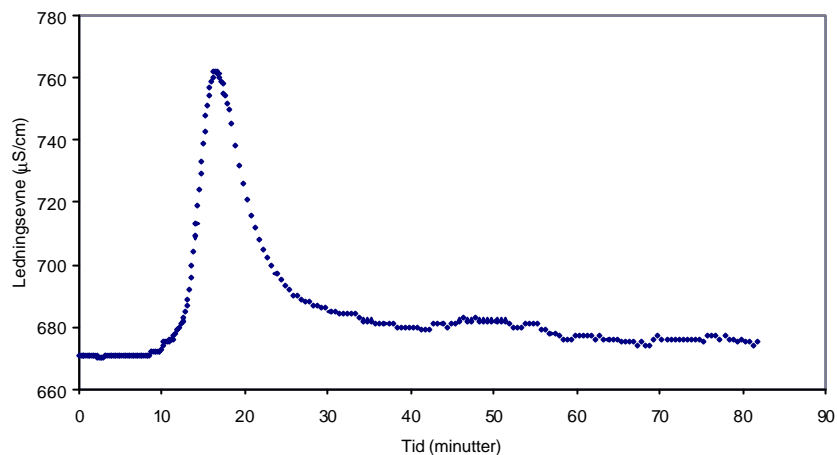
I lighed med kolonneforsøgene blev der udført tracerforsøg med henblik på at fastlægge hydraulikken. Forsøgene blev udført ved pulstilsætning af en konservativ tracer til pilotkolonnerne.

4.2.3.1 Metode

Kolonernes normale flow på 7,6 L/t blev opretholdt under forsøget. Ved forsøgets start blev der over ca. 30 sekunder tilført 94 mL traceropløsning. Traceropløsningen bestod af NaCl opløsning og havde en ledningsevne på 1811 $\mu\text{S}/\text{cm}$ svarende til en koncentration på 0,93 g NaCl/L. I forsøget blev ledningsevnen målt med elektrode (Tetracon 325, WTW).

4.2.3.2 Resultater og diskussion

Figur 4.4 viser udviklingen i ledningsevnen i udløbet som funktion af tiden.



Figur 4.4. Tracerforsøg i pil otfilter.

Værdierne i Tabel 4.4 er beregnet på baggrund af tracerforsøget. Som det ses af tabellen er genfindingen af traceren kun 86%. Dette skyldes formentlig, at en betydelig del af traceren er diffunderet ind i filtermaterialets porestruktur, hvorfra den langsomt afgives. Dette kan også ses af figuren, idet baggrundsniveauet for ledningsevnen er en smule forhøjet efter, at traceren har passeret filtret.

Tabel 4.4. Resultat af tracerforsøg i pil otfilter.

Parameter	Værdi
Genfindingsgrad for tracer	86%
Opholdstid	25,3 min
Aktivt volumen	3198 mL
Effektiv porøsitet	68%

Filtermaterialets porøsitet var fra leverandøren opgivet til 58%, hvilket stemmer godt overens med den målte porøsitet på 68%. Forskellen i værdierne skyldes, at filtermaterialet i kolonnerne havde "sat sig", hvilket resulterede i, at der over filtrene var et mindre vandvolumen uden filtermateriale.

4.2.4 Nedbrydningshastighed

Den samlede nedbrydning i et filter afhænger af belastningen, hvis nedbrydningen finder sted efter en 1. ordens kinetik, hvilket er tilfældet ved lav belastning. Hvis nedbrydningen finder sted efter en 0. ordens kinetik (ved høj belastning) er den samlede nedbrydning uafhængig af belastningen (se bilag K).

Når der er tale om kortvarige ændringer forventes filtrets rensningseffektivitet i høj grad at afhænge af belastningen. Ved længerevarende ændringer forventes biomassen at adapteres til de nye forhold.

I dette forsøg blev belastningen af pilotkolonnen varieret med henblik på at kvantificere den samlede omsætning.

4.2.4.1 Metode

Forsøget blev igangsat efter en indkøringsperiode på 1½ måned, hvor biomassen i filtret blev etableret. Filtret blev fødet med en konstant koncentration af MTBE og ilt. Fødeflowet blev herefter stepvist reduceret gennem forsøget. Forsøget blev udført ved en temperatur på $16\pm 1^\circ\text{C}$. Der blev løbende taget prøver fra filteret ind- og udløb.

4.2.4.2 Resultater og diskussion

Tabel 4.5 viser resultatet af forsøget.

Tabel 4.5. Varierende belastning af MTBE nedbrydende filterkolonne

Flow (L/time)	Opholdstid (timer)	Indløb (mg/L)	Udløb (mg/L)	Samlet nedbrydning (mg/time)	Filtreeffektivitet (%)
17,3	0,18	2,95	2,28	11,6	23
12,6	0,25	2,65	1,72	11,8	35
10,4	0,31	2,38	1,41	10,2	41
8,6	0,37	2,33	1,13	10,4	51
6,5	0,49	2,45	0,66	11,6	73
4,7	0,68	2,26	0,15	9,9	93

Det ses af tabellen, at filtreffektiviteten som forventet stiger når flowet reduceres (og opholdstiden dermed øges). Den højeste filtreffektivitet på 93% blev opnået ved en opholdstid i filtret på 1,7 time (svarende til en filterhastighed på 0,6 m/time). Det bemærkes samtidig, at den samlede nedbrydning i kolonnen er konstant, hvilket betyder at kolonnen er fuldt effektiv (0. ordens kinetik).

Den specifikke omsætningshastighed for filtret udgør 2,3 mg/L/time (regnet som gennemsnit af målingerne for de 6 flow).

Det er muligt at opnå lavere udløbskoncentrationer fra kolonnen ved at øge opholdstiden yderligere. Når udløbskoncentrationen nærmer sig halvmætningskonstanten for den biologiske nedbrydning betyder det, at kolonnen ikke længere er fuldt aktiv, hvorfor den samlede nedbrydning reduceres.

4.3 SBR system

4.3.1 Design og konstruktion af SBR reaktor

Den sekvenserende batch reaktor bestod af en 10 L glastank, med en overflade på 380 cm^2 (se Figur 4.5).

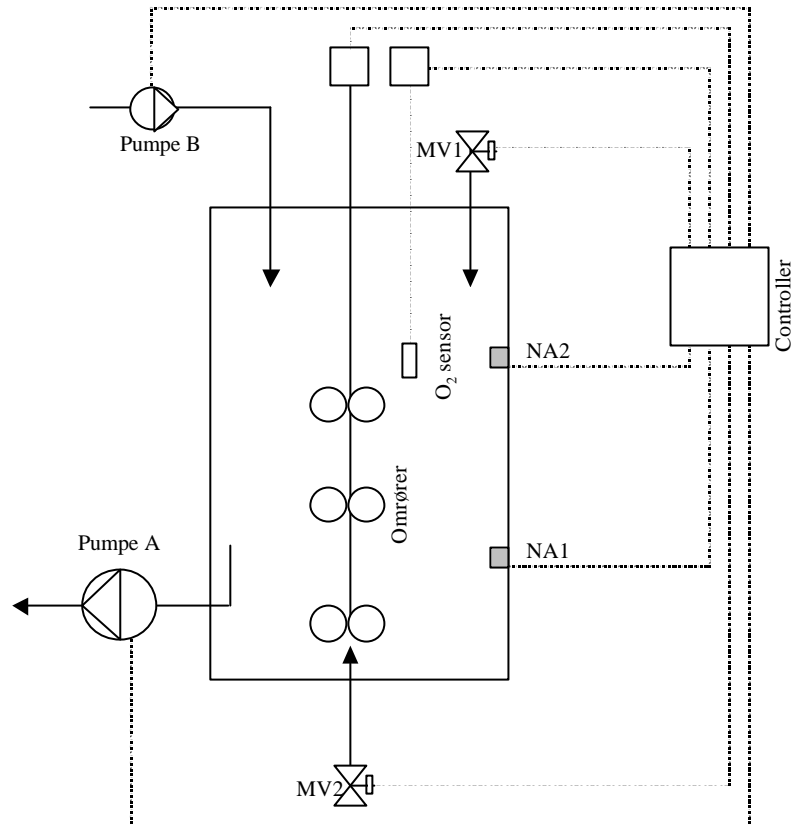


Figur 4.5. Sekvenserende batch reaktor (SBR).

Reaktoren gennemløb en fast sekvens bestående af 5 faser:

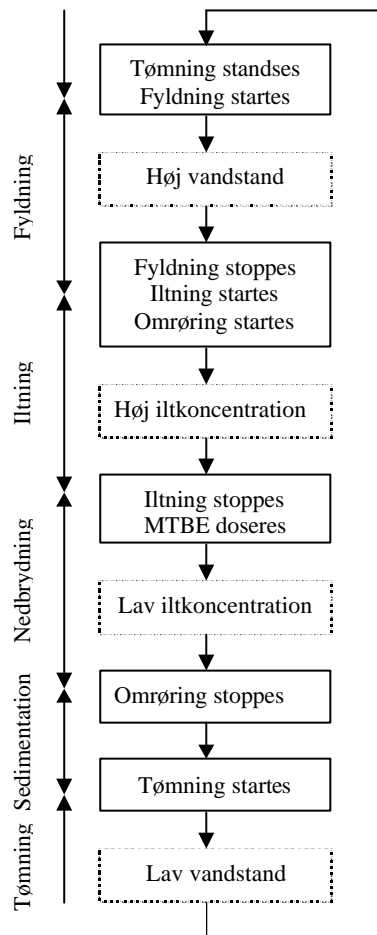
1. Fyldning
2. Iltning
3. Nedbrydning af MTBE
4. Sedimentation
5. Tømning

En skitse af reaktoren er vist i Figur 4.6.



Figur 4.6. Skitse af sekvenserende batch reaktor (SBR).

Fyldningen af reaktoren blev foretaget ved åbning af en magnetventil tilsluttet en vandhane (MV1). Herefter blev vandet i reaktoren tilsat ren ilt ved åbning af en anden magnetventil tilsluttet en gasflaske (MV2). Trykket i iltningssystemet var maksimalt 1 bar, hvilket reguleredes af to trykreduktionsventiler i serie. Efter iltningen, blev omrøringen af reaktoren startet samtidig med at MTBE blev doseret til reaktoren med en pumpe (pumpe B). Herefter startede nedbrydningsfasen, hvor MTBE blev omsat i reaktoren, hvilket resulterede i et iltforbrug. Når iltindholdet i reaktoren var faldet til et på forhånd fastsat niveau blev omrøringen standset, hvorved en del af reaktorens biomasse sedimenteredes. Afslutningsvis blev en del af vandet fra reaktoren dekanteret fra med en pumpe (pumpe A) (se Figur 4.7).



Figur 4.7. SBR sekvenser.

Sekvensstyringen af de 5 enheder (2 magnetventiler, 2 pumper og en omrører) blev foretaget af en elektrisk styreenhed ud fra signalerne fra 3 sensorer (to niveuafbrydere og en iltelektrode). Sensorsignalerne kunne producere følgende fire alarmer:

- Niveau alarm 1 (NA1): Lav vandstand i reaktor
- Niveau alarm 2 (NA2): Høj vandstand i reaktor
- Iltalarm 1 (IA1): Lav iltkoncentration i reaktor
- Iltalarm 2 (IA2): Høj iltkoncentration i reaktor

Styreenheden blev konstrueret ud fra en række logiske kredse. Et diagram over det elektriske system samt en komplet oversigt over de logiske kredses tilstande kan findes i bilag I.

4.3.2 Nedbrydningsforsøg

I forbindelse med opstarten af SBR systemet, krævede styringssystemet at iltforbruget ved MTBE nedbrydningen oversteg ilttilførslen ved reaktorens frie overflade, da iltelektroden skulle registrere et fald i iltkoncentration. Det er derfor kritisk for processen, at biomasse overstiger en vis størrelse.

4.3.2.1 Metode

Reaktoren blev podet med biomasse (kombination af D og DK kultur) fra en række forskellige batch reaktorer for at tilføre så meget biomasse som muligt.

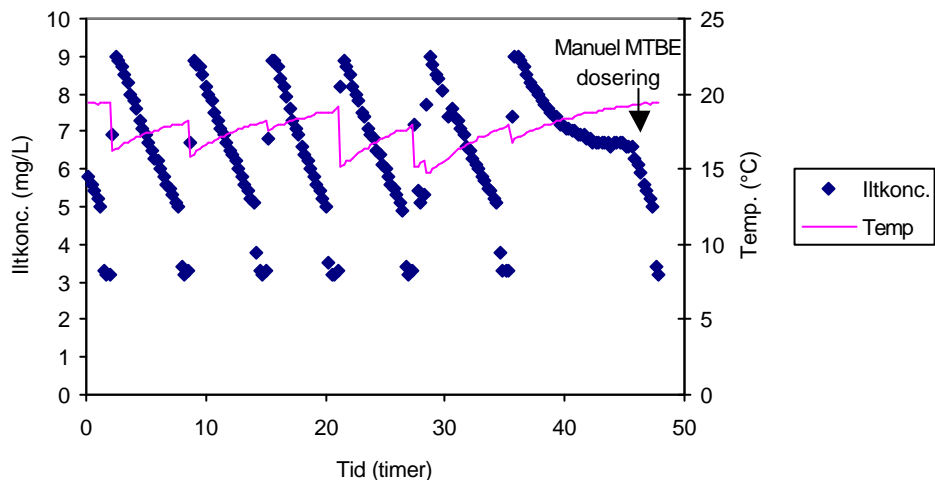
Reaktoren blev indledningsvis opereret under følgende driftsforhold:

- Den maksimale vandstand i beholderen (NA2) var 10 L
- Den minimale vandstand i beholderen (NA1) var 2 L
- Den maksimale iltkoncentration (efter iltningen) (IA2) var 9 mg/L
- Den minimale iltkoncentration (efter nedbrydningsfasen) (IA1) var 5 mg/L
- Sedimentationstiden (efter nedbrydningsfasen) var 30 minutter
- Dosering af ca. 100 mg MTBE pr. sekvens svarende til en koncentration på 10 mg/L.

Det betød altså, at der var 4 mg/L ilt til rådighed for de biologiske processer i hver sekvens (svarende til at reaktoren nedbrød ca. 1,7 mg MTBE/L/sekvens).

4.3.2.2 Resultater og diskussion

Data fra iltelektroden blev opsamlet hver 15. minut efter opstarten. Figur 4.8 viser iltkoncentrationen i reaktoren gennem 7 sekvenser. De lave værdier for iltmålingen (koncentration <5 mg/L) skyldes at omrøringen i reaktoren på dette tidspunkt i sekvensen er standset (sedimentationsfasen), hvorfor iltelektroden giver et kunstigt lavt signal pga. af dens eget iltforbrug. Temperaturvariationerne i reaktoren skyldtes, at fødevandets temperatur var omkring 15°C, mens temperaturen i rummet med reaktoren var 20°C.



Figur 4.8. Iltkoncentration i SBR system (80% vandudskiftning).

Ved afslutningen af forløbet standsede MTBE nedbrydningen i reaktoren. Årsagen til at processen standsede var, at MTBE doseringsenheden svigtede, hvilket betød at MTBE blev opbrugt i reaktoren. Da der efterfølgende manuelt blev tilsat MTBE til reaktoren fortsatte de biologiske processer (se Figur 4.8). Der blev i løbet af perioden udført enkelte målinger af MTBE koncentrationen for at sikre at nedbrydningen svarede til det observerede iltforbrug.

Udfra figuren kan iltforbrugshastigheden bestemmes for den enkelte sekvens (se Tabel 4.6) .

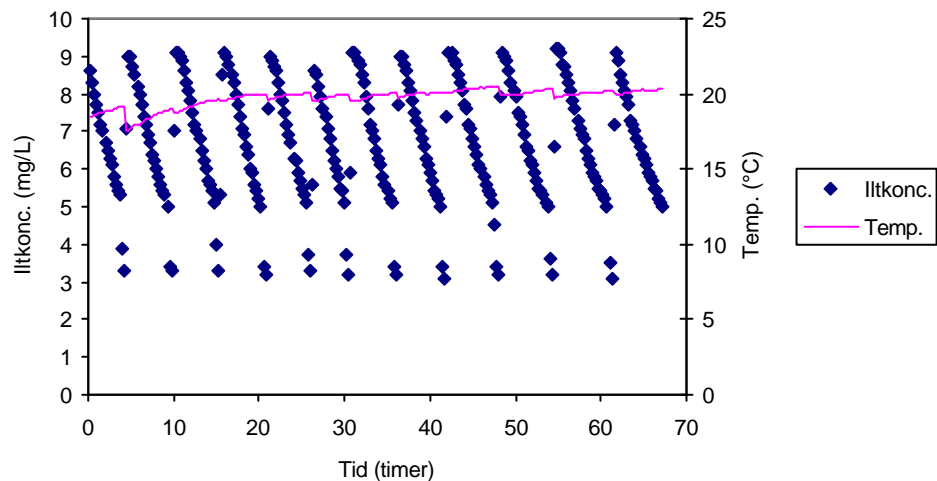
Tabel 4.6. SBR iltforbrugshastigheder (80% vandudskiftning).

Sekvens	Temperatur (°C)*	Iltforbrugsrate (mg/L/t)
1.	19,4	0,80
2.	17,3	0,80
3.	17,2	0,80
4.	18,4	0,93
5.	16,6	0,79
6.	16,5	0,68
7.	Sekvensen blev ikke fuldført	

*Middeltemperatur for sekvensen

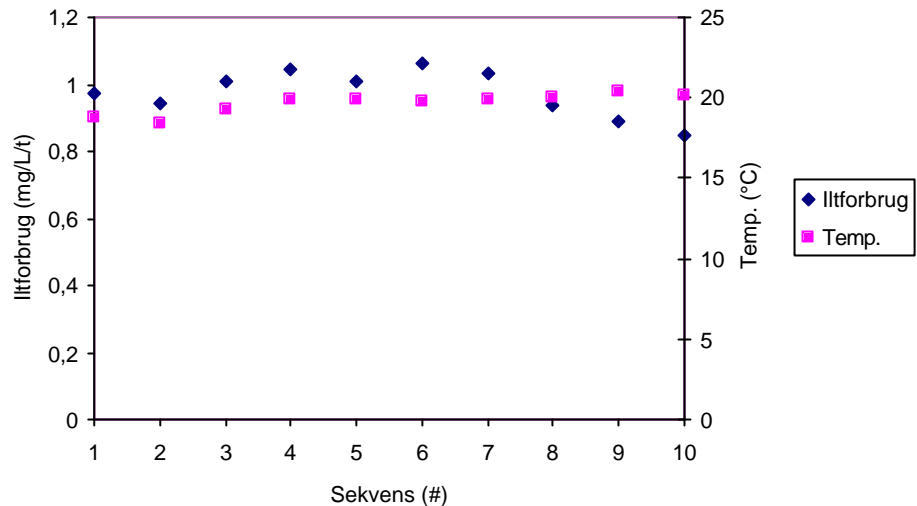
Det ses, at iltforbrugshastigheden varierer mellem 0,68 mg/L/t og 0,93 mg/L/t forskellene skyldes formentlig, at temperaturen i reaktoren varierede i mellem de forskellige sekvenser. Det bemærkes, at iltforbrugshastigheden i 4 sekvens var væsentlig højere (16%) sammenlignet med 1. sekvens på trods af at temperaturen er lavere, dette indikerer, at der sker en biomasse opbygning i rektoren på trods af at 80% af vandet i reaktoren udskiftes mellem hver sekvens. Biomassens sedimentations egenskaber var altså gode nok til, at slamseparationen kunne foregå som en simpel sedimentation uden væsentligt tab af biomasse.

For at øge biomasse opbygningen i reaktoren blev systemet efterfølgende drevet med en 20% udskiftning af vandet mellem hver sekvens (de øvrige driftsforhold var uændrede). Figur 2.1 viser iltkoncentrationen i SBR reaktoren.



Figur 4.9. Iltkoncentration i SBR system (20% vandudskiftning).

Systemet gennemløb 12 sekvenser over tre dage. Temperaturen var væsentligt mere stabil i forsøgsperioden, da systemet kun blev tilført 20% frisk vand pr. sekvens. Iltforbrugshastigheden for de enkelte sekvenser er vist i Figur 4.10.



Figur 4.10. SBR iltforbrugshastighed (20% vandudskiftning).

Som det ses af figuren var iltforbrugshastigheden stigende indtil 6. sekvens, herefter var hastigheden faldende. Stigningen i iltforbrugshastigheden skyldes givetvis biomasseopbygning i reaktoren, mens det er mere uklart, hvad der forårsager den faldende hastighed, men fænomenet er tydeligvis knyttet til den ringe vandudskiftning i reaktoren. Der synes at være to mulige forklaringer, enten a) ophobes der stoffer, der hæmmer MTBE nedbrydningen (f.eks. metabolitter), eller b) næringsstoffer opbruges, der fremmer MTBE nedbrydningen. Det er ikke muligt på baggrund af de nuværende data at fastlægge den egentlige årsag til den faldende aktivitet.

Den maksimale nedbrydningshastighed, der blev opnået i SBR systemet var 1,1 mg O₂/L/time, hvilket svarer til nedbrydning af 0,5 mg MTBE/L/time. SBR reaktoren havde altså en væsentlig lavere nedbrydningshastighed end i pilotfiltret, hvor der blev målt en nedbrydning på 2,3 mg/L/time (se afsnit 4.2.4.2). Dette resultat er imidlertid ikke overraskende, da biomassen i pilotfiltret var opformeret over 1½ måned, mens SBR systemet kun havde været i drift i under 2 uger.

SBR systemets effektivitet kan forbedres med en række driftsoptimeringer, således kan slamseparationen forbedres ved at etablere en simpel filtrering af udløbet. Derudover vil det formentlig være hensigtsmæssigt at øge start iltkoncentrationen i systemet, således at biomasseproduktionen for den enkelte batch bliver større, samme effekt kan opnås, hvis der anvendes flere iltningsskvenser i træk. Styringsenheden i et egentligt renseanlæg bør ikke som her anvende en given iltkoncentration som tærskelværdi for afslutningen af batchsekvensen. I stedet bør systemet løbende beregne iltforbrugshastigheden, og anvende denne som tærskelværdi. Det betyder altså, at en ny batchsekvens først startes, når iltforbruget falder (fordi MTBE koncentrationen er faldet til et lavt niveau).

4.4 Diskussion og konklusion

To forskellige anlægstyper blev afprøvet i pilotskala, nemlig et biologisk filter og en sekvenserende batch reaktor (SBR). Begge systemer viste sig at være egnede til rensning af MTBE forurenet vand.

Der blev ikke i løbet af forsøgsperioden konstateret øget tryktab over det biologiske filter som følge af mikrobiel clogging.

I SBR systemet viste det sig at en simpel bundfældning var tilstrækkelig effektiv til at bevare biomassen i reaktoren, det var således ikke nødvendigt at indføre en mere avanceret slamseparation (f.eks. ultrafiltrering).

Den højeste volumetriske nedbrydningshastighed for det biologiske filter var 2,3 mg MTBE/L/time, mens den maksimale hastighed for SBR systemet kun var 0,5 mg MTBE/L/time. SBR reaktoren havde imidlertid kun været i drift i en kortere periode, hvorfor det må forventes, at der med tiden kan opnås betydelig højere hastigheder.

Der blev ud fra projektets resultater udført nogle overslagsberegninger for reaktorvolumen for et hypotetisk fuld-skala anlæg baseret på hhv. biologiske filtre og SBR. Overslagsberegninger kan findes i Bilag L.

5 Konklusion

Undersøgelserne har vist at MTBE er bionedbrydeligt under aerobe forhold, hvor MTBE fungerer som primært substrat.

Tre forskellige MTBE nedbrydende bakteriekulturer fra henholdsvis Danmark, Tyskland og USA har været anvendt i projektet. Den amerikanske kultur viste sig ikke at være velegnet til MTBE nedbrydning i dansk grundvand, idet den mikrobielle aktivitet var kraftigt reduceret ved lave temperaturer (8°C).

Den danske og den tyske kultur stammede begge fra miljøer med lav temperatur (omkring 10°C), hvorfor disse kulturer var mere relevante for danske forhold. Den tyske kultur viste sig imidlertid at være lettest at dyrke i laboratoriet, og projektets undersøgelser omhandler derfor primært denne kultur.

Forsøgene viste, at MTBE nedbrydningen kan foregå ved grundvandstemperatur (10°C), om end nedbrydningshastigheden var væsentlig lavere ved 10°C end ved 20°C. I kolonneforsøg udgjorde nedbrydningen ved 10°C kun 57% af nedbrydningen ved 20°C.

MTBE kunne nedbrydes fra høje koncentrationer (mg/L) til få µg/L i batchforsøg. Nedbrydningskinetikken blev bestemt for en suspenderet MTBE nedbrydende kultur (D-kultur) vha. tilsætning af radioaktivt mærket MTBE. Udfra en modellering af resultaterne kunne den MTBE nedbrydende biomasses størrelse, væksthastighed, udbyttekonstant og halvmætningskonstant bestemmes. Halvmætningskonstanten for den suspenderede kultur blev bestemt til 63 µg/L, hvilket betyder, at nedbrydningen er effektiv selv ved koncentrationer under 100 µg/L. Væksthastigheden blev bestemt til 0,26 d⁻¹, hvilket er lavt sammenlignet med andre heterotrofe mikroorganismer. Den lave væksthastighed skyldtes formentlig en lav udbyttekonstant, således blev kun 10% af den omsatte kulstof omdannet til biomasse.

Afhængigt af hvilken kultur, der anvendes, dannes der under nedbrydningen af MTBE TBA i små koncentrationer. TBA er tilsyneladende letnedbrydeligt for mikroorganismene, da der ikke er blevet observeret en væsentlig ophobning i batchforsøgene.

I modsætning til alle tidligere erfaringer med mikrobiologisk nedbrydning af benzinkomponenter (BTEX) sker der i bedste fald kun en langsom udvikling i nedbrydningsevnen over for MTBE. Det kan delvis henføres til de MTBE nedbrydende kulturers meget lave væksthastighed og lave udbyttekonstant. Der kan evt. også være tale om, at én eller flere vækstfaktorer, der er essentielle for de MTBE-nedbrydende bakteriers vækst, har været tilstede i utilstrækkeligt omfang.

Der har været udført forsøg med henblik på identifikation af essentielle vækstfaktorer. Herunder er det konstateret, at ammonium ikke har nogen speciel stimulerende virkning. Det betyder samtidigt, at bionedbrydningen af MTBE ikke skyldes cometabolisk nedbrydning som følge af nitrifikation.

Der blev opstillet et sandfilter kolonneforsøg i projektet. Undersøgelse af kolonnernes omsætningshastighed viste at nedbrydningshastigheden voksede eksponentielt som funktion af tiden svarende til den mikrobielle væksthastighed. Væksten af de fastsiddende mikroorganismer i kolonnen blev bestemt til $0,034 \text{ d}^{-1}$, hvilket var væsentlig lavere en væksthastigheden af de suspenderede mikroorganismer. Den lave nettovæksthastighed kan skyldes udvaskning af biomasse fra kolonnen.

Forsøg viste, at halvmætningskonstanten for de fastsiddende MTBE nedbrydende mikroorganismer var omkring $150 \mu\text{g MTBE/L}$, hvilket var højere end for suspenderede mikroorganismer. Mens halvmætningskonstanten for ilt var mindre end $1 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

Der blev ikke konstateret toksicitet med Microtox test i vandet fra batchforsøg efter fuldstændig nedbrydning af mere end 20 mg/L MTBE . Der kunne ligeledes ikke konstateres toksicitet i udløbene fra kolonneforsøgene med denne metode.

Driftsstop viste sig at kunne medføre en væsentlig reduktion i biomasseaktiviteten, hvorfor disse så vidt muligt bør undgås.

To forskellige anlægstyper blev afprøvet i pilotskala, nemlig et biologisk filter og en sekvenserende batch reaktor (SBR). Begge systemer viste sig at være egnede til rensning af MTBE forurenede vand. Den maksimale nedbrydningshastighed for det biologiske filter var $2,3 \text{ mg/L/time}$, mens nedbrydningen i SBR systemet var $0,5 \text{ mg/L/time}$. Højere omsætningsrater kan formentlig opnås, dette gælder især SBR systemet, der kun havde været i drift i en kort periode.

Referencer

- Deeb, R. A., Hu, H., Hanson, J., Scow, K. M. and Alvarez-Cohen, L. (2001)
Substrate Interactions in BTEX and MTBE Mixtures by an MTBE-degrading Isolate
Environmental Science and Technology, Vol. 35, pp. 312-317
- Eweis, J. B., Chang, D. P. Y. & Schroeder, E. D. (1997)
Meeting the Challenge of MTBE Biodegradation
For Presentation at the Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition, June 8-13, 1997, Toronto, Ontario, Canada
- Fortin, N. Y., Morales, M., Nakagawa, Y., Focht, D. D. and Deshusses, M. A. (2000)
Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) Degradation by a Process Microbial Consortium
Department of Chemical and Environmental Engineering, University of California
- Hanson, J. R., Ackerman, C. E. & Scow, K. M. (1999)
Biodegradation of Methyl tert-Butyl Ether by a Bacterial Pure Culture
Applied and Environmental Microbiology, Nov. 1999, pp. 4788-4792
- Henze, M.; Harremoës, P. la Cour Jansen, J.; Arvin, E. (1997)
Wastewater Treatment.
Springer Verlag
- Lindberg, E. (2002)
Biodegradation of Methyl tert-Betyl Ether in Batch Assays
Eksamensprojekt M&R DTU
- Miljø- & Energiministeriet (2001)
Bekendtgørelse om drikkevandskvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg
Bekendtgørelse nr. 871 af 21. september 2001
- Miljøstyrelsen (2001)
Opdatering af rapporten "Afværgeteknikker for MTBE-forurenede grundvand
Rapport Nr. 614. Teknologiuudviklingsprogrammet for Jord- og Grundvandsforurening.
- Miljøstyrelsen (2001)
MTBE-nedbrydning i grundvand vha. alkanoxiderende mikroorganismer
Rapport Nr. 613. Teknologiuudviklingsprogrammet for Jord- og Grundvandsforurening.
- Miljøstyrelsen (1998)

Handlingsplan for MTBE
Juni 1998, Miljøstyrelsen

Munch, S. K. (2001)
Til orientering, Hvor ofte findes MTBE og I hvilke niveauer ? – en opsamling af resultater fra Fyns Amt
ATV Møde, Vintermøde om grundvandsforurening, Vingsted centret, 6. – 7. marts, 2001

Nielsen, L. K. & Petersen, A. G. (2001)
Removal of MTBE in a Danish Waterworks – with emphasis on the biological degradation of MTBE in the sand filter
M&R, Danmarks Tekniske Universitet, Eksamensprojekt

Ransborg, P. (2000)
Biologisk luftrensning for Methyl tert.-butyl ether
M&R, Danmarks Tekniske Universitet, Eksamensprojekt

Reichert, P. (1994)
AQUASIM -- a tool for simulation and data analysis of aquatic systems.
Water Science and Technology **30** (2), 21-30.

Schroeder, E. D., Scow, K. M., Converse, B. M., Scarano, J., Watanabe, N. & Romstad, K. (2000)
Experience with Laboratory and Field-scale Ex situ Biodegradation of MTBE
<http://tsrtp.ucdavis.edu/mtbe/ExtAbstr.htm>

Beskrivelse af de MTBE nedbrydende kulturer

US-kulturen

US-kulturen er isoleret fra et kompost biofilter, hvor biologisk nedbrydning af MTBE var observeret. Kompost biofilteret er en del af Los Angeles County Joint Water Pollution Control Plant. Der er udført mange studier af den MTBE-nedbrydende kultur, blandt andet på University of Davis, Californien. Disse studier ligger til grund for de nedenstående oplysninger om kulturen.

- pH optimum for kulturen er fundet til pH 6,5 – 7,5 (Ransborg, 2000)
- Eweis et al. (1997) har isoleret en uniflaggel stav bakterie fra kulturen, kaldet PM1, som er i stand til at nedbryde MTBE som den eneste kulstofkilde.
- Forsøg med PM1 har vist, at den er i stand til at nedbryde MTBE med hastighederne 0,07, 1,17 og 3,56 mg/l·h ved initialkoncentrationer på henholdsvis 5, 50 og 500 mg/l. Yderligere blev PM1's udbyttefaktor fundet til 0,18 g celler/g MTBE (Hansson et al., 1999).

D-kulturen

D-kulturen oprinder fra et forurenede grundvandsmagasin nær byen Leüna i det tidligere Østtyskland. Den blev opsamlet på polyurethan-skum, som havde været anbragt i grundvandsmagasinet.

Der er fundet BTEX i grundvandet fra lokaliteten.

DK-kulturen

DK-kulturen oprinder fra Grubbemølle vandværk i Svendborg, hvor det i 2000 blev fundet at MTBE blev nedbrudt biologisk i sandfilteret. Kulturen sidder fæstnet på sandpartikler fra filteret (0,8-1,2 mm), og det er endnu ikke blevet forsøgt at få kulturen over i en vandig opløsning. Kulturen er heller ikke på nuværende tidspunkt karakteriseret på nogen vis. Undersøgelser af kulturen, udført af Nielsen & Petersen (2001), har vist følgende karakteristika ved kulturen:

- Kulturen er effektiv ved grundvandstemperaturer (8-10 °C)
- Optimal pH er fundet til 8-8,5
- Nedbrydningshastigheder: 0,2-0,7 t⁻¹, ved initialkoncentrationer på ca. 30 µg/l.
- Kulturen var i stand til at nedbryde MTBE-koncentrationer op til 1200 µg/l.
- Kulturen er i stand til at nedbryde metabolitten TBA, og tilstedeværelse af TBA har ikke effekt på MTBE-nedbrydningen.

Næringsmedie

Det benyttede næringsmedie blev fremstillet ud fra 6 forskellige stamopløsninger (for at undgå udfældninger). Den endelige koncentration af hvert næringsstof er angivet i det følgende.

A:	NaH ₂ PO ₄	63,8 mg/L-P
	Na ₂ HPO ₄	77,5 mg/L-P
	pH justeret til 7	
B:	CaCl ₂ , 2H ₂ O	2 mg/L-Ca
	KNO ₃	1 mg/L-N
C:	MgSO ₄ , 7H ₂ O	2 mg/L-Mg
D:	KH ₂ PO ₄	17,25 mg/L-K
E:	FeCl ₃ , 6H ₂ O	10 µg/L-Fe
	Na ₂ EDTA	100 µg/L
F:	H ₃ BO ₃	185 µg/L
	MnCl ₂ , 4H ₂ O	415 µg/L
	ZnCl ₂	3 µg/L
	CoCl ₂ , 6H ₂ O	1,5 µg/L
	CuCl ₂	10 µg/L
	Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ O	7 µg/L

Vandkvalitetsdata

Tabel C1 angiver de basale vandkvalitetsdata for de to vandtyper, der har været anvendt i projektet.

Tabel C1. Basale vandkvalitetsparametre

Parameter	Enhed	DK-vand (Lyngby)	D-vand (Leuna)	Grubbemølle VV	Grænseværdi*
pH	-	7,55	7,2	7,5	7,0-8,5
Permanganattal	mg/L	6,6	-	-	12
Inddampningsrest	mg/L	460	-	-	1500
Calcium	mg/L	91	322	108	< 200
Magnesium	mg/L	22	68	10	50
Kuldioxid (aggressiv)	mg/L	< 2	i.m.	-	2
Bicarbonat	mg/L	359	758	318	> 100
Ammonium	mg/L	< 0,05	42	< 0,007	0,05
Klorid	mg/L	75	187	29	250
Sulfat	mg/L	8,0	769	43	250
Nitrat	mg/L	1,8	0,32	1,7	50
Fosfor (Total)	mg/L	< 0,02	0,23	0,1	0,15
Fluorid	mg/L	0,25	i.m.	0,2	1,5
NVOC	mg/L	2,50	i.m.	1,9	4
Natrium	mg/L	39	232	19	175
Kalium	mg/L	4,0	19	3,3	10
Jern (Total)	mg/L	0,03	0,49	0,01	0,1
Mangan (Total)	mg/L	< 0,005	0,16	< 0,05	0,02
Nikkel	µg/L	< 3	< 0,02	< 1,0	20
Ledningsevne	mS/m	79	259	64	30
Nitrit	mg/L	< 0,01	1.1	-	0,01
Oxygen	mg/L	7,6	0,2	7	> 5**
Farvetal	mg/L	5	-	-	5
Turbiditet	FTU	0,25	-	-	0,3

*Miljø- og Energiministeriet (2001)

**Værdi ved indgang til ejendom

Beskrivelse af MTBE analysemetoder

I projektet blev MTBE analyseret ved to forskellige analysemetoder, nemlig ved gaskromatografi og ved massespektrometri.

D1 Gaskromatografi

En del af MTBE analyserne på E&R DTU er udført ved brug af en Gaschromatograf med FID-detektor, af typen SHIMADZU GC - 14B. Denne er kombineret med en Purge & Trap enhed af typen TEKMAR – LSC 2000. Dataopsamlingen foregik ved hjælp af systemet SHIMADZU CLASS VP. Den anvendte kolonne i gaskromatografen er af typen SPB 624, produceret af Chrompack. Den har en længde på 30 m, diameter på 0,53 mm og kan anvendes ved temperaturer op til 250°C.

Til analysen blev der injiceret 5 mL vandprøve.

Den anvendte procedure er beskrevet i det følgende:

Purge:	8 minutter med Nitrogen
Dry purge:	5 minutter
Desorb preheat:	Opvarmning til 225°C
Desorb:	1 minut ved 225°C
Bake:	3 minutter ved 250°C
Starttemperatur:	37°C
Start tid:	1 minut
Program hastighed:	Efter 1 minut stiger temperaturen med 20°C pr. minut indtil slut temperaturen er opnået
Slut temperatur:	110°C
Slut tid:	Sluttemperaturen holdes i kolonnen i 3 minutter

D2 Massespektrometri

Der blev i projektet anvendt en Membrane Inlet MassSpectrometer (MIMS) til måling af MTBE. I det følgende gives en beskrivelse af måleprincippet. Beskrivelsen er i hovedtræk baseret på uddrag fra Miljø & Ressourcer DTU's "Brugervejledning til MS TCP-121".

Det anvendte apparat var af typen MS TCP-121 som er et quadrupol massespektrometer med membran-inlet. MIMS'en har et membran-inlet, dvs. at prøven ikke direkte kommer ind i apparatet, men skal diffundere igennem en membran. Der kan derfor kun måles på stoffer, der kan trænge igennem denne membran. På indersiden af membranen er der næsten vakuum (10^{-5} mbar).

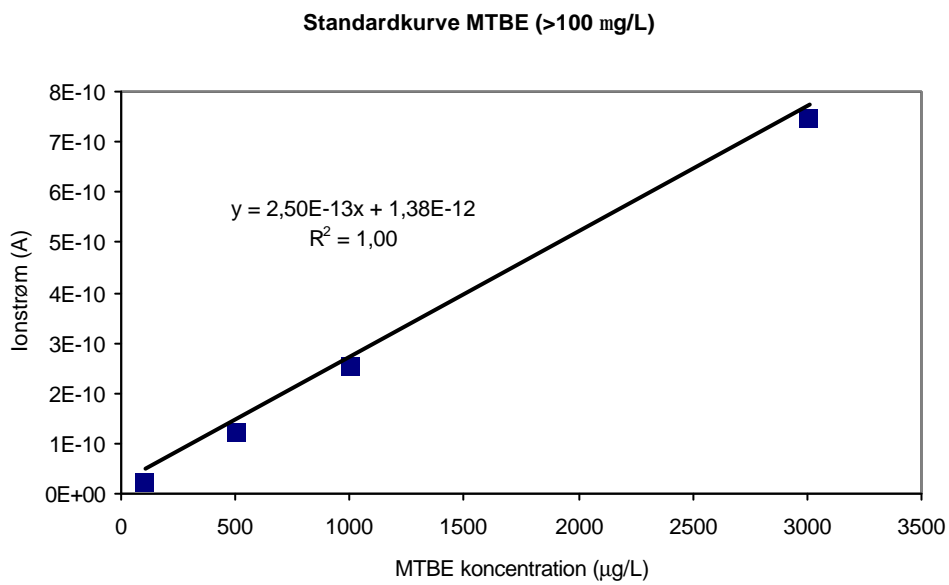
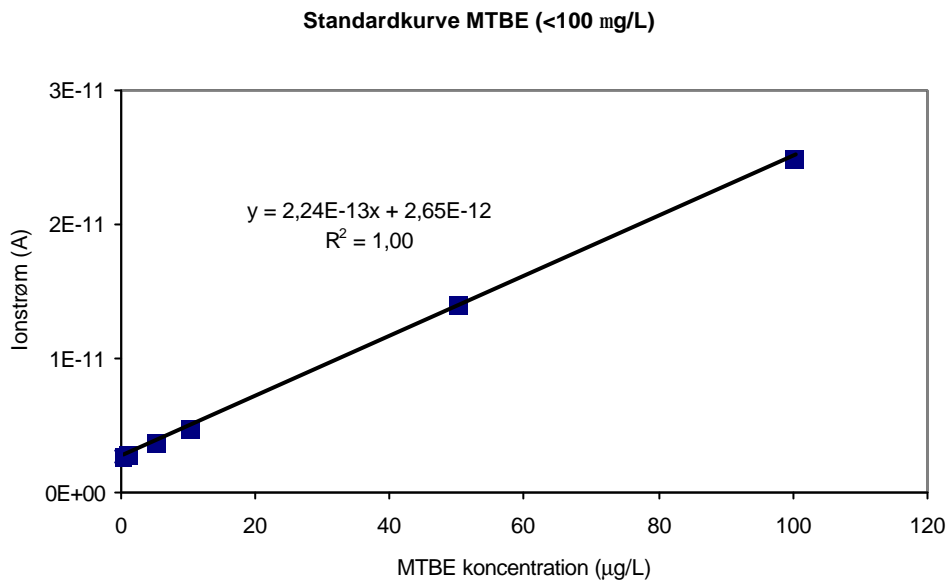
Prøven suges ind i et lille "kammer" (ca. 0,1 ml) foran membranen og ud igen vha. af en peristaltisk pumpe (Ole Dich). Når stofferne har passeret membranen, bliver de bombarderet af elektroner, hvorved de ioniseres. Elektronerne kommer fra et filament/glødetråd. Ved

ioniseringen kan stofferne også mere eller mindre gå i "stykker" alt afhængig af stofstype. De stoffer, der er ioniseret, vil derefter koncentreres via 4 poler (deraf navnet quadropole), der sidder lige før detektoren, som kan måle disse ioniserede stoffer.

MIMS kan altså kun måle stoffer, der kan trænge igennem membranen, og som kan ioniseres af elektroner fra filamentet. Målingen foregår online med en forsinkelse på ganske få minutter, dette gør apparatet særdeles anvendeligt til dynamiske målinger.

Der ligger ydermere en begrænsning i hvor mange stoffer, der kan måles på én gang. Hvis de enkelte stoffer, der ønskes målt har meget forskellige molmasser, kan der dog nemt måles over 5 forskellige stoffer samtidigt. Ligger stoffernes molmasser derimod tæt på hinanden kan der ofte kun måles 1 eller 2 ad gangen. Samtidigt bør udslaget fra de forskellige stoffer ikke sprede sig over mere end to dekader, da de høje udslag kan påvirke de lave udslag. I nogle tilfælde er det ikke nok, at stofferne ligger langt fra hinanden i molmasse, idet stofferne kan fragmenteres af de elektroner, der udsendes fra filamentet. I uheldige tilfælde kan disse fragmenter interferere med et andet stof, der ønskes målt samtidig. Generelt vil større komplekse stoffer have flere fragmenter end små og mindre komplekse stoffer.

Målingen kan generelt udføres med stor præcision helt ned til 1 µg MTBE/L. Figur D1 viser et eksempel på en standardkurve for MTBE målingen på MIMS.



Figur D1. Standardkurve for MTBE måling på MIMS.

Indledende reaktorforsøg

To typer af bioreaktorer blev opstillet med henblik på at identificere en stabil og effektiv reaktortype til rensning af MTBE-forurenet grundvand. Den ene reaktor var udformet som fire kolonner i serie, pakket med metalringe, mens den anden reaktor bestod af en "biotromle". Kolonne-reaktoren blev podet med D-kulturen, mens Biotromlen blev podet med US-kulturen.

Kolonner i serie

Opstilling

Systemet bestod af fire kolonner i serie. Hver kolonne var lavet af glas, med et volumen på 250 mL, og en højde på 20 cm. Kolonnerne var bygget op med indløb i bunden og udløb i toppen af kolonnen. Bærematerialet bestod af stålringe, hver med en diameter på 1 cm, og med et specifikt overfladeareal på ca. $150 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Det totale vandvolumen i systemet var på 1 L. Alle fire kolonner var installeret med udtag til prøvetagning ved indløb og udløb. Figur E1 viser en af disse kolonner.



Figur E1. Billede af kolonne pakket med metalringe

Metode

Kolonnerne blev podet med D-kulturen og derefter kørt som et batchsystem for at sikre en optimal fordeling af kulturen i de fire kolonner. Systemet blev kørt med en suspension af D-kulturen, næringsmediet (beskrevet i bilag B) samt MTBE som eneste kulstofkilde. Når al MTBE var nedbrudt blev der tilsat MTBE igen; de første 10 dage til en koncentration på ca. 20 mg MTBE/L og herefter til en koncentration på 40 mg MTBE/L.

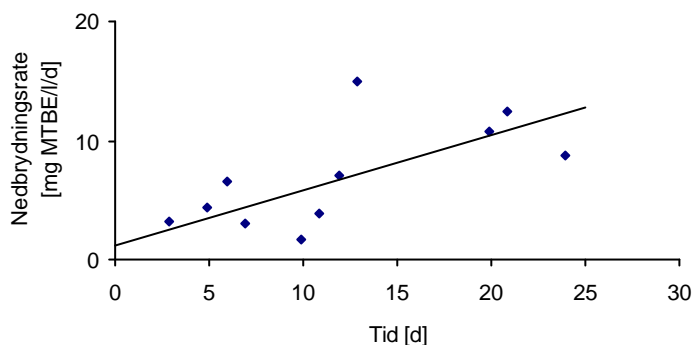
Når iltindholdet faldt til under 5 mg O_2/L blev headspace i reservoiret iltet med ren oxygen til 8 mg O_2/L for at sikre aerobe forhold forsøget igennem.

Forsøgene blev gennemført ved stuetemperatur.

Resultater

Før inokulering af kolonnerne blev den abiotiske fjernelse testet (sorption og fordampning). Fjerneshastigheden blev fundet til 2,7 mg MTBE/L/d, og alle præsenterede resultater er korrigeret for denne sorption.

Nedbrydningen i kolonnerne kan beskrives ved hjælp af 0.ordens reaktion. De opnåede nedbrydningshastigheder for kolonnerne er præsenteret i Figur E2.



Figur E2. Nedbrydningshastigheder i kolonne-reaktor.

Figuren viser, hvorledes nedbrydningshastigheden i starten var stigende, men stabiliserede sig efter ca. 12 dage til en værdi på omkring 10 mg/L/d.

pH-værdien lå igennem forsøget på 6,8-7,2.

Forsøg med US-kultur i biotromle

Opstilling

Den anvendte biotromle består af to koaksiale cylindre; en roterende i midten samt en stator udenom den roterende. Princippet i biotromlen er, at der vokser en biofilm på overfladerne på ydersiden af rotoren og på indersiden af statoren. Systemet kører med recirkulation for at opnå et stort set ideelt opblandet system. Figur E3 viser den anvendte biotromle.



Figur E3. Billede af biotromle

Metode

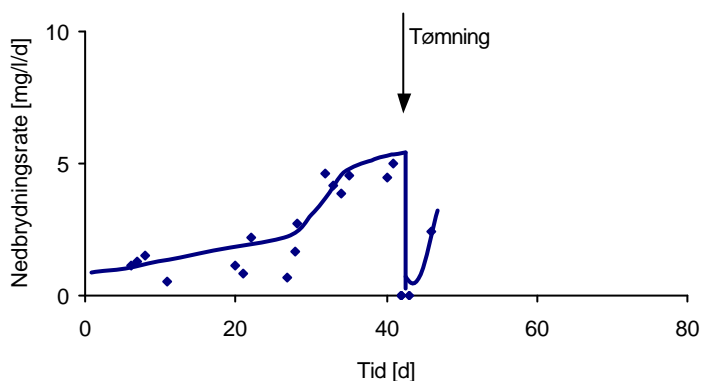
Biotromlen blev inokuleret med US-kulturen og kørt som et batch-system. MTBE blev tilsat i koncentrationer fra 10 til 40 mg/L. Systemet blev kørt med DK-vand tilsat næringsmediet som beskrevet i bilag B. Substratet blev holdt aerobt i biotromlen forsøget igennem.

Efter 40 dage blev biotromlen tømt for at eliminere nedbrydning fra eventuel suspenderet biomasse. Forsøget blev fortsat samme dag som biotromlen blev tømt, under samme forhold som før, blot med friskt vand, næringsmedie og substrat.

Forsøgene blev gennemført ved stuetemperatur.

Resultater

Figur E4 viser en illustration af de opnåede nedbrydningshastigheder af MTBE fra forsøget i biotromlen.



Figur E4. Nedbrydningshastigheden af MTBE i biotromle.

Det ses af Figur E4 at nedbrydningshastigheden stiger med tiden, hvilket indikerer en voksende aktivitet i biotromlen. Nedbrydningshastigheden viste en tendens til at stabilisere sig omkring 5 mg/L/d.

Efter 40 dage, hvor biotromlen blev tømt for at eliminere den suspenderede biomasse, ses at nedbrydningsaktiviteten stoppede helt. Dog stiger aktiviteten igen efter et par dage. Umiddelbart indikerer dette fald i aktiviteten, at den hidtil observerede nedbrydning er udført af den suspenderede biomasse frem for af den fastsiddende biofilm. Dette kan dog til dels afvises, da aktiviteten hurtigt genoptages. Det kan derimod tænkes, at faldet skyldes at andre essentielle stoffer eller enzymer for MTBE-nedbrydningen er blevet skyllet ud sammen med den suspenderede biomasse.

pH-værdien lå igennem forsøget på 6,7-7,0.

Faktorforsøg med kolonner

F1 Forsøgsbeskrivelse

Der blev opstillet 16 kolonner + en kontrol med henblik på at undersøge effekten af 5 forskellige faktorer. Forsøget blev udført som et krydset faktorforsøg. Tabellen viser hvorledes de 5 faktorer varierede i de 16 kolonner.

	Temperatur °C	It [mg/l]	Ammonium [mg/l]	BTEX* [mg/l]	pH**
1	25	8	1	0	8
2	10	8	0	0	8
3	10	8	1	1	8
4	25	8	0	1	8
5	10	25	0	0	7,5
6	25	25	1	0	7,5
7	10	8	0	1	7,5
8	10	25	1	0	8
9	25	8	1	1	7,5
10	25	25	0	0	8
11	10	25	1	1	7,5
12	25	25	1	1	8
13	25	8	0	0	7,5
14	10	8	1	0	7,5
15	25	25	0	1	7,5
16	10	25	0	1	8
Kontrol	25	8	1	1	7,5

* BTEX udgik som en faktor

**pH udgik som en faktor, da alle kolonner endte med pH 8

F2 Resultater

Tabellerne viser resultaterne fra kolonneforsøgene.

23/8 2001

	Temperatur [°C]	Ilt [mg/l]	Ammonium [mg/l]	BTEX [mg/l]	MTBE ind [µg/l]	MTBE ud [µg/l]	MTBE C/Co
1	25	8	1	0	505.5	462.4	0.91
2	10	8	0	0	512.8	454.2	0.89
3	10	8	1	1	563.2	544.1	0.97
4	25	8	0	1	173.9	458.3	2.64
5	10	25	0	0	466.1	312.5	0.67
6	25	25	1	0	516.1	316.1	0.61
7	10	8	0	1	502.2	437.0	0.87
8	10	25	1	0	482.0	382.5	0.79
9	25	8	1	1	415.7	377.7	0.91
10	25	25	0	0	566.3	404.4	0.71
11	10	25	1	1	427.3	248.1	0.58
12	25	25	1	1	488.7	438.2	0.90
13	25	8	0	0	216.3	392.8	1.82
14	10	8	1	0	431.1	499.9	1.16
15	25	25	0	1	525.1	369.1	0.70
16	10	25	0	1	357.7	265.9	0.74
Kontrol	25	8	1	1	501.9	474.8	0.95

13/9 2001

	Temperatur [°C]	Ilt [mg/l]	Ammonium [mg/l]	BTEX [mg/l]	MTBE ind [µg/l]	MTBE ud [µg/l]	MTBE C/Co
1	25	8	1	0	724.8	824.5	1.1
2	10	8	0	0	836.4	880.4	1.1
3	10	8	1	1	699.4	781.9	1.1
4	25	8	0	1	738.0	849.9	1.2
5	10	25	0	0	773.8	906.1	1.2
6	25	25	1	0	759.3	932.0	1.2
7	10	8	0	1	798.4	860.9	1.1
8	10	25	1	0	818.2	827.2	1.0
9	25	8	1	1	753.3	821.6	1.1
10	25	25	0	0	859.8	875.1	1.0
11	10	25	1	1	771.8	817.3	1.1
12	25	25	1	1	699.7	857.7	1.2
13	25	8	0	0	735.0	897.4	1.2
14	10	8	1	0	811.2	837.7	1.0
15	25	25	0	1	732.6	822.7	1.1
16	10	25	0	1	855.7	767.6	0.9
Kontrol	25	8	1	1	758.2	899.8	1.2

17/9 2001

	Temperatu r	lIt	Ammoniu m	BTEX	MTBE ind	MTBE ud	MTBE C/Co
	[°C]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[µg/l]	[µg/l]	
1	25	8	1	0	501.7	543.5	1.1
2	10	8	0	0	774.0	685.9	0.9
3	10	8	1	1	590.4	588.8	1.0
4	25	8	0	1	568.2	605.2	1.1
5	10	25	0	0	803.3	768.4	1.0
6	25	25	1	0	740.2	760.1	1.0
7	10	8	0	1	603.9	612.8	1.0
8	10	25	1	0	774.6	692.9	0.9
9	25	8	1	1	493.9	550.5	1.1
10	25	25	0	0	757.4	738.2	1.0
11	10	25	1	1	765.8	741.8	1.0
12	25	25	1	1	704.8	735.3	1.0
13	25	8	0	0	440.2	495.9	1.1
14	10	8	1	0	654.5	672.1	1.0
15	25	25	0	1	687.1	734.7	1.1
16	10	25	0	1	856.4	798.9	0.9
Kontrol	25	8	1	1	635.7	635.2	1.0

24/9 2001

	Temperatu r	lIt	Ammoniu m	BTEX	MTBE ind	MTBE ud	MTBE C/Co
	[°C]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[µg/l]	[µg/l]	
1	25	8	1	0	781.0	742.6	1.0
2	10	8	0	0	943.4	774.3	0.8
3	10	8	1	1	798.3	772.3	1.0
4	25	8	0	1	740.1	734.4	1.0
5	10	25	0	0	807.8	785.6	1.0
6	25	25	1	0	822.9	917.0	1.1
7	10	8	0	1	785.3	762.2	1.0
8	10	25	1	0	904.3	938.0	1.0
9	25	8	1	1	687.8	692.5	1.0
10	25	25	0	0	885.9	818.3	0.9
11	10	25	1	1	726.1	808.3	1.1
12	25	25	1	1	782.4	764.5	1.0
13	25	8	0	0	739.4	874.3	1.2
14	10	8	1	0	754.4	777.5	1.0
15	25	25	0	1	876.7	853.6	1.0
16	10	25	0	1	878.4	837.2	1.0
Kontrol	25	8	1	1	736.7	731.5	1.0

Resultater fra kolonner på vandværk

Nedenstående tabel illustrerer de opnåede resultater fra de to kolonner opstillet på Grubbemølle vandværk.

Tid (dage)	T _h =3 timer			T _h =1 time		
	Ind [µg MTBE/l]	Ud [µg MTBE/l]	C/Co	Ind [µg MTBE/l]	Ud [µg MTBE/l]	C/Co
0	-	-	-	12,7	11,0	0,9
4	13,2	12,3	0,9	12,3	10,4	0,8
11	-	-	-	13,9	3,9	0,3
18	14,2	1,3	0,1	13,3	13,0	1,0
25	13,0	0,9	0,1	18,6	14,4	0,8
32	12,0	0,9	0,1	-	-	-
41	12,2	0,7	0,1	-	-	-
42	11,2	0,2	0,0	-	-	-

Tracerforsøg

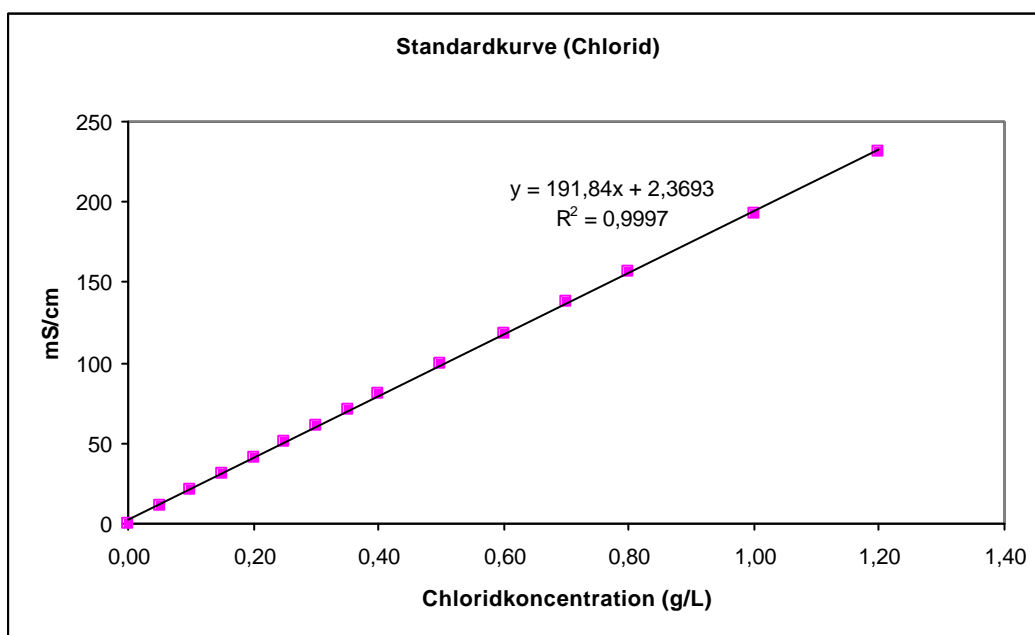
H1 Klorid som tracer

Tracerforsøg anvendes ofte til at karakterisere de hydrauliske forhold f.eks. i filtre. En almindelig anvendt tracer er NaCl, hvilket bl.a. skyldes at ændringer i NaCl koncentrationen kan bestemmes vha. ledningsevne måling.

Sammenhængen mellem NaCl koncentration og ledningsevne blev derfor undersøgt med henblik på at anvende ledningsevne målinger i tracerforsøgene.

Ledningsevnen blev målt i destilleret vand tilsat forskellige koncentrationer af NaCl. 14 forskellige koncentrationer blev undersøgt i koncentrationsintervallet 0,05-1,20 g/L.

Resultatet af målingerne er vist i figur H1.



Figur H1. Sammenhæng mellem kloridkoncentration og ledningsevne målt i destilleret vand.

Forsøgets viste, som det også fremgår af figuren, at der er en klar lineær sammenhæng mellem de to parametre i det undersøgte interval.

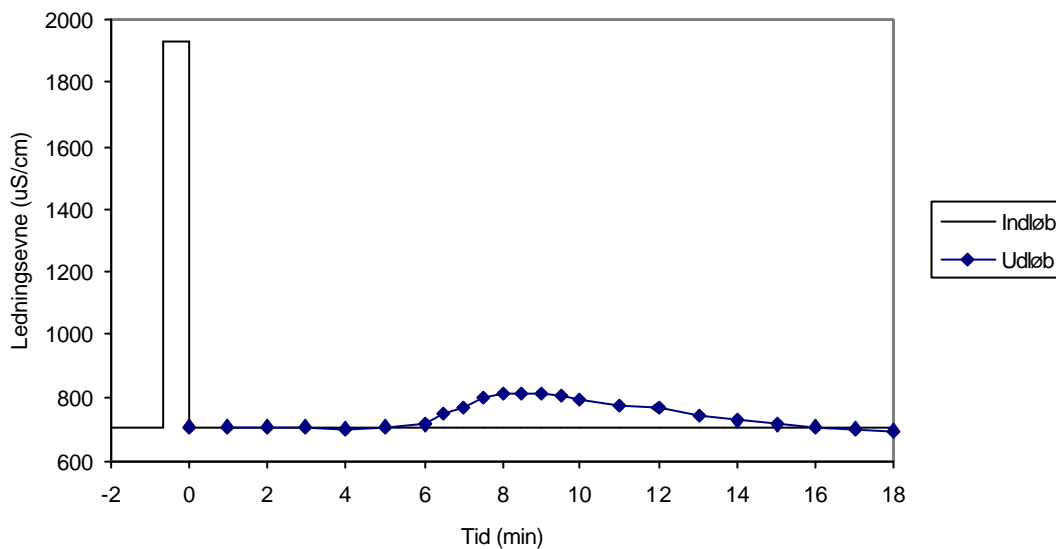
Saltholdigt vand har en lidt højere densitet en fersk vand, hvilket kan give problemer med opblandingen af traceren i filtret. Densiteten for den højeste saltkoncentration, der påtænkes anvendt i tracerforsøget (1,2 g/L) er kun 0,08% højere end destilleret vand, hvilket vurderes at være ubetydeligt.

H2 Beregning

Resultater fra tracerforsøg kan bruges til at estimere en række hydrauliske parametre:

- Opholdstid
- Porøsitet
- Filterhastighed
- Peclet's tal

Beregningerne tager udgangspunkt i tracerforsøg, hvor en konservativ tracer tilsættes som en kortvarig puls. Et eksempel på et NaCl tracerforsøg er vist i figur 1. Ledningsevnen kan i eksemplet indgå i beregningerne som en koncentration, da der er en lineær sammenhæng mellem ledningsevnen og NaCl koncentrationen.



Figur H2. Eksempel på tracerforsøg i en fil terkolonne. Kolonnen havde et total volumen på 320 mL og blev tilført et konstant flow på 15,6 mL/min.

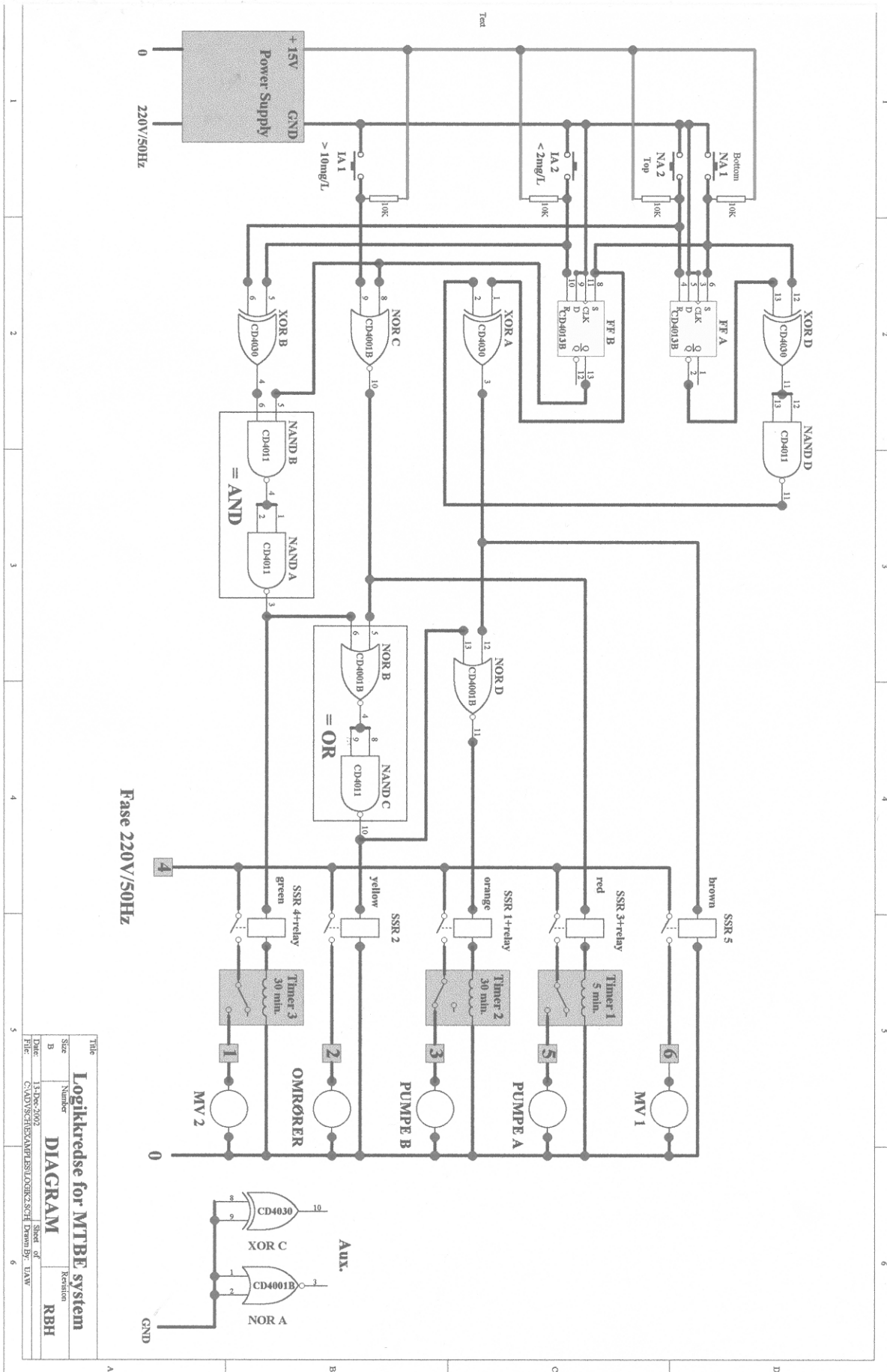
Opholdstiden i filteret er givet ved den tid det tager den halve mængde af traceren at passere kolonnen. Mængden af tracer, der har passeret kolonnen, kan bestemmes ved ligningen (Harremoës et al., 1994):

$$M = Q \int_0^t C dt$$

Idet M er mængden af tracer, Q er flowet gennem kolonnen, t er tiden, C er koncentrationen af tracer til tiden t.

I praksis kan mængden af tracer, der har passeret filtret beregnes som arealet under kurven

SBR styring, diagram og tilstande



Title		Logikkredse for MTBE system	
Size	Number	Revision	
B			
Date:		13-Dec-2002	
Drawn By:		RBH	
File:		C:\AD\SYSTEM\EXAM\PLS\LOGRES\SCH	
Sheet of:		6	

CD4011

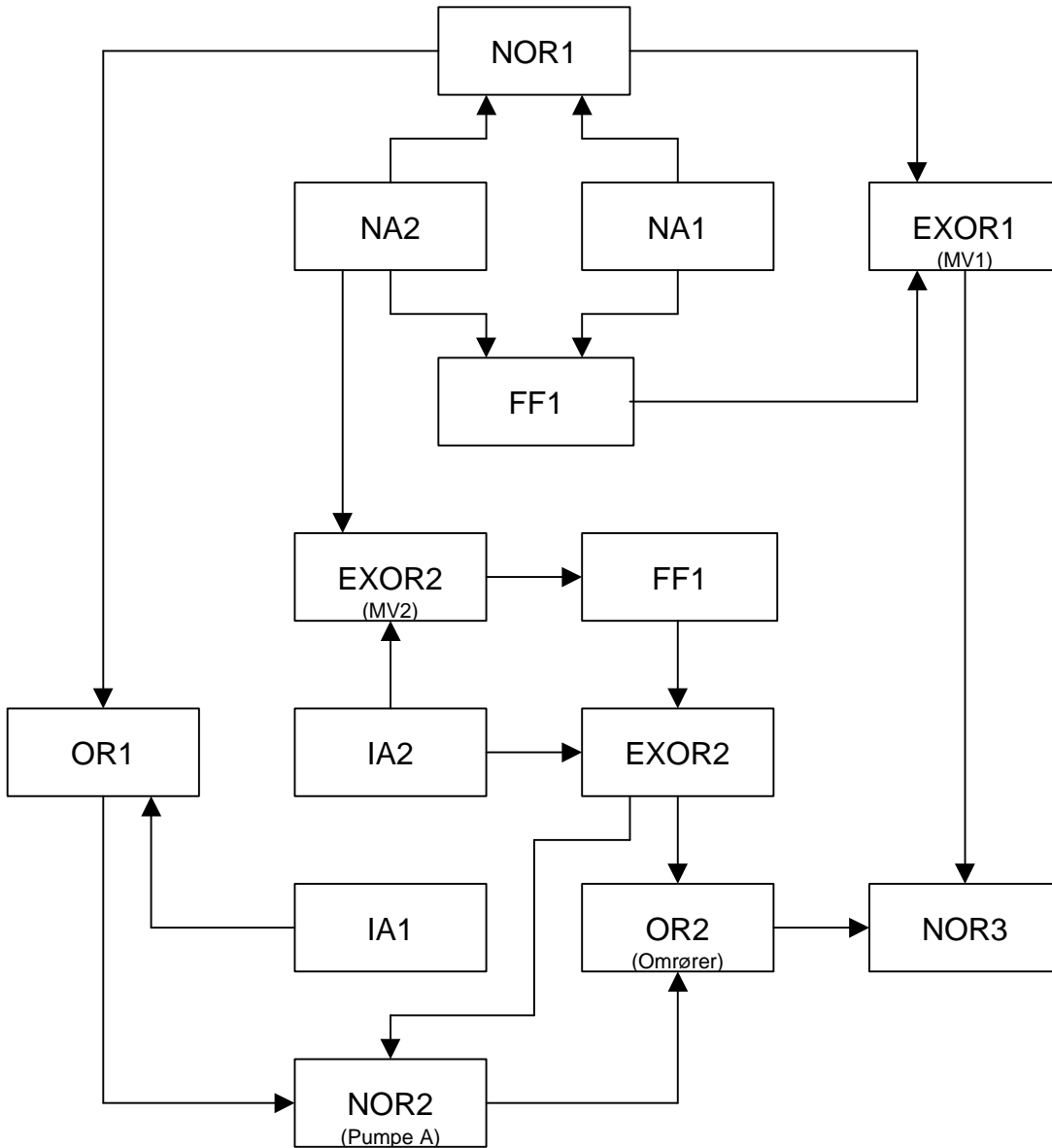
MTBE sequencing batch system

Type	Navn	Opfyldning			Iltning			Batch			Sedimentation		Tømning			Bemærkning
		Start	Under	Slut	Start	Under	Slut	Start	Under	Slut	Start	Slut	Start	Under	Slut	
Sensor	NA1 (lavt niveau=1)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
Sensor	NA2 (højt niveau=1)	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	
Sensor	IA2 (højt niveau=1)	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	
Sensor	IA1 (lavt niveau=1)	1	0/1	0/1	0/1	0/1	0	0	0	1	1	1	1	1	1	
Flipflop	FF A (NA1=sd, NA2=cd, invers)	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	
Flipflop	FF B (NA1=sd, IA2=cd, ret)	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
XOR	XOR A (NA1, NAND D)	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
XOR	XOR B (NA2, IA2)	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	
XOR	XOR D (NA1, FF A)	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
NOR	NOR A (XOR A, NAND C)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	
NOR	NOR B (NAND A, NOR C)	1	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	
NOR	NOR C (IA1, FF B)	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	
NAND	NAND A (NAND B, NAND B)	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
NAND	NAND B (XOR B, FF B)	1	1	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
NAND	NAND C (NOR C, NOR C)	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	
NAND	NAND D (XOR D, XOR D)	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Aktuatorer	MV1 (fyldning)	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
	MV2 (ilt dosering)	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Pumpe A (MTBE dosering)	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	
	Pumpe B (tømning)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	
	Omrører	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	

Iltningskrav opfyldt under opfyldningen af beholderen

RBH, d.10/12-02

Type	Navn	Opfyldning			Iltning			Batch			Sedimentation		Tømning			Bemærkning
		Start	Under	Slut	Start	Under	Slut	Start	Under	Slut	Start	Slut	Start	Under	Slut	
Sensor 1	NA1 (lavt niveau=1)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
Sensor 2	NA2 (højt niveau=1)	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	
Sensor 3	IA2 (højt niveau=1)	0	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	
Sensor 4	IA1 (lavt niveau=1)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	
Flipflop	FF A (NA1=sd, NA2=cd, invers)	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
XOR	XOR D (NA1, FF A)	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
NAND	NAND D (XOR D, XOR D)	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
XOR	XOR A (NA1, NAND D)	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	MV1
XOR	XOR B (NA2, IA2)	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0	0
Flipflop	FF B (NA1=sd, IA2=cd, ret)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	
NOR	NOR C (IA1, FF B)	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	Pumpe A (timer)
NAND	NAND B (XOR B, FF B)	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
NAND	NAND A (NAND B, NAND B)	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	MV2 (timer)
NOR	NOR B (NAND A, NOR C)	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	
NAND	NAND C (NOR C, NOR C)	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	Omrører
NOR	NOR A (XOR A, NAND C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	Timer (Pumpe B)
Aktuatorer	MV1 (fyldning)	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	MV2 (ilt dosering)	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Pumpe A (MTBE dosering)	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0
	Pumpe B (tømning)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	0
	Omrører	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0



Faktorforsøg med DK-kultur

For at få kortlagt hvilke faktorer, der har indflydelse på kulturens evne til at nedbryde MTBE, blev der udført et faktorforsøg i kolonner med DK-kulturen. Princippet i et faktorforsøg er, at der opstilles identiske systemer, hvor forskellige kombinationer af de undersøgte faktorer afprøves i de enkelte systemer på en systematisk forudbestemt måde.

Kolonne-systemer blev valgt frem for batchsystemer for at opnå de mest naturlige flow-forhold for kulturen, som netop stammer fra et sandfilter fra et vandværk.

J1 Metode

Betydningen af 5 faktorerers indflydelse på nedbrydning af MTBE med DK-kulturen blev undersøgt ved opstilling af et faktorforsøg udført i 16 parallelle kolonne-forsøg (jf. bilag F). De 5 undersøgte faktorer var:

- Temperatur: 10°C og 25°C
- pH: 7.5 og 8.0
- Ilt: 8 mg/L og 25 mg/L
- BTEX: 0 og 1 mg/L
- Ammonium: 0 og 1 mg N/L

J1.1 Opstilling

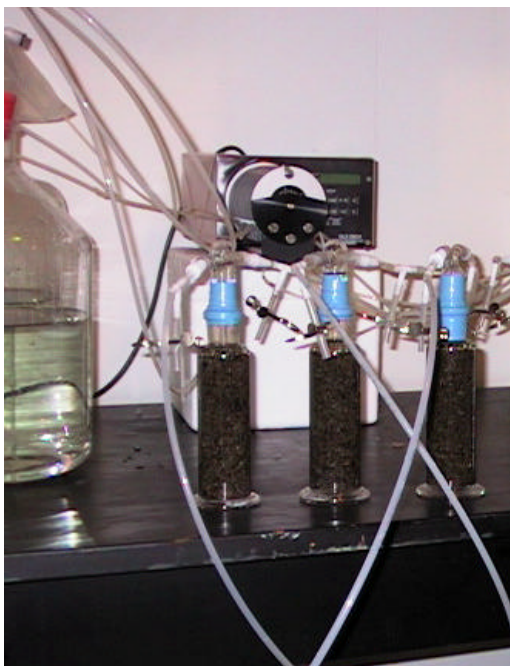
Faktorforsøget blev udført i kolonnesystemer i 250 ml gasvaskeflasker med kontinuert flow af vand til bunden af flasken, og afløb fra toppen af flasken. Alle flaskerne indeholdt 500 g vådt filtersand med DK-kultur, og blev forberedt under sterile forhold. Der blev opstillet et reservoir til hver kolonne, hvori de forskellige faktorer blev reguleret (se bilag F). Reservoir-flaskerne bestod af 10 L pyrexflasker lukket til med gummipropper. Kolonner og reservoirer var forbundet med hårde nylonslanger med en udvendig/indvendig diameter på 5/3,2 mm. (Nielsen & Petersen, 2001). Der sker ikke sorption af MTBE til disse slanger (Nielsen & Petersen, 2001). Vandet blev pumpet igennem kolonnerne vha. en 8-10 kanals Ole Dich slangepumpe med TYGON®-slange (2,4/4 mm i diameter).

Under forsøget stod alle forsøgskolonnerne i mørke for at undgå fotokemisk nedbrydning af MTBE samt algevækst i slanger og kolonner.

En kontrolkolonne blev opstillet og kørt på samme måde som de resterende kolonneforsøg. Der blev tilsat natriumazid til en koncentration på 2 g/L til reservoiret for at eliminere biologisk aktivitet i kolonnen.

Opholdstiden i kolonnerne var igennem hele forsøget 3 timer.

Figur J1 viser de opstillede kolonneforsøg.



Figur J1. Bil l ede af de opstil l ede kol onneforsøg

J1.2 pH

pH 7,5 er den naturlige pH i Lyngby postevandet (DK-vand). pH blev justeret med NaOH til pH 8,0 i de kolonner hvor effekten af pH blev undersøgt. Efter en kort periode viste det sig at pH udlignede sig i samtlige systemer til pH 8. Det var altså ikke muligt med det anvendte forsøgsdesign at bibeholde de justerede pH-værdier. pH udgik derfor som en faktor.

J1.3 Ilt

Iltkoncentrationen i kolonnerne med højt iltindhold blev reguleret vha. overmætning af vandet fra start til omkring 25 mg O₂/L. Derudover blev de pågældende reservoirflasker forbundet til en SKC Tedlar-pose med ren oxygen for at sikre et konstant højt iltindhold.

J1.4 Ammonium

Ammonium blev tilsat i form af NH₄Cl til halvdelen af systemerne.

J1.5 BTEX

Effekten af tilstedeværelsen af BTEX blev undersøgt udfra en opløsning, hvor sammensætningen bestod af lige dele benzen, toluen, ethylbenzen og *o*-xylen til en samlet koncentration på 1 mg/L.

J1.6 Næringssalte

Udover ammonium, som indgik som en faktor i forsøget, blev der tilsat P i form af Na₂HPO₄ til en koncentration på ca. 0,5 mg P/L til samtlige kolonner.

Der henvises til bilag F for en beskrivelse af kombinationen af de fem faktorer i de 16 kolonner.

J1.7 Analysemetoder

MTBE og BTEX blev analyseret som beskrevet i denne rapport's afsnit 2.1.1.6.

Iltkoncentrationen blev bestemt ved brug af Alsterbergs modifikation af Winkler metoden, Dansk Standard nr. 277. Ammonium blev analyseret efter metoden Standard Methods 17th edition 1989.

J1.8 Sporstofforsøg

Der blev udført et sporstofforsøg i en kolonne med sand, svarende til forsøgsdesignet, for at kontrollere flowforholdene i kolonnen (se bilag H). Sporstofforsøget viste, at flowet gennem kolonnen kan betegnes som ensartet og svarende til forventet, da pulsens gennembrud kommer

efter en opholdstid på ca. 1 time, hvad der var forventet ud fra det benyttede flow (3 mL/min) og mængden af væske i systemet.

J2 Resultater og diskussion

J2.1 Test af forsøgsdesign

For at kopiere forholdene for MTBE-nedbrydere i sandfilteret, hvor de oprinder fra, blev der opstillet to kolonner på vandværket. Kolonnerne (tilsvarende kolonnerne i faktorforsøget) kørte med en opholdstid på henholdsvis 1 og 3 timer, og indløbsvandet blev hentet direkte fra indløbet til sandfilteret. Resultaterne fra disse kolonneforsøg er præsenteret i bilag G. Kolonnen med en opholdstid på 3 timer, tilsvarende opholdstiden for faktorforsøget, havde en fjernelsesgrad på 90%, som blev opretholdt i tre uger. Kolonnen med en opholdstid på 1 time opnåede derimod kun en fjernelsesgrad på maksimum 10%. Forsøget viste, at det er muligt at udføre laboratoriekolonneforsøg med kulturen fra Svendborg.

J2.2 Faktorforsøg

Faktorforsøgene blev stoppet efter at have kørt i 2½ måned. I løbet af denne periode var det ikke været muligt at registrere nogen nedbrydning af MTBE (se bilag G). I starten af forsøget blev den manglende nedbrydning tillagt adaptation til nye omgivelser for mikroorganismene, mens den manglende nedbrydning på længere sigt må tillægges andre faktorer, som forsøges klarlagt og diskuteret i det følgende.

BTEX udgik som en faktor i kolonneforsøget, da det viste sig at samtlige BTEX-komponenter blev fjernet i reservoierne. Dette kan enten skyldes biologisk nedbrydning af BTEX eller abiotiske processer.

Indholdet af ilt i kolonnerne kan have stor betydning for nedbrydningen af MTBE. Iltkoncentrationen er blevet kontrolleret igennem hele forsøgsperioden, og der har i kolonnerne med den lave iltkoncentration hele tiden været mellem 7-10 mg O₂/L, mens der i kolonnerne med den høje iltkoncentration hele tiden har været 25-30 mg O₂/L. Der har altså været aerobe forhold igennem hele forsøget.

Der er registreret et fald i iltkoncentrationen gennem kolonnerne. I kolonnerne med det høje iltindhold er der et større fald (op til 11 mg O₂/L) end i kolonnerne med det lave iltindhold (fald på op til 4 mg O₂/L). Faldet i iltkoncentrationen kan skyldes de forskellige biologiske processer samt diffusion af ilt ud af systemet gennem slanger m.m. Faldet i iltkoncentrationen gennem kolonnerne med et højt iltindhold kan primært tillægges diffusion gennem slanger, da iltindholdet i disse er højere end i luften omkring systemerne.

Der er ligeledes set et fald i iltindholdet i kontrolkolonnen (op til 5 mg O₂/L), hvilket er uventet. Da alt biologisk aktivitet er stoppet i kontrollen må dette ilt tillægges abiotiske processer. Iltsvindet i kolonnerne ved de lave iltkoncentrationer svarer overens med iltsvindet i kontrolkolonnen, hvilket indikerer at abiotiske processer må være den primære grund til de observerede iltsvind.

De biologiske processer kan omfatte nitrifikation af ammonium og nedbrydning af BTEX og MTBE. I de kolonner, hvor ammonium er tilsat, er der ligeledes registreret et fald i ammoniumindholdet gennem kolonnerne. Da der ikke er registreret et fald i MTBE koncentrationerne, kan nedbrydning af MTBE ikke have resulteret i et fald i iltkoncentrationerne.

Overordnet set har det ikke været muligt at nedbryde MTBE under de pågældende betingelser og forsøgsdesign. Dette kan skyldes, at en anden vandtype er blevet anvendt (det var ikke muligt at benytte vand fra det vandværk, hvor kulturen stammer fra), og det er muligt at kulturen ikke kan klare langtidspåvirkninger med vand af en anden sammensætning og højere MTBE-koncentration, end kulturen normalt har været udsat for. Der kan derfor være opstået næringsstofbegrænsning eller mangel på nødvendige metaller eller andet, som findes i vandet fra kulturens oprindelsessted.

En anden grund til manglende nedbrydning kan være, at biomassen går tabt ved kontinuert flow, idet udskylningshastigheden er højere end hastigheden for biomasseproduktionen. Tidligere forsøg i batchsystemer med DK-kulturen har vist, at kulturen er i stand til at nedbryde MTBE i koncentrationer op til 1 mg MTBE/L. Forskellen mellem kolonneforsøgene og de tidligere udførte batch-forsøg er, bortset fra forskellige vandtyper, at al biomasse bliver holdt tilbage i batch-forsøgene. Det tyder altså på at udskylning af biomasse kan være en grund til den udeblivende nedbrydning i kolonne-systemerne.

Resultaterne fra kolonnerne, som blev opstillet på vandværket med samme opholdstid som kolonnerne i faktorforsøget (bilag E og F), viser, at de benyttede flowforhold i kolonnerne ikke kan være grunden til den manglende MTBE-nedbrydning i faktorforsøgene. Det er derimod mere sandsynligt at sammensætningen af næringsmediet (substratet) er altafgørende for MTBE-nedbrydningen.

J3 Konklusion

Udfra de udførte faktor-forsøg er det ikke muligt at konkludere, hvilke af de undersøgte faktorer, der har betydning for nedbrydningen af MTBE, da der i den undersøgte periode, ikke er sket nedbrydning af MTBE i kolonnerne.

Det tyder på, at manglende essentielle næringskomponenter kan være grunden til, at der ikke blev observeret nedbrydning i kolonnerne.

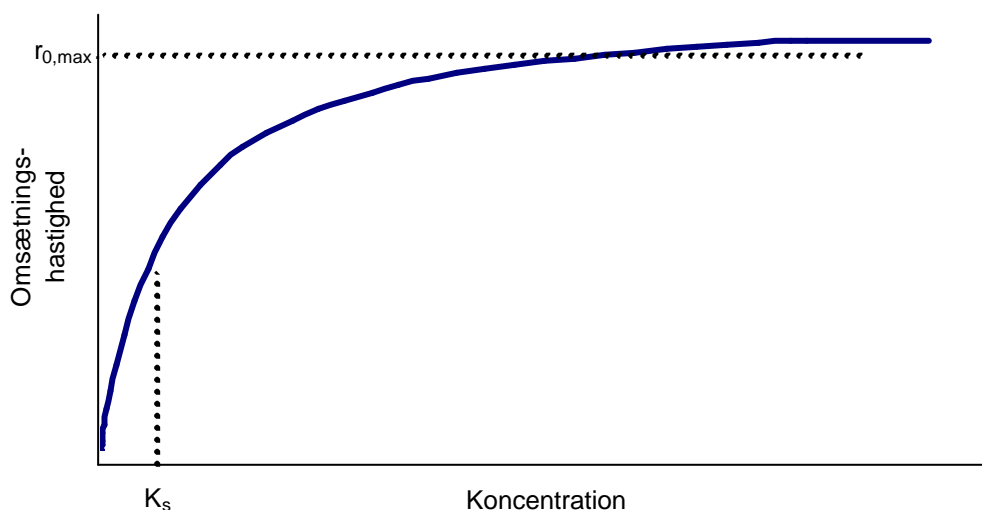
Modellering af bakteriel vækst

Kinetikken for bakteriel omsætning (nedbrydning) af et substrat kan modelleres med forskellige udtryk, der afhænger af koncentrationen af substrat.

- Ved 0. ordens omsætning er substratkoncentrationen uden betydning for bakteriernes væksthastighed. Hvis der ikke er andre betydende processer, der begrænser biomassen vil bakterierne vokse eksponentielt svarende til den maksimale hastighed. 0. ordens omsætning forekommer kun ved høje substratkoncentrationer.
- Ved 1. ordens omsætning afhænger bakteriernes væksthastighed af substratkoncentrationen. En halvering af koncentrationen betyder således en halvering af væksthastigheden. 1. ordens omsætning optræder kun ved lave substratkoncentrationer.

Monodkinetikken er et matematisk udtryk, der beskriver overgangen mellem 0. og 1. ordensomsætningen. Der er i biologisk forstand tale om en grov forsimpning af de komplekse biologiske processer der finder sted. Ingeniørmæssigt er det dog ofte hensigtsmæssigt at anvende en model, hvor antallet af parametre, der skal estimeres er stærkt reduceret.

I ligningen for Monodkinetik introduceres halvmætningskonstanten (K_s), der angiver den substratkoncentration, hvor bakteriernes væksthastighed er reduceret til det halve (se Figur K1).



Figur K1. Teoretisk kurve for Monodkinetik. Omsætningshastighed som funktion af substratkoncentration.

Formlen bakteriernes omsætningshastighed udtrykt ved en Monodkinetik, hvor væksten er begrænset af et enkelt substrat er:

$$r_0 = -dS/dt = -\mu_{\max} \times (S/(S + K_s)) \times X$$

hvor r_0 er omsætningshastigheden; μ_{\max} er den maksimale væksthastighed; S er substratkoncentrationen; K_s er halvmætningskonstanten; X er biomassekoncentrationen og t er tiden.

Når halvmætningskonstanten er meget større end substratkoncentrationen ($K_s \gg S$) kan omsætningshastigheden tilnærmes med 1. ordens udtrykket:

$$r_0 = -\mu_{\max} \times X \times S / K_s$$

Når halvmætningskonstanten derimod er meget mindre end substratkoncentrationen ($K_s \ll S$) kan omsætningshastigheden tilnærmes med 0. ordensudtrykket:

$$r_0 = -\mu_{\max} \times X$$

Ligningen for Monodkinetikken kan altså anvendes til beskrivelse af såvel 0. og 1. ordens kinetik samt overgangen mellem disse.

I nogle tilfælde anvendes en volumetrisk omsætningshastighed (r_v) for anlæg, idet anlæggets samlede omsætning divideres med anlæggets volumen.

Bestemmelse af væksthastighed i kolonneforsøg

Beregningerne i afsnit 3.2.3 er udført med udgangspunkt i en række antagelser. Det antages, at den mikrobielle omsætning følger en 0. ordens kinetik, hvilket altså vil sige, at udløbskoncentrationen af MTBE ($S_{\text{MTBE,ud}}$) er væsentlig højere end halvmætningskonstanten for den mikrobielle omsætning ($K_{s,\text{MTBE}}$). Kolonnernes MTBE omsætningshastighed ($r_{0,\text{MTBE}}$) var altså bestemt som:

$$\begin{aligned} dS/dt &= Q \times r_{0,\text{MTBE}} \\ r_{0,\text{MTBE}} &= (S_{\text{MTBE,ind}} - S_{\text{MTBE,ud}}) / Q \end{aligned}$$

Bakteriernes specifikke omsætningshastighed ($k_{0,X,\text{MTBE}}$) forventes at være konstant, idet sammensætning og egenskaber for den MTBE nedbrydende biomasse antages at være den samme uanset biomassen størrelse.

$$r_{0,\text{MTBE}} = k_{0,X,\text{MTBE}} \times X$$

Den samlede omsætningshastighed ændres som funktion tiden, idet biomassen (X) i filtret øges som følge af bakteriel vækst. Den bakterielle vækst defineres normalt ved den maksimale væksthastighed (μ_{\max}). Når omsætningen følger en 0.ordens kinetik er ændringen i biomasse defineret ved:

$$dX/dt = \mu_{\max} \times X$$

Det betyder altså at væksthastigheden for de fastsiddende mikroorganismer kan bestemmes ved at observere ændringen i omsætningshastigheden over tid.

Overslagsberegninger for fuld-skala anlæg

I det følgende dimensioneres et fuld-skala anlæg til biologisk MTBE-fjernelse baseret på projektets resultater. Dimensioneringen tager udgangspunkt i en tilsvarende beregning udført i forbindelse med Miljøprojekt 613 "MTBE-nedbrydning i grundvand vha. alkanoxiderende mikroorganismer".

Forudsætninger

Det antages at anlægget skal behandle en kontinuert vandstrøm på 2 m³/time. I det følgende regnes på tre forskellige scenarier med forskellige indløbskoncentrationer af MTBE (på hhv. 100 mg/L, 10 mg/L og 1 mg/L). Det antages, at MTBE koncentrationen i vandet skal nedbringes med 90%.

Beregningerne er foretaget på to forskellige anlægstyper, nemlig biologiske filtre og sekvenserende batch reaktor (SBR). I projektet blev følgende værdier observeret for bench-skala anlæggene:

Biologisk filter:

Maksimal volumetrisk omsætningshastighedshastighed (r_v): 2,3 mg/L/time

Halvmætningskonstant (K_s): 0,15 mg/L

SBR:

Maksimal volumetrisk omsætningshastighedshastighed (r_v): 0,5 mg/L/time

Halvmætningskonstant (K_s): 0,063 mg/L

Det antages i øvrigt, at den biologiske aktivitet ikke begrænses af ilt eller mangel på næringsminerale.

Anlægsdimensioner

Ovenstående forudsætninger medfører anlægsstørrelser som angivet i Tabel L1:

Tabel L1. Anlægsdimensioner for MTBE nedbrydende biologiske reaktorer (flow: 2 m³/time).

MTBE koncentration (mg/L)		Volumen (m ³)	
Indløb	Udløb	Biologisk filter	SBR
100	10	78	360
10	1	7,8	36
1	0,1	1,1	4,2

Som nævnt i rapporten kan der formentlig opnås højere omsætningshastigheder for den biologiske nedbrydning, såfremt biomassen opformerer sig over længere tid. Højere omsætningshastighed vil medføre, at anlæggets dimensioner kan mindskes.

Det skal understreges at der i beregningen af reaktorvolumen for SBR reaktoren ikke er taget højde for at opholdstiden i reaktoren i praksis skal være højere end i beregningen som følge af den tid det tager at gennemføre slamseparationen, iltning, tømning, fyldning af reaktoren. Der vil i den forbindelse formentlig være brug for et mervolumen af reaktoren i størrelsesordenen 10-20%.