

Miljøprojekt Nr. 745 2003
Teknologiudviklingsprogrammet for
jord- og grundvandsforurening.

Sorptionsmaterialer til on-site rensning af MTBE-forurenet grundvand - screening

Per Loll og Claus Larsen
Dansk Miljørådgivning A/S

Kaj Henriksen og Per Møldrup
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	9
1 INDLEDNING	11
1.1 BAGGRUND	11
1.2 FORMÅL OG PROJEKTSTRUKTUR	12
2 TEORI	13
2.1 SORPTIONSPROCESSEN	13
2.2 SORPTIONSKAPACITET	14
2.3 SORPTIONSISOTERMER	14
2.4 SORPTION AF MTBE	16
2.5 DRIFTSØKONOMI	17
3 UNDERSØGTE PRODUKTER	19
3.1 PRODUKTOVERSIGT	19
3.2 AKTIV-KUL	20
3.2.1 <i>Organosorb 10 (8x30) og (12x40)</i>	21
3.2.2 <i>Organosorb CO-10</i>	21
3.2.3 <i>Airpel 10-3</i>	22
3.2.4 <i>Filtrisorb® 400</i>	22
3.2.5 <i>Filtrisorb® 600</i>	23
3.3 SYNTETISKE PRODUKTER	23
3.3.1 <i>PolyGuard®</i>	24
3.3.2 <i>Nochar A620</i>	26
3.3.3 <i>Ambersorb® 563 og 572</i>	26
3.3.4 <i>Amberlite® XAD4</i>	27
3.4 NATURFIBRE	28
3.4.1 <i>Fibersorb A og B</i>	28
4 RESULTATER	29
4.1 AKTIV-KUL	30
4.2 SYNTETISKE PRODUKTER OG NATURFIBRE	31
4.3 SAMLEDE ISOTERMDATA OG BEREGNEDE KAPACITETER	33
4.4 FORBEHOLD	35
5 TEKNISK-ØKONOMISK SAMMENLIGNING AF PRODUKTER	37
6 REFERENCER	41

Bilag A: Screenede produkter

Bilag B: Forsøgsprocedure

Bilag C: Beregning af sorptionskapacitet

Bilag D: Kemisk analyse af hanevand

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.

En lang række af de afprøvede sorptionsmaterialer er leveret beregningsfrit af Rotek A/S mens Filtrasorb®-kul er leveret beregningsfrit af Flemming Zwicky Aps.

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

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

Resumé

<i>Formål</i>	Formålet med det nærværende projekt er at afklare det tekniske og økonomiske potentiale for on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand vha. forskellige kommercielt tilgængelige sorptionsmaterialer. Potentialet for de forskellige produkter afklares gennem en række sammenlignelige laboratorieforsøg under danske forhold.
<i>15 produkter undersøgt</i>	Der er undersøgt i alt 15 forskellige kommercielt tilgængelige produkter mht. sorptionskapaciteten af MTBE; 6 typer aktiv-kul, 7 syntetiske produkter og 2 naturfiberprodukter.
<i>Forsøgsbetingelser</i>	Screeningen er foretaget på intakte produkter i Aalborg hanevand ved 20 – 23°C. Den anvendte vandtype kan efter danske forhold betragtes som repræsentativ for vandtypen i ikke-forureningspåvirkede kalkmagasiner.
<i>7 produkter teknisk egnede</i>	På baggrund af screeningen vurderes 7 af de screenede produkter at være teknisk egnede til rensning af MTBE-forurenede grundvand; disse er 5 syntetiske produkter og de 2 naturfiberprodukter. De seks screenede typer aktiv-kul vurderes alle at være teknisk egnede til rensning af MTBE-forurenede grundvand.
<i>2 syntetiske produkter teknisk bedre end aktiv-kul</i>	De to resterende syntetiske produkter (Ambersorb® 563 og 572) vurderes at være de screenede typer af aktiv-kul teknisk overlegne. Disse syntetiske produkter er dog ikke længere kommercielt tilgængelige, da producenten samtidig med gennemførelsen af dette projekt har besluttet ikke længere at videreføre produktionen af produkterne.
<i>Økonomisk sammenligning af teknisk egnede produkter</i>	Der er foretaget en teknisk-økonomisk sammenligning af de 8 produkter, der er vurderet teknisk egnede til rensning af MTBE-forurenede grundvand. Sammenligningen bygger på en beregning af driftsomkostninger forbundet med udgifter til sorptionsmateriale og benyttes til en overordnet vurdering af hvilke produkter det er realistisk at benytte ved rensning af MTBE-forurenede grundvand.
<i>Filtrisorb® 400 mest cost-effektivt</i>	På baggrund af de teknisk-økonomiske analyser vurderes det, at aktiv-kul af typen Filtrasorb® 400 er det mest cost-effektive af de undersøgte teknisk egnede produkter (inklusive Ambersorb® 563 og 572). Prisen for rensning af MTBE-forurenede grundvand ligger på mellem ca. 4,5 og 9,6 kr./m ³ (ved hhv. 1 og 10 mg MTBE/L). Disse priser er udelukkende baseret på kulforbrug.
<i>Yderligere undersøgelser af Filtrasorb® 400</i>	I projektets anden fase udføres en række supplerende tekniske og økonomiske analyser for Filtrasorb® 400 (Miljøstyrelsen, 2002).

Summary

Purpose

The purpose of this project is to evaluate the technical and economical potential for on-site treatment of MTBE-contaminated groundwater using different commercially available sorption products. The potential of the different products is evaluated through a comparative series of laboratory experiments conducted under Danish conditions.

15 products tested

A total of 15 commercially available products have been compared with regard to their sorption capacity for MTBE; 6 types of activated carbon, 7 synthetic products, and 2 natural-fibre products.

Experimental conditions

The screening has been performed on intact products in Aalborg tapwater at 20 – 23°C. According to Danish conditions, the used water type can be characterized as representative of water from non-polluted limestone aquifers.

7 products technically unsuitable

On the basis of the screening, 7 of the tested products are found technically unsuitable for treatment of MTBE-contaminated groundwater; these are 5 of the synthetic products and the 2 natural-fibre products. All of the six types of activated carbons tested are found technically suitable for treatment of MTBE-contaminated groundwater.

2 synthetic products technically superior to activated carbon

The two remaining synthetic products (Ambersorb® 563 and 572) are technically superior to the types of activated carbon tested. These synthetic products, however, are no longer commercially available since, during the course of this project, the manufacturer decided to discontinue the production of these products.

Economic comparison of technically suitable products

A technical-economic comparison of the 8 products that were found technically suitable for treatment of MTBE-contaminated groundwater has been carried out. The comparison was based on a calculation of the operating costs associated with consumption of sorption material and was used for an overall evaluation of the product types that realistically can be applied in treatment of MTBE-contaminated groundwater.

Filtrisorb® 400 is the most cost-effective

On the basis of the technical-economical comparison it is concluded that activated carbon of the type Filtrisorb® 400 is the most cost-effective of the technically suitable products investigated (including Ambersorb® 563 and 572). The price for treatment of MTBE-contaminated groundwater is approximately between 4.5 and 9.6 DKK/m³ (at 1 and 10 mg MTBE/l, respectively). These prices are based on carbon consumption alone.

Further investigation of Filtrasorb® 400

A series of supplementary technical and economical analyses were carried out for Filtrasorb® 400 in the second phase of the project (Miljøstyrelsen, 2000). These synthetic products, however, are no longer commercially available since, during the course of this project, the manufacturer decided to discontinue the production of these products.

Economic comparison of technically suitable products

A technical-economic comparison of the 8 products that were found technically suitable for treatment of MTBE-contaminated groundwater has been carried out. The comparison was based on a calculation of the operating costs associated with consumption of sorption material and was used for an overall evaluation of the product types that realistically can be applied in treatment of MTBE-contaminated groundwater.

Filtrasorb® 400 is the most cost-effective

On the basis of the technical-economical comparison it is concluded that activated carbon of the type Filtrasorb® 400 is the most cost-effective of the investigated technically suitable products (including Ambersorb® 563 and 572). The price for treatment of MTBE-contaminated groundwater is approximately between 4.5 and 9.6 DKK/m³ (at 1 and 10 mg MTBE/L, respectively). These prices are based on carbon consumption alone.

Further investigation of Filtrasorb® 400

A series of supplementary technical and economic analyses have been carried out for Filtrasorb® 400 in the second phase of the project (Miljøstyrelsen, 2000).

1 Indledning

1.1 Baggrund

MTBE i oppumpet grundvand

I forbindelse med afværgepumpning på lokaliteter forurenede med MTBE oppumpes grundvand indeholdende MTBE og evt. andre benzinrelaterede forureningskomponenter, herunder BTEX'er.

Pump and treat

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 fysiske-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).

On-site rensning

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 stripning eller adsorption til aktivt kul.

Stripning og aktiv-kul filtrering

De samme fysiske-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 stripning 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 ovennævnte 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.

Aktiv-kulfiltrering

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, forureningssammensætningen og den stofmæssige belastning.

<i>Kulforbrug ved MTBE</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).
<i>Samlede omkostninger ved aktiv-kulfiltrering</i>	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 etableringsomkostningerne ved etablering af et aktiv-kul filter kan udgøre en væsentlig del af de samlede omkostninger (Miljøstyrelsen, 1999). Indregnes etableringsomkostningerne 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 ³ /time.
<i>Kombination af on-site teknikker</i>	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.
<i>Alternative filtermaterialer</i>	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 og 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	
<i>Formål</i>	Formålet med det nærværende projekt er, gennem en række laboratorieforsøg, at afklare det tekniske og økonomiske potentiale i at rense MTBE-forurenede grundvand vha. forskellige kommercielt tilgængelige sorptionsmaterialer under sammenlignelige og danske forhold.
<i>Projektstruktur</i>	Det samlede projekt er opdelt i to faser: 1. Første fase omfatter en række batchforsøg til indledende screening af i alt 15 forskellige kommercielt tilgængelige produkter under sammenlignelige forhold, samt udpegning af det umiddelbart mest cost-effektive produkt til on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand. 2. Anden fase omfatter en række detailundersøgelser af det umiddelbart mest cost-effektive produkt, herunder kolonneforsøg til afprøvning af produktet under dynamiske forhold samt økonomiske overslagsberegninger ved on-site rensning af MTBE-forurenede grundvand.
<i>Nærværende rapport</i>	Nærværende rapport har til formål at beskrive resultaterne for projektets første fase. Resultaterne fra projektets anden fase findes afrapporteret i (Miljøstyrelsen, 2002).

2 Teori

2.1 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 sorptionsproduktet. 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 (se nedenfor). Bindingen sker oftest via fysiske bindingskræfter med relativt lave bindingsenergier på omkring 20 KJ/mol (van der Waal kræfter og hydrofobisk interaktion) (Shaw, 1997).

Absorption

Absorption er den proces, hvorved organiske forureningsstoffer bindes kemisk internt i absorptionsproduktets molekylestruktur. Sorptionsproduktet vil typisk ændre kemisk struktur og egenskaber ved absorptionen. Populært kan absorption betragtes som en opslugning af forureningsmolekylet. Bindingsenergierne i forbindelse med absorption er i størrelsesordenen 200 KJ/mol, altså ca. 10 gange så høje som bindingsenergierne er ved adsorption (Shaw, 1997).

Sorption

Begrebet sorption vil i denne rapport blive benyttet som samlet begreb til at dække over adsorption og absorption.

Reversibilitet og desorption

Begrebet reversibilitet dækker over hvorvidt sorptionsprocessen kan bringes til at forløbe i modsat retning, således at de sorberede forureningsmolekyler igen frigives til vandstrømmen. Frigivelsen af sorberede forureningsmolekyler benævnes desorption. Det anføres typisk, at adsorptionen er reversibel mens absorptionen er ikke-reversibel (Miljøstyrelsen, 1998), hvilket kan henføres til forskellen i energiniveauerne for de to bindingstyper. I forbindelse med filterløsninger er der mulighed for desorption, hvis der efter længere tids belastning af filteret med forholdsvis høje indløbskoncentrationer sker et fald i indløbskoncentrationen.

Sorptionsprocessen

Sorptionsprocessen 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 sorptionspartiklerne.
4. Fysiske og kemiske interaktioner mellem forureningsmolekyler og indre partikeloverflader.

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

2.2 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 sorptionsmateriale eller i vægt-%.

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 forhold er opstillet tabel 2.1 og er for så vidt de angår aktiv-kul diskuteret nærmere i bl.a. (Miljøstyrelsen, 1998).

Tabel 2.1: Forhold, 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 2.1 har porestørrelsesfordeling samt antallet af mikroporer betydning for sorptionskapaciteten. Mikroporerne spiller en central rolle, da størstedelen af det totale overfladeareal og de største adsorptionsenergier 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.

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 koncentrationen af forureningskomponenten i væskefasen således, at en højere koncentration medfører en højere sorptionskapacitet.

Sorptionskapacitetens koncentrationsafhængighed gennemgås kort i det følgende afsnit.

2.3 Sorptionsisoterm

Sorptionsisoterm

Sorptionskapacitetens afhængighed af forureningskomponentens koncentration beskrives ved den såkaldte sorptionsisoterm. Sorptionsisotermen er således en kurve, der viser sorptionskapaciteten ved en given temperatur, som funktion af koncentrationen af

forureningskomponenten i væskefasen (for en given vandtype og ved ligevægt mellem faserne).

Freundlich-isotermen

Der findes en række forskellige modeller til beskrivelse af sorptionsisotemer, hvoraf den mest anvendte indenfor grundvands- og aktiv-kul applikationer er den empiriske Freundlich-isoterm, der er beskrevet ved ligning 2.1:

Ligning 2.1

$$S = K_F \cdot C^{1/n} \quad (2.1)$$

hvor S er sorptionskapaciteten [mg forureningsstof/g sorptionsmateriale], K_F er Freundlichkonstanten [(mg/g)(L/mg)^{1/n}], 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-isotermen 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-isotermen 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 sorptionspladser i et endeligt volumen porehulrum. Dette faktum forhindrer dog ikke isotermen i at give en god og relativt simpel beskrivelse af væskefase-adsorption 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 isotermen

En anden isoterm-model, der primært benyttes til gasfase-isotemer og til isotemer 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 (for definition af mikroporer se afsnit 2.2). Modellen adskiller sig ligeledes fra Freundlich-isotermen 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). Den samlede beskrivelse af Dubinin-Astakov isotermen er givet ved ligning 2.2 og 2.3:

Ligning 2.2

$$S = S_{\max} \cdot \exp\left(-\left(\frac{A}{E}\right)^h\right) \quad (2.2)$$

Ligning 2.3

$$A = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{C_s}{C}\right) \quad (2.3)$$

hvor S er sorptionskapaciteten [mg/g], $S_{\max}$ er den maksimale sorptionskapacitet for produktet (ved væskefasekoncentration $\rightarrow \infty$) [mg/g], A er sorptionspotentialiet [KJ/mol], E er sorptionspotentialiet ved en kapacitet på

36,8% af S_{max} [KJ/mol], h 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 h fastsættes til en værdi på 1 reduceres Dubinin-Astakov isoterme til Freundlich-isoterme.

Fitning til data

Både h , S_{max} og E benyttes oftest som fitningsparametre, selvom h 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 2.4

$$S_{max} = V_m \cdot r \quad (2.4)$$

hvor V_m er det specifikke mikroporevolumen for sorptionsmaterialet [cm^3/g] og r er forureningsstoffets massefylde [mg/cm^3].

Andre modeller

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

2.4 Sorption af MTBE

Adsorption vs. absorption

Da absorption er mere kemisk betinget og dermed mere produktspecifik end adsorptionen (afhænger af produkternes kemiske struktur) er der, pga. patentrettighedsspørgsmål, kun yderst sparsomme oplysninger vedrørende absorption af MTBE. De få oplysninger der er tilgængelige om absorptionen vil derfor blive behandlet under gennemgangen af de afprøvede produkter i afsnit 3.3. Den resterende del af dette afsnit er således hovedsageligt baseret på oplysninger hentet i aktiv-kul litteraturen.

Stoffets betydning for sorptionskapaciteten

For adsorption til aktiv-kul vil en høj sorptionskapacitet, for forureningsstoffer opløst i vand, typisk hænge sammen med følgende stoffspecifikke parametre (Miljøstyrelsen, 1998; 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).

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).

<i>BTEX opløselighed</i>	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).
<i>Sorptionsvillighed</i>	Man kan få en kvantitativ fornemmelse for MTBE's ringere adsorptionsevne i forhold til BTEX'erne ved at betragte forholdet mellem stoffernes enkeltkomponent-sorptionsisoterm 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.

2.5 Driftsøkonomi

Sorptionsisotermen benyttes primært til at få et overslag over driftsøkonomien i en given renseløsning, idet forbruget af sorptionsmateriale kan estimeres ud fra isotermen, ved kendskab til koncentrationen af forureningsstoffet:

Ligning 2.5

$$\text{Forbrug} = \frac{C}{S} \quad (2.5)$$

hvor *Forbrug* er det specifikke forbrug af sorptionsmateriale [g sorptionsmateriale/L vand renses], *C* er gennemsnitskoncentrationen af MTBE i det oppumpede grundvand (indløbet til filteret) og *S* beregnes ud fra kendskab til produktets sorptionsisoterm; eksempelvis Freundlich- eller Dubinin-Astakov isotermen.

Pris for sorptionsmateriale

Multipliseres forbruget med enhedsprisen for sorptionsmaterialet opnås et overslag over prisen ved den givne renseløsning (kr. pr. liter renses vand), der udelukkende er baseret på udgifter til sorptionsmateriale. Hvis denne pris overstiger det maksimale budget for rensningsløsningen eller udgifterne forbundet med øvrige alternativer er der normalt ingen grund til at bruge tid på detaljprojektering, under de givne forudsætninger.

Samlet pris

For at få et bud på de samlede omkostninger ved en given rensningsløsning skal etableringsomkostninger, drifts- og vedligeholdelsesomkostninger samt udgifter i forbindelse med regenerering eller bortskaffelse af udtjent sorptionsmateriale selvfølgelig ligeledes inddrages.

Resultater: Lab til felt

Ved brug af ligning 2.5 til at give et overslag over driftsomkostningerne ved en given rensningsløsning bør man være opmærksom på hvilke forhold en opgivet sorptionsisoterm eller Freundlich-parametre er fremstillet under (jf. tabel 2.1), da disse forhold kan have betydelig indflydelse på sorptionskapaciteten, jf. (Miljøstyrelsen, 2002).

Producentisoterm

Sorptionsisoterm er opgivet af producenterne af produkterne er således typisk fremstillet som enkeltkomponentisoterm (kun ét forureningsstof) i demineraliseret vand, og for aktiv-kul ofte ved knuste kul. Alt andet lige vil disse forsøgsbetingelser give sorptionskapaciteter i den høje ende af hvad der kan forventes under faktisk anvendelse af produkterne (Miljøstyrelsen, 1998; USACE, 2001).

3 Undersøgte produkter

15 produkter

I det oprindelige oplæg til nærværende projekt var det hensigten at undersøge 4 forskellige produkter mht. sorptionskapaciteten for MTBE, men af forskellige veje er der gennem projektets udførelse fremskaffet yderligere 11 produkter, hvorfor der er foretaget en screening af sorptionskapaciteten mht. MTBE for i alt 15 forskellige kommercielt tilgængelige produkter; 6 typer aktiv-kul, 7 syntetiske produkter og 2 naturfibre.

Produktudvælgelse

Produkterne er udvalgt på baggrund af leverandørforespørgsler, studier af rapporteret i den internationale litteratur samt på baggrund af søgning på internettet. Seks af produkterne har været afprøvet i større eller mindre grad overfor MTBE, mens de øvrige primært er udvalgt på baggrund af lovende resultater for andre forureningskomponenter (typisk totalkulbrinter, BTEX'er og chlorerede opløsningsmidler) og/eller prisfordele i forhold til lignende produkter, der har været afprøvet overfor MTBE.

Aktiv-kul som reference

De aktive kul er primært udvalgt som referenceprodukter for en sammenligning med de syntetiske produkter og naturfibre.

3.1 Produktoversigt

De undersøgte produkter er opstillet i tabel 3.1, sammen med producent- og leverandørplysninger.

Tabel 3.1: Produkter undersøgt mht. sorptionskapacitet for MTBE.

	Produkt	Producent	Leverandør
Aktiv-kul	Organosorb 10 (8x30)	Desotec, Belgien	Rotek A/S, Tarm
Aktiv-kul	Organosorb 10 (12x40)	Desotec, Belgien	Rotek A/S, Tarm
Aktiv-kul	Organosorb CO-10	Desotec, Belgien	Rotek A/S, Tarm
Aktiv-kul	Airpel 10-3	Desotec, Belgien	Rotek A/S, Tarm
Aktiv-kul	Filtrisorb® 400	Chemviron Carbon, Belgien	Flemming Zwicky Aps, Kbh.
Aktiv-kul	Filtrisorb® 600	Calgon Carbon, USA	Flemming Zwicky Aps, Kbh.
Syntetisk*	PolyGuard® I	Guardian Environmental Technologies, USA	Rotek A/S, Tarm
Syntetisk*	PolyGuard® II	Guardian Environmental Technologies, USA	Rotek A/S, Tarm
Syntetisk	PolyGuard® III	Guardian Environmental Technologies, USA	Rotek A/S, Tarm
Syntetisk*	Nochar A620	Nochar Inc., USA	Rotek A/S, Tarm
Syntetisk	Amborsorb® 563	Rohm & Haas, USA	Rohm & Haas, Sverige
Syntetisk	Amborsorb® 572	Rohm & Haas, USA	Rohm & Haas, Sverige
Syntetisk	Amberlite® XAD4	Rohm & Haas, USA	Rohm & Haas, Sverige
Naturfiber	Fibersorb A	S.E. Stålservice, Klarup	Rotek A/S, Tarm
Naturfiber [#]	Fibersorb B	S.E. Stålservice, Klarup	Rotek A/S, Tarm

* : Indeholder også aktiv-kul.

[#] : Indeholder også en syntetisk komponent.

<i>Produktgennemgang</i>	I det følgende gennemgås de forskellige produktgrupper og -typer. I hvert afsnit gives en kort overordnet beskrivelse af produktet samt en gennemgang af batch- og kolonneresultater for produktet. Der vil blive lagt vægt på resultater for MTBE, hvis produktet har været afprøvet i forhold til MTBE. Endvidere gennemgås produkternes eventuelle dokumenterede egenskaber mht. andre forureningsstoffer. Detaljeringsniveauet i beskrivelserne for de enkelte produkter bærer i nogen grad præg af det teknologiske udviklingsstade for produktet, eventuelle produktmæssige patentrettigheder samt tidspunktet og begrundelsen for inddragelse af produktet i projektet.
<i>Produktoplysninger</i>	Bilag A indeholder et billede af de screenede produkter og en samlet oversigt over dagspriser og fysisk-kemiske data for produkterne.
	3.2 Aktiv-kul
<i>Miljøstyrelsen (1998)</i>	Der er i (Miljøstyrelsen, 1998) givet en udførlig gennemgang af aktiv-kul, hvorfor kun de væsentligste informationer ridses op her.
<i>Råmateriale</i>	De mest anvendte råmaterialer til de typer aktiv-kul, der anvendes i forbindelse med grundvandsrensning er træ, brunkul, kokosnøddeskaller og stenkul, 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 valg af råmateriale er, at det skal have et højt indhold af kulstof.
<i>Aktivering</i>	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 (Chemvicon, 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 (Chemvicon, 1992). Aktiveringen kan ske som en højtemperatur (800 - 1.000°C) dampaktivering eller en kemisk aktivering.
<i>Egenskaber</i>	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.
<i>Overfladeareal</i>	Da sorptionen 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 m²/g, afhængigt af råmateriale og aktiveringsmetode (Miljøstyrelsen, 1998). Typiske værdier ligger på omkring 1.000 m²/g.
<i>Porestørrelser</i>	For aktiv-kul af typen Filtrasorb® 400, med et totalt porehulrum på ca. 0,6 cm³/g, er fordelingen af porestørrelserne (makro-, meso- og mikroporer) på hhv. 7, 15 og 78% af det totale porehulrum (Parker, 1995).
<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).

Regenerering Når kapaciteten af de aktive kul er blevet opbrugt er der mulighed for at regenerere dem, dvs. fjerne de adsorberede forureningskomponenter hvorved kullene genvinder deres sorptionskapacitet. Regenereringen sker typisk i en ovn ved mere end 800°C og kan i princippet foretages on-site.

On-site regenerering 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.

Regenerering og MTBE 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 adsorberende stoffer som MTBE (NWRI, 2000).

3.2.1 Organosorb 10 (8x30) og (12x40)

Organosorb 10 (8x30) og (12x40) Der er i dette studie testet to typer Organosorb 10 kul, hhv. Organosorb 10 (8x30) og Organosorb 10 (12x40), der produceres af Desotec, Belgien. Der er anvendt stenkul som råmateriale. Den primære forskel på de to kultyper er kornstørrelsen, som er angivet ved tallene i parentes (US sieve mesh sizes). Som det også fremgår af bilag A er Organosorb 10 (12x40) mere finkornet end Organosorb 10 (8x30).

Pris og egenskaber Organosorb-kullene adskiller sig primært fra størsteparten af de øvrige kul ved at de er relativt billige, med en dagspris på omkring 60 – 65% af prisen for eksempelvis Filtrasorb® 400, jf. tabel A.1 i bilag A. Øvrige data for Organosorb 10 er sammenlignelige med Filtrasorb® 400.

Resultater for MTBE Der er ikke fundet oplysninger om afprøvning af Organosorb 10 i forhold til sorption af MTBE.

Øvrige resultater Ved sammenligning af tilgængelige isotermer for Organosorb 10 og Filtrasorb® 400 kan det konstateres, at kullenes kapaciteter mht. benzen-sorption ligger på samme niveau, dog med en tendens til at Organosorb 10 har større kapacitet ved koncentrationer under ca. 0,1 - 1 mg/L, mens Filtrasorb® 400 har større kapacitet ved højere koncentrationer (USEPA, 1998; Rotech, 2000).

3.2.2 Organosorb CO-10

Organosorb CO-10 Organosorb CO-10 produceres af Desotec, Belgien. Produktet er inddraget senest i projektforsøget og er primært medtaget for at undersøge en kultype baseret på kokosnøddeskaller. Organosorb CO-10 er således den eneste af de undersøgte kultyper, der er baseret på kokosnøddeskaller.

Egenskaber Som det fremgår af tabel A.1 i bilag A er Organosorb CO-10 den af de undersøgte aktiv-kultyper, der har de største partikler samt det største overfladeareal.

<i>Resultater</i>	Der er ikke fundet oplysninger om afprøvning af Organosorb CO-10 i forhold til sorption af MTBE. Det er dog flere steder i litteraturen anført, at kokosnøddebaseret aktiv-kul er blandt de mest effektive kultyper til rensning for MTBE (NWRI, 2000; Keller et al., 2000a).
3.2.3 Airpel 10-3	
<i>Airpel 10-3</i>	Airpel 10-3 produceres ligeledes af Desotec, Belgien. Der er anvendt stenkul som råmateriale. Produktet er, ligesom Organosorb CO-10, inddraget sent i projektforløbet og er primært medtaget som et kuriosum, da produktet er på pilleform (såkaldt ekstruderet).
<i>Egenskaber og pris</i>	Airpel 10-3 er udviklet til luftrensning og har egenskaber der er sammenlignelige med de øvrige kultyper. Prisen er, som for Organosorb 10-kullene, ca. 60 – 65% af prisen for eksempelvis Filtrasorb® 400, jf. tabel A.1 i bilag A.
3.2.4 Filtrasorb® 400	
<i>Filtrasorb® 400</i>	Filtrasorb® 400, produceres i Europa af Chemviron Carbon, et datterselskab af Calgon Carbon, USA. Der anvendes stenkul som råmateriale ved produktionen af Filtrasorb® 400.
<i>Referenceprodukt</i>	Filtrasorb® 400 er nok en af de mest anvendte typer aktiv-kul til rensning af grundvand, hvorfor produktet også indgår som referenceprodukt i mange sammenlignende studier af sorptionsprodukter; selv af producenter af alternative sorptionsmaterialer.
<i>Produktion</i>	I forhold til den generelle beskrivelse af fremstillingsmetoden for aktiv-kul kan det bemærkes, at Filtrasorb® 400 ikke direkte nedknuses fra råmaterialet til den ønskede granulatstørrelse, men at råmaterialet først pulveriseres og agglomereres, hvorefter det behandles som angivet i den generelle beskrivelse (www.chemvironcarbon.com). Fordelen ved indføjelse af pulverisering og agglomerering i fremstillingsprocessen er dels, at der opnås større produkthomogenitet og dels, at der blotlægges nogle sorptionssites som ellers ville være utilgængelige (Zwicky, 2001).
<i>Batchresultater (Davis og Powers, 2000)</i>	Davis og Powers (2000) har foretaget en sammenligning mellem knust Filtrasorb® 400 og 5 alternative sorptionsmaterialer overfor MTBE opløst i kunstigt grundvand. Davis og Powers (2000) opnåede følgende Freundlich-fit til deres måledata for Filtrasorb® 400 (0,4 – 3.000 mg/L): $K_F = 3,1$ (mg/g)(L/mg) ^{1/n} og $1/n = 0,59$, svarende til sorptionskapaciteter på 3,1 mg/g (ved 1 mg/L) og 12 mg/g (ved 10 mg/L).
<i>Batchresultater (Calgon, 2001a)</i>	Calgon Carbon, USA har udført et detaljeret isothermstudie med knust Filtrasorb® 400 i demineraliseret vand (Calgon, 2001a). Udfra data i (Calgon, 2001a) kan der opnås følgende Freundlich-fit (0,1 – 176 mg/L): $K_F = 7,6$ (mg/g)(L/mg) ^{1/n} og $1/n = 0,59$, svarende til sorptionskapaciteter på 7,6 mg/g (ved 1 mg/L) og 29 mg/g (ved 10 mg/L).
<i>Sammenligning</i>	Af ovenstående resultater ses det umiddelbart, at sorptionskapaciteten for det samme produkt og i de ovennævnte koncentrationsområder (1 – 10 mg/L) kan variere med en faktor 2 – 3 alt efter betingelserne under udførelsen af isothermforsøget.

3.2.5 Filtrasorb® 600

<i>Filtrasorb® 600</i>	Filtrasorb® 600, der er stenkulsbaseret, produceres af Calgon Carbon, USA og blev introduceret i september 1999, som en kultype, der er specielt egnet til at rense MTBE-forurenede grundvand (Calgon, 1999).
<i>Produktion</i>	Filtrasorb® 600 fremstilles i store træk på samme måde som Filtrasorb® 400, men er underlagt en strengere kvalitetskontrol under udvælgelsen af råmateriale samt under screeningen af de partikelstørrelser, der kommer til at indgå i det færdige produkt. Produktet er udviklet og produceres med henblik på, at opnå en optimal porestørrelsessammensætning samt en høj mikroporøsitet (et stort indhold af høj-energi sites) for at sikre høje sorptionskapaciteter for MTBE; vel at mærke kapaciteter, der er konsistent høje (McClure, 2001).
<i>Pris</i>	Prisen i USA ligger på niveau med prisen for Filtrasorb® 400 (ca. 2,75 US\$/kg), men ligger på et noget højere niveau i Danmark, da der endnu ikke er noget egentligt marked for produktet, og da det endnu kun produceres i USA. Det må dog forventes, at prisen på sigt kan komme ned omkring prisen for Filtrasorb® 400.
<i>Batchresultater (Calgon, 2001a)</i>	Calgon Carbon, USA har udført et detaljeret isothermstudie med knust Filtrasorb® 600 i demineraliseret vand (Calgon, 2001a). Udfra data i (Calgon, 2001a) kan der opnås følgende Freundlich-fit ($0,1 - 11 \text{ mg/L}$): $K_F = 9,9 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ og $1/n = 0,55$, svarende til sorptionskapaciteter på $9,9 \text{ mg/g}$ (ved 1 mg/L) og 35 mg/g (ved 10 mg/L).
<i>Batchresultater (Calgon, 2001b)</i>	Calgon (2001b) har udført endnu et studie under samme betingelser, med følgende resultat ($0,1 - 8,2 \text{ mg/L}$): $K_F = 8,8 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ og $1/n = 0,50$, svarende til sorptionskapaciteter på $8,8 \text{ mg/g}$ (ved 1 mg/L) og 35 mg/g (ved 10 mg/L).
<i>Sammenligning</i>	McClure (2001) oplyser, at Calgon Carbon udfra en række studier af Filtrasorb® 600 skønner, at kapaciteten ved 1 mg/L for Filtrasorb® 600 varierer med ca. $\pm 10\%$ omkring værdien på $8,8 \text{ mg/L}$, hvilket svarer nogenlunde til, at kapaciteten fra (Calgon, 2001a) ligger i den høje ende af dette interval.

3.3 Syntetiske produkter

<i>Produktion</i>	Syntetiske sorptionsprodukter blev som alternativ til aktiv-kul tilgængeligt i 70'erne. Da produkterne bliver produceret under meget kontrollerede fysiske og kemiske forhold og ofte designes med specielle porestørrelser og porestørrelsesfordelinger og/eller specielle funktionelle grupper kan de fremstilles til meget specifikke anvendelser.
<i>Pris og anvendelse</i>	Produkterne har generelt en markant højere enhedspris (jf. tabel A1 i bilag A1) end aktiv-kul, hvilket har hæmmet deres udbredelse i forbindelse med rensning af grundvand. Derimod har mange af produkterne fundet anvendelse i specielle enhedsoperationer i den kemiske industri og fødevarerindustrien, hvor de anvendes til f.eks. kemiske oprensning, lugtfjernelse og industriel spildevandsbehandling (NWRI, 2000).
<i>Adsorption vs. absorption</i>	De fleste syntetiske produkter virker ved adsorption og et mindre antal produkter virker ved absorption.

<i>Absorptionsprodukter</i>	De syntetiske <u>absorptionsprodukter</u> virker som tidligere beskrevet ved, at MTBE (og andre forureningsstoffer) optages i produktets molekylestruktur og bliver irreversibelt kemisk bundet heri. I modsætning til den stive, porøse struktur, der kendes fra f.eks. aktiv-kul og syntetiske <u>adsorptionsprodukter</u> er disse produkters polymerer ikke-porøse og fleksible/bløde (minder om findelt viskelæder). Ved optagelse af forureningsstofferne i den indre molekylestruktur svulmer produkterne op, og deres indre ændres til en gel (Winkler, 1999; NWRI, 2000). Grundet den ikke-porøse struktur og svelningen er der risiko for tilstopning af transportstrukturen i filtermaterialet, hvorfor aktiv-kul hyppigt tilsættes som en strukturskabende komponent. Den største fordel ved produkterne er antageligt deres meget høje sorptionskapacitet (op mod 4.000 mg/g for visse forureningsstoffer). I modsætning til de øvrige produkter kan de ikke regenereres.
<i>Adsorptionsprodukter</i>	Som nævnt ovenfor er de syntetiske adsorptionsprodukter opbygget med en stiv og porøs struktur, analogt til den der kendes fra aktiv-kul. For disse produkter anføres det ofte, at en fordel ved produkterne er, at de kan regenereres on-site (ved damp, kemisk ekstraktion eller mikrobølger), hvorimod en on-site regenerering af aktiv-kul stiller meget høje tekniske (og dermed økonomiske) krav til et evt. on-site regenereringsanlæg, jf. diskussionen i afsnit 3.2. Muligheden for en økonomisk realistisk on-site regenerering samt en potentielt højere sorptionskapacitet anføres at være de største fordele ved syntetiske adsorptionsprodukter (Hand et al., 1994; NWRI, 2000). Endvidere anføres det ofte, at disse syntetiske produkter er mindre følsomme overfor naturligt organisk stof (Hand et al., 1994).
<i>Lav hydraulisk opholdstid</i>	Samlet for de syntetiske produkter anføres det, at de ved on-site rensning for MTBE kan benyttes i filtre med lavere hydraulisk opholdstid end aktiv-kul. Således nævnes hydrauliske opholdstider (Empty Bed Contact Time, EBC T = volumen af filter [m ³] divideret med den hydrauliske belastning [m ³ /t]) på ned til 5 minutter, hvilket skal ses i forhold til opholdstider på op til 20 minutter for aktiv-kul (NWRI, 2000; www.nochar.com).
3.3.1 PolyGuard®	
<i>PolyGuard®</i>	PolyGuard® produceres for Guardian Environmental Technologies (GET), Inc., USA, og er et polymerbaseret absorptionsmiddel. Om end den aktive polymer i produktet er beskyttet af patentrettigheder er det dog oplyst, at der er tale om en polymer af typen "hydrocarbon copolymer" (Litwin, 2001); aggregater af løst sammensatte sfæriske polymerer med relativt små overfladearealer (McKeon, 2001).
<i>Tre produkter</i>	Der er i alt testet tre forskellige typer PolyGuard® i dette studie. Disse er navngivet hhv. PolyGuard® I, II og III. Bemærk, at numrene tilknyttet produktnavnet ikke benyttes i markedsføringen af produktet.
<i>Produktsammensætning</i>	PolyGuard® I og II består af en blanding af den aktive polymer og aktiv-kul, hvor aktiv-kul angiveligt er tilsat af struktur- og flowmæssige årsager. PolyGuard® III består af en blanding af to polymerer, hvoraf den ene er aktiv i sorptionsprocessen, mens den anden yder den strukturmæssige stabilitet af produktet.
<i>PolyGuard® I</i>	PolyGuard® I var en mindre prøve af produktet, som blev leveret fra den danske forhandler ved projektets begyndelse; en prøve, som var blevet leveret til den danske forhandler nogle måneder i forvejen.

<i>PolyGuard® III</i>	PolyGuard® III blev leveret fra USA efter indgivelse af en bestilling på mere produkt til gennemførelse af den planlagte forsøgsrække. Det blev i forbindelse med leveringen af produktet anført, at GET omkring tidspunktet for igangsættelsen af dette projekt havde ændret på produktets sammensætning, således at der ikke længere var behov for tilsætning af aktiv-kul (Litwin, 2000). Der skulle efter sigende ikke være tale om væsentligt ændrede produkt egenskaber (Litwin, 2000).
<i>PolyGuard® II</i>	Efter gennemførelse af en indledende testrække, der viste, at PolyGuard® I havde væsentligt bedre egenskaber mht. sorption af MTBE end PolyGuard® III, blev der leveret yderligere et batch af produktet, der angiveligt skulle have den "gamle" produktsammensætning og dermed svare til sammensætningen af PolyGuard® I. Produktet var dog visuelt forskelligt fra den først tilsendte prøve af PolyGuard® I, jf. figur A.1 i bilag A, hvorfor det besluttedes at teste dette produkt særskilt.
<i>Egenskaber</i>	Da de aktive polymerer i PolyGuard® er hydrofobe anføres det, at produktet er mest effektivt til rensning af grundvand for andre hydrofobe stoffer (Winkler, 1999); hvilket ikke umiddelbart inkluderer MTBE (se dog nedenfor). Det anføres endvidere, at produktet er mest cost-effektivt i forhold til eksempelvis aktiv-kul filtrering ved høje koncentrationer (> 100 mg/L), hvorfor produktet egner sig bedst som massefjernelsesenhed før en eventuel aktiv-kul poleringsenhed (Winkler, 1999). Det anføres dog ligeledes, at cost-effektiviteten for produktet skulle være på niveau med aktiv-kul ved lavere koncentrationer (Litwin, 2001). Producentens anbefalede opholdstid i praktiske anvendelser er mellem 15 og 20 min (GET, 1997; McKeon, 2001).
<i>Regenerering</i>	Sorptionen til PolyGuard® foregår ved <u>absorption</u> , hvorfor produktet ikke kan regenereres. Det anføres af producenten, at produktet, efter absorption af forureningskomponenter ændrer kemiske egenskaber, således at produktet ligner de absorberede forbindelser. Ved absorption af olie- og benzinkomponenter skulle produktet således have en meget høj brændværdi, hvorfor afbrænding anføres at være en fordelagtig bortskaffelsesmetode.
<i>Laboratorieresultater PolyGuard® I</i>	Ligevægtsforsøg ved koncentrationsniveauer på 10 – 200 mg/L har vist, at PolyGuard® kan absorbere op til 2 gange sin egen vægt for visse kulbrinter, herunder TCE og BTEX'er (GET, 2000). I mini-kolonneforsøg med recirkulation og kontinuert flow er der for MTBE opnået en sorptionskapacitet på ca. 1.500 mg/g ved en koncentration på 465 mg MTBE/L (Winkler, 1999). I gennembløbsforsøg med opholdstider på 10 min., og koncentrationer af enkeltkomponenter på 20 mg/L, oplyser producenten rensningseffektiviteter for MTBE på ca. 88% og for BTEX på ca. 99,8% (Winkler, 1999). McKeon (2001) oplyser, at effektiviteten for MTBE formentlig kan hæves ved at forøge opholdstiden i kolonnen.
<i>Feltresultater PolyGuard® I</i>	Winkler (1999) refererer et feltstudie med afprøvning af tre forskellige opsætninger af kolonnegeometri samt hydraulisk og stofmæssig belastning. Der var tale om rensning af grundvand forurenet med både MTBE og BTEX'er. Der opnåedes kapaciteter for MTBE på hhv. 150, 40 og 10-70 mg/g for de tre testopsætninger. Det anføres, at produkterne ved afslutningen af testperioden endnu ikke var mættede med forureningskomponenter (Winkler, 1999).

3.3.2 Nochar A620

<i>Nochar A620</i>	Nochar A620 produceres og markedsføres af Nochar Inc., USA, og er et polymerbaseret absorptionsmiddel. Det oplyses, at produktet er opbygget af hydrofobe elastomere polymerer og GAC (www.nochar.com).
<i>Produktsammensætning</i>	Nochar A620 består, ligesom PolyGuard® I og II, af en blanding af den aktive polymer og aktiv-kul, hvor aktiv-kul er tilsat for at undgå, at filteret tilstopper ved absorption af diverse forureningsstoffer.
<i>Produktegenskaber</i>	Da sorptionen til Nochar A620 foregår ved <u>absorption</u> kan produktet ikke regenereres. Produktet egner sig specielt til efterpolering, og dermed til oprensning til meget lave koncentrationsniveauer, men er dog også anvendelig som eneste filterløsning (www.nochar.com). Nochar A620 adskiller sig væsentligt fra f.eks. PolyGuard ved at den anbefalede opholdstid er så lav som 3-5 minutter, hvilket kan føre til meget kompakte filteranlæg.
<i>Feltprojekter</i>	Producenten henviser til 16 fuldskala projekter, hvor Nochar A620 anvendes til vandrensning (www.nochar.com). Der er ikke oplyst specifikke detaljer om projekterne, men nedenstående overordnede resultater relaterer sig formentlig til erfaringerne fra de nævnte feltprojekter.
<i>Resultater</i>	Ifølge producenten egner Nochar A620 sig til oprensning af en lang række forskellige forureningsstoffer, herunder chlorerede forbindelser, pesticider, PCB'er, phenoler foruden olie- og benzinkomponenter, herunder BTEX'er (www.nochar.com). Det er ikke anført om Nochar A620 er testet i forhold til rensning af MTBE-forurenset grundvand. Den gennemsnitlige absorptionskapacitet for Nochar A620 oplyses til 4.000 mg/g (= 400%) (www.nochar.com); et tal der formentligt afhænger af koncentrationsniveauet.

3.3.3 Ambersorb® 563 og 572

<i>Ambersorb® 563 og 572</i>	Der er testet to Ambersorb® produkter, hhv. Ambersorb® 563 og Ambersorb® 572, der produceres af Rohm and Haas, Philadelphia, USA.
<i>Produkttype og fremstilling</i>	Ambersorb®-produkterne er karakteriseret som såkaldte "carbonaceous resins". De fremstilles ud fra sulfonerede styren-divinylbenzen ionbyttermaterialer, med høj makroporøsitet, der gennem pyrolyse tillige opnår en kraftig stigning i mikroporøsitet og en mindre stigning i mesoporøsitet (Rohm and Haas, 1992). De færdige produkter besidder ikke længere ionbytter-egenskaber, da de mister deres funktionelle grupper ved pyrolysen (Davis og Powers, 2000). På grund af den kontrollerede kemiske fremstillingsproces har produkterne meget veldefinerede korn- og porestørrelsesfordelinger.
<i>Egenskaber</i>	Ambersorb® 563 er relativt hydrofobt, mens Ambersorb® 572 er relativt hydrofilt og har overfladeegenskaber, der minder om egenskaberne for aktiv-kul (Rohm and Haas, 1992). Begge produkter mere mekanisk stabile end aktiv-kul (USACE, 2001). Ifølge (Rohm and Haas, 1999a) og (USACE, 2001) er de hydrofobe egenskaber for Ambersorb® 563 årsag til, at produktet, i forhold til øvrige filtermaterialer med anvendelse indenfor grundvandsrensning, er mindre følsomt overfor grundvandets indhold af naturligt organisk stof end f.eks. aktiv-kul. En af fordelene ved Ambersorb®-produkterne er, at de er i stand til at rense grundvand ved hydrauliske opholdstider (EBCT) på ned til 5 minutter.

<i>Regenerering</i>	Sorptionen til Ambersorb®-produkterne foregår ved <u>adsorption</u> , hvorfor Ambersorb® 563 og 572 kan regenereres. Afhængigt af de kemiske egenskaber for de adsorberede forureningskomponenter kan regenereringen ske kemisk (f.eks. vha. methanol eller acetone), vha. damp (Rohm and Haas, 1992) eller ved mikrobølger (NWRI, 2000).
<i>Batchresultater</i> (Davis og Powers, 2000)	I et studie af (Davis og Powers, 2000) er der foretaget detaljerede isotermstudier for Ambersorb® 563 og 572, med MTBE opløst i kunstigt grundvand. Davis og Powers (2000) fittede en Dubinin-Astakov isoterm til data, hvorudfra der kan beregnes kapaciteter for Ambersorb® 563 på 15,6 mg/g (ved 1 mg/L) og 39 mg/g (ved 10 mg/L). For Ambersorb® 572 opnås følgende kapaciteter: 8,9 mg/g (ved 1 mg/L) og 45 mg/g (ved 10 mg/L). Disse kapaciteter svarer til mellem ca. 3 og 5 gange kapaciteterne opnået for Filtrasorb® 400 under samme forsøgsbetingelser, jf. afsnit 3.2.4.
<i>Kolonneresultater</i> (Malley et al., 1993)	I et kolonnestudie udført af (Malley et al., 1993) med syntetisk grundvand var kapaciteten af Ambersorb® 563 under dynamiske forhold ca. 1,7 gange større end for Filtrasorb® 400. Forsøgene blev udført med ca. 1,2 mg MTBE/L i indløbet.
<i>Feltprojekter</i>	(NWRI, 2000) henviser til tre feltprojekter, hvor der er opstillet pilotanlæg til rensning af grundvand forurenet med både MTBE og BTEX. Der er dog ikke oplyst specifikke detaljer om projekterne.
<i>Øvrige resultater</i> (USEPA, 1995)	Ambersorb® 563 er i et feltstudie blevet sammenlignet med Filtrasorb® 400 i forhold til adsorption af chlorerede forbindelser (VC, 1,2-cis-DCE, trans-1,2-DCE og TCE). Konklusionerne fra studiet var, at Ambersorb® 563 havde ca. 2-5 gange højere kapacitet end Filtrasorb® 400 ved en hydraulisk opholdstid (EBC T) på kun 1,5 min; svarende til ca. 5 gange mindre end for Filtrasorb® 400. Der blev med succes benyttet on-site damp-regenerering af Ambersorb® 563. Etableringsomkostningerne i forbindelse med pilotanlægget for Ambersorb® 563 var ca. 55% højere end for Filtrasorb® 400, mens driftsomkostningerne kun udgjorde ca. 26% af omkostningerne for Filtrasorb® 400. Det blev beregnet, at anlægget skulle køre i 2 år før Ambersorb®-anlægget var mest økonomisk favorabelt.

3.3.4 Amberlite® XAD4

<i>Amberlite® XAD4</i>	Amberlite® XAD4 produceres af Rohm and Haas, Philadelphia, USA og er ligesom Ambersorb®-produkterne fremstillet udfra et pyrolyseret styren-divinylbenzen ion-byttermateriale. Produktet har ingen ion-byttereenskaber.
<i>Egenskaber</i>	Amberlite® XAD4 er udviklet specielt til oprensning af phenoler i den kemiske industri, men kan ligeledes benyttes til vandrensning af mange hydrofobe organiske stoffer, eksempelvis chlorerede opløsningsmidler og pesticider (Rohm and Haas, 1999b). Sorptionen til Amberlite® XAD4 foregår ved <u>adsorption</u> og produktets egenskaber er i det store hele lig egenskaberne for Ambersorb®-produkterne.
<i>Laboratorieresultater</i> (Annesini et al., 2000)	Annesini et al. (2000) har foretaget et detaljeret isoterm- og kolonnestudie for Amberlite® XAD4 mht. sorption af både MTBE og TBA. Kun resultaterne for MTBE nævnes her. Sorptionsisotermen blev bestemt ved meget høje koncentrationer; mellem ca. 300 og 14.000 mg/L og kolonneforsøgene blev udført ved koncentrationer på mellem ca. 4.000 og 13.000 mg/L, hvorfor resultaterne fra studiet ikke kan bruges ved en direkte sammenligning med resultaterne for de øvrige refererede studier i dette projekt. Annesini et al.

(2000) opnåede følgende Freundlich-fit til deres måledata (300 – 14.000 mg/L): $K_F = 3,15 \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$ og $1/n = 0,48$, der ved ekstrapolation svarer til sorptionskapaciteter på 3,15 mg/g (ved 1 mg/L) og 9,5 mg/g (ved 10 mg/L).

3.4 Naturfibre

3.4.1 Fibersorb A og B

Fibersorb A og B

Der er testet to produkter baseret på naturfibre, hhv. Fibersorb A og Fibersorb B, der begge produceres af S.E. Stålservice, Klarup. Hvor Fibersorb A kun består af naturfibre, er der til Fibersorb B endvidere tilsat en polymer. Polymeren i Fibersorb B er angiveligt tilsat af struktur- og strømningsmæssige hensyn, da naturfibrene i dette produkt er væsentlig finere end i Fibersorb A.

Egenskaber

Fibersorb A har, i indledende batchforsøg, angiveligt vist lovende resultater i forhold til chlorerede opløsningsmidler, f.eks. trichlorethylen, om end det ikke har været muligt at opnå indsigt i dokumentationsmaterialet. FiberSorb A skulle i disse tests have vist potentiale til at kunne operere ved opholdstider på ca. 5 minutter, hvor der for aktiv-kul filtre typisk anvendes opholdstider for chlorerede opløsningsmidler på 10-20 minutter i drikkevandsapplikationer (Chemviron, 1999) og ned til ca. 5 minutter ved afværgeprojekter i Danmark (Zwicky, 2001).

Wild cards

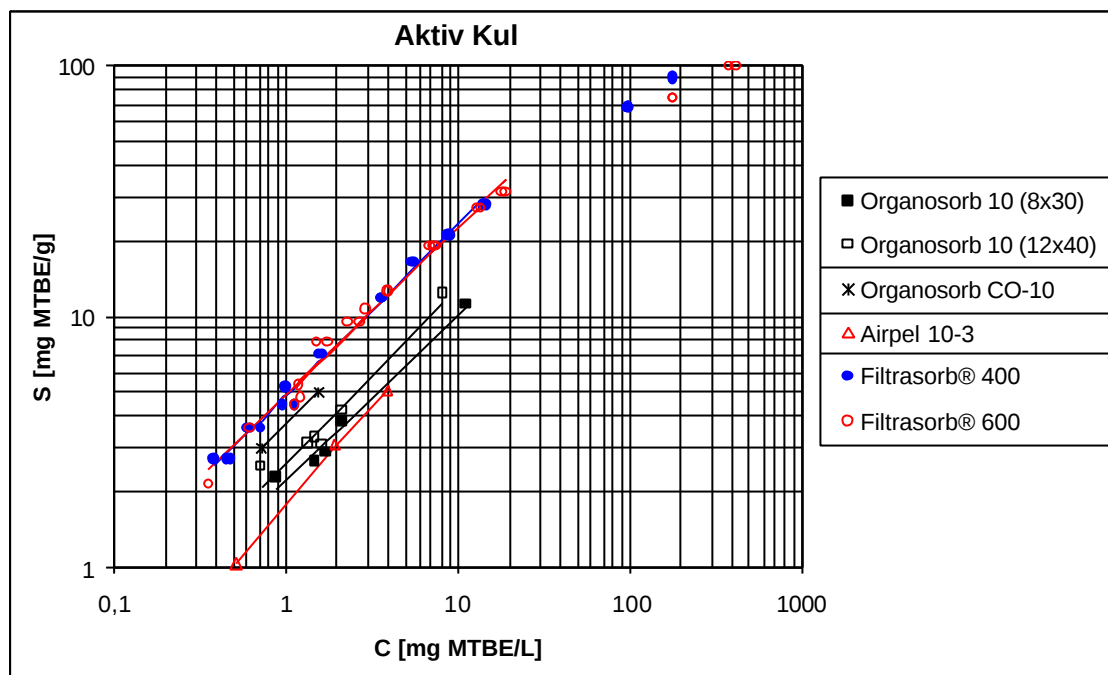
Produkterne er primært medtaget i studiet som "wild cards" da de er de eneste danskproducerede produkter, og da de formentlig har helt andre fysisk-kemiske egenskaber end de øvrige produkttyper.

4 Resultater

<i>Fremgangsmåde</i>	Screening af de 15 produkter mht. sorptionskapaciteten for MTBE er foretaget som batchforsøg i 120 mL serumflasker ved 20 - 23°C (laboratorietemperatur). De nærmere forhold omkring fremgangsmåden ved forsøgenes udførelse og databehandlingen fremgår af bilag B og C.
<i>Vandtype</i>	Forsøgene er foretaget med Aalborg hanevand, frem for demineraliseret vand eller syntetisk sammensat grundvand, dels af praktiske hensyn og dels for i nogen grad at simulere den faktiske sammensætning af (en mulig type) dansk grundvand. 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 D.
<i>Datagrundlag</i>	Som det fremgår af afsnit 3 er ikke alle produkterne inddraget fra projektets start, hvorfor nogle er undersøgt grundigere end andre. Desuden er der for nogle af produkterne udført detaljerede procesmæssige studier af f.eks. sorptionskinetik, desorptionskinetik, mini-kolonnesforsøg etc., hvilket igen har medført et større datagrundlag for visse af produkterne. Udgangspunktet for projektet var, at screeningen skulle foretages på baggrund af 3 – 5 isothermpunkter i koncentrationsintervallet fra ca. 0,5 til 10 mg MTBE/L, idet dette vurderes at dække et realistisk koncentrationsinterval for forurenede grundvand.
<i>Kapacitet i mg MTBE/g bulk masse</i>	I det følgende gennemgås screeningsresultaterne oversigtsmæssigt for hver produktgruppe; bemærk, at alle beregnede sorptionskapaciteter er opgivet i mg MTBE adsorberet pr. gram bulkvægt (materialelevægt incl. vandindhold) for produkterne. Bulkvægten kan tænkes at variere en smule med vandindholdet fra leverance til leverance afhængigt af lagringsforhold m.v. Det aktuelle vandindhold for produkterne er angivet i tabel A.1 i bilag A.

4.1 Aktiv-kul

Resultaterne fra screeningen af de 6 typer aktiv-kul fremgår af figur 4.1.



Figur 4.1: Resultater fra screening af 6 typer aktiv-kul.

Databehandling

Der er fittet Freundlich-isotermener til data for alle produkterne. For Filtrasorb®-kullene ses en tendens til at kapaciteten bøjer af ved højere koncentrationer (mellem ca. 20 og 100 mg/L), hvorfor disse punkter ikke er taget med i fitningen af Freundlich-isotermen. Ved fitning til alle de målte data for Filtrasorb®-kullene opnås det bedste fit med Dubinin-Astakov isotermen. Resultater fra alle isotherm-fit, inklusiv Dubinin-Astakov fit for Filtrasorb®-kullene, fremgår af tabel 4.1, hvor der ligeledes er beregnet MTBE-sorptionskapaciteter ved hhv. 1 og 10 mg/L.

Kapacitet ved 1 mg/L

Sorptionskapaciteten ved 1 mg/L ligger for kullene under ét i intervallet ca. 2 til 5 mg MTBE/g kul, svarende til mellem 0,2 og 0,5%. For de mest effektive af kullene svarer dette ca. til den forventede faktor 10 under typiske kapaciteter for benzen.

Filtrisorb® har de højeste kapaciteter

Som det fremgår af figur 4.1 udviser Filtrasorb® 400 og 600 de højeste sorptionskapaciteter for MTBE af de screenede typer aktiv-kul. Det ses endvidere, at sorptionskapaciteten for de to typer Filtrasorb® er identisk i et koncentrationsområde fra ca. 0,4 til ca. 20 mg/L.

Filtrisorb® 400

Der er for Filtrasorb® 400 fundet sorptionskapaciteter på hhv. 4,8 og 23,1 mg/g ved hhv. 1 og 10 mg MTBE/L (beregnet fra Freundlich-isotermen fittet til måledata, jf. figur 4.1). Disse kapaciteter ligger ca. midt imellem resultaterne rapporteret for syntetisk grundvand (20°C) og demineraliseret vand (25°C) af hhv. (Davis og Powers, 2000) og (Calgon, 2001a), jf. afsnit 3.2.4.

Filtrisorb® 600

I dette studie er der for Filtrasorb® 600 fundet sorptionskapaciteter på 4,8 og 22,6 mg/g ved hhv. 1 og 10 mg MTBE/L (beregnet fra Freundlich-isotermen fittet til måledata, jf. figur 4.1). Disse kapaciteter ligger ca. 35 – 50% under

kapaciteterne rapporteret af (Calgon, 2001a) og (Calgon, 2001b), hvor isotermerne er udført med knuste materialer i demineraliseret vand ved 25°C. I forbindelse med dette studie er der observeret kapacitetsforøgelse på op til 50% for Filtrasorb® 400 ved brug af hhv. knuste kul og destilleret vand (Miljøstyrelsen, 2002).

Kokosnøddekul

For Desotec-kullene (Organosorb og Airpel) indikerer forsøgsresultaterne, at den kokosnøddebaserede kultype, Organosorb CO-10, udviser størst kapacitet, om end der kun er et meget spinkelt datamateriale til rådighed for dette produkt. Kapaciteten for Organosorb CO-10 er ca. 75% af kapaciteten for Filtrasorb® 400 ved 1 mg MTBE/L, jf. tabel 4.1.

Stenkulsbaserede kul

De stenkulsbaserede kul typer (Organosorb 10 og Airpel 10-3) udviser generelt de laveste kapaciteter af de screenede kul typer (ca. 50% af kapaciteten for Filtrasorb® 400). Det bemærkes, at Organosorb 10 (12x40), der er den mest finkornede af de to produkter, generelt udviser ca. 20% højere kapacitet end Organosorb 10 (8x30), der er den mest grovkornede af produkterne.

Det skal i den forbindelse nævnes, at begge Filtrasorb®-produkterne har samme partikelstørrelsesinterval som Organosorb 10 (12x40), jf. tabel A.1 i bilag A.

Filtrasorb® 400 som reference

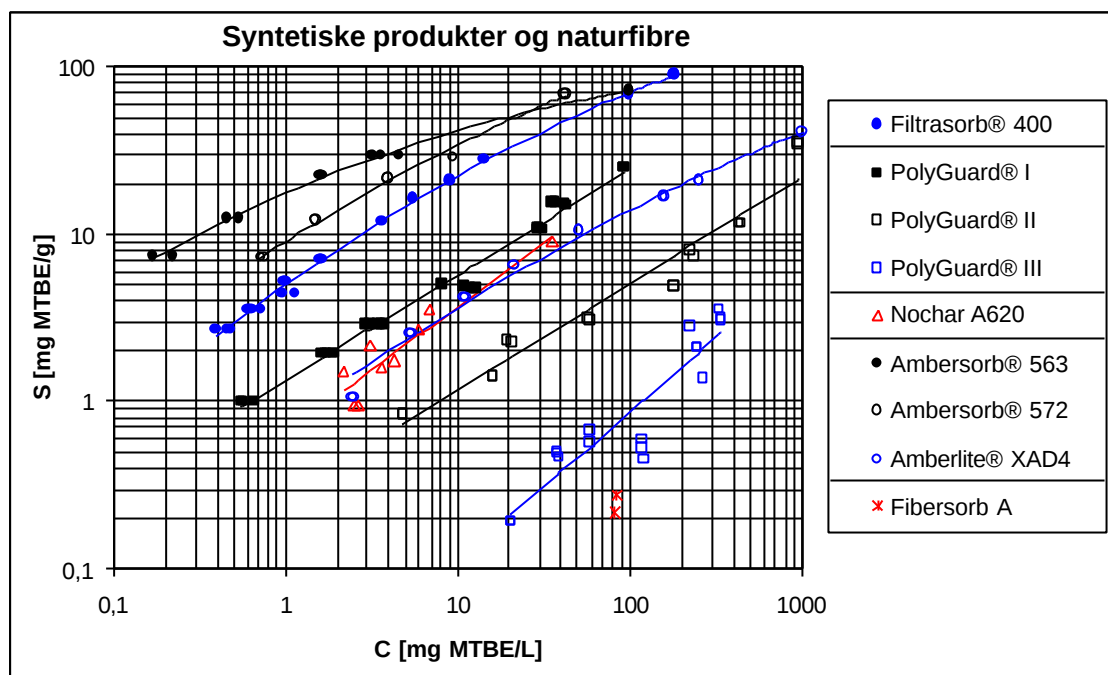
Da Filtrasorb® 400 er den af de testede kul typer der, sammen med Filtrasorb® 600, er mest effektiv overfor MTBE og da Filtrasorb® 400 samtidig er væsentligt billigere end Filtrasorb® 600 (jf. tabel A.1 i bilag A) benyttes denne kul type i det følgende som reference under sammenligningen af de øvrige produkter.

4.2 Syntetiske produkter og naturfibre

Fibersorb

Fibersorb B's affinitet overfor MTBE var så ringe, at kvantificering af den adsorberede MTBE lå indenfor usikkerhederne på koncentrationsbestemmelsen. Der er således ikke anført nogle resultater for Fibersorb B. Sorptionskapaciteten for Fibersorb A ligger på grænsen af det detektérbare, hvorfor disse data ikke behandles kvantitativt i det følgende. Fibersorb-produkterne vurderes ikke at have teknisk potentiale i forhold til rensning af MTBE-forurenede grundvand.

Resultaterne fra screeningen af de 7 syntetiske produkter og Fibersorb A fremgår af figur 4.2.



Figur 4.2: Resultater fra screening af 7 syntetiske produkter og Fibersorb A.

Databehandling

Der er fittet Freundlich-isotermier til data for PolyGuard®-produkterne samt Nochar A620, mens Dubinin-Astakov isotermen gav et bedre fit til data for de øvrige produkter. Til sammenligning med de syntetiske produkter i det fulde koncentrationsinterval er der ligeledes vist Dubinin-Astakov isotermen fittet til data for Filtrasorb® 400. Resultater fra alle isotherm-fit fremgår af tabel 4.1, hvor der ligeledes er beregnet MTBE-sorptionskapaciteter ved hhv. 1 og 10 mg/L.

Ambersorb®

Som det fremgår af figur 4.2 er Ambersorb® 563 og 572 de screenede produkter, der har vist de største sorptionskapaciteter for MTBE. Sorptionskapaciteterne for Ambersorb® 563 og 572 ved 1 mg/L ligger således på hhv. 17,7 og 9,0 mg/g, hvilket stemmer godt overens med resultaterne rapporteret for syntetisk grundvand (20°C) af (Davis og Powers, 2000), jf. afsnit 3.3.3. Ved 10 mg/L er kapaciteterne i dette studie bestemt til hhv. ca. 42 og 34 mg/g, hvor (Davis og Powers, 2000) observerede kapaciteter på hhv. 39 og 45 mg/g.

Hvor (Davis og Powers, 2000) observerede et skifte i hvilket af produkterne, der udviser størst kapacitet for MTBE ved et koncentrationsniveau på ca. 5 mg/L, er der i dette studie observeret et skifte ved en koncentration på ca. 25 mg/L, jf. figur 4.2. Isotermen for Ambersorb® 572 (bestemt i dette studie) er i koncentrationsområdet over ca. 10 mg/L dog kun bestemt af et enkelt målepunkt, hvorfor denne konklusion må siges at være behæftet med en vis usikkerhed.

Ambersorb® 563 har størst teknisk potentiale

I de koncentrationsområder, der vurderes at være typisk forekommende i forbindelse med grundvandsforureninger under danske forhold (< 1 - 10 mg/L) vurderes det umiddelbart, at Ambersorb® 563 er det af de screenede produkter, der har det største tekniske potentiale, om end den faktiske sorptionskapacitet kan variere betydeligt med en række forhold under praktiske anvendelser af produktet, jf. afsnit 2.2.

PolyGuard®

På trods af de lovende resultater (både laboratorie- og feltresultater) for PolyGuard®, jf. afsnit 3.3.1, har det ikke været muligt at dokumentere nogen

nævneværdig kapacitet for PolyGuard® mht. sorption af MTBE. Produkterne har, efter anvisning af producenten, endvidere været afprøvet i mini-kolonneforsøg samt efter vådtning med hhv. ethanol og acetone – uden nævneværdigt ændringer i de opnåede sorptionskapaciteter.

Det vurderes, at forskellen i de her opnåede resultater og de af producenten afrapporterede resultater skyldes mangel på udførelse af blindværdiforsøg samt opstilling af massebalance for de undersøgelser der er afrapporteret af producenten.

PolyGuard® har lavere kapacitet end aktiv-kul

Det kan endvidere konkluderes, at de højeste sorptionskapaciteter opnået i dette studie for PolyGuard® I er dårligere end resultaterne opnået for alle de screenede typer af aktiv-kul. Bemærkelsesværdigt er det endvidere, at beliggenheden af isotermerne for de tre PolyGuard®-produkter stort set er proportional med produktets indhold af aktiv-kul. Efter fysisk adskillelse af polymerdelen og den aktive-kul del af PolyGuard® I konstaterede (Christensen et al., 2001) således, at polymerdelen af produktet kun bidrager minimalt til sorptionskapaciteten for MTBE.

På baggrund af de udførte forsøg må det således konkluderes, at PolyGuard® ikke har potentiale til rensning af MTBE-forurennet grundvand.

Tre forskellige typer PolyGuard®

Der har i denne undersøgelse været arbejdet med tre forskellige sammensætninger af produktet PolyGuard®; produktsammensætninger, der markedsføres under ét og samme navn. Produkterne er visuelt forskellige, jf. figur A.1 i bilag A, og har vist sig at have forskellige egenskaber mht. sorption af MTBE. Det har ikke i den tilgængelige produktinformation, f.eks. de medfølgende analyseresultater, været anført, at produktet har været testet efter ændringen af produktsammensætningen. Disse forhold er ikke medvirkende til at styrke tiltroen til at produktet kan vise sig effektivt overfor andre forureningskomponenter end MTBE, som det anføres af producenten (www.pollutioncontrols.com).

Producenten af PolyGuard®, Guardian Environmental Technologies Inc., USA, har efter at være blevet informeret om resultaterne fra dette studie fjernet en række henvisninger til produktets egenskaber i forhold til rensning for MTBE fra deres hjemmeside (www.pollutioncontrols.com).

Nochar A620 og Amberlite® XAD4

Både Nochar A620 og Amberlite® XAD4 har i denne undersøgelse vist sorptionskapaciteter, der ligger under såvel PolyGuard® I, som alle de testede aktiv-kul typer. På baggrund af disse resultater vurderes produkterne ikke at have potentiale til rensning af MTBE-forurennet grundvand.

4.3 Samlede isotermdata og beregnede kapaciteter

Tabel 4.1 indeholder en samlet oversigt over isotermdata for de screenede produkter. I tabellen er der ligeledes angivet beregnede sorptionskapaciteter ved koncentrationer i væskefasen på hhv. 1 og 10 mg MTBE/L.

Tabel 4.1: Isotermdata for de screenede produkter samt beregnede sorptionskapaciteter for MTBE ved 1 og 10 mg MTBE/L.

	Produkt	Isoterm ^a	Koncentration [mg/L]	Parametre ^b			S (1 mg/L) (mg/g)	S (10 mg/L) (mg/g)
				(1)	(2)	(3)		
Aktiv-kul	Organosorb 10 (8x30)	F	0,88 – 11	2,2	0,66	–	2,2	10,1
	Organosorb 10 (12x40)	F	0,73 – 8,3	2,6	0,69	–	2,6	12,7*
	Organosorb CO-10	F	0,72 – 1,6	3,7	0,66	–	3,7	17,0*
	Airpel 10-3	F	0,52 – 3,9	1,8	0,8	–	1,8	11,1*
	Filtrisorb [®] 400	F	0,39 – 15	4,8	0,68	–	4,8	23,1
		DA	0,39 – 180	261	13,4	2,00	5,0	22,5
	Filtrisorb [®] 600	F	0,66 – 18	4,8	0,67	–	4,8	22,6
		DA	0,36 – 420	181	15,0	2,21	5,2	22,2
Syntetiske produkter	PolyGuard [®] I	F	0,56 – 93	1,33	0,63	–	1,3	5,7
	PolyGuard [®] II	F	4,8 – 960	0,27	0,64	–	0,3*	1,2
	PolyGuard [®] III	F	20 – 340	0,014	0,89	–	~ 0	~ 0
	Nochar A620	F	2,2 – 35	0,64	0,76	–	0,6*	3,7
	Ambersorb [®] 563	DA	0,20 – 100	110	21,2	2,64	17,7	41,6
	Ambersorb [®] 572	DA	0,72 – 43	304	14,2	2,00	9,0	34,3
	Amberlite [®] XAD4	DA	2,5 – 1.020	111	9,66	1,58	0,8*	3,7
Fibre	Fibersorb A	–	~ 83	–	–	–	~ 0	~ 0
	Fibersorb B	–	–	–	–	–	~ 0	~ 0

^a = Isotermtype F = Freundlich; DA = Dubinin-Astakov (jf. ligning 2.1-2.3 i afsnit 2.3)

^b = Parametre for Freundlich: (1) = K_F og (2) = $1/n$; Dubinin-Astakov: (1) = S_{max} , (2) = E og (3) = η .

* = Sorptionskapaciteten er fundet ved ekstrapolation udenfor koncentrationsintervallet for de målte data.

*Aktuelt koncentrations-
område*

Det bemærkes, at der vil være tale om en ekstrapolation, hvis de i tabel 4.1 angivne isotermdata benyttes til bestemmelse af sorptionskapaciteter udenfor de aktuelle koncentrationsområder, eksempelvis ved koncentrationer nær grundvandskvalitetskriteriet på 5 µg/L.

*Ambersorb[®] ikke
længere i produktion*

Rohm and Haas har samtidig med gennemførelsen af dette projekt oplyst, at de ikke længere vil videreføre deres Ambersorb[®]-produktlinje (Vadolas, 2001). Beslutningen er angiveligt taget primært på baggrund af tekniske vanskeligheder med at kontrollere de meget aggressive betingelser, hvorunder produkterne fremstilles. Disse problemer vanskeliggør en opskalering af produktionsprocessen og dermed en nedbringning af prisen på produkterne (Vadolas, 2001).

*Ambersorb[®] teknisk
bedste produkt*

Beslutningen om ikke at videreføre Ambersorb[®]-produkterne er specielt ærgerlig set i lyset af at de såvel i denne undersøgelse som i flere andre sammenlignende studier har vist sig at være øvrige produkter på markedet teknisk overlegne mht. sorption af MTBE, eks. (Malley et al., 1993; Davis og Powers, 2000).

<i>Kokosnødderkul mest effektive</i>	Det er flere steder i litteraturen refereret, at kokosnødderbaserede aktiv-kul er mest effektive til rensning af MTBE-forurenede grundvand (Keller et al., 2000a; NWRI, 2000). Prisen anføres at være på niveau med prisen for Filtrasorb® 400 og 600 (NWRI, 2000).
<i>Høj kapacitet; stor variabilitet</i>	På baggrund af lovende resultater for Calgon Carbon's kokosbaserede kultype GRC-22 (Keller et al., 2000a) blev der i projektets start taget kontakt til Calgon Carbon, USA vedr. muligheden for, at få stillet en prøve af GRC-22 til rådighed for forsøgene. Calgon informerede, at de siden publiceringen af resultaterne for GRC-22 i 1997 ikke har været i stand til at reproducere de høje sorptionskapaciteter for dette produkt samt har konstateret ca. en faktor 2 i forskel på MTBE-sorptionskapaciteten for tilsyneladende ens kul (McClure, 2001; Calgon 2001b). Også (NWRI, 2000) anfører, at der er stor variabilitet i sorptionskapaciteten for kokosbaserede aktiv-kul.
<i>Stor variation; usikker driftsøkonomi</i>	Samlet må det konkluderes, at der findes kokosnødderbaserede aktiv-kul på markedet, der har højere MTBE-sorptionskapacitet end Filtrasorb® 400 og 600. Det må ligeledes konkluderes, at der for de kokosbaserede aktiv-kul angiveligt er større forskel i kapaciteten fra leverance til leverance, hvilket alt andet lige gør det vanskeligt at fastlægge de økonomiske forudsætninger for en eventuel on-site rensningsløsning.
4.4 Forbehold	
<i>Kun MTBE-sorption undersøgt</i>	I denne undersøgelse er der, grundet fokuseringen på problemstillingen vedrørende rensning af MTBE-forurenede grundvand, ikke foretaget en screening mht. sorptionsmaterialernes evne til at sorbere andre forureningskomponenter end MTBE; f.eks. evnen til at sorbere benzen (uden tilstedeværelse af MTBE).
<i>Resultater for MTBE ikke gældende for andre forureningsstoffer</i>	Der kan således ikke siges noget om produkternes eventuelle egenskaber i forhold til rensning for andre forureningskomponenter end MTBE, og mindre gode resultater for MTBE kan ikke tages som en generel indikation af produkternes eventuelle egenskaber i forhold til sorption af andre forureningskomponenter.
<i>MTBE eneste forureningsstof til stede</i>	Det bør endvidere bemærkes, at produkterne i denne undersøgelse kun er screenet mht. sorption af MTBE i enkeltkomponentopløsning, hvorfor der, på baggrund af de opnåede resultater, ikke kan konkluderes noget mht. produkternes MTBE-kapacitet ved samtidig tilstedeværelse af andre forureningskomponenter (konkurrerende sorption). Da der er tale om meget forskellige produkttyper vurderes det for sandsynligt, at produkterne vil reagere forskelligt på en samtidig tilstedeværelse af andre forureningskomponenter.
<i>Filtrasorb® 400 undersøgt grundigere</i>	Problemstillingen omkring konkurrerende sorption søges belyst for Filtrasorb® 400 i anden fase af projektet (Miljøstyrelsen, 2002).

5 Teknisk-økonomisk sammenligning af produkter

Økonomiske overslagsberegninger

På baggrund af de opnåede laboratorieresultater (jf. tabel 4.1) samt de oplyste dagspriser for produkterne (jf. tabel A.1 i bilag A) er der udført simple økonomiske overslagsberegninger over driftsomkostningerne forbundet med rensning af MTBE forurennet grundvand vha. de screenede sorptionsprodukter.

Kun omkostninger til sorptionmateriale

Overslagsberegningerne følger proceduren angivet i afsnit 2.5 og bygger således udelukkende på beregninger af driftsomkostningerne forbundet med udgifterne til sorptionsmateriale. Hvis den beregnede pris overstiger det maksimale budget for rensningsløsningen, eller udgifterne forbundet med øvrige alternativer, vil der under de givne forudsætninger normalt ikke være grund til at foretage en detailprojektering eller yderligere økonomiske analyser.

Forudsætninger og overordnede forbehold

Beregningerne tager ikke hensyn til etableringsomkostninger, drifts- og vedligeholdelsesomkostninger samt udgifter i forbindelse med regenerering eller bortskaffelse af udtjent sorptionsmateriale. Beregningerne bygger på en antagelse om at sorptionskapaciteten for produkterne opbruges 100%, hvilket i praksis vil sige, at der skal være 2 eller flere sorptionsfiltre i serie. Der er i beregningerne ikke taget hensyn til en eventuel tilstedeværelse af øvrige forureningskomponenter, f.eks. BTEX'er, ligesom der ses bort fra den mulige betydning af grundvandets kemiske beskaffenhed og andre stedspecifikke forhold, der evt. kan medføre en nedsat sorptionskapacitet for MTBE. De fleste af disse problemstillinger tages op i projektets anden fase (Miljøstyrelsen, 2002).

Overordnet vurdering af teknisk-økonomisk potentiale

De økonomiske overslagsberegninger skal således udelukkende benyttes til at give en overordnet vurdering af hvilke produkter det er realistisk at benytte til rensning af MTBE-forurennet grundvand samt hvilke af produkterne, der i givet fald vurderes at have det største potentiale.

Teknisk uegnede produkter

Der er ikke udført beregninger for PolyGuard® I, II og III, Fibersorb A og Fibersorb B, samt Nochar A620 og Amberlite® XAD4, der alle blev vurderet teknisk uegnede til rensning af MTBE-forurennet grundvand; jf. afsnit 4.2.

Forudsætning Filtrisorb® 400 og 600

Ved beregningerne for Filtrasorb® 400 og 600 er der benyttet gennemsnitlige kapaciteter for produkterne fundet udfra den fittede Freundlich- og Dubinin-Astakov isotherm, jf. tabel 4.1.

Tabel 6.1 indeholder resultatet af de økonomiske overslagsberegninger for de teknisk egnede produkter. Ved beregningerne er priserne i tabel A.1 i bilag A benyttet, dvs. pris eks. fragt og eventuel mængderabat.

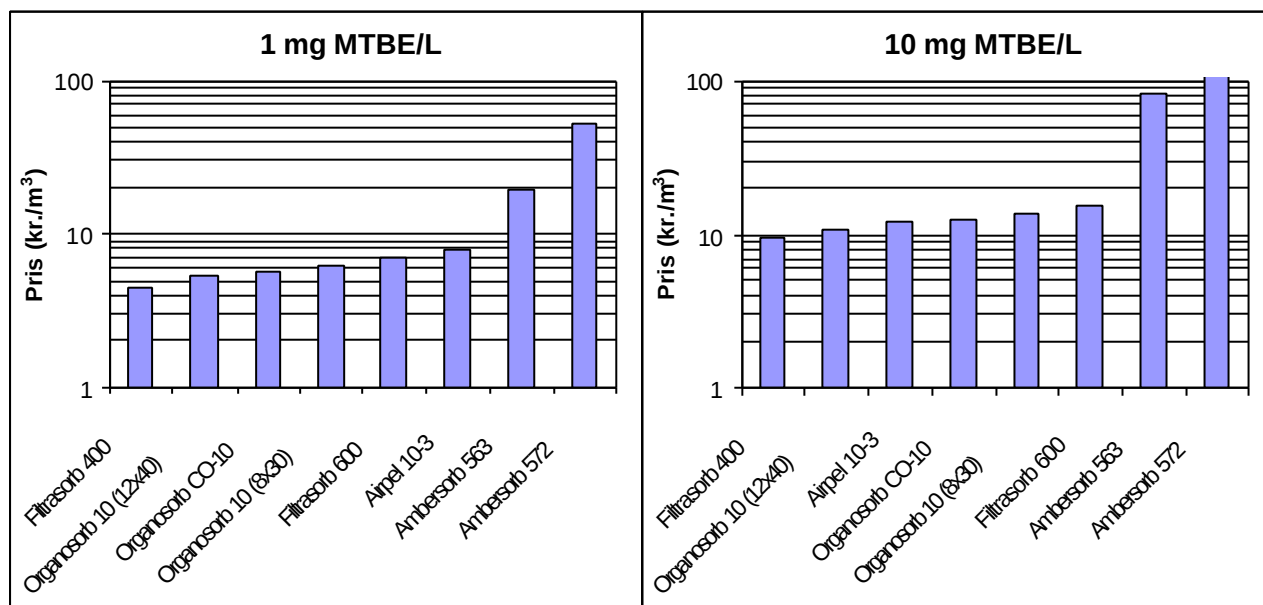
Tabel 6.1: Økonomiske overslagsberegninger for de screenede og teknisk egnede produkter.

Produkt	Indløbskonc. = 1 mg MTBE/L				Indløbskonc. = 10 mg MTBE/L		
	Pris (kr./kg)	S (mg/g)	Forbrug ^a (kg/m ³)	Pris (kr./m ³)	S (mg/g)	Forbrug ^a (kg/m ³)	Pris (kr./m ³)
Organosorb 10 (8x30)	13,75	2,2	0,45	6,2	10,1	0,99	13,6
Organosorb 10 (12x40)	13,75	2,6	0,39	5,3	12,7*	0,79	10,8
Organosorb CO-10	21,25	3,7	0,27	5,7	17,0*	0,59	12,5
Airpel 10-3	13,75	1,8	0,57	7,8	11,1*	0,90	12,4
Filtrisorb[®] 400	22	4,9	0,20	4,5	22,8	0,44	9,6
Filtrisorb[®] 600	35	5,0	0,20	7,0	22,4	0,45	15,6
Ambersorb[®] 563	345	17,7	0,06	19,5	41,6	0,24	82,9
Ambersorb[®] 572	475	9,0	0,11	52,8	34,3	0,29	138,4

^a = Forbrug er lig det specifikke forbrug af sorptionsproduktet i kg pr. m³ rensat vand.

* = Sorptionskapaciteten er fundet ved ekstrapolation udenfor koncentrationsintervallet for de målte data.

Resultaterne for de teknisk egnede produkter er vist grafisk i figur 6.1.



Figur 6.1: Økonomisk rangering af teknisk egnede produkter til rensning af grundvand, forurenet med hhv. 1 og 10 mg MTBE/L.

Filtrisorb[®] 400 teknisk og økonomisk bedst egnede produkt

Af tabel 6.1 og figur 6.1 ses det, at Filtrasorb[®] 400 i begge scenarier er det af de 8 teknisk egnede produkter der, under de givne forudsætninger, er økonomisk mest fordelagtigt. Prisen for rensning af grundvand, forurenet med 1 mg MTBE/L er således estimeret til ca. 4,5 kr./m³ i rene kulomkostninger. Prisen for rensning af grundvand, forurenet med 10 mg MTBE/L er estimeret til ca. 9,6 kr./m³ i rene kulomkostninger.

Organosorb 10 (12x40) vs. Filtrasorb[®] 400

Organosorb 10 (12x40) er i begge scenarier det produkt, der er næstbilligst under de givne forudsætninger. Det skal i den forbindelse nævnes, at kapaciteten for Organosorb 10 (12x40) kun er ca. 50 - 55% af kapaciteten for

Filtratorb® 400, hvorfor der alt andet lige vil være dobbelt så mange kulsift for et filter indeholdende Organosorb 10 (12x40). Der vil følgelig også være ca. dobbelt så store udgifter forbundet med tilsyn i forbindelse med kulskifte samt omkostninger forbundet med regenerering eller bortskaffelse af udtjent kul. Dertil kommer formentlig en øget analysefrekvens til dokumentation af, at aflednings- eller udledningskriterier er overholdt. På den baggrund vurderes det, at Filtratorb® 400 samlet set er langt mere økonomisk fordelagtig end umiddelbart indikeret af ovenstående økonomiske analyse.

Øvrige kultyper

De øvrige kultyper er ligesom Organosorb 10 (12x40) dyrere og/eller har lavere kapacitet end Filtratorb® 400, hvorfor disse produkter ligeledes forventes at være mindre økonomisk fordelagtige til rensning af MTBE-forurenede grundvand end Filtratorb® 400.

Amborsorb® vs. Filtratorb® 400

Amborsorb®-produkterne, der er Filtratorb® 400 tekniske overlegne, er så dyre, at den samlede enhedspris pr. m³ rensede grundvand er ca. 4 til 14 gange højere end for Filtratorb® 400. Det vurderes således at være tvivlsomt om produkterne på sigt ville kunne tjene sig ind ved sparede omkostninger i forbindelse i forbindelse med den løbende drift.

Filtratorb® 400 mest cost-effektivt

På baggrund af de tekniske og økonomiske analyser vurderes det, at Filtratorb® 400 er det mest cost-effektive af de screenede produkter, om end der er tale om ganske høje priser pr. kubikmeter rensede grundvand. Prisen for rensning ved 1 mg/L er således ca. 4,5 kr./m³, mens prisen for rensning ved 10 mg/L er i størrelsesordenen 9,6 kr./m³. Disse priser er vel at mærke udelukkende baseret på kulforbrug, hvorfor der til den endelige rensningspris kommer etableringsomkostninger for anlægget samt diverse udgifter i forbindelse med drift og monitorering samt bortskaffelse af udtjente kul.

Til sammenligning anføres i (Miljøstyrelsen, 1999) en enhedspris på 2 kr./m³ for rensning af MTBE-holdigt grundvand til drikkevandsformål i et anlæg med en kapacitet på ca. 17 m³/t. Denne pris inkluderer afskrivning af etableringsomkostninger m.v. De nøjagtige forudsætninger for beregningen er ikke anført, men beregningen er formentlig baseret på en væsentligt lavere indløbskoncentration for MTBE end benyttet ovenfor.

Intet oplagt alternativ til aktiv-kul

På baggrund af den gennemførte teknisk-økonomiske sammenligning af 15 kommercielt tilgængelige sorptionsmaterialer til rensning af MTBE-forurenede grundvand vurderes det sammenfattende, at der af 9 undersøgte syntetiske og naturfiberbaserede produkter ikke er noget oplagt alternativ til rensning med aktiv-kul.

Detaljeret analyse af Filtratorb® 400 i projektets anden fase

Det vurderes endvidere, at Filtratorb® 400 er den af de undersøgte typer aktiv-kul, der har størst potentiale til rensning af MTBE-forurenede grundvand, hvorfor der for denne kultype udføres en række supplerende tekniske og økonomiske analyser i projektets anden fase (Miljøstyrelsen, 2002).

6 Referencer

- Annesini et al. (2000)* Annesini, M. C., F. Gironi og B. Monticelli (2000). Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: Data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds. *Water Research*, 34(11), 2989-2996.
- Calgon (1999)* Calgon Carbon (1999). Calgon Carbon announces new product for MTBE removal. News release September 29, 1999. Calgon Carbon Corporation, USA.
- Calgon (2001a)* Calgon Carbon (2001a). Mtbeiso.jpg. Fil med MTBE sorptionsisotermes for Filtrasorb® 400 og 600. Calgon Carbon Corporation, USA.
- Calgon (2001b)* Calgon Carbon (2001b). F600vsGRC.bmp. Fil med MTBE sorptionsisotermes for Filtrasorb® 600 og GRC-22. Calgon Carbon Corporation, USA.
- Chemviron (1992)* Chemviron Carbon (1992). Activated carbon principles. Technical note. Chemviron Carbon, Belgien. Marts 1992.
- 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.
- 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.
- GET (1997)* Guardian Environmental Technologies, Inc. (1997). PolyGuard® Absorption Media – Column Capacity Test. Teknisk beskrivelse af procedure for kapacitetstest.
- GET (2000)* Guardian Environmental Technologies, Inc. (2000). A technical description of PolyGuard® as used in high efficiency adsorbent filtration systems. Teknisk beskrivelse.
- Hand et al. (1994)* Hand, D. W., J. A. Herlevich Jr., D. L. Perram og J. C. Crittenden (1994). Synthetic adsorbent versus GAC for TCE removal. *Journal of American Water Works Association*, August 1994, 64-72.
- 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.
- Gyselinck (1995)* Gyselinck, J. (1999). Laboratory evaluation of granular activated carbon for liquid phase applications, Chemviron Carbon, Belgium.
- Litwin (2000) / (2001)* Litwin, W. (2000) og (2001). Personlig kommunikation med Direktør William Litwin, Guardian Environmental Technologies, Inc., USA.
- 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.
- McClure (2001)* McClure A. (2001). Personlig kommunikation med Marketing Manager Andy McClure, Calgon Carbon Corporation, USA.
- McKeon (2001)* McKeon J. (2001). Personlig kommunikation med James McKeon, teknisk ansvarlig, Guardian Environmental Technologies, Inc., USA.
- Miljøstyrelsen (1998)* Miljøstyrelsen (1998). E. Arvin, 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-forurennet grundvand. Miljøprojekt nr. 483.
- Miljøstyrelsen (2001)* Miljøstyrelsen (2001). E. Arvin og K. Broholm. Opdatering af rapporten "Afværgeteknikker for MTBE-forurennet grundvand". Miljøprojekt nr. 614.
- Miljøstyrelsen (2002)* Miljøstyrelsen (2002). P. Loll, C. Larsen, P. Møldrup og K. Henriksen. Filtrasorb 400, aktiv-kul til on-site rensning af MTBE-forurennet grundvand – detailundersøgelse. 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.
- 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.
- Rohm and Haas (1992)* Rohm and Haas, Philadelphia (1992). Technical notes. Ambersorb® Carbonaceous Adsorbents, specialty purifications, august 1992.
- Rohm and Haas (1999a)* Rohm and Haas, Philadelphia (1999a). Ambersorb® 563. Carbonaceous adsorbent for liquid phase applications. Publikation IE-573EDS, juni 1999.
- Rohm and Haas (1999b)* Rohm and Haas, Philadelphia (1999b). Amberlite® XAD4. Industrial Grade Polymeric Adsorbent. Product data sheet. Publikation PDS 0556 A, juli 1999.

<i>Rotek (2000)</i>	Rotek A/S, Tarm (2000). BTEX-adsorptionsisotermer for Organosorb 10.
<i>Shaw (1997)</i>	Shaw, D. J. (1997). Introduction to colloid & surface chemistry, 4th edition. Butterworth-Heinemann.
<i>Skøt (1998)</i>	Skøt, M. (1998). Miljøtruslen der bekymrer enhver. Vand og Jord, 5(3), 105-108.
<i>Stub (1998)</i>	Stub, L. (1998). Status for MTBE. ATV-møde: Olie- og benzingrunde, Schæffergården 7. oktober, 1998, 39-54.
<i>USACE (2001)</i>	U.S. Army Corps of Engineers (2001). Adsorption Design Guide, Design Guide no. 1110-1-2.
<i>USEPA (1995)</i>	U.S. Environmental Protection Agency (1995). Demonstration of Amborsorb® 563 adsorbent technology. Emerging Technology Summary. EPA/540/SR-95/516, august 1995.
<i>USEPA (1998)</i>	U.S. Environmental Protection Agency (1998). NRMRL Treatability Data Base version 6.0. National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, OH.
<i>Vadolas (2001)</i>	Vadolas D. (2001). Personlig kommunikation med Forskningsleder Dimitrios Vadolas. Rohm and Haas Company, Tyskland.
<i>Winkler (1999)</i>	Winkler, E. (1999). Technology Demonstration Report - PolyGuard. Guardian Environmental Technologies, Inc. Prepared for the Massachusetts Strategic Environmental Partnership STEP. December 1999.
<i>www.chemvironcarbon.com</i>	www.chemvironcarbon.com (2001). Activated Carbon. Chemviron Carbons hjemmeside.
<i>www.nochar.com</i>	www.nochar.com (2001). Water filtration products. Nochar's A620 and BTEX removal from water. Nochar Inc's hjemmeside.
<i>www.pollutioncontrols.com</i>	www.pollutioncontrols.com (2001). About PolyGuard. Guardian Environmental Technologies' hjemmeside.
<i>Zwicky (2001)</i>	Zwicky F. (2001). Personlig kommunikation med direktør Flemming Zwicky, Flemming Zwicky Aps., København.

Bilag A: Screenede produkter

Figur A.1 viser et foto af screenede produkter.



Figur A.1: Foto af 15 produkter screenet mht. MTBE-sorption.

Tabel A.1 indeholder aktuelle dagspriser og forskellige fysisk-kemiske data for de screenede produkter.

Bilag A

Tabel A.1: Aktuelle dagspriser og fysisk-kemiske data for de undersøgte produkter.

	Produkt	Produkttype	Pris ^a [kr/kg]	Størrelse [mm]	Rumvægt [g/L]	Densitet [g/L TS]	Iodtal [mg/g]	Vandindhold ^b [g/g TS]	Askeindhold [%]	Overfladeareal ^c [m ² /g]
Aktiv-kul	Organosorb 10 (8x30)	Stenkulsbaseret aktiv-kul; granulat	13,75	0,6 – 2,36	420±40	2.046 ^d	1.000	0,05 / 0,05	12	1.050
	Organosorb 10 (12x40)	Stenkulsbaseret aktiv-kul; granulat	13,75	0,425 – 1,7	420±40	2.047 ^d	1.000	0,05 / 0,03	8	1.050
	Organosorb CO-10	Kokosbaseret aktiv-kul; granulat	21,25	3 – 4	470	–	–	– / 0,06	–	1.200
	Airpel 10-3	Stenkulsbaseret aktiv-kul; cylindriske granuler	13,75	3	490±30	–	900	0,05 / 0,02	12	950
	Filtrisorb® 400	Stenkulsbaseret aktiv-kul; granulat	22	0,425 – 1,7	425 – 440	1.600 ^d	1.000	0,02 / 0,02	9	900 – 1.100 ^e
	Filtrisorb® 600	Stenkulsbaseret aktiv-kul; granulat	35	0,425 – 1,7	630	1.600 ^d	850	– / 0,01	7	–
Syntetiske produkter	PolyGuard® I	Blanding af polymer og aktiv-kul	240	–	350	–	–	– / 0,03	–	–
	PolyGuard® II	Blanding af polymer og aktiv-kul	240	–	350	–	–	– / 0,02	–	–
	PolyGuard® III	Blanding af to polymerer	240	–	227	930 ^d	–	– / 0,00	–	–
	Nochar A620	Blanding af polymer og aktiv-kul	275	0,73 – 2 (pol.) 0,46 – 1,7 (kul)	288	910 – 1.000 ^d	–	– / 0,01	–	–
	Ambersorb® 563	Sulfoneret krydsbundet polystyren polymer	345	0,3 – 0,85	530	849	–	– / 0,00	<0,05	550
	Ambersorb® 572	Sulfoneret krydsbundet polystyren polymer	475	0,3 – 0,85	490	609 ^d	–	– / 0,01	<0,05	1.100
	Amberlite® XAD4	Krydsbundet polystyren polymer	115	0,25 – 0,85	680	1.020 ^e	–	– / 1,17	–	≥750
Fibre	Fibersorb A	Naturfibre	60	–	–	609 ^d	–	– / 0,06	–	–
	Fibersorb B	Blanding af naturfibre og polymer	75	–	–	–	–	– / 0,05	–	–

^a = Priser på de syntetiske produkter er omregnet fra US\$ ved en kurs på 8,65 Dkr./US\$. Alle priser er eks. fragt.

^b = Vandindhold er angivet som: "max. indhold opgivet af producent" / "målt indhold" (Christensen et al., 2001).

^c = BET enkeltlags overfladeareal.

^d = Christensen et al. (2001).

^e = Malley et al. (1993).

Bilag B: Forsøgsprocedure

Screeningsprocedure

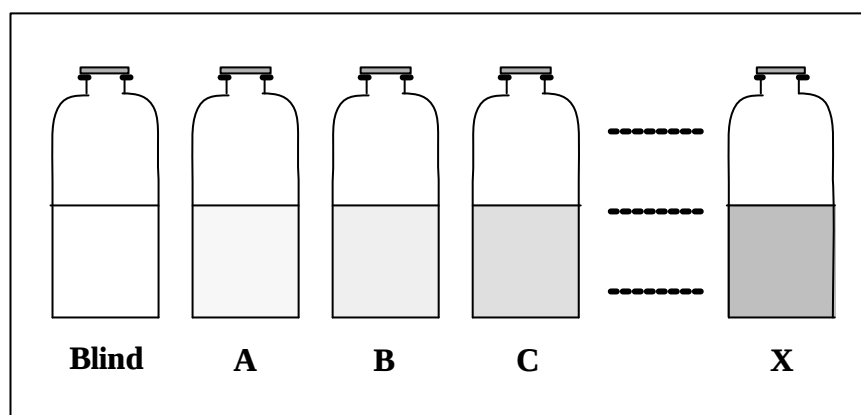
Screeningen af de forskellige sorptionsprodukter med hensyn til sorptionskapaciteten for MTBE blev foretaget ved at følge nedenstående procedure. Screeningen følger stort set den generelle procedure til fremstilling af sorptionsisotermier for enkeltkomponenter i opløsning, der angives i aktiv-kul litteraturen (Miljøstyrelsen, 1998; Gyselinck, 1995). Afvigelser fra den generelt anviste metode er noteret og kommenteret.

Intakte produkter

Screeningen er udført på intakte produkter for bedst muligt at simulere den faktiske anvendelse af produkterne i et on-site filter. I litteraturen for aktiv-kul er det typisk anført, at kullet bør pulveriseres før der foretages en screening (Miljøstyrelsen, 1998; Gyselinck, 1995). Pulveriseringen foretages i givet fald for at blotlægge så mange sorptionssites som muligt, hvorved den nødvendige kontakttid til opnåelse af den maksimale kapacitet for produkterne mindskes (kortere intrapartikulær diffusionsvej).

Hanevand

For hvert af de 15 undersøgte produkter er der opstillet en række 120 mL serumflasker, tilsat forskellige mængder sorptionsmateriale, jf. figur B.1. Hver flaske er tilsat 60 mL Aalborg hanevand, hvorefter flaskerne er lukket med tætsluttende gummiproppe. Der er benyttet hanevand for i nogen grad at simulere den faktiske sammensætning af (en mulig type af) dansk grundvand samt af praktiske hensyn.



Figur B.1: Skematisk illustration af forsøgsprocedure.

Temperatur

Forsøgene er udført ved en temperatur på 20 – 23°C.

Vådtning

Efterfølgende er flaskerne henstillet på et rystebord i minimum 48 timer for at sikre en fuldstændig vådtning af materialet (= fuldstændig kontakt mellem opløsning og sorptionsmateriale). Gyselinck (1995) angiver, at der for aktiv-kul opnås 100% vådtning efter ca. 48 timer ved stuetemperatur. For Amborsorb® 563 anføres det ligeledes, at vådtning tager op mod et par dage, hvorimod vådtning af Amborsorb® 572 sker hurtigere (Rohm & Haas, 1992). Vådtning af Amberlite® XAD4 tager mindre end 4 timer (Annesini et al., 2000).

Til serumflaskerne indeholdende de polymerbaserede produkter PolyGuard® og Nochar A620 er der, på grund af produkternes udprægede hydrofobe egenskaber, tilsat 80 mL hanevand for at sikre en tilstrækkelig vådtning af produkterne.

*Måling og
kapacitetsbestemmelse*

Efter vådtning er hver serumflaske tilsat en kendt mængde MTBE og henstillet på rystebord i op til en uge. Væskefasekoncentrationen af MTBE er efterfølgende bestemt vha. head-space analyse og sorptionskapaciteten er bestemt udfra en massebalance opstillet over de tre faser i hver serumflaske (faststof, vand og luft). Beregningsmetoden er gennemgået i bilag C.

Ligevægtstid

Forsøgene er udført med op til en uges ligevægtstid. Der er endvidere gennemført kinetikforsøg for at fastlægge den nødvendige kontaktid for opnåelse af ligevægt for de fleste af produkterne. For aktiv-kul er der således gennemført kinetikforsøg for både granulerede og pulveriserede kul. Resultaterne viser, at der ved forsøgsudførelse på rystebord opnås ligevægt for granuleret og pulveriseret materiale indenfor ca. 24 timer (Miljøstyrelsen, 2002). For PolyGuard® opnås ligevægt først efter ca. en uge.

Blindtest

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.

Analyseudstyr

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.

Bilag C: 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 C.1

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

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 C.2:

Ligning C.2

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

hvor $V_{MTBE,tilsat}$ [L] er det tilsatte volumen MTBE og r_{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 C.3:

Ligning C.3

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

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 C.4:

Ligning C.4

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

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 C.5 angiver den resulterende ligning til beregning af $M_{MTBE, G}$:

Ligning C.5

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

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 C.2, C.3 og C.5 i ligning C.1:

Ligning C.6

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

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 D: Kemisk analyse af hanevand



Dansk Miljørådgivning A/S
Vesterbrogade 65
Ulsted
9370 Hals
Att: Per Løll

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

Udtaget sted:	Sagsnr.: 2000-289
Udtaget adresse:	Teknologiprojekt-sorption
Prøvetager:	Rekvirent,
Årsag:	Projekt
Formål:	Råvandskontrol
Omfang:	05-Boring
Prøve udtaget:	27.07.2001
Prøve modtaget:	27.07.2001 19:15
Analyse påbegyndt:	30.07.2001
Analyse afsluttet:	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/EN 1484	4	0,1
#Ionbalance, Boring	2,5	%			

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

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

C:\CEN\95\7504\0713