

Membranfiltrering, erfaring og muligheder i dansk vandforsyning

WaterTech A/S

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	7
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	9
SUMMARY AND CONCLUSIONS	19
1 INDLEDNING	29
1.1 BAGGRUND	29
1.2 FORMÅL	29
2 MEMBRANFILTRERING	31
2.1 KATEGORISERING AF MEMBRANFILTRERINGSTEKNIKKER	31
2.1.1 <i>Mikrofiltrering (MF)</i>	31
2.1.2 <i>Ultrafiltrering (UF)</i>	32
2.1.3 <i>Nanofiltrering (NF)</i>	33
2.1.4 <i>Omvendt osmose (RO)</i>	33
2.2 OPBYGNING AF MEMBRANANLÆG	34
2.3 MEMBRANMATERIALER OG -GEOMETRI	35
2.3.1 <i>Membranmaterialer</i>	35
2.3.2 <i>Membrangeometri</i>	36
2.3.3 <i>Rørformede membraner</i>	37
2.3.4 <i>Hule fibre</i>	37
2.3.5 <i>Plade og ramme membraner</i>	38
2.3.6 <i>Sammenfatning</i>	39
2.4 VALG AF MEMBRANANLÆG TIL VANDBEHANDLING	40
2.5 DRIFT OG MILJØMÆSSIGE ASPEKTER VED MEMBRANFILTRERING	41
2.5.1 <i>Kemikalieforbrug</i>	41
2.5.2 <i>Energiforbrug</i>	42
2.5.3 <i>Udnyttelsesgrad</i>	43
2.5.4 <i>Bortskaffelse af koncentrat</i>	43
2.5.5 <i>Udskiftning af membraner</i>	44
2.5.6 <i>Mandskabsforbrug</i>	44
2.6 MYNDIGHEDSTILLADELSE	45
2.7 LITTERATUR OG REFERENCER	45
3 DANSKE OG UDENLANDSKE ERFARINGER	46
3.1 DANSKE ERFARINGER	46
3.1.1 <i>Afsaltning på Enø Strands Vandværk</i>	46
3.1.2 <i>Genanvendelse af filterskyllevand på Birkerød Vandværk</i>	48
3.1.3 <i>Pilotanlæg</i>	50
3.2 GRØNLANDSKE ERFARINGER	50
3.2.1 <i>Anlægsoplysninger</i>	50
3.2.2 <i>Økonomi</i>	51
3.2.3 <i>Miljøaspekter</i>	51
3.2.4 <i>Grønlandske erfaringers relevans i forhold til dansk vandforsyning</i>	51
3.3 HOLLANDSKE ERFARINGER	52
3.4 LITTERATUR OG REFERENCER	53

4	VANDTYPER OG PROBLEMSTOFFER	54
4.1	VANDTYPER	54
4.1.1	<i>Grundvand (i forbindelse med normal vandbehandling)</i>	54
4.1.2	<i>Genanvendelse af filterskyllevand.</i>	58
4.2	LITTERATUR OG REFERENCER	59
5	RENSNING FOR PROBLEMSTOFFER VED MEMBRANFILTRERING	60
5.1	BEREGNINGSFORUDSÆTNINGER	60
5.1.1	<i>Anlægskapaciteter</i>	60
5.1.2	<i>Anlægs- og driftsøkonomi</i>	60
5.1.3	<i>Vandkvalitet</i>	61
5.2	GRUNDVAND	62
5.2.1	<i>Brunt vand</i>	62
5.2.2	<i>Let forhøjet NVOC</i>	63
5.2.3	<i>Klorede opløsningsmidler</i>	64
5.2.4	<i>Pesticider</i>	65
5.2.5	<i>MTBE</i>	67
5.2.6	<i>Nitrat</i>	69
5.2.7	<i>Klorid</i>	70
5.2.8	<i>Flourid</i>	72
5.2.9	<i>Ammonium</i>	73
5.2.10	<i>Hårdhed</i>	75
5.2.11	<i>Nikkel</i>	76
5.2.12	<i>Arsen</i>	77
5.3	FILTERSKYLLEVAND	79
5.3.1	<i>Proces</i>	79
5.3.2	<i>Økonomi ved rensningen</i>	80
5.3.3	<i>Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen</i>	80
5.4	SAMLET OVERSIGT	80
5.5	LITTERATUR	81
6	SAMMENLIGNING MELLEM MEMBRANFILTRERING OG ALTERNATIVE RENSETEKNOLOGIER	85
6.1	GRUNDVAND	85
6.1.1	<i>Brunt vand</i>	85
6.1.2	<i>Let forhøjet NVOC</i>	88
6.1.3	<i>Klorerede opløsningsmidler</i>	89
6.1.4	<i>Pesticider</i>	92
6.1.5	<i>MTBE</i>	93
6.1.6	<i>Nitrat</i>	94
6.1.7	<i>Klorid</i>	97
6.1.8	<i>Fluorid</i>	98
6.1.9	<i>Ammonium</i>	99
6.1.10	<i>Hårdhed</i>	101
6.1.11	<i>Nikkel</i>	102
6.1.12	<i>Arsen</i>	103
6.2	FILTERSKYLLEVAND	104
6.2.1	<i>Drifts- og miljømæssige aspekter</i>	104
6.2.2	<i>Økonomiske aspekter</i>	104
6.2.3	<i>Konklusion</i>	104

6.3	OVERSIGT OVER SAMMENLIGNING MED ALTERNATIVE RENSETEKNOLOGIER	105
6.3.1	<i>Forekomst af flere problemstoffer</i>	105
6.3.2	<i>Konklusion</i>	105
6.4	REFERENCER	107
7	ORDLISTE	109

Bilag A Membranteori
Bilag B Stofblade

Forord

Denne rapport præsenterer resultaterne fra projektet ”Membranfiltrering, erfaring og muligheder i dansk vandforsyning”. I Danmark er membranfiltrering hidtil kun brugt i meget begrænset omfang i forbindelse med vandforsyning. Projektet beskriver membranprocessernes anvendelse og anvendelsesmuligheder i forbindelse med danske vandforsyningsanlæg baseret på grundvand.

Projektet har omfattet en grundlæggende videns- og erfaringsopsamling ved studie af litteratur, erfaringsudveksling med blandt andet leverandører af membrananlæg og Videns- og Forskningscentret KIWA i Holland, besigtigelse af anlæg samt deltagelse i seminar på AWWA (American Water Work Association) konference om vandkvalitet. Projektet omfatter endvidere en vurdering af membranteknologiens anvendelse i forhold til problemstoffer samt en sammenligning med alternative rensemetoder.

Projektet er fulgt af en følgegruppe nedsat af Miljøstyrelsen:

- Bente Villumsen, Miljøstyrelsen
- Susanne Rasmussen, Miljøstyrelsen
- Torlei Thomsen, DANVA (Dansk Vand- og Spildevandsforening)
- Aksel Madsen, FVD (Foreningen af Vandværker i Danmark)
- John B. Kristensen, WaterTech a/s
- Jesper Hall-Pedersen, WaterTech a/s

Projektet er udarbejdet af WaterTech a/s for Miljøstyrelsen. Projektet er gennemført i perioden november 2002 til september 2003.

I forbindelse med projektet har en række firmaer og personer stillet deres ekspertise til rådighed eller på anden måde bidraget til projektets gennemførelse. En stor tak til Marc Van Eekeren fra KIWA, Nukissiorfiit, HOH Water Technology A/S, Krüger A/S, UNIQ Filtration A/S, DVS Vandteknik og Vandforsyningen I/S Birkerød Vandværk. Uden deres deltagelse havde projektet ikke kunnet gennemføres.

Sammenfatning og konklusioner

I Danmark er membranfiltrering hidtil kun anvendt i meget begrænset omfang i forbindelse med vandforsyning, mens membranteknologien internationalt har stor udbredelse til fremstilling af drikkevand.

Den hidtil begrænsede anvendelse af membrananlæg i forbindelse med vandforsyning i Danmark er primært begrundet i, at dansk vandforsyning traditionelt er baseret på uforurenet grundvand, der kun kræver normal vandbehandling i form af beluftning og filtrering, for at drikkevandskravene kan overholdes.

I flere tilfælde er det imidlertid vanskeligt at opretholde en drikkevandsforsyning, der alene er baseret på normal vandbehandling. Grundvandet er mange steder forurenet med pesticider og nitrat, samt naturlige eller indvindingsbetingede forureninger som fluor, arsen og nikkel. Uden anvendelse af udvidet vandbehandling, som eksempelvis membranfiltrering, er en del af grundvandsressourcen ikke egnet som grundlag for vandforsyning.

Med henblik på at begrænse indvindingen og omkostninger til afledning af filterskyllevand, har flere danske vandforsyninger etableret anlæg til genanvendelse af filterskyllevand. Erfaringer fra Vandforsyningen I/S Birkerød Vandværk har vist, at membranfiltrering kan anvendes ved genanvendelse af filterskyllevand.

Formålet med projektet er at beskrive membranprocessernes anvendelse og anvendelsesmuligheder i forbindelse med vandforsyning fra almene anlæg i Danmark baseret på grundvand. Endvidere beskrives forskellige membranprincipper og anlægstyper, og membranfiltrering sammenstilles med alternative rensemetoder.

Der fokuseres på mulighederne for membranfiltrering på følgende vandtyper:

- Grundvand (i forbindelse med normal vandbehandling)
- Genanvendelse af filterskyllevand

Anvendelse af membranfiltrering vurderes i forhold til de i tabel 0.1 anførte problemstoffer, som i større eller mindre omfang findes i dansk grundvand, og for filterskyllevand fra normal vandbehandling.

Stofgruppe	Stof
Organisk stof (naturligt forekommende)	Brunt vand Svagt forhøjet NVOC
Organisk stof (miljøfremmede)	Klorerede opløsningsmidler Pesticider (ladede og uladede) MTBE
Uorganiske salte	Nitrat Fluorid Klorid Ammonium Hårdhed
Uorganiske sporstoffer	Nikkel Arsen

Tabel 0.1 Oversigt over stoffer i grundvand for hvilke anvendelse af membranfiltrering er belyst.

Membranfiltrering

Membranfiltreringsteknikkerne kategoriseres efter størrelsesordenen af porestørrelsen i membranen og dermed størrelsesordenen af partiklerne membranen tilbageholder. I faldende størrelse findes der følgende 4 kategorier:

- Mikrofiltrering (MF)
- Ultrafiltrering (UF)
- Nanofiltrering (NF)
- Omvendt osmose (RO)

I figur 0.1 er virkefeltet for hver enkelt kategori vist sammen med eksempler på stoffers størrelse.

	Ioner	Molekyler	Makro molekyler	Mikro partikler	Makro partikler
Størrelse (10^{-6} m)	0.001	0.01	0.1	1.0	10
Ca. molarvægt	100	1.000	20.000	100.000	500.000
Relativ størrelse af forskellige stoffer i vand	Salte	Viraler	Bakterier	Alger	Sand
	Metaller	Humusstoffer	Silt		
Processer	Omvendt osmose (RO)		Mikrofiltrering		
	Nanofiltrering	Ultrafiltrering		Konventionel filtrering	

Figur 0.1 Illustration af membrantypenes virkefelt.

Separationsprocessen ved RO og NF adskiller sig fra UF og MF ved at være diffusionsstyret, hvor UF og MF er styret af en absolut tilbageholdelse gennem sivning.

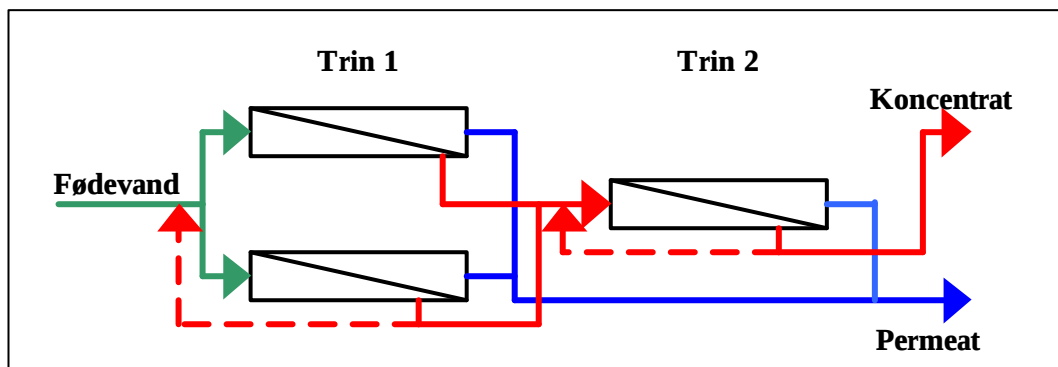
Ved RO og NF, hvor de tilbageholdte stoffer typisk er ioner, er drivtrykket over membranen samt det osmotiske tryk de styrende parametre for flowet igennem membranen og dermed produktionen af permeat (renset vand). Derudover er det afgørende for RO og NF, at der ikke sker udfældninger af fast stof i membranen (scaling), da dette vil bevirke et større tryktab over membranen. Stoffernes koncentration og opløselighed er derfor begrænsende for den udnyttelsesgrad, der kan opnås i membrananlægget.

Ved MF og UF er de tilbageholdte stoffer ofte molekyler og kolloider, der tilbageholdes ved, at der opbygges en kage ved membranoverfladen (fouling). De styrende parametre i processen er derfor porestørrelsen, drivtrykket samt udbredelsen og egenskaberne i den opbyggede kage.

For at mindske koncentrationen af stoffer ved membranoverfladen opretholdes der i mange membrananlæg et flow langs membranen (cross flow), der bevirker, at koncentrationen af tilbageholdt stof reduceres, og scaling/foulingen dermed mindskes.

Membrananlæg og membraner

Membrananlæg opbygges modulært, hvilket gør det enkelt at skalere og optimere på kapaciteten, udnyttelsesgraden og vandkvaliteten af permeat og koncentrat. Membrananlæg opbygges i arrays (produktionslinier), der er opdelt i et antal trin, hvor hvert trin består af et antal membranmoduler, se figur 0.2. På denne måde kan kapaciteten og udnyttelsesgraden skaleres og optimeres efter behov.



Figur 0.2 Eksempel på opbygning af et membrananlæg. Anlægget beskrives som et 2-1 array anlæg.

I driften af membrananlægget foretages der normalt periodisk tilbageskyllning/kemisk rensning af membranerne. Ofte suppleres periodiske rensninger af membranen med nogle ekstraordinære rensninger med stærkere kemikalier, end der anvendes til den daglige drift.

Membraner laves af mange forskellige materialer, som f.eks. celluloseacetat, polyamid eller polysulfon. Materialerne modificeres på forskellige måder, således at de adskiller sig ved specifikke egenskaber i forhold til porøsitet, porerørrelse og resistens overfor forskellige stoffer og miljøer.

Membranernes geometriske udformning er af afgørende betydning for, hvordan de hydrauliske forhold internt i membranen er. De hydrauliske forhold er en betydende faktor for membranens egenskaber i forhold til at undgå fouling. Derudover har geometrien også betydning for, hvordan selve membrananlæggets fysiske udformning er, og hvor lette membranerne er at rense.

Til vandbehandling er de fire dominerende former for geometri:

- Spiralvundne membraner
- Rørformede membraner
- Hule fibre
- Flade membraner i kassettesystemer

Membranernes geometriske udformning giver forskellige hydrauliske forhold, og i kombination med valget af membranmateriale får membranerne deres specifikke egenskaber. I tabel 0.2 er nogle generelle forhold angivet for de enkelte geometriske udformninger.

Design				
Parameter	Spiralvundne	Hule Fibre	Rør fibre	Plade og ramme
Pris	Lav	Lav	Høj	Høj
Areal/volumen	Høj	UF – Høj RO – meget høj	Lav	Moderat
Driftstryk	Højt	UF – Lavt RO – Højt	UF – Lavt RO – middel	Højt
Evne til at undgå fouling	Middel	UF – God RO – dårlig	Meget god	Middel
Mulighed for rengøring	God	UF- meget god RO – dårlig	Meget god	God

Tabel 0.2 Viser en oversigt over generelle karakteristika for de 4 membrankonfigurationer.

Drift- og miljømæssige aspekter ved membranfiltrering

Ved membranfiltrering er der normalt tilknyttet et vist kemikalieforbrug. Kemikalieforbruget kan principielt forekomme i 3 dele af processen:

- Forbehandling af fødevand
- Efterbehandling af permeat
- Rengøring/rensning af membraner

For at undgå, at membranen beskadiges, membranen fouler og der sker udfældninger af stoffer i membranen, er det ofte nødvendigt, at der foretages en forbehandling af fødevandet, der i nogle tilfælde inkluderer et forbrug af kemikalier.

Ved MF og UF er der typisk et forbrug af koagulanter eller flokkuleringsmidler, som f.eks. polyaluminiumsklorid, aluminiumssulfat, jernklorid, jernsulfat, polymere der sikrer, at rensegraden bliver tilfredsstillende.

Ved NF og RO, der er diffusionsstyrede, foretages der typisk en forbehandling for at undgå udfældninger i membranen. Dette foretages normalt ved tilsætning af syrer/baser eller forskellige former for antiscalingsmidler, som eksempelvis hexametafosfat. Tilsætningen af kemikalier afhænger af, hvilke stoffer der er begrænsende i forhold til koncentration og opløselighed. Kemikalierne bruges til at binde ioner i komplekser og på den måde nedsætte risikoen for udfældninger. Inden NF og RO membranfiltrering foretages normalt en effektiv fjernelse af partikulært stof.

Efterbehandling af permeatet er specielt relevant i forbindelse med RO og NF filtrering, da disse processer ofte influerer på pH, fjerner store dele af hårdheden og alkaliniteten. En efterbehandling er derfor ofte nødvendig for at opnå de ønskede smagsmæssige og korrosive egenskaber. Tilsætning af forskellige kalkprodukter til stabilisering af vand med hensyn til pH og alkalinitet er derfor nødvendig. Derudover kan det i nogle tilfælde være nødvendigt at tilsætte forskellige salte for at opnå den ønskede smag. Efterbehandling kan i flere tilfælde undgås ved opblanding med vand fra andre borer eller etablering af bypass i forbindelse med membranlægget.

Rengøringen af membraner foretages ofte med syre/base opløsninger til opløsning af de stoffer, der igennem processen afsættes i membranen. Til desinficering bruges der desuden ofte kloropløsninger.

Energiforbruget ved membranfiltrering kan variere betydeligt fra anlæg til anlæg afhængig af porestørrelsen i membranen, stofkoncentrationerne, forbehandlingen samt driftstrykket. Energiforbruget relaterer overvejende til drivtrykket over membranen, der generelt er stigende ved aftagende porestørrelse. Der ses typisk følgende energiforbrug pr. m³ produceret vand:

- UF 0,2 – 1,0 kWh
- NF 0,7 – 1,5 kWh
- RO 1,5 – 3 kWh, ved afsaltning af havvand dog 6 – 10 kWh/m³

Generelt korrelerer udnyttelsesgraden med porestørrelsen i og drivtrykket over membranen, således at udnyttelsesgraden inden for de 4 membranteknikker kan angives som i tabel 0.3, hvor der er angivet nogle dækkende intervaller.

	RO	NF	UF	MF
Udnyttelsesgrad	70-75 %	80-90 %	80-90 %	98 %

Tabel 0.3 Typiske udnyttelsesgrader ved de forskellige membranfiltreringsmetoder.

Udnyttelsesgraden varierer afhængig af anlægsdesign og andre forhold, som f.eks. behandling og håndtering af koncentratet.

Ofte vil eneste mulighed for bortskaffelse af koncentrat være afledning til spildevandssystemet. Ved en afledningsudgift på eksempelvis 15 kr./m³ vil omkostningen herved være dominerende og ofte udgøre op mod 50 % af omkostningerne ved membranfiltrering. Det er derfor afgørende, om koncentrat kan håndteres på anden måde, eksempelvis ved injicering i grundvandsmagasinet, infiltration eller afledning til recipient. Mulighederne for alternativ håndtering af koncentrat afhænger af lokale forhold og koncentratets indhold af stoffer, der er uønskede i miljøet.

Selv om membranfiltrering er en fuldt automatiseret proces, kræver processen løbende manuel overvågning for at sikre en omhyggelig monitorering af anlæggets drift. Der må påregnes 5 – 10 mandetimer pr. uge afhængig af anlæggets størrelse. Det vil for mange vandværker være nødvendigt at indgå aftale med specialfirmaer om service og udskiftning af membraner.

Danske og udenlandske erfaringer

Erfaringsgrundlaget for brugen af membrananlæg i dansk vandforsyning er sparsomt. I dag er der kun to kørende anlæg. Disse anlæg står på Birkerød Vandværk (bruges til genindvinding af filterskyllevand) og på Enø Strands Vandværk Amba (afsaltning af kloridholdigt grundvand). Membranteknikken er endvidere afprøvet ved pilotforsøg på enkelte vandværker.

Membrananlægget på Enø Strands Vandværk er et RO anlæg, der er etableret til fjernelse af kloridindhold på 400-500 mg/l fra grundvandet. Anlægget har en kapacitet på 0,6-0,8 m³/h, er fuldautomatisk og kører med kontinuerlig drift. Udnyttelsesgraden er 55 – 65 %. Der foretages ingen forbehandling ud over den normale vandbehandling. Det er bevidst valgt at acceptere en lav udnyttelsesgrad for at undgå brug af kemikalier til blødgøring og antiscaling.

Anlægsomkostningerne for membrananlægget beløb sig til ca. 200.000 kr. i begyndelsen af 90'erne, hvilket svarer til en anlægsomkostning på ca. 275.000 kr. pr. m³/h. Der foreligger ikke en eksakt opgørelse af driftsomkostningerne ved membrananlægget, men de primære driftsomkostninger inkluderer forbruget af el samt servicebesøg. Elforbruget skønnes at være ca. 2 kWh/m³ produceret vand.

Membrananlægget på Birkerød Vandværk er et UF anlæg, der er etableret til genindvinding af filterskyllevand. Anlægget, der har en kapacitet på 5 m³/h og en udnyttelsesgrad på 75 – 80 %, renses skyllevand med en koncentration af jern på ca. 50 mg/l. Anlægget er fuldautomatisk, og permeatet ledes tilbage på iltningstrappen.

Anlægsomkostningerne for membran anlægget beløb sig til 550.000 kr. fordelt på 100.000 kr. til en tilbygning og 450.000 kr. til selve membran anlægget, hvilket svarer til en anlægsomkostning på 110.000 kr. pr. m³/h. Driftsomkostningerne, der inkluderer forbruget af el, kemikalier, udskiftning af membran og ekstern bistand beløber sig til ca. 40.500 kr./år (ca. 4 kr./m³ behandlet vand). Membran anlægget på Birkerød Vandværk har en tilbagebetalingstid på 4-5 år.

Erfaringer fra pilot anlæg ved Fjand Vandværk, Kisserup Vandværk og Skagen Vandværk viser, at organisk stof kan fjernes effektivt fra humusholdigt grundvand. Processen kræver en grundig forbehandling til fjernelse af partikulært stof. Ved membran processen fjernes endvidere restindhold af jern, og for kalkholdige vandtyper reduceres hårdheden. Der har ikke været anvendt kemikalier, ud over hvad der anvendes til rengøring af membranerne.

I Grønland er membrante knikken anvendt til vandforsyning i en række bygder. De grønlandske erfaringer vurderes ikke direkte at kunne overføres til danske forhold, da erfaringerne fra Grønland er baseret på afsaltning af havvand, hvilket ikke er aktuelt i Danmark. Desuden er anlæggene små sammenlignet med typiske danske vandforsynings anlæg, og de drifts- og anlægsmæssige forhold i bygderne er på flere punkter meget forskellige fra danske forhold.

Hollandske erfaringer er indsamlet igennem en forespørgsel og besøg hos KIWA, der har været behjælpelige med en vurdering af specielt de økonomiske og miljømæssige konsekvenser ved indførelse af membranfiltrering. I Holland er der erfaringer med opførelse af store moderne membran anlæg samt implementeringen af membranfiltrering på små ældre vandværker i yderområder. Der behandles vand med forhøjede koncentrationer af naturlige og miljøfremmede organiske stoffer, salte samt metaller, hvorfor erfaringerne herfra er relevante i forhold til dansk vandforsyning.

I Holland arbejdes der meget på at optimere anlæggene miljømæssigt. Der arbejdes blandt andet med et koncept, hvor udnyttelsesgraden for NF/RO membran anlæg holdes nede på omkring 50 % for at undgå brug af kemikalier til antiscaling samtidig med en efterfølgende reinfiltration af konzentratet til grundvandsmagasinet. Energiforbruget reduceres væsentligt i dette koncept, da drivtrykket over membranen kan sænkes markant. Ved metoden opnås således et væsentligt reduceret energi- og kemikalieforbrug, og der sker ikke afledning af spildevand.

På baggrund af hollandske erfaringer er det KIWA's vurdering, at membranfiltrering generelt kræver professionelt driftspersonale, og prisen for produktion af drikkevand ved indførelse af membranfiltrering afhængig af anlægstype og kapacitet ligger i intervallet 2,2 – 4,8 kr./m³. Hertil kommer udgifter ved eventuel normal vandbehandling.

Kapacitet	NF	RO
75.000 m ³ /år	4,5 kr.	4,8 kr.
400.000 m ³ /år	3,0 - 3,7 kr.	4,1 kr.
1.000.000 m ³ /år	2,2 - 3,0 kr.	3,3 kr.

Tabel 0.4 Produktionsprisen for 1 m³ vand produceret på membran anlæg. Hollandske erfaringer

Rensning for problemstoffer ved membranfiltrering

Ved vurderingen af om membranfiltrering er relevant til rensning af det enkelte stof, er der foretaget beregning af produktionsomkostninger. Beregningerne er baseret på en række forudsætninger og tager udgangspunkt i rensning af vandmængder på 10 m³/h, 50 m³/h og 130 m³/h. Disse kapaciteter svarer til typiske behandlingskapaciteter for danske vandforsyningsanlæg med en udpumpning på 75.000 m³/år, 400.000 m³/år og 1 mio. m³/år.

Tabel 0.5 viser en samlet oversigt over beregnede produktionsomkostninger ved anvendelse af membranfiltrering i forhold til de anførte problemstoffer. Det bemærkes, at produktionsprisen omfatter en kapitalisering af anlægsomkostningerne over 20 år samt driftsomkostninger. Endvidere bemærkes det, at beregningen forudsætter afledning af koncentrat til offentlig spildevandsledning, samt at omkostningerne herved kan udgøre mere end 50 % af de samlede produktionsomkostninger.

Problemstof	Membranteknik	Fødevands-koncentration	Krav til rensningsgrad (%)	Bypass (%)	Udnyttelsesgrad (%)	Produktionspris (kr./m ³)
Brunt vand	UF/NF	100 mg C/l	97	0	80	5,8 – 7,1
Let forhøjet NVOC	UF/NF	10 mg C/l	90	0	90	4,1 – 5,4
Klorerede opløsningsmidler	NF/RO	10 µg/l	95	0	80	6,4 – 7,9
Pesticider	NF/RO	1 µg/l	95	0	80	6,4 – 7,9
MTBE	NF/RO	10 µg/l	80	0	80	6,4 – 7,9
Nitrat	NF/RO	100 mg/l	60	40	80	4,3 – 4,8
Klorid	RO	1.000 mg/l	80	20	75	6,6 – 7,3
Fluorid	RO	5 mg/l	75	25	75	6,2 – 6,9
Ammonium	RO	2,5 mg/l	99	0	75	8,3 – 9,1
Hårdhed	NF	40 °dH	50	50	65	4,5 – 5,0
Nikkel	NF/RO	25 µg/l	40	60	80	2,8 – 3,3
Arsen	NF/RO	15 µg/l	80	20	80	5,6 – 6,3
Filterskyllevand	MF/UF	-	-	0	80	6,9 – 21,1

Tabel 0.5 Oversigt over rensning med membranfiltrering.

Produktionsprisen i tabel 0.5 er angivet som et interval, som angiver anlæg med en behandlingskapacitet på 10 – 130 m³/h under de anførte forudsætninger. For filterskyllevand dog 1, 3 og 5 m³/h. Produktionsprisen falder ved stigende anlægskapacitet.

Sammenligning mellem membranfiltrering og alternative renseteknologier

For de enkelte vandtyper og stofgrupper gives en kort sammenligning af membranfiltrering og alternative renseteknologier. Formålet hermed er at vurdere, om membranfiltrering ved sammenligning med alternative teknologier har et anvendelsespotentiale i dansk vandforsyning.

I tabel 0.6 er vist en oversigt, som viser, hvilke alternative rensningsformer der er sammenlignet med, og i hvilket omfang membranfiltrering vurderes at udgøre en relevant behandlingsteknik sammenlignet med omtalte alternative renseteknologier.

Problemstof	Membranfiltrering				Alternativ renseteknik
	Meget egnet	Egnet	Evt. egnet	Ikke egnet	
Brunt vand	X				Kemisk fældning
Svagt forhøjet NVOC		X			Kemisk fældning
Klorerede opløsningsmidler				X	Afblæsning Adsorption på aktivt kul
Pesticider (uladete og ladede)				X	Adsorption på aktivt kul
MTBE			X		Stripning og nedbrydning på vandværksfiltre
Nitrat		X			Ionbytning Biologisk denitrifikation
Fluorid	X				Ionbytning (demineralisering)
Klorid	X				Ionbytning (demineralisering)
Ammonium				X	Biologisk filter
Hårdhed		X			Ionbytning (blødgøring)
Nikkel			X		Kemisk adsorption
Arsen			X		Normal vandbehandling
Filterskyllevand		X			Bundfældning, filtrering på sandfilter og UV-desinficering

Tabel 0.6 Oversigt over anvendelse af membranfiltrering sammenlignet med alternative renseteknologier

Rapportens konklusion med hensyn til membranfiltreringens anvendelsespotentiale i dansk vandforsyning viser, at der i flere tilfælde med fordel kan anvendes membraner til rensning af grundvand til drikkevand.

Ud fra tekniske og økonomiske overvejelser konkluderes det, at membraner kan anvendes med fordel til rensning af grundvand med forhøjede indhold af organisk stof (brunt vand), hvilket forekommer naturligt i grundvandet i især kystområder og på visse øer i Danmark. I disse områder er alternative vandtyper af en bedre kvalitet begrænsede, så opretholdelse af lokal forsyning kan ske ved hjælp af membranrensning. Driftsmæssigt anses løsningen for uproblematisk. Metoden kan derfor anbefales, hvis der er områder med brunt vand uden alternative ressourcer.

Den samme problemstilling og konklusion kan drages for stofferne klorid og fluorid, hvor membranfiltrering er den bedst egnede metode. I de situationer, hvor alternative ressourcer af en bedre kvalitet ikke findes, kan det anbefales at anvende membrantechnologi til fremstilling af drikkevand. Denne situation kan være aktuel på øer og i kystområder, hvor man ønsker at opretholde en lokal forsyning.

Desuden er membranfiltrering en attraktiv rensemethode til filterskyllevand, som ønskes genanvendt. Der foreligger erfaringer fra et anlæg i Danmark, og konklusionen herfra viser, det er teknisk og økonomisk attraktivt. Genanvendelse af skyllevand er aktuel i områder med begrænsede ressourcer, enten af naturlige årsager eller fordi grundvandet er forurenet. De positive erfaringer bør give anledning til overvejelser hos andre vandforsyninger med tilsvarende situationer.

Ved rensning af grundvand til drikkevand for de øvrige belyste stoffer er membrantechnologien ikke konkurrencemæssig på især driftsomkostningerne. Det er især afledningen af koncentratet, som påvirker driftsomkostningerne, og kan der lokalt findes afledning af koncentrat til mindre omkostninger end

afledning til rensningsanlæg, så opnås en reduktion af driftsomkostningerne, som gør membranfiltrering mere konkurrencedygtig.

Potentialet for anvendelse af membraner til rensning af drikkevand vil imidlertid være større, hvis det i større omfang besluttet at udnytte forurenede grundvand af en kvalitet, som i dag normalt ikke ønskes anvendt til vandforsyningsformål. Til rensning af de miljøfremmede stoffer eller indvindingsbetingede forureninger vil membran anvendelse stadig være dyrere end andre rensemetoder, men ofte optræder flere problemstoffer samtidig og vil kræve hver sin renseteknologi. Membranrensning vil kunne behandle flere komponenter i samme proces. Denne problemstilling er f. eks. relevant på store dele af Sjælland, hvor der optræder forhøjede værdier af nikkel samtidig med, at der er konstateret forurening med et pesticid. En sådan vandtype vil kunne renses med membranfiltre med en konkurrencedygtig omkostning.

Kemikalieforbruget i forbindelse med membranfiltrering er erfaringsmæssigt ikke et problem i relation til arbejdsmiljøet. Vandforsyningen kan enten opgradere enkelte medarbejders viden om håndteringen af kemikalier eller indgå aftale med eksterne konsulenter til varetagelse af denne funktion.

Membranfiltrering vurderes at kunne være en driftsmæssig enkel, robust og vandkvalitetsmæssig sikker behandlingsform, som uden de store problemer kunne implementeres i alle størrelser vandforsyninger i Danmark. Dette understøttes af de indsamlede erfaringer fra udlandet.

Summary and conclusions

Membrane filtration has only been used in Denmark to a limited extent in connection with water supply, while membrane technology internationally has had a wide spread in the extraction of drinking water.

The limited use of membrane plants in connection with water supply in Denmark seen so far has primarily been due to the fact that Danish water supply traditionally has been based on unpolluted groundwater, which in order for the drinking water demands to be kept only needs normal water treatment in the shape of aeration and filtration.

It is, though, difficult in several cases to maintain a drinking water supply that is based solely upon normal water treatment.

The groundwater has in many places been contaminated with pesticides and nitrate as well as natural and extraction based contaminants such as fluoride, arsenic and nickel. Without the application of extended water treatment such as membrane filtration, parts of the groundwater resource are not fit as the basis for water supply.

In order to limit the extraction of water and the costs from the drain off of filter rinsing-water, several Danish waterworks have established facilities to recover filter rinsing-water. Experience from Vandforsyningen I/S, Birkerød Vandværk (Water Supply Partnership Birkerød Waterworks) has shown that membrane filtration can be applied when recovering filter rinsing-water.

The purpose of this project is to describe how the membrane processes are used and what the possible applications are for membrane filtration in connection with the water supply from ordinary Danish waterworks based upon groundwater sources. Furthermore, different membrane principles and plant types are described, and the membrane filtration is compared to alternative ways of cleaning the water.

The focus will be on the possibilities for membrane filtration for the following water types:

- Groundwater (in connection with normal water treatment)
- Recovery of filter rinsing-water

The application of membrane filtration is evaluated in comparison to the problem substances specified in Table 0.1, which are to be found in Danish groundwater in greater or smaller amounts and to filter rinsing-water from normal water treatment.

Substance group	Substance
Organic matter (native)	Brown water (humus containing) Vaguely raised levels of NVOC
Organic matter (non-native)	Chlorinated solvents Pesticides (charged and uncharged) MTBE
Inorganic salts	Nitrate Fluoride Chloride Ammonium Hardness
Inorganic tracers	Nickel Arsenic

Table 0.1 Overview of matters in groundwater of which the application of membrane filtration has shed light to.

Membrane filtration

The membrane filtration techniques are categorized according to the order of pore size in the membrane and thereby the order of size of the substances which the membrane detains. According to descending size the following four categories are:

- Microfiltration (MF)
- Ultrafiltration (UF)
- Nanofiltration (NF)
- Reversed osmosis (RO)

In Table 0.2 the sphere of each category is shown together with examples of the size of the substances.

	Ions	Molecules	Macro molecules	Micro particles	Makro particles			
Size (10 ⁻⁶) m	0.001		0.01	0.1	1.0	10	100	
Ap. Molar weight	100	1.000	20.000	100.000	500.000			
Relative size of different substances in water	Salts		Vira		Bacteria			
	Metals		Humussubs.			Algae		Sand
Processes	Reverse osmosis (RO)		Mikrofiltration					
	Nanofiltration							
	Ultrafiltrering			Conventional filtration				

Table 0.2 Illustration of the different membrane types' sphere.

The separation process in RO and NF is different from UF and MF by being diffusion controlled, whereas UF and MF are controlled by a complete detention via filtration.

In RO and NF, where the detained matters typically are ions, the pressure gradient over the membrane as well as the osmotic pressure are the controlling

parameters of the flow through the membrane and thereby the production of permeate (purified water). Furthermore, it is crucial for RO and NF that there are no deposits of firm substances in the membrane (scaling), as this will result in a pressure loss over the membrane. The concentration and dissolvability of the substances are therefore limited by the utilization degree that can be achieved in the membrane plant.

By MF and UF the detained matters are often molecules and colloids, which are detained by the built-up of a cake layer by the membrane surface (fouling). The controlling parameters in the process are therefore pore size, pressure gradient as well as the extent and the capabilities of the built-up cake layer.

In order to lower the concentration of matter at the membrane surface, a flow is maintained along the membrane (cross flow) in many membrane facilities, which has the effect that the concentration of residue is reduced, and the scaling/fouling is thereby diminished.

Membrane plants and membranes

Membrane plants are modularly built, which makes it easy to scale and optimize the capacity as well as the degree of utilization/exploitation, and the water quality of permeate and concentrate. Membrane plants are built up in arrays, which are divided in a number of steps, of which each step consists of a number of membrane modules (see Table 0.3). In this way the capacity and the degree of utilization is scaled and optimized according to need.

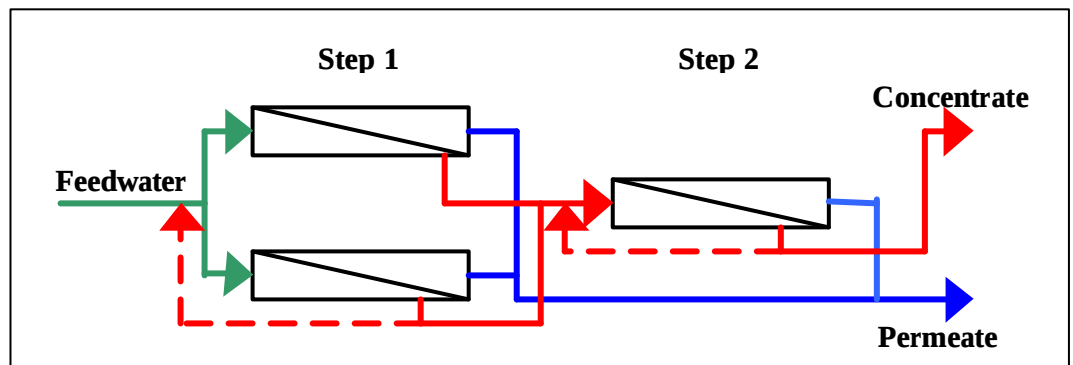


Table 0.3: An example of the construction of a membrane plant. The plant is described as a 2-1 array plant.

In the running of the membrane plant periodic back washes/chemical rinses of the membranes are normally made. Often these periodic rinses of the membrane are supplemented with some extraordinary rinses with stronger chemicals than those used in the daily run.

Membranes are made from many different materials such as cellulose acetate, polyamide or poly-sulphone. The materials are modified in different ways, so that they separate themselves by having specific qualities in proportion to porosity, size of the pores and resistance to different substances and liquid mediums.

The geometric shapes of the membranes are of the utmost importance to how the hydraulic conditions are inside the membrane. These hydraulic conditions are a crucial factor for the membrane's capabilities to avoid the build up of fouling. Furthermore the geometry is also important for the membrane plants' physical shape and how easy the membranes are to rinse.

The four dominant geometric shapes in water treatment are:

- Spiral wound membranes
- Tubular membranes
- Hollow fibres
- Plate and frame membranes

The geometric shapes of the membranes provide different hydraulic conditions, and combined with the choice of membrane material the membranes get their specific qualities. Table 0.2 lists a number of general conditions of the specific geometric shapes.

Design				
Parameter	Spiral wound	Hollow fibres	Tubular	Plate and frame
Price	Low	Low	High	High
Area/volume	High	UF – High RO – very high	Low	Moderate
Pressure gradient	High	UF – Low RO – High	UF – Low RO – medium	High
Ability to avoid fouling	Medium	UF – Good RO – bad	Very good	Medium
Opportunity for cleaning	Good	UF – very good RO – bad	Very good	Good

Table 0.2 shows an overview of the general characteristics of the four membrane configurations.

The typical price of a total membrane plant is 50.000 – 100.000 DKK pr. m³/h. For small plants the price might be higher. When talking about membranes placed below the water surface, up to 50% of the cost price is related to the membrane plant itself, while the price for other membrane plants is only 20-30 % of the construction price, which is affiliated with the membrane plant itself.

Operational and environmental aspects of membrane filtration

In connection with membrane filtration a certain amount of chemical use is normally required. The chemical use may in principle occur in three parts of the process:

- Pre-treatment of feed water
- After-treatment of permeate
- Cleaning/rinsing of membranes

In order to avoid damage of the membrane, membrane fouling, and the deposit of foreign matter in the membrane it is often necessary to undertake a pre-treatment of the feed water, which might in some cases include the use of chemicals.

In the case of MF and UF coagulating or flocculating agents such as poly-aluminium-chloride, ferric chloride, iron sulphate and polymer are often used, which ensures that the degree of recovery is satisfying.

In the case of NF and RO, which are diffusion controlled, pre-treatment is typically undertaken in order to avoid deposits in the membrane. This is normally done by adding acids/basifiers or different kinds of antiscaling agents such as hexa-meta-phosphate. Addition of chemicals depends on which substances are limiting the process in connection with concentration and dissolvability. The chemicals are used to bind ions in coordination and, thus, lower the risk of precipitation. Normally an effective removal of particular substances is undertaken before the NF and RO membrane filtration.

The after-treatment of the permeate is especially relevant in connection with RO and NF filtration, as these processes often influence the pH and greatly reduce hardness and alkalinity. An after-treatment is therefore often necessary to obtain the wanted qualities in terms of taste and corrosion. Addition of different calcium products in order to stabilize the water in consideration of the pH and alkalinity is therefore necessary. Furthermore, it might be necessary to add different salts in order to obtain the wanted taste. After-treatment might in several cases be avoided by mixing in water from other boreholes or establishing a bypass in connection with the membrane plant.

Cleaning of membranes is often undertaken with acidic/basic solutions to dissolve the residue which in the process will get stuck in the membrane. To disinfect, chlorination is often used.

The energy consumption in membrane filtration might vary considerably from plant to plant, depending on the pore size in the membrane, the concentration of foreign substances, the pre-treatment as well as the pressure gradient. The energy consumption mainly relates to the pressure gradient over the membrane, which is generally ascending when the pore size is descending. Typically, the following energy consumption pr. m³ produced water is found:

- UF 0.2 – 1.0 kWh
- NF 0.7 – 1.5 kWh
- RO 1.5 – 3 kWh (though 6 – 10 kWh/m³ when desalinating sea-water)

In general the degree of utilization correlates with the size of the pores in and the pressure gradient over the membrane, so that the degree of utilization-correlation within the four membrane techniques is as specified in Table 0.3, where some adequate intervals are given.

	RO	NF	UF	MF
Utilization degree	70-75 %	80-90 %	80-90 %	98 %

Table 0.3: typical degrees of utilization in the different membrane filtration methods.

The degree of utilization varies depending on plant design and other matters, such as treatment and managing of the concentrate.

Often the only way of disposing of the concentrate is by discharge to the waste water system. In the case of discharge expenses of for example 15 DKK/m³, the costs will be dominant and often amount to up to 50% of the costs relating to membrane filtration. It is therefore crucial that the concentrate can be handled in a different way; for example by injecting into the ground water reservoir, infiltration, or by discharge to recipient. The possibilities of an alternative handling of the concentrate depend on local conditions and the concentrate's content of substances that are unwanted in the environment.

Even though membrane filtration is a fully automatic process, the process must be supervised manually to ensure careful monitoring of the running of the plant. 5-10 man-hours per Week must be expected, depending on the size of the plant. Many waterworks will have to enter a contract with specialized firms about service and renewal of membranes.

Danish and foreign experience

The empirical knowledge concerning the use of membrane filtration plants in Danish water supply is sparse. To this day we only have two running plants: at Birkerød Waterworks (used to recover filter rinsing-water) and at Enø Strand Waterworks AMBA (desalination of chloride-containing groundwater). The membrane technique has furthermore been tested in pilot projects at a few waterworks.

The membrane plant at Enø Strand waterworks is a RO plant established in order to remove 400-500 mg/l chloride from the ground water. The plant has a capacity of 0.6 –0.8 m³/h, is fully automatic and is running continuously. The coefficient of utilization is 55-65%. No pre-treatment other than the normal water treatment is undertaken. The waterworks has deliberately chosen to accept a low degree of utilization to avoid the use of chemicals for softening and antiscaling.

The cost of construction for the membrane plant amounted to approximately 200.000 DKK in the beginning of the 90's, which equals construction costs of about 275.000 per m³/h. A detailed statement of the expenses relating to the construction costs concerning the membrane plant is not available, but the primary operational costs include the use of electricity and service. The electricity consumption is estimated at approximately 2kWh/m³ produced water.

The membrane plant at Birkerød Waterworks is a UF plant, which is established to recover filter rinsing water. The plant, which has a capacity of 5m³/h and a utilization degree of 75-80%, cleans rinsing-water with a concentration of iron of about 50 mg/l. The plant is fully automatic, and permeate is returned to the oxidation stairs.

The costs of construction for the membrane plant amounted to 550.000 DKK, i.e. 100.000 DKK for an extension and 450.000 DKK for the membrane plant itself, which equals a cost of construction of about 110.000 DKK per m³/h. The expenses of running the plant, which include the use of electricity, chemicals, renewal of membranes and outside assistance, amount to approximately 40.500 DKK/ per year (about 4 DKK/m³ treated water). The membrane plant at Birkerød Waterworks has a payback time of 4-5 years.

Experiences from pilot plants at Fjand Waterworks, Kisserup Waterworks, and Skagen Waterworks show that organic matter can be effectively removed from groundwater containing humus. The process requires thorough pre-treatment to remove particular matter. In the membrane process residue of iron and calcareous water types reduces the harshness. Chemicals have not been used, except those that are used for cleaning the membranes.

In Greenland the membrane technique has been used for the water supply in a number of villages. Experience gained in Greenland cannot be directly translated to Danish conditions, as the experiences from Greenland are based upon desalination of seawater, which is not relevant in Denmark. Furthermore, the plants are small compared to the typical Danish water supply plants, and in several areas the conditions for establishing and operating a membrane plant in Greenlandic villages are quite different from Danish conditions.

Experience from the Netherlands were gathered by contacting and visiting the KIWA, which were very helpful in evaluating especially the economic and environmental consequences in implementing membrane filtration. In the

Netherlands experience was gained with building big modern membrane plants and implementing membrane filtration at small, older waterworks in peripheral regions. The waterworks treat water with raised concentrations of natural matter and xenobiotic organic matter, salts and metals, and the experiences from the Netherlands are therefore relevant to Danish water supply.

In the Netherlands much work has been done to optimize the environmental performance of the plants. Amongst other things they work with a concept where the utilization degree for the NF/RO membrane plants is kept at approximately 50% to avoid the use of chemicals for antiscaling, and subsequent reinfiltration of the concentrate to the ground water reservoir. The energy consumption in this concept is considerably reduced, as the pressure gradient over the membrane can be lowered considerably. When using this method a considerably reduced energy and chemical consumption is achieved, and no discharge occurs.

On the basis of the Dutch experiences KIWA evaluates that membrane filtration generally requires professional personnel, and the costs of producing drinking water by introducing membrane filtration lies in the interval 2.2 – 4.8 DKK/m³ (depending on the size and capacity of the plant). To this must be added possible expenses concerning normal water treatment.

Capacity	NF	RO
75,000 m ³ /year	4.5 DKK	4.8 DKK
400,000 m ³ /year	3.0 - 3.7 DKK	4.1 DKK
1,000,000 m ³ /year	2.2 - 3.0 DKK	3.3 DKK

Table 0.4 The production price of 1 m³ produced in a membrane plant. Dutch experiences.

The rinsing of problem substances by membrane filtration

In evaluating whether membrane filtration is relevant for the rinsing of each single substance, operating costs have been calculated, based upon a number of presupposed conditions and on volumes of water of 10m³/h, 50m³/h and 130m³/h. These capacities equal the typical treatment capacity of Danish water supply plants pumping out 75,000 m³/per year, 400,000 m³/per year and 1,000,000 m³/year.

Table 0.5 gives an overview of the estimated operation costs when using membrane filtration in connection with the stated problem substances. It should be noted that the cost price includes capitalisation of the production costs over 20 years as well as operational expenses. Furthermore, it must be noted that the calculation presupposes discharge of concentrate to the public sewage discharge system, and that the costs of this might be more than 50% of the total production costs.

Problem substance	Membrane technique	Feed water concentration	Demands for degree of purification (%)	Bypass (%)	Degree of utilization (%)	Production price (DKK./m ³)
Brown water	UF/NF	100 mg C/l	97	0	80	5.8 – 7.1
Slightly raised NVOC	UF/NF	10 mg C/l	90	0	90	4.1 – 5.4
Chlorinated solvents	NF/RO	10 µg/l	95	0	80	6.4 – 7.9
Pesticides	NF/RO	1 µg/l	95	0	80	6.4 – 7.9
MTBE	NF/RO	10 µg/l	80	0	80	6.4 – 7.9
Nitrate	NF/RO	100 mg/l	60	40	80	4.3 – 4.8
Chloride	RO	1.000 mg/l	80	20	75	6.6 – 7.3
Fluoride	RO	5 mg/l	75	25	75	6.2 – 6.9
Ammonium	RO	2,5 mg/l	99	0	75	8.3 – 9.1
Hardness	NF	40 °dH	50	50	65	4.5 – 5.0
Nickel	NF/RO	25 µg/l	40	60	80	2.8 – 3.3
Arsenic	NF/RO	15 µg/l	80	20	80	5.6 – 6.3
Filter rinsing-water	MF/UF	-	-	0	80	6.9 – 21.1

Table 7.5: Overview of purification with membrane filtration

The cost of production in Table 0.5 is stated as an interval specifying plants with a treatment capacity of 10-130 m³/h under the explained circumstances (when talking about filter rinsing water the figures are 1.3 and 5 m³/h). The cost of production decreases with increasing plant capacity.

Comparison between membrane filtration and alternative rinsing technologies

For the various water types and substance groups a brief comparison is made between membrane filtration and alternative rinsing technologies. The purpose is to evaluate whether membrane filtration in comparison to alternative technologies presents a possible application potential in Danish water supply.

An overview is given in Table 0.6, which shows the alternative ways of rinsing the water used in the comparison and the extent to which the membrane filtration is evaluated as performing a relevant treatment technique compared to the alternative rinsing technologies.

Problem substances	Membrane filtration				Alternative way of purification
	Very suited	Suited	Possibly suited	Not suited	
Brown water	X				Chemical precipitation
Slightly raised NVOC		X			Chemical precipitation
Chlorinated solvents				X	Blow off Adsorption on active carbon
Pesticides (Charged and uncharged)				X	Adsorption on active carbon
MTBE			X		Stripping and breakdown on waterworks filters
Nitrate		X			Ion exchange Biological denitrification
Fluoride	X				Ion exchange
Chloride	X				Ion exchange (Demineralization)
Ammonium				X	Biological filter
Hardness		X			Ion exchange (softening)
Nickel			X		Chemical adsorption
Arsenic			X		Normal water treatment
Filter-rinsing-water		X			Precipitation, filtration on sandfilter and UV-disinfection.

Table 0.6: Overview of the use of membrane filtration compared to alternative purification technologies.

The conclusion of the report regarding the usability potential of membrane filtration in Danish water supply shows that in several cases the use of membranes to rinse groundwater to make it suitable for drinking water purposes presents a number of advantages.

From a technological and economic point of view it is concluded that membranes can be used to rinse ground water with raised levels of organic matter (brown water) found naturally in the ground water of especially coastal areas and on certain islands in Denmark presents a number of advantages. In these areas alternative water types of a better quality are limited, which means that local supply can be maintained by means of membrane filtration. Operationally this solution is seen as unproblematic. The method can therefore be recommended if there are areas with brown water and no alternative resources.

The same way of presenting the problem and conclusion can be made for the elements chloride and fluoride, where membrane filtration is the best solution. In these situations, where alternative resources of a better quality do not exist, it is recommended to apply membrane technology to produce drinking water. This situation might be relevant on islands and in coastal areas where a local supply plant should be maintained.

Furthermore, membrane filtration is a favourable way of purifying filter rinsing-water that should be recovered. Experience has been gained by a plant in Denmark, and the conclusion from this plant shows that it is technically and economically favourable. The recovery of rinsing water is current in areas with limited resources, either for natural causes or because the ground water is contaminated. These positive experiences should give food for thought at other water supplies faced with in similar conditions.

When rinsing ground water into drinking water, by removing the other mentioned substances, membrane technology is not competitive enough to compete on operational costs. Especially the discharge of concentrate affects the operational expenses, and if it is possible locally to discharge concentrate at less cost than discharge to sewage disposal plants, operational expenses will be reduced, and membrane filtration will, thus, be more competitive.

The potential for using membranes to purify drinking water will, however, be larger if it is decided at a larger scale to use contaminated groundwater of a quality that, today, is normally not wanted for water supply purposes. For the purpose of rinsing out xenobiotic substances or contamination resulting to recovery, the use of membranes will still be more expensive than other purifying methods, but often several problem substances occur at the same time, that will require each their purifying technology. Membrane recovery will be able to treat several components in the same process. This kind of problem is for example relevant in large parts of Zealand, where raised levels of nickel occur concurrently with contamination from pesticides. Such water types can be purified with membrane filter at a competitive cost.

From experience we know that the use of chemicals in connection with membrane filtration is not a problem in relation to the working environment. The waterworks can either upgrade a few workers' knowledge of how to handle chemicals, or make a contract with external consultants about the discharge of this function.

Membrane filtration is evaluated to be an operationally simple, robust, and as far as water quality is concerned, a safe way of treatment, which without any big problems can be implemented in all sizes of waterworks and water supply systems in Denmark. This is clearly supported by foreign experiences.

1 Indledning

1.1 Baggrund

I Danmark er membranfiltrering hidtil kun anvendt i meget begrænset omfang i forbindelse med vandforsyning, mens membranteknologien internationalt har stor udbredelse til fremstilling af drikkevand.

Den hidtil begrænsede anvendelse af membrananlæg i forbindelse med vandforsyning i Danmark er primært begrundet i, at dansk vandforsyning traditionelt er baseret på uforurenet grundvand, der kun kræver normal vandbehandling i form af beluftning og filtrering, for at drikkevandskravene kan overholdes.

I flere tilfælde er det imidlertid vanskeligt at opretholde en drikkevandsforsyning, der alene er baseret på normal vandbehandling. Grundvandet er mange steder forurenet med miljøfremmede stoffer (eksempelvis pesticider), forhøjet nitrathold samt naturlige eller indvindingsbetingede forureninger som fluor, arsen og nikkel. Uden anvendelse af udvidet vandbehandling, som eksempelvis membranfiltrering, er en del af grundvandsressourcen ikke egnet som grundlag for vandforsyning.

Med henblik på at begrænse indvindingen og omkostninger til afledning af filterskyllevand, har flere danske vandforsyninger etableret anlæg til genanvendelse af filterskyllevand. Traditionelt sker dette ved sedimentation, sandfiltrering og desinfektion. Erfaringer fra Vandforsyningen I/S Birkerød Vandværk har vist, at membranfiltrering kan være et godt alternativ ved genanvendelse af filterskyllevand.

1.2 Formål

Det overordnede formål med projektet er at beskrive membranprocessernes anvendelse og anvendelsesmuligheder i forbindelse med vandforsyning fra almene anlæg i Danmark baseret på grundvand. Endvidere har det været målet at beskrive forskellige membranprincipper og anlægstyper samt at sammenholde membranfiltrering med alternative rensemetoder.

Anvendelse af membranfiltrering vurderes i forhold til de i tabel 1.1 anførte problemstoffer, som i større eller mindre omfang findes i dansk grundvand, og for filterskyllevand fra normal vandbehandling.

Stofgruppe	Stof
Organisk stof (naturligt forekommende)	Brunt vand Svagt forhøjet NVOC
Organisk stof (miljøfremmede)	Klorerede opløsningsmidler Pesticider (ladede og uladede) MTBE
Uorganiske salte	Nitrat Fluorid Klorid Ammonium Hårdhed
Uorganiske sporstoffer	Nikkel Arsen

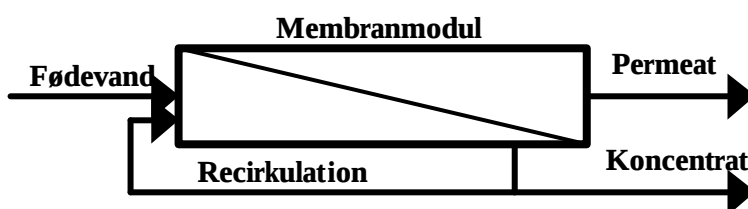
Tabel 1.1 Oversigt over stoffer i grundvand for hvilke anvendelse af membranfiltrering belyses

2 Membranfiltrering

Membranfiltrering er i princippet en simpel filtreringsproces med fysisk tilbageholdelse af stoffer på en filterflade med en lille porestørrelse. Membranfiltreringen er dermed en separationsproces, hvor der ikke sker en omdannelse, men en fysisk fjernelse af stoffer.

En membranenhed kan konfigureres på forskellige måder, der påvirker den måde, den virker på hydraulisk og procesmæssigt, men generelt virker alle membraner teoretisk som vist i figur 2.1.

Føde vandet ledes igennem en membranenhed, hvor det opdeles i to vandstrømme. Permeatet er den rensede delstrøm, der er stoffattig, mens koncentratet er den anden delstrøm, som indeholder en opkoncentrering af problemstoffer, som bortledes. Ofte recirkuleres en del af koncentratet og blandes med nyt råvand, for herved at opnå en høj udnyttelsesgrad.



Figur 2.1 Principdiagram for vandstrømmene ved membranfiltrering /1/

2.1 Kategorisering af membranfiltreringsteknikker

Membranfiltreringsteknikkerne kategoriseres efter størrelsesordenen af porestørrelsen i membranen, og dermed størrelsesordenen af partiklerne membranen tilbageholder. I faldende størrelse findes der følgende 4 kategorier:

- Mikrofiltrering (MF)
- Ultrafiltrering (UF)
- Nanofiltrering (NF)
- Omvendt osmose (RO)

I det følgende beskrives for hver enkel kategori, hvilke stoffer der tilbageholdes, og hvilke processer, der er de drivende/begrænsende. I beskrivelsen af kategorierne bruges der membranspecifikke terminologier, der er beskrevet i ordlisten i kapitel 7.

2.1.1 Mikrofiltrering (MF)

Mikrofiltrering er den membrantype med de største porer og er løseligt defineret som en separationsproces ved hjælp af en membran med en porestørrelse fra ca. 0,03 til 10 μm . MF har en MWC på mere end 100.000 daltons og foregår normalt med et relativt lavt drivtryk på 0,1 til 0,4 bar.

Stoftilbageholdelsen ved MF er partikulært stof, som f.eks. sand, silt, ler og nogle slags bakterier. MF kan normalt give en absolut tilbageholdelse af bakterier og vira. Porestørrelsen for MF er mindre end virus. Når virus alligevel

tilbageholdes i naturligt vand, skyldes det, at virus ikke optræder som frie enkeltstående partikler, men er aggregeret på forskellig måde /4/.

Processen i MF er en normal fysisk filtrering, hvor alle partikulære stoffer tilbageholdes ved membranoverfladen. Da MF er den membrantype, der har den største porestørrelse, bruges MF ofte i kombination med andre af membrantyperne og indgår som en del af forbehandlingen til NF eller RO.

Forfiltrering til en MF membran kan være nødvendig for at undgå fouling, hvis fødevandet/råvandet indeholder større organiske partikler. Det kan desuden være nødvendigt at justere pH ved tilsætning af kemikalier for at holde pH inden for de anbefalede grænser, da nogle membraner er pH-følsomme. PH-justeringen skal udelukkende foretages under hensyntagen til membranen og ikke i forhold til scaling kontrol, da MF ikke tilbageholder ioner. Udnyttelsesgraden, der er forholdet mellem fødevandsmængden og permeatmængden ved mikrofiltrering, ligger typisk meget højt (98 %), men afhænger af fødevandskvaliteten og den ønskede permeatkvalitet /3/.

2.1.2 Ultrafiltrering (UF)

Ultrafiltrering er en trykdriven separation af materiale fra vand ved hjælp af membraner med en porestørrelse fra ca. 0,002 til 0,1 μm , en MWC på ca. 10.000 til 100.000 daltons og et driftstryk på 2 til 7 bar.

UF membraner er designet til at fjerne suspenderet materiale og makromolekyler fra vandfasen, men fjerner naturligvis også alt partikulært stof. UF fjerner bakterier, vira, det meste humus og farve, men UF er ikke i alle tilfælde nogen absolut hygiejnisk barriere.

En fordel ved lavtryk UF i forhold til den konventionelle filtrering, hvor der til fældning af f.eks. organiske stoffer ofte anvendes kemiske flokkuleringsmidler, er, at det ikke er nødvendigt at tilsætte flokkuleringsmidler for at få en god og stabil vandkvalitet.

Fouling er den begrænsende mekanisme i UF i forhold til udnyttelsesgrad og driftsøkonomi. For mange vandtyper er processen nem at styre og kræver normalt ikke megen forbehandling af fødevandet ud over en effektiv fjernelse af suspenderet stof.

Koncentrationen af organisk materiale er en afgørende parameter for, hvor hurtigt der opstår fouling og dermed for effektiviteten af membranen.

Opløste stoffer med lav molekylvægt passerer membranen. Der kan derfor være problemer med at opnå tilstrækkelig biologisk stabilitet af det behandlede vand efter UF.



Figur 2.2 Eksempel på opbygning af et membran anlæg med spiralvundne membraner /Billedet udlånt af UNIQ Filtration/

2.1.3 Nanofiltrering (NF)

Nanofiltrering er den nyeste variant af membranprocesserne. NF membraner har en porestørrelse fra ca. 0,001 til ca. 0,01 μm og en MWC på mellem 1.000 til 100.000 dalton. Driftstrykket over membranen er normalt på mellem 6 til 10 bar.

NF membraner fjerner bakterier, vira og humusstoffer. Derudover fjerner NF mindre molekyler med ladning, for eksempel sulfat og calcium, og hermed en stor del af hårdheden og alkaliniteten i vandet. NF er udviklet til blødgøring af vand. Hårdt vand, der skal renses for mindre ioner, kan imidlertid med fordel behandles inden brug af NF for at undgå kraftige udfældninger i membranen. Forbehandling af fødevandet omfatter endvidere normalt en effektiv fjernelse af suspenderet stof. Pga. fjernelsen af en del af alkaliniteten kan permeatet være korrosionsfremmende og skal evt. efterbehandles i forhold til dette problem.

Processen i NF er primært diffusionsbegrænset og ikke begrænset af sivning igennem den kage, der opbygges af tilbageholdt stof som ved MF og UF.

2.1.4 Omvendt osmose (RO)

Omvendt osmose (Reverse Osmose) er processen med de tætteste membraner. RO membraner har en porestørrelse på mellem 0,0001 til 0,001 μm , hvilket giver en tilbageholdelse af ioner og små molekyler. De nyeste polymer-membraner giver salttilbageholdelse på op til 99,4 %, mens små uladete partikler fortsat passerer. Et eksempel herpå er kulsyre. RO anvendes derfor først og fremmest til afsaltning af havvand og til demineralisering i industrien. Der er adskillige eksempler på afsaltning af mindre saltkoncentrationer (op til 5.000 mg/l klorid) også fra grundvandskilder. RO fjerner i modsætning til nanofiltrering nitrat, natrium og klorid. Den styrende proces i RO membraner er diffusion, og driftstrykket kan være på op til 60 bar /1/, /2/ og /5/.

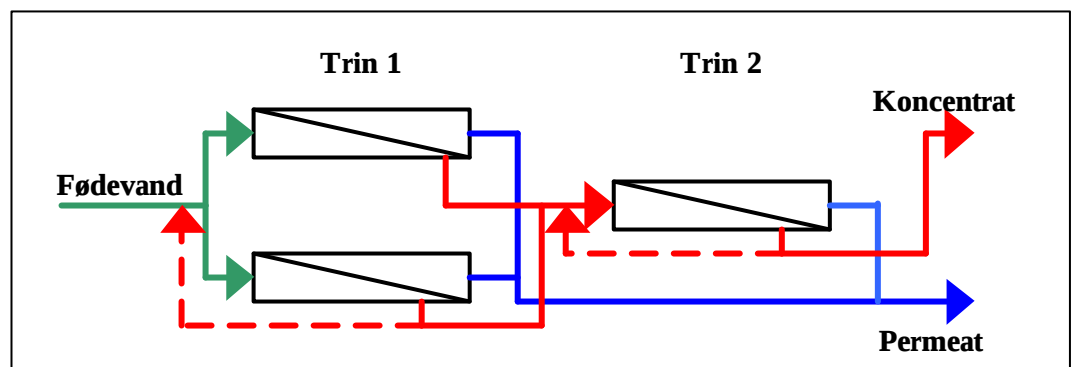
Forbehandling af fødevandet omfatter normalt en effektiv fjernelse af suspenderet stof samt blødgøring eller tilsætning af stoffer, som forhindrer eller forsinker udfældninger på membranen (antiscaling). Ved RO anlæg sker en fuldstændig fjernelse af vandets hårdhed. Hvis der ikke kan ske opblanding af permeaten med anden vandkvalitet (eksempelvis en delstrøm af ubehandlet vand), vil det næsten altid være nødvendigt med en efterbehandling til justering af pH, hårdhed og alkalinitet.

	Ioner	Molekyler	Makro molekyler	Mikro partikler	Makro partikler		
Størrelse (10 ⁻⁶) m	0.001		0.01	0.1	1.0	10	100
Ca. molarvægt	100	1.000	20.000	100.000	500.000		
Relativ størrelse af forskellige stoffer i vand	Salte		Vira		Bakterier		
	Metaller		Humusstoffer			Alger	
						Silt	Sand
Processer	Omvendt osmose (RO)						
	Nanofiltrering			Mikrofiltrering			
		Ultrafiltrering			Konventionel filtrering		

Figur 2.3 Illustration af membrantypenes virkefelt. Sammensat ud fra /1/

2.2 Opbygning af membranlæg

Membranlæg opbygges modulært, hvilket gør det enkelt at skalere og optimere på kapaciteten, udnyttelsesgraden og vandkvaliteten af permeat og koncentrat. Membranlæg opbygges i arrays (produktionslinier), der er opdelt i et antal trin, hvor hvert trin består af et antal membranmoduler, se figur 2.4.



Figur 2.4 Eksempel på opbygning af et membranlæg. Anlægget beskrives som et 2-1 array anlæg

Fødevandet til trin 2 er koncentratet fra trin 1, hvorfor koncentrationen og dermed membranens udnyttelsesgrad vil falde i trin 2 og oftefter. Ofte vælges det også at recirkulere en del af koncentratet for at forbedre udnyttelsesgraden. Selve anlægsdesignet vil være afhængigt af den konkrete vandkvalitet, kravene til anlæggets samlede udnyttelsesgrad, de eksisterende pladsforhold

etc. I bilag 1 er det vist, hvordan anlæggets samlede udnyttelsesgrad samt stofkoncentrationen i permeat og koncentrat kan beregnes.

Driftscyklus for membran anlæg varierer fra anlæg til anlæg afhængig af anlægs- og membranopbygningen samt kvaliteten af fødevand. Normalt skal der dog foretages periodiske tilbageskylning/kemisk rensning af membranerne, hvilket normalt er fuldt automatiseret, som det kendes fra filterskylning på mange vandværker i dag. Ofte suppleres de periodiske rensninger af membranen med nogle ekstraordinære rensninger med stærkere kemikalier, end der anvendes til den daglige drift.

Kemikalierne, der bruges til den daglige rensning, er syre-/baseopløsninger samt oxidationsmidler, mens de ekstraordinære rensninger f.eks. foretages med en kloropløsning. Typer og koncentrationer af kemikalier varierer afhængig af vandkvalitet og membrantype, da nogle membraner er følsomme overfor den kemiske påvirkning. Det skal derfor i valget af membran vurderes, hvilke kemikalier leverandøren anbefaler til rensning af membranen, og leverandørens anvisninger skal altid følges.

2.3 Membranmaterialer og -geometri

Membrangeometrien og valget af membranmaterialer er afgørende for, hvordan separationsprocessen forløber, og hvordan de hydrauliske forhold i modulet er.

2.3.1 Membranmaterialer

Membranfilm laves af plastmaterialer som f.eks. celluloseacetat, polyamid eller polysulfon. Materialerne modificeres på forskellige måder, således at de adskiller sig ved forskellige egenskaber i forhold til porøsitet, porestørrelse og resistens overfor forskellige stoffer og miljøer. Der findes også glas og keramiske membraner, men plastmaterialerne er de mest udbredte og velegnede til brug i vandbehandling /4/.

2.3.1.1 Celluloseacetat

Celluloseacetat er i de fleste lande godkendt til kontakt med drikkevand og hydrolyseres ved kontakt med vand. Hydrolysehastigheden er pH-afhængig og har et minimum omkring pH 6. Det er derfor nødvendigt at pH-justere vandet før og efter membranprocessen. Hvilket kan være dyrt på hårdt vand /3/.

2.3.1.2 Polyamid

Polyamid (nylon) er et andet anvendt plastmateriale. Nylon afgiver ikke stoffer til vandet og er generelt godkendt til brug i vandbehandling. Polyamider anvendes i dag næsten udelukkende i form af hule fibre. Polyamid tåler ikke stærke syrer, og pH under 4 skal undgås. Dette er ikke et problem ved selve vandbehandlingen, men kan være af betydning ved rengøring af membranen for udfældninger.

2.3.1.3 Kompositmembraner

Kompositmembraner fremstilles ud fra et meget større udvalg af polymere. Membranen består normalt af 3 lag, der f.eks. kan være:

- En porøs tekstilpolyester på ca. 120 μm , som giver membranen styrke
- En mikroporøs polysulfonmembran med en porediameter på ca. 15 nm og en tykkelse på ca. 40 μm
- En ultratynd barriere af polymere med en tykkelse på 0,2-3 μm , som giver membranen dens specifikke egenskaber

Kompositmembraner anvendes primært til NF og RO.

Kompositmembraner er normalt ikke særligt pH følsomme, men følsomme overfor oxidationsmidler, hvorfor det er nødvendigt at fjerne alt klor i fødevandet.

2.3.2 Membrangeometri

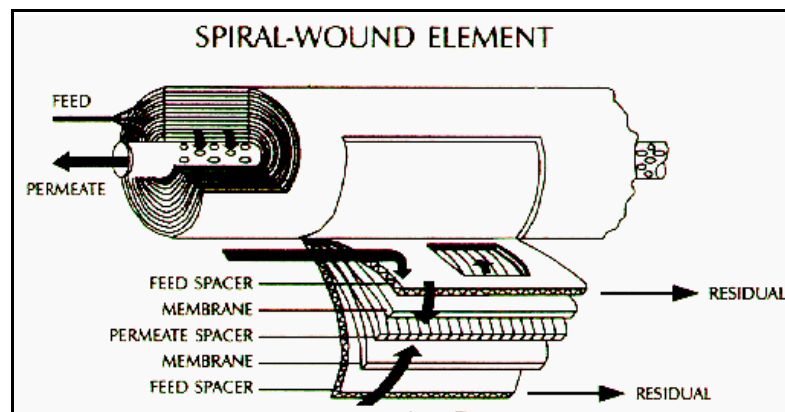
Membranernes geometriske udformning har afgørende betydning for, hvordan de hydrauliske forhold internt i membranen er. De hydrauliske forhold er en betydende faktor for membranens egenskaber i forhold til at undgå fouling. Derudover har geometrien også betydning for, hvordan selve membran anlæggets fysiske udformning er, og hvor lette membranerne er at rense.

Til vandbehandling er de fire dominerende former for geometri:

- Spiralvundne membraner
- Rørformede membraner
- Hule fibre
- Flade membraner i kassettesystemer

2.3.2.1 Spiralvunden membran

Spiralvundne membraner er de mest udbredte membraner til fremstilling af drikkevand og bruges i vid udstrækning til afsaltning af vand ved RO og NF filtrering. Opbygningen af spiralvundne membraner er illustreret i figur 2.5.



Figur 2.5 Illustration af opbygningen af en spiralvunden membran /4/

Membranen er opbygget af forskellige materialer, der er formet som flade klæder og spundet op på et rør, der fungerer som permeatopsamler. Materialet, der udgør selve membranen, varierer fra leverandør til leverandør og er afgørende for, hvilke stoffer, der tilbageholdes pga. overfladeladningen, adsorptionsegenskaberne etc.

Fødevandet tilledes i den ene ende af membranen og kan efterfølgende enten strømme parallelt med permeatopsamleren eller igennem membranen, hvorefter permeatet ledes ind i centrum til permeatopsamleren /1/.

Geometrien i spiralvundne membraner giver større områder med turbulent strømning og giver færre strømningsmæssige døde områder, end det er tilfældet for membraner, der er opbygget af hule fibre. Membranerne kan renses grundigere end andre typer, og de har et specifikt areal af membranoverflade i forhold til volumen, der er større i sammenligning med andre membrantyper /1/.

2.3.3 Rørformede membraner

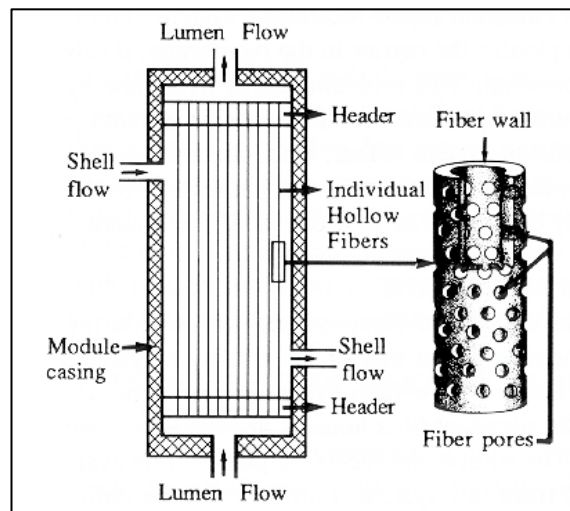
Rørformede membraner til brug for UF enheder er generelt produceret med en indre diameter fra 12,5 til 25 mm og med længder på 150 til 610 cm. Føde- vandet strømmer fra indersiden af røret, hvis inderside er dækket af mem- branen, til ydersiden, hvor permeatet opsamles /1/.

Rørformede membraner bruges primært til MF og UF og har pga. deres geo- metriske udformning gode egenskaber til at undgå fouling.

2.3.4 Hule fibre

Hule fibre kan betragtes som små rør med en typisk diameter fra 0,5 til 1,1 mm ved brug til MF og UF. Membraner lavet af hule fibre kan laves med porestørrelser i mange størrelsesordener og kan derfor bruges fra alt til MF til RO. Når hule fibre bruges til RO membraner, omtales de ofte som hule fine fibre (HFF) og har da normalt en diameter på 42-85 μm . Dermed kan mem- branfibrene pakkes meget tæt, hvorved der opnås et stort areal pr. volumen, men membranerne bliver samtidig følsomme overfor fouling.

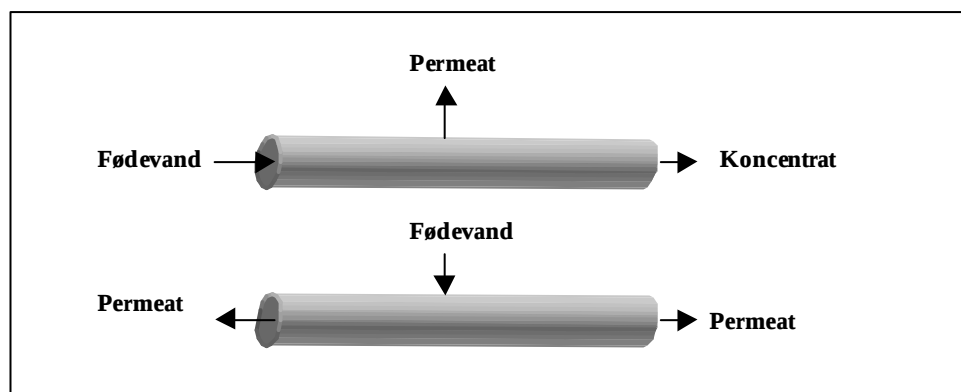
Membraner, der er fremstillet af hule fibre, består af bundter med mange tusinde hule fibre, der f.eks. placeres i et rør, der kan påføres et tryk. I figur 2.6 er vist et eksempel på en membran bestående af hule fibre.



Figur 2.6 Illustration af en membran bestående af hule fibre

De hydrauliske forhold i membranmodulet kan påvirkes af flere faktorer. Nogle membraner udformes således, at strømmingen er en såkaldt "dead end" strømning, der betyder, at fødevandet ledes igennem membranen, og det tilbageholdte stof langsomt ophobes ved membranoverfladen. Alternativet til "dead end" strømmingen er såkaldt "cross flow", der betyder, at en del af fødevandet ledes op langs membranen og ledes bort som koncentrat. Dermed bortledes koncentratet kontinuerligt, og koncentrationen af partikulært og opløst stof, der tilbageholdes ved membranoverfladen, mindskes, og risikoen for fouling nedsættes.

Udover principperne for "dead end" og "cross flow" strømning i membran- modulerne kan strømmingen også varieres i forhold til fibrenes indretning. Føde- vandet kan enten tilledes indefra, og permeatet opsamles på ydersiden af fiberen eller omvendt. Se figur 2.7.



Figur 2.7 Illustration af strømningsretningerne i hule fibre

Hvis trykdifferencen, der driver strømmingen, tages med i betragtning, kan membranmodul med hule fibre konfigureres på 4 forskellige måder.

- Indefra og ud med positivt tryk
- Udefra og ind med positivt tryk
- Indefra og ud med negativt tryk
- Udefra og ind med negativt tryk

Membranmoduler, der påtrykker membranen et negativt tryk og dermed et lille vakuum, er f.eks. dykkede membraner, der kan nedsænkes i tankanlæg og ved hjælp af et lille vakuum suge vandet igennem de hule fibre.

Modul karakteristisk						
Produkt	Porediameter	Konfiguration	Diameter (cm)	Længde (cm)	Permeatopsamling	Filterareal (m ²)
Aqua-source	100 kD	Indefra ud i trykrør	30	130	Centralt rør	50
Asahi	13 kD	Udefra ind i trykrør	12,7	200	Toppen af modulet	41
Daicen	150 kD	Indefra ud i trykrør	31	130	Begge ender af modulet	50
Memtec	0,2 µm	Udefra ind i trykrør	-	175	Begge ender af modulet	15
Koch	100 kD	Indefra ud i trykrør	12,7	109	Begge ender af modulet	8
X-flow	150-200 kD	Indefra ud i trykrør	20	100	Begge ender af modulet	25
Zenon	200 kD	Udefra ind neddykket	75 Firkantet	200	Begge ender af modulet	46

Tabel 2.1 Eksempler på membraner af hule fibre /8/

Hule fibre er meget udbredt til MF, UF og NF og kan, som det fremgår af tabel 2.1, fås med adskillige porestørrelser, strømningskonfigurationer og fysiske størrelser.

2.3.5 Plade og ramme membraner

Plade og ramme membran er en anden måde at konfigurere membranmodulerne på. Flade stykker af membranmateriale sættes mellem plader eller rammer, således at der dannes små kanaler, hvor vandet kan strømme. Pladerne eller rammerne sættes sammen i f.eks. kasetteanlæg, der kan forbindes parallelt eller i serie efter behov. Der er flere forskellige konfigurationer af denne type membraner.



Figur 2.8 Eksempel på udformning af et kasetteanlæg. Billedet udlånt af UNIQ Filtration

2.3.6 Sammenfatning

Membraner kan laves af et eller flere materialer og udformes geometrisk sådan, at anlægget optimeres i forhold til forskellige parametre.

Materialerne, der bruges til udførelsen af membraner, der anvendes til vandforsyningsanlæg i større skala, er ofte modificerede polymer, hvis specifikke egenskaber og resistens mod miljøet i fødevandet er afgørende for anvendelsen til den enkelte vandtype. I tabel 2.2 er der vist et udsnit af de anvendte polymermaterialer med tilhørende karakteristika.

	Polymertype	Maks. Tryk	Optimal pH	Maks. Fri klor koncentration (ppm)
RO/NF	cellulose acetate (CA)	70 bar	2-8	2
	polyamide (PA)	70 bar	2-11	0
UF	cellulose acetate (CA)	14 bar	2-9	3
	polysulfone (PS)	14 bar	0,5-13	25
	Vinylfluorid (VF)	14 bar	1-12	50
	Acrylonitril	14 bar	1-10	50

Tabel 2.2 Viser en oversigt over generelle karakteristika for polymertyper til NF og RO filtrering /11/

Den geometriske udformning af membranmodulet er et kompromis imellem de hydrauliske forhold, der er betydende for evnen til f.eks. at undgå fouling, og behovet for at have så stor en overflade pr. volumen som mulig, da dette giver den største kapacitet. I tabel 2.3 er der vist en generel oversigt over de enkelte geometriske udformningers forcer og svagheder.

Design				
Parameter	Spiralvundne	Hule Fibre	Rør fibre	Plade og ramme
Pris	Lav	Lav	Høj	Høj
Areal/volumen	Høj	UF – Høj RO – meget høj	Lav	Moderat
Driftstryk	Højt	UF – Lavt RO – Højt	UF – Lavt RO – middel	Højt
Evne til at undgå fouling	Middel	UF – God RO- dårlig	Meget god	Middel
Mulighed for rengøring	God	UF- meget god RO - dårlig	Meget god	God

Tabel 2.3 Viser en oversigt over generelle karakteristika for de 4 membrankonfigurationer /11/

2.4 Valg af membrananlæg til vandbehandling

Membrananlæg kan opføres som komplette vandværker, hvor membranprocessen udgør den primære vandbehandling, eller udnyttes som et supplement til en eksisterende vandbehandling. Ved valg af membrananlæg til et vandværk er der mange forhold, der skal overvejes:

- Pladsmæssige forhold
- Membranens virkefelt
- Påvirkning af den eksisterende vandkvalitet
- Etableringsomkostninger
- Drifts- og miljømæssige aspekter

De pladsmæssige forhold er ofte vigtige at tage i betragtning, når der skal vælges et membrananlæg, der skal indpasses i eksisterende bygninger. Afhængig af membrananlæggets opbygning stiller de forskellige pladsmæssige krav. Generelt er membrananlæg kompakte og er derfor ikke pladskrævende sammenlignet med alternative processer. Dykkede membraner stiller krav til beholderkapaciteten dvs. arealet af beholderen, mens membranmoduler, der er udformet som trykrør eller kasseteanlæg, stiller krav til plads i tørre rum.

Udvælgelsen af den rigtige membran til en given vandtype er normalt en kompliceret proces. De fleste leverandører har et antal membraner, der er testet på forskellige vandtyper, og kan derfor ofte på baggrund af vandkvalitetsanalyser af fødevandet give et bud på en membran og et membrananlæg, der kan bruges til den pågældende vandtype. Ofte vil leverandøren opstille et pilotanlæg for at teste, om membranen kan leve op til de stillede krav, da sikkerheden i laboratorieforsøg ikke umiddelbart kan overføres til fuldskaalanlæg.

Hvis det ønskes at teste membraner fra forskellige leverandører, kan forskellige membraner f.eks. testes hos eksempelvis KIWA i Holland, der har udviklet et udstyr kaldet "Quick Scan", hvor der kan testes 4 forskellige membraner på samme vandtype under identiske driftsbetingelser. På denne måde vil membraner fra forskellige leverandører kunne testes, og det mest optimale valg foretages.

Membrananlæg er normalt følsomme overfor fouling, hvorfor det ofte er hensigtsmæssigt at bruge membrananlægget under anaerobe forhold, således at jern og mangan stadig er på opløst form og ikke giver anledning til fouling. Dermed kan den eksisterende vandbehandling udnyttes, og membrananlægget kan supplere med en fjernelse af f.eks. organisk stof.

NF og RO membrananlæg vil påvirke den resulterende vandkvalitets pH, hårdhed og alkalinitet, og det skal derfor vurderes, om der er behov for yderli-

gere kemikalier til regulering af disse parametre for at opnå en tilfredsstillende vandkvalitet.

Membranfiltrering er traditionelt en forholdsvis dyr proces at etablere. Ud over selve membrananlægget med pumper og rensestation, skal medregnes omkostninger til forbehandling, efterbehandling, afløbsinstallationer, styrings- og overvågningsanlæg, bygningsanlæg, eventuel mellem- og blandebeholdere samt konsulenthonorar. Typisk vil den totale anlægspris ligge i intervallet 50.000 – 100.000 kr. per m³/h. For små anlæg kan prisen være højere.

Ved dykkede membraner er op mod 50 % af anlægsprisen knyttet til selve membrananlægget, mens det for øvrige membrananlæg typisk kun er 20 – 30 % af anlægsprisen, der er knyttet til selve membrananlægget.

2.5 Drift og miljømæssige aspekter ved membranfiltrering

De væsentligste driftsomkostninger er:

- Kemikalieforbrug
- Energiforbrug
- Bortskaffelse af koncentrat
- Membranudskiftning
- Mandskabsforbrug

2.5.1 Kemikalieforbrug

Ved membranfiltrering er der normalt tilknyttet et vist kemikalieforbrug. Kemikalieforbruget kan principielt forekomme i 3 dele af processen:

- Forbehandling af fødevand
- Efterbehandling af permeat
- Rengøring af membraner

Normalt vil omkostninger til kemikalier være uden væsentlig betydning sammenlignet med øvrige driftsomkostninger. Specielt forbruget til rengøring er meget afhængig af vandtypen.

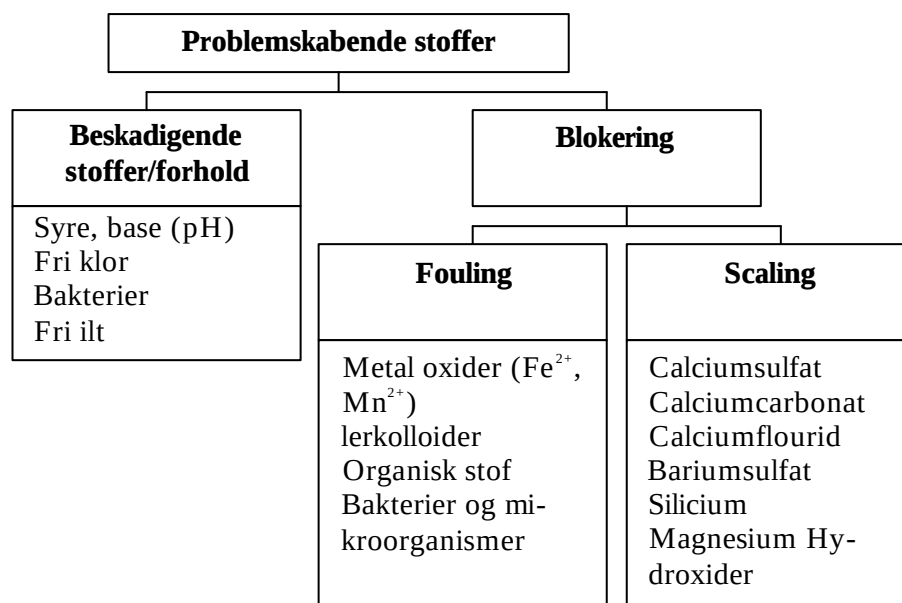
2.5.1.1 Forbehandling af fødevand

Ved membranfiltrering er det essentielt for processen, at det undgås, at membranen beskadiges, at membranen fouler og at der sker udfældninger af stoffer i membranen (scaling). Det er derfor ofte nødvendigt, at der foretages en forbehandling af fødevandet, der i nogle tilfælde inkluderer et forbrug af kemikalier.

Kemikalieforbruget i forbehandlingen af fødevandet afhænger af flere faktorer, hvoraf følgende er betydende:

- Membranmateriale
- Membrangeometri
- Modulgeometri – hydrauliske forhold etc.
- Fødevandskvalitet
- Udnyttelsesgrad
- Den ønskede vandkvalitet af permeatet

Ved MF og UF er der typisk et forbrug af koagulanter eller flokkuleringsmidler, som f.eks. polyaluminiumsklorid, aluminiumssulfat, jernklorid, jernsulfat, polymere, der sikrer, at rensegraden bliver tilfredsstillende.



Figur 2.9 Skematisk visning af parametre/stoffer relateret til forskellige problemstillinger

Ved NF og RO, der er diffusionsstyrede, foretages der typisk en forbehandling for at undgå udfældninger i membranen. Dette foretages normalt ved tilsætning af syrer/baser eller forskellige former for antiscalingsmidler, som eksempelvis hexametaphosphat. Tilsætningen af kemikalier afhænger af, hvilke stoffer, der er begrænsende i forhold til koncentration og opløselighed. Kemikalierne bruges til at binde ioner i komplekser og på den måde nedsætte risikoen for udfældninger. Indholdet af antiscalingsmidlerne er ikke noget leverandørerne oplyser, og en evt. godkendelse til brug i forhold til vandforsyning er usikker. Udvalget af antiscalingsmidler foregår ofte ved indtastning af en vandanalyse i et edb-program, hvorefter et eller flere midler foreslås testet.

2.5.1.2 Efterbehandling af permeat

Efterbehandling af permeatet er specielt relevant i forbindelse med RO og NF filtrering, da disse processer ofte influerer på pH, fjerner store dele af hårdheden og alkaliniteten. En efterbehandling er derfor ofte nødvendig for at opnå de ønskede smagsmæssige og nonkorrosive egenskaber. Tilsætning af forskellige kalkprodukter til stabilisering af vand med hensyn til pH og alkalinitet er derfor nødvendig. Derudover kan det i nogle tilfælde være nødvendigt at tilsætte forskellige salte for at opnå den ønskede smag.

2.5.1.3 Rengøring af membraner

Rengøringen af membraner foretages ofte med syre/base opløsninger til opløsning af de stoffer, der igennem processen afsættes i membranen. Til desinficering bruges der desuden ofte kloropløsninger.

2.5.2 Energiforbrug

Energiforbruget ved membranfiltrering kan variere betydeligt fra anlæg til anlæg afhængig af porestørrelsen i membranen, stofkoncentrationerne, forbehandlingen samt driftstrykket.

Energiforbruget relaterer overvejende til drivtrykket over membranen. Generelt er drivtrykket omvendt proportionalt med porestørrelsen, dvs. at drivtrykket er størst ved RO membraner, hvor det normalt ligger mellem 14 og 24 bar, og mindst i MF membraner, hvor drivtrykket kan være på ned til 0,2 bar. Typiske drivtryk for membran anlæg kan ses i tabel 2.4.

Membran	Drivtryk (bar)
RO – afsaltning	55-70
RO - anden vandbehandling	14-24
NF	7-14
UF	2-10
MF	0,2-2

Tabel 2.4 Typiske driftstryk ved membranfiltrering. /11/ /12/

Drivtrykket over membranen bestemmes bl.a. af forbehandlingen og udnyttelsesgraden, hvor en god forbehandling med antiscalingsmidler kan nedsætte det nødvendige drivtryk for at opnå en given udnyttelsesgrad. Udviklingen går hurtigt imod en reduktion af det nødvendige drivtryk og dermed energiforbruget i membranprocesserne.

Ved MF er energiforbruget lavt og normalt ikke afgørende for valg af proces. Der ses typisk følgende energiforbrug pr. m³ produceret vand:

- UF 0,2 – 1,0 kWh
- NF 0,7 – 1,5 kWh
- RO 1,5 – 3 kWh, ved afsaltning af havvand dog 6 – 10 kWh/m³

2.5.3 Udnyttelsesgrad

Udnyttelsesgraden, der er forholdet mellem mængden af fødevand og permeat, for det enkelte membranlæg afhænger af mange parametre, hvoraf de vigtigste er:

- Membranmateriale
- Membrangeometri
- Modulgeometri – hydrauliske forhold etc.
- Fødevandskvalitet

Generelt korrelerer udnyttelsesgraden dog med porestørrelsen i membranerne, således at udnyttelsesgraden inden for de 4 membranteknikker kan angives som i Tabel 2.5, hvor der er angivet nogle dækkende intervaller.

	RO	NF	UF	MF
Udnyttelsesgrad	70-75 %	80-90 %	80-90 %	98 %

Tabel 2.5 Typiske udnyttelsesgrader ved de forskellige membranfiltreringsmetoder /3/

Af tabel 2.5 ses det, at udnyttelsesgraden ved f.eks. RO normalt ligger i størrelsesordenen 70-75 %, mens udnyttelsesgraden for NF ligger mellem 80 og 90 %. Sammenlignet med normal vandbehandling på danske vandværker (beluftning og filtrering) er der således et vandtab. Ved normal vandbehandling er udnyttelsesgraden 98-99 %, da der typisk bruges 1-2 % til filterskylning. Anvendelse af membranfiltrering kræver hermed en større grundvandsindvinning, hvilket i områder med knappe grundvandsressourcer kan være begrænsende for processens anvendelse.

Udnyttelsesgraden varierer afhængig af anlægsdesign og andre forhold som f.eks. behandling og håndtering af koncentratet.

2.5.4 Bortskaffelse af koncentrat

Ofte vil eneste mulighed for bortskaffelse af koncentrat være afledning til spildevandssystemet. Ved en afledningsudgift på eksempelvis 15 kr./m³ vil omkostningen herved være dominerende og ofte udgøre op mod 50 % af omkostningerne ved membranfiltrering. Det er derfor afgørende, om koncentrat

kan håndteres på anden måde, eksempelvis ved injicering i grundvandsmagasinet, infiltration eller afledning til recipient. Mulighederne for alternativ håndtering af koncentrat afhænger af lokale forhold og koncentratets indhold af stoffer, der er uønsket i miljøet.

Stofferne og stofkoncentrationen i koncentratet vil variere afhængig af stofkoncentrationerne i fødevandet, valget af membran og udnyttelsesgraden.

Skyllevandet kan være tilsat syrer/baser og dermed have en lav/høj pH-værdi. Dette kan være et problem i forhold til afledning til kloak, men ofte løses problemer med høj/lav pH ved at lede vandet til en neutraliseringstank, hvor der foretages en pH-justering.

Ved brug af desinfektionsmidler som f.eks. klor, skal der foretages en vurdering af koncentrationsniveauet og evt. muligheder for opblanding/neutralisering i forhold til muligheden for afledning til kloak.

2.5.5 Udskiftning af membraner

Membranerne skal påregnes udskiftet hvert 3-8 år afhængig af membranmateriale, fødevandskvalitet og driftsform. Normalt er levetiden afhængig af en kombination af de 3 faktorer.

Membranmaterialet er betydende for holdbarheden i forhold til forskellige stoffer. F.eks. skal valget af kemikalier til rensning af membranen afpasses efter membranmaterialet, og det er derfor afgørende, at forskriften fra leverandøren følges nøje, da der ellers kan ske skade på membranen med nedsættelse af levetiden til følge.

Fødevandets kvalitet er betydende for membranens levetid. Afhængig af membranmaterialet er der forskellige stoffer, der kan skade membranen. Det kan være stoffer som f.eks. frit klor, som er skadelige for nogle membranmaterialer. Det er derfor afgørende for membranens levetid, at det sikres, at fødevandskvaliteten er i overensstemmelse med leverandørens forskrifter. Det kan derfor være problematisk med stærkt fluktuerende koncentrationer af problemstoffer i fødevandet.

Belastningen af membranen og dermed antallet af rengøringer er afgørende for levetiden. Derudover er det vitalt, at driften foregår forsvarligt og er optimeret i forhold til f.eks. scaling. Hvis der udfældes stoffer i membranen, der ikke er let opløselige i renseprocessen, kan der opstå irreversibel fouling, der kan nedsætte levetiden af membranen betydeligt. Erfaringsmæssigt regnes med omkostninger til udskiftning af membraner på 0,3 – 0,4 kr./m³ produceret vand.

2.5.6 Mandskabsforbrug

Selv om membranfiltrering er en fuldt automatiseret proces, kræver processen løbende manuel overvågning for at sikre en omhyggelig monitoring af anlæggets drift. Der må påregnes 5 – 10 mandetimer pr. uge afhængig af anlæggets størrelse.

Det vil endvidere for mange vandværker være nødvendigt at indgå aftale med specialfirmaer om service og udskiftning af membraner.

2.6 Myndighedstilladelse

Membranfiltrering betragtes som udvidet vandbehandling. Anvendelse af membranfiltrering kræver tilladelse i henhold til vandforsyningsloven. Der skal endvidere indhentes tilladelse til afledning af koncentrat/spildevand.

2.7 Litteratur og referencer

- /1/ Water Quality & Treatment
American Water Works Association
5. udgave
- /2/ Vandforsyning, Karlby et al. Teknisk forlag. 1. udgave 1. oplag 1998
- /3/ Vandforsyningsteknik. Winther, Leif. Et al. Polyteknisk forlag. 2003.
- /4/ Stamer, C. "Membranteknik i vandbehandling", Vandteknik, nr. 4 1998
- /5/ BIOSEP®Processen. Ved Christian Stamer og Peter Borch Nielsen,
Krüger A/S. Januar 2001.
- /6/ Mulhern, Nancy. Environmental expert com. Membrane and system
design consideration in producing high purity water. Year 2000.
- /7/ Johnson, Greg. Et al., Kinetics of mineral scale membrane fouling.
- /8/ Schweiker, Mark. Commonwealth of Pennsylvania – Department of en-
vironmental protection.
- /9/ Pedersen, Leif Stig. Vandforsyningsteknik 47. Danske Vandværkers For-
ening.
- /10/ National Drinking Water Cleaning House. Tech Brief.
- /11/ GE Water Technologies. Membrane the finest filtration.
www.rewater.com/library
- /12/ Stamer, Christian. Vandbehandling ved ultrafiltrering. Vandforsynings-
teknik 50. Danske Vandværks Forening.
- /13/ Materiale fra leverandører af membrananlæg.

3 Danske og udenlandske erfaringer

Erfaringsgrundlaget for brugen af membranlæg i dansk vandforsyning er sparsomt. I dag er der kun to kørende anlæg i dansk vandforsyning. Disse anlæg står på Vandforsyningen I/S Birkerød Vandværk, hvor det anvendes til genindvinding af filterskyllevand, og på Enø Strands Vandværk, hvor det anvendes til afsaltning af kloridholdigt grundvand.

Det grønlandske erfaringsgrundlag er større, da der i flere bygder er opstillet små membranlæg, der forsyner en enkelt bygd.

I udlandet er erfaringsgrundlaget efterhånden stort, hvor der er adskillige anlæg, der har fungeret i en årrække. Der er indhentet erfaringer fra KIWA i Holland.

Det har generelt været vanskeligt at fremskaffe erfaringer til belysning af membranteknologiens potentiale i dansk vandforsyning. Dette skyldes, at der ud over anlægget hos Enø Strands Vandværk, ikke er noget kørende membranlæg i Danmark til fremstilling af drikkevand. Der er en del membranlæg i industrien, hvor der bliver produceret procesvand til bl.a. fødevarerproduktion. Det er imidlertid ikke muligt direkte at overføre erfaringerne fra disse anlæg til vandforsyning, da der er store tekniske, vandkvalitetsmæssige og administrative forskelle.

3.1 Danske erfaringer

Danske erfaringer med membranlæg inden for de seneste år begrænser sig til nogle enkelte pilotanlæg, et nedlagt anlæg til afsaltning i Marstal samt de to kørende anlæg på Vandforsyningen I/S Birkerød Vandværk og ved Enø Strands Vandværk.

Anlægget i Marstal blev nedlagt i 1988 på grund af driftsproblemer i form af scaling af membranen, som formentlig har været begrundet i mangelfuld forbehandling /9/. Anlægget er ikke yderligere omtalt i denne rapport.

3.1.1 Afsaltning på Enø Strands Vandværk

Membranlægget på Enø Strands Vandværk er etableret til fjernelse af klorid fra grundvandet. Enø Strands Vandværk har 2 indvindingsboringer, som begge er påvirket af saltvand som følge af den kystnære beliggenhed. Kloridindholdet ligger på 400 - 500 mg/l.

Vandværket har en årlig udpumpning på ca. 10.000 m³.

3.1.1.1 Anlægsoplysninger

Anlægget er et RO anlæg opbygget med 4 spiralvundne membraner. Membranerne drives med et driftstryk på 18 - 20 bar. Anlægget ses på figur 3.1.

Membranlægget behandler vandet fra den ene af vandværkets to boringer. Inden membranfiltrering renses vandet ved normal vandbehandling ved beluftning og sandfiltrering. Herefter ledes vandet til en mellemtank, hvorfra

fødepumpen sender vandet gennem membranerne. Efter membranfiltrering sker en sikkerhedsmæssig desinfektion ved UV behandling, inden vandet ledes til rentvandstanken. I rentvandstanken sker opblanding med vand fra vandværkets anden boring, hvorved der opnås en tilfredsstillende vandkvalitet uden behov for efterbehandling.

Vandet fra den boring, der ikke renses ved membranfiltrering, renses ved normal vandbehandling i form af beluftning og sandfiltrering.

Anlægget er fuldautomatisk og kører med kontinuerlig drift. Der styres efter ledningsevnen i blandingsvandet. Anlægget har en kapacitet på 0,6 – 0,8 m³/h. Kapaciteten og hermed udnyttelsesgraden falder i takt med, at der forekommer belægninger på membranen. Udnyttelsesgraden er 55 – 65 %.

Der foretages ingen forbehandling ud over den normale vandbehandling. Det er bevidst valgt at acceptere en lav udnyttelsesgrad for at undgå brug af kemikalier til blødgøring og antiscaling.

Der foretages automatisk rensning af membranerne. Koncentratet ledes til afløb. Én gang om året foretages en grundig afsyring af anlægget, hvilken foretages af ekstern service partner.



Figur 3.1 Membrananlæg på Enø Strands Vandværk (foto DVS Vandteknik)

Vandværket betragter ikke driften af anlægget som speciel problematisk, og anlægget kører med en stabil drift.

3.1.1.2 Økonomi

Membrananlægget på Enø Strands Vandværk har en forventet levetid på 20 år. Membranerne udskiftes dog hvert 3. år.

Anlægsomkostningerne for membrananlægget beløb sig til ca. 200.000 kr. i begyndelsen af 90'erne, hvilket svarer til en anlægsomkostning på ca. 275.000 kr. per m³/h. Der er ikke etableret nye bygningsanlæg. Anlægget kørte først som forsøg, inden Storstrøms Amt gav endelig tilladelse til anlægget. I starten var der stillet krav om ekstra analyser, men nu følges drikkevandsbekendtgørelsens krav til analysefrekvens.

Der foreligger ikke en eksakt opgørelse af driftsomkostningerne ved membrananlægget, men de primære driftsomkostninger inkluderer forbruget af el samt servicebesøg. Elforbruget skønnes at være ca. 2 kWh/m³ produceret vand. Det er ikke oplyst, om der er omkostninger ved afledning af koncentrat.

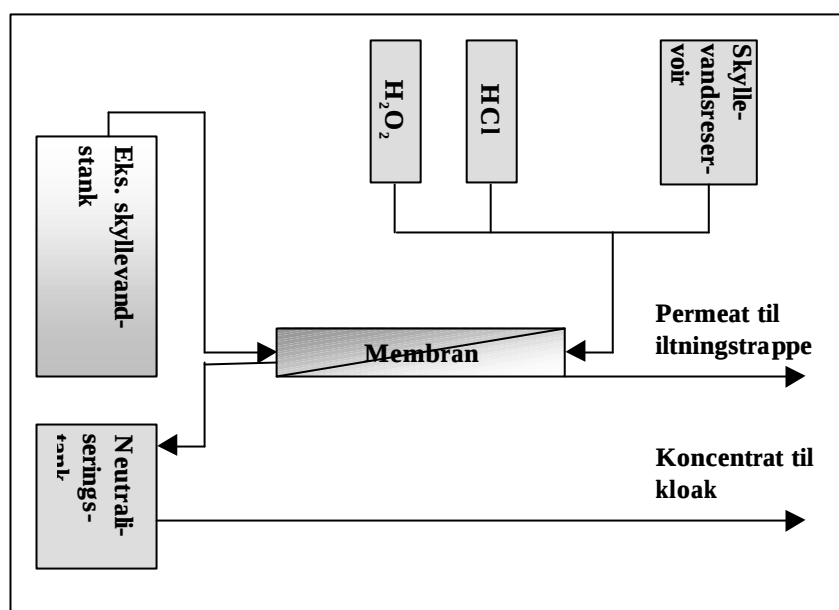
3.1.2 Genanvendelse af filterskyllevand på Birkerød Vandværk

Membrananlægget på Birkerød Vandværk er etableret i 1998 til genindvinding af filterskyllevand.

Hovedårsagen til, at Birkerød Vandværk valgte at etablere membrananlægget, var afledningsafgiften på returskyllevandet ved afledning til kloak. I den oprindelige behandlingsproces, inden membrananlægget blev taget i brug, blev der produceret ca. 13.000 m³ skyllevand per år, der blev afledt til kloak. Slam fra anlægget blev transporteret bort til deponi.

3.1.2.1 Anlægsoplysninger

Anlægget er opbygget med en XIGA – ultramembran, der er en kapillarrørsmembran indbygget i et trykrør. Membranen har en porestørrelse på ca. 0.03 µm og drives med et driftstryk på op til 2 bar. Anlægsopbygningen kan ses i figur 3.2.



Figur 3.2 Principskitse af membrananlæg hos Birkerød Vandværk

Anlægget er fuldautomatisk og starter, når en niveaumåler i den eksisterende skyllevandstank viser, at der er vand i skyllevandstanken. Vandet pumpes fra den eksisterende skyllevandstank op gennem membranen, hvorefter permeatet

ledes direkte retur til iltningstrappen og her opblandes med råvand fra indvindingsboringerne. Anlægget har en kapacitet på 5 m³/h, men belastes normalt kun med ca. 3 m³/h.

Fødevandet har et jernindhold ca. 50 mg/l.

Der foretages en rensning med tilbageskylning én gang for hver ca. 20. minut, koncentratet ledes til neutraliseringstanken og videre til kloak. Ca. én gang i døgnet foretages der en udvidet rensning af membranen. Intervallerne for rensningen af membranen styres ved monitorering af trykdifferencen over membranen.

Der foretages ingen overvågning af permeatets kvalitet, da det ledes ind på iltningstrappen og derfor skal igennem endnu en filtrering i forbindelse med vandværkets normale vandbehandling.

3.1.2.2 Økonomi

Membrananlægget på Birkerød Vandværk har haft en tilbagebetalingstid på 4-5 år.

Anlægsomkostningerne for membrananlægget beløb sig til 550.000 kr. fordelt på 100.000 kr. til en tilbygning og 450.000 kr. til selve membrananlægget, hvilket svarer til en anlægsomkostning på 110.000 kr. per m³/h.

Driftsomkostningerne, der inkluderer forbruget af el, kemikalier og ekstern bistand, beløber sig til ca. 35.000 kr./år. Udskiftningen af membranen, der sandsynligvis skal foretages hvert 6. til 8. år, koster ca. 37.000 kr., hvilket giver en gennemsnitlig driftsomkostning på ca. 40.500 kr./år (ca. 4 kr./m³ behandlet vand). Hertil kommer en årlig afledning af ca. 3.000 m³ koncentrat til kloak. Udnyttelsesgraden er 75 – 80 %.

Udgifterne skal holdes op imod besparelserne, der primært kommer ved, at den bortledte mængde til kloak er reduceret med ca. 10.000 m³/år. Med en afledningsafgift på ca. 16 kr./m³ giver det en årlig besparelse på 160.000 kr.

Usikkerheden, der knytter sig til denne beregning, knytter sig primært til levetiden af membranen. Hvis levetiden er mindre end forudsat, vil det påvirke tilbagebetalingstiden negativt.

3.1.2.3 Miljøaspekter

Brugen af membranfiltrering til genindvinding af skyllevand påvirker ikke miljøet i nævneværdig grad. Brugen af kemikalier begrænser sig til et årligt forbrug af saltsyre og hydrogenperoxid, der bruges til rensning af membranen. Slammet fra membranfiltreringen opsamles i neutraliseringstanken, hvorefter det kan udledes direkte til kloak.

Arbejdsmiljøet i forbindelse med håndteringen af kemikalierne påvirkes ved, at der arbejdes med sikkerhedsudstyr, hvilket ikke har givet anledning til problemer. Derudover rekvireres der ekstern bistand, når det er nødvendigt med en større rensning af membranen, der foretages manuelt. Omkostningerne til den eksterne bistand er medregnet i driftsomkostningerne.

Endelig skal det nævnes, at genindvindingen af skyllevandet påvirker miljøet positivt, da det sparer en indvinding på ca. 10.000 m³/år. Dette gør membrantechnologien til genindvinding af filterskyllevand interessant i områder med en knap grundvandsressource.

3.1.3 Pilotanlæg

Der er udført enkelte pilot- og laboratorieforsøg til belysning af membranlæggenes anvendelse på danske vandværker. Der har typisk været tale om undersøgelse af mulighederne for behandling af vandtyper med forhøjet indhold af humusstoffer og farve /1/ og /2/. Der er ikke foretaget en egentlig erfaringsopsamling i forhold til disse forsøg.

Erfaringer fra pilotanlæg ved Fjand Vandværk, Kisserup Vandværk og Skagen Vandværk viser, at organisk stof kan fjernes effektivt fra humusholdigt grundvand. Processen kræver en grundig forbehandling til fjernelse af partikulært stof. Ved membranprocessen fjernes endvidere restindhold af jern, og for kalkholdige vandtyper reduceres hårdheden. Der har ikke været anvendt kemikalier, ud over hvad der anvendes til rengøring af membranerne.

Erfaringerne er baseret på forskellige NF og UF membraner (spiralvundne og flade).

Erfaringerne fra Fjand, Kisserup og Skagen viser, at den højeste og mest stabile produktivitet og den mindste påvirkning af vandets kemiske sammensætning opnås ved at anvende en så åben membran som mulig for fjernelse af det organiske stof. Valg af membran afhænger således af størrelsen af det organiske stofs molekyler. Eksempelvis kunne en UF membran, som tilbageholder molekyler mindre end 2.000 dalton give en tilfredsstillende rensning af høj-molekylært stof i Fjand, mens der ved lavmolekylært vand i Skagen kun lige netop kunne renses til under drikkevandskravet. Erfaringerne har vist, at en vandudnyttelse på ca. 90 % giver den bedste vandkvalitet og den mest stabile produktivitet.

I Skagen er der endvidere gennemført forsøg med dykkede membraner /1/. Vandbehandlingen omfattede en forbehandling i form af INKA beluftning til afblæsning af methan samt tilsætning af jernklorid (fældningskemikalie), som danner okkerslam i koaguleringsstanken. Koaguleringsstanken var indrettet således, at der var plads til den dykkede membran. Anlægget havde en kapacitet på 50 l/h og kørte med en kontinuerlig belastning i 5 uger. Der afledes kontinuerlig slam fra bunden af tanken.

Erfaringerne fra anlægget i Skagen viser, at turbiditet og jern fjernes effektivt ved membranfiltreringen, samt at fosfor, farve og organisk stof bindes effektivt til okkerslammet, og hermed også fjernes effektivt fra vandfasen.

3.2 Grønlandske erfaringer

Oplysninger vedrørende anvendelse af membran anlæg i Grønland er indhentet hos Nukissiorfiit.

3.2.1 Anlægsoplysninger

Der er i Grønland en række erfaringer med anvendelse af membran anlæg i forbindelse med vandforsyning. Der er aktuelt 9 RO-anlæg (omvendt osmose) i drift, og flere anlæg kan forventes etableret. De første anlæg blev etableret i 1990-91.

Alle kørende anlæg er i bygder. Der kan for flere af anlæggene være tale om forsyning af såvel beboelse som virksomheder. Membran anlæg bruges kun til

afsaltning af havvand, og metoden tages normalt kun i anvendelse, hvor der ikke er andre alternativer.

Anlæggene har typisk en kapacitet på 1.800 m³/år eller 3.600 m³/år. Anlæggene forsyner et befolkningsgrundlag på op til ca. 250 personer.

Der har været enkelte forsøg med anvendelse af membraner i større byer i Grønland. I Nanortalik findes et nanofiltreringsanlæg til behandling af husholdig brakvand. Anlægget har jf. Nukissiorfiit dog aldrig været i tilfredsstillende drift. Driften er nu helt indstillet. Der foreligger ikke relevante driftserfaringer fra anlægget, men problemerne skyldes formentlig bl.a. mangelfuld forbehandling.

RO-anlæggene i byggerne er typisk opbygget med forbehandling i form af sandfilter efterfulgt af varmeveksler, fødetank, fødepumpe, membraner og desinficering med UV. Varmeveksleren sikrer, at temperaturen hæves, så fødevandet opnår passende densitet.

Nogle anlæg er udformet med CIP tank og automatisk rengøring af membraner, mens dette ved andre anlæg foregår mere manuelt. Egentlig regenerering af membraner foretages normalt ikke lokalt.

Strømforsyningen sker via lokale dieselgeneratorer. Opvarmning foretages med olieforbrænding.

Driftsmæssigt kan der være problemer med RO-anlæggene. Anlæggenes drift er meget afhængig af de lokale forhold samt ekspertise hos vandværkspasseren. Der gennemføres ikke rutinemæssig servicering af anlæggene fra membranleverandører eller lignende. Membranerne er følsomme over for frost, hvorfor de særlige forhold på Grønland kan volde en del problemer.

3.2.2 Økonomi

Driftsomkostninger for det samlede vandbehandlingsanlæg udgør typisk over 200 kr. pr. m³ produceret rentvand. Driftsomkostningerne er meget afhængig af den faktiske produktion. De væsentligste driftsomkostninger er energiforbrug til processen og opvarmning samt løn til vandværkspasseren. Øvrige driftsomkostninger som udskiftning af membraner og kemikalieforbrug er af mindre betydning. Der er ikke omkostninger til afledning af koncentrat.

3.2.3 Miljøaspekter

Miljømæssigt er RO-anlæggene ikke problematiske. Havvandet er ikke en knap ressource, og koncentratet kan afledes igen til havet uden miljømæssige gener. Af størst miljømæssig betydning er anlæggenes ret høje energiforbrug.

Arbejdsmiljømæssigt er opmærksomheden rettet mod håndteringen af kemikalier, som bruges til rensning af membraner og ved en del anlæg ligeledes i forbindelse med forbehandlingen. Driftspersonalet instrueres i håndteringen heraf.

3.2.4 Grønlandske erfaringers relevans i forhold til dansk vandforsyning

De grønlandske erfaringer vurderes ikke direkte at kunne overføres til danske forhold:

- Erfaringerne fra Grønland er alle baseret på afsaltning af havvand, hvilket ikke er aktuelt i Danmark
- Anlæggene er små sammenlignet med typiske danske vandforsyningsanlæg
- Drifts- og anlægsmæssigt er de grønlandske forhold i bygderne på flere punkter meget forskellige fra danske forhold

De grønlandske anlæg viser dog, at membran anlæg kan fungere selv under vanskelige forhold som i grønlandske bygder.

3.3 Hollandske erfaringer

Hollandske erfaringer er indsamlet igennem en forespørgsel og besøg hos KIWA, der har været behjælpelige med en vurdering af specielt de økonomiske og miljømæssige konsekvenser ved indførelse af membranfiltrering.

I Holland er der erfaringer med opførelse af store moderne membran anlæg samt implementeringen af membranfiltrering på små ældre vandværker i yderområder. Der behandles vand med forhøjede koncentrationer af naturlige og miljøfremmede organiske stoffer, salte samt metaller, hvorfor erfaringerne herfra er relevante i forhold til dansk vandforsyning.

Strukturen i hollandsk vandforsyning er ikke direkte sammenlignelig med den danske, da der såvel ressourcemæssigt som administrativt/organisatorisk er markante forskelle. I den vestlige del af Holland, hvor store områder ligger under havets overflade og er kunstigt indvundet land, er vandforsyningen baseret på indvinding af brakvand, hvor der foretages en afsaltning i bl.a. RO membraner. I den østlige del af Holland ligner indvindingsforholdene mere de danske forhold, med en indvinding fra grundvandsmagasiner med ferskvand.

Vandforsyningen i Holland er baseret på få store "non profit" vandforsyningsselskaber. Vandforsyningsselskaberne har en størrelse, der giver mulighed for en professionel organisation med ansatte, der eksempelvis har stor viden om etablering og drift af membran anlæg. Hermed adskiller strukturen sig væsentligt fra den danske, hvor mange mindre vandværker ikke har fast driftspersonale. Erfaringerne fra Holland viser, at anvendelse af membranfiltrering generelt kræver professionelt driftspersonale.

Membranfiltrering bruges på mange hollandske vandværker til såvel den egentlige vandbehandling som til behandling af filterskyllevand. Hollandsk vandforsyning har dermed et stort erfaringsgrundlag og teknisk niveau inden for membranfiltrering. Generelt betragtes membranfiltrering som et alternativ til anden vandbehandling og ikke blot et supplement, der kan bruges til fjernelse af specifikke problemstoffer eksempelvis efter traditionel beluftning og filtrering. Membranfiltrering betragtes som alternativ til flokkulering, bundfældning, biofilter og traditionelle sandfiltre. Hertil kommer, at membranfiltrering i nogle tilfælde udgør en nødvendig hygiejnisk barriere.

Der arbejdes meget på at optimere anlæggene miljømæssigt. Der arbejdes blandt andet med et koncept, hvor udnyttelsesgraden for NF/RO membran anlæg holdes nede på omkring 50 % for at undgå brug af kemikalier til anti-scaling samtidig med en efterfølgende reinfiltration af skyllevandet til grundvandsmagasinet. Energiforbruget reduceres væsentligt i dette koncept, da drivtrykket over membranen kan sænkes markant. Ved metoden opnås således

et væsentligt reduceret energi- og kemikalieforbrug, og der sker ikke afledning af spildevand.

På baggrund af hollandske erfaringer er det KIWA's vurdering, at prisen for produktion af drikkevand, ved indførelse af membranfiltrering afhængig af anlægstype og kapacitet, ligger i intervallet 2,2 – 4,8 kr./m³. se tabel 3.1.

Kapacitet	NF	RO
75.000 m ³ /år	4,5 kr.	4,8 kr.
400.000 m ³ /år	3,0 – 3,7 kr.	4,1 kr.
1.000.000 m ³ /år	2,2-3,0 kr.	3,3 kr.

Tabel 3.1 Produktionsprisen for 1 m³ vand produceret på membran anlæg. Hollandske erfaringer

3.4 Litteratur og referencer

- /1/ Alborzfar, M et al. Behandling af brunt vand ved membranfiltrering. Vandteknik nr. 6, august 1996.
- /2/ Stamer, C et al. Vandbehandling ved ultrafiltrering. Vandforsyningsteknik 50. Danske Vandværkers Forening.
- /3/ Personlige samtaler med John Terp og Erik Stage Pedersen, Nukissiorfiit, Bygdeafdelingen.
- /4/ Nukissiorfiit (2003). Oversigtsliste vedr. vandforsyning i bygder.
- /5/ Nukissiorfiit (1992). Forsøgsanlæg med omvendt osmose i Saarloq og Saattut. Slutrapport. Nuna Consult og Cowiconsult j.v.
- /6/ Interview med bl.a. Marc Van Eekeren, KIWA. 14.juli 2003.
- /7/ Materiale tilsendt fra KIWA juli 2003.
- /8/ Aktor Henrik. Okkerslam. Karakterisering af vandværksokkerslam og vurdering af betydning af naturgivne forhold og fysisk-kemiske processer. Afsluttende rapport for Erhvervsforskeruddannelsen EF 241. 1990.
- /9/ Forslund J. Fjernelse af nitrat i drikkevand. DVF-kursus i vandforsyningsteknik XXXIV, side126-142. 1985.
- /10/ Andersen, Jens Nonboe et al. Fjernelse af metaller fra grundvand ved traditionel vandbehandling på danske vandværker. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 17. 1999.

4 Vandtyper og problemstoffer

I nærværende projekt ”Membranfiltrering, erfaringer og muligheder i dansk vandforsyning” fokuseres der på mulighederne for brug af membranfiltrering i dansk vandforsyning med den decentrale struktur, der eksisterer, og hvor grundvandet har en kvalitet, der stadig de fleste steder ikke kræver yderligere behandling end iltning og sandfiltrering.

4.1 Vandtyper

Der fokuseres på mulighederne for membranfiltrering på følgende vandtyper:

- Grundvand (i forbindelse med normal vandbehandling)
- Genanvendelse af filterskyllevand

4.1.1 Grundvand (i forbindelse med normal vandbehandling)

Membranfiltrering af dansk grundvand kan teknisk set være en mulighed på de vandtyper, hvor den traditionelle vandbehandling ikke er i stand til at fjerne eller reducere indholdet af alle de uønskede stoffer, der er i grundvandet. I mange områder er den traditionelle vandbehandling i form af beluftning og sandfiltrering tilstrækkelig til at rense grundvandet og fremstille drikkevand, der overholder drikkevandskravene. Membranfiltrering er ikke en teknologi, der er relevant som et alternativ til den normale vandbehandling, hvor der typisk sker fjernelse af jern, mangan og naturligt forekommende gasser i grundvandet.

Ved vurdering af hvilke vandkvaliteter og problemstoffer det evt. er relevant at rense for ved membranfiltrering, er der taget udgangspunkt i, hvilke stoffer der hyppigt forekommer i dansk grundvand og samtidig udgør et behandlingsmæssigt problem i forbindelse med normal vandbehandling. Hermed belyses det, om grundvand, der aktuelt ikke er anvendeligt til vandforsyningsformål, kan tages i anvendelse ved indførelse af membranfiltrering, og det belyses, om eksisterende vandværker, der er ramt af en forringet grundvandskvalitet, med fordel kan indføre membranfiltrering som supplement til den normale vandbehandling.

I nogle områder af Danmark er grundvandressourcen præget af stoffer, der ikke eller kun vanskeligt lader sig rense i traditionel vandbehandling. I yderområder, som f.eks. kystområder og små øer, kan der være problemer med f.eks. forhøjede kloridkoncentrationer eller høje koncentrationer af organisk stof. I disse områder er det ofte svært at finde alternative grundvandsressourcer i nærområdet. I forhold til disse vandkvaliteter kan membranfiltrering potentielt være interessant.

Miljøfremmede stoffer som f.eks. pesticider, har forurenet en del af grundvandsressourcen. Det har betydet, at borer og kildepladser er lukket eller flyttet. En del vandforsyninger har svært ved at finde grundvandsressourcer, der med stor sandsynlighed kan betragtes som beskyttet mod forurening med miljøfremmede stoffer. På den baggrund er det derfor relevant at undersøge, i hvilket omfang membranfiltrering kan rense for disse stoffer. Indførelse af

udvidet vandbehandling, som membranfiltrering i forhold til miljøfremmede stoffer, vil reducere behovet for flytning af kildepladser.

Sporstoffer, som f.eks. nikkel og arsen, kan være et stort problem i nogle områder, hvor der f.eks. har været en sænkning af vandstanden pga. kraftig udnyttelse af vandressourcen. Stofferne kan være vanskelige at rense for ved normal vandbehandling, hvorfor anvendelse af membranfiltrering potentielt kan være interessant. Indførelse af udvidet vandbehandling, som membranfiltrering i forhold til sporstoffer som nikkel og arsen, vil i nogle områder kunne reducere behovet for flytning af kildepladser. Det skal dog bemærkes, at de indvindingsbetingede problemer ofte er begrundet i en generel overudnyttelse af grundvandmagasinet, og hermed kan have andre miljømæssige effekter i forhold til vandmiljøet.

Tabel 4.1 viser en oversigt over de problemstoffer, som belyses i forhold til rensning ved brug af membranfiltrering. De enkelte stoffer er kort omtalt i de efterfølgende afsnit. En nærmere omtale af de enkelte stoffer med hensyn til forekomst i dansk grundvand, kemiske egenskaber, effekter, kilder, typiske koncentrationer, rensemetoder, renskrav fremgår af bilag B.

Stofgruppe	Stof
Organisk stof (naturligt forekommende)	Brunt vand Svagt forhøjet NVOC
Organisk stof (miljøfremmede)	Klorerede opløsningsmidler Pesticider (ladede og uladede) MTBE
Uorganiske salte	Nitrat Fluorid Klorid Ammonium Hårdhed (Calcium og magnesium)
Uorganiske sporstoffer	Nikkel Arsen

Tabel 4.1 Oversigt over stoffer i grundvand for hvilke anvendelse af membranfiltrering belyses

4.1.1.1 Brunt vand

Brunt vand skyldes et højt indhold af organisk stof, ofte i form af humus, der er svært nedbrydeligt. Problemer med brunt vand ses hovedsageligt i Syd- og Vestjylland, omkring Skagen, på Læsø, Rømø og Als samt på Sjællands Odde og enkelte steder i Nordsjælland.

I brunt vand ligger koncentrationen målt som KMnO_4 fra 20 til over 1.000 mg/l. Kravet til drikkevand var tidligere 12 mg/l målt som KMnO_4 . Drikkevandskravet er med den seneste ændring af drikkevandsbekendtgørelsen anført som 4 mg C/l (NVOC), hvilket mange vandværker har svært ved at overholde.

Det organiske stof reduceres enkelte steder ved en udvidet vandbehandling, eksempelvis ved hjælp af kemisk fældning.

4.1.1.2 Let forhøjet NVOC

Let forhøjet NVOC skyldes et relativt højt indhold af organisk stof. Der skelnes normalt imellem 2 typer af grundvand med let forhøjet NVOC, som afhænger af, om der indvindes fra et terrænnært eller et dybtliggende magasin. Hvis der indvindes fra et terrænnært magasin, hvor det organiske stof skyldes indtrængen af overfladevand, kan der være en stor variation af stoffer og koncentrationer. Ved terrænnært grundvand vil det organiske stof ofte være let nedbrydeligt og kan f.eks. give bakterielle problemer. Hvis der indvindes fra

dybereliggende magasiner, som f.eks. i dele af Nordsjælland, vil det organiske stof ligne det, som findes i brunt vand og derfor være svært nedbrydeligt.

I forhold til normalt dansk grundvand, hvor koncentrationen af organisk stof typisk ligger mellem 0,5-6,0 mg C/l, er koncentrationen i vand med let forhøjet NVOC typisk fra 6-20 mg C/l.

Det organiske stof reduceres enkelte steder ved en udvidet vandbehandling eksempelvis ved hjælp af kemisk fældning.

4.1.1.3 Klorede opløsningsmidler

Betegnelsen klorerede opløsningsmidler dækker en bred gruppe af organiske stoffer, som bl.a. bruges i industrien. Forekomsten af klorede opløsningsmidler skyldes i de fleste tilfælde spild, nedgravning og udsivning fra kloak samt fra lossepladser og depoter. Kloroform er den eneste af de klorerede opløsningsmidler, der er naturligt forekommende, da den naturligt dannes i jorden under granskove.

Koncentrationen af de fleste klorerede opløsningsmidler ligger typisk på under 3 µg/l. Vandkvalitetskravet til de fleste typer af klorede opløsningsmidler er på 1 µg/l.

Rensning af klorede opløsningsmidler sker ofte i form af stripping eller adsorption på aktivt kul.

4.1.1.4 Pesticider

Pesticider er en betegnelse for en række stoffer, hvis kemiske struktur er meget varierende. Pesticiderne er uønskede i drikkevand, da deres effekter på organismen for nogle stoffers vedkommende er toksiske og bioakkumulerende. Pesticider er tillige svært nedbrydelige og let opløselige i vand, hvorfor deres evne til at forurene grundvandet er stor. Kilderne til fladeforurening med pesticider er typisk byområder samt sprøjtede landbrugsarealer, mens punktkildeforureninger, f.eks. kan stamme fra lossepladser og gårdspladser. Forekomsten af pesticider er klart højest i de øvre magasiner, mens fundhyppigheden for dybe magasiner er betragteligt lavere. Typiske koncentrationer af pesticider i grundvandet ligger under 10 µg/l, og ofte ses koncentrationer lige omkring grænseværdien for drikkevand.

De fleste pesticider fjernes med aktiv kulfiltrering.

4.1.1.5 MTBE

MTBE er et stof, der ved almindelige tryk- og temperaturforhold er en flygtig farveløs væske med en terpentinatlig lugt. MTBE er meget vandopløseligt og mobilt i jorden, hvorfor den findes som forurening i primært overfladenære grundvandsmagasiner. Stoffet bruges som tilsætningsstof til benzin, hvorfor forureningen med MTBE ofte findes som punktkilder i forbindelse med forurening fra tankstationer m.v.

Typiske koncentrationer af MTBE i grundvand, der anvendes til vandforsyning, ligger under grænseværdien på 5 µg/l, men der kan forekomme store variationer.

Rensningen af vandet i forhold til MTBE er genstand for en del forskning, hvor resultaterne ikke er entydige pt. Erfaringer fra blandt andet Svendborg Vandforsyning viser, at MTBE under bestemte forhold i betydeligt omfang kan afstrippes og nedbrydes ved normal vandbehandling.

4.1.1.6 Nitrat

Nitrat er et stof, der indgår i det naturlige kvælstofkredsløb, og kilderne er derfor naturlige, men forhøjede værdier er menneskebetingede, og påvirkningen af grundvandet med nitrat stammer primært fra fladekilder i forbindelse med landbrugets arealanvendelse.

Nitratkoncentrationer over grænseværdien på 50 mg/l findes primært i yngre og overfladenære grundvandsmagasiner indtil 40 m.u.t. Problemet med nitrat for vandforsyningernes indvinding er størst i det såkaldte "nitratbælte" over Jylland, hvor der ikke kan lokaliseres dybereliggende nitratfrie vandtyper, men problemet findes også spredt i andre dele af landet, hvor der er konstateret koncentrationer på >100 mg/l i grundvandet.

Nitrat kan teoretisk fjernes ved denitrifikation under anaerobe forhold eller alternativt ved ionbytning, men ingen af metoderne praktiseres i dansk vandforsyning.

4.1.1.7 Klorid

Klorid i grundvandet skyldes oftest indtrængen af saltvand som følge af vandindvindingen (infiltrationsvand) eller geologisk betinget saltvand fra marine aflejringer (residualvand), som begge medfører et naturligt forhøjet kloridindhold. Derfor er problemet ofte knyttet til kystnære områder eller områder, hvor indvindingen sker fra gamle marine aflejringer.

Koncentrationen af klorid i grundvandet varierer kraftigt efter de lokale forhold og kan være mange gange højere end grænseværdien på 250 mg/l.

Den normale måde at behandle kloridholdigt vand på er at fortynde det således, at kravværdierne overholdes. Anvendelse af udvidet vandbehandling som ionbytning og membranfiltrering giver tekniske muligheder for at rense for klorid ved total afsaltning af vandet.

4.1.1.8 Flourid

Flourid findes i forhøjet koncentration i et slynget bælte henover landet betinget af de geologiske forhold, hvor især Djursland, Køge bugt-området og Lolland - Falster kan have høje koncentrationer på 2-5 mg/l. Høje indhold af flourid er i de fleste tilfælde knyttet til indvinding fra kalkmagasiner. Desuden er der på Bornholm forhøjet flouridindhold i visse typer granit, som bruges til vandindvinding i de østlige områder af øen.

Flourid er generelt vanskeligt at rense for. Opblanding er derfor oftest den eneste vej til nedbringelse af flourid koncentrationen til under grænseværdien på 1,5 mg/l. Anvendelse af udvidet vandbehandling som ionbytning og membranfiltrering giver tekniske muligheder for at rense for flourid ved en total afsaltning af vandet.

4.1.1.9 Ammonium

Ammonium findes typisk i dybtliggende magasiner med stærkt reducerede forhold. Ammonium dannes naturligt ved biologisk nedbrydning af kvælstofholdige plante- og dyrerester. Derudover tilføres jorden store mængder ammonium gennem gødning på markerne. Ammonium er dog ikke stabilt under aerobe forhold, hvor det hurtigt omdannes til nitrat, se afsnittet om nitrat.

I normalt dansk grundvand findes ammonium i koncentrationer på under 1 mg/l, mens der i de dybe borerer kan findes ammonium i koncentrationer på op til 6-8 mg/l. Behovet for rensning ned til kravværdien på 0,05 mg/l er der-

for stort. Et forhøjet indhold af ammonium i drikkevandet i ledningsnettet kan medføre mikrobiologisk vækst og dannelse af nitrit.

Ammonium fjernes oftest ved hjælp af nitrifikation på biologisk aktive sandfiltre. Koncentrationer på op til 1,5 mg/l kan fjernes ved normal vandbehandling (dobbeltrering).

4.1.1.10 Hårdhed

Hårdhed er et mål for vandets indhold af calcium og magnesium. Vandets hårdhed er afhængig af, om der er calciumcarbonat i sedimentet, der indvindes fra. I området omkring Århus, store dele af Fyn samt størstedelen af Sjælland er vandet hårdt med °dh på 20-30. En stor hårdhed kan give problemer med kalkudfældninger i ledningsnet og installationer og kan dermed være generende. I forbindelse med overpumpning på grundvandsmagasiner kan pyritoxidation resultere i hårdheder på over 30 hårdheds grader.

Blødgøring ved fældning af kalk eller ionbytning er kendte metoder til nedsættelse af hårdheden.

4.1.1.11 Nikkel

Nikkel er et problemstof i drikkevandet, da det kan være allergifremkaldende og give eksem.

Nikkel forekommer ikke naturligt i høje koncentrationer i normalt dansk grundvand, men kan forekomme i høje koncentrationer i områder med en intensiv vandindvinding. I områderne omkring Køge Bugt samt ved Odense og Århus findes forhøjede koncentrationer af nikkel på over 100 µg/l. Grænseværdien for nikkel er på 20 µg/l, hvilket stiller store krav til en rensning af råvandet.

Rensning af nikkel sker på ét anlæg i Danmark ved kemisk adsorption i kolonner, hvor nikkel adsorbere på overfladen af manganoxid.

4.1.1.12 Arsen

Arsen forekommer naturligt i mineraler. Der forefindes en relativ lille datamængde relateret til forekomsten af arsen, da det først er for nylig, der er stillet krav om måling af arsen i råvand. Det formodes, at arsen problematikken er udbredt i et omfang på størrelse med nikkel.

I vandværksboringer er der målt koncentrationer på op til 41 µg/l, hvilket er betydeligt over vandkvalitetskravet på 5 µg/l.

Arsen kan normalt fjernes sammen med jernfældningen, da en del af arsenet bindes til jernoxiderne, men en supplerende rensning kan være nødvendig.

4.1.2 Genanvendelse af filterskyllevand.

I normal dansk vandbehandling indgår brug af sandfiltre, der regelmæssigt skal returskylles med en del af det producerede vand. Vandmængden, der bruges til returskyllevand, udgør typisk 1-3 % af den producerede vandmængde /1/.

På mange vandværker behandles returskyllevandet ved, at slammet opkoncentreres ved bundfældning og lægges i slambede, og det klorerede skyllevand ledes til recipient eller kloak.

4.1.2.1 Filterskyllevand ved normal vandbehandling

Returskyllevandet indeholder alle de stoffer, der tilbageholdes i filtrene, og har derfor høje koncentrationer af iltet jern og mangan i form af ferrihydroxid og brunsten, se tabel 4.2.

Parameter	Enhed	Råvand	Drikkevand	Skyllevand
Suspenderet stof	mg/l	-	0	>200
Jern	mg/l	1-5	<0,05	200
Mangan	mg/l	0,05-0,5	<0,02	5

Tabel 4.2 Eksempel på stofkoncentrationer i filterskyllevand /1/

Udover jern og mangan indeholder filterskyllevandet alle andre tilbageholdte stoffer som tungmetaller samt eventuelle bakterier. Bakterierne stammer ofte fra bakteriologisk vækst i filtrene eller fra et skyllevandsbassin.

Mængden af suspenderet stof i filterskyllevandet ligger i størrelsesordenen 0,2-1,0 kg/m³. Dermed udgør vand op til 99,9 % af filterskyllevandet og repræsenterer dermed en ressource/1/.

4.2 Litteratur og referencer

- /1/ Leif Stig Pedersen, HOH Vand & Miljø A/S, Vandforsyningsteknik
- /2/ Aktor Henrik. Okkerslam. Karakterisering af vandværksokkerslam og vurdering af betydning af naturgivne forhold og fysisk-kemiske processer. Afsluttende rapport for Erhvervsforskeruddannelsen EF 241. 1990.

5 Rensning for problemstoffer ved membranfiltrering

I nærværende afsnit belyses mulighederne for rensning af drikkevand med forhøjet indhold af de i afsnit 4 anførte problemstoffer. Det vurderes, om membranteknologien er teknisk og praktisk anvendelig til rensning af stoffet. Desuden anføres, hvilken membran- og anlægstype, der normalt vil kunne anvendes, og det anføres, om der er behov for for- eller efterbehandling af vandet. Endelig er omkostninger ved rensningen opgjort.

De generelle drifts- og miljømæssige aspekter ved membranfiltrering er omtalt i afsnit 2. I det omfang rensning af specifikke problemstoffer giver anledning til supplerende bemærkninger i forhold hertil, er disse anført.

I afsnit 6 er der for de enkelte problemstoffer foretaget en sammenligning af membranfiltrering med alternative rensemetoder. Det fremgår her, i hvilket omfang membranfiltrering er relevant ud fra økonomiske, driftsmæssige og miljømæssige betragtninger sammenlignet med alternative rensemetoder.

Det skal bemærkes, at der ved valg af membrananlæg altid vil blive taget udgangspunkt i den konkrete vandkvalitet, kravene til rensning, pladsforhold mv.

5.1 Beregningsforudsætninger

5.1.1 Anlægskapaciteter

Ved beregning af anlægs- og driftsomkostninger er der taget udgangspunkt i rensning af vandmængder på 10 m³/h, 50 m³/h og 130 m³/h. Disse kapaciteter svarer til typiske kapacitetskrav til danske vandforsyningsanlæg med en udpumpning på 75.000 m³/år, 400.000 m³/år og 1 mio. m³/år.

Ved anlæg med bypass indgår den vandmængde, der ledes i bypass, i anlæggets samlede kapacitet.

5.1.2 Anlægs- og driftsøkonomi

Ved beregning af anlægs- og driftsomkostninger og samlet produktionspris pr. m³ behandlet vand indgår følgende forudsætninger:

- Samtlige priser er prisniveau august 2003 og eksklusiv moms. Den anførte produktionspris (kr./m³) omfatter en kapitalisering af anlægsudgiften samt driftsomkostninger
- Anlægsomkostninger omfatter omkostninger til selve membrananlægget med pumper og rensestation, anført forbehandling og efterbehandling, afløbsinstallationer, styrings- og overvågningsanlæg, bygningsanlæg, eventuel mellem- og blandebeholdere og konsulenthonorar

- Anlægsomkostninger omfatter ikke omkostninger til supplerende normal vandbehandling
- Bygningsprisen er baseret på 14.000 kr./m² svarende til muret bygning. Bygningen forudsættes opført i tilknytning til andet byggeri, hvorfor arealbehovet alene omfatter det, der kræves for membranlægget
- Kapitalbehovet er beregnet på baggrund af en kalkulationsrente på 6 % p.a. og en løbetid på lån på 20 år
- Driftsomkostninger omfatter afledningsafgifter ved afledning af koncentrat til offentlig spildevandsledning, energiforbrug, membranudskiftning, kemikalieforbrug, mandskabsforbrug inkl. servicebesøg, ekstra analyseomkostninger mv.
- Omkostninger til driftsmandskab er baseret på en timebetaling på 200 kr./h
- El-omkostninger er baseret på en el-pris på 1 kr./kWh
- Omkostninger til membranudskiftning er generelt fastsat til 0,3 kr./m³
- Vandudnyttelsen er for RO-anlæg typisk forudsat til 75 %, for nanofiltrering til 80 %, for ultrafiltrering til 90 % og for mikrofiltrering til 98 %, men der kan forekomme variationer
- Omkostninger til afledning/behandling af koncentrat er forudsat til 15 kr./m³
- De årlige omkostninger og den totale produktionspris, som er anført for de enkelte problemstoffer, omfatter en kapitalisering af anlægsomkostningerne samt driftsomkostninger

5.1.3 Vandkvalitet

5.1.3.1 Fødevandskoncentration

For hvert enkelt problemstof er beregningerne baseret på en for dansk grundvand typisk forekommende fødevandskoncentration af stoffet. Ud fra kendskab til i hvilke grundvandstyper problemstoffet typisk forekommer, er der endvidere anført karakteristiske data for pH, hårdhed og klorid, da disse data typisk er vigtige forudsætninger ved fastlæggelse af anlæggets udformning.

5.1.3.2 Rensekrav

For hvert enkelt problemstof er anført en forudsat koncentration i det behandlede vand og rensningsgrad for stoffet.

Drikkevandet fra vandværket skal overholde drikkevandsbekendtgørelsen /1/. Ved anvendelse af membranfiltrering vil kravet til rensning afhænge af en række forhold:

- Naturligt forekommende variationer af stoffet i fødevandet
- Mængde af vand, som eventuelt ledes uden om membrananlægget (bypass)
- Opblanding med vand af anden vandkvalitet inden udpumpning til forbrugerne
- Processens følsomhed i forhold til rensningsgrad og risiko for gennembrud
- Risici ved overskridelse af grænseværdien for drikkevand

5.2 Grundvand

5.2.1 Brunt vand

5.2.1.1 Vandkvalitet og renskrav

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 100 mg C/l (NVOC). Fødevandet forudsættes rensat ned til 3 mg C/l, svarende til en rensningsgrad på 97 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ er 4 mg C/l.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: pH 8, hårdhed 12 og klorid 50 mg/l.

5.2.1.2 Proces

Brunt vand med en fødevandskoncentration på 100 mg C/l (NVOC) vil afhængig af sammensætningen af organisk stof kunne renses med enten UF eller NF, hvor det organiske stof primært vil tilbageholdes ved en fysisk kagefiltrering ved membranoverfladen. Vandtypen kan være kraftigt foulende, og processen vil være styret af sivningen igennem kagen, der opbygges ved membranoverfladen.

De bedst egnede membrantyper til kraftigt foulende vandtyper, er traditionelt rørformede membraner, hule fibre eller plade- og rammemembraner, der kan konfigureres, således at fouling kan håndteres hensigtsmæssigt. Konfigurationer af membranmoduler i kasetteanlæg, trykrør og dykkede membraner er normalt robuste i forhold til fouling, idet de enten kan konfigureres med et betydeligt crossflow eller geometrisk udformes, således at foulingen mindskes. I valget af membranmodul ligger der dermed en stor grad af fleksibilitet i forhold til de pladsmæssige forhold.

Ved lavmolekylært organisk stof kan der for visse anlægstyper med fordel ske forbehandling i form af koagulering. Umiddelbart inden membranfiltreringen tilføres et fældningsmiddel, som danner slam, der binder vandets indhold af organisk stof og farve. Slammet frafiltreres efterfølgende ved vandets passage af membranen. Ofte kan kemikalieforbrug ud over forbruget til rensning af membranerne helt undgås.

5.2.1.3 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membrananlæg til rensning af brunt vand, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.1 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membrananlæg til rensning af brunt vand jf. procesbeskrivelsen.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 80 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 3,3 kr./m³ svarende til 45-55 % af

produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 1 kr./m³, men vil ved dykkede membraner være væsentlig lavere.

		Anlægskapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i alt	kr.	1.170.000	3.880.000	7.990.000
Årlige omkostninger	kr./år	530.000	2.430.000	5.760.000
Total produktionspris	kr./m ³	7,1	6,1	5,8

Tabel 5.1 Typiske omkostninger ved rensning af brunt vand ved membranfiltrering

5.2.1.4 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

Udnyttelsesgraden for membranfiltrering af brunt vand vil sandsynligvis ligge i intervallet 80-90 % afhængig af den aktuelle koncentration og sammensætningen af det organiske stof. Udnyttelsesgraden vil være mindst ved kraftigt foulende vandtyper. Forbruget af kemikalier kan normalt begrænses til klor-, syre- og baseopløsninger, der bruges til rengøring af membraner. Der kan evt. med fordel bruges en flokkulant til forbehandling afhængig af egenskaberne for det specifikke organiske stof.

5.2.2 Let forhøjet NVOC

5.2.2.1 Vandkvalitet og renskrav

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 10 mg C/l (NVOC). Fødevandet forudsættes renses ned til 3 mg C/l, svarende til en rensningsgrad på 90 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ er 4 mg C/l.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 7,5, hårdhed 12 og klorid 50 mg/l.

5.2.2.2 Proces

Fødevand med koncentration på ca. 10 mg C/l (NVOC) vil afhængig af sammensætningen af organisk stof kunne renses med enten UF eller NF, hvor det organiske stof vil blive tilbageholdt ved en fysisk kagefiltrering ved membranoverfladen. Vandtypen kan være foulende, og processen vil primært være styret af sivningen igennem kagen, der opbygges ved membranoverfladen.

De bedst egnede membrantyper til foulende vandtyper er traditionelt rørformede membraner, hule fibre eller plade- og rammemembraner, der kan konfigureres, således at fouling kan håndteres hensigtsmæssigt. Konfigurationer af membranmoduler i kasetteanlæg, trykrør og dykkede membraner er normalt robuste i forhold til fouling, idet de enten kan konfigureres med et betydeligt crossflow eller geometrisk udformes således, at foulingen mindskes. I valget af membranmodul ligger der dermed en stor grad af fleksibilitet i forhold til de pladsmæssige forhold.

Ved lavmolekylært organisk stof kan der for visse anlægstyper med fordel ske forbehandling i form af koagulering. Umiddelbart inden membranfiltreringen tilføres et fældningsmiddel, som danner okkerslam, der binder vandets indhold af organisk stof og farve. Slammet frafiltreres efterfølgende ved vandets passage af membranen. Ofte kan kemikalieforbrug, ud over forbruget til rensning af membranerne, helt undgås.

5.2.2.3 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membran anlæg til rensning af grundvand med let forhøjet indhold af NVOC, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype.

I tabel 5.2 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membranlæg til rensning af grundvand med let forhøjet indhold af NVOC.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 90 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 1,7 kr./m³ svarende til 30-40 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 1 kr./m³, men vil ved dykkede membraner være væsentligt lavere.

		Anlægskapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i alt	kr.	1.170.000	3.880.000	7.990.000
Årlige omkostninger	kr./år	405.000	1.770.000	4.110.000
Total produktionspris	kr./m ³	5,4	4,4	4,1

Tabel 5.2 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med let forhøjet indhold af organisk stof

5.2.2.4 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

Udnyttelsesgraden for membranfiltrering af grundvand med forhøjet indhold af NVOC vil sandsynligvis ligge på ca. 90 % afhængig af den aktuelle koncentration og sammensætningen af det organiske stof. Forbruget af kemikalier kan normalt begrænses til klor-, syre- og baseopløsninger, der bruges til rengøring af membraner. Der kan evt. med fordel bruges en flokkulant til forbehandling afhængig af egenskaberne for det specifikke organiske stof.

5.2.3 Klorerede opløsningsmidler

5.2.3.1 Vandkvalitet og renskrav

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 10 µg/l. Fødevandet forudsættes rensset ned til 0,5 µg/l, svarende til en rensningsgrad på 95 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ er for de fleste klorerede opløsningsmidler 1 µg/l.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 7,5, hårdhed 12 og klorid 30 mg/l.

5.2.3.2 Proces

Klorerede opløsningsmidler kan renses ved en NF eller RO membran, hvor processen er diffusionsstyret.

Forbehandling af fødevandet vil normalt være nødvendigt i form af effektiv forfiltrering og blødgøring (eksempelvis ionbytning). Tilsætning af antiscalingsmidler kan ligeledes være relevant for at reducere udfældningerne i membranlægget.

Efterbehandling kan være nødvendig, da alkaliniteten er lav og vandets korrosive tendenser derfor betydelige. Det kan derfor være nødvendigt at tilsætte f.eks. kalkprodukter for at stabilisere vandet efterfølgende. Ofte vil vandværker, der har behov for rensning af grundvand med indhold af klorerede opløsningsmidler, have mulighed for at blande vand fra membranlægget med behandlet vand fra uforurenede borer, og hermed opnå en tilfredsstillende resulterende vandkvalitet.

Spiralvundne og hule fibre er de mest udbredte til NF og RO membraner, da det specifikke areal (areal/volumen) er større end for de andre typer, og kapaciteten dermed er bedre. I valget af membranmateriale er det vigtigt at være opmærksom på, at en del af materialerne er følsomme overfor forhøjede koncentrationer af klorerede opløsningsmidler.

NF og RO membranmodulerne er normalt konfigureret med membranerne i trykrør og er kompakte anlæg med en udnyttelsesgrad på 70-90 %. Udnyttelsesgraden er afhængig af driftstrykket og koncentrationen af opløste stoffer.

5.2.3.3 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membran anlæg til rensning af grundvand med klorerede opløsningsmidler, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.3 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membran anlæg til rensning af grundvand med klorerede opløsningsmidler jf. procesbeskrivelsen. Der er ikke medtaget omkostninger til efterbehandling af vandet.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 80 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 3,3 kr./m³ svarende til 40-50 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Da der sker en kraftig koncentration af klorerede opløsningsmidler i koncentratet, vil eneste mulighed formentlig være afledning til spildevandssystemet. Elforbrug udgør ca. 1,5 kr./m³.

		Anlægskapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i alt	kr.	1.420.000	4.880.000	9.940.000
Årlige omkostninger	kr./år	590.000	2.720.000	6.430.000
Total produktionspris	kr./m ³	7,9	6,8	6,4

Tabel 5.3 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med klorerede opløsningsmidler

5.2.3.4 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

I driften af et NF og RO membran anlæg er brugen af kemikalier normalt udbredt i såvel for- og efterbehandlingen af vandet samt til rensning af membranerne.

Kemikalierne, der bruges til forbehandlingen af fødevandet, er typisk antiscalingsmidler eller stoffer, som bruges i forbindelse med blødgøring (eksempelvis ionbytning). Stofferne i antiscalingsmidlerne vil blive tilbageholdt af membranerne, og vil dermed ikke umiddelbart genfindes i permeatet, men til gengæld i koncentrerede mængder i koncentratet.

Efterbehandlingen, der normalt består af tilsætning af stoffer, som naturligt fandtes i fødevandet, men er fjernet i forbindelse med membranfiltreringen, er forholdsvis uproblematisk, idet det typisk er kalkprodukter, der i forvejen bruges i dansk vandforsyning.

Koncentratet vil under antagelse af en udnyttelsesgrad på 80 % have en koncentration af klorede opløsningsmidler på ca. 50 µg/l og skal håndteres på en miljømæssig forsvarlig måde.

5.2.4 Pesticider

5.2.4.1 Vandkvalitet og renskrav

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 1 µg/l. Fødevandet forudsættes rensset ned til 0,05 µg/l, svarende til en rensningsgrad på 95 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ er for det enkelte pesticid 0,1 µg/l (enkelte undtagelser) og 0,5 µg/l samlet.

Føde vandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 7,5, hårdhed 12 og klorid 50 mg/l.

5.2.4.2 Proces

Pesticider kan renses ved en NF eller RO membran, hvor processen er diffusionsstyret.

Forbehandling af fødevandet vil normalt være nødvendig i form af effektiv forfiltrering og blødgøring (eksempelvis ionbytning). Tilsætning af antiscalingsmidler kan ligeledes være relevant for at reducere udfældningerne i membrananlægget.

Efterbehandling kan være nødvendig, da alkaliniteten er lav og vandets korrosive tendenser derfor betydelige. Det kan derfor være nødvendigt at tilsætte f.eks. kalkprodukter for at stabilisere vandet efterfølgende. Ofte vil vandværker, der har behov for rensning af grundvand med indhold af pesticider, have mulighed for at blande vand fra membrananlægget med behandlet vand fra uforurenede borer, og hermed opnå en tilfredsstillende resulterende vandkvalitet.

Spiralvundne og hule fibre er de mest udbredte til NF og RO membraner, da det specifikke areal (areal/volumen) er større end for de andre typer, og kapaciteten dermed er bedre.

NF og RO membranmodulerne er normalt konfigureret med membraner i trykrør og er kompakte anlæg med en udnyttelsesgrad på 70-90 %. Udnyttelsesgraden er afhængig af driftstrykket og koncentrationen af opløste stoffer.

5.2.4.3 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membrananlæg til rensning af grundvand med pesticider, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.4 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membrananlæg til rensning af grundvand med pesticider jf. procesbeskrivelsen. Der er ikke medtaget omkostninger til efterbehandling af vandet.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 80 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 3,3 kr./m³ svarende til 40-50 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Da der sker en kraftig koncentration af pesticiderne i koncentratet vil eneste mulighed formentlig være afledning til spildevandssystemet. Elforbrug udgør ca. 1,5 kr./m³.

		Anlægs kapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i alt	kr.	1.420.000	4.880.000	9.940.000
Årlige omkostninger	kr./år	590.000	2.720.000	6.430.000
Total produktionspris	kr./m ³	7,9	6,8	6,4

Tabel 5.4 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med pesticider

5.2.4.4 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

I driften af et NF og RO membrananlæg er brugen af kemikalier normalt udbredt i såvel for- og efterbehandlingen af vandet samt til rensning af membraner.

Kemikalierne, der bruges til forbehandlingen af fødevandet er typisk antiscalingsmidler eller stoffer, som bruges i forbindelse med blødgøring (eksempelvis ionbytning). Stofferne i antiscalingsmidlerne vil blive tilbageholdt af mem-

branerne og vil dermed ikke umiddelbart genfindes i permeatet, men til gengæld i koncentrerede mængder i koncentratet.

Efterbehandlingen, der normalt består af tilsætning af stoffer som naturligt fandtes i fødevandet, men er fjernet i forbindelse med membranfiltreringen, er forholdsvis uproblematisk, idet det typisk er kalkprodukter, der i forvejen bruges i dansk vandforsyning.

Koncentratet vil under antagelse af en udnyttelsesgrad på 80 % have en koncentration af klorede opløsningsmidler på ca. 5 µg/l og skal håndteres under hensyntagen hertil.

5.2.5 MTBE

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 10 µg/l. Fødevandet forudsættes rensed ned til 2 µg/l, svarende til en rensningsgrad på 80 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ er for MTBE 5 µg/l.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 7,5, hårdhed 12 og klorid 30 mg/l.

5.2.5.1 Proces

MTBE kan renses ved en NF eller RO membran, hvor processen er diffusionsstyret.

Forbehandling af fødevandet vil normalt være nødvendig i form af effektiv forfiltrering og blødgøring (eksempelvis ionbytning). Tilsætning af antiskalingsmidler kan ligeledes være relevant for at reducere udfældningerne i membrananlægget.

Efterbehandling kan være nødvendig, da alkaliniteten er lav og vandets korrosive tendenser derfor betydelige. Det kan derfor være nødvendigt at tilsætte f.eks. kalkprodukter for at stabilisere vandet efterfølgende. Ofte vil vandværker, der har behov for rensning af grundvand med indhold af MTBE, have mulighed for at blande vand fra membrananlægget med behandlet vand fra uforurenede borer, og hermed opnå en tilfredsstillende resulterende vandkvalitet.

Spiralvundne og hule fibre er de mest udbredte til NF og RO membraner, da det specifikke areal (areal/volumen) er større end for de andre typer, og kapaciteten dermed er bedre.

NF og RO membranmodulerne er normalt konfigureret med membranerne i trykrør og er kompakte anlæg med en udnyttelsesgrad på 70-90 %. Udnyttelsesgraden er afhængig af driftstrykket og koncentrationen af opløste stoffer.

5.2.5.2 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membrananlæg til rensning af grundvand med MTBE, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.5 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membrananlæg til rensning af grundvand med MTBE jf. procesbeskrivelsen. Der er ikke medtaget omkostninger til efterbehandling af vandet.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 80 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 3,3 kr./m³ svarende til 40-50 % af

produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan konzentratet kan bortskaffes. Da der sker en kraftig koncentration af MTBE i konzentratet, vil eneste mulighed formentlig være afledning til spildevandssystemet. Elforbrug udgør ca. 1,5 kr./m³.

		Anlægskapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i alt	kr.	1.420.000	4.880.000	9.940.000
Årlige omkostninger	kr./år	590.000	2.720.000	6.430.000
Total produktionspris	kr./m ³	7,9	6,8	6,4

Tabel 5.5 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med MTBE

5.2.5.3 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

I driften af et NF og RO membran anlæg er brugen af kemikalier normalt udbredt i såvel for- og efterbehandlingen af vandet samt til rensning af membranerne.

Kemikalierne, der bruges til forbehandlingen af fødevandet, er typisk antiscalingsmidler eller stoffer, som bruges i forbindelse med blødgøring (eksempelvis ionbytning). Stofferne i antiscalingsmidlerne vil blive tilbageholdt af membranerne og vil dermed ikke umiddelbart genfindes i permeatet, men til gengæld i koncentrerede mængder i koncentratet.

Efterbehandlingen, der normalt består af tilsætning af stoffer som naturligt fandtes i fødevandet, men er fjernet i forbindelse med membranfiltreringen, er forholdsvis uproblematisk, idet det typisk er kalkprodukter, der i forvejen bruges i dansk vandforsyning.

Koncentratet vil under antagelse af en udnyttelsesgrad på 80 % have en koncentration af MTBE på ca. 50 µg/l og skal håndteres under hensyntagen hertil.

5.2.6 Nitrat

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 100 mg/l. Fødevandet forudsættes renses ned til 40 mg/l, svarende til en rensningsgrad på 60 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ for nitrat er 50 mg/l.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 6, hårdhed 4 og klorid 30 mg/l.

5.2.6.1 Proces

Nitrat kan renses ved en NF eller RO membran, hvor processen er diffusionsstyret.

Forbehandling af fødevandet vil normalt være nødvendig i form af effektiv forfiltrering og blødgøring (eksempelvis ionbytning). Tilsætning af antiscalingsmidler kan ligeledes være relevant for at reducere udfældningerne i membran anlægget.

Efterbehandling kan være nødvendig, da alkaliniteten er lav og vandets korrosive tendenser derfor betydelige. Det kan derfor være nødvendigt at tilsætte f.eks. kalkprodukter for at stabilisere vandet efterfølgende. Det vil imidlertid ofte være muligt at undgå efterbehandling ved at lede en delstrøm af det nitratholdige vand forbi membranen (bypass), eller hvis vandværket har borer uden væsentlige indhold af nitrat ved at opblande vand fra membran anlægget med behandlet vand fra disse borer, og hermed opnå en tilfredsstillende resulterende vandkvalitet. I eksemplet forudsættes et bypass på 40 %.

Spiralvundne og hule fibre er de mest udbredte til NF og RO membraner, da det specifikke areal (areal/volumen) er større end for de andre typer, og kapaciteten dermed er bedre.

NF og RO membranmodulerne er normalt konfigureret med membranerne i trykrør, og er kompakte anlæg med en udnyttelsesgrad på 70-90 %. Udnyttelsesgraden er afhængig af driftstrykket og koncentrationen af opløste stoffer.

5.2.6.2 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membranlæg til rensning af grundvand med nitrat, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.6 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membranlæg til rensning af grundvand med nitrat jf. procesbeskrivelsen. Der er ikke medtaget omkostninger til efterbehandling af vandet.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 80 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 2,0 kr./m³ svarende til 40-47 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 1,5 – 1,7 kr./m³.

		Anlægskapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i alt	kr.	950.000	3.040.000	6.090.000
Årlige omkostninger	kr./år	360.000	1.750.000	4.250.000
Total produktionspris	kr./m ³	4,8	4,4	4,3

Tabel 5.6 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med nitrat

5.2.6.3 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

I driften af et NF og RO membranlæg er brugen af kemikalier normalt udbredt i såvel for- og efterbehandlingen af vandet samt til rensning af membranerne.

Kemikalierne, der bruges til forbehandlingen af fødevandet, er typisk antiscalingsmidler eller stoffer, som bruges i forbindelse med blødgøring (eksempelvis ionbytning). Stofferne i antiscalingsmidlerne vil blive tilbageholdt af membranerne og vil dermed ikke umiddelbart genfindes i permeatet, men til gengæld i koncentrerede mængder i koncentratet.

Efterbehandlingen, der normalt består af tilsætning af stoffer som naturligt fandtes i fødevandet, men er fjernet i forbindelse med membranfiltreringen, er forholdsvis uproblematisk, idet det typisk er kalkprodukter, der i forvejen bruges i dansk vandforsyning.

Koncentratet vil under antagelse af en udnyttelsesgrad på 80 % have en koncentration af nitrat på ca. 500 mg/l og skal håndteres under hensyntagen hertil. Koncentratet udgør en næringsmæssig belastning ved udledning direkte i recipient, men kan udledes direkte i kloak under forudsætning af, at det lokale rensningsanlæg kører med denitrifikation.

5.2.7 Klorid

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 1.000 mg/l. Fødevandet forudsættes rensset ned til 200 mg/l, svarende til en rensningsgrad på 80 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ er for klorid 250 mg/l.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 7,5 og hårdhed 25.

5.2.7.1 Proces

Klorid kan renses gennem en RO membran, hvor processen er diffusionsstyret.

Forbehandling af fødevandet vil normalt være nødvendig i form af effektiv forfiltrering og blødgøring (eksempelvis ionbytning). Tilsætning af antiscalingsmidler kan ligeledes være relevant for at reducere udfældningerne i membrananlægget.

Efterbehandling kan være nødvendig, da alkaliniteten er lav og vandets korrosive tendenser derfor betydelige. Det kan derfor være nødvendigt at tilsætte f.eks. kalkprodukter for at stabilisere vandet efterfølgende. Det vil imidlertid ofte være muligt at undgå efterbehandling ved at lede en delstrøm af det kloridholdige vand forbi membranen (bypass), eller hvis vandværket har borerer uden væsentligt indhold af klorid ved at opblende vand fra membrananlægget med behandlet vand fra disse borerer, og hermed opnå en tilfredsstillende resulterende vandkvalitet. I eksemplet forudsættes et bypass på 20 %.

Spiralvundne og hule fibre er de mest udbredte til RO membraner, da det specifikke areal (areal/volumen) er større end for de andre typer, og kapaciteten dermed er bedre.

RO membranmodulerne er normalt konfigureret med membranerne i trykrør og er kompakte anlæg med en udnyttelsesgrad på 70-80 %. Udnyttelsesgraden er afhængig af driftstrykket og koncentrationen af opløste stoffer. Ved fjernelse af klorid kan koncentrationerne være relativt høje og en udnyttelsesgrad i intervallet mellem 70 og 75 % er forventelig.

5.2.7.2 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membrananlæg til rensning af grundvand med klorid, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.7 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membrananlæg til rensning af grundvand med klorid jf. procesbeskrivelsen. Der er ikke medtaget omkostninger til efterbehandling af vandet.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 75 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 3,2 kr./m³ svarende til 45-50 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 2 kr./m³, men kan ved høje koncentrationer af klorid være væsentlig højere.

		Anlægskapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger	kr.	1.190.000	3.960.000	8.010.000
i alt				
Årlige omkostninger	kr./år	550.000	2.730.000	6.660.000
Total produktionspris	kr./m ³	7,3	6,8	6,6

Tabel 5.7 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med klorid

5.2.7.3 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

I driften af et RO membrananlæg er brugen af kemikalier normalt udbredt i såvel for- og efterbehandlingen af vandet samt til rensning af membranerne.

Kemikalierne, der bruges til forbehandlingen af fødevandet, er typisk antiscalingsmidler eller stoffer, som bruges i forbindelse med blødgøring (eksempelvis ionbytning). Stofferne i antiscalingsmidlerne vil blive tilbageholdt af membranerne og vil dermed ikke umiddelbart genfindes i permeatet, men til gengæld i koncentrerede mængder i koncentratet.

Efterbehandlingen, der normalt består af tilsætning af stoffer som naturligt fandtes i fødevandet, men er fjernet i forbindelse med membranfiltreringen, er forholdsvis uproblematisk, idet det typisk er kalkprodukter, der i forvejen bruges i dansk vandforsyning.

Koncentratet vil have høje koncentrationer af salte og skal håndteres under hensyntagen hertil. Ved små anlæg, hvor koncentratet kan ledes direkte til større recipient, vurderes det, at bortskaffelsen af koncentrat er uproblematisk, hvis der ikke er brugt miljøbelastende kemikalier i processen. Ved lave udnyttelsesgrader kan processen køre uden brug af kemikalier, og koncentratet kan evt. pumpes tilbage i underliggende kloridholdige magasiner eller til havet.

5.2.8 Fluorid

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 5 mg/l. Fødevandet forudsættes rensat ned til 1,25 mg/l, svarende til en rensningsgrad på 75 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ er for fluorid 1,5 mg/l.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 8, hårdhed 18 og klorid 50 mg/l.

5.2.8.1 Proces

Fluorid kan renses ved en RO membran, hvor processen er diffusionsstyret.

Forbehandling af fødevandet vil normalt være nødvendig i form af effektiv forfiltrering og blødgøring (eksempelvis ionbytning). Tilsætning af antiscalingsmidler kan ligeledes være relevant for at reducere udfældningerne i membrananlægget.

Efterbehandling kan være nødvendig, da alkaliniteten er lav og vandets korrosive tendenser derfor betydelige. Det kan derfor være nødvendigt at tilsætte f.eks. kalkprodukter for at stabilisere vandet efterfølgende. Det vil imidlertid ofte være muligt at undgå efterbehandling ved at lede en delstrøm af det fluoridholdige vand forbi membranen (bypass), eller hvis vandværket har borer uden væsentligt indhold af fluorid ved at opblande vand fra membrananlægget med behandlet vand fra disse borer, og hermed opnå en tilfredsstillende resulterende vandkvalitet. I eksemplet forudsættes et bypass på 25 %.

Spiralvundne og hule fibre er de mest udbredte til RO membraner, da det specifikke areal (areal/volumen) er større end for de andre typer, og kapaciteten dermed er bedre.

RO membranmodulerne er normalt konfigureret med membranerne i trykrør og er kompakte anlæg med en udnyttelsesgrad på 70-80 %. Udnyttelsesgraden er afhængig af driftstrykket og koncentrationen af opløste stoffer. Ved fjernelse af fluorid kan koncentrationerne være relativt høje og en udnyttelsesgrad i intervallet mellem 70 og 75 % er forventelig.

5.2.8.2 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membrananlæg til rensning af grundvand med fluorid, da den faktiske pris afhænger af en lang række

specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.8 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membranlæs til rensning af grundvand med fluorid jf. procesbeskrivelsen. Der er ikke medtaget omkostninger til efterbehandling af vandet.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 75 %. Det bemrkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 3,0 kr./m³ svarende til 43-48 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil vrere meget afhngig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 2 kr./m³.

		Anlægskapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i alt	kr.	1.140.000	3.750.000	7.550.000
rlige omkostninger	kr./år	520.000	2.560.000	6.250.000
Total produktionspris	kr./m ³	6,9	6,4	6,2

Tabel 5.8 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med fluorid.

5.2.8.3 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

I driften af et RO membranlæs er brugen af kemikalier normalt udbredt i såvel for- og efterbehandlingen af vandet samt til rensning af membranerne.

Kemikalierne, der bruges til forbehandlingen af fødevandet, er typisk antiscalingsmidler eller stoffer, som bruges i forbindelse med blødgøring (eksempelvis ionbytning). Stofferne i antiscalingsmidlerne vil blive tilbageholdt af membranerne og vil dermed ikke umiddelbart genfindes i permeatet, men til gengæld i koncentrerede mængder i koncentratet.

Efterbehandlingen, der normalt består af tilsætning af stoffer som naturligt fandtes i fødevandet, men er fjernet i forbindelse membranfiltreringen, er forholdsvis uproblematisk, idet det typisk er kalkprodukter, der i forvejen bruges i dansk vandforsyning.

Koncentratet vil have højde koncentrationer af salte og skal håndteres under hensyntagen hertil. Ved små anlæg, hvor koncentratet kan ledes direkte til større recipient, vurderes det, at bortskaffelsen af koncentratet er uproblematisk, hvis der ikke er brugt miljøbelastende kemikalier i processen. Ved lave udnyttelsesgrader kan processen kre uden brug af kemikalier, og koncentratet kan evt. pumpes tilbage i underliggende fluoridholdige magasiner eller til havet.

5.2.9 Ammonium

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 2,5 mg/l. Fødevandet forudsættes rensat ned til 0,03 mg/l, svarende til en rensningsgrad på 99 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ for ammonium er 0,05 mg/l.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 7,5, hrdsed 12 og klorid 30 mg/l.

5.2.9.1 Proces

Ammonium kan renses ved en RO membran, hvor processen er diffusionsstyret.

Forbehandling af fødevandet vil normalt vrere nødvendig i form af effektiv forfiltrering og blødgøring (eksempelvis ionbytning). Tilsætning af antiscalingsmidler kan ligeledes vrere relevant for at reducere udfældningerne i membranlægget.

Efterbehandling kan være nødvendig, da alkaliniteten er lav og vandets korrosive tendenser derfor betydelige. Det kan derfor være nødvendigt at tilsætte f.eks. kalkprodukter for at stabilisere vandet efterfølgende. Hvis vandværket har borer, hvis vandkvalitet ikke kræver membranfiltrering for fjernelse af ammonium, kan vand fra membrananlægget blandes med behandlet vand fra disse borer. Hermed kan der opnås en tilfredsstillende resulterende vandkvalitet.

Spiralvundne og hule fibre er de mest udbredte til RO membraner, da det specifikke areal (areal/volumen) er større end for de andre typer, og kapaciteten dermed er bedre.

RO membranmodulerne er normalt konfigureret med membranerne i trykrør og er kompakte anlæg med en udnyttelsesgrad på 70-90 %. Udnyttelsesgraden er afhængig af driftstrykket og koncentrationen af opløste stoffer.

5.2.9.2 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membrananlæg til rensning af grundvand med ammonium, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.9 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membrananlæg til rensning af grundvand med ammonium jf. procesbeskrivelsen.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 75 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 4,0 kr./m³ svarende til 45-50 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 2 kr./m³.

		Anlægskapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i alt	kr.	1.420.000	4.880.000	9.940.000
Årlige omkostninger	kr./år	680.000	3.410.000	8.320.000
Total produktionspris	kr./m ³	9,1	8,5	8,3

Tabel 5.9 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med ammonium

5.2.9.3 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

I driften af et RO membrananlæg er brugen af kemikalier normalt udbredt i såvel for- og efterbehandlingen af vandet samt til rensning af membranerne.

Kemikalierne, der bruges til forbehandlingen af fødevandet, er typisk antiscalingsmidler eller stoffer, som bruges i forbindelse med blødgøring (eksempelvis ionbytning). Stofferne i antiscalingsmidlerne vil blive tilbageholdt af membranerne og vil dermed ikke umiddelbart genfindes i permeatet, men til gengæld i koncentrerede mængder i koncentratet.

Efterbehandlingen, der normalt består af tilsætning af stoffer, som naturligt fandtes i fødevandet, men er fjernet i forbindelse membranfiltreringen, er forholdsvis uproblematisk, idet det typisk er kalkprodukter, der i forvejen bruges i dansk vandforsyning.

Koncentratet vil have høje koncentrationer af salte og ammonium og skal håndteres under hensyntagen hertil.

5.2.10 Hårdhed

Hårdheden af fødevandet forudsættes til 40 °dH og udgøres af ionerne calcium og magnesium. Fødevandet forudsættes rensset ned til 20 °dH, svarende til en rensningsgrad på 50 %. Der er ingen specifikke krav til drikkevands hårdhed, men hårdheden bør jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ ligge mellem 5 °dH og 30 °dH.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 7,5 og klorid 50 mg/l.

5.2.10.1 Proces

Hårdheden kan reduceres ved brug af en NF, hvor processen er diffusionsstyret. I praksis bruges membraner til blødgøring i forbindelse med industrielle anlæg mv., hvor der er behov for meget blødt vand. Membranfiltrering bruges typisk ikke ved meget hårdt vand. Traditionelt blødgøres fødevandet eksempelvis inden RO filtrering til brug for afsaltning.

NF er anvendelig til fjernelse af hårdhed. Hårdhedsionerne er hydrolyserede i vandet, hvorved molekylvægten ligger i det område, hvor NF med de rigtige membraner er brugbar til fjernelse af hårdheden /45/.

Der må generelt regnes med lave udnyttelsesgrader i størrelsesordenen 55 – 70 %. Erfaringer fra Italien har vist, at 85 – 90 % af hårdhedsionerne kan fjernes ved normalt vandværkstryk ved meget lave udnyttelsesgrader på 15 – 30 % /45/.

I eksemplet er regnet med et bypass på 50 %. Hermed er det ikke nødvendigt med efterbehandling af vandet.

5.2.10.2 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membrananlæg til blødgøring af hårdt grundvand, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.10 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membrananlæg til blødgøring.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 65 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 2,9 kr./m³ svarende til 55-62 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 1,0 – 1,5 kr./m³.

		Anlægskapacitet (m³/h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i	kr.	725.000	2.120.000	2.210.000
alt				
Årlige omkostninger	kr./år	380.000	1.870.000	4.570.000
Total produktionspris	kr./m³	5,0	4,7	4,6

Tabel 5.10 Typiske omkostninger ved rensning af hårdt grundvand

5.2.10.3 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

Koncentratet vil have en forhøjet koncentration af hårdhedsioner og skal håndteres under hensyntagen hertil.

5.2.11 Nikkel

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 25 µg/l. Fødevandet forudsættes renses ned til 15 µg/l, svarende til en rensningsgrad på 40 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ er for nikkel 20 µg/l ved afgang fra vandværk (grænseværdien er under overvejelse af Miljøstyrelsen).

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 7,5, hårdhed 25 og klorid 50 mg/l.

5.2.11.1 Proces

Nikkel kan renses ved en NF eller RO membran, hvor processen er diffusionsstyret.

Forbehandling af fødevandet vil normalt være nødvendig i form af effektiv forfiltrering og blødgøring (eksempelvis ionbytning). Tilsætning af antiscalingsmidler kan ligeledes være relevant for at reducere udfældningerne i membrananlægget.

Efterbehandling kan være nødvendig, da alkaliniteten er lav og vandets korrosive tendenser derfor betydelige. Det kan derfor være nødvendigt at tilsætte f.eks. kalkprodukter for at stabilisere vandet efterfølgende. Det vil imidlertid ofte være muligt at undgå efterbehandling ved at lede en delstrøm af det nikkelholdige vand forbi membranen (bypass), eller hvis vandværket har borerer uden væsentligt indhold af nikkel ved at opblende vand fra membrananlægget med behandlet vand fra disse borerer, og hermed opnå en tilfredsstillende resulterende vandkvalitet. I eksemplet forudsættes et bypass på 60 %.

Spiralvundne og hule fibre er de mest udbredte til NF og RO membraner, da det specifikke areal (areal/volumen) er større end for de andre typer, og kapaciteten dermed er bedre.

NF og RO membranmodulerne er normalt konfigureret med membranerne i trykrør og er kompakte anlæg med en udnyttelsesgrad på 70-90 %. Udnyttelsesgraden er afhængig af driftstrykket og koncentrationen af opløste stoffer.

5.2.11.2 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membrananlæg til rensning af grundvand med nikkel, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.11 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membrananlæg til rensning af grundvand med nikkel jf. procesbeskrivelsen.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 80 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 1,3 kr./m³ svarende til 40-46 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 1,5 kr./m³.

		Anlægs kapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i	kr.	680.000	2.120.000	4.200.000
alt				
Årlige omkostninger	kr./år	245.000	1.180.000	2.850.000
Total produktionspris	kr./m ³	3,3	2,9	2,8

Tabel 5.11 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med nikkel

5.2.11.3 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

I driften af et NF og RO membranlæg er brugen af kemikalier normalt udbredt i såvel for- og efterbehandlingen af vandet samt til rensning af membranerne.

Kemikalierne, der bruges til forbehandlingen af fødevandet, er typisk antiscalingsmidler eller stoffer, som bruges i forbindelse med blødgøring (eksempelvis ionbytning). Stofferne i antiscalingsmidlerne vil blive tilbageholdt af membranerne og vil dermed ikke umiddelbart genfindes i permeatet, men til gengæld i koncentrerede mængder i koncentratet.

Efterbehandlingen, der normalt består af tilsætning af stoffer som naturligt fandtes i fødevandet, men er fjernet i forbindelse med membranfiltreringen, er forholdsvis uproblematisk, idet det typisk er kalkprodukter, der i forvejen bruges i dansk vandforsyning.

Koncentratet vil under antagelse af en udnyttelsesgrad på 80 % have en koncentration af nikkel på ca. 125 µg/l og skal håndteres under hensyntagen hertil.

5.2.12 Arsen

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 15 µg/l. Fødevandet forudsættes rensset ned til 3 µg/l, svarende til en rensningsgrad på 80 %. Vandkvalitetskravet jf. drikkevandsbekendtgørelsen /1/ er for det enkelte pesticid 5 µg/l.

Fødevandet forudsættes at have følgende karakteristika: Ph 7,5, hårdhed 25 og klorid 40 mg/l.

5.2.12.1 Proces

Arsen kan renses ved en NF eller RO membran, hvor processen er diffusionsstyret.

Forbehandling af fødevandet vil normalt være nødvendig i form af effektiv forfiltrering og blødgøring (eksempelvis ionbytning). Tilsætning af antiscalingsmidler kan ligeledes være relevant for at reducere udfældningerne i membranlægget.

Efterbehandling kan være nødvendig, da alkaliniteten er lav og vandets korrosive tendenser derfor betydelige. Det kan derfor være nødvendigt at tilsætte f.eks. kalkprodukter for at stabilisere vandet efterfølgende. Det vil imidlertid ofte være muligt at undgå efterbehandling ved at lede en delstrøm af det arsenholdige vand forbi membranen (bypass), eller hvis vandværket har borer uden væsentligt indhold af arsen ved at opblande vand fra membranlægget med behandlet vand fra disse borer, og hermed opnå en tilfredsstillende resulterende vandkvalitet. I eksemplet forudsættes et bypass på 20 %.

Spiralvundne og hule fibre er de mest udbredte til NF og RO membraner, da det specifikke areal (areal/volumen) er større end for de andre typer, og kapaciteten dermed er bedre.

NF og RO membranmodulerne er normalt konfigureret med membraner i trykrør og er kompakte anlæg med en udnyttelsesgrad på 70-90 %. Udnyttelsesgraden er afhængig af driftstrykket og koncentrationen af opløste stoffer.

5.2.12.2 Økonomi ved rensningen

Det er ikke muligt konkret at angive en pris for et membran anlæg til rensning af grundvand med nikkel, da den faktiske pris afhænger af en lang række specifikke forhold, herunder optimalt valg af anlægstype. I tabel 5.12 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membran anlæg til rensning af grundvand med nikkel jf. procesbeskrivelsen.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 80 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 2,6 kr./m³ svarende til 30-45 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 1,5 kr./m³.

		Anlægskapacitet (m ³ /h)		
		10	50	130
Anlægsomkostninger i	kr.	1.190.000	3.960.000	8.010.000
alt				
Årlige omkostninger	kr./år	480.000	2.330.000	5.660.000
Total produktionspris	kr./m ³	6,3	5,8	5,6

Tabel 5.12 Typiske omkostninger ved rensning af grundvand med arsen

5.2.12.3 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

I driften af et NF og RO membran anlæg er brugen af kemikalier normalt udbredt i såvel for- og efterbehandlingen af vandet samt til rensning af membranerne.

Kemikalierne, der bruges til forbehandlingen af fødevandet, er typisk antiscalingsmidler eller stoffer, som bruges i forbindelse med blødgøring (eksempelvis ionbytning). Stofferne i antiscalingsmidlerne vil blive tilbageholdt af membranerne og vil dermed ikke umiddelbart genfindes i permeatet, men til gengæld i koncentrerede mængder i koncentratet.

Efterbehandlingen, der normalt består af tilsætning af stoffer som naturligt fandtes i fødevandet, men er fjernet i forbindelse membranfiltreringen, er forholdsvis uproblematisk, idet det typisk er kalkprodukter, der i forvejen bruges i dansk vandforsyning.

Koncentratet vil under antagelse af en udnyttelsesgrad på 80 % have en koncentration af arsen på ca. 75 µg/l og skal håndteres under hensyntagen hertil.

5.3 Filterskyllevand

Der forudsættes en fødevandskoncentration på 200 mg/l suspenderet stof samt en jern- og mangankoncentration på hhv. 200 og 5 mg/l. Det forudsættes desuden, at permeatet ledes tilbage til begyndelsen af behandlingsprocessen på vandværkets hovedanlæg. Kravet til rensningen afhænger således af hovedanlæggets kapacitet og indretning.

5.3.1 Proces

Filterskyllevand vil kunne renses med enten MF eller UF membran, hvor det suspenderede partikulære stof tilbageholdes ved en fysisk kagefiltrering ved membranoverfladen. Filterskyllevand kan være kraftigt foulende, og processen vil være styret af sivningen igennem kagen, der opbygges ved membranoverfladen.

De bedst egnede membrantyper til kraftigt foulende vandtyper er traditionelt rørformede membraner, hule fibre eller plade- og rammemembraner, der kan konfigureres således, at fouling kan håndteres hensigtsmæssigt. Konfigurationer af membranmoduler i kasetteanlæg, trykrør og dykkede membraner er normalt robuste i forhold til fouling, idet de enten kan konfigureres med et betydeligt crossflow eller geometrisk udformes, således at foulingen mindskes. I valget af membranmodul ligger der dermed en stor grad af fleksibilitet i forhold til de pladsmæssige forhold.

Det eneste kemikalieforbrug, der indgår i processen, er kemikalier til rengøring af membranen. Drivtrykket i processen ligger typisk i intervallet 1-2 bar.

5.3.2 Økonomi ved rensningen

I tabel 5.13 er angivet typiske omkostninger ved etablering og drift af et membranlæg til genanvendelse af filterskyllevand.

Der er i eksemplet regnet med en udnyttelsesgrad på 80 %. Det bemærkes, at afledning af koncentrat i eksemplet udgør 3,3 kr./m³ svarende til 10-47 % af produktionsprisen, hvorfor den faktiske produktionspris vil være meget afhængig af, hvordan koncentratet kan bortskaffes. Elforbrug udgør ca. 0,2 kr./m³ og er derfor af mindre betydning. Det skal dog bemærkes, at ofte skal afledningen omfatte 100 % af fødevandet, og omkostningen hertil er ikke modregnet.

Beregningen er lavet for anlæg med en kapacitet på 1, 3 og 5 m³/h, hvilket vurderes at være typiske anlægsstørrelser for vandværker med en årlig vandbehandling på 75.000, 400.000 og 1 mio. m³.

Ved de mindste anlæg er mandetimeforbruget samt kapitalisering af anlægsomkostningen helt afgørende for den totale produktionspris, mens disse er af mindre betydning for større anlæg.

	Anlægskapacitet (m ³ /h)		
	1	3	5
Anlægsomkostninger i kr. alt	230.000	410.000	590.000
Årlige omkostninger kr./år	46.000	111.000	208.000
Total produktionspris kr./m ³	21,1	9,2	6,9

Tabel 5.13 Typiske omkostninger ved genanvendelse af filterskyllevand fra normal vandbehandling

5.3.3 Drifts- og miljømæssige aspekter ved rensningen

Rensningen af filterskyllevandet giver ikke nogen direkte negativ effekt på miljøet, idet kemikalieforbruget er reduceret til et minimum. Koncentratet kan på Birkerød Vandværk, der er det eneste kørende anlæg til rensning af filterskyllevand i Danmark, ledes direkte til kloak.

Udnyttelsen af filterskyllevand er i områder med begrænsede grundvandsressourcer positiv for vandbalancen og dermed miljøet.

5.4 Samlet oversigt

Tabel 5.14 viser en samlet oversigt over beregnede produktionsomkostninger ved anvendelse af membranfiltrering i forhold til de anførte problemstoffer. Det bemærkes, at produktionsprisen omfatter en kapitalisering af anlægsomkostningerne over 20 år samt driftsomkostninger. Endvidere bemærkes det, at beregningen forudsætter afledning af koncentrat til offentlig spildevandsledning, samt at omkostningerne herved kan udgøre mere end 50 % af de samlede produktionsomkostninger.

Produktionsprisen er angivet som et interval, som angiver anlæg med en behandlingskapacitet på 10 – 130 m³/h under de anførte forudsætninger. For filterskyllevand dog 1, 3 og 5 m³/h. Produktionsprisen falder ved stigende anlægskapacitet. Anlæg med en behandlingskapacitet på 10 – 130 m³/h skøn-

nes at svare til vandværker med en årlig udpumpning på 75.000 – 1,0 mio. m³.

Problemstof	Membrantechnik	Fødevands-koncentration	Krav til rensningsgrad (%)	Bypass (%)	Udnyttelse sgrad (%)	Produktionspris (kr./m ³)
Brunt vand	UF/NF	100 mg C/l	97	0	80	5,8 – 7,1
Let forhøjet NVOC	UF/NF	10 mg C/l	90	0	90	4,1 – 5,4
Klorerede opløsningsmidler	NF/RO	10 µg/l	95	0	80	6,4 – 7,9
Pesticider	NF/RO	1 µg/l	95	0	80	6,4 – 7,9
MTBE	NF/RO	10 µg/l	80	0	80	6,4 – 7,9
Nitrat	NF/RO	100 mg/l	60	40	80	4,3 – 4,8
Klorid	RO	1.000 mg/l	80	20	75	6,6 – 7,3
Fluorid	RO	5 mg/l	75	25	75	6,2 – 6,9
Ammonium	RO	2,5 mg/l	99	0	75	8,3 – 9,1
Hårdhed	NF	40 °dH	50	50	65	4,5 – 5,0
Nikkel	NF/RO	25 µg/l	40	60	80	2,8 – 3,3
Arsen	NF/RO	15 µg/l	80	20	80	5,6 – 6,3
Filterskyllevand	MF/UF	-	-	0	80	6,9 – 21,1

Tabel 5.14 Oversigt over rensning med membranfiltrering

5.5 Litteratur

- /1/ Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, BEK nr. 871 af 21/09/2001.
- /2/ Miljøstyrelsen, 1998. Kvalitetskriterier for grundvand.
- /3/ GEUS, 1995. Grundvandsovervågning. Miljøministeriet.
- /4/ Miljøstyrelsen, 1996. Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand, nr. 20.
- /5/ Pedersen, J. B., 1988. Grundvandskemi. Ingeniørhøjskolen, Horsens Teknikum, 1. udgave.
- /6/ Winther, L., Linde, J. J. og Winther H., 2003. Vandforsyningsteknik. Polyteknisk Forlag, 3. udgave, 1. oplag.
- /7/ Krog, M., 1994. Brunt grundvand, hvor kommer det fra? Geologisk Nyt, 4, 26-27.
- /8/ Ramsay, L., 2001. Groundwater Chemistry. Ingeniørhøjskolen, Horsens Teknikum, 2. udgave.
- /9/ Miljøstyrelsen, 1997. Boringskontrol på vandværker. Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 2.
- /10/ GEUS, 2002. Grundvandsovervågning. Miljøministeriet.
- /11/ Amternes Videncenter for Jordforurening, 2001. Analyser for pesticider i punktkilder, nr. 1.

- /12/ Miljøstyrelsen, 1999. Fjernelse af metaller fra grundvand ved traditionel vandbehandling på danske vandværker. Arbejdsrapport nr. 17.
- /13/ United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water.
- /14/ Hoekstra, E.J.; Ed. W.B. de Leer, 1993. Contaminated soil, 93. Kluwer Academic Press, The Netherlands, pp. 215-224.
- /15/ Schultz, B. og P. Rank, 1990. Kilder og forekomst med udgangspunkt i undersøgelse af grundvandskvaliteten i Københavns Amt. 1-16. I: Klore-rede opløsningsmidler, forurening og forekomst. ATV-komiteen vedr. grundvandsforurening, SAS Scandinavia Hotel, 4. oktober.
- /16/ Strøbæk, N., 1989. Skrydstrup specialdepot – erfaringer fra undersøgelser og afværgeforanstaltninger. Udredningsrapport U7, Lossepladsprojekt, Miljøstyrelsen.
- /17/ Grøn, C., 1991. Bruntvandsproblemer i Danmark. Vandforsyningsteknik 40, p. 71-86. Danske Vandværkers Forening.
- /18/ Stevenson, F.J., 1985. Geochemistry of Soil Humic Substances. I: G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P.M. MacCarthy, Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Wiley, New York.
- /19/ Grøn, C., B. Dinesen, og A. Villumsen, 1989. Brunt vand: endnu en trussel imod Danmarks fremtidige vandforsyning? Vandteknik 57, p. 207-212.
- /20/ Kaastrup, E., and T.M. Halmo, 1989. Removal of Aquatic Humus by Ozonation and Activated-Carbo Adsorption. I: I.H. Suffet and P. MacCarthy. Aquatic Humic Substances. American Chemical Society.
- /21/ Stamer, C., 2000. Kan vi rense os ud af problemet? Pesticider i grundvand og drikkevand – hvor længe endnu? ATV.
- /22/ Amternes Videntcenter for Jordforurening (AVJ-rapport), 2001. Analyser for pesticider i punktkilder. Teknik og Administration, nr. 1.
- /23/ Miljøstyrelsen, 2002. Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM-forurening. Hovedrapport. Miljøprojekt nr. 732.
- /24/ Miljøstyrelsen, 2000. Nationalt program for overvågning af vandmiljøet 1998-2003 "NOVA 2003". Datablade for stoffer der indgår i NOVA 2003. Februar 2000.
- /25/ Helweg, A. et al., 2000. Kemiske stoffer i miljøet. Gads Forlag, p.69-71, 2000.
- /26/ Miljøstyrelsen, 2000. Listen over uønskede stoffer – en signalliste over kemikalier hvor brugen på længere sigt bør reduceres eller stoppes. Orientering fra Miljøstyrelsen, nr. 9, 2000.
- /27/ Miljøstyrelsen, 2000. Effekt-listen. Orientering fra Miljøstyrelsen, nr. 6, 2000.
- /28/ Miljøstyrelsen, 2002. Listen over farlige stoffer. Bekendtgørelse nr. 439 af 3. juni 2002.

- /29/ Miljøstyrelsen, 2002. Erfaringsopsamling – amternes undersøgelser af pesticidpunktkilder. Teknik og Administration, nr. 2, 2002.
- /30/ Miljøstyrelsen, 1998. Handlungsplan for MTBE. Miljø- og Energi Ministeriet, juni, 1998.
- /31/ Squillace, P.J et. Al., 1990. Preliminary assessment of the occurrence and the possible sources of MTBE in groundwater in the United States 1993-1994. Environmental Science and Technology. 30: 1721-1730.
- /32/ Miljøstyrelsen, 2002. Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord. Oktober, 2002. Under revision.
- /33/ Nielsen, L.K. et al, 2002. MTBE-fjernelse i et dansk vandværk. Vandforsyningsteknik 51, p. 105-110. DANVA.
- /34/ Karlby, H. og Sørensen, I., 1998. Vandforsyning. 1. udgave, 1. oplag, Werks Offset A/S, Højbjerg.
- /35/ Christensen, T. og Passow, J. Nikkelrensning. Vandteknik, nr. 2, 1995.
- /36/ Roskilde Amt. Nikkelproblemer i Roskilde Amt. Februar 2002.
- /37/ Hahne, J. and Overath, H., 1996. Investigations on the removal of nickel, cadmium, cobalt and lead in semi-technical and technical scale during pellet softening. IWSA international workshop. Natural origin inorganic micropollutants: Arsenic and other constituents. Vienna, May 6-8, 1996, conf. proc., 89-98.
- /38/ Jensen, T.F., Larsen, F., Kjøller, C. og Larsen, J.W., 2002. Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/pumpning. Foreløbig udgave.
- /39/ Kosciński, R. og Brandt, G., 1996. Monitoring/kildeopsporing af forekomster af nikkel i grundvand i Roskilde Amt. ATV-møde 4. juni, 1996 – Overvågning og kontrol af drikkevand og grundvand.
- /40/ Larsen, F. og Postma, D. 1997. Pyritoxidation og dannelse af sulfat og nikkel i Beder magasinet. ATV-møde 23. april, 1997 – Grundvandsforskning i Danmark 1992-1996.
- /41/ Lauersen, G., 2002. Fluorid i drikkevandet. ATV-møde 24. oktober, 2002 – Kalkmagasiner som drikkevandsressource – problemer og løsningsforslag.
- /42/ Thorling, L., 1998. Kemi i grundvandsmagasiner – mht. anvendelsen af grundvand til drikkevand. Geologisk Nyt, nr. 2, 1998.
- /43/ Aktor, H., 1994. Fluorid i dansk grundvand. Vandteknik, nr. 62, pp. 437-441.
- /44/ Hem, J.D., 1992. Study and interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. USGS Water-Supply Paper 2254.

/45/ Miljøstyrelsen 2002. Reduktion af miljøbelastningen fra tøjvask. Effekten af blødgøring af brugsvand før vask. Arbejdsrapport nr. 37, 2002.dansk grundvand. Vandteknik, nr. 62, pp. 437-441.

6 Sammenligning mellem membranfiltrering og alternative renseteknologier

For de enkelte vandtyper og stofgrupper omtalt i afsnit 4 og 5 gives i dette afsnit en kort sammenligning af membranfiltrering og alternative renseteknologier. Formålet hermed er at vurdere, om membranfiltrering ved sammenligning med alternative teknologier har et anvendelsespotentiale i dansk vandforsyning.

Sammenligningen med alternative teknologier er baseret på en gennemgang af litteraturen samt erfaringstal.

Tabel 6.1 viser en oversigt over, hvilke alternative rensemetoder, der er belyst og sammenlignet med membranfiltrering.

Vandtype	Stof	Alternativ renseteknologi
Grundvand	Brunt vand	Kemisk fældning
	Svagt forhøjet NVOC	Kemisk fældning
	Klorerede opløsningsmidler	Afblæsning Adsorption på aktiv kul
	Pesticider (uladete og ladede)	Adsorption på aktiv kul
	MTBE	Stripning og nedbrydning på vandværksfiltre
	Nitrat	Ionbytning Biologisk denitrifikation
	Fluorid	Ionbytning (demineralisering)
	Klorid	Ionbytning (demineralisering)
	Ammonium	Biologisk filter
	Hårdhed	Ionbytning (blødgøring)
	Nikkel	Kemisk adsorption
	Arsen	Normal vandbehandling
Filterskyllevand		Bundfældning, filtrering på sandfilter og UV-desinficering

Tabel 6.1 Oversigt over alternative renseteknologier

6.1 Grundvand

6.1.1 Brunt vand

Fjernelse af organisk stof (brunt vand) er traditionelt udført ved anvendelse af kemisk fældning (koagulering, flokkulering og separering) efterfulgt af normal vandbehandling. Der er et mindre antal anlæg i Danmark (Fanø, Læsø, Skagen m.fl.). Erfaringerne herfra viser, at processen kan være svær at styre, og det kan være vanskeligt at opnå den ønskede reduktion i total organisk kulstof /1/.

Fra overfladevandsanlæg er der stor erfaring med anvendelse af kemisk fældning. Erfaringerne fra overfladevand kan imidlertid ikke fuldt ud overføres til grundvand. Specielt flokkuleringen er mere problematisk ved grundvand.

Der er i Danmark kun beskeden erfaring med alternative metoder som kemisk oxidation kombineret med biologisk aktiv filtrering. Efterfølgende vurderinger er derfor baseret på kemisk fældning.

6.1.1.1 *Drifts- og miljømæssige aspekter*

Anlæg til kemisk fældning vil typisk være fuldautomatiske.

Fældningskemikalier leveres normalt som tørre produkter. Der skal derfor være blandedefaciliteter på vandværket. Opbevaring og håndtering af kemikalier ved fremstilling af nye opløsninger skal ske under hensyntagen til lovgivningen om arbejdsmiljø.

Slam fra separeringen ledes eksempelvis til et slambed for afvanding. Herefter må det påregnes, at slam skal transporteres til kontrolleret deponering eller forbrænding.

6.1.1.2 *Økonomiske aspekter*

Anlæg til kemisk fældning vil normalt være dyre at etablere. Specielt flokkuleringsanlæggene er bygningsmæssigt og mekanisk relativt kostbare. Omkostningerne afhænger meget af råvandets indhold af organisk stof.

Driftsmæssig er omkostninger primært afhængige af automatiseringsomfanget, forbruget af kemikalier samt eventuelle omkostninger ved afledning af skyllevand og slutdisponering af slam.

De totale produktionsomkostninger (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) ved anvendelse af kemisk fældning til behandling af brunt vand vurderes at udgøre 1,5 – 4,0 kr. pr. m³ afhængig af anlægskapaciteten /2/. Hertil kommer omkostninger ved normal vandbehandling samt øvrige omkostninger ved drift af vandforsyningen.

6.1.1.3 *Konklusion*

Membranfiltrering i form af nano- eller ultrafiltreringsanlæg vurderes at kunne være et relevant alternativ til kemisk fældning.

- Membranfiltreringen sikrer generelt en stabil og ensartet vandkvalitet, hvilket kan være et problem ved kemisk fældning.
- Hvis eneste mulighed for håndtering af koncentratet fra membranlægget er afledning til spildevandssystemet, vil kemisk fældning ofte være billigere end membranfiltrering.
- De faktiske forhold, herunder råvandets indhold af organisk stof, pladsforholdene mv., vil være afgørende for valg af metode. Det bemærkes specielt, at anlæg baseret på membranfiltrering er mindre pladskrævende end anlæg baseret på kemisk fældning.
- Begge metoder er udvidet vandbehandling, der kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven og uddannelse af driftspersonalet i håndtering af procesanlæg og kemikalier.
- Driftsmæssig er begge metoder mere komplicerede end normal dansk vandbehandling. Efter passende uddannelse af driftspersonalet vurderes dette ikke at være specielt problematisk. Begge behandlingsformer medfører håndtering af kemikalier. Kemikalieforbruget i forbindelse

med membrananlæg vil ofte kun omfatte kemikalier til rensning af membranen.

- Membranfiltrering vil som følge af et højere energiforbrug samt eventuel afledning af koncentrat ofte udgøre en større miljøbelastning end anlæg baseret på kemisk fældning, men dette vil afhænge af de konkrete forhold, herunder valg af membrantype.
- Membranfiltrering medfører som følge af udnyttelsesgraden behov for en større grundvandsindvinding, hvilket i områder med brunt vand kan være med til at forringe grundvandskvaliteten yderligere.

Der kan være relevant at belyse alternative metoder kendt fra overfladevandsanlæg, herunder kemisk oxidation kombineret med biologisk aktiv filtrering og desinficering.

6.1.2 Let forhøjet NVOC

Fjernelse af organisk stof fra grundvand med indhold <10 mg C/l vil normalt kunne ske ved tilsætning af fældningskemikalie direkte i rørledningen til filtret, eksempelvis via statisk mixer og en efterfølgende filtrering i sandfilter (kontaktfiltrering). Stoffer som jern og mangan fjernes ligeledes ved processen, som bortset fra doseringen af fældningskemikalie i princippet svarer til normal vandbehandling. Vandrensningen kan forbedres ved at tilsætte et kraftigt iltningsemiddel (kaliumpermanganat). Anlæg af denne type er kendt fra enkelte danske vandforsyningsanlæg, som har let forhøjet indhold af NVOC.

6.1.2.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Anlæggene vil typisk være fuldautomatiske.

Fældningskemikalier leveres normalt som tørre produkter. Der skal derfor være blandedefaciliteter på vandværket. Opbevaring og håndtering af kemikalier ved fremstilling af nye opløsninger skal ske under hensyntagen til lovgivningen om arbejdsmiljø.

Slam fra filtreringen ledes eksempelvis til bundfældningsbassin og efterfølgende eventuelt til et slambed for afvanding. Herefter må det påregnes, at slam skal transporteres til kontrolleret deponering eller forbrænding.

6.1.2.2 Økonomiske aspekter

Anlæg baseret på en simpel kemisk fældning vil normalt være billige at etablere. I forhold til normal vandbehandling, skal der etableres anlæg for håndtering og dosering af fældningskemikalier. Filteranlægget opbygges normalt med en lavere filterhastighed end ved normal vandbehandling, hvorfor metoden medfører et forøget filterareal.

Driftsomkostningerne er primært afhængige af automatiseringsomfanget og forbruget af kemikalier, samt eventuelle omkostninger ved afledning af skyllevand og slutdisponering af slam.

Ekstra omkostninger i forhold til normal vandbehandling er primært forbundet med etablering af anlæg til dosering af fældningskemikalie samt større filtre. Driftsmæssig er de væsentligste omkostninger forbundet med forbrug af kemikalier samt håndteringen heraf. Produktionsomkostninger (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) i forhold til normal vandbehandling vurderes at udgøre ca. 0,3 – 0,5 kr. pr. m^3 afhængig af anlægskapaciteten. Sammenlignet med omkostninger ved membranfiltrering er omkostningerne lave.

6.1.2.3 Konklusion

Ved grundvand med let forhøjet indhold af NVOC vurderes membranfiltrering ikke umiddelbart at være et økonomisk interessant alternativ til dosering af fældningskemikalie og efterfølgende kontaktfiltrering. Membranfiltrering sikrer dog en mere ensartet vandkvalitet og kan drives uden brug af kemikalier, ud over hvad der bruges til rensning af membranen, hvilket ud fra en samlet betragtning kan gøre membranfiltrering interessant.

- Anlægs- og driftsmæssigt er membranlæg væsentligt dyrere, men produktionsprisen afhænger meget af, om koncentratet afledes til spildevandssystem.
- Driftsmæssig er begge metoder mere komplicerede end normal dansk vandbehandling. Efter passende uddannelse af driftspersonalet vurderes dette ikke at være specielt problematisk. Begge behandlingsformer medfører håndtering af kemikalier.
- Membranfiltrering udgør som følge af det lidt højere energiforbrug samt eventuel afledning af koncentrat en større miljølastning end anlæg baseret på simpel kemisk fældning og filtrering.
- Membranfiltrering medfører som følge af udnyttelsesgraden behov for en større grundvandsindvinding, hvilket i områder med brunt vand kan være med til at forringe grundvandskvaliteten yderligere.

6.1.3 Klorerede opløsningsmidler

Fjernelse af klorerede opløsningsmidler foretages normalt ved afblæsning/stripning i pakket kolonne eller ved adsorption på aktivt kul. Afblæsning er især aktuel ved forurening med klorerede alkaner, som adsorberes betydeligt ringere på aktivt kul end klorerede etylenere.

6.1.3.1 Afblæsning

Ved stripning i pakket kolonne ledes vandet i modstrøm med luft. Herved overføres forureningskomponenten til luften. Anlæggets udformning, dimensioner og luft-vand forholdet fastlægges på baggrund af en beskrivelse af forureningskomponenten samt koncentrationen heraf. Ved klorerede opløsningsmidler, hvor der ofte findes en række nedbrydningsprodukter, kan dette være vanskeligt, men ofte vil det være den mest flygtige komponent, som er dimensionsgivende.

Afblæsning efterfølges af normal vandbehandling i form af filtrering for jern og mangan.

Der er en del danske erfaringer med afblæsning af klorerede opløsningsmidler i forbindelse med afværgeanlæg.

6.1.3.1.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Anlæggene vil normalt være fuldautomatiske.

Anvendelse af afblæsning på dansk grundvand har ofte den ulempe, at vandet bliver kalkfældende. Dette kan give problemer med tilstopning af afblæsningsudstyret og den efterfølgende vandbehandling for jern og mangan. Jern udfældes ligeledes i kolonnen. Der vil derfor ofte være behov for med mellemrum at foretage rensning af anlægget.

Forureningen overføres til luften. Dette vil formentlig ikke være et problem i vandforsyningssammenhænge, da der er tale om lave koncentrationer. Gældende regler vedrørende afledning skal naturligvis overholdes. Hvis det er nødvendigt, kan afblæsningsluften renses på aktivt kul.

6.1.3.1.2 Økonomiske aspekter

Anlæg til afblæsning vil normalt være relativt billige at etablere. I forhold til normal vandbehandling skal der etableres et kolonneanlæg i stedet for den traditionelle beluftning. Kolonnerne kan ofte placeres delvist i det fri. Antallet og højden af kolonnerne og hermed etableringsomkostningerne er afhængige af forureningstype og -koncentration.

De væsentligste driftsomkostninger er forbundet med vedligeholdelse af anlægget samt elforbrug til blæserne. Elforbruget afhænger af luft-vand forholdet. Behovet for vedligeholdelse afhænger af, i hvilket omfang anlægget klopker til, og hermed skal renses for belægninger.

De ekstra produktionsomkostninger (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) i forhold til normal vandbehandling vurderes at udgøre ca. 0,5 – 2,0 kr. pr. m³ afhængig af anlægskapaciteten samt behovet for rensning af kolonnerne. Sammenlignet med omkostninger ved membranfiltrering vil anlægget driftsmæssigt normalt være væsentlig billigere. Behovet for rensning af kolonnerne kan dog være så kraftig, at stripning ikke er velegnet.

6.1.3.1.3 Konklusion

- Ved grundvand med indhold af flygtige klorerede opløsningsmidler, som uden væsentlige problemer med tilklokning, kan afblæses ved stripning i pakkede kolonner, kan metoden være et relevant alternativ til rensning på aktivt kul, men membranfiltrering vurderes under normale omstændigheder ikke at være et relevant alternativ til afblæsning.
- Afblæsning er som membranfiltrering udvidet vandbehandling, der kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven og uddannelse af driftspersonalet i håndtering og drift af anlægget.
- Driftsmæssig er membran anlæg i de fleste tilfælde væsentlig dyrere, og vandspildet er stort.
- Driftsmæssig er afblæsning mere kompliceret end normal dansk vandbehandling. Efter passende uddannelse af driftspersonalet vurderes dette ikke at være specielt problematisk.
- Membranfiltrering vil normalt være forbundet med højere energiforbrug end stripning, som dog også er energikrævende. Membranfiltrering medfører endvidere håndtering af koncentrat (typisk afledning til spildevandssystem). Ved begge anlægstyper sker afledning af forureningskomponenten til miljøet.

6.1.3.2 Aktivt kul

Ved rensning på aktivt kul fjernes forureningskomponenten ved adsorption på aktivt kul. Der er stor forskel på muligheden for effektiv rensning for klorerede opløsningsmidler, da de enkelte stoffer har meget varierende adsorptionsgrad på aktivt kul. Typiske forureningskomponenter som tetraklorethylen og triklorethylen renses let på aktivt kul, mens eksempelvis triklorethan har lav adsorptionsgrad på aktivt kul.

Et filteranlæg med aktivt kul opbygges i princippet som traditionelle sandfiltre (åbne eller lukkede) tilpasset driften med aktivt kul. Vandet renses først for jern og mangan ved normal vandbehandling. Organisk stof i vandet kan give anledning til mikrobiel vækst på kullene og hermed risiko for kim i vandet. Der stilles derfor normalt krav om efterfølgende sikkerhedsmæssig desinficering af vandet, eksempelvis ved UV-behandling. For at sikre en god udnyttelse af kullene opbygges anlæggene ofte som serieforbundne filtre, hvor rækkefølgen kan ændres i forbindelse med udskiftning af kul i det ene filter.

Frederiksberg Vandforsyning renser drikkevand for indhold af klorerede opløsningsmidler ved brug af aktivt kul. Der er en del danske erfaringer med rensning for klorerede opløsningsmidler på aktivt kul i forbindelse med afværgeanlæg.

6.1.3.2.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Anlæg med aktivt kul vil normalt være fuldautomatiske.

Driften af et aktivt kul anlæg svarer i princippet til traditionelle sandfiltre. Med mellemrum vil der være behov for udskiftning af kul. Brugte kul sendes til afbrænding eller regenerering. Der vil være behov for monitorering i filtret for kontrol af gennemslag af forureningskomponenten. Fra nogle kultyper kan udvaskes sporstoffer, f.eks. arsen og nikkel /4/.

6.1.3.2.2 Økonomiske aspekter

Anlæg til filtrering på aktivt kul etableres i princippet som traditionelle vandværksfiltre. I forhold til vandværkets normale vandbehandling vil filtrene ofte skulle have længere kontaktid, hvilket svarer til dybere filterlag. En ikke uvæsentlig omkostning ved etablering er prisen på aktivt kul. Der kan således være tale om ret betydelige etableringsomkostninger. På eksisterende vandværker med overskydende filterkapacitet, vil det ofte være muligt at udnytte eksisterende filterkummer ved ombygning til rensning med aktivt kul.

De væsentligste driftsomkostninger er forbundet med udskiftning af aktivt kul.

De ekstra produktionsomkostninger (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) i forhold til normal vandbehandling udgør typisk 0,5 – 1,5 kr. pr. m³. Omkostningerne er afhængige af anlægskapaciteten, den hydrauliske opholdstid og kullenes levetid. Sammenlignet med omkostninger ved membranfiltrering er anvendelse af aktivt kul økonomisk meget fordelagtig.

6.1.3.2.3 Konklusion

- Ved grundvand med indhold af klorerede opløsningsmidler, som kan adsorberes effektivt på aktivt kul, er metoden et relevant alternativ til afblæsning, mens membranfiltrering ikke vurderes at være et relevant alternativ til adsorption på aktivt kul.
- Økonomisk er membrananlæg væsentlig dyrere i drift, og vandspildet er stort. Membranfiltrering ændrer på vandets kemi, da salte mv. fjernes fra vandet.
- Driftsmæssigt er anvendelse af aktivt kul ikke væsentlig mere kompliceret end normal dansk vandbehandling. Anvendelse af aktivt kul er udvidet vandbehandling, som kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven og uddannelse af driftspersonalet i håndtering af anlægget. Efter passende uddannelse af driftspersonalet vurderes dette ikke at være specielt problematisk.

- Membranfiltrering udgør som følge af det relativt høje energiforbrug, håndtering af koncentrat og det store vandspild en større miljølastning end anlæg baseret på aktivt kul.

6.1.4 Pesticider

Fjernelse af pesticider foretages normalt ved adsorption på aktivt kul. Ved rensning på aktivt kul fjernes forureningskomponenten ved adsorption. Renseeffektiviteten varierer afhængig af adsorptionspotentialet for de enkelte stoffer.

Der er enkelte vandforsyninger i Danmark, som rens vandet for indhold af pesticider ved brug af aktivt kul (Hvidovre, Vindeby, Landet m.fl.). Aktiv kulfiltrering har vist sig at være effektiv overfor BAM og andre hyppigt forekommende pesticider i grundvandet. Der er ikke konstateret bivirkninger for vandkvaliteten.

Et filteranlæg med aktivt kul opbygges i princippet som traditionelle sandfiltre (åbne eller lukkede) tilpasset driften med aktivt kul. Vandet renses først for jern og mangan ved normal vandbehandling. Organisk stof i vandet kan give anledning til mikrobiel vækst på kullene og hermed risiko for kim i vandet. Der stilles derfor normalt krav om efterfølgende sikkerhedsmæssig desinficering af vandet, eksempelvis ved UV-behandling. For at sikre en god udnyttelse af kullene opbygges anlæggene ofte med serieforbundne filtre, hvor rækkefølgen kan ændres i forbindelse med udskiftning af kul i det ene filter.

6.1.4.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Driften af et aktivt kul anlæg svarer i princippet til traditionelle sandfiltre. Med mellemrum vil der være behov for udskiftning af kul. Kul sendes normalt til afbrænding eller regenerering. Der vil være behov for monitoring i filtret for kontrol af gennemslag af forureningskomponenten.

Fra nogle kultyper kan udvaskes sporstoffer, f.eks. arsen og nikkel /4/.

6.1.4.2 Økonomiske aspekter

Anlæg til filtrering på aktivt kul etableres i princippet som traditionelle vandværksfiltre. I forhold til vandværkets normale vandbehandling vil filtrene ofte skulle have længere kontakttid, hvilket svarer til dybere filterlag. En ikke uvæsentlig omkostning ved etablering er prisen på aktivt kul. Der kan således være tale om ret betydelige etableringsomkostninger. På eksisterende vandværker med overskydende filterkapacitet, vil det ofte være muligt at udnytte eksisterende filterkummer ved ombygning til rensning med aktivt kul.

De væsentligste driftsomkostninger er forbundet med udskiftning af aktivt kul.

De ekstra produktionsomkostninger (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) i forhold til normal vandbehandling vurderes typisk at udgøre ca. 0,5 – 1,5 kr. pr. m³. Omkostningerne er afhængige af anlægskapaciteten, den hydrauliske opholdstid og kullenes levetid. Sammenlignet med omkostninger ved membranfiltrering er anvendelse af aktivt kul økonomisk meget fordelagtig.

6.1.4.3 Konklusion

- Ved grundvand med indhold af pesticider, som kan adsorberes effektivt på aktivt kul, er metoden klart at foretrække frem for membranfiltrering.

- Membranfiltrering ændrer på vandets kemi, da salte mv. fjernes fra vandet. Driftsmæssigt er membran anlæg væsentlig dyrere, og vandspildet er stort.
- Driften af et anlæg med aktivt kul er ikke væsentlig mere kompliceret end normal dansk vandbehandling. Efter passende uddannelse af driftspersonalet vurderes dette ikke at være specielt problematisk. Anvendelse af aktivt kul er udvidet vandbehandling, som kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven og uddannelse af driftspersonalet i håndtering af anlægget.
- Membranfiltrering udgør som følge af det relativt høje energiforbrug, håndtering af koncentrat samt det store vandspild en større miljølastning end anlæg baseret på aktivt kul.

6.1.5 MTBE

Erfaringer fra Svendborg Vandforsyning har vist, at MTBE i bestemte vandtyper og under bestemte forhold kan nedbrydes i vandværkets sandfiltre. Der sker desuden en delvis afstripping af MTBE i forbindelse med vandværkets normale beluftning. I Svendborg har det været muligt at reducere MTBE-indholdet fra op til 65 µg/l til under grænseværdien på 5 µg/l. Reduktionen sker primært ved nedbrydning på filtrene og sekundært ved stripping i forbindelse med beluftningen af vandet.

Det vurderes, at MTBE ved mange vandværker vil kunne fjernes ved en kombination af stripping og nedbrydning på vandværksfiltre. Det må forventes, at der kan blive behov for ændring af driftsforholdene på værkerne og i nogle tilfælde mindre anlægstilpasninger.

Alternativer til nedbrydning ved den traditionelle vandbehandling kan være egentlig stripping eller adsorption på aktivt kul. Metoderne er efterfølgende kort omtalt, men erfaringsgrundlaget er så beskedent, at der ikke er foretaget en egentlig sammenligning med membranfiltrering.

- MTBE vil i betydeligt omfang kunne afblæses ved en stripping i pakket kolonne med stort luft-vandforhold. Anvendelse af afblæsning på dansk grundvand har imidlertid ofte den ulempe, at vandet bliver kalkfældende. Dette kan give problemer med tilstopning af afblæsningsudstyret. Ved stripping overføres forureningen til luften. Dette er normalt og vil ikke være et problem i vandforsyningssammenhænge, da der er tale om lave koncentrationer. Gældende regler vedrørende afledning skal naturligvis overholdes.
- Aktivt kul anses på grund af MTBE's fysisk-kemiske (høj opløselighed) egenskaber normalt som uegnet til rensning af MTBE. Batchforsøg med kultypen Filtersorb® 400 har imidlertid vist, at MTBE kan fjernes effektivt /8/. Produktionsomkostningerne vil være meget afhængige af de konkrete forhold, anlægskapaciteten (flow gennem anlægget) og ikke mindst koncentrationen af MTBE.

6.1.5.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Anlægget vil som en del af den traditionelle vandbehandling normalt være fuldautomatisk.

Nedbrydning af MTBE ved udnyttelse af vandværkernes eksisterende filteranlæg kan medføre behov for ændring af anlæggets drift, så der sikres ensartet og lang opholdstid i filtrene.

Egentlig afblæsning af MTBE vil kunne medføre problemer med kalkfældning og heraf følgende tilklokning af anlægget. Afblæsning er endvidere energikrævende. Udnyttelse af mulighederne for nedbrydning af MTBE på filtrene er derfor at foretrække, hvis det er muligt med den aktuelle vandtype.

6.1.5.2 Økonomiske aspekter

Nedbrydning af MTBE ved udnyttelse af normal vandbehandling medfører ikke umiddelbart ekstra etableringsomkostninger. Ved eksisterende anlæg kan der være omkostninger forbundet med tilpasning af anlægget til en justeret driftsstrategi.

Hvis MTBE fjernes ved nedbrydning på eksisterende filtre samt afstripping på eksisterende beluftningsanlæg, er der ikke væsentlige ekstra driftsomkostninger forbundet med rensningen.

6.1.5.3 Konklusion

- Ved grundvand med indhold af MTBE, som kan fjernes ved stripping og nedbrydning på traditionelle vandbehandlingsanlæg bestående af beluftning og filtrering, er dette at foretrække frem for membranfiltrering.
- Membranfiltrering ændrer på vandets kemi, da salte mv. fjernes fra vandet. Membrananlæg er væsentligt dyrere i anlæg og drift, og vandspildet er stort.
- Membranfiltrering udgør som følge af det relativt høje energiforbrug samt håndtering af koncentrat en miljøbelastning sammenlignet med anlæg baseret på stripping og nedbrydning på traditionelle vandværksfiltre.

6.1.6 Nitrat

Som alternativ til membranfiltrering kan nitrat fjernes ved ionbytning eller biologisk denitrifikation. Der er i dansk vandforsyning ikke erfaring med rensning for nitrat.

6.1.6.1 Biologisk denitrifikation

Ved biologisk denitrifikation omdannes nitrat til frit gasformigt kvælstof. Metoden har således den fordel, at nitrat ikke opkoncentreres og afledes til miljøet. Denitrifikationen finder sted i filtre med bakteriefilm siddende på sandpartikler. Processen kræver tilsætning af en kulstofkilde som eksempelvis etanol. Bakterier nedbryder kulstofkilden under anvendelse af nitrat som iltningsmiddel.

For at sikre iltfattige forhold i denitrifikationsfiltrene, skal disse placeres før den øvrige vandbehandling på vandværket (beluftning og filtrering).

Da metoden bygger på biologisk aktivitet, vil vandet skulle desinficeres ved kloring eller UV-behandling for at sikre overholdelse af den hygiejniske kvalitet.

6.1.6.1.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Anlæg baseret på biologisk denitrifikation vil normalt være fuldautomatiske.

Der kan i forbindelse med driftsforstyrrelser være risiko for nitrit- og ethanolforurening af drikkevandet. Der er derfor behov for, at processen overvåges omhyggeligt.

Der mangler dokumentation for, at problemer i forbindelse med processens stabilitet og vandkvaliteten kan håndteres i praksis ved behandling af dansk grundvand.

6.1.6.1.2 Økonomiske aspekter

Anlæg baseret på biologisk denitrifikation er specielt ved mindre anlæg omkostningskrævende at etablere og drive. I /1/ er anlægsmkostningerne vurderet til 2,5 gange omkostningerne ved normal vandbehandling og driftsomkostningerne til 3 gange omkostningerne ved normal vandbehandling. Da der ikke foreligger danske erfaringer, er omkostningerne svære at vurdere.

De totale produktionsomkostninger (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) ved anvendelse af biologisk denitrifikation vurderes typisk at udgøre 1 - 4 kr. pr. m³ afhængig af anlægskapaciteten. Hertil kommer omkostninger til normal vandbehandling samt øvrige omkostninger ved drift af vandforsyningen.

6.1.6.1.3 Konklusion

- Rensning af nitrat ved anvendelse af biologisk denitrifikation kan ved store anlæg være økonomisk fordelagtig sammenlignet med membranfiltrering.
- Ved biologisk denitrifikation ændres ikke på vandets øvrige kemi, som ved membranfiltrering, hvor andre stoffer i større eller mindre omfang fjernes fra vandet. Der er dog risiko for nitrit- og ethanolforurening af drikkevandet.
- Ved større anlæg er membran anlæg driftsmæssigt væsentligt dyrere, og vandspildet er stort. Ved membranfiltrering er omkostningerne meget afhængige af, om koncentratet skal afledes til spildevandssystemet.
- Driftsmæssig kræver biologisk denitrifikation en nøje overvågning af processen, for at undgå utilsigtet forurening af drikkevandet. Metoden vurderes kun at have anvendelse ved anlæg med professionelt driftspersonale. Begge metoder er udvidet vandbehandling, som kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven.
- Membranfiltrering udgør som følge af det relativt høje energiforbrug samt håndtering af koncentrat en større miljølastning end anlæg baseret på biologisk denitrifikation, hvor der ikke sker nogen opkoncentrering og afledning til miljøet.

6.1.6.2 Ionbytning

Grundvand med indhold af nitrat kan renses ved ionbytning. Ved koncentrationer af nitrat på op til 100 mg/l kan der anvendes søjleopbyggede anionbyttere, der regenereres med kogesalt (NaCl). Efter en eventuel forbehandling afhængig af vandtypen passerer vandet en kolonne, der indeholder ionbyttermasse. Til ionbyttermassen er vedhæftet klorid, som under vandets passage byttes med nitrat. Sulfat- og bikarbonationer byttes også.

Anlægget regenereres ved at sende en saltopløsning igennem kolonnerne. Af hensyn til muligheden for regenerering vil et anlæg altid bestå af mindst 2 kolonner. Under regenereringen dannes spildevand (eluat), som indeholder høje koncentrationer af klorid og nitrat. Eluatmængden udgør typisk 3-4 % af den behandlede vandmængde. Eluat skal bortskaffes som spildevand.

Efter ionbytning skal vandet sikkerhedsmæssigt desinficeres med klor eller ved UV-behandling. Det kan endvidere være nødvendigt med en efterjustering af pH og carbonatsystem i det ionbyttede vand, da en stor del af grundvandets indhold af hydrogencarbonat fjernes ved processen.

Ionbytning er ikke normalt anvendt i dansk vandforsyning, men en række forbrugere (sygehuse, vaskerier, farverier, medicinalvirksomheder, varmeværker, kemiske industrier m.fl.) anvender i betydeligt omfang ionbytning til behandling af procesvand.

6.1.6.2.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Ionbytningsanlæg vil normalt være fuldautomatiske.

Vandkvaliteten fra anlægget vil kunne være svingende. Eksempelvis optages hydrogencarbonat i stor mængde umiddelbart efter regenerering med heraf følgende større kloridindhold i produktvandet. På grund af den svingende vandkvalitet og risiko for forurening med mikrostofer fra ionbyttermassen kræver processen omhyggelig overvågning.

Eluatet indeholder store mængder nitrat og klorid. Dette kan ved afledning give anledning til økonomiske og miljømæssige problemer.

6.1.6.2.2 Økonomiske aspekter

Anlæg baseret på ionbytning leveres som standardanlæg. Mindre anlæg vil være relativt dyre i drift på grund af det store behov for overvågning af processen og heraf følgende driftstilsyn.

Driftsomkostningerne vil være meget afhængige af omkostningerne ved afledning af eluat.

Produktionsomkostningerne (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) ved ionbytning udgør afhængig af anlægskapaciteten typisk 1 – 2 kr./m³. Hertil kommer omkostninger ved normal vandbehandling. Ved meget små anlæg kan omkostningerne pr. m³ være væsentlig større.

6.1.6.2.3 Konklusion

- Rensning af nitrat ved ionbytning er økonomisk fordelagtig sammenlignet med membranfiltrering. Driftsmæssigt er membranlæg væsentligt dyrere, og vandspildet er stort.
- Begge metoder ændrer på forskellig vis på vandets kemi.
- Driftsmæssig kræver ionbytning en nøje overvågning af processen, for at undgå utilsigtet forurening af drikkevandet samt variation i vandkvaliteten.
- Såvel ionbytning som membranfiltrering udgør en belastning af miljøet, som i nogen tilfælde vil kunne være afgørende for valg af metode. Ionbytning som følge af håndtering af eluat med høje koncentrationer

af nitrat og klorid. Membranfiltrering, som følge af det relativt høje energiforbrug, håndtering af koncentrat samt det store vandtab.

- Begge metoder er udvidet vandbehandling, som kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven.

6.1.7 Klorid

Grundvand med højt indhold af klorid kan renses ved demineralisering af vandet ved ionbytning. Efter en eventuel forbehandling afhængig af vandtypen passerer vandet kolonner, der indeholder ionbyttermassen. Ved demineralisering anvendes en stærk basisk anionbytter, der regenereres med en stærk base (typisk natronlud) og en stærk sur kationbytter, der regenereres med en stærk syre (typisk saltsyre). Ved processen reduceres vandets indhold af ioner, som bytter plads med hydroxylioner og brintioner. Da vandets indhold af salte reduceres meget kraftigt ved processen, vil ionbytning på et vandværk gennemføres på en passende delstrøm, der giver sikkerhed for, at blandingsvandet overholder drikkevandskravene.

Under regenereringen dannes et spildevand (eluat), som indeholder høje koncentrationer af salte. Regenereringen sker med et betydeligt overskud af henholdsvis syre og base. Af hensyn til pH i afledningen skal det sikres, at eluatet neutraliseres. Dette sker bedst ved at indskyde en mellem beholder for opblanding af eluat fra syre- og baseregenereringerne.

Efter ionbytning skal vandet sikkerhedsmæssigt desinficeres med klor eller ved UV-behandling. Det kan endvidere være nødvendigt med en efterjustering af pH og carbonatsystem i det ionbyttede vand.

Ionbytning er ikke normalt anvendt i dansk vandforsyning, men en række forbrugere (sygehuse, vaskerier, farverier, medicinalvirksomheder, varmekærker, kemiske industrier m.fl.) anvender i betydeligt omfang ionbytning til behandling af procesvand.

6.1.7.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Ionbytningsanlæg er normalt fuldautomatiske.

Vandkvaliteten fra anlægget vil kunne være svingende. På grund af den svingende vandkvalitet og risiko for forurening med mikrostofer fra ionbyttermassen, kræver processen omhyggelig overvågning.

Eluatet indeholder store mængder salte og er endvidere stærk basisk eller sur afhængig af, hvilken kolonne, der regenereres. Dette kan ved afledning af spildevand give anledning til økonomiske og miljømæssige problemer. Eluatet udgør ca. 3 % af den behandlede vandmængde.

Anlægget kræver håndtering af stærke syrer og baser. Opbevaring og håndtering af kemikalier skal ske under hensyntagen til lovgivningen om arbejdsmiljø.

6.1.7.2 Økonomiske aspekter

Anlæg baseret på demineralisering ved ionbytning leveres som standardanlæg. Mindre anlæg vil være relativt dyre i drift på grund af det store behov for overvågning af processen og heraf følgende driftstilsyn.

Driftsomkostningerne vil være meget afhængige af omkostningerne ved afledning af eluat.

Produktionsomkostningerne (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) ved ionbytning udgør afhængig af anlægskapaciteten typisk 3 – 5 kr./m³. Hertil kommer omkostninger ved normal vandbehandling. Ved meget små anlæg kan omkostningerne pr. m³ være væsentlig større. De væsentligste driftsomkostninger er kemikalieforbrug og driftspersonale.

6.1.7.3 Konklusion

- Rensning for klorid ved ionbytning svarer omkostningsmæssigt til omkostningerne ved membranfiltrering.
- Begge metoder ændrer på forskellig vis på vandets kemi. Vandspildet er størst ved membranfiltrering.
- Driftsmæssig kræver ionbytning en nøje overvågning af processen, for at undgå utilsigtet forurening af drikkevandet samt variation i vandkvaliteten. Begge metoder kræver uddannelse af driftspersonalet i håndtering og drift af anlægget.
- Såvel ionbytning som membranfiltrering udgør en belastning af miljøet, som i nogle tilfælde vil kunne være afgørende for valg af metode. Ionbytning som følge af håndtering af eluat. Membranfiltrering som følge af det relativt høje energiforbrug, håndtering af koncentrat og det store vandtab.
- Begge metoder er udvidet vandbehandling, der kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven.

6.1.8 Fluorid

Grundvand med højt indhold af fluorid renses ved demineralisering af vandet ved ionbytning. Efter en eventuel forbehandling afhængig af vandtypen passerer vandet kolonner, der indeholder ionbyttremassen. Ved demineralisering anvendes en stærk basisk anionbytter, der regenereres med en stærk base (typisk natronlud) og en stærk sur kationbytter, der regenereres med en stærk syre (typisk saltsyre). Ved processen fjernes vandets indhold af ioner, som bytter plads med hydroxylioner og brintioner. Da vandets indhold af salte fjernes ved behandlingen, vil ionbytningen ved anvendelse på et vandværk gennemføres på en passende delstrøm, der giver sikkerhed for, at blandingsvandet overholder drikkevandskravene.

Under regenereringen dannes et spildevand (eluat), som indeholder høje koncentrationer af salte. Regenereringen sker med et betydeligt overskud af henholdsvis syre og base. Af hensyn til pH i afledningsvandet skal det sikres, at eluatet neutraliseres. Dette sker bedst ved at indskyde en mellembeholder for opblanding af eluat fra syre- og baseregenerationerne.

Efter ionbytning skal vandet sikkerhedsmæssigt desinficeres med klor eller ved UV-behandling. Det kan endvidere være nødvendigt med en efterjustering af pH og carbonatsystem i det ionbyttede vand.

Ionbytning er ikke normalt anvendt i dansk vandforsyning, men en række forbrugere (sygehuse, vaskerier, farverier, medicinalvirksomheder, varmegværker, kemiske industrier m.fl.) anvender i betydeligt omfang ionbytning til behandling af procesvand.

6.1.8.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Ionbytningsanlæg er normalt fuldautomatiske.

Vandkvaliteten fra anlægget vil kunne være svingende. På grund af den svingende vandkvalitet og risiko for forurening med mikrostoffer fra ionbyttermassen kræver processen omhyggelig overvågning.

Eluatet indeholder store mængder salte og er endvidere stærk basisk eller sur afhængig af, hvilken kolonne, der regenereres. Dette kan ved afledning af spildevand give anledning til økonomiske og miljømæssige problemer. Eluatet udgør ca. 3 % af den behandlede vandmængde.

Anlægget kræver håndtering af stærke syrer og baser. Opbevaring og håndtering af kemikalier skal ske under hensyntagen til lovgivningen om arbejdsmiljø.

6.1.8.2 Økonomiske aspekter

Anlæg baseret på demineralisering ved ionbytning leveres som standardanlæg. Mindre anlæg vil være relativt dyre i drift på grund af det store behov for overvågning af processen og heraf følgende driftstilsyn.

Driftsomkostningerne vil være meget afhængige af omkostningerne ved afledning af eluat.

Omkostningerne (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) ved ionbytning udgør afhængig af anlægskapaciteten typisk 3 – 5 kr./m³. Hertil kommer omkostninger ved normal vandbehandling. Ved meget små anlæg kan omkostningerne pr. m³ være væsentlig større. De væsentligste driftsomkostninger er kemikalieforbrug og driftspersonale.

6.1.8.3 Konklusion

- Rensning for fluorid ved ionbytning svarer omkostningsmæssigt til omkostningerne ved membranfiltrering.
- Begge metoder ændrer på forskellig vis på vandets kemi. Vandspildet er størst ved membranfiltrering.
- Driftsmæssig kræver ionbytning en nøje overvågning af processen, for at undgå utilsigtet forurening af drikkevandet samt variation i vandkvaliteten. Begge metoder kræver uddannelse af driftspersonalet i håndtering og drift af anlægget.
- Såvel ionbytning som membranfiltrering udgør en belastning af miljøet, som i nogen tilfælde vil kunne være afgørende for valg af metode. Ionbytning som følge af håndtering af eluat. Membranfiltrering som følge af det relativt høje energiforbrug, håndtering af koncentrat og det store vandtab.
- Begge metoder er udvidet vandbehandling, der kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven.

6.1.9 Ammonium

Lave indhold af ammonium fjernes ved normal vandbehandling. Renseeffekten ved normal vandbehandling afhænger blandt andet af, om der er enkelt

eller dobbelt filtrering. Koncentrationer på op til 1,5 mg/l vil ofte kunne fjernes i forbindelse med almindelig dobbelt filtrering.

Højere koncentrationer af ammonium (typisk op til 5 mg/l) vil kunne fjernes ved nitrifikation på et eller flere serieforbundne biologiske filtre. Ved nitrifikation omdannes ammonium til nitrit, der efterfølgende omdannes til nitrat. Det skal således bemærkes, at processen medfører forøget indhold af nitrat i drikkevandet. Der dannes 3,4 mg nitrat pr. mg ammonium.

Et biologisk filter kan være baseret på et helt traditionelt sandfilter, der beluftes, så der kan være vækst af aerobe bakterier i filtermiljøet. Filtret efterfølges af vandværkets efterfiltre.

Biologiske filtre anvendes til fjernelse af ammonium ved flere danske vandforsyninger.

6.1.9.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Biologiske filtre er som traditionelle vandværksfiltre fuldautomatiske.

Jern og mangan vil blive udfældet i filtret. Det er derfor nødvendigt at kunne skylle filtret for fjernelse af afsat stof. Returskylningen svarer til traditionelle vandværksfiltre, men skylningen skal tilpasses filtrets biologiske miljø.

Der skal være en effektiv overvågning af, at iltningen af filtret fungerer.

Efter indkøring er driften af et biologisk filter ukompliceret. Processen er pH- og temperaturafhængig, men disse forhold varierer typisk ikke meget ved behandling af dansk grundvand.

6.1.9.2 Økonomiske aspekter

Omkostningerne ved etablering af biologiske filtre i forhold til normal vandbehandling afhænger af, om der skal etableres ekstra filtre til den biologiske proces. Ofte er dette ikke tilfælde. Ekstra omkostninger er således primært forbundet med iltningen af vandet, hvilket normalt sker ved brug af rensat atmosfærisk luft.

Produktionsomkostningerne (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) ved nitrifikation på biologiske filtre udgør afhængig af anlægskapaciteten typisk 0,5 – 1,5 kr./m³. Hertil kommer omkostninger ved normal vandbehandling. Hvis processen ikke kræver etablering af ekstra filteranlæg i forhold til normal vandbehandling, vil omkostningerne være væsentlig lavere. Den væsentligste driftsomkostning er energiforbrug ved iltning.

6.1.9.3 Konklusion

- Fjernelse af ammonium ved membranfiltrering vurderes ikke at være et relevant alternativ til nitrifikation på biologiske filtre. Omkostningerne ved membranfiltrering overstiger betydeligt omkostningerne ved anvendelse af biologiske filtre.
- Membranfiltrering medfører endvidere uønsket ændringer af vandets øvrige kemi, hvilket ikke er tilfældet ved nitrifikation. Endvidere er der et stort vandspild ved membranfiltrering.
- Driftsmæssigt er biologiske filtre enkle og kræver blot nøje overvågning af iltningen. Membrananlæg er driftsmæssigt mere komplicerede og kræver uddannelse i forhold til traditionel vandbehandling.

- Membranfiltrering udgør en belastning af miljøet som følge af det relativt høje energiforbrug, disponering af koncentrat og det store vandtab. Ved biologiske filtre er der ingen miljøbelastning ud over, at ammonium omdannes til nitrat i drikkevandet.
- Begge processer kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven, men biologiske filtre til fjernelse af ammonium betragtes normalt ikke som udvidet vandbehandling.

6.1.10 Hårdhed

Grundvands indhold af hårdhedsgivende ioner (calcium og magnesium) kan reduceres ved ionbytning eller kalkfældning. Efterfølgende betragtninger er baseret på blødgøring ved ionbytning, hvor der er mange erfaringer fra danske procesanlæg.

Til blødgøring af vand kan anvendes søjleopbyggede kationbyttere, der regenereres med kogesalt (NaCl). Efter en eventuel forbehandling afhængig af vandtypen passerer vandet en kolonne, der indeholder ionbyttermasse. Til ionbyttermassen er vedhæftet natrium, som under vandets passage byttes med calcium og magnesium ioner.

Anlægget regenereres ved at sende en saltopløsning igennem kolonnerne. Af hensyn til muligheden for regenerering vil et anlæg altid bestå af mindst 2 kolonner. Under regenereringen dannes et spildevand (eluat), som vil være stærkt kloridholdigt. Eluatmængden udgør typisk 3-4 % af den udpumpede vandmængde. Eluat skal bortskaffes som spildevand.

Efter ionbytning skal vandet sikkerhedsmæssigt desinficeres med klor eller ved UV-behandling.

Blødgøring er ikke normalt anvendt i dansk vandforsyning, men en række forbrugere anvender i betydeligt omfang ionbytning til behandling af procesvand.

6.1.10.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Blødgøringsanlæg baseret på ionbytning er normalt fuldautomatiske.

Vandkvaliteten fra anlægget vil kunne være svingende. På grund af risiko for svingende vandkvalitet og risiko for forurening med mikrostofer fra ionbyttermassen kræver processen overvågning.

Eluatet indeholder store mængder klorid. Dette kan ved afledning give anledning til økonomiske og miljømæssige problemer.

6.1.10.2 Økonomiske aspekter

Blødgøringsanlæg baseret på ionbytning leveres som standardanlæg. Mindre anlæg vil være relativt dyre i drift på grund af det store behov for overvågning af processen og heraf følgende driftstilsyn.

Driftsomkostningerne vil være afhængige af omkostningerne ved afledning af eluat.

Produktionsomkostningerne (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) ved ionbytning udgør afhængig af anlægskapaciteten typisk 1 – 2 kr./m³. Hertil

kommer omkostninger ved normal vandbehandling. Ved meget små anlæg kan omkostningerne pr. m³ være væsentlig større.

6.1.10.3 Konklusion

- Blødgøring ved ionbytning er økonomisk fordelagtig sammenlignet med membranfiltrering. Driftsmæssig er membran anlæg væsentlig dyrere, og vandspildet er stort.
- Ved industrielle anlæg bruges blødgøring ved ionbytning ofte som forbehandling i forbindelse med membranfiltrering for at minimere udfældningen af kalk på membranerne.
- Begge metoder ændrer på forskellig vis på vandets kemi.
- Driftsmæssig kræver ionbytning en nøje overvågning af processen, for at undgå utilsigtet forurening af drikkevandet samt variation i vandkvaliteten.
- Såvel ionbytning som membranfiltrering udgør en belastning af miljøet, som i nogen tilfælde vil kunne være afgørende for valg af metode. Ionbytning som følge af håndtering af eluat med høje koncentrationer af klorid. Membranfiltrering som følge af det relativt høje energiforbrug, disponering af koncentrat og det store vandtab.
- Begge metoder er udvidet vandbehandling, som kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven samt relevant uddannelse af driftspersonalet.

6.1.11 Nikkel

Grundvand med indhold af nikkel, kan renses ved kemisk adsorption. Metoden er anvendt i Brøndby, hvor det er MetClean™ processen, der anvendes. Nikkelrensningen foretages i en kolonne indeholdende almindeligt kvartssand, hvor det nikkelholdige vand tilføres bunden gennem dyser. Vandet tilsættes opløst mangan og kaliumpermanganat umiddelbart før opblanding i kolonnen. Derved dannes den overfor nikkel adsorptive forbindelse manganoxid (brunsten) på overfladen af sandkornene i kolonnen. Det rensede vand ledes til efterfiltrering på sandfilter (primært manganfjernelse). I Brøndby reduceres indholdet af nikkel fra gennemsnitlig ca. 70 µg/l til under grænseværdien på 10 µg/l med MetClean™ metoden /11/.

Alternative metoder kan være ionbytning og kemisk fældning. Metoderne har dog hidtil været meget omkostningskrævende og for uspecifikke i forhold til anvendelse i dansk vandforsyning. Yderligere metoder er derfor ikke omtalt i dette afsnit.

6.1.11.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Nikkelfjernelse med MetClean™ processen kører fuldautomatisk.

Vandkvaliteten fra anlægget vil kunne være svingende afhængig af indkøbskoncentrationen.

Anlægget i Brøndby viste i en periode problemer med høje kimtal 22 °C. Kilden blev lokaliseret til doseringspumpen for mangansulfat, som følge af ufuldstændig tømning af beholderen /11/. Anlægget kræver løbende overvågning af bakteriologien.

Processen sker kun ved tilsætning af stoffer, der er kendt fra anden vandbehandling. Kaliumpermanganat benyttes ved flere danske vandværker som iltningsmiddel over for organisk stof. Mangan forefindes naturligt i grundvand.

Ved MetClean™ processen reduceres indholdet af en række andre metaller (arsen, barium, bly, zink m.fl.). Der sker tilførsel af mangan (fjernes på efterfilter), kalium og sulfat i behandlingen, som følge af de tilsatte kemikalier (mangansulfat og kaliumpermanganat). Ændringerne i vandkvaliteten vurderes ikke at være betydende for drikkevandskvaliteten.

Det manganoxidbelagte sand, som er restproduktet fra nikkelrensningen, opsamles i beholder som granulat og deponeres. Ved tilstrækkelige mængder vil det evt. kunne svare sig at genvinde de bundne metaller.

6.1.11.2 Økonomiske aspekter

MetClean™ processen er kun etableret som fuldskaalanlæg i Brøndby. Erfaringerne herfra viser, at driftsomkostningerne udgør ca. 1 kr./m³. Kapitalomkostninger er meget afhængige af anlæggets levetid. Ved en levetid på 6 år regnes med en afskrivningsværdi på 2,17 kr./m³. De totale omkostninger udgør således ca. 3,2 kr./m³ /1/. Det forventes dog, at anlæggets levetid vil være væsentlig længere end 6 år.

Anlægget i Brøndby har en kapacitet på 27 m³/h, svarende til en årlig belastning ved kontinuerlig drift på ca. 240.000 m³. Det må antages, at specielt kapitalomkostningerne vil være meget afhængige af anlægsstørrelsen.

6.1.11.3 Konklusion

- Nikkelfjernelse ved kemisk adsorption vurderes at være økonomisk fordelagtig sammenlignet med membranfiltrering. Driftsmæssigt er membrananlæg dyrere, og vandspildet er stort.
- Begge metoder ændrer på forskellig vis på vandets kemi. Ved kemisk adsorption er ændringerne ikke af betydning for den resulterende drikkevandskvalitet.
- Driftsmæssig kræver begge metoder en nøje overvågning af processen.
- Kemisk adsorption udgør en minimal belastning af miljø og arbejdsmiljø. Membranfiltrering udgør som følge af højere energiforbrug, disponering af koncentrat og det store vandtab en større miljøbelastning.
- Begge metoder er udvidet vandbehandling, som kræver tilladelse jf. vandforsyningsloven samt relevant uddannelse af driftspersonalet.

6.1.12 Arsen

Ved traditionel vandbehandling vil arsen i betydeligt omfang bindes til jernoxiderne og hermed udfældes med okkerslammet. En undersøgelse af 20 danske vandværker samt oplysninger fra Københavns Energi viser gennemsnitlig fjernelse af arsen på 57 % henholdsvis 32 %. For nogle få vandværker ses arsenfjernelse på op til 80 – 90 % /14/.

Arsenfjernelsen ved traditionel vandbehandling er afhængig af indholdet af jern i vandværkets råvand samt koncentrationen af arsen. Bedste procentvise rensning opnås ved højt indhold af jern og høje indhold af arsen /14/.

Alternative metoder kan være ionbytning, kemisk adsorption og kemisk fældning. Metoderne er endnu for uspecifikke og for dårligt dokumenterede i forhold til anvendelse i dansk vandforsyning. Yderligere metoder er derfor ikke omtalt i dette afsnit.

Ved højere koncentrationer af arsen, end der kan fjernes ved normal vandbehandling, vurderes membranfiltrering at kunne være en relevant rensningsmetode. Alternative metoder bør dog undersøges, da disse kan vise sig at være mere fordelagtige.

6.2 Filterskyllevand

Rensning af filterskyllevand med henblik på genanvendelse kan for langt de fleste vandtyper ske ved bundfældning af slam, filtrering og UV-behandling. Efter behandling ledes vandet typisk tilbage til vandværkets hovedanlæg og behandles her sammen med råvand fra kildepladsen. Denne type anlæg til genanvendelse af filterskyllevand findes på en række danske vandværker.

Typiske danske anlæg for genanvendelse af filterskyllevand vil have en filterkapacitet på $< 25 \text{ m}^3/\text{h}$.

6.2.1 Drifts- og miljømæssige aspekter

Anlæg til genanvendelse af filterskyllevand kører fuldautomatisk.

Slam bortskaffes fra anlægget som ved traditionel vandbehandling, eventuelt efter afvanding i slambed.

6.2.2 Økonomiske aspekter

Anlægget kræver en del plads til bundfældningsbassin samt filtre. Anlægget kan derfor specielt ved eksisterende vandværker, hvor der kræves en del ombygning, være forholdsvis dyrt at etablere. De totale produktionsomkostninger (kapitalomkostninger og driftsomkostninger) skønnes til $1,5 - 2,5 \text{ kr./m}^3$ afhængig af anlægskapaciteten. Ved små anlæg kan omkostningen være væsentlig større.

Genanvendelse af filterskyllevand vil normalt kun være økonomisk rentabel, hvis der er omkostninger forbundet med afledning af filterskyllevand, da omkostningerne ved processen overstiger omkostningerne ved behandling af grundvand.

Genanvendelse af filterskyllevand ved bundfældning, filtrering og UV-behandling vurderes ikke at være relevant for små vandværker.

6.2.3 Konklusion

- Membranfiltrering vurderes at kunne være et relevant alternativ til traditionelle anlæg for genanvendelse af filterskyllevand. Membranfiltrering vurderes primært at være relevant ved anlæg, hvor der ikke er pladsmæssig mulighed for etablering af anlæg bestående af bundfældning, filtrering og UV-behandling.

- Driftsmæssigt er membranfiltrering væsentlig dyrere end anlæg baseret på bundfældning og filtrering.
- Det bemærkes, at genanvendelse af filterskyllevand normalt kun er økonomisk rentabel, hvis der er omkostninger forbundet med afledning af filterskyllevand.
- Ved genanvendelse af filterskyllevand reduceres indvindingen af grundvand, hvilket i nogle områder kan være en relevant begrundelse for genanvendelse af filterskyllevandet.

6.3 Oversigt over sammenligning med alternative renseteknologier

I tabel 6.2 er vist en oversigt, som viser, i hvilket omfang membranfiltrering vurderes at udgøre en relevant behandlingsteknik sammenlignet med alternative renseteknologier omtalt i afsnit 6.1 og 6.2.

Problemstof	Membranfiltrering					Alternativ renseteknik
	Meget egnet	Egnet	Evt. egnet	Ikke egnet		
Brunt vand	X					Kemisk fældning
Svagt forhøjet NVOC		X				Kemisk fældning
Klorerede opløsningsmidler				X		Afblæsning Adsorption på aktivt kul
Pesticider (uladete og ladede)				X		Adsorption på aktivt kul
MTBE			X			Stripning og nedbrydning på vandværksfiltre
Nitrat		X				Ionbytning Biologisk denitrifikation
Fluorid	X					Ionbytning (demineralisering)
Klorid	X					Ionbytning (demineralisering)
Ammonium				X		Biologisk filter
Hårdhed		X				Ionbytning (blødgøring)
Nikkel			X			Kemisk adsorption
Arsen			X			Normal vandbehandling
Filterskyllevand		X				Bundfældning, filtrering på sandfilter og UV-desinficering

Tabel 6.2 Oversigt over anvendelse af membranfiltrering sammenlignet med alternative renseteknologier

6.3.1 Forekomst af flere problemstoffer

Ofte forekommer der flere uønskede stoffer i grundvandet på samme tid. Hvis der eksempelvis forekommer såvel nitrat som pesticider i grundvandet, kan dette være med til at begrunde valg af membranfiltrering frem for alternative renseteknologier, da membranteknikken ofte vil kunne fjerne alle de uønskede stoffer i samme proces.

6.3.2 Konklusion

Ud fra ovenstående kan det umiddelbart vurderes, at membranfiltrering ikke har det store anvendelsespotentiale i dansk vandforsyning, ud over til løsning af lokale problemer med brunt vand, klorid mv. samt genanvendelse af filterskyllevand.

Potentialet vil imidlertid være anderledes, hvis det i større omfang besluttes at udnytte grundvand af en kvalitet, som i dag normalt ikke ønskes anvendt til vandforsyningsformål. Herved vil kildepladser kunne etableres tæt på forbrugeren, og betydelige omkostninger til flytning af eksisterende kildepladser kan undgås. Membranfiltrering vurderes i denne sammenhæng at kunne være en driftsmæssig enkel, robust og vandkvalitetsmæssig sikker behandlingsform, specielt hvor der forekommer flere problemstoffer i grundvandet.

Det må endvidere forventes, at anlægsprisen for membrananlæg vil falde i takt med, at anlæggene finder større udbredelse, og der udvikles anlægstyper tilpasset danske formål.

6.4 Referencer

- /1/ Alborzfar M., Jonsson G. og Villumsen A., DTU og Grøn C., Forskningscenter Risø (1996). Behandling af brunt vand ved membranfiltrering. Vandteknik nr. 6, august 1996.
- /2/ Miljøstyrelsen (1995). Projekt om jord og grundvand, nr. 2 1995. Udnyttelse og rensning af forurenede grundvand.
- /3/ Stamer C (1991). Behandling af brunt vand. Kursus i vandforsyningsteknik 40 (side 173-183).
- /4/ Miljøstyrelsen. 2000. Afgivelse af stoffer fra filtermaterialer til drikkevand. Arbejdsrapport nr. 12.
- /5/ Miljøstyrelsen. 2002. Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM-forurening.
- /6/ Miljøstyrelsen 1998. Vandrensning ved hjælp af aktive kulfiltre. Miljøprojekt nr. 391.
- /7/ Stamer. C (1998). Generelt om behandling af organiske mikroforurenninger. Vandforsyningsteknik 47.
- /8/ Arvin. E., Albrechtsen H. og Hansen R., DTU. Aktiv kulfiltrering, teknik. (1998). Vandforsyningsteknik 47.
- /8/ Miljøstyrelsen 2003. Filtrasorb ® 400, aktivt kul til rensning af MTBE-forurenede grundvand – detailundersøgelse. Miljøprojekt nr. 746.
- /9/ Miljøstyrelsen 2002. Fjernelse af MTBE i danske vandværker. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen. Nr. 17.
- /10/ Nielsen L et al, DTU. MTBE-fjernelse i et dansk vandværk. Vandforsyningsteknik 51
- /11/ Brøndby Kommune. Nikkelfjernelse & indvindingsstrategi på Brøndbyøster Vandværk. Foreløbig udkast. April 2003.
- /12/ Annette Raben et al. Nikkelrensning på Brøndbyøster vandværk med MetClean™ processen. Vandteknik 9, nov. 2001.
- /13/ Nielsen P. (2002). Nikkelfjernelses anlægget i Brøndby. Vandforsyningsteknik 2002.
- /14/ Miljøstyrelsen (1999). Fjernelse af metaller fra grundvand ved traditionel vandbehandling på danske vandværker.

7 Ordliste

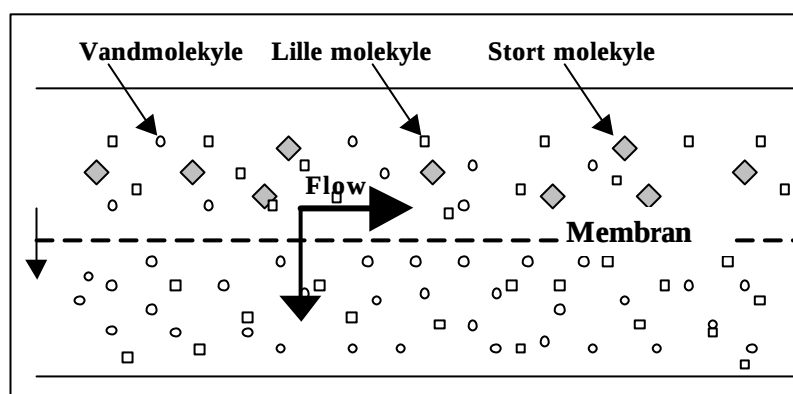
Array	Serieforbundne rækker
Brine	Koncentrat med en koncentration af suspenderet stof på mere end 36,000 mg/L.
Dalton	$1,066 \cdot 10^{-24}$ g. Bruges til beskrivelse af vægt for ioner og molekyler.
Flux	Masse eller volumen af vand eller stof, der passerer membran per tid.
Fouling	Aflejring af eksisterende partikulært stof i et membranelement. Fouling kan enten være reversibel eller irreversibel.
Fødevand	Vandet, der strømmer ind i membrananlægget.
Hydrolysere	Omdannelse under optagelse af H_2O
Koncentrat	Den del af vandstrømmen, der ikke passerer membranen og indeholder en højere koncentration af stoffer end fødevandet.
Lumen/Lysningen	Det indre af en hul fiber membran.
Massetransportkoefficient	Koefficient for masse eller volumen transport igennem membranen baseret på den drivende kraft.
Membran element	En enkelt membran. Membranen kan være af hule fibre, spiralvunden etc.
Membranmodul	Et membranmodul er en enhed bestående af et antal membranelementer. Et membranmodul består foruden af membranelementer af pumper, rørføring til håndtering af fødevand, permeat og koncentrat.
Molecular weight cutoff (MWC)	Molarvægten af det mindste stof, der tilbageholdes af membranen. Enheden angives normalt i dalton.
Permeat	Den del af fødevandet der passerer membranen og renses for stoffer
Rækker	Flere serieforbundne rækker af trin.
Scaling	Udfældning af fast stof i membranelementet pga. den forhøjede koncentration af opløst stof.
Solute	Opløste stoffer i rå- og fødevand, permeat eller koncentrat.
Solvent	Vand med opløst stof.
Størrelseseksklusion	Fjernelse af partikler ved sivning.
System rækker	Antallet af trin, der er nødvendige for, at anlægget har den nødvendige kapacitet.
Trin	Parallelt forbundne trykrør/-beholdere.
Trykrør eller -beholder	Et enkelt rør, der indeholder flere membranelementer i serie.

1 Membranteori

Bilaget giver en kort introduktion til de styrende forhold omkring membranen, samt en teoretisk fremstilling af separationsmekanismer og beregning af udnyttelsesgraden for et membranlæg.

1.1 Principper for vand og stofstrømning i membranmoduler

Forskellen mellem den traditionelle filtrering, som kendes fra sandfiltre, er bl.a., at filtermaterialet kan være et hvilket som helst porøst materiale, og at membranlægget fysisk kan udformes på adskillige forskellige måder. Strømningen i membranmodul er desuden ofte delt i 2, sådan at der er en strømning igennem membranen og en strømning langs membranen (cross flow), der bl.a. nedsætter ophobningen af fouling og koncentrationspolariseringen ved membranoverfladen.

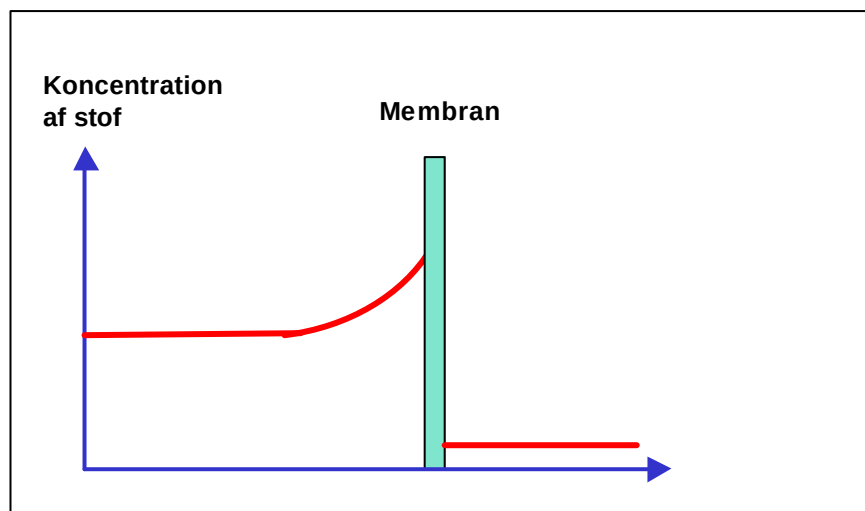


Figur 1. Princippet i cross flow i membranfiltrering

I designet af membranmodul skal forskellige forhold vægtes som f.eks. kapacitet, driftstryk og udnyttelsesgrad vægtet i forhold til hinanden.

1.1.1 Koncentrationspolarisering

Når membranen er i drift, vil der ske en ophobning af partikler, kolloider og opløste stoffer nær membranoverfladen. Alle stoffer, der tilbageholdes af membranen, vil have en højere koncentration i vandlagene i umiddelbar nærhed af membranoverfladen. Denne koncentrationsforøgelse kaldes koncentrationspolarisering og er illustreret i figur 1.2



Figur 1. Illustration af koncentrationspolarisering

1.1.2 Fouling

Fouling er ophobning af stof på eller i membranen, der giver en større strømningsmodstand over membranen og dermed en nedsættelse af fluxen. Fouling kan være reversibel eller irreversibel afhængig af stoffernes og membranens egenskaber.

1.1.3 Kagen

Kagen er den del af det filtrerede materiale, der under drift samler sig på membranoverfladen. Kagen består af partikler/kolloider og bidrager til foulingen. Fouling forårsaget af dannelsen af en kage er reversibel og vil under normale omstændigheder blive fjernet under renseprocesserne med tilbage-skyl.

1.1.4 Udfældning af stoffer

Udfældningen af stoffer forekommer pga. koncentrationspolariseringen tæt på membranoverfladen, hvor koncentrationen af nogle stoffer kan blive så høj, at de udfælder som fast stof i eller på membranen. Det kan være vanskeligt at rense membranen effektivt for nogle typer af udfældede stoffer, hvorfor dette bidrager til fouling.

1.1.5 Adsorption

Adsorption af stoffer til membranmaterialet er en anden mekanisme, der bidrager til fouling, hvorfor stoffernes egenskaber i forhold til valget af membranmateriale er betydende.

1.1.6 Sivning

Sivning er den proces, der foregår igennem kagen. Det er nødvendigt at forholde sig til strømningen og filtreringen igennem kagen separat, da mekanismerne adskiller sig fra mekanismerne i selve membranen.

1.2 Separationsteori og –mekanismer

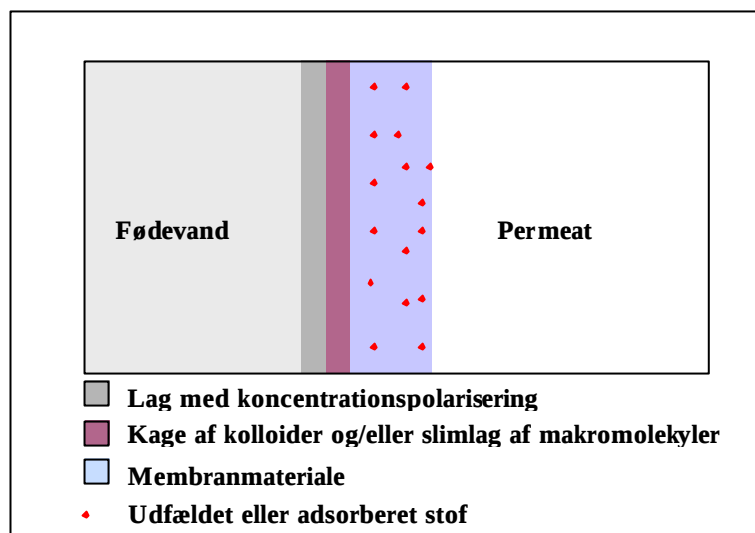
Ved membranfiltrering er der flere mekanismer, der er styrende for fluxen af vand igennem membranen og stoffekonzentrationen i permeatet. Porestørrelsen i membranerne er en absolut barriere, der er bestemmende for, hvor store stoffer, der tilbageholdes ved membranoverfladen, mens membranens overfladeegenskaber har betydning for, hvordan ioner og ladede partikler tilbageholdes.

1.2.1 Vand og stoftransport i membraner

Vand og stoftransporten i en membranenhed er afhængig af den fysiske udformning af membranenheden, porestørrelsen og membranens overfladeegenskaber i kombination med stofferne i fødevandet. Når membran anlægget er i drift, vil der i hver membranenhed ophobes tilbageholdt stof ved membranoverfladen i det vandlag, der betegnes grænselaget. Afhængig af om det tilbageholdte stof er partikulært, kolloidt eller på opløst form, vil det tilbageholdte stof nedsætte fluxen af permeat igennem membranoverfladen. Dette kaldes indenfor membranfiltrering for fouling og kan, afhængig af hvilke stoffer og processer, der forårsager den, være enten reversibel eller irreversibel.

For at undgå at de meget tætte membraner fouler, konfigureres mange membranenheder hydraulisk, som såkaldte cross flow membraner, hvilket betyder, at der er 2 strømningsretninger i membranenheden. Der er en strømning igennem membranen, der giver det rensede vand, permeatet, og en anden strømning langs membranoverfladen, som fjerner det tilbageholdte stof, koncentratet, se figur 1.1.

Størrelsen af cross flowet er styrende for, hvor stor udbredelsen af grænselaget er i det enkelte membranelement. Samtidig er det også styrende for, hvor stor udnyttelsesgraden er i det enkelte element, da et stort cross flow normalt er ensbetydende med en lille udnyttelsesgrad. I designet af membran anlæg er det derfor vigtigt at undersøge, hvor stor en udnyttelsesgrad det kan betale sig at have for det enkelte element.



Figur 1. Idealiseret fremstilling af forholdene i og omkring membranen

I figur 1.3 er de enkelte fænomener i og omkring membranen illustreret. Op mod membranen vil der være et grænselag med en forøget koncentration af stoffer, der bliver tilbageholdt af membranen. Normalt betegnes dette område kun grænselaget, når det er opløste stoffer, der betragtes. I tilfælde af at de tilbageholdte stoffer er partikulære eller kolloide, hvilket er tilfældet i MF og UF, vil disse sætte sig som en kage på membranoverfladen.

Udover den forøgede koncentration af suspenderede og opløste stoffer i grænselaget og en evt. kage på membranoverfladen, kan der også ske udfældninger af stoffer i selve membranen, der giver en irreversibel fouling.

1.3 Teoretisk gennemgang af strømmingen gennem membran

Strømmingen af vand igennem en membran kan beskrives med det Darcy lignende udtryk:

$$J = \frac{\Delta p}{m \times R_m} \quad \text{Ligning 1}$$

J er fluxen af vand igennem membranen

Δp er trykfaldet over membranen

m er viskositeten af vandet

R_m er den hydrauliske modstand af den *rene* membran

Ved membranfiltrering er der forskellige fænomener, der medfører, at strømmingen af vand igennem membranen nedsættes i forhold til det beskrevne i ligning 1, som forudsætter en ren membran.

Pga. fouling og koncentrationspolarisering modificeres udtrykket i ligning 1, således at der tages hensyn til disse fænomener. Store stoffer, der er større end porestørrelsen i membranen, vil ved filtrering sætte sig som en kage på membranen og dermed skabe en større hydraulisk modstand.

Når det osmotiske tryk medtages i beskrivelsen af gennemstrømmingen af vand gennem membranen, udvides ligning 1 med et ekstra led i tælleren.

$$J = \frac{\Delta p - s_k \times D P}{m \times R_m} \quad \text{Ligning 2}$$

s_k er tilbageholdelsesgraden

$D P$ er det osmotisk tryk over membranen.

Ligning 2 forudsiger, at der ikke forekommer strømning af vand fra cellen med høj koncentration til cellen med lav koncentration af opløst stof, før det påførte tryk overstiger det osmotiske tryk.

Den forøgede strømningsmodstand relateret til koncentrationspolariseringen, det stof der vil sætte sig som en kage udenpå membranen, og det stof der vil afsættes inde i membranen, beskrives som ekstra strømningsmodstande. Strømningsmodstande beskrives teoretisk som en række strømningsmodstande i serie, således at R_m i ligning 2 modificeres som vist i ligning 3, hvor strømningsmodstandene er generaliseret.

$$J = \frac{Dp - s_k \times DP}{m \times (R_m(t) + R_c(d_c(t), \dots) + R_{cp}(k, J))} \quad \text{Ligning 3}$$

R_c er modstanden i kagen og/eller den geléagtige film, der kan dannes på membranoverfladen.

d_c er tykkelsen på laget af kagen og/eller den geléagtige film.

R_{cp} er strømningsmodstanden for laget, der er påvirket af koncentrationspolarisering

k er stoftransportkoefficient for grænselaget.

Alle strømningsmodstandene vil variere med tid. Nogle af strømningsmodstandene vil variere i forhold til driftscyklus, mens andre er afhængige af membranens alder. F.eks. vil R_m forøges pga. udfældninger og adsorption af stof internt i membranen, der ikke kan renses igennem en normal renseprocedure.

Strømningsmodstanden i kagen kan teoretisk beskrives som den specifikke strømningsmodstand for det stof, som kagen opbygges af (R'_c) og tykkelsen af kagen (d_c). Under antagelse af at kagen er usammentrykkelig, og alle partiklerne i kagen er ens, kan den specifikke strømningsmodstand beskrives vha. Kozeny's ligning (ligning 4).

$$R'_c = \frac{180 \times (1 - e_c)^2}{d_p^2 \times e_c^3} \quad \text{Ligning 4}$$

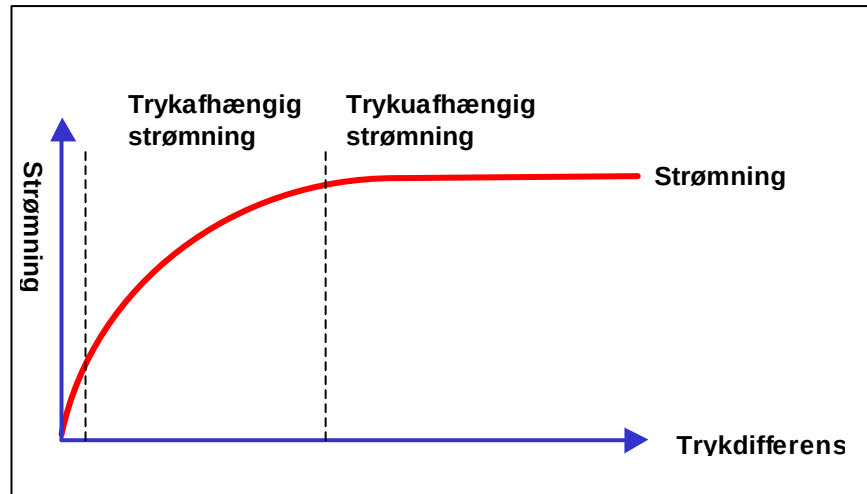
e_c er porøsiteten af kagen.

d_p er diameteren af partiklerne, der danner kagen.

Udtrykket i ligning 4 forudsiger, at den hydrauliske modstand stiger med faldende partikelstørrelse ($d < 1$).

Strømningsmodstanden henover selve membranen ved RO og NF er dog normalt stor, relativt til strømningsmodstanden i den opbyggede kage, hvis stoffet er på kolloid form. Hvis kagen er opbygget af slimholdigt materiale af makromolekyler, kan strømningsmodstanden derimod være betydelig.

I teorien vil massen af vandstrømningen gennem membranen stige, hvis det påførte tryk stiger. I praksis viser det sig, at der er en grænse for, hvor stor strømningen bliver, uanset hvor stor en trykdifferens, der er over membranen, se figur 1.4.



Figur 1. Illustration af strømningens afhængighed af trykdifferensen over membranen

Størrelsen af strømningen gennem membranen bliver over et vist differenstryk trykuafhængigt, da der opstår en balance mellem en ændring i differensstrykket og strømningsmodstanden grundet ophobning af stof i de forskellige lag.

Balancen mellem mængden af tilført stof gennem advektiv transport op mod membranen, og stofmængden, der trænger igennem membranen, og tilbage-diffusion pga. koncentrationsgradienten i vandlaget tæt på membranoverfladen er beskrevet i ligning 5

$$-D \times \frac{dc}{dy} = J \times c \quad \text{Ligning 5}$$

c er koncentrationen af stoffer i fødevandet

D er diffusionskonstanten for stofferne

y er tykkelsen af grænselaget, der er påvirket af koncentrationspolarisering.

Grænserne i ligning 5 er at $c = c_{\text{mem}}$ for $y = 0$ og $c = c_{\text{fødevand}}$ for $y = d_{\text{cp}}$. Stofkoncentrationen ved membranoverfladen kan beregnes ved brug af udtrykket i ligning 6, hvor udtrykket i ligning 5 er integreret over grænselagets tykkelse.

$$c_{\text{mem}} = c_{\text{fødevand}} \exp\left(\frac{d_{\text{cp}}}{D} \cdot J\right) \quad \text{Ligning 6}$$

Under antagelse om konstante driftsforhold vil koncentrationen ved membranoverfladen være konstant. Koncentrationen i grænselaget vil være en faktor højere end i fødevandet, hvilket betegnes som polariseringsfaktoren (PF). PF estimeres i praksis som en eksponentiel funktion af udnyttelsesgraden (r) og kunne beregnes som en konstant gange fødevandskoncentrationen.

$$PF = \exp(K \times r) \quad \text{Ligning 7}$$

r er udnyttelsesgraden

K er en semiempirisk konstant

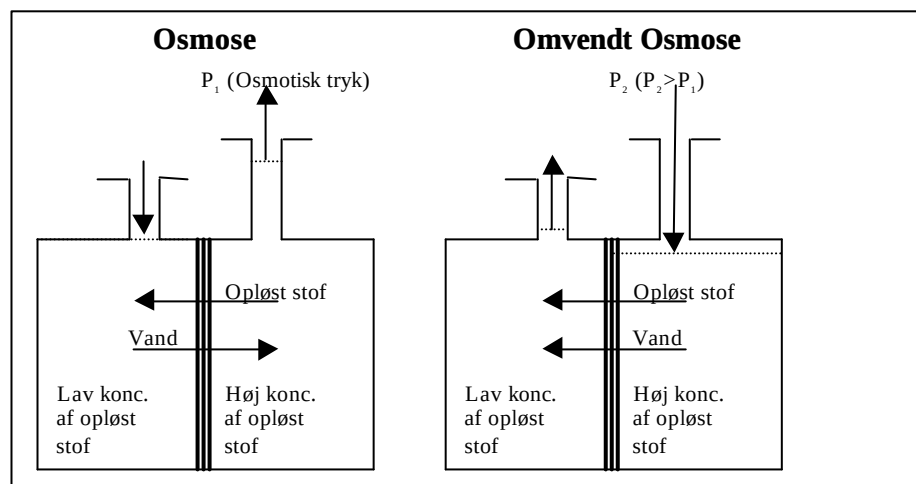
Den semiempiriske konstant K har for kommercielle RO-membraner typisk værdier i intervallet 0,6-0,9.

Hvis strømmingen er trykafhængig, kan ligning 6 omskrives, som vist i ligning 8. Dermed kan strømmingen, der ligger på grænsen mellem trykafhængig og trykuafhængig strømning, beregnes.

$$J = \frac{D}{d_{cp}} \ln \frac{c_{mem}}{c_{føddevand}} \quad \text{Ligning 8}$$

1.3.1 Osmose og omvendt osmose

Osmose og omvendt osmose er illustreret i figur 1.5. Princippet i osmose er, at væsker med forskellig koncentration af opløste stoffer, der er i hydraulisk kontakt, vil forsøge at blande sig, således at koncentrationsforskellen udlignes. Det drivende tryk i denne proces, der er et udtryk for forskellen i ionstyrken samt det elektriske potentiale mellem cellerne, er det osmotiske tryk /1, s.11.36/. Dette er illustreret i den venstre del af figur 1.5, hvor det opløste stof diffunderer fra cellen med den høje koncentration til cellen med den lave koncentration. Det rene vand vil derimod bevæge sig fra cellen med lav koncentration til cellen med høj koncentration.



Figur 1. Illustration af principperne i osmose og omvendt osmose /1 /

Begge strømninger vil være med til at udligne forskellen i koncentrationen i cellerne.

Ved omvendt osmose påføres cellen med høj koncentration af opløst stof et tryk, der er større end det osmotiske tryk. Diffusionen af det opløste stof er trykuafhængig, men når det påførte tryk er større end det osmotiske tryk, vil der ske en strømning af rent vand fra cellen med høj koncentration til cellen med lav koncentration af opløst stof. Det er denne mekanisme, der udnyttes i membranfiltrering af opløste stoffer.

Derudover foretages der en filtrering ved hjælp af omvendt osmose. Forudsætningen for, at vandet passerer igennem membranen er, at trykket er større end vandets osmotiske tryk. Det osmotiske tryk er et udtryk for forskellen i koncentrationen af salte opløst i vandet. I en naturlig proces vil en forskel i koncentrationen på hver sin side af en semipermeabel membran resultere i, at

vandet trykkes fra den mindst til den mest koncentrerede side for at udligne forskellen. Fænomenet udnyttes i vandbehandlingen i en omvendt proces, hvor fødevandet påføres et tryk, således at vand kan trænge gennem en membran, mens opløste stoffer bliver tilbageholdt og opkoncentreret se, figur 2.2 /4/.

1.4 Teoretisk beskrivelse af membranfiltrering /1/

En teoretisk beskrivelse af strømningen igennem en membran vil altid være en tilnærmelse til virkeligheden, da det er et kompleks.

1.4.1 Strømning gennem membran

Strømningen af vand igennem en membran kan beskrives med det Darcy lignende udtryk:

$$J = \frac{\Delta p}{m \times R_m} \quad \text{Ligning 1}$$

J er fluxen af vand igennem membranen

Δp er trykfaldet over membranen

m er viskositeten af vandet

R_m er den hydrauliske modstand af den *rene* membran.

Ved membranfiltrering er der forskellige fænomener, der medfører, at strømningen af vand igennem membranen nedsættes i forhold til det beskrevne i ligning 1, som forudsætter en ren membran.

På grund af fouling og koncentrationspolarisering modificeres udtrykket i ligning 1, således at der tages hensyn til disse fænomener. Store stoffer, der er større end porestørrelse i membranen, vil ved filtrering sætte sig som en kage på membranen og dermed skabe en større hydraulisk modstand.

Når det osmotiske tryk medtages i beskrivelsen af gennemstrømningen af vand gennem membranen, udvides ligning 1 med et ekstra led i tælleren.

$$J = \frac{\Delta p - s_k \times D P}{m \times R_m} \quad \text{Ligning 2}$$

s_k er tilbageholdelsesgraden

$D P$ er det osmotisk tryk over membranen.

Ligning 2 forudsiger, at der ikke forekommer strømning af vand fra cellen med høj koncentration til cellen med lav koncentration af opløst stof, før det påførte tryk overstiger det osmotiske tryk.

Den forøgede strømningsmodstand relateret til koncentrationspolariseringen, det stof der vil sætte sig som en kage udenpå membranen, og det stof der vil afsættes inde i membranen, beskrives som ekstra strømningsmodstande. Strømningsmodstande beskrives teoretisk som en række strømningsmodstande i serie, således at R_m i ligning 2 modificeres som vist i ligning 3, hvor strømningsmodstandene er generaliseret.

$$J = \frac{\Delta p - s_k \times D P}{m \times (R_m(t) + R_c(d_c(t), \dots) + R_{cp}(k, J))} \quad \text{Ligning 3}$$

R_c er modstanden i kagen og/eller den geléagtige film, der kan dannes på membranoverfladen

d_c er tykkelsen på laget af kagen og/eller den geléagtige film

R_{cp} er strømningsmodstanden for laget, der er påvirket af koncentrationspolarisering

k er stoftransportkoefficienten for grænselaget.

Alle strømningsmodstandene vil variere med tid. Nogle af strømningsmodstandene vil variere i forhold til driftscyklus, mens andre er afhængige af membranens alder. F.eks. R_m vil forøges på grund af udfældninger og adsorption af stof internt i membranen, der ikke kan renses igennem en normal renseprocedure.

Strømningsmodstanden i kagen kan teoretisk beskrives som den specifikke strømningsmodstand for det stof, som kagen opbygges af (R'_c) og tykkelsen af kagen (d_c). Under antagelse af at kagen er usammentrykkelig, og alle partiklerne i kagen er ens, kan den specifikke strømningsmodstand beskrives vha. Kozeny's ligning (ligning 4).

$$R'_c = \frac{180 \times (1 - e_c)^2}{d_p^2 \times e_c^3} \quad \text{Ligning 4}$$

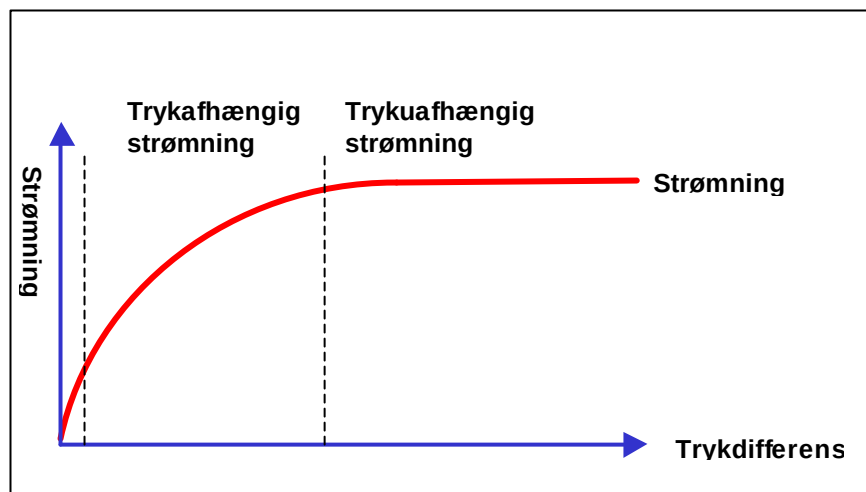
e_c er porøsiteten af kagen

d_p er diameteren af partiklerne, der danner kagen

Udtrykket i ligning 4 forudsiger, at den hydrauliske modstand stiger med faldende partikelstørrelse ($d < 1$).

Strømningsmodstanden henover selve membranen ved RO og NF er dog normalt stor, relativt til strømningsmodstanden i den opbyggede kage, hvis stoffet er på kolloid form. Hvis kagen er opbygget af slimholdigt materiale af makromolekyler, kan strømningsmodstanden derimod være betydelig.

I teorien vil massen af vandstrømningen gennem membranen stige, hvis det påførte tryk stiger. I praksis viser det sig, at der er en grænse for, hvor stor strømningen bliver, uanset hvor stor en trykdifferens, der er over membranen, se figur 1.6.



Figur 1. **Fejl! Ukendt argument for parameter.** Illustration af strømningens afhængighed af trykdifferensen over membranen

Størrelsen af strømningen gennem membranen bliver over et vist differensstryk trykuafhængigt, da der opstår en balance mellem en ændring i differensstrykket og strømningsmodstanden grundet ophobning af stof i de forskellige lag.

Balancen mellem mængden af tilført stof gennem advektiv transport op mod membranen, og stofmængden der trænger igennem membranen og tilbage-diffusion på grund af koncentrationsgradienten i vandlaget tæt på membranoverfladen, er beskrevet i ligning 5.

$$-D \times \frac{dc}{dy} = J \times c \quad \text{Ligning 5}$$

c er koncentrationen af stoffer i fødevandet

D er diffusionskonstanten for stofferne

y er tykkelsen af grænselaget, der er påvirket af koncentrationspolarisering.

Grænserne i ligning 5 er, at $c = c_{\text{mem}}$ for $y = 0$ og $c = c_{\text{fødevand}}$ for $y = d_{\text{cp}}$. Stofkoncentrationen ved membranoverfladen kan beregnes ved brug af udtrykket i ligning 6, hvor udtrykket i ligning 5 er integreret over grænselagets tykkelse.

$$c_{\text{mem}} = c_{\text{fødevand}} \exp\left(\frac{d_{\text{cp}}}{D} \cdot J\right) \quad \text{Ligning 6}$$

Under antagelse af konstante driftsforhold vil koncentrationen ved membranoverfladen være konstant. Koncentrationen i grænselaget vil være en faktor højere end i fødevandet, hvilket betegnes som polariseringsfaktoren (PF). PF estimeres i praksis som en eksponentiel funktion af udnyttelsesgraden (r) og kunne beregnes som en konstant gange fødevandskoncentrationen.

$$PF = \exp(K \times r) \quad \text{Ligning 7}$$

r er udnyttelsesgraden

K er en semiempirisk konstant

Den semiempiriske konstant K har for kommercielle RO-membraner typisk værdier i intervallet 0,6-0,9.

Hvis strømningen er trykafhængig, kan ligning 6 omskrives, som vist i ligning 8. Dermed kan strømningen, der ligger på grænsen mellem trykafhængig og trykuafhængig strømning, beregnes.

$$J = \frac{D}{d_{\text{cp}}} \ln \frac{c_{\text{mem}}}{c_{\text{fødevand}}} \quad \text{Ligning 8}$$

1.4.2 Bestemmelse af grænselagets udbredelse

Strømningen er afhængig af stofkoncentrationen ved membranen og i fødevandet samt forholdet mellem diffusiviteten og udbredelsen af grænselaget.

Dette forhold defineres som en massetransportkoefficient, som vist i ligning 9.

$$k = \frac{D}{d_{cp}} \quad \text{Ligning 9}$$

Udbredelsen af grænselaget afhænger af de hydrodynamiske forhold tæt på membranoverfladen, og dermed hvordan selve membranmodulet opbygges. I membranmoduler, hvor det tangentielle flow (cross flow) er stort, vil tykkelsen af grænselaget være lille. Det er derfor et afgørende designkriterium for opbygningen af membranmodulet.

I tilfælde af at den brownske diffusion er den eneste mekanisme, der transporterer stof væk fra membranen, kan massetransportkoefficienten k beregnes ved en korrelation med sherwood-tallet sh . Sherwood-tallet er defineret som vist i ligning 10.

$$sh = \frac{k \cdot d_h}{D_{Tilbage}} = A(\text{Re})^a \cdot (\text{Sc})^b \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^w \quad \text{Ligning 10}$$

$$\text{Hvor } \mathbf{Re} = \frac{u_{\text{middel}} \times d_h}{\nu} \text{ og } \mathbf{Sc} = \frac{\nu}{D_{Tilbage}}$$

ν er den kinematiske viskositet

u_{middel} er middelhastigheden af det tangentielle flow

d_h er den hydrauliske diameter af membranelementet. F.eks. diameteren af en hul fiber.

A, a, b og w justerbare koefficienter.

For laminar strømning kan tilnærmelsen i ligning 11 bruges til beregning af sh , mens udtrykket i ligning 12 kan bruges i turbulent strømning.

$$Sh = 1.86 \cdot (\text{Re})^{0.33} \cdot (\text{Sc})^{0.33} \cdot \left(\frac{d_h}{L}\right)^{0.33} \quad \text{Ligning 11}$$

$$\mathbf{Sh} = 0.023 \times (\mathbf{Re})^{0.83} \times (\mathbf{Sc})^{0.33} \quad \text{Ligning 12}$$

Det osmotiske tryk af en opløsning er omvendt proportionalt med molekyler-nes/ionernes molarvægt, hvorfor makromolekyler, kolloider og partikler kun giver et lille bidrag til det osmotiske tryk. Det osmotiske tryk er derfor neglignibelt i forhold til mikro- og ultrafiltrering, da disse kun tilbageholder store stoffer.

1.4.3 Transport af partikler og kolloider

Diffusiviteten er en afgørende parameter i bestemmelsen af permeatfluxen gennem membranen. Diffusionen relateret til brownske bevægelser er kun en del af diffusionen, når de dominerende stofgrupper er partikler og kolloider. I en strømning, hvor der er partikler og kolloidt materiale i suspension, vil disse

støde ind i hinanden og dermed inducere en friktion mellem stofferne, der bliver sat i bevægelse. Disse bevægelser vil parallelt til brownske bevægelser medføre en transport af stof fra områder med høj til områder med lav koncentration.

For strømninger med en stofkoncentration på op til $f=0,5$ (volumen af stof i forhold til volumen af vand) er ligning 13 gældende med god nøjagtighed.

$$D_{sh} = a_p^2 \times g \times \hat{D}_{sh}(f) \quad \text{Ligning 13}$$

a_p er radius af partiklerne

g er friktionsfaktoren

$\hat{D}_{sh}$ er en dimensionsløs funktion af f , der kan estimeres ved hjælp af ligning 14.

$$\hat{D}_{sh} = 0,33 \times f^2 \times (1 + 0,5e^{8,8f}) \quad \text{Ligning 14}$$

Brownsk diffusion er betydende for transporten af små partikler, mens den friktionsbaserede diffusion er betydende for de større partikler. Normalt vil fødevandet i en vandforsyning indeholde en blanding af mange forskellige stofstørrelser og dermed vil den samlede diffusivitet være sammensat af begge typer diffusion, hvilket er samlet i ligning 15

$$D = \frac{k \times T}{6 \times p \times m_0 \times r_p} + \frac{t_{\text{membran}}}{m_0 \times h(f)} \times r_p^2 \times \hat{D}_{sh}(f) \quad \text{Ligning 15}$$

t_{membran} er friktionen ved membranen

μ er viskositeten af vandet med et lavt indhold af suspenderet stof

I forhold til membranfiltrering er det vigtigt at være opmærksom på betydningen af cross flow, da cross flowet har stor indflydelse på diffusionskoefficienten gennem friktionen t ved membranoverfladen.

1.4.4 Separationsmekanismer

Trykdrevne membranprocesser adskiller sig fundamentalt i de mekanismer, der medfører tilbageholdelsen af stof ved membranoverfladen. Ved MF og UF er det primært størrelsen af stoffet i forhold til størrelsen af porerne i membranen, der er afgørende for tilbageholdelsesgraden, mens det for RO membraner typisk er stoffets affinitet for hhv. membranen og vandet, der er afgørende. NF membraner ligger typisk midt imellem, og tilbageholdelsesgraden er derfor påvirket af flere samtidige mekanismer.

Tilbageholdelsesgraden defineres som 1 minus forholdet mellem koncentrationen i permeatet og fødevandet. Denne globale tilbageholdelsesgrad R for hele membranlægget defineres som vist i ligning 16.

$$R = 1 - \left(\frac{c_p}{c_f} \right) \quad \text{Ligning 16}$$

For at forstå mekanismerne omkring den enkelte membran og være i stand til at beregne R, er det nødvendigt at betragte tilbageholdelsesgraden omkring den enkelte membran i anlægget. Tæt på membranen vil koncentrationen på grund af koncentrationspolarisering være højere end i fødevandet, og den lokale tilbageholdelsesgrad kan derfor være væsentlig forskellig fra den globale tilbageholdelsesgrad. Koncentrationen af stof kan ligeledes variere langs membranoverfladen, i cross flow membraner, da det tilbageholdte materiale vil koncentreres langs membranen. Den lokale tilbageholdelsesgrad defineres som vist i ligning 17.

$$R_{\text{lokal}}(x) = 1 - \left(\frac{c_p(x)}{c_{\text{mem}}(x)} \right) \quad \text{Ligning 17}$$

c_{mem} beregnes langs membranen for en given lokalitet i membranmodulet vha. ligning 18.

$$c_{\text{mem}}(x) = PF \cdot c_f(x) \quad \text{Ligning 18}$$

Ved at lave en massebalance over membranmodulet kan udtrykket i ligning 19 udledes. Udtrykket giver sammenhængen mellem den globale og lokale tilbageholdelsesgrad.

$$R = 1 - \left(\frac{c_p}{c_f} \right) = 1 - \frac{1 - (1-r)^{(1-R_{\text{lokal}}) \cdot PF}}{r} \quad \text{Ligning 19}$$

r i ligning 19 er den udnyttelsesgrad af det enkelte membranmodul. r der antages at være konstant i hele modules længde.

1.4.5 Transport ved sivning

Membraner, der er designede til at fjerne partikler og kolloidt materiale som MF og UF membraner, tilbageholder stof primært gennem sivning i den kage, der opbygges ved membranoverfladen.

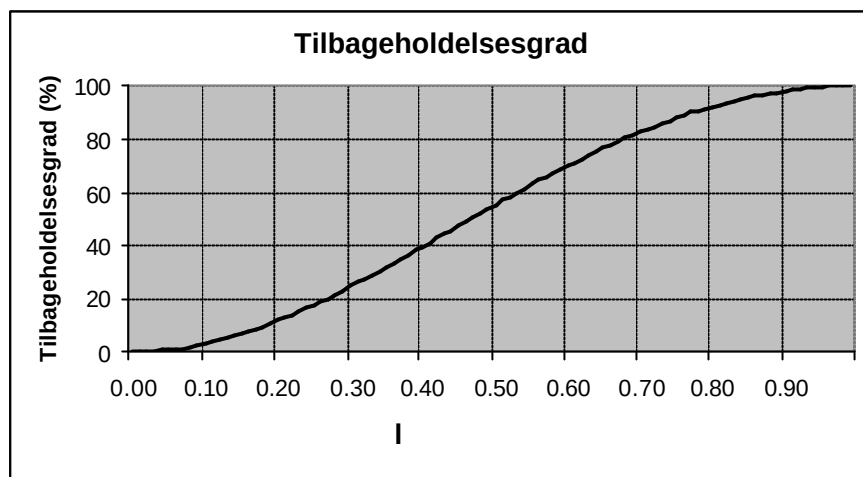
For at kunne beskrive sivningen teoretisk gøres den antagelse, at alle porerne er helt cylindriske, og alle partiklerne er helt runde. Tilbageholdelsen af partikler ved membranoverfladen (1-p)

$$p = \begin{cases} (1-l)^2 \cdot (2 - (1-l)^2 \cdot G) & l \leq 1 \\ 1 & l > 1 \end{cases} \quad \text{hvor } l = \frac{r_p}{r_{\text{pore}}} \quad \text{Ligning 20}$$

I ligning 20 er G en empirisk faktor, der kan bestemmes ved hjælp af ligning 21.

$$G = \exp(-0,7146 \cdot l^2) \quad \text{Ligning 21}$$

Mekanismerne i sivning igennem den kage af partikler og kolloide stoffer, der ophobes ved membranoverfladen, er ikke statiske, da kagen langsomt opbygges og bliver tykkere og tættere, efterhånden som filtreringen pågår. Stofferne ladning, dispersion etc. kan i nogle tilfælde også influere på stoftilbageholdelsen.



Figur 1. Tilbageholdelsesgraden som funktion af forholdet mellem partikeldiameteren og porestørrelsen beregnet på baggrund af ligning 20/21.

En uddybning af de dynamiske effekter samt samspillet mellem forskellige intermolekulære kræfter kan fås i /1/.

1 Stofblade

I det følgende gennemgås problemstofferne kemiske/fysiske karakteristika, hvilke effekter de kan have på miljøet og/eller den menneskelige organisme. Desuden gennemgås problemstofferne udbredelse i grundvandsressourcen, samt i hvilke koncentrationer de typisk findes.

I nærværende bilag gennemgås følgende stoffer

- Brunt Vand
- Naturligt forhøjet NVOC
- Klorerede opløsningsmidler
- Pesticider (uladet)
- Pesticider (ladet)
- MTBE
- Nitrat
- Flourid
- Klorid
- Ammonium
- Hårdhed
- Arsen
- Nikkel

1.1 Brunt vand

1.1.1 Kemisk formel

Der kan ikke opstilles nogen specifik kemisk formel for humus, som er årsagen til brunt vand /7/, men humus består af et stort kulstofskelet med både alifatisk og aromatisk karakter, hvorpå der findes diverse funktionelle grupper, primært –OH og –COOH grupper /17/. Forslag til strukturer findes eksempelvis i /18/.

1.1.2 Formelvægt

Normalt over 10.000 g/mol. Der er konstateret værdier på 2.000 – 1.200.000 g/mol /17/.

1.1.3 Kemisk beskrivelse

Årsagen til vandets brunlige farve er et højt indhold af organisk stof, ofte i form af humus. Humus er generelt meget svært nedbrydeligt /8/. Humus er højmolekylære organiske syrer (humus-, fulvus- og huminsyrer) med kompleks og varierende struktur, som indeholder en vis mængde aminosyrer og kulhydrater, der er bundet i de store molekyler. Sammensætning og indhold af disse kemiske delstrukturer afhænger bl.a. af alderen af det organiske stof

/7/. Ved lav pH udfældes humussyre, mens fulvussyre forbliver stabil (opløst) ved alle pH-værdier, og huminsyre er altid uopløselig uanset pH /8/. Humussyre udgør hovedbestanddelen af det organiske stof i brunt vand, mens fulvussyre er dominerende i overfladevand på grund af nedbrydning af plantemateriale /5/. Bemærk, at det organiske stofindhold kan bestemmes ved en række analysemetoder (f.eks. KMnO_4 , NVOC, TOC, COD, BI_5 , farvningsgrad), som hver har deres styrker og svagheder og afviger mere eller mindre fra hinanden med hensyn til, hvilket organiskstof-fraktion de bestemmer /5/, /17/. Ofte er en kombination af to eller flere metoder at foretrække.

1.1.4 Ladning

Negativ. Ofte er pH forhøjet i brunt vand, og dette er skyld i dissociering af visse funktionelle grupper (f.eks. carboxylsyre), hvorved ladningen af humus bliver negativ, og dets opløselighed i vand stiger /8/. Ved højere pH begynder phenoler også at dissociere, hvilket yderligere øger opløseligheden.

1.1.5 Kriterier

- 4 mg C/l (NVOC) afgang vandværk (vandkvalitetskrav) /1/
- 4 mg C/l (NVOC) indgang til ejendom (vandkvalitetskrav) /1/
- 4 mg C/l (NVOC) forbrugers taphane (vandkvalitetskrav) /1/

Man arbejder ikke med et grundvandskvalitetskriterium for NVOC, da det ikke er et miljøfremmed stof /2/.

1.1.6 Effekter

Visuelt meget beskæmmende. Ellers kan vandet være acceptabelt, også hvad angår smag eller lugt. I enkelte tilfælde ses øget bakteriologisk vækst som følge af brunt vand, men normalt er det ikke noget problem – det afhænger af, hvorvidt det organiske stof er omsætteligt (og dermed af alderen). Det organiske stof bliver ikke reaktivt ved normal vandbehandling, og der er ikke erfaringer for, at der sker omsætninger i ledningsnettet. Der skal skrappe iltningssmidler til for at gøre den aktuelle type organisk stof reaktivt, f.eks. KMnO_4 eller O_3 . Hvis det organiske stof er reaktivt, og vandet samtidig behandles med klor, er der risiko for dannelse af trihalomethaner. Endelig kan vandkvaliteten i øvrigt være forringet (fx høj pH, højt natriumindhold).

1.1.7 Kilder

Naturligt forekommende organisk stof i jorden, ofte i form af plankton og alger eller planterester (brunkul) indlejret i marine sedimenter eller i form af tørv og gytje. Man skelner mellem brunt vand i dybe borer, hvor der indvindes fra marine miocæne aflejringer, der er i kontakt med fed ler, og brunt vand i mere terrænnære borer, hvor der indvindes fra inter- og postglaciale aflejringer (f.eks. Holstein interglacial) /5/, /17/. Det organiske stofs reaktivitet afhænger generelt af alderen, jo yngre jo mere reaktivt. Således er organisk stof i de post- og interglaciale aflejringer (gytje og tørv) ofte mere reaktivt end det organiske stof i de dybere borer, som normalt er helt uomsætteligt (under reducerede forhold).

1.1.8 Typiske koncentrationer

Det organiske stofindhold blev tidligere målt ved KMnO_4 -værdien, angivet i mg/l. I normalt vand er KMnO_4 -værdien som regel 3-6 mg/l /3/. I brunt vand ligger KMnO_4 -værdien over 20 mg/l (svagt brunlig: > 20 mg/l, brun: > 40 mg/l, sort: > 200 mg/l). I Vestjylland har man konstateret værdier over 1000 mg/l /5/. I dag måles organisk stof som NVOC (non-volatile organic carbon), hvor værdier over 5-10 mg/l kan give misfarvning.

1.1.9 Typisk vandkvalitet

Dybe stærkt reducerede magasiner med forhøjet indhold af organisk stof. Ofte magasiner, som er helt eller delvist hydraulisk "afsnørede", så der ikke sker udvaskning af det brune vand, og derfor er der tale om magasiner med lang opholdstid og således gammelt vand, hvor der kan foregå sulfatreduktion og ionbytning. Typisk ses forhøjet pH (7,5-9), bicarbonat (20-500 mg/l), ionbytning (> 0,9), klorid (40-250 mg/l), fosfat (0,5-3 mg/l), flourid (0,1-1,5 mg/l), natrium (20-300) og kalium (2-18 mg/l), mens forvittringsgraden (< 1) og sulfatindholdet (< 20 mg/l) er lavere end normalt på grund af henholdsvis produktion af hydrogencarbonat og reduktion af sulfat til svovlbrinte, som begge dele sker ved sulfatreduktion /8/, /5/.

1.1.10 Traditionel vandbehandling

Fjernelse af organiske stoffer (herunder brunt vand) sker nogle steder ved membranfiltrering (ultrafiltrering) /6/. Det vides ikke, om metoden anvendes i Danmark. En anden måde at rense på er flokkulering med aluminiumssulfat, men det bruges kun få steder i dansk vandforsyning, og processen er svær at styre. Denne behandling er specielt anvendelig ved høj molekylevægt af det organiske stof (humussyrer) /17/. Højt humus-indhold kan besværliggøre fjernelsen af jern, og i områder hvor dette er relevant, kan det blive vanskeligt at overholde jernkriteriet på 0,1 mg/l /17/. Endelig vil det normalt være nødvendigt med en justering af pH. Se desuden stofblad om NVOC.

1.1.11 Problemomfang i ressourcen

Problemer med brunt grundvand ses hovedsagelig i Syd- og Vestjylland, omkring Skagen, på Læsø, Rømø og Als, området omkring og på Sjællands Odde samt i områder i Nordsjælland /3/. I en undersøgelse af boringer med kaliumpermanganattal over 20 mg/l er der ligeledes fundet en del boringer på Djursland, i Københavnsområdet, nord for Kalundborg samt vest og sydvest for Køge Bugt /19/, /17/.

1.2 Naturligt let forhøjet NVOC

1.2.1 Kemisk formel

Der kan ikke opstilles nogen specifik kemisk formel for NVOC (non-volatile organic carbon), da det er en generel betegnelse for en gruppe stoffer. Som generel formel kan bruges $(\text{CH}_2\text{O})_x$, som betegner sammensætningen af kulstofskelettet.

1.2.2 Formelvægt

Findes ikke præcist jf. ovenstående, men ofte over 1.000 g/mol (naturligt forekommende organisk stof).

1.2.3 Kemisk beskrivelse

NVOC er en generel betegnelse for alle ikke-flygtige organiske stoffer, og man kan derfor ikke give en beskrivelse af de kemiske egenskaber for hele denne stofgruppe. Dog gælder det generelt, at formelen er $(\text{CH}_2\text{O})_x$, der betegner sammensætningen af kulstofskelettet, som kan være af alifatisk og/eller aromatisk karakter. Herpå kan findes en række forskellige funktionelle grupper, f.eks. alkoholer, phenoler, carboxylsyrer, aminer, sulfider og fosfater.

1.2.4 Ladning

Normalt negativ, dog afhængig af pH.

1.2.5 Kriterier

- 4 mg C/l (NVOC) afgang vandværk (vandkvalitetskrav) /1/
- 4 mg C/l (NVOC) indgang til ejendom (vandkvalitetskrav) /1/
- 4 mg C/l (NVOC) forbrugers taphane (vandkvalitetskrav) /1/

Man arbejder ikke med et grundvandskvalitetskriterium for NVOC, da det ikke som betegnelse er et miljøfremmed stof /2/

1.2.6 Effekter

Der kan være øget risiko for bakteriologisk vækst i ledningsnettet og eventuel anledning til problemer med lugt, smag og farve afhængig af typen af det organiske stof /6/. Hvis det organiske stof er reaktivt, og vandet samtidig behandles med klor, er der risiko for dannelse af trihalomethaner. Endelig kan organisk stof forstyrre bundfældningen af jern og mangan /8/.

1.2.7 Kilder

Der findes en række naturlige kilder for NVOC. Alle de sedimenttyper, hvorfra der indvindes grundvand, indeholder organisk stof i større eller mindre omfang. Organisk stof i terrænnært grundvand består normalt primært af fulvussyre, som stammer fra nedbrydning af planterester, men koncentrationen af denne type organisk stof aftager hurtigt med dybden på grund af nedbrydning, udfældning og adsorption /8/. I dybere magasiner udgør humussyrer normalt den primære fraktion af det organiske stof (se stofblad om brunt vand). I kalk- og smeltevandsmagasiner i Nordsjælland er der fundet forhøjet

indhold af organisk stof, der selv i relativt høje koncentrationer ikke giver synlig brunfarvning /17/.

Desuden findes en række menneskeskabte kilder, f.eks. nedsivning af spildevand, udsivning af lossepladssperkolat, udsivning fra møddings- og ensilageoplæg samt påvirkning fra andre organiske forureninger (herunder olie- og tjæreforurening fra f.eks. gasværker, asfaltfabrikker, skrotpladser, lagerområder /4/, /5/ - se desuden stofblad om henholdsvis klorerede opløsningsmidler og pesticider). Men den tilhørende vandtype, hvor der normalt er tale om lavmolekylært organisk stof, gennemgås ikke i nærværende stofblad.

1.2.8 Typiske koncentrationer

I normalt dansk grundvand er NVOC-koncentrationen 0,5 – 6 mg C/l, mens den i overfladevand er ca. 10-15 mg C/l /6/. I den vandtype, som behandles i nærværende stofblad, er koncentrationen af organisk stof normalt 5-10 mg C/l.

1.2.9 Typisk vandkvalitet

Normalt skelnes mellem 3 vandtyper med hensyn til indhold af organisk stof. Vandtype 1 er typisk for brunt vand, stærkt forhøjet indhold af organisk stof og stærkt reduceret - er omtalt på stofbladet om brunt vand. Vandtype 2 har et naturligt let forhøjet organisk stofindhold, er ikke ionbyttet, pH er omkring 7, og vandet er mindre reduceret, uden methan, kan have et højt sulfatindhold, og de polære stoffer udgør en væsentlig større del af det organiske stof sammenlignet med brunt vand /17/. Findes eksempelvis i Nordsjælland. Vandtype 3 er typisk påvirket af terrænnære forhold og dermed af overfladevand, og har en meget variabel uorganisk kemi, som normalt ikke er fuldt reduceret, men derimod indeholder nitrat og sulfat. Det organiske stof har en lav molekylvægt (< 2.000 g/mol), de polære stoffer dominerer den organiske stoffraktion, og der er et væsentligt bidrag fra fulvussyrer /17/ - er også omtalt i stofbladet om brunt vand.

Bemærk: I dette stofblad gennemgås kun den vandtype, som har et naturligt let forhøjet NVOC-tal, og dermed ikke vandtyper hvor NVOC er forhøjet på grund af diverse menneskelige forureninger, og heller ikke vandtyper hvor NVOC er stærkt forhøjet (se brunt vand).

1.2.10 Traditionel vandbehandling

Organisk stof kan fjernes ved både kemiske og biologiske metoder. Traditionelt set er jern-fældning blevet anvendt, men denne behandling er ofte ikke tilstrækkelig /8/. Kraftige kemiske iltningmidler (f.eks. frit klor, kaliumpermanganat, hydrogenperoxid og ozon) kan anvendes til iltning af visse organiske stoffer i vand. Reaktionen ved kemisk iltning bør løbe helt til ende, så det organiske stof nedbrydes til kuldioxid. Iltningmidlernes effektivitet kan justeres ved f.eks. at kombinere dem, ved at anvende UV-stråling og/eller ved hjælp af pH og bikarbonat /6/. Biologisk filtrering foregår ved hjælp af bakterier, som omsætter det organiske stof ved at bruge det som kulstofkilde i denitrifikation. Denitrifikation kræver forud en nitrifikation (incl. iltning) samt en efterfølgende bundfældning, hvorfra returslam ledes tilbage til før nitrifikationen. De biologiske processer er specielt afhængige af pH og temperatur /6/. Behandling med aktivt kul er et alternativ, der er mest effektiv for den

lavmolekylære, hydrofobe del af humusstofferne /20/. Se desuden stofblad om brunt vand.

1.2.11 Problemomfang i ressourcen

Findes specielt i områder i Nordsjælland /17/.

1.3 Klorerede opløsningsmidler

1.3.1 Kemisk formel

Betegnelsen klorerede opløsningsmidler dækker en bred gruppe af primært organiske stoffer, som bruges i industrien. Nedenfor er listet den kemiske formel for de mest centrale klorerede opløsningsmidler og tilhørende nedbrydningsprodukter med hensyn til forurening af grundvand /3/, /4/, /9/.

Systematisk navn	Forkortelse	Bruttoformel	Formelvægt (g/mol)	Trivialnavne
diklormethan	DCM	CH ₂ Cl ₂	84,9	methylenklorid
triklormethan	TCM	CHCl ₃	119,4	kloroform
tetraklormethan	TeCM	CCl ₄	153,8	tetraklorkulstof
1,1,1-triklorethan	1,1,1-TCA	H ₃ C-CCl ₃	133,4	-
klorethylen	VC	H ₂ C=CHCl	62,5	vinylklorid
triklorethylen	TCE	HCIC=CCl ₂	131,4	-
tetraklorethylen	PCE	Cl ₂ C=CCl ₂	165,8	perklorethylen

Tabel 1. **Fejl! Ukendt argument for parameter.** Klorerede opløsningsmidler

Systematisk navn	Forkortelse	Bruttoformel	Formelvægt (g/mol)	Trivialnavne
klorethylen	VC	H ₂ C=CHCl	62,5	Vinyl-klorid
1,1-diklorethylen	1,1-DCE	H ₂ C=CCl ₂	96,9	Vinyl-idendi-klorid
trans-1,2-diklorethylen	t-1,2-DCE	HCIC=CHC 	96,9	-
cis-1,2-diklorethylen	c-1,2-DCE	HCIC=CHC 	96,9	-
1,1-diklorethan	1,1-DCA	H ₃ C-CHCl ₂	99,0	ethylidendiklorid

Tabel 1. **Fejl! Ukendt argument for parameter.** Nedbrydningsprodukter fra klorerede opløsningsmidler

1.3.2 Formelvægt

Se ovenfor.

1.3.3 Kemisk beskrivelse

Klorerede opløsningsmidler er generelt meget flygtige, og kan derfor fordampe til atmosfæren, hvor de nedbrydes af sollyset.

Densiteten af klorerede opløsningsmidler er generelt større end vand. Sammen med den lave vandopløselighed kan der forekomme en separat fri fase kaldet DNAPL (dense non-aqueous phase liquid). DNAPL kan trænge dybt ned i et magasin, selv hvor der er opadrettet gradient.

Data fra GRUMO-områderne viser, at kloroform kan findes dybt ned gennem jordlagene. Eksempelvis er der sket mange fund af kloroform ned til 40 meter under terræn og enkelte fund i området 60-105 meter /10/. Der findes indikationer på, at kloroform dannes naturligt /24/, /45/.

Generelt nedbrydes klorerede opløsningsmidler langsomt. For de fleste stoffer gælder, at nedbrydning er hurtigst under reducerende forhold. Under reducerende forhold omdannes vinylklorid formodentlig langsommere end de øvrige klorerede forbindelser, hvorfor der kan ske en opkoncentrering af vinylklorid i de grundvandsmagasiner, der er forurenede med klorerede opløsningsmidler /10/.

1.3.4 Ladning

Neutral.

1.3.5 Kriterier

- 1 µg/l afgang vandværk (vandkvalitetskrav), (0,3 for vinylklorid) /1/
- 1 µg/l indgang til ejendom (vandkvalitetskrav), (0,3 for vinylklorid) /1/
- 1 µg/l forbrugers taphane (vandkvalitetskrav), (0,3 for vinylklorid) /1/
- 1 µg/l (grundvandskvalitetskriterium), (0,2 for vinylklorid) /2/

1.3.6 Effekter

Vinylklorid og 1,2-diklorethan regnes for kræftfremkaldende, mens andre er mistænkt. I høje koncentrationer har stofferne tillige en narkotisk effekt /4/. Ved langvarig udsættelse for klorerede opløsningsmidler beskadiges nervesystemet, hvorved der bl.a. opstår hukommelsestab /4/.

1.3.7 Kilder

Spild, nedgravning og udsivning fra kloak i industriområder samt fra lossepladser og depoter. Stofferne er primært blevet anvendt som affedtningsmidler i metal- og elektronikindustrien, som kølemidler, til kemisk tøjrensning samt som opløsningsmidler i maling og lakker. Desuden indeholder blyholdig benzin 1,2-diklor- og 1,2-dibromethan (ca. 300 mg/l), og kan derfor findes ved gamle benzinstationer. Ved desinfektion af vand med klor dannes der klorerede og bromerede methaner /4/. Kloroform dannes naturligt i jorden i granskove /14/.

1.3.8 Typiske koncentrationer

I perioden 1993-2001 ligger medianen for de klorerede opløsningsmidler, som er fundet i grundvandsovervågningsprogrammet, på 0,1 µg/l undtagen for vinylklorid, hvor den er 0,8 µg/l /10/. De maksimale værdier ligger generelt under 3 µg/l, undtagen for kloroform (11,0 µg/l) og vinylklorid (5,6 µg/l). Koncentrationsniveauet i borer, som er kraftigt påvirket af klorerede opløsningsmidler, kan være væsentligt højere. Eksempelvis er der umiddelbart nedstrøms et kemisk affaldsdepot i Skrydstrup målt koncentrationer på op til 4.000 µg/l (TCE og 1,1,1-TCA) /16/.

1.3.9 Typisk vandkvalitet

Typisk findes klorerede opløsningsmidler i mere terrænnære magasiner, og derfor er der ofte tale om en yngre vandtype fra ilt- eller nitratzonen, men som nævnt ovenfor kan de klorerede opløsningsmidler godt trænge dybere ned (eller det kan ske ved ”skorstenseffekt”), og derfor kan klorerede opløsningsmidler forekomme i næsten alle vandtyper/-kvaliteter. Formodes dog sjældent at optræde i vand fra methanzonen.

1.3.10 Traditionel vandbehandling

Fjernelse af klorerede opløsningsmidler foretages normalt ved at udlufte ved stripping, hvor man udnytter stoffernes høje grad af flygtighed. Afblæsning af flygtige stoffer fra typisk dansk grundvand har den ulempe, at vandet kan blive stærkt kalkfældende /21/. Afblæsning er især aktuel ved forurening med klorerede alkaner, som adsorberes betydeligt ringere til aktivt kul end klorerede ethylenere /21/. Normalt er det nødvendigt at supplere afblæsning med aktivt kul ved forskellig affinitet for adsorption (afhængigt af koncentrationsniveauer og stoffer) /6/. Ved anvendelse af aktivt kul er det vigtigt, at der ikke forekommer f.eks. mangan, jern og organisk stof i det tilledte vand, da det nedsætter kullenes levetid.

1.3.11 Problemomfang i ressourcen

Hovedsageligt i by- og industriområder. I 22% af 189 råvandsboringer i Københavns Amt blev der i en undersøgelse fundet klorerede opløsningsmidler over 0,1 µg/l /15/. I perioden 1993-2001 er der fundet halogenerede alifatiske kulbrinter i 15,4% af 1.070 undersøgte GRUMO-boringer, hvoraf 1,9% var over grænseværdien for drikkevand /10/. I samme periode er der i vandværkernes boringskontrol fundet halogenerede alifatiske kulbrinter i 16% af 2.114 undersøgte boringer, hvoraf 1,1% var over grænseværdien for drikkevand /10/.

1.4 Pesticider (uladet)

1.4.1 Kemisk formel

Med udgangspunkt i den almindelige boringskontrol for pesticider /9/ (suppleret med nogle enkelte stoffer) er der nedenfor udvalgt en række pesticider, som fortrinsvis er på uladet form ved normal grundvands-pH. Hvorvidt stoffet er dissocieret eller ej, er baseret på pK_a , samt hvilken stofgruppe der er tale om.

1.4.2 Formelvægt

Se tabel 1.3.

1.4.3 Kemisk beskrivelse

Triaziner (f.eks. atrazin og simazin) indeholder amin-grupper, hvilket gør, at stofferne er svage organiske baser. Med syrekonstanter under 2 vil disse stoffer under almindelig forekommende pH-værdier være neutrale. BAM bindes meget lidt til sedimentet, hvorfor dets mobilitet er meget høj, og samtidig er stoffet svært nedbrydeligt /23/.

De øvrige stoffer er medtaget som neutrale, da det vurderes, at de generelt ikke besidder syreegenskaber og derfor sandsynligvis vil optræde uden ladning ved normal grundvands-pH.

Bemærk dog, at der ikke findes syrekonstanter for stofferne, og da det samtidig ikke har været muligt at finde generelle beskrivelser af stofegenskaberne for de aktuelle stofgrupper, kan det ikke endeligt afgøres, hvorvidt det enkelte stof primært optræder som neutralt eller ladet.

1.4.4 Ladning

Ovenstående pesticider er primært på neutral form ved normal grundvands-pH (se dog bemærkning under kemisk beskrivelse).

1.4.5 Kriterier

- 0,1 µg/l afgang vandværk (vandkvalitetskrav), (0,03 µg/l for enkelte pesticider) /1/
- 0,1 µg/l indgang til ejendom (vandkvalitetskrav), (0,03 µg/l for enkelte pesticider) /1/
- 0,1 µg/l forbrugers taphane (vandkvalitetskrav), (0,03 µg/l for enkelte pesticider) /1/
- 0,5 µg/l (pesticider total), 0,1 µg/l (pesticider enkelt stoffer), 0,03 µg/l (pesticider persistente klorerede) (grundvandskvalitetskriterium) /2/

Pesticidnavn	Stofgruppe	Brutto-formel	Mol-vægt (g/mol)	Octa- nol/vandfordelings- koef., logK _{ow}	SorptionlogK _{oc} (ml/g)	Syrekon- stant, pK _a	DamptrykmmHg v. 20°C	Opløslighed C _w (mg/l), v. 25°C
atrazin	triazin	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,7	2,33-2,8	2,0-2,3	1,7	3,0·10 ⁻⁷	33 (20°C)
atrazin, deethyl-	triazin	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	187,6	1,5	-	-	-	-
atrazin, deisopropyl-	triazin	C ₅ H ₈ ClN ₅	173,6	1,2	-	-	-	-
atrazin, deethylis- opropyl-	triazin	C ₃ H ₄ N ₅ Cl	145,6	-	-	-	-	-
atrazin, hydroxy-	triazin	C ₈ H ₁₅ ON ₅	197,2	-	-	-	-	-
hexazinon	triazin	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	252,4	1,05	1,3-1,73	-	2,0·10 ⁻⁷	33.000
simazin	triazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201,7	1,94-2,26	0,6-3,34	1,62	6,1·10 ⁻⁹	2,0-6,2
terbuthylazin	triazin	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229,7	3,03-3,06	-	2,0	1,1·10 ⁻⁶	8,5
cyanazin	triazin	C ₉ H ₁₃ ClN ₆	240,3	1,80-2,24	1,58-2,7	0,63	1,6·10 ⁻⁹	170
diklobenil	kloreret aromat m. nitrilgruppe	C ₇ H ₃ Cl ₂ N	172,0	2,9	2,03-2,78	-	5,5·10 ⁻⁴	18-25
2,6-diklorbenzamid (BAM)*	kloreret aromat m. nitrilgruppe	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	190,3	0,77	0,03-0,93 (K _d)	-	-	-
maneb	alkylenbis- (dithiocarbamat)	C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄	269,3	2,9	3,3	-	Lav	lav
lindan	organochorid	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,9	3,2-3,89	2,38-4,09	-	9,4·10 ⁻⁶	7
DDT	kloreret biphenyl	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,5	4,89-6,914	5,16-6,3	-	1,9·10 ⁻⁷	0,001-0,04
dimethoat	organo-phosphorus	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229,3	0,508-0,78	0,48-1,30	-	5,06·10 ⁻⁶	25.000-39.800
parathion	organo-phosphorus	C ₁₀ H ₁₄ NO ₃ PS	291,3	2,15-3,93	2,5-4,54	-	4,0·10 ⁻⁴	14-24
malathion	organo-phosphorus	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330,4	2,36-2,89	1,97-3,26	-	1,25·10 ⁻⁶	130-145
isoproturon	urea	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206,3	2,5	-	-	2,36·10 ⁻⁸	65
metamitron	1,2,4-triazione	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	202,2	0,83	-	-	6,5·10 ⁻⁹	1.700
pendimethalin	2,6-dinitroanilin	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	281,3	5,18	1,48-4,46	-	3,0·10 ⁻⁵	0,275-0,5

Tabel 1. Pesticider, som fortrinsvis er neutrale ved normal grundvands-pH. Data fra /22/ og /24/ med undtagelse af * hvor sorptionsdata er taget fra /23/.

1.4.6 Effekter

På grund af pesticidernes meget varierende kemiske struktur er stoffernes effekter også meget varierende. Nogle pesticider er eller mistænkes for at være human toksiske (f.eks. dimethoat), andre er dyre toksiske (f.eks. permethrin), og nogle er bioakkumulerende (f.eks. lindan og DDT) /25/. Desuden er en lang række af stofferne svært nedbrydelige, bindes dårligt i jorden og er let opløselige i grundvand, hvilket samlet set forøger risikoen for grundvandsforurening. Ellers henvises til Miljøstyrelsens omfattende arbejde i Bichel-udvalget, herunder rapport fra underudvalget om miljø og sundhed, samt /26/, /27/ og /28/.

1.4.7 Kilder

Landbrugsarealer som fladekilder (marker som sprøjtes) og punktkilder (f.eks. nedgravede tønder og vaske-fyldepladser), lossepladser (deponerede tønder), jernbaneanlæg, offentlige grønne arealer, gartnerier, planteskoler, frugtavl, skovbrug, maskinstationer, råstofgrave og vandhuller, korn- og foderstof, bymæssigbebyggelse og gårdspladser, tidligere sprøjtning på kildepladsarealer, uhensigtsmæssig håndtering under produktion /4/, /29/.

1.4.8 Typiske koncentrationer

I grundvandsovervågningsprogrammet, GRUMO, for år 2001 er der fundet pesticider i 27,2% af de analyserede indtag, hvoraf de 8,5% ligger over grænseværdien (0,1 µg/l) /10/. Antallet af indtag med overskridelse af grænseværdien har været næsten konstant i perioden 1996-2001. Af uladede pesticider udgør BAM og de fire atrazin nedbrydningsprodukter deisopropyl, deethyl-, hydroxy- og deethylisopropyl-atrazin samt simazin de mest hyppige fund /10/. BAM er "topscorer" med fund i 19,3% af de analyserede indtag, heraf 7,3% over grænseværdien, hvilket skyldes stoffets svære nedbrydelighed og høje mobilitet /23/. Typiske pesticidkoncentrationer i grundvand ligger, jf. ovenstående, under ca. 1 µg/l.

1.4.9 Typisk vandkvalitet

I 50% af de analyserede indtag i dybdeintervallet 0-10 meter under terræn i grundvandsovervågningsprogrammet i perioden 1990-2001 er der fundet pesticider /10/. Det vil sige, at den tilhørende vandkvalitet ofte vil være fra ilt- eller nitratzonen, hvilket indebærer en række velkendte kemiske karakteristika for vandkvaliteten. Fundhyppigheden aftager med dybden til ca. 15% i intervallet 60-70 m.u.t., men der er dog også fundet pesticider i større dybder /10/, og således kan den tilhørende vandkvalitet også være fra jern- og sulfatzonen eller i få tilfælde methanzonen. Ergo kan der findes pesticider i alle typer vandkvalitet. Fundhyppigheden afhænger også af magasinforholdene, herunder om der er tale om frit eller spændt vandspejl, hvilket også siger noget om den typiske vandkvalitet. I magasiner med frit vandspejl findes pesticider eller nedbrydningsprodukter i konstant mere end 50% af de analyserede indtag til en dybde af 40 meter, hvorefter fundhyppigheden hurtigt klinger ud. I de spændte magasiner findes pesticider i langt større dybder, men med en jævnt aftagende fundhyppighed med dybden, hvilket formodentlig skyldes, at tykke dæklag giver en vis beskyttelse overfor pesticidpåvirkning /10/.

1.4.10 Traditionel vandbehandling

Aktiv kulfiltrering – bedst egnet til upolære stoffer - dvs. at octanol/vandfordelingskoefficienten samt vandopløseligheden i tabellen ovenfor kan anvendes til at vurdere effektiviteten. Overordnet er teknikken relativ velegnet for de uladete pesticider.

Membranteknik er virksom over for store organiske molekyler, herunder mange pesticider.

Problemomfang i ressourcen

Ved pesticidundersøgelse af private drikkevandsboringer er der fundet pesticider i 52,8% af i alt 568 boringer, hvoraf 32% er over grænseværdien (0,1µg/l) /10/. I vandværks boringer er der fundet pesticider i 25,7% af i alt 11.835 analyser fordelt på 5.261 indtag i perioden 1992-2001, hvoraf 8% er over grænseværdien. I kategorien "andre boringer" (markvanding, overvågning, nedlagte vandværksboringer, forureningsundersøgelsesboringer) er der i perioden 1992-2001 analyseret 2.074 boringer, og her er der fundet pesticider i 33,1%, hvoraf 17,0% er over grænseværdien. Se desuden under "typiske koncentrationer" for resultater af GRUMO-programmet.

1.5 Pesticider (ladet)

Kemisk formel

Med udgangspunkt i den almindelige boringskontrol for pesticider /9/ (suppleret med nogle enkelte stoffer) er der nedenfor udvalgt en række pesticider, som fortrinsvis er på ladet form (dissocieret) ved normal grundvands-pH. Hvorvidt stoffet er dissocieret eller ej, er baseret på pK_a , samt hvilken stofgruppe der er tale om.

1.5.1 Formelvægt

Se tabel 1.4

1.5.2 Kemisk beskrivelse

Phenoxysyrer og alkylerede nitro-, klor- eller methylphenoler optræder alle i helt eller delvist dissociert tilstand ved normal grundvands-pH, da de er syrer med en pK_a under 5, og derfor er negativt ladet. De anførte klorphenoler har dog en relativ høj pK_a , og er derfor i mindre grad dissociert ved normal pH. Phenoxysyrerne kan desuden godt være til stede som neutrale komplekser /4/. Den negative ladning kombineret med relativt lave K_{ow} -værdier betyder, at sorption af stofferne er meget begrænset. Tilstedeværelse af nitrogrupperne på nitrophenolerne kan dog ved kompleksdannelse bindes til lerminerale, hvorved sorptionen kan blive betydelig større end et alment estimat ud fra hydrofob binding /4/.

1.5.3 Ladning

Alle de ovenstående stoffer er negativt ladet.

1.5.4 Kriterier

- 0,1 µg/l afgang vandværk (vandkvalitetskrav), (0,03 µg/l for enkelte pesticider) /1/
- 0,1 µg/l indgang til ejendom (vandkvalitetskrav), (0,03 µg/l for enkelte pesticider) /1/
- 0,1 µg/l forbrugers taphane (vandkvalitetskrav), (0,03 µg/l for enkelte pesticider) /1/
- 0,5 µg/l (pesticider total), 0,1 µg/l (pesticider enkelt stoffer), 0,03 µg/l (pesticider persistente klorerede) (grundvandskvalitetskriterium) /2/

1.5.5 Effekter

På grund af pesticidernes meget varierende kemiske struktur er stoffernes effekter også meget varierende. Nogle pesticider er eller mistænkes for at være human toksiske, andre er dyre toksiske og nogle er bioakkumulerende /25/. Desuden er en lang række af stofferne svært nedbrydelige, bindes dårligt i jorden og er let opløselige i grundvand, hvilket samlet set øger risikoen for grundvandsforurening. Ellers henvises til Miljøstyrelsens omfattende arbejde i Bichel-udvalget, herunder rapport fra underudvalget om miljø og sundhed, samt /26/, /27/ og /28/.

Pesticidnavn	Stofgruppe	Brutto-formel	Mol-vægt (g/mol)	Octanol/vandfordelingskoef., logK _{ow}	SorptionlogK _{oc} (ml/g)	Syrekonstant, pK _a	DamptrykmmHg v. 20°C	Opløslighed C _w (mg/l), v. 25°C
MCPA	phenoxysyre	C ₉ H ₉ ClO ₃	221	1,47-4,88	1,3-2,73	2,73	4,7·10 ⁻³	890
2,4-D	phenoxysyre	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	255,5	0,6-3,4	1,72-2,27	2,8-2,88	3,75·10 ⁻⁵	278
2,4,5-T	phenoxysyre	C ₈ H ₆ Cl ₃ O ₃	235,1	1,77	1,08-1,6	3	<7,5·10 ⁻⁸	350
diklorprop	phenoxysyre	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	200,6	1,37-1,43	2,03-3,0	3,07	1,5·10 ⁻⁶	734
meklorprop (MCPP)	phenoxysyre	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214,7	0,1004	1,3-1,4	3,78	2,3·10 ⁻⁶	660.000
4CPP	phenoxypropion	-	-	-	-	-	-	-
4-klor-2-methylphenol	klorphenol	C ₇ H ₇ ClO	143	2,63-4,0	-	10-10,5	26,7 Pa	2300
2,4-diklorphenol	klorphenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163	3,06	-	7,69	-	4500
dinocab	dinitrophenol	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₆	364,4	4,54	2,74-2,8	-	4·10 ⁻⁸	4
dinoseb	dinitrophenol	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅	240,2	2,29	1,48-3,77	4,62	5·10 ⁻⁵	52
DNOC	dinitrophenol	C ₇ H ₆ N ₂ O ₅	198,1	2,12-2,85	2,64	4,48	5·10 ⁻⁵	198
4-nitrophenol	nitrophenol	C ₆ H ₅ NO ₃	139	1,9	-	7,156	9,75·10 ⁻⁴	11.000
glyphosat ("Round Up")	-	C ₃ H ₈ NO ₅ P	169,1	-1,6	1,4-4,82	pK _{a1} : 0,8 pK _{a2} : 3,0 pK _{a3} : 6,0 pK _{a4} : 11	7,5·10 ⁻⁶	900.000
AMPA	aminomethyl-phosphonsyre	-	-	-	-	-	-	-

Tabel 1. Pesticider, som fortrinsvis er ladet ved normal grundvands-pH. Data fra /22/ og /24/.

1.5.6 Kilder

Landbrugsarealer som fladekilder (marker som sprøjtes) og punktkilder (f.eks. nedgravede tønder og vaske-fyldepladser), lossepladser (deponerede tønder), jernbaneanlæg, offentlige grønne arealer, gartnerier, planteskoler, frugtavl, skovbrug, maskinstationer, råstofgrave og vandhuller, korn- og foderstof, bymæssigbebyggelse og gårdspladser, tidligere sprøjtning på kildepladsarealer, uhensigtsmæssig håndtering under produktion /4/, /29/.

1.5.7 Typiske koncentrationer

I grundvandsovervågningsprogrammet, GRUMO, for år 2001, er der fundet pesticider i 27,2% af de analyserede indtag, hvoraf de 8,5% ligger over grænseværdien (0,1 µg/l) /10/. Antallet af indtag med overskridelse af grænseværdien har været næsten konstant i perioden 1996-2001. Af ladede pesticider udgør glyphosat, AMPA, 4-nitrophenol, hexazinon og phenoxysyrerne diklorprop og meklorprop de mest hyppige fund /10/. Dog er fundene af de nævnte phenoxysyrer faldet i ungt grundvand, sandsynligvis på grund af en kombination af forbud/regulering mod anvendelse og stoffernes nedbrydelighed i iltzonen /10/. Typiske pesticidkoncentrationer i grundvand ligger, jf. ovenstående, under ca. 1 µg/l.

1.5.8 Typisk vandkvalitet

I 50% af de analyserede indtag i dybdeintervallet 0-10 meter under terræn i grundvandsovervågningsprogrammet i perioden 1990-2001, er der fundet pesticider /10/. Det vil sige, at den tilhørende vandkvalitet ofte vil være fra ilt- eller nitratzonen, hvilket indebærer en række velkendte kemiske karakteristika for vandkvaliteten. Fundhyppigheden aftager med dybden til ca. 15% i intervallet 60-70 m.u.t., men der er dog også fundet pesticider i større dybder /10/, og således kan den tilhørende vandkvalitet også være fra jern- og sulfatzonen eller i få tilfælde methanzonen. Ergo kan der findes pesticider i alle typer vandkvalitet. Fundhyppigheden afhænger også af magasinforholdene, herunder om der er tale om frit eller spændt magasin, hvilket også siger noget om den typiske vandkvalitet. I magasiner med frit vandspejl findes pesticider eller nedbrydningsprodukter i konstant mere end 50% af de analyserede indtag til en dybde af 40 meter, hvorefter fundhyppigheden hurtigt klinger ud. I de spændte magasiner findes pesticider i langt større dybder, men med en jævnt aftagende fundhyppighed med dybden, hvilket formodentlig skyldes, at tykke dæklag giver en vis beskyttelse overfor pesticidpåvirkning /10/. Sammenholdes forekomsten af de ladede pesticider, eksemplificeret ved di- og meklorprop, med uladede pesticider, eksemplificeret ved BAM og atrazin, findes, at de nævnte phenoxysyrer forekommer i nitratfrit grundvand, mens atrazin og BAM også forekommer i nitratholdigt iltet vand /10/. I de iltede (og sandede) magasiner når phenoxysyrerne formodentlig sjældent grundvandet, før de omsættes i den umættede zone, modsat BAM og atrazin.

1.5.9 Traditionel vandbehandling

Aktiv kulfiltrering – bedst egnet til upolære stoffer, dvs. at octanol/vandfordelingskoefficienten samt vandopløseligheden i tabellen ovenfor kan anvendes til at vurdere effektiviteten. Overordnet må man forvente, at teknikken ikke er så velegnet for de ladede pesticider som for de uladede pesticider, fx er tek-

nikken mindre egnet for specielt phenoxysyrerne, på grund af deres dårlige adsorptionspotentialer.

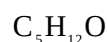
Membranteknik er virksom over for store organiske molekyler, herunder mange pesticider.

1.5.10 Problemomfang i ressourcen

Ved pesticidundersøgelse af private drikkevandsboringer er der fundet pesticider i 52,8 % af i alt 568 boringer, hvoraf 32 % er over grænseværdien (0,1 µg/l) /10/. I vandværks boringer er der fundet pesticider i 25,7 % af i alt 11.835 analyser fordelt på 5.261 indtag i perioden 1992-2001, hvoraf 8 % er over grænseværdien. I kategorien "andre boringer" (markvanding, overvågning, nedlagte vandværksboringer, forureningsundersøgelsesboringer) er der i perioden 1992-2001 analyseret 2.074 boringer, og her er der fundet pesticider i 33,1 %, hvoraf 17,0 % er over grænseværdien. Se desuden under "typiske koncentrationer" for resultater af GRUMO-programmet.

1.6 MTBE (methyl tert-butyl ether)

1.6.1 Kemisk formel



1.6.2 Formelvægt

88,15 g/mol

1.6.3 Kemisk beskrivelse

Ved almindelig temperatur og tryk er stoffet en flygtig, farveløs væske med terpinagtig lugt og smag, som er meget vandopløselig og udviser ringe sorption til jorden og derfor er meget mobil i jord- og grundvand. MTBE er svært nedbrydeligt under normale grundvandsforhold. Eventuel nedbrydning vil især finde sted under iltrige forhold /30/. I tabellen nedenfor er de fysisk-kemiske egenskaber sammenlignet med benzen og toluen.

	Enhed	MTBE	Benzen	Toluen
Kogepunkt	°C	53,5-55,2	80,1	110,6
Damptryk (25°C)	mmHg	245-251	95,2	28,4
Vandopløselighed	g/l	43-54,3	1,78	0,53
Molvægt	g/mol	88,15	78,1	92,1
Henrys konstant	(Atm m ³) / (g mol)	0,5-3·10 ⁻³	5,4·10 ⁻³	5,9·10 ⁻³
Log K _{ow}	-	0,94-1,3	1,6-2,2	2,1-2,8
Log K _{oc}	-	1,05	1,1-2,5	1,6-2,3

Tabel 1. Fysisk-kemiske egenskaber for MTBE /31/.

1.6.4 Ladning

Neutral.

1.6.5 Kriterier

- 5 µg/l afgang vandværk (vandkvalitetskrav) /1/

- 5 µg/l indgang til ejendom (vandkvalitetskrav) /1/
- 5 µg/l forbrugers taphane (vandkvalitetskrav) /1/
- 5 µg/l (grundvandskvalitetskriterium) /32/. Indhold under 2 µg/l bør tilstræbes.

1.6.6 Effekter

Med hensyn til vandkvalitet er det primære problem med MTBE smag og lugt, da stofferne har en terpenagtig lugt/smag. Den primære kilde til MTBE-indtag hos mennesker er gennem indånding. I den forbindelse har man konstateret kortvarige symptomer, som f.eks. hovedpine, irritation af luftveje og øjne, kvalme o.l. I langtidsforsøg har MTBE medført kræftfremkaldende effekter i rotter og mus ved høje doseringsniveauer. Med hensyn til luftkvalitet har man vurderet, at den ændring, der vil ske i udslippet af benzen og aromater (som vil reduceres) og i aldehyder (som vil forøges) som følge af MTBE tilsætning, vil medføre en nettoreduktion af cancerisikoen. MTBE kan desuden medvirke til at nedbringe den generelle luftforurening som følge af anvendelsen af benzin som brændstof.

1.6.7 Kilder

Benzinstationer (tankanlæg og spild), raffinaderier, autoværksteder, olie- og benzinterminaler.

1.6.8 Typiske koncentrationer

MTBE blev først en fast parameter i grundvandsmonitoringsprogrammet i Danmark i 1998, og i den forbindelse har man kun konstateret ét fund (på 1,4 µg/l). Ved boringskontroller er gennemsnitskoncentrationen af fund 0,2 µg/l og den maksimale koncentration 870 µg/l. I forbindelse med diverse forureningsundersøgelser på benzinstationer er der konstateret MTBE i et bredt spektrum af koncentrationer (0-550.000 µg/l) /30/.

1.6.9 Typisk vandkvalitet

Typisk overfladenært grundvand (ilt- og nitratzonen).

1.6.10 Traditionel vandbehandling

Aktiv kulfiltrering er mindre effektivt, da MTBE sorberes dårligt til kullene /46/. Stripning er en teoretisk mulighed, men kræver meget store luftmængder i forhold til vandmængden, da MTBE er meget vandopløselig. Metoden er dog afprøvet i praksis med tilfredsstillende resultater i kombination med biologisk nedbrydning /33/. Der er udført forskningsforsøg med mikrobiologisk rensning på DTU /30/.

1.6.11 Problemomfang i ressourcen

MTBE blev først en fast parameter i grundvandsmonitoringsprogrammet GRUMO i Danmark i 1998, og i den forbindelse har man kun konstateret ét fund (på 1,4 µg/l). Til sammenligning er der i boringskontrollen fundet MTBE i 96 ud af 1.722 analyserede borer, og heraf var 10 fund (0,6 %) over grænseværdien.

1.7 Nitrat

1.7.1 Kemisk formel



1.7.2 Formelvægt

62,01 g/mol

1.7.3 Kemisk beskrivelse

Kvælstof tilføres normalt til jorden i form af ammonium, f.eks. som gødning fra landbruget, som så oxideres til nitrat under aerobe forhold (nitrifikation), dvs. kvælstof går fra oxidationstrin -III til +V. Ved denitrifikation kan nitraten efterfølgende blive reduceret til frit kvælstof (oxidationstrin 0). Kemisk er nitrat stabilt under aerobe forhold. En del af den dannede nitrat vil blive optaget af plantevæksten, men den del, der dannes/tilføres udenfor vækstperioderne, vil kunne passere rodzonen og nedvaskes til grundvandet.

1.7.4 Ladning

-1.

1.7.5 Kriterier

- 50 mg/l afgang vandværk (vandkvalitetskrav) /1/
- 50 mg/l indgang til ejendom (vandkvalitetskrav) /1/
- 50 mg/l forbrugers taphane (vandkvalitetskrav) /1/
- (grundvandskvalitetskriterium) /2/

1.7.6 Effekter

Nitrat, der er omdannet til nitrit, kan danne methæmoglobin, der blokerer for iltoptagelsen (ses kun hos spædbørn der får modermælkserstatning – såkaldte ”blå børn”). I mavearmsystemet kan nitrit omdannes til nitrosaminer. Nitrosaminer kan være fosterskadende og kræftfremkaldende /6/. Der findes en lang række andre kilder til nitrosaminer (f.eks. kosmetik, tobak, branket kød, nitrat i grønsager). Den laveste værdi, ved hvilken der er observeret ”blå børn”, er 160 mg/l /6/. Nitrat kan oxidere pyrit og herved frigive nikkel (se stofblad om nikkel). Nitrat er i sig selv ikke skadeligt, men kan ved udvaskning til havmiljøet i store mængder medføre kraftig algevækst og hermed iltsvind og fiskedød.

1.7.7 Kilder

Kvælstofholdig gødning fra landbruget, der spredes ud på de dyrkede arealer (ca. 130 kg N/ha handelsgødning og ca. 60 kg N/ha naturgødning). Der er også et bidrag fra nedbøren (ca. 25 kg N/ha). Nedbrydning af organisk materiale i dyrkningslaget frigiver ammonium, som efterfølgende kan omdannes til nitrat under aerobe forhold. I dyrkningslaget ligger der en reserve på 5.000 – 10.000 kg organisk N/ha afhængig af jordtypen m.m. /5/. Industrispildevand og nedsivningsanlæg samt utætte kloakker er også potentielle kilder.

1.7.8 Typiske koncentrationer

Under nitratfronten findes grundvand uden nitratindehold. Her er koncentrationen under 2 mg/l og stammer som regel fra omsætning af ammonium /6/. I nitratpåvirkede borer kan koncentrationen komme op på flere hundrede mg/l.

1.7.9 Typisk vandkvalitet

Kvælstof tilføres normalt til jorden i form af ammonium, f.eks. som gødning fra landbruget, som så oxideres til nitrat under aerobe forhold (nitrifikation), dvs. kvælstof går fra oxidationstrin -III til +V. Man taler ofte om "nitratfronten", hvorover sedimenterne er oxiderede og derved ikke kan foretage denitrifikation (reduktion af nitrat), og derfor er nitratkoncentrationen over fronten normalt større end 1 mg/l. Under fronten er nitratkoncentrationen normalt mindre end 1 mg/l, da nitrat ikke er stabilt under anaerobe forhold. Nitrifikation er mikrobiologisk og er derfor afhængig af bl.a. temperatur og pH. Som reduktionsmiddel benytter bakterierne enten sulfid (f.eks. fra pyritoxidation), organisk stof, eller jern(II). Nedtrængningen af nitrat vil således være betinget af, at der først skabes aerobe forhold ved, at alle iltforbrugende stoffer, som f.eks. Fe^{2+} , oxideres. Den dybde, hvortil oxidationen er foregået, kan normalt kendes ved, at aflejringerne skifter farve fra den oxiderede rød-gule til den reducerede blå-grå farve. Det er velkendt, at hovedparten af omsætningen i kvælstofkredsløbet producerer H^+ -ioner og derfor virker forsurende. I de dele af Danmark, hvor jorden ikke indeholder kalk, (specielt vest for den sidste istids hovedopholdslinje), ses der samtidig med nitratudvaskningen en tiltagende forsurening. Udbredelsen af redoxfronterne i de enkelte magasiner er afgørende for, hvor der er nitratproblemer. I områder med stor reduktionskapacitet i form af reduceret ler eller organisk stof, vil grundvandet være beskyttet mod nitratudvaskning. Grundvand fra ilt- og nitratzonen er normalt karakteriseret ved et lavt indhold af jern (< 0,2 mg/l) og methan (< 0,1 mg/l) samt et sulfatindhold over ca. 20 mg/l. Desuden er forvitringsindexet normalt større end 1, og vandet er ikke ionbyttet (ionbytningsgrad < 0,9).

1.7.10 Traditionel vandbehandling

Nitrat kan fjernes ved biologisk denitrifikation, hvorved der dannes frit kvælstof. Dette kræver bakterier, som kan anvende ilten i nitraten, samt en kulstofkilde (f.eks. methanol, ethanol og eddikesyre). Bakterierne anvender kun nitraten, når der ikke er frit ilt tilstede. Alternativt kan membranfiltrering eller ionbytning anvendes. Ingen af metoderne er hidtil anvendt på danske vandværker /34/.

1.7.11 Problemomfang i ressourcen

Næsten alle filtre, som har et nitratindehold over grænseværdien, ligger placeret over 40 m.u.t., det vil sige, at problemet primært er tilknyttet yngre og forholdsvis terrænnært grundvand /10/. Størstedelen af det danske grundvand har et lavt indhold af nitrat. Ca. 61% af overvågningsboringer og 60% af vandforsyningsboringer indeholder mindre end 1 mg/l. I 26% af GRUMO-boringerne ligger nitrat-indholdet for 2002 over 25 mg/l og i 17% ligger niveauerne over grænseværdien – dette er det samme som i 2001. Det gennemsnitlige nitratindehold i indtag med oxiske forhold ligger i perioden 1990-2001 stabilt omkring 50 mg/l. I indtag med anoxiske forhold ligger det samme tal

omkring 20 mg/l /10/. Amter med de største nitratproblemer er amterne i det såkaldte "nitratbælte" (Nordjylland, Viborg og Århus Amt) samt Ribe Amt. Desuden ses mindre områder flere steder i landet, hvor der er problemer, f.eks. på syd og vest Bornholm, på Nordsamsø, på Nordærø, flere steder på Fyn og enkelte steder i Vejle Amt, nord for Maribo på Lolland, på Røsnæs nord for Kalundborg, på Stevns samt områder omkring Roskilde og Frederiksværk /6/. Flere steder i landet er terrænnære borer med et stort nitratindhold blevet erstattet af en dybere, nitratfri boring. Uden denne tilpasning af vandforsyningsstrukturen vil nitratproblemet være større. Den generelle vurdering af nitratkoncentrationen i grundvandet er fortsat, at der ikke kan konstateres nogen overordnet ændring i indholdet begrundet med Vandmiljøplanen i 1987, idet langt størstedelen af det overvågede grundvand er fra før 1990 /10/.

1.8 Fluorid

1.8.1 Kemisk formel

F^-

1.8.2 Formelvægt

19,00 g/mol

1.8.3 Kemisk beskrivelse

Fluorid er et stof, som kun i ringe grad adsorberes til jorden. I grundvand findes fluorid med oxidationstal $-I$ og ikke med andre oxidationstal. Bl.a. på grund af stoffets høje elektronegativitet danner fluorid stærke komplekser med mange kationer. Ved meget lave pH-værdier vil fluorid være til stede som HF. I sure miljøer er der mulighed for dannelse af SiF_6^{2-} eller SiF_4 /44/.

1.8.4 Ladning

-1

1.8.5 Kriterier

- 1,5 mg/l afgang vandværk (vandkvalitetskrav) /1/
- 1,5 mg/l indgang til ejendom (vandkvalitetskrav) /1/
- 1,5 mg/l forbrugers taphane (vandkvalitetskrav) /1/
- (grundvandskvalitetskriterium) /2/ - der findes et kriterium for jord på 20 mg/kg.

1.8.6 Effekter

Ca. 0,1-1 mg/l er gavnligt for tænderne. Højere indhold vil kunne give dental fluorose med skader på tandemalje, og meget højere indhold vil kunne give skeletal fluorose /41/.

1.8.7 Kilder

Fluoridindholdet i grundvandet er bestemt af vandets opløsning af fluoridholdige mineraler, og det er derfor i meget høj grad knyttet til bestemte geologiske aflejringer med højt indhold af f.eks. fluspat (CaF_2) og apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) /5/. Disse mineraler findes hovedsageligt i kalkmagasiner, og ser man bort fra det bornholmske drikkevand, der mange steder er knyttet til meget gamle sedimenter/grundfjeld, er det konstateret, at fluoridindholdet i vandværksboringer, der indvinder fra kalkboringer, er op til 8 gange højere end i de øvrige boringer /41/. Høje koncentrationer er desuden ofte knyttet til dybe magasiner med ringe gennemstrømning.

1.8.8 Typiske koncentrationer

Normalt ligger indholdet af fluorid under 0,5 mg/l, dog ses flere steder let forhøjede værdier på ca. 0,5-1,0 mg/l /5/. Væsentlig forhøjede værdier ligger ofte omkring 2-5 mg/l, men der er fundet koncentrationer op til 10-12 mg/l ved flere lejligheder /42/.

1.8.9 Typisk vandkvalitet

Ofte ses en positiv korrelation mellem stigende fluorid-indhold og stigende Mg/Ca-forhold. Fluorid kan herved anvendes som en indikator på, hvor lang tid grundvandet har opholdt sig i et magasin præget af kalkbjergarter, da ovennævnte sammenhæng skyldes langsomme ionbytningsprocesser /43/. Højt fluorid-indhold er således ofte lig med ældre vand, og derfor er følgende karakteristika også normalt tilknyttet vandkvaliteten; lavt fosfor-, jern-, mangan- og sulfatindhold samt højt Mg/Ca-forhold.

1.8.10 Traditionel vandbehandling

Det kan være vanskeligt at nedbringe fluorid-koncentrationen, med mindre man i råvandet kan blande sig ud af problemerne. Alternativt er membranfiltrering en mulig løsning /6/.

1.8.11 Problemomfang i ressourcen

I Vestjylland har man generelt meget lave fluoridkoncentrationer, 0,05-0,5 mg/l, på grund af stor udvaskningsintensitet og få fluoridholdige mineraler. I et slynget bælte hen over Danmark fra Himmerland i vest over Djursland til Odsherred og videre fra områder i Nordsjælland til Køge Bugt og over Stevns til et stræk fra nord for Næstved langs østkysten over Møn kan man træffe forhøjede værdier (ca. 2-5 mg/l) /5/ – problemet er størst på Djursland og på Lolland Falster /42/. Det omtalte bælte er sammenfaldende med bestemte niveauer i kridt- og kalkaflejringerne, hvor der forventes at være forhøjet indhold af fluorholdige mineraler. Mindre områder ved Århus, vest for Næstved, Nordvest for Ringsted, ved Musholm Bugt (nord for Korsør), syd for Roskilde samt ved Nakskov ses lignende niveauer for fluorid. Desuden har især de yngste granitbjergarter på Bornholm højt fluoridindhold.

1.9 Klorid

1.9.1 Kemisk formel

Cl⁻

1.9.2 Formelvægt

35,45 g/mol

1.9.3 Kemisk beskrivelse

Klorid er en konservativ parameter, som ikke påvirkes af processer i jorden eller grundvand, og er samtidig let at analysere. Derfor er stoffet velegnet som kontrolparameter for andre analyser og processer.

1.9.4 Ladning

-1

1.9.5 Kriterier

- 250 mg/l afgang vandværk (vandkvalitetskrav) /1/
- 250 mg/l indgang til ejendom (vandkvalitetskrav) /1/
- 250 mg/l forbrugers taphane (vandkvalitetskrav) /1/
- (grundvandskvalitetskriterium) /2/

1.9.6 Effekter

Ved koncentrationer over ca. den fastsatte grænseværdi vil vandet have en stigende salt smag med stigende koncentration. Meget højt saltindhold kan korrodere på metal og beton /6/.

1.9.7 Kilder

Nedbørens indhold af klorid varierer betydeligt fra sted til sted afhængig af afstanden til kysten, og i kombination med variationen af fordampningen resulterer dette i, at klorid i nettonedbøren varierer relativt meget geografisk. Hertil kommer et diffust bidrag fra gødning, vejsalt m.m., således at kloridindholdet i det vand, som når grundvandet i Danmark er ca. 20-70 mg/l /5/. Øvrige kilder er direkte indtrængning af saltvand fra havet og indirekte fra havet ved udvaskning af porevæsken fra gamle marine aflejringer (marint residualvand). Desuden kan forekomster af salt porevand, f.eks. fra stensalt i undergrunden (salthorst), bidrage til øget kloridindhold. Endelig kan forhøjet kloridindhold skyldes forurening, f.eks. ses ofte forhøjet kloridindhold i grundvand, som er påvirket af lossepladspercolat.

1.9.8 Typiske koncentrationer

Grundvandets indhold af klorid varierer normalt mellem 30 og 50 mg/l bl.a. afhængigt af afstanden til kysten /6/. Der er dog en tendens til, at diverse overfladeaktiviteter (se kilder ovenfor) bevirker et stigende indhold i det ned-sivende vand, således at det yngste vand har ca. 50-70 mg/l, hvor det normalt ville ligge på 20-25 mg/l /5/. Hvis grundvandet er påvirket af optrængende

saltvand fra undergrunden eller fra kysten, vil man (typisk i bunden af boringen) se op til flere tusinde mg/l. I tilfælde med særlige lokale forhold kan man have kloridindhold højere end man ser i havet (> 20.000 mg/l). Ved påvirkning fra lossepladspercolat vil man kunne se kloridindhold på 500-5.000 mg/l /5/.

1.9.9 Typisk vandkvalitet

Vandkvaliteten afhænger af hvilke(-n) kloridkilde(-r) der er tale om. I tilfælde af at klorid-påvirkningen stammer fra overfladenære kilder, og der indvindes terrænnært, vil vandet ofte være fra ilt- eller nitratzonen og have de typiske karakteristika herfra. Er kilden gødning, ses ofte samtidig forhøjet indhold af nitrat. Er klorid-kilden saltvandsoptrængning i dybere magasiner, kan grundvandstypen være mere reduceret og have de dertil hørende karakteristika. Påvirkning fra marint residualvand kan dog godt finde sted i terrænnære borer, f.eks. på grund af tektoniske forhold, og derfor kan denne type klorid-påvirkning udmærket finde sted i mere terrænnære magasiner. Typisk vil man kigge på kationernes fordeling ved analyse af saltpåvirket grundvand, f.eks. vil natrium ionbytte med calcium, og herved vil man have underskud af natrium i forhold til klorid. Da påvirkning af marint infiltrationsvand eller marint residualvand er påvirkning af havvand, vil vandkvaliteten være påvirket i retning af havvand, det vil sige f.eks. kan sulfatindholdet også være forhøjet (bemærk dog, at sulfat kan reduceres afhængigt af magasinets reaktivitet, og derfor er forhøjet sulfatindhold ikke en garanti). Da klorid er en konservativ parameter, kan man forholdsvis simpelt beregne en såkaldt "mix-faktor", som beskriver opblandingsforholdet mellem fersk og salt grundvand, når påvirkning sker fra havvand.

1.9.10 Traditionel vandbehandling

Det kan være vanskeligt at nedbringe klorid-koncentrationen, med mindre man i råvandet kan blande sig ud af problemerne. Alternativt er membranfiltrering (omvendt osmose), destillation eller afsaltning ved en kombination af kation- og anionbytning mulige løsninger /6/. I sidstnævnte tilfælde indgår stærk syre og base (hhv. HCl. og NaOH) ofte ved regenerering. Metoden CARIX anvender dog kulsyre, hvorved de stærke syrer/baser undgås /34/. Videregående vandrensning af forhøjet kloridindhold anvendes ikke i Danmark til almindelig drikkevand.

1.9.11 Problemomfang i ressourcen

Problemer med forhøjede klorid-koncentrationer ses ofte på mindre øer eller i kystnære områder. Dog kan der godt forekomme lokale problemer inde i landet, f.eks. på Midt- og Sydsjælland, hvor man flere steder har højt kloridindhold i ringe dybde på grund af optrængende saltvand fra undergrunden. Lave kloridindhold findes generelt i Vestjylland, hvor salten er blevet udvasket siden før sidste istid. Generelt findes der ikke stigende problemer med salt grundvand i Danmark /6/.

1.10 Ammonium

1.10.1 Kemisk formel



1.10.2 Formelvægt

18,05 g/mol

1.10.3 Kemisk beskrivelse

Ammonium er ikke stabilt under aerobe forhold, hvor det ved nitrifikation omdannes til nitrat (N oxideres fra oxidationstrin -III til +V). Da ammonium samtidig bindes kraftigt til lerminerale, nedvaskes derfor sjældent større mængder ammonium til grundvandet. Langt størstedelen af ammonium oxideres til nitrat via nitrit ved mikrobiologiske processer, som er afhængige af bl.a. redoxforhold, temperatur og pH (ved pH under ca. 4 stopper processen og ditto ved temperatur under 5°C). Nitrifikation kræver relativt store ilt-mængder (4,56 mg O₂ pr. mg N), og ilt er som regel den begrænsende faktor /5/.

1.10.4 Ladning

+1

1.10.5 Kriterier

- 0,05 mg/l afgang vandværk (vandkvalitetskrav) /1/
- 0,05 mg/l indgang til ejendom (vandkvalitetskrav) /1/
- 0,05 mg/l forbrugers taphane (vandkvalitetskrav) /1/
- (grundvandskvalitetskriterium) /2/

1.10.6 Effekter

Ammonium kan fremme bakterievækst i rør og kan omdannes til nitrit, som er kræftfremkaldende.

1.10.7 Kilder

Ammonium dannes i naturen ved biologisk nedbrydning af kvælstofholdige plante- og dyrerester. Desuden tilføres jorden ofte store mængder ammonium i form af gødning, udsivende percolat fra lossepladser og gasværkgrunde samt nedsivende spildevand /5/.

1.10.8 Typiske koncentrationer

Normalt indhold af ammonium i dansk grundvand, hvor niveauet ikke er forhøjet, er under ca. 2 mg/l. Koncentrationer over 0,5 mg/l i de øvre iltholdige magasiner er et tegn på en direkte forurening. Hvis vandet samtidig indeholder nitrit og nitrat, er det et klart tegn på, at vandtypen er i ubalance. I dybt liggende magasiner med stærkt reducerede forhold, træffes ofte koncentrationer op til 6-8 mg/l, der er dannet i denne del af magasinet ved omdan-

nelse af organisk stof. Ved koncentrationsniveauer over 2 mg/l bør det overvejes nøje, hvorvidt indvindingen skal baseres på den pågældende boring.

1.10.9 Typisk vandkvalitet

Stærkt reduceret vandtype med lave sulfatkoncentrationer og evt. med indhold af methan og svovlbrinte. Ofte fra dybde boringer. Jernholdigt vand indeholder ofte små mængder ammonium.

1.10.10 Traditionel vandbehandling

Biologisk filtrering (nitrificerende filter), det vil sige omdannelse af ammonium til nitrat via nitrit under stort iltforbrug og medvirken fra mikroorganismer. Hvis omdannelsen ikke er forløbet til ende på vandværket, vil den fortsætte under ukontrollerede forhold i ledningsnettet, og derfor kan denne iltning af ammonium være vanskelig at arbejde med. Ved omsætning af f.eks. 10 mg/l NH_4^+ ved iltning kan der blive dannet ca. 25 mg/l NO_3^- (kvalitetskravet for nitrat er 50 mg/l). Et sådant nitrificerende filter vil kunne fjerne op til 5 mg (NH_4^+-N)/l /6/. Ammonium kan desuden strippes af, hvis pH først hæves til ca. 10 således, at ammonium omdannes til ammoniak (gasform). Endelig kan ammonium fjernes ved kloring, men ved større koncentrationer vil fjernelse ved hjælp af denne metode kræve uforholdsmæssigt store klordoseringer. I dansk vandforsyning fjernes ammonium oftest ved biologisk filtrering.

1.10.11 Problemomfang i ressourcen

Ammonium findes i alle reducerede magasiner. Problematisk høje koncentrationer findes ofte sammen med methan.

1.11 Hårdhed

1.11.1 Kemisk formel

Ca^{2+} , Mg^{2+} (begge stoffer indgår i hårdhed)

1.11.2 Formelvægt

40,08 g/mol (Ca) & 24,31 g/mol (Mg)

1.11.3 Kemisk beskrivelse

Hårdhed er et mål for calcium og magnesium indholdet i vandet og er et udtryk for, hvorvidt der er kalk i sedimentet, der indvindes fra. Man skelner mellem total, forbigående og blivende hårdhed /5/. Total hårdhed er et direkte udtryk for indholdet af calcium og magnesium (2,8 gange summen af Ca^{2+} og Mg^{2+} angivet i meq/l). I dette stofblad omtales total hårdhed med mindre andet er nævnt. Forbigående hårdhed er den hårdhed, som er tilknyttet vandets indhold af bicarbonat og kaldes forbigående, fordi den kan fjernes ved kogning. Blivende hårdhed er et udtryk for den mængde calcium og magnesium, som findes ud over den del, der ækvivalerer med vandets indhold af bicarbonat.

1.11.4 Ladning

+2 (begge stoffer optræder som divalente ioner)

1.11.5 Kriterier

- 5-30 hårdhedsgrader /1/
- - grundvandskvalitetskriterium /2/

1.11.6 Effekter

Hvis 30 dH° overstiges, vil der være store problemer med kalkudfældning i ledningsnet og husinstallationer. Omvendt synes der at være en vis sammenhæng mellem lave hårdhedsgrader (<5°dH) og forekomsten af visse hjertekar-sygdomme /5/. Hårdheden karakteriserer vands evne til at gøre sæbe uopløseligt. Hvis Ca^{2+} og Mg^{2+} erstatter Na^+ og K^+ i sæbens iondel, vil det gøre sæben uopløselig. Det vil sige, at gener der kan opstå ved for høj hårdhed f.eks. er et stort forbrug af sæbe og andre vaskemidler, skader på tøj ved vask, besvær ved madlavning, irritation af huden samt ubehag ved vaskning og badning, stendannelse i kedler, beholdere og rør samt energitab /6/.

1.11.7 Kilder

Opløsning af calciumcarbonat. Typisk er der høj hårdhed i vand fra kalkmagasiner. Calcium og magnesium findes i meget store mængder i form af kalk/kridt og som en del af moræner i de dele af Danmarks undergrund, som var påvirket af isens processer under sidste istid. I de områder af Vestdanmark, hvor isen ikke dækkede landet under sidste istid, er udvaskningen af kalk meget fremskreden, og eksempelvis er det således praktisk talt umuligt at finde forbigående hårdheder over 5 °dH i Ringkøbing Amt /5/.

1.11.8 Typiske koncentrationer

I nedenstående tabel ses værdier for hårdhed i grundvand.

Hårdhedsklasser	Ca+Mg (meq/l)	Hårdhed (°dH)
Meget blødt vand	0-1,4	< 4
Blødt vand	1,4-2,8	4-8
Middelhårdt vand	2,8-4,2	8-12
Temmelig hårdt	4,2-6,4	12-18
Hårdt vand	6,4-11	18-30
Meget hårdt vand	> 11	> 30

Tabel 1. Hårdhedsklasser og -grader for dansk grundvand.

1.11.9 Typisk vandkvalitet

Høje hårdhedsgrader er tilknyttet bl.a. kalkmagasiner med stor forvittringsgrad, fx forårsaget af et fald i vandspejlet og den medfølgende pyritoxidation.

1.11.10 Traditionel vandbehandling

Blødgøring (afcarbonisering) ved fældning af kalk (kraftig hævnning af pH ved tilsætning af hydratkalk eller natronlud) eller behandling i ionbytter (ofte ”natrium-bytter”), som regenereres med salt. En ulempe ved sidstnævnte er,

at der skal bruges store mængder salt (NaCl), hvilket resulterer i et stærkt kloridholdigt spildevand.

1.11.11 Problemomfang i ressourcen

Hårdhedsgrader fra 20-30 °dh ses omkring Århus, på nordvest og midt Fyn, på øerne i det sydfynske øhav (incl. Langeland), ved Køge Bugt, omkring den sydlige del af Holbæk Fjord samt på Sydsjælland (syd for Næstved). Hårdhedsgrader på 15-20 °dh ses i hele Danmark øst for hovedopholdslinien (fra sidste istid) samt syd for Ålborg, på Mors, Læsø og Anholt, ved Hjørring samt ved Tønder. Blødt vand findes fx i Midtjylland og Sydvestjylland.

1.12 Arsen

1.12.1 Kemisk formel

HAsO_3 eller H_2AsO_4^-

1.12.2 Formelvægt

74,92 g/mol (for As alene)

1.12.3 Kemisk beskrivelse

Arsen kan forekomme i flere oxidationstrin, hvor de mest relevante former er As(+III) og As(+V). Da As(+III) er mest mobil, er det normalt denne form, der findes i råvand. Under reducerende forhold og typiske grundvands pH-værdier, optræder As(III) som den uladete forbindelse HAsO_2 . Under oxiderende forhold og typiske grundvands pH-værdier, optræder As(V) som den negativladete H_2AsO_4^- .

1.12.4 Ladning

Uladet under reducerende forhold, negativ ladet under oxiderende forhold.

1.12.5 Kriterier

- 5 µg/l ved indgang til ejendom (vandkvalitetskrav) /1/
- 10 µg/l ved forbrugers taphane (vandkvalitetskrav) /1/
- 8 µg/l (grundvandskvalitetskriterium) /2/

1.12.6 Effekter

Langtids eksponering til arsen via drikkevandet kan medføre hudforandringer samt forskellige former for kræft, herunder hudkræft.

1.12.7 Kilder

Arsen forekommer naturligt i mineraler. De vigtigste kilde omfatter arsenholdig pyrit og arsen bundet til fx jernoxider. /13/

1.12.8 Typiske koncentrationer

I vandværksboringer er der målt en medianværdi på 0,2 µg/l, en 90% percentil på 8,3 µg/l og den højeste måling på 41 µg/l /3/. Det vurderes, at det kan være relevant at overveje rensning for koncentrationer på 10-40 µg/l.

1.12.9 Typisk vandkvalitet

Arsen forekommer typisk i en reduceret vandtype, som dermed indeholder opløst jern, eksempelvis 1 mg/l. Arsen kan forekomme i vandtyper med alle hårdhedsgrader, men vurderes ofte at forekomme i temmelig hårdt vand, eksempelvis en hårdhed på 15 grader.

1.12.10 Traditionel vandbehandling

Ved traditionel vandbehandling vil noget As(III) iltes til As(V). Ved jernfældning, vil en del af arsen bindes til jernoxiderne. Da As(V) optræder som den ladede forbindelse H_2AsO_4^- , bindes den bedre end den reducerede og uladete H_3AsO_3 . På 7 vandværker er der i gennemsnit målt en 32% reduktion af arsenindholdet i forbindelse med vandbehandling /12/.

1.12.11 Problemomfang i ressourcen

18% af de 593 målinger i vandværksboringernes råvand overskred 5 µg/l /3/. Der forefindes en ret lille datamængde for arsen, da der først for nylig er stillet krav om målinger i råvand. Det formodes, at arsenproblematikken er ret udbredt. Der er ikke tidligere lukket vandværker på grund af arsenindhold.

1.13 Nikkel

1.13.1 Kemisk formel



1.13.2 Formelvægt

58,71 g/mol

1.13.3 Kemisk beskrivelse

Nikkel findes som urenhed i mineralet pyrit, hvor det erstatter jern. Denne kilde har stor betydning for nikkelproblematikken i dansk grundvand i områder, hvor pyritten oxideres og nikkel frigives. Nikkel kan forekomme i flere oxidationstrin, men det mest relevante er +II, når man taler vandig kemi. Nikkel kan også forekomme med oxidationstal +4, f.eks. i NiO_2 . Ved typiske grundvands-pH-værdier, optræder nikkel som Ni^{2+} . Nikkel binder til mangan- og jernoxider.

1.13.4 Ladning

+2

1.13.5 Kriterier

- 20 µg/l indgang til ejendom (vandkvalitetskrav) /1/ (midlertidig grænse)
- 20 µg/l forbrugers taphane (vandkvalitetskrav) /1/
- 10 µg/l (grundvandskvalitetskriterium) /2/

1.13.6 Effekter

Allergifremkaldende og kan give eksem.

1.13.7 Kilder

I områder med intensiv vandindvinding optræder der ofte forhøjet indhold af nikkel. Dette kan skyldes oxidation af sulfid-mineraler, så som pyrit, FeS_2 , som indeholder nikkel i varierende mængder som urenhed. Oxidationen kan eksempelvis finde sted som følge af sænkning af grundvandspejlet ved indvinding, hvorved pyritholdige sedimenter eksponeres for ilt, eller ved såkaldt barometerånding, hvor poreluften i den umættede zone under tætte lerlag udskiftes med iltet atmosfærisk luft via åbne borer /38/. I tilfælde af pyritoxidation dannes syre som opløser kalk og frigiver mangan. Det frigjorte nikkel binder sig til manganoxider. Ved sænkning af grundvandspejlet kan en eventuel senere reetablering af grundvandspejlet yderligere frigøre nikkel i en periode, fordi manganoxider opløses under de genskabte reducerende forhold. Oxidation af pyrit sker også ved kontakt med nitratholdigt grundvand, hvilket typisk kan være et problem i de områder, hvor der er forhøjet nitratindhold (se stofblad om nitrat). Pyrit findes ofte i kalk- og andre tertiære aflejringer. Desuden kan nikkel komme fra korrosion af galvaniserede rør i husinstallationer /6/.

1.13.8 Typiske koncentrationer

Nikkel ses ofte i koncentrationsintervallet 0,1-1 µg/l i almindeligt dansk grundvand, hvor niveauet ikke er kraftigt forhøjet /34/. Ved kraftig forhøjelse som følge af pyritoxidation kan man se koncentrationer på flere hundrede µg/l /38/, /39/, /40/.

1.13.9 Typisk vandkvalitet

Vand, som er påvirket af pyritoxidation, er ofte karakteriseret ved forhøjet indhold af sulfat, jern, hårdhed og forvitningsindex. Er forvitningsindexet forhøjet til 1,3-1,5 på grund af pyritoxidation, kan nitrat alene være årsag til oxidationen, hvorimod værdier på 1,5-3,0 normalt er tegn på, at ilt medvirker som oxidationsmiddel. Sulfatindholdet kan stige til mange hundrede mg/l, hvis der er tale om kraftig pyritoxidation /8/, /38/. Andre metaller kan frigives ved pyritoxidation, f.eks. arsen, chrom, kobalt, kobber, bly og zink.

1.13.10 Traditionel vandbehandling

Kemisk adsorption i fluid-bed. Bærematerialet i fluid-bed kolonnen er kvartsand, og de aktuelle kemikalier er mangansulfat, der tilsættes sammen med et oxidationsmiddel, f.eks. kaliumpermanganat. Derved dannes den overfor nikkel adsorptive forbindelse manganoxid (brunsten) på overfladen af sandkornene i kolonnen /35/. Af andre metoder kan nævnes ionbytning, kemisk

fældning og membranfiltrering, førstnævnte er dog mindre egnet /6/. Traditionel kemisk fældning med jern eller aluminiumsalte er ikke tilstrækkelig effektiv til at opnå lave nikkelkoncentrationer. pH-justering og udfældning som sulfid eller hydroxid er derimod muligt /36/. Metoden ”pellet softening”, som er en velkendt teknik til blødgøring af drikkevand, har vist sig at kunne fjerne op til 50% af nikkelindholdet /37/. Desuden har firmaet Krüger udviklet metoden Met-Clean™, som minder om ”pellet softening”. Sluttelig kan biologisk manganfældning nævnes, men metoden er dog kun afprøvet i ringe omfang på danske vandværker /36/.

1.13.11 Problemomfang i ressourcen

Der forekommer hovedsageligt overskridelser af grænseværdien i Køge Bugt-området og spredt i Ribe og Ringkøbing amter. Forhøjet indhold af sulfat (>100 mg/l) findes hyppigt i de intensivt udnyttede områder langs Køge Bugt og ved Odense og Århus /6/. I Københavns Amt har man konstateret en stigende tendens i antallet af overskridelser i indvindingsboringerne (23% i 2002 mod hhv. 16 og 19 de foregående år) /10/.

1.14 Litteratur og referencer

- /1/ Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, BEK nr. 871 af 21/09/2001.
- /2/ Miljøstyrelsen, 1998. Kvalitetskriterier for grundvand.
- /3/ GEUS, 1995. Grundvandsovervågning. Miljøministeriet.
- /4/ Miljøstyrelsen, 1996. Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. Projekt om jord og grundvand, nr. 20.
- /5/ Pedersen, J. B., 1988. Grundvandskemi. Ingeniørhøjskolen, Horsens Teknikum, 1. udgave.
- /6/ Winther, L., Linde, J. J. og Winther H., 2003. Vandforsyningsteknik Polyteknisk Forlag, 3. udgave, 1. oplag.
- /7/ Krog, M., 1994. Brunt grundvand, hvor kommer det fra? Geologisk Nyt 4, 26-27.
- /8/ Ramsay, L., 2002. Groundwater Chemistry. Anvendt på ingeniørstudie ved Vitus Bern, Center for Videregående Uddannelser.
- /9/ Miljøstyrelsen, 1997. Boringskontrol på vandværker. Vejledning fra Miljøstyrelsen, nr. 2.
- /10/ GEUS, 2002. Grundvandsovervågning. Miljøministeriet.
- /11/ Amternes Videncenter for Jordforurening, 2001. Analyser for pesticider punktkilder, nr. 1.
- /12/ Miljøstyrelsen, 1999. Fjernelse af metaller fra grundvand ved traditionel vandbehandling på danske vandværker. Arbejdsrapport nr. 17.
- /13/ United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water.
- /14/ Hoekstra, E.J.; Ed. W.B. de Leer, 1993. Contaminated soil, 93. Kluwer Academic Press, The Netherlands, pp. 215-224.
- /15/ Schultz, B. og P. Rank, 1990. Kilder og forekomst med udgangspunkt i undersøgelse af grundvandskvaliteten i Københavns Amt. 1-16. I: Klore-rede opløsningsmidler, forurening og forekomst. ATV-komiteen vedr. grundvandsforurening, SAS Scandinavia Hotel, 4. oktober.
- /16/ Strøbæk, N., 1989. Skrydstrup specialdepot – erfaringer fra undersøgelser og afværgeforanstaltninger. Udredningsrapport U7, Lossepladsprojekt, Miljøstyrelsen.
- /17/ Grøn, C., 1991. Bruntvandsproblemer i Danmark. Vandforsyningsteknik 40, p. 71-86. Danske Vandværkers Forening.

- /18/ Stevenson, F.J., 1985. Geochemistry of Soil Humic Substances. I: G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P.M. MacCarthy, Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Wiley, New York.
- /19/ Grøn, C., B. Dinesen, og A. Villumsen, 1989. Brunt vand: endnu en trussel imod Danmarks fremtidige vandforsyning? Vandteknik 57, p. 207-212.
- /20/ Kaastrup, E., and T.M. Halmo, 1989. Removal of Aquatic Humus by Ozonation and Activated-Carbo Adsorption. I: I.H. Suffet and P. MacCarthy. Aquatic Humic Substances. American Chemical Society.
- /21/ Stamer, C., 2000. Kan vi rense os ud af problemet? Pesticider i grundvand og drikkevand – hvor længe endnu? ATV.
- /22/ Amternes Videncenter for Jordforurening (AVJ-rapport), 2001. Analyser for pesticider i punktkilder. Teknik og Administration, nr. 1.
- /23/ Miljøstyrelsen, 2002. Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM-forurening. Hovedrapport. Miljøprojekt nr. 732.
- /24/ Miljøstyrelsen, 2000. Nationalt program for overvågning af vandmiljøet 1998-2003 "NOVA 2003". Datablade for stoffer der indgår i NOVA 2003. Februar 2000.
- /25/ Helweg, A. et al., 2000. Kemiske stoffer i miljøet. Gads Forlag, p.69-71, 2000.
- /26/ Miljøstyrelsen, 2000. Listen over uønskede stoffer – en signalliste over kemikalier hvor brugen på længere sigt bør reduceres eller stoppes. Orientering fra Miljøstyrelsen, nr. 9, 2000.
- /27/ Miljøstyrelsen, 2000. Effekt-listen. Orientering fra Miljøstyrelsen, nr. 6, 2000.
- /28/ Miljøstyrelsen, 2002. Listen over farlige stoffer. Bekendtgørelse nr. 439 af 3. juni 2002.
- /29/ Miljøstyrelsen, 2002. Erfaringsopsamling – amternes undersøgelser af pesticidpunktkilder. Teknik og Administration, nr. 2, 2002.
- /30/ Miljøstyrelsen, 1998. Handlingsplan for MTBE. Miljø- og Energi Ministeriet, juni, 1998.
- /31/ Squillace, P.J et. Al., 1990. Preliminary assessment of the occurrence and the possible sources of MTBE in groundwater in the United States 1993-1994. Environmental Science and Technology. 30: 1721-1730.
- /32/ Miljøstyrelsen, 2002. Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord. Oktober, 2002. Under revision.
- /33/ Nielsen, L.K. et al, 2002. MTBE-fjernelse i et dansk vandværk. Vandforsyningsteknik 51, p. 105-110. DANVA.

- /34/ Karlby, H. og Sørensen, I., 1998. Vandforsyning. 1. udgave, 1. oplag, Werks Offset A/S, Højbjerg.
- /35/ Christensen, T. og Passow, J. Nikkelrensning. Vandteknik, nr. 2, 1995.
- /36/ Roskilde Amt. Nikkelproblemer i Roskilde Amt. Februar 2002.
- /37/ Hahne, J. and Overath, H., 1996. Investigations on the removal of nickel, cadmium, cobalt and lead in semi-technical and technical scale during pellet softening. IWSA international workshop. Natural origin inorganic micropollutants: Arsenic and other constituents. Vienna, May 6-8, 1996, conf. proc., 89-98.
- /38/ Jensen, T.F., Larsen, F., Kjølner, C. og Larsen, J.W., 2002. Nikkelfrigivelse ved pyritoxidation forårsaget af barometerånding/pumpning. Arbejdesrapport fra Miljøstyrelsen nr. XX. Foreløbig udgave.
- /39/ Kosciński, R. og Brandt, G., 1996. Monitering/kildeopsporing af forekomster af nikkel i grundvand i Roskilde Amt. ATV-møde 4. juni, 1996 – Overvågning og kontrol af drikkevand og grundvand.
- /40/ Larsen, F. og Postma, D. 1997. Pyritoxidation og dannelse af sulfat og nikkel i Beder magasinet. ATV-møde 23. april, 1997 – Grundvandsforskning i Danmark 1992-1996.
- /41/ Lauersen, G., 2002. Fluorid i drikkevandet. ATV-møde 24. oktober, 2002 – Kalkmagasiner som drikkevandsressource – problemer og løsningsforslag.
- /42/ Thorling, L., 1998. Kemi i grundvandsmagasiner – mht. anvendelsen af grundvand til drikkevand. Geologisk Nyt, nr. 2, 1998.
- /43/ Aktor, H., 1994. Fluorid i dansk grundvand. Vandteknik, nr. 62, pp. 437-441.
- /44/ Hem, J.D., 1992. Study and interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. USGS Water-Supply Paper 2254.
- /45/ Laturnus, F., Lauritzen, F.R., Grøn, C., 2000. Kloroform in Pristine Aquifer Systems – Towards an Evidence of Bionic Origin. Groundwater Resources Research.
- /46/ Miljøstyrelsen, 2003. Filtrasorb 400, aktivt kul til rensning af MTBE-forurenet grundvand – detailundersøgelse. Miljøprojekt nr. 746, 2003.