

Miljøprojekt Nr. 746 2003  
Teknologiudviklingsprogrammet for  
jord- og grundvandsforurening.

## Filtrisorb<sup>®</sup> 400, aktiv kul til rensning af MTBE-forurenede grundvand - detailundersøgelse

Per Loll og Claus Larsen  
Dansk Miljørådgivning A/S

Per Møldrup og Kaj Henriksen  
Aalborg Universitet, Institut for Miljøteknik

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

FORORD	5
RESUMÉ	7
SUMMARY	11
1 INDLEDNING	15
1.1 BAGGRUND	15
1.2 FORMÅL OG PROJEKTSTRUKTUR	16
2 AKTIV-KUL	19
2.1 GENERELT OM AKTIV-KUL	19
2.2 FILTRASORB® 400	20
3 DEL I: BATCHFORSØG	23
3.1 TEORI	23
3.1.1 Sorptionsprocessen	23
3.1.2 Sorptionskapacitet	24
3.1.3 Sorptionsisotermer	24
3.1.4 Sorption af MTBE	26
3.2 RESULTATER	27
3.2.1 Referenceisoterm (intern måling af MTBE)	27
3.2.2 Temperatur	30
3.2.3 Granuleret vs. knust kul	32
3.2.4 Demineraliseret vand	36
3.2.5 pH	39
3.2.6 Desorption	41
3.2.7 Referenceisoterm (ekstern måling af MTBE)	43
3.2.8 Konkurrerende sorption med BTX'er	45
3.3 SAMMENFATNING	48
4 DEL II: KOLONNEFORSØG	51
4.1 TEORI	52
4.1.1 Masseoverførselszonen	52
4.1.2 Gennembrudskurven	54
4.1.3 Design og analyse af aktiv-kul filtre	56
4.1.4 Konkurrerende sorption med BTX'er	61
4.2 KOLONNEOPSTILLING	64
4.2.1 Krav til kolonneopstilling	64
4.2.2 Benyttet kolonneopstilling	65
4.3 RESULTATER	68
4.3.1 Målte gennembrudskurver	68
4.3.2 Modelberegninger	72
4.4 SAMMENFATNING	75
5 DEL III: ØKONOMI	77
5.1 FORUDSÆTNINGER	77
5.1.1 Overordnede forudsætninger	77
5.1.2 Standard filterløsninger	78

5.1.3	<i>Økonomiske forudsætninger</i>	79
5.1.4	<i>Udvalgte scenarier</i>	79
5.1.5	<i>Beregningsmæssige forudsætninger</i>	80
5.2	RESULTATER	81
5.2.1	<i>Rensning af MTBE-forurenet grundvand</i>	81
5.2.2	<i>Rensning af MTBE+benzen ved positiv effekt af benzen</i>	83
5.2.3	<i>Rensning af MTBE+benzen ved negativ effekt af benzen</i>	83
5.2.4	<i>Rensning af benzen-forurenet grundvand</i>	84
5.3	SAMMENFATNING	85
6	REFERENCER	87

Bilag A: Kemisk analyse af hanevand	
Bilag B: Laboratorieprocedurer – Batchforsøg	
B1:	Generel procedure
B2:	Referenceisoterm (intern måling af MTBE)
B3:	Temperatur
B4:	Granuleres vs. knust kul
B5:	Desorption
B6:	Referenceisoterm (ekstern måling af MTBE)
Bilag C: Bestemmelse af ligevægtstid	
Bilag D: Beregning af sorptionskapacitet	
Bilag E: Detailresultater fra kolonneforsøg	
E1:	Kolonnepakning
E2:	Kolonneflow
E3:	Indløbskoncentrationer
Bilag F: Eksempel på beregning af enhedspris	

# Forord

Denne rapport skitserer resultaterne fra et samarbejdsprojekt mellem Dansk Miljørådgivning A/S og Afdeling for Miljøteknik, Aalborg Universitet. Projektet er udført under og finansieret af Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening.

De akkrediterede analyser udført i forbindelse med projektet er delvist sponsoreret af A/S AnalyCen og den benyttede kolonneopstilling er delvist sponsoreret af Rotek A/S.

Rapporten er udarbejdet af Per Loll og Claus Larsen, Dansk Miljørådgivning A/S, samt Per Møldrup og Kaj Henriksen, Afdeling for Miljøteknik, Aalborg Universitet.

Rapporten er udarbejdet på baggrund af laboratorieundersøgelser udført af Claus Lübeck Christensen, Lene Milwertz og Morten Haugaard Thomsen samt Erik Tiengo, Afdeling for Miljøteknik på Aalborg Universitet.



# Resumé

<i>Formål</i>	Formålet med det nærværende projekt er at udføre en række tekniske og økonomiske detailundersøgelser for aktiv-kul af typen Filtrasorb <sup>®</sup> 400, for at undersøge produktets egnethed i forhold til on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand.
<i>Detailundersøgelse - batchforsøg</i>	Der er udført batchforsøg til bestemmelse af MTBE-sorptionskapaciteten for Filtrasorb <sup>®</sup> 400 under en række betingelser, der har betydning for sorptionskapaciteten og dermed prisen for on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand. Der er udført forsøg til afklaring af følgende faktoreres betydning for sorptionskapaciteten: temperatur, knusning af kul, demineraliseret vand, pH og tilstedeværelse af BTX'er i indløbsvandet.
<i>Temperatur 10°C</i>	Resultaterne viser, at der ved 10°C kan forventes mellem ca. 10% højere og 15% lavere MTBE-sorptionskapacitet for Filtrasorb <sup>®</sup> 400 end bestemt ved laboratorietemperatur på ca. 20-23°C, afhængigt af indløbskoncentrationen (hhv. 0,5 og 10 mg/L).
<i>Temperatur 30°C</i>	Der er i samme koncentrationsområde opnået ca. 45-50% lavere sorptionskapacitet ved en temperatur på 30°C end ved 20-23°C.
<i>Granuleret kul</i>	Resultaterne indikerer, at sorptionskapaciteten er ca. 15% lavere for intakte, granulerede kul end for knuste kul.
<i>Aalborg hanevand</i>	Ifølge de opnåede resultater er sorptionskapaciteten ca. 15-30% lavere når den bestemmes i Aalborg hanevand end når den bestemmes i demineraliseret vand.
<i>pH 5</i>	Der er observeret en tendens til, at der ved pH 5 og indløbskoncentrationer på hhv. 0,5 og 10 mg/L er ca. 5% højere og 10% lavere sorptionskapacitet end ved pH 7. Tendenserne er ikke fundet statistisk signifikante.
<i>pH 9</i>	Sorptionskapaciteten ved pH 9 er fundet ca. 20% højere ved 0,5 mg/L og 25% lavere ved 10 mg/L end ved pH 7.
<i>Benzen</i>	Der er observeret en tendens til, at MTBE-sorptionskapaciteten ved samtidig tilstedeværelse af benzen er uændret ved 0,5 mg/L, mens kapaciteten er ca. 55% højere ved 10 mg/L. De observerede tendenser er ikke fundet statistisk signifikante.
<i>Toluen og m-xylen</i>	Resultaterne for forsøgene med konkurrerende sorption med toluen og m-xylen indikerer, at MTBE-sorptionskapaciteten ved 0,5 mg/L er ca. 10 og 25% højere ved tilstedeværelse af hhv. m-xylen og toluen. Ved 10 mg/L er MTBE-sorptionskapaciteten ca. 20 og 35% højere ved tilstedeværelse af hhv. m-xylen og toluen.
<i>BTX</i>	Resultaterne for forsøgene med konkurrerende sorption med tilstedeværelse af både benzen, toluen og m-xylen indikerer, at MTBE-sorptionskapaciteten ved 0,5 mg/L er ca. 20% højere, mens kapaciteten er ca. 55% højere ved 10 mg/L.

<i>Detailundersøgelse - kolonneforsøg</i>	Der er udført kolonneforsøg til bestemmelse af MTBE-sorptionskapaciteten for Filtrasorb® 400 under dynamiske forhold, der bedre modsvarer forholdene ved faktisk on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand. Der er udført to parallelle kolonneforsøg, ét hvor kolonnerne er belastet med MTBE i indløbsvandet og ét, hvor kolonnerne er belastet med MTBE og benzen i indløbsvandet.
<i>Kolonnedesign</i>	Kolonnerne er udført med et volumen på ca. 2,5 L, et højde/diameter-forhold på ca. 7,5 – 8 og er belastet med et flow på ca. 5 L/time, svarende til en hydraulisk opholdstid på ca. 30 minutter. Der er tilstræbt en indløbskoncentration af MTBE på ca. 10 mg/L og opnået en benzenkoncentration i indløbet på ca. 3,8 mg/L. Der er udført to replikater af hvert forsøg og foretaget målinger med to forskellige målemetoder.
<i>Reproducérbarhed</i>	Der er konstateret god overensstemmelse mellem resultaterne opnået med de to forskellige analysemetoder og der er opnået god overensstemmelse mellem resultaterne for de udførte replikatforsøg.
<i>Hydraulisk opholdstid</i>	Kolonneforsøgene indikerer, at en hydraulisk opholdstid på 30 minutter er på den sikre side i forhold til fuld udnyttelse af sorptionskapaciteten i en filteropbygning med to kolonner i serie, også selvom der måtte være betydelige variationer i indløbsbetingelserne.
<i>Dynamisk kapacitet</i>	Resultaterne for kolonnerne med MTBE i indløbsvandet indikerer, at den faktiske/dynamiske sorptionskapacitet, er ca. 15 – 20% lavere end estimeret udfra sorptionsisotermerne.
<i>Benzen forøger MTBE-kapacitet</i>	Resultaterne for kolonnerne med MTBE og benzen i indløbsvandet indikerer, at den faktiske kapacitet er ca. 2,1 - 2,4 gange højere ved tilstedeværelse af benzen end når der udelukkende er MTBE i indløbsvandet. Den observerede tendens er i modstrid med det forventede, men i overensstemmelse med resultaterne fra batchforsøgene, og der vurderes umiddelbart at være to mulige forklaringer på fænomenet: 1) ved lave benzen/MTBE-forhold og/eller høje koncentrationsniveauer får MTBE adgang til nogle sorptionsites, som ellers er utilgængelige. Fænomenet afhænger muligvis af den benyttede vandtype. 2) Der er sker muligvis en sorption af MTBE til benzennedbrydende biomasse i kolonnerne.
<i>Kulforbrug ved et vs. to filtre i serie</i>	Ved en kravværdi til udløbskvaliteten på 5 µg/L er det estimeret, at det aktive kulforbrug er ca. 2-3,3 gange så stort ved benyttelse af et filter som ved benyttelse af to filtre i serie.
<i>Detailundersøgelse - økonomiberegninger</i>	Der er opstillet 12 scenarier for on-site rensning af MTBE- og/eller benzenforurenede grundvand, hvorunder der er beregnet enhedspriser (kr./m <sup>3</sup> rensede grundvand). Scenarierne spænder i driftsmæssig henseende mellem driftstider på 3 måneder og 10 år, flow mellem 2 og 20 m <sup>3</sup> /h og indløbskoncentrationer på mellem 0,2 og 10 mg/L. Det er forudsat, at udløbsniveauet skal overholde en kravværdi på 5 µg/L og det er forudsat, at der benyttes tilgængelige standardanlæg ved opstilling af filterløsningen.
<i>To filtre i serie</i>	Det er konstateret, at driftsomkostningerne til aktiv-kul alene udgør op mod 60-85% af den samlede enhedspris. Da enkeltadsorbere har et anslået kulforbrug, der er ca. 2-3,3 gange større end ved benyttelse af to eller flere adsorbere i serie, vurderes det generelt at være rentabelt at benytte anlæg med flere filtre i serie.



*Priser: MTBE-foruren-  
net grundvand*

Ved rensning af MTBE-forurennet grundvand er der for de opstillede scenarier beregnet enhedspriser på mellem 4,3 og 32,6 kr./m<sup>3</sup> grundvand. De laveste priser er opnået ved forholdsvist høje flow og lave koncentrationer, samt ved lange driftsperioder.

*Priser: MTBE- og  
benzen-forurennet  
grundvand (1. del)*

Ved antagelse af en positiv effekt af benzens tilstedeværelse på MTBE-kapaciteten er der beregnet enhedspriser ved rensning af MTBE- og benzenforurennet grundvand på mellem 2,3 og 19,5 kr./m<sup>3</sup>. Priseniveauet ligger i gennemsnit ca. 45% under niveauet for rensning af grundvand, der kun er forurennet med MTBE.

*Priser: MTBE- og  
benzen-forurennet  
grundvand (2. del)*

Ved antagelse af en negativ effekt af benzens tilstedeværelse på MTBE-kapaciteten er der beregnet enhedspriser ved rensning af MTBE- og benzenforurennet grundvand på mellem 6,0 og 39,2 kr./m<sup>3</sup>. Priseniveauet ligger i gennemsnit ca. 35% over niveauet for rensning af grundvand, der kun er forurennet med MTBE.

*Priser: Benzen-forure-  
net grundvand*

Enhedspriserne på rensning af benzenforurennet grundvand (ved en indløbskoncentration på 1 mg/L) er under de givne forudsætninger beregnet til mellem 0,9 og 3,3 kr./m<sup>3</sup>. Prisen for rensning af MTBEforurennet grundvand er i gennemsnit beregnet til at være ca. 7,3 gange højere end for rensning af benzenforurennet grundvand.



# Summary

## *Purpose*

The purpose of the present project is to perform a series of detailed technical and economic evaluations for granular activated carbon of the type Filtrasorb® 400, in order to evaluate the suitability of the product in relationship to on-site remediation of MTBE contaminated groundwater.

## *Detailed studies - batch experiments*

Batch experiments have been performed in order to determine the MTBE sorption capacity for Filtrasorb® 400 under a series of conditions with relation to price estimates for on-site remediation of MTBE contaminated groundwater. Experiments have been carried out for the following variables: Temperature, crushed carbon, demineralised water, pH, and presence of BTX in the influent water.

## *Temperature 10°C*

The results show that at 10°C, between 10% higher and 15% lower capacity can be expected for Filtrasorb® 400 than predicted from batch experiments performed at a temperature of 20-23°C, depending on the influent concentration (0.5 and 10 mg/L, respectively).

## *Temperature 30°C*

In the same concentration range, approximately 45-50% lower sorption capacity was observed at 30°C than at 20-23°C.

## *Granulated carbon*

The results indicate that the sorption capacity is approximately 15% lower for granulated carbon than for crushed carbon.

## *Aalborg tap water*

According to the results, the sorption capacity is approximately 15-30% lower when determined in Aalborg tap water than in demineralised water.

## *pH5*

At pH 5 and influent concentrations of 0.5 and 10 mg/l, a tendency towards 5% higher, and 10% lower sorption capacities has been observed than at pH 7. The tendencies have not been found statistically significant.

## *pH9*

The sorption capacity at pH 9 has been observed at approximately 20% higher at 0.5 mg/l and 25% lower at 10 mg/l than at pH 7.

## *Benzene*

A tendency towards unchanged MTBE sorption capacity at 0.5 mg/l and approximately 55% higher capacity at 10 mg/l has been observed with the presence of benzene and MTBE. This tendency has not been found statistically significant.

## *Toluene and m-xylene*

The results for the experiments with competitive sorption with the presence of toluene and m-xylene indicate that the MTBE sorption capacity at 0.5 mg/l is

approximately 10 and 25% higher with the presence of m-xylene and toluene, respectively. At 10 mg/l the MTBE sorption capacity is approximately 20 and 35% higher with the presence of m-xylene and toluene, respectively.

#### *BTX*

The results for the experiments with competitive sorption with the presence of both benzene, toluene and m-xylene indicate that the combined presence of these three compounds at 0.5 mg/l increases MTBE sorption capacity by approximately 20%, while increasing the capacity by approximately at 10 mg/l.

#### *Detailed studies - column experiments*

Column experiments have been carried out in order to determine MTBE sorption capacity for Filtrasorb® 400 under dynamic conditions that correspond more closely to the conditions during actual on-site remediation of MTBE-contaminated groundwater. Two parallel column experiments have been carried out; one with only MTBE present in the influent water, and one with MTBE and benzene present in the influent.

#### *Column design*

The columns have been constructed with a volume of approximately 2.5 litres, a height/diameter-ratio of 7.5-8 and an inlet flow of approximately 5 l/h, corresponding to an empty bed hydraulic contact time of approx. 30 min. An inlet concentration of 10 mg/l was used as a target value and a benzene concentration of approx. 3.8 mg/l was reached. Two replicates of each experiment have been performed and measurements have been performed using two different analytical procedures.

#### *Reproducibility*

Good agreement was observed between the results using the two different analytical procedures and good agreement was observed between the replicate experiments.

#### *Hydraulic contact time*

The column experiments indicate that a hydraulic contact time of 30 min is on the safe side in relation to a full usage of the sorption capacity in a filter construction with two columns in series, even though there might be considerable variations in the influent conditions.

#### *Dynamic capacity*

The results for the column experiments with only MTBE in the influent water indicate that the actual/dynamic sorption capacity is approximately 15-20% lower than estimated from the sorption isotherm.

#### *Benzene increases MTBE capacity*

The results for the column experiments with MTBE and benzene in the influent water indicate that the actual sorption capacity is approximately 2.1 – 2.4 times higher with the presence of benzene compared to only having MTBE in the influent water. This tendency is in disagreement with the expected results, although in agreement with the results from the batch experiments, and two possible explanations are considered: 1) at a low benzene/MTBE-ratio and/or high concentration levels, MTBE has access to sorption sites that are otherwise inaccessible. The phenomenon possibly depends on the water type in question. 2) MTBE might sorb onto benzene degraders in the columns.

### *Carbon usage rate at one vs. two columns in series*

Assuming a regulatory limit on the effluent concentration of 5 µg/l it is estimated that carbon consumption is approximately 2 – 3.3 times higher with one-filter operation than with two filters in series.

### *Detailed studies - economical calculations*

Twelve scenarios for on-site remediation of MTBE-contaminated groundwater have been suggested, and for each scenario unit treatment prices have been calculated (DKK/m<sup>3</sup>). The scenarios span treatment times of 3 months to 10 yrs., flows between 2 and 20 m<sup>3</sup>/h, and inlet concentrations of 0.2 to 10 mg/l. It is assumed that the effluent concentration is below a regulatory limit of 5µ g/l at all times, and that standard available adsorbers are used in the filter construction.

### *Two columns in series*

It has been observed that the operating expenses for activated carbon comprise up to 60-85% of the combined unit treatment price. Since single adsorbers have an estimated carbon usage rate that is approximately 2 – 3.3 times higher than using two or more filters in series, it is concluded that two or more filters in series operation should be used in treating MTBE-contaminated groundwater.

### *Prices: MTBE-contaminated groundwater*

In remediation of MTBE-contaminated groundwater, unit prices ranging between 4.3 and 32.6 DKK/m<sup>3</sup> have been estimated. The lowest prices are obtained at high flow rates, low concentrations, and long time periods.

### *Prices: MTBE and benzene-contaminated groundwater (part 1)*

By assuming a positive effect of benzene presence on MTBE sorption capacity, unit prices ranging between 2.3 and 19.5 DKK/m<sup>3</sup> have been estimated. The average price level is approximately 45% lower than the price level for remediation of groundwater contaminated with MTBE only.

### *Prices: MTBE and benzene-contaminated groundwater (part 2)*

By assuming a negative effect of benzene presence on MTBE sorption capacity, unit prices ranging between 6.0 and 39.2 DKK/m<sup>3</sup> have been estimated. The average price level is approximately 35% higher than the price level for remediation groundwater contaminated with MTBE only.

### *Prices: Benzene-contaminated groundwater*

In remediation of benzene-contaminated groundwater (an inlet concentration of 1 mg/L), unit prices ranging between 0.9 and 3.3 DKK/m<sup>3</sup> have been estimated. The average price level for treating MTBE contaminated groundwater is approximately 7.3 times higher than for treating benzene contaminated groundwater.



# 1 Indledning

## 1.1 BAGGRUND

<i>MTBE i oppumpet grundvand</i>	I forbindelse med afværgepumpning på lokaliteter forurenede med MTBE oppumpes grundvand indeholdende MTBE og evt. andre benzinrelaterede forureningskomponenter, herunder BTEX'er.
<i>Pump and treat</i>	Pump and treat er en forholdsvis attraktiv afværgeteknik i forhold til MTBE-forurenede grundvand på grund af MTBE's høje vandopløselighed og ringe adsorption til jorden. Grundet disse fysisk-kemiske egenskaber skal der for at fjerne MTBE fra et grundvandsmagasin kun pumpes nogle få porevolumener, hvor der f.eks. for chlorerede opløsningsmidler skal pumpes i størrelsesordenen 20 porevolumener for at fjerne forureningen (Miljøstyrelsen, 2001).
<i>On-site rensning</i>	Hvis der stilles krav til en reduktion af MTBE-indholdet i det oppumpede grundvand inden det afledes til kloak eller udledes til en nærliggende recipient kan det være nødvendigt med et on-site anlæg til vandbehandling. Typiske og velafprøvede anlæg til on-site behandling af oppumpet benzinforurenede grundvand bygger på enten stripping eller adsorption til aktivt kul.
<i>Stripning og aktiv-kul filtrering</i>	De samme fysisk-kemiske egenskaber som gør pump and treat til en attraktiv afværgeteknik for MTBE (høj opløselighed og lav tendens til sorption) besværliggør og fordyrer imidlertid en eventuel on-site rensning af det oppumpede grundvand, da effektiviteten og økonomien for stripping og adsorption til aktivt kul netop afhænger af forureningskomponenternes opløselighed og sorptionsegenskaber. På grund af MTBE's relativt høje vandopløselighed og relativt dårlige sorptionsegenskaber, set i forhold til f.eks. BTEX'er og chlorerede opløsningsmidler, er det således flere steder i litteraturen anført, at disse teknikker ikke umiddelbart er cost-effektive som eneste behandlingsenhed til rensning af MTBE-forurenede grundvand, sammenlignet med løsninger til rensning for f.eks. BTEX'er (Skøt, 1998; Keller et al., 2000a), om end de nøjagtige økonomiske forudsætninger ikke er undersøgt grundigt under danske forhold.
<i>Aktiv-kulfiltrering</i>	Aktiv-kulfiltrering er en velkendt og gennemprøvet teknologi til on-site rensning af oppumpet grundvand for indhold af en række forskellige forureningskomponenter, eksempelvis BTEX'er. Teknikken virker ved, at de opløste forureningskomponenter efter en given opholdstid i filteret (kontaktid med det aktive kul) fjernes fra opløsningen og adsorberes til det aktive kul. Kullene i filteret vil efterfølgende gradvist mættes med forureningskomponenter og skal efter nogen tid bortskaffes eller regenereres. Levetiden af kullene vil afhænge af en række forskellige faktorer, herunder typen af kul, forurenings sammensætningen og den stofmæssige belastning.
<i>MTBE og kulforbrug</i>	I litteraturen anføres det ofte, at aktiv-kul løsninger ikke udgør nogen hverken teknisk eller økonomisk optimal løsning til on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand (Stub, 1998). Dette udsagn skal bl.a. ses i lyset af, at kulforbruget under sammenlignelige betingelser er ca. 8 - 10 gange større ved

rensning for MTBE end ved rensning for BTEX'er (Onion, 1998; Miljøstyrelsen, 2001).

*Samlede omkostninger ved aktiv-kulfiltrering*

Selvom driftsudgifterne forbundet med kul således er op mod 10 gange større ved rensning for MTBE end for BTEX'er er den samlede pris ikke tilsvarende større. Dette skyldes, at kapitalomkostningerne ved etablering af et aktiv-kul filter kan udgøre en væsentlig del af de samlede omkostninger (Miljøstyrelsen, 1999). Indregnes kapitalomkostningerne har Keller et al. (2000a) således beregnet, at det samlet set er ca. 2 - 4 gange dyrere at rense for MTBE end for benzen ved en indløbskoncentration på 1 mg/L og et flow på mellem 2 – 20 m<sup>3</sup>/time.

*Kombination af on-site teknikker*

Keller et al. (2000b) har endvidere vist, at der ved at kombinere forskellige teknikker; f.eks. air stripping, membranfiltrering og aktiv-kulfiltrering, kan oprensnes cost-effektivt til meget lave MTBE-koncentrationer.

*Alternative filtermaterialer*

Sideløbende med udviklingen af metoder, der kan erstatte eller supplere aktiv-kul filtrering er der i de senere år sket en udvikling og afprøvning af alternative filtermaterialer med andre fysisk-kemiske egenskaber end aktiv-kul; egenskaber der muligvis gør produkterne i stand til at erstatte eller supplere aktiv-kul som filtermateriale overfor en række forskellige forureningstyper, herunder MTBE (Davis and Powers, 2000; NWRI, 2000). Anvendelsen af sådanne filtermaterialer synes umiddelbart attraktiv da den i større eller mindre grad bygger på de samme principper som filtrering med aktiv-kul.

## 1.2 FORMÅL OG PROJEKTSTRUKTUR

*Projektstruktur: 2 faser*

Denne rapport beskriver resultaterne for anden fase af et projekt, der har til formål dels, at afklare det teknisk-økonomiske potentiale i at rense MTBE-forurenede grundvand on-site vha. en række kommercielt tilgængelige sorptionsmaterialer og dels, at udføre en række detaljerede undersøgelser af det produkt, der umiddelbart er vurderet mest cost-effektivt.

*Resultater: Første fase*

I projektets første fase er der foretaget en sammenligning af MTBE-sorptionskapaciteten for 15 sorptionsmaterialer, herunder 6 typer aktiv-kul, 7 syntetiske produkter og 2 naturfiberprodukter. Der er endvidere foretaget en teknisk-økonomisk sammenligning af 8 produkter, der på baggrund af sammenligningen vurderedes teknisk egnede til rensning af MTBE-forurenede grundvand. På baggrund af de udførte analyser er det vurderet, at aktiv-kul af typen Filtrasorb<sup>®</sup> 400 er det mest cost-effektive af de undersøgte teknisk egnede produkter. Resultaterne fra projektets første fase er afrapporteret i (Miljøstyrelsen, 2002).

*Anden fase*

Nærværende rapport beskriver resultaterne af projektets anden fase og omfatter tekniske og økonomiske detailundersøgelser af en række forhold, der har betydning for en samlet vurdering af Filtrasorb<sup>®</sup> 400's egnethed ved praktisk anvendelse til on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand under danske forhold.

Da det er tilstræbt, at nærværende rapport skal kunne læses uafhængigt af (Miljøstyrelsen, 2002) forekommer der i nogen grad en indholdsmæssig overlappning mellem denne rapport og (Miljøstyrelsen, 2002).



## *Rapportopbygning*

I det følgende gives der først en kort beskrivelse af aktiv-kul, herunder den udvalgte og nærmere undersøgte type aktiv-kul, Filtrasorb<sup>®</sup> 400, hvorefter rapporten findes inddelt i tre hoveddele:

1. Supplerende batchforsøg til afklaring af MTBE-sorptionskapacitetens afhængighed af en række fysisk-kemiske forhold.
2. Kolonneforsøg til undersøgelse af Filtrasorb<sup>®</sup> 400 under dynamiske forhold.
3. Økonomiske overslagsberegninger under forskellige designmæssige forudsætninger.

Der gives i hver af rapportens dele en kort gennemgang af afsnittets teoretiske grundlag, hvorefter de opnåede resultater gennemgås og sammenfattes.



## 2 Aktiv-kul

I det følgende gives først en kort gennemgang af en række generelle forhold omkring aktiv-kul, hvorefter der gives en uddybende gennemgang af den nærmere undersøgte type aktiv-kul, Filtrasorb<sup>®</sup> 400. Afsnittet bygger i store træk på uddrag af (Miljøstyrelsen, 2002).

### *Filtrasorb<sup>®</sup> 400*

Under gennemgangen af Filtrasorb<sup>®</sup> 400 fokuseres der på specielle forhold omkring denne type aktiv-kul og der gives en kort opsummering af de overordnede resultater opnået i (Miljøstyrelsen, 2002) samt en sammenligning med tilsvarende resultater fra litteraturen.

### 2.1 GENERELT OM AKTIV-KUL

#### *Råmateriale*

De mest anvendte råmaterialer til de typer aktiv-kul, der anvendes i forbindelse med grundvandsrensning er træ, brunkul, kokosnøddeskaller og bitumen, hvoraf især de to sidste har fundet vid udbredelse. Af andre anvendte råmaterialer kan nævnes uld, tørv, olie og polyacrylonitril (Miljøstyrelsen, 1998). Det primære grundlag for valget af råmateriale er, at det skal have et højt indhold af kulstof.

#### *Aktivering*

Fremstillingsprocessen fra råmateriale til aktiv-kul sker over en neddeling/knusning og partikelstørrelsesopdeling af råmaterialet samt en bagnings- og aktiveringsproces, hvorunder kullenes porestruktur og høje overfladeareal dannes (Chemviron, 1992). Bagnings og aktivering handler essentielt om at oxidere og strippe råmaterialerne for alle ”flygtige” stoffer og efterlade et kulstof-skelet med en tilpas mængde og sammensætning af store og mellemstore transportporer samt små højaktive porer (Chemviron, 1992). Aktiveringen kan ske som en højtemperatur (800 - 1.000°C) dampaktivering eller en kemisk aktivering.

#### *Egenskaber*

Egenskaberne for det færdige produkt afhænger således dels af råmaterialet og dels af aktiveringsprocessen, idet kombinationen af disse faktorer er afgørende for kullenes kemiske og fysiske struktur.

#### *Overfladeareal*

Da adsorptionen til aktiv-kul er relateret til kullenes ydre og indre overflader, er en væsentlig parameter kullenes samlede overfladeareal, der er meget højt. I litteraturen anføres det, at overfladearealerne for aktiv-kul ligger på mellem 400 og 1.800 m<sup>2</sup>/g, afhængigt af råmateriale og aktiveringsmetode (Miljøstyrelsen, 1998). Typiske værdier ligger på omkring 1.000 m<sup>2</sup>/g.

#### *Porestørrelser*

Kullenes fordeling af det totale porehulrum på forskellige porestørrelser samt det absolutte antal af mikroporer har ligeledes betydning for sorptionskapaciteten. Mikroporerne spiller en central rolle, da størstedelen af det totale overfladeareal og de største adsorptionsenergi knytter sig til disse. Følgende definition følges ved opdeling af porehulrummet i størrelseskategorier:

- Makroporer, ækvivalente porediametre > 50 nm.
- Mesoporer, ækvivalente porediametre mellem 2 og 50 nm.

- Mikroporer, ækvivalente porediametre < 2 nm.

<i>Form</i>	Aktiv-kul sælges i en række forskellige former, der egner sig til forskellige anvendelser: pulver, granulat, piller og fibre. Indenfor grundvandsrensning er det stort set udelukkende den granulerede form, der anvendes. Den typisk anvendte forkortelse for granuleret aktiv-kul er GAC (Granular Activated Carbon).
<i>Regenerering</i>	Når kapaciteten af de aktive kul er blevet opbrugt er der mulighed for at regenerere dem, dvs. fjerne de adsorbere forureningskomponenter hvorved kullene genvinder deres sorptionskapacitet. Regenereringen sker typisk i en ovn ved mere end 800°C og kan i princippet foretages on-site.
<i>On-site regenerering</i>	On-site regenerering er ikke almindeligt forekommende, da de høje temperaturer stiller store krav til anlæggets konstruktion og da der stilles krav til effektiv og dokumenteret destruktion af forureningskomponenterne. I praksis sker regenereringen således ofte i store centrale anlæg. Hvis transportafstandene til regenereringsanlægget er for store bortskaffes de udtjente kul typisk ved forbrænding i centrale forbrændingsanlæg eller ved deponering, hvilket typisk er tilfældet under danske forhold.
<i>Regenerering og MTBE</i>	Da aktiv-kul typisk taber noget af deres sorptionskapacitet ved regenerering, og da kravene til f.eks. drikkevands indhold af forureningskomponenter typisk er meget stringente, er det tvivlsomt om regenerering kan benyttes når der er tale om svagt adsorbende stoffer som MTBE (NWRI, 2000).
<b>2.2 FILTRASORB® 400</b>	
<i>Producent, forhandler og pris</i>	Filtrasorb® 400 produceres i Europa af Chemviron Carbon, et datterselskab af Calgon Carbon, USA og forhandles i Danmark af Flemming Zwicky Aps., København. Filtrasorb® 400 kan i Danmark leveres til ca. 22 kr./kg (eksklusiv moms og fragt).
<i>Produktion</i>	Der anvendes bitumen som råmateriale ved produktionen af Filtrasorb® 400. I forhold til den generelle beskrivelse af fremstillingsmetoden for aktiv-kul kan det bemærkes, at Filtrasorb® 400 ikke direkte nedknuzes fra råmaterialet til den ønskede granulatstørrelse, men at råmaterialet først pulveriseres og agglomereres, hvorefter det behandles som angivet i den generelle beskrivelse ( <a href="http://www.chemvironcarbon.com">www.chemvironcarbon.com</a> ). Fordelen ved indføjelser af pulverisering og agglomering i produktionsprocessen er dels, at der opnås større produkthomogenitet og dels, at der formentlig blotlægges nogle sorptionssites som ellers ville være utilgængelige (Zwicky, 2001).
<i>Porestørrelsesfordeling</i>	For Filtrasorb® 400, der har et totalt intrapartikulært porehulrum på ca. 0,6 cm <sup>3</sup> /g, er fordelingen af porestørrelserne (makro-, meso- og mikroporer) på hhv. 7, 15 og 78% af det totale porehulrum (Parker, 1995).
<i>Referenceprodukt</i>	Filtrasorb® 400 er nok en af de mest anvendte typer aktiv-kul til rensning af grundvand, hvorfor produktet ofte indgår som referenceprodukt i sammenlignende studier af sorptionsprodukter; selv studier foretaget af producenter af alternative sorptionsmaterialer.
<i>Resultater: Første fase (Miljøstyrelsen, 2002)</i>	Der er i (Miljøstyrelsen, 2002) foretaget en teknisk og økonomisk sammenligning mellem Filtrasorb® 400 og 15 alternative sorptionsmaterialer; 6 kultyper, 7 syntetiske produkter og 2 naturfiberprodukter. Alle de testede

kultyper og 2 af de testede syntetiske produkter, dvs. i alt 8 produkter, vurderedes at være teknisk egnede til on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand. Selvom to af de syntetiske produkter (Amborsorb<sup>®</sup> 563 og 572) udviste større MTBE-sorptionskapacitet end Filtrasorb<sup>®</sup> 400 blev det på baggrund af de samlede teknisk-økonomiske analyser konkluderet, at Filtrasorb<sup>®</sup> 400 er det mest cost-effektive produkt til rensning af grundvand forurenede med MTBE i koncentrationsområdet 1 – 10 mg MTBE/L (Miljøstyrelsen, 2002).

*Enhedspriser baseret på kulforbrug*

Enhedsprisen på rensning af MTBE-forurenede grundvand vha. Filtrasorb<sup>®</sup> 400 er i (Miljøstyrelsen, 2002) angivet til hhv. ca. 4,5 og 9,6 kr./m<sup>3</sup> ved indløbskoncentrationer på hhv. 1 og 10 mg MTBE/L. Disse priser er udelukkende baseret på omkostningerne forbundet med kulforbrug og ved en fuldstændig udnyttelse af sorptionskapaciteten opnået i batchforsøg.

*Resultater (Davis og Powers, 2000)*

Davis og Powers (2000) har foretaget en tilsvarende sammenligning mellem Filtrasorb<sup>®</sup> 400 og 5 alternative sorptionsmaterialer overfor MTBE, herunder Amborsorb<sup>®</sup> 563 og 572. Også (Davis og Powers, 2000) konkluderede, at Amborsorb<sup>®</sup>-produkterne har større MTBE-sorptionskapacitet end Filtrasorb<sup>®</sup> 400, men at Filtrasorb<sup>®</sup> 400 umiddelbart er mest cost-effektivt til rensning af MTBE-forurenede grundvand pga. en væsentligt lavere kilopris.



# 3 Del I: Batchforsøg

## 3.1 TEORI

### 3.1.1 Sorptionsprocessen

#### *Adsorption*

Adsorption er den proces hvorved organiske forureningsstoffer bindes til overfladen af et givent sorptionsprodukt, eksempelvis aktiv-kul. Der kan være tale om en binding til eksterne eller interne overflader af de aktive kul. Bindingen til de indre overflader forekommer ofte at være stærkere end til de ydre overflader (Miljøstyrelsen, 1998), hvilket dog til dels kan skyldes diffusionsbegrænset desorption. Adsorption sker oftest via fysiske bindingskræfter med relativt lave bindingsenergier på omkring 20 KJ/mol (van der Waal kræfter og hydrofobisk interaktion) (Shaw, 1997).

#### *Sorption*

Begrebet sorption benyttes ofte til samlet at dække over begreberne adsorption og absorption (kemisk binding internt i produktets molekylestruktur). I denne rapport vil både "sorption" og "adsorption" blive benyttet til at beskrive bindingen af forureningsmolekyler til aktiv-kul, selvom bindingsprocessen for aktiv-kul udelukkende foregår ved adsorption.

#### *Reversibilitet og desorption*

Begrebet reversibilitet dækker over hvorvidt sorptionsprocessen kan bringes til at forløbe i modsat retning, således at adsorberede forureningsmolekyler kan frigives til vandstrømmen. Frigivelsen af adsorberede forureningsmolekyler benævnes desorption. Det anføres typisk i litteraturen, at adsorption er reversibel (Miljøstyrelsen, 1998), hvilket kan henføres til det relativt lave energiniveau for de fysiske bindingstyper. I forbindelse med filterløsninger kan der opstå mulighed for desorption, hvis der efter længere tids belastning af filteret med forholdsvis høje indløbskoncentrationer sker et fald i indløbskoncentrationen.

#### *Adsorptionsprocessen*

Adsorptionsprocessen kan opdeles i fire trin (USACE, 2001):

1. Transport af opløste forureningsmolekyler fra vandfasen til et grænselag af overfladebundet vand på sorptionspartiklerne.
2. Diffusion af forureningsmolekyler gennem grænselaget af overfladebundet vand til partikeloverfladen.
3. Diffusion af forureningsmolekyler i porerne fra ydre til indre overflader af partiklerne.
4. Fysiske og kemiske interaktioner mellem forureningsmolekyler og indre partikeloverflader.

Ved behandling af forurennet grundvand i aktiv-kul filtre er den overordnede adsorptionsrate er styret af film- og porediffusionen; trin 2 og 3 (NWRI, 2000).

### 3.1.2 Sorptionskapacitet

*Kapacitet* Ofte karakteriseres et sorptionsmateriales effektivitet overfor en forureningskomponent ved sorptionskapaciteten, der udtrykker, hvor stor en mængde forurening, der under givne betingelser kan adsorberes pr. vægtenhed af sorptionsmaterialet. Sorptionskapaciteten angives typisk i mg forurening/g kul eller i %.

*Betydende faktorer* Sorptionskapaciteten ved ligevægt afhænger af en række forskellige forhold vedr. sorptionsmaterialet, forureningskomponenten og de fysiske betingelser hvorunder sorptionen foregår. En række af disse betingelser er opstillet tabel 3.1 og er for så vidt de angår aktiv-kul diskuteret nærmere i bl.a. (Miljøstyrelsen, 1998).

TABEL 3.1: BETINGELSER, DER HAR BETYDNING FOR SORPTIONSKAPACITETEN.

	Parameter
Sorptionsmateriale	Råmateriale
	Evt. aktivering
	Overfladeareal
	Porestørrelsesfordeling
	Mikroporevolumen
Forureningskomponent	Koncentration
	Adsorberbarhed
	Opløselighed
	Tilstedeværelse af andre stoffer
Fysiske betingelser	Temperatur
	Indhold af organisk stof i vandet
	pH
	Indhold af jern, mangan og kalk

*Porestørrelser* Som anført i tabel 3.1 har porestørrelsesfordeling samt antallet af mikroporer betydning for sorptionskapaciteten. Mikroporerne spiller en central rolle, da hoveddelen af det totale overfladeareal og de største adsorptionsenergi knytter sig til disse.

*Temperatur* Som anført i tabel 3.1 er temperaturen en af de parametre, der har betydning for sorptionskapaciteten. Temperaturen betydning for sorptionskapaciteten skal bl.a. ses på baggrund af dens betydning for forureningsstoffets opløselighed og væskens viskositet, som begge er parametre, der har direkte indflydelse på sorptionsprocessens forløb. Da opløselighedens afhængighed af temperaturen er stof- og til dels væskespecifik og da viskositetens temperaturafhængighed ligeledes beror på væskens sammensætning findes der i litteraturen meget få studier, hvor temperaturens indflydelse på sorptionskapaciteten er undersøgt.

*Kapacitet afhænger af koncentration* For et givent forureningsstof og et givent sorptionsmateriale under givne betingelser mht. temperatur, vandtype og pH vil sorptionskapaciteten primært afhænge af forureningskomponentens koncentrationen i væskefasen, således at en højere koncentration medfører en højere kapacitet. Sorptionskapacitetens koncentrationsafhængighed gennemgås kort i det følgende afsnit.

### 3.1.3 Sorptionsisotermer

*Sorptionsisoterm* Sorptionskapacitetens afhængighed af forureningskomponentens koncentration beskrives ved den såkaldte sorptionsisoterm. Sorptionsisotermen er således en kurve, der viser sorptionskapaciteten som



funktion af koncentrationen af forureningskomponenten i væskefasen for en given vandtype og ved ligevægt mellem faserne.

#### *Freundlich-isotermer*

Der findes en række forskellige modeller til beskrivelse af sorptionsisotermer, hvoraf den mest anvendte indenfor grundvands- og aktiv-kul applikationer er den empiriske Freundlich-isoterm, der er beskrevet ved ligning 3.1:

#### *Ligning 3.1*

$$S = K_F \cdot C^{1/n} \quad (3.1)$$

hvor  $S$  er sorptionskapaciteten [mg forureningsstof/g sorptionsmateriale],  $K_F$  er Freundlichkonstanten [(mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>],  $C$  er ligevægtskoncentrationen af forureningsstoffet [mg/L] og  $1/n$  [-] er en empirisk fitningskonstant, der udtrykker krumningen/ikke-lineariteten af isoterm-kurven.

Hvis data følger Freundlich-isotermerne opnås en ret linje ved afbildning i et dobbeltlogaritmisk plot. Hvis data Log-Log transformeres angiver hældningen på kurven  $1/n$ , og skæringen er lig med  $\text{Log}(K_F)$ .

#### *Diskussion*

Det bør bemærkes, at der ifølge Freundlich-isotermerne i princippet kan opnås uendeligt store sorptionskapaciteter, hvilket er i modstrid med de fleste konceptuelle forståelser af adsorptionsprocessen; nemlig at adsorptionen sker til et endeligt antal sorptionsites i et endeligt volumen porehulrum. Dette faktum forhindrer dog ikke isotermen i at give en god og relativt simpel beskrivelse af væskefaseadsorption til f.eks. aktiv-kul i de koncentrationsområder, der typisk forekommer i grundvandssammenhænge. Megen tilgængelig information om adsorption af forskellige forureningsstoffer, eksempelvis opgivet af producenterne, er således ofte kun afrapporteret i form af Freundlich-parametre ( $K_F$  og  $1/n$ ).

#### *Dubinin-Astakov isotermer*

En anden isoterm-model der primært benyttes til gasfase-isotermer og til isotermer for syntetiske sorptionsprodukter i vand er den såkaldte Dubinin-Astakov model. Ved optegning af data, der følger Dubinin-Astakov modellen i et dobbeltlogaritmisk diagram vil kurven udvise en krumning, hvor Freundlich-modellen giver en ret linje.

Dubinin-Astakov modellen adskiller sig primært fra Freundlich-modellen ved, at der antages en maksimal sorptionskapacitet for produktet; en kapacitet, der knytter sig til produktets volumen af mikroporer. Modellen adskiller sig ligeledes fra Freundlich-isotermerne ved, at der er tale om en termodynamisk baseret konceptuel model; modellen er altså udviklet på et teoretisk grundlag, hvor Freundlich-modellen er empirisk (Parker, 1995). Dubinin-Astakov isotermen beskrives ved ligning 3.2 og 3.3:

#### *Ligning 3.2*

$$S = S_{\max} \cdot \exp\left(-\left(\frac{A}{E}\right)^\eta\right) \quad (3.2)$$

#### *Ligning 3.3*

$$A = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{C_s}{C}\right) \quad (3.3)$$

hvor  $S$  er sorptionskapaciteten [mg/g],  $S_{\max}$  er den maksimale sorptionskapacitet for produktet (ved væskefasekoncentration  $\rightarrow \infty$ ) [mg/g],  $A$  er adsorptionspotentialt [KJ/mol],  $E$  er det sorptionspotentialt [KJ/mol] der er ved  $S = 36,8\%$  af  $S_{\max}$ ,  $\eta$  benyttes som en fitningsparameter,  $R$  er

idealgaskonstanten ( $8,314 \cdot 10^{-3}$  KJ/mol/K),  $T$  er den absolutte temperatur [K],  $C_s$  er den vandige opløselighed af forureningsstoffet (i dette studie regnet konstant lig 50.000 mg/L, svarende ca. til værdien for MTBE ved 25°C) [mg/L] og  $C$  er ligevægtskoncentrationen af forureningsstoffet i væskefasen [mg/L].

Når  $\eta$  fittes til en værdi på 1 reduceres Dubinin-Astakov isotermeren til Freundlich-isotermeren.

#### *Fitning til data*

Både  $\eta$ ,  $S_{max}$  og  $E$  benyttes oftest som fitningsparametre, selvom  $\eta$  repræsenterer fysiske karakteristika ved sorptionsmaterialet og forureningsstoffet, og selvom der kan opnås et uafhængigt estimat på  $S_{max}$  ud fra kendskabet til det specifikke mikroporevolumen for sorptionsmaterialet og massefylden af forureningsstoffet (Davis og Powers, 2000):

#### *Ligning 3.4*

$$S_{max} = V_m \cdot \rho \quad (3.4)$$

hvor  $V_m$  er det specifikke mikroporevolumen for sorptionsmaterialet [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] og  $\rho$  er forureningsstoffets massefylde [ $\text{mg}/\text{cm}^3$ ].

#### *Andre modeller*

Sammenlignende beskrivelser af en række forskellige isotherm-modeller kan eksempelvis findes i (Parker, 1995).

### **3.1.4 Sorption af MTBE**

#### *Stoffets betydning for sorptionskapaciteten*

For adsorption til aktiv-kul vil en høj sorptionskapacitet, for forureningsstoffer opløst i vand, typisk hænge sammen med følgende stofspecifikke parametre (Miljøstyrelsen, 1998; [www.chemvironcarbon.com](http://www.chemvironcarbon.com)):

- Lav vandopløselighed.
- Høj molekylvægt.
- Høj massefylde.
- Molekylestruktur.

I forhold til molekylestruktur vil mange funktionelle grupper, eks. dobbeltbindinger og halogener alt andet lige medføre en højere adsorptionskapacitet for stoffet ([www.chemvironcarbon.com](http://www.chemvironcarbon.com)).

#### *MTBE opløselighed*

De fysiske-kemiske egenskaber for MTBE bliver generelt opfattet som værende dårlige i forhold til grundvandsrensning vha. adsorption (til aktiv-kul). I forhold til MTBE's egenskaber skal dette udsagn især ses på baggrund af MTBE's høje opløselighed; op mod 50.000 mg/L ved 25°C, der gør, at MTBE foretrækker at befinde sig i opløsning, frem for adsorberet til filtermaterialet (NWRI, 2000).

#### *BTEX opløselighed*

Opløseligheden for MTBE skal ses i sammenligning med opløseligheden for øvrige forureningsstoffer, der typisk befinder sig sammen med MTBE i grundvandsforureninger; f.eks. har BTEX'erne opløseligheder, der er mellem ca. 30 og 300 gange mindre end MTBE's (160 – 1.760 mg/L).

#### *Sorptionsvillighed*

Man kan få en kvantitativ fornemmelse for MTBE's ringere adsorptionsevne i forhold til BTEX'erne ved at betragte forholdet mellem stoffernes enkeltkomponent-sorptionsisotermer angivet i litteraturen (NWRI, 2000). På denne baggrund skønnes MTBE således at adsorbere mellem ca. 8 og 40 gange mindre end BTEX'erne, afhængigt af koncentrationsniveauet.

## 3.2 RESULTATER

### *Undersøgte forhold*

I det følgende gennemgås resultaterne af en række detaljerede laboratorieforsøg vedr. forskellige forholds indflydelse på MTBE-sorptionskapaciteten for Filtrasorb<sup>®</sup> 400. Forsøgene er udført for at kunne vurdere den tekniske og økonomiske betydning af de forskellige forhold i forbindelse med praktisk anvendelse af Filtrasorb<sup>®</sup> 400 til on-site rensning af MTBE-forurenet grundvand. Følgende er undersøgt:

- Temperatur.
- Granuleret vs. knust kul.
- Demineraliseret vand.
- pH.
- Desorption.
- Konkurrerende sorption med BTX'er.

### *Resultatsammenligning*

Resultaterne fra de enkelte forsøg er afrapporteret i form af sorptionsisotemer og er i hvert afsnit kommenteret og sammenlignet med resultaterne fra et isotermforsøg udført under referencebetingelser, svarende til resultaterne gengivet i (Miljøstyrelsen, 2002). De opnåede resultater er, om muligt, sammenlignet med tilsvarende resultater fra litteraturen.

### *Forsøgsbetingelser*

Betingelser og resultater for referenceforsøget ridses op i det følgende afsnit, og hvor forsøgsbetingelserne for de enkelte forsøg adskiller sig fra referencebetingelserne er det anført. De nærmere forhold omkring fremgangsmåden ved forsøgenes udførelse og databehandlingen fremgår af hhv. bilag B og D.

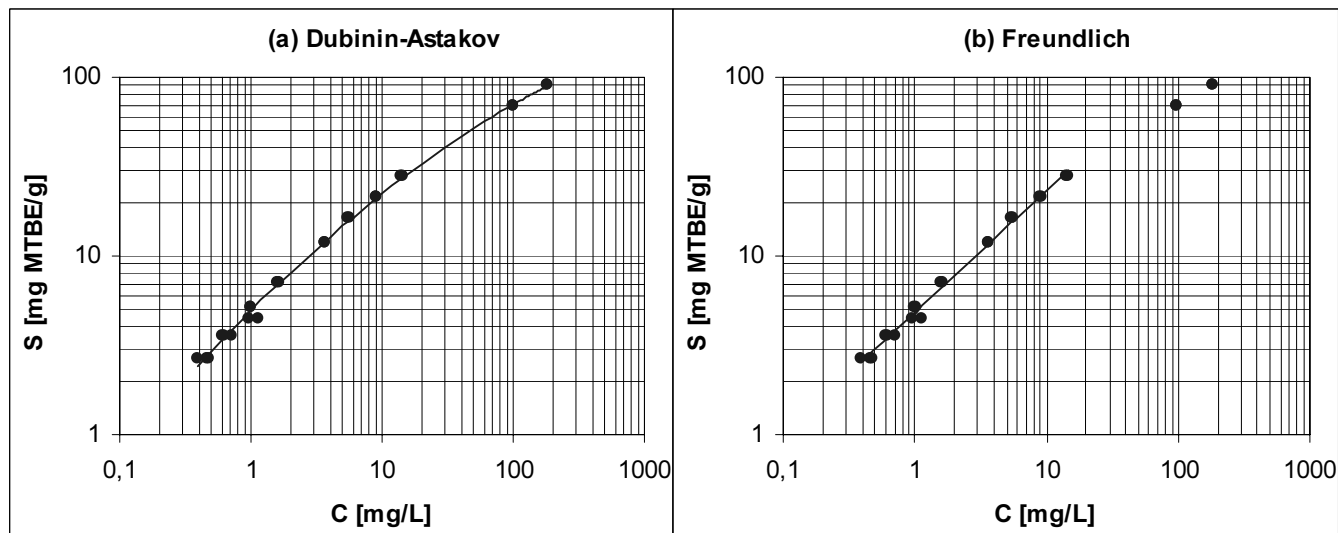
#### **3.2.1 Referenceisoterm (intern måling af MTBE)**

### *Forsøgsbetingelser*

Referenceforsøget er udført ved 20-23°C (laboratorietemperatur) på intakte kul i Aalborg hanevand. Den anvendte vandtype kan efter danske forhold karakteriseres som ungt oxideret, nitratpåvirket grundvand og kan betragtes som repræsentativ for vandtypen i ikke-forureningspåvirkede kalkmagasiner, jf. analyserapporten vedlagt i bilag A. De nærmere forhold omkring fremgangsmåden ved forsøgets udførelse fremgår af bilag B.2.

## Resultater

Data for MTBE-sorptionsisotermer for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 er beliggende i koncentrationsintervallet ca. 0,4–180 mg MTBE/L. De målte isotermdata fittes i hele det angivne koncentrationsinterval bedst af Dubinin-Astakov isotermer, mens data i intervallet ca. 0,4–15 mg MTBE/L fittes bedst af Freundlich-isotermer (Miljøstyrelsen, 2002). Figur 3.1 viser de to isoterner fittet til måldata.



FIGUR 3.1: FITNING AF (A) DUBININ-ASTAKOV ISOTERMEN OG (B) FREUNDLICH-ISOTERMEN TIL DE MÅLTE ISOTERMDATA FOR FILTRASORB<sup>®</sup> 400.

### Dubinin-Astakov isoterm

Ligning 3.5 beskriver den fittede Dubinin-Astakov isoterm. Isotermeren er gældende i koncentrationsintervallet (ca. 0,4 – 180 mg MTBE/L).

#### Ligning 3.5

$$S = 261 \cdot \exp\left(-\left(\frac{R \cdot T \cdot \ln(C_s/C)}{13,4}\right)^{2,00}\right) \quad (3.5)$$

hvor  $S$  er sorptionskapaciteten [mg/g],  $R$  er idealgaskonstanten ( $8,31 \cdot 10^{-3}$  KJ/mol/K),  $T$  er den absolutte temperatur (296,15 K),  $C_s$  er den vandige opløselighed af forureningsstoffet (50.000 mg/L) og  $C$  er ligevægtskoncentrationen af MTBE i væskefasen [mg/L].

### Freundlich-isoterm

Der opnås følgende Freundlich-fit til de målte isotermdata i koncentrationsintervallet ca. 0,4 – 15 mg/L, jf. figur 3.1 (b):  $K_F = 4,8$  (mg/g) · (L/mg)<sup>1/n</sup> og  $1/n = 0,68$ .

### Freundlich-isoterm benyttes ved typiske on-site applikationer

Da typiske koncentrationer i forbindelse med on-site rensning af forurenede grundvand i Danmark vurderes at ligge under 10 mg MTBE/L vurderes det umiddelbart, at Freundlich-isotermerne fittet til data i koncentrationsområdet ca. 0,4 – 15 mg MTBE/L er mest relevant i forbindelse med on-site rensning herhjemme. I de følgende analyser er der således taget udgangspunkt i resultaterne relateret til Freundlich-isotermerne.

Ved eventuelle applikationer med koncentrationsniveauer over ca. 15 mg MTBE/L kan der alternativt tages udgangspunkt i den ovenstående Dubinin-Astakov isoterm.

Konfidensinterval på  $K_F$  og  $1/n$

For at vurdere usikkerhederne på de fittede Freundlich-konstanter ( $K_F$  og  $1/n$ ) er der estimeret 95% konfidensintervallet på parametrene vha. percentile bootstrapping. Disse konfidensintervaller vil kunne sammenlignes med tilsvarende resultater rapporteret i litteraturen.

Percentile bootstrapping

Percentile bootstrapping er en ikke-parametrisk statistisk metode (Wilcox, 1997; Loll, 2001), der kan benyttes når data ikke opfylder forudsætninger om normalfordelte og homoskedastiske residualer for regressionsanalysen, hvilket er tilfældet for de aktuelle data. Resultaterne af analysen, der er udført i Excel (Loll, 2001), fremgår af tabel 3.2.

TABEL 3.2: FITTEDE FREUNDLICH-KONSTANTER FOR FILTRASORB® 400 SAMT 95% KONFIDENSINTERVALLER FOR DISSE.

Freundlich-isoterm		Middel	95% nedre	95% øvre
Koncentration	[mg/L]		0,4 - 15	
$K_F$	[(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> ]	4,82	4,64	5,02
$1/n$	[-]	0,681	0,664	0,704

Korrelation mellem  $K_F$  og  $1/n$

Den udførte bootstrapping-analyse giver mulighed for, at undersøge om der ved fitting af Freundlich-isotermen til måledata ser ud til at være en indbyrdes korrelation imellem Freundlich-parametrene; dvs. at  $1/n$  har tendens til at antage lave værdier ved høje  $K_F$ -værdier, eller omvendt.

Analysen for de aktuelle data afslører, at Freundlich-parametrene er indbyrdes korrelerede, således at der ved større  $K_F$ -værdier er tendens til mindre værdier for  $1/n$ . Tendensen er statistisk signifikant.

Usikkerhed på sorptionskapacitet

Fra en praktisk synsvinkel er det usikkerheden på sorptionskapaciteten der er interessant; ikke usikkerheden på Freundlich-parametrene. Korrelationen imellem Freundlich-parametrene betyder, at konfidensintervallerne på  $K_F$  og  $1/n$  i tabel 3.2 ikke kan benyttes til at estimere konfidensintervaller på sorptionskapaciteten.

Konfidensinterval på sorptionskapacitet

På baggrund af bootstrapping-analysen kan der dog estimeres konfidensintervaller for MTBE-sorptionskapaciteten ved givne koncentrationsniveauer. 95% konfidensintervallerne for sorptionskapaciteten tilhørende referenceisotermen er således gengivet i tabel 3.3.

TABEL 3.3: 95% KONFIDENSINTERVALLER FOR MTBE-SORPTIONSKAPACITETEN FOR FILTRASORB® 400 VED FIRE FORSKELLIGE KONCENTRATIONER.

Koncentration [mg MTBE/L]	Sorptionskapacitet [mg/g]	
	Middel	95% konfidensinterval
0,5	3,0	2,9 - 3,2
1	4,8	4,6 - 5,0
5	14,4	14,0 - 15,0
10	23,1	22,4 - 24,5

Relativ usikkerhed på beregnede kapaciteter

På baggrund af de estimerede 95% konfidensintervaller i tabel 3.3 konkluderes det, at de relative usikkerheder på MTBE-sorptionskapaciteten bestemt ud fra referenceisotermen ligger på op til  $\pm 5-6\%$  i koncentrationsområdet 0,5 - 10 mg MTBE/L.

Basis for vurdering af relative forskelle i sorptionskapaciteter

For hvert af de følgende forsøg foretages en fitning af Freundlich-isotermen til måledata og der beregnes sorptionskapaciteter ved samme koncentrationsniveauer som anført i tabel 3.3. Der foretages herefter en sammenligning mellem de beregnede kapaciteter under de givne forsøgsbetingelser og sorptionskapaciteterne beregnet for referenceforsøget (svarende til en sammenligning med "middel"-kolonnen i tabel 3.3). Denne sammenligning bruges til at vurdere, hvor store procentuelle afvigelser der, som middelbetragtning, er mellem kapaciteterne bestemt ved referenceforsøget og ved de sammenlignende forsøg.

### 3.2.2 Temperatur

Som tidligere nævnt er temperaturen en af de parametre, der har betydning for sorptionskapaciteten; hvilket også ligger i navnet isotherm, der angiver at sorptionskapaciteten ved forskellige ligevægtskoncentrationer er bestemt ved én og samme temperatur.

Isotemer ved 20-23°C; grundvand ca. 10°C

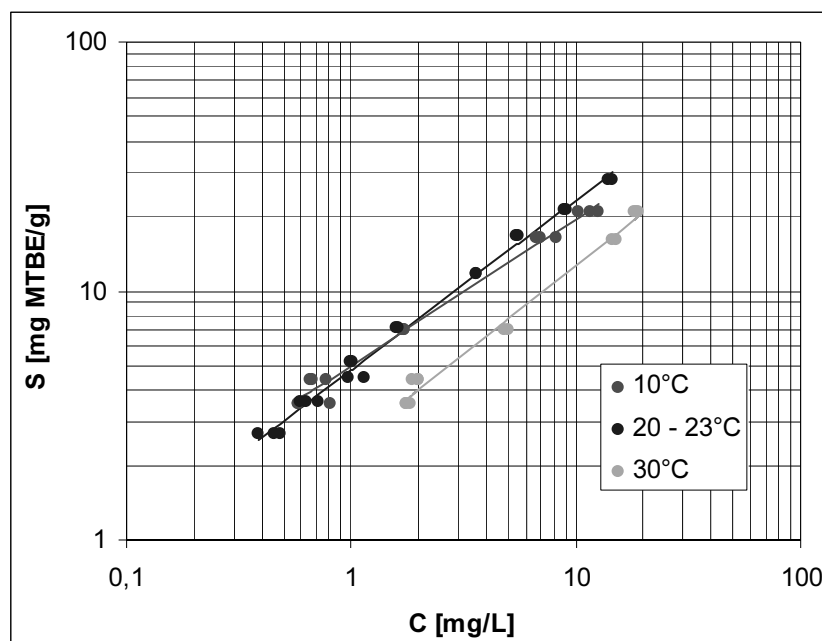
De fleste tilgængelige sorptionsisotemer, eksempelvis som anført af aktiv-kul producenterne samt i dette og andre sammenlignelige studier, er fremstillet, ved 20–23°C (laborrietemperatur), hvilket umiddelbart er den letteste temperatur at udføre forsøgene ved. Grundvandstemperaturen under danske forhold ligger imidlertid typisk på ca. 10°C, hvorfor det er vurderet relevant, at undersøge sorptionskapacitetens temperaturafhængighed for Filtrasorb<sup>®</sup> 400. Nærværende forsøg er således udført for at kunne vurdere om sorptionskapaciteten udført ved laborrietemperatur fører til en over- eller underestimering af kapaciteten f.eks. ved en grundvandstemperatur på 10°C.

Fremgangsmåde

For at få en idé om temperaturens indflydelse på MTBE-sorptionskapaciteten er der i tillæg til referenceisotermen (der er bestemt ved 20–23°C) gennemført isothermforsøg ved 10 og 30°C. Forsøgene er udført i klimaskab ved konstant temperatur og er udført som beskrevet i bilag B.3.

Resultater

Resultaterne fra temperaturforsøgene er gengivet i figur 3.2.



FIGUR 3.2: FREUNDLICH-ISOTERMER FITTET TIL MÅLTE ISOTERMDATA FOR FILTRASORB<sup>®</sup> 400 VED HHV. 10, 20-23 OG 30°C.

### Freundlich-isotermer

Freundlich-konstanter for isotermdataene i figur 3.2 fremgår af tabel 3.4, sammen med beregnede sorptionskapaciteter ved fire forskellige koncentrationer.

TABEL 3.4: FREUNDLICH-KONSTANTER FITTET TIL ISOTERMDATA FOR FILTRASORB® 400 VED HHV. 10, 20–23 OG 30°C, SAMT BEREGNED E SORPTIONSKAPACITETER VED FIRE FORSKELLIGE MTBE-KONCENTRATIONER.

Freundlich-isoterm	10°C	20–23°C	30°C
Koncentration [mg/L]	0,6 – 12	0,4 - 15	1,8 - 19
$K_F$ [(mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup> ]	5,0	4,8	2,5
1/n	0,59	0,68	0,71
Koncentration [mg/L]	Beregnede sorptionskapaciteter [mg/g]		
0,5	3,4*	3,0	1,5*
1	5,0	4,8	2,5*
5	13,0	14,4	7,7
10	19,4	23,1	12,6

\* = bestemt ved ekstrapolation udenfor måleområdet for isotermerne.

### 10°C vs. 20–23°C

Som det fremgår af figur 3.2 skærer isotermerne for 10 og 20–23°C hinanden i koncentrationsområdet mellem 1 og 2 mg MTBE/L (beregnet til 1,6 mg/L). Ved lavere koncentrationer end 1,6 mg/L er der en tendens til, at sorptionskapaciteten ved 10°C er højere end ved 20–23°C, mens det omvendte gør sig gældende ved højere koncentrationer end 1,6 mg/L.

### 10°C og 20–23°C: Ikke forskel på kapacitet ved 0,65–2,45 mg/L

Hvis der tages hensyn til de eksperimentelle usikkerheder på bestemmelsen af isotermerne ved både 10 og 20–23°C indikerer statistiske analyser, vha. percentile *t*-bootstrapping (Efron og Tibshirami, 1993; Loll, 2001), at der ikke er signifikant forskel på sorptionskapaciteterne ved hhv. 10 og 20–23°C i koncentrationsområdet ca. 0,65–2,45 mg MTBE/L. De opnåede resultater indikerer således, at sorptionsisotermer bestemt ved 20–23°C med rimelig nøjagtighed kan benyttes til forudsigelse af sorptionskapaciteten ved 10°C indenfor dette koncentrationsområde.

### Signifikant forskel i kapacitet ved lave og høje koncentrationer

De statistiske analyser peger samtidig på, at de observerede forskelle imellem isotermerne bestemt ved hhv. 10 og 20–23°C er signifikante ved koncentrationer, der er mindre end ca. 0,65 mg MTBE/L og større end ca. 2,45 mg MTBE/L. Som middelbetragtning kan det ud fra resultaterne i tabel 3.4 beregnes, at man ved at benytte isotermdata fremstillet ved 20–23°C kan risikere at underestimere sorptionskapaciteten ved 10°C med ca. 10% ved 0,5 mg MTBE/L, mens man kan risikere at overvurdere kapaciteten med ca. 20% ved 10 mg MTBE/L.

### Fejlestimering af driftsomkostninger

Resultaterne indikerer således, at man, ved at benytte sorptionsisotermer bestemt ved laboratorietemperaturer, risikerer at overestimere driftsomkostningerne til aktiv-kul ved grundvandstemperaturer (10°C) i koncentrationsområdet under ca. 0,65 mg/L, mens man risikerer at underestimere aktiv-kul omkostningerne i koncentrationsområdet over ca. 2,45 mg/L.

### 20–23°C vs. 30°C

Af figur 3.2 fremgår det endvidere, at der i det undersøgte koncentrationsområde (ca. 1,8–19 mg/L) er en klar tendens til, at sorptionskapaciteten ved 30°C er lavere end ved 20–23°C. Resultaterne i tabel 3.4 indikerer, at sorptionskapaciteten ved 30°C, i koncentrationsintervallet 0,5–10 mg MTBE/L, overestimeres med ca. 85–100% ved at benytte

isotermresultater fremstillet ved 20-23°C. Ved rensning af MTBE-forurenede vand, der har en temperatur på ca. 30°C risikerer man således, at underestimere aktiv-kul omkostningerne betydeligt ved at benytte isotermresultater bestemt ved laboratorietemperaturer.

*(Malley et al., 1993)*

I (NWRI, 2000) refereres et studie foretaget af (Malley et al., 1993), hvori der er udført sammenlignende MTBE-isotermforsøg for Filtrasorb® 400 ved 10 og 25°C. Sorptionsisotermerne er i studiet af (Malley et al., 1993) bestemt i et koncentrationsområde på ca. 0,06–1,5 mg MTBE/L og det er fundet, at MTBE-sorptionskapaciteten er faldende med stigende temperatur (NWRI, 2000).

*Overensstemmelse mellem dette studie og (Malley et al., 1993)*

Resultaterne opnået i dette studie bekræfter således resultaterne opnået af (Malley et al., 1993), da der ligeledes er observeret en faldende sorptionskapacitet ved højere temperaturer for koncentrationer mindre end ca. 1,5 mg MTBE/L. Resultaterne indikerer således, at der i koncentrationsområdet under ca. 1,5 mg MTBE/L opnås konservative bud på driftsomkostningerne til aktiv-kul, når der tages udgangspunkt i isotermdata bestemt ved laboratorietemperatur.

### **3.2.3 Granuleret vs. knust kul**

*Knust kul*

Sorptionsisotermer udført af aktiv-kul producenterne, heriblandt også Calgon/Chemviron Carbon, er oftest fremstillet med knuste kul, og det anføres ofte i aktiv-kul litteraturen, at sorptionsisotermer bør udføres med knuste kul, jf. bilag B.1. Knusningen af de aktive kul foretages angiveligt for at blotlægge så mange sorptionssites som muligt, hvorved den nødvendige kontaktid til opnåelse af den maksimale kapacitet for produkterne mindskes (pga. en kortere intrapartikulær diffusionsvej). Typisk foretrækkes granulerede kul til on-site filtre da tryktabet over kolonner med knuste kul er betydeligt større.

*Muligvis forhøjede kapaciteter*

Ved knusningen er der dog risiko for blotlæggelse af nogle sorptionssites som ved benyttelse af de intakte kul vil være utilgængelige for sorption. Der er således risiko for at MTBE-sorptionskapaciteten opnået for pulveriserede kul kan være forhøjet i forhold til kapaciteten bestemt for intakte, granulerede kul, der benyttes i on-site filtre. Anvendelse af sådanne isotermresultater kan i givet fald føre til en underestimering af driftsomkostningerne forbundet med en given rensningsløsning.

Nærværende forsøg er således udført for at kunne vurdere om isotermer bestemt for knust Filtrasorb® 400 giver højere sorptionskapaciteter end isotermer bestemt for intakte, granulerede kul.

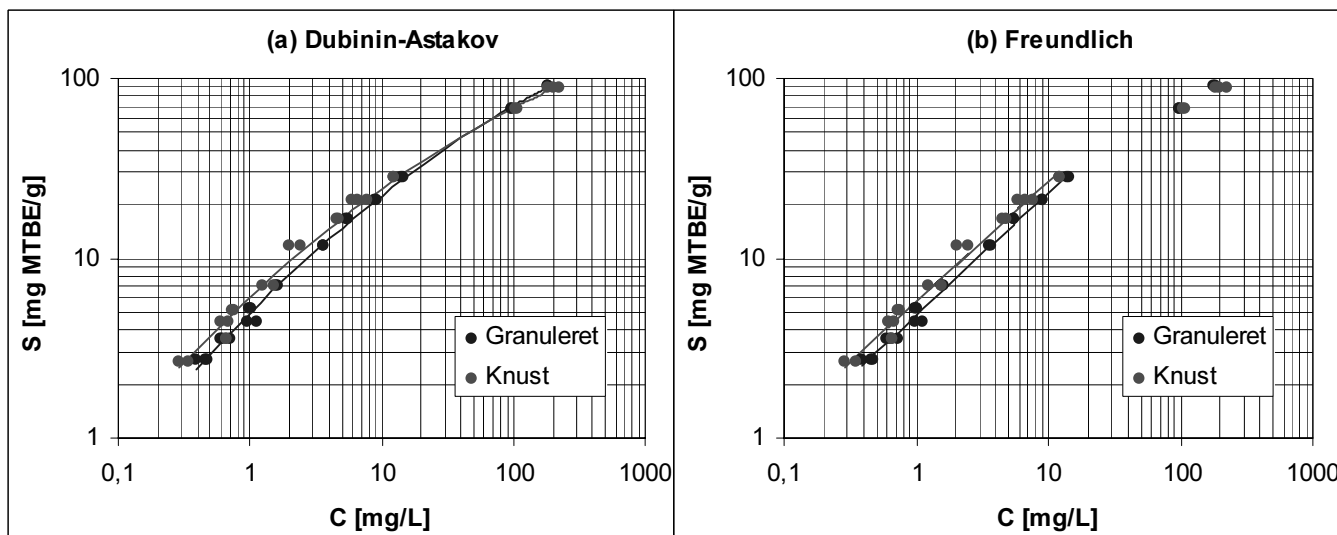
*Fremgangsmåde*

Fremgangsmåden for forsøgenes udførelse er beskrevet i bilag B.4.



## Resultater

Data for MTBE-sorptionskapaciteten for knust Filtrasorb<sup>®</sup> 400 er beliggende i koncentrationsintervallet ca. 0,3–220 mg MTBE/L. De målte isotermdata i hele det angivne koncentrationsinterval fittes bedst af Dubinin-Astakov isotermdaten, mens data i intervallet ca. 0,3 – 12 mg MTBE/L fittes bedst af Freundlich-isotermdaten. Resultaterne af isotermdatene for knust kul fremgår af figur 3.3 sammen med resultaterne for referenceforsøget.



FIGUR 3.3: FITNING AF (A) DUBININ-ASTAKOV ISOTERMEN OG (B) FREUNDLICH-ISOTERMEN TIL DE MÅLTE ISOTERMDATA FOR KNUST OG GRANULERET FILTRASORB<sup>®</sup> 400.

*Knust kul har højere sorptionskapacitet*

Som det fremgår af figur 3.3 er der en tendens til at sorptionskapaciteten er højere for de knuste kul end for de intakte, granulerede kul.

*Dubinin-Astakov isotherm for knust kul*

Ligning 3.6 beskriver den fittede Dubinin-Astakov isotherm til de målte data for knust Filtrasorb<sup>®</sup> 400. Isothermen er gældende for knuste kul i koncentrationsintervallet (ca. 0,3 – 220 mg MTBE/L).

Ligning 3.6

$$S = 208 \cdot \exp\left(-\left(\frac{R \cdot T \cdot \ln(C_s/C)}{14,6}\right)^{2,09}\right) \quad (3.6)$$

hvor  $S$  er sorptionskapaciteten [mg/g],  $R$  er idealgaskonstanten ( $8,314 \cdot 10^{-3}$  KJ/mol/K),  $T$  er den absolutte temperatur (296,15 K),  $C_s$  er den vandige opløselighed af forureningsstoffet (50.000 mg/L) og  $C$  er ligevægtskoncentrationen af MTBE i væskefasen [mg/L].

*Freundlich-isotherm*

Freundlich-konstanter knust Filtrasorb<sup>®</sup> 400 fremgår af tabel 3.5, sammen med beregnede sorptionskapaciteter ved forskellige MTBE-koncentrationer. Resultaterne for referenceisotermdaten er gengivet til sammenligning.

TABEL 3.5: FREUNDLICH-KONSTANTER FITTET TIL ISOTERMDATA FOR KNUST OG GRANULERET FILTRASORB® 400, SAMT BEREGNEDE SORPTIONSKAPACITETER VED FIRE FORSKELLIGE KONCENTRATIONER.

Freundlich-isoterm		Knust	Granuleret
Koncentration	[mg/L]	0,3-12	0,4-15
$K_F$	$[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$	5,8	4,8
$1/n$	[-]	0,67	0,68
Koncentration [mg/L]		Beregneede sorptionskapaciteter [mg/g]	
0,5		3,6	3,0
1		5,8	4,8
5		16,9	14,4
10		26,8	23,1

*Knust kul har signifikant højere kapaciteter*

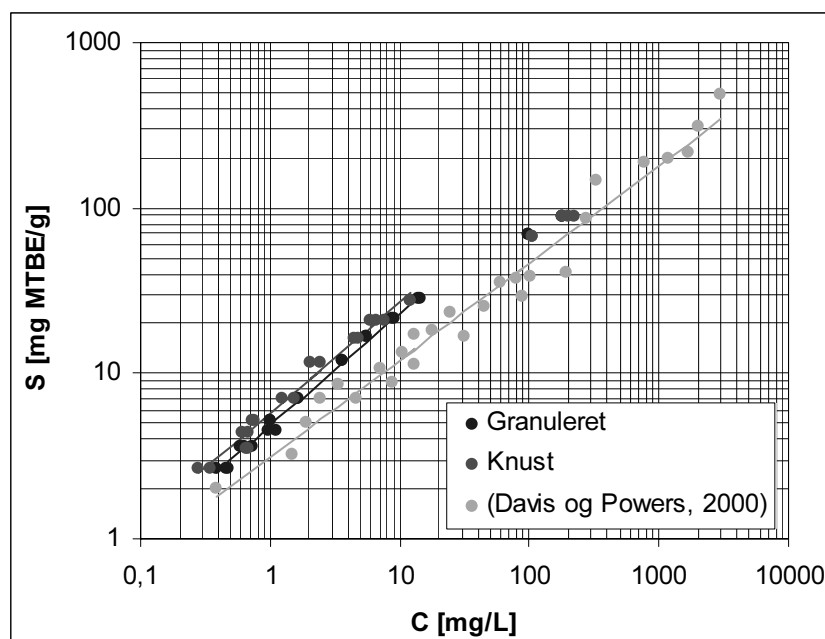
Som anført ovenfor er der tendens til at sorptionskapaciteterne for knust kul ligger højere end kapaciteterne for granuleret kul. Selvom der tages hensyn til de eksperimentelle usikkerheder på bestemmelsen af isotermerne indikerer statistiske analyser, at den observerede forskel er signifikant i koncentrationsområdet ca. 0,4-12 mg MTBE/L.

*Underestimering af aktiv-kul omkostninger*

Som middelbetragtning vurderes det udfra sorptionskapaciteterne i tabel 3.5, at man ved at benytte isotermdata fremstillet for knuste kul under de givne betingelser overestimerer sorptionskapaciteten for granulerede kul med mellem 15 og 20% ved koncentrationer på hhv. 10 og 0,5 mg MTBE/L. De opnåede resultater indikerer således, at anvendelse af isotermer fremstillet udfra knuste kul kan føre til en underestimering af driftsomkostningerne forbundet med aktiv-kul for en rensningsløsning, hvor der anvendes intakte, granulerede kul i filteret.

*(Davis og Powers, 2000)*

Davis og Powers (2000) har udført MTBE-isotermforsøg for Filtrasorb® 400 under forhold, der er sammenlignelige med betingelserne for det nærværende forsøg: Knust kul, 20°C, pH 7,2, en ligevægtstid på 24 timer og samme analysemetode. Der er foretaget en digitalisering af isotermdata fra (Davis og Powers, 2000), som i figur 3.4 er gengivet sammen med resultaterne fra nærværende studie, for hhv. granuleret og knust kul.



FIGUR 3.4: FREUNDLICH-ISOTERMER FITTET TIL MÅLTE ISOTERMDATA FOR GRANULERET OG KNUST FILTRASORB® 400 SAMT RESULTATERNE FRA (DAVIS OG POWERS, 2000).

*Højere kapaciteter opnået i dette studie*

Som det fremgår af figur 3.4 er der i studiet af (Davis og Powers, 2000) observeret signifikant lavere MTBE-sorptionskapaciteter for Filtrasorb® 400 end for både granuleret og knust kul i dette studie. I koncentrationsområdet 0,5-10 mg MTBE/L ligger kapaciteterne bestemt af (Davis og Powers, 2000) således ca. 45-55% lavere end kapaciteterne for knust kul, bestemt i dette studie.

*Forskelle i forsøgsbetingelser*

Davis og Powers (2000) har ikke udført isotermforsøg for granuleret kul og det kan på det foreliggende grundlag ikke afgøres om de observerede forskelle imellem de to sæt forsøgsresultater skyldes forskelle i den benyttede vandtype eller hvilke eventuelle andre forhold der har gjort sig gældende. Umiddelbart adskiller forsøgsbetingelserne for de to forsøg sig primært ved, at (Davis og Powers, 2000) har benyttet syntetisk grundvand uden tilstedeværelse af organisk kulstof, hvor der i det aktuelle forsøg er benyttet Aalborg hanevand med et indhold af ikke-flygtigt organisk kulstof (NVOC) på 1,4 mg/L. Da naturligt organisk stof har en tendens til at konkurrere om sorptionspladserne med forureningsmolekylerne, jf. afsnit 3.1.2, skulle denne forskel dog betyde at kapaciteterne opnået i dette studie, alt andet lige, ville være lavere end dem opnået af (Davis og Powers, 2000), mens det modsatte ses at være tilfældet.

*Log-log lineær vs. krum isoterm*

Til figur 3.4 kan det endvidere bemærkes, at (Davis og Powers, 2000) opnåede et tilfredsstillende fit med Freundlich-isotermen til deres måledata i hele det undersøgte koncentrationsområde (ca. 0,4–3.000 mg/L), mens der i forbindelse med dette studie er observeret en tendens til en krum kurveform for data plottet i et log-log diagram. Dette tyder umiddelbart på, at der i forbindelse med vandtypen benyttet ved de nærværende forsøg, er noget der reducerer MTBE-kapaciteten ved højere koncentrationer; forhold som ikke er til stede for det syntetiske grundvand benyttet til forsøgene af (Davis og Powers, 2000). Fænomenet skyldes muligvis, at der under de aktuelle forhold ses en maksimal sorptionskapacitet, som isotermen vil nærme sig ved meget høje MTBE-koncentrationer. Det er muligt, at dette skyldes tilstedeværelsen af NVOC i Aalborg hanevand.

### 3.2.4 Demineraliseret vand

*Producentisotermer  
ofte for demin. vand*

Sorptionsisotermer udført af aktiv-kul producenterne, heriblandt også Calgon/Chemviron Carbon, er oftest fremstillet med demineraliseret vand. Det er dog givet, at vandtypen og herunder ionstyrken og indholdet af salte, mineraler og naturligt organisk stof har betydning for sorptionskapaciteten, og at indhold af disse elementer i naturligt vand vil være med til at nedsætte sorptionskapaciteten i forhold til den der fås ved udførelse af isotermforsøg i demineraliseret vand.

*Muligvis  
underestimering af  
driftsomkostninger*

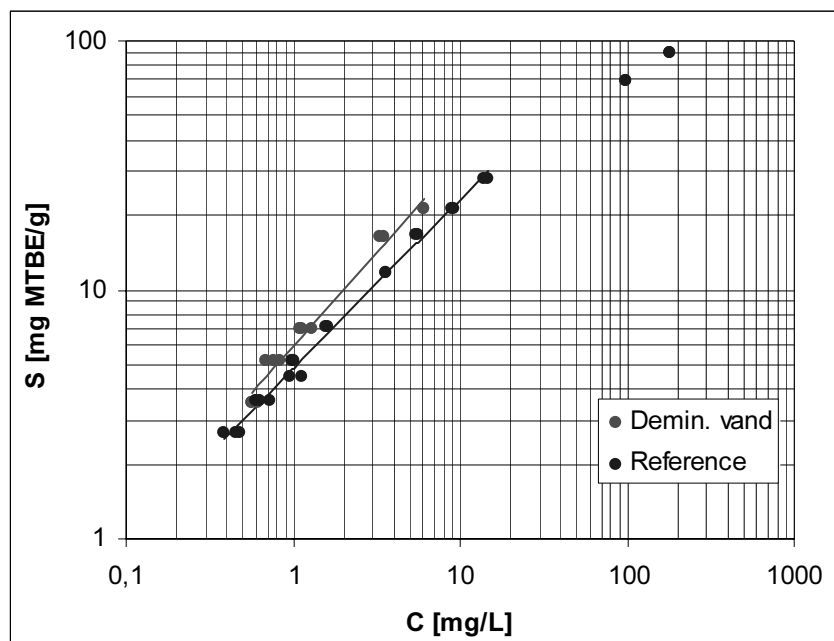
Der er således risiko for, at MTBE-sorptionskapaciteter opnået ved isotermforsøg i demineraliseret vand er forhøjede i forhold til praktisk anvendelse Filtrasorb<sup>®</sup> 400 i on-site filtre til rensning af MTBE-forurenede grundvand. Anvendelse af sådanne isotermresultater kan således eventuelt føre til en underestimering af driftsomkostningerne forbundet med en given rensningsløsning. Dette forsøg er derfor udført for at kunne vurdere om sorptionsisotermer udført på Filtrasorb<sup>®</sup> 400 i demineraliseret vand giver højere sorptionskapaciteter end det der kan forventes for en given dansk vandtype, repræsenteret ved Aalborg hanevand.

*Fremgangsmåde*

Forsøgene er udført som beskrevet for referenceisotermen i bilag B.2, men er udført i demineraliseret vand ved pH = 7 frem for Aalborg hanevand.

*Resultater*

Isotermdata for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 i demineraliseret vand er beliggende i koncentrationsintervallet ca. 0,6-6 mg MTBE/L. Der er fittet en Freundlich-isoterm til data og resultaterne fremgår af figur 3.5 sammen med resultaterne for referenceforsøget.



FIGUR 3.5: FREUNDLICH-ISOTERM FITTET TIL MÅLTE ISOTERMDATA FOR FILTRASORB® 400 I DEMINERALISERET VAND.

#### Freundlich-isoterm

Freundlich-konstanter for isotermfittet for Filtrasorb® 400 i demineraliseret vand fremgår af tabel 3.6, sammen med beregnede sorptionskapaciteter ved forskellige MTBE-koncentrationer. Resultaterne for referenceisotermen (Aalborg hanevand) er gengivet til sammenligning.

TABEL 3.6: FREUNDLICH-KONSTANTER FITTET TIL ISOTERMDATA FOR FILTRASORB® 400 I DEMINERALISERET VAND, SAMT BEREGNED E SORPTIONSKAPACITETER VED FIRE FORSKELLIGE KONCENTRATIONER.

Freundlich-isoterm		Demineraliseret vand	Aalborg hanevand
Koncentration	[mg/L]	0,6 – 6	0,4 – 15
$K_F$	$[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$	5,9	4,8
$1/n$	[-]	0,76	0,68
Koncentration [mg/L]		Beregnete sorptionskapaciteter [mg/g]	
0,5		3,5*	3,0
1		5,9	4,8
5		20,1	14,4
10		34,0*	23,1

\* = bestemt ved ekstrapolation udenfor måleområdet for isotermen.

#### Demineraliseret vand giver signifikant højere kapaciteter

Som det fremgår af figur 3.5 og tabel 3.6 er der en klar tendens til at sorptionskapaciteterne for demineraliseret vand ligger højere end kapaciteterne for Aalborg hanevand. Selv hvis der tages hensyn til de eksperimentelle usikkerheder indikerer statistiske analyser, at den observerede forskel er signifikant i koncentrationsområdet ca. 0,5-10 mg MTBE/L.

#### Underestimering af driftsomkostninger

Som middelbetragtning vurderes det ud fra sorptionskapaciteterne i tabel 3.6, at man ved at benytte isotermdata fremstillet for Filtrasorb® 400 i demineraliseret vand, i forhold til Aalborg hanevand, overestimerer sorptionskapaciteten for kullene med ca. 15-45% ved koncentrationer på hhv. 0,5 og 10 mg MTBE/L. De opnåede resultater indikerer således, at anvendelse af isoterner fremstillet i demineraliseret vand kan føre til en

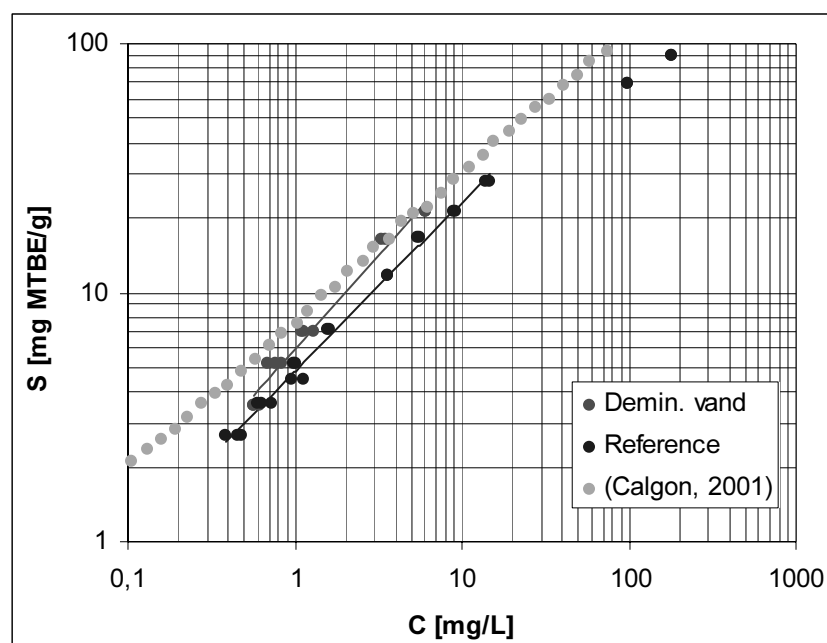
underestimering af driftsomkostningerne forbundet med aktiv-kul, når der er tale om rensning af en vandtype svarende til Aalborg hanevand.

#### Forskel i pH

I forhold til ovenstående resultater skal det bemærkes, at der udover forskellen i vandtypen, ligeledes er en forskel i pH-værdien for de to vandtyper. Hvor pH i det benyttede Aalborg hanevand typisk ligger i området 7,0-7,2 og i forbindelse med projektet er målt til 7,4, jf. analyserapporten i bilag A, er pH 7 i forsøget med demineraliseret vand. Som det fremgår af resultaterne i afsnit 3.2.7, vurderes pH dog kun at have minimal betydning for MTBE-sorptionskapaciteten for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 i det målte koncentrationsområde, hvorfor de observerede forskelle vurderes udelukkende at skyldes forskellen i vandtypen.

#### (Calgon, 2001)

Calgon Carbon har foretaget et detaljeret MTBE-isotermstudie for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 (Calgon, 2001) med knust kul, ved 25°C og i demineraliseret vand. Der er foretaget en digitalisering af isotermdata fra (Calgon, 2001) og disse er i figur 3.6 gengivet sammen med resultaterne fra nærværende forsøg, i det relevante koncentrationsområde.



FIGUR 3.6: FREUNDLICH-ISOTERM FITTET TIL MÅLTE ISOTERMDATA FOR FILTRASORB<sup>®</sup> 400 I DEMINERALISERET VAND, FOR REFERENCEFORSØGET SAMT RESULTATERNE FRA (CALGON, 2001).

#### God overensstemmelse ved konc. ca. 3-6 mg/L

Som det fremgår af figur 3.6 er der ved koncentrationer på mellem ca. 3 og 6 mg MTBE/L fundet god overensstemmelse mellem de nærværende resultater for demineraliseret vand og resultaterne fra (Calgon, 2001), mens sorptionskapaciteten i dette studie har tendens til at ligge lavere ved MTBE-koncentrationer mindre end ca. 3 mg MTBE/L. Det vurderes, at dette forhold muligvis skyldes en kombineret effekt af, at der i (Calgon, 2001) er benyttet knuste kul såvel som demineraliseret vand. Da der i dette studie ikke er udført forsøg med knuste kul i demineraliseret vand kan der dog ikke siges noget endegyldigt mht. den samlede effekt af disse to faktorer.

### 3.2.5 pH

#### *pH mulig betydning for sorptionskapacitet*

Som det fremgår af afsnit 3.1.2 er pH en af de faktorer, der kan have betydning for sorptionskapaciteten for aktiv-kul. Ifølge (Miljøstyrelsen, 1998) afhænger effekten af pH primært af forureningsstoffets syre-base egenskaber. For stoffer med syreegenskaber og pKa-værdier svarende til grundvands-pH kan man forvente en lavere sorptionskapacitet med stigende pH, mens det omvendte gør sig gældende for stoffer med baseegenskaber (Miljøstyrelsen, 1998). I (NWRI, 2000) refereres ikke-publicerede resultater fra Calgon Carbon, hvor det gennem laboratorieforsøg er konstateret, at pH ikke har nogen indflydelse på adsorptionen af forureningsstoffer som eksempelvis MTBE og BTEX'er. NWRI (2000) anfører ikke noget pH-interval for undersøgelsen.

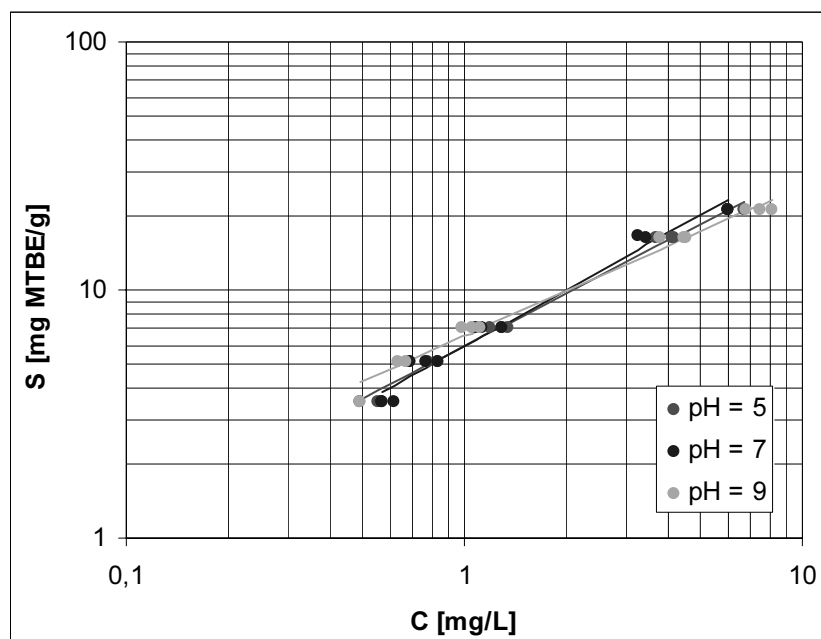
For at eftervise de ikke-publicerede resultater fra Calgon Carbon i et nærmere specificeret pH-interval er der således udført forsøg til at afklare om MTBE-sorptionskapaciteten for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 påvirkes i betydelig grad af pH og dermed om estimater af driftsomkostningerne bør inddrage viden om pH i grundvandet eller om en eventuel pH-justering kan/bør tages i betragtning ved design af on-site anlæg til rensning af MTBE-forurenede grundvand.

#### *Fremgangsmåde*

Forsøgene er udført som beskrevet for referenceisotermen i bilag B.2, og der er i forbindelse med vådtningen af kullene foretaget en samtidig pH-justering ved titrering med hhv. HCl og NaOH til værdier på hhv. 5 og 9. Der er benyttet demineraliseret vand til forsøgene, hvorfor resultaterne sammenlignes med resultaterne udført i demineraliseret vand ved pH 7.

#### *Resultater*

Isotermdata for pH-forsøgene er beliggende i koncentrationsintervallet ca. 0,5 – 8 mg MTBE/L. Der er fittet Freundlich-isoterner til data og resultaterne for pH = 5 og 9 fremgår af figur 3.7 sammen med resultaterne for forsøget med demineraliseret vand ved pH = 7.



FIGUR 3.7: FREUNDLICH-ISOTERMER FITTET TIL MÅLTE ISOTERMDATA FOR FILTRASORB<sup>®</sup> 400 I DEMINERALISERET VED pH = 5, 7 OG 9.

## Freundlich-isoterm

Freundlich-konstanter for isotermfittene for Filtrasorb® 400 i demineraliseret vand ved pH = 5, 7 og 9 fremgår af tabel 3.7, sammen med beregnede sorptionskapaciteter ved fire forskellige MTBE-koncentrationer.

TABEL 3.7: FREUNDLICH-KONSTANTER FITTET TIL ISOTERMDATA FOR FILTRASORB® 400 I DEMINERALISERET VAND VED PH = 5, 7 OG 9, SAMT BEREGNED E SORPTIONSKAPACITETER VED FORSKELLIGE KONCENTRATIONER.

Freundlich-isoterm	pH = 5	pH = 7	pH = 9
Koncentration [mg/L]	0,5 – 7	0,6 – 6	0,5 – 8
$K_F$ [(mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup> ]	6,0	5,9	6,5
1/n	0,70	0,76	0,61
Koncentration [mg/L]	Beregnete sorptionskapaciteter [mg/g]		
0,5	3,7	3,5*	4,3
1	6,0	5,9	6,5
5	18,5	20,1	17,2
10	30,1*	34,0*	26,2*

\* = bestemt ved ekstrapolation udenfor måleområdet for isotermen.

Som det fremgår af figur 3.7 ligger isotermerne ved de tre pH-værdier på stort set samme niveau, mens den primære forskel ligger i hældningen, givet ved forskellige værdier for 1/n. Forskellen i de bestemte 1/n-værdier medfører, som det fremgår af tabel 3.7, en tendens til, at sorptionskapaciteterne ved både pH 5 og 9 er højere end kapaciteterne ved pH 7, ved koncentrationer mindre end ca. 2 mg MTBE/L og lavere ved højere koncentrationsniveau.

## Ikke signifikant forskel på pH 5 og 7

Tages der hensyn til de eksperimentelle usikkerheder på bestemmelsen af isotermerne indikerer statistiske analyser, at forskellen på sorptionskapaciteterne ved hhv. pH 5 og pH 7 ikke er signifikant. De opnåede resultater indikerer således, at sorptionsisotemer bestemt ved pH 7 med rimelig nøjagtighed kan benyttes til forudsigelse af sorptionskapaciteten ved pH-værdier ned til ca. 5 i det undersøgte koncentrationsområde på 0,5 til 10 mg MTBE/L.

## Forskel på pH 7 og 9 afhænger af MTBE-koncentrationen

De statistiske analyser indikerer ligeledes, at der ikke er signifikant forskel på sorptionskapaciteterne ved pH 9 og pH 7 i koncentrationsområdet ca. 1,2-4,0 mg MTBE/L, mens forskellen er statistisk signifikant udenfor dette koncentrationsområde. Som middelbetragtning kan det på baggrund af resultaterne i tabel 3.7 beregnes, at man ved at benytte isotermdata fremstillet ved pH 7 og 0,5 mg MTBE/L, risikerer at underestimere sorptionskapaciteten ved pH 9 med ca. 20%, mens kapaciteten overvurderes med ca. 20% ved 10 mg MTBE/L.

Den statistiske analyse vedr. forskellen mellem pH 7 og pH 9 er udført ud fra en antagelse af, at den lineære isoterm giver en god beskrivelse af målepunkterne. På grund af beliggenheden af det laveste målepunkt er dette ikke ubetinget tilfældet, hvorfor de kvantitative resultater ovenfor er behæftet med en vis usikkerhed. Ønskes en bedre definition af forskellen mellem sorptionskapaciteten ved pH 7 og pH 9, bør der således udføres supplerende forsøg i dette koncentrationsområde.

## Overensstemmelse med Calgon's resultater?

Da der i forbindelse med (NWRI, 2000)'s reference til Calgon Carbon's undersøgelse af pH's betydning for MTBE-sorptionskapaciteten, som nævnt ovenfor, ikke er anført noget pH-interval for undersøgelsen, kan det ikke



umiddelbart afgøres om der er modstrid mellem de nærværende resultater og Calgon Carbon's resultater.

*pH uvæsentlig i praktiske anvendelser under danske forhold*

Afhængigt af MTBE-koncentrationen indikerer resultaterne umiddelbart, at der, afhængigt af den ønskede nøjagtighed på estimatet, i tilfælde af, at pH er væsentligt større end 7 muligvis bør tages hensyn til pH-værdien i forbindelse med cost-estimer på rensningsløsninger. Det vurderes dog, at det i langt de fleste praktiske anvendelser under danske forhold (pH ca. 6 til 8), ikke er nødvendigt at tage hensyn til vandets pH ved rensning af MTBE-forurenet grundvand.

### 3.2.6 Desorption

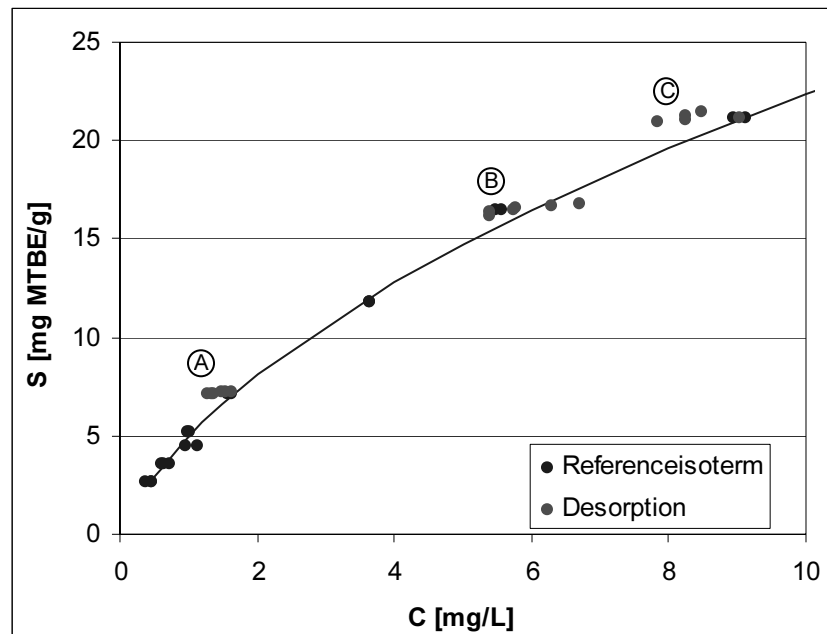
Der er udført desorptionsforsøg for at undersøge i hvor stor grad Filtrasorb<sup>®</sup> 400 har tendens til at frigive allerede adsorberet MTBE til væskestrømmen ved et eventuelt fald i indløbskoncentrationen eller ved fluktuerende indløbskoncentrationer i et givet on-site filter.

*Fremgangsmåde*

Der er udført desorptionsforsøg ved tre forskellige koncentrationsniveauer, dvs. i tre serumflasker. Forsøget er udført ved, at der (efter opnåelse af ligevægt) i hver serumflaske er fjernet en andel af vandfasen, som er erstattet af et tilsvarende volumen rent Aalborg hanevand. Der er foretaget vandudskiftning i alt fem gange, svarende til at der opnås fem punkter på desorptionsisotermen ved hvert koncentrationsniveau. De nærmere forhold omkring forsøgets udførelse er beskrevet i bilag B.5.

*Resultater*

Ligevægtsresultaterne for desorptionsforsøgene fremgår af figur 3.8 og er plottet sammen med resultaterne for referenceforsøget; dvs. adsorptionsisotermen efter 24 timers ligevægt. Bemærk, at der af præsentationsmæssige hensyn er tale om et forstørret udsnit af den fulde adsorptionsisoterm, og at akserne ikke er logaritmiske.



FIGUR 3.8: DESORPTIONSRESULTATER FOR TRE FORSKELLIGE KONCENTRATIONSNIWAUER (A), (B) OG (C) PLOTTET SAMMEN MED REFERENCEISOTERMDATA FOR FILTRASORB<sup>®</sup> 400.

*Hysteres*

Som det fremgår af figur 3.8 er der observeret en klar hysteres i forbindelse med desorption af MTBE fra Filtrasorb<sup>®</sup> 400; dvs. at isoterpunkterne ved

ligevægt under desorption ikke følger forløbet observeret under adsorptionen. Der er altså ikke observeret fuldstændig reversibilitet for sorptionsprocessen.

### Freundlich-isoterm

For sammenligningens skyld er der foretaget en fitning af Freundlich-isotermen til de målte desorptionsdata for de tre koncentrationsniveauer. Resultaterne fremgår af tabel 3.8, sammen med Freundlich-konstanterne fittet til adsorptionsdata.

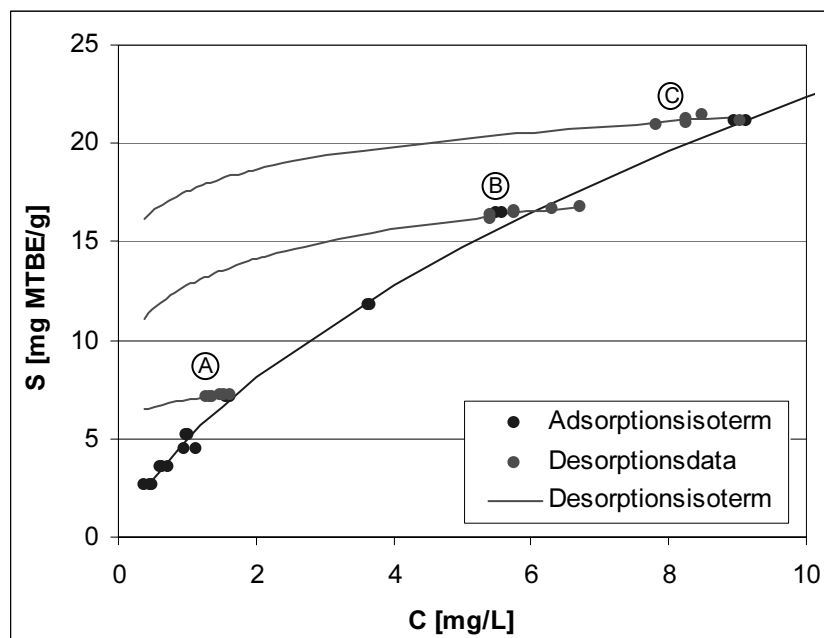
TABEL 3.8: FREUNDLICH-KONSTANTER FITTET TIL DESORPTIONSRESULTATER FOR FILTRASORB® 400 VED TRE KONCENTRATIONSNIVEAUER.

Freundlich-isoterm	Adsorption	Desorption		
		(A)	(B)	(C)
Koncentration [mg/L]	0,4 - 15	1,3 - 1,6	5,4 - 6,7	7,8 - 9,1
$K_F$ [(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> ]	4,8	7,0	12,8	17,6
1/n [-]	0,68	0,08	0,14	0,09

Det mest markante i forbindelse med de fittede Freundlich-konstanter for desorptionsforløbet, jf. tabel 3.8, er de meget lavere værdier for 1/n sammenlignet med værdien opnået for adsorptionsforløbet.

### Illustration af hysteresese

For at illustrere betydningen af den konstaterede hysteresese er der i figur 3.9 optegnet desorptionsisotemer, udfra de fittede Freundlich-konstanter gengivet i tabel 3.8. Det bør bemærkes, at der er tale om voldsomme ekstrapolationer af desorptionsforløbet udenfor de målte koncentrationsintervaller; og, at de nøjagtige desorptionsforløb ikke kendes. Figuren tjener udelukkende det formål, at illustrere den mulige betydning af hysteresese ved desorption af MTBE fra Filtrasorb® 400.



FIGUR 3.9: DESORPTIONSRESULTATER FOR TRE FØRSKILLIGE KONCENTRATIONSNIVEAUER PLOTTET SAMMEN MED REFERENCEISOTERMDATA FOR FILTRASORB® 400.

### Tolkning af desorption

Af figur 3.9 kan følgende aflæses: Hvis Filtrasorb® 400 i et on-site filter er mættet med MTBE efter en konstant indløbskoncentration på eksempelvis ca. 9 mg/L, svarende til forløb (C), og indløbskoncentrationen pludselig falder til eksempelvis 1 mg MTBE/L, så falder sorptionskapaciteten fra ca. 21,4 til 17,6 mg MTBE/g kul og der frigives således ca. 3,8 mg MTBE fra hvert g kul i

filteret til væskestrømmen. Denne mængde svarer til ca. 3,4 kg MTBE for et standard aktiv-kul filter indeholdende 900 kg Filtrasorb® 400.

*Risiko for højere udløbs- end indløbskoncentration*

Hvis filterløsningen ikke er etableret med eksempelvis to filtre i serie, hvor det sidste filter i serien har restkapacitet til at opfange pulsen af frigivet MTBE fra det første filter, kan der i værste fald observeres højere udløbskoncentration end indløbskoncentration ved en sådan desorption (NWRI, 2000).

### 3.2.7 Referenceisoterm (ekstern måling af MTBE)

*Reference med eksterne analyser*

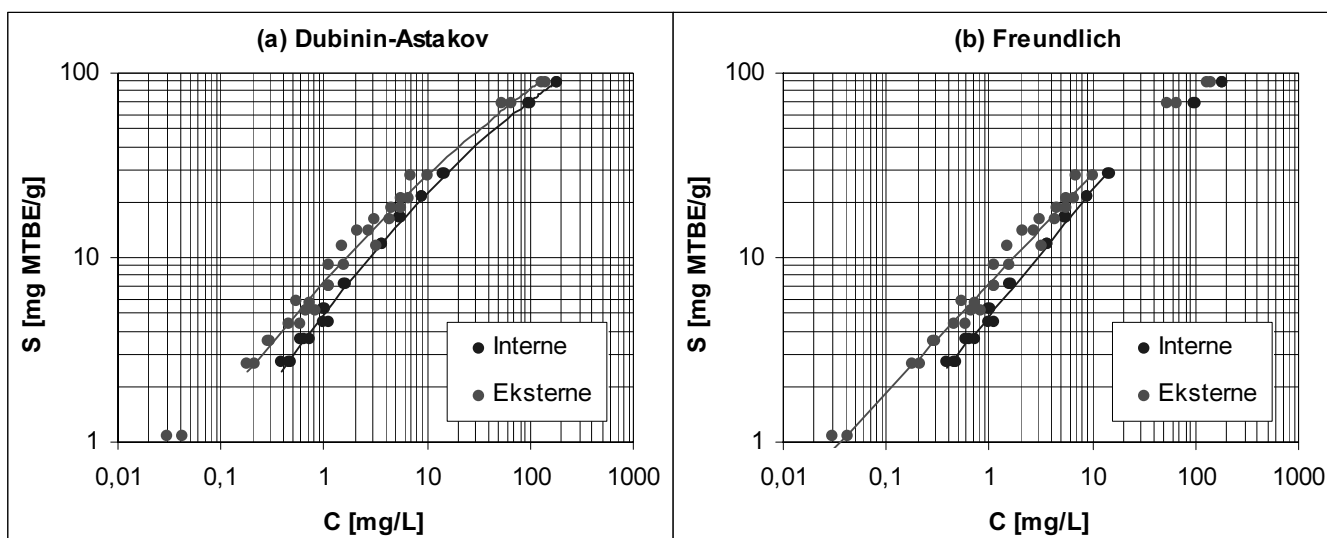
Forsøgene med konkurrerende sorption, se afsnit 3.2.8, er udført med eksterne analyser ved akkrediteret analyselaboratorium. Da der således er forskel i måleproceduren mellem disse forsøg og referenceforsøget, jf. afsnit 3.2.1, er der udført et supplerende referenceforsøg, hvor sorptionsisotermen er bestemt ud fra eksterne analyser af MTBE. Resultaterne fra dette forsøg er gengivet og diskuteret i det følgende.

*Forsøgsprocedure*

Proceduren vedr. dette forsøgs udførelse fremgår af bilag B.6 og adskiller sig i det væsentlige fra ovenstående procedure ved, at serumflaskerne (af praktiske årsager) ikke er henstillet på rystebord, men omrystet manuelt over en periode på tre døgn og efterfølgende er henstillet til sedimentation i et døgn inden udtagning af supernatant til Red-Cap glas. Analyserne er foretaget ved ekstraktion på ren vandfase samt efterfølgende analyse af ekstraktet ved GC/MS-SIM. Der er altså foretaget mere håndtering af prøverne, men formentlig benyttet en mere nøjagtig målemetode.

*Resultater*

For de eksterne analyser er data for MTBE-sorptionskapaciteten for Filtrasorb® 400 beliggende i koncentrationsintervallet ca. 0,03 – 140 mg MTBE/L. De målte isotermdata i koncentrationsintervallet 0,18 – 140 mg MTBE/L fittes bedst af Dubinin-Astakov isotermen, mens data i intervallet ca. 0,03 – 10 mg MTBE/L fittes bedst af Freundlich-isotermen. Figur 3.10 viser de to isoterner fittet til måledata samt de tilsvarende resultater fra det interne referenceforsøg.



FIGUR 3.10: FITNING AF (A) DUBININ-ASTAKOV ISOTERMEN OG (B) FREUNDLICH-ISOTERMEN TIL DE MÅLTE ISOTERM DATA FOR FILTRASORB® 400, BASERET PÅ HHV. INTERN OG EKSTERN MÅLING AF MTBE.

*Signifikant forskel på referenceforsøgene*

Som det fremgår af figur 3.11 er der for referenceforsøget baseret på ekstern måling af MTBE-koncentrationen generelt konstateret højere sorptionskapaciteter end ved forsøget baseret på interne målinger. Om dette forhold skyldes forskelle i forsøgsprocedure og prøvehåndtering eller i de anvendte analysemetoder kan ikke umiddelbart afgøres. De efterfølgende sammenligninger mellem referenceisotermerne og resultaterne for konkurrerende sorption med BTEX'er er foretaget på relativ basis og det vurderes ikke, at det absolutte niveau for sorptionskapaciteterne har afgørende betydning for konklusionernes validitet.

*Dubinin-Astakov isoterm*

Ligning 3.7 beskriver den fittede Dubinin-Astakov isoterm til isotermdata baseret på ekstern måling af MTBE. Isotermerne er gældende i koncentrationsintervallet (ca. 0,2 – 140 mg MTBE/L).

*Ligning 3.7*

$$S = 375 \cdot \exp\left(-\left(\frac{R \cdot T \cdot \ln(C_s/C)}{12,0}\right)^{1,71}\right) \quad (3.7)$$

hvor  $S$  er sorptionskapaciteten [mg/g],  $R$  er idealgaskonstanten ( $8,314 \cdot 10^{-3}$  KJ/mol/K),  $T$  er den absolutte temperatur (296,15 K),  $C_s$  er den vandige opløselighed af forureningsstoffet (50.000 mg/L) og  $C$  er ligevægtskoncentrationen af MTBE i væskefasen [mg/L].

*Freundlich-isoterm og konfidensinterval på  $K_F$  og  $1/n$*

Freundlich-isotermerne fittet til data baseret på ekstern måling af MTBE, jf. figur 3.10(b) fremgår af tabel 3.9, sammen med 95% konfidensintervaller på parametrene estimeret vha. percentile bootstrapping.

TABEL 3.9: FITTEDE FREUNDLICH-KONSTANTER FOR REFERENCEISOTERM BASERET PÅ EKSTERN MÅLING AF MTBE SAMT 95% KONFIDENSINTERVALLER FOR DISSE.

Freundlich-isoterm		Middel	95% nedre	95% øvre
Koncentration	[mg/L]		0,03 - 10	
$K_F$	$[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$	7,26	6,91	7,55
$1/n$	[-]	0,594	0,567	0,641

*Konfidensinterval på sorptionskapacitet*

Analogt til analysen for referenceforsøget med intern måling af MTBE er der estimeret 95% konfidensintervaller for MTBE-sorptionskapaciteten ved forskellige koncentrationsniveauer. Disse konfidensintervaller er gengivet i tabel 3.10.

TABEL 3.10: 95% KONFIDENSINTERVALLER FOR MTBE-SORPTIONSKAPACITETEN FOR FILTRASORB® 400 VED FIRE FORSKELLIGE KONCENTRATIONER; RESULTATER BASERET PÅ FORSØG MED EKSTERN MÅLING AF MTBE.

Koncentration [mg MTBE/L]	MTBE-sorptionskapacitet (S) [mg/g]		
	Middel	95% nedre	95% øvre
0,5	4,8	4,5	5,0
1	7,3	6,9	7,5
5	18,9	17,6	20,1
10	28,5	26,3	30,9

*Relativ usikkerhed på beregnede kapaciteter*

På baggrund af resultaterne i tabel 3.9 konkluderes det, at de relative usikkerheder på MTBE-sorptionskapaciteterne, angivet ved de estimerede 95% konfidensintervaller, ligger på ca.  $\pm 4 - 8 \%$ .

### 3.2.8 Konkurrerende sorption med BTX'er

*Tilstedeværelse af både MTBE og BTEX*

I forbindelse med afværgepumpning af MTBE-forurenet grundvand vil der ofte være andre benzinkomponenter, eksempelvis BTEX'er, til stede i det oppumpede vand. Typiske isothermstudier, eksempelvis dem, der udføres af aktiv-kul producenterne, er oftest udført som enkeltkomponent-forsøg, hvor der ikke er konkurrence fra andre forureningskomponenter.

*Muligvis underestimering af driftsomkostninger*

Ved rensning af MTBE- og BTEX-forurenet grundvand i et aktiv-kul filter er det væsentligt at vide om kullenes sorptionskapacitet for MTBE eventuelt påvirkes/nedsættes ved tilstedeværelsen af f.eks. BTEX'er, da en eventuel nedsættelse af sorptionskapaciteten vil have betydning for kulforbruget, og dermed driftsøkonomien for rensningsløsningen. Ved praktiske overslag over kulforbrug og driftsøkonomi benyttes standardnedslag i sorptionskapaciteten ved tilstedeværelse af flere forureningskomponenter.

*Isotermforsøg med samtidig tilstedeværelse af MTBE og BTEX*

Nærværende forsøg er derfor udført for at kunne vurdere om sorptions-isoterm udført på Filtrasorb® 400 i enkeltkomponent-opløsning giver højere sorptionskapaciteter for MTBE end det, der kan forventes ved samtidig tilstedeværelse af BTX'er.

*Fremgangsmåde*

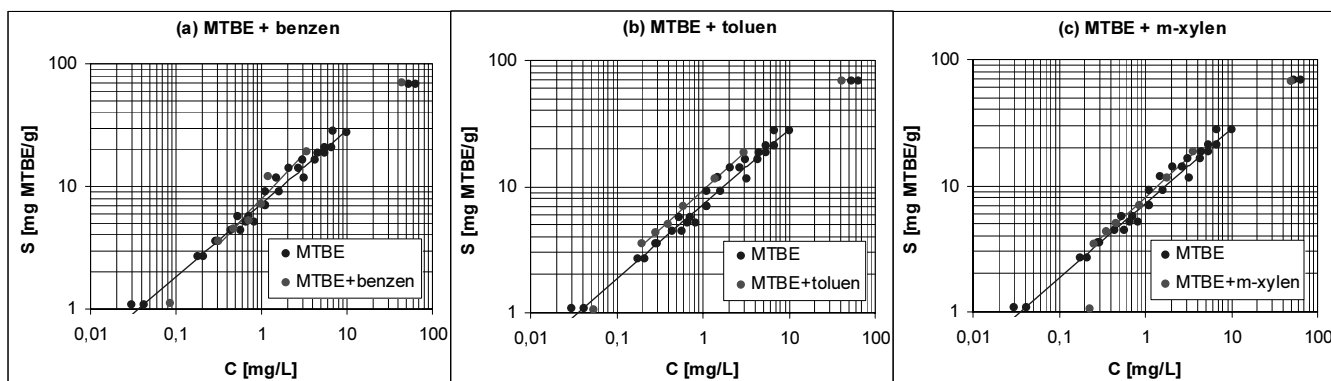
Forsøgene er udført med udgangspunkt i fremgangsmåden for referenceforsøget med ekstern måling af MTBE, jf. bilag B.6. Der er udført konkurrerende MTBE-sorptionsforsøg med tilsætning af hhv. benzen, toluen og m-xylen (to-komponent isoterm), samt ét forsøg med tilsætning af både benzen, toluen og m-xylen (fire-komponent isoterm). Enkeltkomponenterne er i alle tilfælde tilsat i en koncentration på 20 mg/L, svarende til mellem ca. 2 og 120 gange så meget MTBE som BTX. For fire-komponent isotermen er der tilsat en samlet BTX-koncentration på 60 mg/L, svarende til mellem ca. 0,6 og 40 gange så meget MTBE som BTX.

*Forventede resultater*

På baggrund af de udvalgte BTX'ers  $\text{Log-K}_{\text{ow}}$ -værdier er det umiddelbart forventeligt, at konkurrencen er størst ved samtidig tilstedeværelse af benzen, toluen og m-xylen, efterfulgt af m-xylen, toluen og benzen.  $\text{Log-K}_{\text{ow}}$  er for benzen 2,1-2,4, for toluen ca. 2,7 og for m-xylen ca. 3,2 (Miljøstyrelsen, 1998; NWRI, 2000).

*Resultater*

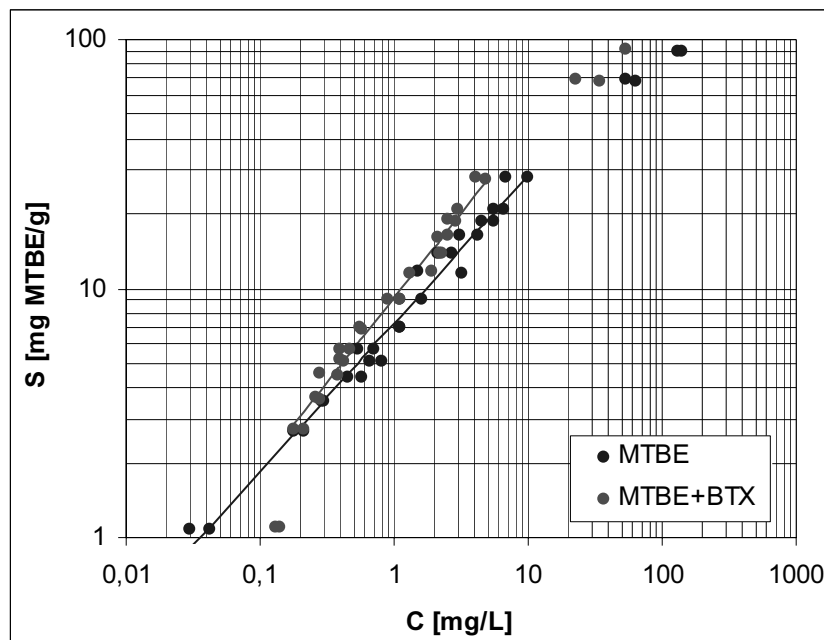
MTBE-isotermene ved konkurrerende sorption er beliggende i koncentrationsintervallet ca. 0,1 – 50 mg MTBE/L. Der er fittet Freundlich-isotermene til data i en del af dette koncentrationsområde. Resultaterne fremgår af figur 3.11 sammen med resultaterne for referenceforsøget med ekstern måling af MTBE, jf. figur 3.10.



FIGUR 3.11: FITNING AF FREUNDLICH-ISOTERMEN TIL MÅLTE ISOTERMDATA FOR MTBE VED SAMTIDIG TILSÆTNING AF HHV. (A) BENZEN, (B) TOLUEN OG (C) M-XYLEN.

Som det fremgår af figur 3.11 er der i alle tilfælde tendens til, at sorptionskapaciteten, om noget, ligger højere ved tilstedeværelse af BTX, hvilket umiddelbart er i modsætning til det forventede.

Resultaterne for forsøget med samtidig tilsætning af benzen, toluen og m-xylen fremgår af figur 3.12.



FIGUR 3.12: FITNING AF FREUNDLICH-ISOTERMEN TIL MÅLTE ISOTERMDATA FOR MTBE VED SAMTIDIG TILSÆTNING AF BENZEN, TOLUEN OG M-XYLEN.

Som det fremgår af figur 3.12 er der ligesom ved tilsætning af de enkelte BTX-komponenter observeret højere MTBE-sorptionskapacitet ved tilsætning af både benzen, toluen og m-xylen.

#### Freundlich-isoterm

Freundlich-konstanter for isotermfittene for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 under konkurrence med BTX fremgår af tabel 3.11, sammen med beregnede sorptionskapaciteter ved fire forskellige MTBE-koncentrationer.

TABEL 3.11: FREUNDLICH-KONSTANTER FITTET TIL ISOTERMDATA FOR FILTRASORB<sup>®</sup> 400 UNDER KONKURRENCE MED BTX, SAMT BEREGNED E SORPTIONSKAPACITETER VED FORSKELLIGE KONCENTRATIONER.

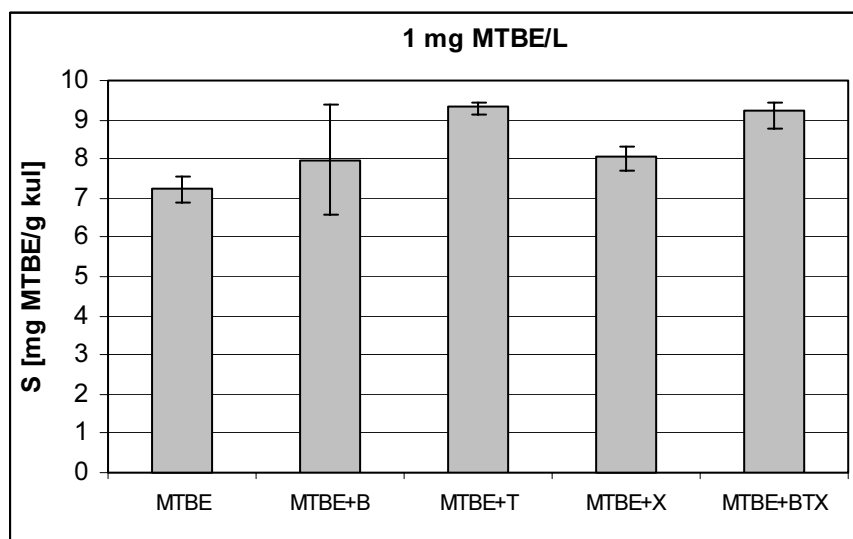
Freundlich-isoterm	MTBE	MTBE og ...			
		Benzen	Toluen	m-xylen	BTX
Koncentration [mg/L]	0,03 - 10	0,3 - 3,4	0,2 - 3,0	0,3 - 3,6	0,2 - 4,8
$K_F$ [(mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup> ]	7,3	7,9	9,3	8,1	9,2
1/n	0,59	0,75	0,62	0,62	0,68
Koncentration [mg/L]	Beregnete sorptionskapaciteter [mg/g]				
0,5	4,8	4,7	6,1	5,2	5,8
1	7,3	7,9	9,3	8,1	9,2
5	18,9	26,4*	25,3*	22,0*	27,5*
10	28,5	44,3*	38,9*	33,8*	44,1*

\* = bestemt ved ekstrapolation udenfor måleområdet for isotermen.

Det fremgår af tabel 3.11, at der som middelbetragtning er forholdsvis stor effekt på MTBE-sorptionskapaciteten ved tilstedeværelse af BTX'er. Der ses således op mod 55%'s forøgelse af kapaciteten ved tilstedeværelse af benzen og BTX ved 10 mg MTBE/L. Ved lavere koncentrationer observeres der mellem ca. 10 og 45%'s forøgelse i MTBE-kapaciteten.

*Usikkerhed på middeltendenser*

For at undersøge om de observerede middeltendenser er statistisk signifikante er der, vha. percentile t-bootstrapping, beregnet 95% konfidensintervaller på sorptionskapaciteterne for de forskellige behandlinger ved forskellige koncentrationer. Resultaterne for MTBE-sorptionskapaciteten ved 1 mg MTBE/L (svarende til  $K_F$  for isotermerne) er gengivet i figur 3.13.



FIGUR 3.13: SORPTIONSKAPACITET FOR MTBE VED 1 MG MTBE/L VED TILSTEDEVÆRELSE AF BENZEN, TOLUEN, M-XYLEN OG BTX. SØJLEN ANGIVER MIDDEL MENS FANERNE ANGIVER 95% KONFIDENSINTERVALLET.

*Benzen: Ikke signifikant forskel*

Som det fremgår af figur 3.13 er der forholdsvis stor usikkerhed på kapaciteten ved tilstedeværelse af benzen, hvilket afspejler den relativt store spredning på isothermpunkterne for denne forsøgsrække. Tages der således hensyn til de eksperimentelle usikkerheder på bestemmelsen af isotermerne indikerer de statistiske analyser, at den observerede tendens til højere kapaciteter ved tilstedeværelse af benzen ikke er statistisk signifikant. Dette gælder i hele det undersøgte koncentrationsområde på 0,5 – 10 mg MTBE/L.

*Signifikant forskel toluen, m-xylene og BTX*

I modsætning til resultaterne for benzen indikerer de statistiske analyser, at tendenserne ved tilstedeværelse af toluen og m-xylene samt BTX er signifikante i koncentrationsområdet på 0,5 – 10 mg MTBE/L. Denne konklusion er gældende ved et initialt forhold mellem MTBE og BTX-enkeltkomponenter på ca. 6 – 16; og ca. 2 – 5,5 for BTX, altså når der er forholdsvis meget MTBE i forhold til BTX.

*Tendens omvendt ved lav MTBE-konc.*

Det er dog værd at bemærke, at MTBE-kapaciteten for Filtrasorb® 400 er lavere ved samtidig tilstedeværelse af BTX'er ved forholdsvis lave MTBE-koncentrationer (under ca. 0,2 mg MTBE/L), jf. figur 3.11 og 3.12. Disse lavere MTBE-koncentrationer svarer til et initialt forhold mellem MTBE og BTX-enkeltkomponenterne på 1,8 (og 0,6 for BTX). Det er uvist om den afgørende faktor er det absolutte koncentrationsniveau af MTBE eller forholdet mellem MTBE og BTX.

*Resultater i modstrid med det forventede*

Resultaterne er umiddelbart i modsætning til det forventede ved konkurrerende sorption og der findes i litteraturen flere henvisninger til, at tilstedeværelsen af BTEX'er vil nedsætte sorptionskapaciteten for MTBE, selvom dette ikke er undersøgt i batchforsøg (Keller et al., 2000a; NWRI, 2000; NWRI, 2001). De opnåede resultater kan muligvis forklares ved en nedsættelse af opløseligheden af MTBE ved samtidig tilstedeværelse af BTX, hvorved sorptionsligevægten vil blive forskudt mod den sorberede fase. Dette kan også være en mulig forklaring på, at den positive effekt kun observeres ved højere MTBE-koncentrationer. En anden mulig hypotese er, at tilstedeværelsen af BTX'er giver MTBE adgang til nogle sorptionssites, der ellers er utilgængelige for MTBE-sorption. Det er i den forbindelse værd at bemærke, at f.eks. benzen har adgang til en faktor ca. 10 gange så mange sorptionssites som MTBE, vurderet ud fra sorptionskapaciteten for de to komponenter.

*(Davis og Powers, 2000)*

Davis og Powers (2000) har udført konkurrerende isotermforsøg med tilsætning af m-xylen i en initial koncentration på 43,2 mg/L, svarende til et forhold mellem MTBE og m-xylen på mellem ca. 0,1 og 60. I modsætning til resultaterne i dette studie observerede (Davis og Powers, 2000) en nedsættelse af kapaciteten for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 ved tilstedeværelse af m-xylen (på alle koncentrationsniveauer). Ved 1 mg MTBE/L konstaterede (Davis og Powers, 2000) et fald i MTBE-kapaciteten på ca. 35% (fra 3,1 til 2,0 mg MTBE/g), mens der i dette studie er fundet en stigning på ca. 11% (fra 7,3 til 8,1 mg MTBE/g). Det kan på det foreliggende grundlag ikke endeligt afgøres om forskellen i resultaterne skyldes forskelle i forsøgsbetingelserne eller evt. forsøgsprocedure og metodevalg.

*Lavere kulomkostninger ved tilstedeværelse af BTX*

På baggrund af de opnåede resultater vurderes det samlet, at der er tendens til, at MTBE-kapaciteten for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 stiger ved tilstedeværelse af BTX, når MTBE-koncentrationen er højere end ca. 0,2 mg/L, svarende til at forholdet mellem MTBE og BTX er højere end ca. 0,6 - 1,8. Dette betyder samtidig, at driftsomkostningerne til aktiv-kul bliver mindre ved rensning af vand forurenet med både MTBE og BTX'er end ved rensning vand forurenet alene med MTBE.

*Konkurrence undersøges i kolonneforsøg*

Fænomenet med lavere kulforbrug ved tilstedeværelse af BTX'er er endvidere undersøgt og bekræftet under dynamiske forhold i kolonneforsøg med samtidig tilstedeværelse af MTBE og benzen, jf. afsnit 4.

### 3.3 SAMMENFATNING

*Forventede kulomkostninger baseret på laboratorieresultater*

I det følgende opsummeres resultaterne af den række batchforsøg, der er afrapporteret i de foregående afsnit. Hvert af de undersøgte forhold har betydning for de løbende kulomkostninger, der udfra kendskab til indløbskoncentrationen kan forventes ved rensning af MTBE-forurenet grundvand i et givent on-site filter. Hvis laboratorieresultaterne således forudsiger en højere kapacitet end den, der kan forventes under praktiske forhold vil det faktiske kulforbrug, og dermed de løbende kulomkostninger, blive underestimeret.

*Sammenligning med referenceresultater*

Resultaterne fra de forskellige forsøg sammenlignes som udgangspunkt med resultaterne opnået for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 under referencebetingelser; dvs. for intakte, granulerede kul i Aalborg hanevand ved laboratorietemperatur (20-23°C). Til undersøgelse af pH's betydning er forsøgene dog udført i



demineraliseret vand, hvorfor sammenligningen er foretaget med resultaterne fra forsøget med demineraliseret vand ved pH = 7.

Sammenligningen foretages på baggrund af beregnede sorptionskapaciteter ved hhv. 0,5 og 10 mg MTBE/L. Procentuelle afvigelser i sorptionskapaciteterne ved de to koncentrationer fremgår af tabel 3.12.

TABEL 3.12: PROCENTUELLE AFVIGELSER I SORPTIONSKAPACITET UNDER FORSKELLIGE BETINGELSER VED HHV. 0,5 OG 10 MG MTBE/L.

Koncentration [mg MTBE/L]	Temperatur		Granuleret kul	Hanevand <sup>b</sup>	pH <sup>b</sup>		Konkurrerende sorption			
	10°C	30°C			pH 5	pH 9	Benzen	Toluen	m-xylen	BTX
0,5	+12%	-50%	-17%	-14%	+4% <sup>a</sup>	+22%	-2% <sup>a</sup>	+26%	+9%	+20%
10	-16%	-46%	-14%	-32%	-12% <sup>a</sup>	-23%	+55% <sup>a</sup>	+36%	+19%	+54%

a = ikke statistisk signifikant på 95% signifikansniveau.

b = i forhold til demineraliseret vand ved pH 7.

#### *Tolkning af resultater*

De i tabel 3.12 anførte procentsatser angiver den korrektion, der skal foretages af kapaciteten under forskellige forhold. Hvis kapaciteten ved 0,5 mg/L f.eks. er bestemt i laboratoriet ved 20-23°C, så kan kapaciteten ved en temperatur på 10°C forventes at være ca. 12% større. Tilsvarende, hvis kapaciteten ved 10 mg/L er bestemt i laboratoriet i demineraliseret vand, så kan den faktiske kapacitet i Aalborg hanevand forventes at være ca. 32% mindre end den laboratoriebestemte.

#### *Temperatur 10°C*

Som det fremgår af tabel 3.12 kan der på baggrund af resultaterne fra de udførte forsøg forventes ca. 10% højere MTBE-sorptionskapacitet for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 ved 10°C og lave MTBE-koncentrationer (0,5 mg/L), mens der ved højere koncentrationer (10 mg/L) kan forventes ca. 15% lavere sorptionskapacitet.

Detailanalyser indikerer, at der ved en MTBE-koncentration mindre end 0,65 mg/L, på baggrund af laboratorieresultater fremstillet ved 20-23°C, vil ske en overestimering af kulforbruget ved rensning af grundvand med en temperatur på ca. 10°C. Modsat kan der forventes en underestimering af kulforbruget ved en MTBE-koncentration større end ca. 2,45 mg/L.

#### *Temperatur 30°C*

Som det fremgår af tabel 3.12 kan der på baggrund af de opnåede resultater forventes ca. 45-50% lavere sorptionskapacitet ved rensning af MTBE-forurenede vand med en temperatur på 30°C end ved rensning af vand med en temperatur på 20-23°C, i det undersøgte koncentrationsområde. Der vil således ske en underestimering af kulforbruget ved 30°C, når forbruget estimeres på baggrund af laboratorieresultater bestemt ved ca. 20°C.

#### *Granuleret kul*

Resultaterne indikerer, at sorptionskapaciteten er ca. 15% lavere for intakte, granulerede kul end for knuste kul. Dette betyder, at hvis kulforbruget estimeres på baggrund af batchforsøg med knuste kul, kan der på baggrund af de opnåede resultater forventes en underestimering af det reelle kulforbrug.

#### *Aalborg hanevand*

Resultaterne indikerer, at sorptionskapaciteten er ca. 15-30% lavere når den bestemmes i Aalborg hanevand (pH 7,4) end i demineraliseret vand (pH 7). Dette betyder, at hvis kulforbruget estimeres på baggrund af batchforsøg udført med kul i demineraliseret vand, kan der i forhold til Aalborg hanevand forventes en underestimering af det reelle kulforbrug.

<i>pH 5</i>	Resultaterne for forsøgene med pH 5 indikerer, at der er en (ikke-signifikant) tendens til, at sorptionskapaciteten ved 0,5 mg MTBE/L er omkring 5% højere ved pH 5 end ved pH 7, mens der er en (ikke-signifikant) tendens til at sorptionskapaciteten er omkring 10% lavere ved 10 mg MTBE/L ved pH 5 end ved pH 7. Resultaterne indikerer således, at kulforbruget (ved pH 5) underestimeres ved 0,5 mg/l og overestimeres ved 10 mg/L, hvis kulforbruget estimeres på baggrund af laboratorieforsøg udført ved pH 7.
<i>pH 9</i>	Resultaterne for forsøgene med pH 9 indikerer, at sorptionskapaciteten ved 0,5 mg MTBE/L er ca. 20% højere ved pH 9 end ved pH 7, mens sorptionskapaciteten er ca. 25% lavere ved 10 mg MTBE/L og pH 9 end ved pH 7. Resultaterne indikerer således, at kulforbruget (ved pH 9) underestimeres ved 0,5 mg/l og overestimeres ved 10 mg/L, hvis kulforbruget estimeres på baggrund af laboratorieforsøg udført ved pH 7.
<i>Benzen</i>	Resultaterne for forsøgene med konkurrerende sorption med benzen indikerer, at MTBE-kapaciteten ved 0,5 mg MTBE/L er uændret ved samtidig tilstedeværelse af MTBE og benzen, mens der er en (ikke-signifikant) tendens til, at sorptionskapaciteten er omkring 55% højere ved 10 mg MTBE/L ved tilstedeværelse af benzen. Grundet en relativ stor spredning på datapunkterne er de observerede tendenser ikke fundet statistisk signifikante. Tendenserne for sorptionskapaciteten modsvarer en overestimering af kulforbruget, hvis det baseres på laboratorieforsøg udført uden tilstedeværelse af benzen.
<i>Toluen og m-xylen</i>	Resultaterne for forsøgene med konkurrerende sorption med toluen og m-xylen indikerer, at MTBE-sorptionskapaciteten ved 0,5 mg MTBE/L er ca. 10 og 25% højere ved tilstedeværelse af hhv. m-xylen og toluen. Ved 10 mg MTBE/L er MTBE-sorptionskapaciteten ca. 20 og 35% højere ved tilstedeværelse af hhv. m-xylen og toluen. De procentuelle forøgelse af sorptionskapaciteten modsvarer forventede mindskelser af kulforbruget.
<i>BTX</i>	Resultaterne for forsøgene med konkurrerende sorption med BTX indikerer, at MTBE-sorptionskapaciteten ved 0,5 mg MTBE/L er ca. 20% højere ved samtidig tilstedeværelse af MTBE og BTX, mens sorptionskapaciteten er ca. 55% højere ved 10 mg MTBE/L og samtidig tilstedeværelse af MTBE og BTX. De procentuelle forøgelse af sorptionskapaciteten modsvarer forventede lavere kulforbrug ved tilstedeværelse af BTX'er.
<i>Forhold mellem MTBE og BTX</i>	For resultaterne med konkurrerende sorption kan det anføres, at forholdet mellem de tilsatte koncentrationer af MTBE og enkeltkomponenter af hhv. benzen, toluen og m-xylen er ca. 7,5 ved 0,5 mg MTBE/L og ca. 55 ved 10 mg MTBE/L. For BTX-forsøget er forholdene hhv. ca. 2,5 og 18.
<i>Samlet fejlestimering af sorptionskapacitet</i>	Hvis sorptionskapaciteten for en given felt-applikation (temperatur 10°C, Aalborg hanevand og granulerede kul) estimeres på baggrund af laboratorieresultater (20-23°C, knust kul og demineraliseret vand), vil den faktiske sorptionskapacitet forventeligt være mellem 20% (0,5 mg/L) og 60% (10 mg/L) mindre end den laboratoriebestemte. De anførte laboratorieforhold svarer til forholdene, hvorunder producenterne af aktiv-kul typisk bestemmer kullenes sorptionskapacitet. Ovenstående betragtning er foretaget ud fra en antagelse om, at de enkelte effekter kan summeres, hvilket umiddelbart vurderes at være en konservativ antagelse, om end det ikke er undersøgt hvorvidt dette er tilfældet. Hvis der samtidig er BTX tilstede reduceres underestimeringen med de procentsatser, der er anført i tabel 3.12.

## 4 Del II: Kolonneforsøg

### *Indledende vurdering af aktiv-kul's egnethed*

Første trin i vurderingen af om aktiv-kul er velegnet til at rense en aktuel type forurenede vand er at fremskaffe sorptionsisotermer for det aktuelle forureningsstof for forskellige typer aktiv-kul. Udfra disse fås en indikation af sorptionskapaciteten for kullene ved det givne koncentrationsniveau. Der er dog ofte tale om et mere eller mindre optimalt bud på sorptionskapaciteten, da isotermerne som regel er fremstillet under ideelle forhold i laboratoriet, jf. afsnit 3. Isothermerne kan dog benyttes til en indledende vurdering af økonomien for en given rensningsløsning på det såkaldte "feasibility" niveau (Miljøstyrelsen, 2002); dvs. er det overhovedet realistisk at benytte aktiv-kul til rensning af det forurenede vand?

### *Indflydelse af dynamiske forhold*

Der er dog dynamiske faktorer, som ikke tages i betragtning via isotermerne, men som er relevante for design og opskalering til kolonne-niveau; herunder følgende forhold (Miljøstyrelsen, 1998):

1. Adsorptionen i en aktiv-kul kolonne sker langs en adsorptionsfront, hvor forureningskoncentrationen ændrer sig.
2. Kapaciteten for kullene udnyttes sjældent 100% i en kolonne, bl.a. på grund af mindre ideel kontakt mellem væske og kul end i omrystede batch-forsøg.

### *Formål med kolonneforsøg*

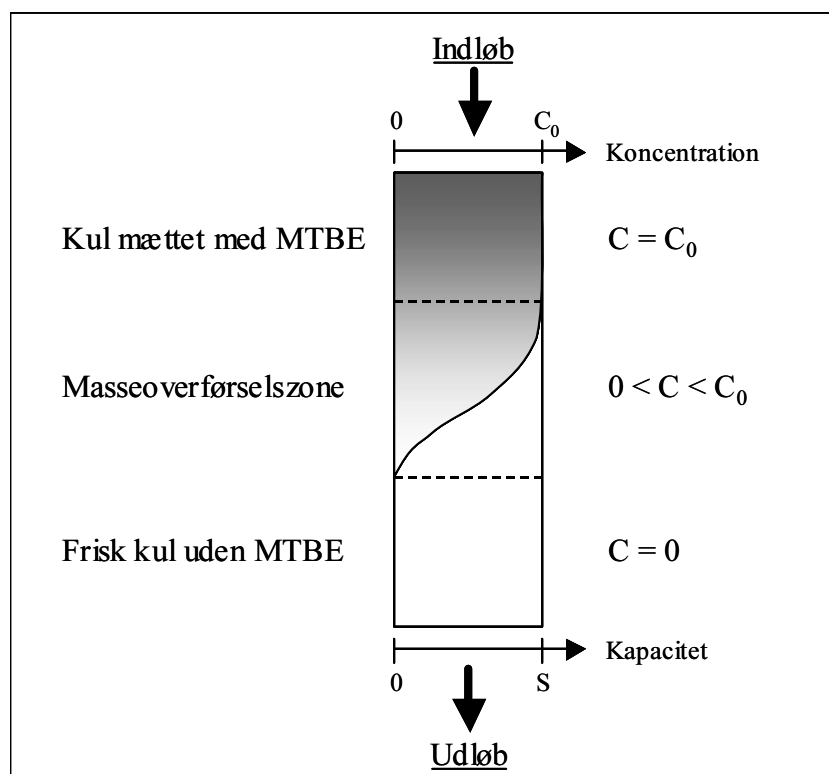
På grund af disse faktorer anbefales det generelt at udføre pilot-kolonneforsøg for det eller de, udfra isotermerne, mest lovende aktiv-kul (Miljøstyrelsen, 1998). Pilotforsøgene kan derved danne grundlag for designvalg for et evt. fuldskalafilter. Det primære formål med at udføre kolonneforsøg i dette projekt er at teste Filtrasorb<sup>®</sup> 400's evne til at adsorbere MTBE under dynamiske forhold, der i højere grad simulerer den praktiske anvendelse ved on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand, og at foretage en kvantitativ sammenligning med batchresultaterne. Kullenes funktion er undersøgt dels, hvor der udelukkende er MTBE i indløbsvandet og dels, hvor der er både MTBE og benzen i indløbsvandet.

## 4.1 TEORI

### 4.1.1 Masseoverførselszonen

#### *Masseoverførselszone*

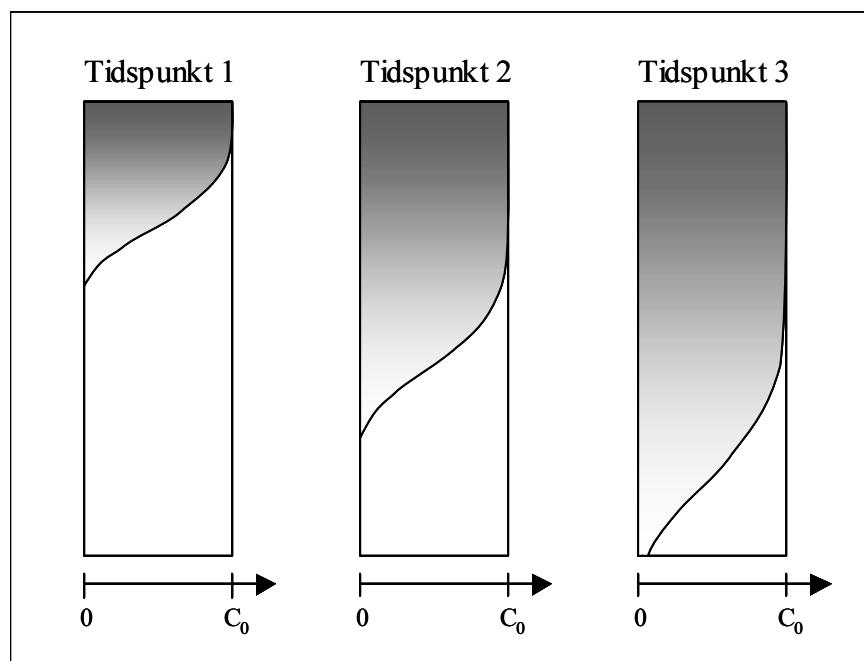
Under adsorption i en aktiv-kul kolonne med konstante indløbsbetingelser vil kullene, der ligger tættest på indløbet være mættet med MTBE (dvs. at kullene ideelt set har adsorberet en MTBE-mængde svarende til sorptionskapaciteten), mens kullene i udløbsenden af kolonnen stadigvæk ikke har adsorberet MTBE. Mellem de to ekstremer ligger en zone, der kaldes masseoverførselszonen, eller Mass Transfer Zone (MTZ), hvor den aktive adsorptionsproces foregår. Forholdene er illustreret i figur 4.1.



FIGUR 4.1: ILLUSTRATION AF FORHOLDENE OMKRING MASSEOVERFØRSELSZONEN OG MÆTNING AF EN KULKOLONNE MED MTBE.

#### *Bevægelse af masseoverførselszone*

Efterhånden som kullene mættes med MTBE vil masseoverførselszonen gradvist flytte sig længere og længere væk fra indløbet og den kan betragtes som en bølgefront, der bevæger sig gennem kolonnen. Processen er i figur 4.2 illustreret ved tre "tidsbilleder".



FIGUR 4.2: TRE TIDSBILLEDER AF MASSEOVERFØRSELSZONENS PLACERING I EN AKTIV-KUL KOLONNE.

#### *MTBE i udløb*

Som det fremgår af figur 4.2 kan der til de to første tidspunkter endnu ikke observeres MTBE i udløbet fra kolonnen, mens der til det tredje tidspunkt er begyndende gennembrud af MTBE.

#### *Udskiftning af kul i enkeltkolonne*

Hvis filterløsningen er konstrueret som en enkeltkolonne, vil de aktive kul i kolonnen skulle udskiftes med friske kul på det tidspunkt, hvor koncentrationen i udløbet overskrider kravværdien til rensningen. Afhængig af indløbskoncentrationen, kravværdien og længden af masseoverførselszonen vil en større eller mindre andel af de aktive kul i kolonnen på dette tidspunkt endnu ikke være mættet med MTBE. Dette forhold gør, at længden af masseoverførselszonen relativt til den totale kolonnelængde, bliver en afgørende faktor for hvor god en udnyttelse af den samlede sorptionskapacitet, der opnås for kullene i et enkeltkolonnesystem.

#### *Længde af masseoverførselszone*

Med mindre man måler MTBE-koncentrationen forskellige steder i kolonnen, og dermed opnår tidsbilleder svarende til figur 4.2, er det ikke muligt at måle længden af masseoverførselszonen direkte. Man kan dog danne sig et indtryk af formen og længden af masseoverførselszonen ved at betragte formen på en graf, hvor udløbskoncentrationen er plottet som funktion af tiden. Hvis der således går forholdsvis lang tid inden der konstateres MTBE i udløbet, og koncentrationen derefter hurtigt stiger til et niveau svarende til indløbskoncentrationen, indikerer det, at længden af masseoverførselszonen er forholdsvis kort. Hvis der derimod hurtigt konstateres MTBE i udløbet, og der går relativt lang tid inden udløbskoncentrationen stiger til indløbsniveauet, så indikerer det en forholdsvis lang masseoverførselszone (Gyselinck, 1995).

Den aktuelle længde af masseoverførselszonen afhænger af en række forhold; herunder aktiv-kul type, filterhastighed, indløbskoncentration, tilstedeværelse af flere forureningskomponenter i indløbsvandet, samt vandtype og vandkvalitet, herunder indhold af organisk kulstof i vandet (NWRI, 2000). I forhold til masseoverførselszonen afhængighed af filterhastigheden oplyser

(Zwicky, 2001), at længden typisk forøges med en faktor 1,2 ved en faktor 10 forøgelse af filterhastigheden.

#### *To kolonner i serie*

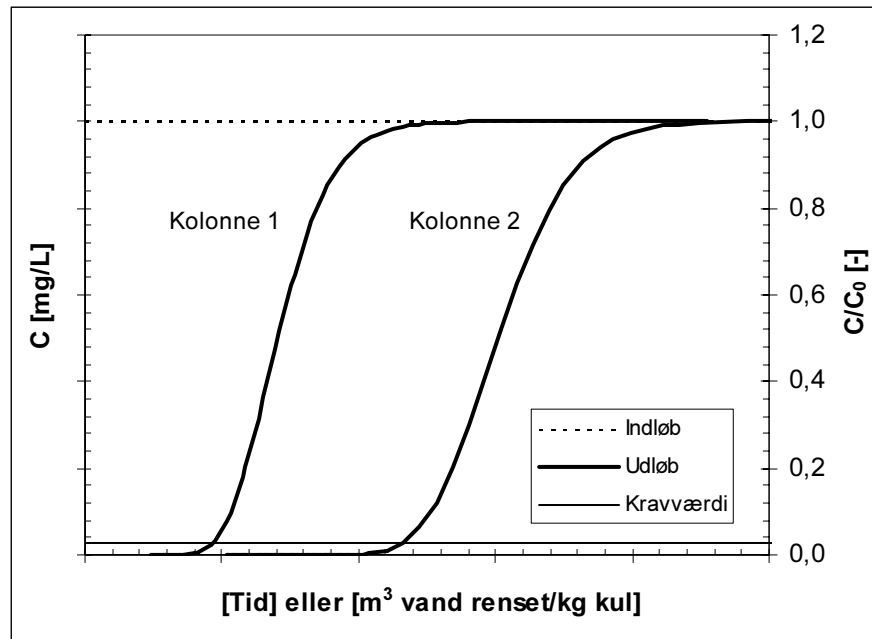
Med henblik på at minimere kulforbruget designes en on-site filterløsning mest hensigtsmæssigt ved at sætte flere filtre i serie. Ved eksempelvis at sætte to filtre i serie er der mulighed for at udskifte kullene i det første filter når kapaciteten i dette er fuldt opbrugt, mens masseoverførselszonen er beliggende i det andet filter. Efter udskiftning af kullene i det første filter, sættes dette efter filter 2, der således bliver det førende filter.

#### **4.1.2 Gennembrudskurven**

#### *Gennembrudskurve*

Udfra kolonneforsøget opnås den såkaldte gennembrudskurve, der viser koncentrationen af forureningskomponenten i udløbet fra kolonnen som funktion af tiden, eller som funktion af den behandlede vandmængde pr. vægtenhed aktiv-kul. Alternativt kan der på y-aksen plottes forholdet mellem den aktuelle koncentration og indløbskoncentrationen ( $C_0$ ), hvorved der opnås en normalisering, der muliggør direkte sammenligning af gennembrudskurver opnået ved forskellige indløbskoncentrationer.

For et veludvalgt kolonnesystem med konstante indløbsbetingelser gennemløber gennembrudskurven et tilnærmelsesvist S-formet forløb fra en koncentration på nul, til en koncentration svarende til indløbskoncentrationen ( $C_0$ ). Figur 4.3 viser en principskitse af gennembrudsforløbet for et kolonnesystem med to kolonner i serie. Den venstre S-formede kurve viser gennembrudskurven for den første kolonne og den højre kurve viser gennembrudskurven for den anden kolonne. Indløbskoncentration og en arbitrær kravværdi er ligeledes indtegnet.



FIGUR 4.3: PRINCIPSKITSE AF GENNEMBRUDSKURVEN FOR ET KOLONNESYSTEM MED TO AKTIV-KUL KOLONNER I SERIE.

*Kulforbrug og levetid for et enkelt-kolonne filter*

Nogle grundlæggende ting vedr. filterfunktionen kan diskuteres ud fra figur 4.3. Hvis der benyttes en filterløsning med kun én kolonne (jf. gennembrudskurven for kolonne 1) vil kullene skulle skiftes på det tidspunkt hvor koncentrationen i udløbet fra kolonnen overskrider kravværdien; kaldet levetiden for filteret. For et enkelt-kolonne filter svarer det principielt til tidsbillede 3 i figur 4.2, hvor den fulde sorptionskapacitet for kolonnen endnu ikke er opbrugt.

*Kulforbrug for et to-kolonne filter*

Hvis filterløsningen er designet med to kolonner i serie, vil kullene i den første kolonne ikke skulle udskiftes før koncentrationen i udløbet fra den *anden* kolonne overskrider kravværdien. Hvis det primære designkriterium for filterløsningen er at minimere kulforbruget designes filterløsningen således mest hensigtsmæssigt ved at tilstræbe, at kravværdien i den anden kolonne ikke overskrides før kapaciteten i den første kolonne er opbrugt, svarende til at koncentrationen i udløbet fra kolonne 1 er på niveau med indløbskoncentrationen. Levetiden for den første kolonne i et sådant to-kolonne aktiv-kul filter vil, alt andet lige, være større end levetiden for et enkelt-kolonne filter.

*Kulomkostninger vs. anlægsomkostninger*

Det bør dog nævnes, at det totale filtervolumen ved to kolonner i serie ofte bliver større end ved benyttelse af et filter med kun en enkelt kolonne (NWRI, 2000). Der er således alt andet lige større anlægsomkostninger forbundet med opstilling af to kolonner end én enkelt kolonne; dels på grund af det samlede større filtervolumen og dels på grund af det større antal filterenheder. Besparelsen på udgifterne til aktiv-kul ved drift af f.eks. to kolonner i serie, skal derfor ses i sammenhæng med den mulige forøgelse i anlægsomkostningerne, og rentabiliteten afhænger derfor bl.a. af den forventede totale driftsperiode for filteret på en given lokalitet.

### 4.1.3 Design og analyse af aktiv-kul filtre

To af hoveddesignparametrene for et aktiv kulfilter er den hydrauliske opholdstid og den lineære filterhastighed (Chemviron, 1999).

#### *Hydraulisk opholdstid*

Den hydrauliske opholdstid, eller Empty Bed Contact Time (EBCT), beregnes som forholdet mellem kulfilterets volumen og vandflowet igennem filteret:

#### *Ligning 4.1*

$$EBCT = \frac{A \cdot H}{Q} \cdot 60 \quad (4.1)$$

hvor  $EBCT$  er den hydrauliske opholdstid [min],  $A$  er filterets tværsnitsareal [ $m^2$ ],  $H$  er højden af kullet i filteret [m] og  $Q$  er vandflowet gennem filteret [ $m^3/h$ ].

#### *Valg af hydraulisk opholdstid*

Aktiv-kul filtre til rensning af grundvand med et givent flow designes typisk så den hydrauliske opholdstid bliver mellem ca. 6 og 30 minutter (Chemviron, 1999). Det aktuelle valg af hydraulisk opholdstid skal tilgodesee en vis kontaktid mellem de opløste forureningskomponenter og de aktive kul, og afhænger bl.a. typen af forureningskomponent og aktiv-kul samt krav til rensningsgraden og det absolutte oprensningsniveau. Jo mere vandopløselig forureningskomponenten er og jo skrappe krav, der stilles til rensningsgrad og oprensningsniveau, jo højere bliver den nødvendige hydrauliske opholdstid. Den hydrauliske opholdstid for aktiv-kul filtre til rensning af MTBE ligger typisk omkring 20 minutter.

#### *Filterhastighed*

Filterhastighed benævnes også Darcy-hastigheden, og beregnes af ligning 4.2:

#### *Ligning 4.2*

$$v = \frac{Q}{A} \quad (4.2)$$

hvor  $v$  er den lineære filterhastighed [m/h].

#### *Betydning af filterhastighed*

Filterhastigheden har betydning for tryktabet over aktiv-kul filteret, og typisk anføres en maksimal filterhastighed på 25 m/h; ofte ligger den mellem ca. 5 og 15 m/h (Miljøstyrelsen, 1998). Jo større filterhastighed og jo større højde af kullet, jo større tryktab vil der alt andet lige være over filteret. Et stort tryktab over filteret kan muligvis medføre behov for yderligere pumpekapacitet og det er i den forbindelse vigtigt at bemærke, at ”det naturlige” trykfald over et aktiv-kul filter typisk vil øges med tiden idet der kan ske en afsætning af partikler og organisk stof eller ske udfældning af jern- og manganoxider eller kalk i kullets porestruktur. En forøgelse af tryktabet kan ligeledes skyldes vækst af mikroorganismer i filteret; især ved oppumpning af grundvand indeholdende BTEX'er eller andre letomsættelige organiske forbindelser.

#### *Teoretisk levetid*

Den teoretiske levetid for et aktiv-kul filter kan ved fuld udnyttelse af de aktive kuls kapacitet estimeres ud fra kendskab til sorptionsisotermen, indløbskoncentration og -flow, filtervolumen og kullenes pakningsgrad via ligning 4.3, der udtrykker forholdet mellem den totale sorptionskapacitet for de aktive kul og massebelastningen pr. tid.



Ligning 4.3

$$T_i = \frac{KAP_{tot}}{Mass\ load} = \frac{S \cdot A \cdot H \cdot \rho_b}{Q \cdot C_0 \cdot 24} = \frac{S \cdot M}{Q \cdot C_0 \cdot 24} \quad (4.3)$$

hvor  $T_i$  er kulfilterets teoretiske levetid [d],  $KAP_{tot}$  er filterets totale kapacitet [g MTBE],  $Mass\ load$  er massebelastningen pr. tid [g MTBE/d],  $S$  er sorptionskapaciteten bestemt ud fra sorptionsisotermen [mg MTBE/g kul] = [g/kg kul],  $A$  er filterets tværsnitsareal [m<sup>2</sup>],  $H$  er højden af kullet i filteret [m],  $\rho_b$  er kolonnens pakningsgrad [kg kul/m<sup>3</sup>],  $C_0$  er indløbskoncentrationen [mg MTBE/L] og  $M$  er den totale vægt af kullene i kolonnen [kg kul].

Pakningsgrad

Pakningsgraden,  $\rho_b$ , for granuleret Filtrasorb<sup>®</sup> 400 ligger typisk omkring 430 kg/m<sup>3</sup>, men kan variere i intervallet 420 – 460 kg/m<sup>3</sup> (Crittenden et al., 1987; Hand et al., 1989; Calgon, 1998; Chemviron, 1999).

Teoretisk kulforbrug

Det teoretiske kulforbrug for et aktiv-kul filter, som er designet med en optimal udnyttelse af kullenes sorptionskapacitet kan beregnes ud fra kendskab til sorptionskapaciteten og indløbskoncentration via ligning 4.4:

Ligning 4.4

$$Teoretisk\ forbrug = \frac{C_0}{S} \quad (4.4)$$

hvor  $Teoretisk\ forbrug$  er det teoretiske kulforbrug [g kul/L rensset vand] = [kg kul/m<sup>3</sup>].

Optimal udnyttelse af filterkapacitet

Benyttelse af ligning 4.3 og 4.4 forudsætter, at der i praksis opnås en sorptionskapacitet svarende til den, der kan bestemmes ud fra sorptionsisotermen ved den givne indløbskoncentration, hvilket igen forudsætter, at der er forholdsvis god overensstemmelse mellem de faktiske forhold vedr. vandtype, temperatur m.v. og de forhold, hvorunder isotermen er bestemt, jf. afsnit 3.3. Desuden forudsætter en optimal udnyttelse af kullenes sorptionskapacitet, at filteret er konstrueret flowmæssigt hensigtsmæssigt, således at der ikke opstår foretrukne strømningssveje inde i kulmatricen eller langs filterets indervægge. I praksis betyder det, at kulpakningen skal være forholdsvis homogen og, at filteret ikke konstrueres som meget langt og tyndt eller meget kort og bredt, angivet ved filterets højde-diameter forhold (H/D).

Vejledende højde-diameter forhold

Der findes ikke mange tilgængelige oplysninger om vejledende højde-diameter forhold, men som tommelfingerregel kan benyttes forhold i størrelsen ca. 1 – 3 for fuldskalaanlæg. For de gennemførte kolonneforsøg er der opstillet mere detaljerede kriterier, der gennemgås i afsnit 4.2.

Faktisk kapacitet

Den faktiske sorptionskapacitet ( $S_{m\grave{a}lt}$ ) for et aktiv-kul filter kan findes ud fra den faktiske levetid af kolonnen ( $T_{l,m\grave{a}lt}$ ), dvs. det tidsrum der går før udløbskoncentrationen når en specificeret kravværdi, via ligning 4.5:

Ligning 4.5

$$S_{m\grave{a}lt} = \frac{T_{l,m\grave{a}lt} \cdot Q \cdot C_0 \cdot 24}{M} \quad (4.5)$$

Hvis den faktiske sorptionskapacitet ønskes sammenlignet med den teoretiske kapacitet bestemt ud fra isotermforsøget skal  $T_{l,m\grave{a}lt}$  svare til det tidsrum, der går før udløbskoncentrationen når samme niveau som indløbskoncentrationen (100% gennembrud).

Faktisk kulforbrug

Det faktiske kulforbrug kan nu bestemmes ved at indsætte ligning 4.5 i ligning 4.4:

Ligning 4.6

$$\text{Faktisk forbrug} = \frac{M}{T_{l,m\ddot{a}lt} \cdot Q \cdot 24} \quad (4.6)$$

Hvor *Faktisk forbrug* er det faktiske kulforbrug [g kul/L]=[kg kul/m<sup>3</sup>] svarende til den bestemte faktiske kolonnelevetid (der afhænger af bl.a. kravværdien). Hvis det faktiske kulforbrug ønskes sammenlignet med det teoretiske kulforbrug, bestemt via ligning 4.4, skal  $T_{l,m\ddot{a}lt}$  svare til det tidsrum, der går før udløbskoncentrationen når samme niveau som indløbskoncentrationen (100% gennembrud).

Homogen kulpakning og konstante egenskaber i tid

Hvis det forudsættes, at kullene er pakket homogent og at de ikke ændrer porestruktur og sorptionsegenskaber med tiden, kan man benytte følgende én-dimensionale transport-dispersionsligning til beskrivelse af transporten af opløste forureningskomponenter igennem en aktiv-kul kolonne:

Ligning 4.7

$$\left[ 1 + \frac{\partial S}{\partial C} \cdot \frac{\rho_b}{\theta_b} \right] \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4.7)$$

hvor  $S$  er den adsorberede koncentration af MTBE [mg/g kul]=[g/kg kul],  $C$  er væskekoncentrationen af MTBE [mg/L]=[g/m<sup>3</sup>],  $\theta_b$  er den del af kulmatricens porehulrum der bidrager til vandtransporten [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>],  $t$  er tiden [h],  $D$  er dispersionskoefficienten [m<sup>2</sup>/h],  $u$  er den gennemsnitlige porevandshastighed i filteret (=  $v/\theta_b$ ) [m/h] og  $z$  er den aktuelle afstand fra indløbet til filteret [m].

Ligning 4.7 kan omskrives til ligning 4.8:

Ligning 4.8

$$R \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4.8)$$

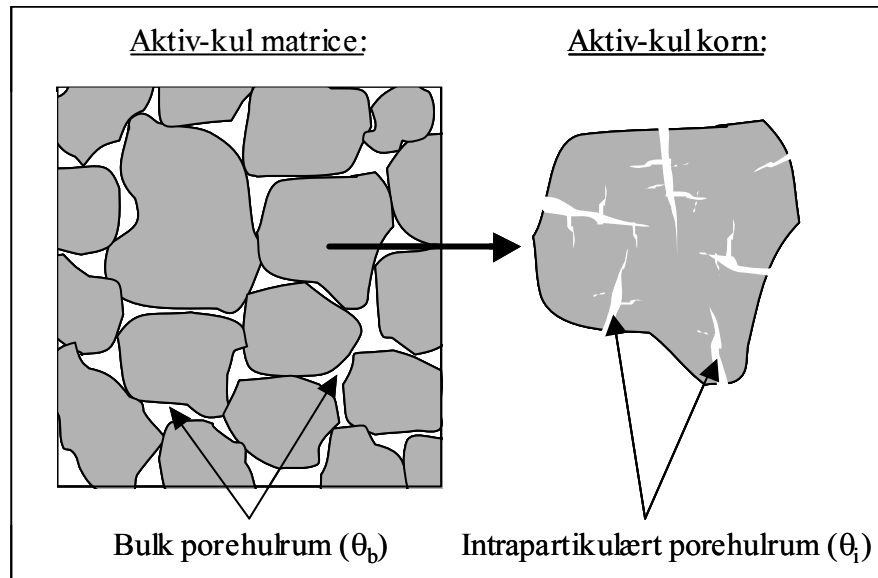
Retardationsfaktor

hvor  $R$  er retardationsfaktoren [-], der udtrykker forholdet mellem hastigheden på et gennemsnitligt forureningsmolekyle og et gennemsnitligt vandmolekyle, eller med andre ord, hvor mange gange langsommere et gennemsnitligt forureningsmolekyle bevæger sig igennem kolonnen end et gennemsnitligt vandmolekyle.

Effektivt porehulrum

Det totale porehulrum ( $\theta_{tot}$ ) for et aktiv-kul filter, udgøres dels af de porehulrum, der opstår mellem de enkelte aktiv-kul korn ved naturlig pakning af kullene (interpartikulært/bulk porehulrum,  $\theta_b$ ) og dels af de interne porehulrum i de enkelte aktiv-kul korn (intrapartikulært porehulrum,  $\theta_i$ ). Størstedelen af vandtransporten igennem et aktiv-kul filter foregår typisk igennem bulk porehulrummet ( $\theta_b$ ) og i det følgende antages det, at vandtransporten igennem filteret udelukkende finder sted i disse porer.

De to typer porehulrum fremgår skematisk af figur 4.4.



FIGUR 4.4: PRINCIPSKITSE OVER OPDELINGEN AF TOTALT POREHULRUM PÅ BULK POREHULRUM ( $\theta_b$ ) OG INTRAPARTIKULÆRT POREHULRUM ( $\theta_i$ ).

*Typiske værdier for porehulrum*

Det totale porehulrum for kulmatricen ( $\theta_{tot}$ ) ligger, afhængigt af kultype og pakningsgrad, typisk i intervallet  $0,7 - 0,8 \text{ m}^3/\text{m}^3$ , svarende til, at mellem 70 og 80% af det totale kulfyldte filtervolumen er inter- og intrapartikulær luft. Bulk porehulrummet ligger typisk i intervallet  $0,36 - 0,54 \text{ m}^3/\text{m}^3$  (van Vliet og Weber, 1981; Crittenden et al., 1987).

*Fordeling af porehulrum for Filtrasorb<sup>®</sup> 400*

Fordelingen på de forskellige typer porehulrum for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 afhænger af pakningsgraden ( $\rho_b$ ), og fremgår af tabel 4.1. Fordelingen er beregnet på baggrund af en partikeldensitet på  $2,1 \text{ g}/\text{cm}^3$  (van Vliet og Weber, 1981) og et specifikt intrapartikulært porehulrum på  $0,61 \text{ cm}^3/\text{g}$  kul (Parker, 1995).

TABEL 4.1: FORDELING AF POREHULRUM FOR FILTRASORB<sup>®</sup> 400 VED FORSKELLIGE PAKNINGSGRADER.

Pakningsgrad [kg kul/m <sup>3</sup> ]	Porehulrum [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]		
	$\theta_b$	$\theta_i$	$\theta_{tot}$
420	0,54	0,26	0,80
440	0,52	0,27	0,79
460	0,50	0,28	0,78

*Momentan og reversibel ligevægt*

Ved benyttelse af ligning 4.8 forudsættes det, at der er momentan ligevægt mellem den opløste fase og den adsorberede fase, hvilket i praksis betyder, at den tid det tager for forureningsmolekylerne at bevæge sig igennem det intrapartikulære porehulrum til de enkelte adsorptionssites bør være negligibel i forhold til den hydrauliske opholdstid, der er i filteret. Desuden forudsættes det, at sorptionen foregår fuldt reversibelt, hvis der eksempelvis opstår situationer med faldende indløbskoncentrationer.

*Modellering af gennembrudskurven*

Under forudsætning af at indløbsbetingelserne, dvs. flow og koncentration er (nogenlunde) konstante i tid, kan gennembrudskurven for en aktiv-kul kolonne beskrives ved hjælp af ligning 4.9, der er en analytisk løsning til ligning 4.8 (van Genuchten og Alves, 1982). Ligning 4.9 giver således koncentrationen i udløbet fra kolonnen som funktion af tiden.

#### Ligning 4.9

$$C(t) = \frac{C_0}{2} \cdot \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{R \cdot H - u \cdot t}{\sqrt{4 \cdot D \cdot R \cdot t}} \right) + \exp \left( \frac{u \cdot H}{D} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{R \cdot H + u \cdot t}{\sqrt{4 \cdot D \cdot R \cdot t}} \right) \right] \quad (4.9)$$

hvor *erfc* er den komplementære fejlfunktion, der kan evalueres eksempelvis som anført i (van Genuchten, 1985; Loll og Møldrup, 2000).

#### Kendte inddata

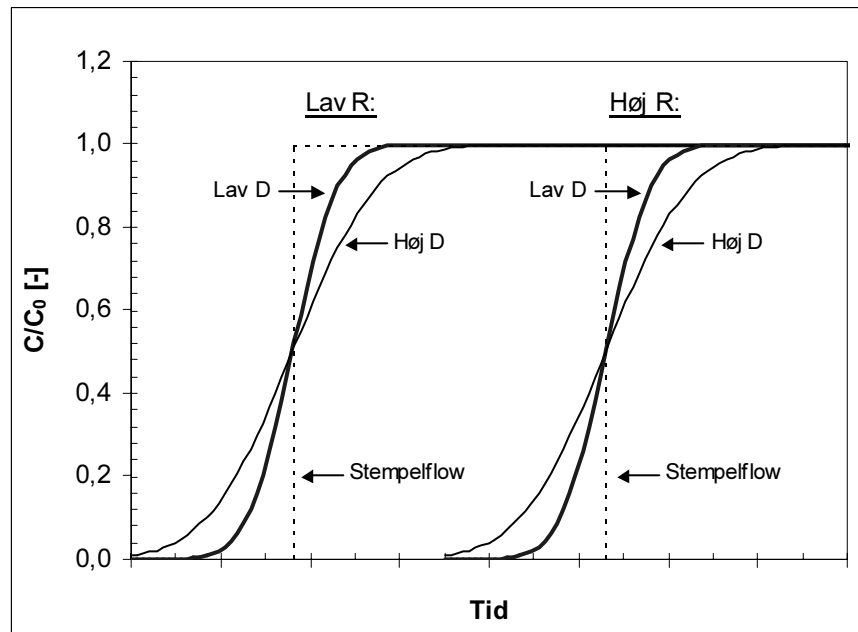
Af de parametre, der indgår i ligning 4.9 kendes indløbskoncentrationen ( $C_0$ ) og højden af kullet (H). Den gennemsnitlige porevandshastighed (u) kan beregnes ud fra kendskab til indløbsflowet (Q), filterets tværsnitsareal (A) og bulk porerummet ( $\theta_b$ ) og er  $u = Q/(A \cdot \theta_b)$ .

#### Konstant retardationsfaktor (R)

En forudsætning for at benytte ligning 4.9 er, at R er konstant, hvilket er tilfældet når C er konstant (hvis der er tale om en Freundlich-isoterm). Dette medfører, at man mht. bestemmelsen af R i princippet må antage, at forureningsfronten bevæger sig gennem aktiv-kul kolonnen som en skarp front; dvs. at længden af massetransportzonen er negligerbar (stempelflow) og, at kullene opstrøms fronten er mættede med MTBE, mens kullene nedstrøms fronten endnu ikke er blevet udsat for MTBE.

#### Modelfitning ved ændring af R og D

Ved at ændre på R og D kan ligning 4.9 nu benyttes til at opnå bedst mulig overensstemmelse mellem det målte og det beregnede gennembrudsforløb. Denne tilpasning er foretaget ved hjælp af mindste kvadraters metode og problemløsningsmodulet i Excel. Størrelsen af retardationsfaktoren (R) afgør, under de givne flowbetingelser, hvor lang tid der går før den beregnede gennembrudskurve når et niveau på  $0,5 \cdot C_0$  (50% gennembrud) og størrelsen af dispersionskoefficienten (D) afgør hvor bred S-formen på kurven er. Sammenhængen mellem forløbet af gennembrudskurven og størrelsen af R og D er illustreret i figur 4.5.



FIGUR 4.5: PRINCIPSKITSE OVER SAMMENHÆNGEN MELLEM GENNEMBRUDSKURVENS FORM OG STØRRELSEN AF R OG D.

#### Dispersionskoefficient

Dispersionskoefficienten ( $D$ ) er stærkt afhængig af porevandshastigheden ( $u$ ) og kan betragtes som en funktion af denne. Udfra den fittede  $D$ -værdi kan man således bestemme den såkaldte dispersivitet, der er forholdet mellem  $D$  ( $m^2/h$ ) og  $u$  ( $m/h$ ), jf. ligning 4.10. Værdien af dispersiviteten udtrykker noget om strømningsmediets korn-/porestørrelsesfordeling og homogenitet.

#### Ligning 4.10

$$\alpha = \frac{D}{u} \cdot 100 \quad (4.10)$$

hvor  $\alpha$  er dispersiviteten [cm]. Små værdier af  $\alpha$  er karakteristiske for homogene og grovkornede strømningsmedier, mens store værdier er karakteristiske for finkornede og heterogene strømningsmedier. Biggar og Nielsen (1976) har i et større studie af strømningsforholdene på en 150 ha stor mark observeret  $\alpha$ -værdier i størrelsesordenen ca. 0,5 og 100 cm. Der kan for strømning igennem en aktiv-kul kolonne forventes værdier i den lave ende af dette interval.

#### 4.1.4 Konkurrerende sorption med BTX'er

##### Sparsomme oplysninger om konkurrerende sorption

Der foreligger i litteraturen kun meget sparsomme informationer vedrørende dynamisk adsorption under forhold med samtidig tilstedeværelse af BTX'er og MTBE. Der er således kun fundet en enkelt reference, hvor der er foretaget en sammenligning af gennembrudskurver for aktiv-kul kolonner belastet med MTBE alene og med MTBE+BTX (NWRI, 2001). Der er derfor endnu ikke udviklet nogle generelt anvendelige metoder til kvantitativ forudsigelse af kolonnefunktionen ved samtidig tilstedeværelse af MTBE og BTX'er. Den følgende gennemgang af "teorien" for konkurrerende sorption med BTX'er bygger således på de undersøgelser, der er gengivet i den nævnte reference.

##### To kolonnestudier med konkurrerende sorption

NWRI (2001) refererer to separate studier med forskellige konfigurationer mht. aktiv-kul, grundvandstype (herunder indhold af totalt organisk kulstof,

TOC), MTBE- og BTX-koncentrationer samt hydraulisk opholdstid. Forsøgskonfigurationer og -resultater er kort skitseret i det følgende.

TABEL 4.2: FORSØGSKONFIGURATIONER FOR KOLONNEFORSØG MED AFPRØVNING AF AKTIV-KUL FILTRERING AF MTBE- OG BTX-FORURENET VAND (EFTER NWRI, 2001).

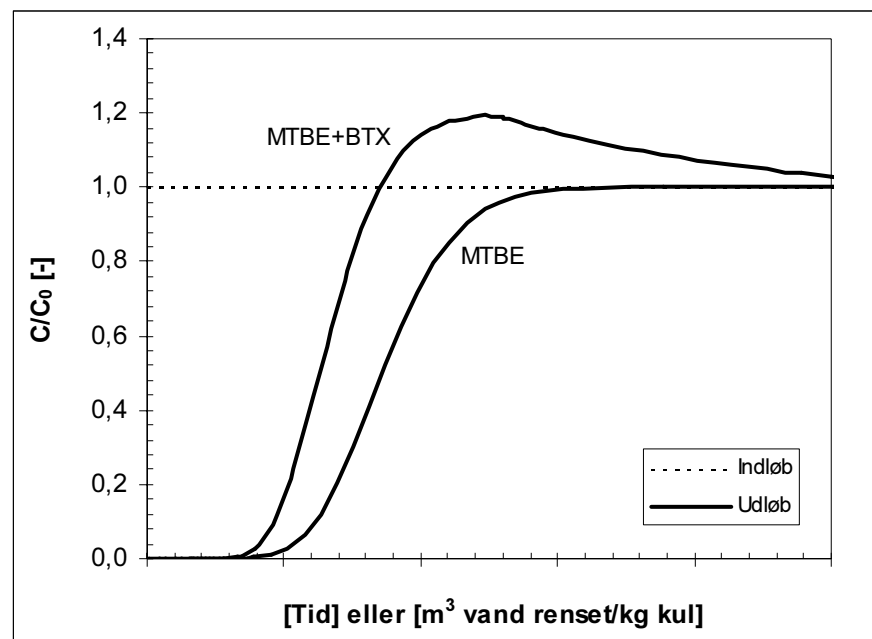
Forsøgsparameter		Forsøg 1	Forsøg 2
Kultype		US Filter/Westates CC-602 (kokos)	Calgon PCB (kokos)
Vandtype		Grundvand	Overfladevand
Indhold organisk stof		TOC = 0,2 mg/L	TOC = 3,6 mg/L
Indløbskoncentration	MTBE	~2 mg/L	20 µg/L
	BTX	~2 mg/L	300 µg/L
EBCT		10 min	20 min

*Stor forskel i forsøg;  
samme konklusioner*

Som det fremgår af tabel 4.2 er der forholdsvis stor forskel på de to forsøgskonfigurationer med hensyn til de indgående forsøgsparametre, og det er således ikke umiddelbart muligt, at foretage en detaljeret evaluering af samtidig tilstedeværelse af BTX'er i forhold til de enkelte forsøgsvariable. På trods af dette giver forsøgene dog anledning til forbavsende ens konklusioner vedrørende kulforbruget og forløbet af gennembrudskurven med og uden tilstedeværelse af BTX'er:

1. Kulforbruget (målt ved 50% gennembrud) stiger i begge forsøg med ca. 40-45% ved tilstedeværelse af BTX'er.
2. Kulforbruget (målt ved 100% gennembrud) stiger i begge forsøg med ca. 30% ved tilstedeværelse af BTX'er.
3. MTBE-koncentrationen i udløbet fra begge filtre stiger i forsøgene med MTBE alene til et niveau svarende til indløbskoncentrationen, mens den i forsøgene med MTBE+BTX stiger til mellem 1,2 og 1,4 gange indløbsniveauet, for derefter langsomt at falde til indløbsniveauet.

De principielle konklusioner er skitseret i figur 4.6.



FIGUR 4.6: PRINCIPSKITSE OVER BETYDNINGEN AF KONKURRERENDE SORPTION MED BTX'ER PÅ GENNEMBRUDSFØRØBET FOR MTBE.

*Større ud- end  
indløbskoncentrationer*

Den tredje konklusion vedrørende udløbskoncentrationens tendens til (for det svagest adsorberende stof) at stige til over indløbsniveauet efter 100% gennembrud er i overensstemmelse med den konklusion (Thacker et al., 1983) drager på baggrund af et modelleringsstudie af trichlormethan-gennembrud ved pludselig belastning med brom-dichlormethan. Stigningen sker ved, at det stærkere adsorberende stof fortrænger et allerede adsorberet svagere adsorberende stof, på et tidspunkt, hvor kapaciteten i kolonnen næsten er opbrugt; dvs. at restkapaciteten i kolonnen ikke er tilstrækkelig til at opfange de frigivne forureningsmængder.

*Desorption ved lavere  
indløbskoncentrationer*

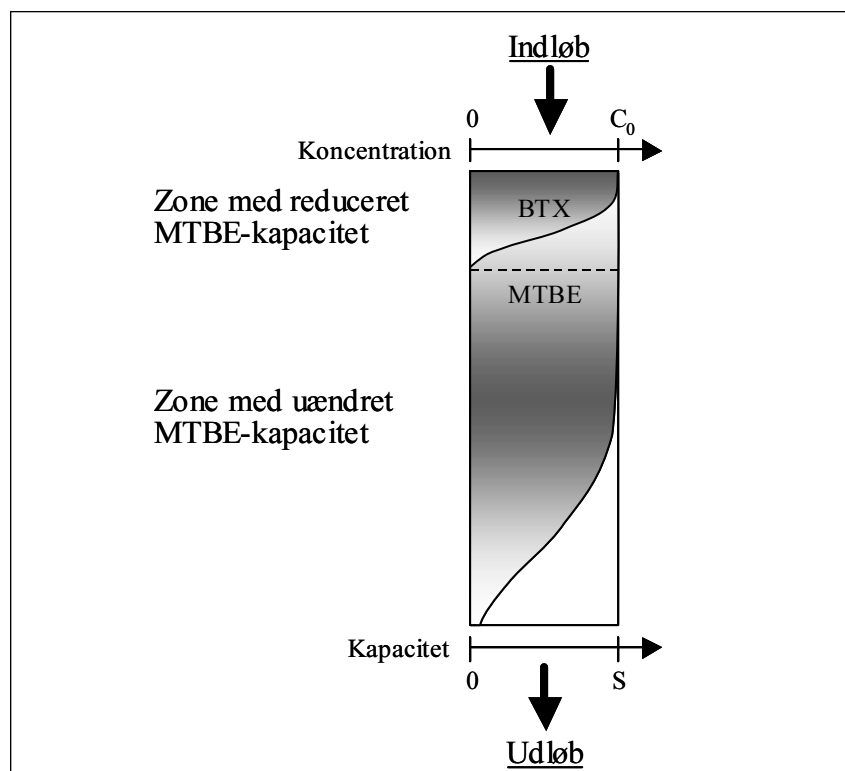
Det er i øvrigt samme gennembrudsforløb, der kan observeres hvis indløbskoncentrationen falder på et tidspunkt, hvor der ikke er tilstrækkelig restkapacitet i kolonnen til at opfange de desorberede forureningsmængder (Thacker et al., 1983).

*Kapacitetsreduktion:  
Kolonne vs. batch*

I forhold til de observerede reduktioner på ca. 30% ved 100% gennembrud, bør det bemærkes, at dette umiddelbart stemmer godt overens med den reduktion som (Davis og Powers, 2000) observerede i batchforsøg ved konkurrerende sorption med m-xylen (ca. 35% ved 1 mg MTBE/L), jf. afsnit 3.2.8.

*Ikke nødvendigvis stor  
samlet effekt af  
konkurrence*

NWRI (2000) anfører, at reduktionen i sorptionskapaciteten for MTBE under dynamiske forhold i kolonneforsøg, ved samtidig tilstedeværelse af andre forureningskomponenter i indløbsvandet, ikke nødvendigvis behøver at være væsentlig forskellig fra den opnåede kapacitet for MTBE alene. Dette skyldes, at massetransportzonen for de stærkest adsorberende stoffer (eksempelvis BTX) vil ligge i et område tæt på indløbet, mens massetransportzonen for MTBE vil strække sig over et langt større område. Der vil således kun være tale om en reduktion af MTBE-kapaciteten i den del af kolonnen, hvor BTX-adsorptionen har fundet sted. Den samlede reduktion i sorptionskapaciteten for MTBE vil således afhænge af en lang række forskellige faktorer, herunder koncentrationsniveauet for BTX og MTBE og det relative forhold imellem komponenterne, samt af de faktorer, der har betydning for længden af massetransportzonen. Dette er illustreret i figur 4.7.



FIGUR 4.7: PRINCIPSKITSE OVER DEN RELATIVE LÆNGDE AF MASSETRANSPORTZONEN FOR BTX OG MTBE. REDUKTIONEN I MTBE-KAPACITET FINDER UDELUKKENDE STED, HVOR BTX FINDES ADSORBERET.

## 4.2 KOLONNEOPSTILLING

I det følgende gennemgås dels en række krav til konstruktionen af forsøgs-kolonneopstillingen og dels konfigurationen for den aktuelt benyttede kolonneopstilling.

### 4.2.1 Krav til kolonneopstilling

#### *Indløbskoncentration*

Indløbskoncentrationerne for kolonneforsøget er valgt, så de ligger i et område, der vurderes at være realistisk i forhold til forekommende grundvandskoncentrationer under danske forhold, men samtidig under hensyntagen til forsøglængden. Forsøgene er derfor designet med en indløbskoncentration af MTBE på ca. 10 mg/L.

#### *Vandtype*

Kolonneforsøgene er udført med den samme vandtype, som er benyttet til batchforsøgene, for at muliggøre en sammenligning af sorptionskapaciteter opnået i batch og under dynamiske forhold i kolonneforsøgene.

#### *To kolonner i serie*

Creek og Davidson (2001) anbefaler, at der på grund af MTBE's forholdsvis lave adsorption til aktiv kul, og dermed forholdsvis lange massetransportzone, benyttes to eller flere kolonner i serie ved rensning af MTBE-forurenet vand. Der er derfor som udgangspunkt udført forsøg med to kolonner i serie.

#### *Kolonnediameter*

Gyselinck (1995) anfører, at laboratorieskala kolonner kan nedskaleres til en minimal diameter på 50 mm. Ved mindre diametre er der risiko for betydelige randeffekter med strømning langs indersiden af kolonnevæggen. I (Crittenden et al. 1991) anføres det endvidere, at der som minimum skal benyttes en kolonnediameter, der er 50 gange større end partikelstørrelsen. Chemviron



(1999) anfører, at partikeldiameteren for granuleret Filtrasorb<sup>®</sup> 400 er mellem 0,425 og 1,7 mm, hvilket medfører, at kolonnediameteren skal være større end ca. 20 – 85 mm. Forsøgene er udført i kolonner, med en diameter på 73,6 mm.

*Kolonnehøjde*

Zwicky (2001) oplyser, at højden af kullet (bed depth) bør være mindst 50 cm, for at fange hele massetransportzonen. Det blev besluttet at udføre forsøgene således, at forholdet mellem kolonnehøjde og kolonnediameter (H/D-forholdet) var mindst 1-3. Kolonnehøjden er valgt til mellem ca. 55 og 60 cm, svarende til at H/D-forholdet er ca. 7-8.

*Filterhastighed*

Der bør maksimalt anvendes en filterhastighed på 25 m/h, svarende til de i praksis maksimalt forekommende filterhastigheder, jf. afsnit 4.1.3. Forsøgene er udført, så filterhastigheden er ca. 1,2 m/h.

*Kontaktid (EBCT)*

Det anføres i (Gyselink, 1995), at for laboratorie- eller pilotkolonner bør kontaktiden være større end eller lig med kontaktiden i det on-site anlæg, der simuleres. Det blev derfor valgt, at udføre forsøgene med en hydraulisk opholdstid på ca. 30 minutter pr. kolonne i serie.

#### **4.2.2 Benyttet kolonneopstilling**

Der er udført to parallelle kolonneforsøg, og der er for hvert af de parallelle forsøg foretaget en dobbeltbestemmelse. Der er udført forsøg med følgende forureningstyper i indløbet til kolonnerne:

1. Kun MTBE.
2. MTBE og benzen.

*Benzen som konkurrerende forureningskomponent*

Benzen er valgt som konkurrerende BTX-komponent, da denne efter de indledende isoteranalyser (før de statistiske analyser) udviste den største (positive) effekt på MTBE-sorptionskapaciteten, jf. afsnit 3.2.8. Effekten var på niveau med den samlede effekt af tilsætning af både benzen, toluen og m-xylen.

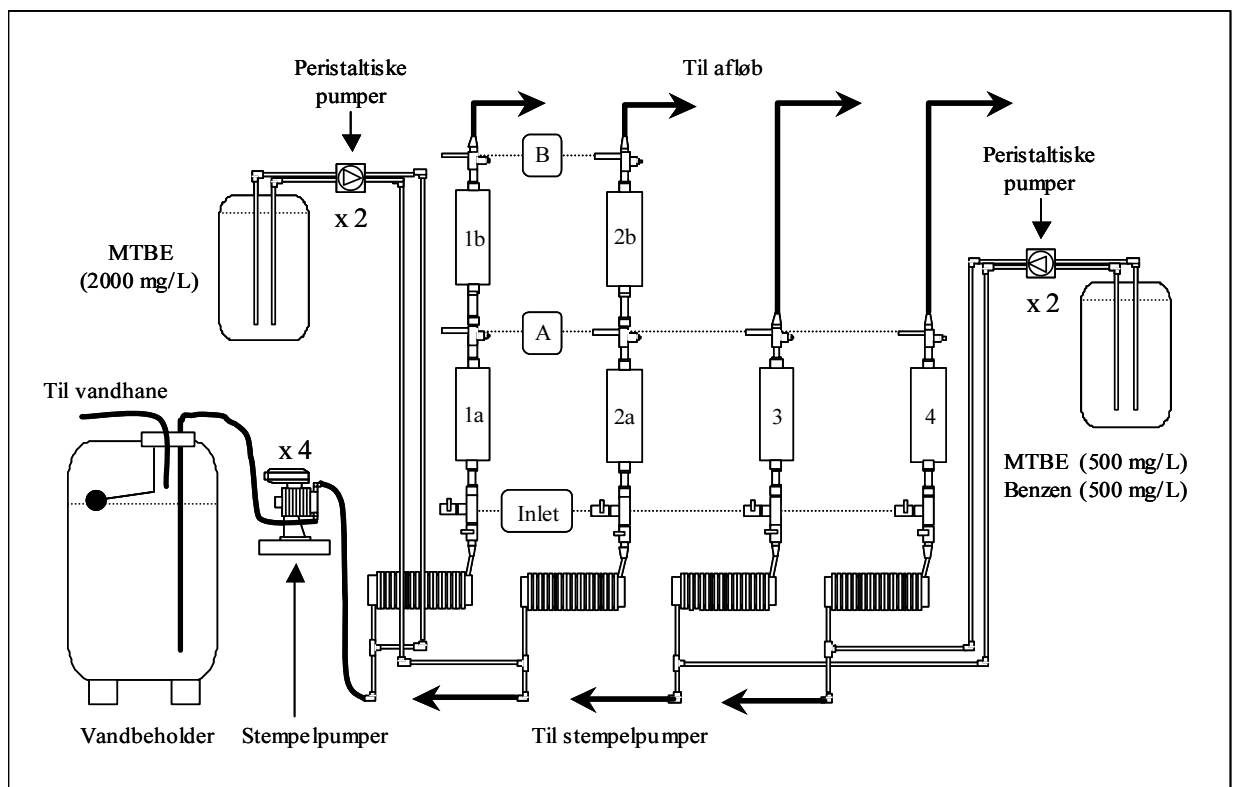
*Design-specifikationer for kolonneopstillingen*

Under hensyntagen til kravene til kolonneopstillingen, jf. afsnit 4.2.1, er kolonneforsøgene opstillet ud fra design-specifikationerne gengivet i tabel 4.3. De aktuelle specifikationer for hver kolonne afhænger af den faktiske kolonnepakning og de faktiske driftsforhold for pumper m.v., og er gengivet i bilag E.1.

TABEL 4.3: KOLONNEOPSTILLINGERNES DESIGN-SPECIFIKATIONER.

Forsøgsparameter	Symbol	Værdi
Kolonnevolumen	V	2,5 L
Kolonnediameter	D	7,36 cm
Kolonnehøjde	H	58,8 cm
Højde/Diameter-forhold	H/D	8
Indløbsflow	Q	5 L/h
Hydraulisk opholdstid	EBCT	30 min
Pakningsgrad	$\rho_b$	430 g/L
Masse af aktiv-kul	M	1076 g
Bulk porehulrum	$\theta_b$	0,53 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
Filterhastighed	V	1,18 m/h
Indløbskoncentration, MTBE	$C_{o,MTBE}$	10 mg/L
Indløbskoncentration, benzen	$C_{o,Benzen}$	10 mg/L

Kolonneforsøget udelukkende med MTBE i indløbsvandet er opstillet med to kolonner i serie (Kolonne 1 og 2), mens forsøget med MTBE og benzen er opstillet som enkelt-kolonner (Kolonne 3 og 4). Forsøgene er udført med opadrettet flow for at mindske effekten af eventuelle luftbobler. Forsøgsopstillingen er skitseret i figur 4.8 og gennemgås i det følgende.



FIGUR 4.8: SKEMATISK FREMSTILLING AF DEN BENYTTETE FORSØGSOPSTILLING. PRØVEUDTAGNINGSPUNKTER ER BENÆVNT (INLET), (A) OG (B).

### Kulvådning og kolonnepakning

De aktive kul til hver kolonne er afvejet, dækket med vand og stillet til vådning i separate beholdere i 48 timer, svarende til den anbefalede forvådningstid (Gyselinck, 1995). Vådningen er foretaget for at afgasse kullene og sikre, at der ikke er fanget luft i de interne porer i kullene. De vådtede kul er efterfølgende tilført hver kolonne og det er sikret, at der hele tiden er et frit vandspejl over kullene i kolonnen. Alle slanger er fyldt med

vand inden samling af systemet, for at sikre, at der ikke presses luftflommer igennem kolonnerne under opstarten af forsøget.

#### *Reservoirer og pumper*

Forsøgsopstillingen er designet med tre reservoirer; ét reservoir med rent hanevand, ét gastæt reservoir med en koncentreret MTBE-forurening og ét gastæt reservoir med en koncentreret MTBE+benzen-forurening. Konstruktionen med et reservoir til det rene hanevand er anvendt for, at det benyttede vand har samme temperatur som rum og kolonner, hvilket forhindrer en eventuel afgasning fra vandfasen ved opvarmning af vandet i pumper, slanger og kolonner (Gyselinck, 1995). Hanevandet fødes til kolonnerne via 4 stk. Iwaki EH/R-B20 stempelpumper, der har indbygget automatisk aftapning af falsk luft. Forureningsopløsningerne fødes til kolonnerne via 4 stk. Alitea U-1 peristaltiske præcisionspumper.

#### *Opblanding af rent vand og koncentreret forurening*

Efter sammenblanding af rent vand og koncentreret forureningsopløsning gennemløber vandet en 7 meter lang oprullet slangestrækning (coils) for at sikre fuldstændig opblanding af de to vandvoluminer til det ønskede niveau for indløbskoncentrationen.

#### *Flow og koncentrationsniveau*

Det aktuelle flow fra hver kolonne er dagligt målt i afløbet fra hver kolonne og om nødvendigt justeret til et konstant niveau for at sikre en konstant massetilførsel af MTBE igennem hele forsøgeperioden. For hver kolonne er der én til to gange dagligt foretaget måling af MTBE-koncentrationen i hvert prøveudtagningspunkt; hhv. i indløbet (Inlet), imellem kolonnerne (A) og efter den anden kolonne (B). For kolonne 3 og 4 er der endvidere udtaget prøver til måling af benzen-koncentrationen i (Inlet) og (A). Forsøgsbetingelserne mht. indløbsflow og – koncentrationer er så vidt muligt opretholdt konstante igennem forsøgsperioden. Der er udtaget prøver til både intern og ekstern analyse for MTBE.

#### *Ønsket vs. opnået benzenkoncentration*

Det bemærkes, at den ønskede benzen-koncentration på 10 mg/L ikke blev opnået i praksis. Grundet en betydelig biomassevækst i de oprullede slangestrækninger er middelkoncentrationen af benzen i indløbet blevet målt til ca. 3,75 mg/L for Kolonne 3 og 3,80 mg/L for Kolonne 4. Der er efter endt forsøgsrække ligeledes konstateret biologisk vækst i indløbsenden af aktiv-kul kolonnerne. I alt er Kolonne 3 og 4 belastet med ca. 3 gange så meget MTBE som benzen, hvilket umiddelbart vurderes at ligge i den høje (men realistiske) ende af praktisk forekommende forhold.

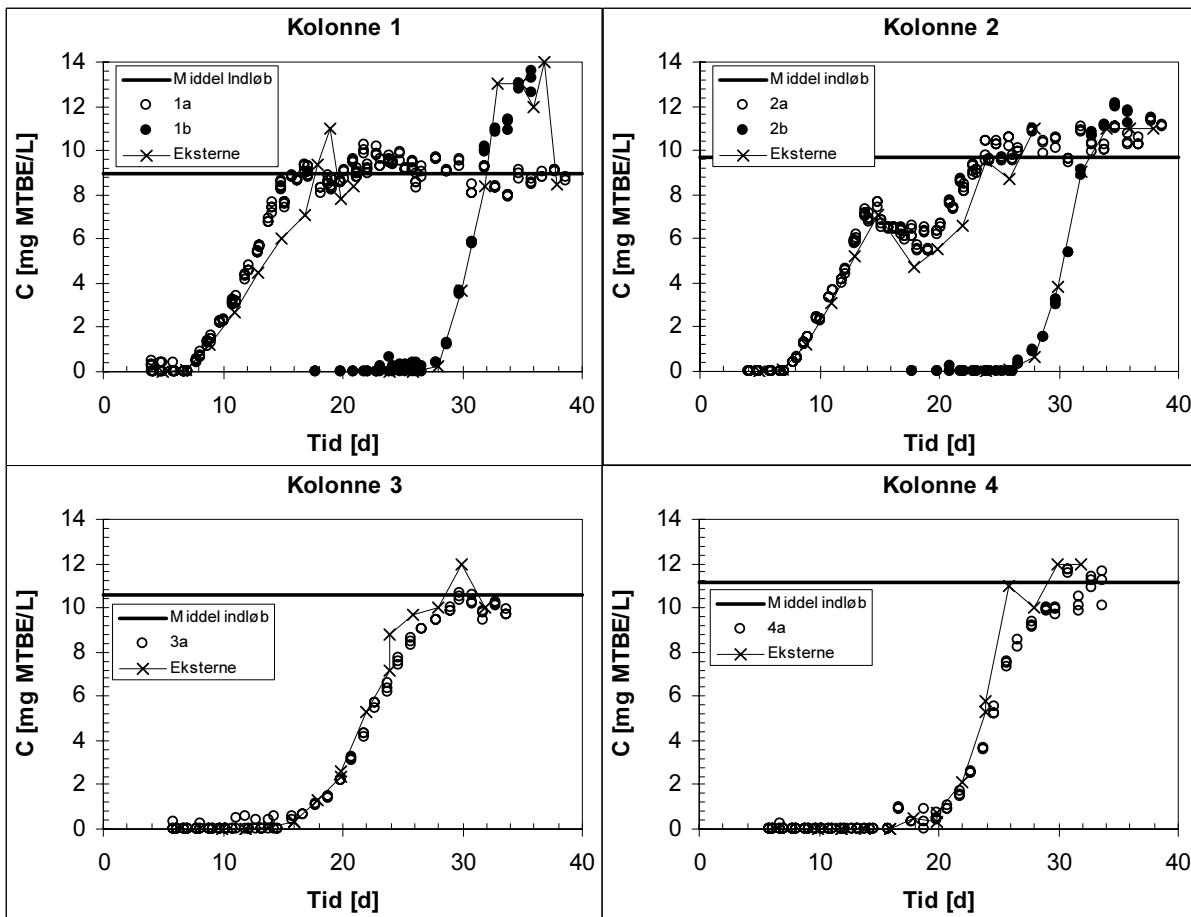
#### *Udløbskoncentration af benzen*

Der er ikke konstateret benzen over detektionsgrænsen i udløbet (A) fra kolonne 3 og 4.

4.3 RESULTATER

4.3.1 Målte gennembrudskurver

Målte gennembrudskurver for både interne og eksterne MTBE-målinger for kolonneforsøgene fremgår af figur 4.9, hvor middel indløbskoncentrationen ligeledes er gengivet. De tidslige forløb for flow og MTBE-koncentration i kolonneindløbene fremgår af hhv. bilag E.2 og E.3.



FIGUR 4.9: MÅLTE GENNEMBRUDSFØRLØB PLOTTET SOM UDLØBSKONCENTRATION SOM FUNKTION AF TID EFTER FØRSLØBETS IGANGSÆTTELSE.

*Overensstemmelse mellem interne og eksterne målinger*

Som det fremgår af figur 4.9 er der konstateret god overensstemmelse mellem de interne og eksterne MTBE-målinger. Dette tages som udtryk for en tilfredsstillende kvalitetskontrol af både de interne og eksterne målingers absolutte niveau. De efterfølgende kvantitative betragtninger foretages alle på baggrund af resultaterne fra de interne målinger, hvor datagrundlaget er størst.

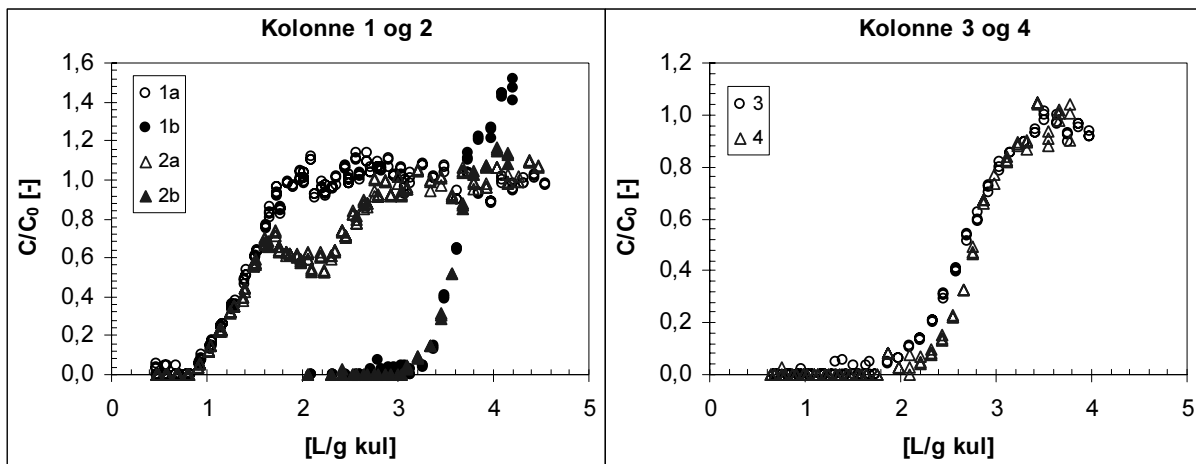
*Kolonne 2: Afbrud i MTBE-tilførsel*

Der er observeret en afbrydelse i det S-formede gennembrudsføløb for Kolonne 2 efter ca. 14 dage, hvilket skyldes en afbrydelse i tilførslen af MTBE til Kolonne 2, hvor en slangekobling var blevet utæt og fødepumpen trak falsk luft ind.

*Reproducérbarhed af kolonneforsøgene*

Det er værd at bemærke, at reproducérbarheden for de to parallelle sæt kolonneforsøg, på trods af forskelle i kolonnepakning og indløbsbetingelser (flow og koncentration), umiddelbart forekommer god. For at bekræfte

reproducérbarheden af forsøgene, er gennembrudskurverne for Kolonne 1 og 2 samt Kolonne 3 og 4 vist i samme plot, figur 4.10, hvor akserne er normeret mht. den behandlede vandmængde (x-koordinat) og relativ koncentration (y-koordinat).



FIGUR 4.10: GENNEMBRUDSFØRLØB FOR REPLIKATFORSØG PLOTTET I DIAGRAMMER MED NORMERED E AKSER.

#### God reproducérbarhed

Som det fremgår af figur 4.10 er der opnået en meget god overensstemmelse mellem de udførte replikatforsøg, og det er værd at bemærke, at afbrydningen i MTBE-tilførslen til Kolonne 2 tilsyneladende ikke har haft betydning for gennembrudsførløbet for kolonne 2b, i forhold til det forventede, at dømme ud fra forløbet for Kolonne 1b.

#### B-kolonner:

Udløbskoncentration > indløbskoncentration

Det bemærkes, at udløbskoncentrationen for Kolonne 1b og 2b når et niveau, der er højere end gennemsnitsindløbskoncentrationen for disse kolonner. I den forbindelse er det væsentligt at bemærke, at indløbsvandet til b-kolonnerne er udløbsvandet fra a-kolonnerne.

#### Kolonne 1b

For Kolonne 1b skyldes det høje niveau for udløbskoncentrationen en faldende koncentration i udløbet fra Kolonne 1a, jf. figur 4.10, dvs. i indløbet til kolonne 1b. Ved faldende indløbskoncentration b-kolonnen sker der en desorption internt i Kolonne 1b, jf. afsnit 3.2.6. Da der ikke er restkapacitet i kolonnen til at optage den mængde MTBE der frigives ved desorptionen stiger udløbskoncentrationen fra Kolonne 1b til det observerede niveau.

#### Kolonne 2b

For Kolonne 2b skyldes det høje udløbsniveau (i forhold til middel indløbsniveauet;  $C/C_0 = 1$ ) en stigning i udløbskoncentrationen fra Kolonne 2a. Igen huskes det, at udløbet fra a-kolonnen svarer til indløbet på b-kolonnen. Det ses således, at udløbskoncentrationen for Kolonne 2b stort set er på niveau med indløbskoncentrationen til kolonnen. Der er således tale om et "almindeligt" gennembrudsførløb, hvor indløbskoncentrationen er steget stødt igennem oprensingsforløbet. Det kan endvidere bemærkes, at stigningen i udløbskoncentrationen fra Kolonne 2a skyldes et fald i indløbskoncentrationen til denne kolonne (jf. figur E.2 i bilag E.3), der medfører en desorption fra denne kolonne.

EBCT = 27-28 min  
medfører optimal  
udnyttelse af kapacitet

Som det fremgår af gennembrudskurverne for Kolonne 1 og 2 konstateres der ikke MTBE i udløbet fra b-kolonnerne før udløbskoncentrationen fra a-kolonnerne har nået indløbsniveauet; for Kolonne 1 end dog forholdsvis længe efter. Det vil med andre ord sige, at kapaciteten for kullene i a-kolonnen under de givne dynamiske forhold er udnyttet maksimalt inden en arbitrært

lav kravværdi til den samlede afløbskvalitet efter b-kolonnen overskrides. Dette tyder på, at den aktuelle hydrauliske opholdstid (EBCT) på ca. 27-28 minutter pr. kolonne, jf. tabel E.1 i bilag E.1, samt det valgte højde/diameterforhold på ca. 7,5 – 8 er valgt hensigtsmæssigt i forhold til den aktuelle længde af massetransportzonen. På den anden side betyder det også, at det samlede anlæg, teoretisk set, er overdimensioneret i forhold til den aktuelle rensningsopgave, og at anlægsomkostningerne dermed er højere end strengt nødvendigt. Den teoretisk optimale anlægskonfiguration mht. anlæggets størrelse ville være opnået, hvor udløbskoncentrationen fra b-kolonnen endnu ikke overskrider kravværdien (men er forholdsvis tæt på) samtidig med, at kapaciteten i a-kolonnen er opbrugt.

*EBCT = 10-20 min er formentlig nok ved konstante indløbsbetingelser*

I (NWRI, 2001) anføres det, at der typisk kan benyttes en EBCT på 10 – 20 minutter ved rensning af MTBE-forurenede vand. Der er observeret en tendens til, at lavere indløbskoncentrationer og højere baggrundsniveau af organisk stof i indløbsvandet alt andet lige kræver en større EBCT. Disse konklusioner er baseret på enkelt-kolonne opstillinger med konstante indløbsbetingelser.

Hvis der for et øjeblik ses bort fra det teoretisk optimale, må det på baggrund af resultaterne fra Kolonne 2 konkluderes, at der med den givne anlægskonfiguration har været ”plads” til den aktuelle afvigelse i indløbskoncentrationen fra det ideelle, konstante niveau til stadigvæk at overholde en given arbitrær lav kravværdi i udløbet fra b-kolonnen. Det vurderes således umiddelbart, at være hensigtsmæssigt at designe et givent on-site anlæg med en større hydraulisk opholdstid end det strengt påkrævede minimum, baseret på teoretiske overvejelser. Der vil i givet fald være taget nogen højde for eventuelle fluktuationer i indløbsbetingelserne i forhold til en optimal udnyttelse af kullenes kapacitet.

*Større kapacitet ved MTBE+benzen i indløbsvandet*

En af de mest markante konklusioner på kolonneforsøget er dog, at gennembrudskurverne for Kolonne 3 og 4 er beliggende betydeligt senere end for Kolonne 1a og 2a. Med andre ord bekræfter resultaterne fra kolonneforsøget de resultater, der blev opnået i batchforsøgene, dvs. at MTBE-kapaciteten for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 stiger ved samtidig tilstedeværelse af benzen, jf. afsnit 3.2.8. Til forskel fra batchforsøgene er kolonneforsøgene dog dokumenteret med parallelle målinger ved benyttelse af to forskellige målemetoder, samt ved dobbeltforsøg, der alle giver samme resultat: Der er god reproducérbarhed i forsøgene og der er, under de givne betingelser, en signifikant højere MTBE-kapacitet for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 ved tilstedeværelse af benzen i indløbsvandet til aktiv-kul filteret.

*Mulige forklaringer*

Da der ikke er rapporteret om tilsvarende resultater i aktiv-kul litteraturen er det svært at anføre nogle endegyldige grunde til den observerede positive effekt af benzens tilstedeværelse på MTBE-kapaciteten. Der vurderes dog umiddelbart at kunne være tale om to mulige forklaringer:

1. Tilstedeværelsen af benzen i et relativt højt MTBE/benzen-forhold muliggør adgang for MTBE-molekylerne til nogle sorptionssites, som er utilgængelige når benzen ikke er tilstede. Det er i den forbindelse værd at bemærke, at benzen har adgang til ca. 10 gange så mange sorptionssites som MTBE, udtrykt ved sorptionskapaciteten.
2. Der sker sorption af MTBE til den biomasse, der er observeret i kolonnerne med benzen i indløbsvandet. Der er efter kolonneforsøgets udførelse observeret biomasse i Kolonne 3 og 4, men ikke i Kolonne 1 og 2.

I forhold til den første mulige forklaring kan det bemærkes, at forholdet mellem benzen og MTBE i det nærværende forsøg var ca. 1:3, mens forholdet i tilsvarende forsøg fra litteraturen, hvor den omvendte effekt blev observeret, var mellem 1:1 og 15:1, jf. afsnit 4.1.4. I batchforsøgene blev der endvidere observeret en negativ effekt af benzen på MTBE-kapaciteten ved benzen/MTBE-forhold på mindre end ca. 1:1,8, jf. afsnit 3.2.8. Det er uvist om benzen/MTBE-forholdet er den afgørende faktor, eller om det absolutte koncentrationsniveau, der er højere i de aktuelle forsøg end i forsøgene afrapporteret i litteraturen. Endvidere er det muligt, at den benyttede vandtype eller andet i forbindelse med gennemførelsen af de konkrete forsøg har indflydelse på det observerede fænomen.

I forhold til den anden forklaring skal det bemærkes, at den ikke umiddelbart kan benyttes i forhold til batchresultaterne, hvor der ikke observeret visuel biomassevækst i serumflaskerne. Dette kan skyldes, at batchforsøgene er udført over en meget mindre tidshorison end kolonneforsøget (1 vs. 30 dage), hvilket alt andet lige giver mindre biomassevækst i forsøgsperioden.

*Kolonne 3 og 4: Ikke observeret konkurrerende desorption*

Der ses ingen tendens til, at der opnås større udløbs- end indløbskoncentrationer i Kolonne 3 og 4, som følge af konkurrerende sorption med benzen, hvilket formentligt skyldes den forholdsvist lave benzenmængde, relativt til MTBE-mængden (ca. en faktor 3 mindre), og den forholdsvist høje benzen-kapacitet i forhold til MTBE-kapacitet (ca. en faktor 10 højere). Situationen er illustreret i figur 4.7.

*Nøgletal for målte gennembrudsforløb*

Diverse nøgletal vedr. de målte gennembrudsforløb baseret på interne målinger fremgår af tabel 4.4. Af tabellen fremgår:

- Middelindløbskoncentration for MTBE
- Teoretisk kolonne-levetid ( $T_c$ ) estimeret via ligning 4.3
- Faktisk levetid ( $T_{l,målt}$ ), svarende til det tidspunkt, hvor den målte koncentration i udløbet er lig indløbskoncentrationen ( $C_0$ )
- Samlet massebelastning af kolonnerne frem til det målte 100% gennembrud
- MTBE-kapacitet ( $S$ ) bestemt ud fra sorptionsisotermen
- ”målt” MTBE-kapacitet ( $S_{målt}$ ), bestemt ud fra den faktiske levetid via ligning 4.3
- Teoretisk og faktisk kulforbrug bestemt vha. ligning 4.4.

TABEL 4.4: NØGLETAL VEDR. DE MÅLTE GENNEMBRUDSFORLØB.

		Kolonne					
		1a	1a+b	2a	2a+b	3	4
MTBE (~10 mg/L)		X	X	X	X	X	X
Benzen (~4 mg/L)		-	-	-	-	X	X
Middel indløbskoncentration ( $C_0$ )	[mg MTBE/L]	9,0	9,0	10,4	10,4	10,6	11,2
Teoretisk levetid ( $T_i$ )	[d]	20,3	40,5	19,6	39,2	19,1	19,9
Faktisk levetid ( $T_{i,m\grave{a}lt}$ )	[d]	16,6	31,6	23,9*	32,6	30,0	33,7
Massebelastning til 100% gennembrud	[g MTBE]	19,67	36,37	28,79	40,37	38,47	43,34
Isotermestimeret kapacitet (S)	[mg MTBE/g]	21,3	21,3	23,6	23,6	23,9	24,8
Faktisk kapacitet ( $S_{m\grave{a}lt}$ )	[mg MTBE/g]	17,5	16,7	28,8*	19,7	37,5	41,9
Teoretisk kulforbrug	[kg kul/m <sup>3</sup> ]	0,42	0,42	0,44	0,44	0,44	0,45
Faktisk kulforbrug	[kg kul/m <sup>3</sup> ]	0,51	#	0,36*	#	0,28	0,27
Forskel mellem faktisk og isoterm S	[%]	-18	-22	+22*	-17	+57	+69
Forskel mellem faktisk og isoterm kulforbrug	[%]	+22	#	-18*	#	-36	-41

\* = inklusiv desorptionshændelse (kunstigt høje værdier for faktisk levetid og kapacitet).  
# = svarer til det faktiske kulforbrug ved benyttelse af én aktiv-kul kolonne til 100% gennembrud.

#### Levetider

Som det fremgår af tabel 4.4 er de faktiske kolonnelevetider for Kolonne 1 og 2 lavere end estimeret ud fra enkeltkomponentisotermen, mens den faktiske levetid for Kolonne 3 og 4, belastet med både MTBE og benzen, er højere end levetiden estimeret ud fra enkeltkomponentisotermen. Det er værd at bemærke, at den forlængede levetid for Kolonne 3 og 4 ikke skyldes, at kolonnerne er blevet belastet med en mindre MTBE-mængde end Kolonne 1a og 2a - det forholder sig snarere omvendt.

#### Kolonne 1 og 2: Kapacitet 15-20% lavere end estimeret

For Kolonne 1 og 2 er sorptionskapaciteten ca. 15 – 20% lavere under dynamiske forhold end i batchforsøgene. Det betyder omvendt, at det specifikke kulforbrug [kg kul/m<sup>3</sup> vand] under dynamiske forhold er ca. 20% højere end estimeret ud fra isotermen.

#### Kolonne 3 og 4: Kapacitet 55-70% højere end estimeret

For Kolonne 3 og 4 er sorptionskapaciteten ca. 55 – 70% højere under dynamiske forhold i kolonnerne end estimeret udfra enkeltkomponent MTBE-sorptionsisotermen. Det betyder, at det specifikke kulforbrug [kg kul/m<sup>3</sup> vand] under dynamiske forhold er ca. 35 – 40% lavere end estimeret ud fra enkeltkomponent MTBE-isotermen.

#### Kapacitet 2,1-2,4 gange højere ved benzen

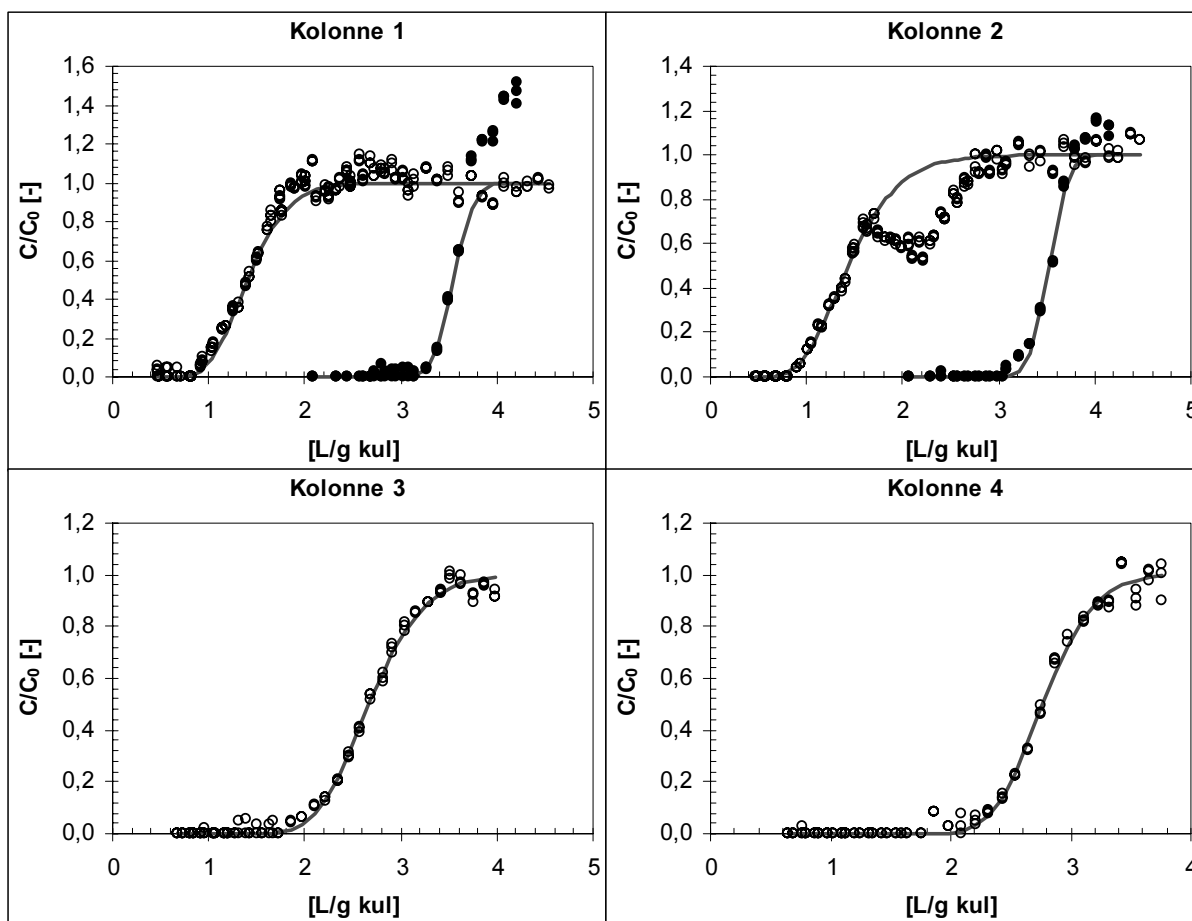
Sammenlignes den faktiske kapacitet fra Kolonne 3 og 4 med den faktiske kapacitet fra Kolonne 1a kan det beregnes, at den faktiske kapacitet, under de aktuelle betingelser, er mellem ca. 2,1 og 2,4 gange højere ved tilstedeværelse af benzen end når der udelukkende er MTBE i indløbsvandet. Tilsvarende kan det beregnes, at kulforbruget er ca. 45% mindre.

### 4.3.2 Modelberegninger

Figur 4.11 viser resultaterne af modelberegningerne plottet sammen med de målte gennembrudsføløb. Det bør bemærkes, at modellen (dvs. ligning 4.9) kun er gældende under forudsætning af konstante indløbsbetingelser, hvorfor den ikke kan beskrive koncentrationsforløb, der skyldes desorptionshændelser, som medfører større udløbskoncentrationer end den specificerede middelindløbskoncentration. For de kolonner, hvor denne forudsætning ikke er



gældende (1b, 2a og 2b) er parameterfitningen foretaget i det tidsinterval, hvor forudsætningen om konstante indløbsbetingelser er opfyldt.



FIGUR 4.11: MÅLTE OG FITTEDE GENNEMBRUDSFØRLØB PLOTTET PÅ NORMEREDE AKSER.

Som det fremgår af figur 4.11 er der opnået relativt god overensstemmelse mellem de beregnede og de målte gennembrudsforløb.

#### Nøgletal for modelberegninger

Nøgletal vedr. de fittede gennembrudsforløb fremgår af tabel 4.5, der indeholder informationer vedr. fittede værdier for retardationsfaktor ( $R$ ) og dispersionskoefficient ( $D$ ), samt beregnede dispersiviteter ( $\alpha$ ) (ligning 4.10). Parameterfitningen for Kolonne 1b, 2a og 2b er kun foretaget i det tidsrum, hvor modelforudsætningerne er opfyldt.

#### Kulforbrug ved udløbskrav på $5 \mu\text{g/L}$

Tabel 4.5 indeholder endvidere beregnet sorptionskapacitet og kulforbrug under forudsætning af, at kravet til udløbskvaliteten fra kolonnerne svarer til Miljøstyrelsens drikkevandskvalitetskriterie på  $5 \mu\text{g/L}$ . Da denne værdi ligger under analysemetodens detektionsgrænse på ca.  $0,2 - 0,3 \text{ mg/L}$ , benyttes modelberegningerne til at estimere det tidspunkt, hvor udløbskoncentrationen overskrider kravværdien ( $T_{l,malt}$ ) og sorptionskapaciteten ( $S_{malt}$ ) og kulforbruget beregnes af hhv. ligning 4.5 og 4.6. Kulforbruget afhænger selvfølgelig i nogen grad af indløbskoncentrationen (og dermed den påkrævede rensningsgrad ved en fastsat kravværdi), hvorfor gennemsnitsindløbskoncentrationen ligeledes er angivet i tabellen. Det beregnede kulforbrug svarer for alle kolonner til en opnået rensningsgrad på  $>99,9\%$ .

TABEL 4.5: NØGLETAL VEDR. DE FITTEDE GENNEMBRUDSFORLØB.

		Kolonne					
		1a	1a+b	2a	2a+b	3	4
MTBE (~10 mg/L)		X	X	X	X	X	X
Benzen (~4 mg/L)		-	-	-	-	X	X
Fittet dispersionskoefficient (D)	[m <sup>2</sup> /d]	0,91	0,07*	1,33*	0,06*	0,47	0,23
Fittet dispersivitet ( $\alpha$ )	[cm]	1,6	0,13	2,3	0,12	0,77	0,40
Tid til overskridelse af krav på 5 $\mu$ g/L ( $T_{l,m\grave{a}lt}$ )	[d]	5,7	25,8	5,0	26,2	13,1	16,7
Faktisk kapacitet ( $S_{m\grave{a}lt}$ )	[mg MTBE/g]	6,0	-	6,0	-	16,4	20,9
Faktisk kulforbrug	[kg kul/m <sup>3</sup> ]	1,5	0,51 <sup>#</sup>	1,7	0,51 <sup>#</sup>	0,65	0,54

\* = fittet i den del af gennembrudsforløbet, hvor modelforudsætningerne er opfyldt.

# = svarer til det faktiske kulforbrug ved benyttelse af én aktiv-kul kolonne til 100% gennembrud.

#### Retardationsfaktor

Af tabel 4.5 fremgår det af de fittede værdier af retardationsfaktoren, at hastigheden af et gennemsnitligt MTBE-molekyle, grundet adsorptionen til de aktive kul, er mellem ca. 1.200 og 2.600 gange lavere end hastigheden af et gennemsnitligt vandmolekyle. Det bemærkes endvidere, at forsinkelsen af MTBE-molekylerne gennemsnitligt er dobbelt så stor for kolonnerne med MTBE+benzen-forurenet indløbsvand (Kolonne 3 og 4), som for kolonnerne med MTBE-forurenet indløbsvand (Kolonne 1a og 2a).

#### Dispersivitet

Som forventet er de beregnede dispersiviteter alle forholdsvis lave, svarende til, at den aktive kul matrice er homogen og leder vandet godt. Denne konklusion understøttes af mættede hydrauliske ledningsevner for aktiv-kul kolonner, bestemt af (Christensen et al., 2001), der, ved en pakningsgrad ( $\rho_b$ ) på 460 kg/m<sup>3</sup>, fandt ledningsevner på 270-340 m/d, hvilket svarer til den hydrauliske ledningsevne for grus (Miljøstyrelsen, 1996).

#### Kapacitet ved udløbskrav på 5 $\mu$ g/L

Den faktiske kapacitet for enkeltkolonnerne belastet udelukkende med MTBE ligger på ca. 6,0 [mg MTBE/g]. Hvis denne værdi sammenholdes med den værdi på 17,5, der beregnedes for Kolonne 1a, ved fuld udnyttelse af kapaciteten under dynamiske forhold, jf. tabel 4.4, ses det, at den effektive sorptionskapacitet, ved brug af én kolonne og med et rensningskrav på 5  $\mu$ g/L er ca. 3 gange lavere end ved fuld udnyttelse af kapaciteten, svarende til at køre med to kolonner i serie. Tilsvarende er den effektive kapacitet mellem 2 og 2,3 gange lavere for kolonnerne belastet med både MTBE og benzen i indløbet.

#### Kulforbrug ved udløbskrav på 5 $\mu$ g/L

Som det fremgår af tabel 4.5, ligger det beregnede kulforbrug for Kolonne 1a og 2a (enkeltkolonner belastet udelukkende med MTBE), på mellem 1,5 og 1,7 kg/m<sup>3</sup>, mens forbruget ved benyttelse af to kolonner i serie falder til det faktiske forbrug ved 100% udnyttelse af de aktive kul. Der er for de udførte forsøg altså ca. en faktor 3 – 3,3 i forskel på det faktiske kulforbrug, afhængigt af om der benyttes én eller to kolonner i serie ved et udløbskrav på 5  $\mu$ g/L. For Kolonne 3 og 4 ses kulforbruget, ved sammenligning med resultaterne i tabel 4.4, at være ca. 2 – 2,3 gange så højt som ved en fuld udnyttelse af de aktive kuls faktiske kapacitet.

#### 4.4 SAMMENFATNING

<i>Undersøgelse af kul under dynamiske forhold</i>	Der er udført kolonneforsøg for at vurdere Filtrasorb <sup>®</sup> 400's evne til at adsorbere MTBE under dynamiske forhold, der i højere grad simulerer den praktiske anvendelse ved on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand end batchforsøg. Kullenes funktion er undersøgt, dels ved rensning af MTBE-forurenede vand og dels under konkurrerende sorption, og der er foretaget en kvantitativ sammenligning med batchresultaterne under tilsvarende betingelser.
<i>To kolonneopstillinger med dobbeltbestemmelse</i>	Der er således udført to parallelle kolonneforsøg, ét hvor kolonnerne er belastet med MTBE i indløbsvandet og ét, hvor kolonnerne er belastet med MTBE og benzen i indløbsvandet. Der er udført to replikater af hvert forsøg. Kolonneforsøget med MTBE i indløbsvandet er udført med to kolonner i serie, mens forsøget med MTBE+benzen i indløbsvandet er udført som enkelt-kolonne filter.
<i>Forsøgsdesign</i>	Hver kolonne er udført med et volumen på ca. 2,5 L, et højde/diameter-forhold på ca. 7,5 – 8 og er belastet med et flow på ca. 5 L/h, svarende til en hydraulisk opholdstid på ca. 30 minutter. Der er tilstræbt en indløbskoncentration af MTBE på ca. 10 mg/L og der er foretaget både interne og eksterne analyser af MTBE-koncentrationen i ind- og udløb fra hver kolonne som funktion af tiden.
<i>God overensstemmelse mellem interne og eksterne målinger</i>	Der er konstateret god overensstemmelse mellem de interne og eksterne MTBE-målinger, hvilket vurderes at være et udtryk for en tilfredsstillende kvalitetskontrol af både de interne og eksterne målingers absolutte niveau. De kvantitative analyser af kolonnerne er efterfølgende foretaget på baggrund af resultaterne fra de interne målinger, hvor datagrundlaget er størst.
<i>God reproducérbarhed</i>	Der er observeret god overensstemmelse mellem resultaterne for de udførte replikatforsøg, hvorfor de efterfølgende konklusioner umiddelbart er entydige.
<i>30 min EBCT er på den sikre side</i>	Under de givne betingelser mht. kolonnekonstruktion og indløbsbetingelser er en hydraulisk opholdstid (EBCT) på 30 minutter konstateret på den sikre side i forhold til fuld udnyttelse af sorptionskapaciteten i en filteropbygning med to kolonner i serie. I litteraturen anføres det, på baggrund af enkelt-kolonne opstillinger, at der typisk kan benyttes en EBCT på 10 – 20 minutter; der er tendens til at lavere indløbskoncentrationer og højere baggrunds niveau af organisk stof i indløbsvandet kræver en større EBCT. I det udførte forsøg er det observeret, at valg af en EBCT på den sikre side kan medføre en optimal udnyttelse af de aktive kul, selvom der er betydelige variationer i indløbsbetingelserne.
<i>Højere kapacitet ved benzen i indløbsvandet</i>	Resultaterne fra kolonneforsøgene bekræfter de resultater, der blev opnået i batchforsøgene, dvs. at MTBE-kapaciteten for Filtrasorb <sup>®</sup> 400 er større ved samtidig tilstedeværelse af benzen i indløbsvandet (ca. 3,8 mg/L). Tendensen er dokumenteret i begge replikatforsøg samt ved benyttelse af to forskellige analysemetoder (interne og eksterne analyser). Den observerede tendens er i modstrid med det, der kunne forventes ud fra den internationale litteratur på området, hvor der er afrapporteret to uafhængige kolonneforsøg, hvor tilstedeværelsen af BTX har nedsat MTBE-kapaciteten for aktiv-kul. Umiddelbart vurderes der at kunne være tale om to mulige forklaringer: <ol style="list-style-type: none"><li>1. Tilstedeværelsen af benzen muliggør en adgang for MTBE-molekylerne til nogle sorptionssites, som er utilgængelige når benzen</li></ol>

ikke er tilstede. Fænomenet er muligvis afhængig af forholdet mellem benzen og MTBE (der i det aktuelle forsøg var lavere end i de sammenlignelige studier), det absolutte koncentrationsniveau (der i det aktuelle forsøg var højere), den benyttede vandtype, eller en kombination af disse forhold.

2. Der er observeret biovækst i kolonnerne belastet med benzen og der sker muligvis en sorption af MTBE til denne biomasse.

*Kapacitet ca. 15-20% lavere end estimeret fra batchforsøg*

Resultaterne for kolonnerne med MTBE i indløbsvandet indikerer, at den faktiske sorptionskapacitet, under de aktuelle betingelser, er ca. 15 – 20% lavere end estimeret ud fra sorptionsisotermen. Det betyder, at det specifikke kulforbrug [kg kul/m<sup>3</sup> vand] under dynamiske forhold er ca. 20% højere end estimeret ud fra isotermen. Det bør bemærkes, at vandets baggrundsindhold af organisk stof formentlig vil have større indflydelse ved lavere indløbskoncentrationer end de 10 mg MTBE/L der er benyttet i de aktuelle kolonneforsøg og, at der derfor ved lavere indløbskoncentrationer, alt andet lige, kan forventes en større reduktion i den faktiske sorptionskapacitet i forhold til kapaciteten bestemt ud fra isotermforsøg.

*Faktisk kapacitet ca. 2,1-2,4 gange højere ved benzen i indløbet*

Resultaterne for kolonnerne med MTBE og benzen i indløbsvandet indikerer, at den faktiske kapacitet, under de aktuelle betingelser, er mellem ca. 2,1 og 2,4 gange højere ved tilstedeværelse af benzen end når der udelukkende er MTBE i indløbsvandet. Det betyder, at kulforbruget reduceres med ca. 45%.

*MTBE-hastighed: ca. 1.200-2.600 gange langsommere end vand*

På baggrund af modelberegninger kan det konkluderes, at hastigheden af et gennemsnitligt MTBE-molekyle gennem kolonnen, er mellem ca. 1.200 og 1.300 gange lavere end hastigheden af et gennemsnitligt vandmolekyle, når der kun er MTBE tilstede i indløbsvandet, mens den er ca. 2.600 gange langsommere, når der er benzen tilstede i indløbsvandet. Forsinkelsen af transporten af MTBE-molekylerne skyldes adsorptionen til de aktive kul.

*Kapacitet og kulforbrug ved udløbskrav på 5 µg/L*

Hvis det antages, at der er fastsat en kravværdi til udløbskvaliteten på 5 µg/L, svarende til Miljøstyrelsens drikkevandskvalitetskriterium kan kapaciteten og kulforbruget for et enkelt-kolonne filter, under de givne betingelser, estimeres ud fra de målte gennembrudskurver. Den effektive sorptionskapacitet bliver da ca. 3 gange lavere end hvis der benyttes to kolonner i serie og der kun er MTBE i indløbsvandet. Kulforbruget bliver tilsvarende ca. 3 - 3,3 gange større. Hvis der ligeledes er benzen i indløbsvandet bliver den effektive kapaciteten ca. 2 - 2,3 gange mindre, mens kulforbruget bliver ca. 2 – 2,3 gange så højt som hvis der benyttes to kolonner i serie og filteret er designet med henblik på en fuld udnyttelse af de aktive kuls faktiske kapacitet.

## 5 Del III: Økonomi

I det følgende udføres en række økonomiske overslagsberegninger vedr. prisen på on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand under danske forhold. Beregningerne tager udgangspunkt i en række anlægsmæssige forudsætninger samt i nogle hypotetiske scenarier vedr. indløbskoncentrationer, flow og forventet driftsperiode af anlægget, hvorfor der i det følgende kort redegøres for disse.

*Eksempler på prisoverslag*

Det er ikke hensigten, at give en udtømmende økonomisk analyse af alle de faktorer, der kan tænkes at indgå i en given on-site aktiv-kul filterløsning, men at give en overslagspris på aktiv-kul filtrering af MTBE-forurenede grundvand under givne forudsætninger.

*Pris for rensning af benzenforurenede grundvand*

Der vil endvidere blive foretaget en sammenligning med prisen for rensning af benzenforurenede grundvand, således at det kan vurderes, hvor stor relativ afvigelse, der er i prisen på rensning af MTBE-forurenede grundvand og benzenforurenede grundvand.

### 5.1 FORUDSÆTNINGER

#### 5.1.1 Overordnede forudsætninger

*Grundvandssænkning og afværgepumpning*

Der tages udgangspunkt i behovet for rensning af grundvand forurenede med MTBE og/eller benzen, og det forudsættes, at rensningsbehovet opstår i forbindelse med en grundvandssænkning eller i forbindelse med afværgepumpning. Det forudsættes, at der er kontinuert drift af anlæggene, dvs. 24 driftstimer pr. døgn.

*Fixed bed i serie*

Det forudsættes, at kulfilteret etableres som et fixed-bed filter, med én eller flere kolonner i serie, da dette vurderes at være den mest almindelige anlægskonfiguration i forbindelse med on-site rensning af forurenede grundvand under danske forhold.

*Forfiltrering ikke indregnet*

De opstillede scenarier tager ikke hensyn til de omkostninger, der måtte være forbundet med et muligt behov for forfiltrering af det oppumpede grundvand, grundet et evt. indhold af partikler eller f.eks. jern og mangan. Da behovet, alt efter en række lokalspecifikke forhold, kan variere fra at være ikke-eksisterende, over at kunne løses med forholdsvis simple midler; eksempelvis en sedimentationstank eller et simpelt posefilter til nogle få tusinde kroner, til at involvere et beluftnings- og sandfilter med automatisk tilbageskyl og behandling af tilbageskylningsvandet, vurderes det ikke umiddelbart at være formålstjenligt, at opstille et sandsynligt middelscenarie for prisen på en sådan forfiltrering.

*Standardløsninger*

Beregningerne tager endvidere udgangspunkt i, at der anvendes tilgængelige og velafprøvede standardløsninger mht. anlægskonstruktioner, adsorberestørrelser m.v. Benyttelse af standardanlæg har en række praktiske fordele, idet de bl.a. er velafprøvede designs (med alle nødvendige flanger, studser, ventiler m.v.) og er designet til at passe til andet standardmateriel

(containere, gaffeltrucks, lastvogne, slamsugere m.v.). Disse løsningsmuligheder er dog ikke nødvendigvis de billigste på markedet og dækker sandsynligvis ikke alle tænkelige fysiske ønsker eller restriktioner, der måtte være til en given on-site filterløsning, hvorfor det i givne tilfælde kan være ønskeligt eller hensigtsmæssigt at benytte en skræddersyet filter-løsning.

*EBCT ca. 20-30 min*

Ved valg af standardløsning til at løse de enkelte rensningsopgaver tilstræbes der, om muligt, at opnå en samlet hydraulisk opholdstid (EBCT) på mellem 20 og 30 minutter for anlægget, da dette vurderes at være et realistisk krav for at sikre en effektiv fjernelse af MTBE i praksis.

### 5.1.2 Standard filterløsninger

*Valg af leverandør*

Der er i alle prisberegningerne taget udgangspunkt i standard-adsorbere og andre standardydelse, der leveres af den danske importør og distributør af Filtrasorb® 400, samt 2002-priserne for disse ydelser. Anvendelsen af netop disse anlæg i nedenstående prisberegninger skal ikke betragtes som nogen blåstempling af netop denne udbyder, men er blot benyttet som eksempel. Der kan muligvis opnås mere fordelagtige priser på individuelle filterløsninger og eksempelvis kulhåndtering og -bortskaffelse ved benyttelse af andre leverandører.

*Anlægspris*

For de nedenstående standardanlæg inkluderer prisen på anlægget alle nødvendige flanger, haner og ventiler. Prisen er endvidere inklusiv første kulfyldning, samt levering, opstilling og tilslutning af filteret. Idet den umiddelbare anlægsomkostning således omfatter aktiv-kul er anlægsomkostningerne i de udførte beregninger fratrukket prisen for et efterfølgende kulskifte, på nær for adsorbertype C, jf. nedenfor.

*Kulskiftepris*

Prisen pr. efterfølgende kulskifte inkluderer levering af friske kul, udskiftning af kullene, samt håndtering og bortskaffelse af udtjente kul. Udtjente kul bortskaffes, efter afdræning, ved forbrænding hos miljøgodkendt modtager efter forhåndsgodkendte aftaler. Håndtering og slutdisponering af drænvand foregår ligeledes efter forhåndsgodkendte aftaler med miljømyndighederne.

Informationer vedr. fire betragtede adsorbertyper fremgår af tabel 5.1. Alle priser er i Dkr. eks. moms.

TABEL 5.1: STANDARD-ADSORBERE BENYTTET I DE ØKONOMISKE ANALYSER.

	A	B	C	D
Adsorbemateriale	Plastic	Rustfrit stål	Fiberforstærket polyester	Rustfrit stål
Kulfyldt volumen	1 m <sup>3</sup>	2 m <sup>3</sup>	2 m <sup>3</sup>	10 m <sup>3</sup>
Kg Filtrasorb® 400	450 kg	900 kg	900 kg	4.500 kg
Anlægspris (inkl. første kulfyldning)	25.000 kr.	150.000 kr.	70.000 kr.	550.000 kr.
Kulskiftepris	0 kr.*	25.000 kr.	30.000 kr.	90.000 kr.

\* = Der foretages ikke kulskifte; hele filteret destrueres efter de aktive kul er udtjent.

*Mulighed for leje*

Adsorber B kan normalt lejes for en pris på 30.000 kr. for den første måned (inkl. kul) samt et tillæg på 4.500 kr. pr. efterfølgende måned. Kulskifteprisen er uændret.

*Restriktioner i anvendelse af adsorber C*

Adgangsforholdene mht. kulskifte for Adsorber C er ikke så gode som for adsorber B, hvorfor kulskifteprisen er højere. I prisberegningerne er anlægsprisen fratrukket ca. 25.000 kr. for værdien af det indeholdte kul ved

levering. Levetiden af dette anlæg forventes at være reduceret i forhold til adsorber B, pga. forskellen i adsorbermateriale. Adsorber C er således ikke valgt for de scenarier med længst driftstid.

### 5.1.3 Økonomiske forudsætninger

<i>Anlægsomkostninger</i>	Det forudsættes, at anlægsomkostningerne i forbindelse med de aktive kul-filtre består af følgende dele: <ul style="list-style-type: none"><li>• Pumpe.</li><li>• Rørsystem/slanger, manifold m.v.</li><li>• Adsorber, inkl. flanger, haner, ventiler m.v.</li></ul>
<i>Forudsætninger, anlægsomkostninger</i>	I forhold til de to første punkter forudsættes det, at den valgte pumpe-løsning til oppumpning af grundvandet ligeledes har kapacitet til at pumpe vandet igennem kulfilteret samt, at filterløsningen kan opstilles hensigtsmæssigt i forhold til pumpebrønde og af-/udledningspunkter, således at tilkoblingen af filteret kan ske til manifold og rør/slanger der ”alligevel” skulle være benyttet. De beregnede omkostninger kan således betragtes som meromkostninger forbundet med aktiv-kul rensning af vand, der ellers kunne være ud- eller afledt.
<i>Afskrivning</i>	Det forudsættes, at anlægsomkostninger afskrives jævnt over den valgte driftsperiode, såfremt der ikke er tale om et lejet anlæg.
<i>Driftsomkostninger</i>	Det forudsættes, at omkostningerne i forbindelse med driften af de aktive kul-filtre består af følgende dele: <ul style="list-style-type: none"><li>• Kulforbrug.</li><li>• Kulskifte.</li><li>• Kulbortskaffelse.</li><li>• Drift og vedligeholdelse.</li><li>• Monitering.</li></ul>
<i>Forudsætninger, drift</i>	Af de ovenstående punkter er de tre første punkter omfattet af punktet ”kulskifte”, jf. afsnit 5.1.2. Det forudsættes, at de øvrige punkter på listen over driftsomkostninger, dvs. drift, vedligeholdelse og monitering kan fastsættes som 15% af omkostningerne forbundet med kulskifte.
<i>Enhedspriser</i>	Alle priser omregnes til enhedspriser, dvs. antal kr. pr. m <sup>3</sup> rensset vand.
<i>To eller flere adsorbere i serie</i>	Indledende økonomiske analyser har vist, at omkostningerne til aktiv-kul udgør op mod 60-85% af de samlede omkostninger ved rensning af MTBE-forurenset vand, hvorfor det for ingen af de opstillede scenarier kan betale sig kun at have én adsorber med der af følgende ca. 3 gange så hyppige kulskift for at spare anlægsomkostninger. For alle scenarier er der således forudsat en løsning baseret på to eller flere adsorbere i serie.

### 5.1.4 Udvalgte scenarier

I det følgende opridses rammerne for de scenarier, der ligger til grund for de økonomiske beregninger mht. driftsperiode, indløbsflow og indløbs-koncentrationer.

*Driftsperioder* I forhold til driftsperioden opstilles tre mulige scenarier:

- Et midlertidigt anlæg (3 måneder), der opstilles i forbindelse med grundvandssænkning; f.eks. i forbindelse med afgravning af hotspot.
- Et korterevarende permanent anlæg (3 år), der opstilles i forbindelse med afværgepumpning.
- Et længerevarende permanent anlæg (10 år), der opstilles i forbindelse med afværgepumpning.

*Indløbsflow* I forhold til indløbsflow opstilles fire mulige scenarier: 2, 5, 10 og 20 m<sup>3</sup>/h, svarende til mellem 17.520 og 175.200 m<sup>3</sup>/år.

*Indløbskoncentrationer* De 12 scenarier undersøges endvidere ved fire forskellige indløbskoncentrationer: 0,2, 0,5, 1 og 10 mg MTBE/L.

### 5.1.5 Beregningsmæssige forudsætninger

*Aalborg hanevand* Der tages for alle beregningerne udgangspunkt i resultaterne opnået igennem dette studie, hvilket bl.a. vil sige, at det antages, at den behandlede vandtype svarer til Aalborg hanevand, jf. analyserapporten i bilag 1, med pH 7,4 og NVOC = 1,4 mg/L.

*Grundvandstemperatur 10°C* Det forudsættes endvidere, at grundvandstemperaturen er ca. 10°C, hvorfor der tages udgangspunkt i resultaterne for sorptionsisotermer fremstillet ved 10°C, jf. tabel 3.4 i afsnit 3.2.2.

*Reduktion i kapacitet under dynamiske forhold* Batchkapaciteten ved 10°C korrigeres til en faktisk kapacitet under dynamiske forhold ved en reduktion på 20%, svarende til den reduktion, der blev observeret for de udførte kolonneforsøg, jf. tabel 4.4, afsnit 4.3.1.

*Kapacitet ved 0,2 mg/L* Sorptionskapaciteten ved 0,2 mg MTBE/L er for alle beregninger bestemt ved ekstrapolation af den bestemte Freundlich-isoterm.

*Udløbskrav* Det forudsættes i alle tilfælde, at der oprenses til et udløbsniveau på maksimalt 5 µg/L, svarende til Miljøstyrelsens drikkevandskvalitetskriterium.

*Kun hele kulsift* Der opereres kun med hele kulsift i prisberegningerne, hvorfor der kan opstå identisk beregnede priser eksempelvis for to forskellige koncentrationsniveauer.

*Scenarier med benzen* Med hensyn til beregninger inklusiv benzen opstilles der to under-scenarier med konkurrerende sorption, dvs. hvor der både er MTBE og benzen i indløbsvandet:

- Ét, hvor det antages, at der ses en forøgelse af den faktiske MTBE-kapacitet til 2,1 gange kapaciteten uden tilstedeværelse af benzen, som det er observeret i kolonneforsøget, jf. tabel 4.4, afsnit 4.3.1.
- Ét, hvor det antages, at der ses en reduktion af den faktiske MTBE-kapacitet med 30%, som det er observeret i (NWRI, 2001), jf. afsnit 4.1.4.

*Positiv effekt af benzen* Det første scenarie, hvor der ses en positiv effekt på MTBE-kapaciteten ved tilstedeværelse af benzen, er observeret ved et forhold mellem benzen og MTBE på ca. 1:3.



*Negativ effekt af benzen*

Det andet scenarie, hvor der ses en negativ effekt på MTBE-kapaciteten ved tilstedeværelse af benzen, er observeret ved et forhold mellem benzen og MTBE på mellem ca. 15:1 og 1:1.

*Kun benzen i indløbsvandet*

Endvidere udføres der beregninger for et scenarie, hvor der udelukkende er benzen tilstede i indløbsvandet (ved en koncentration på 1 mg/L). Denne analyse tager udgangspunkt i, at Freundlich-konstanten ( $K_f$ ) for benzen i litteraturen typisk anføres at være ca. en faktor 10 større for benzen end for MTBE. Dette svarer til, at sorptionskapaciteten for benzen tilsvarende er en faktor ca. 10 større end MTBE-kapaciteten (begge ved 1 mg/L). Det vides ikke om  $1/n$  ligger i samme størrelsesorden som for MTBE, hvorfor forskellen mellem sorptionskapaciteten for MTBE og benzen ikke ekstrapoleres til andre koncentrationsniveauer. Der benyttes samme anlægskonfigurationer som i MTBE-scenarierne.

## 5.2 RESULTATER

### 5.2.1 Rensning af MTBE-forurenede grundvand

Resultaterne af prisberegningerne for rensning af grundvand, udelukkende forurenede med MTBE, fremgår af tabel 5.2. Der er i bilag F gengivet et eksempel på de udførte beregninger.

TABEL 5.2: BEREGNEDE ENHEDSPRISER [KR./M<sup>3</sup>] VED ON-SITE RENSNING AF MTBE-FORURENET GRUNDVAND, SAMT MEST FAVORABLE ADSORBERKONSTRUKTION OG HYDRAULISK OPHOLDSTID (EBCT) FOR DENNE. HÆVEDE BOGSTAVER VED ENHEDSPRISEN INDIKERER ENKELTE KONCENTRATIONSNIVEAUER MED ANDEN FAVORABEL ANLÆGSKONSTRUKTION END DEN GENERELLE (BOGSTAV INDIKERER ADSORBERTYPE).

Driftstid	Flow [m <sup>3</sup> /h]	Indløbskoncentration [mg/L]				Adsorbere <sup>#</sup>	EBCT [min]
		0,2	0,5	1	10		
3 md.	2	13,0	13,0	19,5	32,6	2 stk. B*	120
3 md.	5	7,8	10,4	10,4	23,6	2 stk. B*	48
3 md.	10	6,5	7,8	9,2	22,3	2 stk. B*	24
3 md.	20	5,6	7,5	9,5	22,0	3 stk. B*	18
3 år	2	7,0	8,9	11,6	25,5 <sup>B</sup>	2 stk. C	120
3 år	5	5,7 <sup>C</sup>	8,0	10,0	22,5	2 stk. B	48
3 år	10	5,1	7,0	8,9	21,5	2 stk. B	24
3 år	20	4,8	6,7	8,6	21,2	3 stk. B	18
10 år	2	5,4 <sup>C</sup>	7,5	9,5	21,9	2 stk. B	120
10 år	5	4,7 <sup>C</sup>	6,5	8,5	21,1	2 stk. B	48
10 år	10	4,4	6,3	8,2	20,8	2 stk. B	24
10 år	20	4,3	6,2	8,1	20,7	3 stk. B	18

<sup>#</sup> = jf. tabel 5.1.

\* = baseret på lejeaftale.

#### Spænd i enhedspriser

Som det fremgår af tabel 5.2 er der indenfor de opstillede scenarier beregnet enhedspriser på rensning af MTBE-forurenede grundvand på mellem 4,3 og 32,6 kr./m<sup>3</sup>, med de laveste priser ved forholdsvis høje flow og lave koncentrationer samt lange driftsperioder.

#### Medianpriser

Median-priser for de fire undersøgte koncentrationsniveauer er 5,5; 7,5; 9,3 og 22 kr./m<sup>3</sup>, ved indløbskoncentrationer på hhv. 0,2; 0,5; 1 og 10 mg MTBE/L.

#### Små anlæg

Generelt kan det ses af tabel 5.2, at enhedsprisen for rensning af relativt små flow over kortere driftsperioder bliver forholdsvis stor ved benyttelse af standard-adsorbere. Dette hænger sammen med, at anlægsomkostningerne for disse anlæg bliver ganske betydelige, bl.a. fordi anlæggene er overdimensionerede, hvilket fører til højere hydraulisk opholdstid end nødvendigt. Det vurderes således, at der med stor sandsynlighed kan benyttes små og billige anlægskonstruktioner i forbindelse med den type rensningsopgaver (små flow og relativt korte driftstider), om end der bliver tale om hyppige skift af forholdsvis små kulmængder.

#### Priser ifht. amerikanske studier

Ved sammenligning af de ovenfor opnåede enhedspriser med tilsvarende enhedspriser beregnet i amerikanske studier ses det, at der i de amerikanske studier opnås betydeligt lavere enhedspriser. Keller et al. (2000a) beregnede således priser svarende til mellem ca. 0,4 og 0,6 kr./m<sup>3</sup> for aktiv-kul rensning af MTBE-forurenede vand ved 1 mg/L i indløbet og et flow på mellem ca. 2,3 og 23 m<sup>3</sup>/h. Priserne beregnet i dette studie ligger således en faktor ca. 15-20 over dette niveau.

#### Forskelle i forudsætninger

Forskellene ligger i umiddelbart vurderet i følgende favorable forudsætninger benyttet af (Keller et al., 2000a):

- Benytter den bedste aktiv-kul isotherm fra litteraturen, hvilket giver et lavt kulforbrug, med deraf følgende lavere driftsomkostninger.

- Forudsætter nødvendige hydrauliske opholdstider på mellem ca. 10,7 og 13,5 min, hvilket giver mindre filteranlæg og dermed lavere anlægsomkostninger.
- Benytter en 20-årig periode til afskrivning af anlægsomkostningerne.

I det nærværende studie er det, ved at benytte forudsætninger, der udfra de udførte forsøg vurderes at være realistiske til konservative, forsøgt at opnå en så realistisk enhedspris som muligt.

### 5.2.2 Rensning af MTBE+benzen ved positiv effekt af benzen

Resultaterne af prisberegningerne for rensning af grundvand forurenet med MTBE og benzen, når der antages en positiv effekt fra benzen på MTBE-kapaciteten, som konstateret ved kolonneforsøgene i afsnit 5.3.1, fremgår af tabel 5.3.

TABEL 5.3: BEREGNEDE ENHEDSPRISER [KR./M<sup>3</sup>] VED ON-SITE RENSNING AF MTBE- OG BENZEN-FORURENET GRUNDTVAND, SAMT MEST FAVORABLE ADSORBERKONSTRUKTION OG HYDRAULISK OPHOLDSTID (EBCT) FOR DENNE. HÆVEDE BOGSTAVER VED ENHEDSPRISEN INDIKERER ENKELTE KONCENTRATIONSNIVEAUER MED ANDEN FAVORABEL ANLÆGSKONSTRUKTION END DEN GENERELLE (BOGSTAV INDIKERER ADSORBERTYPE).

Driftstid	Flow [m <sup>3</sup> /h]	Indløbskoncentration [mg/L]				Adsorbere <sup>#</sup>	EBCT [min]
		0,2	0,5	1	10		
3 md.	2	6,6	6,6	13,0 <sup>B*</sup>	19,5 <sup>B*</sup>	2 stk. A	60
3 md.	5	5,2	7,8	7,8	13,1	2 stk. B*	48
3 md.	10	3,9	5,2	5,2	11,8	2 stk. B*	24
3 md.	20	3,6	4,2	4,9	11,5	3 stk. B*	18
3 år	2	4,3	5,7	7,0	14,2	2 stk. C	120
3 år	5	3,3	4,4	5,7	12,2 <sup>B</sup>	2 stk. C	48
3 år	10	2,8	4,0	5,0 <sup>B</sup>	11,2 <sup>B</sup>	2 stk. C	24
3 år	20	2,8	3,7	4,7	11,0	3 stk. B	18
10 år	2	3,6	4,5	5,5	11,8	2 stk. B	120
10 år	5	2,6	3,6	4,6	10,9	2 stk. B	48
10 år	10	2,4	3,3	4,3	10,6	2 stk. B	24
10 år	20	2,3	3,2	4,2	10,5	3 stk. B	18

<sup>#</sup> = jf. tabel 5.1.

\* = baseret på lejeaftale.

#### Spænd i enhedspriser

Som det fremgår af tabel 5.3 er der indenfor de opstillede scenarier beregnet enhedspriser på rensning af MTBE-forurenet grundvand på mellem 2,3 og 19,5 kr./m<sup>3</sup>. Prisniveauet ligger i gennemsnit ca. 45% under niveauet i tabel 5.2.

#### Medianpriser

Median-priser for de fire undersøgte koncentrationsniveauer er 3,4; 4,3; 5,1 og 11,6 kr./m<sup>3</sup> ved indløbskoncentrationer på hhv. 0,2; 0,5; 1 og 10 mg MTBE/L samt tilstedeværelse af benzen.

### 5.2.3 Rensning af MTBE+benzen ved negativ effekt af benzen

Resultaterne af prisberegningerne for rensning af grundvand forurenet med MTBE og benzen, når der antages en negativ effekt fra benzen på MTBE-kapaciteten, svarende til den, der er konstateret i litteraturstudier (-30% i sorptionskapacitet, jf. afsnit 4.1.4), fremgår af tabel 5.4.

TABEL 5.4: BEREGNEDE ENHEDSPRISER [KR./M<sup>3</sup>] VED ON-SITE RENSNING AF MTBE- OG BENZEN-FORURENET GRUNDVAND (VED NEGATIV EFFEKT AF BENZEN PÅ MTBE-KAPACITETEN), SAMT MEST FAVORABLE ADSORBERKONSTRUKTION OG HYDRAULISK OPHOLDSTID (EBCT) FOR DENNE. HÆVEDE BOGSTAVER VED ENHEDSPRISER INDIKERER ENKELTE KONCENTRATIONSNIVEAUER MED ANDEN FAVORABEL ANLÆGSKONSTRUKTION END DEN GENERELLE (BOGSTAV INDIKERER ADSORBERTYPE).

Driftstid	Flow [m <sup>3</sup> /h]	Indløbskoncentration [mg/L]				Adsorbere <sup>#</sup>	EBCT [min]
		0,2	0,5	1	10		
3 md.	2	13,0	19,5	19,5	39,2	2 stk. B*	120
3 md.	5	10,4	13,1	15,7	34,1	2 stk. B*	48
3 md.	10	7,8	10,5	13,1	31,5	2 stk. B*	24
3 md.	20	6,9	9,5	12,8	30,5	3 stk. B*	18
3 år	2	8,9	12,2	15,5	34,3 <sup>B</sup>	2 stk. C	120
3 år	5	7,8	10,4	13,3	31,2	2 stk. B	48
3 år	10	6,9	9,5	12,3	30,3	2 stk. B	24
3 år	20	6,6	9,2	12,0	30,0	3 stk. B	18
10 år	2	7,3	10,0	12,7	30,8	2 stk. B	120
10 år	5	6,4	9,1	11,9	29,9	2 stk. B	48
10 år	10	6,1	8,8	11,6	29,6	2 stk. B	24
10 år	20	6,0	8,7	11,5	29,5	3 stk. B	18

<sup>#</sup> = jf. tabel 5.1.

\* = baseret på lejeaftale.

#### Spænd i enhedspriser

Som det fremgår af tabel 5.4 er der for de opstillede scenarier, under forudsætning af en negativ effekt af benzen på MTBE-kapaciteten, beregnet enhedspriser på mellem 6,0 og 39,2 kr./m<sup>3</sup>. Prisniveauet ligger i gennemsnit ca. 35% over niveauet i tabel 5.2.

#### Medianpriser

Median-priser for de fire undersøgte koncentrationsniveauer er 7,1; 9,7; 12,8 og 30,6 kr./m<sup>3</sup> ved indløbskoncentrationer på hhv. 0,2; 0,5; 1 og 10 mg MTBE/L samt tilstedeværelse af benzen.

#### 5.2.4 Rensning af benzen-forurenet grundvand

Resultaterne af prisberegningerne for rensning af grundvand forurenet med benzen ved en indløbskoncentration på 1 mg/L fremgår af tabel 5.5.

TABEL 5.5: BEREGNEDE ENHEDSPRISER [KR./M<sup>3</sup>] VED RENSNING AF BENZEN-FORURENET GRUNDVAND, SAMT MEST FAVORABLE ADSORBERKONSTRUKTION OG HYDRAULISK OPHOLDSTID (EBCT) FOR DENNE.

Driftstid	Flow [m <sup>3</sup> /h]	Pris ved 1 mg/L	Adsorbere <sup>#</sup>	EBCT [min]
3 md.	2	3,3	1 stk. A	30
3 md.	5	2,6	2 stk. A	24
3 md.	10	1,3	3 stk. A	18
3 md.	20	1,3	6 stk. A	18
3 år	2	1,6	2 stk. A	60
3 år	5	1,3	2 stk. A	24
3 år	10	1,1	2 stk. C	24
3 år	20	1,0	3 stk. C	18
10 år	2	1,3	2 stk. A	60
10 år	5	1,2	2 stk. B	48
10 år	10	0,9	2 stk. B	24
10 år	20	0,9	3 stk. B	18

# = jf. tabel 5.1.

*Spænd i enhedspriser*

Som det fremgår af tabel 5.5 er der for de opstillede scenarier og rensning af benzen ved en indløbskoncentration på 1 mg/L, beregnet enhedspriser på mellem 0,9 og 3,3 kr./m<sup>3</sup>. Median-prisen ved 1 mg/L er ca. 1,3 kr./m<sup>3</sup>.

*Prisforskel MTBE og benzen*

Hvis prisniveauet for rensning af MTBE-forurenede grundvand ved en indløbskoncentration på 1 mg/L (jf. tabel 5.2) sammenlignes med de beregnede enhedspriser for benzen, kan det konkluderes, at prisen i snit er ca. 7,3 gange højere for rensning af MTBE-forurenede grundvand end for rensning af benzen-forurenede grundvand.

5.3 SAMMENFATNING

*12 beregningsscenarier*

Der er opstillet i alt 12 forskellige beregningsmæssige scenarier, hvorunder der er beregnet enhedspriser (kr./m<sup>3</sup>) for rensning af MTBE-forurenede grundvand, samt grundvand forurenede med MTBE og benzen. Scenarierne spænder i driftsmæssig henseende mellem driftstider på 3 måneder og 10 år, flow mellem 2 og 20 m<sup>3</sup>/h og indløbskoncentrationer på mellem 0,2 og 10 mg/L.

*Forureningsmæssige forudsætninger*

Det er forudsat, at rensningsbehovet opstår i forbindelse med en grundvandssænkning eller med afværgepumpning og, at udløbsniveauet skal overholde en kravværdi på 5 µg/L, svarende til Miljøstyrelsens drikkevandskvalitetskriterium. Det er endvidere forudsat, at der benyttes tilgængelige standardanlæg ved opstilling af filterløsningen.

*Økonomiske forudsætninger*

De beregnede enhedspriser inkluderer omkostninger til anskaffelse og opstilling af adsorbere, aktiv-kul forbrug, drift, vedligehold og monitorering samt bortskaffelse af udtjente kul. Der er ikke indregnet eventuelle omkostninger til forfiltrering af det oppumpede grundvand.

*Der bør benyttes to eller flere filtre i serie*

Det er indledningsvist konstateret, at driftsomkostningerne alene til aktiv-kul udgør op mod 60-85% af den samlede enhedspris. Da enkeltadsorbere har et anslået kulforbrug, der er ca. 3 gange større end ved fuld udnyttelse af kapaciteten i de aktive kul (jf. kolonneforsøgene), f.eks. ved benyttelse af to

adsorbere i serie, vurderes det generelt ikke at kunne betale sig at spare anlægsomkostninger til det andet adsorbertrin ved at udføre hyppigere kulskift.

*Priser: MTBE-foruren-  
net grundvand*

Ved rensning af MTBE-forurennet grundvand er der for de opstillede scenarier beregnet enhedspriser på mellem 4,3 og 32,6 kr./m<sup>3</sup>. De laveste priser er opnået ved forholdsvist høje flow og lave koncentrationer samt lange driftsperioder.

*Priser: MTBE- og  
benzen-forurennet  
grundvand (1. del)*

Der er udført beregninger af enhedspriser ved rensning af MTBE- og benzen-forurennet grundvand, under antagelse af en positiv effekt af benzens tilstedeværelse på MTBE-kapaciteten. Disse beregninger tager udgangspunkt i resultaterne opnået i de udførte kolonneforsøg, jf. afsnit 4.3.1. Under disse forudsætninger er der, for de opstillede scenarier, beregnet enhedspriser på mellem 2,3 og 19,5 kr./m<sup>3</sup>. Prisniveauet ligger i gennemsnit ca. 45% under niveauet for rensning af grundvand, der kun er forurennet med MTBE.

*Priser: MTBE- og  
benzen-forurennet  
grundvand (2. del)*

Der er ligeledes udført beregninger af enhedspriser ved rensning af MTBE- og benzen-forurennet grundvand, under antagelse af en negativ effekt af benzens tilstedeværelse på MTBE-kapaciteten. Disse beregninger tager udgangspunkt i resultaterne opnået i kolonneforsøgene afrapporteret af (NWRI, 2001), jf. afsnit 4.1.4. Under disse forudsætninger er der, for de opstillede scenarier, beregnet enhedspriser på mellem 6,0 og 39,2 kr./m<sup>3</sup>. Prisniveauet ligger i gennemsnit ca. 35% over niveauet for rensning af grundvand, der kun er forurennet med MTBE.

*Priser: Benzen-forure-  
net grundvand*

Slutteligt er der udført beregninger af enhedspriser på rensning af benzen-forurennet grundvand (ved en koncentration på 1 mg/L). Disse beregninger tager udgangspunkt i, at Freundlich-konstanten ( $K_p$ ) for benzen i litteraturen typisk anføres at være ca. en faktor 10 større for benzen end for MTBE. Dette svarer til, at sorptionskapaciteten for benzen tilsvarende er en faktor ca. 10 større end MTBE-kapaciteten (begge ved 1 mg/L). Under disse forudsætninger er der beregnet enhedspriser (for benzen) på mellem 0,9 og 3,3 kr./m<sup>3</sup>.

*Priser: MTBE- vs.  
Benzen-forurennet  
grundvand*

Ved sammenligning mellem prisniveauet for rensning af MTBE-forurennet grundvand og benzen-forurennet grundvand, begge ved 1 mg/L, kan det ud fra de opstillede forudsætninger konkluderes, at prisen for rensning af MTBE-forurennet grundvand i gennemsnit er ca. 7,3 gange højere end for rensning af benzen-forurennet grundvand.

## 6 Referencer

- Biggar og Nielsen (1976)* Biggar, J. W. og D. R. Nielsen (1976). Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. *Water Resources Research*, 12(1), 78-84.
- Calgon (1998)* Calgon Carbon (1998). Product bulletin - Filtrasorb® 300 & 400. Granular activated carbons for potable water. LC-249/209-08/98. Calgon Carbon Corporation, USA.
- Calgon (2001)* Calgon Carbon (2001). Mtbeiso.jpg. Fil med MTBE sorptionsisotermer for Filtrasorb® 400 og 600. Calgon Carbon Corporation, USA.
- Chemviron (1999)* Chemviron Carbon (1999). Granular Activated Carbon for Drinking Water Treatment. Technical note. Chemviron Carbon, Belgien. April 1999.
- Christensen et al. (2001)* Christensen, C. L., L. Milwertz og M. H. Thomsen (2001). Sorption of MTBE. Testing activated carbons and synthetic sorbents. M.S.Eng Thesis, Aalborg Universitet.
- Creek og Davidson (2001)* Creek, D. N. og J. M. Davidson (2001). Granular activated carbon for MTBE removal from water. *Contaminated Soil Sediment and Water*, special issue on oxygenated fuels, Spring 2001, 59-60.
- Crittenden et al. (1987)* Crittenden, J. C., D. W. Hand, H. Arora og B. W. Lykins Jr. (1987). Design considerations for GAC treatment of organic chemicals. *Journal American Water Works Association*, 79(1), 74-82.
- Crittenden et al. (1991)* Crittenden, J. C., P. S. Reddy, H. Arora, J. Trynoski, D. W. Hand, D. L. Perram og R. S. Summers (1991). Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests. *Journal American Water Works Association*, 83(1), 77-87.
- Davis og Powers (2000)* Davis, S. W. og S. E. Powers (2000). Alternative sorbents for removing MTBE from gasoline-contaminated ground water. *Journal of Environmental Engineering*, 126(4), 354-360.
- Efron og Tibshirami (1993)* Efron, B. og R. J. Tibshirami (1993). An introduction to the bootstrap. Chapman & Hall. ISBN: 0-412-04231-2.
- Gyselinck (1995)* Gyselinck, J. (1995). Laboratory evaluation of granular activated carbon for liquid phase applications, Chemviron Carbon, Belgium.
- Hand et al. (1989)* Hand, D. W., J. C. Crittenden, H. Arora, J. M. Miller og B. W. Lykins Jr. (1989). Designing fixed-bed adsorbers to remove mixtures of organics. *Journal American Water Works Association*, 81(1), 67-77.
- Johansen et al. (2001)* Johansen, R., S. G. Kristjánsdóttir og L. K. Pedersen (2001). Cometabolisk nedbrydning af MTBE – propan- og isobutanoxiderende bakterier. M.Sc. afhandling, Aalborg Universitet.

- Keller et al. (2000a)* Keller, A. A., O. C. Sandall, R. G. Rinker, M. M. Mitani, B. Bierwagen, og M. J. Snodgrass (2000a). An evaluation of physicochemical treatment technologies for water contaminated with MTBE. *Groundwater Monitoring and Remediation*, fall 2000, 114-126.
- Keller et al. (2000b)* Keller, A. A., S. Sirivithiyapakorn, og M. L. Kram (2000b). Remediation of Water and Soil Contaminated with MTBE, 73 - 80. I "Case Studies in the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds", (C2-7), Proceedings of the second international conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds, Battelle Press. (Editors) G. B. Wickramanayake, A. R. Gavaskar, J. T. Gibbs og J. L. Means.
- Loll og Møldrup (2000)* Loll, P. og P. Møldrup (2000). Soil characterization and polluted soil assessment. Undervisningsnoter på civilingeniøruddannelsen i Miljøteknik, Aalborg Universitet.
- Loll (2001)* Loll, P. (2001). Videregående Databehandling. Undervisningsnoter til kurset Videregående Databehandling på civilingeniøruddannelsen i Miljøteknik, Aalborg Universitet.
- Malley et al. (1993)* Malley, J. P., R. R. Locandro og J. L. Wagler (1993). Innovative Point-of-Entry (POE) treatment for petroleum contaminated water supply wells. Final Report USGS New Hampshire, Water Resources Research Center, september 1993.
- Miljøstyrelsen (1996)* Miljøstyrelsen (1996). P. Kjeldsen og T. H. Christensen. Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand: Bind 1. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen nr. 20.
- Miljøstyrelsen (1998)* Miljøstyrelsen (1998). E. A. Andersen, H.-J. Albrechtsen, J. P. Arangeli, R. Boe-Hansen, J. N. Andersen og C. Stamer. Vandrensning ved hjælp af aktiv kulfiltre. Miljøprojekt nr. 391.
- Miljøstyrelsen (1999)* Miljøstyrelsen (1999). E. Arvin og K. Broholm. Afværgeteknikker for MTBE-forurenede grundvand. Miljøprojekt nr. 483.
- Miljøstyrelsen (2001)* Miljøstyrelsen (2001). E. Arvin og K. Broholm. Opdatering af rapporten "Afværgeteknikker for MTBE-forurenede grundvand". Miljøprojekt nr. 614.
- Miljøstyrelsen (2002)* Miljøstyrelsen (2002). P. Loll, C. Larsen, K. Henriksen og P. Møldrup. Sorptionsmaterialer til on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand – screening. Miljøprojekt nr. XX, 2002.
- NWRI (2000)* National Water Research Institute (NWRI) (2000). Treatment technologies for removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water, second edition. The California MTBE Research Partnership. Redigeret af G. Melin, NWRI.
- NWRI (2001)* National Water Research Institute (NWRI) (2001). D. N. Creek og J. M. Davidson. Treating MTBE-impacted drinking water using granular activated carbon. The California MTBE Research Partnership.
- Onion (1998)* Onion Enterprises (1998). Onion Enterprise Newsletter, vol. 2, issue 1, september 1998.



- Parker (1995)* Parker Jr., G. R. (1995). Optimum isotherm equation and thermodynamic interpretation for aqueous 1,1,2,-trichloroethene adsorption isotherms on three adsorbents. *Adsorption* 1, 113-132.
- Robbins et al. (1993)* Robbins, G. A., S. Wang og J. D. Stuart (1993). Using the static headspace method to determine Henry's law constants. *Analytical Chemistry*, 65(21), 3113 – 3118.
- Shaw (1997)* Shaw, D. J. (1997). Introduction to colloid & surface chemistry, 4th edition. Butterworth-Heinemann.
- Skøt (1998)* Skøt, M. (1998). Miljøtruslen der bekymrer enhver. *Vand og Jord*, 5(3), 105-108.
- Stub (1998)* Stub, L. (1998). Status for MTBE. ATV-møde: Olie- og benzingerunde, Schæffergården 7. oktober, 1998, 39-54.
- Thacker et al. (1983)* Thacker, W. E., V. L. Snoeyink og J. C. Crittenden (1983). Desorption of compounds during operation of GAC adsorption systems. *Journal American Water Works Association*, March, 144-149.
- USACE (2001)* U.S. Army Corps of Engineers (2001). Adsorption Design Guide, Design Guide no. 1110-1-2.
- van Genuchten og Alves (1982)* van Genuchten, M. Th., og W. J. Alves (1982). Analytical solutions to the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. U.S.D.A., Technical bulletin no. 1661.
- van Genuchten (1985)* van Genuchten, M. Th. (1985). Convective-dispersive transport of solutes involved in sequential first-order decay reactions. *Comp. Geosci.*, 11, 129-147.
- van Vliet og Weber (1981)* van Vliet, B. M. og W. J. Weber Jr. (1981). Comparative performance of synthetic adsorbents and activated carbon for specific compound removal from wastewaters. *Journal WPCF*, 53(11), 1585-1598.
- Wilcox (1997)* Wilcox, R. R. (1997). Introduction to robust estimation and hypothesis testing. Academic Press, San Diego, USA.
- www.chemvironcarbon.com* www.chemvironcarbon.com (2001). Activated Carbon. Chemviron Carbons hjemmeside.
- Zwicky (2001)* Zwicky F. (2001). Personlig kommunikation med direktør Flemming Zwicky, Flemming Zwicky Aps., København.



# Bilag A: Kemisk analyse af hanevand



Dansk Miljørådgivning A/S  
Vestergade 65  
Ulsted  
9370 Hals  
Att: Per Loll

Journal nr.:  
V201-01926-01  
Side 1 af 2  
20.08.2001 HN  
Direkte telefon til laboratoriet: 79 24 20 25

A/S AnalyCen  
CVR nr. 17 14 86 72

Vesterballevej 4 · DK-7000 Fredericia  
Tlf. (+45) 75 94 50 30, fax (+45) 75 94 50 37

www.analycen.dk

## Undersøgelse af råvand

<b>Udtaget sted:</b>	<b>Sagsnr.: 2000-289</b>
<b>Udtaget adresse:</b>	<b>Teknologiprojekt-sorption</b>
<b>Prøvetager:</b>	Rekvirent,
<b>Årsag:</b>	Projekt
<b>Formål:</b>	Råvandskontrol
<b>Omfang:</b>	05-Boring
<b>Prøve udtaget:</b>	27.07.2001
<b>Prøve modtaget:</b>	27.07.2001 19:15
<b>Analyse påbegyndt:</b>	30.07.2001
<b>Analyse afsluttet:</b>	09.08.2001

Undersøgelser	Resultat	Enhed	Metode	CV%	DL
pH	7,4	-	DS 287	1	
Konduktivitet	59,9	mS/m	DS/EN 27888	2	1,0
Permanganattal	<2	mg/l	DS 275	7	2
Inddampningsrest, fil	4400	mg/l	DS 204	4	10
Calcium, filtreret	90	mg/l	KD.25	2	0,06
Magnesium, filtreret	6,6	mg/l	KD.25	2	0,1
Hårdhed	14,1	°dH	DS 250	4	0,005
Natrium, filtreret	15	mg/l	KD.25	2	0,2
Kalium, filtreret	1,5	mg/l	KD.25	3	0,12
Ammoniak+ Ammonium	0,014	mg/l	DS 224	5	0,005
Jern	0,013	mg/l	DS 219	3	0,010
Mangan	<0,005	mg/l	KM 9	5	0,005
Hydrogencarbonat, fil	260	mg/l	DS 253	1	1
Chlorid, filtreret	20	mg/l	DS/EN ISO 10304-1	2	0,5
Sulfat, filtreret	13	mg/l	DS/EN ISO 10304-1	2	0,5
Nitrat, filtreret	21	mg/l	DS/EN ISO 10304-1	2	0,5
Nitrit, filt.	0,009	mg/l	DS 222	4	0,001
Phosphor, total-P	0,006	mg/l	DS 292	3	0,005
Fluorid, filtreret	0,07	mg/l	DS/EN ISO 10304-1	9	0,03
Opløst ilt	-	mg/l	DS 2206	8	0,2
Aggressiv kuldioxid	-	mg/l	DS 236	2	2
Nikkel, filt.	4,6	µg/l	DS 2211	10	1,0
Carbon,org,NVOC	1,4	mg/l	SS/EN1484	4	0,1
#Ionbalance, Boring	2,5	%			

Analyserne, opløst ilt og Aggressiv kuldioxid kan ikke udføres, da det kræver specielle flasker.

Undersøgelser mærket # er ikke omfattet af akkrediteringen.  
Analyserapporten vedrører kun det prøvede emne.  
Analyserapporten må ikke gengives udtagen i sin helhed.

C:\ENR\7920\0113

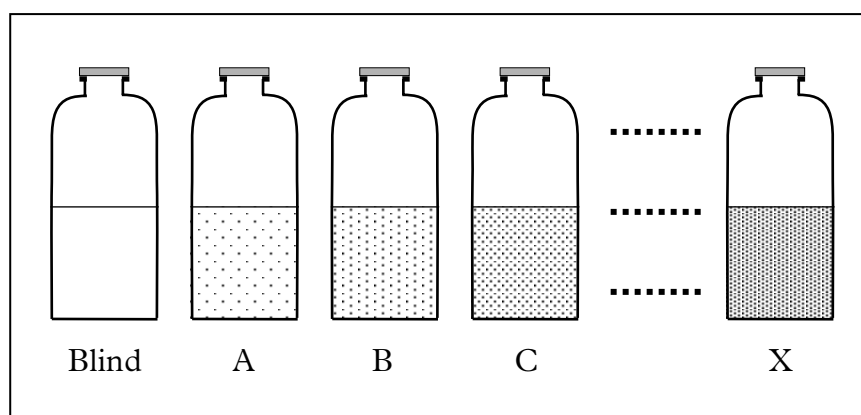


# Bilag B: Laboratorieprocedurer – batchforsøg

## B.1 GENEREL PROCEDURE

Den benyttede procedure til bestemmelse af sorptionsisotermerne følger stort set den procedure, der generelt angives i aktiv-kul litteraturen (Miljøstyrelsen, 1998; Gyselinck, 1995):

1. Pulverisér en repræsentativ prøve af aktiv-kul, således at 95% kan passere en 45  $\mu\text{m}$  sigte.
2. Udtag en repræsentativ prøve af den væske hvori kullene skal testes. Udfør om nødvendigt en pH-justering af væsken. Suspenderet materiale i test-væsken fjernes ved filtrering.
3. Opstil en række testflasker med forskellige afvejede mængder aktiv-kul og tilsæt en kendt mængde test-væske indeholdende forureningskomponenten til hver flaske, jf. figur B.1.
4. Der opstilles en flaske, der behandles på samme måde som de øvrige, men hvor der ikke er tilsat aktiv-kul.
5. Flaskerne sættes på et rystebord ved konstant temperatur. Hvis der er tale om flygtige forureningskomponenter bør der tages specielt hensyn under prøvehåndteringen for at forhindre tab af komponenterne.
6. Ryst/omrør blandingen i minimum fire timer, men helst natten over; i nogle tilfælde kan ligevægtstiden overstige 24 timer.
7. Efter opnåelse af ligevægt måles koncentrationen i væskefasen og den adsorbere mængde forureningskomponent bestemmes og sættes i forhold til den tilsatte mængde aktiv-kul (sorptionskapaciteten).
8. Der plottes sammenhørende værdier af sorptionskapacitet og væskefase ligevægtskoncentration.



FIGUR B.1: SKEMATISK ILLUSTRATION AF FORSØGSPROCEDURE.

## B.2 REFERENCEISOTERM (INTERN MÅLING AF MTBE)

Med udgangspunkt i beskrivelsen af den generelle forsøgsprocedure til fremstilling af sorptionsisotermer for aktiv-kul, som er angivet i foranstående afsnit, gives i dette afsnit en beskrivelse af den forsøgsprocedure, der er benyttet til fremstillingen af referenceisotermer. Afvigelser fra procedurebeskrivelsen i bilag B.1 er noteret og kommenteret.

<i>Basisprocedure</i>	Forsøgsproceduren der i dette bilag er beskrevet for referenceisotermer er benyttet som udgangspunkt ved alle øvrige forsøg. Kun afvigelser fra den her beskrevne procedure samt specielle forhold omkring forsøgenes udførelse er anført i de følgende procedurebeskrivelser for de udførte forsøg.
<i>Intakte aktiv-kul</i>	Referenceisotermer er bestemt på intakte granulerede aktiv-kul for bedst muligt at simulere den faktiske anvendelse af kullene i et on-site filter.
<i>Hanevand</i>	Til forsøgene er der benyttet Aalborg hanevand for i nogen grad at simulere den faktiske sammensætning af (en mulig type af) dansk grundvand samt af praktiske hensyn. Der er foretaget kemiske analyser af vandets sammensætning og den anvendte vandtype kan efter danske forhold karakteriseres som ungt oxideret, nitratpåvirket grundvand og kan betragtes som repræsentativ for vandtypen i ikke-forureningspåvirkede kalkmagasiner, jf. analyserapporten vedlagt i bilag A.
<i>Vådtning</i>	Der er til isothermforsøget opstillet en række 120 mL serumflasker, tilsat afvejede mængder af Filtrasorb® 400 (ca. 2 g). Hver flaske er tilsat 60 mL Aalborg hanevand, hvorefter flaskerne er lukket med tætsluttende gummipropper. Efterfølgende er flaskerne henstillet på et rystebord i ca. 48 timer for at sikre en fuldstændig vådtning af materialet, dvs. fuldstændig kontakt mellem opløsning og sorptionsmateriale. Gyselinck (1995) angiver, at der for aktiv-kul opnås 100% vådtning efter ca. 48 timer ved stuetemperatur.
<i>MTBE-tilsætning og henstilling på rystebord</i>	Efter vådtning er der i hver serumflaske injiceret en kendt mængde MTBE, således at der for rækken af serumflasker opnås forskellige forhold mellem massen af aktiv-kul og den tilsatte masse af MTBE. Flaskerne er henstillet på rystebord til opnåelse af ligevægt. På baggrund af resultaterne for de udførte kinetikforsøg, jf. bilag C, er isothermforsøgene udført med 24 timers kontakttid.
<i>Blindtest</i>	Der er udført parallelle blindtest uden tilsætning af sorptionsmateriale til dokumentation af, at der ikke er sket en biologisk eller abiotisk fjernelse af MTBE fra serumflaskerne. Blindprøverne er behandlet som de øvrige prøver.
<i>Temperatur</i>	Forsøget er udført ved en temperatur på 20 – 23°C, svarende til temperaturen i det anvendte laboratorium.
<i>Måling og kapacitetsbestemmelse</i>	Efter den benyttede kontakttid er væskefasekoncentrationen af MTBE bestemt vha. head-space analyse og sorptionskapaciteten er bestemt ud fra en massebalance opstillet over de tre faser i hver serumflaske (faststof, vand og luft). Beregningsmetoden ved bestemmelsen af sorptionskapaciteten er gennemgået i bilag D.
<i>Analyseudstyr</i>	Til head-space analyserne er der benyttet en gaschromatograf af mærket Packard GC model 438S Chromopack med GC-FID detektor. Der er

benyttet en 30 meter silica-kolonne (0,53 mm i.d.), af mærket WCOT Fused Silica, med en 5 meter forkolonne. Der er kørt med en kolonnetemperatur på 60°C og en detektortemperatur på 250°C.

*Detektionsgrænse* Detektionsgrænsen ved den benyttede head-space analyse er ca. 0,2 – 0,3 mg MTBE/L.

### B.3 TEMPERATUR

*Forsøg ved 10 og 30°C* Til sammenligning med referenceisotermen er der for at afklare temperaturens betydning for MTBE-sorptionskapaciteten for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 udført isotermforsøg ved 10 og 30°C.

*Klimaskab* Forsøgene er udført ved konstant temperatur i klimaskab, og der er i forhold til beregningen af sorptionskapaciteten udfra måledata, jf. bilag D, fremstillet standardkurver ved hhv. 10 og 30°C.

*K<sub>H</sub> ved 10 og 30°C* Ved fremstilling af standardkurver og tolkning af resultaterne er der ved hhv. 10 og 30°C benyttet K<sub>H</sub>-værdier for MTBE på 0,016 [Johansen et al., 2001] og 0,048 [Robbins et al., 1993].

### B.4 GRANULERET VS. KNUST KUL

*Knuste kul* Til sammenligning med referenceisotermen er der for at afklare den eventuelle betydning af om sorptionsisotermen er udført på intakte, granulerede kul eller knuste kul, er der udført isotermforsøg for knust kul.

*Knusning* Knusningen af de aktive kul benyttet til forsøget er foretaget over 4 timer i en mekanisk kuglemølle, svarende til at der visuelt er opnået en total pulverisering af kullene.

### B.5 DESORPTION

Der er udført forsøg med desorption for at undersøge i hvor stor grad Filtrasorb<sup>®</sup> 400 har tendens til at frigive allerede adsorberet MTBE til væskestrømmen ved et eventuelt fald eller fluktuerende koncentrationer. Forsøget er udført ved tre forskellige koncentrationsniveauer, svarende til de niveauer, hvorpå der ligeledes er bestemt adsorptionskinetik, jf. bilag C.

*Udskiftning af vandfase* Der er indledningsvist udført et adsorptionsforsøg for hvert af de tre koncentrationsniveauer, svarende til at adsorptionen er forløbet over 24 timer. Efterfølgende er der udført en række desorptionstrin, hvor der, efter sedimentation, er udtaget 70% af vandfasen, incl. opløst MTBE. Det er sikret, at der ikke er kulsvæv i det fjernede vand. Det udtagne vandvolumen er erstattet af et tilsvarende volumen rent Aalborg hanevand, og MTBE-koncentrationen er målt efter opnåelse af ligevægt.

*5 desorptionstrin* Der er foretaget vandudskiftning i alt fem gange, svarende til at der opnås fem punkter på desorptionisotermen ved hvert koncentrationsniveau.

*Kontaktid* Christensen et al. (2001) konstaterede, at der var opnået ligevægt efter ca. 2 timer, hvorfor hvert desorptionstrin er udført ved en ligevægtstid på 2 timer.

## B.6 REFERENCEISOTERM (EKSTERN MÅLING AF MTBE)

<i>Standardbetingelser</i>	Forsøget er udført som anført i bilag B.2 mht. benyttelse af intakte kul og Aalborg hanevand. Ligesom for det interne referenceforsøg er der foretaget vådtning af kullene i 48 timer inden tilsætning af MTBE og de benyttede serumflasker er henstillet ved en temperatur på 20 – 23°C (laboratorietemperatur).
<i>Prøvehåndtering</i>	Forsøgene er udført i 300 mL serumflasker uden head-space med tilsætning af 10 g Filtrasorb® 400 og forskellige mængder MTBE, svarende til forskellige forhold mellem kul og den tilsatte masse af MTBE. Da der ikke var rystebordskapacitet til det benyttede antal flasker med det benyttede volumen er forsøgene udført ved en ligevægtstid på 4 dage. Flaskerne er over de første tre døgn rystet manuelt med mellemrum. Det sidste døgn er flaskerne henstillet til sedimentation, for at få en god adskillelse mellem supernatant og aktiv-kul. Efterfølgende er der fra hver serumflaske udtaget ca. 135 mL supernatant uden kulsvæv til Red-Cap glas (ingen head-space), der er indsendt til kemisk analyse hos A/S AnalyCen, Fredericia. Prøverne er i tidsrummet mellem udtagning til Red-Cap glas og ekstraktion ved A/S AnalyCen opbevaret på køl ved ca. 4°C.
<i>Dobbeltbestemmelse</i>	Der er udført dobbeltbestemmelse af hvert af 16 isoterm punkter ved tilsætning af MTBE fra to forskellige stamopløsninger fremstillet efter samme procedure.
<i>Analysemetode og detektionsgrænse</i>	Analyserne er udført efter akkrediteret metode KG.21 og er baseret på ekstraktion med toluen og analyse af ekstraktet på GC/MS-SIM. Detektionsgrænsen ved benyttelse af Red-Cap glas er ca. 0,5 µg/L med en relativ analyse-usikkerhed på 5 – 10%.
<i>Databehandling</i>	Analyseresultaterne er efterfølgende behandlet som beskrevet i bilag D.



# Bilag C: Bestemmelse af ligevægtstid

For at afklare den nødvendige ligevægtstid for Filtrasorb<sup>®</sup> 400 er der udført kinetikforsøg for adsorptionsprocessen ved tre forskellige koncentrationeniveauer.

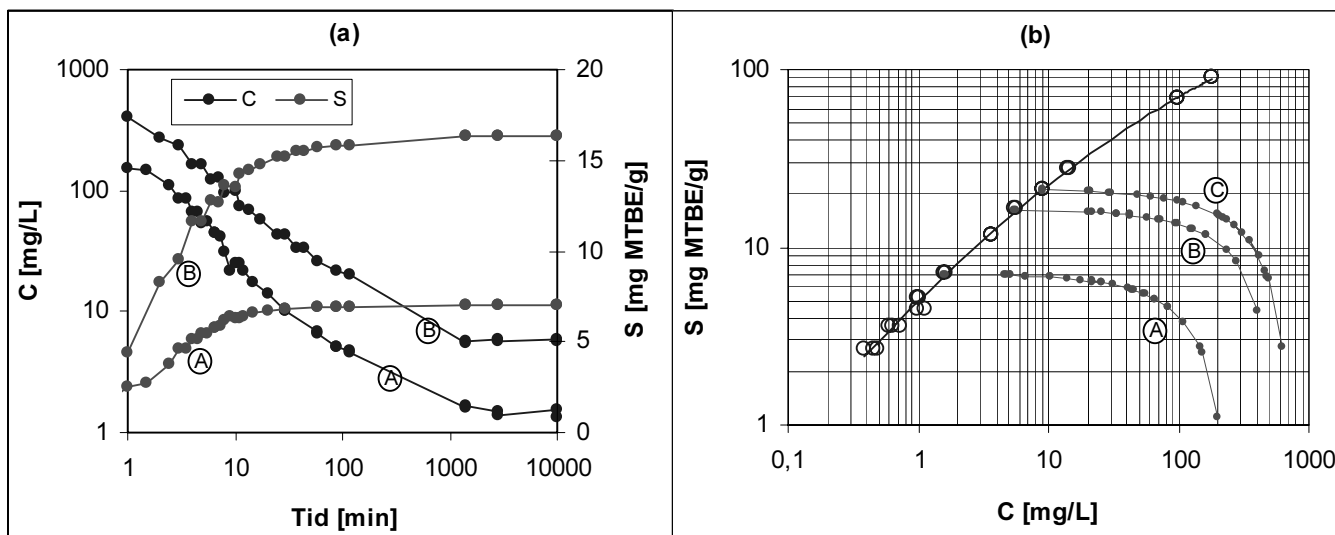
## Fremgangsmåde

Forsøgene er som udgangspunkt udført som beskrevet for referenceisotermen, jf. bilag B.2, og der er udført hyppige målinger af MTBE-koncentrationen op til 120 minutter, hvorefter MTBE-koncentrationen er målt efter hhv. 1 døgn, 2 døgn og 1 uge.

## Resultater

Resultaterne for kinetikforsøget fremgår af figur C.1. Figur C.1(a) viser væskefasekoncentrationen og sorptionskapaciteten som funktion af tiden; bemærk logaritmeakser for koncentration og tid. For overskuelighedens skyld er der i figur C.1(a) kun plottet data fra de to laveste koncentrationeniveauer.

Figur C.1(b) viser de samme data plottet i det traditionelle isotermplot, sammen med resultaterne for referenceisotermen. De røde kurver i figur C.1(b) angiver tidlige forløb af sammenhængen mellem væskefasekoncentrationen og den adsorberede mængde MTBE ved tre forskellige forhold mellem kul og den tilsatte masse af MTBE.



FIGUR C.1: KINETIKDATA FOR FORSKELLIGE TILSÆTNINGER AF MTBE (A) TIDLIGT FORLØB I VÆSKEFASEKONCENTRATION OG ADSORBERET MTBE, (B) OPTEGNET I ISOTERMPLOTTET SAMMEN MED REFERENCEISOTERMEN.

*Ligevægt efter 24 timer*

Som det fremgår af figur C.1(a) sker der, efter ca. 24 timers omrystning (1.440 min), ikke yderligere ændringer i væskefasekoncentrationen og den adsorberede mængde MTBE (udtrykt ved sorptionskapaciteten). Dette indikerer, at der under de givne forsøgsbetingelser opnås ligevægt mellem væskefasekoncentrationen og de aktive kul efter ca. 24 timers kontakttid.

*Davis og Powers (2000)*

Disse resultater stemmer overens med resultaterne opnået af (Davis og Powers, 2000), der ligeledes observerede opnåelse af ligevægt mellem adsorberet MTBE og væskekoncentrationen og efter 24 timers kontakttid for Filtrasorb<sup>®</sup> 400.

Alle isotermforsøg er efterfølgende udført ved 24 timers kontakttid mellem aktiv-kul og væskefase.

# Bilag D: Beregning af sorptionskapacitet

## Sorptionskapaciteten

Sorptionskapaciteten bestemmes ud fra differencen mellem den tilsatte masse af MTBE og massen af MTBE, der efter den ønskede kontaktid (ved ligevægt), samlet befinder sig i hhv. væske- og gasfasen af serumflasken samt den mængde sorptionsmateriale, der er tilsat hver serumflaske:

### Ligning D.1

$$S = \frac{M_{MTBE,tilsat} - M_{MTBE,V} - M_{MTBE,G}}{M_{sorp.mat.}} \quad (D.1)$$

hvor  $S$  [mg MTBE/g sorptionsmateriale] er sorptionskapaciteten,  $M_{MTBE,tilsat}$  [mg] er massen af MTBE, der er tilsat serumflasken ved forsøgets begyndelse,  $M_{MTBE,V}$  [mg] og  $M_{MTBE,G}$  [mg] er massen af MTBE der befinder sig i hhv. væske- og gasfasen ved ligevægt og  $M_{sorp.mat.}$  [g] er vægten af den tilsatte mængde sorptionsmateriale.

Den tilsatte masse af MTBE beregnes vha. ligning D.2:

### Ligning D.2

$$M_{MTBE,tilsat} = \frac{V_{MTBE,tilsat}}{\rho_{MTBE}} \quad (D.2)$$

hvor  $V_{MTBE,tilsat}$  [L] er det tilsatte volumen MTBE og  $\rho_{MTBE}$  [mg/L] er MTBE's massefylde (= 740 mg/L).

Den masse af MTBE, der efter opnåelse af ligevægt befinder sig i væskefasen beregnes vha ligning D.3:

### Ligning D.3

$$M_{MTBE,V} = V_V \cdot C_V \quad (D.3)$$

hvor  $V_V$  [L] er væskevolumenet i serumflasken og  $C_V$  [mg/L] er MTBE-koncentrationen i væskefasen ved ligevægt.

$C_V$  findes, efter den ønskede kontaktid, ved at udtage en head-space prøve fra gasfasen af serumflasken til analyse på Gaschromatograf ved GC-FID. Det opnåede peak-areal er herefter omregnet til en væskefasekoncentration via en standardkurve. Der er fremstillet standardkurver dagligt.

Den masse af MTBE, der efter opnåelse af ligevægt befinder sig i gasfasen beregnes vha ligning D.4:

### Ligning D.4

$$M_{MTBE,G} = V_G \cdot C_G \quad (D.4)$$

hvor  $V_G$  [L] er væskevolumenet i serumflasken og  $C_G$  [mg/L] er MTBE-koncentrationen i væskefasen ved ligevægt.

$C_G$  findes ved en omregning fra den ovenfor fundne væskefasekoncentration vha. Henry's Lov. Ligning D.5 angiver den resulterende ligning til beregning af  $M_{MTBE,G}$  :

$$\text{Ligning D.5} \quad M_{MTBE,G} = V_G \cdot K_H \cdot C_V \quad (\text{D.5})$$

hvor  $K_H$  [-] er den dimensionsløse Henry's konstant for MTBE (= 0,02).

Den resulterende ligning C.6 til beregning af sorptionskapaciteten efter opnåelse af ligevægt ved en given ligevægtskoncentration i væskefasen fås ved at indsætte ligning D.2, D.3 og D.5 i ligning D.1:

$$\text{Ligning D.6} \quad S = \frac{V_{MTBE,tilsat} / \rho_{MTBE} - C_V (V_V + V_G \cdot K_H)}{M_{sorp.mat.}} \quad (\text{D.6})$$

*Sorptionsisoterm* Resultaterne for hver serumflaske vil, efter ovenstående fremgangsmåde, give et punkt på en sorptionsisoterm. Forskellige punkter på sorptionsisotermen opnås ved, at opstille en række serumflasker med forskellige forhold mellem afmålt mængde sorptionsmateriale og tilsat mængde MTBE. Dette kan i praksis opnås på to forskellige måder; enten ved at benytte samme MTBE-tilsætning og forskellige mængder sorptionsmateriale eller samme mængde sorptionsmateriale med forskellig MTBE-tilsætning.

*Massebalance* Bestemmelsen af sorptionskapaciteten efter fremgangsmåden beskrevet ovenfor bygger på opstilling af en massebalance, hvor det antages, at den MTBE der, ved ligevægt, ikke befinder sig i væske- eller gasfasen er sorberet. Et eventuelt tab af MTBE fra serumflasken til omgivelserne vil i givet fald blive tolket som en fejlagtig høj sorptionskapacitet og give indtryk af, at produktet er mere effektivt end det i virkeligheden er.

*Blindtest* Det er således vigtigt at sikre sig, at der ikke sker et tab af MTBE fra serumflaskerne til omgivelserne f.eks. ved udslip gennem utætte propper eller diffusion gennem flaske- eller propmaterialet, hvorfor der er udført parallelle blindtest, med tilsætning af MTBE, men ingen sorptionsmateriale, til dokumentation af, at sådanne systematiske massetab ikke forekommer.

*Dobbeltbestemmelse* Kontrollen af, at der ikke forekommer enkeltstående tilfælde af tab fra serumflasker, eksempelvis gennem en ikke-tætssluttende prop, sker ved dobbeltbestemmelse i forbindelse med hvert forsøg. Ved konstatering af en unormalt høj sorptionskapacitet ses der bort fra resultaterne fra den berørte serumflaske.

# Bilag E: Detailresultater fra kolonneforsøg

I det følgende er alle detailbetingelser omkring kolonneforsøgene gengivet.

## E.1 KOLONNEPAKNING

TABEL E.1: KOLONNEOPSTILLINGERNES FAKTISKE SPECIFIKATIONER.

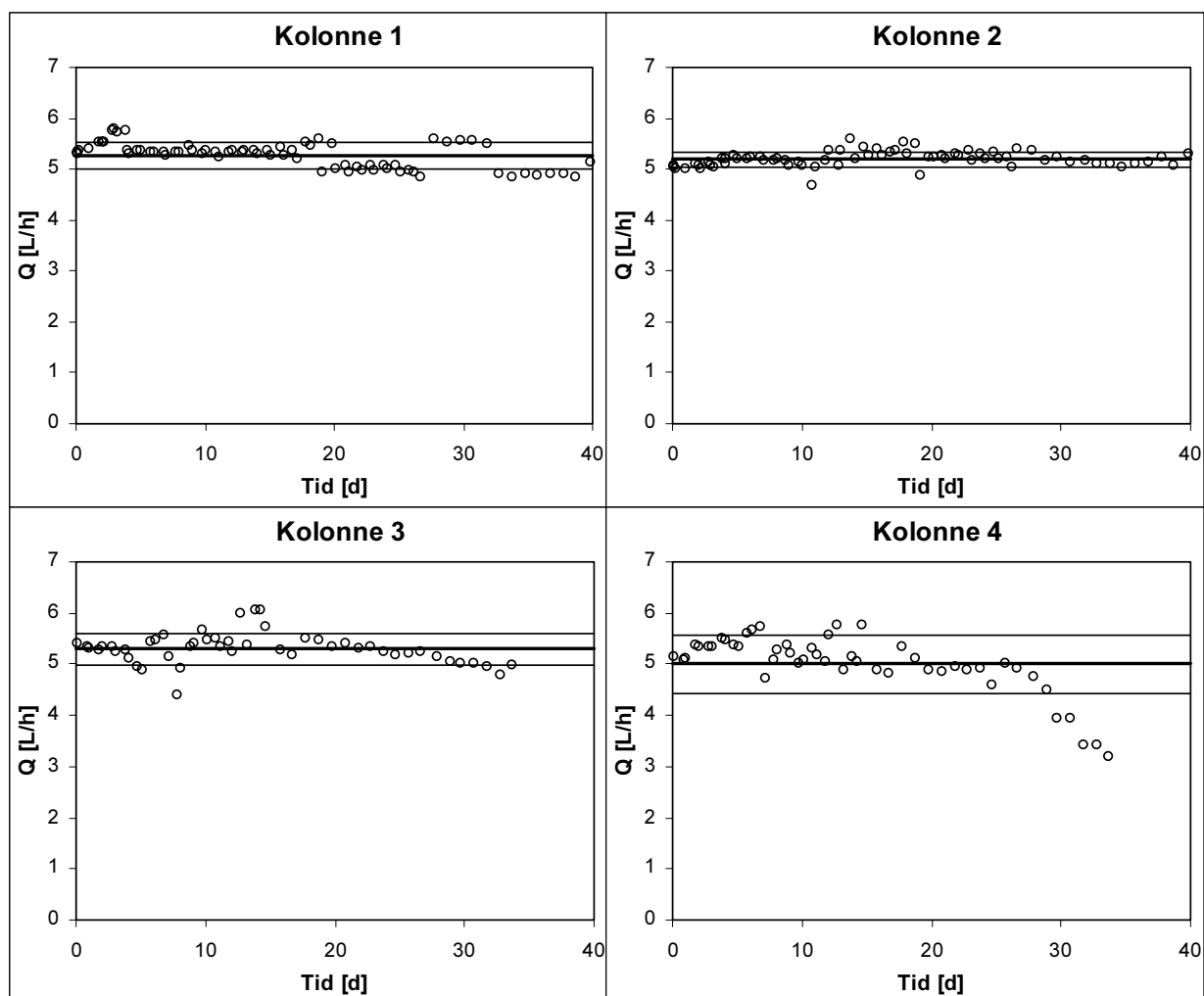
Forsøgsparameter	Symbol	Enhed	Kolonne					
			1a	1b	2a	2b	3	4
Kolonnevolumen	V	[cm <sup>3</sup> ]	2468	2340	2383	2361	2297	2319
Kolonediameter	D	[cm]	7,36	7,36	7,36	7,36	7,36	7,36
Kolonnehøjde	H	[cm]	58,0	55,0	56,0	55,5	54,0	54,5
Højde/Diameter-forhold	H/D	[-]	7,9	7,5	7,6	7,5	7,3	7,4
Indløbsflow	Q	[L/h]	5,27	5,27	5,19	5,19	5,30	5,00
Hydraulisk opholdstid	EBCT	[min]	28	27	28	27	26	28
Pakningsgrad	$\rho_b$	[g/L]	436	460	452	456	469	464
Masse af aktiv-kul	M	[g]	1076	1076	1076	1076	1076	1076
Bulk porehulrum	$\theta_b$	[cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	0,53	0,50	0,51	0,50	0,49	0,50
Filterhastighed	v	[m/h]	1,24	1,24	1,22	1,22	1,25	1,18
Indløbskoncentration, MTBE	$C_{o,MTBE}$	[mg/L]	9,0	9,0	10,4	10,4	10,6	11,2
Indløbskoncentration, benzen	$C_{o,Benzen}$	[mg/L]	-	-	-	-	3,8	3,8

Flow og Indløbskoncentrationer behandles i yderligere detaljer i hhv. bilag E.2 og E.3.

## E.2 KOLONNEFLOW

Målt kolonneflow som funktion af tid efter forsøgets igangsættelse fremgår af figur E.1.

FIGUR E.1: KOLONNEFLOW SOM FUNKTION AF TID EFTER FORSØGETS IGANGSÆTTELSE.



MIDDELFLOW OG MIDDEL  $\pm$  STANDARDAFVIGELSEN ER VIST.

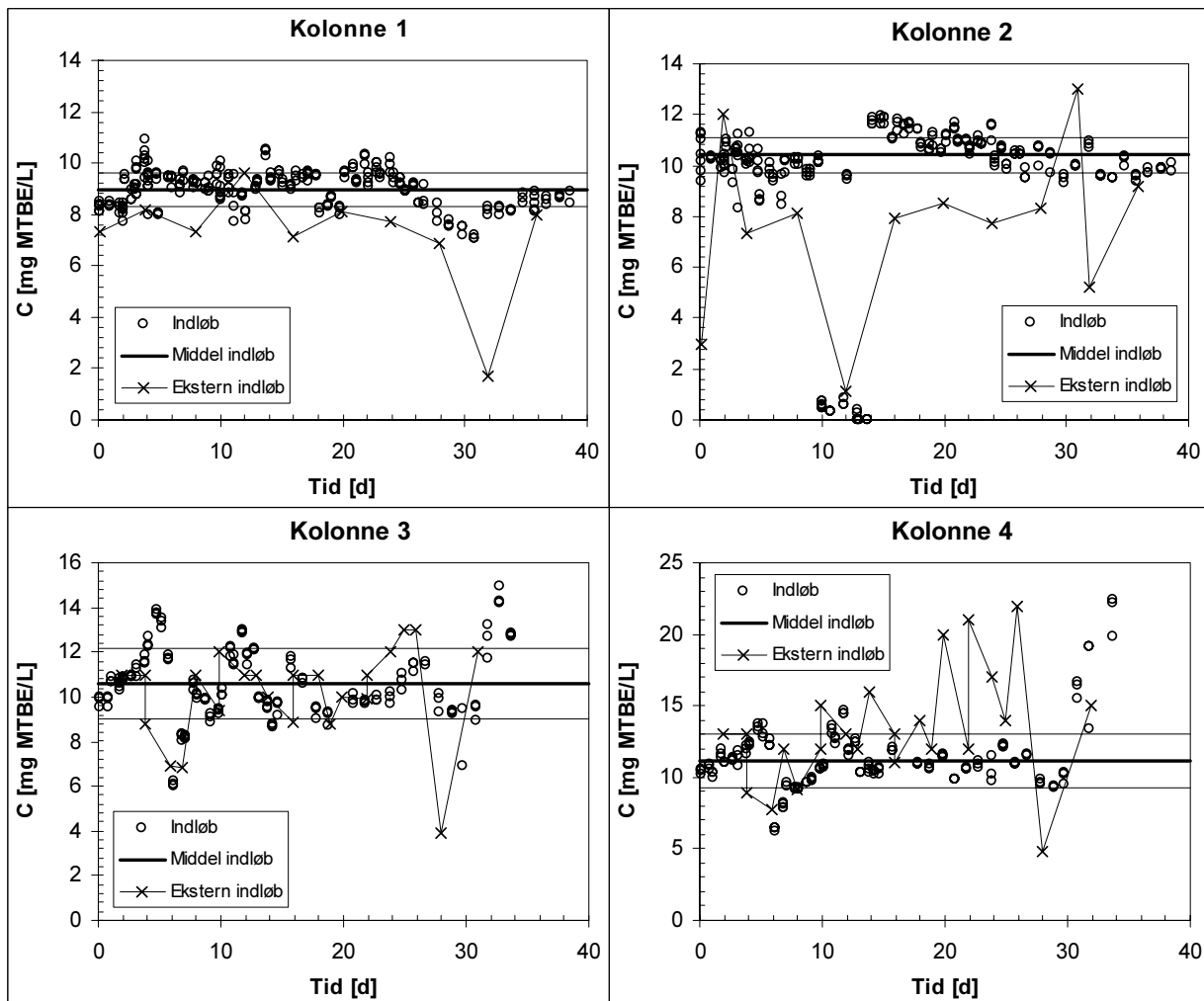
Middelflow og standardafvigelser fremgår af tabel E.2.

TABEL E.2: MIDDELFLOW OG STANDARDAFVIGELSE.

	[L/h]	Kolonne			
		1	2	3	4
Flow ( $Q$ )	[L/h]	5,27	5,19	5,30	5,00
Standardafvigelse	[L/h]	0,25	0,15	0,30	0,58

### E.3 INDLØBSKONCENTRATIONER

Målte MTBE-koncentrationer i indløbet som funktion af tid efter forsøgets igangsættelse fremgår af figur E.2. Såvel interne som eksterne målinger er angivet i figuren.



FIGUR E.2: INDLØBSKONCENTRATION AF MTBE SOM FUNKTION AF TID EFTER FORSØGETS IGANGSÆTTELSE. MIDDLEKONCENTRATION OG MIDDLE ± STANDARDAFVIGELSEN ER VIST FOR DE INTERNE MÅLINGER.

Middel af MTBE-indløbskoncentrationen og standardafvigelser fremgår af tabel E.3. Ved beregning af middelkoncentration og standardafvigelser for Kolonne 2 er der kun medtaget værdier større end 1 mg/L, da det kun er disse værdier der bidrager til massebelastningen af kolonnen.

TABEL E.3: MIDDLEKONCENTRATIONER OG STANDARDAFVIGELSE.

		Kolonne			
		1	2	3	4
Middel $C_{o,MTBE}$	[mg MTBE/L]	9,0	10,4	10,6	11,2
Standardafvigelse	[mg MTBE/L]	0,7	0,7	1,6	1,9

Produktet af flow og koncentration giver den specifikke massebelastning af kolonnerne [mg MTBE/h]. Den specifikke massebelastning for kolonnerne er gengivet i tabel E.4 sammen med beregnede standardafvigelser.

TABEL E.4: MIDDELVÆRDI OG STANDARDAFVIGELSE FOR DEN SPECIFIKKE MASSEBELASTNING.

	Kolonne			
	1	2	3	4
Specifik massebelastning [mg/h]	47,2	54,1	55,9	56,7
Standardafvigelse [mg/h]	4,0	4,4	7,7	9,0



## Bilag F: Eksempel på beregning af enhedspris

*Driftstid 3 år;  
flow 5 m<sup>3</sup>/h;  
indløbskonc. 1 mg/L*

I det følgende er givet et eksempel på beregning af enhedsprisen for on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand ved en driftstid på 3 år, et indløbsflow på 5 m<sup>3</sup>/h og en indløbskoncentration på 1 mg MTBE/L.

*Sorptionskapacitet*

Sorptionskapaciteten (S) for granulerede kul i Aalborg hanevand ved 10°C og en indløbskoncentration på 1 mg MTBE/L er 5,0 mg MTBE/g kul, jf. tabel 3.4 i afsnit 3.2.2. Der regnes med en reduktion i sorptionskapaciteten under dynamiske forhold på 20%, svarende til den reduktion, der er observeret i de udførte kolonneforsøg kun med MTBE i indløbsvandet, jf. tabel 4.4 i afsnit 4.3.1. Den resulterende sorptionskapacitet under dynamiske forhold for granuleret kul i Aalborg hanevand ved 10°C bliver således 4,0 mg MTBE/g kul.

*Samlet vandmængde*

Den samlede vandmængde, der behandles over driftsperioden på 3 år, ved et gennemsnitligt indløbsflow på 5 m<sup>3</sup>/h bliver 131.400 m<sup>3</sup>.

*Anlægsomkostninger*

Anlægsprisen for to adsorbere af typen B i serie (eks. kul) svarer til 250.000 kr., jf. tabel 5.1 i afsnit 5.1.2, der fordelt over 131.400 m<sup>3</sup> rensede vand svarer til ca. 1,90 kr./m<sup>3</sup>.

*Kulforbrug*

Ved en indløbskoncentration (C<sub>0</sub>) på 1 mg MTBE/L kan det specifikke kulforbrug (kg kul/m<sup>3</sup> rensede vand) beregnes via ligning 4.4 til:

*Ligning 4.4*

$$\text{Forbrug} = \frac{C_0}{S} = \frac{1}{4} = 0,25 \text{ kg kul} / \text{m}^3 \quad (4.4)$$

*Kulomkostninger*

Med et aktuelt kulforbrug på 0,25 kg kul/m<sup>3</sup> skal der med en samlet vandmængde på 131.400 m<sup>3</sup> i anlæggets driftstid bruges 32.850 kg kul i anlæggets driftstid. Et anlæg af typen B har 900 kg kul pr. kuls kifte, svarende til, at der skal benyttes ca. 36,5 kuls kifter i anlæggets driftstid (eller ca. 12,2 kuls kifter pr. år). De 36,5 kuls kifter rundes op til 37 i anlæggets driftstid. Prisen pr. kuls kifte er ca. 25.000 kr., jf. tabel 5.1 i afsnit 5.1.2, svarende til en totaludgift til kul på 925.000 kr., der fordeles over 131.400 m<sup>3</sup> rensede vand. Kulomkostningernes bidrag til enhedsprisen bliver således ca. 7,04 kr./m<sup>3</sup>.

*Andre driftsomkostninger*

Andre driftsomkostninger (tilsyn, monitorering, vedligeholdelse m.v.) er antaget at andrage 15% af kulomkostningerne, jf. afsnit 5.1.3. Disse løbende omkostninger andrager således ca. 1,06 kr./m<sup>3</sup>.

Den samlede enhedspris, ved rensning af MTBE-forurenede grundvand med granulerede kul i Aalborg hanevand ved 10°C udgør således i alt 10,0 kr./m<sup>3</sup>, hvoraf ca. 19% er anlægsomkostninger, 70% af kulomkostninger (incl. bortskaffelse) og 10% andre løbende driftsomkostninger.