



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

PAS

Blødt vand uden kemi

Miljøprojekt nr. 2138

Juni 2020



HOFOR har deltaget i dette MUDP-projekt om test og udvikling af PAS-teknologien. Det skal bemærkes, at rapporten er forfattet af AA Water og at offentliggørelse af rapporten ikke nødvendigvis betyder, at rapportens tekst er udtryk for HOFORs synspunkter eller vurderinger.

Udgiver: Miljøstyrelsen

Forfattere:

Henrik Aktor, AA-Water ApS

Thomas Aktor, AA-Water ApS

Lars Aktor, AA-Water ApS

Fotos:

AA-Water ApS

ISBN: 978-87-7038-197-0

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

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord	4
Sammenfatning	5
1. Indledning	6
1.1 PAS – blødt vand uden kemi	6
1.2 Projektets ide	7
1.3 Projektets parter og leverandører	8
2. Pilotanlæg	9
2.1 Procesdesign og forsøgsplanlægning	9
2.2 Procesdesign PAS-2	10
2.2.1 PAS-2A	12
2.2.2 PAS-2B	13
2.2.3 PAS-2C	13
2.3 Projektering og etablering af PAS-2	14
2.4 Procesdesign PAS-3	14
2.5 Projektering og etablering af PAS-3	16
3. Indkøring og forsøgsdrift	17
3.1 PAS-2A og PAS-2B	17
3.2 PAS-2C	19
3.2.1 Indkøring	19
3.2.2 Drift	20
3.2.3 Tilsætning af ammonium og jern	22
3.3 PAS-3	22
3.4 Mass-transfer rate kolonneforsøg	23
3.5 Test af smitning fra bioflow9	24
3.6 Mikroplast	25
4. Modeller og data	27
4.1 Værktøjer og metodik	27
4.2 COMSOL modeller og CFD-resultater.	28
4.3 Modellering af filtermateriale	29
4.4 Fysisk-kemisk procesmodel	30
5. Business Cases	32
5.1 Værdiskabelse fra central blødgøring af drikkevand	32
5.2 Proces designparametre	33
5.3 Beregning af vandkvalitet	34
5.4 Dimensionering af anlæg	35
5.5 Afledte effekter på miljø og klima	37
Bilag 1. Test Report Bioflow-9	38
Bilag 2. Undersøgelse for mikroplast	43

Forord

Denne rapport beskriver projektet "PAS – Plastic Air Softening", der er gennemført med tilskud fra Miljø- og fødevarerministeriets Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) i 2018 – 2019.

Projektgruppen har bestået af:

Henrik Aktor, AA-Water ApS

Martin Skriver, HOFOR ApS

Thomas Abildgaard Jørgensen, VandCenter Syd A/S

Projekts styregruppe har bestået af:

Henrik Aktor, AA-Water ApS

Susanne Lykke Jakobsen, HOFOR ApS

Thomas Abildgaard Jørgensen, VandCenter Syd A/S

Bolette Dorrit Jensen, Marie Lautrup og Camilla Dolriis har været Miljøstyrelsens kontaktperson gennem projektperioden.

Sammenfatning

Det gennemførte projekt har demonstreret, at et PAS-anlæg kan producere blødt vand uden at anvende kemikalier.

PAS er en ny vandbehandlingsteknologi til central blødgøring, der fjerner kalk ved at blæse ren luft ind i drikkevandet. Kalken udfælder i en lukket og hygiejnisk filtreringsproces, hvor et restprodukt af kalkflager dannes med stort potentiale for genanvendelse som landbrugskalk. PAS kan øge brugsværdien af hårdt grundvand til en konkurrencedygtig pris og samtidigt bidrage til den cirkulære økonomi med begrænsede afledte effekter på klima og miljø.

Projektsamarbejdet mellem AA-Water, VandCenter Syd og HOFOR har, med støtte fra MUDP, etableret forsøgsanlæg, hvor forskellige udformninger af PAS teknologien er blevet testet. På Islevbro Vandværk har PAS-2 pilotanlægget været i drift i ca. 12 måneder og blevet testet med en kapacitet på 0,5 – 2 m³/t. På Dalum vandværk er PAS-3 pilotanlægget blevet opbygget med 4 separate og serieforbundne filtre og skyllevandsgenbrug. Anlægget har været i drift siden oktober 2019 med op til 10 m³/t og med en design maksimal kapacitet på 15 m³/t.

Der er undersøgt alternative mekaniske metoder til at cirkulere vand i filtrene og fjerne CO₂ samt afprøvet forskellige filtermaterialer af polypropylen og polyethylen. Der er gennemført forsøg for at optimere processen til at levere den bedst mulige vandkvalitet med det lavest mulige energiforbrug. Resultaterne bidrager til udvikling af et effektivt, økonomisk bæredygtigt design. Processen er simpel, med lavt vedligehold som normal vandværksdrift og kan automatiseres.

Resultaterne fra forsøgsdriften af de to anlæg omfatter optimal indkøring, procesbetingelser, vedligehold, materialevalg. De anvendte filtermaterialer i projektet er blevet kontrolleret for afsmitning og afgivelse af mikroplast. På denne baggrund vurderes der ikke at være risiko for frigivelse af mikroplast med PAS-teknologien. Det er dog vigtigt at filtermaterialerne kontrolleres og vaskes inden ibrugtagning. Nogle plasttyper vurderes ikke at være anvendelige selvom de som udgangspunkt er fremstillet fra rene råvarer.

Numeriske CFD-beregningsmodeller koblet til proceskemiske beregninger er kalibreret med data fra de udførte forsøg og gør det muligt at dimensionere optimale fuldskala procesanlæg ud fra oplysninger om vandkemi og ønsket vandkvalitet. Det har været muligt at designe og afprøve optimale udformninger af filtermaterialer. Beregningerne viser, at en reduktion af potentialet for kalkfældningen ved 90 °C (CCPP₉₀) til under 0,6 mM giver et optimalt business case. Implementeringen af PAS-teknologien bliver baseret på et nyt filtermateriale med 3x højere mass-transfer rate, fremstillet af kontrollerede råvarer i en certificeret produktionsproces.

TABEL 1. Projektets resultater

Parameter	Resultater
Optimal hårdhedsreduktion	4 – 8 °dH
Optimal kalkfjernelse	70 – 140 g/m ³
Opnåeligt kalkfældningspotentiale (CCPP ₉₀)	0,4 – 0,7 mM
Energiforbrug	0,3 – 1,5 kW/m ³
CapEx, anlægsomkostninger	1 – 2 kr./m ³
OpEx, driftsudgifter	0,5 – 0,7 kr./m ³
CO ₂ udledning	4,3 kg / person / år

1. Indledning

Projektets baggrund

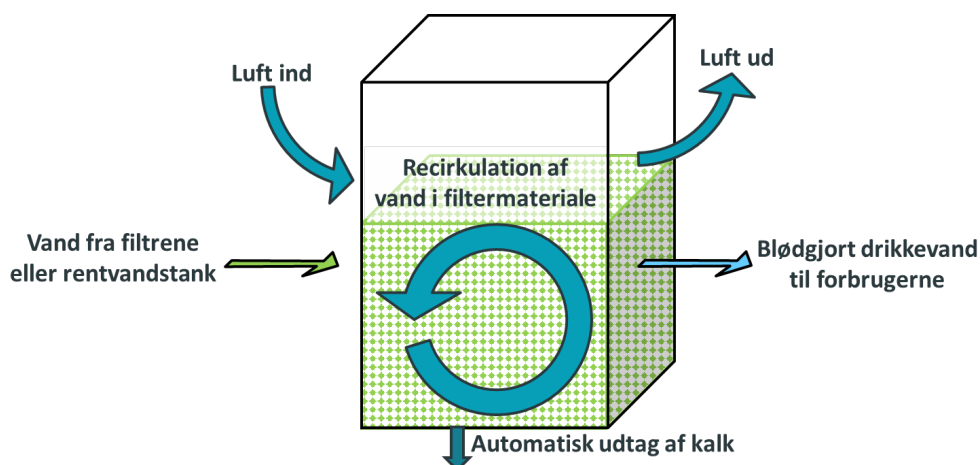
1.1 PAS – blødt vand uden kemi

PAS er en teknologi til blødgøring af drikkevand uden tilsætning af kemikalier, der er udviklet og patentanmeldt af AA-Water ApS.

PAS fjerner hårdheden fra vandet i form af små kalkflager der udfælder som en tynd belægning på et filtermateriale i en lukket beholder. Processen drives af luft som pumpes ind i vandet mens det cirkulerer i filteret – der anvendes ikke kemikalier og vandet er drikkeklart ved udløb. I processen fjernes både CO_2 , hårdhed og alkalinitet:



Ud over at fjerne en del af kalk indholdet i vandet påvirker teknologien ikke den øvrige kemiske sammensætning, hvilket adskiller PAS fra andre kendte metoder.



FIGUR 1. PAS teknologien fjerner kalk fra vandet uden tilsætning af kemikalier – der anvendes kun mekanisk omrøring og indblæsning af ren luft.

Teknologien er inspireret af de naturlige processer, som fører til dannelse af kildekalk, når grundvand strømmer ud af jordoverfladen som en kilde. Med PAS teknologi på vandværket fjernes denne kalk fra drikkevandet inden det når ud til forbrugerne. Filtermaterialet genanvendes i en periode på 10 – 20 år, fordi kalken kan fjernes igen udelukkende med mekanisk kraft. Filtermaterialet er fremstillet af plastik (f.eks. PE eller PP) som har gode deformeringsegenskaber til formålet. Kalkflagerne har en værdi pga. stort potentiale for genbrug og afsætning til andre brancher og kan dermed bidrage til den cirkulære økonomi.

De processer der udnyttes i PAS teknologien er velkendt både i naturen og som tekniske problemer i form af kalkbelægninger i vandbehandlingsystemer og installationer (kedler, varmevekslere, filtre, toiletter, sanitet og fliser). PAS er den første teknologi der kan udnytte disse naturlige processer i industriel skala til at producere ren CaCO_3 ved at blødgøre drikkevand.

PAS kan løse en række af de problemstillinger, der er en forudsætning eller følgevirkning ved anvendelse af konventionelle blødgøringsteknologier: Udfordringer ved håndtering af kemikalier, ændringer i vandets indhold af natrium og magnesium, forøget energiforbrug, omkostninger forbundet med håndtering af restprodukter og spildevand, samt hygiejniske risici.



FIGUR 2. PAS formindsker kalkfældningen i det varme vand – forsøg udført for Frederiksberg Forsyning.

PAS teknologien er fleksibel mht. anlægsstørrelse og kapacitet, udformning af beholdere, samt krav til bygningernes højde og areal. Dette giver unikke muligheder for implementering af teknologien under meget varierende forhold med udgangspunkt i både eksisterende og nybyggede vandværker.

PAS producerer ikke spildevand i den normale drift, bruger ikke kemikalier og har simpel drift. Den væsentligste driftsudgift er elektrisk energi, hvilket passer godt sammen med den generelle trend til elektrificering af infrastrukturen. Det er derfor vurderet, at det med PAS er muligt at producere blødt vand til en konkurrencedygtig pris.

1.2 Projektets ide

Projektet skulle demonstrere, at PAS giver en effektiv, økonomisk og miljømæssig bæredygtig blødgøring af drikkevand og skabe grundlaget for at introducere teknologien i markedet.

AA-Water ApS har patentanmeldt PAS-teknologien, som er målrettet og udviklet til behov i den danske vandsektor, men også har et potentiale for eksport af teknologi og knowhow. Værdiskabelsen hos slutbrugeren, ved at anvende PAS, vil komme fra en billig og hygiejnisk produktion af blødgjort vand af høj kvalitet uden tilsatte fremmedstoffer og et restprodukt af høj kvalitet og værdi, der giver gode muligheder for afsætning som råstof til andre brancher.

Projektet indeholdt flg. aktiviteter, der er blevet gennemført i perioden 1. januar 2018 – 31. december 2019:

- Opbygning af to fleksible PAS-pilotanlæg med en kapacitet på 1 – 15 m³/time, opstillet på to vandværker.
- Gennemførelse af længerevarende test på vandværker med forskellig vandkvalitet og beregning af 2 business cases:
 - Test af kapacitet for hårdhedsreduktion under forskellige driftsforhold
 - Test af forskellige typer af filtermateriale (styrke, afsmitning, udformning, produktion)
 - Test af indkøring (opstart af katalytisk lag, biologisk vækst og kim)
 - Test af udtrækning af kalkflager
 - Test af simultan fjernelse af hårdhed og ammonium og jern
 - Test af udformninger af luftindblæsning
 - Test af bundkonstruktion
- Udvikling af software til teknisk-økonomisk optimalt design af PAS-teknologien

1.3 Projektets parter og leverandører

Projektets parter der har ansøgt om tilskud:

- AA-Water ApS Hovedansøger, Teknologileverandør,
- HOFOR A/S Forsyningselskab
- VandCenter Syd A/S Forsyningselskab

Projektet har desuden haft væsentlige bidrag fra bl.a. følgende leverandører:

- AKTOR innovation ApS Kemisk model, COMSOL multifysik og forsøgsudstyr
- Eurofins Product Testing A/S Rådgivning og laboratorietest af afsmitning fra filtermedie
- Influx A/S Smede værksted og montage
- Intego A/S El montage
- DTU Environment Analyse af mikroplast i vandprøver

2. Pilotanlæg

I arbejdsplanpakke 1 og arbejdsplanpakke 3 blev procesdesign og forsøgsplanlægning fastlagt som grundlag for projektering, etablering og ombygning af to pilotanlæg på Islevbro Vandværk (HOFOR) og Dalum Vandværk (VandCenter Syd)

2.1 Procesdesign og forsøgsplanlægning

Designet af PAS-2 og PAS-3 er blevet fastlagt så det er muligt at teste de grundlæggende variable for PAS-teknologien. Procesdesignet har fokuseret på at etablere fleksible procesanlæg med automatisk drift og overvågning der tillader afprøvning af fundamentale procesvariable.

Disse parametre har indgået i forsøgsplanlægningen:

- Opholdstid (0,5 – 3 timer)
- Vandkemi i indløb
 - Drikkevand fra Islevbro (PAS-2) – forsøg med tilsætning af 1 mg/l ammonium (som ammonium klorid NH_4Cl) og 0,5 -1 mg/l jern (som jernsulfat – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).
 - Drikkevand fra Dalum Vandværk (PAS-3)
- Vandkemi i udløb
- CO_2 fjernelse:
 - Luftindblæsning i air-lift pumper (PAS-2C)
 - Luftindblæsning i diffusorer (PAS-2A, PAS-2B og PAS-2C)
 - Mekanisk overflade beluftning (PAS-2A)
 - Luftindblæsning i filtermateriale (PAS-3)
- Vandcirkulation og filterhastighed
 - Up-flow, 50 – 100 m/time, propel pumpe (PAS-2A)
 - Down flow 50 – 120 m/time, propel pumpe (PAS-2B og PAS-2C)
 - Down flow 30 – 90 m/time, air-lift pumpe (PAS-2B og PAS-2C)
 - Down flow 40 – 70 m/time, propel pumpe med statisk løft (PAS-3)
- Filtermedie cirkulation
 - Åben cirkulation med direkte luft injektion (PAS-2)
 - Mammutpumpe (PAS-3)
- Filtermedie skylning (med luft eller vand og kombineret luft/vand skylning)
- Kalkproduktets egenskaber og reaktivitet
- Filtermaterialets egenskaber
 - Curler Advance X-1, polypropylen – PP, ekstruderet og klippet $\varnothing 12 \times 10$ mm, bulk vægtfylde 140 kg/m^3 og specifik overflade ca. $850 \text{ m}^2/\text{m}^3$
 - Bioflow9, high density polyethylen – HDPE, ekstruderet og klippet $\varnothing 10 \times 10$ mm, bulk vægtfylde 170 kg/m^3 og specifik overflade ca. $730 \text{ m}^2/\text{m}^3$
 - Raschig ringe, low density polyethylen – LDPE, ekstruderet og klippet $\varnothing 8/7 \times 6$ mm, bulk vægtfylde 140 kg/m^3 og specifik overflade ca. $650 \text{ m}^2/\text{m}^3$
- Fyldning og tømning af filtermateriale
- Coating af filtermateriale under indkøring
- Kalibrering af numeriske modeller for hydraulik og vandkvalitet med supplerende eksperimenter:
 - Måling af mass-transfer i kolonneforsøg med gipsbelagt filtermedie ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
 - Måling af CO_2 mass-transfer, flooding og tryktab i pakket kolonne
 - Måling af hastighedsregulerbar propel pumpe tryk-flow kurve

2.2 Procesdesign PAS-2

PAS-2 blev opstillet i Rødovre kommune på Islevbro Vandværk, der er et af HOFORs 7 regionale vandværker og indvinder fra kildepladser nordvest for København. Pilotanlægget modtog en blanding af lokalt produceret drikkevand og produktion fra de andre regionale vandværker, der er forbundet via nettet af større transportledninger i og omkring København. Vandkvaliteten ændres derfor en smule over døgnet – overvågning og evaluering af PAS-2 pilotanlæggets drift viser udsving i pH og ledningsevne.

PAS-2 blev forsynet fra vandværkets trykforøger og vandtrykket blev reduceret i pilotanlægget for optimal flowstyring. Det behandlede vand blev efterfølgende udledt lokalt til Harrestrup Å der passerer forbi Islevbro.



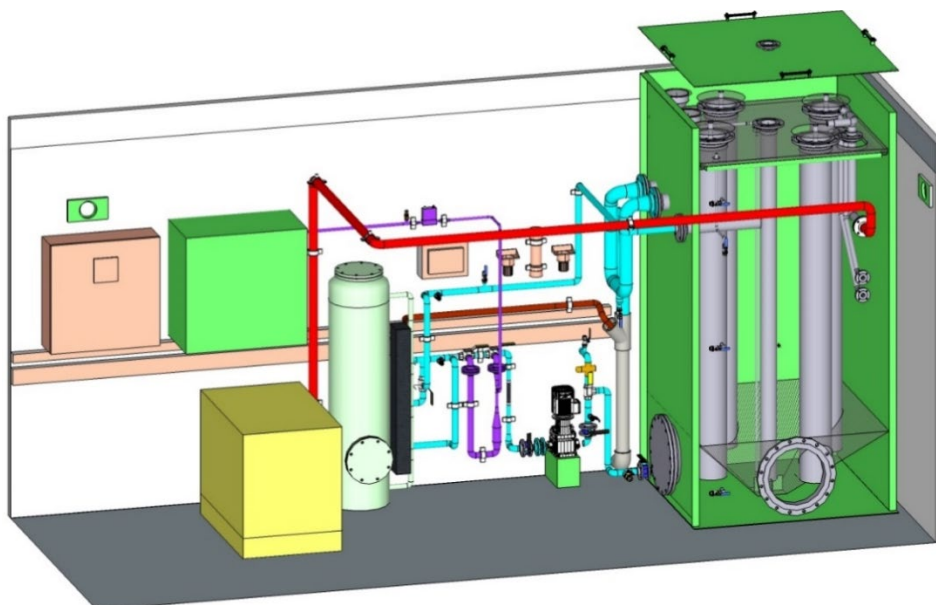
FIGUR 3. PAS-2 opstillet på Islevbro Vandværk. Pilotanlægget var monteret i en isoleret standard High Cube 20' container tilsluttet til vandværkets trykforøger og med afløb til Harrestrup Å (0,5 – 3 m³/time).

PAS-2 anlægget er en videreudvikling af PAS-1 platformen og blev afprøvet i tre forskellige versioner PAS-2A, PAS-2B og PAS-2C. Formålet med PAS-2 anlæggene var primært at afprøve forskellige kombinationer af vand recirkulation, CO₂ fjernelse og filtermateriale.

PAS-1 pilotanlægget, blev udviklet af AA-Water i 2017 til forsøg med vand fra Dalum Vandværk (VandCenter Syd), Frederiksberg Vandværk (Frederiksberg Forsyning) og HOFOR ledningsvand i København. I PAS-1 var både recirkulation og CO₂ fjernelse drevet af luftindblæsning. I PAS-2 anlæggene er de uafhængige. Recirkulationen af vand er drevet af propelpumpe placeret i et pumperør fra reaktorens bund til top. CO₂ fjernelsen er drevet af diffusorer eller overfladebelufter.

PAS-1 platformen er opbygget i en isoleret standard High Cube 20' container og indeholder en PAS-reaktor på knap 4,5 m³ med et kvadratisk fodaftryk (1,3 x 1,3) og en højde på knap 3,0 meter. Beholderen er med fuld højde sænket ned gennem containerens tag. PAS reaktoren kan tilsluttes til forskellige pumper og sensorer. Pilotanlægget er udstyret med hovedeltavle, automatik tavle, hastighedsregulerbar pumpe, regulerbar kapselblæser, sidekanalblæser og kompressor.

PAS-2 anlægget har overvågning af flow, energiforbrug, motorhastighed, vandkemi i indløb og udløb (ilt, ledningsevne, pH, turbiditet, temperatur), tryk i indløbssystem og luftindblæsning, recirkulations vand flow og tryksensorer i 5 forskellige niveauer i PAS-reaktoren.



FIGUR 4. PAS-1 platformen som er grundlaget for PAS-2 pilotanlægget.



Indløb i PAS reaktor

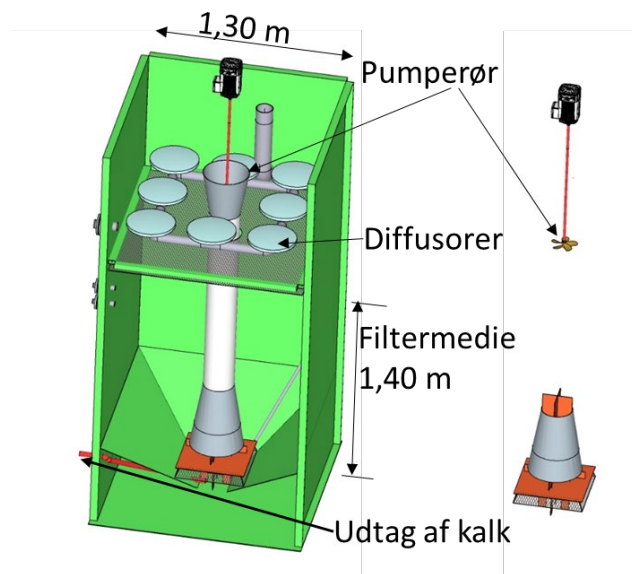
Udløb fra PAS reaktor
og prøvetagning

FIGUR 5. PAS-2 pilotanlægget indvendigt efter ombygning med PAS-reaktoren i baggrunden.

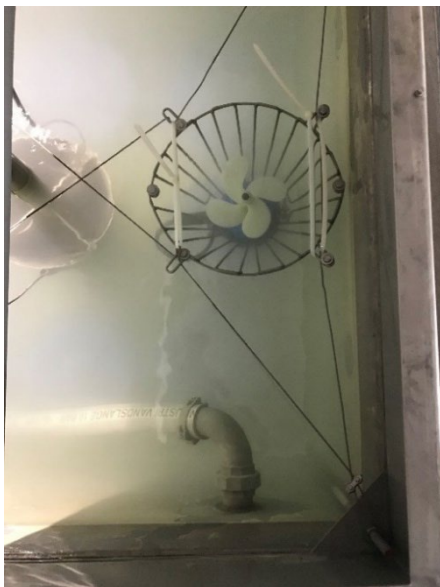
2.2.1 PAS-2A

I PAS-2A er recirkulationen af vand drevet af en hastighedsreguleret 2,2 kW propelpumpe placeret i et pumperør fra reaktorens bund til top med en kapacitet på op til 400 m³/time. Motoren er placeret oven på beholderens låg og er forbundet til den neddykkede marinepropel med en aksel. Flowet i pumperøret er nedadrettet og der er ikke rist ved udløbet hvilket giver en kraftig turbulens i indstrømningszonen.

Flowet er opadrettet i filtermaterialet som derved bliver fluidiseret. Filtermaterialet holdes tilbage af en rist så det ikke deltager i cirkulationen. Der blev anvendt ca. 2,0 m³ curler advance X1, der på forhånd var blev coatet med CaCO₃ (se afsnit 2.1). Kalkudtag udføres med manuel ventil.



FIGUR 6. PAS-2A er opbygget med propelpumpe indbygget i et pumperør med ekstern motor og akselmonteret marine-propel. Filtermaterialet er fluidiseret og tilbageholdes af rist. Luftindblæsning i diffusorer placeret over rist.



FIGUR 7. Overflade belufter ophængt i vandoverfladen på PAS-2A (Acqua & Co. SPLASH 2001, 0,75 kW).

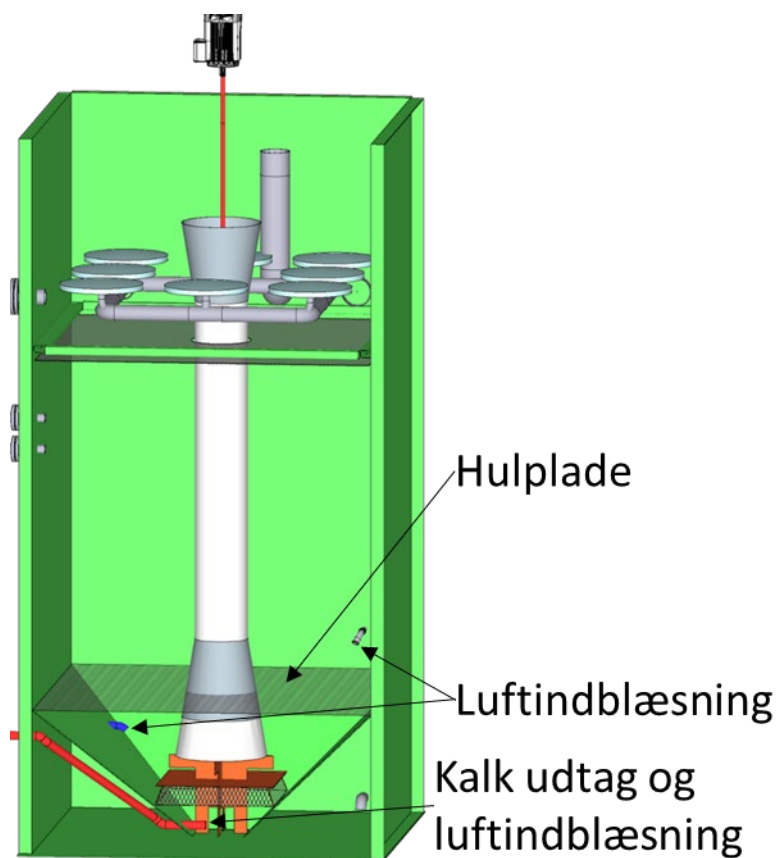
Fjernelse af CO₂ blev udført med indblæsning af luft i 8 diffusorer placeret oven på risten. Der blev også gennemført forsøg for at undersøge CO₂ fjernelse med en overfladebelufter.

2.2.2 PAS-2B

PAS-2B bygger på PAS-2A med en ekstra bund der gør det muligt at recirkulere vand både opadrettet og nedadrettet ved at vende propellens omløbsretning.

Luftindblæsning er med diffusorer.

Filtermaterialet (2,0 m³ curler advance X1) kan skylles og cirkuleres ved at tilføre trykluft tre forskellige steder i bunden af reaktoren. Den nederste luftindblæsning kan også anvendes til at udtage kalkflager gennem siden af reaktoren (manuel ventil) – hulplade og den nederste rist tilbageholder filtermaterialet, så det ikke kommer ud sammen med kalkflagerne.



FIGUR 8. PAS-2B med mellembund der bærer filtermaterialet. Kan køre både med nedadrettet og opadrettet flow.

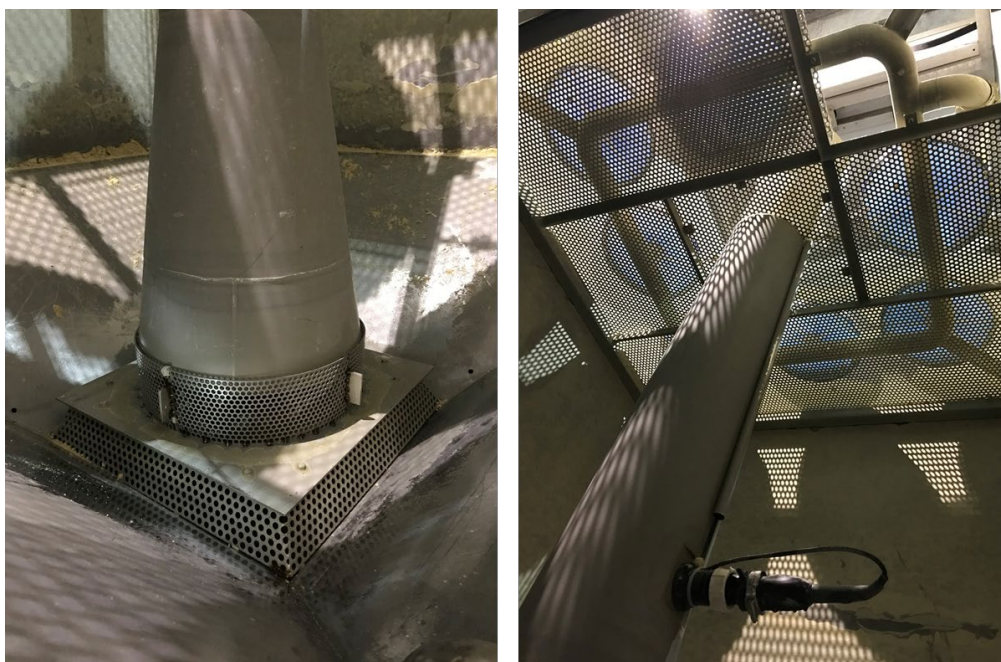
2.2.3 PAS-2C

PAS-2C bygger på PAS-2A, hvor der er monteret en hulplade direkte på pumperørets nederste åbning, der gør det muligt at recirkulere vand både opadrettet og nedadrettet ved at vende propellens omløbsretning.

Luftindblæsning er med tallerken diffusorer. Der er også gennemført forsøg med air lift pumpe til både cirkulation og CO₂ fjernelse.

Filtermaterialet (1,9 m³ bioflow9) kan skylles automatisk og cirkuleres ved at tilføre trykluft gennem det nederste luftindblæsningsrør som også anvendes til at udtage kalkflager. PAS-2C har

automatisk kalkudtag der udføres i forbindelse med den automatiske filterskylning. Skyllevand med kalkslam overføres til en palletank, hvorfra det klarede vand føres til Harrestrup Å.



FIGUR 9. PAS-2C med hulplade på pumperørets nederste udmunding. Der var monteret en hastighedslogger (NASA clipper log) på pumperøret for måling af recirkulations flow ($\pm 10\%$). Adgangsåbning i topriest er afmonteret og man skimter manifold for trykluft og tallerken diffuserer over topriesten.

2.3 Projektering og etablering af PAS-2

PAS-2 blev projekteret i perioden januar – maj 2018 og blev etableret på PAS-1 platformen i løbet af sommeren juni – juli 2018.

PAS-2A var i drift 31. juli 2018 – 10. september 2018

PAS-2B var i drift 14. september 2018 – 7. december 2018

PAS-2C var i drift 29. marts 2019 – 12. december 2019

PAS-2C blev demonteret og afviklet december 2019 – februar 2020

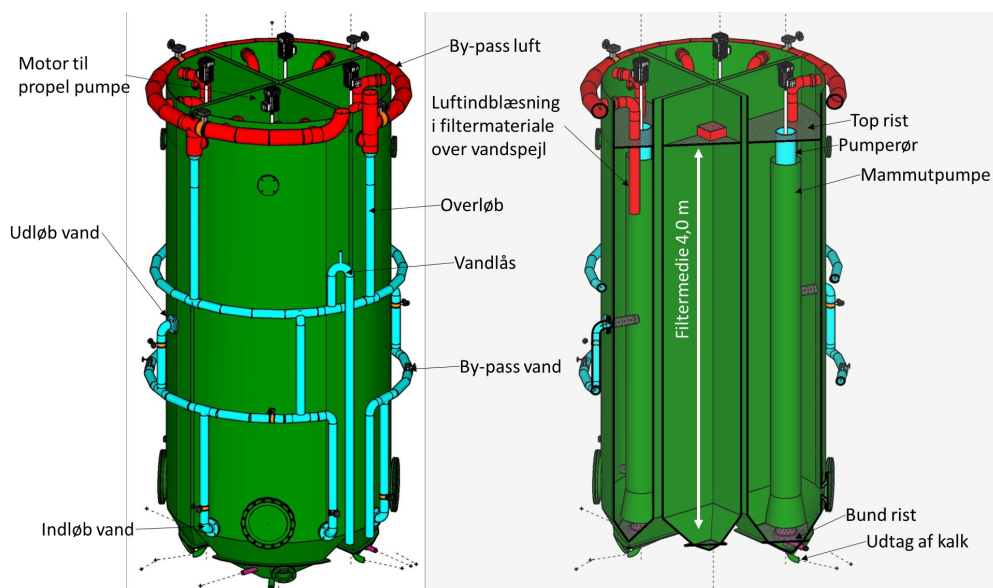
2.4 Procesdesign PAS-3

PAS-3 er opstillet i Odense kommune på Dalum Vandværk, der er et af VandCenter Syds 5 vandværker og indvinder fra lokal kildeplads og fra Borreby kildeplads syd for Odense. Vandkvaliteten ændres en smule over døgnet pga. ændret fordeling på de aktive indvindingsboringer og opblanding i vandværkets rentvandstank. Overvågning og evaluering af PAS-3 pilotanlæggets drift viser disse udsving i pH og ledningsevne.

Pilotanlægget er opstillet inde i vandværksbygningen, hvor det forsynes fra vandværkets trykforøger. Det behandlede vand bliver udledt lokalt via regnvandssystemet til Odense Å der passerer tæt forbi Dalum Vandværk.

PAS-3 pilotanlægget er en videreudvikling af de tidligere PAS anlæg og indeholder nye proceskoncepter der ikke er afprøvet tidligere. Formålet med PAS-3 anlægget har primært været at øge anlægsskalaen med en hydraulisk kapacitet på op til $15 \text{ m}^3/\text{time}$ og teste de nye mekaniske systemer i en 24/7 fuldautomatisk drift.

PAS-3 anlægget er et 4-trins anlæg, der består af 4 serieforbundne og identiske reaktorer, som tilsammen udgør en cylinderformet helhed med et filter volumen på 15 m³. De 4 beholdere har et samlet fodaftryk på ca. 4 m², er 5,5 m høje og kan hver for sig kobles ind og ud af proceslinjen med bypass, vha. automatiske ventiler uafhængigt af de tre øvrige reaktorer og kan indeholde forskelligt filtermateriale.



FIGUR 10. PAS-3 består af 4 serieforbundne beholdere der tilsammen udgør en cylinderformet helhed. Vand recirkulation udføres med propelpumper og luft indblæses over vandspejlet i en umættet øvre zone i filtermaterialet.



FIGUR 11. PAS-3. Fra venstre mod højre: De fire reaktorer, klaringstank, sensorpanel (øverst), automatiklavle (nederst).

Vand recirkulationen er drevet af hastighedsregulerede propelpumper med en videreudviklet konstruktion i forhold til PAS-2 anlæggets propelpumpe. I PAS-3 løftes vandet op på en hulplade placeret ca. 0,8 meter over vandspejlet i filtermaterialet og vandet fordeles her ud over filteret. De øverste ca. 0,6 meter af filtermaterialet er umættet og fungerer som en pakket kolonne hvor luft pumpes ind lige over vandoverfladen.

Vandet løber gennem de serieforbundne reaktorer, fra nr. 1 til nr. 4, hvor der er udløb. Lufttilførslen er modstrøm dvs. fra reaktor 4 til reaktor 1 hvor luften injiceres først i reaktor 4 og genanvendes i de følgende reaktorer med udløb fra reaktor 1 for at udnytte den anvendte luftmængde optimalt.

Filtermaterialet cirkuleres indvendigt i reaktorerne med en mammutpumpe, der er opbygget med luftinjektion i et koncentrisk rør uden på pumperøret – skylleluften leveres af kapselblæser. Mammutpumpens indtag er placeret umiddelbart over bundristen i reaktorerne og udløbet er placeret under topriksen. Cirkulationen af filtermateriale samt indbyggede vibratorer på bundristen leverer den mekaniske energi til at frigøre kalkflagerne fra filtermaterialet. Skyllevand med kalk ledes til en klaringstank, hvorfra det efter henstand returneres til proceslinjen. Klaringstanken opsamler kalken fra skyllevandet i en afgrænset periode. Herefter tømmes tanken for kalkslam der overføres til en beholder placeret udenfor vandværksbygningen.

PAS-3 har egen styretavle som er integreret i VandCenter Syds SRO-system. Pilotanlægget har overvågning af flow, energiforbrug, motorhastigheder, vandkemi i indløb og udløb (ilt, ledningsevne, pH, turbiditet, temperatur), tryk i indløbssystem og luftindblæsning, recirkulations vand flow og tryksensorer i 2 forskellige niveauer i PAS-reaktorerne, samt niveaularmer.

2.5 Projektering og etablering af PAS-3

PAS-3 er blevet projekteret i perioden 1. september 2018 – 1. marts 2019.

Produktionen og montage har forløbet fra 1. januar 2019 til 30. oktober 2019, hvilket er en væsentlig forsinkelse i forhold til projektets oprindelige tidsplan. Forsinkelsen skyldes en udfordrende produktion og montage proces pga. de mange specialkomponenter, der ikke har været fremstillet før og den særlige udformning af reaktor systemet. Der er desuden gennemført yderligere modifikation af PAS-3 i perioden 3. december – 12. december 2019.

PAS-3 har været i drift siden 30. oktober 2019 med afbrydelse i forbindelse med modifikation i december. Da driftsperioden er blevet forkortet væsentligt i forhold til projektplanen, forventes aftale mellem AA-Water og VandCenter Syd at forsætte pilotanlæggets drift i en periode frem til august 2020.

3. Indkøring og forsøgsdrift

I arbejdsplanke 2 er der gennemført forsøg med stabil drift, testet forskellige typer af filtermaterialer og metoder til afgasning af CO₂, undersøgt energiforbrug, kalkfjernelse og afsmitning fra filtermaterialer

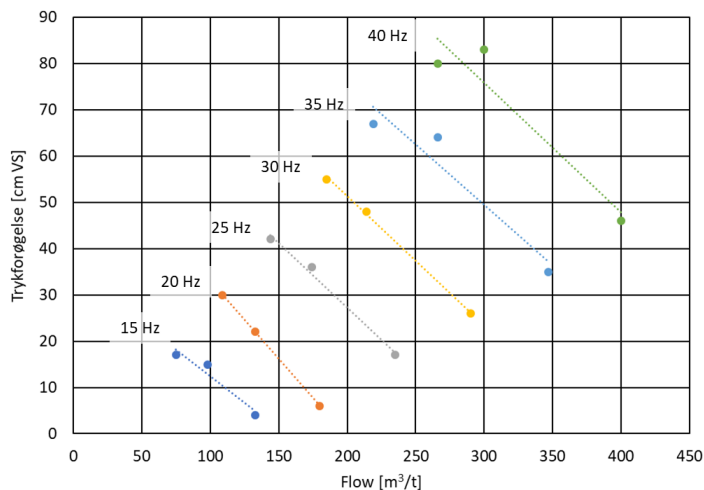
3.1 PAS-2A og PAS-2B

PAS-2A og PAS-2B forsøg blev udført med 2,0 m³ filtermateriale (Curler Advance X1). Resultater viser en kalkfjernelse på 75 – 100 g/m³ (2,7 – 3,6 kg/d) svarende til en reduktion af hårdheden på 4 – 5 °dH. Vandets kalkfældningspotentiale ved 90 °C sænkes fra 1,09 mM til 0,54 mM ved en reduktion af hårdheden på 6 °dH (CCPP₉₀ = 0,68 mM ved reduktion af hårdhed på 4,7 °dH).

	Dato	Flow (m ³ /t)		pH		Alkalinitet (mekv/l)		Fjernet kalk	
		Vand	Luft	Ind	Ud	Ind	Ud	mg/l	°dH
PAS-2A (up-flow)	04-08-18	Anlæg startet med 2,0 m ³ filtermateriale Curler Advance X1							
	10-08-18	1,50	61	7,30	8,09	5,54	4,09	73	4,08
	12-08-18	1,50	61	7,30	8,05	5,53	3,91	81	4,53
	14-08-18	1,50	61	7,32	8,10	5,57	4,11	73	4,11
	22-08-18	1,50	85	7,30	8,05	5,50	3,90	80	4,49
	27-08-18	1,50	85	7,30	8,05	5,50	3,83	84	4,71
	04-09-18	1,50	85	7,30	8,03	5,65	4,00	83	4,65
	04-09-18	Overflade beluftning 4/9 - 10/9, 6/9-10/9 samtidig luftinjektion							
	06-09-18	1,50	0	7,32	8,04	5,54	4,19	68	3,80
	10-09-18	1,50	85	7,30	8,15	5,82	3,87	97	5,47
11-09-18	Tømning af PAS-2A for filtermateriale og demontage af top								
PAS-2B	13-09-18	Ny bund installeret af influx							
	14-09-18	Fyldning af 2,0 m ³ filtermateriale Curler Advance X1 og opstart							
	17-09-18	1,15	52	7,30	8,07	5,57	4,06	75	4,22
	19-09-18	1,50	85	7,30	8,07	5,56	4,02	77	4,31
	21-09-18	1,00	85	7,30	8,10	5,53	3,61	96	5,38
	30-10-18	1,40	85	7,27	8,06	5,61	4,20	70	3,94
	01-11-18	0,40	50	7,32	8,10	5,47	3,36	106	5,94
	05-11-18	0,40	50	7,30	8,12	5,54	3,33	110	6,19
07-12-18	Anlæg stoppet pga. propel pumpe fejlfunktion								

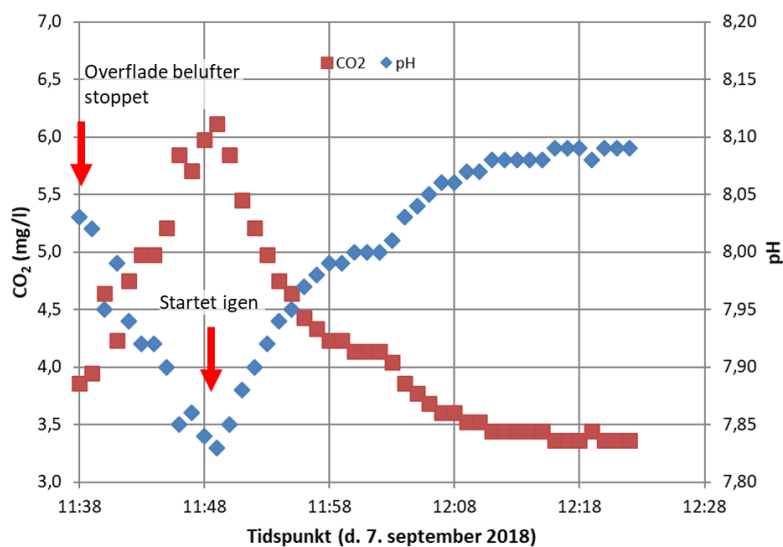
FIGUR 12. Resultater fra forsøgsdrift med PAS-2A og PAS-2B. Energiforbrug ca. 1,0 kW svarende til 0,65 kWh/m³ er fordelt på recirkulation (propelpumpe) og luftindblæsning (kapselblæser). I perioden 4/9 – 10/9-2018 er der desuden en overflade belufter i drift med et energiforbrug på 0,75 kW.

Anlæggets effektforbrug er ca. 1,0 kW svarende til 0,65 kWh/m³ fordelt på recirkulation (propelpumpe) og luftindblæsning (kapselblæser). I perioden 4/9 – 10/9-2018 er overflade beluftning i drift (energiforbrug på 0,75 kW). Propel pumpens effektivitet (motor + marine propel) er blevet målt til 15 – 30 % afhængigt af trykførelse og flow.



FIGUR 13. Målinger af propelpumpens ydelse ved opadrettet strømning og forskellige motorhastigheder (50 Hz = 2850 rpm.)

Sammenligning af overflade belufter funktionen i en mere åben beholder viste, at overflade belufter funktionen er afhængig af den inducerede cirkulation på en stor åben vandoverflade, hvilket umiddelbart gør den mindre anvendelig til kompakte og lukkede anlæg, som er det foretrukne design til PAS.



FIGUR 14. Forsøg med overflade belufter (uden luftindblæsning kun ventilation) blev anvendt til at demonstrere, at overflade beluftning i en lukket beholder er lige så effektiv som diffusor beluftning. Overflade beluftning kan dog ikke gøres mere kompakt da den har de samme arealkrav som diffusor beluftning.

Manuel udtagning af kalkflager i PAS-2A (up-flow) var meget effektiv – der blev i løbet af driftsperioden på 40 dage udtaget omkring 75 kg kalk. Det vurderes at den effektive separation skyldes de høje hastigheder omkring propelpumpens indløb. Denne turbulens skabte imidlertid også en del turbiditet som bestod af fine kalkpartikler (se **Figur 7**). På denne baggrund vurderes PAS-2A konfigurationen ikke at være direkte anvendelig til fuldskala anlæg.

Driften af PAS-2B gav en tilsvarende funktionalitet mht. stoffjernelse og energiforbrug både i opstrøms og nedstrøms konfiguration og samtidigt en væsentlig lavere turbiditet fordi den indskudte bund formindskede turbulensen i reaktorens bund.

Bundkonstruktionen gav imidlertid også udfordringer og formindskede udtagning af kalkflager væsentligt. Der opstod tendens til sammenkitning, fordi skyllesystemet ikke var designet til at flytte filtermaterialet over hele bundarealet. På denne baggrund vurderes PAS-2B konfigurationen ikke at være anvendelig til fuldskala anlæg.



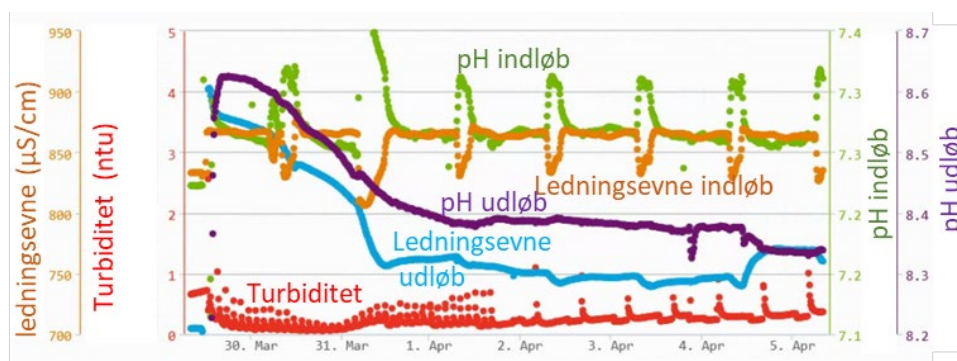
FIGUR 15. Udtagning af kalkflager fra PAS-2A (opstrøms flow), filtermateriale er Curler Advance X1 (polypropylen). Den åbne periferi letter deformationen af filtermediet og bidrager til at kalkflagerne slipper mediet.

En drænet prøve af kalkflagerne blev analyseret af AGROLAB for indhold af calcium og reaktivitet som landbrugskalk efter VDLUFA II, 6.4 standarden [Sauerbeck & Rietz (1985)]. Prøvens tørstof indhold var 65,4 %, calcium 24,2 % (37 % calcium på tørstof basis) og reaktivitet 100 %. Produktet er således praktisk taget ren CaCO_3 , der er velegnet til anvendelse som landbrugskalk

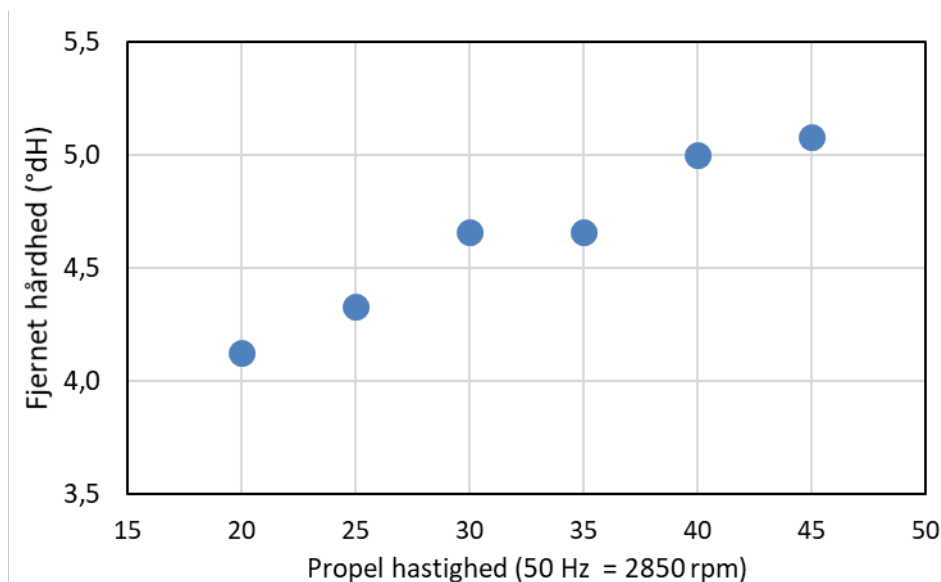
3.2 PAS-2C

3.2.1 Indkøring

PAS-2C anlægget blev indkørt med 1,9 m³ rent filtermateriale (HDPE bioflow 9). Sensor data fra indkøringen viser, at anlægget forholdsvis hurtigt begynde at fjerne kalk fra vandet. Inden for 2 dage fra opstart falder pH i udløbet fra over 8,6 til ca. 8,3 og ledningsevnen fra ca. 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ til 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$, hvilket svarer til fjernelse af ca. 5 °dH. Turbiditeten i udløbet skyldes, at plastmaterialet er lettere end vand og begynder at frigive partikler så snart der er etableret en lille kalkbelægning. Efter indkøring lå turbiditet stabilt < 0,10 NTU



FIGUR 16. Data fra indkøringen af PAS-2C efter opstart d. 30. marts 2019 viser at pH og ledningsevne i udløbet falder forholdsvis hurtigt efter en kort indledende periode. Der ses også daglige udsving i vandkvaliteten i indløbet der skyldes blanding af drikkevand fra forskellige vandværker i den normale drift af Islevbro vandværk.



FIGUR 19. Fjernelse af kalk (hårdhed) som funktion af propel pumpens hastighed (1 °dH = 17,8 g kalk/m³, 50 Hz = 2850 rpm) – forsøg udført i perioden

Anlæggets energiforbrug er ca. 1,4 kW svarende til 1,4 kWh/m³ fordelt på recirkulation (propel-pumpe) og luftindblæsning (kapselblæser). Der er her anvendt en anden type af marine propel udført i bronze som var forventet at være mere effektiv til opadrettet strømning i pumperøret. I praksis viste denne type at have en noget dårligere effektivitet (ca. 20 % sammenlignet med op til 30 % på PAS-2A/B). Propellens nav fik defekt d. 20/10- 2019 efter ca. 4.500 driftstimer. Herefter overgik anlægget til at køre med air-lift pumpe. Der er ikke fundet en endelig konklusion på, hvorfor denne propel havde en ringere effektivitet end de marine propeller der tidligere er blevet anvendt.

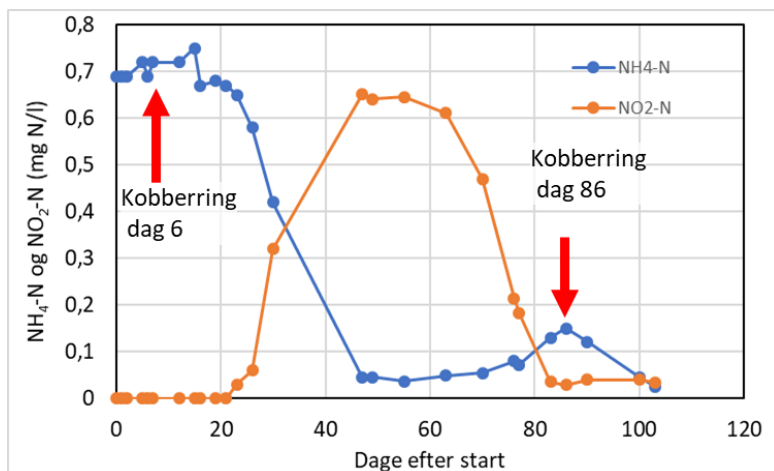
PAS-2C pilotanlæggets automatiske kalkudtagning fungerede ikke så godt som i PAS-2A og PAS-2B. Det vurderes, at dette skyldes forskellen i de filtermaterialers strukturelle opbygning hvor X1 (PP, anvendt i PAS-2A og 2B) er opdelt i periferien og er lettere at deformere end bio-flow9 (PE) der blev anvendt i PAS-2C.



FIGUR 20. Filtermateriale bioflow9 fra forskellige stadier af coating. Yderst til højre det rene filtermateriale, i midten prøve med 175 kg kalk pr. m³ (udtaget 2. oktober 2019) og til venstre prøve med 255 kg kalk/m³ (udtaget 15. december 2019). Filtermaterialets tilvækst skyldes dets strukturelle stabilitet der gør det svært at deformere og rense.

3.2.3 Tilsætning af ammonium og jern

Der blev gennemført en forsøgsrække hvor der blev tilsat ammonium (ammonium klorid NH_4Cl) til indløbet svarende til 1 mg/l (som NH_4^+).



FIGUR 21. Fjernelse af 1 mg/l ammonium og dannelse af nitrit. Kontakt til af metallisk kobber (2 meter kobberrør) var nødvendig for at starte nitrifikationen. Efter 86 dage var det nødvendigt at udskifte kobberrøret pga. kalkbelægninger. Omsætningen af nitrit var langsom og blev ikke fuldstændig inden forsøgets afslutning.

Formålet var at verificere tidligere resultater der viste biologisk aktivitet i filteret (biofilm) i konkurrence med den nye overflade der hele tiden skabes pga. kalk fjernelsen. De udførte forsøg her viste, at det var nødvendigt med en ret lang indkøringsperiode. Årsagen er formentlig underskud af kobber, fordi drikkevandets indhold af kobber reduceres i PAS pga. kalkfjernelsen. Det var dog tilstrækkeligt at bringe det cirkulerende vand i kontakt med metallisk kobber (2 meter \varnothing 12 mm kobberrør) for at stimulere den mikrobielle aktivitet. Omsætning til nitrit og videre til nitrat var dog ikke fuldstændig inden for forsøgets tidsramme.

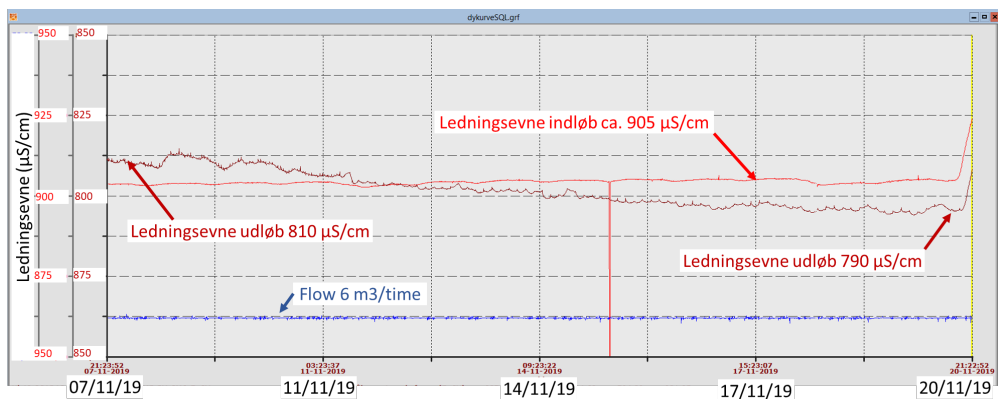
I en forsøgsrække (14 dage) blev der tilsat divalent jern (jernsulfat – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) til indløbet. Ved en tilsætning på 0,56 mg/l var indholdet af jern i udløbet under detektionsgrænsen (0,01 mg/l, ferrozim metode). Ved en jerntilsætning på 1,1 mg/l var indholdet i udløbet 0,10 – 0,12 mg/l. Tilsætningen af jern inhiberede tilsyneladende kalkfjernelsen som blev halveret fra 85 g/m^3 til 43 g/m^3 (4,8 til 2,4 °dH). Det vurderes, at effekten både skyldes udfældning af siderit (FeCO_3) og adsorption af kolloide okker partikler.

Det vurderes på denne baggrund at det er muligt at anvende PAS teknologien til at behandle grundvandstyper med lavt jernindhold ($<0,5 \text{ g/m}^3$), fordi et PAS-anlæg typisk vil bestå af 2 – 4 trin. Det vil dog være nødvendigt at øge PAS-anlægget volumen for at tage højde for en reduceret kalkfjernelse i et første behandlingstrin.

3.3 PAS-3

PAS-3 indeholder væsentlig flere delprocesser som løbende er blevet startet under indkøringen i perioden 30. oktober til 31. december 2019.

Reaktor 1 og 3 har filterfyldning af \varnothing 8/7x6 mm Raschig ringe (LDPE) og reaktor 2 og 4 har en filterfyldning af Bioflow9 (HDPE). Coating har forløbet forholdsvist hurtigt og vurderes allerede efter ca. 3 uger at være tæt på 100 %.



FIGUR 22. Skærmdump fra SRO-systemet på PAS-3 fra indkøringen i november 2019 (uge 2 – 3 efter start) med flow på 6 m³/time. Ledningsevne målinger i indløb ligger ret konstant omkring 905 µS/cm, mens ledningsevne i udløb fra pilotanlægget allerede 1 uge efter start er nede på 810 µS/cm og i slutningen af perioden 3 uger efter start rammer et plateau omkring 790 µS/cm, hvilket svarer til en fjernelse af ca. 75 g kalk/m³ (reduceret hårdhed på 4,3 °dH)

Rørføring til filterskylningen er blevet modificeret i perioden 3. – 12. december. Det har også været nødvendigt at modificere marine propellerne pga. stort energiforbrug – deres effektivitet (ca. 15 %) er dog forholdsvis lav sammenlignet med PAS 2 (ca. 25 – 35 %). Det betyder at det ikke er muligt at cirkulere med de hastigheder der har indgået i designet. Tryktabet i filtermaterialet er også noget større end forudset og derfor har det været nødvendigt at installere ekstra ventilatorer.

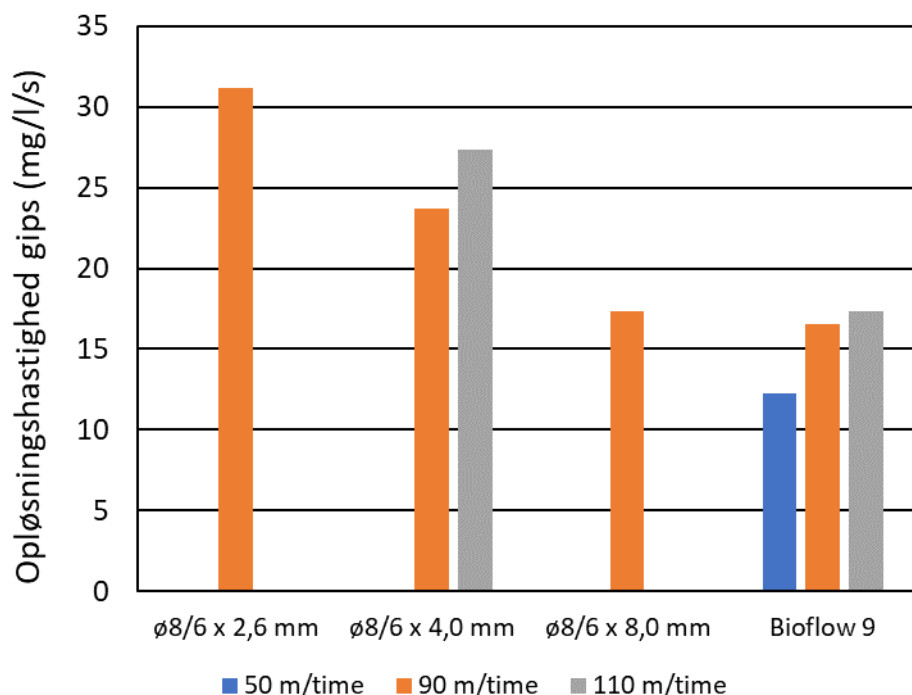
Genbrug af skyllevand er blevet etableret via klaringstank så det er muligt at returnere skyllevandet til processen i reaktor 1.

3.4 Mass-transfer rate kolonneforsøg

For at understøtte kalibreringen af modelberegningerne med den koblede model (hydraulik, kemi og stoftransport) er der udført uafhængige bestemmelse af mass-transfer rater i kolonneforsøg (laboratorieskala). I forsøgene er tre typer Raschig ringe ø8/6 mm med højde på 2,6 mm, 4,0 mm og 8,0 mm sammenlignet med Bioflow 9. Filtermaterialerne er belagt med gips (CaSO₄·2H₂O) og derefter fyldt i en kolonne (ø28 x 380 mm). Ved at pumpe demineraliseret vand igennem kolonnen ved forskellige hastigheder og måle hastigheden af opløsningen (som ledningsevne) er det muligt at bestemme mass-transfer raterne uafhængigt.



FIGUR 23. Filtermaterialer belagt med gips, som er anvendt i opløsningstest i kolonneforsøg til bestemmelse af mass-transfer rater. Nr. 1 – 3 er ø 8/6 mm Raschig ringe med højde 2,6 mm, 4,0 mm og 8,0 mm. 4 er Bioflow9.



FIGUR 24. Resultater fra kolonneforsøg viser hastigheden af opløsning af gips i demineraliseret vand for forskellige filtermaterialer og forskellige flowhastigheder.

Mass-transfer rate bestemmelse med hhv. disse kolonneforsøg, COMSOL (Chilton-Colburn analogi) og kalibrering med den koblede model på driftsdata fra både PAS-2C og PAS-3 er i overensstemmelse inden for 20 %.

3.5 Test af smitning fra bioflow9

Der er gennemført en afsmitningstest (migration) og toksikologisk vurdering af Bioflow9 filtermaterialet (HDPE), der er anvendt i PAS-2C og PAS-3 anlæggene. Testen udført efter retningslinjerne som beskrevet i BEK. 1007 af 29. juni 2016 (Bekendtgørelse om markedsføring og salg af byggevarer i kontakt med drikkevand) og læner sig op ad GDV-ordningen (Godkendt til Drikkevand).

Testens resultater er vedlagt i bilag 1. Der er undersøgt for grundlæggende parametre (organoleptisk, farve, turbiditet, TOC og fenol indeks), samt migration af specifikke PE fenoler som er typiske migrationsprodukter fra PE-materialer. Der er fundet overskridelser på nogle af grundlæggende parametre og en mindre overskridelse af grænseværdien for indholdet af 3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxy-styren.

Projektgruppen er enige om at dette materiale ikke er velegnet til drikkevandsbrug. Bioflow9 er et standardprodukt til spildevandsbehandling og er ikke fremstillet med henblik på anvendelse til kontakt med drikkevand.

Der findes ikke i Danmark en egentlig godkendelsesordning eller standard for materialer der anvendes til vandforsyning og vandbehandling bortset fra DK-Vand certificeringsordningen (PE- og PVC-rør til drikkevandsforsyning).

Der findes en række internationale godkendelses-/certificeringsordninger som vurderes anvendelige til at certificere filtermaterialer for vandforsyning under danske forhold:

- ANSI/NSF61 (Nordamerikansk ordning), hvis der er tilføjet analyser for NVOC/TOC.

- DVGW/KTW guidelines (Tysk ordning)
- KIWA/BJZ2011048144 (Hollandsk ordning)

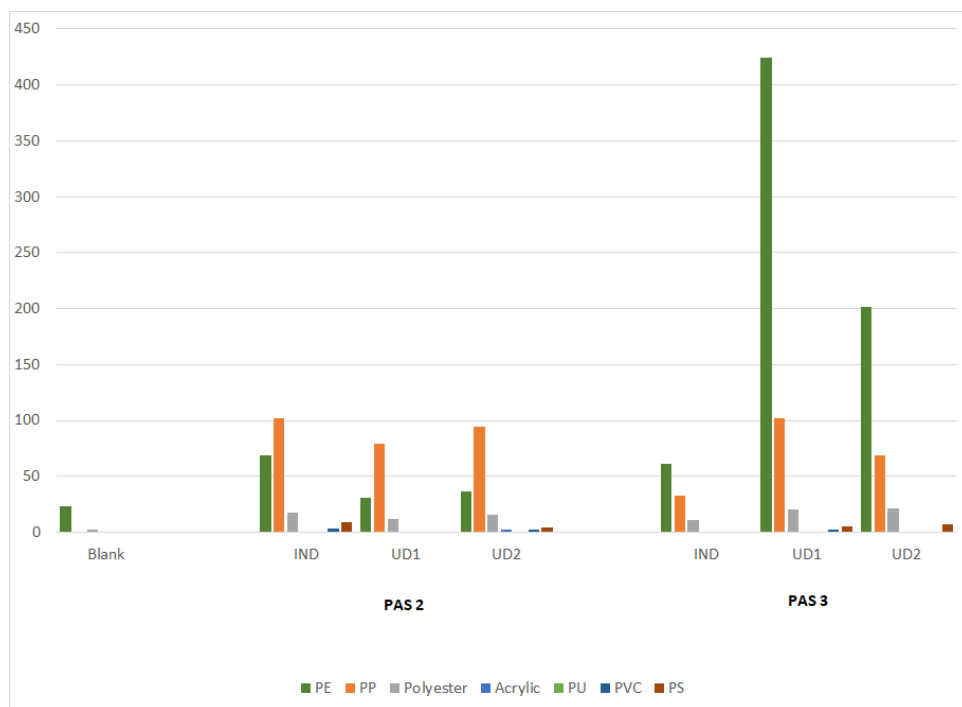
På denne baggrund er det vurderet nødvendigt at igangsætte og certificere egen produktion af filtermateriale til brug i PAS-anlæggene (efter afslutning af dette projekt).

3.6 Mikroplast

Der er gennemført en undersøgelse af eventuel frigivelse af mikroplast på PAS-2C og PAS-3. Undersøgelserne er gennemført af DTU med en ny metode, der endnu ikke tidligere har været afvendt på drikkevandsanlæg i Danmark (notat vedlagt i bilag 2). Der er anvendt den samme procedure ved udtagning af prøver fra PAS-2C og PAS-3. På PAS-3 var det dog nødvendigt at udtage udløbsprøverne fra en bundaftapningsventil, fordi der endnu ikke var monteret en prøvehane på prøvetagningstidspunktet.

Der er udtaget én prøve af indløb og to prøver af udløb, hvoraf den første prøve er udtaget umiddelbart efter filterskylning (hvor der forventes den største sandsynlighed for mikroplast) og den anden prøve ca. 1 time efter filterskylning. Der er anvendt filtre med 10 µm porestørrelse og der er filtreret 50 L med et flow på ca. 1 liter/minut.

AA-Water har udført prøvetagning og DTU har udført prøveforberedelse, genfindingstest, FT-IR analyse og databearbejdning. DTU's notat om det udførte arbejde og resultaterne er vedlagt som bilag 2.



FIGUR 25. Resultaterne af undersøgelsen for mikroplast (antal partikler pr. 50L > 10µm). I PAS-2C er der ingen frigivelse af mikroplast – der er dog tilsyneladende plast til stede i drikkevandet i indløbet. På PAS-3 er der en tydelig frigivelse af mikroplast – også PP og polyester. Det vurderes at dette skyldes den placeringen af prøvehanen (bund aftapning) og at anlægget kun havde været under indkøring i 2,5 uge på prøvetagningstidspunktet.

I PAS-2C er der ikke fundet frigivelse af mikroplast – niveauet i udløbet fra PAS-2C pilotanlægget er lavere end indløbet (hvor der er små mængder plast til stede i drikkevandet). Dette var forventet, da PAS-2C pilotanlægget generelt havde meget lav turbiditet og dermed få partikler i udløbet.

På PAS-3 er der frigivelse af mikroplast – også PP og polyester der ikke findes i filtermaterialet. Det vurderes at dette skyldes placeringen af prøvehanen (bund aftapning), at anlægget kun havde været under indkøring i 2,5 uge på prøvetagningstidspunktet og utilstrækkelig rengøring af filtermateriale og beholdere før ibrugtagning.

Risiko for frigivelse af mikroplast ved anvendelse af PAS-teknologien vurderes at være meget begrænset i selve processen i forbindelse med kalkudfældning og rensning af filtermaterialet.

Det vurderes, at der er en risiko for frigivelse af mikroplast ved ibrugtagning af nye filtermaterialer pga. produktion og transport. Denne risiko svarer til ibrugtagning af sandfilter materialer, pellet seedning sand og aktiv kul, hvor der altid bør gennemføres skylning af filtermaterialet.

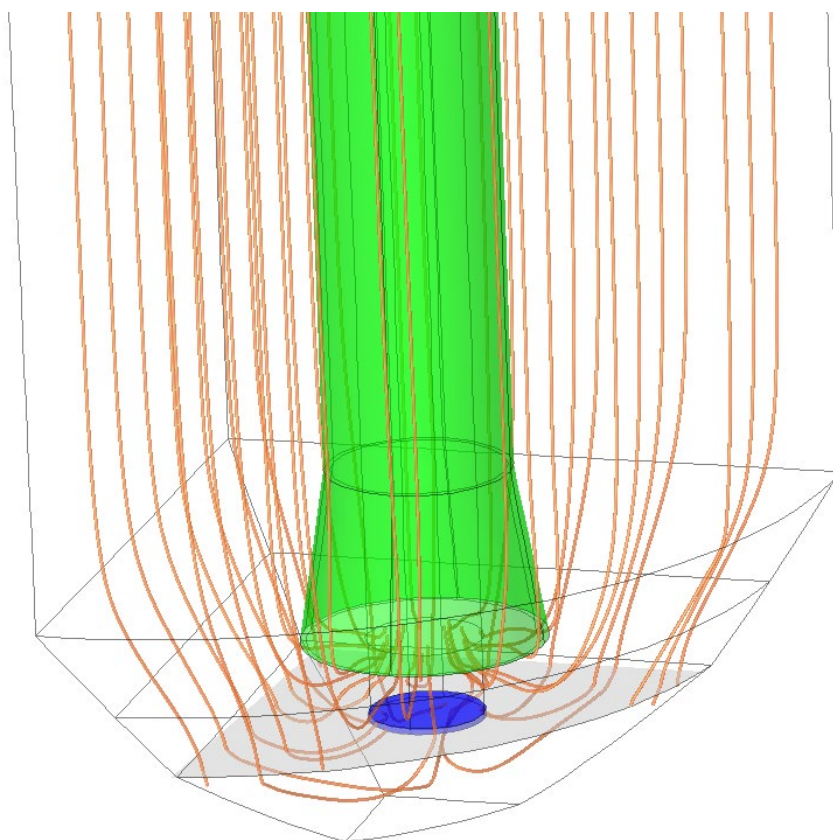
Det er på denne baggrund blevet besluttet at indfører procedurer for kontrol, rensning og ibrugtagning af filtermaterialet i forbindelse med afsending fra producent og ved modtagelse på vandværket. Ved vask af plast filtermaterialet før ibrugtagning kan skyllevandet rense igennem en metalrist (10 µm) for at tilbageholde mikroplast partikler som ikke skal udledes til afløbet.

4. Modeller og data

I arbejdsplanke 4 er der udviklet koblede modeller for de fysiske, hydrauliske og kemiske processer i PAS teknologien. Modellerne er kalibreret med data fra eksperimenterne udført på PAS-2 og PAS-3 pilotanlæg, samt laboratorie forsøg.

4.1 Værktøjer og metodik

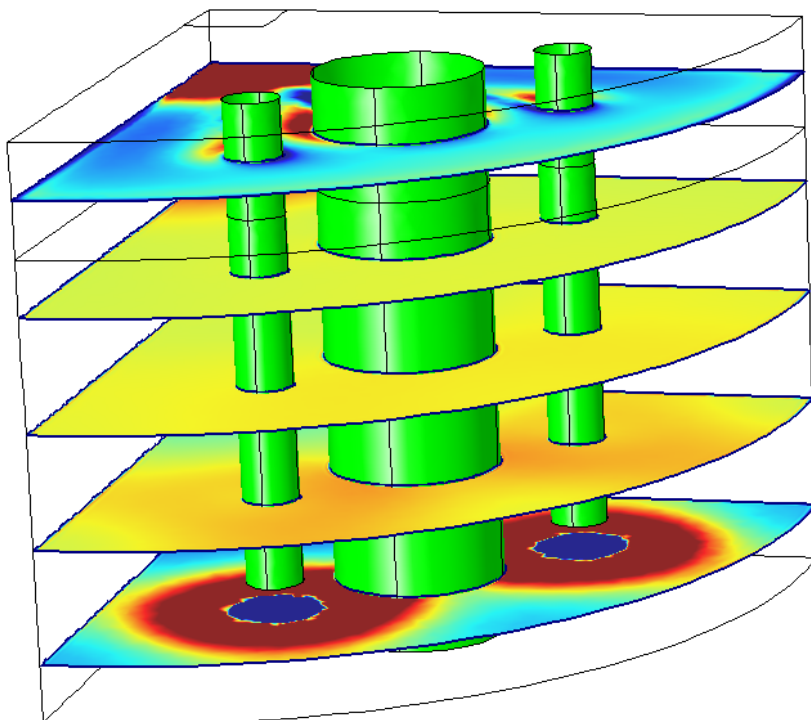
I projektet er der opstillet numeriske modeller til beregning af de vigtigste fysiske parametre, som hastigheder og tryk for vand og luft faserne, der bevæger sig igennem PAS anlæggene. Computermodellerne er designet og kørt ved at bruge COMSOL multifysik programpakken. COMSOL er blevet anvendt til at lave inkluderende "Computational Fluid Dynamic" (CFD) modeller der tager højde for den faktiske udformning af beholdere og rør og til beregning af stof- og varmetransport. Det er suppleret med analytiske og numeriske beregninger i Excel der kobler de fysiske modeller med analytiske kemiske modeller og udregner vandkemi før og efter PAS anlæg. Desuden er der blevet brugt PHREEQC til enkeltstående beregninger af vandkemi, diffusionskontrolleret stoftransport og til at kalibrere vandkemi beregningerne udført i Excel.



FIGUR 26. Resultat fra CFD model af strømningforhold i PAS-3 viser strømninglinjer omkring munden af rør til omrøring af filtermaterialet.

4.2 COMSOL modeller og CFD-resultater.

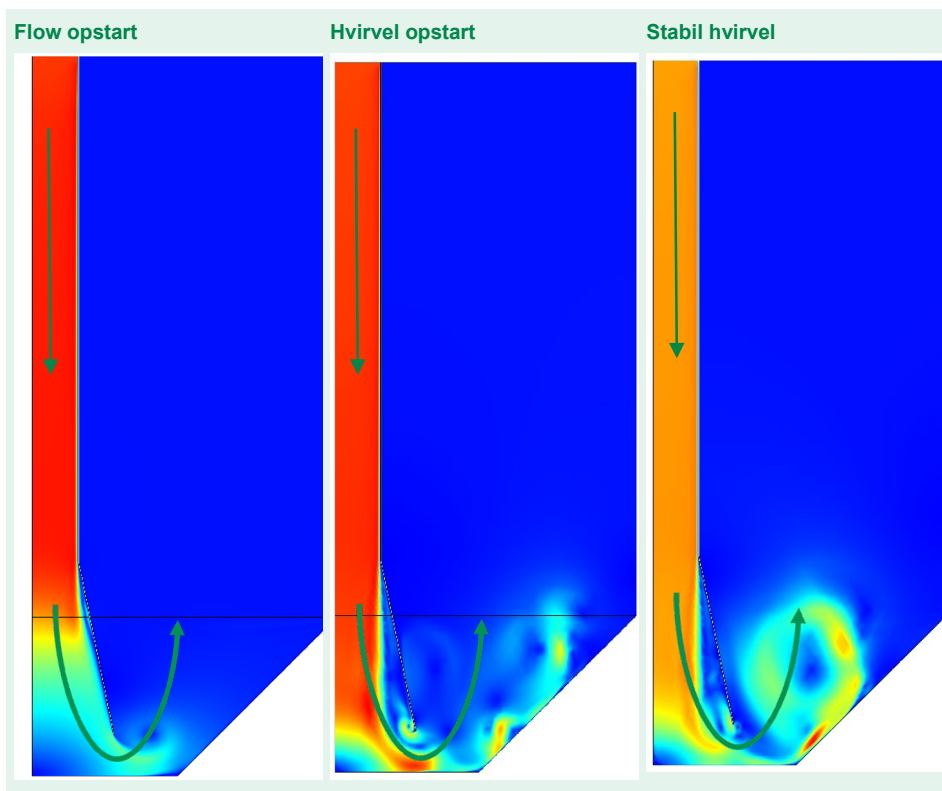
Hovedformålet med COMSOL multifysik modellerne har været at teste udformning og dimensionering af beholder, rør, motorer og pumper. Der har været særlig fokus på at undersøge vurderinger af flow kritiske steder i beholderen, se fx Figur 26. De vigtigste resultater er i den forbindelse: Fordeling af flow hastigheder, om der opstår stillestående zoner og de tryktab som pumper og blæsere skal levere og dermed energiforbruget.



FIGUR 27. CFD beregning af luftens hastighedsfordeling i filtermaterialet omkring rør til luftindblæsning i PAS-3.

CFD modellerne i COMSOL multifysik udgør til sammen en struktureret numerisk modellering af de fysiske processers del af den samlede vandbehandling med PAS-teknologien. Modellerne indeholder data fra praktiske data til kalibrering. Fx er tryktab og flow kalibreret ud fra driftsdata fra PAS-2 anlægget på Islevbro vandværk. Den kalibrerede model bruges til *frontloading* af anlægsdesign ved at forudsige sammenhæng mellem ændringer i flow, tryktab og energiforbrug. I Figur 27 ses en model der er blevet brugt til at forudsige tryktabet igennem filteret i PAS-3. Dette resultat er bl.a. blevet brugt til at dimensionere de blæsere der blev brugt under opførelsen af anlægget.

Et af de vigtigste resultater fra COMSOL multifysiks numeriske modeller er evnen til at forudsige uventede flowmønstre, som resultat af beholderudformning. Et eksempel på dette var modellering af bundkonstruktionen på PAS 2 anlægget. Udformning af rørmundingen viste sig at resultere i dannelsen af stabile hvirvler. Vi kunne observere effekterne af disse hvirvler på anlægget og de var med til at forklare en øget omrøring i bunden der var god til at fjerne kalkflager, men gav en høj turbiditet, se Figur 28.

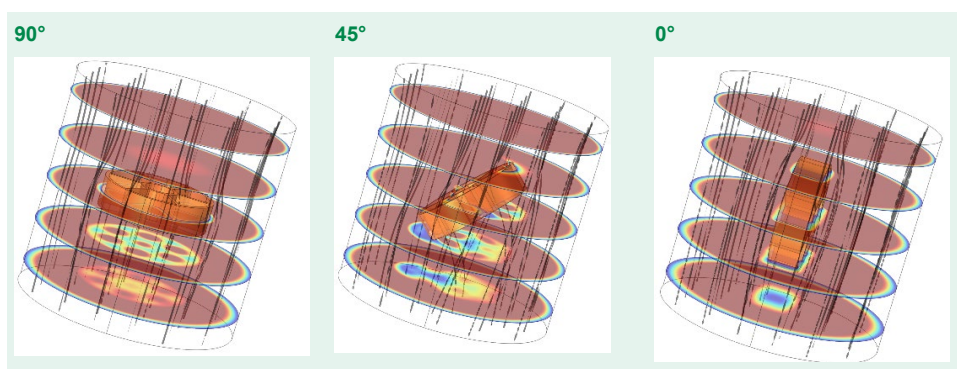


FIGUR 28. Udviklingen af en hvirvel i en rotationssymmetrisk model for bunden af PAS-2 beholderen.

4.3 Modellering af filtermateriale

COMSOL er blevet brugt til at vurdere effektiviteten af filtermaterialets design. Det er gjort vha. et analogt varmeoverførselsproblem¹. Ved at sammenligne modellerne for kendte filtermaterialer med eksperimentelle data, er der udviklet en metode til modellering af de hydrauliske egenskaber og mass-transfer raten for filtermaterialerne. I modelleringen blev der anvendt et system bestående af en enkelt filtermateriale enhed til at beskrive egenskaberne i for et fuldstændigt filter system af tilfældigt pakkede enheder. En sådan fuld systemmodellering er for beregningsmæssigt krævende, til at være en reel mulighed, hvis man gerne vil kunne sammenligne en række forskellige filterdesign. I Figur 29 ses eksempler på hastighedsprofiler ved forskellige vinkler af filtermaterialet i forhold til strømningens retning.

¹ Chilton & Colburn (1934), *Industrial and Engineering Chemistry*, **26**, pp. 1183.



FIGUR 29. Filter model – Hastighedsprofiler for flow ved forskellige vinkler af filtermateriale i forhold til strømningens retning.

Modellerne har givet mulighed for at beskrive hvordan filterets egenskaber i form af tryktab og mass-transfer rater varierer ved forskellige filterhastigheder. Disse resultater har været i god overensstemmelse med resultaterne fra forsøg i laboratorieskala (afsnit 3.4) og fra performance forsøg ved varierende filterhastigheder i pilotanlæggene (se Figur 19).

4.4 Fysisk-kemisk procesmodel

Den koblede fysisk-kemiske procesmodel anvendes til at beregne den resulterende vandkvalitet fra PAS-processen. I den koblede model inkluderes de vigtigste resultater fra delmodellerne. Man kan betragte den samlede proces som bestående af flere delprocesser der skal simuleres så nøjagtigt som muligt for at få en retvisende slutkemi.

Delprocesserne er:

- Vandkemien i det indløbende vand.
- CO₂ stripping effektivitet.
- Kalkudfældningen på filtermaterialet
- Vandkemien efter hvert procestrin.

Ligevægtsberegninger af vandkemien udføres i PHREEQC og i en analytisk model der inkluderer de vigtigste opløste stoffer og komplekser, samt stoftransport parametre. Reaktionsrater og masse transport bliver beregnet med en iterativ analytisk model.

CO₂ stripping effektivitet er beregnet med analytiske modeller kalibreret til den luft/vand-proces der bliver anvendt. Der er udarbejdet modeller for bl.a. luftindblæsning med diffusere, pakkede kolonner og i airlift/mammot pumper.

Kalkudfældningen på filtermaterialet bliver beregnet analytisk som et kombineret diffusionsbegrænset og overfladereaktionsbegrænset problem. Det skyldes at der både reaktionen mellem kuldioxid og vand (hydrolyse) og overfladereaktion ved katalytisk udfældning af kalk (calcite) har betydning for den overordnede reaktionshastighed. Modellen indeholder en løsning af det fulde diffusionsproblem der er vurderet separat med PHREEQC.

Den fysisk-kemiske model beskriver vekselvirkningen mellem delprocesserne og masse balance med de ind- og udgående vand- og luftstrømme. Modellen er blevet kalibreret ved brug af eksperimentelle data fra pilotanlæg og laboratorieforsøg, og kan beskrive vandkvaliteten gennem procesanlægget, herunder, pH, koncentrationer af opløste komplekser, hårdhedsgraden af vandet og kalkfældningspotentialet (CCPP₉₀).

Den forenede model kan beregne energiforbruget ud fra data om pumper og blæsere og anvendes til at beregne de teknisk, økonomiske og miljømæssigt optimale udformninger af PAS anlæggene. Et eksempel på en sådan beregning er vist i Figur 30.

		1 times opholdstid	1,25 times opholdstid	1,5 times opholdstid
Prøvested	Hovedværket VCS	Trin 3	Trin 3	Trin 3
Dato	27-02-2018			
Temperatur (°C)	10.0	10.0	10.0	10.0
pH	7.50	7.99	7.97	7.95
Calcium (mg/l)	99	66	64	62
Magnesium (mg/l)	12	12	12	12
Strontium (mg/l)		0	0	0
Natrium (mg/l)	45	45	45	45
Kalium (mg/l)	3.5	3.5	3.5	3.5
Ammonium (mg/l)	0.00	0.00	0.00	0.00
Jern (mg/l)	0.00	0.00	0.00	0.00
Mangan (mg/l)	0.00	0.00	0.00	0.00
Hydrogencarbonat (mg/l)	314	212	206	201
Chlorid (mg/l)	55	55	55	55
Sulfat (mg/l)	60	60	60	60
Nitrat (mg/l)	2.0	2.0	2.0	2.0
Nitrit (mg/l)	0.0	0.0	0.0	0.0
NVOC (mg/l)	1.5	1.5	1.5	1.5
Fluorid (mg/l)	0.36	0.36	0.36	0.36
Phosphor, total (mg/l)	0.012	0.012	0.012	0.012
Hårdhed (°dH)	16.6	11.9	11.7	11.4
Fjernet CaCO ₃ (g/m ³)		83.7	88.4	92.8
CO ₂ concentration (mg/l)		4.1	4.2	4.2
CCPP ₁₂ åbent system (mM)	1.82	0.99	0.94	0.90
CCPP ₉₀ åbent system (mM)	2.28	1.44	1.39	1.35
CCPP ₁₂ lukket system (mM)	0.21	0.13	0.11	0.10
CCPP ₉₀ lukket system (mM)	1.04	0.57	0.54	0.51

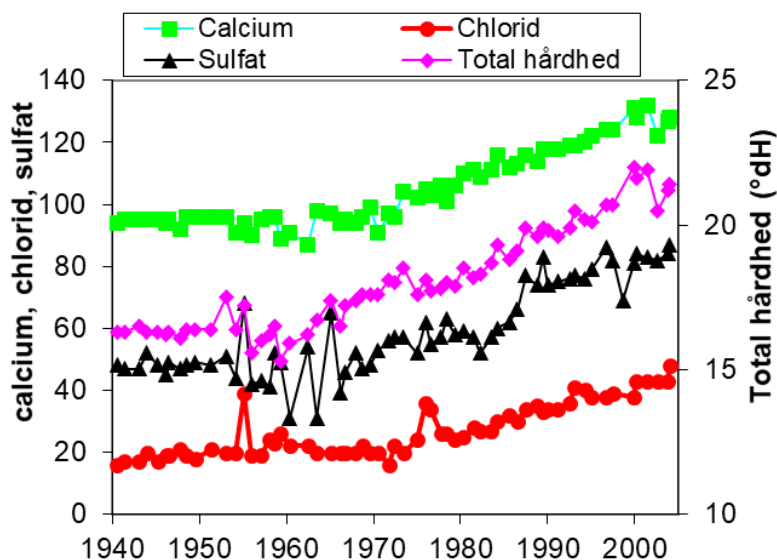
FIGUR 30. Eksempler på beregnet vandkemi i udløbet fra tredje behandlingstrin i et PAS anlæg med tre trin i serie forbindelse og med forskellige hydrauliske belastninger svarende til opholdstider på 1,0 – 1,5 time. Udgangspunktet er forudsat som vandkemi i vandprøve (drikkevand) fra Hovedværket i Odense, VandCenter Syd.

5. Business Cases

Projektets resultater er blevet anvendt til beregning af 2 business cases i arbejdsplanke 5. Der er opstillet målsætninger og krav til funktion og kvalitet, hvilket er anvendt til procesdesign, beregning af optimale anlæg og anlægsøkonomi.

5.1 Værdiskabelse fra central blødgøring af drikkevand

Grundvandet i Danmark har i løbet af de sidste 60 år gradvist fået et større indhold af salte og samtidigt er drikkevandet blevet væsentligt hårdere (se Figur 31). Udviklingen skyldes især forurening som fører til opløsning af kalk i de øvre jordlag. De bagvedliggende årsager er en kombination af atmosfærisk deponering (svovl og kvælstof), øget påvirkning fra det industrialiserede landbrug, dræning og vandspejlsænkning – nogle gange forårsaget af vandindvindingen i sig selv.



FIGUR 31. Den historiske udvikling i grundvandet indhold af opløste stoffer på Solhøj kildeplads (HOFOR) i perioden 1940 – 2007 viser en markant stigning i hårdheden fra ca. 16 til 22 °dH efter 1960.

Central blødgøring af drikkevand skaber værdi for vandforbrugerne gennem øget komfort og økonomisk værdi i husholdninger, institutioner og en del virksomheder. Der er gavnlige effekter på varmevekslere, installationer, husholdningsapparater, tidsforbrug og udgifter til rengøringsmidler, samt sæbeforbrug. Den centrale blødgøring koster på den anden side investeringer og øgede driftsomkostninger på vandværket.

Mange virksomheder anvender i forvejen decentrale blødgøringsanlæg i f.eks. vaskerier, fødevarereproduktion, fjernvarme og kedelvand, ultrarent vand til hospitaler og medicinalproduktion. For disse virksomheder har etablering af central blødgøring, ift. deres egne blødgøringsanlæg, primært betydning i form af reducerede driftsomkostninger (reduktion af forbrugsstoffer og serviceinterval).

Den traditionelle målestok til evaluering af blødgøring i industrielle vandbehandlingsanlæg er vandets hårdhed og ledningsevne. Disse parametre er velegnede til at vurdere vandbehandlingsfunktion og evne til at producere de vandtyper der formindsker udfældninger eller forbrug af kemikalier og vaskemidler i de industrielle vandforbrugende processer.

Vandets hårdhed og ledningsevne er derimod ikke specielt velegnet til at vurdere den samlede økonomiske effekt og værdiskabelse ved central blødgøring. Det skyldes at almene vandforsyninger skal overholde en række generelle lovgivningsmæssigt fastlagte kvalitetskrav i det distribuerede drikkevand (f.eks. aggressiv kulsyre, natrium indhold og ledningsevne), som ikke er nødvendige i lukkede industrielle processer.

For vandforbrugere i husholdninger, boligforeninger, institutioner og mindre virksomheder kan vandets hårdhed anvendes til at vurdere de 30 – 35 % af den samlede økonomiske gevinst fra blødgøring der skyldes et nedsat forbrug af vaskepulver.^{2,3, 4}

Kalkfældningspotentialet ved 90 °C (CCPP₉₀) er en mere direkte evaluering af de øvrige forbrugeroplevede effekter fra blødgøring (rengøring, forlænget levetid og mindre vedligehold på husholdningsapparater og installationer). Kalkfældningspotentialet CCPP₉₀ er en teoretisk beregning af den mængde kalk der kan udfælde ved 90 °C under specifikke forhold. Den beregnede parameter er et rimeligt mål for den mængde kalk der kan afsættes under brug af kedler, varmtvandsbeholdere, på fliser og installationer i bad og køkken osv.

I Holland anvender de fleste vandforsyninger en målsætning om at opnå CCPP₉₀ < 0,6mM (60 mg/l) og en tilsvarende målsætning anvendes af HOFOR. I normalt drikkevand vil CCPP₉₀ normalt være højere end 1,0 mM, hvor der kan observeres betydelige gener for forbrugerne^{5,6}.

Der er i de følgende økonomiske vurderinger anvendt CCPP₉₀ < 0,6 mM som krav til behandling. Det vurderes at dette mål vil realisere mindst 75 % af de teoretisk mulige økonomiske gevinster fra centralt produceret blødt vand. Beregningerne er udført med hjælp af PHREEQC.

5.2 Proces designparametre

Dimensioneringen af et PAS blødgøringsanlæg foregår ved at specificere krav til processen, i samarbejde med vandværket. Der tages udgangspunkt i kravene til den hydrauliske kapacitet af anlægget. Beholdernes størrelse afhænger af hvor meget vand de behandler, og derfor vil anlæg som drives mere jævnt være mere økonomiske.

Desuden indgår krav til CCPP₉₀, altså kalkfældningspotentialet ved 90 °C, eller alternativt et ønske om at opnå en specifik hårdhedsgrad (tyske hårdhedsgrader, °dH).

De specifikke krav til vandkemien har betydning for opholdstiden i filterne. Der kan desuden være andre væsentlige forhold for individuelle vandværker: Udsving i max time og max døgn forsyningsområdet, ønsker/krav til redundans, eksisterende bygninger, som ønskes udnyttet, særlige begrænsninger på loftshøjde eller andet, der kan have indflydelse på udformningen af anlægget.

² Deloitte (2015): Samfundsøkonomisk analyse af central blødgøring af vand på Forsyning Ballerups værker, For Forsyning Ballerup.

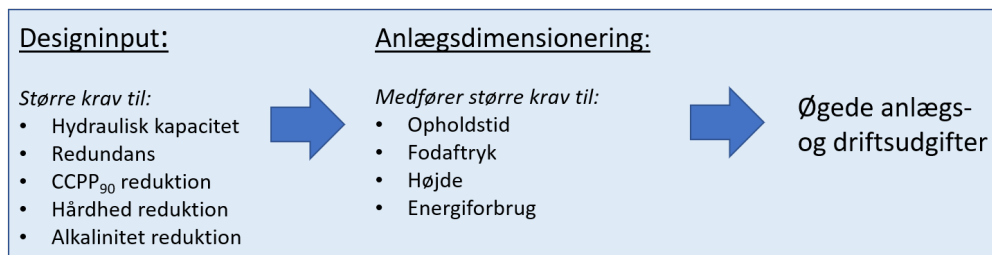
³ COWI (2011): Central blødgøring af drikkevand, For Naturstyrelsen og DANVA

⁴ Godskesen et al. (2019): Før- og eftermålinger af effekter af blødgøring i Brøndby, DTU & HOFOR

⁵ KIWA (2004): Scaling Propensity of Water, New Predictive Parameters, IWA publishing.

⁶ Tas & Lips (Vitens), (2014): Relatie drinkwaterkwaliteit en klanttevredenheid. H2O-Online november 2014

Figur 32 viser hvordan designkrav påvirker økonomien i et anlæg. Et PAS-anlæg med en hydraulisk kapacitet på 20 m³/t, kan således godt have en lavere anlægspris end et anlæg med en kapacitet på 15 m³/t, hvis der er mindre restriktive krav til reduktion af hårdhed eller CCPP₉₀, dette kunne f.eks. skyldes grundvandskemi på det pågældende vandværk.



FIGUR 32. Omkostningerne til anlæg og drift er afhængige af designkravene.

5.3 Beregning af vandkvalitet

Ved hjælp af de fysisk-kemiske modeller præsenteret i afsnit **Fejl! Henvisningskilde ikke fundet.** er det muligt at bestemme opholdstiden i anlæggene, i.e. størrelsen af anlægget. Figur 33 viser den beregnede vandkvalitet på Hovedværket (VandCenter Syd), hvis vandet behandles med et PAS-anlæg med 1,25 times opholdstid. Vandkvaliteten ved denne opholdstid resulterer i CCPP₉₀ < 0,6 mmol/l og en hårdhedsgrad på < 12 °dH.

Vandprøve blanket		Udløbs vandkvalitet	
Prøvested	Hovedværket VCS	1,25 times opholdstid	
Dato	27-02-2018		
Temperatur (°C)	10,0	10,0	
pH	7,50	7,97	
Calcium (mg/l)	99	64	
Magnesium (mg/l)	12	12	
Strontium (mg/l)		0	
Natrium (mg/l)	45	45	
Kalium (mg/l)	3,5	3,5	
Ammonium (mg/l)	0,00	0,00	
Jern (mg/l)	0,00	0,00	
Mangan (mg/l)	0,00	0,00	
Hydrogencarbonat (mg/l)	314	206	
Chlorid (mg/l)	55	55	
Sulfat (mg/l)	60	60	
Nitrat (mg/l)	2,0	2,0	
Nitrit (mg/l)	0,0	0,0	
NVOC (mg/l)	1,5	1,5	
Fluorid (mg/l)	0,36	0,36	
Phosphor, total (mg/l)	0,012	0,012	
Hårdhed (°dH)	16,6	11,7	
Sum CaCO ₃ (g/m ³)		88,4	
CO ₂ - gennemsnit (mg/l)		4,2	
CCPP ₁₂ åben system (mM)	1,82	0,94	
CCPP ₉₀ åben system (mM)	2,28	1,39	
CCPP ₁₂ lukket system (mM)	0,21	0,11	
CCPP ₉₀ lukket system (mM)	1,04	0,54	

FIGUR 33. Ved 1,25 timers opholdstid, opnås en vandkvalitet med en hårdhedsgrad på < 12 °dH og CCPP₉₀ < 0,6 mmol/l svarende til hollandske anbefalinger.

5.4 Dimensionering af anlæg

Med udgangspunkt i vandkvalitet og opholdstid kan anlægspris, driftsomkostninger og anlæggets fodaftryk beregnes. Her præsenteres to konkrete eksempler for anlæg, der skal kunne levere vandkvaliteten fra Figur 33 ved en hydraulisk belastning på hhv. 15 m³/t og 150 m³/t med en opholdstid på 1,25 time.

TABEL 2. Anlægsdimensionering

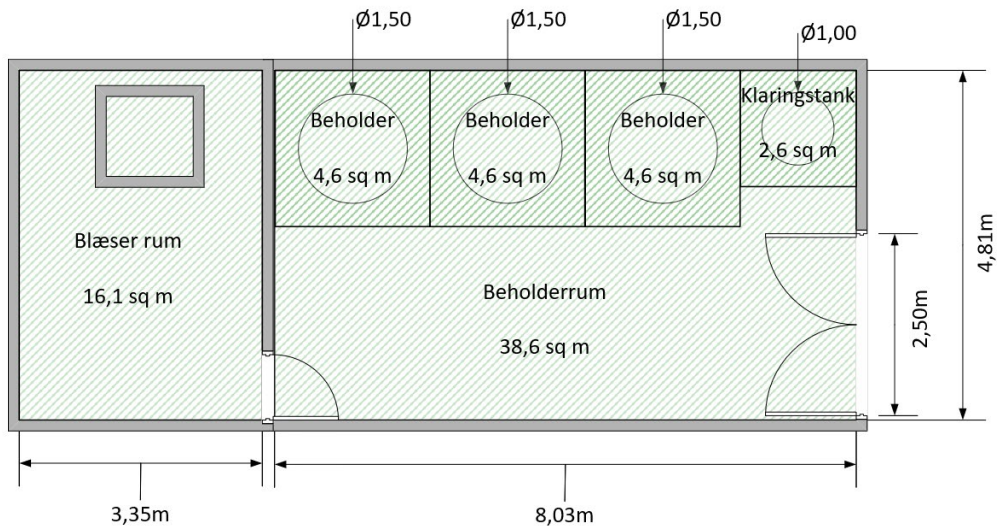
Årlig produktion	125.000 m ³ /år	1.250.000 m ³ /år
Daglig produktion	360 m ³ /dag	3600 m ³ /dag
Time produktion	15 m ³ /t	150 m ³ /t
Anlægsfodaftryk	55 m ²	242 m ²
Procestrin	3	4
Antal filtre	3	8
Anlægshøjde	4 m	4 m
Anlægspris⁷ eks. bygning	2.750.000 kr.	14.000.000 kr.
Afskrivningsperiode	25 år	25 år
Afskrivningsrente	1,5%	1,5%
Totale årlige omkostninger	190.000 kr.	1.250.000 kr.
Totale årlige omkostninger pr. m³	1,54 kr./m ³	1,00 kr./m ³
Årlig udgift til finansiering af anlæg	130.000 kr.	675.000 kr.
Anlægsomkostninger pr. m³	1,06 kr./m ³	0,54 kr./m ³
Årlige driftsomkostninger⁸	60.000 kr.	575.000 kr.
Driftsomkostninger pr. m³	0,48 kr./m ³	0,46 kr./m ³

TABEL 2 indeholder en gennemgang af anlægsøkonomien ved de to forskellige anlægsstørrelser. Det ses at de relative anlægsomkostninger er mindre for større anlæg mens driftsomkostninger kan fastholdes på omkring 0,50 kr./m³ for begge anlæg.

Anlæggene er som udgangspunkt fleksible i forhold til hvordan bygningerne skal tilrettelægges. Der skal være gjort plads til blæsere, beholdere og en eltavle, hvilket kan arrangeres på flere forskellige måder. Figur 34 og Figur 35 viser eksempler på indretning af hhv. 15 m³/t og 150 m³/t anlæg med 1,25 time opholdstid.

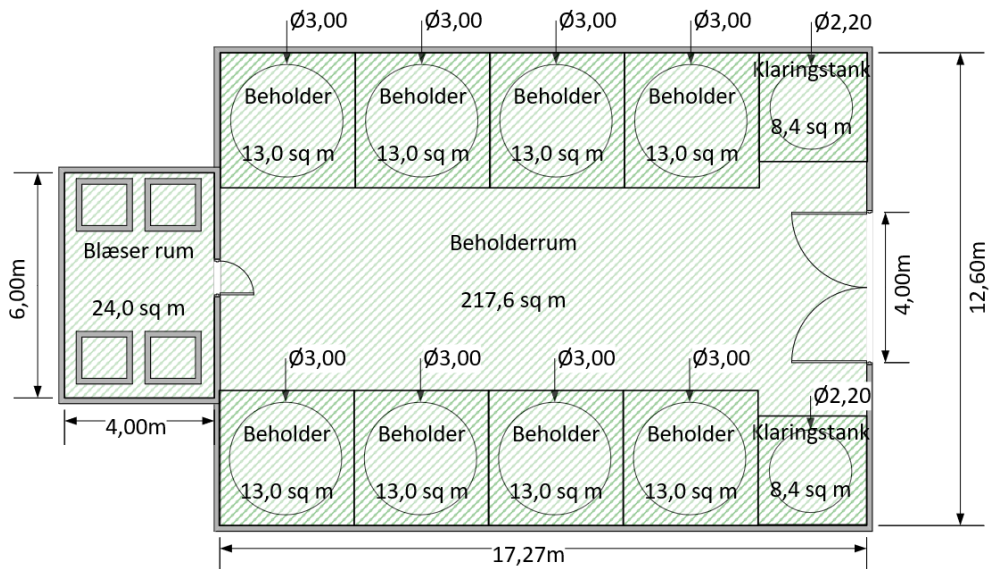
⁷ Inkluderer montagetimer, projektering på procesanlæg og montage, automatiktavle, el materiel, sensorer, ventiler, beholdere, filtermateriale, rør, klaringstanke, luftfiltre og støjdemping, opbevaringscontainere til kalk og maskiner.

⁸ Driftsomkostninger forudsætter: Energiforbrug 0,4 kWh pr. m³ ved elpris på 70 øre/kWh, 10% årlig afskrivning af filtermateriale, sensorer og luftfiltre, 5% årlig afskrivning af mekaniske komponenter og 0,1% vandafledning. Det vurderes at mandskab til drift af anlæg udgør ca. 0,05 årsværk, dette er ikke prissat.



FIGUR 34. Skematisk plan af indretning af 15 m³/t anlæg

Figur 34 viser et anlæg til 15 m³/t, som er delt i blæserum og beholderrum. I denne indretning er der plads til at tilse beholdere. Gangareal og dørstørrelse er valgt, så beholdere kan transporteres praktisk ind og ud af bygningen. Hver beholder placeres med afstandsstykke fra hinanden markeret med firkanter, her kan der være plads til rørtilslutninger mm.



FIGUR 35. Skematisk plan af indretning af 150 m³/t anlæg.

Figur 35 viser anlægget til 150 m³/t, hvor der er to parallelle linjer af 4 beholdere, der hver behandler 50% af vandværkets produktion. Beholdere kan transporteres gennem dobbeltdøren. Blæserummet har plads til 4 blæsere.

5.5 Afledte effekter på miljø og klima

Med udgangspunkt i de ovenfor givne antagelser om opbygning af vandbehandlingsanlæg med PAS-teknologien er der gennemført en overordnet analyse af repræsentative afledte effekter på miljø og klima.

Der er fokuseret på spildevand, produktion af kalk til genanvendelse, forbrug af energi, stål og plastik (polypropylen), og udledt CO₂ fra produktion af energi, plastik og rustfri stål, samt fra anlæg og drift af bygning.

TABEL 3 indeholder en gennemgang af disse vurderinger med de brugte antagelser om de enkelte poster.

For CO₂ bidrag fra dansk elforbrug er der anvendt et gennemsnit af 2015-2019 (Energinet). Udledningen af CO₂ på ca. 4,3 kg/person/år domineres af energiforbruget og svarer til 0,07 % af en (gennemsnitlig) danskers årlige CO₂ udledning.

Forbruget af plastik (42 g/person/år) svarer til ca. 0,1 % af det gennemsnitlige forbrug af plast i Danmark. Plastikforbruget er vurderet ud fra minimum 10 års levetid og 50 % genbrug (dvs. mindst en gang genbrug) – genbruget kan være højere da platen i PAS anvendes i et miljø ved konstant lav temperatur uden lyspåvirkning.

TABEL 3. Effekter på miljø og klima for et anlæg på 150 m³/t

Parameter	Enhed	I alt pr. år	pr. forbruger pr. år
Vandproduktion/-forbrug	m ³	1.250.000	40 m ³
Afledt vand (0,1 %)	m ³	1.250	0,04
Kalkproduktion (88 g/m ³)	kg CaCO ₃	110.000	3,5
Energiforbrug	kWh	500.000	16
Stålforbrug (25 år levetid)	kg AISI 316L	600	0,019
Plastforbrug (10 år, 50% genbrug)	kg PP	1.310	0,042
CO ₂ fra elproduktion (0,2 kg/kWh)	kg CO ₂	100.000	4
CO ₂ plastproduktion (12kWh/kg PP)	kg CO ₂	3.100	0,10
CO ₂ stålproduktion (3,5 kg CO ₂ /kg)	kg CO ₂	2.100	0,07
CO ₂ bygning (10kg CO ₂ /m ² /år)	kg CO ₂	2.420	0,08

Bilag 1. Test Report Bioflow-9

AA-Water ApS
Engsvinget 34
2400 København NV
DENMARK

Eurofins Product Testing A/S
Smedeskovvej 38
8464 Galten
Denmark

CustomerSupport@eurofins.dk
www.eurofins.com

TEST REPORT

01 November 2019

1 Sample Information

Sample name	PAS Filtermedie Bioflow-9
Sample reception	29/08/2019
Sample number	392-2019-00327201
Analysis period	09/09/2019 - 01/11/2019



Janne Rothmann Norup
Analytical Service Manager



Catja Foged Wittrup
Analytical Chemist

2 Applied Test Methods

2.1 General Test References

Method	Parameter	Analysis principle	LOD	Um(%)
EN 12873-1:2014	Migration	Exposure to water	-	-
EN 1484 ^{α1} (calculation)	TOC	Sum of NVOC and VOC	0.6 mg/l	33%
EN ISO 7027-1: 2016 * ^{α1}	Turbidity	Spectrophotometry	0.05 FNU	15%
EN ISO 14402:2000 mod. ^{α1}	Phenols	Extraction and spectrophotometric measurement of phenolic compounds	1 µg/l	15%
EN ISO 7887:2012, Method C ^{α1}	Colour, Pt	Spectrophotometry	1 mg Pt/l	15%
71M546009 *	PE phenols	Solid phase extraction followed by GC-MS determination	0.05 - 0.1 µg/l	30%
Confidential ^{α1}	Component 1	ICP-MS	0.3 µg/l	20%
EN 1420:2016	Migration	Exposure to water	-	-
EN 1622:2006	TON (smell) and TFN (taste)	Evaluation of TON and TFN based on the principle unforced choice, paired test, full method	-	-

2.2 Test Conditions

The sample is migrated according to EN 12873-1 for the chemical testing methods and EN 1420 for the sensory testing. The sample is rinsed by flushing with tap-water for 1 hour, stagnated with test water for 24 hours and flushed again with tap water for 1 hour, and finally rinsed with test water.

Migration is performed with demineralised water for 3x72 hours at 23°C for the chemical testing methods and with tap water for the evaluation of smell and taste.

Migration according to EN 12873-1: $A/V = 10 \text{ dm}^{-1}$

Migration according to EN 1420: $A/V = 10 \text{ dm}^{-1}$

The migration was performed with the actual surface area to water volume ratio.

The water from the 3rd migration was tested for the parameters mentioned above based on the test program given by Toxicological evaluation with ref no. 392-2019-00187800 dated 27 August 2019.

Where needed the migration period was extended to the 7th migration.

*: Not accredited

<: Less than

>: Greater than

LOD: Limit of detection

Um(%): The expanded uncertainty Um(%) equals 2 x RSD%. For further information please visit www.eurofins.dk/uncertainty

The results are only valid for the tested sample(s).

This report may only be copied or reprinted in its entirety, parts of it only with a written acceptance by Eurofins.

^α: Internal test method

n.d: Not detected

n.m: Not measurable

LOQ: Limit of quantification

3 Results

The results for compounds given in the test program are summarised in table 1.

The analytical results of smell and taste are presented in section 4.

Table 1: Test results of the migration according to EN 12873-1. Specification of the results of smell and taste are given in section 4.

Parameter	CAS	3. Migration	7. Migration
Phenol index	-	< 1 µg/l	-
Turbidity	-	0.18 FNU	< 0.05 FNU
Colour	-	< 1 mg Pt/l	-
TOC	-	0.9 mg/l	< 0.6 mg/l
Component 1	-	4.3 µg/l	-
PE phenols in water	-	-	-
2,4-Di-tert.-butylphenol	96-76-4	2.7 µg/l	-
2,6-Di-tert-butyl-p-benzoquinone	719-22-2	< 0.1 µg/l	-
3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-	6386-38-5	0.25 µg/l	-
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxy styrene	19263-36-6	0.61 µg/l	-
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxy-acetophenone	14035-33-7	0.061 µg/l	-
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxy-benzaldehyde	1620-98-0	< 0.05 µg/l	-
4-Butoxyphenol	122-94-1	< 0.05 µg/l	-
4-Ethylphenol	123-07-9	< 0.1 µg/l	-
4-tert-Butylphenol	98-54-4	0.051 µg/l	-
7,9-di-tert-Butyl-1-oxaspiro	82304-66-3	0.75 µg/l	-
BHT	128-37-0	< 0.05 µg/l	-
Methyl-iso-amylketone	110-12-3	< 0.05 µg/l	-

3.1 Sensory Evaluation

Table 2: Results of sensory evaluation of smell (TON) and taste (TFN).

Parameter	3. Migration	7. Migration
Number of assessors	8	8
TON	2	1
TFN	2	< 1

*: Not accredited

<: Less than

>: Greater than

LOD: Limit of detection

⊠: Internal test method

n.d: Not detected

n.m: Not measurable

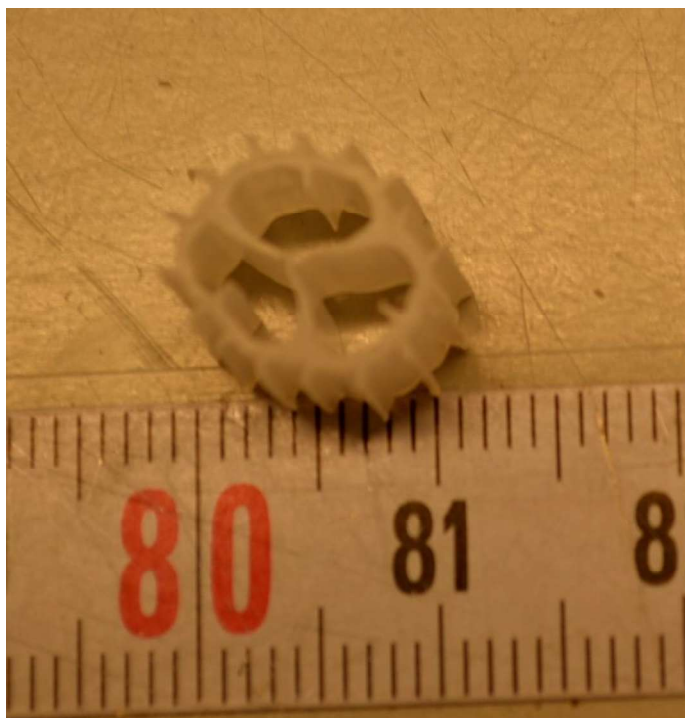
LOQ: Limit of quantification

Um(%): The expanded uncertainty Um(%) equals 2 x RSD%. For further information please visit www.eurofins.dk/uncertainty

The results are only valid for the tested sample(s).

This report may only be copied or reprinted in its entirety, parts of it only with a written acceptance by Eurofins.

4 Picture of Sample



*: Not accredited

<: Less than

>: Greater than

LOD: Limit of detection

Um(%): The expanded uncertainty Um(%) equals 2 x RSD%. For further information please visit www.eurofins.dk/uncertainty
The results are only valid for the tested sample(s).

This report may only be copied or reprinted in its entirety, parts of it only with a written acceptance by Eurofins.

⌘: Internal test method

n.d: Not detected

n.m: Not measurable

LOQ: Limit of quantification

Bilag 2. Undersøgelse for mikroplast

Notat

PAS-PLAST – Mikroplast fra blødgøringsanlæg

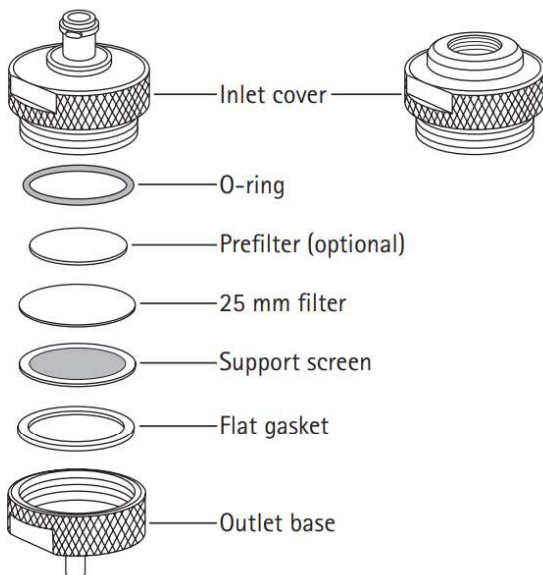
Dette notat beskriver undersøgelser af mikroplast fra blødgøringsanlæg i henhold til 'Agreement on Commissioned Research between DTU and AA-Water of October 14th 2019'. Til notatet hører to bilag:

- **Bilag 1.** Billeder af analyserede prøver og tilførende spectra map efter analyse i siMPLe software
- **Bilag 2.** Excel fil: 'Resultater samlet_PEBasic_Bilag2', som indeholder en oversigt over de fundne PE mikroplast partikler i samtlige prøver, inklusiv deres dimensioner.

19. december 2019
nibh

Materialer & Metoder

Prøver blev udtaget ved brug af en MilliporeSigma™ Microsyringe Filter Holder 25 mm i rustfrit stål med NPT inlet (katalognummer XX3002514):



Figur 1. Prøvetagningsudstyr: Microsyringe Filter Holder. Specifikationer: Stainless-steel housing with PTFE seal, Filter dia.: 25mm², Filtration Area: 3.9cm, Prefilter Dia.: 22mm, Max. Inlet Pressure: 6.9 bar (100psi), Inlet Fitting: 1/4 in. NPTF, Outlet Fitting: Male Luer-Slip™. Kilde: User guide XX3002514, <http://www.merckmillipore.com/>

Til indløb blev monteret en brystnippel $\frac{1}{2}$ " x $\frac{1}{4}$ " i rustfrit stål (AISI 3016 /CF8M) med teflon tape for at muliggøre tilslutning til $\frac{1}{2}$ " indvendigt gevind på taphane fra PAS anlæg.

I filterholderen blev monteret et 25 mm filter i rustfrit stål med en porestørrelse på 10 μm (AISI 316, Filtartek). Filtret blev udglødet i ovn ved 550°C for at sikre fjernelse af organiske urenheder. Herefter blev filtret indpakket i aluminiumsfolie indtil brug, dvs. montering i filterholder.

Prøvetagning

Prøvetagning blev foretaget af AA-Water ud fra følgende instruktioner:

- Filterholder, uden udglødet stålfiltret (som leveret fra DTU), monteres på taphane og ca. 10 L vand løber igennem for at fjerne eventuelle partikler mm. fra filterholderen.
- Underdelen af filterhuset skrues af. Flad ring og filtersupport (support screen) forbliver i underdelen.
- Stålfiltret pakkes ud af aluminiumsfolie og placeres i filterholder, oven på filtersupport. Herefter placeres o-ring oven på stålfiltret, og filterholder samles igen.
- NB! Brug gerne de tilhørende blå værktøjer til at spænde. Undgå at overspænde eller beskadige filterhuset.
- Der åbnes igen for vand på et relativt lavt tryk (0.8 – 1 L/min), og der løber 50L igennem filtret.
- Der tages tid på prøvetagningen og det samlede vand volumen måles, således at flow rate kan beregnes og eventuel forekomst af mikroplast kan omregnes til en koncentration.
- Hvis filtret begynder at stoppe til afbrydes prøvetagningen og vand volumen (og tid) noteres.
- Efter endt prøvetagning fjernes hele filterholderen inkl. brystnippel. Restende vand i filterholder suges ud via luer outlet ved hjælp af en plastsprøjte.
- Der påsættes blå teflon 'låg' med korrekt prøvenavn. Hele filterhuset pakkes ind i alufolie for transport til DTU.

Der blev taget alt 2 prøver fra udløb på hvert anlæg (UD-1 & UD-2). En prøve fra hvert anlæg tages fra indløb (IND-1).

Følgende prøver blev udtaget:

PAS2, Islevbro, udtaget 28/10-2019:

Prøve id	Beskrivelse	Tid	Volumen	Flow
PAS2-IND	Indløb til anlæg	10.30	50L	1.0 L/min
PAS2-UD1	Udløb fra anlæg	10.45	50L	0.8 L/min
PAS2-UD2	Udløb efter filterskyllning kl. 12.10-12.30	13.20	50L	0.8 L/min

PAS3, Dalum, udtaget d. 18/11-2019:

Prøve id	Beskrivelse	Tid	Volumen	Flow
PAS3-IND	Indløb til anlæg	12.05-12.50	50L	1.1 L/min
PAS3-UD1	Udløb fra anlæg	10.51-11.38	50L	1.1 L/min
PAS3-UD2	Udløb fra anlæg	12.00-12.50	50L	1.0 L/min

Prøveforberedelse

Udstyr:

100 mL bluecap flasker og låg skyllet i DI vand, ultralydsbehandlet i DI vandbad i 15 min, og skyllet igen i DI vand. Bægerglas skyllet i DI vand, engangspipetter skyllet i DI vand

Fremgangsmåde

Filterholder blev skilt ad. Stålfiler, filtersupport, o-ring og flad ring blev overført til bluecap flaske. Filerholder blev skyllet med DI vand ned i bluecap flasken (ved brug af pipette). Bluecap flaske blev fyldt op til 40 mL med DI vand og ultralydsbehandlet i 15 min (med låg løst på). Stålfiler, filtersupport, o-ring og flad ring blev forsigtigt fjernet fra flasken med stålpinset. Prøven blev opbevaret på køl indtil transport og videre analyse.

I laboratoriet på AAU blev hver prøve overført til 13 mm anodisc filter (Whatman, 0.2µm, Diameter 13mm Cat no. WHA68097023) ved brug af en vakuum pumpe (PC 3001 basic) og en 'Millipore stainless steel funnel' (XX3001240). Arealet for selve prøven på filtret efter filtrering er 0.7 cm². Efter første filtrering af prøven blev bluecap flasken tilsat ca. 10 mL ethanol (siderne skyllet). Dette blev filtreret gennem anodisc filtret. Siderne af filtertragten blev skyllet flere gange med ethanol for at få eventuelle partikler hér ned på filtret, og derved at undgå tab af prøvemateriale.

Der blev anvendt en simpelt fremgangsmåde uden omstændelig prøveforberedelse for at minimere prøvehåndtering og dermed tab og/eller kontaminering. Tidligere erfaringer med prøvetagning af grundvand (Mackevica & Hartmann, 2018) samt svensk drikkevand (AAU, personlig samtale med Jes Vollertsen) underbyggede denne beslutning, nemlig at direkte filtrering var en egnet metode.

Genfindingstest

Der blev udført en genfindingstest med ca. 200 μm sfæriske grønne PE partikler (180-212 μm , Cospheric, UVPMS-BG-1.00). Et kendt antal (43) partikler blev placeret på stålfiltret, som blev monteret på en vandhane. 50L vand blev kørt gennem filtret med et flow på ca. 0.8 L/min. Herefter blev partikler på filtret talt igen (39), og der blev fundet en 90% genfinding.

For at undersøge genfinding på prøveforberedelse blev der igen placeret et kendt antal partikler (hhv. 94, 150 og 160) på stålfiltre. Prøverne gennemgik nu den fulde prøveforberedelse (ultralyd og filtrering på anodisc filter) og genfinding fra 50-76% blev observeret. Det vurderes at den største kilde til tab var under filtrering hvor en del af partiklerne satte sig fast på pakningsringen i den anvendte 'Millipore stainless steel funnel'. Tabet er dog i samme størrelsesorden som er observeret i andre studier, for tab af mikroplast partikler ved prøveforberedelse (Mackevica & Hartman, 2018; Lui et al., 2019). Da mikroplast i de analyserede prøver er af forskellig størrelse, form og materialetype skal det bemærkes at resultater fra genfindings-test ikke kan overføres 1:1.

Undersøgelse af kontaminering ved prøveforberedelse

40 mL DI vand blev transporteret fra DTU i bluecap flaske og filtreret over på anodisc filter som beskrevet i metoden ovenfor.

FT-IR analyse

Hele prøveoverfladen på filtret (0.7 cm^2) blev scannet ved brug af en FPA-baseret (Focal Plane Array) FTIR teknik med 5.5 μm pixel opløsning. Det anvendte udstyr var et Cary 620 FTIR mikroskop kopleet til en Cary 670 IR spektrometer (Agilent). Mikroskopet havde et 15 \times Cassegrain objektiv og en 128 \times 128 Mercury Cadmium Telluride(MCT) FPA detektor.

Skanningerne blev foretaget i transmissionstilstand indenfor et spektrum på 3850–13000 cm^{-1} med en opløsning på 8 cm^{-1} med 30 gentagne prøveskanninger og 120 baggrundsskanninger.

Dataanalyse

Hver FT-IR analyse resulterer i over 3 mio spektra som efterfølgende behandles ved brug af siMPle version 1.0.0 (21. 07. 2019). Dette software er udviklet af Jes

Vollertsen fra Aalborg Universitet i samarbejde med Alfred Wegner Institutet og tilgængeligt fra websiden simple-plastics.eu. Der er tale om en (semi)automatisk analyse. Ved analysen sammenlignes IR-spektret for hver pixel med spektrene i en referencedatabase og der tildeles en score. Algoritmen, der genererer scoren, korrelerer de rå spektre, deres første derivater og deres 2. derivater med en Pearson-korrelation, hvilket giver tre Pearsons korrelationskoefficienter (r_0 , r_1 , r_2) pr. kombination af prøvespektrum og referencespektrum. Brugeren tildeler en globale vægtning for r^2 værdier (k_0 , k_1 , k_2). Til disse analyser blev anvendt 0,1,1.

Der blev anvendt forskellige databaser til analyser af prøvens IR-spektre:

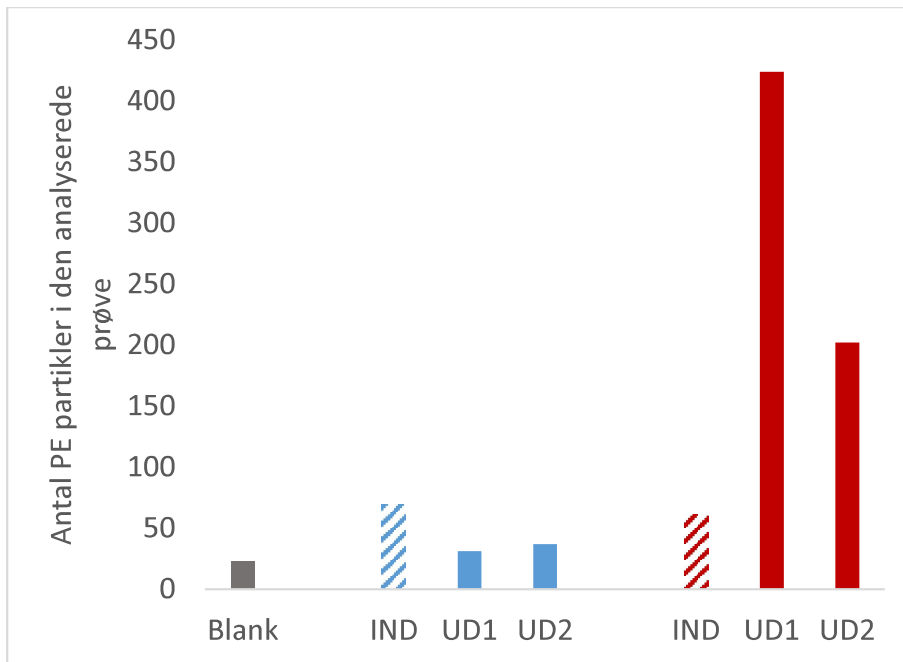
- **Simple1.0:** Den frit tilgængelige database på simple-plastics.eu (database for automated IR analysis, Version 1.0, 21. 07. 2019) som indeholder 326 forskellige spektre
- **AAU1.5:** En database stillet til rådighed af Jes Vollertsen fra AAU (MP_Library_Extended_Grouped_1_5) som indeholder 113 forskellige spektre
- **PE Basic:** En database med PE pellets som anvendt specifikt i PAS2 og PAS3 anlæg, som derved indeholder 2 forskellige spektre

Af forskellige årsager, heriblandt foreskelle i gruppering af materialer, blev AAU1.5 databasen i sidste ende valgt til de endelige analyser i stedet for Simple1.0 databasen.

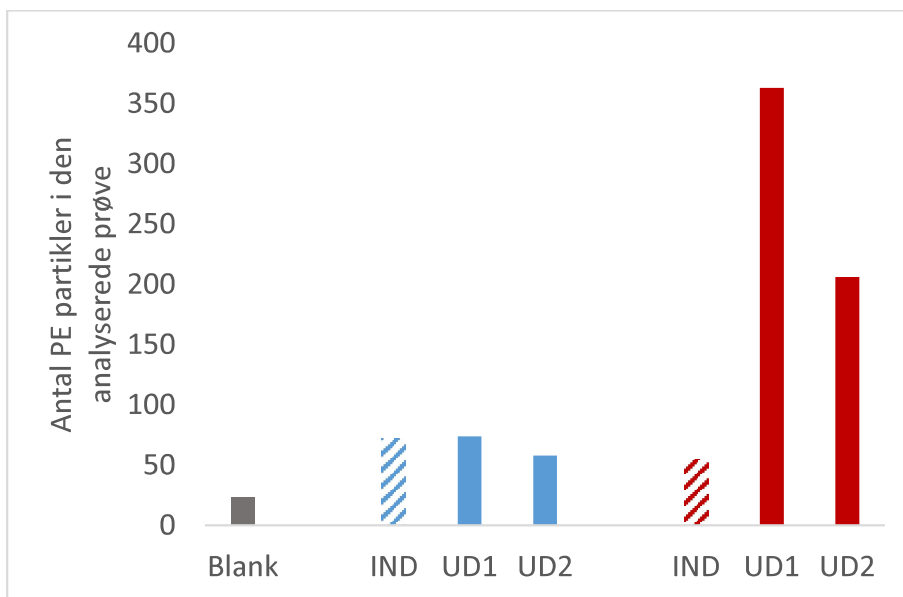
Analyser med PE Basic blev også foretaget. Det var oprindeligt planlagt at undersøgelsens resultater skulle baseres udelukkende på denne database, idet materialet for de anvendte pellets var kendt. Desværre viste det sig umuligt klart at differentiere mellem forskellige typer af polyethylen i en grad der tillader en klar identifikation og differentiering. Dette skyldes dels at der er tale om standard PE materialer, og dels at det anvendte software (siMPle version 1.0.0) er udviklet med fokus på at gruppere materialer med spektra, som ligger tæt op af hinanden – ikke på at separere disse. Jes Vollertsen, AAU, optimerede på siMPle software, og en ny version (siMPle version 1.0.1) blev anvendt i disse analyser med PE Basic databasen med vægtning for r^2 værdier (k_0 , k_1 , k_2) sat til 1,1,0.

Resultater

Mosaik billeder fra lysmikroskopi af de analyserede prøver, samt visuelt overblik over identificerede partikler ved brug af AAU1.5 databasen, kan findes i Bilag 1. Anodisc filtrene er meget skrøblige og for filtret for PAS3-UD1 knækkede en lille flig af filtret. Det analyserede areal svarer derfor til godt 95% af det samlede prøveareal.



Figur 2. Antallet af mikroplast partikler fundet i hhv. blank prøve samt prøver fra indløb og udløb i PAS2 (blå) og PAS3 (rød) anlæggene. Resultater er baseret på databehandling med siMPle software version 1.0.0 og AU1.5 databasen



Figur 3. Antallet af mikroplast partikler fundet i hhv. blank prøve samt prøver fra indløb og udløb i PAS2 (blå) og PAS3 (rød) anlæggene. Resultater er baseret på databehandling med siMPle software version 1.0.1 og PE Basic databasen.

Som det ses af resultater i Figur 2 og Figur 3, er der kun små forskelle i antallet af identificerede PE partikler for analyser foretaget med to de forskellige databaser. Der er generelt fundet lidt flere PE partikler for PAS2 ved brug af PE Basic databasen og den opdaterede version af siMPle (version 1.0.1). Det omvendte gør sig gældende for PAS3.

Hvor PE Basic databasen er specifik for PE, indeholder AU1.5 113 forskellige spektre. En forskel mellem de to analyser var således, at det ved brug af AU1.5 databasen kunne konstateres, at der på alle filtrene (på nær blank prøven) var et højt indhold af protein (se Bilag 1). Dette diskuteres nedenfor i afsnittet 'Perspektiver og mulige forbedringer'.

For PAS2 anlægget ses det af Figur 2 og Figur 3 at forekomsten af PE mikroplast i vand fra indløb har samme niveau som i prøver fra udløb – både før (PAS2 UD1) og efter (PAS2 UD2) filterskylning.

I PAS3 anlægget blev der ifølge AA Water i forbindelse med prøvetagningen observeret nogle relativt store (dvs. umiddelbart synlige) partikler/flager som bundfald i reaktorene. Større partikler af PE blev også observeret i prøverne fra PAS3 (se Bilag 1). Det ses samtidig, at der er målt langt flere PE mikroplast partikler i prøverne fra udløb på PAS3 anlægget end i indløb (Figur 2 og Figur 3). Det drejer sig således om ca 60 partikler (61 eller 55, afhængig af anvendt database) partikler i indløbsprøven og hhv. ca. 400 (363 eller 424) for UD1 og 200 (202 206) for UD2 i udløbsprøver. Omregnet til koncentration i vandet svarer dette således til 1.2 PE partikler/L i indløb og 4-8 PE partikler/L i udløb (baseret på et filtreret vandvolumen på 50L).

PE partikler i indløbsprøver kan stamme dels fra de materialer, som vandet er i kontakt med på sin vej fra grundvandsboring til taphane, og dels skyldes en kontaminering fra f.eks. luft under prøvetagning og prøveforberedelse.

Konklusioner

På baggrund af undersøgelsens resultater vurderes det sandsynligt at der frigives PE partikler fra filtermateriale i PAS3 anlægget. Hvorvidt der er tale om en direkte frigivelse/fragmentering af filtermaterialet når anlægget kører, eller spåner fra fremstillingen af disse pellets, kan ikke konkluderes på baggrund af disse målinger. For PAS2 anlægget er forekomsten af PE mikroplast på samme niveau i indløb og udløb, og der kan dermed ikke påvises en frigivelse af PE partikler fra filtermaterialet i dette anlæg.

Perspektiver og mulige forbedringer

Generelt er metoder til analyse for mikroplast stadig under udvikling. På trods af relativt veletablerede procedurer kan der optimeres på metoder, og disse tilpasses den specifikke prøvetype (matrice) og analyse. Dette gælder både i forhold til den praktiske prøvetagning, prøveforberedelse og efterfølgende databehandling. Indenfor rammerne af disse undersøgelser er der identificeret følgende områder for videreudvikling, til optimering af de anvendte metoder:

- Det viste sig umuligt at identificere de anvendte pellet materialer baseret på deres unikke spektra, da der er tale om standard PE og da LDPE og HDPE kun varierer ganske lidt i deres spektra. siMPle software kan muligvis optimeres til bedre at kunne differentiere mellem spektra med stor lighed. Dette arbejde er planlagt af AAU som en del af fremtidig udvikling af deres software.
- For bedre at kunne vurdere om de målte PE partikler i indløb stammer fra materialer, som vandet er i kontakt med på sin vej til anlægget, vil det i højere grad være nødvendigt at begrænse mulig kontaminering af prøverne. Dette gælder prøvetagning, hvor stålfiltre f.eks. skal monteres i filterholderen allerede på DTU og her håndteres i et 'laminar flow hood'. Det ville være interessant at klarlægges hvilke plastmaterialer vandet er i kontakt med på vej fra boring til taphane, og om muligt udskifte PE med alternative materialer. Under prøveforberedelse skal der tages skærpet hensyn til at undgå prøvekontaminering. F.eks. skal ethanol filtreres inden brug og opbevares i glasflasker.
- Resultater fra disse analyser viste et højt indhold af protein i de filtrerede prøver (se Bilag 1). Dette var ikke et forudset problem. Tidligere undersøgelser af mikroplast i grundvand (Mackevica & Hartmann, 2018) havde ikke påvist dette. Ej heller ved et stort studie med prøvetagning af drikkevand i Sverige har dette været et problem (personlig samtale med Jes Vollertsen). I et tidligere dansk drikkevandsstudie (Strand et al., 2018) blev der fundet proteiner i mindre grad men dette blev ikke fremhævet som anledning til metodemæssige problemer. I det nærværende studie er der risiko for at den tilsyneladende høje mængde proteiner i prøverne kan skygges for partikler i analysen, og dermed undervurderes antallet af mikroplast. I fremtidige undersøgelser kan der inkluderes et yderligere trin i prøveforberedelsen med formål at fjerne disse proteiner. Det vil dog være en afvejning i forhold til øget risiko for prøvekontaminering.
- I en eventuel fremtidig undersøgelse skal der laves en genfindingstest hvor de testede model partikler gennemgår hele den samlede prøveforberedelse samt FT-IR analyse. Dette kan gøres ved f.eks. at placere de valgte model-partikler på stålfiltret og medtage dem i en filtrering af udløbsvand fra et PAS anlæg. Herved vil det blive klarlagt i hvor høj grad protein materialet skygger under FT-IR analysen.

Referencer

Strand, J., Feld, L., Murphy, F., Mackevica, A. & Hartmann, N.B. 2018. Analysis of microplastic particles in Danish drinking water, Scientific Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy No. 291, <https://dce2.au.dk/pub/SR291.pdf>

Machevica & Hartmann. 2018. Mikroplast i grundvand - En vurdering af potentialet for forekomst af mikroplast i dansk grundvand. <https://mst.dk/media/148257/bilag-3-notat-mikroplast-i-grundvand.pdf>

Liu, F., Vianello, A. and Vollertsen, J. 2019. Retention of microplastics in sediments of urban and highway stormwater retention ponds. Environmental Pollution, 255, p.113335.

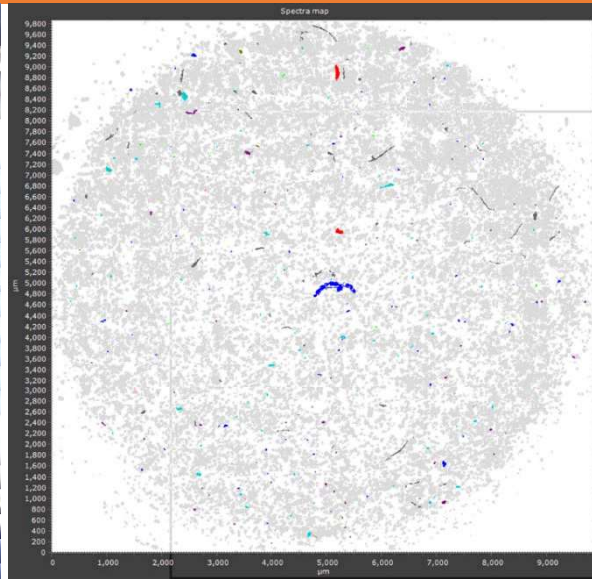
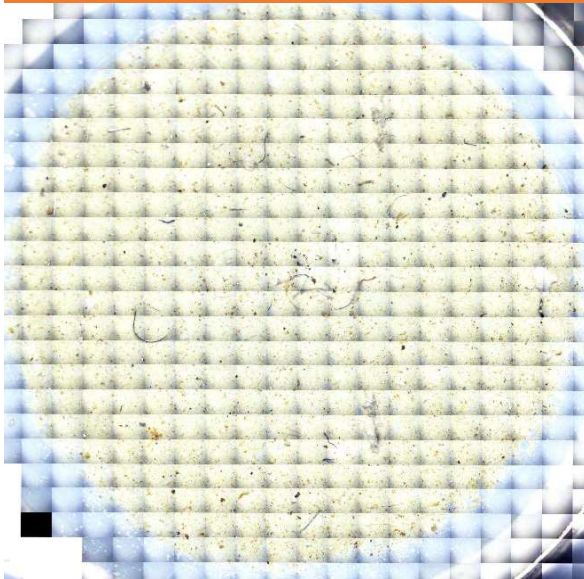
Bilag 1. Billeder af analyserede prøver og tilførende spectra map efter analyse i siMPle software

PAS 2 anlæg

Visuelt billede lysmikroskopi

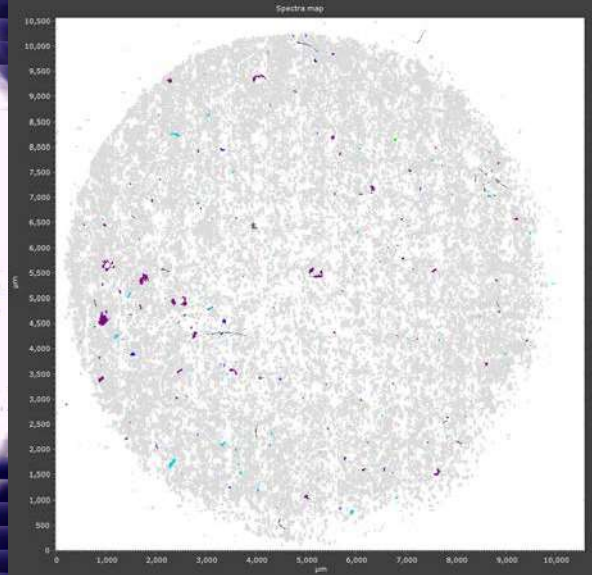
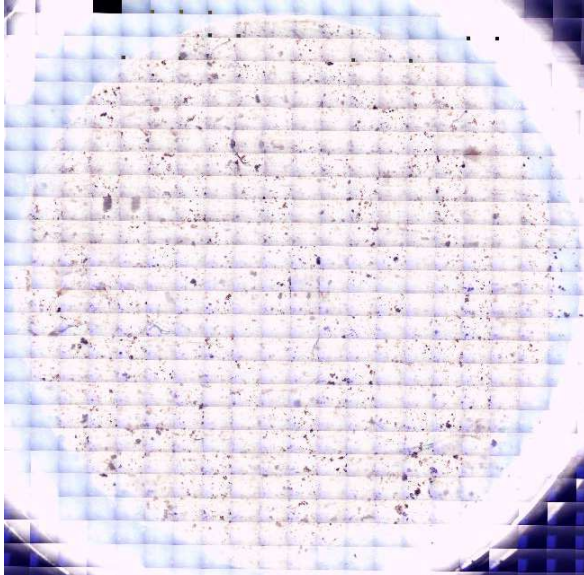
Spectra map siMPle (AU 1.5 database)

PAS2-IND



binding release	35
silica	35
polyamide	34
cellulose	32
cellulose acetate	30
cellulose	29
cellulose acetate	28
cellulose	27
cellulose acetate	26
cellulose	25
cellulose acetate	24
cellulose	23
cellulose acetate	22
cellulose	21
cellulose acetate	20
cellulose	19
cellulose acetate	18
cellulose	17
cellulose acetate	16
cellulose	15
cellulose acetate	14
cellulose	13
cellulose acetate	12
cellulose	11
cellulose acetate	10
cellulose	9
cellulose acetate	8
cellulose	7
cellulose acetate	6
cellulose	5
cellulose acetate	4
cellulose	3
cellulose acetate	2
cellulose	1
cellulose acetate	0

PAS2-UD1

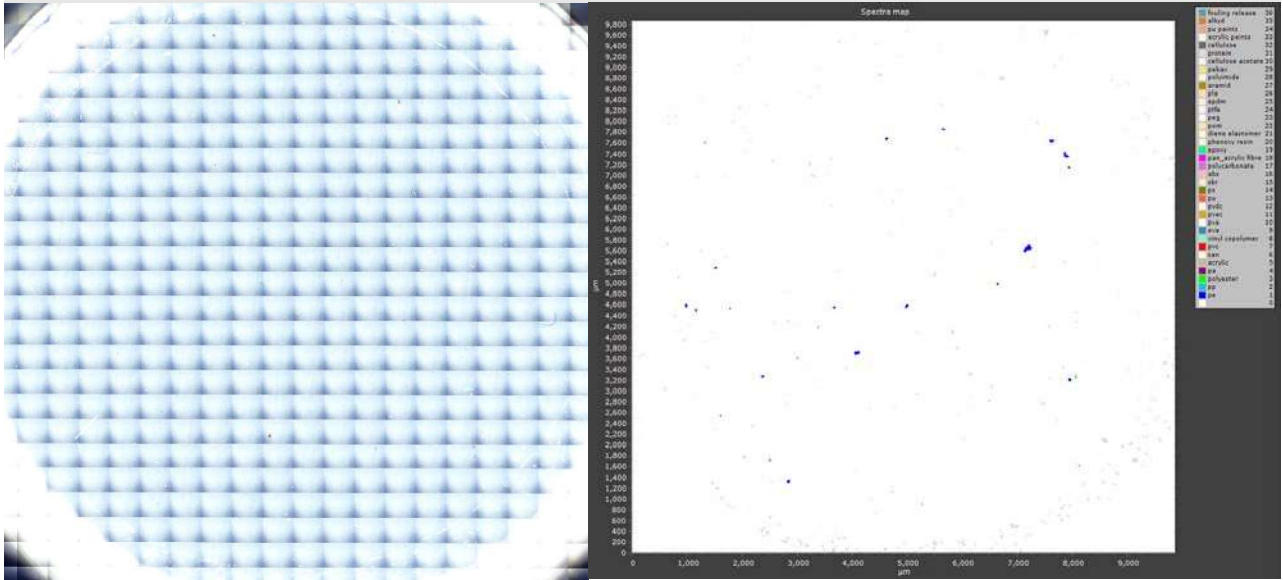


binding release	35
silica	35
polyamide	34
cellulose	32
cellulose acetate	30
cellulose	29
cellulose acetate	28
cellulose	27
cellulose acetate	26
cellulose	25
cellulose acetate	24
cellulose	23
cellulose acetate	22
cellulose	21
cellulose acetate	20
cellulose	19
cellulose acetate	18
cellulose	17
cellulose acetate	16
cellulose	15
cellulose acetate	14
cellulose	13
cellulose acetate	12
cellulose	11
cellulose acetate	10
cellulose	9
cellulose acetate	8
cellulose	7
cellulose acetate	6
cellulose	5
cellulose acetate	4
cellulose	3
cellulose acetate	2
cellulose	1
cellulose acetate	0

BLANK

Visuelt billede lysmikroskopi

Spectra map siMPle (AU 1.5 database)



Bilag 2. Oversigt over de fundne PE mikroplast partikler i samtlige prøver, inklusiv deres dimensioner.

Dette er resultaterne fra dataanalyse med siMPle version 1.0.1 og PE Basic databasen



Resultater
samlet_PEBasic_Bilag

PAS Blødt vand uden kemi

PAS er en ny vandbehandlingsteknologi til central blødgøring, der fjerner kalk ved at blæse ren luft ind i drikkevandet. Kalken udfælder i en lukket og hygiejnisk filtreringsproces, hvor et restprodukt af kalkflager dannes med stort potentiale for genanvendelse som landbrugskalk. PAS kan øge brugsværdien af hårdt grundvand til en konkurrencedygtig pris og samtidigt bidrage til den cirkulære økonomi med begrænsede afledte effekter på klima og miljø.

VandCenter Syd og HOFOR har, med støtte fra MUDP, etableret forsøgsanlæg, hvor forskellige udformninger af PAS teknologien er blevet testet. På Islevbro Vandværk har PAS-2 pilotanlægget været i drift i ca. 12 måneder. På Dalum vandværk er PAS-3 pilotanlægget blevet opbygget med 4 separate og serieforbundne filtre og skyllevandsgenbrug. Anlægget har været i drift siden oktober 2019.

Der er undersøgt alternative mekaniske metoder til at cirkulere vand i filtrene og fjerne CO₂ samt afprøvet forskellige filtermaterialer af polypropylen og polyethylen. Der er gennemført forsøg for at optimere processen til at levere den bedst mulige vandkvalitet med det lavest mulige energiforbrug. Resultaterne bidrager til udvikling af et effektivt, økonomisk bæredygtigt design. Processen er simpel, med lavt vedligehold som normal vandværksdrift og kan automatiseres.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk