



Miljøministeriet
Naturstyrelsen

Poleringsteknologi til vidtgående fosforfjernelse

Forsøg med filtrering gennem jernhydroxid
granulat

2014

**Titel: Poleringsteknologi til vidtgående
fosforfjernelse – Forsøg med filtrering
gennem jernhydroxid granulat**

Udgiver:

Naturstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø
www.nst.dk

Redaktion:

Per Elberg Jørgensen, DHI (Projektleder)
Ann-Dorrit Enevoldsen, DHI

År:

2014

ISBN nr.

978-87-93353-22-0

Ansvarsfraskrivelse:

Naturstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Naturstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Naturstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Naturstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	5
Konklusion og Sammenfatning	6
Summary and Conclusion	10
1. Indledning.....	14
1.1 Baggrund	14
1.2 Projektformål, gennemførelse og afrapportering	14
2. Litteraturstudie.....	16
2.1 Adsorptionsmateriale og isothermer	16
2.2 Indflydelse af kolonne størrelse og proces parameter i kolonneforsøg	18
2.3 Indflydelse af vand matricen	20
2.4 Regenerering af adsorbenten	22
2.5 Genanvendelse af fosfor til gødning.....	23
2.6 Sammenfatning af litteraturstudiet	24
3. Karakterisering af MBR-permeat	25
4. Beskrivelse af granulat.....	29
4.1 CFH 12 – Kemira A/S	29
4.2 Bayoxide – E33P	30
5. Adsorptionsforsøg i laboratorieskala	31
5.1 Generelt om laboratorieforsøgene	31
5.2 CFH12 med højt P/adsorbent-forhold	31
5.3 CFH12 med lavt P/adsorbent-forhold	33
5.4 CFH12 med meget lavt P/adsorbent-forhold	34
5.5 E33P med meget lavt P/adsorbent-forhold	35
5.6 Diskussion og konklusion.....	36
6. Pilotforsøg.....	38
6.1 Beskrivelse af pilotanlæg	38
6.2 Drift og analyser.....	39
6.3 Resultater - runde 1.....	40
6.4 Resultater - runde 2	43
6.5 Resultater – runde 3.....	47
6.6 Analyser for andre parametre end fosfor.....	51
6.7 Diskussion og konklusion.....	52
7. Laboratorieforsøg med desorption af fosfor	53
7.1 Forsøgsopsætning	53
7.2 Forsøg med svag NaOH-opløsning	53
7.3 Forsøg med stærk NaOH-opløsning	54
7.4 Diskussion og konklusion.....	55
8. Teknisk- økonomiske vurderinger.....	56
8.1 Kolonner i serie	56
8.2 Regenerering af adsorbent	56

8.3	Udvinding af fosfor	57
8.4	Etablerings- og driftsomkostninger ved forskellige tekniske scenarier	57
8.5	Sammenligning med simultanfældning	60
8.6	Sammenfattende teknisk-økonomisk vurdering	60
9.	Referencer.....	63
Bilag.....		65

Forord

Denne rapport er udarbejdet på baggrund af projektet ” Poleringsteknologi til vidtgående fosforfjernelse – Forsøg med filtrering gennem jernhydroxid granulat”, der er gennemført i regi af Miljøstyrelsens/Naturstyrelsens tilskudsordning for Grøn Teknologi 2013.

Projektgruppen har bestået af:

Per Elberg Jørgensen, DHI (Projektleder)

Ann Dorrit Enevoldsen, DHI

Hans Pedersen, Lyngby-Taarbæk Forsyning A/S

Per Planthin, Lyngby-Taarbæk Forsyning A/S

Arne Chr. Koch, SILHORKO-EUROWATER A/S

Peter Thue Poulsen, SILHORKO-EUROWATER A/S

Claus Hørning, Kemira Water Denmark A/S

Kontaktpersoner i Naturstyrelsen var:

Robert Jensen og Henrik Dissing

Konklusion og Sammenfatning

DHI, Lyngby-Taarbæk Forsyning A/S, SILHORKO-EUROWATER A/S har – med finansiel støtte fra Miljøstyrelsen/Naturstyrelsens tilskudsordning for Grøn Teknologi 2013 – gennemført projektet ”Poleringsteknologi til vidtgående fosforfjernelse – Forsøg med filtrering gennem jernhydroxid granulat”. Kemira Water Denmark A/S har bidraget til projektet via levering af granulat samt faciliteret dataopsamling og fjernovervågning via internet.

Projektets primære formål har været at undersøge om en teknologi baseret på filtrering gennem et jern-oxid granulat, kan udvikles til at imødekomme krav om vidtgående, robust og omkostningseffektiv fjernelse af fosfor fra partikelfrit rensset spildevand (f.eks. MBR afløbsvand), med henblik på genbrug til formål som opretholdelse af vandbalance i følsom ferskvandsrecipient, rekreativt brug i bymiljøer og i industrielle systemer.

Projektet har været gennemført i tre faser, hvor fase 1 er en teknisk udredning baseret på et litteraturstudium, fase 2 er gennemførelse af forsøg i pilotskala på renseanlæg, og fase 3 er en teknisk-økonomisk vurdering af den undersøgte proces. Her udover er der gennemført en række adsorptionskinetiske forsøg i laboratorieskala som forberedelse til forsøgene i pilotskala.

Fase 1: Teknisk udredning

Litteraturstudium

Medens der i litteraturen kan findes en lang række arbejder der beskæftiger sig med adsorption af fosfor, er der kun fundet et enkelt studie der specifikt fokuserer på fosforadsorption som poleringstrin på renseanlæg. Hovedkonklusionerne fra det gennemførte litteraturstudium kan sammenfattes som følger:

- Størrelsen af kolonnen og opholdstiden er vigtige for bestemmelse af kapaciteten. Det er vigtigt for opskalering af processen at pilot forsøgene er udført i en vis kolonne størrelse, ellers kan randeffekter medføre et upræcist estimat af kapaciteten.
- Adsorptionskapaciteten varierer alt efter egenskaberne af adsorbenten, og ligger typisk mellem 10 og 50 mg P/g adsorbent.
- Adsorptionskapaciteten er afhængig af pH. Typisk betyder et højere pH en ringere kapacitet. Tilstedeværelsen af ioner influerer processen på forskellig vis afhængig af adsorbenten.
- Det er muligt at regenerere adsorbenten. Den mest anvendelige opløsning er NaOH evt. med tilsat NaCl. Flere forfattere har vist at det er muligt at regenerere adsorbenten næsten 100 %.
- Fosfor fra eluatet kan udfældes med fx CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eller MgSO_4 , og genanvendes som gødning.

Laboratorieforsøg

I nærværende projekt er der arbejdet med to jern-hydroxid produkter, dels CFH 12 (produceret af Kemira) som de fleste forsøg er baseret på, og dels E33P (produceret af LANXESS). Det viste sig generelt vanskeligt at udføre klassiske adsorptionskinetiske batchforsøg i laboratorieskala med de to produkter, fordi omrøring slider i betydelig grad på granulerne, og fordi tiden til ligevægt er relativt lang.

Ved de gennemførte forsøg opnåedes dog indikationer på at den maksimale adsorptionskapacitet for produktet CFH 12 under de givne forsøgsomstændigheder lå på et niveau omkring 18 mg P/g adsorbent. Dette er af samme størrelse som værdier fundet i litteraturen. Det blev videre vist ved laboratorieforsøg at CFH 12 at fosforkoncentrationen i vandfasen kunne bringes ned til omkring 0,01 mg P/l, hvilket skal ses i forhold til det forventede udløbskrav ved udledning til Mølleåsystemet på 0,04 mg P/l. Tilsvarende forsøg

med produktet E33P viste endnu lavere koncentrationer ned til under den formelle detektionsgrænsen for fosfor analysemetoden der er 0,01 mg P/l.

Fase 2: Forsøg i pilotskala

Der blev opstillet en adsorptionskolonne i pilotskala i MBR-linjens permeat pumpe-kælder på Mølleåværket, og pilotanlægget blev fødet med permeat fra MBR-linjens udligningstank. På afløbssiden var anlægget forsynet med en online flowmåler samt sensorer til online-måling af pH, temperatur og ledningsevne. Alle data fra flowmåler og sensorer blev opsamlet via en logger og data kunne monitoreres internettet. Pilotanlægget var i drift fra september 2014 til februar 2015, i hvilken periode der blev gennemført tre forsøgsrunde, hvor hver runde blev startet med ubrugt granulat i kolonnen. I tabellen nedenfor er vist nøgleparametre for driftsforholdene for de tre runder.

Runde nr.	Periode	Granulat	Fyld-højde (m)	Fyld-volumen (m ³)	Påfyldt vægt (kg)	Flow setpunkt (m ³ /h)	EBCT (min)
1	25/9–12/11 14	CFH 12 (Kemira)	1,25	0,157	188	1,9 (1,5 fra 21/10)	5 (6,3 fra 21/10)
2	12/11–8/12 14	CFH 12 (Kemira)	1,30	0,163	200	1,5	6,5
3	8/12 14–29/1 15	E33P (LANXESS)	1,35	0,169	75	1,5	6,8

Koncentrationen af total fosfor (TP) blev målt i stikprøver udtaget fra en prøvehane på filterkolonnens tilløbsrør og en prøvehane fra filterkolonnens afløbsrør. Under Runde 1 blev der i løbet af den første uge udtaget daglige stikprøver fra tilløb og afløb, medens der i de følgende uger af Runde 1, samt under hele Runde 2 og 3, kun blev taget stikprøver af tilløb og afløb to gange om ugen. Endvidere blev der under alle tre runder målt TP i en flowproportional døgnprøve af permeat sammen med stikprøverne. Alle målinger af TP blev foretaget i Mølleåværkets laboratorium. For hver runde blev kolonnen drevet indtil mål-koncentrationen på 0,04 mg P/l var overskredet, og for runde 1 og 2 blev driften fortsat i yderligere en periode for at få en indikation af adsorptionskapaciteten efter overskridelse af mål-koncentrationen. Runde 3 blev afsluttet umiddelbart efter overskridelse af mål-koncentrationen. I tabellen nedenfor er for hver runde vist nøgletal for perioden fra rundens start og indtil mål-koncentrationen på 0,04 mg P/l er nået.

Runde	Adsorbent	Længde (d)	Vand-mængde (m ³)	Gns. TP i tilløb (g/m ³)	Bed-volumes (antal)	Absolut adsorption (g TP)	Specifik adsorption (g TP/kg gran.)	Specifik adsorption (g TP/m ³ gran.)
1	CFH 12	11,0	482	0,46	3.070	215	1,14	1.369
2	CFH 12	14,5	526	0,41	3.227	205	1,03	1.258
3	E33P	47,0	1.575	0,18	9.320	292	3,89	1.728

Som det fremgår af tabellen var længden af driftsperiode indtil overskridelse af afløbskrav, lidt kortere for det første forsøg med CFH 12 sammenlignet med det andet forsøg med CFH 12. Dette skyldes dels at flowet i første runde var højere (1,9 m³/d) end i anden runde (1,5 m³/h), og dels at den gennemsnitlige koncentration af fosfor i tilløbet til kolonnen var lidt højere i første runde end i anden runde. Det fremgår videre at der i runde 1 blev adsorberet 215 g TP mod 205 g TP i runde 2. Da der samtidig var en lidt mindre mængde adsorbent i kolonnen i runde 1 end i runde 2, kan der beregnes en ca. 10 % højere specifik adsorption i runde 1 end i runde 2. Den højere adsorptionskapacitet i runde 1 sammenlignet med runde 2, kan ikke forklares ud fra den hydrauliske opholdstid, da denne var kortere i runde 1 (5 min.) end i runde 2 (6,5 min.). En mulig forklaring kunne være den lidt højere koncentration af fosfor i tilløbet til kolonnen

under runde 1 end under runde 2, i det en højere koncentration i vandfasen resulterer i et højere ligevægtsniveau med adsorbenten.

Af tabellen fremgår videre at driftsperioden indtil overskridelse af afløbskrav for forsøget med E33P (runde 3) var mere end 3 gange så lang som for de to første runder. Dette skyldes dels at koncentrations-niveauet for fosfor i tilløbet til kolonne under runde 3, var under det halve af niveauet i de to første runder, og dels at den specifikke adsorptionskapacitet for E33P blev målt til at være omkring 30% på volumenbasis end for CFH 12 som målt i de to første runder. Det skal bemærkes at forsøgsomstændighederne ikke var helt de samme i de to første runder sammenlignet med den sidste runde, specielt var tilløbskoncentrationerne som tidligere nævnt betydeligt højere i runde 1 og 2 end i runde 3, hvorfor de fundne adsorptionskapaciteter for CFH 12 og E33P ikke er direkte sammenlignelige. Ved sammenligning af vægtspecifik adsorptionskapacitet, skal det huskes at densiteten for E33P er mindre end halve af densiteten for CFH 12.

Sammenfattende kan det konkluderes at den volumenbaserede adsorptionskapacitet for de to afprøvede produkter ligger i intervallet 1,3 – 1,7 kg P/m³ bed volume, ved en tilløbskoncentration i intervallet 0,4 – 0,2 mg P/l og en ønsket afløbskvalitet på 0,04 mg P/l. Endvidere synes en hydraulisk opholdstid (EBCT), på 5 minutter synes at være tilstrækkelig i dimensioneringsøjemed, og endelig er der indikationer af at adsorptionskapaciteten stiger med stigende tilløbskoncentration.

Fase 3: Teknisk-økonomisk vurdering

Det synes oplagt at en fosforadsorptionsproces kun skal bruges til at polere for det fosfor der teknisk set ikke kan fjernes ved simultanfældning, eller er meget besværligt at fjerne, ved simultanfældning. Dette skyldes at det er langt dyrere at fjerne et kg P ved adsorption end ved simultanfældning.

En fuldskala adsorptionsproces bør udformes med to eller flere kolonner i serie med henblik på bedst mulig udnyttelse af adsorptionskapaciteten. Til behandling af en vandmængde på 200 l/s, som den vandmængde der er aktuel for Mølleåværket, anslås investeringsomkostninger at ligge i intervallet x-y mio. kr.

Regenerering af adsorbenten er mulig, og vil resultere i en betydelig besparelse af driftsomkostninger. Regenerering kræver imidlertid håndtering af store mængder relativt koncentreret lud, hvilket er besværligt ikke mindst af hensyn til arbejdsmiljøforhold. Regenerering kan derfor nok næppe retfærdiggøres når adsorptionsprocessen kun bruges til at fjerne relativt små mængder fosfor.

Genindvinding af adsorberet fosfor ved fældning med calciumhydroxid er mulig, men når adsorptionsprocessen kun bruges til at fjerne en relativt lille mængde fosfor, er den værdi som genindvundet fosfor vil repræsentere meget lille. Tages investering i fældningsudstyr, tidsforbrug ved drift samt øgede udfordringer med arbejdsmiljø i betragtning, synes det klart at genindvinding ikke er interessant, i hvert fald ikke med de nuværende priser på fosforgødning.

De totale etableringsomkostninger for et adsorptionspoleringstrin til behandling af 200 l/s, uden regenerering og fosforindvinding, vurderes med et groft overslag at ligge i intervallet 4-6 mio. kr.

Den alt afgørende driftsomkostning ved fosforadsorptionsprocessen er udgiften til anskaffelse af adsorbent. Forbruget af adsorbent afhænger af dets kapacitet til at adsorbere fosfor, og denne er forskellig fra produkt til produkt. I nærværende projekt er der testet to produkter, og forsøgene indikerede en forskel i volumen-specifik adsorptionskapacitet på faktor 1,5. I litteraturen er fundet beskrivelse af et tredje produkt, der synes at have en 3 gange så høj volumen-specifik adsorptionskapacitet som det produkt med den højeste kapacitet der blev testet i nærværende projekt. Priserne på de to adsorbent-produkter der er afprøvet i dette projekt, er for nærværende dårligt kendt, da de indtil nu kun været brugt i andre sammenhænge, og i langt mindre skala. I litteraturen er opgivet en pris på 33 kr./kg for det ovenfor nævnte produkt med den højeste adsorptionskapacitet, og denne pris er anvendt for alle tre produkter i de beregningerne nedenfor.

Hvis man ud fra ovennævnte overvejelser betragter et anlæg med to kolonner i serie, 0,15 mg P/l i tilløbsvandet, uden regenerering og uden genindvinding af adsorberet fosfor, fås et niveau for driftsomkostninger til adsorbent (som er den helt dominerende driftsomkostning) på 0,5 – 2,0 kr./m³ behandlet vand, afhængig af hvilket af de tre betragtede produkter der anvendes.

For Mølleåværket svarer dette til en årlig omkostning på 2,8 – 13,2 mio. kr. Det skal bemærkes at denne beregning går på en vandmængde på 200 l/s alle årets 365 dage. I praksis vil der i vinterhalvåret ikke skulle ledes vand til Mølleåsystemet (systemet mangler kun vand om sommeren), hvorfor den årlige omkostning formentlig kun vil være omkring det halve, svarende til 1,4 – 6,6 mio. kr.

For det ovennævnte scenarie er udgifterne til anskaffelse af adsorbent umiddelbart den helt dominerende driftsomkostning ved adsorptionsprocessen. Her til kommer dog et ekstra tidsforbrug for driftspersonalet til pasning af adsorptionsanlægget. Dette tidsforbrug er ikke vurderet nærmere i denne rapport, men da den her betragtede proces er uden regenerering og fosfor genindvinding og derfor simpel, må det antages at tidsforbruget er lavt.

Hvad angår driftsomkostninger skal der endvidere peges på den potentielle omkostning der ligger i bortskaffelse af brugt adsorbent, der i ovennævnte eksempler vil udgøre mellem 85 og 400 tons årligt. Hvorvidt bortskaffelse udgør en væsentlig omkostning afhænger af hvordan den brugte adsorbent klassificeres i affaldssammenhæng. Hvis materialet betragtes på linje med f.eks. spildevandsslam, og blot kan bortskaffes med overskudsslammet (i Mølleåværkets tilfælde ved forbrænding), vil omkostningerne være ubetydelige. Hvis materialet der i mod betragtes som risiko affald der skal deponeres eller forbrændes under særlige forhold, kan der blive tale om en meget betydelig omkostning.

Overvejelser om etablering af en adsorptionsproces til fjernelse af fosfor skal ses i lyset af alternative processer, der kan fjerne fosfor helt ned til recipientniveau. Relevante alternativer til adsorption er umiddelbart efterfældning (inklusive sandfiltrering) og RO-filtrering. Der er ikke i denne rapport regnet på specifikke investerings- og driftsomkostninger for disse to alternative processer. Hvad angår investeringsomkostninger vurderes det dog umiddelbart, at efterfældning og specielt RO-filtrering vil medføre betydeligt højere investeringsomkostninger. Driftsomkostningerne for efterfældning vurderes umiddelbart at være noget lavere end for adsorption, medens driftsomkostningerne for RO-filtrering vurderes at være noget højere end for adsorption. En stor fordel adsorptionsprocessen sammenlignet med de to alternative processer, er at adsorptionsprocessen er simpel at drive, specielt hvis adsorbenten ikke regenereres. Sammenlignet med efterfældning, som ud fra et økonomisk synspunkt nok er det mest oplagte alternativ til adsorption, er adsorption en meget robust proces i forhold til overholdelse af afløbskvalitet.

Summary and Conclusion

DHI, Lyngby-Taarbæk Forsyning A/S, SILHORKO-EUROWATER A/S has carried out the project "Polishing technology for extensive phosphorous removal – test with filtration through granular ferric hydroxide". The project has been supported financially by the Danish Environmental Agency / The Danish Nature Agency through the Green Technology 20013 support programme. Kemira Water Denmark A/S has contributed to the project through supply of granules and facilitation of monitoring of online process data via the internet.

The primary purpose of the project was to clarify if a technology based on filtration through granular ferric hydroxide, can be developed to meet demands on extensive, robust and cost efficient removal of phosphorous from particle free treated wastewater (e.g. MBR effluent), with the aim of reuse for purposes such as keeping a good water balance in sensitive fresh water recipients, recreational use in urban environments and industrial systems.

The project has been carried out in three phases, where phase 1 is a technical assessment based on a literature study, phase 2 is the carrying out trials in pilot scale at a wastewater treatment plant and phase 3 is a technical-economical assessment of the process under study. In addition to this a number of tests in laboratory scale, focusing on adsorption kinetics, has been done as preparation for the pilot scale trials.

Phase 1: Technical Assessment

Literature study

Whereas a lot of studies can be found in the literature dealing with adsorption of phosphorous, only a single study has been found which has a specific focus on phosphorous adsorption as a polishing stage at wastewater treatment plant. The main conclusions from the literature study can be summarised as follows:

- The size of the column and the hydraulic retention time is very important for the adsorption capacity. Hence it is crucial that the pilot scale trials has been carried out in columns of an appropriate large size, in order to be able upscale the results to a full size process. If not, edge effects can result in an inaccurate estimation of the adsorption capacity.
- The adsorption capacity depends on the characteristics of the adsorbent. Capacities reported in the literature typical lies in the range of 10-50 mg P/g adsorbent.
- The adsorption capacity depends on pH. Typically a higher pH results in a lower capacity. The presence of ions influence the process in different ways depending on the type of adsorbent.
- It is possible to regenerate the adsorbent. The most useful agent is NaOH possibly with the addition of NaCl. Several authors has shown that it is possible to regenerate the adsorbent to almost 100%.
- Phosphorous from the elution liquid can be precipitated with e.g. CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ or MgSO_4 , and reused as a fertilizer.

Laboratory tests

In this project work has been done with two types of ferric hydroxide products. One of the products is called CFH 12. It is produced by Kemira and this product has been used for most of the tests. The other product is called E33P, and is produced by LANXESS. It turned out to be difficult in general to conduct the classical adsorption-kinetic batch tests with the two products, because mixing will grind down the granules to a considerable extent, and because the time until equilibrium is reached is relatively long.

Nevertheless results were obtained that indicated a maximal adsorption capacity for the product CFH 12 under the prevailing conditions at a level of 18 mg P/g adsorbent. This is of the same size as found in the literature. It was further shown by laboratory tests that CFH 12 the concentration of phosphorous in the water phase could be reduced down to around 0,01 mg P/l, which should be seen in relation to the expected effluent requirement when discharge to the Mølleå system at 0,04 mg P/l. Similar tests with the product E33P showed even lower concentrations and under the formal detection limit for the phosphorous analytical method which is 0,01 mg P/l.

Phase 2: Trials in pilot scale

An adsorption column was set up in the permeate pump-room of the MBR-stage at the Møllåværket WWTP. The pilot plant was fed with permeate from the permeate equalization tank. At the effluent side, the column was equipped with a flow meter as well as sensors for on-line measurement of pH, temperature and conductivity. All data from the flow meter and the sensors were collected by a data logger which could be accessed through the internet. The pilot plant was in operation from September 2014 to February 2015, in which period three runs were conducted, and each run was started with virgin adsorbent. In the table below is shown key parameters for the operational conditions for the three runs.

Run no.	Period	Adsorbent	Fill-height (m)	Fill-volume (m ³)	Weight load (kg)	Flow set point (m ³ /h)	EBCT (min)
1	25/9–12/11 14	CFH 12 (Kemira)	1.25	0.157	188	1.9 (1.5 from 21/10)	5 (6.3 from 21/10)
2	12/11–8/12 14	CFH 12 (Kemira)	1.30	0.163	200	1.5	6.5
3	8/12 14–29/1 15	E33P (LANXESS)	1.35	0.169	75	1.5	6.8

The concentration of total phosphorous (TP) in and out of the column, was measured in grab samples taken from a sample valves at the inlet and outlet pipes of the column. Under Run 1, daily grab samples were taken from inlet and outlet during the first week. In the following weeks of Run 1, and during the whole periods of Run 2 and 3, the sampling frequency was reduced to twice a week. Further to this TP was measured in a flow proportional 24 hour sample together with the grab samples.

All TP measurements were done by the laboratory of the Mølleåværket WWTP. For each Run the column was operated until the goal-concentration of 0.04 mg P/l was reached. For Run 1 and 2, operation was continued for an extended period in order to obtain an indication of the adsorption capacity after crossing the treatment objective. Run 3 was stopped immediately after crossing the treatment objective. In the table below is for each Run shown key figures for the period from startup and until the treatment objective of 0,04 mg P/l has been reached.

Run no.	Adsor- bent	Length (d)	water- quantity (m ³)	Avg. TP in influent (g/m ³)	Bed- volumes (antal)	Absolute adsorption (g TP)	Specific adsorption (g TP/kg gran.)	Specific adsorption (g TP/m ³ gran.)
1	CFH 12	11.0	482	0.46	3,070	215	1.14	1,369
2	CFH 12	14.5	526	0.41	3,227	205	1.03	1,258
3	E33P	47.0	1,575	0.18	9,320	292	3.89	1,728

As it appears from the table, the length of the operational period until crossing of the treatment objective, was a little shorter for the first trial with CFH 12 as compared to the second trial with CFH 12. The reason for this was partly that the flow of the first Run was higher (1.9 m³/d) than in the second Run (1.5 m³/h),

and partly that the average concentration of phosphorous in the influent to the column was somewhat higher in the first Run as compared to the second Run. It further appears that 215 g TP was adsorbed in Run 1 as compared to 205 g TP in the second Run. Since at the same time the quantity of adsorbent in the columns was a little less in Run 1 than in Run 2, it can be calculated that the specific adsorption of Run 1 was approximately 10% higher in Run 1 as compared to Run 2. The higher adsorption capacity found in Run 1, cannot be explained by a longer hydraulic retention time, as it was actually shorter in Run 1 (5 min.) as compared to Run 2 (6.5 min.). A possible explanation could be the slightly higher concentration of phosphorous in the influent during Run 1 than during Run 2, as a higher concentration in the water phase would result in a higher equilibrium level with the adsorbent.

In summary it can be concluded that the volume based adsorption capacity for the two tested products lies in the interval 1.3 – 1.7 kg P/m³ bed volume, with an influent concentration in the interval of 0,4-0,2 mg P/l, and a required effluent quality of 0,04 mg P/l. Furthermore it seems that a hydraulic retention time (EBCT), of 5 minutes is sufficient for dimensioning purposes, and finally there are indications showing that the adsorption capacity increases with increasing influent concentration.

Phase 3: Technical-economical assessment

It seems clear that a phosphorous adsorption process should only be used to polish for phosphorous that technically cannot be removed by simultaneous precipitation, or is very difficult to remove by simultaneous precipitation. The reason for this is that it is far more expensive to remove one kg of P by adsorption than by simultaneous precipitation.

A full scale adsorption process should be designed with two or more columns in series, in order to obtain the best possible utilization of the adsorbent.

Regeneration of the adsorbent is possible, and will result in a considerable saving in operational costs. Regeneration on the other hand will call for handling of relatively large quantities of relatively strong caustic, which is troublesome not least out of consideration to the working environment. It therefore seems doubtful if regeneration can be justified if the adsorption process is only used to remove relatively small quantities of phosphorous.

Recovery of adsorbed phosphorous by precipitation with calcium hydroxide is possible, but when the adsorption process is used to remove only small amounts of phosphorous, the value represented by the recovered phosphorous is very small. Taking in to account the investment in precipitation equipment, time consumption for operation as well as challenges in terms of the working environment, it seems clear that phosphorous recovery is not attractive, at least not with the present prices on phosphorous fertilizer.

The total investment costs for an adsorption stage with a capacity to treat 200 l/s, without regeneration and phosphorous recovery, is estimated to be in the interval of 4-6 million kr.

Supply of adsorbent is by far the dominating operational cost. Consumption of adsorbent depends on its adsorption capacity, and this varies between different products. In this project two products are tested, and the tests indicated a difference in volume specific adsorption capacity of a factor of 1.5. Reports are found in the literature of a third product that seems to have a capacity that is three times as high as the highest capacity found in this project. The prices of the two products that were tested in this project, is currently not known very well as they have so far only been used in other contexts and in a far smaller scale. In the literature the third product mentioned above is reported to have a price of 33 kr./kg, and this price is used for all three products in the calculations of operational costs shown below.

Considering a full scale adsorption plant with two columns in series, 0,15 mg P/l in the influent, without regeneration and phosphorous recovery, the level of cost for virgin adsorbent (which is by far the dominating operational cost) can be calculated to 0,5 – 2,0 kr./m³ treated water, depending on which of the three considered products that is used.

As for the Mølleåværket WWTP, this would correspond to a yearly cost of 2.8 – 13.2 million kr. It should be mentioned that this calculation is based on a flow of 200 l/s in 365 days a year. In reality treated water from the Mølleåværket WWTP would not be discharged the Mølleå system during the winter months as the Mølleå system only suffers from water shortage during summer. The actual yearly costs would therefore probably only be halve costs for treatment all year around, corresponding to 1.4 – 6.6 million kr.

For the scenario mentioned above, the costs for purchase of adsorbent, is by far the dominating operational cost. There will however also be an extra time consumption for the operating staff to look after the plant. This extra time consumption is not assessed in this report, however as the process layout taken in to consideration is without regeneration and phosphorous recovery, the process would be simple to operate and time consumption therefor low.

Regarding operational costs it should be mentioned that there might be a potential cost related to the disposal of spent adsorbent. In the example given above the spent adsorbent makes out between 85 and 400 tons pr. Year. Whether or not disposal involves a considerable cost, depends on how the spent adsorbent is classified as a waste. If the material is considered in line with e.g. wastewater sludge, and can be disposed with the surplus sludge from the WWTP (this would mean incineration in the case of Mølleåværket), the costs would be insignificant. If on the contrary, the spent adsorbent is considered as a hazardous waste, and must kept in a deposit or incinerated under special conditions, then the related costs could be large.

Considerations regarding the possible implementation of a phosphorous adsorption process for removal of phosphorous should be seen in the light of alternative processes that are able to remove phosphorous down to the level of freshwater recipients. Relevant alternatives to adsorption would be post precipitation (including sand filtration) and RO-filtration. Specific investment and operation costs for these processes have not been calculated in this project. Regarding investment costs however, it is assessed that post precipitation and especially RO-filtration will involve considerably higher costs than for adsorption.

Operational costs for post precipitation is assessed to be lower than for adsorption, whereas the operational costs for RO-filtration is assessed to be higher than for adsorption. A considerable advantage of the adsorption process as compared to the two alternative processes is that the adsorption process is simple to operate, especially if the adsorbent is not regenerated. Compared to post precipitation, which from an economical point of view is probably the most obvious alternative to adsorption, adsorption is a very robust process in terms of meeting the effluent demand.

1. Indledning

1.1 Baggrund

Interessen for genbrug af rensset spildevand og procesvand er stadigt stigende. Et vigtigt forhold i forbindelse med brug af sekundavand er at undgå biologisk vækst i de systemer hvor vandet bruges, så vidt som muligt. I åbne systemer som f.eks. kanaler og bassiner i bymiljøer, er fokus primært på at undgå algevækst. Det samme gør sig gældende hvis rensset vand udledes til følsomme naturlige recipienter, f.eks. for at opretholde en god vandbalance i recipienten. I lukkede industrielle systemer er problemet bakteriel vækst, der kan danne biofilm på rør og andre overflader, og give anledning til en række problemer, herunder øget energiforbrug til pumpning. Da alt biologisk vækst er afhængig af tilgang af fosfor, kan potentialet for vækst i sekundavand reduceres meget væsentligt via vidtgående fjernelse af vandets fosforindhold.

Fjernelse af fosfor til meget lave koncentrationer kan ske ved avancerede teknologier som f.eks. omvendt osmose membranfiltrering, der i princippet fjerner alle stoffer i vandet. I mange tilfælde er en så omfattende rensning ikke nødvendig, og de høje investerings- og driftsomkostninger der er forbundet med den avancerede teknologi, kan i sådanne tilfælde ikke retfærdiggøres. I disse tilfælde er derfor brug for teknologier der specifikt og omkostningseffektivt kan fjerne fosfor til meget lave niveauer. Erfaringer på dette område er dog generelt stærkt begrænsede.

Lyngby-Taarbæk Forsyning A/S har i 2012 udbygget rensningsanlægget Mølleåværket med en Membran Bioreaktor linje (MBR linje). Kendetegnet ved MBR-teknologien er, at separation af aktiv slam og rensset vand sker ved membranfiltrering, hvilket giver et helt partikelfrit afløbsvand. MBR teknologien er relativt ny i Danmark, og Mølleåværket er det første danske kommunale rensningsanlæg med MBR-teknologi i regulær drift. Udbygningen er dels sket med henblik på at udvide anlæggets kapacitet, og dels med henblik på at opnå en særlig god afløbskvalitet der muliggør genbrug af det rensede vand til forbedring af vandbalancen i Mølleåsystemet.

I forhold til genbrug af rensset vand til forbedring af vandbalancen i Mølleåsystemet er fosfor en kritisk parameter, da det forventes at indholdet af total fosfor i det rensede vand ikke må overstige 0,04 mg P/l. Dette er meget lavt i forhold til den fosforrensning der opnås med konventionel teknologi på kommunale rensningsanlæg, og heller ikke MBR-teknologi kan direkte fjerne fosfor ned til et niveau på 0,04 mg/l. Robust fosforfjernelse til dette niveau må antages at kræve etablering af et dedikeret poleringstrin. Filtrering gennem en kolonne med jern-oxid granulat synes at have potentiale til at imødekomme kravene om omkostningseffektiv fjernelse af fosfor til meget lave niveauer. Jern-oxid granulat er kendt fra andre anvendelsesområder herunder drikkevandsbehandling hvor fokus er på fjernelse af Arsen, men der er få eller ingen erfaringer med brug af en sådan teknologi i forbindelse med vidtgående polering for fosfor på spildevandsrensningsanlæg. Tilløbsvandet til en adsorptionskolonne skal helst have et meget lavt indhold af suspenderet stof for at undgå tilstopning af filtermaterialet, og her er det partikelfrie afløbsvand fra en MBR-proces ideel.

1.2 Projektformål, gennemførelse og afrapportering

På denne baggrund er det primære mål med nærværende projekt at undersøge om en teknologi baseret på filtrering gennem et jern-oxid granulat, kan udvikles til at imødekomme krav om vidtgående, robust og omkostningseffektiv fjernelse af fosfor fra partikelfrit rensset spildevand (f.eks. MBR afløbsvand), med

henblik genbrug til formål som opretholdelse af vandbalance i følsom ferskvandsrecipient, rekreativt brug i bymiljøer og i industrielle systemer.

Projektet er gennemført i samarbejde mellem DHI (projektleder), Lyngby-Taarbæk Forsyning A/S, SILHORKO-EUROWATER A/S og Kemira Water Denmark A/S. Der har jævnligt været afholdt arbejdsgruppemøder med deltagelse af alle partnere, hvor overordnet forsøgsplanlægning og forsøgsgennemførelse er blevet besluttet, og hvor resultaterne er blevet diskuteret. Herudover har DHI specielt varetaget generel projektledelse og administration samt litteraturstudium, laboratorieforsøg og rapportering. Lyngby-Taarbæk Forsyning A/S har været vært for forsøg i pilotskala, og har i den forbindelse varetaget den daglige pasning af pilotanlæg samt gennemført alle fosforanalyser. SILHORKO-EUROWATER A/S har leveret pilotanlægget inklusive installation og service herunder ved skift af granulat. Kemira Water Denmark A/S har leveret granulat samt faciliteret dataopsamling og fjernovervågning via internet.

Nærværende rapport udgør den samlede slutrapportering af projektet.

2. litteraturstudie

Fjernelse af fosfor fra spildevand er vigtig især når spildevandet udledes til en følsom recipient. En forhøjet fosfor koncentration i søer og vandløb medfører en opblomstring af alger, hvilket har uheldige følger for bl.a. fiskene i søen.

Der findes forskellige metoder til at fjerne fosfor fra spildevand fx adsorptionsprocesser, kemisk fældning, krystallisation og omvendt osmose. Dette litteraturstudie beskriver de seneste forskningsresultater indenfor fosforfjernelse vha. adsorptionsprocesser. Artiklerne er primært fundet på DTU's søgemaskine Findit.

I rapporten vil der blive givet en kort introduktion til adsorptionsisotermer. Dernæst vil de procesmæssige forhold, kolonne dimensionens indflydelse på adsorptionsprocessen samt indflydelsen af vandmatricen blive beskrevet. Til slut vil metoder til regenerering af kolonnen og genindvinding af fosfor blive gennemgået. Selve adsorptionsmaterialet er hovedsagligt baseret på jernholdige materialer, en beskrivelse af fremstillingsproceduren af adsorbenterne ligger udenfor projektets formål.

2.1 Adsorptionsmateriale og isotermer

Adsorption af fosfor er i litteraturen generelt karakteriseret ved en Langmuir eller Freundlich model (se fx Huang et al., 2013):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0} \quad (\text{Langmuir model})$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Freundlich model})$$

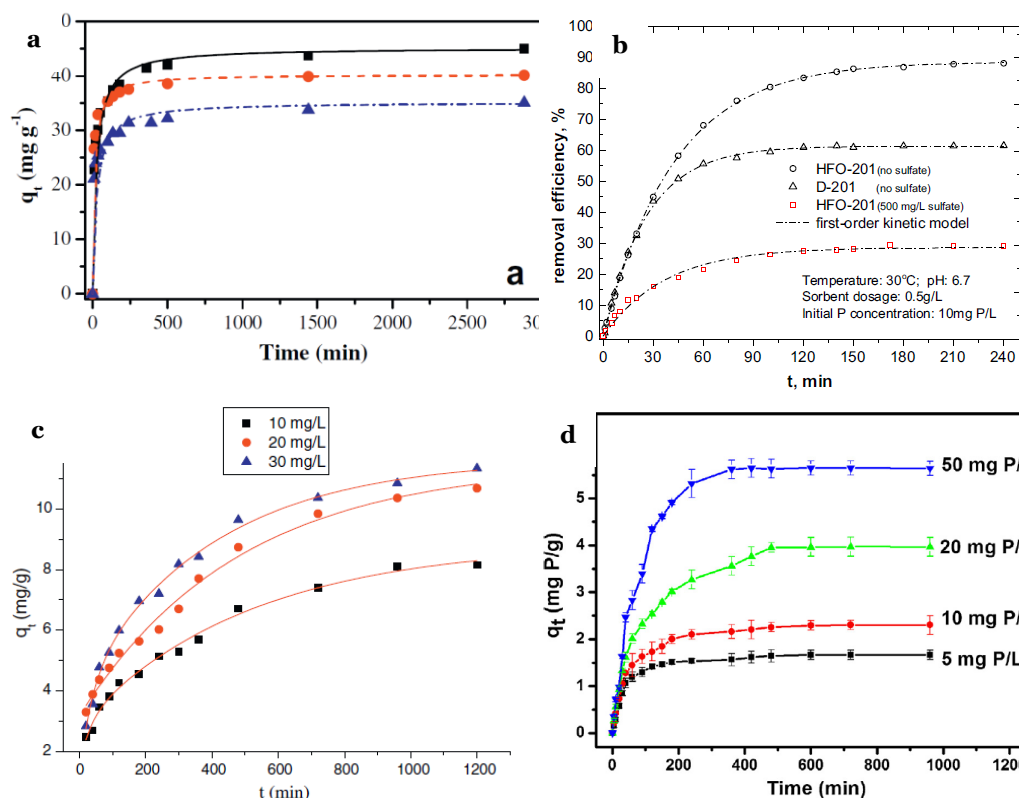
Hvor C_e er fosfat koncentrationen ved ligevægt og q_e er den tilsvarende adsorptionskapacitet. q_0 og K_L er konstanter i Langmuir isoterm modellen, og er relateret til adsorptionskapaciteten og entalpien ved adsorption. K_F og n er konstanter i Freundlich isoterm modellen. Disse konstanter bestemmes ved at blande adsorbenten og en fosforopløsning i forskellig koncentrationforhold. Blandingen omrøres og koncentrationen af den ikke adsorbere fosfor måles ved ligevægt. For at sikre, at der er opnået ligevægt udtages prøver til forskellige tidpunkter.

Adsorption af fosfor er i litteraturen blevet undersøgt med forskellige materialer, fx kommercielle produkter som oprindeligt er udviklet til arsen fjernelse, forskellige affaldsprodukter som flyveaske og jernholdig slam (Nur et al., 2013, Song et al., 2011). Tabel 2-1 viser adsorptionskapaciteten af forskellige adsorbenter (Nur et al., 2013).

Table 2-1 Adsorptionskapaciteten af syntetiske fosfor opløsninger, beregnet ud fra Langmuir adsorption (Nur et al., 2013)

Adsorbent	Experimental conditions (E, equilibrium concentration (mg P/L); I, initial concentration (mg P/L))	Adsorption capacity (mg P/g)
Akagenite	25°C, pH 7, E 1–250	60
Akagenite granulated	20°C, pH 5.5, E 0–4	17–23
Activated alumina	20°C, pH 5.5, E 0–4	12–14
Activated alumina	E 0–2	3.3
Iron/zirconium binary oxide	25°C, pH 4, E 0–80	13.7
MgALDH (granular)	25°C, pH 6.9, E 0–150	47.3
Zeolite	20°C, E 0–40	0.13
Activated carbon	E 0–28	3.2
Activated carbon (granular)	20°C, E 0–25	1.2
Anion exchange resin from soybean hulls	25°C, pH 7, 10 g resin, I 0–620	20
Bauxsol	pH 5.2–6.2, E 0–43	14–15
Blast furnace slag	25°C, E 0–600	44.2
Activated red mud	30°C, pH 5.2, E 0–62	22.5
Activated red mud	25°C, E 0–800	54, 113
Raw red mud	25°C, E 0–800	38
Blast furnace slag	30°C, E 0–11	29
Basic oxygen furnace slag	20°C, E 0–120	11–20
Fly ash	E 0–900	20–26
Iron oxide tailings	20–21°C, pH 6.6–6.8, E 0–130	5–8
Purolite A500P anion exchange resin	Resin dose 0.5–10 g/L, I 15	7
Purolite FerriXA33E anion exchange resin	24°C, pH 7.2–7.6, resin dose 0.1–10 g/L, I 10	48

Som det fremgår af tabellen spænder kapaciteten fra 0,13 mg fosfor pr. g adsorbent for zeolit til 113 mg P/g for aktiv rød mudder (Nur et al., 2013). Hvis fosforen skal genanvendes skal det kunne desorberes fra adsorbenten uden at det bliver forurenet af adsorbenten. Figur 2-1 a-d viser den adsorberede mængde fosfor som funktion af tid for 4 batch studier med forskellige adsorbenter. Der er i alle tilfælde brugt en syntetisk fosforopløsning.



Figur 2-1 Adsorptionskinetik i batch forsøg. Kapacitet som funktion af tid for forskelle studier. a) Fosfor $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adsorberet på karboneret grøn jern rust (Barthélémy et al., 2012) b) Fosfor (KH_2PO_4) adsorption på jern-polymer komposit materiale (Pan et al., 2009). c) Fosfor (KH_2PO_4) adsorption på aktiv kul doped med jern (Zhou et al., 2012). d) Fosfor (KH_2PO_4) adsorption på jern modificeret rød ler (Huang et al., 2013)

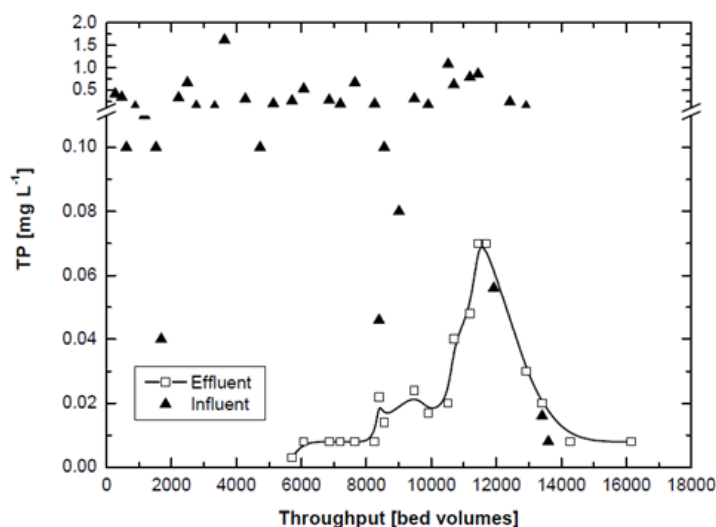
Figur 2-1 a-d viser i alle tilfælde, at der går mindst 100 minutter før der er opnået ligevægt. I et enkelt tilfælde går der helt op til 1200 min før der er ligevægt. Den langsomme proces har stor betydning for størrelsen af kolonnen og kontakttiden.

2.2 Indflydelse af kolonne størrelse og proces parameter i kolonneforsøg

Der er mange parametre som har indflydelse på adsorptionskapaciteten af en kolonne. Først og fremmest er der selvfølgelig selve de fysisk-kemiske egenskaber af adsorbenten herunder det isoelektriske punkt. Størrelsen og ensartetheden af adsorbenten har også betydning, idet det påvirker pakningsdensiteten af kolonnen. Dimensionen af kolonnen har også betydning, hvis forsøgskolonnen ikke har en vis størrelse kan det være svært at opskalere resultaterne, idet randeffekter får signifikant betydning.

De forsøg som er blevet rapporteret i litteraturen anvender hovedsageligt små kolonner, hvilket vil sige i størrelsesorden 1-2 cm i diameter og 10-20 cm i kolonnehøjde. Der er også enkelte eksempler på forsøg i pilot skala, hvor kolonnen er omkring 30-50 cm i diameter og 100 cm i højden. De vigtigste procesparametre er flow hastigheden og opholdstiden i kolonnen. Opholdstiden er defineret som det volumen af kolonnen som ikke er fyldt med adsorbent, divideret med flowhastigheden. I dette afsnit vil der blive beskrevet hvorledes flow hastigheden, og dermed kontakttiden influerer adsorptionsprocessen. Desuden vil betydningen af selve kolonnens størrelse blive beskrevet.

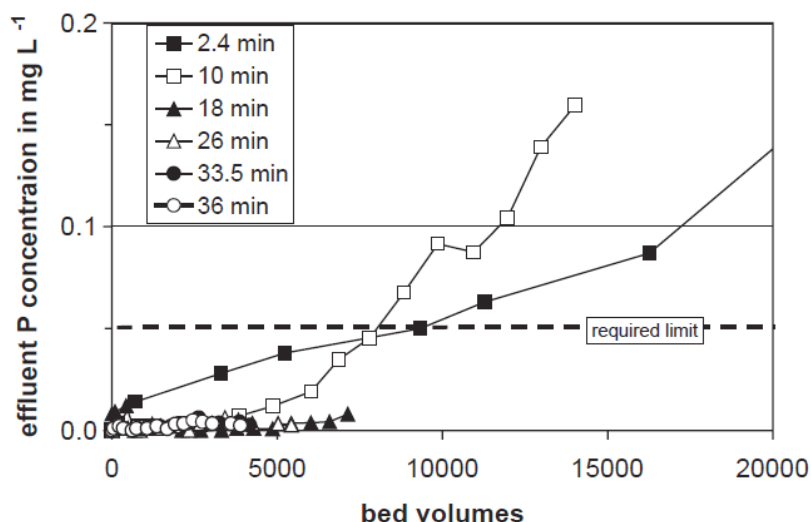
Et eksempel på et kolonneforsøg til fosforfjernelse i MBR permeat er vist på Figur 2-2. Figuren viser en typisk gennembrudskurve fra et forsøg i pilotstørrelse. Granulært jern hydroxid (GFH) blev anvendt som adsorbent (Sperlich, 2010).



Figur 2-2 Gennembrudskurve for MBR permeat adsorberet på granulært jern hydroxid. Kolonne diameteren var 25 cm og højden 76 cm. Forsøget blev lavet med to kolonner i serie. Flow hastighed 9 m³/dag. Opholdstiden 6 min (Sperlich, 2010).

Kurven viser at der ikke kan måles fosfor (med den anvendte metode) i permeatet før der har passeret knap 6000 kolonne volumener. Derefter stiger fosforkoncentrationen i permeatet til omkring 0,07 mg/l ved passage af ca. 11.500 kolonne volumener. Kolonnen blev efterfølgende regenereret med 1 m NaOH (Sperlich, 2010) og fosforkoncentrationen i permeatet faldt efterfølgende til 0,01 mg/l. Denne test viser at granulært jern hydroxid er en effektiv metode til at adsorbere fosfor fra MBR permeat.

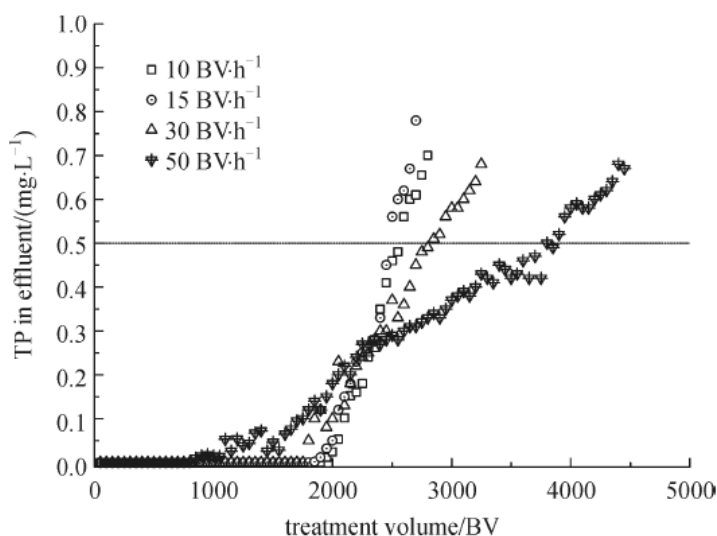
Som beskrevet tidligere er adsorption af fosfor en forholdsvis langsom proces, hvilket har betydning for den optimale opholdstid i kolonnen. En længere opholdstid vil betyde en større kontakttid mellem adsorbenten og fosforet, og dermed en større kapacitet. Et eksempel på dette er givet i Figur 2-3, hvor opholdstider mellem 2,4 og 36 min er testet.



Figur 2-3 Koncentration af fosfor i effluenten ved forskellige opholdstider (Gentz et al., 2004).

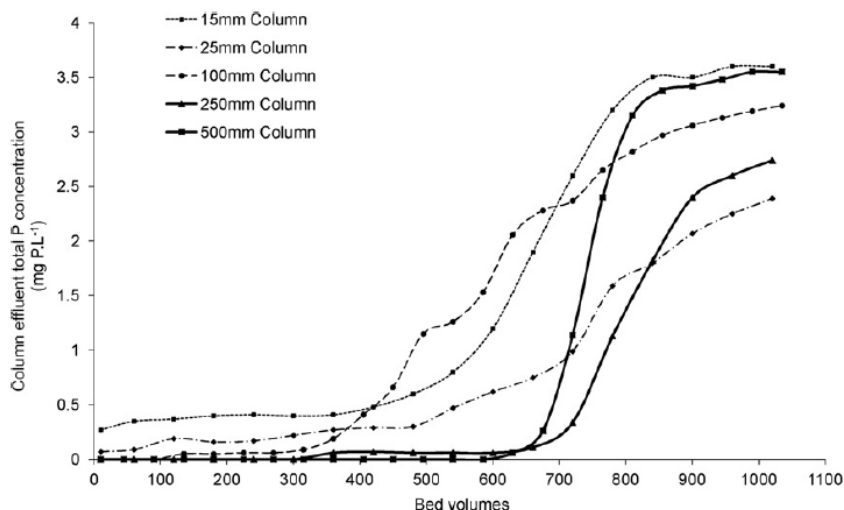
Gennembrudskurven for en opholdstid på 10 min er betydelig mere stejl sammenlignet med en opholdstid på 2,4 min. For opholdstider større end 10 min sker der ikke gennembrug i den testede periode. (Gentz et al., 2004).

Et lignende forløb kan ses på Figur 2-4 (Hua et al., 2013), hvor 4 forskellige flowhastigheder er testet. Her ses det også tydeligt at specielt ved en flowhastighed på 50 BV/h er gennembrudskurven langt mindre stejl sammenlignet med de mindre flow hastigheder.



Figur 2-4 Gennembrudskurve for forskellige flow rater (Hua et al., 2013).

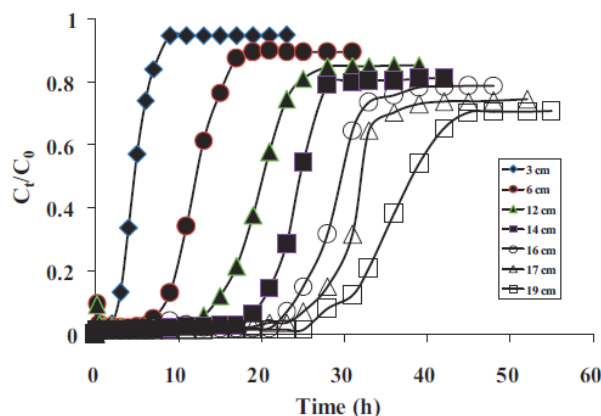
En anden parameter som har stor betydning for formen af gennembrudskruven er dimensionen af kolonnen. Figur 2-5 viser gennembrudskurver for kolonne diameter mellem 15 og 500 mm (Martin et al., 2009).



Figur 2-5 Gennembrudskurver for forskellige kolonnediametre. Kolonne højden var 2x diameteren. Opholdstiden var 4 min. (Martin et al., 2009)

Det er tydeligt at kolonnen under disse forsøgsbetingelser skal være mindst 250 mm før en skarp gennembrudskurve opnås. Dette bliver i artiklen beskrevet som værende relateret til randeffekter ved kanten af kolonnen (Martin et al., 2009). Dette viser vigtigheden af at udføre forsøg i passende skala til beregningen af adsorptionskapaciteten som basis for opskalering.

Højden af kolonnen har indflydelse på hvor skarp gennembrudskurven bliver. Figur 2-6 viser hvorledes gennembrudskurven ændres når kolonnen højden øges fra 3 til 19 cm, mens diameteren holdes konstant på 2 cm.



Figur 2-6 Gennembrudskurver for forskellige kolonnehøjder. Start koncentration af fosfor var 20 mg P/l, og filtreringshastigheden 2,5 m/h. Kolonne diameteren var 2 cm (Nur et al., 2013).

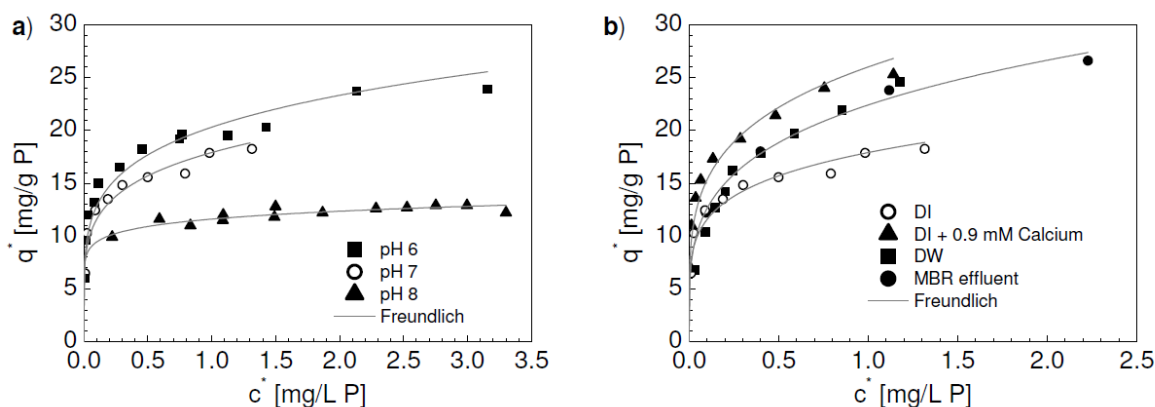
Gennembrudskurverne har en mere stejl profil for de korte kolonner. Dette skyldes at koncentrationsprofilen gennem kolonnen bliver spredt når fosforen skal passere en lang kolonne. Den længere gennembrudstid for de høje kolonner skyldes, at der er mere adsorbent i kolonnen, selv kapaciteten af adsorbenten er uændret (Nur et al., 2013). Resultaterne fra Figur 2-5 og Figur 2-6 viser at opskalering af kolonnen skal ske gennem en forøgelse af kolonne diameteren, mens kolonne højden holdes konstant.

2.3 Indflydelse af vand matricen

De fleste artikler som findes i litteraturen benytter ikke rigtig spildevand i deres forsøg, men tester i stedet adsorbenten med fx opløst KH_2PO_4 , eller et andet fosfat salt. Fosfor findes som H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} og PO_4^{3-} afhængig af pH. Disse ioner er alle negativt ladet, og det er derfor vigtigt for kapaciteten af adsorbenten er positivt ladet. Da rensat spildevand normalt har en pH værdi på mellem 7-8 bliver adsorbentes zetapotential vigtig for adsorptionskapaciteten.

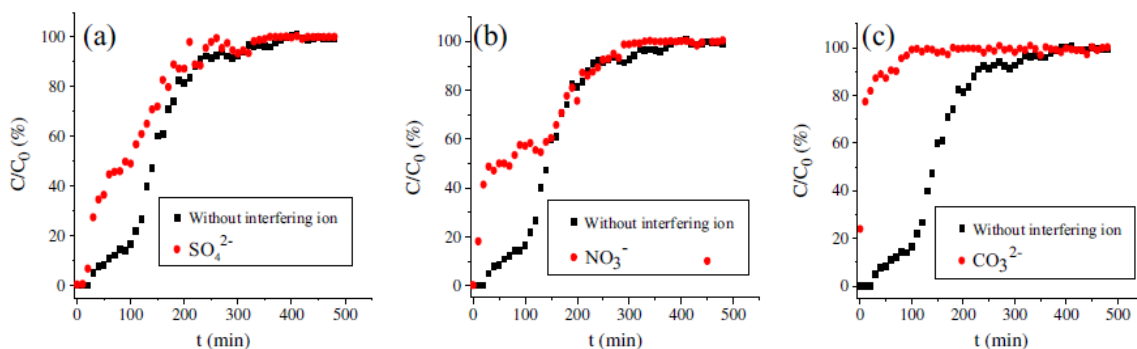
Figur 2-7a viser hvordan adsorptionskapaciteten falder når pH stiger, det er specielt tydeligt når pH stiger fra 7 til 8 (Sperlich, 2010). Dette skyldes at adsorbentens isoelektriske punkt er mellem pH 7,5-8, hvilket vil sige at den går fra at være positivt til negativt ladet i dette pH område. Dermed fås der en svagere interaktion mellem adsorbenten og de negativt ladede fosfat ioner. En lignende effekt er også fundet af Huang et al. (2013).

Det er ikke kun pH som har betydning for adsorptionskapaciteten af fosfor. Tilstedeværelsen af andre ioner influerer også på processen. Figur 2-7b viser adsorptionskapaciteten af fosfor opløst i demineraliseret vand med og uden calcium, alm. postevand samt MBR effluent. Kurven viser at det har en positiv indflydelse på kapaciteten når der er calcium tilstede i opløsningen. Faktisk har adsorbenten en mindre kapacitet over for fosfat opløst i demineraliseret vand, sammenlignet med de andre opløsninger (Sperlich, 2010).



Figur 2-7 a) Indflydelse af pH på adsorptionskapaciteten, b) indflydelse af forskellige opløsninger på adsorptionskapaciteten ved pH 7 (Sperlich, 2010)

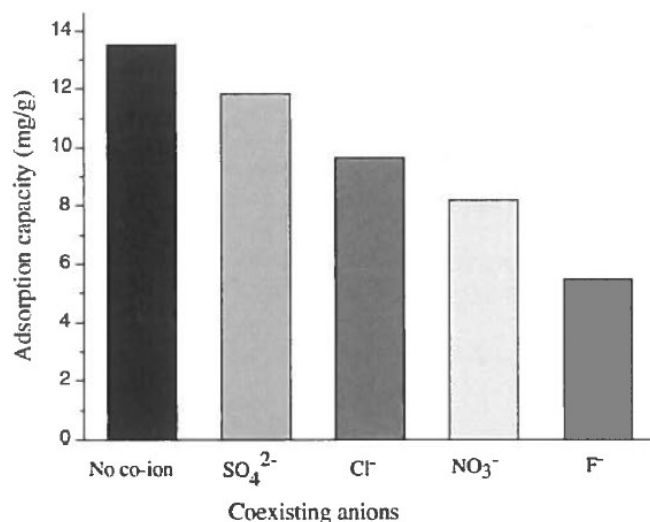
Indflydelsen af anion er også blevet undersøgt i litteraturen. Anioner som SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , HCO_3^- og F^- influerer på adsorptionkapaciteten i forskellig omfang alt afhængig af adsorbenten og koncentrationen. Figur 2-8 viser 3 forskellige gennembrudskurver for SO_4^{2-} , NO_3^- og CO_3^{2-} (Zhang et al., 2012).



Figur 2-8 Effekt af forskellige ioner (600 mg/l) på adsorption af fosfat. (Zhang et al., 2012)

Af de 3 ioner giver tilstedeværelsen af CO_3^{2-} det største fald i kapaciteten. Den mindste effekt observeres ved tilstedeværelsen af SO_4^{2-} (Zhang et al., 2012).

I et andet studie af Huang et al. (2013) blev der ikke målt mere end et 3 % fald i kapaciteten ved en koncentration på 0,01 M opløsning af SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^{2-} og Cl^- . I et studie af Zhou et al. (2012) blev der også observeret et fald i kapaciteten når der var anioner tilstede, se Figur 2-9.



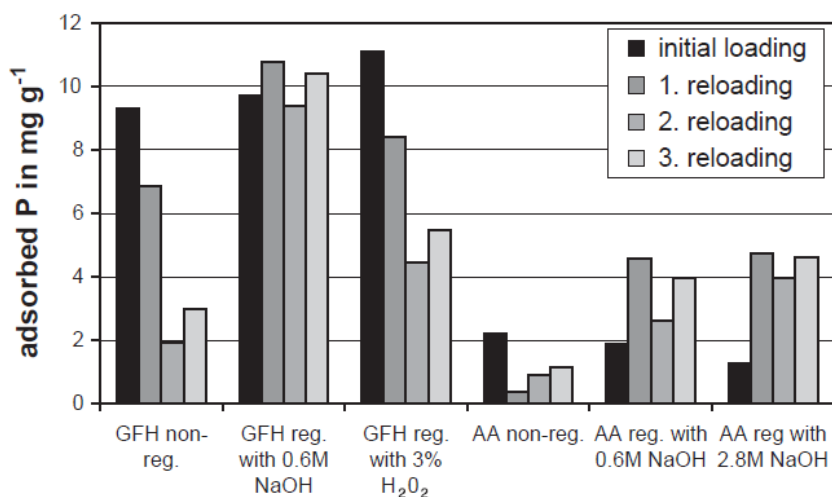
Figur 2-9 Effekt af anionen på adsorptionskapaciteten, koncentrationen af anioner var 90 mg/l (Zhou et al., 2012).

Her blev der observeret en faldende adsorptionskapacitet som følge af SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- og F^- , hvoraf det største F^- og det mindste for SO_4^{2-} . Den generelt faldende kapacitet skyldes formentlig at anionerne konkurrerer med fosfor om adsorptionssitene.

2.4 Regenerering af adsorbenten

Der findes flere eksempler i litteraturen på at adsorbenten kan gendannes, se for eksempel Chen et al. (2013), Pan et al. (2009), Martin et al. (2009 & 2013), Hua et al. (2013), Genz et al. (2004) og Sperlich (2010).

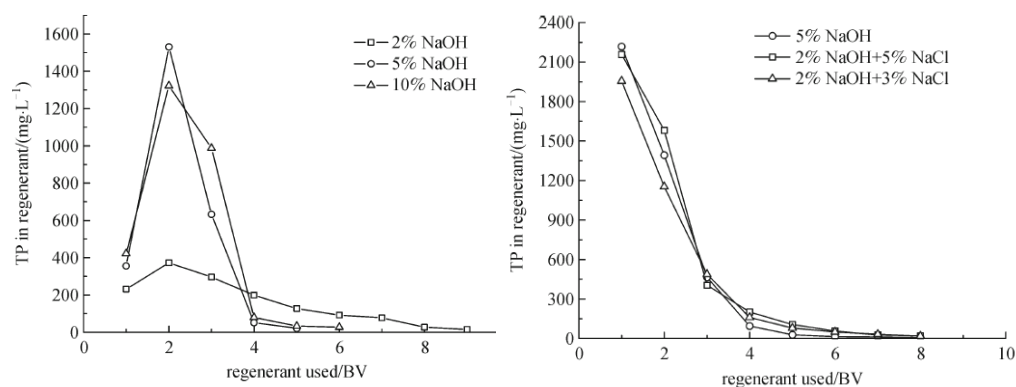
I de fleste tilfælde kan adsorbenten gendannes med NaOH. Et eksempel på regenerering af GFH kan ses på Figur 2-10, hvor adsorptionskapaciteten af GFH er målt efter vask med henholdsvis 0,6 M NaOH eller 3 % H_2O_2 . Her er NaOH klart mere effektiv end H_2O_2 . Adsorptionskapaciteten bliver næsten 100 % gendannet med NaOH vask selv efter 3. vask.



Figur 2-10 Adsorption af fosfor på ny og regenereret adsorbent. Adsorbenterne blev rensset med 0,6 M NaOH eller 3 % H₂O₂ (Genz et al., 2004). Fosforen blev adsorberet fra MBR permeate spiket med en Na₂HPO₄+KH₂PO₄ opløsning til en fosfor koncentration på 4 mg/l.

Chen et al. (2013) sammenlignede effekten af 1 M HCl og 1 M NaOH til regenerering af jern imprægnerede granulær keramik. Der blev brugt en syntetisk NaH₂PO₄ fosfor opløsning. Også i det tilfælde var NaOH opløsningen langt mere effektiv. Efter 3 adsorptions og regenererings cykler var der stadigvæk 90 % af den oprindelig kapacitet tilbage, hvorimod der kun var ca. 10 % tilbage ved vask med HCl.

For at få en mere effektiv regenerering kan der anvendes en blanding af NaOH og NaCl. Hua et al. (2013) har undersøgt desorptions af fosfor med NaOH med koncentrationer på 2, 5, 10%. Som vist på Figur 2-11 til venstre er 2 % NaOH for lidt til at regenerere adsorbenten, koncentrationen skal være mindst 5 %. Hvis der tilsættes 5 % NaCl til 2 % NaOH bliver effekten af regenerering lige så effektiv som ved 5 % NaOH alene, se Figur 2-11 til højre.



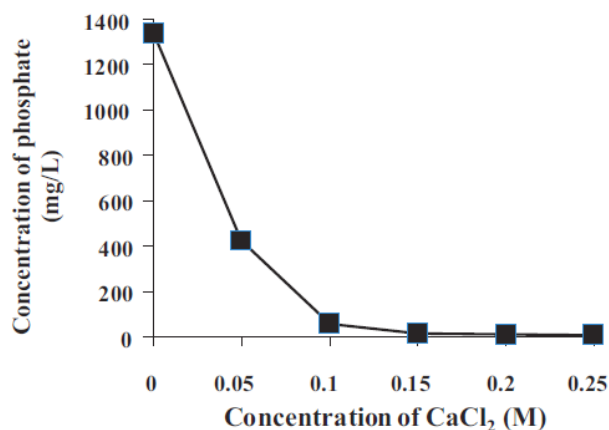
Figur 2-11 Desorption af fosfor fra HFO-21 (polymer baseret nano-jernoxid), (Hua et al., 2013). Forfor adsorberet fra rensset spildevand med TP koncentration på 0,92 mg/l

Det er en fordel både økonomisk og arbejdsmæssigt at erstatte en del af NaOH med NaCl. HFO-21 blev i dette eksempel 100 % regenereret efter 4 adsorptions-desorptions cykler med en blanding af 2 % NaOH + 5% NaCl (Hua et al., 2013).

2.5 Genanvendelse af fosfor til gødning

En af fordelene ved at anvende adsorption til fjernelse af fosfor er at fosforen i eluatet fra regenereringen af adsorbenten kan udfældes og genanvendes. Der findes et par eksempler på denne proces i litteraturen. Nur

et al. (2013) har udfældet fosfor fra en 1M NaOH fosfor eluate med CaCl_2 , den tilbageværende koncentration af fosfor som funktion af den tilsatte mængde CaCl_2 kan ses på Figur 2-12.



Figur 2-12 Fosfor koncentrationen i supernatanten efter tilsætning af CaCl_2 til fosfor eluatet (Nur et al., 2013)

Figuren viser at det er muligt at udfælde alt indholdet af fosfor som calciumfosfat. Calciumfosfaten kan derefter bruges som gødning. Det er også muligt at fælde fosforen med $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eller en blanding af MgSO_4 og NH_4Cl , hvorved der udfældes fosfor som $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ eller $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ (struvit) (Sengupta et al., 2011), hvilket så kan bruges som gødning.

2.6 Sammenfatning af litteraturstudiet

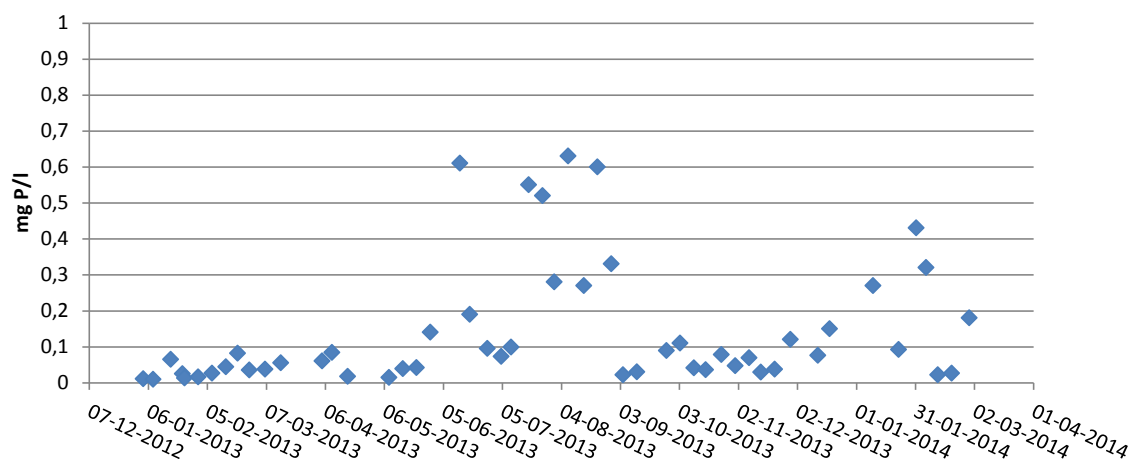
- Størrelsen af kolonnen og opholdstiden er vigtige for bestemmelse af kapaciteten. Det er vigtigt for opskalering af processen at pilot forsøgene er udført i en vis kolonne størrelse, ellers kan randeffekter medføre et upræcist estimat af kapaciteten.
- Adsorptionskapaciteten varierer alt efter egenskaberne af adsorbenten, og ligger typisk mellem 10 og 50 mg P/g).
- Adsorptionskapaciteten er afhængig af pH. Typisk betyder et højere pH en ringere kapacitet. Tilstedeværelsen af ioner influerer processen på forskellig vis afhængig af adsorbenten.
- Det er muligt at regenerere adsorbenten. Den mest anvendelige opløsning er NaOH evt. med tilsat NaCl. Flere forfattere har vist at det er muligt at regenerere adsorbenten næsten 100 %.
- Fosfor fra eluatet kan udfældes med fx CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eller MgSO_4 , og genanvendes som gødning.

3. Karakterisering af MBR-permeat

I relation til sammenligning med andre adsorptionsforsøg er det ønskeligt at kende tilløbsvandets karakteristika, ikke blot hvad angår koncentrationer af fosfor-parametre, men også hvad angår en række andre parametre, herunder traditionelle spildevandsparametre som pH, COD og suspenderet stof, samt andre parametre der kan tænkes at påvirke adsorbentens adsorptionskapacitet. pH har som vist i afsnit 2 direkte betydning for adsorptionskapaciteten, og COD og suspenderet stof kan have betydning i form af tendens til biologisk vækst og tilstopning af filtermaterialet. Øvrige parametre er specielt stoffer der kan tænkes at konkurrere med fosfor om den til rådighed værende adsorptionskapacitet. I dette afsnit er vist historiske data fra Mølleåværket for traditionelle spildevandsparametre, medens øvrige parametre er diskuteret i 6.6.

Fosfor

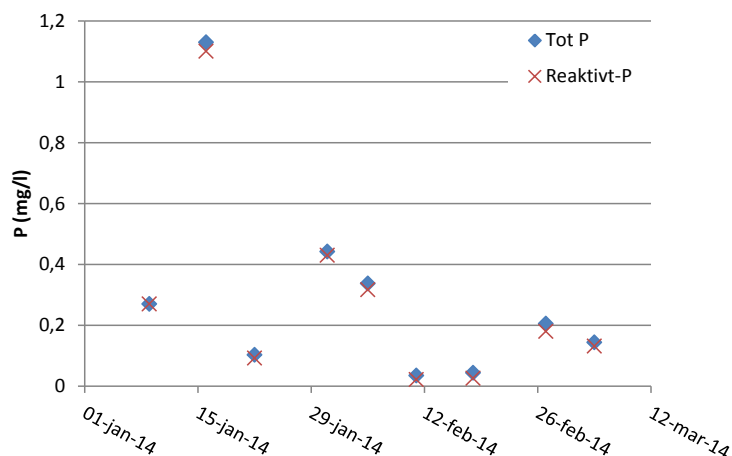
I figur 3-1 er vist koncentrationer af reaktivt-P (dvs. uden hydrolyse af poly-P og organisk-P).



Figur 3-1 Reaktivt fosfor i MBR-permeat fra Mølleåværket

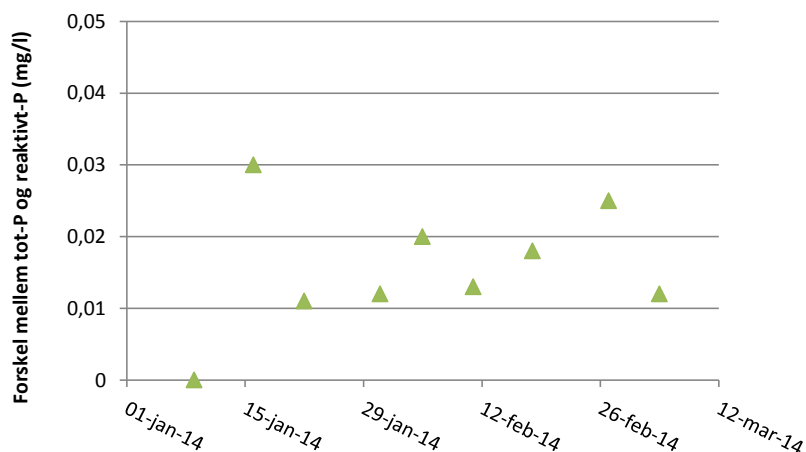
Som det fremgår ligger koncentrationen af reaktivt fosfor i permeatet typisk under 0,1 mg/l, men med perioder hvor koncentrationen øges op til omkring 0,6 mg/l.

For at undersøge hvor stort et ekstra P-bidrag der vil være hvis der måles total-P (dvs. måling efter hydrolyse ved opvarmning), er der i forbindelse med nærværende projekt gennemført en stikprøvekampagne med måling af såvel total-P som reaktivt-P i MBR-permeat. Resultatet er vist i figur 3-2.



Figur 3-2 Total-P og Reaktivt-P i MBR-permeat fra Mølleåværket.

Som det fremgår af figur 3-2 er det med den anvendte skala vanskeligt at kvantificere forskellen. For at tydeliggøre forskellen er der i figur 3-3 vist den beregnede forskel mellem de to parametre.

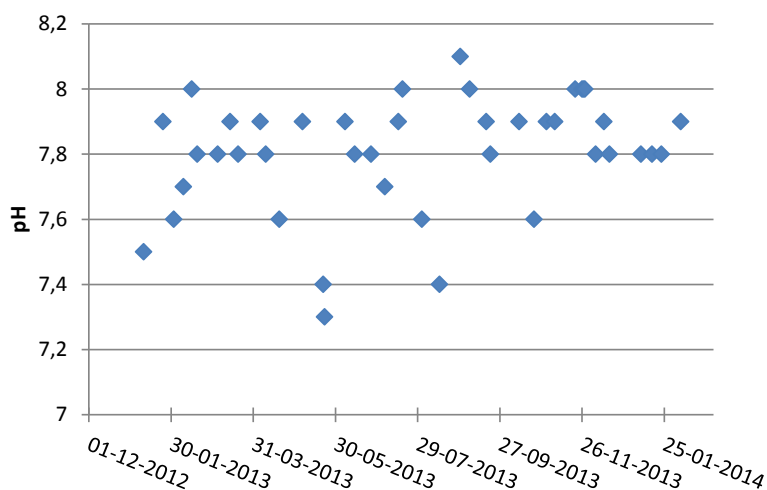


Figur 3-3 Forskel mellem Total-P og reaktivt-P i permeat fra Mølleåværket.

Som det fremgår af figur 3-3 er der typisk en forskel på 0,01-0,03 mg P/l. Dermed udgør forskellen et væsentligt bidrag til den forventede påkrævede afløbskoncentration på 0,04 mg P/l.

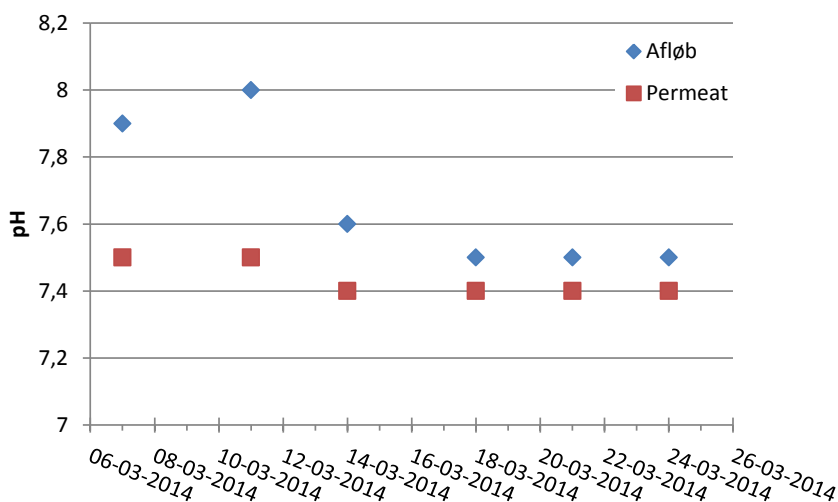
pH

I modsætning til pH i samlet afløb, indgår pH i MBR-permeat ikke rutinemæssigt i Mølleåværkets driftsanalyseprogram. I figur 3-1 er vist pH i samlet afløb i perioden.



Figur 3-4 pH i samlet afløb fra Mølleåværket

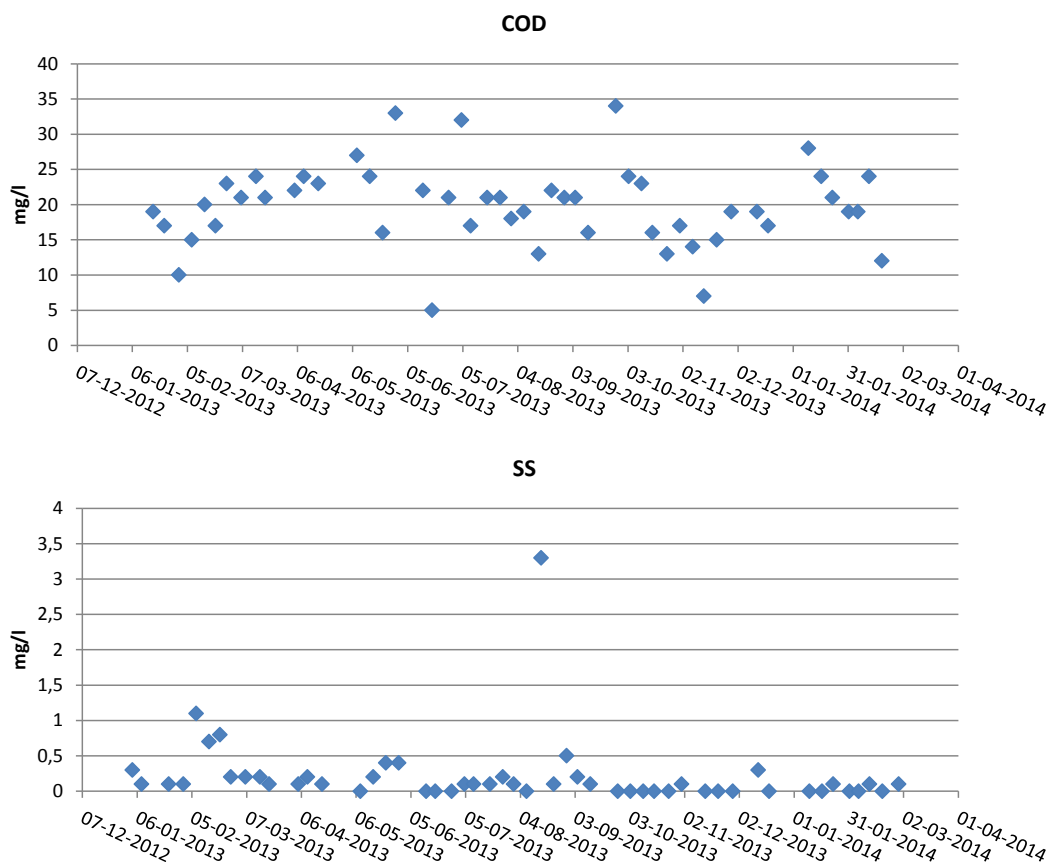
I forbindelse med nærværende projekt blev der igennem nogle uger i marts 2014 udført stikprøveanalyser for pH i afløb og MBR-permeat. Resultatet fremgår af figur 3-5, hvor af det fremgår at pH i MBR-permeat konsekvent 0,1–0,5 lavere end i det samlede afløb fra Mølleåværket.



Figur 3-5 pH i afløb og MBR-permeat fra Mølleåværket.

COD og SS

Figur 3-6 viser koncentrationer af COD og SS i permeatet, da disse parametre kan have indflydelse på driften af en adsorptionskolonne i form af tendens til tilstopning. Som det fremgår er koncentrationsniveauet for SS som forventet særdeles lavt og tæt på detektionsgrænsen, hvorfor suspenderet stof ikke er kritisk i relation til tilstopning. Tilsvarende er koncentrationsniveauet for COD lavt, og den COD der er til stede må forventes at være tungt omsætteligt, og vil derfor næppe udgøre et problem i relation til biologisk vækst i filtermassen med deraf følgende risiko for tilstopning.



Figur 3-6 COD og SS i MBR-permeat

Særlige parametre

Mølleåværket foranstaltede udtagning af en flowproportional døgnprøve af MBR permeat i perioden 24. juni kl. 7 til 25. juni kl. 7 2014. Prøven blev samme dag afleveret til analyse hos ALS for en række parametre af særlig betydning i forbindelse med kolonne-filtrering med jernhydroxid granulat. Resultaterne af analyserne er vist i tabel 6-3 i afsnit 6.6, sammen med tilsvarende analyser af stikprøver fra tilløb og afløb fra det adsorptionspilotanlæg der er opstillet og drevet som et led i nærværende projekt.

4. Beskrivelse af granulat

4.1 CFH 12 – Kemira A/S

Kemira CFH 12 er et granulært jern-hydroxid produkt beregnet til anvendelse i filtre til filtrering af specielt vandværkssvand med henblik på fjernelse af opløste metaller. Granulatet er rødbrunt og de enkelte granuler har en størrelse på 1-2 mm (se figur 4-1).



Figur 4-1 Granulat fra Kemira A/S (Compacted Ferric Hydroxide, CFH 12).

I tabel 4-1 er vist produkt specifikationer jf. Kemira datasheet.

Tabel 4-1 Produkt specifikation for CFH 12 granulat fra Kemira A/S (Kemira A/S Product datasheet, 2013).

Parameter	Værdi
Jern-indhold (Fe ³⁺)	44,0 +/- 4,0 %
Indhold af vandopløseligt stof	4,5 +/- 0,1 %
Fugtighed	16,0 +/- 3,0 %
Bulk densitet	1,2 +/- 0,1 kg/l
Granule-størrelse	D50 = 1,4 mm, 98% < 2,0 mm

I DHI's laboratorium blev det forsøgt at bestemme granulatets porøsitet, dvs. hvor stort et vandvolumen der kan indeholdes i et givent volumen granulat. Der blev gennemført to bestemmelser, hvoraf den ene blev foretaget med tørt granulat, og den anden med grundigt drænet brugt granulat fra pilotkolonnen. Ved hver bestemmelse blev der et cylinderglass påfyldt granulat op til 100 ml. Der på blev der tilsat vand indtil vandspejlet netop lå ved granulatets overflade. I tabel 4-2 er vist resultatet af porøsitets-bestemmelserne.

Tabel 4-2 Porøsitet i tørt og drænet granulat

Parameter	Granulat volume (ml)	Tilsat vandmængde (ml)	Porøsitet (ml/ml)
Tørt granulat	100 ml	44	0,44
Drænet granulat	100 ml	22	0,22

Som det fremgår af tabel 4-2 har drænet granulat en relativt høj porøsitet, og kan indeholde omkring dobbelt så meget vand som drænet granulat.

4.2 Bayoxide – E33P

Bayoxid E33P er et granulært jern-oxid-hydroxid produkt, beregnet til adsorptionsfiltrering. Produktet er oprindeligt udviklet af Bayer AG og fremstilles i dag af det tyske firma LANXESS. Hos SILHORKO EUROWATER A/S anvendes produktet til fjernelse af arsen i drikkevand og procesvand. Granulatet er rødbrunt og de enkelte granuler har en størrelse på 0,5-2 mm. Granulatet's udseende er meget lig CFH 12 granulatet fra Kemira A/S (se figur 4-1).

I tabel 4-3 er vist produkt specifikationer jf. leverandørens datasheet.

Tabel 4-3 Produkt specifikation for Bayoxide – E33P (efter Severn Trent datasheet, 2007)

Parameter	Værdi
Jern-indhold (Fe_3O_3)	70 %
Indhold af vandopløseligt stof	1,0 % (max)
Fugtighed	20 % (max)
Bulk densitet	0,4-0,6 kg/l (min-max)
Granule-størrelse	<0,5 mm = max 10% og >2,0 mm = max 5%

Ved sammenligning af tabel 4-2 og 4-3 ses det at en væsentlig forskel mellem de to produkter er at E33P har en densitet der er mindre end det halve af densiteten af CFH 12.

5. Adsorptionsforsøg i laboratorieskala

5.1 Generelt om laboratorieforsøgene

Som en del af nærværende projekt er der gennemført en række forsøg i laboratorieskala. Det overordnede formål var at undersøge fosfor adsorptions-kinetikken for de anvendte adsorptionsprodukter, ved hjælp af korttids batchforsøg, herunder kontaktid til ligevægt, sammenhæng mellem mængden af adsorberet fosfor og ligevægtskoncentration (isoterm) samt afhængighed af vandtype og pH-forhold.

Gennemførelse af batchforsøg viste sig ikke at være så lige til som først antaget, idet granulatet var vanskeligt at holde i suspension uden samtidig at slide granulerne i stykker. I de første forsøg blev der anvendt bægerglas med voluminer på 1-2 l og granulatet blev holdt i suspension ved hjælp af magnetomrøring. Dette førte imidlertid til at granulatet blev slidt helt op i løbet af få timer. Efterfølgende blev forsøgene udført i lukkede 100 ml "Blue Cap" flasker, der blev roteret langsomt om flaskens lodrette akse. Ved denne metode blev slidet reduceret væsentligt, og granulerne var nogenlunde intakte selv efter et døgn rotation. Der var dog stadig et vist slid, hvilket kom til udtryk i en betydelig rød-farvning af væskefasen.

Alle fosforanalyser blev udført som total-P bestemmelser ved anvendelse Hach-Lange testkit med 5 sm kuvette for ekstra høj følsomhed. Detektionsgrænsen for metoden er angivet til 0,01 mg P/l.

Opnåelse af isotherm-kurver viste sig at være vanskeligt pga. de nævnte problemer med at holde granulatet i suspension, og tidskrævende fordi tiden til ligevægt viste sig typisk at være af størrelsen 8-10 timer. For ikke at bruge uforholdsmæssigt mange resurser på laboratorieforsøg blev der ikke gennemført større forsøgsrækker med henblik på at opstille egentlige isothermkurver, men udelukkende en række enkeltforsøg med forskellige kombinationer af fosfor-startkoncentrationer og fosfor/granulat-forhold. Hovedparten af forsøgene blev gennemført med produktet CFH12 fra Kemira, men der blev også gennemført et enkelt forsøg med produktet Bayoxide E33P.

I afsnit 5.2-5.6 er vist forsøgsbetingelser og resultater for udvalgte forsøg.

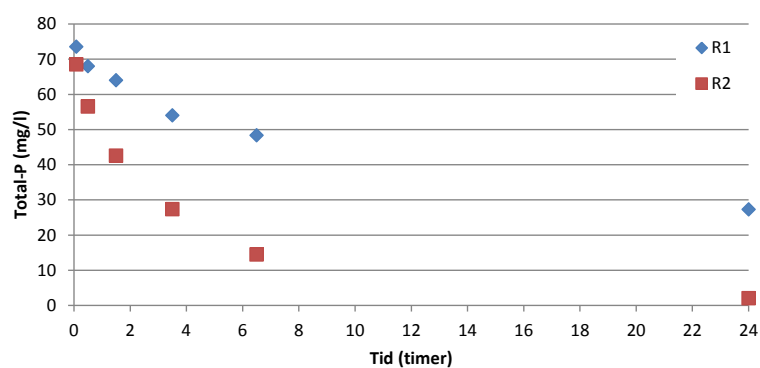
5.2 CFH12 med højt P/adsorbent-forhold

Formålet med forsøget var at estimere produktets maksimale adsorptionskapacitet, hvorfor der blev anvendt høje fosfor/adsorbent-forhold på 27 og 9 mg P/g granulat for henholdsvis reaktor 1 og 2 (se tabel 5.2). Ud fra figur 5.1 kan det estimeres at der for reaktor 1 er omtrentlig ligevægt mellem fosfor i væskefasen og adsorberet fosfor efter 24 timer. Da der efter 24 timer stadig er en høj koncentration af fosfor i væskefasen (knap 30 mg P/l), må det antages at den specifikke adsorberede fosformængde på dette tidspunkt svarer til den maksimale specifikke adsorptionskapacitet. Som det fremgår af tabel 5-2 kan den maksimale specifikke adsorptionskapacitet for CFH12 produktet derfor estimeres til knap 18 mg P/g adsorbent.

Tabel 5-1 Forsøgsbetingelser og specifik adsorption.

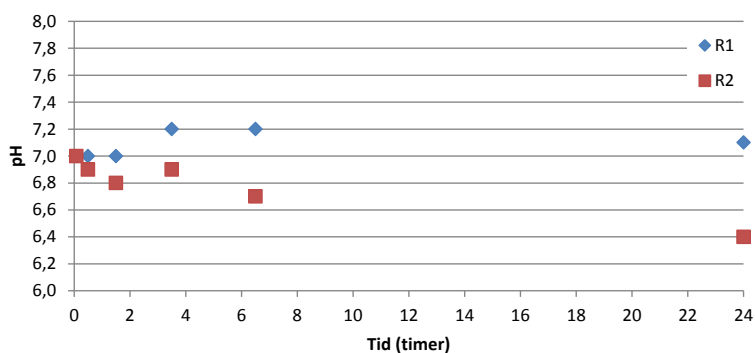
	R1	R2
Reaktorer	100 ml Bluecap flasker	100 ml Bluecap flasker
Aktivt volumen (l)	0,1	0,1
Medie	Postevand	Postevand
Omrøring / RPM	Rotation / 18	Rotation / 18
Adsorbent	CFH12, Kemira	CFH12, Kemira
Vask af adsorbent	ja*	ja*
Adsorbent startkonc. (g/l)	3	9,0
Fosfor startkonc. (mg P/l)	80	80
Fosfor/adsorbent startforhold (mg P/g granulat)	27	9
Adsorberet P efter 1,5 timer (mg P/g adsorbent)	5,3	4,2
Adsorberet P efter 24 timer (mg P/g adsorbent)	17,6	8,7

* Vasket ved henstand i postevand i 20 timer uden omrøring derefter 5 min rotations omrøring. Supernatant hældt fra, skyllet yderligere én gang med postevand.



Figur 5-1 Udvikling i total-P i væskefasen ved batchforsøg med CFH 12 og med højt fosfor/adsorbent-forhold.

I figur 5-2 er vist udviklingen i pH i forsøget med højt fosfor/adsorbent-forhold.



Figur 5-2 Udvikling i pH.

Som det fremgår af figur 5-2 ligger pH på 7 i begge reaktorer ved forsøgets start. For reaktor 1 ses en svag stigning i pH gennem forsøgsperioden, medens der sker et lille fald i pH i reaktor 2.

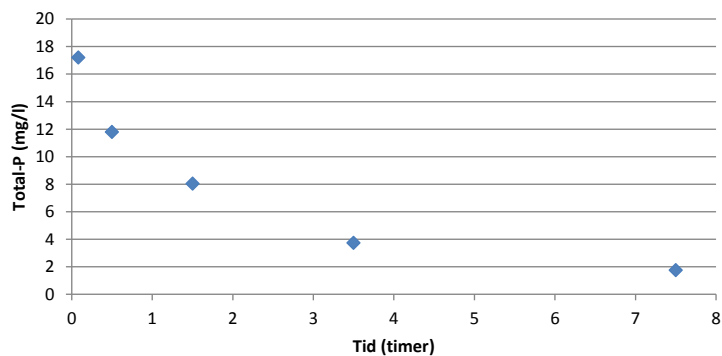
5.3 CFH12 med lavt P/adsorbent-forhold

Formålet med forsøget var at undersøge længden af perioden til ligevægt ved et lavt fosfor/adsorbent-forhold, samt at få en indikation af om det er muligt at komme ned under mål-koncentrationen på 0,04 mg P/l i væskefasen. Som det fremgår af tabel 5-3 blev der anvendt et startforhold på 2,2 mg P/g adsorbent. Af figur 5-3 fremgår det at fosforkoncentrationen i væskefasen er tæt på at være stabil efter 7,5 timer, men også at fosforkoncentrationen ved omtrentlig ligevægt er knap 2 mg P/l dvs. langt over mål-koncentrationen.

Tabel 5-2 Forsøgsbetingelser og specifik adsorption

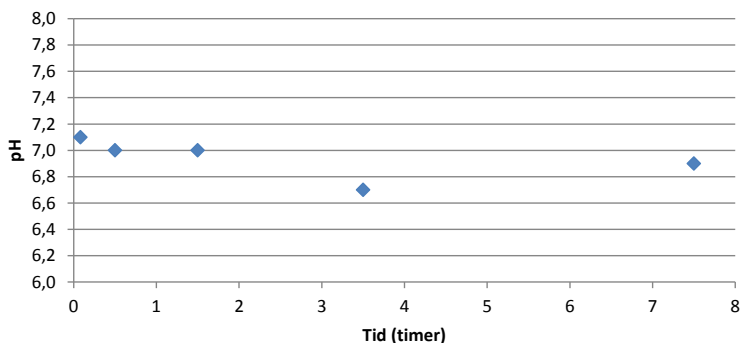
	R1
Reaktorer	100 ml Bluecap flasker
Aktivt volumen (l)	0.1
Medie	Postevand
Omrøring / RPM	Rotation / 18
Adsorbent	CFH12, Kemira
Vask af adsorbent	ja*
Adsorbent startkonc. (g/l)	9
Fosfor startkonc. (mg P/l)	20
Fosfor/adsorbent startforhold (mg P/g granulat)	2.2
Adsorberet P efter 1,5 timer (mg P/g adsorbent)	1.3
Adsorberet P efter 24 timer (mg P/g adsorbent)	2.0

* Vasket ved henstand i postevand i 20 timer uden omrøring derefter 5 min rotations omrøring. Supernatant hældt fra, skyllet yderligere én gang med postevand.



Figur 5-3 Udvikling i Total-P i væskefasen ved batchforsøg med CFH 12 og med lavt fosfor/adsorbent-forhold

I figur 5-4 er vist udviklingen i pH i forsøget med lavt fosfor/adsorbent-forhold.



Figur 5-4 Udvikling i pH

Som det fremgår af figur 5-4 ses et svagt fald i pH over forsøgsperioden.

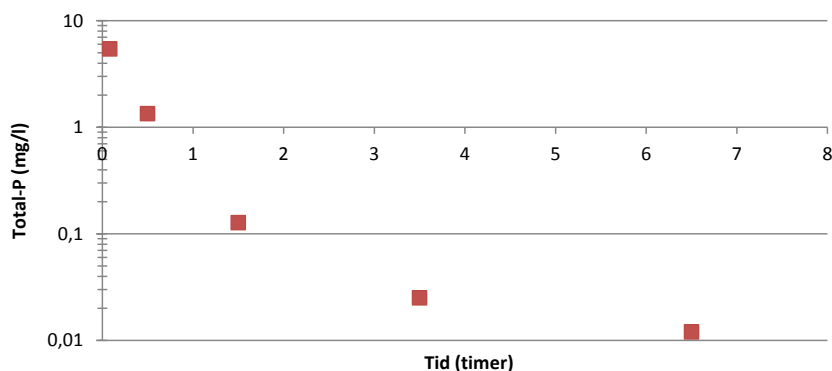
5.4 CFH12 med meget lavt P/adsorbent-forhold

På baggrund af resultaterne af forsøget beskrevet i afsnit 5.3, hvor det ikke lykkedes at vise adsorption af ned til mål-koncentrationen på 0,04 mg P/l, blev der gennemført forsøg med yderligere reduktion af fosfor/adsorbent-forholdet ned til 0,5 mg P/g adsorbent (se tabel 5.4). Som det fremgår af figur 5-5 (bemærk logaritmisk skala på y-aksen), er koncentrationen efter 3,5 timer nede på 0,03 mg P/l dvs. under mål-koncentrationen på 0,04 mg P/l.

Tabel 5-3 Forsøgsbetingelser og specifik adsorption

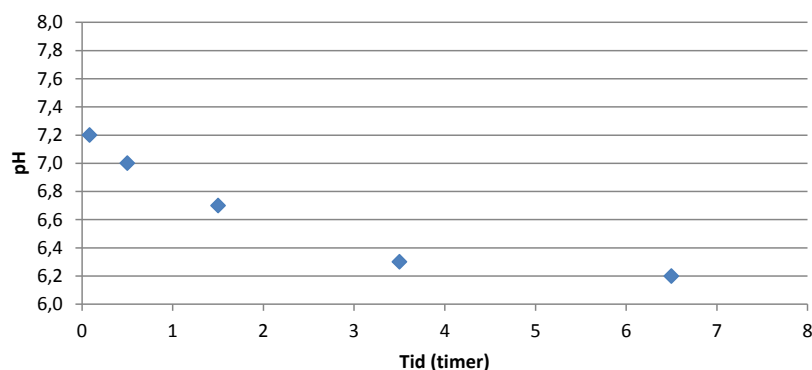
	R1
Reaktorer	100 ml Bluecap flasker
Aktivt volumen (l)	0,1
Medie	Postevand
Omrøring / RPM	Rotation / 18
Adsorbent	CFH12, Kemira
Vask af adsorbent	ja*
Adsorbent startkonc. (g/l)	20
Fosfor startkonc. (mg P/l)	10
Fosfor/adsorbent startforhold (mg P/g granulat)	0,5
Adsorberet P efter 1,5 timer (mg P/g adsorbent)	0,5
Adsorberet P efter 6,5 timer (mg P/g adsorbent)	0,5

* Vasket ved henstand i postevand i 3 døgn uden omrøring, derefter 5 min rotations omrøring. Supernatant hældt fra, skyllet yderligere én gang med postevand.



Figur 5-5 Udvikling i total-P i væskefasen ved batchforsøg med CFH 12 og med meget lavt fosfor/adsorbent-forhold

I figur 5-6 er vist udviklingen i pH i forsøget med meget lavt fosfor/adsorbent-forhold.



Figur 5-6 Udvikling i pH

Som fremgår af figur 5-6 ses et klart fald i pH fra 7,2 til 6,2 over forsøgsperioden.

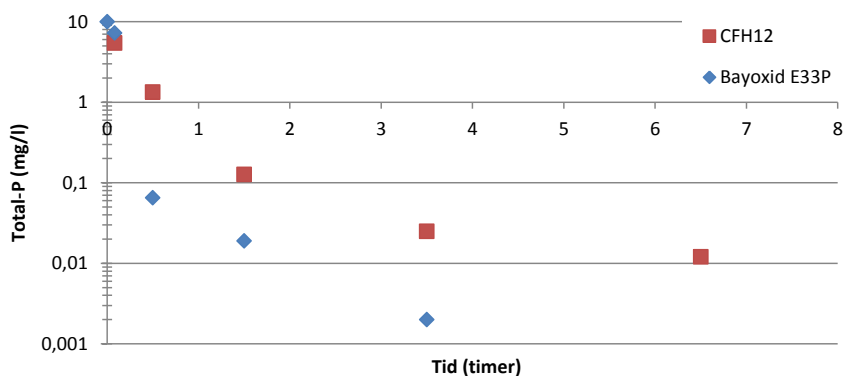
5.5 E33P med meget lavt P/adsorbent-forhold

Formålet med dette forsøg var at sammenligne CFH12-produktet med et alternativt produkt, Bayoxid E33P. Forsøgsforholdene var identiske med forsøgsforholdene som beskrevet for forsøg med CFH12 ved meget lavt fosfor/adsorbent-forhold (afsnit 5.4). I figur 5-7 er vist udviklingen i Total-P for forsøget med Bayoxid E33P, og til sammenligning tillige tilsvarende data for CFH12. Som det fremgår af figuren er koncentration af fosfor i væskefasen tæt på mål-koncentrationen allerede efter 0,5 timer og klart under mål-koncentrationen efter 1,5 timer. Efter 3,5 timer er koncentrationen under den anvendte analysemetodes formelle detektionsgrænse på 0,01 mg P/l. Sammenlignet med CFH12 har Bayoxid E33P tydeligvis en stejlere adsorptionskurve end CFH12, dvs. fosfor adsorberes hurtigere til Bayoxid E33P end til CFH12.

Tabel 5-4 Forsøgsbetingelser og specifik adsorption

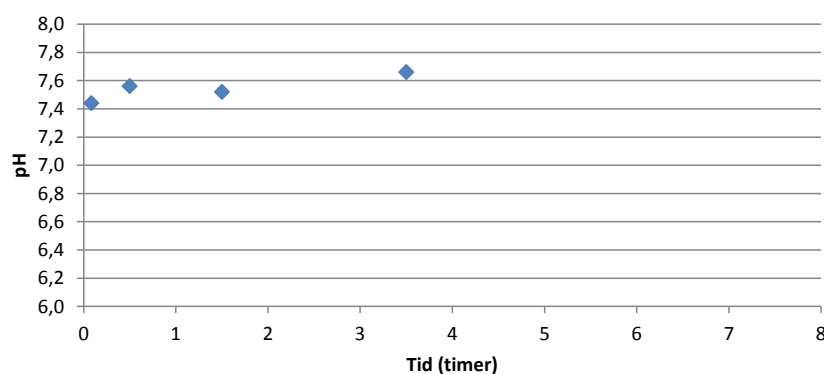
	R1
Reaktorer	100 ml Bluecap flasker
Aktivt volumen (l)	0,1
Medie	Postevand
Omrøring / RPM	Rotation / 18
Adsorbent	Bayoxid E33P
Vask af adsorbent	ja*
Adsorbent startkonc. (g/l)	20
Fosfor startkonc. (mg P/l)	10
Fosfor/adsorbent startforhold (mg P/g granulat)	0,5
Adsorberet P efter 0,5 timer (mg P/g adsorbent)	0,5
Adsorberet P efter 3,5 timer (mg P/g adsorbent)	0,5

* Vasket i postevand i 20 timer uden omrøring derefter 5 min rotations omrøring. Supernatant hældt fra, skyllet yderligere én gang med postevand.



Figur 5-7 Udvikling i total-P i væskefasen ved batchforsøg med Bayoxid E33P og med meget lavt fosfor/adsorbent-forhold. Til sammenligning er endvidere vist data for det tilsvarende forsøg med CFH12

I figur 5-8 er vist udviklingen i pH i forsøget med Bayoxid E33P.



Figur 5-8 Udvikling i pH ved forsøg med Bayoxid E33P

Som det fremgår af figur 5-8 sker der en svag stigning i pH under forsøgsperioden. Dette står i modsætning til pH udviklingen for forsøg med CFH12, hvor der skete et betydeligt fald i pH i forsøgsperioden (figur 5-6).

5.6 Diskussion og konklusion

Generelt er det vanskeligt at udføre de klassiske ligevægtsforsøg i batchreaktorer med de to typer produkter der er afprøvet i nærværende projekt. Det skyldes at granulerne ved omrøring slides i betydelig grad og endvidere at tiden til ligevægt er lang. Forsøgene blev gennemført med en skånsom rotationsomrøring, men efter lange omrøringsstider på op til et døgn sås alligevel en relativt kraftig farvning af vandfasen som tegn på en vis afslidning af granulernes overflade. På grund af disse vanskeligheder blev det vurderet at udbyttet af en større række ligevægtsbatchforsøg ikke ville stå mål med resultaterne, og at resurserne primært skulle bruges på forsøg i pilotskala. Der blev dog gennemført et antal batchforsøg for at få en indikation af den maksimale adsorptionskapacitet, og på om det overhovedet er muligt at nå ned på målkonzentrationen på 0,04 mg P/l. Endvidere blev et alternativt produkt – E33P - testet for evnen til at adsorbere fosfor til under mål-konzentrationen.

Ved batchforsøg med CFH 12-produktet, og med et højt forhold mellem koncentrationen af fosfor i vandfasen og mængden af adsorbent, blev der bestemt en maksimal adsorptionskapacitet på knap 18 mg P/g adsorbent. Dette er af samme størrelse som værdier fundet i litteraturen. F.eks. finder Sperlich (2010) maksimale adsorptionskapaciteter på mellem 20 og 25 mg P/g adsorbent for produktet GFH.

Ved lignende batchforsøg med CFH 12-produktet, men med et lavt forhold mellem koncentrationen af fosfor i vandfasen og mængden af adsorbent, viste at koncentrationen af fosfor i vandfasen kunne bringes ned til omkring 0,01 mg P/l, altså klart under målkoncentrationen på 0,04 mg P/l. Tilsvarende forsøg med produktet E33P viste endnu lavere koncentrationer ned til under den formelle detektionsgrænse for fosfor analysemetoden på 0,01 mg P/l.

6. Pilotforsøg

6.1 Beskrivelse af pilotanlæg

Ved pilotforsøgene anvendtes en filterkolonne bygget og leveret af SILHORKO-EUROWATER A/S. (se figur 6.1).



Figur 6-1 Foto af pilotanlægget anvendt til fosforfjernelsesforsøg i dette projekt.

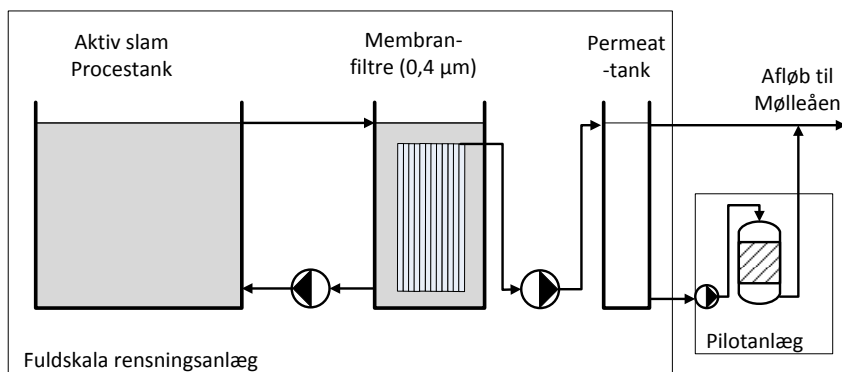
Anlægget bestod af filterkolonne med tilløb i toppen, tilløbspumpe, kompressor og styring. Via kompressor og pneumatiske ventiler kunne anlægget drives med en tilbageskylsprocedure med valgfri længde af tilbageskylsinterval, samt vandskylletid og luftningstid for hvert tilbageskylsfase. På et stigrør på afløbssiden var anlægget forsynet med en online flowmåler (vandur) samt sensorer til online-måling af pH, temperatur og ledningsevne. Alle data fra flowmåler og sensorer blev opsamlet via en logger, udlånt af Kemira, med mulighed for adgang til data via internet.

I tabel 5-1 er vist en række nøgle specifikationer for pilotanlægget.

Tabel 6-1 Nøglespecifikationer for pilotanlæg.

Parameter	Værdi	Enhed
Maks. tilløbsflow	2,4	m/h
Kolonne højde	2,1	m
Kolonne diameter	0,4	m
Kolonne tværsnitsareal	0,125	m ²
Typisk fyldhøjde (ekskl. bærelag)	1,3	m
Typisk fyldvolumen (ekskl. bærelag)	0,163	m ³

Pilotanlægget blev opstillet i MBR-linjens permeat pumpe-kælder på Mølleåværket. Pilotanlægget blev fødet med permeat via en fødeslange fra rensningsanlæggets permeat udligningstank til pilotanlæggets tilløbsstuds. Afløbet fra pilotanlægget blev ledt til pumpekælderens dræn-rende (se figur 6-2).



Figur 6-2 Principskitse for placering af pilotanlæg på Mølleåværket.

Som det fremgår af figur 6-2 er porestørrelsen på fuldskala MBR-anlæggets membranfilter 0,4 µm, hvilket vil sige at permeatet der ledes til pilotanlægget i princippet er helt fri for partikler.

6.2 Drift og analyser

I tabel 6-2 er vist længden af driftsperioder samt nogle driftsdata for de tre gennemførte forsøgsrunder.

Tabel 6-2 Driftsperioder og driftsparametre

Runde nr.	Periode	Granulat	Fyld-højde (m)	Fyld-volumen (m ³)	Påfyldt vægt (kg)	Flow setpunkt (m ³ /h)	EBCT (min)
1	25/9–12/11 14	CFH 12 (Kemira)	1,25	0,157	188	1,9 (1,5 fra 21/10)	5 (6,3 fra 21/10)
2	12/11–8/12 14	CFH 12 (Kemira)	1,30	0,163	200	1,5	6,5
3	8/12 14–29/1 15	E33P (LANXESS)	1,35	0,169	75	1,5	6,8

Flow setpunktet blev indledningsvist fastsat ud fra Kemira's anbefalinger (Technical information, Kemira CFH), om et maksimalt flow på 19,8 m³/(m²*h) og en EBCT på mindst 2,5 min, og med 5,0 minutter som et optimalt niveau.

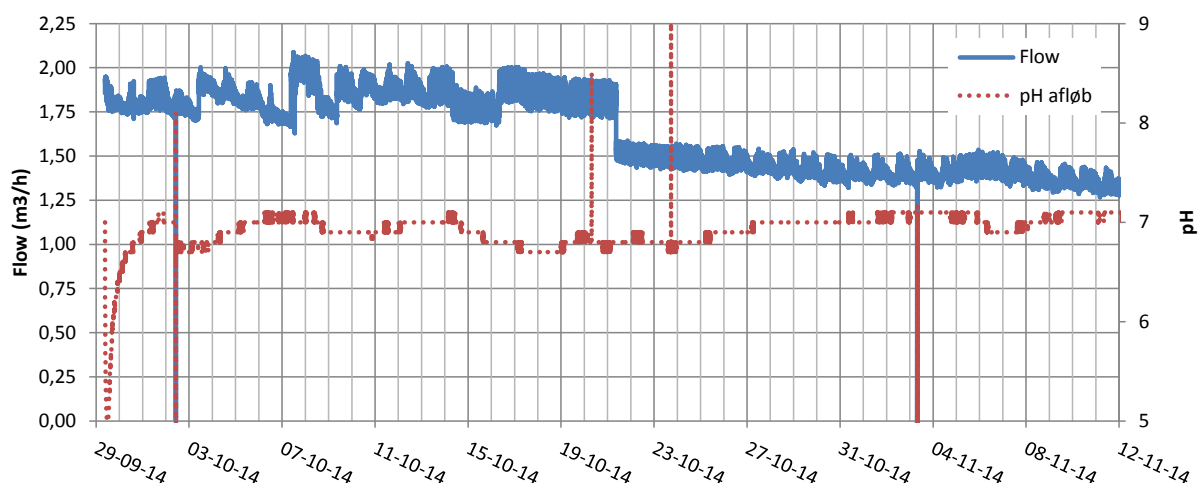
Koncentrationen af total fosfor (TP) blev målt i stikprøver udtaget fra en prøvehane på filterkolonnens tilløbsrør og en prøvehane fra filterkolonnens afløbsrør. Under Runde 1 blev der i løbet af den første uge udtaget daglige stikprøver fra tilløb og afløb, medens der i de følgende uger af Runde 1, samt under hele Runde 2 og 3, kun blev taget stikprøver af tilløb og afløb to gange om ugen.

Endvidere blev der under alle tre runder målt TP i en flowproportional døgnprøve af permeat flowet til permeat-tanken. Alle målinger af TP blev foretaget i Mølleåværkets laboratorium efter ISO 6878:2004 (E) del 7. TOT P. Detektionsgrænsen er 0,01 mg/l. Rådata for alle analyser for pilotforsøgene er vist i bilag 1.

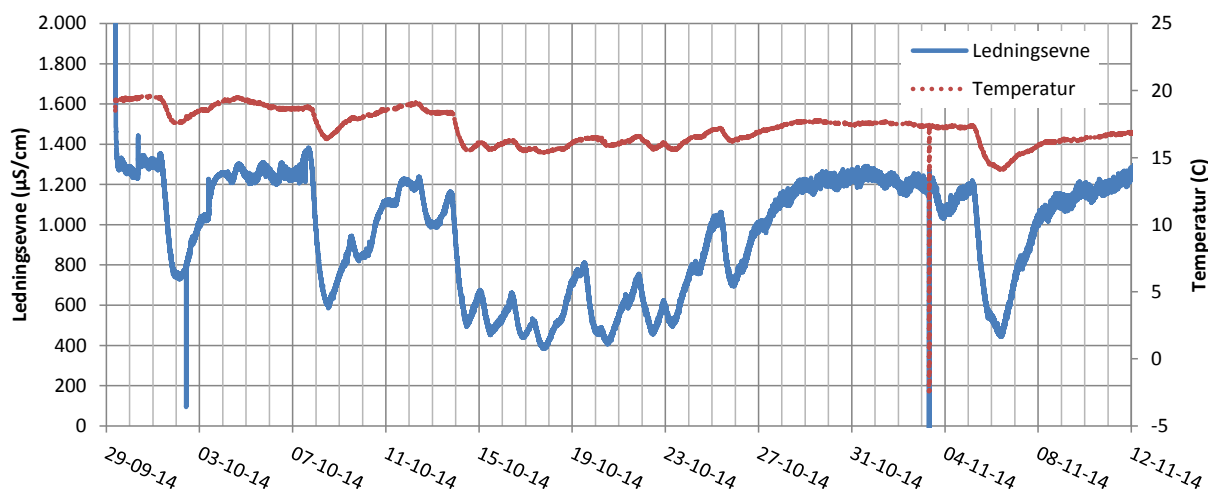
Endelig blev der i to tilfælde udtaget stikprøver af tilløb og afløb fra filterkolonnen til analyse for særlige parametre (se afsnit 3.2), med det formål at få en indikation på hvad der fjernes i kolonnen udover fosfor.

6.3 Resultater - runde 1

I figur 6-3 og 6-4 er vist online-data for flow og pH, henholdsvis ledningsevne og temperatur under Runde 1 (se driftsperiode og driftsparametre i tabel 6-2).



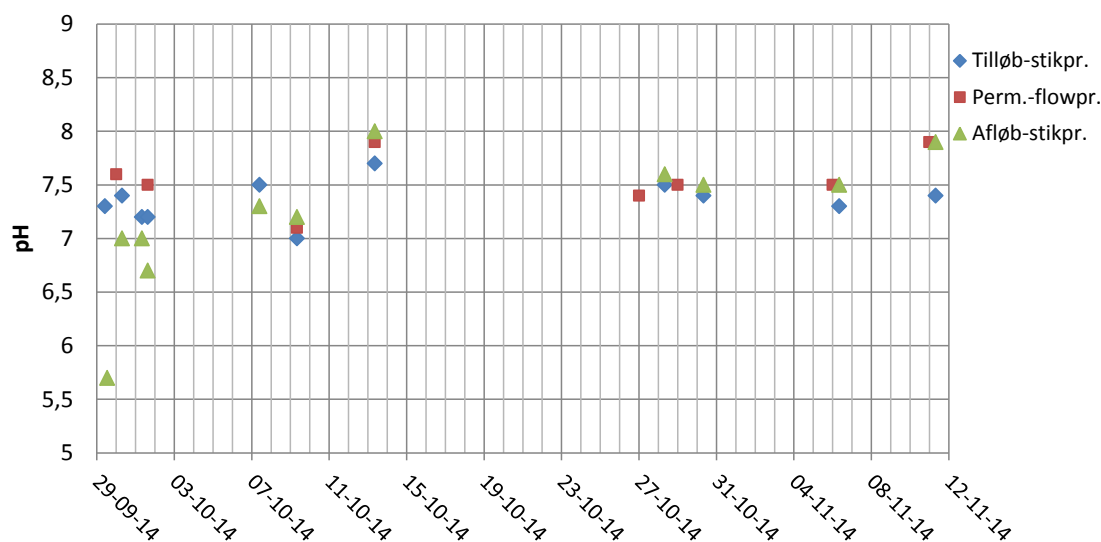
Figur 6-3 Flow og pH under Runde 1.



Figur 6-4 Ledningsevne og temperatur under Runde 1.

Som det fremgår af figur 6-3, varierede flowet typisk mellem 1,8 og 2,0 m³/h i perioden fra 29/9 til 21/10, og mellem 1,3 og 1,6 m³/h i den resterende del af runde 1. Vandmængde gennem filteret i første og anden del af runde 1 var henholdsvis 975 og 775 m³, svarende til et gennemsnitligt flow på henholdsvis 1,89 og 1,47 m³/h. Dette svarer igen til en "empty bed contact time" på henholdsvis 5,2 og 6,7 min. Den samlede vandmængden gennem filteret i hele runde 1 var 1.750 m³, svarende til 10.700 "empty bed bed volumes".

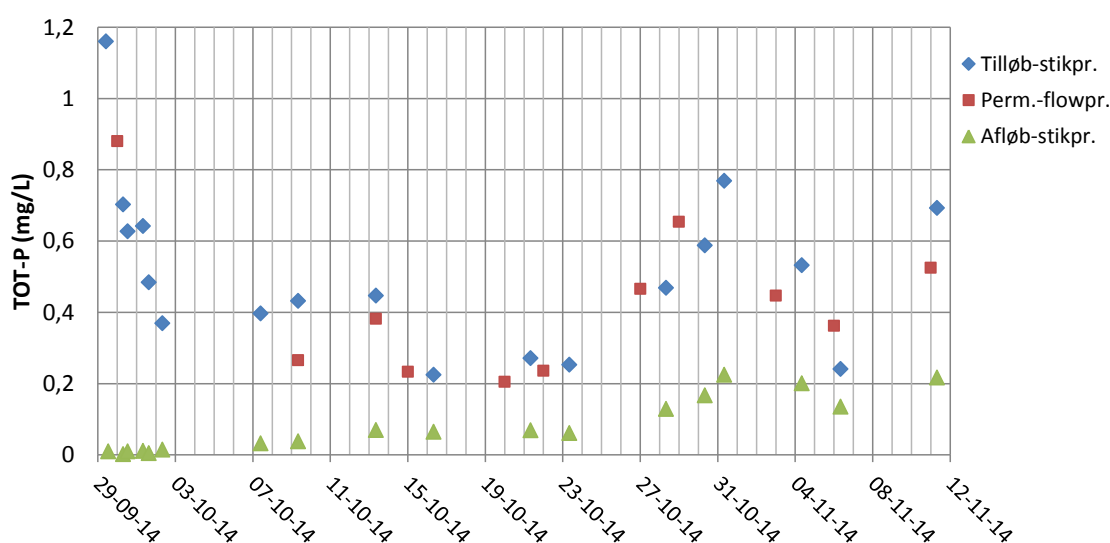
Af figur 6-3 fremgår videre at pH starter på et niveau omkring 5, men der i løbet af de første par dage sker en stigning til omkring 7. I resten af perioden varierer pH typisk mellem og 6,8 til 7,1. I figur 6-5 er vist resultatet af pH-målinger foretaget i laboratoriet på Møllåværket. Som det fremgår af figuren er billedet det samme som for online målingerne, dog ligger laboratoriemålingerne typisk godt og vel 0,5 højere end online målingerne. I figur 6-5 er endvidere vist laboratoriemålinger af flowproportional døgnsprøve af permeat samt stikprøve af tilløb til kolonne. Som det fremgår, er laboratorie-målingerne for alle tre prøver nogenlunde sammen faldende, bortset fra dagene omkring start.



Figur 6-5 pH målt i laboratorium under Runde 1

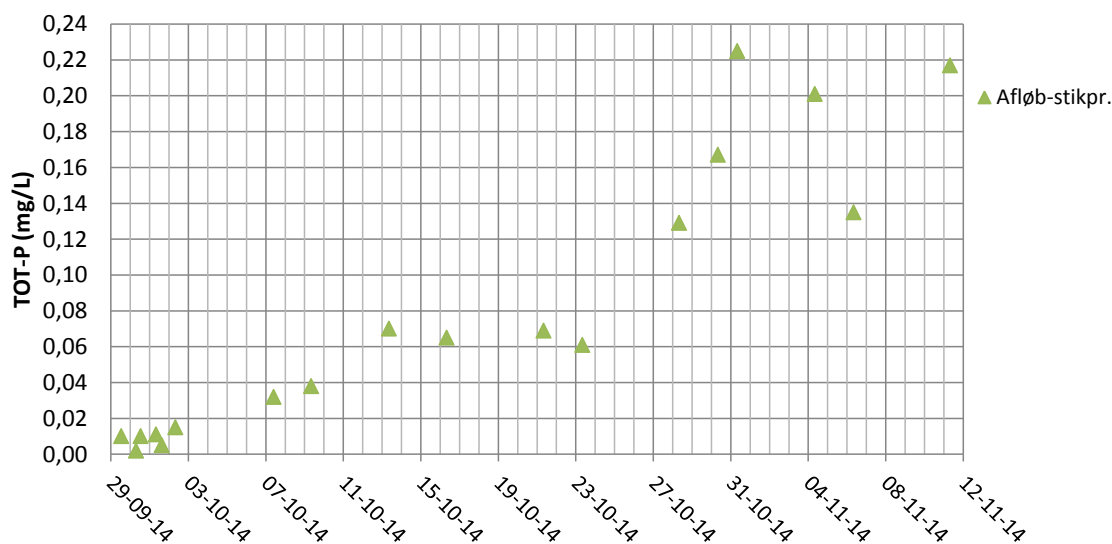
Af figur 6-4 ses at temperaturen i afløbet fra kolonnen falder nogenlunde jævnt gennem Runde 1 fra et niveau på 19° C til et niveau på 17° C. De relativt kortvarige svingninger i temperatur er sammenfaldende med dage med regn. Endvidere ses at ledningsevnen i afløb fra kolonne varierer mellem 400 og 1.400 µS/cm. Disse svingninger er også relateret til regnhændelser.

I figur 6-6 er vist koncentrationen af TP i stikprøver af kolonnens tilløb og afløb, samt af flowproportionale døgnsprøver af permeat til renseanlæggets afløb.



Figur 6-6 TP i tilløb og afløb for filterkolonnen under runde 1

Som det fremgår af figur 6-6 varierer koncentrationen af TP i stikprøve af tilløb til kolonne mellem 0,2 og 1,2 mg/l. Koncentrationen af TP i flowproportional døgnprøve af permeat er nogenlunde sammenfaldende med koncentrationen i stikprøve af tilløb. Det fremgår videre at koncentrationen af TP i stikprøve af afløb fra kolonnen er meget lav i starten af Runde 1, men senere stiger til et slutniveau på omkring 0,2 mg/l. I figur 6-7 er vist de samme koncentrationer for afløbet, men blot på en mindre skala der muliggør en mere præcis aflæsning af de lave start-værdier.



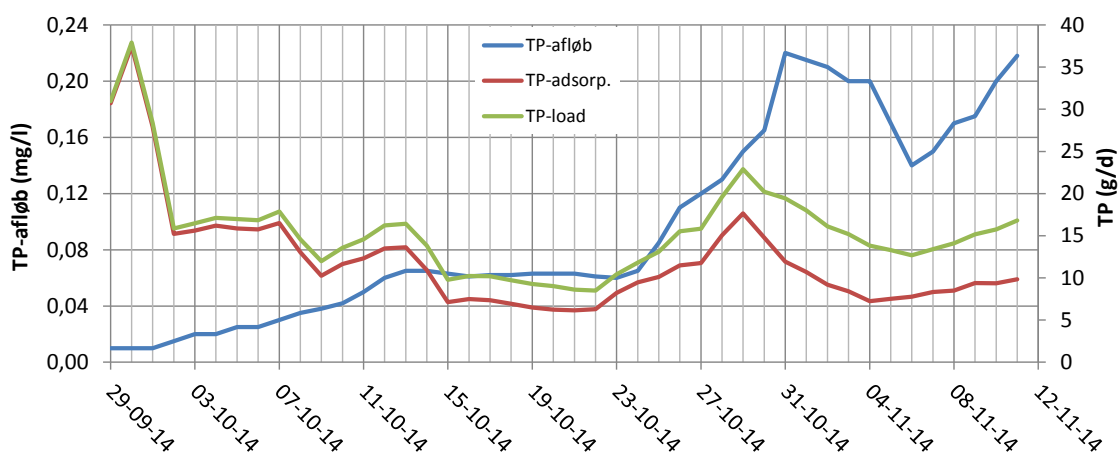
Figur 6-7 TP i afløb fra filterkolonne.

Som det fremgår af figur 6-7 ligger koncentrationerne i løbet af de første 4 dage på under 0,01 mg/l. Efter 10 døgn (9/10) er koncentrationen lige under de 0,04 mg/l, der forventes at blive kravet ved udledning til Mølleå-systemet. Den 13/10 måles 0,07 mg/l og da der ikke foreligger målinger i den mellemliggende periode vides det ikke præcist hvornår de 0,04 mg/l er nået. Hvis det antages at dette sker den 10/10 kl. 8, er der gået 11 døgn efter opstart, og der er løbet en vandmængde på 482 m³ i gennem kolonnen svarende til 3.000 bedvolumes.

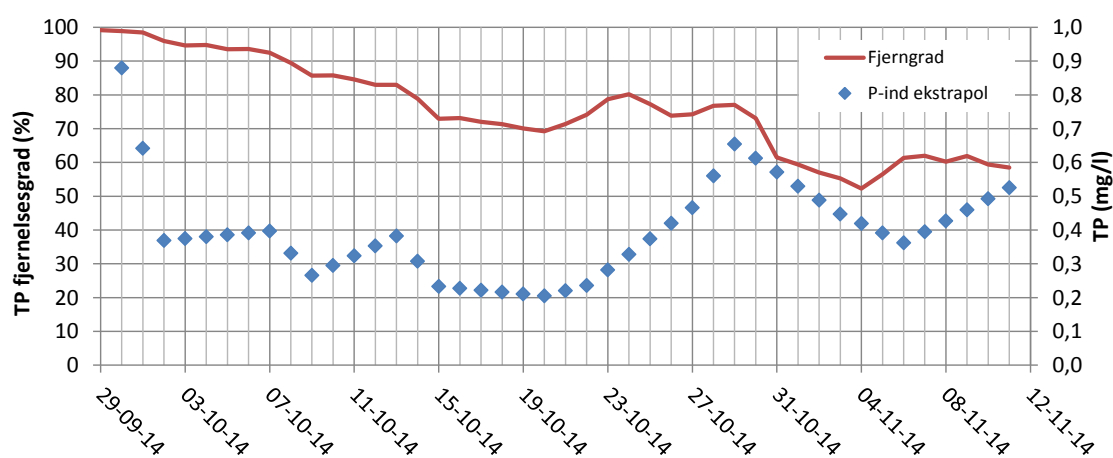
I figur 6-8 er vist hvor mange g TP kolonnen belastes med pr. dag, samt hvor stor en del af denne belastning der adsorberes på filtermaterialet. Endvidere er vist koncentrationen af TP i afløbet fra kolonnen. Data er baseret på døgnflow ud fra online-målingerne samt ekstrapolering mellem målepunkter for TP i stikprøverne af tilløb og afløb for kolonnen (se figur 6-6).

Som det fremgår af figur 6-8 er belastnings- og adsorptionskurverne næsten helt sammenfaldende i de tre første dage af Runde 1, svarende til en næsten total fjernelse af TP. Herefter øges afstanden mellem kurverne og den 10/10 overskrides afløbsgrænsen på 0,04 mg/l. Det skal bemærkes at der efter overskridelse af afløbsgrænsen, stadig sker en betydelig fjernelse af TP, og at mængden af fjernet TP stiger og falder med mængden af TP i tilløbet. Da tilløbs flowet er nogenlunde konstant, betyder dette at den absolutte fjernelse af fosfor stiger med koncentrationen af fosfor i tilløbet. Dette er som forventet og i overensstemmelse med observationerne under laboratorieforsøgene.

I figur 6-9 er vist fjernelsesgraden for TP over kolonnen sammen med koncentration af TP målt i tilløb til kolonnen. Som det fremgår af figur 6-9 falder fjernelsesgraden nogenlunde jævnt fra næsten 100 % ved forsøgets start og til 60-70 % ved forsøgets slutning. Fjernelsesgraden synes at være uafhængig af koncentrationen af TP i tilløbet til kolonnen.



Figur 6-8 TP-belastning, TP-mængde adsorberet samt TP-koncentration i stikprøve af afløb fra kolonne.

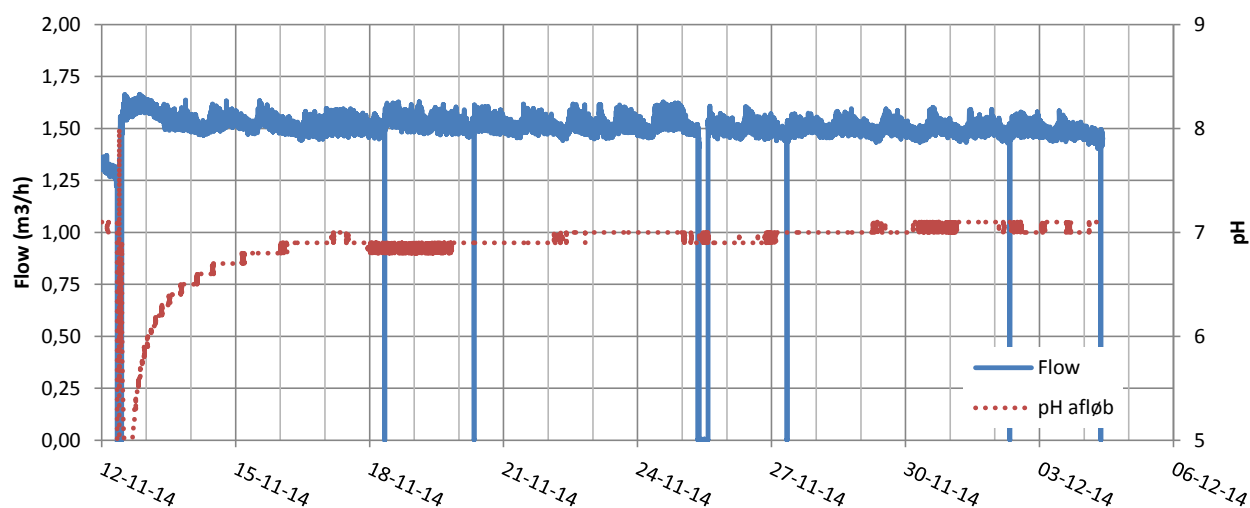


Figur 6-9 TP fjernelsesgrad samt TP målt i tilløb til kolonne.

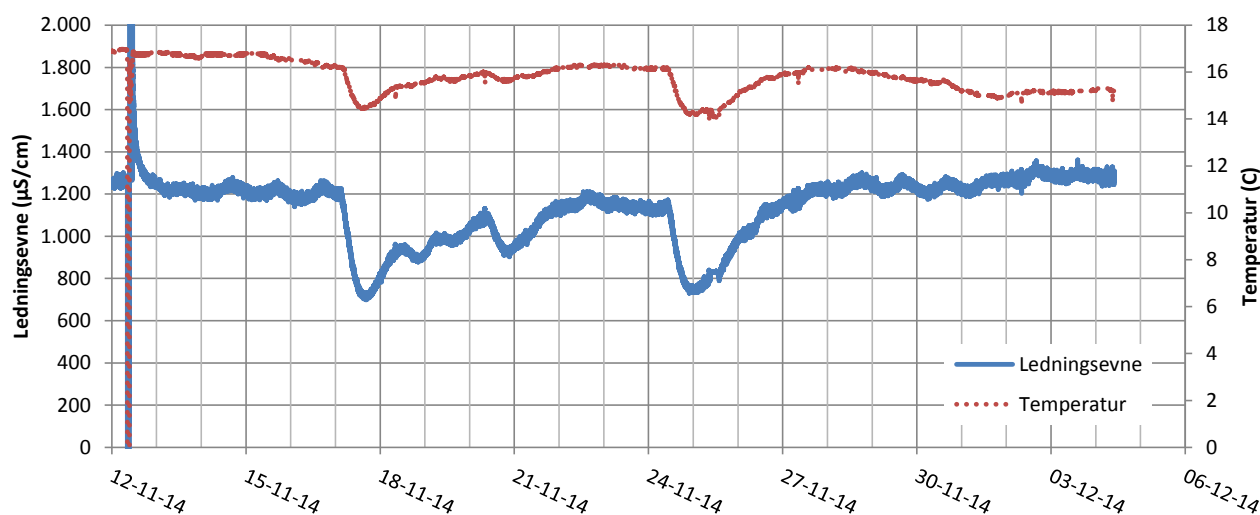
Ved bestemmelse af arealet under kurven for fjernet TP i figur 6-8 kan den absolutte mængde af TP fjernet under hele Runde 1 estimeres til 537 g. Frem til overskridelse af afløbsgrænsen på 0,04 mg/l er der fjernet 215 g TP.

6.4 Resultater - runde 2

I figur 6-10 og 6-11 er vist online-data for flow og pH, henholdsvis ledningsevne og temperatur under Runde 2 (se driftsperiode og driftsparametre i tabel 6-2).



Figur 6-10 Flow og pH under Runde 2.

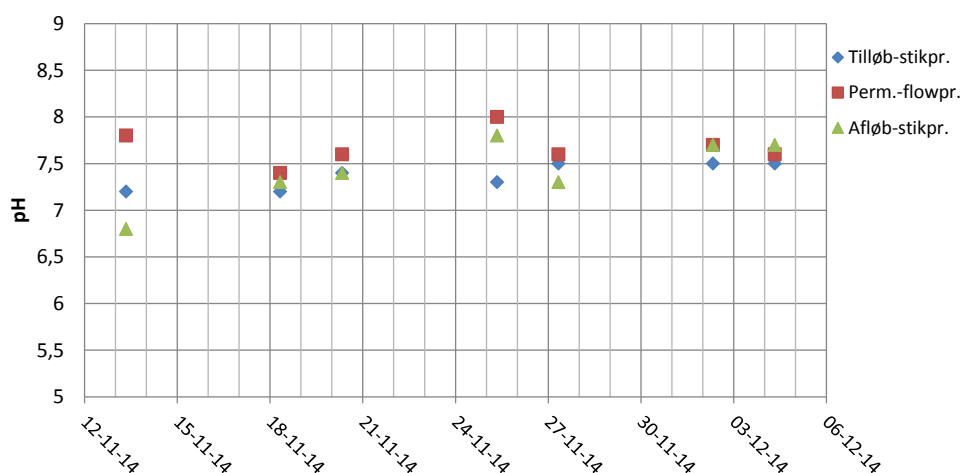


Figur 6-11 Ledningsevne og temperatur under Runde 2.

Som det fremgår af figur 6-10, lå flowet stabilt gennem hele perioden på omkring 1,5 m³/h (svarende til set-punktet) med små regelmæssige døgnsvingninger. Den samlede vandmængden gennem filteret i hele Runde 2 var 791 m³. svarende til 4.853 "empty bed bed volumes", og en "empty bed contact time" på 6,5 min.

Af figur 6-10 fremgår videre at pH – ligesom ved igangsætning af Runde 1 - starter på et niveau omkring 5, men derefter i løbet af et par dage stiger til omkring 7. I resten af perioden ses en lille jævn stigning til 7,1.

I figur 6-12 er vist resultatet af pH-målinger foretaget i laboratoriet på Møllåværket.

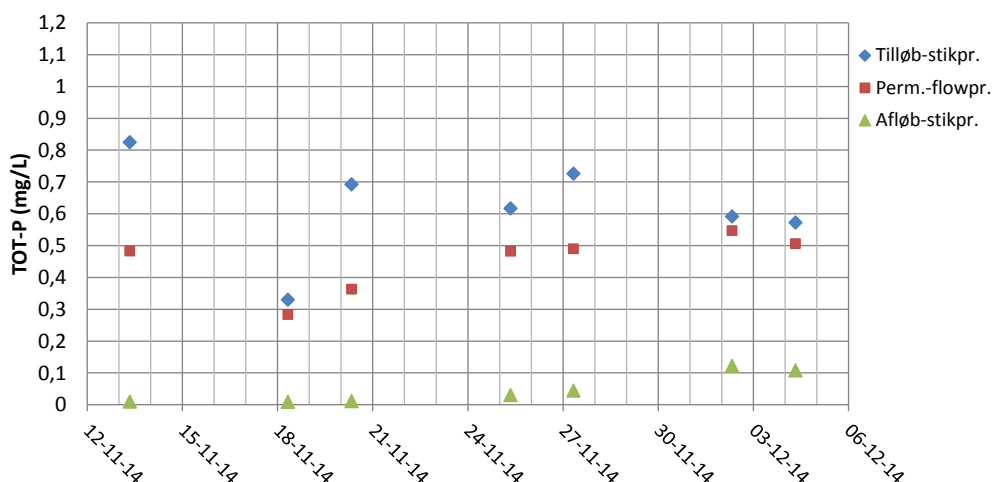


Figur 6-12 pH målt i laboratorium under Runde 2

Som det fremgår af figuren er billedet det samme som for online målingerne, dog ligger laboratoriemålingerne typisk godt og vel 0,5 højere end online målingerne. I figur 6-11 er endvidere vist laboratoriemålinger af flowproportional døgnsprøve af permeat samt stikprøve af tilløb til kolonne. Som det fremgår, er laboratorie-målingerne for alle tre prøver nogenlunde sammen faldende, bortset fra dagene omkring start.

Af figur 6-11 ses at temperaturen i afløbet fra kolonnen falder nogenlunde jævnt gennem Runde 2 fra et niveau på 17° C til et niveau på 15° C. De relativt kortvarige svingninger i temperatur er sammenfaldende med dage med regn. Endvidere ses at ledningsevnen i afløb fra kolonne varierer mellem 700 og 1.200 µS/cm. Disse svingninger er også relateret til regnhændelser.

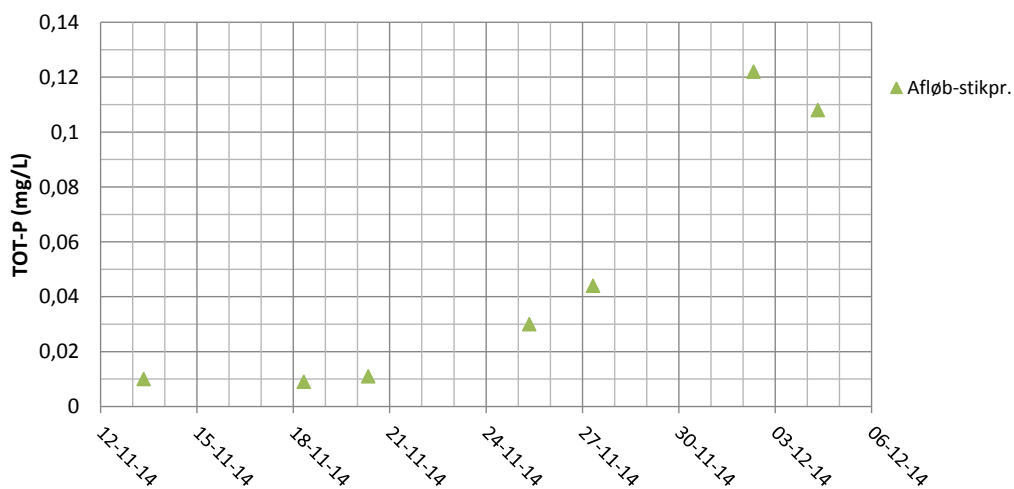
I figur 6-13 er vist koncentrationen af TP i stikprøver af kolonnens tilløb og afløb, samt af flowproportionale døgnsprøve af permeat til renseanlæggets afløb.



Figur 6-13 TP i tilløb og afløb for filterkolonnen under Runde 2

Som det fremgår af figur 6-13 varierer koncentrationen af TP i stikprøve af tilløb til kolonne typisk mellem 0,6 og 0,8 mg/l, med en enkelt afviger på ca. 0,3 mg/l. Koncentrationen af TP i flowproportional døgnsprøve af permeat er typisk 0,1 – 0,3 mg/l lavere end koncentrationen i stikprøve af tilløb. Det fremgår videre at koncentrationen af TP i stikprøve af afløb fra kolonnen er meget lav i starten af Runde 2, men

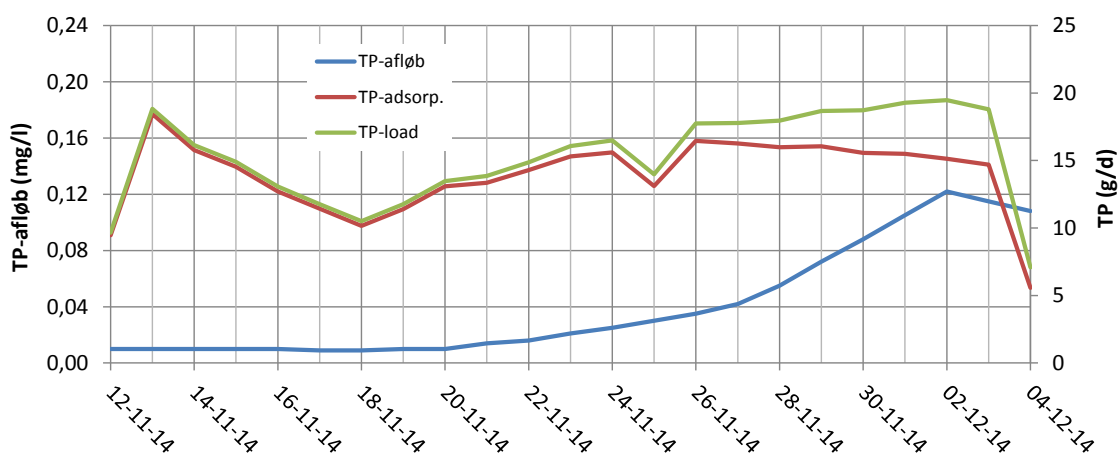
senere stiger til et slutniveau på omkring 0,1 mg/l. I figur 6-14 er vist de samme koncentrationer for afløbet, men blot på en mindre skala der muliggør en mere præcis aflæsning af de lave start-værdier.



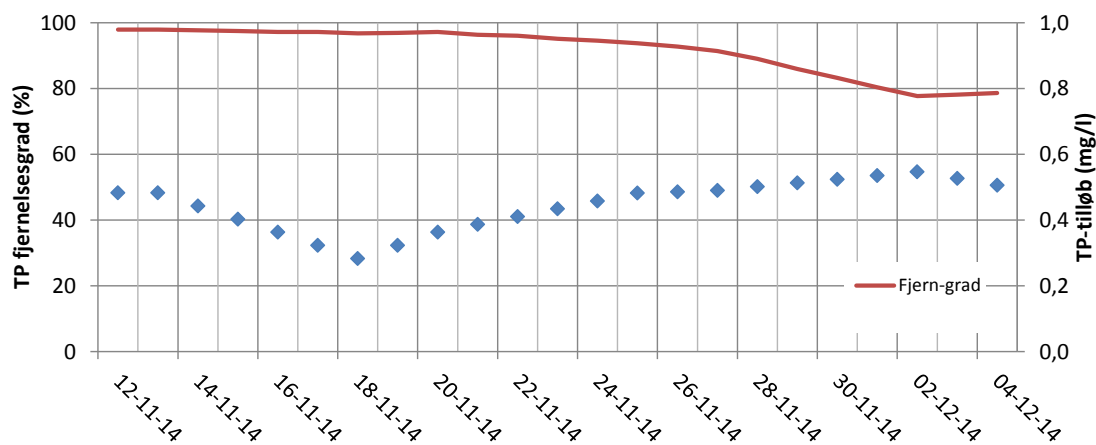
Figur 6-14 TP i afløb fra filterkolonne under Runde 2.

Som det fremgår af figur 6-14 ligger koncentrationerne i løbet af de første 8 dage på 0,01 mg/l. På et tidspunkt herefter stiger koncentrationen og efter 15 døgn (27/11) er koncentrationen lige over de 0,04 mg/l, der forventes at blive kravet ved udledning til Mølleå-systemet. Ved ekstrapolering mellem målingerne den 25 og 27/11 kan tidspunktet for overskridelse af det forventede afløbskrav estimeres til den 26/11 kl 24, svarende til at der er gået 14,5 døgn siden opstart. På dette tidspunkt er der løbet en vandmængde på 526 m³ i gennem kolonnen svarende til ca. 3.200 bedvolumes.

I figur 6-15 er vist hvor mange g TP kolonnen belastes med pr. dag, samt hvor stor en del af denne belastning der adsorberes på filtermaterialet. Endvidere er vist koncentrationen af TP i afløbet fra kolonnen. Data er baseret på døgnflow ud fra online-målingerne samt ekstrapolering mellem målepunkter for TP i stikprøverne af tilløb og afløb for kolonnen (se figur 6-13).



Figur 6-15 TP-belastning, TP-mængde adsorberet samt TP-koncentration i stikprøve af afløb fra kolonne.



Figur 6-16 TP fjernelsesgrad og målt TP i tilløb til kolonne

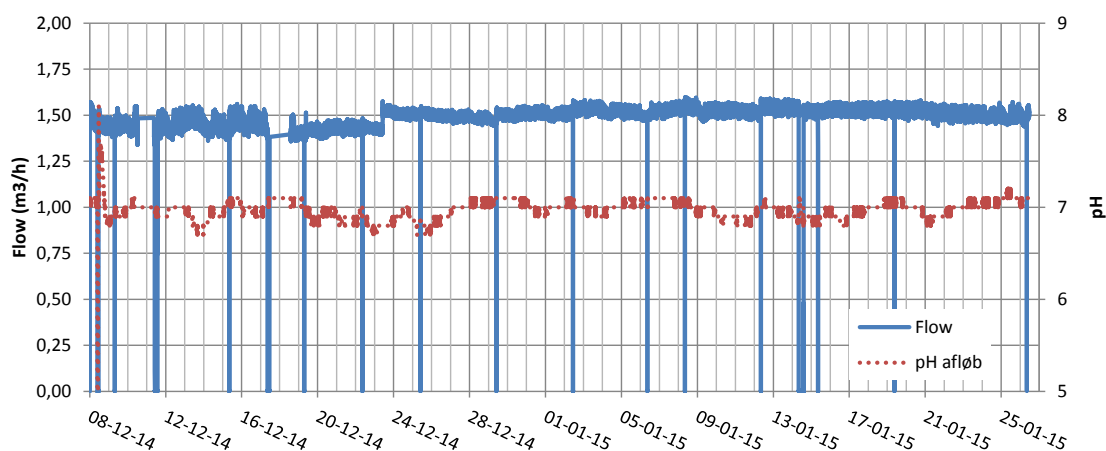
Som det fremgår af figur 6-15 er belastnings- og adsorptionskurverne næsten helt sammenfaldende i de første 7-8 dage af Runde 2, svarende til en næsten total fjernelse af TP. Her efter øges afstanden mellem kurverne og natten mellem den 26 og 27/11 overskrides afløbsgrænsen på 0,04 mg/l. Det skal bemærkes at der efter overskridelse af afløbsgrænsen, stadig sker en betydelig fjernelse af TP, og at mængden af fjernet TP stiger og falder med mængden af TP i tilløbet. Da tilløbs flowet er nogenlunde konstant, betyder dette at den absolutte fjernelse af fosfor stiger med koncentrationen af fosfor i tilløbet. Dette er som forventet og i overensstemmelse med observationerne under laboratorieforsøgene.

Ved bestemmelse af arealet under kurven for fjernet TP i figur 6-15 kan den absolutte mængde af TP fjernet under hele Runde 2 estimeres til 320 g. Frem til overskridelse af afløbsgrænsen på 0,04 mg/l er der fjernet 205 g TP.

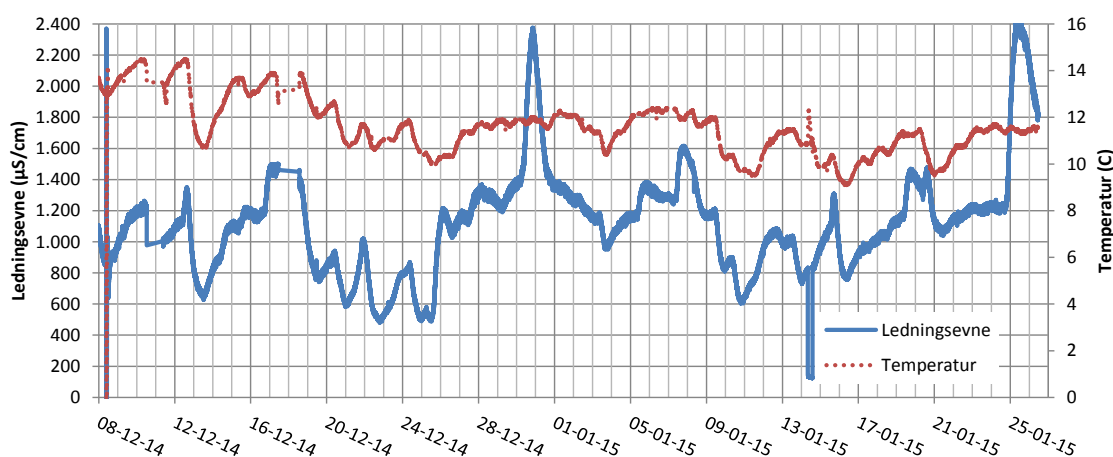
I figur 6-16 er vist fjernelsesgraden for TP over kolonnen sammen med koncentration af TP målt i tilløb til kolonnen. Som det fremgår af figur 6-16 falder fjernelsesgraden nogenlunde jævnt fra næsten 100 % ved forsøgets start og til 60-70 % ved forsøgets slutning. Fjernelsesgraden synes at være uafhængig af koncentrationen af TP i tilløbet til kolonnen.

6.5 Resultater – runde 3

I figur 6-17 og 6-18 er vist online-data for flow og pH, henholdsvis ledningsevne og temperatur under Runde 3 (se driftsperiode og driftsparametre i tabel 6-2).



Figur 6-17 Flow og pH under Runde 3.

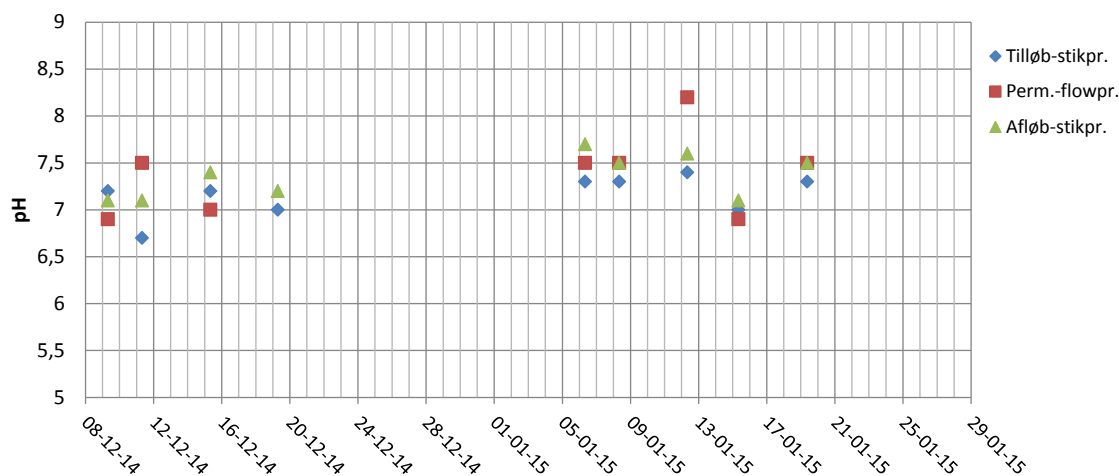


Figur 6-18 Ledningsevne og temperatur under Runde 3.

Som det fremgår af figur 6-17, lå flowet stort set stabilt gennem hele perioden på omkring 1,5 m³/h (svarende til set-punktet) med små regelmæssige døgnsvingninger. Den samlede vandmængden gennem filteret i hele Runde 3 var 1.681 m³, svarende til 9.947 "empty bed bed volumes", og en "empty bed contact time" på 6,8 min.

Af figur 6-17 fremgår videre at pH starter på et niveau omkring 8, men derefter i løbet af knapt et døgn falder til omkring 7, som fastholdes med små udsving i resten af perioden. Den høje pH-startværdi står i modsætning til runde 1 og 2 (CFH12), hvor startværdien var omkring 5 og derefter steg til omkring 7.

I figur 6-19 er vist resultatet af pH-målinger foretaget i laboratoriet på Møllåværket.

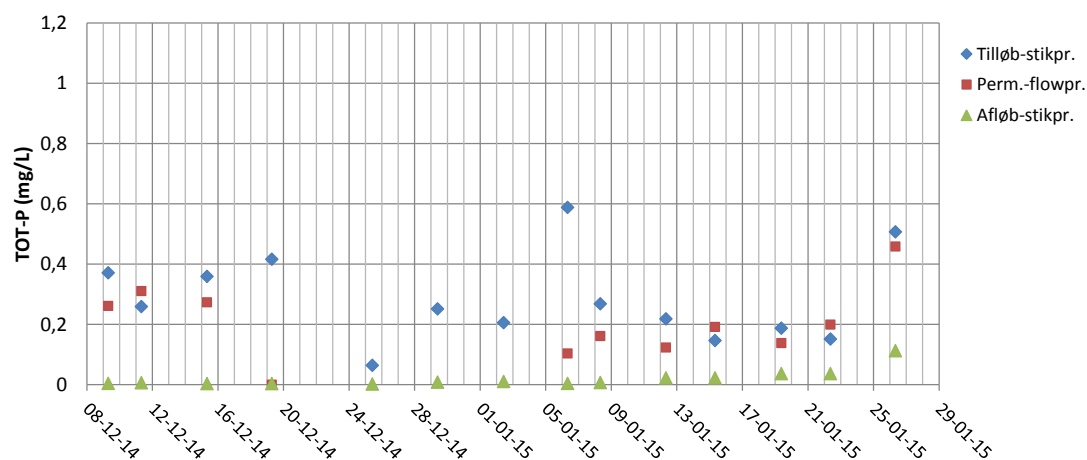


Figur 6-19 pH målt i laboratorium under Runde 3

Som det fremgår af figur 6-19 synes der en tendens til at laboratoriemålingerne typisk ligger godt og vel 0,5 højere end online målingerne, og at der sker en svag stigning i pH under forsøgsperioden. I figur 6-19 er endvidere vist laboratoriemålinger af flowproportional døgnprøve af permeat samt stikprøve af tilløb til kolonne. Som det fremgår, er laboratorie-målingerne for alle tre prøver nogenlunde sammen faldende, bortset fra et par enkelte tilfælde.

Af figur 6-11 ses at temperaturen i afløbet fra kolonnen falder nogenlunde jævnt gennem Runde 3 fra et niveau på 13-14° C til et niveau på 10-11° C. De relativt kortvarige svingninger i temperatur er sammenfaldende med dage med regn. Endvidere ses at ledningsevnen i afløb fra kolonne varierer mellem 400 og 2.400 µS/cm. Disse svingninger er også relateret til regnhændelser.

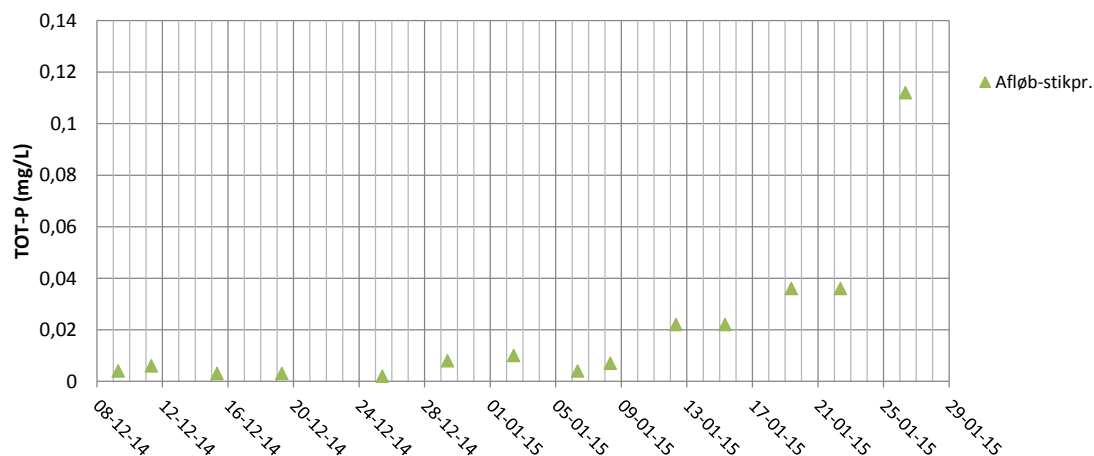
I figur 6-20 er vist koncentrationen af TP i stikprøver af kolonnens tilløb og afløb, samt af flowproportionale døgnprøver af permeat til renseanlæggets afløb.



Figur 6-20 TP i tilløb og afløb for filterkolonnen under Runde 3.

Som det fremgår af figur 6-20 varierer koncentrationen af TP i stikprøve af tilløb til kolonne typisk mellem 0,2 og 0,4 mg/l, med et par høje afvigere på ca. 0,5-0,6 mg/l, og en enkelt lav på 0,08 mg/l.

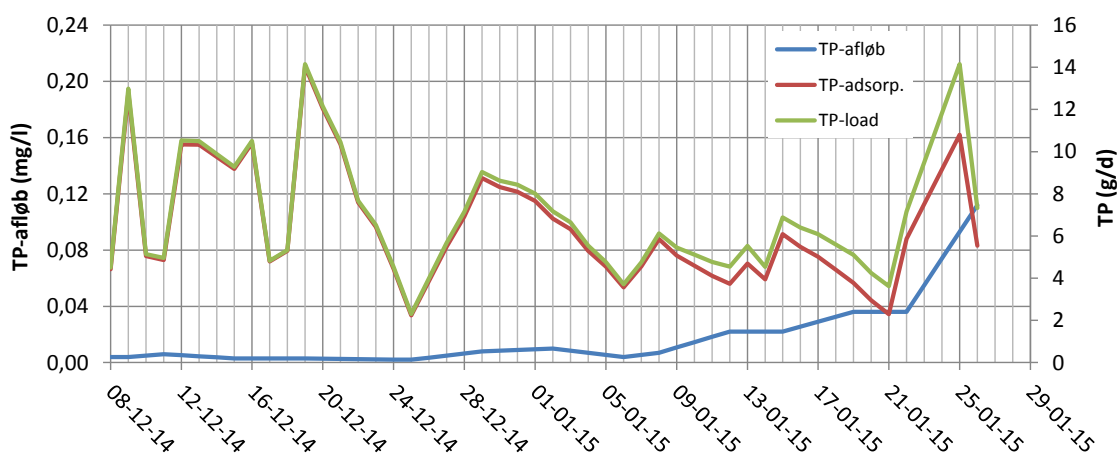
Koncentrationen af TP i flowproportional døgnprøve af permeat er typisk 0,05 – 0,1 mg/l lavere end koncentrationen i stikprøve af tilløb. Det fremgår videre at koncentrationen af TP i stikprøve af afløb fra kolonnen er meget lav gennem hele Runde 3, for til sidst at stige til et slutniveau på omkring 0,1 mg/l. I figur 6-21 er vist de samme koncentrationer for afløbet, men blot på en mindre skala der muliggør en mere præcis aflæsning af de lave start-værdier.



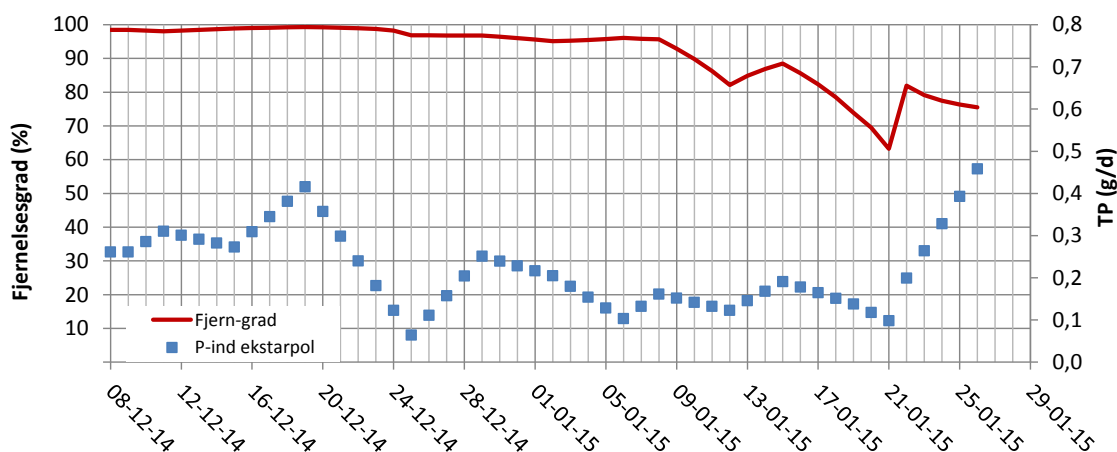
Figur 6-21 TP i stikprøve af afløb fra filterkolonne.

Som det fremgår af figur 6-21 ligger koncentrationerne i løbet af de første knap 3 uger 8 dage på 0,005 mg/l eller der under. Herefter ses en trinvis stigning gennem de følgende 4 uger op til knap 0,04 mg/l, hvor efter der sker en hurtig stigning op til slutniveauet på omkring 0,1 mg/l. Det kan ikke afgøres hvornår den hurtige stigning præcist sætter ind, men hvis det antages at ske midt mellem de to sidste målepunkter kan tidspunktet for overskridelse af det forventede afløbskrav på 0,04 mg/l estimeres til den 24/1 kl 8, svarende til at der er gået 47 døgn siden opstart. På dette tidspunkt er der løbet en vandmængde på 1.680 m³ i gennem kolonnen svarende til ca. 10.000 bed volumes.

I figur 6-22 er vist hvor mange g TP kolonnen belastes med pr. dag, samt hvor stor en del af denne belastning der adsorberes på filtermaterialet. Endvidere er vist koncentrationen af TP i afløbet fra kolonnen. Data er baseret på døgnflow ud fra online-målingerne samt ekstrapolering mellem målepunkter for TP i stikprøverne af tilløb og afløb for kolonnen (se figur 6-19).



Figur 6-22 TP-belastning, TP-mængde adsorberet samt TP-koncentration i stikprøve af afløb fra kolonne.



Figur 6-23 TP fjernelsesgrad og målt TP i tilløb til kolonne

Som det fremgår af figur 6-22 er belastnings- og adsorptionskurverne næsten helt sammenfaldende i den første månedstid af Runde 3, svarende til en næsten total fjernelse af TP. Her efter øges afstanden mellem kurverne og i starten af januar overskrideres afløbsgrænsen på 0,04 mg/l.

Ved bestemmelse af arealet under kurven for fjernet TP i figur 6-23 kan den absolutte mængde af TP fjernet under hele Runde 3 estimeres til 325 g. Frem til overskridelse af afløbsgrænsen på 0,04 mg/l er der fjernet 292 g TP.

I figur 6-23 er vist fjernelsesgraden for TP over kolonnen sammen med koncentration af TP målt i tilløb til kolonnen. Som det fremgår af figur 6-23 falder fjernelsesgraden nogenlunde jævnt fra næsten 100 % ved forsøgets start og til 70-80 % ved forsøgets slutning. Fjernelsesgraden synes at være uafhængig af koncentrationen af TP i tilløbet til kolonnen.

6.6 Analyser for andre parametre end fosfor

I forbindelse med Runde 2 og 3 er der udtaget stikprøver af tilløb og afløb for kolonnen med henblik på analyse for en række parametre udover fosfor. Formålet har været at få en indikation af i hvilken grad andre parametre end fosfor fjernes ved filtrering gennem jern-oxid materialet. Dette kan have betydning i relation til adsorptionskapaciteten for fosfor, idet stoffer der adsorberes til filtermaterialet kan tænkes at konkurrere med fosfor om at blive adsorberet. Endvidere er det interessant hvis filtreringen kan reducere koncentrationen af stoffer der ligger på et kritisk niveau i forhold til eventuelle afløbskrav.

I tabel 6-3 er vist resultater af analyse af permeat og afløb fra kolonne for en række udvalgte parametre. Stikprøverne er udtaget på et tidligt tidspunkt efter start af runde 2 og 3 hvor der stadig ses vidtgående fosforfjernelse. Parametrene bly, cadmium og chrom og nikkel blev kun medtaget i runde 3. Alle analyser er udført af det kommercielle analyselaboratorium ALS.

Tabel 6-3 Analyse resultater for permeat og afløb fra kolonne for en række udvalgte parametre. I tilfælde hvor der sker en markant reduktion over kolonnen er afløbskoncentrationen markeret med gråt.

Parameter	Enhed	24-25/6-14 Permeat Flowprop. Døgpr.	15-10-2014 Tilløb til kolonne Stikprøve	15-10-2014 Afløb fra kolonne Stikprøve	11-12-2014 Tilløb til kolonne Stikprøve	11-12-2014 Afløb fra kolonne Stikprøve
Total phosphor, P	mg/l	0,778	0,749	0,008	0,279	0,005
Orthophosphat-P	mg/l	0,697	0,607	0,005	0,235	0,003
Ledningsevne	mS/m	147	113	114	100	100
Alkalinitet	mmol/l	5,3	5,1	4,8	4,1	3,9
Hårdhed, total	°dH	18	15,6	15,7	12,8	12,4
Sulfat, SO ₄ --	mg/l	73	50	54	38	37
Chlorid, Cl-	mg/l	280	170	180	170	180
Natrium, Na+	mg/l	170	110	120	110	110
Sulfid, S	mg/l	0,010	-	-	<0,01	<0,01
Mangan, Mn	mg/l	0,12	0,11	0,078	0,099	0,037
Calcium, Ca	mg/l	97	87	89	72	69
Jern, Fe	mg/l	0,05	0,03	0,03	0,02	0,01
Magnesium, Mg	mg/l	19	14	14	12	12
Silicium, Si	mg/l	0,62	8,82	6,4	6,64	5,61
Strontium, Sr	mg/l	2	1	1	1	1
Antimon, Sb	µg/l	0,42	0,43	<0,20	<0,20	<0,20
Arsen, As	µg/l	0,49	0,56	0,26	0,48	0,19
Bly, Pb	µg/l				0,66	0,099
Cadmium, Cd	µg/l				0,0050	<0,0030
Chrom, Cr	µg/l				0,40	0,15
Kobber, Cu	µg/l	6,5	<0,040	2,7	1,1	<0,040
Nikkel, Ni	µg/l				4,3	2,8
Selen, Se	µg/l	0,39	0,48	0,48	0,57	0,32
Vanadium, V	µg/l	0,92	0,35	0,077	0,69	0,062
Zink, Zn	µg/l	42	32	41	44	31

Som det fremgår af tabel 6-3 sker der en vidtgående fjernelse af fosfor, vanadium og bly, samt en lidt mindre vidtgående fjernelse af chrom, arsen, cadmium og mangan at blive fjernet i et vist omfang. Af tabellen fremgår videre at kobber blev fjernet i betydeligt omfang i runde 3, medens der overraskende blev frigivet kobber i runde 2. Det sidste resultat kan ikke umiddelbart forklares da CFH 12 ikke bør indeholde kobber i betydelige mængder.

6.7 Diskussion og konklusion

I tabel 6-4 er vist en række nøgletal for 3 gennemførte forsøgsrunder.

Tabel 6-4 Nøgletal for de tre gennemførte runder. De angivne værdier dækker fra start af en runde og indtil afløbskravet på 0,04 mg P/l overskrides.

Runde	Adsorbent	Længde (d)	Vandmængde (m ³)	Gns. TP i tilløb (g/m ³)	Bedvolumes (antal)	Absolut adsorption (g TP)	Specifik adsorption (g TP/kg gran.)	Specifik adsorption (g TP/m ³ gran.)
1	CFH 12	11,0	482	0,46	3.070	215	1,14	1.369
2	CFH 12	14,5	526	0,41	3.227	205	1,03	1.258
3	E33P	47,0	1.575	0,18	9.320	292	3,89	1.728

Som det fremgår af tabellen var længden af driftsperiode indtil overskridelse af afløbskrav, lidt kortere for det første forsøg med CFH 12 sammenlignet med det andet forsøg med CFH 12. Dette skyldes dels at flowet i første runde var højere (1,9 m³/d) end i anden runde (1,5 m³/h), og dels at den gennemsnitlige koncentration af fosfor i tilløbet til kolonnen var lidt højere i første runde end i anden runde. Det fremgår videre at der i runde 1 blev adsorberet 215 g TP mod 205 g TP i runde 2.. Da der samtidig var en lidt mindre mængde adsorbent i kolonnen i runde 1 end i runde 2 (se tabel 6-2), kan der beregnes en ca. 10 % højere specifik adsorption i runde 1 end i runde 2. Den højere adsorptionskapacitet i runde 1 sammenlignet med runde 2, kan ikke forklares ud fra den hydrauliske opholdstid, da denne var kortere i runde 1 (5 min.) end i runde 2 (6,5 min.). En mulig forklaring kunne være den lidt højere koncentration af fosfor i tilløbet til kolonnen under runde 1 end under runde 2, i det en højere koncentration i vandfasen resulterer i et højere ligevægtsniveau med adsorbenten.

Af tabel 6-4 fremgår videre at driftsperioden indtil overskridelse af afløbskrav for forsøget med E33P (runde 3) var mere end 3 gange så lang som for de to første runder. Dette skyldes dels at koncentrationeniveauet for fosfor i tilløbet til kolonne under runde 3, var under det halve af niveauet i de to første runder, og dels at den specifikke adsorptionskapacitet for E33P blev målt til at være omkring 30% på volumenbasis end for CFH 12 som målt i de to første runder. Det skal bemærkes at forsøgsomstændighederne ikke var helt de samme i de to første runder sammenlignet med den sidste runde, specielt var tilløbskoncentrationerne som tidligere nævnt betydeligt højere i runde 1 og 2 end i runde 3, hvorfor de fundne adsorptionskapaciteter for CFH 12 og E33P ikke er direkte sammenlignelige. Ved sammenligning af vægtspecifik adsorptionskapacitet, skal det huskes at densiteten for E33P er mindre end halve af densiteten for CFH 12.

Sammenfattende kan det konkluderes at den volumenbaserede adsorptionskapacitet for de to afprøvede produkter ligger i intervallet 1,3 – 1,7 kg P/m³ bed volume, ved en tilløbskoncentration i intervallet 0,4 – 0,2 mg P/l og en ønsket afløbskvalitet på 0,04 mg P/l. Endvidere synes en hydraulisk opholdstid (EBCT), på 5 minutter synes at være tilstrækkelig i dimensioneringsøjemed, og endelig er der indikationer af at adsorptionskapaciteten stiger med stigende tilløbskoncentration.

7. Laboratorieforsøg med desorption af fosfor

Et interessant aspekt ved nærværende filtreringsteknologi er i hvor høj grad det er muligt at regenerere granulatet via desorption og samtidig indvinde den desorberede fosfor med henblik på genanvendelse. En egentlig udvikling og afprøvning af en effektiv regenererings- og indvindingsteknologi, ligger uden for rammerne af nærværende projekt. Der er dog foretaget indledende forsøg i laboratorieskala for at få en indikation af i hvor høj grad, og under hvilke pH-forhold, adsorberet fosfor kan desorberes fra granulatet.

7.1 Forsøgsopsætning

Ved afslutning af Runde 1 den 12/11 blev der udtaget en portion af den brugte filtermasse fra den øverste halvdel af kolonnen, med henblik på gennemførelse af desorptionsforsøg i laboratoriet baseret på udvaskning ved høj pH. Forsøgene blev udført som batchforsøg i 250 ml bluecap flasker. Flaskerne blev tilsat 60 g granulat (drænet vægt) samt NaOH-opløsning af forskellig koncentration og volumen. Flasken blev herefter anbragt vandretliggende med skånsom omrøring via langsom rotation om flaskens længdeakse, og der blev udtaget prøver efter 1 og 2 timer til bestemmelse af TP i væskefasen efter filtrering. Udvaskningen blev evt. gentaget ved erstatning af brugt med frisk NaOH-opløsning.

7.2 Forsøg med svag NaOH-opløsning

Indledningsvist blev der lavet forsøg med tilsætning af relativt svage NaOH-opløsninger. I ét forsøg blev 60 g granulat (drænet vægt) tilsat 50 ml af den væske fra filterkolonnen der blev udtaget sammen med granulatet, og pH blev justeret til præcis 13 ved tilsætning af NaOH. Herefter henstod blanding under omrøring i 2 timer, med i et andet forsøg blev der til 60 g granulat (drænet vægt) tilsat 50 ml 1 M NaOH, og blandingen henstod herefter ved det resulterende pH (>13) i 2 timer under omrøring. Delprøver til TP-analyse blev udtaget efter henholdsvis 1 og 2 timer. Nøgletal for de to desorptionsforsøg er vist i tabel 7-1.

Tabel 7-1 Nøgletal for desorptionsforsøg med svag NaOH-opløsning

Forsøg (nr.)	Granulat (g drænet vægt)	Tilsat Desorp. opløsning	Total volumen (ml)	pH Start/slut	TP i filtrat (mg/l)		Desorberet TP (g TP/kg granulat)	
					1 h	2 h	1 h	2 h
1	60	50 ml Filtrervæske	100	13 / 10,4	20,3	19,1	0,023	0,021
2	60	50 ml 1 M NaOH	100	>13 / 11,9	178	89,2	0,150	0,070

Som det fremgår af tabel 7-1 falder pH betydeligt under forsøgene, og det ses at koncentrationen af desorberet fosfor er lavere efter 2 timer end efter 1 time. Dette indikerer at pH er for lav til at holde fosfor i opløsning. Samtidig er den specifikke mængde af desorberet fosfor langt lavere end forventet ud fra en estimering af den mængde fosfor der er adsorberet til granulatet under Runde 1. Som nævnt under afsnit 6.3 kan den absolutte mængde af TP fjernet under Runde 1 estimeres til 537 g. Hvis det antages at den adsorberede fosfor er jævnt fordelt i hele filtermassen og at denne i Runde 1 udgjorde 0,156 m³ granulat, svarende til 188 kg granulat, kan den specifikke fosforfjernelse estimeres til $537/188 = 2,86$ g TP/kg granulat. Som det fremgår af tabel 7-1, er dette 1-2 størrelsesordner højere end fundet i desorptionsforsøgene.

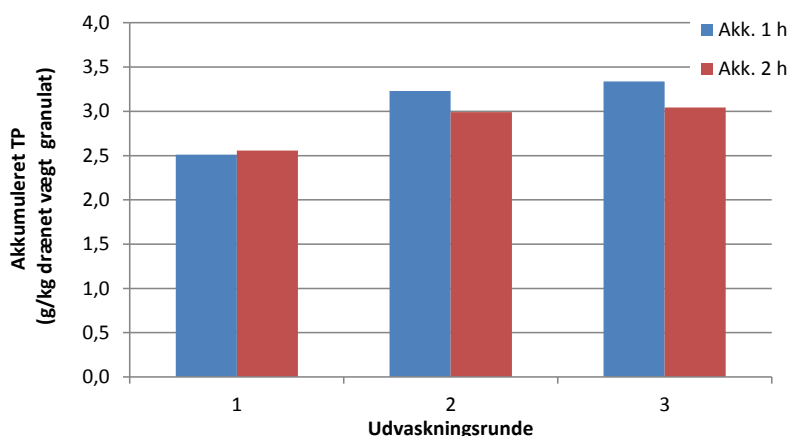
7.3 Forsøg med stærk NaOH-opløsning

Da de indledende forsøg indikerede for lav pH under desorptionsprocessen, blev der lavet en forsøgsrunde hvor 60 g drænet granulat blev udvasket med tre hold 4 M NaOH-opløsning. Nøgletal for desorptionsforsøget er vist i tabel 7-2.

Tabel 7-2 Nøgletal for desorptions-forsøg med 4 M NaOH

Udvasknings- runde (nr.)	Granulat (g drænet vægt)	Tilsat 4 M NaOH (ml)	Total volumen (ml)	pH Start/slut	TP i filtrat (mg/l)		Desorberet TP (g TP/kg granulat)	
					1 h	2 h	1 h	2 h
1	60	100	150	> 13 / 13,4	1.620	1.650	2,51	2,56
2	60 (fra nr. 1)	93	150	> 13 / 13,5	475	287	0,72	0,43
3	60 (fra nr. 2)	91	150	> 13 / ?	65	30	0,11	0,05

Som det fremgår af tabel 7-2 lå pH over 13 under hele forsøgsperioden. Af tabel 7-2 fremgår videre at den desorberede fosformængde stiger en smule fra 1 til 2 timers henstand i første runde, men at mængden tilsvarende falder fra 1 til 2 timers henstand i de følgende to runder, dvs. at der med tiden sker en gen-adsorption. I figur 7-1 er vist mængden af desorberet fosfor normeret i forhold til mængden af granulat.



Figur 7-1 Akkumuleret desorberet TP over 3 udvaskninger med 4M NaOH

Som det fremgår af figur 7-1 er den samlede maksimale mængde af desorberet fosfor ca. 3,3 g P pr. kg drænet granulat (efter 1 times henstand), hvoraf hovedparten (75%) udvaskes i første hold NaOH-opløsning. Desorberet fosfor i tredje og sidste hold NaOH-opløsning bidrager kun med 3% af den samlede desorberede fosfor-mængde efter 1 times henstand.

Som nævnt ovenfor kan den specifikke fosforfjernelse under Runde 1 estimeres til 2,86 g TP/kg granulat. Den estimerede specifikke fosforfjernelse er altså en lidt mindre end den målte specifikke fosfor-desorption i forsøget med stærk NaOH-opløsning. At den målte desorberede fosformængde er lidt højere end den estimerede gennemsnitlige fosforfjernelse, kan skyldes usikkerhed på målingerne ved desorptionsforsøgene, og specielt usikkerhed ved estimering af den gennemsnitlige fosforfjernelse fordi fosforkoncentrationen ind og ud af kolonnen typisk kun er målt to gange om ugen. Forskellen kan dog også være reel da fordelingen af fosfor i filtermassen næppe er jævn, hvorfor det må forventes at der typisk er adsorberet mere fosfor jo højere man er i filterkolonnen. Prøven til desorptionsforsøgene er udtaget i den øverste halvdel af kolonnen. Uanset disse usikkerheder indikerer desorptionsforsøgene, at en meget stor del af den adsorberede fosformængde kan desorberes ved henstand i en time ved pH >13.

7.4 Diskussion og konklusion

Desorptionsforsøgene viser klart at det er muligt at desorbere stort set alt adsorberet fosfor ved tilsætning af NaOH. I de gennemførte batchforsøg var det nødvendigt at anvende 4 M NaOH for at få en fuldstændig desorption, til gengæld blev langt hovedparten af fosforen desorberet i et volumen af NaOH der svarer til lidt mere end ét bed volumen. I praksis antages en regenerering af en kolonne at foregå ved at der langsomt ledes en relativt stor mængde NaOH igennem kolonnen, måske 4-6 bed volumes, men med en svagere NaOH opløsning, måske 0,5-1,5 M (Se afsnit 2.4).

8. Teknisk- økonomiske vurderinger

Med udgangspunkt i resultaterne fra nærværende projekt fokuseres der i dette afsnit på tekniske og økonomiske forhold i relation til en opskalering af den undersøgte adsorptionsproces til fuld skala.

Teknisk set vil der i forbindelse med det overordnede design af et fuldskalaanlæg indgå to væsentlige forhold der ikke har været omfattet af pilotskalaforsøgene i dette projekt, nemlig anvendelse af to eller flere adsorptionskolonner i serie samt regenerering af adsorbenten. Begge dele vil føre til en forbedret udnyttelse af adsorbentens adsorptionskapacitet. Dette fører igen til reducerede omkostninger til udskiftning af adsorbent, der typisk er den helt dominerende driftsomkostning i adsorptionsprocesser.

I forbindelse med regenerering af adsorbenten er det endvidere muligt at genindvinde den desorberede fosfor ved f.eks. fældning med kalk.

I det følgende er disse tekniske forhold nærmere beskrevet, og der er opstillet en række scenarier for beregning af omkostninger ved etablering og drift af en fuldskala adsorptionsproces

8.1 Kolonner i serie

Ved opdeling af det samlede bed volumen på flere kolonner i serie udnyttes det forhold at adsorptionskapaciteten for adsorbenten øges med koncentrationen af fosfor i vandfasen i kolonnen. Når der som i det aktuelle tilfælde skal opnås en meget lav fosforkoncentration i afløbet, vil koncentrationen af fosfor i vandfasen i kolonnen altid være lav, og tilsvarende vil adsorptionskapaciteten for adsorbenten være lav, og udnyttelsen af adsorbenten vil være ringe. Som eksempel er adsorptionskapaciteten for produktet CFH12 i dette projekts pilotforsøg bestemt til godt 1 g P/kg adsorbent i perioden fra produktet blev taget i brug og indtil grænseværdien på 0,04 mg P/l blev nået (se tabel 6.4). For det samme produkt blev den maksimale adsorptionskapacitet estimeret ved laboratoriebatchforsøg til godt 17 g P/kg adsorbent (se tabel 5.1). Udnyttelse af den maksimale adsorptionskapacitet kræver et meget højt forhold mellem fosfor i væskefasen og mængden af adsorbent, hvilket gør at det ikke er realistisk i nærværende sammenhæng at nå op på en sådan udnyttelsesgrad. Ved at operere med to eller flere kolonner i serie kan den forreste kolonne drives med en afløbskoncentration der er højere end mål-koncentrationen, fordi den næste kolonne vil sørge for at nedbringe koncentrationen til den ønskede afløbsniveau. Adsorptionskapaciteten for den forreste kolonne udnyttes dermed bedre. På et vist tidspunkt vil udløbskoncentrationen for den bageste kolonne overstige mål-koncentrationen. På dette tidspunkt udskiftes adsorbenten i den forreste kolonne med frisk adsorbent, og rækkefølgen på de to kolonner byttes om. Baseret på erfaringer fra litteraturen (e.g. Sperlich, 2010), synes det muligt at opnå op i mod en fordobling af udnyttelsesgraden af adsorbentens adsorptionskapacitet.

8.2 Regenerering af adsorbent

Når adsorbenten har nået en mætningsgrad der gør at den ikke længere kan bruges i det givne proces-layout, må adsorbenten enten udskiftes eller regenereres. Regenereringen foregår ved at hæve pH kraftigt ved tilsætning af lud. Her ved desorberes fosfor fra adsorbenten og erstattes med hydroxyl-ioner. For produktet GFH fandt Sperlich (2010) ved kolonne forsøg i pilotskala, at 4-6 BV af 1 M NaOH kan

desorbere mere end 90% af den adsorberede fosfor ved første regenerering, men at adsorptionskapaciteten falder noget hver af de efterfølgende regenereringer, og endvidere at granulernes mekaniske styrke reduceres ved gentagne regenereringer. Sperlich (2010) konkluderer at der næppe kan foretages mere end to regenereringer (tre driftscykluser) før adsorbenten må kasseres. En fuldskala regenereringsproces vil kræve to ekstra tanke med hver 4-6 gange så stort volumen som voluminet for den kolonne der skal regenereres, én til ren NaOH og en til opsamling af NaOH med fosfor efter passage af kolonnen.

8.3 Udvinning af fosfor

Den desorberede fosfor kan udfældes direkte fra elueringsvæsken ved tilsætning af kalciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Herved dannes et kalciumfosfatudfældningsprodukt med et fosforindhold af størrelsen 10-15%. NaOH-opløsningen kan i princippet genbruges til en ny regenerering, men dette vil kræve en vidtgående separation af udfældningsprodukt, formentlig via en filtreringsproces. Udvinning af fosfor vil altså kræve en tank til fældningsprocessen (evt. den samme som den der bruges til opsamling af NaOH efter passage af kolonnen), samt et filtreringstrin.

8.4 Etablerings- og driftsomkostninger ved forskellige tekniske scenarier

Som udgangspunkt antages en situation som på Mølleåværket hvor der skal behandles en vandmængde på 200 l/s. Endvidere antages en fosfor-koncentration i tilløbet til kolonnen (MBR-permeatet) på 0,4 mg P/l, samt en ønsket afløbskoncentration fra kolonnen på 0,04 mg P/l. Dette svarer til at der tilledes en fosformængde på 6,9 kg P/d til kolonnen og fjernes en mængde på 6,2 kg P/d. Endelig antages det at den hydrauliske opholdstid i den aktive del af kolonnen (EBCT) skal være 6 minutter, hvilket svarer til et bed volumen på 72 m³.

ETABLERINGSOMKOSTNINGER

Estimat på anskaffelsesomkostninger for selve adsorptionskolonnerne med tilhørende udstyr er vist i tabel 8.1 nedenfor. Estimatet er baseret på en fordeling af det samlede fyldvolumen (72 m³) på 6 kolonner af 12 m³, der opstilles med to kolonner i serie i tre parallelle linjer. Hver linje antages udstyret med et lokalt kontrolpanel samt en flowmåler på afløbssiden. Her til kommer skyllepumper, kompressorer og overordnet styresystem der er fælles for alle tre linjer.

Tabel 8-1 Estimat på etableringsomkostninger for adsorptionskolonner med fyldvolumen på 72 m³

	Antal	Stykpris 1.000 DKK	Beløb 1.000 DKK
Beholder 12 m ³	6	310	1,860
Rørsystem	6	35	210
Control panel	3	10	30
Flowmåler	3	20	60
Styring	1	100	100
Skyllpumpe	2	35	70
Kompressor	2	40	80
I alt			2,410

Endvidere vil der være omkostninger til smede- og el-arbejde ved opstilling af kolonnerne, hvilket vurderes til at ligge i området 100 - 200 tkr.

Endelig skal der etableres en form for bygning til kolonnerne. En bygning bestående af fundament samt en let klimaskærm vurderes at koste i området 0,5-1,0 mio. kr.

De totale etableringsomkostninger for et adsorptionspoleringstrin til behandling af 200 l/s vurderes med et groft overslag at ligge i intervallet 4-6 mio. kr.

DRIFTSOMKOSTNINGER

Pris og adsorptionskapacitet for adsorbenten er helt afgørende for udfaldet af beregningerne af driftsomkostningerne ved en fuldskala adsorptionsproces. Der foretages beregninger for tre forskellige produkter, dels de to produkter der har været undersøgt i nærværende projekt (CFH 12 og E33P), og dels et produktet GFH, der er omtalt af Sperlich (2010), og synes at have en højere specifik adsorptionskapacitet end de to andre produkter. Prisen for alle tre adsorbenter er som udgangspunkt sat til 4,4 EUR/kg, svarende til 33 DKK/kg, som er den pris der opgives af Sperlich (2010) for produktet GFH. I tabel 8-1 er vist nøgleparametre for de tre produkter der er taget i betragtning ved estimering af driftsomkostningerne for en fuldskalaprocess.

Tabel 8-2 Nøgleparametre for de tre adsorbent-produkter der er anvendt ved estimering af driftsomkostninger.

Parameter	Enhed	CFH 12	E33PP	GFH
Omtrentlig densitet	ton/m ³	1,2	0,5	1
Vægt-specifik adsorption	g P/kg	1,1	3,9	5,9
Volumen-specifik adsorption	g P/m ³	1.300	1.700	5.100

Som det fremgår af tabel 8-2 er densiteten for produktet E33P kun omkring det halve af densiteten for de to andre produkter. Værdierne angivet i tabel 8-1 for specifik adsorption for CFH 12 og E33P, svarer til de værdier der blev fundet ved pilotforsøgene foretaget som led i nærværende projekt (se tabel 6.4). Det skal her bemærkes at værdierne for CFH 12 er fundet ved en tilløbskoncentration af fosfor på omkring 0,4 mg/l, medens det for E33P er fundet ved en tilløbskoncentration på 0,2 mg P/l. Værdierne er således ikke direkte sammenlignelige. Værdierne for GFH er baseret på Sperlich (2010) der udførte forsøg adsorptionskinetiske forsøg i laboratorieskala og fandt at GFH havde en vægtspecifik adsorptionskapacitet der var af størrelsen 50% højere end kapaciteten for E33P.

Der er herefter regnet på følgende 3 scenarier:

Driftsomkostninger scenarie 1

Tilløb af permeat og afløb til recipient fra én reaktor (i princippet som i pilottest, men med det samlede bed volumen fordelt på en række parallelle kolonner). Granulatet udskiftes ved overskridelse af den ønskede afløbskoncentration. Der er ingen regenerering eller fosforindvinding. I tabel 8-3 er vist tekniske og økonomiske nøgletal for scenarie 1.

Tabel 8-3 Tekniske og økonomiske nøgletal baseret på scenarie 1

Scenarie 1	CFH 12	E33P	GFH
Adsorp.kapacitet indtil afløbsgrænseværdi (kg P)	94	122	367
Filtergangtid indtil afløbsgrænseværdi (d)	15	20	59
Behandlet volumen indtil afløbsgrænseværdi (m ³)	260.000	340.000	1.020.000
Bed Volumes indtil afløbsgrænseværdi (antal)	3.611	4.722	14.167
Antal skift af adsorbent (antal)	24	19	6
Forbrug af adsorbent (m ³)	1.747	1.336	445
Forbrug af adsorbent (ton)	2.096	668	445
Årlige omkostninger til adsorbent (mio. kr.)	69,2	22,0	14,7
Omkostninger til adsorbent i forhold til behandlet vandmængde (kr./m ³)	11,0	3,5	2,3

Som det fremgår af tabellen resulterer drift efter scenarie 1 i en omkostning til forbrug af filtermasse mellem 2,3 og 11,0 kr./m³, afhængig af adsorbentens adsorptionskapacitet og pris.

Driftsomkostninger scenarie 2

Som scenarie 1, men med to kolonner i serie. Der antages en effektivitetsfaktor for den bedre udnyttelse af adsorbentens kapacitet som følge af seriedrift på 1,6. I tabel 8-4 er vist tekniske og økonomiske nøgletal for scenarie 2.

Tabel 8-4 Tekniske og økonomiske nøgletal baseret på scenarie 2

Scenarie 2	CFH 12	E33P	GFH
Adsorp.kapacitet indtil afløbsgrænseværdi (kg P)	94	122	367
Filtergangtid indtil afløbsgrænseværdi (d)	24	31	94
Behandlet volumen indtil afløbsgrænseværdi (m ³)	416.000	544.000	1.632.000
Bed Volumes indtil afløbsgrænseværdi (antal)	5.778	7.556	22.667
Antal skift af adsorbent (antal)	15	12	4
Forbrug af adsorbent (m ³)	1.092	835	278
Forbrug af adsorbent (ton)	1.310	417	278
Årlige omkostninger til adsorbent (mio. kr.)	43,2	13,8	9,2
Omkostninger til adsorbent i forhold til behandlet vandmængde (kr./m ³)	6,9	2,2	1,5

Som det fremgår af tabellen resulterer drift efter scenarie 2 i en omkostning til forbrug af filtermasse mellem 1,5 og 6,9 kr./m³, afhængig af adsorbentens adsorptionskapacitet og pris.

Driftsomkostninger scenarie 3

Som scenarie 2, men med regenerering af granulat. Der antages 2 regenereringer (3 driftscykluser) og en effektivitetsfaktor på 2,6, dvs. at adsorbentens levetid forlænges med faktor 2,6 (Effektivitetsfaktoren ville være 3 hvis regenereringen var fuldstændig, men i praksis tabes kapacitet for hver regenerering). I tabel 8-5 er vist tekniske og økonomiske nøgletal for scenarie 3.

Tabel 8-5 Tekniske og økonomiske nøgletal baseret på scenarie 3.

Scenarie 3	CFH 12	E33P	GFH
Adsorp.kapacitet indtil afløbsgrænseværdi (kg P)	94	122	367
Filtergangtid indtil afløbsgrænseværdi (d)	63	82	246
Behandlet volumen indtil afløbsgrænseværdi (m ³)	1.085.217	1.419.130	4.257.391
Bed Volumes indtil afløbsgrænseværdi (antal)	15.072	19.710	59.130
Antal skift af adsorbent (antal)	6	4	1
Forbrug af adsorbent (m ³)	418	320	107
Forbrug af adsorbent (ton)	502	160	107
Årlige omkostninger til adsorbent (mio. kr.)	16,6	5,3	3,5
Omkostninger til adsorbent i forhold til behandlet vandmængde (kr./m ³)	2,6	0,8	0,6
Antal regenereringer (antal)	12	9	3
Regen.omkost. (NaOH) i forhold til behandlet vandmængde (kr./m ³)	0,11	0,08	0,03
Samlede omkost. til forbrugsstoffer i forhold til behandlet vandmængde (kr./m ³)	2,7	0,9	0,6

Som det fremgår af tabellen resulterer drift efter scenarie 3 i en omkostning til forbrug af filtermasse og NaOH mellem 0,6 og 2,7 kr./m³, afhængig af adsorbentens adsorptionskapacitet og pris.

GENINDVINDING AF FOSFOR

For scenarie 3 hvor der sker en regenerering af adsorbenten vil det samtidig være muligt at genindvinde den desorberede fosfor via fældning med calciumhydroxid. Som forudsat for scenarie-beregningerne skal der fjernes en fosfor mængde på 6,2 kg P/d svarende til 2,3 ton P/år. Den genindvundne fosfor tænkes umiddelbart solgt til gødningsformål. Det er usikkert hvilken værdi denne fosfor vil have på gødningsmarkedet, men det vides at struvitprodukter fra renseanlæg i dag kan sælges til en pris der baseret på fosforindhold svarer til et niveau på 20 kr./kg P. Hvis det antages at omkring 90% af det fjernede fosfor kan genindvindes fås en årlig indtægt fra slag af fosfor på godt 40.000 kr. Sammenholdt med

investeringer i udstyr og besværet ved drift af fældningsprocessen, er genindvinding af fosfor fra adsorptionsprocessen ikke interessant for nuværende. Det kan dog ikke udelukkes at meget kraftige stigninger i markedsprisen for fosfor kan ændre dette billede, specielt hvis der samtidig fremkommer billigere og mere effektive adsorbenter. Begge dele kan godt tænkes i en ikke alt for fjern fremtid, i takt med at råfosfat-resurserne udtømmes, og hvis fosforadsorption vinder frem.

8.5 Sammenligning med simultanfældning

Hvis tilløbskoncentrationen sættes til 0,2 mg P/l i stedet for de 0,4 mg P/l som antaget i beregningerne ovenfor, vil adsorbenten have kapacitet til at behandle omtrent dobbelt så meget vand og dermed vil behandlingsprisen pr. m³ falde til omtrent det halve. Det er derfor interessant at sammenligne omkostningerne ved at fjerne fosfor ved simultanfældning i aktiv slammet, og ved at fjerne fosfor i et adsorptions-poleringstrin.

Af beregningerne for scenarie 3 i afsnit 8.4 fremgår det for eksempel, at driftsomkostningerne ved at fjerne fosfor fra en tilløbskoncentration på 0,4 til en udløbskoncentration på 0,04 mg P/l vil være af størrelsen 5 mio. kr. pr. år med produktet E33P. Hvis indløbskoncentrationen kun var 0,2 mg P/l ville man forvente en driftsomkostning på omtrent det halve eller af størrelsen 2,5 mio. kr. pr. år. Ekstra omkostningen ved at fjerne 0,4 mg P/l i stedet for at fjerne fra 0,2 mg P/l er således af størrelsen 2,5 mio. kr.

Ved kemisk fældning af fosfor fra 0,4 til 0,2 kræves et relativt højt Metal/P mol-forhold. Hvis der eksempelvis bruges det aluminium baserede produkt PAX-215 (som det er tilfældet på Mølleåværket), og mol-forholdet meget konservativt sættes til 4 mol Al/mol P så vil de årlige omkostninger til ekstra fældningskemikalier kunne opgøres således:

Der fjernes ved fældning $0,2 \text{ g P/m}^3 \cdot 17.280 \text{ m}^3/\text{d} = 3,46 \text{ kg PO}_4\text{-P/d}$ svarende til 111 mol P/d. Ved et mol forhold på 4 skal der doseres 444 mol Al/d. Da PAX-215 indeholder 2,8 mol Al pr. kg skal der doseres $444/2,8 = 159 \text{ kg PAX-125}$. Prisen på PAX-125 kan antages at være 1,3 kr./kg, svarende til en daglig omkostning til fældningskemikale på 206 kr. eller knap 80.000 kr. pr. år.

Eksemplet viser altså at det er langt dyrere at fjerne fosfor via polering i et adsorptionstrin end via simultanfældning i aktiv slam tanken. Da det samtidig gælder, at økonomien i genindvinding af adsorberet fosfor er ubetydelig med de nuværende fosforpriser (se scenarie 4, afsnit 8.4), peger alt på, at så meget fosfor som muligt skal fjernes ved fældning i aktiv slam anlægget, og kun den allersidste rest skal fjernes i adsorptionstrinnet.

Den nedre grænse for hvor langt man kan komme ned i koncentration, afhænger dels af hvor stor en andel af fosforen der ikke er på ortho-P form, idet det kun er ortho-P der fjernes ved fældning. Men herudover er det også sådan, at den mængde fældningskemikalier der skal tilsættes i forhold til mængden af fosfor der skal fældes, stiger eksponentielt med faldende ønsket afløbskoncentration. Ved meget lave afløbskoncentrationer, som de aktuelle 0,04 mg P/l, skal fældningskemikalierne formentligt doseres i et meget højt mol-forhold til fosfor, og her må det antages at en stor produktion af kemisk slam, samt risiko for øget fouling af MBR-anlæggets membran-filtre, vil sætte en grænse for hvor langt man ønsker at gå med simultanfældningen.

8.6 Sammenfattende teknisk-økonomisk vurdering

Det synes oplagt at en fosforadsorptionsproces kun skal bruges til at polere for det fosfor der teknisk set ikke kan fjernes ved simultanfældning, eller er meget besværligt at fjerne, ved simultanfældning. Dette skyldes at det er langt dyrere at fjerne et kg P ved adsorption end ved simultanfældning.

En fuldskala adsorptionsproces bør udformes med to eller flere kolonner i serie med henblik på bedst mulig udnyttelse af adsorptionskapaciteten. Til behandling af en vandmængde på 200 l/s, som den

vandmængde der er aktuel for Mølleåværket, anslås investeringsomkostninger at ligge i intervallet x-y mio. kr.

Regenerering af adsorbenten er mulig, og vil resultere i en betydelig besparelse af driftsomkostninger. Regenerering kræver imidlertid håndtering af store mængder relativt koncentreret lud, hvilket er besværligt ikke mindst af hensyn til arbejdsmiljøforhold. Regenerering kan derfor nok næppe retfærdiggøres når adsorptionsprocessen kun bruges til at fjerne relativt små mængder fosfor.

Genindvinding af adsorberet fosfor ved fældning med calciumhydroxid er mulig, men når adsorptionsprocessen kun bruges til at fjerne en relativt lille mængde fosfor, er den værdi som genindvundet fosfor vil repræsentere meget lille. Tages investering i fældningsudstyr, tidsforbrug ved drift samt øgede udfordringer med arbejdsmiljø i betragtning, synes det klart at genindvinding ikke er interessant, i hvert fald ikke med de nuværende priser på fosforgødning.

De totale etableringsomkostninger for et adsorptionspoleringstrin til behandling af 200 l/s, uden regenerering og fosforindvinding, vurderes med et groft overslag at ligge i intervallet 4-6 mio. kr.

Den alt afgørende driftsomkostning ved fosforadsorptionsprocessen er udgiften til anskaffelse af adsorbent. Forbruget af adsorbent afhænger af dets kapacitet til at adsorbere fosfor, og denne er forskellig fra produkt til produkt. I nærværende projekt er der testet to produkter, og forsøgene indikerede en forskel i volumen-specifik adsorptionskapacitet på faktor 1,5. I litteraturen er fundet beskrivelse af et tredje produkt, der synes at have en 3 gange så høj volumen-specifik adsorptionskapacitet som det produkt med den højeste kapacitet der blev testet i nærværende projekt.

Hvis man ud fra ovennævnte overvejelser betragter et anlæg med to kolonner i serie, 0,15 mg P/l i tilløbsvandet, uden regenerering og uden genindvinding af adsorberet fosfor, fås et niveau for driftsomkostninger til adsorbent (som er den helt dominerende driftsomkostning) på 0,5 – 2,0 kr./m³ behandlet vand, afhængig af hvilket af de tre betragtede produkter der anvendes (ved beregningen er brugt en pris på 33 kr./kg for alle tre produkter).

For Mølleåværket svarer dette til en årlig omkostning på 2,8 – 13,2 mio. kr. Det skal bemærkes at denne beregning går på en vandmængde på 200 l/s alle årets 365 dage. I praksis vil der i vinterhalvåret ikke skulle ledes vand til Mølleåsystemet (systemet mangler kun vand om sommeren), hvorfor den årlige omkostning formentlig kun vil være omkring det halve, svarende til 1,4 – 6,6 mio. kr.

For det ovennævnte scenarie er udgifterne til anskaffelse af adsorbent umiddelbart den helt dominerende driftsomkostning ved adsorptionsprocessen. Her til kommer dog et ekstra tidsforbrug for driftspersonalet til pasning af adsorptionsanlægget. Dette tidsforbrug er ikke vurderet nærmere i denne rapport, men da den her betragtede proces er uden regenerering og fosfor-genindvinding og derfor simpel, må det antages at tidsforbruget er lavt.

Hvad angår driftsomkostninger skal der endvidere peges på den potentielle omkostning der ligger i bortskaffelse af brugt adsorbent, der i ovennævnte eksempler vil udgøre mellem 85 og 400 tons årligt. Hvorvidt bortskaffelse udgør en væsentlig omkostning afhænger af hvordan den brugte adsorbent klassificeres i affaldssammenhæng. Hvis materialet betragtes på linje med f.eks. spildevandsslam, og blot kan bortskaffes med overskudsslammet (i Mølleåværkets tilfælde ved forbrænding), vil omkostningerne være ubetydelige. Hvis materialet der i mod betragtes som risiko affald der skal deponeres eller forbrændes under særlige forhold, kan der blive tale om en meget betydelig omkostning.

Overvejelser om etablering af en adsorptionsproces til fjernelse af fosfor skal ses i lyset af alternative processer, der kan fjerne fosfor helt ned til recipientniveau. Relevante alternativer til adsorption er umiddelbart efterfældning (inklusive sandfiltrering) og RO-filtrering. Der er ikke i denne rapport regnet på specifikke investerings- og driftsomkostninger for disse to alternative processer. Hvad angår

investeringsomkostninger vurderes det dog umiddelbart, at efterfældning og specielt RO-filtrering vil medføre betydeligt højere investeringsomkostninger. Driftsomkostningerne for efterfældning vurderes umiddelbart at være noget lavere end for adsorption, medens driftsomkostningerne for RO-filtrering vurderes at være noget højere end for adsorption. En stor fordel adsorptionsprocessen sammenlignet med de to alternative processer, er at adsorptionsprocessen er simpel at drive, specielt hvis adsorbenten ikke regenereres. Sammenlignet med efterfældning, som ud fra et økonomisk synspunkt nok er det mest oplagte alternativ til adsorption, er adsorption en meget robust proces i forhold til overholdelse af afløbskvalitet.

9. Referencer

- K. Barthélémy, S. Naille, C. Despas, C. Ruby, M. Mallet (2012) Carbonated ferric green rust as a new material for efficient phosphate removal *Journal of Colloid and Interface Science* 384 pp. 121-27
- N. Chen, C. Feng, J. Yang, Y. Gao, M. Li, B. Zhang (2013) Preparation and characterization of ferric-impregnated granular ceramics (FGCs) for phosphorus removal from aqueous solution *Clean Techn Environ Policy* 15 pp. 375-382
- A. Genza, A. Kornmuüller, M. Jekel (2004) Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide *Water Research* 38 pp. 3523-30
- M. Gupta, P. Loganathan, S. Vigneswaran (2012) Adsorptive removal of nitrate and phosphate from water by a purolite ion exchange resin and hydrous ferric oxide columns in series, *Separation Science and Technology* 47 pp. 1786-92
- M. Hua, L. Xia, B. Pan, Q. Zhang (2013) Validation of polymer-based nano-iron oxide in further phosphorus removal from bioeffluent: laboratory and scaled-up study, *Front. Environ. Sci. Eng.* 7(3) pp. 435-441
- W. Huang, R. Zhu, F. He, D. Li, Y. Zhu, Y. Zhang (2013) Enhanced phosphate removal from aqueous solution by ferric-modified laterites: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies *Chemical Engineering Journal* 228 pp. 679-87
- B. D. Martin, S. A. Parsons, B. Jefferson (2009) Removal and recovery of phosphate from municipal wastewaters using a polymeric anion exchange bound with hydrated ferric oxide nanoparticles, *Water Science & Technology* 60.10 pp. 2637-45
- B. D. Martin, L. de Kock, T. Stephenson, S. A. Parsons, B. Jefferson (2013) The impact of contractor scale on a ferric nanoparticle adsorbent process for the removal of phosphorus from municipal wastewater, *Chemical Engineering Journal* 215-216 pp. 209-215
- T. Nur, M.A.H. Johir, P. Loganathan, T. Nguyen, S. Vigneswaran *, J. Kandasamy (2013) Phosphate removal from water using an iron oxide impregnated strong base anion exchange resin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. In press
- B. Pan, J. Wu, B. Pan, L. Lv, W. Zhang, L. Xiao, X. Wang, X. Tao, S. Zheng (2009) Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents, *Water Research* 43 pp. 4421-4429
- S. Sen Gupta, A. Pandit (2011) Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer, *Water Research* 45 pp. 3318-30
- P.L. Sibrell, T. W. Tucker (2012) Fixed Bed Sorption of Phosphorus from Wastewater Using Iron Oxide-Based Media Derived from Acid Mine Drainage *Water Air Soil Pollut.* 223 pp. 5105-5117

X. Song, Y. Pan, Q. Wu, Z. Cheng, W. Ma (2011) Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge *Desalination* 280 pp. 384-390

Sperlich, A. (2010) Phosphate adsorption onto granulated ferric hydroxide (GFH) for wastewater reuse, *PhD thesis*

C. Sterneryd (2008) TiO₂ photocatalytic degradation of selected pharmaceuticals – an application for wastewater treatment. Master of Science Thesis in Chemical Science and Engineering, Department of Chemistry, Nuclear Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

L. Zhang, J. Liu, L. Wan, Q. Zhou, X. Wang (2012) Batch and Fixed-bed Column Performance of Phosphate Adsorption by Lanthanum-Doped Activated Carbon Fiber, *Water Air Soil Pollut* 223 pp. 5893-5902

Q. Zhou, X. Wang, J. Liu, L. Zhang (2012) Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol-Gel method *Chemical Engineering Journal* 200-202 pp. 619-26

Product datasheet for CFH 12, 14th Feb 2013, Kemira A/S

Bayoxid E33P Datasheet, Severn Trent, 2007

Bilag

Bilag 1: Rådata for analyser fra pilotforsøg

Tabel 0-1: Analysedata runde 1

Dato	Perm.- flowpr. mgP/l	Tilløb- stikpr. mgP/l	Afløb- stikpr. Mg/l	Perm.- flowpr. pH	Tilløb- stikpr. pH	Afløb- stikpr. pH
29.09.2014		1,16			7,3	
29.09.2014			0,01			5,7
30.09.2014	0,88			7,6		
30.09.2014		0,703	0,002		7,4	7
30.09.2014		0,627	0,01			
01.10.2014		0,642	0,011		7,2	7
01.10.2014		0,484	0,005	7,5	7,2	6,7
02.10.2014		0,369	0,015			
07.10.2014		0,397	0,032		7,5	7,3
09.10.2014	0,266	0,432	0,038	7,1	7	7,2
13.10.2014	0,382	0,447	0,07	7,9	7,7	8
15.10.2014	0,233					
16.10.2014		0,225	0,065			
21.10.2014		0,271	0,069			
20.10.2014	0,205					
22.10.2014	0,236					
23.10.2014		0,253	0,061			
27.10.2014	0,466			7,4		
28.10.2014		0,469	0,129		7,5	7,6
29.10.2014	0,654			7,5		
30.10.2014		0,588	0,167		7,4	7,5
31.10.2014		0,769	0,225			
03.11.2014	0,447					
04.11.2014		0,532	0,201			
06.11.2014	0,362			7,5		
06.11.2014		0,241	0,135		7,3	7,5
11.11.2014	0,525			7,9		
11.11.2014		0,693	0,217		7,4	7,9

Tabel 0-2: Analysedata 2. runde

Dato	Perm.- flowpr. mgP/l	Tilløb- stikpr. mgP/l	Afløb- stikpr. Mg/l	Perm.- flowpr. pH	Tilløb- stikpr. pH	Afløb- stikpr. pH
13.11.2014	0,483	0,825	0,01	7,8	7,2	6,8
18.11.2014	0,283	0,33	0,009	7,4	7,2	7,3
20.11.2014	0,363	0,692	0,011	7,6	7,4	7,4
25.11.2014	0,482	0,617	0,03	8	7,3	7,8
27.11.2014	0,49	0,726	0,044	7,6	7,5	7,3
02.12.2014	0,547	0,591	0,122	7,7	7,5	7,7
04.12.2014	0,506	0,572	0,108	7,6	7,5	7,7

Tabel 0-3: Analysedata 3. runde.

Dato	Perm.- flowpr. mgP/l	Tilløb- stikpr. mgP/l	Afløb- stikpr. Mg/l	Perm.- flowpr. pH	Tilløb- stikpr. pH	Afløb- stikpr. pH
09.12.2014	0,261	0,371	0,004	6,9	7,2	7,1
11.12.2014	0,31	0,259	0,006	7,5	6,7	7,1
15.12.2014	0,273	0,359	0,003	7	7,2	7,4
19.12.2014	-	0,416	0,003	-	7	7,2
25.12.2014		0,064	0,002			
29.12.2014		0,251	0,008			
02.01.2015		0,205	0,01			
06.01.2015	0,103	0,588	0,004	7,5	7,3	7,7
08.01.2015	0,161	0,268	0,007	7,5	7,3	7,5
12.01.2015	0,123	0,218	0,022	8,2	7,4	7,6
15.01.2015	0,191	0,146	0,022	6,9	7	7,1
19.01.2015	0,138	0,187	0,036	7,5	7,3	7,5
22.01.2015	0,199	0,151	0,036			
26.01.2015	0,458	0,507	0,112			

Poleringsteknologi til vidtgående fosforfjernelse – Forsøg med filtrering gennem jernhydroxid granulat

Poleringsteknologi til vidtgående fosforfjernelse – Forsøg med filtrering gennem jernhydroxid granulat

Denne rapport indeholder resultaterne af projektet ” Poleringsteknologi til vidtgående fosforfjernelse – Forsøg med filtrering gennem jernhydroxid granulat” gennemført i regi af Miljøstyrelsens/Naturstyrelsens tilskudsordning for Grøn Teknologi 2013.



Miljøministeriet
Naturstyrelsen

Haraldsgade 53
DK – 2100 København Ø
Tlf.: (+45) 72 54 30 00

www. nst.dk