



Fjernelse af mikroforureninger med ozon, GAC og vakuum-UV på renseanlæg Udvikling og test på storskala pilotanlæg MUDP-projekt

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Ulf Nielsen, Ultraaqua A/S;

Morten Møller Klausen, Ultraaqua A/S

ISBN: 978-87-7038-719-4

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram

Projektet, som er beskrevet i denne rapport, er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet, der støtter udvikling, test og demonstration af miljøteknologi.

MUDP investerer i udvikling af fremtidens miljøteknologi til gavn for klima og miljø i Danmark og globalt, samtidig med at dansk vækst og beskæftigelse styrkes. Programmet understøtter dels den bredere miljødagsorden, herunder rent vand, ren luft og sikker kemi, men understøtter også regeringens målsætninger inden for klima, biodiversitet og cirkulær økonomi.

Det er MUDP's bestyrelse, som beslutter, hvilke projekter der skal modtage tilskud. Bestyrelsen betjenes af MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen.

MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5, 5000 Odense| Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: ecoinnovation@mst.dk
[MUDP's hjemmeside](#)

Denne slutrapport er godkendt af MUDP, men det er alene rapportens forfatter/projektlederen, som er ansvarlige for indholdet. Rapporten må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Forord	5
2.	Sammenfatning	6
3.	Summary	8
4.	Indledning	10
5.	Introduktion	12
5.1	Slagelse Renseanlæg	12
6.	Slagelse Renseanlæg – Karakterisering af udløb	14
6.1	Almindelige parametre og flow	14
6.2	Mikroforureninger	16
7.	Indledende laboratorieforsøg	18
7.1	Laboratorie-setup	18
7.2	Laboratorieforsøg med ozonering samt ozonering + H ₂ O ₂	18
7.3	Resultater fra indledende laboratorieforsøg	19
7.4	Resultater fra laboratorieforsøg med ozonering samt ozonering + H ₂ O ₂	19
7.5	Resultater fra laboratorieforsøg med V-UV og V-UV + persulfat	21
8.	Pilotanlægget	23
8.1	Layout, processer og prøvetagningspunkter	23
8.2	Flow og bed volumes for GAC-filter	28
9.	Fjernelse af mikroforureninger med pilotanlæg	29
9.1	Resultater fra høj dosering med ozon	29
9.2	Resultater fra mellem dosering med ozon	31
9.3	Resultater fra lav dosering med ozon	33
9.4	Resultater uden dosering med ozon	35
10.	Modellering af fjernelse af mikroforureninger med ozon	37
10.1	Ozon model koncept	37
10.2	Opbygning og kalibrering af grundmodel	37
10.3	Beskrivelse af nedbrydning af mikroforureninger	39
10.4	Beskrivelse af bromat dannelse	41
11.	Omkostninger og energiforbrug til pilotanlæg	42
11.1	Investeringer og tidsforbrug	42
11.2	GAC-filter driftsomkostninger og energiforbrug	42
11.3	Ozoneringstrinnets driftsomkostninger og energiforbrug	43
11.4	Vakuum-UV(VUV)'s driftsomkostninger og energiforbrug	43
12.	Referencer	44

1. Forord

Denne rapport udgør rapporteringen af MUDP-projektet "Storskala-udvikling af ozon/AOP til fjernelse af lægemidler og andre miljøfremmede stoffer på renseanlæg" med akronymet "OxiTreat". Projektet er støttet af Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet.

Projektet blev igangsat i januar 2021 og afsluttet i maj 2023.

Projektets deltagere var Envafors A/S (tidligere SK Forsyning) og Ultraaqua A/S.

Projektets arbejdsgruppe har bestået af:

- Jan Jørgensen, Envafors A/S
- Lillian Wismann, Envafors A/S
- Erik Frandsen, CesTek A/S
- Steen Bitsch, Ultraaqua A/S
- Morten Møller Klausen, Ultraaqua A/S
- Ulf Nielsen, Ultraaqua A/S (Projektleder)

Stor tak til Lillian Wismann, Envafors for daglig drift af pilotanlægget.

Rapporten er udarbejdet af Ulf Nielsen og Morten Møller Klausen begge fra Ultraaqua A/S.

2. Sammenfatning

Slagelse Renseanlæg (Envafor A/S) planlægger at udvide anlægget med et fjerde rensetrin til fjernelse af mikroforureninger. Slagelse Renseanlæg udleder til et følsomt vandområde (Tude å) og målinger har vist overskridelser af miljøeffektkoncentrationer i åen for flere lægemiddelstoffer.

Slagelse Renseanlæg etablerede og drev i 2019-2022 et storskala pilotanlæg (30 m³/t) med efterpolering af udløbet fra renseanlægget med aktivt kul (GAC) og traditionel UV. Disse aktiviteter var en del af EU projektet "Less is More" ¹/1/.

Resultaterne viste, at rensningen i de første 3-6 måneder var meget effektiv, men at man derefter ikke kunne opretholde en stabil fjernelse af lægemidler og andre miljøfremmede stoffer. Fjernelsen af indikatorstofferne fra forslag til Byspildevandsdirektivets stoffer faldt til under 80%¹. Der var derfor behov for, enten at udskifte kullet, eller at udvide pilotanlægget med en yderligere behandling af spildevandet før og/eller efter kulfilteret for at opnå en stabil fjernelse af mikroforureninger.

Nærværende projekts idé har derfor været at udvikle innovative metoder – som i kombination med brugt aktivt kul – kan behandle spildevandet kost- og energieffektivt. Aktivt kul er en effektiv, men også omkostnings- og energitung metode, hvis man skal skifte kul ofte.

Derfor var projektets formål: At udvikle og afprøve metoder, som kan supplere og udvide kullets rens effektivitet og samtidigt forlænge kullet levetid og dermed opnå omkostnings- og energibesparelser.

Det eksisterende pilotanlæg med brugt aktivt kul (GAC) og traditionel UV behandling blev i februar 2022 udvidet med ozonering før GAC og vakuum-UV (VUV) efter GAC. På dette tidspunkt havde GAC-filteret behandlet 406.000 m³ vand svarende til 23.900 beholdervolumener (BV). Og det brugte GAC-filter fjernede nu 45-50% af forslag til EU Byspildevandsdirektivets indikatorstoffer.

Resultater

Tests med pilotanlægget blev gennemført med høj, mellem og lav dosis ozon. De gennemførte tests med høj dosis af ozon viste, at man kunne opnå en 98% fjernelse af direktivforslagets stoffer alene med brug af ozon. Ulempen med høj dosering af ozon var dog at man samtidig fik dannet sundheds- og miljøskadeligt bromat under, men tæt på miljøeffektgrænsen på 110 µg.

Mellem- og lav-dosering af ozon kombineret med det brugte GAC-filter viste stabil høj fjernelse af direktivforslagets stoffer på 95-97% for mellem-dosis ozon og 87-96% fjernelse for lav-dosis. Og her kunne man kun måle svag dannelse af bromat med mellem-dosis ozon og ingen bromat-dannelse ved lav-dosis ozon.

¹ Det fjerde trins procentvise fjernelsesgrad alene er i dette projekt anvendt til at vurdere renseteknologiernes performance – altså fra udløb af renseanlægget til udløb efter det fjerde trin. I forslaget til Byspildevandsdirektiv gælder kravet om 80% fjernelse af indikatorstofferne fra indløb af det konventionelle renseanlæg til udløb fra det fjerde trin. Dermed er Byspildevandsdirektivets krav mindre restriktivt end den procentvise fjernelser over 80%, som er beskrevet i dette projekt.

VUV-pilotreaktoren blev installeret på en delstrøm (4 m³/t) efter GAC-filteret. Ved VUV- vand-behandling sker en UV-bestråling af vandet med en bestemt kort bølglængde (185 nm). Be-strålingen af vandet medfører, at der bl.a. ud fra vandmolekylerne selv dannes frie reaktive ra-dikaler. Disse radikaler kan via avancerede oxidationsprocesser (AOP) nedbryde mikroforure-ningerne.

Test's med VUV-reaktoren viste, at VUV alene efter GAC-filteret med brugt GAC, som på dette tidspunkt fjernede omkring 50% af direktivforslagets stoffer, kunne forbedre fjernelses-graden til ca. 92% af forslagens stoffer. Der blev ikke dannet bromat ved VUV-behandlingen. Kombination af alle tre teknologier, med lavdosis ozon, brugt GAC-filter samt VUV-behandling, resulterede i meget høje fjernelsesgrader på 98,7% - 99,5% af direktivforslagets stoffer.

Det kan altså konkluderes at både ozonbehandling før GAC, og vakuum-UV efter GAC, kan løse udfordringen med at håndtere gennembrud af mikroforureninger i det brugte GAC-filter og holde fjernelsesgraden i det fjerde trin stabilt over 80% (fra udløb af renseanlæg til udledning fra 4. rensetrin) for direktivforslagets stoffer.

Energiforbrug og driftsomkostninger

Det brugte GAC-filter (23.900-37.000 BV) havde i testperioden, pga. den store mængde vand filteret havde behandlet, en særdeles god energiprofil. Energiforbruget svarede til et forbrug på mellem 0,05 og 0,07 kWh pr. m³ behandlet vand. Ved kombination med mellem- eller lav-dosis ozon kunne man opnå en stabil høj fjernelse på 87-97% af direktivforslagets stoffer. Energi-forbruget til mellem- og lavdosering af ozon lå på 0,3-0,45 kWh/m³ inklusiv on-site iltproduktion og estimeret ca. 0,2-0,3 kWh/m³, hvis man havde valgt ikke at have iltproduktionen på stedet, men havde fået iltten bragt til tank med flydende ilt.

Samlet set giver det et energiforbrug på 0,35-0,5 kWh/m³, eller 0,25-0,37 kWh/m³ ved iltforsy-ning eksternt, for brug af kombinationen af lavdosis ozon og brugt aktivt kul. Dvs. at resulta-terne viser, at en energieffektiv og stabil fjernelse af direktivforslagets stoffer (87-97%) kan op-nås ved kombination af lavdosis ozon og brugt aktivt kul.

Beregningerne af driftsomkostninger for kombinationen af lavdosis ozon og brugt aktivt kul vi-ser at driftsomkostningen for vandbehandling med det brugte aktive kul udgjorde mellem 0,24 – 0,37 kr/m³ i testperioden. Driftsomkostninger til energiforbruget ved mellem- og lavdosis ozon udgjorde ca. 0,3 til 0,45 kr/m³ og 0,2-0,3 kr/m³, hvis iltproduktionen ikke lægges on-site (ved pris på 1 kr pr kWh). Hertil kommer ca. 0,3 kr/m³ til timeforbrug til drift af pilotanlægget. Dvs. at de samlede driftsomkostninger for pilotanlægget ved kombinationen af lavdosis ozon og brugt aktivt kul udgjorde 0,5-0,8 kr/m³.

Projektresultaterne viste at brug af VUV, i kombination med brugt aktivt kul, resulterede i en effektiv fjernelse på ca. 92% af forslagens stoffer, men samtidigt resulterede i et relativt højt energiforbrug på 1,5 kWh/m³. Energiforbruget er den centrale driftsomkostning for VUV-be-handlingen. Ultraaqua A/S arbejder pt. på at reducere energiforbruget via yderligere hydraulisk optimering af reaktoren.

Modellering af fjernelse af mikroforureninger og dannelse af bromat ved ozonering

I forbindelse med projektet har Ultraaqua opbygget en matematisk model for ozons reaktions-kemi til forudsigelse af nedbrydningen af mikroforureninger, samt forudsigelse af risikoen for dannelse af oxidations-biproduktet bromat. Resultaterne viste at der kunne opnås en god overensstemmelse mellem de målte og modellerede koncentrationer af de 32 miljøfremmede stoffer efter ozonbehandling. Modellen kan således anvendes generelt til forudsige nedbryd-ningen af specifikke stoffer som beslutningsgrundlag for etablering af ozon-behandling på ren-seanlæg. Modellen viste også en god forudsigelse af bromatdannelsen efter ozonering ved forskellige doser.

3. Summary

Slagelse Treatment Plant (Envafor A/S) plans to expand the facility with a fourth treatment stage for the removal of micro-pollutants. The Slagelse Treatment Plant discharges into a sensitive water area (Tude Stream), and measurements have shown exceedances of environmental effect concentrations in the stream for several pharmaceutical substances.

From 2019 to 2022, the Slagelse Treatment Plant established and operated a large-scale pilot plant (30 m³/h) for post-treatment of the effluent from the treatment plant with activated carbon (GAC) and traditional UV. These activities were part of the EU project "Less is More".

The results showed that the treatment was very effective in the first 3-6 months, but thereafter, a stable removal of pharmaceuticals and other pollutants could not be maintained. The removal of indicator substances from the proposed Urban Wastewater Directive fell below 80%². Therefore, there was a need either to replace the carbon or to expand the pilot plant with additional wastewater treatment before and/or after the carbon filter to achieve stable removal of micropollutants.

The idea of the present project was thus to develop innovative methods - which, in combination with used activated carbon - could treat wastewater cost-effectively and energy-efficiently. Activated carbon is an effective but also costly and energy-intensive method, especially if the carbon needs frequent replacement.

Therefore, the project's objective was to develop and test methods that could supplement and enhance the carbon's treatment efficiency while also extending its lifespan, thus achieving cost and energy savings.

In February 2022, the existing pilot plant with used activated carbon (GAC) and traditional UV treatment was expanded with ozonation before GAC and vacuum-UV (VUV) after GAC. At this point, the GAC filter had treated 406,000 m³ of water, equivalent to 23,900 container volumes (BV). The used GAC filter now removed 45-50% of the proposed EU Urban Wastewater Directive indicator substances.

Results

Tests with the pilot plant were conducted with high, medium, and low doses of ozone. The tests with a high dose of ozone showed that a 98% removal of the proposed directive substances could be achieved solely with ozone. However, the drawback of high ozone dosing was the formation of potentially harmful bromate, nearing the environmental effect limit of 110 µg.

Medium and low doses of ozone combined with the used GAC filter showed stable high removal of the proposed directive substances at 95-97% for medium-dose ozone and 87-96% removal for low-dose ozone. With medium-dose ozone, there was only a slight formation of bromate, and no bromate formation was observed with low-dose ozone.

² The percentage removal efficiency of the fourth stage alone is used in this project to assess the performance of the treatment technologies - that is, from the outlet of the treatment plant to the outlet after the fourth stage. In the proposed Urban Wastewater Directive, the requirement is for an 80% removal of indicator substances from the inlet of the conventional treatment plant to the outlet after the fourth stage. Thus, the requirements of the Urban Wastewater Directive are less restrictive than the percentage removal over 80% described in this project.

The VUV pilot reactor was installed on a partial stream (4 m³/h) after the GAC filter. UV irradiation of the water with a specific short wavelength (185 nm) occurs during VUV water treatment. This irradiation leads to the formation of free reactive radicals from the water molecules themselves, which can degrade the micro-pollutants via advanced oxidation processes (AOP).

Tests with the VUV reactor showed that VUV alone after the GAC filter with used GAC, which at this point removed around 50% of the proposed directive substances, could improve the removal rate to approximately 92% of the proposed substances. No bromate was formed during VUV treatment. The combination of all three technologies, with low-dose ozone, used GAC filter, and VUV treatment, resulted in very high removal rates of 98.7% - 99.5% of the proposed directive substances.

It can thus be concluded that both ozone treatment before GAC and vacuum-UV after GAC can address the challenge of handling breakthroughs of micro-pollutants in the used GAC filter and maintain the removal rate in the fourth stage above 80% (from the treatment plant outlet to discharge from the 4th treatment stage) for the proposed directive substances.

Energy consumption and operating costs

The used GAC filter (23,900-37,000 BV) had a particularly good energy profile during the test period due to the large amount of water the filter treated. Energy consumption ranged from 0.05 to 0.07 kWh per m³ of treated water. When combined with medium- or low-dose ozone, a stable high removal of 87-97% of the proposed directive substances could be achieved. Energy consumption for medium- and low-dose ozone ranged from 0.3 to 0.45 kWh/m³ including onsite oxygen production and an estimated 0.2-0.3 kWh/m³ if oxygen production was not on-site (assuming a price of 1 kr per kWh). This results in a total energy consumption of 0.35-0.5 kWh/m³ or 0.25-0.37 kWh/m³ with external oxygen supply for the combination of low-dose ozone and used activated carbon. Thus, the results show that energy-efficient and stable removal of the proposed directive substances (87-97%) can be achieved by combining low-dose ozone and used activated carbon.

Calculations of operating costs for the combination of low-dose ozone and used activated carbon show that operating costs for water treatment with used activated carbon ranged from 0.24 – 0.37 kr/m³ during the test period. Operating costs for energy consumption with medium- and low-dose ozone ranged from 0.3 to 0.45 kr/m³ and 0.2-0.3 kr/m³, respectively, if oxygen production is not onsite. Additionally, there were operating costs of approximately 0.3 kr/m³ for hourly operation of the pilot plant. Thus, the total operating costs for the pilot plant with the combination of low-dose ozone and used activated carbon amounted to 0.5-0.8 kr/m³.

Project results showed that the use of VUV, in combination with used activated carbon, resulted in effective removal of approximately 92% of the proposed substances but also resulted in relatively high energy consumption of 1.5 kWh/m³. Energy consumption is the central operating cost for VUV treatment. Ultraaqua A/S is currently working on reducing energy consumption through further hydraulic optimization of the reactor.

Modeling of micro-pollutant removal and bromate formation during ozonation

In connection with the project, Ultraaqua has developed a mathematical model for ozone reaction chemistry to predict the degradation of micro-pollutants and the risk of bromate formation. The results showed good agreement between the measured and modeled concentrations of the 32 environmental substances after ozone treatment. The model can thus be used generally to predict the degradation of specific substances as a basis for establishing ozone treatment at treatment plants. The model also provided a good prediction of bromate formation after ozonation at different doses.

4. Indledning

Offentlige renseanlæg står overfor et stigende pres for at udvide deres renseeffektivitet til at omfatte lægemidler og andre mikroforureninger samt antibiotikaresistente bakterier.

Slagelse Renseanlæg udleder til et følsomt vandløb (Tude å). Vandløbet anvendes rekreativt til fiskeri og badning. Der er et stort politisk ønske om opnå en høj vandkvalitet uden risici for miljø eller mennesker. Derfor har Envafor's bestyrelse besluttet at etablere fuldskala efterpole-ring af det konventionelt rensede vand på Slagelse Renseanlæg. Nærværende projekt skal bi-drag til at afklare, hvilke teknologier som efterfølgende kan implementeres på den samlede spildevandsstrøm på Slagelse Renseanlæg.

Slagelse Renseanlæg har allerede igangsat undersøgelsesarbejdet ved i primo 2019 at etab- lere et storskala pilotanlæg baseret på et enkelt/simpelt processteg, som bestod af forfiltrering i tromlefilter (10 µm) efterfulgt af aktivt kul (granulært aktivt kul: GAC) og konventionel UV-be- handling. Etableringen af det eksisterende pilotanlæg var medfinansieret af EU Interreg South Baltic-programmet via projektet "Less is More" /1/. Pilotanlægget havde en kapacitet til at rense omkring 10% af den samlede spildevandsstrøm.

Resultaterne viste, at rensningen i de første 3-6 måneder var meget effektiv, men at man der- efter ikke kunne opretholde en stabil fjernelse af lægemidler og andre mikroforureninger. En række kritiske stoffer (fx diclofenac og venlafaxin) brød nu igennem kulfilteret. Der var derfor behov for, enten at udskifte kullet, eller at udvide pilotanlægget med en yderligere behandling af spildevandet før og/eller efter kulfilteret for at opnå en stabil fjernelse af lægemidler og MF- stoffer.

Nærværende projekts idé er at udvikle innovative metoder – som i kombination med brugt ak- tivt kul – kan behandle spildevandet kost- og energieffektivt, stabilt og robust. Aktivt kul er en effektiv, men også omkostnings- og energitung metode, hvis man skal skifte kul ofte.

Derfor var projektets formål:

at udvikle innovative metoder, som kan supplere og udvide kullets renseeffek- tivitet og samtidigt forlænge kullets levetid og dermed opnå omkostnings- og energibesparelser.

Oxidationsmetoder med avanceret oxidationsprocesser (AOP) er et lovende innovativt udvik- lingsområde, der har stort potentiale til udvikling af miljøvenlige rensemetoder, som ikke ska- ber restprodukter (dvs. ingen koncenterter eller filtermaterialer, der skal bortskaffes).

Projektet blev gennemført ved at udvide det eksisterende storskala pilotanlæg med en ny pilot- container med ozonering samt supplement af det konventionelle UV-anlæg med en vakuum UV-reaktor. Dermed konstrueredes pilotanlægget således, at der både kunne udvikles og te- stes oxidationsmetoder, der er placeret **før** aktivt kul og placeret **efter** aktivt kul. Herudfra kan det vurderes, hvor i processtøget, og med hvilke metoder, der kan opnås den højeste og mest stabile renseeffektivitet.

Indledningsvist blev der udført en gennemførlighedsundersøgelse i laboratoriet, som skulle af- klare, hvilke doser, og kombinationer af doser, af ozon og vakuum-UV, som er relevante for den aktuelle vandmatrice. Herefter gennemførtes et målrettet udviklingsforløb, som skulle identificere de mest kosteffektive oxidationsmetoder, der kan fjerne de kritiske lægemidler og

andre mikroforureninger. Den eksisterende traditionelle UV blev suppleret med en vakuum-UV.

5. Introduktion

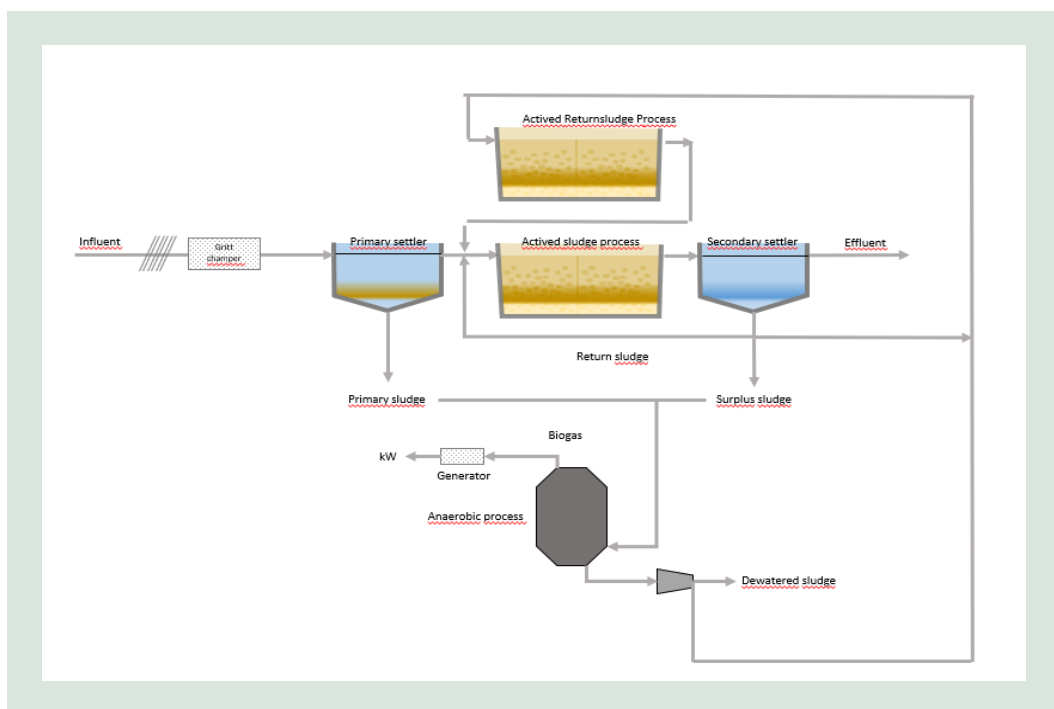
5.1 Slagelse Renseanlæg

Slagelse Renseanlæg er ejet og drevet af Envafors A/S (tidligere SK Forsyning). Slagelse Renseanlæg behandler alt spildevand fra Slagelse by som har 32.000 indbyggere. Slagelse Renseanlæg er et konventionelt renselanlæg med aktivt slam og kvælstof og fosfor fjernelse. Designkapaciteten er 125.000 PE, og den daglige belastning er ca. 60.000 PE. Det totale flow pr. år er typisk 4.000.000 m³. Den hydrauliske kapacitet er 5.500 m³/t, heraf kan dog kun behandles 2.700 m³/t i den biologiske del af anlægget.

Et procesdiagram med overblik over renselanlægget fremgår af FIGUR 5-1 og et luftfoto fremgår af FIGUR 5-2. Den gennemsnitlige slamalder er 13 dage, og den hydrauliske opholdstid i det biologiske procestrin er omkring 49 timer. Rejektvandet fra slamafvandingen bliver behandlet i et ekstra biologisk trin kaldet: Aktiv Returslam Proces (ARP). ARP'en indeholder koncentreret aktivt slam og opholdstiden er her omkring 30 dage.

Slagelse Renseanlæg fjerner uden efterpolering COD med 97%, BI5 med 99%, total nitrogen by 91% og total fosfor 94%. Der produceres biogas af både primært og overskudsslam, og det afvandede slam udbringes på landbrugsjord.

Det behandlede spildevand udledes til den nærliggende Tude å.



FIGUR 5-1. Procesdiagram for Slagelse Renseanlæg.



FIGUR 5-2. [Luftfoto af Slagelse Renseanlæg.](#)

6. Slagelse Renseanlæg – Karakterisering af udløb

OxiTreat testperioden med ozonbehandling strakte sig fra februar 2022 til april 2023. Forud for dette havde pilotanlægget været i drift med teknologierne tromlefilter>GAC>UV i godt to år fra januar 2019 via Less is More-projektet /1/.

6.1 Almindelige parametre og flow

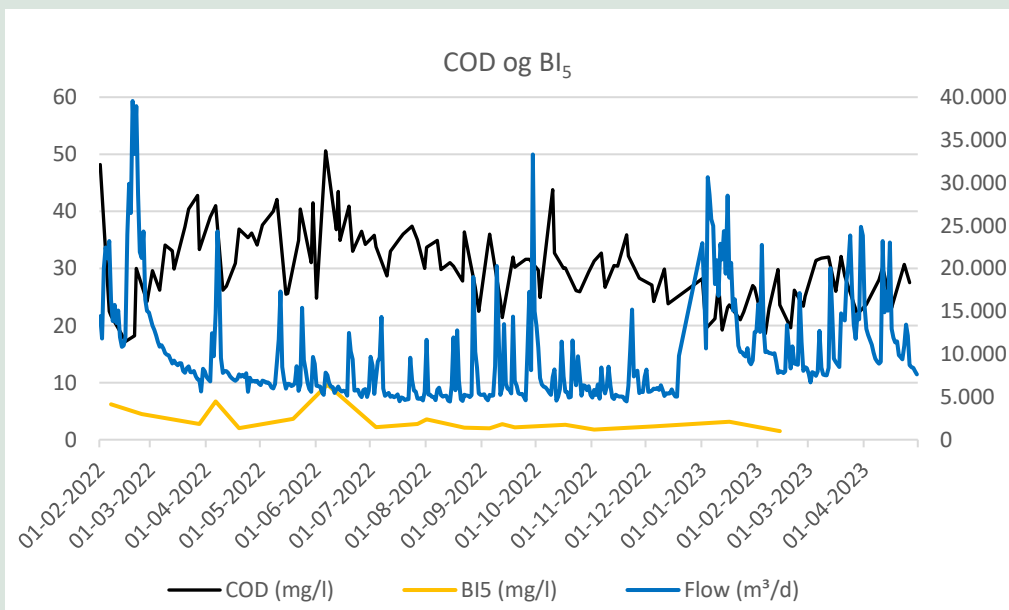
Karakteristika for udløbsflowet fra Slagelse Renseanlæg fremgår af TABEL 6-1. Høje udløbsflow kan forekomme i forbindelse med nedbør, hvilket skyldes at en stor del af kloaknettet i Slagelse by er fælleskloakeret. Det gennemsnitlige daglige tørvejrflow er omkring 8.800 m³. Pilotanlægget behandlede i projektperioden omkring 480 til 720 m³/d, hvilket svarer til 20 til 30 m³/t.

TABEL 6-1. Udløbsflow fra Slagelse Renseanlæg fra september 2019 til august 2020 (m³/d). Tørvejrflow omfatter kun dage uden registreret nedbør (= 0 mm).

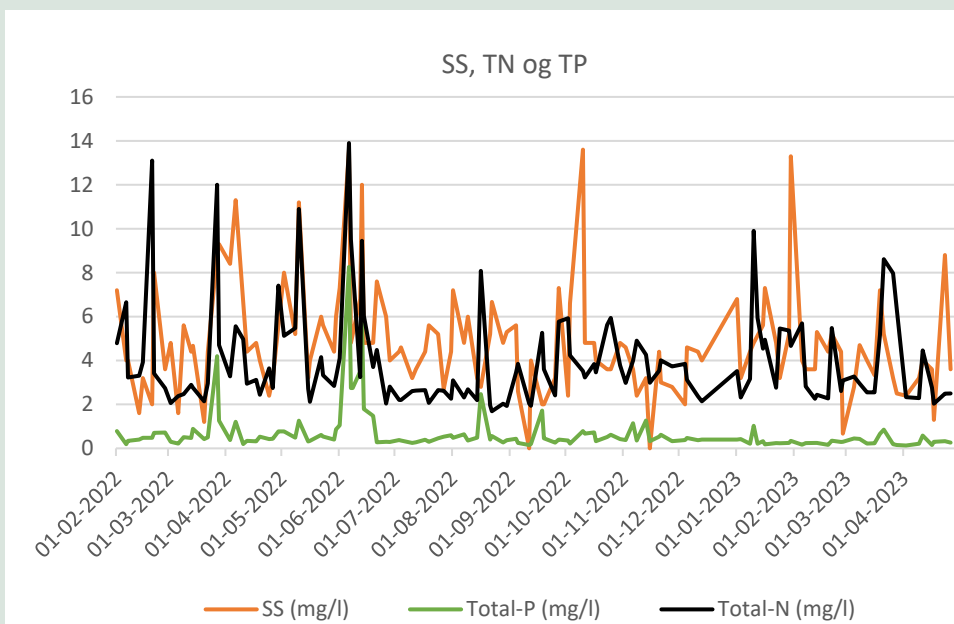
m ³ /d	Gennemsnit	Min.	Max.	Std.a.
Tørvejrflow	8.843	4.647	29.900	3.585
Hele året	11.275	4.647	38.964	5.909

Resultater fra analyser af driftsparametrene (BOD, COD, Total-N og Total-P) er illustreret på FIGUR 6-1 og FIGUR 6-2. Udløbsflowet er indsat på FIGUR 6-1 til sammenligning. I TABEL 6-2 er resultater for driftsparametre sammenfattet. Endvidere er data fra udvalgte målinger for DOC medtaget i tabellen. De generelle kvalitetskrav til renseanlæg fremgår også af tabellen /3/.

COD og BI₅ overholder kvalitetskravene i hele perioden. I forbindelse med højt flow ses lavere værdier som følge af fortynding fra overfladeafstrømning. Total N og P overholder kvalitetskravene i gennemsnit, men der ses overskridelser ved maximum-værdier. BI₅ ligger stabilt lavt med omkring 3 mg/l med undtagelse af høje spidsværdier i forår/sommer 2022, hvor der blev foretaget ombygning af bl.a. beluftningssystemet på renseanlægget.



FIGUR 6-3. COD og BI₅ (mg/l) i udløb fra Slagelse Renseanlæg fra februar 2022 til april 2023. Udløbsflow (m³/d) er vist til sammenligning.



FIGUR 6-2. SS, Total-N og Total-P (mg/l) i udløb fra Slagelse Renseanlæg Renseanlæg fra februar 2022 til april 2023.

TABEL 6-1 viser at de målte værdier for COD og BI₅ overholder kvalitetskravene stabilt, mens Total N og Total P overholder kvalitetskravene i gennemsnit, men overskrider kravene ved maksimumværdier.

TABEL 6-2. COD, BI₅, SS, Total-N og Total-P i udløb fra Slagelse Renseanlæg fra februar 2022 til april 2023 (mg/l). Værdier over de generelle danske kvalitetskrav er fremhævet /3/.

mg/l	Prøver (n)	Middel	Min.	Max.	Std.dev.	Kvalitetskrav
COD	126	30,4	17,2	50,6	6,7	75
BI ₅	19	3,4	1,5	9,6	2,1	15
Total-N	126	4,0	1,7	13,9	2,3	8
Total-P	127	0,69	0,13	8,3	1,0	1*
SS	124	4,8	0,0	13,6	2,5	-
DOC	3	9,9	9,1	11	1,0	-

*) >100.000 PE må koncentrationen ikke forhindre overholdelse af miljøkvalitetskrav i vandområdet.

6.2 Mikroforureninger

Udløbet fra Slagelse Renseanlæg blev analyseret for mikroforureninger løbende under projektperioden. Analyserne blev udført af Kristianstad Universitet og der blev analyseret for i alt 37 mikroforureninger. Mikroforureningerne blev udvalgt i Less is More-projektet /1/.

TABEL 6-3 viser de målte mikroforureningerne i udløbet i perioden fra 2021 til 2023. Tabellen viser endvidere de stoffer³ som også er omfattet af EU's forslag til Byspildevandsdirektiv /4/. I dette projekt indgår 10 af de 12 stoffer. Candesartan og methylbenzotriazol indgik ikke i analysepakken. Summen af koncentrationerne af både de 37 mikroforureninger samt af de 10 direktivforslagsstoffer fremgår af tabellen.

TABEL 6-3. Mikroforureninger i udløb fra Slagelse Renseanlæg målt i prøver fra 2021 til 2023.

ng/l	21.02.21	22.03.22	23.05.22	23.06.22	05.12.22	22.01.23	20.03.23	14.04.23	P-UWWTD
Acetamiprid	nd	nd	1,4	2,1	nd	nd	nd	nd	
Amisulpride	42,0	102,3	132,1	115,5	90,2	28,2	58,2	34,4	X
Atenolol	62,6	82,7	86,1	63,0	84,3	88,6	108,6	79,1	
Azithromycin	43,0	126,6	210,3	69,6	82,9	78,1	159,7	67,8	
Benzotriazole	1157,9	4794,6	8615,7	4835,8	2169,6	2206,4	2426,5	1617,0	X
Bisphenol A	15,5	14,3	<LOQ	45,7	<LOQ	11,0	16,8	16,7	
Carbamazepine	90,2	356,7	450,4	320,3	166,3	144,4	156,8	105,3	X
Clothianidin	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Ciprofloxacin	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	30,5	32,6	38,6	19,2	
Citalopram	90,2	157,4	206,1	128,7	89,6	82,3	109,3	78,9	X
Clarithromycin	63,1	62,4	39,9	15,9	26,1	97,0	56,3	38,9	X
Diclofenac	121,8	678,4	809,0	511,7	421,6	314,2	422,3	249,9	X
Erythromycin	12,1	24,3	35,3	17,9	123,7	59,2	66,0	25,3	
Estrone	nd	nd	10,6	2,1	1,0	<LOQ	2,4	0,7	
Fluconazole	77,9	259,0	268,2	209,0	252,3	158,5	133,9	75,6	
Furosemide	109,4	1741,6	536,0	235,0	662,4	365,2	729,9	284,4	

³ De 12 stoffer fra udkast til Byspildevandsdirektivet er: Amisulprid, benzotriazol, candesartan, carbamazepine, citalopram, clarithromycin, diclofenac, hydrochlorothiazid, irbesartan, metoprolol, methylbenzotriazol og venlafaxin.

ng/l	21.02.21	22.03.22	23.05.22	23.06.22	05.12.22	22.01.23	20.03.23	14.04.23	P-UWWT
Acetamidrid	nd	nd	1,4	2,1	nd	nd	nd	nd	
Amisulpride	42,0	102,3	132,1	115,5	90,2	28,2	58,2	34,4	X
Atenolol	62,6	82,7	86,1	63,0	84,3	88,6	108,6	79,1	
Azithromycin	43,0	126,6	210,3	69,6	82,9	78,1	159,7	67,8	
Benzotriazole	1157,9	4794,6	8615,7	4835,8	2169,6	2206,4	2426,5	1617,0	X
Bisphenol A	15,5	14,3	<LOQ	45,7	<LOQ	11,0	16,8	16,7	
Carbamazepine	90,2	356,7	450,4	320,3	166,3	144,4	156,8	105,3	X
Clothianidin	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Ciprofloxacin	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	30,5	32,6	38,6	19,2	
Hydrochlorothiazide	15,1	45,0	55,9	38,6	398,8	306,8	306,2	182,3	X
Ibuprofen	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Imidacloprid	5,0	16,1	32,8	13,2	7,0	6,0	6,9	4,5	
Irbesartan	0,0	37,5	48,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	X
Ketoconazole	nd	<LOQ	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	<LOQ	<LOQ	
Losartan	328,6	549,7	853,5	366,9	511,3	448,8	798,4	537,1	
Methotrexate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Metoprolol	443,1	1135,2	1396,9	797,2	760,8	657,5	811,7	507,2	X
Naproxen	139,3	134,9	137,3	40,6	57,1	79,9	122,8	167,0	
Oxazepam	115,7	354,2	373,8	289,9	224,8	143,3	192,7	119,4	
Paracetamol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
PFOS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,2	2,5	2,0	
PFOA	4,0	5,3	6,6	5,5	4,7	6,8	5,6	5,0	
Propranolol	24,8	38,2	48,1	26,2	11,0	15,2	25,7	17,5	
Sertraline	17,7	22,8	30,2	18,8	10,3	11,2	9,4	13,1	
Sulfamethoxazole	10,7	24,6	50,0	26,8	12,3	12,9	11,7	6,2	
Thiamethoxam	1,5	<LOQ	nd	9,4	2,2	1,2	<LOQ	<LOQ	
Tramadol	337,4	999,8	1227,9	713,2	727,1	467,8	685,3	354,5	
Trimethoprim	53,6	113,8	88,3	29,6	57,8	62,3	85,3	50,0	
Venlafaxine	179,7	524,8	656,6	420,0	267,6	219,9	296,2	162,6	X
Zolpidem	nd	nd	1,4	nd	nd	nd	nd	nd	
Sum af 37 stoffer	3.561,9	12.401,9	16.409,3	9.368,3	7.253,5	6.108,5	7.845,4	4.821,6	
Sum af P-UWWT	2233,5	8021,6	12572,2	7261,0	5188,1	4670,3	5256,0	3341,0	

7. Indledende laborieforsøg

Indledningsvist blev der udført en gennemfØrlighedsundersøgelse i laboriet, som havde til formål at afklare, hvilke doser, og kombinationer af doser, af ozon, UV og oxidationsmidler, som er relevante for det aktuelle rensede spildevand fra Slagelse Renseanlæg.

Det konventionelt rensede spildevand fra Slagelse Renseanlæg, som skulle anvendes til gennemfØrlighedsundersøgelsen blev udtaget og transporteret til Ultraaqua's laboratorium i Aalborg, hvor undersøgelserne blev udført.

Der blev behandlet to typer af vand:

- Forfiltreret (10µm) udløbsvand (før GAC-filter)
- GAC-poleret udløbsvand (efter GAC filter)

Der blev udført følgende test på de to vandtyper (jf. TABEL 7-1).

TABEL 7-4. Udførte test i laboriet.

Vandtype	Test
Forfiltreret udløbsvand (før GAC-filter)	Ozonering
	Ozonering + H ₂ O ₂
GAC-poleret udløbsvand (efter GAC filter)	Vakuum-UV
	Vakuum-UV + persulfat

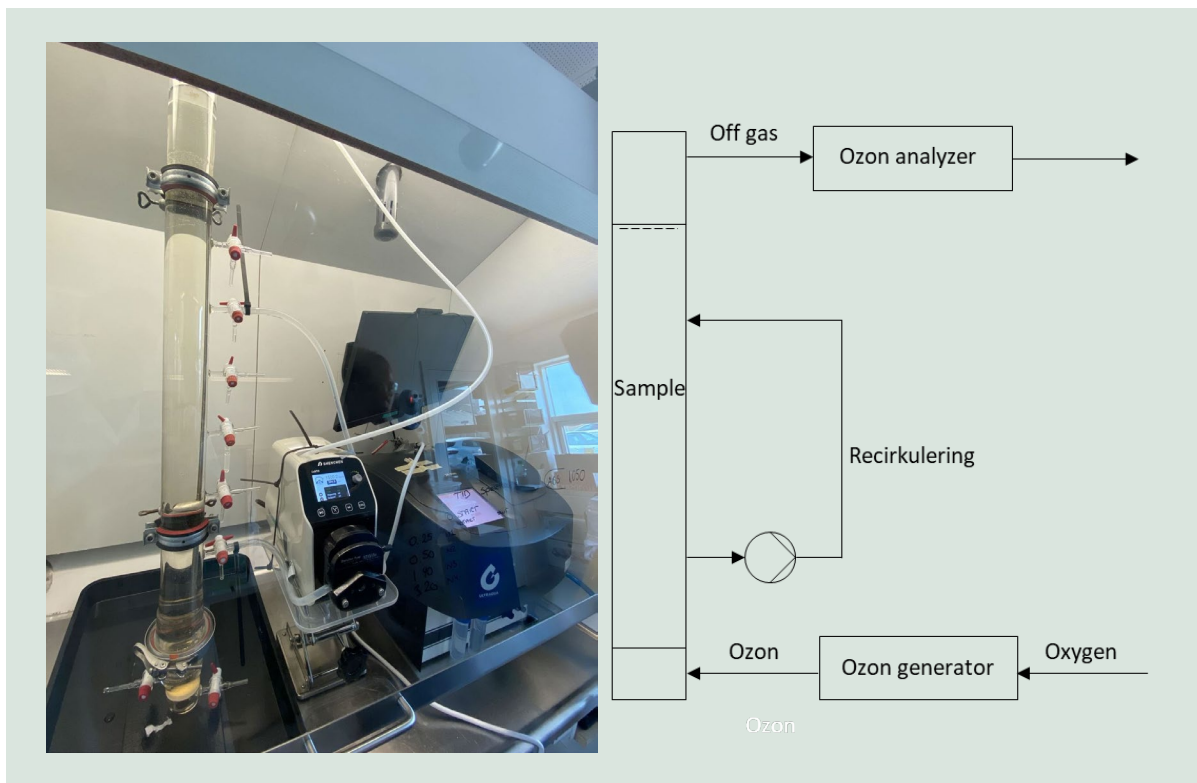
Prøver af de to vandtyper blev udtaget på Slagelse renseanlæg og transporteret til Ultraaqua's laboratorium i Aalborg. Prøverne blev sat på køl (5 °C) straks efter ankomst til Aalborg.

Analyserne blev udført af Kristianstad Universitet (Mikroforureninger), Eurofins (AOX, bromid og bromat) samt Ultraaqua's laboratorium (DOC, UV-254 absorbans, pH, ilt samt O₃ i vand og off-gas).

7.1 Laborie-setup

7.2 Laborieforsøg med ozonering samt ozonering + H₂O₂

Det forfildrede udløbsvand blev ozoneret i det test-setup som er vist i FIGUR 7-1.



FIGUR 7-4. Laboratorie-setup for ozonering af rensed spildevand.

Undervejs i hver test blev der udtaget prøver, som blev analyseret for mikroforureninger samt for surrogat-parametrene: DOC og UV-254 absorbans. Derudover blev der løbende målt doseret O_3 , opløst O_3 og O_3 i off-gas. Endvidere blev der analyseret for AOX samt bromid og bromat i udvalgte prøver.

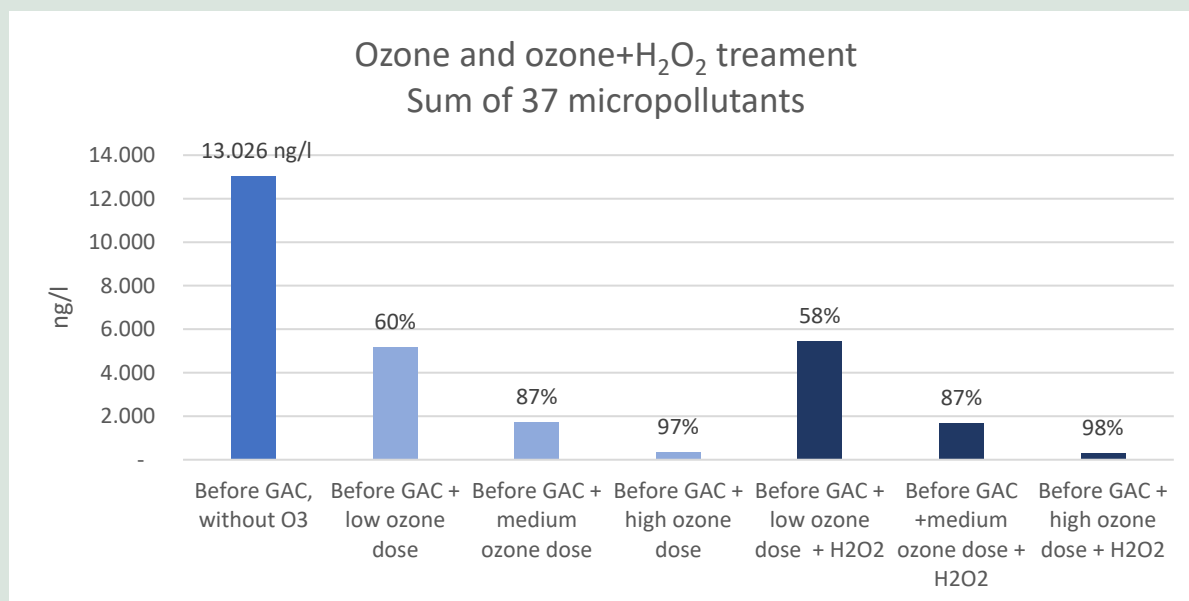
7.3 Resultater fra indledende laborieforsøg

Der blev, både ved forsøg med ozonering og V-UV, udført en 1. runde med screeninger på det konkrete vand fra Slagelse for at afklare niveauer af doser, som skulle anvendes i forsøgene med nedbrydning af mikroforureninger. I en række 1. runde forsøg blev det således løbende udført prøvetagning med henblik på analyse af DOC, pH og UV254-Abs. Resultaterne herfra blev anvendt til planlægning af tidspunkter for udtagning af prøver til analyser for mikroforureninger. Resultaterne for forsøgene med analyser for mikroforureninger er vist i det nedenstående.

7.4 Resultater fra laborieforsøg med ozonering samt ozonering + H_2O_2

DOC i det testede udløbsvand (tromlefilter 10 μm filtreret) fra Slagelse Renseanlæg var 11,3 mg/l. Der blev udtaget i alt 20 liter til gennemførelse af denne del af forsøgene. Forsøgene blev gennemført i juni 2021. Den samlede koncentration af de målte 37 mikroforureninger udgjorde inden ozonering ca. 13.000 ng/l.

Ozonforsøgene blev gennemført ved tre forskellige koncentrationer (lav, middel og høj) henholdsvis uden og med tilsætning af brintperoxid. Resultaterne af summen af projektets analyserede 37 mikroforureninger fremgår af FIGUR 7-2.



FIGUR 7-2. Resultater fra laboratorieforsøg (sum af 37 mikroforureninger) med ozondosering samt ozondosering plus H₂O₂.

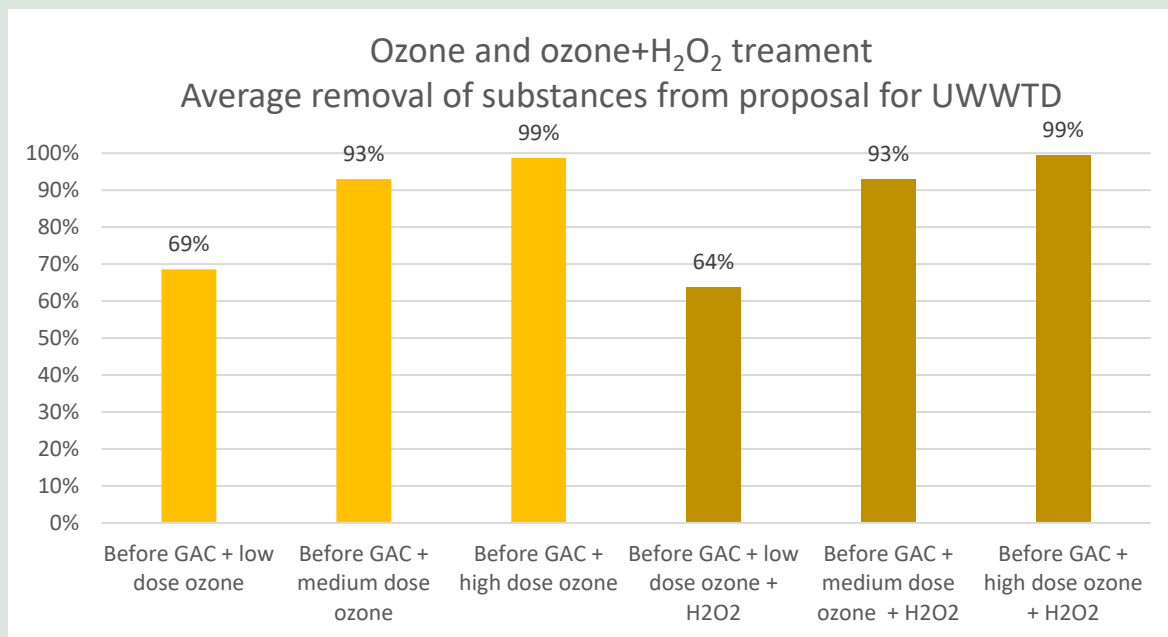
Laboratorieforsøgene viste (FIGUR 7-2), at en medium ozondosering medførte en betydelig fjernelse af summen af de 37 mikroforureninger (87%) mens en høj dosis ozon medførte en meget høj fjernelse (97%). Forsøgene viste endvidere at der ikke sås yderligere samlet fjernelse af mikroforureninger ved kombination med brintperoxid. Den samlede fjernelse ved henholdsvis middel og høj ozondosis+H₂O₂ viste 87 og 98% fjernelse.

Dog viste ozon-brintperoxidforsøgene, at et enkelt stof – bisphenol A – blev mere effektivt fjernet. Bisphenol A optrådte i en koncentration på ca. 20 ng/l i det urensede udløbsvand og blev ved middel og høj dosis ozon reduceret til ca. 13 ng/l, mens det ved kombination med brintperoxid blev reduceret til under detektionsgrænsen. Dette kan forklares ud fra at bisphenol A (pka-værdi: 9,8) er proponeret ved neutral pH og derfor reagerer langsomt med ozon. Ved tilsætning af H₂O₂ bliver al ozon omdannet til OH-radikaler, der reagerer hurtigt med bisphenol A, og derfor vil nedbrydningen være mere effektiv.

Med forslaget til EU's Byspildevandsdirektiv /4/ er der udpeget 12 indikatorstoffer⁴., hvoraf mindst seks stoffer skal indgå i kontrolprogrammet. Disse stoffer skal reduceres med mere end 80% fra indløb af renseanlægget til udløb (middel af fjernelsesprocenter for hvert stof). I dette projekt indgår 10 af de 12 stoffer. Candesartan og methylbenzotriazol indgik ikke i analysepakken.

I FIGUR 7-3 er den gennemsnitlige fjernelse af stofferne fra forslag til Byspildevandsdirektivet illustreret. Det er vigtigt at bemærke at den angivne fjernelsesprocent beskriver fjernelsen af stoffer fra udløb af renseanlægget – altså polering af udløbsvandet – og ikke fra indløb som direktivforslaget foreskriver. Direktivforslaget er derfor lempeligere ind procenterne i denne beregning angiver.

⁴ De 12 stoffer fra udkast til Byspildevandsdirektivet er: Amisulprid, benzotriazol, candesartan, carbamazepine, citalopram, clarithromycin, diclofenac, hydrochlorothiazid, irbesartan, metoprolol, methylbenzotriazol and venlafaxin.



FIGUR 7-3. Gennemsnitlig fjernelsesprocent af EU direktivforslagets stoffer.

Det fremgår af FIGUR 7-3, at allerede ved lav dosis ozon fjernes tæt på 70% af udløbsvandets indhold af direktivforslagets stoffer. Og ved middel dosis er fjernelsen over 90%, mens høj dosis giver 99% fjernelse. Som analyserne for de samlede mikroforureninger viste kunne der ikke konstateres yderligere fjernelse ved kombination med brintperoxid.

Resultater fra AOX-målinger (adsorberbart organisk halogen målt af Eurofins) fra før og efter behandling med ozon viste at der ikke blev dannet AOX efter ozon behandling. Måling af renseanlæggets udløbsvand viste 0,05 mg AOX/l, mens vandet efter ozon behandling med medium og høj dosis blev der fortsat målt <0,05 -til 0,06 til mg AOX/l. Da detektionsgrænsen for AOX-analysen var 0,05 mg AOX/l betragtes en værdi på 0,06 som indenfor metodens usikkerhed.

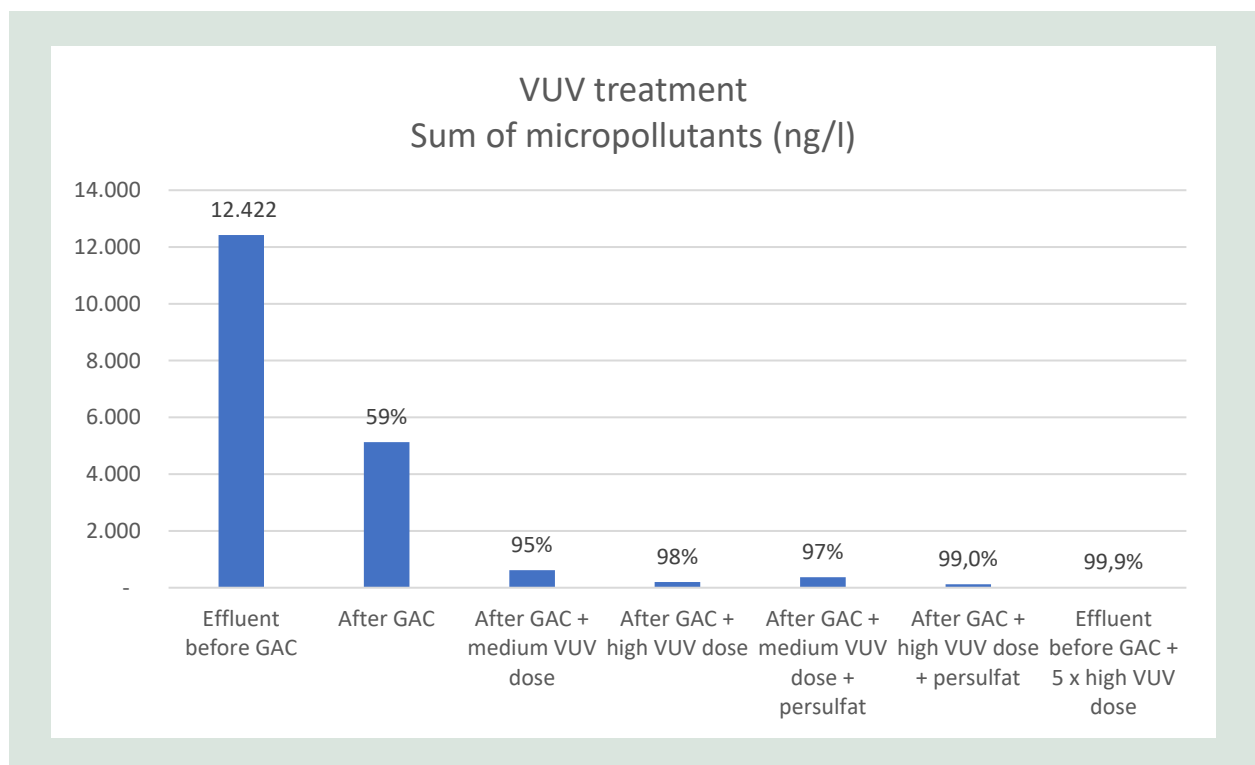
7.5 Resultater fra laboratorieforsøg med V-UV og V-UV + persulfat

DOC i det testede GAC-filtrerede udløbsvand fra Slagelse Renseanlæg var 9,4 mg/l. Der blev udtaget i alt 100 liter til gennemførelse af denne del af forsøgene. Forsøgene blev gennemført i april 2021. Den samlede koncentration af de målte 37 mikroforureninger udgjorde inden V-UV ca. 5.100 ng/l i det GAC-filtrerede vand. Det eksisterende GAC-filter havde på dette tidspunkt behandlet 345.000 m³ vand, hvilket svarer til 20.300 beholder volumener (bed volumes).

V-UV-forsøgene blev gennemført ved to forskellige doser (middel og høj) og henholdsvis uden og med tilsætning af persulfat. Doserne blev valgt ud en indledende testrunde på testvandet, hvor fjernelse af DOC samt forbedringen af UV-transmission, blev undersøgt ved forskellige doser.

Som supplement til test på det GAC-filtrede vand blev der endvidere testet en V-UV behandling direkte på det ubehandlede udløbsvand (samme vand som blev testet i forhold til ozonering, jf. ovenstående afsnit). Dette forsøg blev udført for at teste potentialet i V-UV-teknologien i forhold til direkte behandling af udløbsvand fra renseanlæg. Dosis var her 5 x høj dosis. Samtidig prøvetagning og analyse af udløbsvandet fra Slagelse Renseanlæg viste at den samlede koncentration af mikroforureninger var ca. 12.400 ng/l.

Resultaterne af summen af projektets analyserede 37 mikroforureninger fremgår af FIGUR 7-4.



FIGUR 7-4. Resultater fra laboratorieforsøg (sum af 37 mikroforureninger) med V-UV dosering samt V-UV + persulfat.

FIGUR 7-4 viser at kulfilteret efter 20.300 bed volumes fortsat fjerner 59% af summen af mikroforureninger. Figuren viser endvidere at en medium V-UV dosis giver 95% fjernelse stigende til 98% ved en høj dosis. Behandlingen af det rå udløbsvand, inden aktiv kul-behandling, med 5 gange høj V-UV dosis, viser at længere tids V-UV behandling kan reducere de 37 mikroforureninger med 99,9%. Alle 37 stoffer blev reduceret til under detektionsgrænsen (LOQ) på nær fluconazol, PFOS og PFOA. Fluconazol reduceres med 99% mens PFOS og PFOA ikke reduceres, hvilket ikke er overraskende, da PFAS-stofferne ikke nedbrydes under iltrige forhold.

Resultater fra AOX-målinger (adsorberbart organisk halogen målt af Eurofins) fra før og efter behandling med V-UV viste at der ikke blev dannet AOX efter V-UV behandling. Måling af renseanlæggets udløbsvand viste 0,05 mg AOX/l, mens vandet efter GAC-behandling viste <0,05 mg AOX/l og efter V-UV behandling med medium og høj dosis blev der fortsat målt <0,05 mg AOX/l.

8. Pilotanlægget

8.1 Layout, processer og prøvetagningspunkter

Et storskala pilotanlæg til polering af udløbsvandet fra Slagelse Renseanlæg blev etableret i januar 2019 via Less is More-projektet /1/. Pilotanlægget bestod på dette tidspunkt af tromlefiltrering efterfulgt af aktivt kul (GAC) og traditionel UV. Med nærværende projekt (OxiTreat) blev pilotanlægget udvidet med ozonering og vakuum-UV (VUV). OxiTreat testperioden med ozonbehandling strakte sig fra februar 2022 til april 2023. VUV-testperioden fandt sted fra september 2022 til april 2023.

Pilotanlægget var dimensioneret til at behandle 30 m³/t eller 720 m³/d. FIGUR 8-1 viser et skematisk procesdiagram af pilotanlægget. Spildevandet blev pumpet fra efterklaringsbassinerne til tromlefiltreret. Filtratet fra tromlefiltrerne blev pumpet tilbage til renseanlæggets indløb.

OxiTreat-projektets processer – ozonering og VUV – er skrueret på FIGUR 8-1. De eksisterende processer fra Less is More-projektet var, dels placeret i 17-fods container, hvilket omfattede tromlefilter (10 µm) og traditionel UV (jf. FIGUR 8-2), dels et 8,7 meter højt eksternt GAC(Granulated Activated Carbon)-kulfilter (jf. FIGUR 8-3). GAC-filteret er nærmere beskrevet i /1/. GAC-filteret havde et empty bed volumen på 17 m³, og en empty bed contact time på 34 minutter. Kullets partikel-størrelse var 1,7 mm (0,42-2,8 mm). Da OxiTreat testperioden startede i februar 2022 havde filteret behandlet ca. 23.900 bed volumes eller 406.000 m³ renset spildevand. GAC-filteret blev returskyllet ca. hver anden måned (jf. /1/).

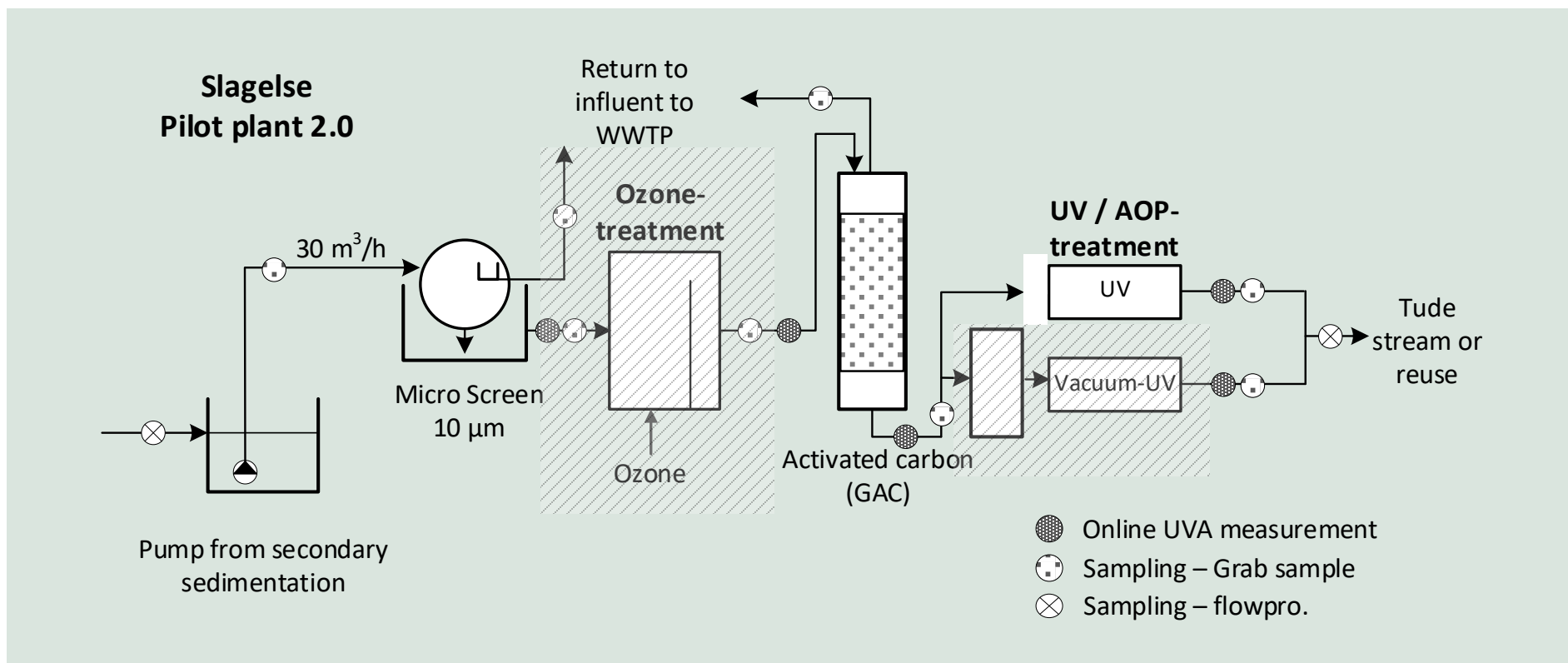
Det traditionelle UV-behandlingssystem var leveret af Ultraaqua A/S. Reaktoren havde 4 lamper. Designet flowhastighed var 30 m³/h, og design UV-dosis var > 40 mJ/cm². Den målte UV-transmission (UVT) af spildevandsvandet fra Slagelse Renseanlæg var 70-75%.

Ozonerings-trinnet blev leveret af Ultraaqua A/S og blev installeret i en 17-fods container. Ilt til ozoneringen blev produceret onsite via iltgenerator i containeren. Ozongenerator og reaktions-tank var ligeledes placeret i 17-fods container. Fotos fra container med ozonerings-anlægget fremgår af FIGUR 8-4.

Ved VUV- vandbehandling sker en UV bestråling af vandet med en bestemt kort bølgelængde (185 nm). Bestrålingen af vandet medfører, at der bl.a. ud fra vandmolekylerne dannes frie reaktive radikaler. Disse radikaler kan via avancerede oxidationsprocesser (AOP), eller avancerede reduktionsprocesser (ARP) under iltfrie forhold, nedbryde mikroforureningerne.

Ved vandbehandling med vakuum-UV ledes hele vandstrømmen tæt forbi UV-lamperne, men der er ingen vakuum i reaktoren. Betegnelsen "vakuum-UV" er blot en definition for bølgelængder kortere end 200 nm. Disse bølgelængder absorberes stærkt af oxygen i luften. Derfor har man historisk målt disse UV bølgelængder i vakuum, og heraf betegnelsen vakuum-UV.

VUV-behandlingen blev i pilotanlægget gennemført på en sidestrøm efter GAC-filteret med et designflow på 3-6 m³/t. Den til pilotanlægget specialdesignede VUV-reaktor med 18 lamper fremgår af FIGUR 8-5. Reaktoren blev designet ud fra laboratorieresultaternes fjernelsesrater for de specifikke mikroforureninger. Reaktorens designdosis blev sat til ca. 60% af mellemdosis i laboratorieforsøgene, hvilket opskalerings-estimerne viste ville være tilstrækkeligt til at overholde PNEC-værdierne for de 32 mikroforureninger.



FIGUR 8-5. Procesdiagram for pilotanlægget på Slagelse Renseanlæg. Prøvetagningspunkter fra 1-7 er angivet. Endvidere er punkter, hvor der blev udført UV-absorbans online målinger angivet.



FIGUR 8-2. Foto af pilot-container med tromlefilter og traditionel UV (nederst til højre).



FIGUR 8-3. Foto af GAC-filter placeret ved siden af pilotcontainerne.



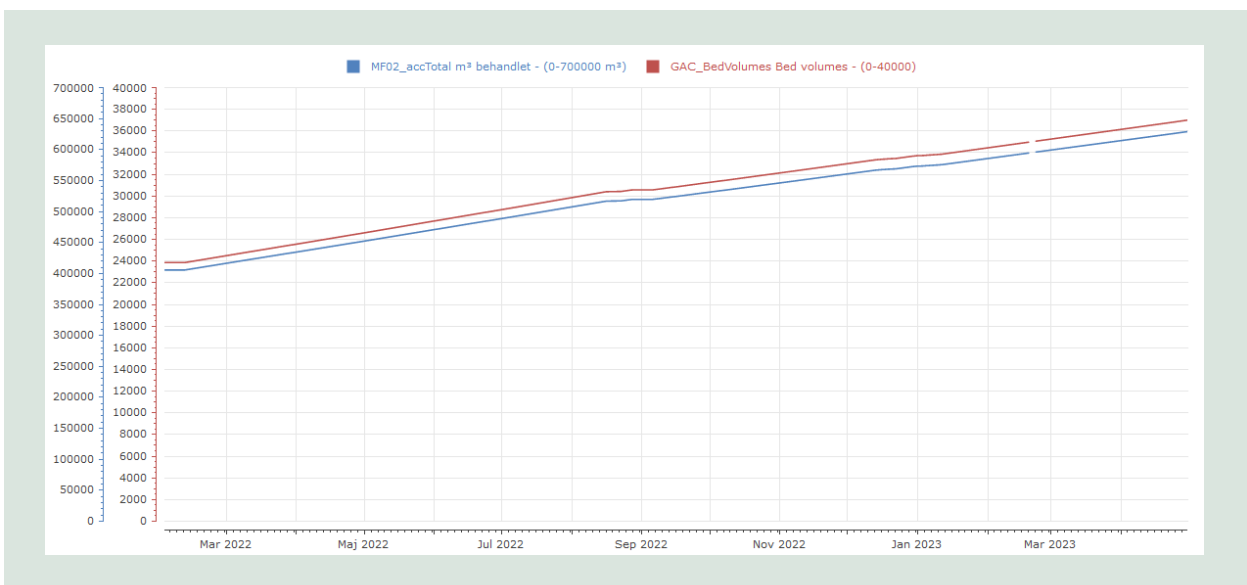
FIGUR 8-4. Fotos af pilot-container med ozoneringsanlæg.



FIGUR 8-5. Foto af vakuum-UV reaktor.

8.2 Flow og bed volumes for GAC-filter

OxiTreat testperioden med ozonbehandling strakte sig fra februar 2022 til april 2023. Den 11. februar 2022 havde GAC-filteret behandlet 406.000 m³ vand eller 23.900 bed volumes (beholder-volumener). Den 30. april 2023 havde filteret behandlet 630.000 m³ vand eller 37.000 bed volumes. Det akkumulerede flow og antal bed volumes fremgår af FIGUR 8-6.

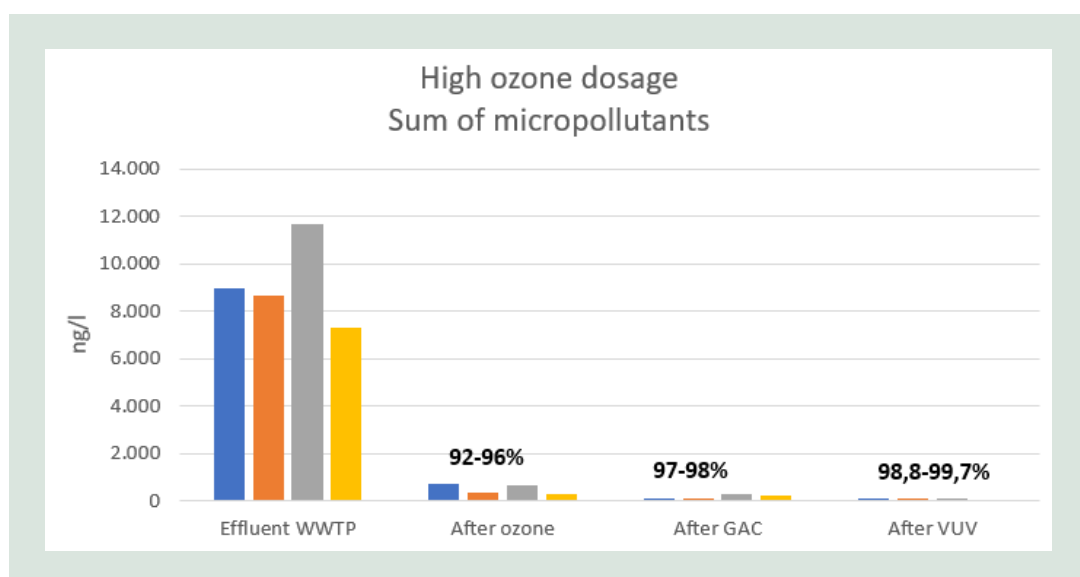


FIGUR 8-6. GAC-filterets akkumulerede flow og bed volumes fra februar 2022 til april 2023.

9. Fjernelse af mikroforureninger med pilotanlæg

9.1 Resultater fra høj dosering med ozon

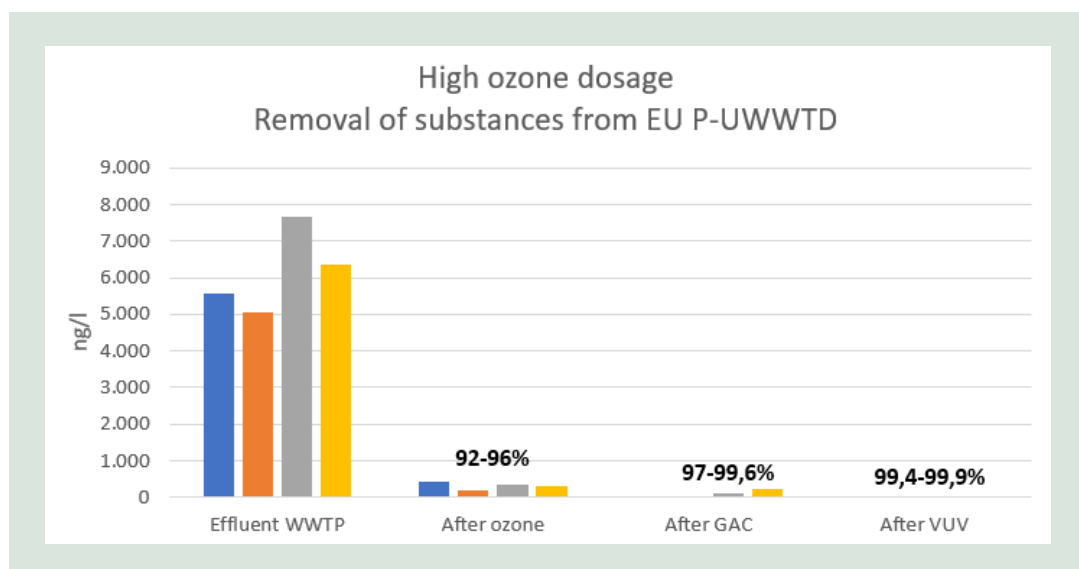
Tests med høj dosering med ozon blev udført i december 2022 og marts 2023. De udtagne prøver blev analyseret for de 37 udvalgte mikroforureninger. GAC-filteret havde på dette tidspunkt behandlet 33.000-35.000 BV. FIGUR 9-1 viser resultater fra målinger fra fire døgn i december 2022 og marts 2023. Endvidere er fjernelsesprocenter i forhold til udløb fra renseanlægget angivet.



FIGUR 9-7. Resultater fra pilotanlæg (sum af 37 mikroforureninger) med høj dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra fire døgn i december 2022 og marts 2023.

Det fremgår af FIGUR 9-1, at fjernelsesgraden af de 37 mikroforureninger er meget høj (92-96%) ved høj dosering af ozon. Efter aktivt kul er fjernelsen forbedret til 97-98%. Og efter VUV er fjernelsen yderligere forbedret. Ingen af de målte stoffer overskrider EQS eller PNEC_{Freshwater} efter ozonering, på nær PFOA, som blev målt i koncentrationer på mellem 5-7 ng/l (nyt vandkvalitetskriterium for PFOA-ækvivalenter er 4,4 ng/l, jf. /7/). Dette er ikke overraskende, da PFAS forbindelser ikke nedbrydes under iltrige forhold. Sertralin og thiamethoxam blev målt i let forhøjede koncentrationer efter aktivt kul, og fjernes så igen med VUV-trinnet. Dette peger på at det brugte kulfilter var begyndt at lække disse stoffer. Thiamethoxam blev tidligt i kulfilterets fire års historik belastet kraftigt med dette stof i forbindelse med ulovlige udledninger af neonicotinoider (jf. /1/).

I FIGUR 9-2 er den fjernelse af stofferne fra forslag til Byspildevandsdirektivet illustreret. Se Afsnit 7.2 omkring hvilke stoffer som er omfattet af analyserne.

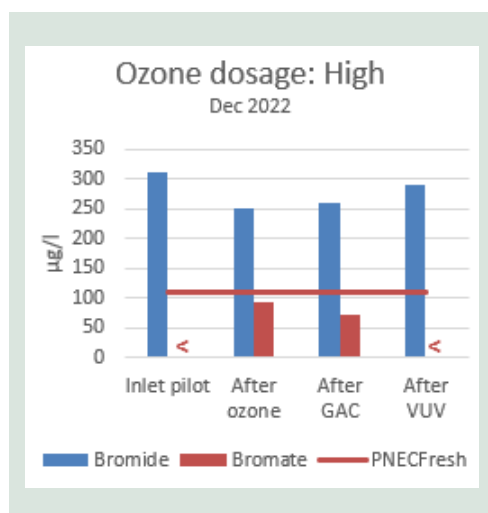


FIGUR 9-2. Resultater fra pilotanlæg (Byspildevandsdirektivforslagets stoffer) med høj dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra fire døgn i december 2022 og marts 2023.

Det fremgår af figuren, at forslag til Byspildevandsdirektivets stoffer fjernes effektivt alene med høj ozondosis (92-96%), og at fjernelsen er højere efter det brugte aktive kul, og endelig endnu højere efter VUV (99,4-99,9%).

Samtidige målinger for almindelige spildevandsparametre (COD, Total-N og Total-P) viste trinvis reduktion af COD igennem procestoget, mens Total-N og Total-P kun varierede indenfor usikkerheden på analysemetoderne. Målinger for *E. coli* og enterokokker viste reduktion til < 1 CFU/100 ml efter behandling med VUV og traditionel UV.

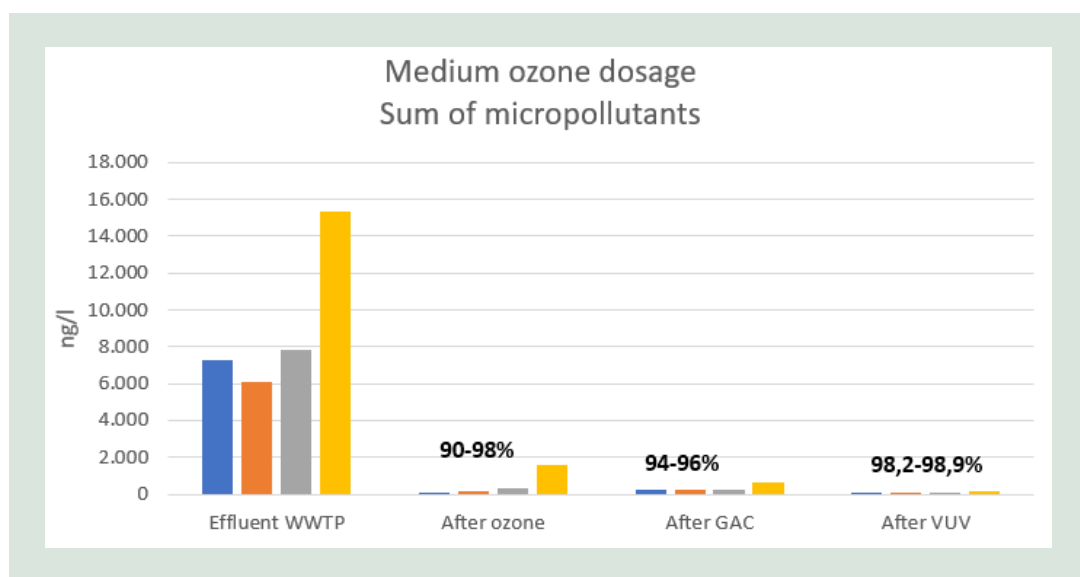
Ved høj dosering af ozon er der risiko for dannelse af bromat, som både er klassificeret som potentielt kræftfremkaldende og giftigt overfor vandlevende organismer. Kalundborg Forsyning har fået udarbejdet et forslag til miljøeffektgrænse for bromat på 110 µg/l /6/. Det fremgår af FIGUR 9-3, at der dannes bromat efter høj dosis ozonering, men at bromat-indholdet blev målt under miljøeffektgrænsen på 110 µg/l.



FIGUR 9-3. Resultater fra målekampagne for bromid og bromat med høj dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra marts 2023.

9.2 Resultater fra mellem dosering med ozon

Tests med mellem dosering med ozon blev udført i december 2022 og marts 2023. GAC-filte-ret havde på dette tidspunkt behandlet 33.000-35.000 BV. FIGUR 9-4 viser resultater fra må-linger fra fire døgn i december 2022 og marts 2023. Endvidere er fjernelsesprocenter i forhold til udløb fra renseanlægget angivet.

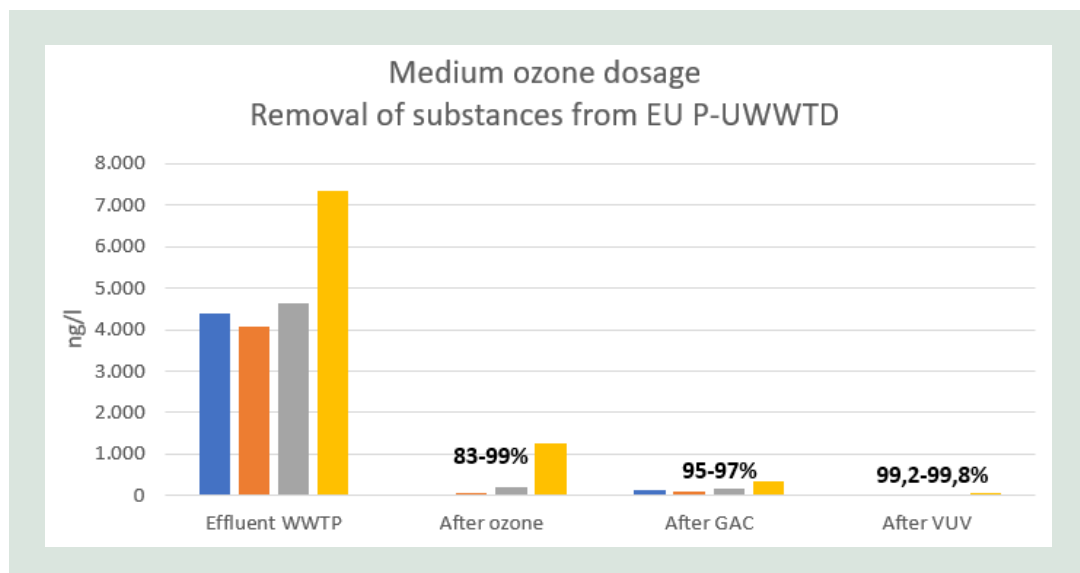


FIGUR 9-4. Resultater fra pilotanlæg (sum af 37 mikroforureninger) med mellem dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra fire døgn i december 2022 og marts 2023.

Det fremgår af FIGUR 9-4, at fjernelsesgraden af de 37 mikroforureninger var høj (90-98%) ved mellem dosering af ozon. Efter aktivt kul blev fjernelsen ikke forbedret entydigt (94-96%), hvilket dels kan skyldes analyseusikkerhed, dels at det fire år gamle kulfilter, som nævnt tidligere, afgiver stoffer (specielt thiamethoxam) fra tidligere belastninger (jf. /1/). Den delvist la-vere fjernelse skyldes primært, at der i en enkelt prøve blev målt højere værdi af benzotriazol (104,3 ng/l) i forhold til indholdet efter ozonbehandling (20,0 ng/l). Dette niveau er fortsat under PNECFerskvand for benzotriazol, som er 900 ng/l. Efter VUV var fjernelsen igen forbedret til et stabilt højt niveau 98,2-98,9%.

Meget få af de målte stoffer overskrider EQS eller $PNEC_{\text{Freshwater}}$, efter mellem dosering af ozon og aktivt kul. Det drejer sig om PFOA (som beskrevet under i Afsnit 9.1) samt sertralin, som efter ozon (mellem dosis) måles mellem ND(not detected) og 2,2 ng/l (0,52 $PNEC_{\text{Fersk-vand}}$). Thiamethoxam blev i én prøve fra marts 2023 målt til 122 ng/l efter aktivt (hvilket skyldes den tidligere beskrevne afgivelse fra kullet). Og blev så fjernet igen med VUV-trinnet.

I FIGUR 9-5 er fjernelsen af stofferne fra forslag til Byspildevandsdirektivet illustreret. Se Afsnit 7.2 omkring, hvilke stoffer som er omfattet af analyserne.

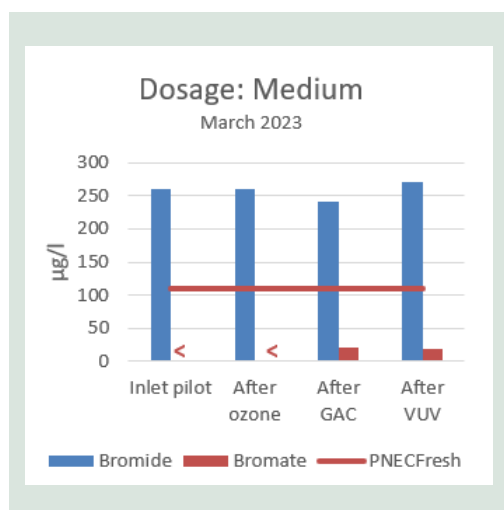


FIGUR 9-5. Resultater fra pilotanlæg (Byspildevandsdirektivforslagets stoffer) med mellem dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra fire døgn i december 2022 og marts 2023.

FIGUR 9-4 viser samme mønster, som summen af de 37 mikroforureninger. Efter aktivt kul (GAC) og VUV er fjernelsen stabilt effektiv (>95%).

Samtidige målinger for almindelige spildevandsparametre (COD, Total-N og Total-P) viste trinvis reduktion af COD igennem procestoget, mens Total-N og Total-P kun varierede indenfor usikkerheden på analysemetoderne. Målinger for *E. coli* og enterokokker viste reduktion til < 1 CFU/100 ml efter behandling med VUV og traditionel UV.

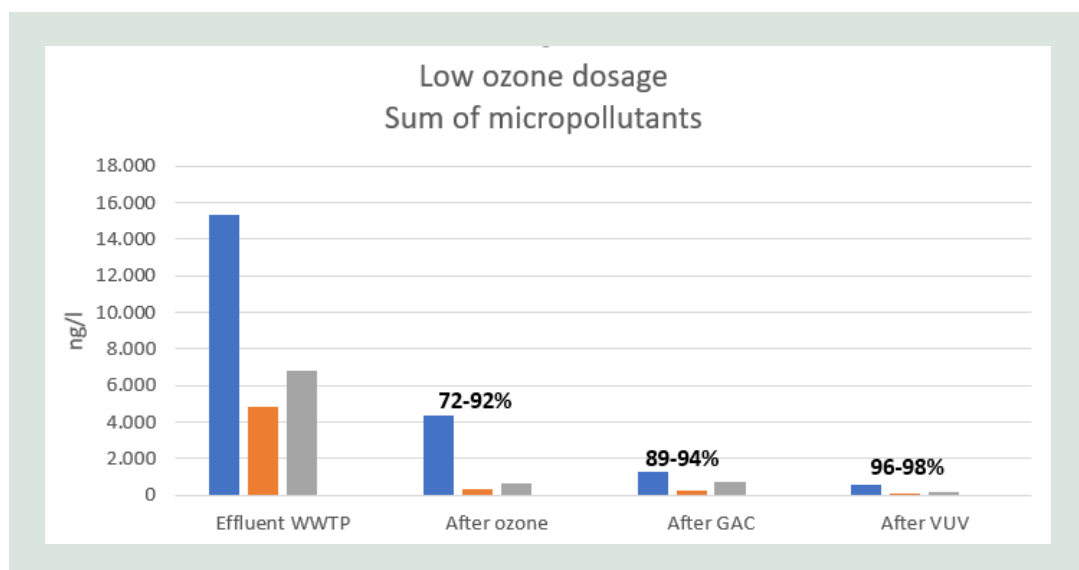
Ved mellem dosering af ozon er der også risiko for dannelse af bromat (som ved høj dosering, jf. Afsnit 9.1). Det fremgår af FIGUR 9-6, at der dannes en beskedne mængde bromat efter mellem dosis ozonering. Bromaten blev kun målt efter aktivt kul (GAC) og VUV, og ikke efter ozon som forventet, hvilket sandsynligvis skyldes at da de målte niveauer lå omkring detektionsgrænsen (10 µg/l). Bromat-indholdet blev målt under miljøeffektgrænsen på 110 µg/l.



FIGUR 9-6. Resultater fra målekampagne for bromid og bromat med mellem-dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra marts 2023.

9.3 Resultater fra lav dosering med ozon

Tests med lav dosering med ozon blev udført i marts og april 2023. GAC-filteret havde på dette tidspunkt behandlet 35.000-36.000 BV. FIGUR 9-7 viser resultater fra målinger fra tre døgn i marts og april 2023. Endvidere er fjernelsesprocenter i forhold til udløb fra renseanlægget angivet.



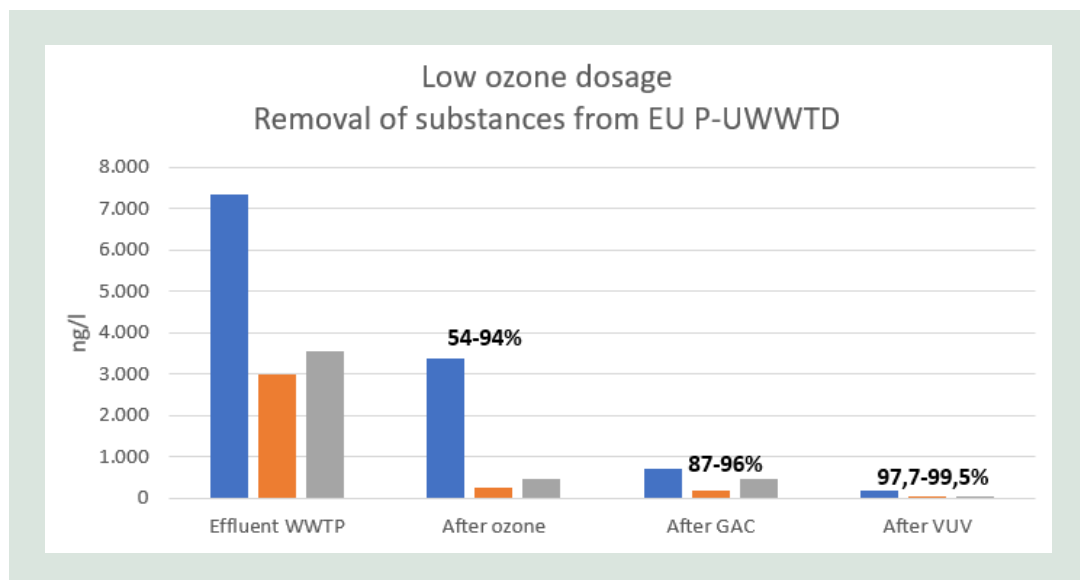
FIGUR 9-7. Resultater fra pilotanlæg (sum af 37 mikroforureninger) med lav dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra tre døgn i marts og april 2023.

Det fremgår af FIGUR 9-7, at fjernelsesgraden af de 37 mikroforureninger svingede fra 72 til 92% ved lav dosering af ozon. Efter aktivt kul blev fjernelsen stabilt forbedret 89-94%, og endelig efter VUV blev fjernelsen målt til 96-98%. Dette viser at lav dosering med ozon inden brugt aktivt kul er effektivt til at holde en stabil høj fjernelse.

Få stoffer, men dog lidt flere end ved høj og mellem dosis ozon, blev målt over EQS eller PNECFreshwater. efter lav dosering af ozon. Her blev benzotriazol, sertralin og tramadol målt let forhøjet (samt PFOA som tidligere beskrevet i Afsnit 9.1). Og efter aktivt kul (GAC), så man

også her, at thiamethoxam blev målt i forhøjede koncentrationer (hvilket skyldes den tidligere beskrevne afgivelse fra kullet fra tidligere højdosis tilledning af neonicotinoider). Og blev så fjernet igen med VUV-trinnet til under detektionsgrænsen.

I FIGUR 9-8 er fjernelsen af stofferne fra forslag til Bypildevandsdirektivet illustreret. Se Afsnit 7.2 omkring, hvilke stoffer som er omfattet af analyserne.

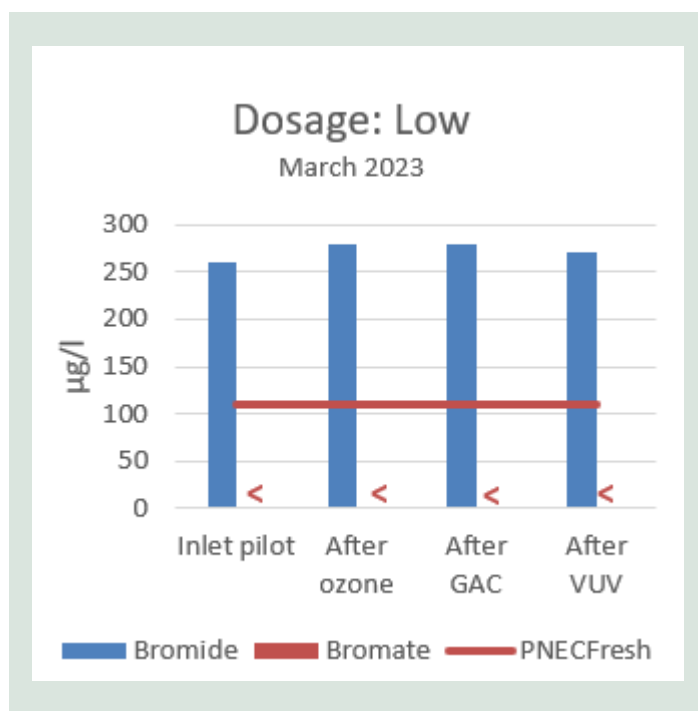


FIGUR 9-8. Resultater fra pilotanlæg (Bypildevandsdirektivforslagets stoffer) med lav dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra tre døgn i marts og april 2023.

FIGUR 9-8 viser et varierende mønster for fjernelsen med ozon fra 54 til 96%, mens fjernelsen efter aktivt kul (GAC) og VUV blev målt stabilt effektiv med høje fjernelsesprocenter efter VUV (97,7-99,5%).

Samtidige målinger for almindelige spildevandsparametre (COD, Total-N og Total-P) viste en svag trinvis reduktion af COD igennem procestoget, mens Total-N og Total-P kun varierede indenfor usikkerheden på analysemetoderne. Målinger for *E. coli* og enterokokker viste reduktion til < 1 CFU/100 ml efter behandling med VUV og traditionel UV.

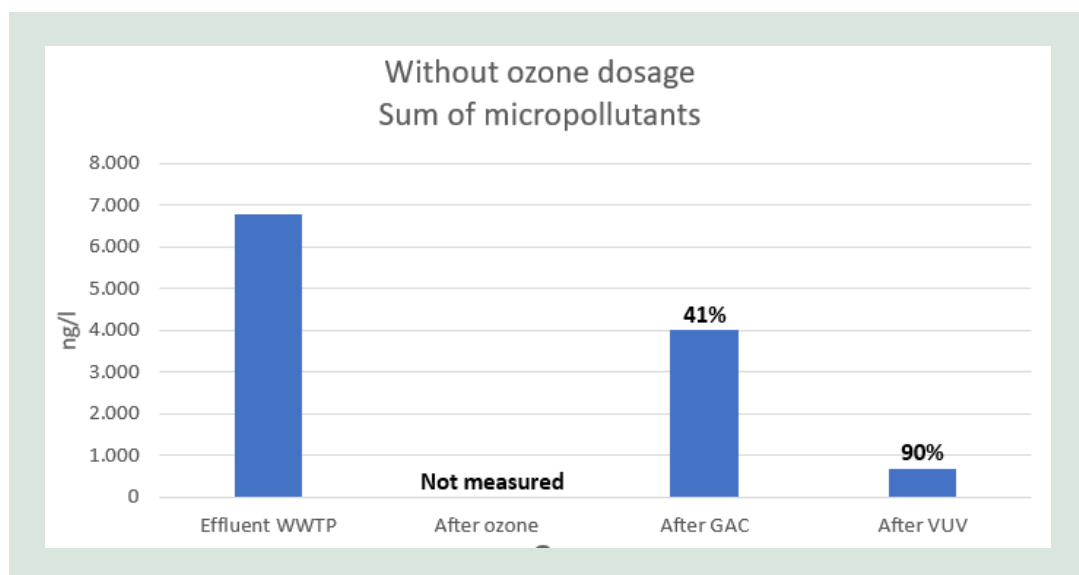
Ved lav dosering med ozon er der også lav risiko for dannelse af bromat. Det fremgår af FIGUR 9-9 at der ikke dannes bromat efter lav dosering med ozon.



FIGUR 9-9. Resultater fra målekampagne for bromid og bromat med lav dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra marts 2023.

9.4 Resultater uden dosering med ozon

Test uden dosering af ozon blev udført i april 2023. GAC-filteret havde på dette tidspunkt behandlet 36.000 BV. FIGUR 9-10 viser resultater fra målinger fra ét døgn i april 2023. Endvidere er fjernelsesprocenter i forhold til udløb fra renseanlægget angivet.

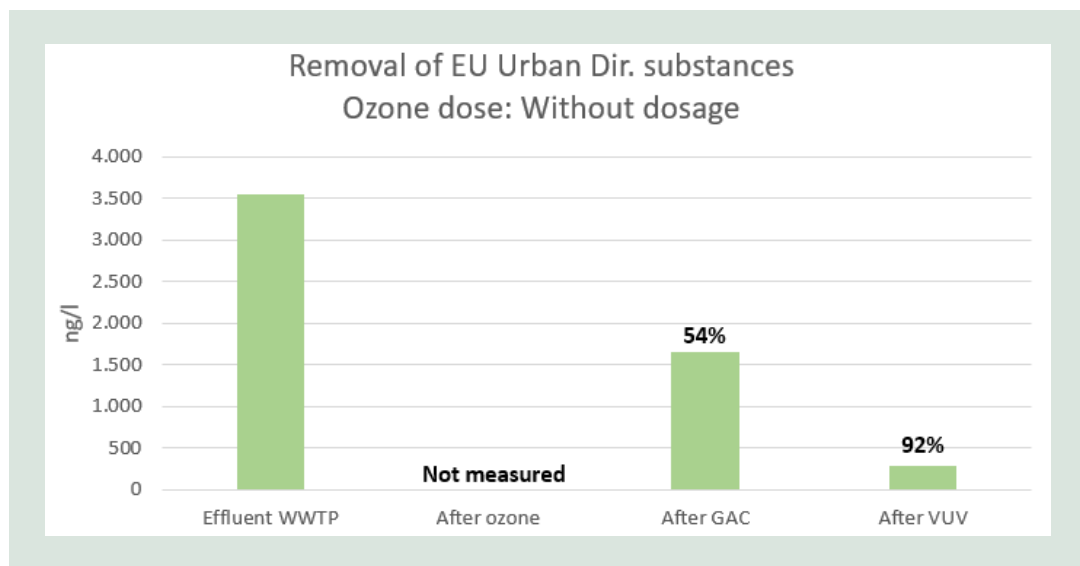


FIGUR 9-10. Resultater fra pilotanlæg (sum af 37 mikroforureninger) uden dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra april 2023.

Det fremgår af FIGUR 9-10, at det brugte kulfilter (36.000 BV) på dette tidspunkt – uden ozon-dosering – tilbageholdte 41% af summen af de 37 mikroforureninger. Målinger efter VUV viste at dette trin fjernede 90% af summen af mikroforureninger. Samtidigt viste målingerne at otte (azithromycin, diclofenac, imidacloprid, PFOA, sertralin, thiamethoxam, tramadol, venlafaxin)

af de 37 stoffer overskred over EQS eller $PNEC_{\text{Freshwater}}$. Efter VUV blev kun ét stof – azithromycin udover PFOA jf. Afsnit 9.1 – målt over $PNEC_{\text{Freshwater}}$.

I FIGUR 9-11 er fjernelsen af stofferne fra forslag til Byspildevandsdirektivet illustreret. Se Afsnit 7.2 omkring, hvilke stoffer som er omfattet af analyserne.



FIGUR 9-11. Resultater fra pilotanlæg (Byspildevandsdirektivforslagets stoffer) uden dosering af ozon samt VUV-behandling. Resultater fra april 2023.

FIGUR 9-4 viser samme billede, som summen af de 37 mikroforureninger, når der var slukket for ozondoseringen. Efter aktivt kul (GAC) viste målingerne at 54% at direktivforslagets stoffer var fjernet, mens VUV resulterede i en samlet 92% fjernelse.

10. Modellering af fjernelse af mikroforureninger med ozon

For at understøtte fortolkningen af de opnåede resultater fra pilotforsøgene med ozonering af det biologisk rensede spildevand, er der med baggrund i den nyeste videnskabelige viden opbygget en matematisk model for ozons reaktionskemi i biologisk rensede spildevand til beskrivelse og forudsigelse af nedbrydningen af mikroforureninger, samt forudsigelse af risikoen for dannelse af oxidations biproduktet bromat. Et sådant modelværktøj vil også fremtidigt kunne anvendes som et beslutningsstøtte- og designværktøj ved implementering af ozon som poleringstrin ved andre renselanlæg.

10.1 Ozon model koncept

Oxidationsreaktioner initieret af ozon i vand er generelt ret komplekse. I vand reagerer kun en del af ozonen direkte som molekylær ozon med opløste stoffer. En anden del af den molekylære ozon henfalder før direkte reaktion katalyseret af hydroxidioner (OH^-) eller af superoxid anion radikaler ($\text{O}_2^{\cdot-}$) der frigives fra reaktioner af molekylær ozon med visse organiske forbindelser. Dette henfald af molekylær ozon resulterer i dannelsen af den meget reaktive sekundære oxidant OH-radikaler. Derfor vil enhver nedbrydning af mikroforureninger i spildevand med ozon være et resultat af de opløste stoffers reaktion med både molekylær ozon og OH-radikaler. For at kunne forudsige nedbrydningen af mikroforureninger ved ozonering er det derfor en forudsætning at kunne beskrive den transiente koncentration af såvel molekylær ozon som OH radikaler efter indløsning.

10.2 Opbygning og kalibrering af grundmodel

Udgangspunktet for den matematiske beskrivelse af den transiente koncentration af molekylær ozon og OH radikaler er de elementære reaktioner for ozons henfald i ultrarent vand som består af 16 koblede radikal drevne reaktioner med tilhørende støkiometri og elementære reaktionshastighedskonstanter.

I virkelige vandmatricer er der imidlertid en række stofkomponenter der påvirker den transiente koncentration af ozon og OH-radikaler i forskellig retning, idet forskellige stofkomponenter kan virke som promotorer og inhibitorer af de grundlæggende radikale kædereaktioner via frigivelse af radikale specier der enten begrænser eller accelererer ozons henfald til OH-radikaler.

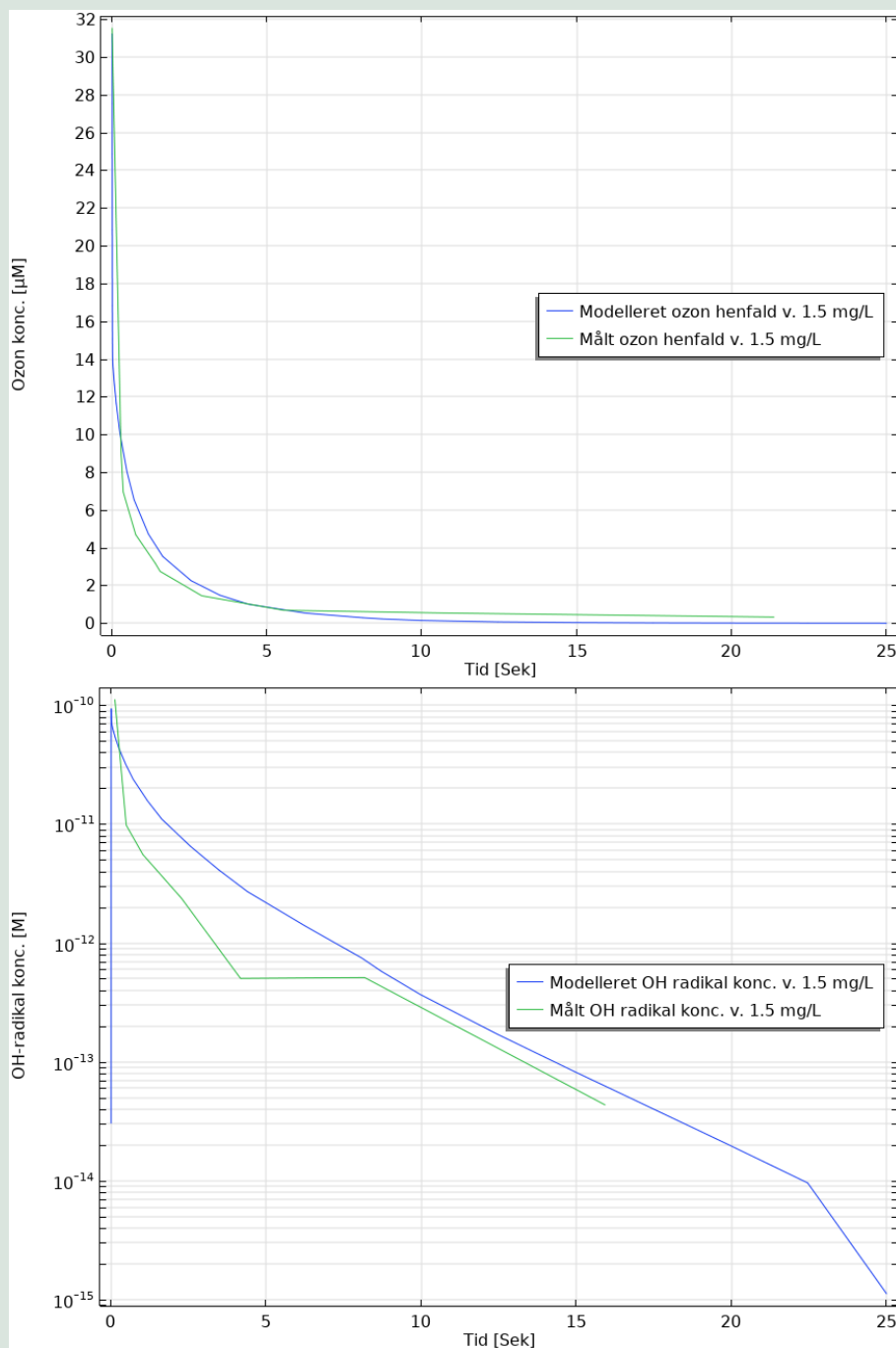
Særligt karbonatsystemet og dets komponenter er vigtige for begrænsning af de radikale kædereaktioner. Såvel bikarbonat som karbonat reagerer med betydelig hastighed med OH-radikaler under dannelse af de meget mindre reaktive karbonatradikaler og inhiberer således de miljøfremmede stoffers nedbrydning via denne reaktionsvej. Hele karbonatsystemets indflydelse beskrives i modellen via 14 koblede radikal og ligevægts reaktioner. Helt analogt til karbonatsystemet er fosfatsystemets indflydelse beskrevet i modellen via syv koblede radikal og ligevægts reaktioner.

Den helt afgørende del af modellen i forhold til at beskrive den transiente koncentration af såvel molekylær ozon som OH-radikaler er beskrivelsen af ozons hhv. OH-radikalens reaktion med det opløste organiske stof (DOC). Her er der med baggrund i en række videnskabelige artikler opbygget et koncept for fraktionering af den samlede pulje af DOC i fire underfraktioner

med forskellig reaktivitet med såvel molekylær ozon som OH-radikaler. Samtidig er reaktionerne af ozon og OH-radikaler med disse underfraktioner beskrevet med forskellige reaktionsprodukter der har forskellig indflydelse på begrænsning og acceleration af henfaldet af den molekylære ozon til OH-radikaler.

Den opbyggede grundmodel model til beskrivelse af den transiente koncentration af molekylær ozon og OH-radikaler er kalibreret med udgangspunkt i data fra Buffle et al., 2006⁵. Nedenfor ses således målte og modellerede koncentrationer af ozon og OH-radikaler.

⁵ Marc-Olivier Buffle, Jochen Schumacher , Sébastien Meylan , Martin Jekel & Urs von Gunten (2006) Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO•-Scavengers on Ozone Decomposition and HO• Generation, *Ozone: Science & Engineering*, 28:4, 247-259



FIGUR 10-12. Målte og modellerede koncentrationer af ozon og OH-radikaler. Målte data er digitaliseret fra Buffle et al., 2006².

10.3 Beskrivelse af nedbrydning af mikroforureninger

Som nævnt vil enhver nedbrydning af mikroforureninger i spildevand med ozon være et resultat af de opløste stoffers reaktion med både molekylær ozon og OH-radikaler. Disse reaktioner er karakteriseret som anden ordens reaktioner og kan matematisk beskrives som følger:

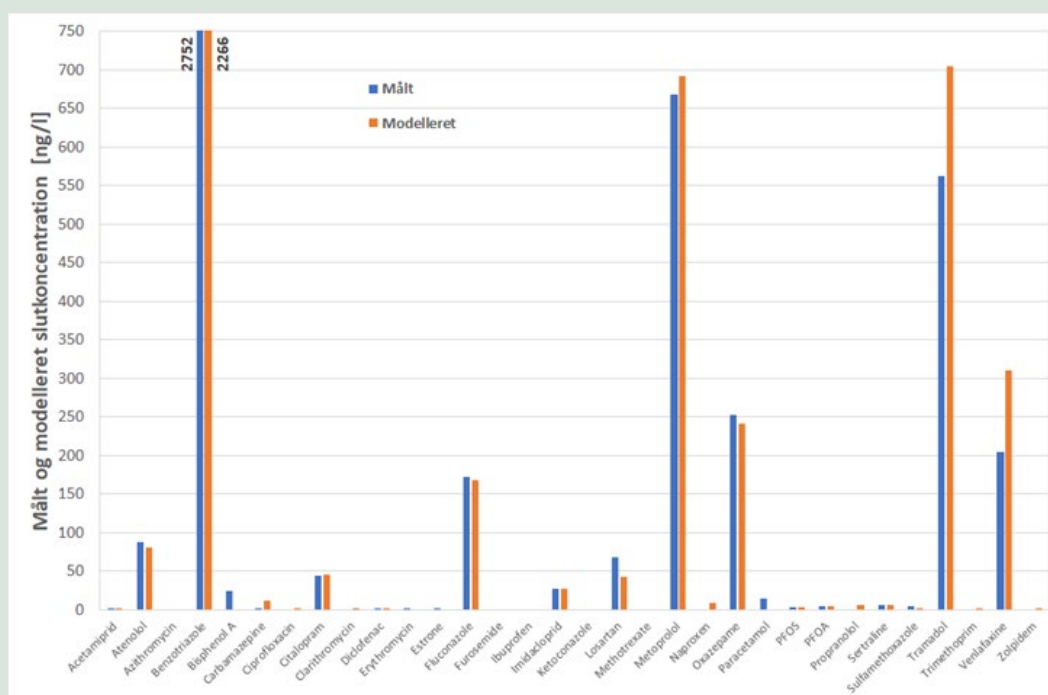
$$\frac{dC_{MFS}}{dt} = -k_{O_3(pH)} \cdot [MFS] \cdot [O_3]$$

$$\frac{dC_{MFS}}{dt} = -k_{HO\cdot} \cdot [MFS] \cdot [O_3]$$

Hvor k_{O_3} og $k_{HO\cdot}$ er de elementære anden ordens reaktionshastighedskonstanter for reaktionen mellem de specifikke miljøfremmede stoffer og hhv. molekylær ozon og OH-radikaler.

Når molekylær ozon reagerer med en forbindelse, der kan være til stede i forskellige protoneringstilstande, vil der være en pH-afhængighed af reaktionshastighedskonstanten. I deprotoneret tilstand, er elektrontætheden i molekylet højere, og på grund af ozons elektrofilicitet er reaktionshastighedskonstanten for reaktionen med ozon ofte markant højere end for reaktionen med molekylet i protoneret tilstand. Sådanne forskelle i reaktionshastighedskonstanterne kan resultere i markante effekter på nedbrydningen som funktion af pH, som følger pKa-værdien for det givne stof. I modellen er betydningen af pH således integreret via beregning af koncentrationsfordelingen af den protonerede og de-protonerede form af de enkelte stoffer på baggrund af deres pKa-værdi og herudfra beregning af en vægtet reaktionshastighedskonstant til beskrivelse af stofnedbrydningen ved en given pH-værdi.

Modellen indeholder foreløbigt reaktionshastighedsdata for 41 miljøfremmede stoffer, hvoraf 32 stoffer har været inkluderet i måleprogrammet for forsøgene på Slagelse renseanlæg. Modellens evne til at forudsige nedbrydningen af de miljøfremmede stoffer er således testet på baggrund af pilotforsøg med en lav ozon. Derudover er øvrige vandkvalitetsdata samt koncentrationer af de miljøfremmede stoffer i det afledte spildevand anvendt som input data i modellen. Årsagen til at modellen testes ved en forholdsvis lav ozon dosis er at der ved højere ozon dosis sker en stort set fuldstændig fjernelse af alle stofferne til under detektionsgrænsen, hvorfor det ikke er muligt at sammenligne målte og modellerede resultater. Resultaterne af de målte og modellerede udløbskoncentrationer af de 32 miljøfremmede stoffer efter ozonbehandlingen med lav ozon dosis fremgår af nedenstående figur.



FIGUR 10-2. Målte og modellerede koncentrationer af 32 miljøfremmede stoffer efter ozonbehandling med en lav ozon dose.

Det fremgår at der er en endda meget god overensstemmelse mellem de målte og modellerede koncentrationer af de 32 miljøfremmede stoffer efter ozonbehandling og modellen vurderes således at være tilstrækkelig robust i forhold til at anvendes til at forudsige nedbrydningen af miljøfremmede stoffer i biologisk rensset spildevand.

10.4 Beskrivelse af bromat dannelse

Dannelse af bromat er en udfordring ved ozonering af spildevand med forhøjede baggrunds-koncentrationer af bromid, på grund af dets potentielle miljømæssige og sundhedsmæssige konsekvenser. Forhøjede niveauer af bromat kan have skadelige virkninger på akvatiske økosystemer, og der er fastsat en grænseværdi på 110 µg/L for bromat koncentrationer i udledt spildevand. Reaktionsmekanismen bag dannelsen af bromat ved ozonbehandling af bromidholdige vandmatricer har været genstand for videnskabelige studier igennem årtier. Bromat dannes i vand, der indeholder bromid, gennem en kompliceret mekanisme der involverer mange koblede kemiske radikal- og ligevægtsreaktioner med både ozon- og OH-radikaler. I modellen er disse reaktioner integreret med tilhørende støkiometri og elementære reaktionshastighedskonstanter og indeholder i alt 34 koblede reaktioner. For at teste validiteten af den integrerede bromat dannelses model blev der på pilotanlægget gennemført en ozon dose-ringskampagne med hhv. lav, lav-til-middel, middel og høj ozon dosis, hvor der, efter at systemet var stabilt efter hver ændring i dosering, blev udtaget prøver til måling bromat koncentration i det ozonbehandlede vand. Samtidig blev der på indløbsspildevandet til ozonbehandlingen udtaget prøver til måling af bromid samt øvrige inputparametre til modellen. I nedenstående tabel fremgår de målte bromid koncentrationer i spildevandet samt de målte og modellerede koncentrationer af bromat fra de fire ozon doseringer.

TABEL 10-5. Målte bromid koncentrationer i spildevandet samt de målte og modellerede koncentrationer af bromat fra de fire ozon doseringer.

Ozon dose	Bromid konc. i spildevand [µg/L]	Målt bromat konc. [µg/L]	Modelleret bromat konc. [µg/L]
Lav	270	< 10	0,6
Lav-til-middel	260	< 10	28
Middel	260	50	57
Høj	310	92	107

I betragtning af usikkerheder på såvel driften af anlægget, kemiske analyser samt den opstillede model vurderes der at være en fornuftig overensstemmelse mellem de målte og modellerede koncentrationer af bromat i det ozonbehandlede vand. Modellen synes generelt at have en tendens til at overestimere dannelsen af bromat i forhold til det i praksis observerede niveau. Dette er dog forventeligt i forhold til at modellen for bromatdannelse er følsom overfor selv små variationer i mange vandkvalitetsparametre og da input parametrene til modellen er faste med baggrund i de analyser der blev foretaget på de udtagne prøver, kan der være variationer i vandkvaliteten i driften under pilotforsøgene som modellen ikke har kunnet tage hensyn til.

11. Omkostninger og energiforbrug til pilotanlæg

Investering og omkostninger til det første "Less is More"-pilotanlæg med tromlefiltrering og GAC er beskrevet i /1/ og Afsnit 8.1.

11.1 Investeringer og tidsforbrug

Pilotanlægget blev i OxiTreat-projektet udvidet med ozonering og VUV. Investeringen til ozoneringstrinnet, hvilket også omfattede on-site iltproduktion, samt test-container udgjorde 640.000 kr. Pilotanlæggets ozoneringstrin havde et designflow på 30 m³/t.

Investeringen i VUV-testreaktoren, som var udviklet og specialdesignet til dette pilotanlæg, var omkring 100.000 kr ekskl. moms og inklusiv styring og overvågning. Designflowet til VUV-behandlingen var 3-6 m³/t.

Det samlede tidsforbrug for drift af pilotanlægget udgjorde 4 timer uge. Dette bidrog med en årlig driftsomkostning på 72.800 kr pr. år eller ca. 0,3 kr/m³.

11.2 GAC-filter driftsomkostninger og energiforbrug

GAC-filteret blev returskyllet ca. hver anden måned (jf. /1/). Driftsomkostninger til dette var primært mandetimer, som var en del af det samlede tidsforbrug til drift af pilotanlægget på 4 timer/uge.

GAC-filteret havde ved start af OxiTreat-testperioden i februar 2022 behandlet 406.000 m³ vand eller 23.900 BV. På dette tidspunkt fjernede GAC filteret omkring 45-50% af Byspildevandsdirektivforslagets stoffer. Ud fra GAC-filterets indhold af aktivt kul (7,48 tons) kan man beregne at forbruget af kul på dette tidspunkt svarede til 18 mg/l. Ved en antaget kul-pris på 20 kr/kg vil prisen svare til ca. 0,37 kr/m³.

Ved testperiodens afslutning i april 2023 havde kulfilteret behandlet 630.000 m³ vand eller 37.000 bed volumes. Kullet effektivitet var på dette tidspunkt påvirket af ozoneringen, men når ozoneringen blev standset lå fjernelsen på omkring 54% af direktivforslagets stoffer. På dette tidspunkt svarede kulforbruget til 12 mg/l og prisen svarede til 0,24 kr/m³.

Dvs. at prisen for behandlingen i GAC-procestrinnet i testperioden – mht. forbrug af kul – var 0,24 – 0,37 kr/m³. Hertil kommer beholdere til kullet. Beholdere er ikke medtaget her, da det vil variere fra sted til sted, og man fx kan benytte eksisterende beton-procestanke som GAC-beholdere. Transport af kul til og fra pladsen er medtaget i den anvendte pris på kullet.

Produktionen af aktivt kul er stærkt energikrævende. Udvinning af fossilt kul, aktiveringsprocessen og transport af aktivt kul medfører et stort energiforbrug og en stor CO₂-udledning. Produktionen af konventionelt jomfrueligt aktivt kul kan generelt estimeres til at have et forbrug på 109-124 GJ pr. ton aktivt kul og en udledning af 11-18 tons CO₂-ækvivalenter pr. ton aktivt kul /8/.

Pilotanlæggets GAC-filter indeholder reaktiveret kul (jf. /1/). Produktionen af reaktiveret kul forbruger 17-29 GJ og udleder 2-3 tons CO₂-ækvivalenter pr. tons produceret reaktiveret kul /8/. Produktion af reaktiveret kul forårsager med andre ord seks gange mindre CO₂-udledning end produktion af jomfrueligt aktivt kul.

Hvis man omregner energiforbruget til produktionen af det reaktiverede til kWh får man at de ca. 14,5 GJ pr. ton svarer til 4.028 kWh pr. ton. Dvs. at der er brugt ca. 30.130 kWh til at producere de 7,48 tons kul i GAC-filteret.

Jo mere vand et GAC-filter kan behandle jo mindre bliver det anvendte energiforbrug til vandbehandlingen. GAC-filteret havde ved opstart af OxiTreat behandlet ca. 406.000 m³ vand, hvilket så kan omregnes til at der er brugt ca. 0,07 kWh/m³. Og ved afslutningen af testperioden var der behandlet 630.000 m³ og energiforbruget svarede til 0,05 kWh/m³. Dvs. at energiforbruget til rensning af vand med det reaktiverede og brugte kul (kullet havde modtaget 24.-37.000 bed volumes vand og fjernede 45-50% af direktivforslagets stoffer) er lavt.

11.3 Ozoneringstrinnets driftsomkostninger og energiforbrug

Ozoneringen i pilotanlægget omfattede også on-site produktion af ilt, hvilket adskiller anlægget fra en stor del af de eksisterende ozoneringsanlæg, der baserer sig på ekstern produceret ilt, hvor forsyningen til ozongeneratoren sker fra LOX (flydende ilt)-tank. Ved vurdering af energiforbrug til ozonering skal man være opmærksom på om anlægget er inklusiv eller eksklusiv on-site iltproduktion.

Energiforbruget er den primære driftsomkostning ved ozonering. Energiforbruget til ozonering – inklusiv produktion af ilt på stedet og drift af kompressor og kølemaskine – udgjorde ved mellem og høj ozondosis mellem 0,3 og 0,45 kWh/m³. Ved en el-pris på 1 kr/kWh svarer det altså til 0,3 til 0,45 kr/m³. Uden iltproduktion ville energiforbruget ligge omkring 0,2-0,3 kWh/m³, hvilket svarer til 0,2-0,3 kr/m³. Hertil kommer tidsforbrug til hele pilotanlæggets drift, herunder ozon-anlægget, på ca. 0,3 kr/m³ (jf. ovenstående).

11.4 Vakuumpilotsystem (VUV)'s driftsomkostninger og energiforbrug

VUV-pilotreaktoren var i drift fra september 2022 til april 2023 og behandlede et delflow efter GAC-filteret på 4 m³/t. VUV reaktoren's energiforbrug var 1,5 kWh/m³ ved 4 m³/t, hvilket svarer til 1,5 kr/m³ ved el-pris på 1 kr/kWh. Ultraaqua A/S arbejder pt. på at reducere energiforbruget via yderligere hydraulisk optimering af reaktoren. Energiforbruget var eneste driftsomkostning til reaktoren i de otte måneders testperiode. VUV-reaktoren's lamper anslås at skulle udskiftes efter ca. 12.000 timer (1,4 år).

12. Referencer

- /1/ U. Nielsen et al., 2021. *LESS IS MORE. Energy-efficient technologies for removal of pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern*. Deliverable 4.1 – Part II. Danish National Report. Specific expert paper on treatment technology/efficiency for the Danish pilot plant. Deliverable 4.2. *Specific expert paper on reuse of treated water*. Supported by EU Interreg South Baltic program. June 2021.
- /2/ M. Ekblad et al., 2018. Is dissolved COD a suitable design parameter for ozone oxidation of organic micropollutants in wastewater? *Science of the Total Environment* 658 (2019) 449–456.
- /3/ Miljø- og Fødevareministeriet, 2019: *Bekendtgørelse om spildevandstilladelser m.v. efter miljøbeskyttelseslovens kapitel 3 og 4*. BEK1317 04/12/2019.
- /4/ Forslag til EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS DIREKTIV om rensning af byspildevand (omarbejdning). Bruxelles, den 26.10.2022 COM(2022) 541 final.
- /5/ Buffle, M.-O., Schumacher, J., Meylan, S., Jekel, M. & von Gunten, U. (2006), *Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO•-Scavengers on Ozone Decomposition and HO• Generation*, *Ozone: Science & Engineering*, 28:4, 247-259.
- /6/ Kalundborg Forsyning. *Risikovurdering af API og bromat i spildevand fra Kalundborg Renseanlæg*. DHI. Juli 2020.
- /7/ PFAS-grænseværdier fra Miljøstyrelsen. Notat. Miljøstyrelsen. 15. december 2023.
- /8/ DWA, 2016: *Aktivkohleeinsatz auf kommunalen Kläranlagen zur Spurenstoffentfernung –Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KA-8.6 “Aktivkohleeinsatz auf Kläranlagen”*. Korrespondenz Abwasser. Abfall 63 (12). 1062–1067.

Fjernelse af mikroforureninger med ozon, GAC og vakuum-UV på renseanlæg

Slagelse Renseanlæg drev i 2019-2022 et storskala pilotanlæg (30 m³/t) med efterpolering af udløbet med granulært aktivt kul (GAC) og traditionel UV. Resultaterne viste, at rensningen i de første 3-6 måneder var effektiv, men at man derefter ikke havde en effektiv fjernelse af mikroforureningerne. Fjernelsen af indikatorstofferne fra forslag til Byspildevandsdirektivet faldt til under 80%.

Projektets idé har derfor været at udvikle metoder – som i kombination med brugt GAC – kan behandle spildevandet kost- og energieffektivt. GAC er en effektiv, men også omkostnings- og energitung metode, hvis man skal skifte kul ofte. Pilotanlægget blev i 2022 udvidet med ozonering før GAC og vakuum-UV (VUV) efter GAC. På dette tidspunkt fjernede filteret med brugt GAC 45-50% af indholdet af direktivforslagets indikatorstoffer.

Tests med pilotanlægget blev gennemført med høj, mellem og lav dosis ozon. De gennemførte tests med høj dosis af ozon viste, at man kunne opnå en 98% fjernelse af direktivforslagets stoffer alene med brug af ozon. Ulempen med høj dosering af ozon var dog at man samtidig fik dannet sundheds- og miljøskadeligt bromat.

Tests med mellem- og lav-dosering af ozon kombineret med det brugte GAC-filter viste stabil høj fjernelse af direktivforslagets stoffer på 95-97% ved mellem-dosis ozon og 87-96% fjernelse for lav-dosis. Resultaterne viste også at VUV efter brugt GAC, som på dette tidspunkt fjernede omkring 50% af direktivforslagets stoffer, kunne forbedre fjernelsesgraden til ca. 92%. Kombination af alle tre teknologier, med lavdosis ozon, brugt GAC-filter samt VUV-behandling, resulterede i meget høje fjernelsesgrader på 98,7% - 99,5% af direktivforslagets stoffer.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk