



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Biostimulering med ammonium

Rapport 5 i projektet "Smart Re-design of Drinking Water Production"

MUDP Rapport

September 2023

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:
Søren Bastholm Olesen
Loren Ramsay

Fotos:
Søren Bastholm Olesen

ISBN: 978-87-7038-545-9

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. 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.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	4
Sammenfatning	7
1. Introduktion	8
1.1 Motivation	8
1.2 Baggrund	8
1.3 Lagdeling	9
1.4 Vekslede loading	9
2. Metoder	10
2.1 Forsøgsopstilling	10
2.2 Prøvetagning fra pilotkolonne	10
2.3 Bestemmelse af ammonium koncentration i prøver	10
2.4 Forsøgsrække	11
3. Resultater	12
3.1 Indkøring af pilotkolonnen	12
3.2 Koncentrationsændring	12
3.3 Flowændring	13
3.3.1 Ammonium doseringsstop	15
3.4 Alternierende flowretning	15
3.4.1 Fjernelsesrater	17
4. Konklusioner	19
5. Referencer	20

Forord

Denne rapport er en del af fyrtårnsprojektet "Smart Re-design of Drinking Water Production", som blev udført i perioden 2018 - 2022 og finansieret af projektdeltagernes egenfinansiering samt den offentlige støtteordning Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet. Projektets formål er at re-designe vandbehandling ved en dyb forståelse og en radikal nytænkning af vandbehandlingsprocessen. Da projektet omhandler helt almindelig dansk vandbehandling, er projektets resultater relevante for alle danske vand-forsyninger.

Fyrtårnsprojektet er formidlet gennem 12 rapporter, samt en serie konferenceindlæg, tidskrifts-artikler, og seminarer. Desuden er en række løsninger demonstreret ved fuldskaalanlæg på hhv. Østerbyværket syd for Aarhus og Lundeværket nord for Odense.

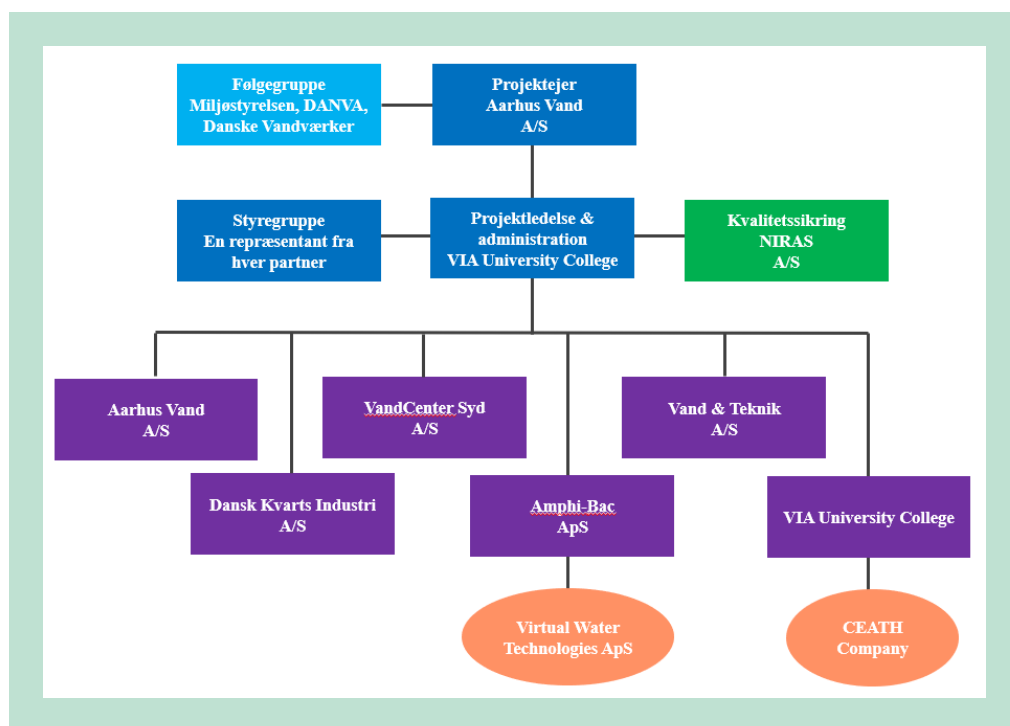
Baggrund

I Danmark er drikkevandsproduktion baseret på grundvand. Grundvandet behandles ved en ret enkelt proces, der kaldes for "normalbehandling" (Karlsen og Sørensen, 2014). Denne proces består af iltning af vandet efterfulgt af en biofiltrering med gravitations- eller trykfiltre. Biofiltrering indebærer en kompleks blanding af fysiske, kemiske og mikrobiologiske elementer. Da det indvundne grundvand ofte er kemisk reduceret, kan vandet indeholde opløste stoffer som jern, ammonium og mangan, der skal fjernes/omdannes. Avanceret vandbehandling kommer kun på tale, hvis der også er behov for at fjerne f.eks. gasser (svovlbrinte, methan, aggressiv kuldioxid), hårdhed, arsen eller pesticider. I Danmark anvendes hverken chlor eller andre former for kemisk desinfektion under behandling eller distribution af vandet.

Biofiltrering er hjertet af normalbehandling af drikkevand i Danmark. Design og drift af biofiltrering har dog ikke ændret sig væsentligt i mere end 100 år. Manglende proces- og mikrobiologisk viden kombineret med en konservativ tilgang har medført, at videreudvikling af biofiltrering har været begrænset, og at filtre har været betragtet som en black box. Nye og billigere mikrobiologiske analyser, sofistikerede prøvetagningsmetoder, at-line målinger og andre fremskridt har nu åbnet denne black box i vandbehandlingen og gjort det muligt at undersøge, forstå og manipulere processen i højere grad end før.

Projektorganisation

Projektet blev udført af syv partnere og to underleverandører, se FIGUR 1 nedenfor:



FIGUR 1. Diagram over projektorganisation.

Projektets følgegruppe og styregruppe bestod af følgende personer:

Følgegruppe

Bolette D. Jensen, Miljøstyrelsen (formand)
 Dorte Skræm, DANVA
 Robert Jensen / Henrik Hermansen, Danske Vandværker
 Flemming Fogh Pedersen, Aarhus Vand (projektejer)
 Loren Ramsay, VIA University College (projektleder)

Styregruppe

Flemming Fogh Pedersen, Aarhus Vand
 Finn Møllerup, VandCenter Syd
 Jens Kristensen, Vand og Teknik
 Claus Hove Sørensen, Dansk Kvarts Industri
 Søren Bastholm Olesen, Amphi-Bac
 John Kristensen, NIRAS
 Loren Ramsay, VIA University College

Projektets arbejdsplaner og rapporter

Projektet er inddelt i arbejdsplaner og rapporter, se nedenfor. Arbejdsplanerne og rapporterne er identificeret som "åbne" eller "kommercielle" for at tydeliggøre, hvornår resultater frit formidles til hele branchen og hvornår resultater holdes internt blandt de relevante partnere af hensyn til kommercielle interesser.

Arbejdsplan 1: Etablering af designgrundlag (åben)

Rapport 1: Indsamling af vandbehandlingsdata
 Rapport 2: Merkur: Web-baseret platform til vandbehandlingsdata

Arbejdsplan 2: Tekniske forsøg (åben)

Rapport 3: Flytning af filtermediekorn under returskyl
 Rapport 4: Jernfjernelsesdybde i biofiltre
 Rapport 5: Biostimulering med ammonium
 Rapport 6: Jernfjernelse i returskyl
 Rapport 7: Filtermediers gangtid

Arbejdspakke 3: SmartSand (kommerciel)

Rapport 8: Udvikling og produktion af SmartSand (fortrolig)

Arbejdspakke 4: SmartArkitektur (åben)

Rapport 9: Vandbehandlingsmodel

Arbejdspakke 5: Fyrtårnsdemonstration i fuldskala (åben)

Rapport 10: Demonstrationsanlæg ved Østerbyværket

Rapport 11: Demonstrationsanlæg ved Lundeværket

Arbejdspakke 6: Projektledelse

Rapport 12: Sammenfatning

Sammenfatning

Denne rapport omhandler biostimulering med ammonium og er Rapport 5 af 12 om fyrtårnsprojektet "Smart Re-design of Drinking Water Production". Formålet med arbejdet er at kvantificere forskellige vandbehandlingsforbedringer i forbindelse med at stimulere biofiltrenes bakterier med ammonium.

Redesign-projektet indebærer en fuldskalademonstration af vandbehandling på Lundeværket nord for Odense og Østerbyværket syd for Aarhus. Forsøgene afleveret her er udført for at understøtte design af disse demonstrationsanlæg.

Generelt ønsker vandværker, at deres filtre er robuste, dvs. at de kan klare hurtige stigninger i flow og ammoniumkoncentrationen uden, at det påvirker kvaliteten af det behandlede vand. Hvis filtre er robuste kan vandværker frit skifte mellem hvilke råvandsboringer, der indvindes fra og hvilket flow, det medfører.

Hypotesen med dette arbejde er, at det er muligt at opbygge og opretholde en overkapacitet af nitrificerende biomasse - sammenlignet med almindelig drift. Det er målet at, et filter skal være i stand til at klare pludselige ændringer i råvandets ammoniumkoncentration og flow op til 100% uden at dette resulterer i ammoniumoverskridelser i det rene vand.

Resultaterne tyder på, at den maksimale ammoniumfjernelsesrate kan blive op mod 10 gange så høj, hvis der gives tid til uforstyrret vækst. Resultaterne viser endvidere, at ammoniumoxiderende bakterier kan tåle perioder uden ammonium som substrat. Det muliggør alternerende drift af filteret (biostimulering), således at ammoniumholdigt vand tilføres skiftevis fra top og bund af filteret. Herved opbygges der en biofilm med ammoniumoxiderende bakterier i både top og bund af filteret.

Resultaterne tyder på, at biostimulering med ammonium og lange gangtider kan medføre væsentlig forøgelse i filterets robusthed, dvs. at ændringer i flow og koncentration op til 100% ikke resulterer i gennembrud af ammonium. Resultaterne er så overbevisende, at den endelige procesarkitektur bør være med separat jernfjernelse og lang gangtid af et efterfølgende filter stimuleret til ammoniumfjernelse med alternerende flowretning.

1. Introduktion

Formålet med arbejdet afrapporteret her er at kvantificere forbedret vandbehandling opnået ved at biostimulere bakterierne med ammonium.

1.1 Motivation

Projektet Re-design indebærer en fuldskala demonstration af vandbehandling på Lundeværket nord for Odense og Østerbyværket syd for Aarhus. Forsøgene afrapporteret her er udført for at skabe grundlag for og understøtte design af disse demonstrationsanlæg.

Vandværker ønsker, at deres filtre er robuste, dvs. at de kan klare hurtige stigninger i flow og ammoniumkoncentrationen uden, at det påvirker kvaliteten af det behandlede vand. Årsagen er at vandværker, der råder over flere borer, ofte har behov for at skifte mellem borer i drift (medfører koncentrationsændringer) samt ændre antallet af borer i drift (ændrer flowet). Hvis filtre ikke er tilstrækkeligt robuste, kan disse dynamiske driftsforhold medføre uønsket indflydelse på kvaliteten af det behandlede vand (Lee et al., 2014).

I denne rapport lægges der fokus på alternerende flowretning på filtre, dvs. oppefra og ned efterfulgt af nedefra og op. Hermed sikres, at forskellige områder i filtret tilføres højt indhold af næring (ammonium). Hypotesen er, at der kan opbygges og opretholdes en overkapacitet af nitrificerende biomasse sammenlignet med almindelig drift i én retning. Det er målet, at filtret skal være i stand til at klare pludselige ændringer i råvandets ammoniumkoncentration og flow op til 100% uden at dette resulterer i ammoniumoverskridelser i det rene vand.

1.2 Baggrund

Ammonium omsættes til nitrat under forbrug af ilt efter følgende reaktioner:



Ammonium er den stabile form af kvælstof ved anaerobe forhold. I reduceret grundvand findes derfor ikke nitrit og nitrat, men udelukkende ammonium.

Kvalitetskrav (Miljøministeriet, 2021) for drikkevand i Danmark ved forbrugerens taphane er 0,05 mg/L for NH_4^+ , 0,01 for NO_2^- , og 50 mg/L for NO_3^- .

Ammoniumoxidation kan foretages af flere grupper af mikroorganismer (Lájer, 2012):

1. Ammonium-oxiderende bakterier (AOB)
2. Ammonium-oxiderende Archaea (AOA)
3. Heterotrofiske nitrificerende organismer
4. Anammox bakterier

I det følgende, antages at det er AOB'er, der er dominerende i forhold til ammoniumfjernelse i dansk drikkevandsproduktion. Disse bakterier er lithotrofe, dvs. at de bruger uorganiske stoffer (ammonium) som energikilde. De er desuden autotrofe, dvs. at de er i stand til selv at opbygge organisk materiale ud fra uorganiske bestanddele (hydrogencarbonat i råvandet). For at AOB'er kan fungere, skal følgende stoffer være tilstede:

1. Ammonium (eneste energikilde for AOB'er)
2. Ilt (elektronacceptoren for oxidationen)
3. Kobber og jern (bruges i enzymer, der er centrale for AOB'ers omdannelsesreaktioner)
4. Hydrogencarbonat (AOB'ernes kulstofkilde)

5. Fosfor (nødvendigt mikronæringsstof der er i underskud i visse råvandstyper, de Vet et al., 2012).

AOB'er er generelt langsomt-voksende, især ved lave temperaturer (Andersen, 2001).

1.3 Lagdeling

I et standard top-down filter findes de højeste substratkoncentrationer (herunder ammonium) ved indløbet i toppen af filtret. Ammoniumkoncentrationer falder med dybden i takt med, at stoffet bliver omsat. Hermed udsættes lagene i toppen af filtret for høje substratkoncentrationer mens lagene i bunden af filtret får lave substratkoncentrationer. Alt andet lige giver dette de bedste vækstbetingelser for nitrificerende bakterier i den øvre del af et biofilter. Samtidig udfælder jern typisk i toppen af filtret. Disse udfældninger kan have en negativ indflydelse på ammoniumfjernelse (de Vet et al., 2009).

Tidligere undersøgelser har vist, at bakterier – herunder dem, der står for ammoniumfjernelse – er lagdelt i et biofilter (Madoni et al., 2001; Tatari et al., 2016). Denne lagdeling i baggrunden for, at alternerende flowretning på filtre kan tænkes at medføre, at der opbygges to forskellige lag med stor kapacitet for ammoniumfjernelse.

Denne lagdeling modvirkes at inhomogene strømning under almindelig drift. Sporstofforsøg har f.eks. vist porehastigheder, der varierer fra 6,6 – 17,4 m/t for same flow (gennemsnits filterhastighed på 10,5 m/t) i same filter (Lopato et al., 2013). En årsag til denne inhomogenitet kan findes i den blanding af filtermediet, der foregår under returskyl. Ramsay et al (2021) fandt at returskyl med luft og vand samtidig samt returskyl med vand alene (hvis der anvendes en skyllehastighed, der forårsager fluidisering), medfører kraftig blanding af filtermedie, herunder opblanding af antracit og kvarts i to-medie filtre.

1.4 Vekslede loading

Hvis et biofilter drives med alternerende flowretning (f.eks. med dagligt skift), vil det medføre, at de forskellige dybdeintervaller vil opleve forskellige loading med ammonium. F.eks. vil bunden af filtret opleve lave ammoniumkoncentrationer når filtret drives top-down og opleve høje ammoniumkoncentrationer, når filtret drives down-up.

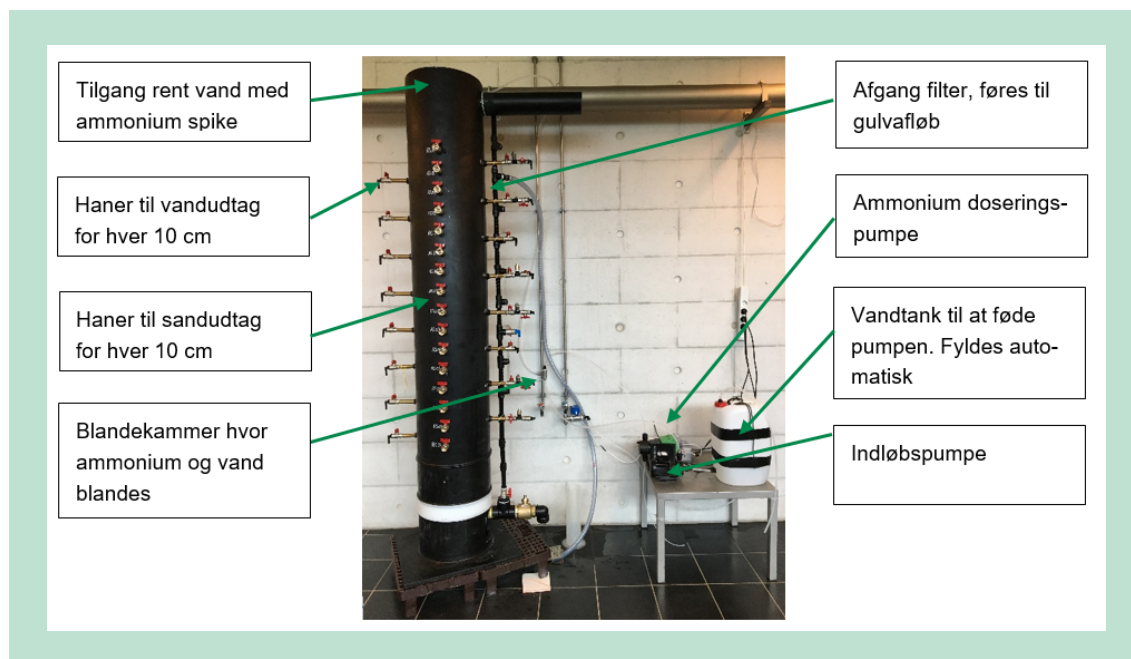
Lee, et al (2014) undersøgte effekten af pludselig, kortvarig stigning i ammoniumkoncentration og filterhastighed i pilotfiltre. Resultater viste, at filtrene var ret robuste og kunne klare højere loading uden overskridelse af ammonium i det behandlede vand. Endvidere fandt studiet at et væsentlig højere antal AOB'er samt et væsentlig højere ammoniumfjernelseskapacitet i toppen af filtret i forhold til bunden af filtret. Det er nærliggende, at hvis det aktive lag fundet i toppen af filtret kunne opbygges både i toppen og i bunden af filtret ved anvendelse af alternerende flowretning, vil filtre kunne blive endnu mere robuste.

Alternerende flowretning kræver, at vekslende loading ikke hæmmer vækst af nitrificerende bakterier. Effekten på væksten af nitrificerende bakterier af vekslende ammonium loading i biofiltre til drikkevandsproduktion er begrænset i litteraturen.

2. Metoder

2.1 Forsøgsopstilling

Et åbent gravitationsfilter i pilotskala er opstillet på Østerbyværket (Aarhus Vand A/S). FIGUR 2 herunder viser opstillingen, der blev brugt til forsøgene omhandlende biostimulering.



FIGUR 2. Pilotskala filter opsat på Østerbyværket i Aarhus. Filteret har en højde på 2 meter og en indvendig diameter på 345 mm.

Filteropbygningen er vist i TABEL 1. Filterbunden er en 2 mm tyk plade i rustfrit stål med 15 mm store huller.

TABEL 1. Ral og kvarts fra Dansk Kvarts Industri. Opbygningen over filterbunden er vist.

Højde over filterbund	Kvarts [mm]	Rumvægt [kg/liter]
0-5 cm	18-25 Søral	1,40
5-10 cm	8-14 Søral	1,44
10-15 cm	5-8 KIS A	1,50
15-20 cm	3-5 KIS A	1,50
20-25 cm	1,2-2,0	1,44
25-153 cm	0,8-1,4 Nr.24	1,42

2.2 Prøvetagning fra pilotkolonne

For at udtage en vandprøve åbnes prøvehanen helt i et par sekunder for at renskylle. Derefter åbnes med lavt flow (ca. 60 ml/sek.) i 4-5 minutter inden prøvetagning.

2.3 Bestemmelse af ammonium koncentration i prøver

Alle prøver er analyseret for ammonium efter forhandlerens anbefalinger med analyseret kittet LCK 304 forhandlet af HACH LANGE Denmark på et Hach DR 6000 spektrofotometer eller med NANOCOLOR Ammonium 3 analyseret på NANOCOLOR VIS II.

2.4 Forsøgsrække

En oversigt over de generelle forsøgsbetingelser for de 5 forsøgstyper, der blev udført, ses i TABEL 2 nedenfor. Alle forsøg er udført med behandlet vand fra Østerbyværket, evt. med dosering af ammonium.

TABEL 2. Oversigt over de udførte forsøg.

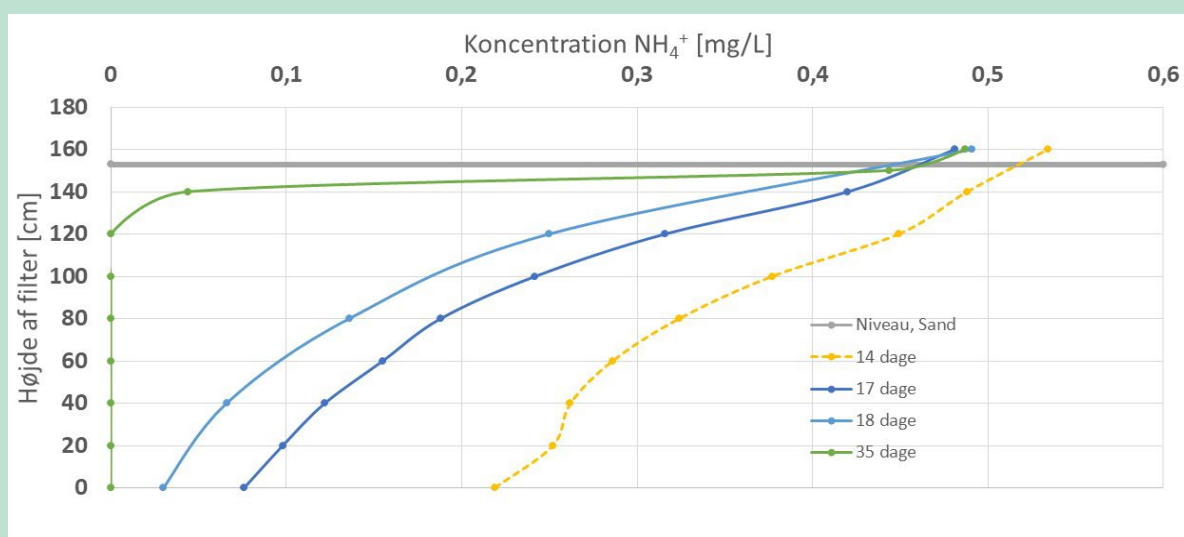
Nr.	Beskrivelse	Forhold	Flow [m/t]	Ammonium koncentration [mg/l]
1	Indkøring	Prøver taget efter 14, 17, 18 og 35 dage	2,4	0,5
2a	Koncentrationsændring	Prøver taget 60-85 min. efter koncentrationsstigningen	2,4	0,5
2b	-"	-"	2,4	1,55
2c	-"	-"	2,4	8,4
3a	Flow ændring	Baseline (som 2a)	6,4	0,5
3b	-"	Ekstra måling efter 4,5 dages akklimatisering med højt flow	5,3	0,5
4	Ammonium doseringsstop	Doseringsstop i 42 timer. Måling 15 & 60 min. efter dosering genoptag.	2,5	0,5
5a	Alternierende flowretning (hhv. down- og upflow)	Flowretning skifter hver 24. timer. Prøver taget 60 min. efter skift	4,3	0,7
5b	-"	-"	4,3	1,4
5c	-"	-"	8,6	0,7
5d	-"	-"	8,6	1,4

3. Resultater

3.1 Indkøring af pilotkolonnen

Pilotkolonnen blev sat i drift 28. august 2018. Indløbsflow blev justeret til 225 L/h svarende til en filterhastighed på 2,4 m/h. Indløbet er behandlet vand, altså vand fra afgang Østerbyværket. Det er valgt at bruge behandlet vand i stedet for råvand for at simulere en situation, hvor jernet fra råvandet er fjernet, inden vandet ledes til det biologiske filter. Når der ikke er jern i vandet til at tilstoppe filteret, er det muligt at opnå meget lange gangtider mellem filterskyl, hvor biologien får lov til at opbygges uforstyrret. Doseringspumpen med ammonium blev indstillet således, at koncentrationen var ca. 0,5 mg NH_4^+ /L i indløbet til filteret.

Nedenstående FIGUR 3 viser ammoniumprofilerne forskellige dage efter igangsætning.



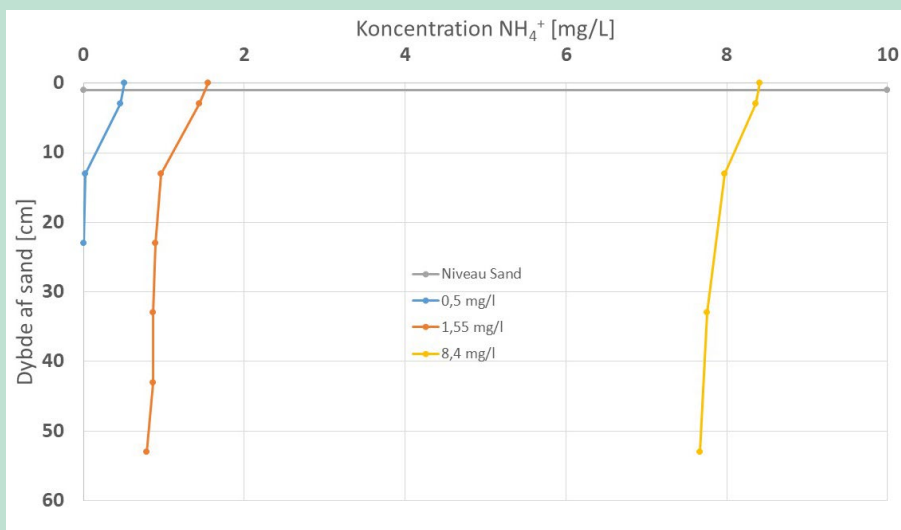
FIGUR 3. På figuren ses eksempler på profiler for ammoniumkoncentrationen ned gennem filteret. Prøven taget i højde 160 er taget i vandsøjlen over sandet. Den vandrette streg viser hvor toppen af sandet er. 0 cm er under filterbunden, dvs. afgang filter. De nederste 25 cm i kolonnen er bærelag.

Efter 17-18 dage overholder ammoniumkoncentrationen i afløbet fra kolonnen kravværdien på 0,05 mg NH_4^+ /L. Profilen taget efter 35 dages drift viser, at kravværdien allerede overholdes 13 cm nede i sandet.

Efter stabil drift med 0,5 mg NH_4^+ /L i indløbet og en filterhastighed på 2,4 m/h, hvor alt ammonium er omsat <13 cm nede i sandet, testes robustheden ved at ændre på indløbskoncentration og flow.

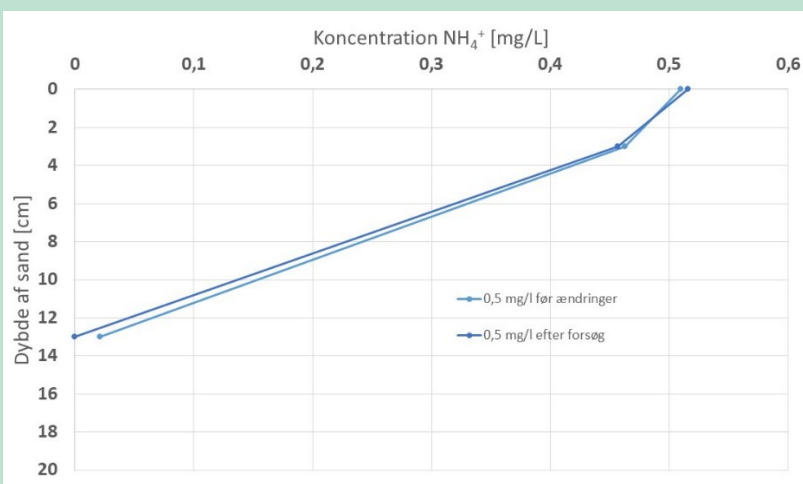
3.2 Koncentrationsændring

Nedenstående FIGUR 4 viser, hvordan profilen ser ud, når indløbskoncentrationen pludselig ændres. Profilerne er målt 65 – 80 minutter efter en koncentrationsændring.



FIGUR 4. Ammoniumsprofilen ned gennem filteret ved forskellige indløbskoncentrationer og en fast filterhastighed på 2,4 m/h. Ved hver ændring i koncentration har filteret været i drift 65-80 minutter med den nye koncentration inden prøvetagning.

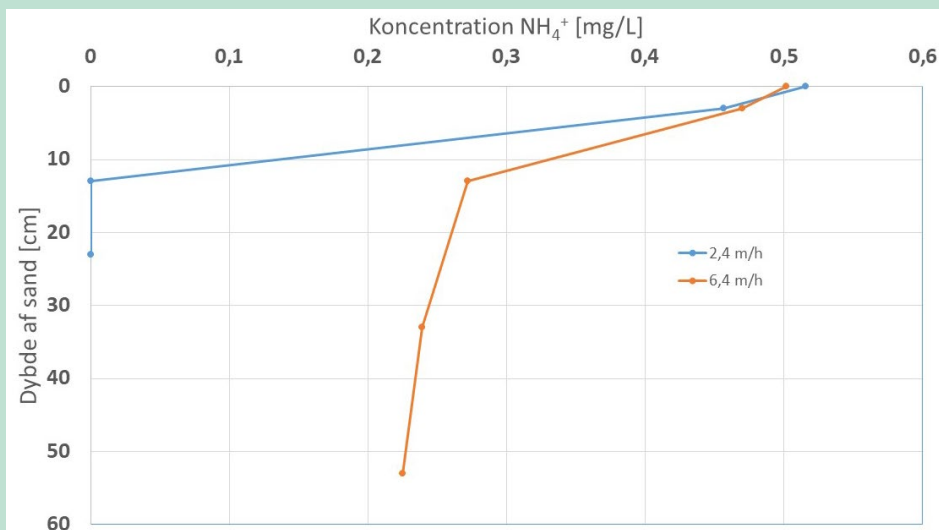
Af FIGUR 4 ses, at koncentrationen stort set ikke falder, efter ammoniummet kommer under de aktive 13 cm sand. Det viser, at der ikke er aktive ammonium-oxiderende bakterier (AOB) i de dybere sandlag. Det skyldes sandsynligvis, at driften af kolonnen har været meget stabil mht. indløbskoncentration og flow i opstarten af filteret. Herved er alt det tilførte ammonium omsat i de øverste cm af kolonnen. Idet der ikke er ammonium tilgængeligt for bakterierne længere nede i filteret, er der heller ikke levebetingelser for AOB. Efter forsøget med 8,4 mg/l blev koncentrationen justeret tilbage til de 0,5 mg/l og profilen målt igen. Af FIGUR 5 ses, at profilen falder tilbage til udgangspunktet.



FIGUR 5. Ammoniumprofil ned gennem filteret med samme indløbskoncentration af ammonium hhv. før og efter forsøg med øget indløbskoncentration.

3.3 Flowændring

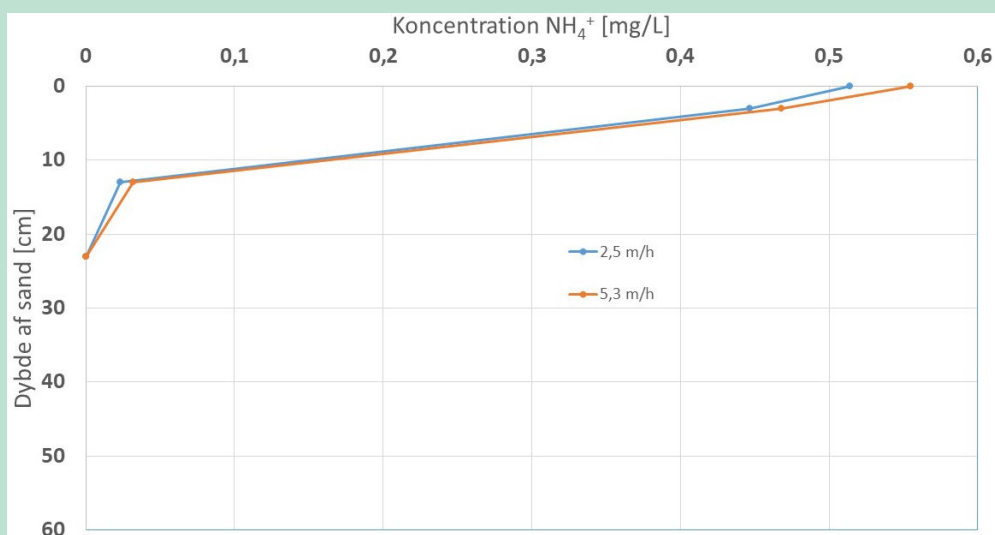
For at teste robustheden overfor en flowændring opjusteres indløbsflowet. Indløbskoncentrationen er konstant. Profilen måles en time efter, at filterhastigheden er ændret fra 2,4 m/h til 6,4 m/h. Ammoniumprofilen for hver af de to flows er plottet på FIGUR 6 nedenfor.



FIGUR 6. Ammoniumprofilen i filteret for en filterhastighed på hhv. 2,4 m/h og 6,4 m/h. Indløbskoncentrationen er konstant omkring 0,5 mg/l for begge flows.

Som ved forsøget med koncentrationsændring ses det af FIGUR 6, at ammoniummet når længere ned i sandkolonnen, når flowet øges og opholdstiden dermed mindskes. Ved udtaget 13 cm nede er ammoniumkoncentrationen 0,27 mg/l ved det høje flow, hvor den ved det lave flow var under detektionsgrænsen. Når først ammoniummet er længere nede end ca. 13 cm falder koncentrationen næsten ikke. Udregnes fjernelsen for de øverste 13 cm som mg/h, så der tages højde for det højere flow, fjernes der ved 2,4 m/h 114 mg/h og ved 6,4 m/h 137 mg/h.

For at undersøge om profilen ved det høje flow ændres over tid, fortsættes det høje flow i 4,5 døgn inden profilen måles igen. Resultatet ses i FIGUR 7, hvor profilen for "normal" filterhastighed på 2,5 m/h ligeledes er vist.

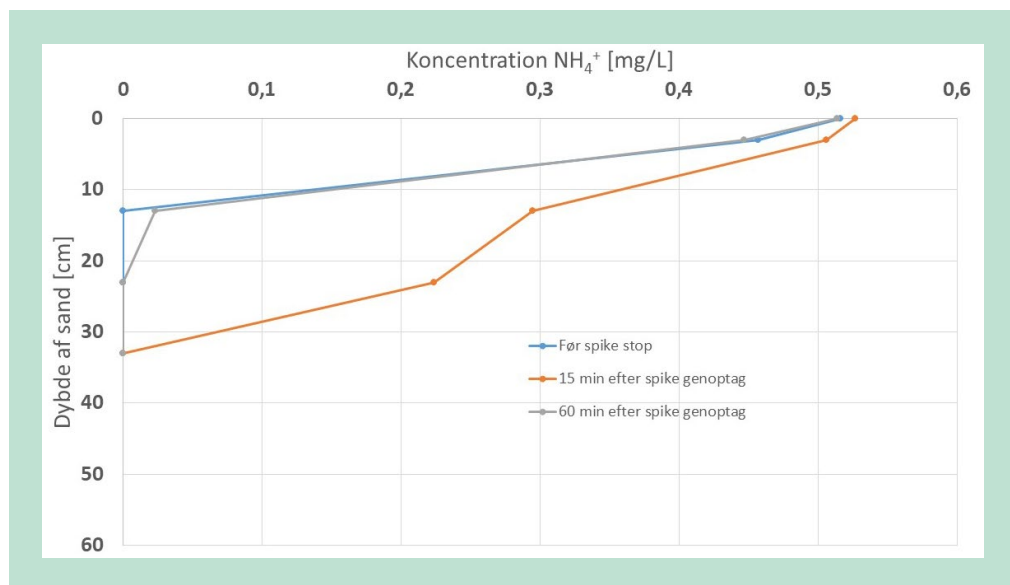


FIGUR 7. Ammoniumprofilen ned gennem filteret for øget flow på 5,3 m/h målt efter biologien i filteret har haft tid (4,5 døgn) til at indstille sig til det nye flow. Til sammenligning er profilen for flow på 2,5 m/h også plottet i figuren.

Efter 4,5 døgn har biologien/biomassen/biofilmen tilpasset sig det højere flow og dermed den kortere opholdstid. Fjernelsesraten for 0-13 cm går fra 115 mg/h til 257 mg/h. Der er også lavet forsøg med 2,5 m/h og 1 mg NH_4^+ /l der viser, at så længe kolonnen (biofilmen) får tid til at indstille sig, bliver 1 mg/l også fjernet i de øverste cm af kolonnen (data ikke vist).

3.3.1 Ammonium doseringsstop

For at kunne drive filterne med alternerende drift, er det vigtigt at biomassen ikke påvirkes i betydelig grad af længere tid uden næring i form af ammonium. Nedenstående graf viser ammoniumprofiler før ammonium doseringsstop samt henholdsvis 15 og 60 minutter efter doseringen blev genoptaget. Filterhastigheden var 2,5 m/h under hele forsøget og doseringsstoppet varede i 42 timer.



FIGUR 8. Ammoniumprofiler ned gennem filteret efter driftsstop på 42 timer. Profilerne er målt hhv. 15 minutter og 60 minutter efter at driften igen er iværksat.

Af FIGUR 8 ses, at biofilmen stadig er aktiv efter 42 timer uden tilførsel af ammonium. Profilen 15 minutter efter genoptag af doseringen viser, at ammonium fjernes til under kravværdien, dog med en lavere rate end før doseringsstop. Profilen efter 60 minutter viser, at fjernelsesraten stort set er tilbage til niveauet før doseringsstoppet. Forsøget viser, at biofilmen er robust nok til, at der kan laves en procesarkitektur, hvor ammonium ikke tilføres filteret i eksempelvis 24 timer. Selvom biomassen ikke er helt så aktiv, efter en periode uden ammonium i op til en time efter ammonium igen er til rådighed, vil det ingen betydning have, da der ved alternerende drift altid vil være en aktiv biomasse.

3.4 Alternerende flowretning

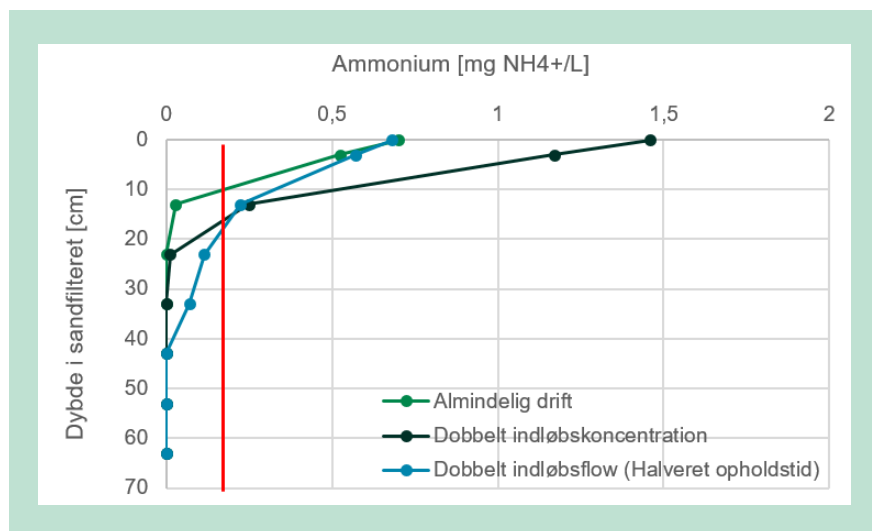
For at opbygge en overkapacitet af biomasse ombygges rørføring og styring til pilotkolonnen så indløbet kan alterneres mellem top og bund. Der skiftes flowretning hver 24. time således, at det ammoniumholdige vand skiftevis er tilført oppefra og nedefra. Herved er der opbygget en effektiv biomasse både i toppen af kolonnen og i bunden af kolonnen. Filteropbygning af kolonnen til dette forsøg er vist i TABEL 3.

TABEL 3. Ral og kvarts fra Dansk Kvarts Industri. Opbygningen over filterbunden er vist.

Højde over filterbund	Kvarts [mm]	Rumvægt [kg/liter]
0-5 cm	18-25 Søral	1,40
5-10 cm	8-14 Søral	1,44
10-15 cm	5-8 KIS A	1,50

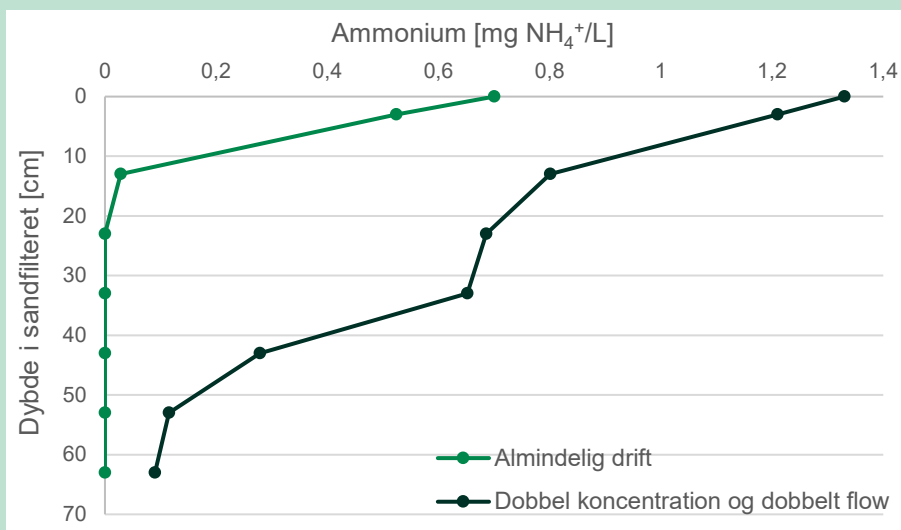
15-20 cm	3-5 KIS A	1,50
20-25 cm	1,2-2,0	1,44
25-63 cm	0,8-1,4 Nr.24	1,42

Grafen herunder viser ammoniumkoncentrationerne ned gennem sandkolonnen, når vandet tilføres oppefra og løber ned gennem sandet, under forskellige forhold. Den første profil (almindelig drift i FIGUR 9) er taget en time efter flowretningen er skiftet til "fra top til bund". Efter hver ændring er der gået 60 minutter inden prøvetagning.



FIGUR 9. Ammoniumprofiler ned gennem filteret hvor almindelig drift (grøn) sammenlignes med profilen når indløbskoncentrationen er dobbelt så høj (sort), samt profilen når filterhastigheden fordobles. Den røde lodrette streg viser koncentrationen 0,05 mg NH₄⁺/L. Den grønne viser en almindelig driftssituation med en filterhastighed på 4,3 m/h og en ammoniumkoncentration på 0,7 mg NH₄⁺/L. Som det ses af FIGUR 9, omsættes det tilførte ammonium i de øverste ca. 20 cm og koncentrationen kommer under kravværdien på 0,05 mg/l 13 cm nede i filteret. Den sorte viser profilen, når ammoniumkoncentrationen pludselig øges 100%. Det ses, at ammoniumkoncentrationen nu først er under kravværdien ca. 10 cm længere ned i filteret, men at der ingen målbar ammonium er ved afgang filteret, selvom ammoniumkoncentrationen i indløbet fordobles. Den blå profil viser hvad der sker, hvis indløbsflowet øges 100%, altså til en filterhastighed på 8,6 m/h mens ammoniumkoncentration holdes på 0,7 mg NH₄⁺/L. Også her udviser filteret robusthed og ammoniumkoncentrationen er under kravværdien ca. 35-40 cm nede i filteret.

Forsøget vist på FIGUR 10, er lavet for at bevise, at der også er opbygget en aktiv biofilm i bunden af filteret og at denne vil kunne fungere som en buffer, der kan omsætte det ammonium, som eventuelt ikke når at blive omsat i toppen af det biologiske filter. Den situation kunne opstå, hvis driften eller råvandssammensætningen pludselig ændres. Nedenstående graf viser en ekstrem situation, der næppe vil være et muligt scenarium i praksis, men det har været nødvendigt for at presse systemet til grænsen. Her fordobles både indløbskoncentrationen og filterhastigheden samtidig så belastningen med ammonium stiger fra 280 mg/h til 1.070 mg/h.



FIGUR 10. Ammoniumprofiler ned gennem filteret hvor almindelig drift (grøn) sammenlignes med profilen når både indløbskoncentrationen og filterhastigheden fordobles.

Figuren viser, at der ved fordobling af både indløbskoncentrationen og filterhastigheden fjernes ned til ca. 0,7 mg NH₄⁺/L i løbet af de øverste ca. 35 cm. Ved et traditionelt filter, hvor der måske ikke er en aktiv biomasse i både top og bund, ville afgang filteret i denne situation være ca. 0,7 mg NH₄⁺/L, men pga. den aktive biomasse i bunden af filteret, ses at koncentrationen falder yderligere til omkring 0,1 mg NH₄⁺/L ved afgang filteret. Ved at have indkørt kolonnen med alternerende drift, så det ammoniumholdige vand skiftevis er tilført oppefra og nedefra er det lykkedes at opbygge en aktiv biomasse i filterkolonnen, der er "overdimensioneret" i forhold til de almindelige driftsforudsætninger på 4,3 m/h og en ammoniumkoncentration på 0,7 mg NH₄⁺/L. Det skal bemærkes at ammoniumfjernelsen i top og bund ikke kan sammenlignes direkte, eftersom de nederste 25 cm af kolonnen består af et bærelag med større kornstørrelse. Det betyder, at der i bunden af kolonnen er et mindre overfladeareal af filtermediet, hvorved der også kan forventes en mindre biomasse.

3.4.1 Fjernelsesrater

Der er flere måder, hvorpå man kan opgøre ammoniumfjernelse. En simpel måde, er at angive hastigheden i g NH₄⁺/t per m³ filtermedie. Med denne metode, kan man udvælge det dybdeinterval, hvor ammoniumfjernelse er mest aktiv. Denne metode er bl.a. anvendt af Lee, et al. (2014), hvor den bliver kaldt "ammonium removal rate (ARR)". Ulempen med denne metode er, at ARR afhænger af ammoniumbelastningen. Jo mere belastning, jo højere ARR.

Lee et al. (2014) har undersøgt Islevbro vandværk mht. ARR. Eftersom fjernelsesraten er forskellig i forskellige dybder af filteret, opgives den maksimale omsætningsrate der findes mellem to dybder i filteret. For at opnå den højeste rate ændres på både filterhastighed og ammoniumkoncentration i en pilotkolonne. Den maksimale ammoniumfjernelsesrate blev opgivet til 4,4 g NH₄⁺ m⁻³(filtermedie) h⁻¹. Lee et al (2014) henviser til andre studier, der har fundet lignende omsætningsrater. Udregnes fjernelsesraten på samme måde (øverste 13 cm) for de tre grafer på FIGUR 9 giver det for "almindelig drift", "dobbelt indløbsflow" og "dobbelt indløbskoncentration" henholdsvis 20, 30 og 40 g NH₄⁺ m⁻³(filtermedie) h⁻¹, dvs. meget højere værdier.

For at undgå at opgørelsen af ammoniumfjernelse er afhængig af ammoniumbelastning kan man antage at fjernelsen er første-ordens, dvs.

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C$$

Ved integration af ovenstående ligning fås:

$$k_1 = \ln \frac{C_0}{C_t} / t$$

Selv om ammoniumfjernelse ved lave ammoniumkoncentration bør følge første-ordens fjernelse er der eksempler af både nulte-orden og første-orden i litteraturen (Lopato et al., 2013). Lopato fandt en gennemsnits k_1 på 28 t^{-1} , dog med stor variation fra forsøg til forsøg. I Redesign undersøgelsen af 10 fuldskala vandværker (se Rapport 2) blev der fundet en median for første-ordens hastighedskonstanter på 22 t^{-1} for det mest aktive filterlag, dvs. i samme størrelsesorden.

I de tre grafer på FIGUR 9 fås for almindelig drift, dobbelt indløbsflow og dobbelt indløbskoncentration en første-ordens hastighedskonstant for ammoniumfjernelse på hhv. 107, 74 og 196 t^{-1} , dvs. væsentlig højere.

Der er flere forhold der gør, at resultaterne i denne rapport måske ikke direkte kan overføres til fuldskalaforsøg. Der er anvendt behandlet vand til forsøgene uden jern og mangan frem for råvand. I den ønskede fremtidige opbygning af vandbehandlingen er processerne jernfjernelse og ammoniumfjernelse separerede i to adskilte filtre. Det vil derfor også være råvand hvorfra jernet er fjernet, der tilføres filteret til ammoniumfjernelse. Når der ikke tilføres jern til filteret, vil det i fuldskala også være muligt med gangtider på flere måneder. Det forventes derfor, at der i fuldskala også vil kunne opnås omsætningsrater, der er mange gange højere, end de rater der er målt i fuldskaalanlæg uden separeret jernfjernelse og med korte gangtider.

Der er i pilotkolonnen anvendt messinghaner og messingfittings. Det sandsynliggør at kobbermangel ikke har været en begrænsende faktor. Der er forskellige måder, hvorpå man simpelt kan sikre, at kobbermangel ikke begrænser ammoniumomsætningen, også i fuldskala. Det forventes derfor heller ikke, at de fundne omsætningsrater ikke kan genskabes i fuldskala pga. kobbermangel.

Ved pilotforsøgene blev filtrene ikke returskyllet, hvilket gav biologien lov til at opbygges uforstyrret. I den ønskede fremtidige opbygning af vandbehandling vil dobbeltfiltrering muliggøre meget lange gangtider på efterfiltret. Hermed vil også lange gangtider kunne efterlignes i fuldskala.

4. Konklusioner

Ved at anvende et forfilter til jernfjernelse kan der opnås meget lange gangtider på det efterfølgende filter. Ved den lange gangtid (flere måneder) kan der opbygges væsentligt mere biomasse med ammoniumoxiderende bakterier i filtermediet end ved korte gangtider, hvor der fjernes biomasse ved returskyl. Resultaterne tyder på, at den maksimale ammoniumfjernelsesrate kan blive op mod 10 gange så høj, hvis der gives tid til uforstyrret vækst.

Forsøg har vist, at ammoniumoxiderende bakterier kan tåle perioder uden ammonium som substrat. Det muliggør alternerende drift af filteret (biostimulering), således at ammoniumholdigt vand tilføres skiftevis fra top og bund af filteret. Herved opbygges der en biofilm med ammoniumoxiderende bakterier i både top og bund af filteret. Denne overkapacitet af biomasse betyder, at pludselige ændringer i råvandets ammoniumkoncentration eller ændringer i produktionsflowet op til 100% ikke resulterer i gennembrud af ammonium.

Fordelene ved biostimulering og lange gangtider er så overbevisende, at den endelige procesarkitektur bør være med separat jernfjernelse og lang gangtid af et efterfølgende filter stimuleret til ammoniumfjernelse med alternerende flowretning.

5. Referencer

Anderson, A., Laurent, P., Kihn, A., Prevost, M., & Servais, P., 2001. Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment. *Water Res.* Vol 35(12).

Miljøministeriet, 2021. Drikkevandsbekendtgørelsen. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. BEK nr 1110 af 30/05/2021.

de Vet, W.W.J.M., Rietveld, L.C., van Loosdrecht, M.C.M., 2009. Influence of iron on nitrification in full-scale drinking water trickling filters. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*. Vol. 58.4.

de Vet, W.W.J.M., van Loosdrecht, M.C.M., Rietveld, L.C., 2012. Phosphorus limitation in nitrifying groundwater filters. *Water Research*, Vol 46.

Lájer, K., 2012. Ammonium removal by nitrification in drinking water treatment. *Kvalitet voda* 10.

Lee, C.O., Boe-Hansen, R., Musovic, S., Smets, B., Albrechtsen, H.-J., Binning, P., 2014. Effects of dynamic operating conditions on nitrification in biological rapid sand filters for drinking water treatment. *Water Research*, Vol 64.

Lopato, L., Röttgers, N., Binning, P.J. Arvin, E., 2013. Heterogeneous Nitrification in a Full-Scale Rapid Sand Filter Treating Groundwater. *Journal of Environmental Engineering*.

Madoni, P., Davoli, D., Fontani, N., Cucchi, A., Rossi, F. 2001. Spatial distribution of microorganisms and measurements of oxygen uptake rate and ammonia uptake rate activity in a drinking water biofilter. *Environmental Technology*, Vol. 22(4).

Ramsay, L., Du, F., Lund, M., He, H., Søborg, D.A., 2021, Grain displacement during backwash of drinking water filters. *Water Supply*, Vol. 21.1.

Tatari, K., Smets, B.F., Albrechtsen, H.-J., 2016. Depth investigation of rapid sand filters for drinking water production reveals strong stratification in nitrification biokinetic behavior. *Water Research*, Vol 101.

Biostimulering med ammonium

I Danmark er drikkevandsproduktion baseret på grundvand, der behandles ved en enkel proces, der består af iltning af vandet efterfulgt af en biofiltrering med gravitations- eller trykfilter. Herved fjernes eller omdannes jern, ammonium og mangan. Design og drift af biofiltrering, som er hjertet i vandbehandlingen, har ikke ændret sig væsentligt i mere end 100 år. Fremskridt i prøvetagning og måleteknikker i forbindelse med biofiltrering har imidlertid medført ny viden og mulighed for at undersøge, forstå og manipulere de kemiske, mikrobiologiske, fysiske og procesteknologiske elementer i drikkevandsbehandling. Vandkvaliteten er under pres, og der er en erkendelse af, at mange af de nuværende overskridelser af vandkvalitetskrav på landsplan kunne undgås ved en bedre vandbehandling.

Projektets formål er at re-designe vandbehandling fra bunden ved radikal nytænkning af drikkevandsproduktionen, hvormed der kan ske en optimering af nye og eksisterende vandværker, herunder reduktion af vandspildet ved returskyl, forkortelse af indkøringen af nye filtre samt større bæredygtighed i drikkevandsproduktion. Projektet har resulteret i formulering af 18 "redesign-principper", der handler om design og drift af drikkevandsbehandling. Principperne blev testet ved fuldskala demonstration af ny filterbeholderdesign samt ny indkøringsprocedure med SmartSand. Endvidere blev principperne udviklet på basis af ny viden om jern- og ammoniumfjernelse samt returskylleprocessen. Projektet har desuden påbegyndt udvikling af den åbne dataplatform "Merkur" til vandbehandlingsdata samt en matematisk model til at belyse virkningen af forskellige filterkonstruktioner.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk