



Miljø- og
Fødevareministeriet
Styrelsen for Vand- og
Naturforvaltning

Rensning af perkolat fra lossepladser med SCWO

Opsamling og afslutning af MUDP projekt

Juli 2016

Redaktion: Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning

Tekst: Aquarden Technologies, Martin Dau

ISBN: 978-87-7175-601-2

Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljø- og Fødevareministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Resumé	4
2.	Indledning	5
3.	Delpakke 1: Metodeafprøvning i laboratorium af perkolat koncentration	7
3.1	Nanofiltrering af perkolat i laboratorie- og pilotskala	7
3.2	Forsøg med blødgøring af NF-perkolatkoncentrat	10
3.3	Konklusion for Delpakke 1	11
4.	Delpakke 2: Metodeafprøvning i laboratorium af SCWO	12
4.1	SCWO-forsøg til bestemmelse af driftsparametre	12
4.2	Konklusion for Delpakke 2	14
5.	Delpakke 3: Test, resultater og udbedringer af forbehandlingsanlægget	15
5.1	Koncentration ved nanofiltrering	15
5.2	Ionbytningen af koncentreret perkolat	17
5.3	Resultater fra forbehandling	17
5.4	SCWO på koncentreret og ionbyttet perkolat	18
5.5	Konklusion af delpakke 3	19
6.	Delpakke 4: Test og resultater fra SCWO, samt ”superforsøget”	20
6.1	Forbehandling	20
6.2	SCWO-rensning	21
6.3	Renseresultater	23
6.4	SCWO 6”	23
7.	Konklusion	26
8.	Perspektivering	27
	Bilag	28

1. Resumé

Denne rapport præsenterer en gennemgang af den MUDP projektet: Rensning af perkolat fra lossepladser med SCWO. Rapporten er skrevet som en sammendrag af de fire delrapport skrevet i projektet, og fungerer derfor som afsluttende rapport for projektet.

Projektets formål var at udvikle og afprøve en total løsning for rensning af perkolat fra deponeringsanlæg. Løsningen skulle kunne rense perkolat til en økonomisk konkurrence dygtig pris, derudover forventes løsningen af kunne bidrage til at forbedre nedbrydelsen af de organiske stoffer i perkolat, samt reducere mængden af tungmetaller og andre stofgrupper. Dette vil betyde en mindre belastning for miljøet fra deponeringsanlæg.

Målgruppen er dels deponeringsanlæg, politikere og miljøagenture der som beslutningstagere på landsplan har mulighed for at blive introduceret til en ny BAT (Best available technology), og derved sikrer strammer krav til udledningen og derved miljøbelastningen.

Rapporten præsenterer de væsentlige resultater fra et snart treårigt projektforsøg med forsøg på at udvikle en forbehandling og SCWO metode til kontinuerlig og sikker drift til behandling af perkolat. Et langt samarbejde udført af Aquarden Technologies, sammen med Odense Renovation og med COWI som konsulent.

Rapportens forsøg munder ud i en forbehandlingsmetode som kan benyttes til at koncentrere perkolatet op til 20 gange, samt nedbringe saltmængden i spildstrømmen, så perkolatet kan renses vha. SCWO-anlægget. Derudover bekræftes det at SCWO nedbryder de organiske stoffer i perkolatet. Projektet har ikke været problemfrit, hvilket er uddybet igennem rapporten.

Forbehandlingen har voldt flere problemer end forventet og samtlige designs til forbedring af forbehandlingen har ikke løftet til det ønskede niveau, hvor det kører problemfrit i to uger. Derudover har det kostet mange ekstra timer, hvilket har betydet mindre tests af SCWO-anlægget end ønsket. Aquarden Technologies har besluttet at fortsætte med udviklingen af forbehandlingen efter projektets afslutning, og har allerede udarbejdet flere ideer til udbedringen af forbehandlingen.

Vigtigste konklusioner er:

- COD reduceret med >99,9%, og andre stofgrupper reduceres til mindre end de nuværende udledningskrav hos Odense Renovation.

Hvilket betyder at når en driftssikker forbehandling fungere, så kan SCWO leve op til kravene for rensat perkolat.

2. Indledning

Projektet: Rensning af perkolat fra lossepladser med SCWO, er et projektsamarbejde mellem Aquarden Technologies og Odense Renovation, for at øge den nuværende renseseffektivitet på perkolat. Det meste perkolat i Danmark udledes til offentlige rensningsanlæg, hvor de organiske stoffer i perkolatet nedbrydes ved traditionel biologisk rensning. Perkolat indeholder svært nedbrydeligt organiske stoffer og derfor nedbrydes kun 5-10% af de organiske stoffer i biologisk rens. Hvilket betyder at de resterende 90-95 fortyndes væk.

SCWO har potentialet til at sikre fuldstændig destruktion af de organiske stoffer i perkolat og igennem adskillige år har Aquarden Technologies udviklet på metoden og er nu, som en af de første på verdensmarkedet ude og tilbyde en kommerciel løsning, der er rentabel og ressourcebesparende.

Da perkolatmængderne er store og SCWO er en relativ dyr proces per kubikmeter, ville en billig koncentreringsteknik være nødvendigt for at konkurrere med den nuværende pris pr. m³. Derfor har projektet inkluderet COWI til at bidrage med ekspertisen til forbehandling af perkolat.

COWI anslår, at der i Danmark generes ca. 1,6 mio. m³ perkolat fra 140 deponeringsanlæg. 45 aktive deponeringsanlæg og de resterende er fyldt op og lukket ned, men vil genere perkolat mange år frem.

På denne baggrund ser Aquarden store muligheder for at komme ind på perkolatmarkedet med en renseme-tode, som kan klare fremtidens miljøkrav, og som kan nedbryde alle de organiske stoffer, som i dag fortyndes og udledes via. Offentlige renseanlæg. Derudover er Aquarden Technologies overbevist om at det vil være muligt at kombinere forbehandling og SCWO til at skabe et konkurrencedygtig alternativ.

Projektet er formelt opdelt i seks delpakker, hvor hver delpakkes leverance dækker et behov, som skulle løses, for at behandlingen af perkolat i SCWO ville kunne udbredes på industrielt plan.

Arbejdspakker	Leverancer	Aktiviteter
1. Udvikling og afprøvning af metoder til forbehandling og koncentration	1. Gennemførte afprøvnings med beskrivelse (delrapport I) og designgrundlag for de(n) bedst egnede metoder til forbehandling af perkolat	1. Opstilling og udvælgelse af relevante kombinationer af forbehandlingsprocesser 2. Afprøvning af blødgøring med og uden ammoniakfjernelse ved ionbytning 3. Afprøvning af ammoniakfjernelse ved selektiv ionbytning 4. Eventuel afprøvning af alternativ metode til blødgøring og ammoniakfjernelse 5. Membranforsøg (NF og RO) i lab skala hos Alfa Laval Nakskov
2. SCWO-laboratorieforsøg	2. Gennemført laboratorieafprøvning, hvor resultaterne præsenteres og kommenteres i delrapport II	6. Fremstilling af koncentreret perkolat ud fra erfaringerne i arbejds pakke 1 7. Test af ca. 25 liter koncentreret perkolat for at fastlægge de optimale driftsparametre
3. Indledende pilotforsøg med SCWO	3. Gennemførte pilotforsøg hvor resultater præsenteres og kommenteres i delrapport III	8. Perkolat koncentreret løbende i Odense ved den udvalgte forbehandlingsmetode. 9. Test af ca. 10 m ³ koncentreret perkolat for at fastlægge de optimale driftsparametre for SCWO
4. Langtidsforsøg med SCWO pilot plant	4. Gennemføre langtidsafprøvning, hvor resultater præsenteres og kommenteres i delrapport IV	10. Perkolat koncentreret løbende i Odense ved den udvalgte forbehandlingsmetode 11. Test i 9 måneder på koncentreret perkolat for at få praktiske driftserfaringer med hele rensekonceptet
5. Resultatformidling	5. Afholdelse af seminar og skrivning af artikler	12. Der afholdes seminar, hvor projektsresultaterne præsenteres 13. Der skrives 1-2 artikler om projektet og des resultater
6. Afslutning	6. Sammenfatning af resultater i en slutrapport	14. Udarbejdelse af sammendrag af projektets resultater.

I denne sammenfatning opsummeres de vigtigste resultater og konklusioner fra de fire delrapport som er skrevet igennem projektet. I forbindelse med delpakke 5 har Aquarden Technologies direktør: Zhuoyan afholdt en præsentation af projektet, samt resultater til Sardinien symposium 2015.

Derudover fungerer denne rapport som delpakke 6, samt som afslutning for hele projektet, og vil derfor også indeholde en samlet konklusion.

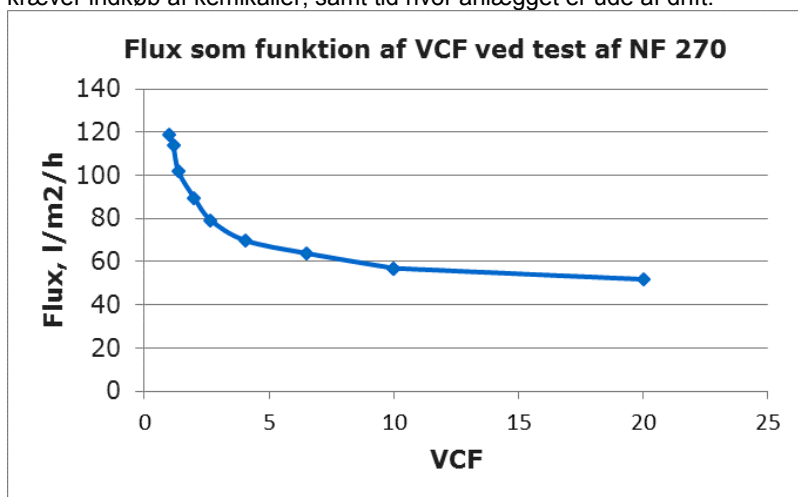
3. Delpakke 1: Metodeafprøvning i laboratorium af perkolat koncentrering

Pakken bestod i at gennemprøve metoder til at bestemme den bedst mulige forbehandling af perkolat. En god forbehandling er vigtig for brugen af SCWO til rensning af perkolat. Både fordi at prisen for afskaffelsen af perkolat i dag er billig, og dette skal metoden kunne konkurrere med, men også fordi at SCWO-anlægget kører mest økonomisk, når spildstrømmen har et lavt saltindhold og samtidig en høj COD.

3.1 Nanofiltrering af perkolat i laboratorie- og pilotskala

Der blev udført et batchforsøg med NF (nanofiltrering) på 75 liter perkolat, hvor der undervejs blev udtaget øjeblikkeprøver af permeatet ved forskellige koncentrationsfaktorer. Da spildevandet efterfølgende skal ion-byttes, vælges det at benytte en membran af typen NF270, da denne membran skulle have en mindre tilbageholdelse af calcium, hvilket efterfølgende kunne betyde mindre belastning i ionbytteren.

Som vist i Figur 1 falder fluxen over forsøget med 50% ved en VCF (Volumetric Concentration Factor) på 8. Den langsomme tilstopning af membranen betyder også i praksis, at CIP-rensninger (Cleaning in Place) ikke skal udføres så hyppigt. Dette er godt, da CIP-rensning kræver indkøb af kemikalier, samt tid hvor anlægget er ude af drift.



Figur 1: Flux som funktion af VCF for NF270

Tabel 1 viser udvalgte analyser fra forskellige tider i koncentreringsprocessen. Resultaterne bekræftede, at membranens tilbageholdelse af calcium var 50-75% ved hhv. VCF 10 og VCF 20. Membranen var derfor ideel til formålet. Samme var gældende for magnesium, hvor tilbageholdelsen hhv. var på 55% og 47%. En lav tilbageholdelse af calcium og magnesium, ville betyde signifikant mindre belastning af den efterfølgende ionbytter, hvilket må anses som en fordel, da ionbytteren skal regenereres efter en vis mængde calcium og magnesium. Resulta-

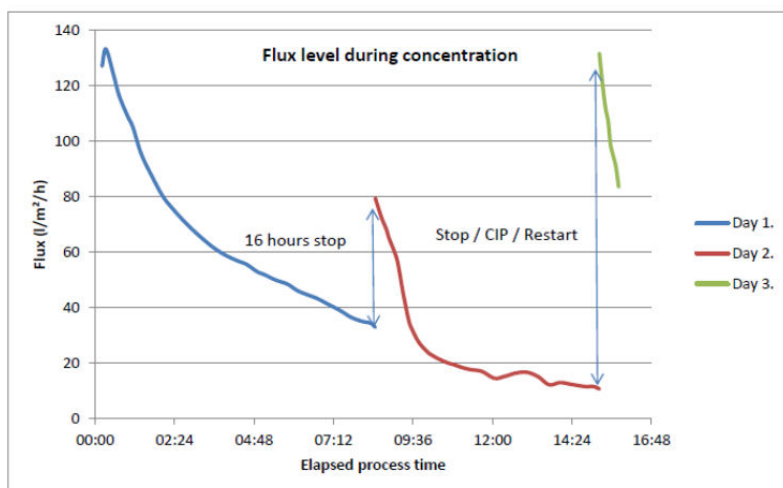
terne viste derudover en god tilbageholdelse af COD, hvilket ville bidrage med en øget brændværdi og derved gøre SCWO-processen mere økonomisk favorabel.

Tabel 1 Tabel 1: Tilbageholdelse af udvalgte komponenter ved NF270. Ved VCF=10 er beregningen foretaget således: (input-output)/input. Ved VCF=20 er beregningen: akkumuleret/input. Beregningerne ved VCF=10 må anses for de mest pålidelige, da analyseusikkerheden

Parameter	% tilbageholdelse i NF		% tilbageholdelse RO	
	VCF = 10		VCF = 4	
	AQ-forsøg	Fakse 2012	AQ-forsøg	AQ forsøg 2009
TOC	91,75%	85,6%	99,17%	
COD	93,20%	90,1%	81,53%	90,6%
Chlorid	30,47%	0%	8,97%	
NH ₃ -N	27,09%	0,4%	14,21%	92,5%
Total-N	25,00%			
SiO ₂	15,26%		10,49%	
HCO ₃	35,31%		13,13%	
Sulfat	97,55%	58,5%	86,11%	
Jern	99,19%	100%	254,90%	
Mangan	98,79%		50,52%	
Calcium	50,50%	20,5%	75,00%	
Magnesium	55,00%		47,58%	
Natrium	24,27%	0%	15,24%	
Kalium	28,95%	0%	15,79%	
Bly	100,00%	100%	8,33%	
Cadmium	98,34%	100%	8,57%	
Chrom	91,60%	100%	71,67%	
Kobber	100,00%	100%	760,42%	
Molybdæn	100,00%		83,21%	
Nikkel	92,08%	92,6%	86,75%	
Zink	83,44%	100%	14,50%	
BTEXN-total	82,13%		1,79%	
Phenoler, total	58,71%	2,0%	10,49%	
Chlorphenoler	61,88%		3,60%	

Efter forsøget i laboratoriet, udføres der en mindre pilottest hos Alfa Laval Nakskov, med samme membran-type. Pilottesten blev udført som et semibatch forsøg, hvor der i løbet af forsøget spædes til med spildevand.

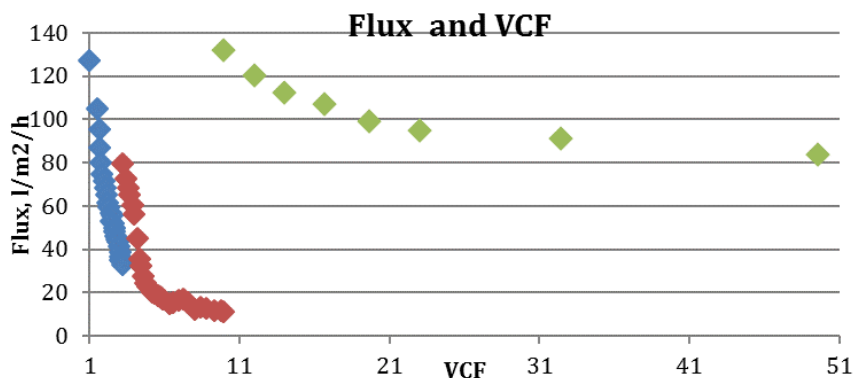
Fluxen som funktion af procestiden, for forsøget, er vist i Figur 2.



Figur 2: Flux som funktion af procestiden.

I forsøget blev der observeret en start flux på 130 L/m²/h som falder til ca. 35 L/m²/h over 8 timers drift. Forsøget har herefter et 16 timers stop over natten. Da forsøget genoptages, er start fluxen øget fra de 35 L/m²/h til 80 L/m²/h. Forsøget fortsættes i yderligere 7,5 timer, hvorefter fluxen er faldet til ca. 10 L/m²/h, hvilket er langt under den grænseværdi hvor en CIP-rensning er nødvendig. Normalt CIP-renses der ved ca. 40% af start kapaciteten, dvs. ved en flux på 52 L/m²/h. Membranen CIP-renses og fluxen genvindes 100% til en start flux på ca. 130 L/m²/h.

Figur 3 viser fluxen plottet mod VCF for de tre dage fra Figur 2. Her observeres det at der kan opnås en VCF 50, og samtidig en høj flux. Jo højere VCF der opnås, jo mere økonomisk favorabelt bliver koncentreringen. En højere VCF betyder større mængde permeat der kan ledes direkte til kloak. Derudover betyder det en øget brandværdi, hvilket øger bidraget til temperaturen i SCWO-anlægget og derved spare strøm.



Figur 3: Flux som funktion af VCF. Resultaterne skal sammenholdes med fluxen som funktion af procestid.

I Tabel 2 er tilbageholdelsen af udvalgte komponenter vist. Sammenholdt med resultaterne fra laboratorie-forsøget var tilbageholdelsen af calcium og magnesium desværre bedre end i laboratorieforsøget. Dette er en ulempe, idet det ønskes at fjerne så meget calcium og magnesium som muligt under koncentreringen for at mindske belastningen på ionbytteren i næste trin. Dog fjernes der stadig ca. 23% calcium og 30% magnesium igennem membranen, så ionbytteren aflastes stadig med ca. 25%. Derudover var der flere problemer med analyserne af både calcium og magnesium, så det forventes, at dele af forskellene kan tilskrives usikkerheden af analysemetoden.

Tabel 2 Tilbageholdelsen af udvalgte komponenter ved NF. Beregningen er foretaget således: (input/output) / input

Parameter	% tilbageholdelse	
	VCF = 10	VCF = 20
COD (AQ)	92,42%	89,91%
Cl (AQ)	100,00%	100,00%
TOC	90,22%	94,75%
Total-N	29,46%	22,62%
NH ₃ -N	23,24%	15,79%
Total-P	99,45%	98,00%
Bicarbonat	37,69%	29,39%
Sulfat	99,14%	98,58%
Jern	99,96%	99,92%
Mangan	96,81%	78,66%
Calcium	85,79%	77,93%
Magnesium	77,14%	70,26%
Natrium	-7,61%	17,73%
Kalium	53,85%	14,30%
Silicium	22,27%	17,56%
Bly	58,75%	48,18%
Cadmium	100,00%	100,00%
Chrom	100,00%	95,00%
Kobber	29,76%	7,53%
Molybdæn	100,00%	100,00%
Nikkel	99,50%	94,35%
Zink	100,00%	100,00%
Phenol, sum	51,55%	41,84%

3.2 Forsøg med blødgøring af NF-perkolatkoncentrat

Da SCWO-anlægget bedst renser spildstrømme med et lavt saltindhold, er det efter koncentration med NF nødvendigt at behandle spildevandet med ionbytning for at nedbringe niveauet af calcium og magnesium. Det betyder at vi krævede et resin med høj affinitet for både calcium og magnesium. Det vurderes at den mængde af ammonium der findes i perkolatet kan omdannes til nitrogen i SCWO-anlægget, det er derfor ikke nødvendigt at tilbageholde ammonium. Præmissen for ionbytterharpiksen er som følger:

Tabel 3 Kravet til ionbytterharpiksen for at fungere optimalt til blødgøring af perkolat

Calcium (Ca ⁺²)	Høj affinitet
Magnesium (Mg ⁺²)	Høj affinitet
Ammonium (NH ₄ ⁺ -N)	Lav affinitet

Lanxess anbefalede på baggrund af disse præmisser at benytte harpiks: TP208 eller TP260, begge disse harpikser har stor affinitet for calcium og magnesium, samt en lav affinitet for ammonium. Desuden testes en Dowex marathon C harpiks, som er en standard harpiks.

Tabel 4 Oversigt over data for de tre anvendte ionbytter harpiks. De opgivne data er baseret på en liter tør harpiks. 1 eq er forkortelsen for 1 gramækvivalent, som er det antal gram af et stof, der kan reagere med eller erstatte 1 gram brintion, H⁺. 1 eq af et

Parameter	TP 208	TP 260	DOWEX Marathon C
Type	Svagt sur kation (Chelat)	Svagt sur kation (Chelat)	Stærkt sur kation
Funktionel gruppe	Imino-di-eddikesyre	Amino methyl phosphorsyre	Sulfonat
Teoretisk kapacitet H ⁺ -form eg/l	2,9	2,4	1,8
Teoretisk kapacitet Na ⁺ -form eg/l	1,89	1,56	2,0
Praktisk kapacitet for Ca ⁺² , eg/l	0,6	0,75	N/A
Regeneration HCL g/l	70	70	N/A
Konditionering NaOH g/l	40	40	N/A
Regeneration NaCl g/l	N/A	N/A	

Forsøgene viste at de to resin fra Lanxess fjernede en mindre mængde ammonium end standard harpiksen.

Den komplicerede regenerering, samt konditionering af TP208 og TP260 udlignede dog fordelene ved den lave affinitet af ammonium. Derfor blev det valgt at benytte standard harpiksen DOWEX Marathon C i det videre forløb.

3.3 Konklusion for Delpakke 1

Det blev i delpakke 1 fundet at NF kunne benyttes til koncentrering af perkolat. Det blev valgt at benytte membrantypen NF270, da denne membran skulle have mindre tilbageholdelse af calcium og magnesium, hvilket betyder at det ville være muligt at aflaste ionbytteren, da 20-30% af calcium og magnesium ville ende i permeatet fra NF og derved blive udledt til kloak. Koncentreringen af perkolat kan opnå VCF 50, dog skal det vurderes om det kan svarer sig i forhold til mængden af energi der benyttes. VCF 20 er mindre energi krævende og medfører at 95% af vandet kan udledes direkte til kloak.

DOWEX Marathon C harpiksen blev benyttet i det fremtidige setup som ionbytterharpiks. Dette blev valgt grundet den nemmere regenerering og på baggrund af, at resultaterne for de to specielle harpikser, viste en minimale forbedring af ammoniumfjernelsen, som ikke opvejes af den besværlige regenerering og konditionering.

4. Delpakke 2: Metodeafprøvning i laboratorium af SCWO

Formålet med Delpakke 2 var at finde de optimale driftsparametre for SCWO-anlægget til total nedbrydelse af organiske stoffer i det koncentrerede perkolat. Der skulle i delpakken fremstilles koncentreret perkolat ud fra erfaringerne draget i delpakke 1, samt laves et SCWO-forsøg i laboratorieskala på 25 L koncentreret perkolat til bestemmelsen af de optimale driftsparametre.

4.1 SCWO-forsøg til bestemmelse af driftsparametre

Der blev til bestemmelsen af de optimale driftsparametre kørt otte forsøg i laboratorieanlægget. Hvoraf de to førstes primære formål var at teste renseeffektiviteten af SCWO på perkolat. Driftsparametrene i de otte forsøg varierer for at finde de optimale indstillinger. De forskellige indstillinger er vist i Tabel 5.

Tabel 5 Oversigten over parametrene for forsøgene. 1) Temperaturprofil: Standard = 550, 550, 530, 380, 370°C, Høj = 580, 580, 560, 380, 370°C og Lav = 500, 500, 480, 380, 370°C. 2) Iltoverskuddet minimeres i trin 8,3 → 4,15 → 2,08 → 1,56 gange det teoretiske il

	Hårdhed [°dH]	Iltoverskud	Dest./Konc.- forhold	Oxidations- middel	Temperatur ¹⁾	Forsøgslængde [h:mm]
Forsøg 1	1,8	8,3	≈ 5	H ₂ O ₂	Standard	8:41
Forsøg 2	19,6	8,3	≈ 5	H ₂ O ₂	Standard	7:15
Forsøg 3	19,6	Varierende ²⁾	≈ 5	H ₂ O ₂	Standard	8:02
Forsøg 4	19,6	1,56	≈ 5 - ≈ 30	H ₂ O ₂	Standard	4:57
Forsøg 5	5,6	1,75→2	≈ 20	H ₂ O ₂	Standard	7:56
Forsøg 6	5,6	2	≈ 20	Luft	Standard	2:33
Forsøg 7	5,6	2	≈ 20	H ₂ O ₂	Høj	5:32
Forsøg 8	5,6	2	≈ 20	H ₂ O ₂	Lav	4:58

De testede parametre har alle indflydelse på den endelige omkostning til rensning af perkolat ved SCWO. Der er testet forskellige hårdheder. Det er relevant at teste ved forskellige hårdheder, da hårdheden af vand afhænger af mængden af calcium og magnesium, dvs. stoffer som kan danne salte som kan udfælde i reaktoren. Jo højere hårdheder, jo højere koncentration af calcium og magnesium, og derved et større potentiale for udfældning. Hårdheden kan derfor have indvirkning på både driftstiden før skyl, antal nødvendige skyl samt konc./dest. forholdet. På den anden side øger ionbytningen omkostningerne til forbehandlingen, hvorved det er en fordel at finde den gyldne mellemvej ift. hvor meget calcium og magnesium der er behov for at ionbytte.

Iltoverskuddet er nødvendigt for en effektiv rensning, dog vil et for højt iltoverskud unødigt fordyre processen. Derfor testes forskellige iltoverskud, for at finde den nødvendige mængde ilt til at sikre en effektiv rensning, dvs. en total nedbrydelse af de organiske stoffer.

Destillat/koncentrat-forholdet har indflydelse på mængden af koncentrat der genereres og skal destrueres på anden vis. Der ønskes derfor et højt destillat/koncentrat-forhold, så mængden der skal destrueres minimeres.

Opvarmning af anlægget udgør en betydelig del af den samlede driftspris, derfor ønskes det at køre med laveste temperaturprofil, hvor den totale nedbrydelse af organiske stoffer stadig er tilfredsstillende.

Det modtagne perkolat blev ionbyttet hos Aquarden og er efter ionbytning opdelt i to gange fire fraktioner, hvor hårdheden er stigende fra 1-4, dvs. frak. 1 < frak. 2 < frak. 3 < frak. 4 mht. hårdhed. Fraktionerne er blandet i forskellige mængder over forsøgene. Disse blandinger er vist i Tabel 6.

Tabel 6 Oversigt over føden anvendt i forsøgene. Hvis der er lavet flere af samme analyser er den med højeste værdi angivet.

Forsøg	IE Frak.	COD [mg/L]	Cl ⁻ [mg/L]	Na ⁺ [mg/L]	NH ₄ ⁺ [mg/L]	TNb [mg/L]
1	1+2	10.500	1.212	3.471	18,4	228
2-4	3+4	12.500	1.485	3.792	404,5	646
5-8	1+2+3+4	11.300	-	-	-	416

Alle prøverne fra forsøgene analyseres for COD, ammonium-N og total-N, analyseresultaterne er vist i Tabel 7. Resultaterne fra samtlige forsøg viser, at COD reduceres med >99%, hvilket tydeligt viser, at SCWO-teknikken kan benyttes til nedbrydning af de organiske komponenter i perkolat.

Tabel 7 Oversigt over analyseresultater for de otte forsøg. Der er i forsøg 3 kørt med fire forskellige flowhastigheder for oxidationsmidlet, hvorfor forsøg 3 er delt i A, B, C og D.

Forsøg	COD			Ammonium-N		Total-N	
	Dest. [mg/L]	Konc. [mg/L]	Reduktion [%]	Dest. [mg/L]	Konc. [mg/L]	Dest. [mg/L]	Konc. [mg/L]
1	3,03	1118	>99,97	121,0	-	126,8	-
2	3,51	-	>99,97	-	-	186	-
3	A 5,46	1790	>99,95	365	-	-	-
	B 3,21	1485	>99,97	310,5	-	-	-
	C 1,88	805	>99,98	269	-	-	-
	D 1,97	875	>99,98	235	-	233	-
4	12,1	1210	>99	-	-	-	-
5	4,4	620	>99,96	149,5	-	124,5	-
6	-	-	-	-	-	-	-
7	4,1	652	>99,95	132	-	140,5	-
8	n.d	588	>99	,	-	162,5	-

Ud over nedbrydelsen af organiske komponenter, var det interessant at analysere prøverne for andre stof-grupper. I Tabel 8 er disse analyseresultaterne fra forsøg 5 vist. Udover at reducere COD, så mindskes samtlige stofgrupper signifikant, og for alle stofgrupper er koncentrationen under udledningskravene for Odense renovation (Odense Renovation, u.d.) og Miljøstyrelsens ABC-Liste (Miljøstyrelsen, 2006).

Tabel 8 Uddrag indeholdende de vigtigste stofgrupper fra analyseresultaterne fra forsøg 5. Grænseværdierne stammer fra (Miljøstyrelsen, 2006) og er angivet med minimum og maksimum inden for stofgruppen. *Ikke analyseret, angivne tal stammer fra perkolatet efter

Stofgruppe	Reduktion	Koncentration [$\mu\text{g/L}$]	Grænseværdi [$\mu\text{g/L}$]
Tungmetaller	80-98 %	<0,005-25	1,2-71
Total kulbrinter	88-98 %	<25	-
TOC	99,9 %	3,9	-
BTEXN	20-99 %	<1,01	10
PAH'er	98 %	0,082	-
Phenoler	i.a.	* i.a. (0,1-11)	1-1.000

4.2 Konklusion for Delpakke 2

Det blev i Delpakke 2 bekræftet, at SCWO-teknikken er egnet til total destruktion af de organiske komponenter i perkolat, samt reducere mængden af tungmetaller, kulbrinter, TOC, BTEXN og PAH'er til mindre end udledningskravet hos Odense Renovation, hvilket er af signifikant betydning for metoden.

De optimale driftsbetingelser bliver efter endt forsøgsrække:

- Iltoverskud mellem 1,56 og 2,08 gange det teoretiske iltbehov, muligvis lavere
- Destillat/koncentratforhold mellem 20 og 30, muligvis højere
- Temperatur i toppen af reaktoren på 500°C

5. Delpakke 3: Test, resultater og udbedringer af forbehandlingsanlægget

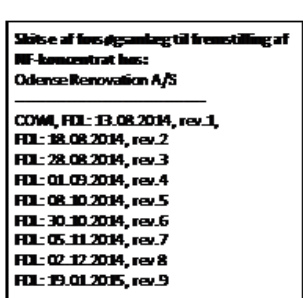
Formålet med Delpakke 3 var at gennemføre pilotforsøg på både forbehandlingen hos Odense Renovation, samt rensningen med SCWO pilotanlæg hos Aquarden Technologies. Pilotforsøgene hos Odense havde det formål at kontinuerligt producere koncentreret perkolat, der efterfølgende kunne sendes til Aquarden til rensning med SCWO, hvor de optimale driftsparametre for pilotanlægget bekræftes og endeligt fastlægges.

5.1 Koncentrering ved nanofiltrering

Der blev indkøbt og opstillet forbehandlingsanlæg hos Odense Renovation ud fra erfaringerne i delpakke 1.

Flow sheet for den oprindelige opstilling er vist i Figur 4, og beskrevet herunder.

1. Perkolat transporteres fra Odense Renovations brønd 1A til lagertanken T2.
2. Perkolat pumpes fra T2 til T3, gennem et 5 µm posefilter.
3. Perkolat koncentrerer gradvist ved at recirkulerer retentat fra NF-processen mellem tank T3 og NF-anlægget. Permeat fra NF-anlægget udledes til kloak.
4. Da permeatet bortledes falder den samlede volumen i T3, der spædes derfor gradvist til med ubehandlet perkolat fra T2.
5. Processen stopper ved en given VCF, som i dette tilfælde er VCF 20 (besluttet på baggrund af resultater opnået hos Alfa Laval Naskov under Delpakke 1. Dette kontrolleres ved hjælp af volumenovervågning
6. Når den ønskede VCF er opnået, ledes indholdet fra tanken T3 til lagertanken T4, hvor evt. slam bundfælder.
7. Efter bundfældning pumpes indholdet fra T4 igennem et posefilter til blødgøringsanlægget, hvorfra det ionbyttes og pumpes på palletank T6-1 og palletank T6-2.



16 Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning / Rensning af perkolat fra lossepladser med SCWO

- Lavere startflux end ved forsøget hos Alfa Laval Nakskov. 79 L/m²/h mod 130 L/m²/h i forsøget hos Alfa Laval Nakskov.
- Signifikant længere driftstid hos Alfa Laval Nakskov før fluxfald.

Den lavere startflux betyder at anlæggets kapacitet fra start var dårligere end forventet. Derudover falder fluxen hurtigere end observeret i forsøget hos Alfa Laval. Dette betyder at der skal CIP renses flere gange dagligt, hvilket betyder højere kemikalie forbrug, samt større mængde CIPvæske som skal bortskaffes.

Det formodes at fluxfaldet skyldes partikler fra mudder, som hvirvles op og transporteres med rundt i NF-anlægget, for at undgå at få ledt mudder til NF-anlægget, sættes en række tiltag i værk.

- Der indføres en ventetid på minimum et døgn fra opfyldningen i T2, til suget fra T3 startes.
- Suget fra T2 til T3 flyttes fra bunden af T2 til toppen af tanken.
- Der indføres et sandfilter på suget fra T2.

Derudover ændres styringen af anlægget for at øge driftstiden før et nødvendigt CIP.

- Der indsættes en 15 minutters pause i nanofiltreringen, når fluxen falder under grænseværdien på 150 L/h. Flowet gennem det opsatte sandfilter stoppes samtidigt.
- Denne start-stop funktion blev gentaget 3 gange, hvorefter den vundne flux var forsvindende og en CIP-rensning nødvendigt.

En sidste ting der ændres er indsættelsen af et patronfilter lige før NF-anlægget. Dette viser sig at have en god effekt og forlænger driftstiden af anlægget signifikant.

5.2 Ionbytningen af koncentreret perkolat

Ionbytningen af perkolat forløber heller ikke problemfrit. Det indkøbte anlæg var et standardanlæg beregnet til blødgøring af postevand. Det viste sig at være besværligt at få en god regenerering af anlægget. Det blev forsøgt at ændre sekvens og derved forbedre regenereringen. Sekvensændringen havde kun en mindre effekt.

Det krævede en kickstart af anlægget efter 2-3 regenereringer, ved kickstart menes en regenerering med den dobbelte mængde brine, som efterlades i anlægget natten over, hvilket betyder et nedluk på minimum 24 timer.

5.3 Resultater fra forbehandling

Der blev i løbet af perioden produceret fem batches af koncentreret perkolat, hos Odense Renovation. Sammensætningen af disse er vist i Tabel 9.

Tabel 9 Sammensætning af de fem første koncentrerede batches med perkolat, der blev leveret til Aquarden Technologies.

Batch-ID	B1	B2	B3	B4	B5
COD [mg/L]	3.074	5.918	8.402	7.746	9.300
Ledningsevne [mS/cm]	9,93	13,22	15,52	15,09	17,13
pH	7,62	7,59	7,62	7,55	7,74
Ca ²⁺ [mg/L]	18,2	35,0	60,2	62,7	79,4
Mg ²⁺ [mg/L]	<3	6,0	23,0	24,5	18,4
Hårdhed [°dH]	3,1	6,3	13,8	14,5	18,4

De fem batches er stigende i hårdhed, hvilket var en tydelig indikator på, at ionbytningen ikke fungerede optimalt. Formodentlig grundet problemerne med regenerering. De fem batches ionbyttes derfor igen hos Aquarden Technologies. Batchene ionbyttes med samme harpiks som benyttet hos Odense Renovation og samles i en batch vist i Tabel 10.

Tabel 10 Sammensætning af de fem første koncentrerede batches efter anden ionbytning og sammenblanding

COD [mg/L]	6.109
Ledningsevne [ms/cm]	13,32
pH	8,01
Ca ²⁺ [mg/L]	6,65
Mg ²⁺ [mg/L]	<1
Hårdhed [°dH]	<1

Efter ionbytning hos Aquarden Technologies er hårdheden <1, hvilket viser at det er muligt at fjerne størstedelen af calcium og magnesium med DOWEX Marathon C harpiksen.

5.4 SCWO på koncentreret og ionbyttet perkolat

Formålet med de indledende forsøg i Delpakke 3 var at teste de optimale driftsparametre fundet i Delpakke 2, samt at undersøge perkolatets "opførsel" i pilotanlægget. Dette var for eksempel:

- Hvor stor er varmeudviklingen?
- Hvilke parametre skal anvendes under rensning?
- Hvilke driftsproblemer kan opstå?
- Hvor godt renses perkolat ved SCWO?

Grundet problemerne med koncentrationen af perkolat, blev mængden af SCWO-forsøg begrænset i forhold til planlagt. Efter forsøgene i Delpakke 3, skulle observationerne og konklusionerne benyttes til at køre en langtidstest i Delpakke 4.

Det koncentrerede og ionbyttede perkolat blev rensat over tre forsøg. Testparametrene for disse forsøg er vist i Tabel 11. Ingen af de tre forsøg opnåede de optimale driftsbetingelser fundet på kørslen af laboratorieanlægget i Delpakke 2.

Tabel 11 Testparametre for SCWO-rensningen af forbehandlet perkolat fra Odense Renovation.

Testparameter	SCWO 1 Juni 2015	SCWO 2 Juli 2015	SCWO 3 August 2015
Fødeflow [L/h]	200	133-163	136
Destillatflow [L/h]	182	115-145	118
Koncentratflow [L/h]	18	18	18
Dest-konc-forhold	10	6-8	7
Max temperatur [°C]	450	450	530
Iltoverskud [%]	10	13	14
Testperiode [h]	3	13	4
Årsag til driftsstop	Indledende test, Manuelt stop	Tilstopning pga. salte i reaktoren	Tilstopning pga. salte i reaktoren

Som vist i Tabel 11, stoppede både forsøg SCWO 2 og SCWO 3 ved Tilstopning pga. salte i reaktoren. Det var desværre ikke muligt, ud fra forsøgene, at konkludere hvad præcist der var skyld i udfældningen af salt. Gældende for begge forsøg var dog, at den ønskede temperaturprofil, med overgang fra sub- til superkritisk fase i midten af reaktoren ikke lykkedes. En af grundene til, at temperaturprofilen ikke var som ønsket, kan være den lave brændværdi i perkolatet. Temperaturen øges i toppen af reaktoren fra forsøg 2 til 3 ved at sænke flowet af perkolat gennem anlægget. Derudover var destillat/koncentratforholdet langt mindre end forventet fra laboratorieforsøget.

Efter forsøgene kunne det tydeligt observeres, at der er to parametre, der skal optimeres i Delpakke 4.

1. Forhold mellem destillat og koncentrat
2. Temperaturprofilen af reaktoren

Da forsøgene stoppede pga. udfældninger, blev der udarbejdet en massebalance for klorid og natrium, da disse ikke oxideres i reaktoren, og de derved kan anvendes til at repræsentere en overordnet massebalance. Som vist i Tabel 12 tilbageholdes salte i anlægget. Balancen er udført ved at måle koncentrationen af natrium og klorid i input, koncentrat output og destillat output. Herefter er det udregnet hvor stor en mængde der er tilbageholdt i anlægget.

Tabel 12 Massebalance for natrium og klorid. Saltene er målt i input, permeat og koncentrat, ud fra disse er det estimeret at det resterende er inde i reaktoren.

Saltbalance	Tilbageholdelse (estimeret)	Ud (målt)
Na ⁺	60 %	40 %
Cl ⁻	20 %	80 %

Til trods for, at ingen af forsøgene opnår de optimale driftsparametre fundet i Delpakke 2, er renseeffekten signifikant. Resultaterne fra SCWO 2 forsøget er vist i Tabel 13, hvor reduktionen af COD er på 98%, dvs. de organiske stoffer reduceres betydeligt.

Tabel 13 Analyseresultater fra SCWO 2. Værdierne, der er angivet i tabellen, er gennemsnitlige værdier for analyserne på prøverne udtaget løbende gennem forsøget.

Prøve	COD [mg/L]	Ledningsevne [mS/cm]	Cl ⁻ [mg/L]	Na ⁺ [mg/L]	Total-N [mg/L]	NH4-N [mg/L]
Føde	6.109	14,7	970	3.166	153	<40
Destillat	150	1,6	65	47	125	158
Koncentrat	i.a.	42,0	5.600	9.500	i.a.	-

5.5 Konklusion af delpakke 3

De indledende forsøgs fokus var at opnå en viden omkring driften ved de optimale driftsparametre, så der blev ikke udført dybere analyser af prøverne fra forsøgene. Resultaterne er blevet brugt som indikation af tendenser i forbindelse med driften.

Det observeres i delpakke 3, at tilstopning af reaktoren, grundet salt er et reelt problem som skal løses i det videre arbejde.

6. Delpakke 4: Test og resultater fra SCWO, samt ”superforsøget”

Delpakkens formål var at udføre en langtidstest på et fuldskala SCWO-anlæg. Grundet de mange problemer med koncentrationen af perkolat, blev Delpakke 4 ændret. Ud over langtids-testen, blev det nødvendigt også at undersøge driftsparametre for SCWO-anlægget i Delpakke 4. Det skulle bl.a. testes om det er muligt:

- at mindske saltudfældningen
- at opnå højere temperatur i toppen af reaktoren, så mængden af $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ mindskes og oxideres videre til $\text{N}_2(\text{g})$.
- at opnå samme renseseffektivitet ift. COD som ved laboratorietests? (>99,9%).

Dvs. at delpakke 4 omhandlede afprøvning af de forskellige tiltag på forbehandlingsanlægget, samt undersøge driftsparametre for SCWO-anlægget. Delpakken blev afsluttet med et SCWO-forsøg, med de bedst mulige driftsparametre, et såkaldt ”superforsøg”.

6.1 Forbehandling

De forskellige tiltag designet til at forbedre forbehandlingen havde alle en mindre effekt end forventet, disse er kort ridset op i underafsnittene i dette afsnit.

Generelt viste det sig, at der i opsætningen i Odense udfældede skaller i tanken som NF-anlægget recirkulerede over. Skallerne var til stor gene for NF-anlægget, og kunne disse mindskes, ville driftstiden formodentligt kunne øges betragteligt. Skallerne blev analyseret og bestod fortrinsvis af CaCO_3 og MgCO_3 og en mindre mængde gips og struvit. Dette betyder, at problemet evt. ville kunne afhjælpes ved simple pH-justering. Det blev ikke forsøgt at lave en simple pH-justering, da analyserne af skallerne kom så sent i projektet, at der ikke produceres mere koncentreret perkolat hos Odense Renovation.

6.1.1 Forfiltrering

Der blev udført forskellige tiltag ift. forfiltrering til NF-anlægget, som beskrevet i Afsnit 5.1. Alle uden større effekt. Det udskiftede patronfilter med et absolut filter på $0,45\ \mu\text{m}$ viste den største effekt. Det observeres efter udskiftningen af dette filter, at NF-anlægget kunne køre et døgn uden driftsstop mod tidligere driftstider på max. 8-10 timer.

6.1.2 Nanofiltrering

Ingen af forbedringerne beskrevet i Afsnit 5.1 har bragt metoden på det ønskede niveau. De forskellige tiltag hjalp begrænset på driftstiden af anlægget. Der er efter projektets afslutning stadig udviklingsmuligheder for koncentrationen af perkolat, hvilket beskrives nærmere i Perspektiveringen S.23.

6.1.3 Ionbytning

Ionbytteren kunne efter en kickstart benyttes i 2-3 døgn, før endnu et kickstart skulle udføres. Dette er for omkostningstungt, da en kickstart kræver stilstand i et døgn. Derudover kræves der ekstra brine for at udføre en kickstart. Sidst men ikke mindst er det på ingen måde en holdbar løsning ift. at udvikle en kommerciel og lettilgængelig løsning. Så i det videre arbejde kræves det at ionbytningen optimeres.

6.2 SCWO-rensning

Der blev i perioden mellem begyndelsen af Delpakke 4 og afslutningen af Delpakke 3 udført to SCWO-forsøg. Testparametrene for disse forsøg er vist i Tabel 14. Desuden blev der i den mellemliggende periode udviklet på SCWO-anlægget, hvilket betyder at designet af varmeveksleren var blevet ændret. Det forventedes, at dette nye design ville kunne afhjælpe problemerne med at opnå den høje temperatur i toppen af reaktoren.

Tabel 14 Testparametre for SCWO-rensningen af forbehandlet perkolat fra Odense Nord

1) Koncentratventilen bliver utæt i løbet af forsøget og flowet øges derfor relativt meget. Flowet svin-ger mellem 13-31 L/h, men er størstedelen af forsøget på 21 L/h. 2) Pga. udsvingene i koncentration vil destillatflowet svinge tilsvarende. Størstedelen af forsøget ligger flowet på ca. 104 L/h, men svinger mellem 94-112 L/h. 3) Pga. udsvingene i koncentration vil forholdet svinge. I størstedelen af forsøget ligger forholdet på 5, men svinger mellem 3 og 9. 4) I starten af forsøget er max-temperaturen 520°C. Denne falder dog stødt de første 10 timer og ligger derefter stabilt på 384 °C.

Testparametre	SCWO 4, 17.09.2015	SCWO 5, 22.09.2015
Fødeflow (L/h)	125	120
Destillatflow (L/h)	²⁾ 104 (94-112)	108 (98)
Koncentratflow	¹⁾ 21	12 (22)
Dest. – konc.forhold	³⁾ 5 (3-9)	9 (4)
Max temp. (°C)	⁴⁾ 384 (520)	450
Iltoverskud (%)	15	14
Testperiode (h)	26,5	13,5
Årsag til driftstop	Tilstopning (og utæt koncen- tratventil)	Al perkolat renset
Bemærkninger	Ren koncentreret perkolat	Fortyndet perkolat 65%, i de første 1,5 timer. Resten af tiden ren koncentreret perkolat

Som vist i Tabel 14 blev forsøgene ikke kørt helt ensartet. Tabel 14 viser værdierne for hovedparten af forsøget med udsving angivet i parenteser. Udsvingene i SCWO 4 skyldes, at koncentrationventilen blev utæt i løbet af forsøget. Eftersom fødeflowet var konstant, bevirker det, at destillatflowet svinger og dermed også forholdet mellem destillat og koncentration. Efter SCWO 4 skiftes koncentrationventilen, hvilket stabiliserede SCWO 5.

6.2.1 Temperaturprofilen og det nye varmevekslerdesign

For både SCWO 4 og 5 gælder det, at den maksimale temperatur i anlægget kan opretholdes på det ønskede, når der er rent vand i anlægget – dvs. 530 °C. Når perkolatet introduceres falder temperaturen i toppen af reaktoren gradvis til hhv. 384 °C og 450 °C. Det har ikke været muligt med det nye varmevekslerdesign anvendt i Delpakke 4 at opnå en højere maksimum temperatur end i Delpakke 3.

Det blev også undersøgt hvilken effekt en fortynding af perkolatet har på temperaturprofilen. Dette blev afprøvet i de første 1,5 timer af SCWO 5. Fortyndingen havde ingen effekt på temperaturprofilen og der blev skiftet til ren koncentreret perkolat resten af forsøget.

6.2.2 Tilstopning og saltaflejringer

Forsøgene SCWO 4 og 5 kørte i længere tid end de indledende forsøg i Delpakke 3. SCWO 4 kørte i 26,5 timer inden tilstopning i modsætning til de tidligere forsøg, hvor der er kørt i hhv. 13 og 4 timer. På trods af de store mængder salt som udfældes, kører forsøg 4 og 5 længere

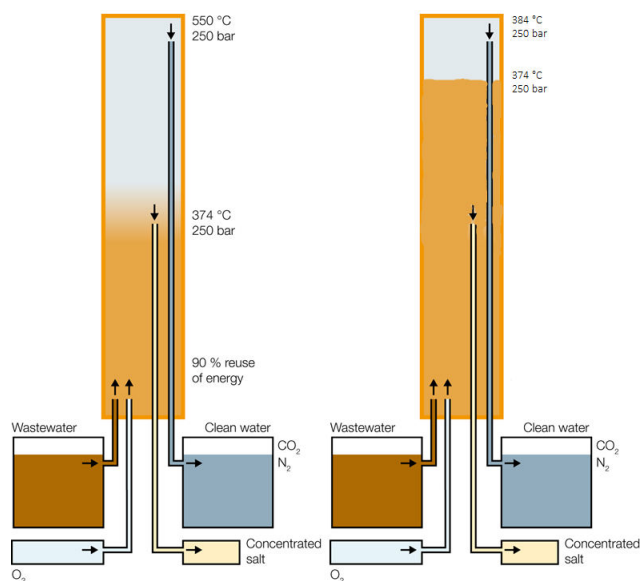
tid end de indledende, i Figur 5 er vist en del af den saltkappe, der findes i reaktoren efter SCWO 5 forsøget.



Figur 5: En del af saltkappen.

Den store mængde salt betyder, at konzentratudtaget ikke har virket optimalt, da store dele af saltene er udfældet inde i reaktoren. Som nævnt i Delpakke 3, er der to faktorer, som kan være skyld i et ikke optimalt konzentratudtag.

1. Det mekaniske i konzentratudtaget er defekt.
2. Temperaturprofilen matcher ikke det forventede, så konzentratudtaget er placeret forkert.



Figur 6: Til venstre er den optimale temperaturprofil. Til højre den aktuelle temperaturprofil for SCWO 6.

Hovedårsagen til saltudfældning formodes at skyldes temperaturprofilen. Saltudfældningen er sket i størstedel af reaktoren, hvilket på ingen måde er hensigtsmæssig. Når spildevandet ikke overgår til superkritisk tilstand i området omkring konzentratudtaget, vil der ikke kunne koncentreres salte i et veldefineret område og saltene vil udfælde i hele reaktoren, hvilket gør konzentratudtaget overflødigt. Saltkappen har ydermere virket isolerende, så varmelegemerne har været ineffektive, hvilket skaber kraftigere udfældninger. De kraftige udfældninger hæmmer derefter drift tiden af anlægget.

En løsning vil være at sørge for en veldefineret overgang mellem sub- og superkritisk fase, hvor saltene kan udfælde.

6.2.3 Varmetilførsel

Der tilføres i alle SCWO forsøgene energi i form af varmelegemerne. Dette betyder at der med fordel godt kunne tilføres mere varme i form af en højere brandværdi. Dette kan opnås på to måder:

1. Ved højere koncentration af perkolatet
2. Tilfører brændværdi fra andre spildstrømme

Det vil i praksis være svært at opnå højere brændværdi ved koncentration, da perkolatet allerede koncentrerer 20 gange. En højere koncentration ville hverken bidrage med langt højere COD, derudover ville det koste ekstra energi at koncentrere yderligere.

Der kunne tilføres højere brændværdi ved at tilsætte organisk materiale til spildstrømmen, eller blande spildstrømmen med andre spildstrømme. Dette ville dog i praksis betyde at man fortynder perkolatet igen.

Den ekstra varmetilførsel er ikke nødvendigvis for at SCWO-teknikken fungerer, men ville gøre metoden mere økonomisk attraktiv.

6.3 Renseresultater

For at få en indikation af rensesgraden er der analyseret for de vigtigste parametre, se Tabel 15. I SCWO 6, som omtales senere i denne rapport, vil renseeffektiviteten i SCWO-anlægget blive diskuteret mere detaljeret, hvorfor kun overordnet resultater fra SCWO 4 er inkluderet her.

Tabel 15 Analyseresultater fra SCWO 4

Prøve	COD (mg/l)	Ledningsevne (µS/cm)	pH
Føde	5748	13860	7,9
Destillat	24	2510	7,6
Koncentrat	3250	28300	8,2

Af Tabel 15 ses det, at COD er reduceret fra 5.748 mg/L til 24 mg/L – en reduktion på 99,6 %, som ligger godt i tråd med resultaterne fra Delpakke 3. Til trods for, at temperaturerne ikke har været så høje som ønsket, er renseresultaterne mht. COD tilfredsstillende. Resultaterne for SCWO 4, blev ikke analyseret i dybden som SCWO 6, da det stadig var et indledende forsøg, til at finde de optimale driftsparametre.

6.4 SCWO 6"

SCWO 6, det såkaldte "superforsøg" var det afsluttende forsøg, hvor der blev fokuseret på at rense 1 m³ perkolat med de bedst mulige driftsparametre og uden stop. Driftsparametrene blev besluttet ud fra de erfaringer som SCWO 1-5 forsøgene havde givet. Testparametrene for SCWO 6 kan findes i Tabel 16.

Tabel 16 Testparametre for SCWO-rensningen af forbehandlet perkolat fra Odense Renovation i SCWO 6

Testparametre	SCWO 6, 10.12.2015
Fødeflow (L/h)	74
Destillatflow (L/h)	56
Koncentratflow	18
Dest. – konc.forhold	3
Max temp. (°C)	560
Iltoverskud (%)	15
Testperiode (h)	8
Årsag til driftstop	Høj Temperatur

Forsøget stoppede pga. for høj temperatur. Det skyldes at saltkappen forringede varmegangen mellem indre og ydre, så et af varmelegemerne blev ved med at tilføre energi, hvilket medførte for høj temperatur og derved forårsagede et nedluk af reaktoren.

Resultaterne for SCWO 6 forsøget er vist i Tabel 17. Det er gældende for forsøget, som det har været for de andre forsøg udført i projektet at destruktionsgraden af de organiske komponenter er >99,9% og de kan derfor betegnes som total nedbrudt. Derudover er reduktionen af uorganiske stoffer også signifikant (<70%) for alt undtagen kobber. Yderligere resultater kan ses i Tabel 17 eller i den særskilte rapport for Delpakke 4, hvor disse uddybes nærmere.

Tabel 17 Tabel over analyseresultater fra SCWO 6

		Føde (Labnr. 1541-760-10)	Destillat (labnr. 1602-665-01)	Koncentrat (labnr. 1602-665-02)	Reduktion for destillat (%)	Reduktion for koncentrat (%)	Koncentrat- onsfaktor	Massebalan- ce (%)
Organiske stof								
TOC	mg/l	3300	2,0	770	99,9	76,7		
COD	mg/l	12000	<10	2300	>99,9	80,8		
BOD5	mg/l	550	-	1300	-			
Benzen	µg/l	<0,4	<0,4	<0,4	-	-		
Toluen	µg/l	0,95	<0,4	<0,4	>57,9	>57,9		
Ethylbenzen	µg/l	0,42	<0,4	<0,4	>5	>5		
m+p-xylen	µg/l	11	<0,4	<0,4	>96,4	>96,4		
o-xylen	µg/l	1,3	<0,4	<0,4	>69,2	>69,2		
Naphthalen	µg/l	0,97	<0,4	<0,4	>58,8	>58,8		
Chloroform	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
1,1,1-trichlorethan	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
Tetrachlormethan	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
Trichlorethylen	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
Tetrachlorethylen	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
1,2-dichlorethan	µg/l	0,3	<0,05	<0,05				
Phenol	µg/l	5,1	<0,05	1,9	>99,0	62,7		
AOX	µg/l	2200	<10	<10	>99,5	92,7		
Uorganiske stoffer								
Nitrogen, total	mg/l	980	240	120	75,5	87,5		21
Ammonium	mg/l	990	290	74	70,7	92,5		24
Phosphor, total	mg/l	7,6	0,035	3,5	99,5		0,5	
Alkalinitet, total	mmol/l	120	22	680	81,7	-	5,7	
Sulfat	mg/l	2300	<1,5	5900	>99,9		2,6	
Jern	mg/l	26	<0,002	1,94	>99,9		0,1	2
Bly	µg/l	2,1	5,1	50	-142,9		23,8	777
Cadmium	µg/l	1,3	0,13	4,36	90,0		3,4	91
Chrom	µg/l	280	9,0	706	96,8		2,5	65
Kobber	µg/l	87	63	1260	27,6		14,5	416
Mangan	µg/l	0,52	<0,1	14	>80,8		26,9	-
Molybdæn	µg/l	323	54	9480	83,3		29,3	746
Nikkel	µg/l	2500	0,3	42	100,0		0	0
Zink	µg/l		15	350				
Diverse								
Nitrifikationshæ- ming	%		24	78				
Nitrifikationsha- stighed	mgN/(g SS·h)		2,4	2,3				

7. Konklusion

Det er i projektet Rensning af perkolat fra lossepladser med SCWO bevist, at SCWO-teknologien kan benyttes til total destruktion af organiske komponenter i perkolat. Det afsluttende forsøg, SCWO 6, reducerede COD med >99,9%. Samtidig reduceres mængden af de uorganiske stoffer også signifikant. Sulfat og fosfor blev reduceret med 99,5%, tungmetaller blev reduceret med 80-99% (dog faldt kobber som det eneste metal udenfor, med en reduktion på 28%).

Reduktionen af ammonium var ikke tilfredsstillende, men siden projektets sidste forsøg, har Aquarden op-nået erfaring med at benytte en katalysator under SCWO-processen til at forbedre nedbrydelsen, og er overbevist om at ammonium ville kunne reduceres fuldstændigt.

Forbehandlingen og koncentreringen af perkolat kom aldrig på det forventede niveau, hvilket besværliggjorde muligheden for at optimere på SCWO-delen, grundet den manglende lille mængde perkolat til rådighed.

Det videre arbejde, før SCWO-teknologien kan benyttes til rensning af perkolat. Kræver optimeringen af forbehandlingen. Ud fra erfaringerne draget af dette projekt har Aquarden udarbejdet ideer, samt undersøgt nye teknologier til at forbedre forbehandlingen af perkolat.

Derudover ligger der en lille opgave i at optimere på forskellige parametre i SCWO-anlægget for at afhjælpe tilstopningen i anlægget, inden SCWO kan lanceres som en kommerciel behandlingsmetode til rensning af perkolat.

8. Perspektivering

Resultaterne af dette projekt, viser det er muligt at nedbryde de organiske stoffer i perkolat fuldstændigt. Dette er en signifikant forbedring af de nuværende muligheder for rensning af perkolat. Den forbedrede rensning betyder en langt mindre miljøbelastning fra de store mængder perkolat der hvert år renses vha. biologisk rens.

I et større samfundsmæssigt perspektiv har resultaterne fra rapporten, givet troen på muligheden for at introducere en reel rensemetode, der kan leve op til miljøkravene til rensning og håndtering af perkolat. SCWO kan afhjælpe det nuværende problem med at organiske stoffer fortyndes og udledes. En forbehandling der koncentrerer perkolat reducerer omkostningen til behandlingen af perkolat og gør at SCWO kan konkurrere med den nuværende pris for rensningen af perkolat, dertil kommer fordelene af total nedbrydelse af de organiske stoffer. At benytte SCWO til rensning af perkolat ville derfor afhjælpe en af de problematikker der opstår ved deponering af "affald", og med den store mængde perkolat der "produceres" hvert år, fra både aktiv og passive deponier, så er strengere krav og bedre rensning kun at fortrække for at mindske miljøbelastningen.

Igenennem projektet er der opstået problematikker som har besværliggjort processen. De største problemer er ved forbehandlingen af perkolat, hvilket er kritisk, da det er absolut nødvendigt at sikre en kontinuerlig måde at koncentrere perkolat for at bibeholde den lavere omkostningen ved behandlingen med SCWO.

Aquarden Technologies har i sinde at fortsætte arbejdet med forbehandlingen og har allerede kig på metoder til optimering af det nuværende anlæg. En af de kritiske punkter for forbehandlingen, er udfældningen af skaller i koncentreringsstanken. Aquarden Technologies mener at have tre forskellige metoder der kan afhjælpe dette problem og derved øge driftstiden af forbehandlingen signifikant.

Dette er videre arbejde som Aquarden Technologies nu fortsætter med efter projektets afslutning.

Derudover blev det i projektet observeret høje koncentrationer af ammonium i destillatet. Side-løbende med dette projekt har Aquarden Technologies afprøvet metoder med en katalysator i SCWO reaktoren, som viser gode resultater, og nedbringer mængden af ammonium i andet spildevand.

I fremtidigt arbejde skal det forsøges at rense perkolat i en reaktor, hvori denne katalysator er introduceret, for at be- eller afkræfte om katalysatoren er nok.

Hvis ikke, kan der introduceres en efterpolering i form af speciel ionbytning, til at nedbringe mængden af ammonium i destillatet.

Aquarden Technologies er derudover også interesseret i at lave et udvidet test program til bestemmelse af de nødvendige driftsparametre for at et anlæg kan stå med kontinuert drift. Det er parametre som koncentration/destillat forholdet, optimale fødeflow og indstilling af skyl. Når alle disse parametre er fastlagt, skal der udføres en rigtig langtidstest, hvor anlægget behandler minimum 150m³ i kontinuerlig drift.

Bilag

Bilag 1: Delrapport 1 – Ionbytning

Bilag 2: Delrapport 1

Bilag 3: Delrapport 2

Bilag 4: Delrapport 3

Bilag 5: Delrapport 4



Miljø- og
Fødevareministeriet
Styrelsen for Vand- og
Naturforvaltning

Forsøg med blødgøring af koncentreret perkolat fra NF

Delrapport 1 – Ionbytning

Juni 2014

Redaktion: Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning

Tekst: Cowi, Flemming Dahl

Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljø- og Fødevareministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Indledning	4
2.	Blødgøring ved ionbytning	5
3.	Forsøgsprocedure	7
4.	Forsøgsresultater	10
4.1	1-Søjle forsøg med TP208	10
4.2	1-Søjle forsøg med TP260	12
4.3	2- søjle forsøg med TP260	14
4.4	2-søjle forsøg med DOWEX Marathon C	16
4.5	Flokkulering og tungmetaller	18
5.	Konklusion	21
	Bilag 1.1-søjle forsøg med TP208	23
	Bilag 2.1-søjle forsøg med TP260	24
	Bilag 3.2-søjle forsøg med TP260	25
	Bilag 4.2-søjle forsøg med DOWEX Marathon C	27

1. Indledning

Når perkolat skal renses i en SCWO-reaktor er det vigtigt, at koncentrationen af calcium og magnesium er relativ lav, da man ellers vil få udfældninger på varmeveksleren. Tidligere forsøg har vist, at man ikke kan løse problemet ved tilsætning af et anti-scalingsmiddel, da man alligevel får udfældninger. Derfor er man nødt til helt at fjerne calcium og magnesium, og dette kan gøres bedst og mest økonomisk ved en blødgøring af perkolatet ved en ionbytningsproces.

Noget tyder på, at man med fordel kan blødgøre opkoncentreret perkolat fra nanofiltrering, da man herved kan nøjes med at fjerne ca. 45% af hårdheden, idet calcium i vid udstrækning ikke opkoncentreres i et nanofilter.

Det vil være en fordel at få eluat uden ammoniak, da man formentlig kan bortskaffe dette ved udledning til havet eller ved nedsivning. Vi har derfor specielt undersøgt mulighederne for at undgå optagelse af ammonium i ion-byttermaterialer. Lanxess har således anbefalet to af deres produkter (TP208 og TP260), da de ikke optager ammonium. Anvendes et mere traditionel blødgøringsharpiks (et stærk sur kationbytter) skulle det være muligt at få afgivet de ammoniumioner, som i starten optages på harpiksen, hvis man fortsætter med et belaste ion-bytteren med calcium og magnesium, hvilket har været et vigtigt punkt i vores undersøgelser. Denne løsning vil dog i praksis kræve mindst to serieforbundne søjler, hvis vandet skal blødgøres tilstrækkelig effektivt. På den måde vil man samtidig få udnyttet ionbyttermassens kapacitet bedre, idet man først regenererer den før-ste søjle, når ionbytningseffekten for calcium og magnesium er næsten ophørt, hvilket formentlig falder sammen med det tidspunkt, hvor alle ammoniumioner er afgivet fra harpiksen. Når første søjle er blevet regenereret byttes der om på rækkefølgen af de to søjler ved fortsat drift.

2. Blødgøring ved ionbytning

Dowex Marathon C

En traditionel blødgøring harpiks er normalt af typen "stærk sur kationbytter". Vi har testet en traditionel blødgøringsharpiks fra DOW med navnet "Dowex Marathon C". Denne harpiks kvælder kraftigt op i vand (ekspanderer ca. 50% i vand).

DOW har ikke skrevet noget om harpiksens selektivitet i deres datablad, men Lanxess angiver følgende selektivitetsrække for en stærk sur kationbytter:

Strongly Acidic Cation (SAC):

$Ba^{++} > Pb^{++} > Sr^{++} > Ca^{++} > Ni^{++} > Cd^{++} > Cu^{++} > Co^{2+} > Zn^{++} > Fe^{++} > Mg^{++} > Mn^{++} > Alkalies$

Det fremgår, at Ca^{+2} optages som et af de første metaller og langt bedre end Mg^{+2} og alkali-metaller. Ammoniumioner er ikke med i rækken, men den kan formentlig sidestilles med alkali-metallerne, der også er monovalente ioner. Ifølge denne selektivitets række kan vi gså forvente optagelse af tungmetaller ved blødgøringsprocessen.

Harpiksen anvendes på Na-form, hvilket betyder, at den afgiver Na^+ , når den optager Ca^{+2} og Mg^{+2} . Den regenereres normalt med NaCl.

Lewatit TP 208 og TP 260

Disse to harpikser er anbefalet af Lanxess, da de ikke binder ammoniumioner. De er begge af typen svag sur kationbytter af chelattypen. Den aktive gruppe i TP 208 er af typen imino-diacetic acid. Den aktive gruppe i TP 260 er af typen amino methyl fosfonsyre. De anvendes med to natrium ioner på hver gruppe. Til regeneration bruges typisk saltsyre, hvorved man får harpiksen på H-form, men efterfølgende konditioneres med NaOH, hvorved man får harpiksen på di-natrium form, som normalt anbefales.

For TP208 har vi denne selektivitets række:

$Cu > Pb > Ni > Zn > Cd > Fe(II) > Be > Mn > Ca > Mg > Sr > Ba > Na$

Alle tungmetaller kan fjernes. Calcium og magnesium ligger tæt på hinanden og vil stort set fjernes lige effektivt. Ammonium er ikke med på liste og skulle ifølge Lanxess slet ikke blive optaget af denne harpiks.

For TP 260 har vi denne selektivitets række:

$Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Ca > Mg > Sr > Ba > Na$

Calcium er ikke med på TP260-listen i det tekniske datablad, men Lanxess har den med på en generel liste for denne type harpiks i en anden publikation. Ammonium skulle ifølge Lanxess ikke blive optaget af denne harpiks.

Sammenfattet

Vi kan forvente at Dowex Marathon C binder calcium kraftigere end magnesium, og derfor vil der ved overbelastning af harpiksen først afgives ammoniumioner og dernæst magnesiumioner, mens calcium fortsat optages i et vist omfang.

Umiddelbart forekommer Dowex Marathon at være den mest attraktive, da den kan regenereres med NaCl, men det må sammenholdes med de fordele, som de to andre harpikser måtte frembyde.

I Tabel 1 er de tre ionbytter harpikser, som anvendes til forsøgene sammenlignet med hensyn til type og kapacitet og regenereringskemikalier.

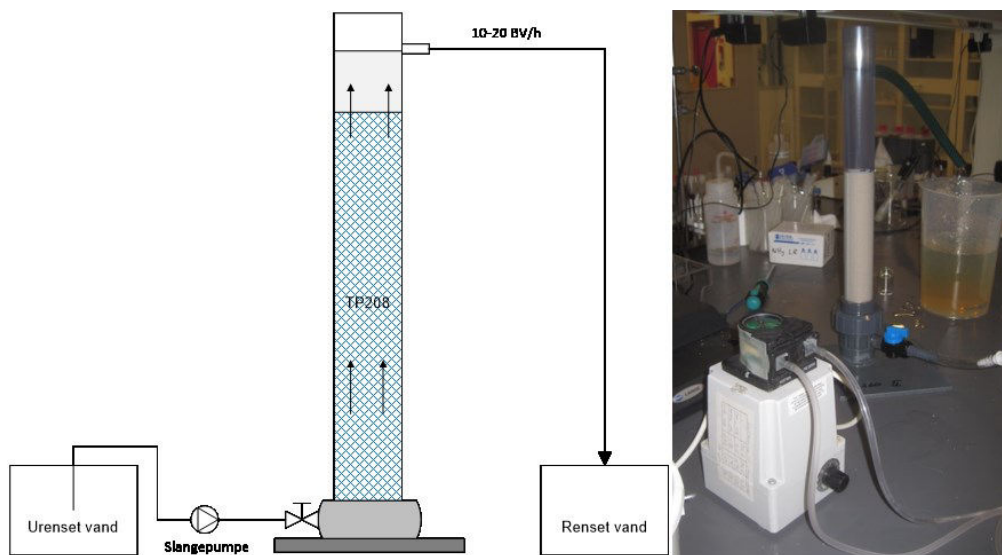
Parameter	TP 208	TP 260	DOWEX Marathon C
Type	Svagt sure kation (chelat)	Svagt sur kation (chelat)	Stærkt sur kation
Funktionel gruppe	Imino-di-eddikesyre	Amino methyl phosphonsyre	Sulfonat
Teoretisk kapacitet, H-form, eq/l	2,9	2,4	1,8
Teoretisk kapacitet, Na-form, eq/l	1,89	1,56	2,0
Praktisk kapacitet for Ca, eq/l	0,6	0,75	
Regeneration, HCl, g/l	70	70	
Konditionering, NaOH, g/l	40	40	
Regeneration, NaCl, g/l			100

1 eq er en engelsk forkortelse for 1 gramækvivalent, som er det antal gram af et stof, der kan reagere med eller erstatte 1 gram brintion, H⁺. 1 eq af et stof optager sammen plads i en ionbytterharpiks. 1 eq er for NH₃-N = 14 g, for Ca⁺² = 20 g og for Mg⁺² = 12,16 g. Bedvolumen forkortes BV og er rumfanget af harpiksen.

Dowex Marathon er en typisk blødgørings harpiks, mens TP 208 og TP 260 begge er speciel harpikser, som kan anvendes til en række særlige applikationer. Disse to harpikser er netop valgt til denne opgave, fordi de har meget stor affinitet til Ca⁺² og Mg⁺², som vi ønsker at fjerne, inden vandet skal renses i SCWO-reaktoren. Derimod vil vi gerne undgå at fjerne ammonium. Dels vil gerne undgå ammonium i eluatet, fordi det giver problemer ved bortskaffelsen af eluat, og dels vil gerne have ammonium ind i SCWO-reaktoren, fordi det kan nedbrydes til kvælstof gas. Både TP208 og TP260 har meget lille affinitet til ammonium, og de bør derfor være velegnet til denne opgave.

3. Forsøgsprocedure

De indledende test forsøg foretages med 1 kolonne som vist på **Fejl! Henvisningskilde ikke fundet.** Kolonnen er lavet af i et transparent plexiglasrør med en indre diameter på 34 mm. Alle forsøg blev lavet med 200 ml resin (i våd tilstand) svarende til en fyldhøjde på 220 mm.



Figur 1: Forsøgsopstilling med en ionbytningskolonne

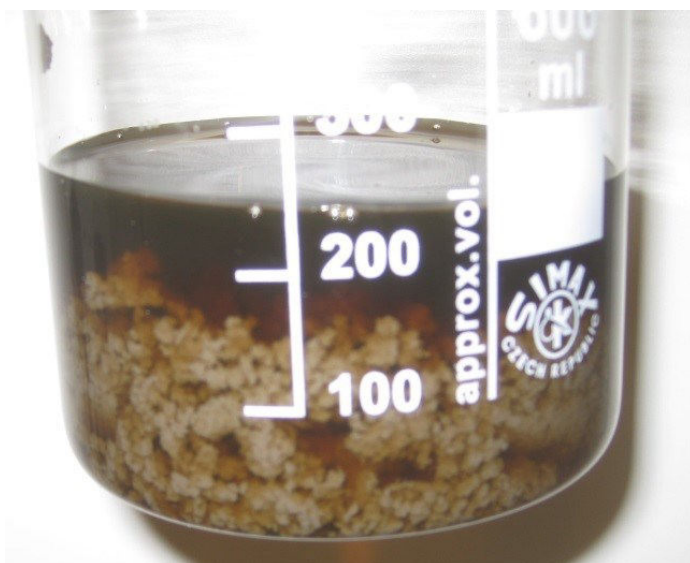
Planen for test af TP 208 og TP260 var således.

1. NF-koncentrat filtreres, så alle partikler fjernes (forskellige filtrerings-muligheder; Posefilter, büchner tragt, kaffefilter, flokkulering)
2. Der påfyldes 200 ml harpiks (våd harpiks på Na-form)
3. Der skylles med 2-3 BV Di-vand (20 BV/h)
4. Forsøg startes med NF20-koncentrat med et flow på 20 BV/h og det blødgjorte vand opsamles i en beholder.
5. Der tages prøver for hver 200 ml til analyse for Ca, Mg og NH_3 . Måske kan NH_3 måles kontinuert. Der tages også en enkelt prøve til tungmetalanalyser hos Højvang.
6. Forsøg stoppes efter 4 liters gennemløb og harpiksen regenereres. I eluatet måles volumen samt pH, Ca, Mg og NH_3 .

Planen måtte dog hurtigt ændres, da det ikke var muligt at filtrere en passende stor vandmængde med de filtre, som var til rådighed. Man kunne godt fjerne bundfaldet, så væsken blev klar, med et $0,45\ \mu$ membranfilter, men vi havde ikke så store membranfiltre til rådighed. Bundfaldet kunne heller ikke filtreres fra i et kaffefilter eller et $1\ \mu$ patronfilter.

Derfor undersøgte vi, om partiklerne bedre kunne fjernes efter en flokkulering med tilsætning af PAX (polyaluminiumchlorid). En passende stor PAX-dosering svarende til ca. 24 ppm aluminium gav et godt resultat. Slampartiklerne samlede sig til store partikler, der kunne sedimentere. Herefter kunne den klare vandfase dekanteres fra og sluttelig filtreres gennem et $1\ \mu$ patronfilter. Den filtrerede væske var uden partikler og kunne derfor direkte bruges til ion-bytningsforsøg.

I Figur 2 ses det bundfældede slam fra flokkuleringsprocessen. Vandet er stadigvæk mørkt, men de mange små partikler, der oprindeligt er i NF-koncentratet er blevet indfanget og sedimenteret med de store aluminiumhydroxidpartikler. Det skal nævnes, at de fleste små fine sorte partikler også selv synker til bunds, hvis vandet får lov at stå meget længe i ro.



Figur 2: Bundfældet slam efter flokkulering og sedimentation.

Proceduren for regenerering af TP 208 og TP 260 er vist i Tabel 2. Det skal nævnes, at man i praksis normalt anvender postevand til regenerering og skylning af ionbytningsanlæg, men det blev vi klar over ikke var så hensigtsmæssigt ved forsøgene, fordi postevandet indeholde calcium og magnesium ($\text{Ca} = 55 \text{ mg/l}$, $\text{Mg} = 44 \text{ mg/l}$). Ved skylning med postevand, vil der straks blive op-taget calcium og magnesium i den regenererede harpiks, hvorved en del af kapaciteten allerede er brugt, før selve ionbytningsforsøget starter.

Det er uvist i hvor høj grad Ca og Mg tilført med det sure vand uddrives med natriumioner ved konditioneringen, hvor koncentrationen af natriumioner er meget høj. Der er dog ingen tvivl om, at det basiske skyllevand efter konditioneringen vil medføre optagning af calcium og magnesium i harpiksen. Derfor gik vi senere over til kun at skylle med demineraliseret vand for ikke at forstyrre de massebalancer, som beregnes efter forsøgene.

Tabel 2: Standardforskrift for regenerering af TP208 og TP260

Regenerering af TP208 & TP260			
HCl	7	%	(70 g/l)
Syremængder	2	BV	
Flow	20	BV/h	
Tid	6	Min	
Udskylning af syre			
Skyllevandsforbrug	5	BV	
Skylleflow	20	BV/h	
Skylletid	15	Min	
Konditionering med Na			
NaOH	4	%	(40 g/l)
Basemængde	2	BV	
Flow	20	BV/h	
Tid	6	Min	
Udskylning af NaOH			
Skyllevandsforbrug	5	BV	
Skylleflow	20	BV/h	
Skylletid	15	Min	
Eluat total	14	BV	
Tid total	42	Min	

Til skylningen bør anvendes DI-vand for ikke at få Ca og Mg i harpiksen, før selve forsøget startes. Eventuelt skylles kolonnen med vand for at få gammel væske skyllet væk, før selve regenereringen påbegyndes.

Analysemetoder:

Planen var at måle Ca og Mg med HACH fotometer og NH₄ med enten HACH eller Hanna fotometer. Det viste sig dog, at der var stor usikkerhed på især calciumanalysen med HACH. Derfor fik vi efterfølgende lavet Ca og Mg analyser hos Højvang, men også dette gav nogle problemer, fordi vi gik over til en meget sur konservering af prøverne, for at undgå udfældninger. Det viste sig imidlertid, at både den anvendte syre og de anvendte prøveglas afgav store mængder calcium og små mængder magnesium til prøverne med deraf følgende analysefejl. Det viste sig endvidere nødvendigt, at analyserne blev lavet på ICP i stedet for ionchromatografi for at få korrekte resultater. Derfor har vi ikke kunnet få alle de analyser, som vi ønskede, idet nogle prøver gik tabt.

Ammoniumanalyserne blev uden problemer lavet med både HACH og Hanna fotometer.

4. Forsøgsresultater

De to første forsøg blev udført med en enkelt søjle med henholdsvis TP208 og TP260 for at belyst, hvordan de forskellige ioner optages og afgives, når kolonnen starter og, når den efterhånden overbelastes med ioner. Vores forventning er, at Ca^{+2} og Mg^{+2} vil fjernes effektivt, så længe der er "plads" i harpiksen. Vi er mere usikre på, om NH_4^+ vil tilbageholdes i starten, for senere at blive stødt ud, når der tilføres mere og mere Ca og Mg. Der blev også lavet et enkelt forsøg, hvor TP260 var på H-form. Her skete der en kraftig luftudvikling i kolonnen, fordi bicarbonaten i vandet reagerede med de frigjorte brintioner fra harpiksen. Derfor vil denne metode ikke kunne anvendes i praksis, og resultaterne er ikke medtaget i rapporten.

Efter de to 1-søjle forsøg er der lavet to 2-søjle forsøg. Første forsøg er med TP260, og andet forsøg er med en traditionel blødgørings harpiks, DOWEX Marathon C. Ved begge forsøg blev første kolonne kraftigt overbelastet for at uddrive ammonium fra harpiksen.

4.1 1-Søjle forsøg med TP208

Ved forsøget er blødgjort 2,5 liter forrenset vand fra flokkulering. Det svarer til 12,5 BV. Data fra forsøgene fremgår af Bilag A. Her skal fremhæves de væsentligste resultater.

Tabel 3: Resultater for 1-søjle forsøg med TP208. $\text{NH}_3\text{-N}$ målt med HACH, Ca og Mg er analyseret hos Højvang ved ionchromatografi.

Prøver	pH	$\text{NH}_3\text{-N}$; mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Feed 1 (Input)	7,95	1144	84	1000
Mix-prøver (Output)				
Fra 0 til 2,5 BV	9,73	186	5,8	8,4
Fra 2,5 til 7,5 BV	8,51	856	12,8	71,0
Fra 7,5 til 10,0 BV	7,95	1110	23	162
Fra 10,0 til 12,5 BV	7,86	1210	33	271
Vægtet middel		844	17	117
Eluat-prøver				
Eluat (10 BV)				

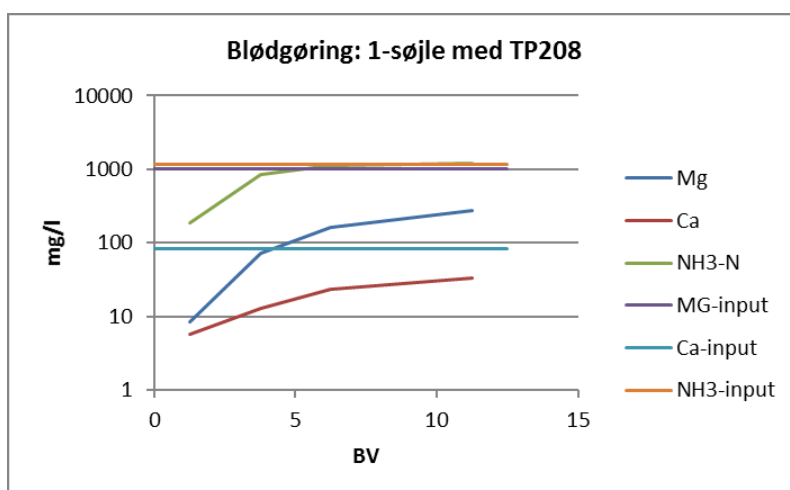
Tabel 4: Massebalance for eluat og harpiks.

Parameter	$\text{NH}_3\text{-N}$	Ca	Mg	Sum
Mg/meq	14	20	12,16	
Eluatkonc. Mg/l	208	220	1200	
Eluatvol, liter				2,0
mg i elaut	416	440	2400	
meq i eluat	29,7	22,0	197,4	249,1
Liter resin				0,20
Eq. Pr liter resin	0,149	0,110	0,987	1,245
%fordeling, eluat	11,9%	8,8%	79,2%	

Tabel 5: Belastning af ionbyttersøjlen.

Parameter	$\text{NH}_3\text{-N}$	Ca	Mg	Sum
Vandkonc. Mg/l	1144	84	1000	

Vandvolumen, liter	2,5			
mg i vand	2860	210	2500	
meq i vand	204,3	10,5	205,6	420,4
meq i vand%	48,6%	2,5%	48,9%	
meq i eluat	29,7	22,0	197,4	249,1
%opfanget i IX	14,55%	209,52%	96,00%	59,25%
mg ud (mixprøver)	2109	44	292	
Vand: ind-ud, mg	751	166	2208	
Vand: ind-ud, meq	53,65	8,32	181,60	



Figur 3: Koncentration af $\text{NH}_3\text{-N}$, Ca og Mg i tilløb fra ionbyttersøjlen. Kurverne er baseret på analyser af mixprøverne.

Det fremgår tydeligt af forsøget, at der i starter optages både NH_4^+ , Ca^{+2} og Mg^{+2} i søjlen men ammonium ionerne afgives hurtigt igen fra søjlen, og efter gennemløb af 10 BV er koncentrationen i det udgående vand lige så høj som i det indgående vand, og herefter stiger den udgående ammoniumkoncentration yderligere i takt med, at der optages mere og mere Ca og Mg i harpiksen. Efter gennemløb af 12,5 BV fjernes der stadigvæk en del Ca og Mg. Renseeffektiviteten – vurderet på udløbskoncentrationen - er som ventet bedre for Ca end for Mg.

Det fremgår endvidere, at pH af det blødgjorte vand i starten er relativ høj, fordi der stadig er lidt rester af NaOH i harpiksen efter konditioneringen. Fødeblandings pH er 7,95 og efter gennemløb af ca. 10 BV er $\text{pH} < 8$ i det blødgjorte vand.

Af Tabel 4 fremgår det ud fra eluatanalyserne, at der har været bundet 1,245 eq pr. liter harpiks. Det er som ventet betydelig mere, end leverandøren regner med. Det er nemlig kun 0,6 eq pr. liter harpiks. I vort forsøg accepterer vi imidlertid en noget højere koncentration af Ca og Mg i udløbet fra den første søjle, fordi vi i praksis vil anvende mindst to søjler i serie. Derfor stiller vi først strengere krav til indhold af Ca og Mg efter 2. søjle, og det betyder, at vi kan operere med næste dobbelt så stor kapacitet på 1. søjle. En acceptabel koncentration vil formodentlig være $\text{Ca} < 10 \text{ mg/l}$ og $\text{Mg} < 100 \text{ mg/l}$.

I Tabel 5 har vi beregnet belastningen af ionbyttersøjlen på to forskellige måder. Ved den ene metode beregnes belastningen ud fra en eluatanalyse. Ved den anden metode udregnes belastningen ved at tage input minus output for de tre undersøgte ioner. Det giver lidt forskellige tal.

For Mg er der kun 10% forskel mellem de to beregningsmetoder, hvilket er tilfredsstillende. For Ca er forskellen meget stor. Her finder vi i eluatet 100% mere Ca, end der er tilført med vandet, og forskellen bliver endnu større, når vi tager hensyn til, at der også er lidt Ca i det rensede vand fra søjlen. For ammonium er regnestykket, at der tilføres 204 meq med vandet og der udledes 151 meq med det rensede vand. Det er en forskel på 53 meq, men vi har kun fundet 30 meq i eluatet, så vi mangler at redgøre for 23 meq, hvilket er ca. 11 % af det tilførte ammonium.

De konstaterede afvigelser skyldes til dels usikkerheden ved de anvendte analysemetoder, men for Ca er afvigelsen dog så stor, at den er vanskelig at forklare alene som analyseusikkerhed.

Alt i alt kan vi konstatere, at TP208 opfører sig nogenlunde som håbet og forventet. Ammonium optages i første omgang af TP208, men det ser ud til, at man kan få ammonium fjernet fra harpiksen ved at fortsætte med at belaste den med Ca og Mg. Ved det første forsøg har vi dog ikke kørt længe nok til, at alt ammonium er kommet ud af harpiksen igen. I eluatet optager ammonium stadigvæk 11,9% af kapaciteten, når der regenereres, hvilket dog er langt mindre end der er til stede i fødevandet, hvor den udgør ca. halvdelen af ionerne. Det er også en fordel, at man kan belaste harpiksen med ca. det dobbelte af, hvad leverandøren angiver, hvilket reducerer antallet af regenereringer.

4.2 1-Søjle forsøg med TP260

Ved forsøget er blødgjort 2,5 liter forrenset vand fra flokkulering. Det svarer til 12,5 BV. Data fra forsøgene fremgår af Bilag A. Her skal fremhæves de væsentligste resultater.

Tabel 6: Resultater fra 1-søjle forsøg med TP260.

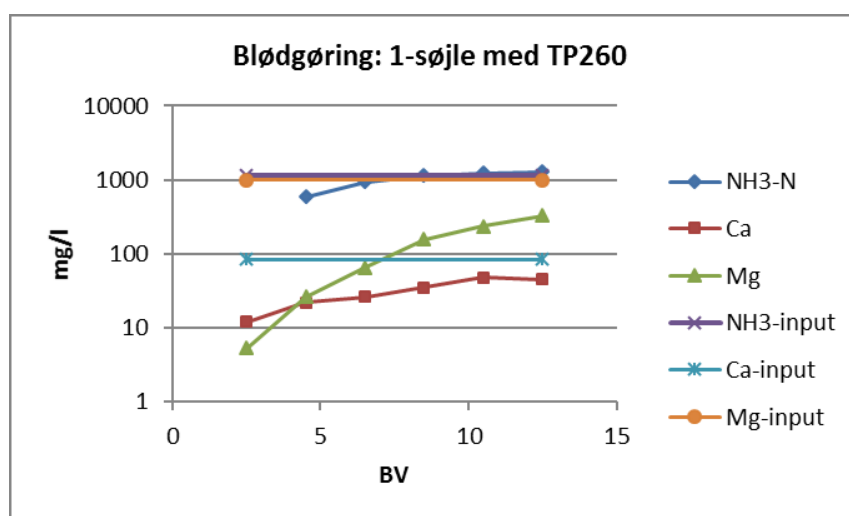
Prøver	pH	NH ₃ -N; mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Feed 1 (Input)	7,95	1144	84	100
Mix-prøver (Output)				
Fra 0 til 2,5 BV	9,71	51,6	12,0	5,3
Fra 2,5 til 7,5 BV	8,84	723	20,0	32,4
Fra 7,5 til 10,0 BV	8,34	1220	36,3	153
Fra 10,0 til 12,5 BV	8,14	1424	46,5	282
Vægtet middel		828	27	101
Total, mg		2071	67	252
Eluat-prøver				
Eluat (10 BV)	0,56	223	180	1200

Tabel 7: Massebalance for eluat og harpiks.

Parameter	NH ₃ -N	Ca	Mg	Sum
Mg/meq	14	20	12,16	
Eluatkonc. Mg/l	223	180	1200	
Eluatvol, liter				2,0
mg i elaut	446	360	2400	
meq i eluat	31,9	18,0	197,4	247,2
Liter resin				0,20
Eq. Pr liter resin	0,159	0,090	0,987	1,236

Tabel 8: Belastning af ionbyttersøjlen.

Parameter	NH ₃ -N	Ca	Mg	Sum
Vandkonc. Mg/l	1144	84	1000	
Vandvolumen, liter				2,5
mg i vand	2860	210	2500	
meq i vand	204,3	10,5	205,6	420,4
meq i eluat	31,9	18,0	197,4	247,2
%opfanget i IX	15,59%	171,43%	96,00%	58,81%
mg ud (mixprøver)	2071	67	252	
Vand: ind-ud, mg	789	143	2248	
Vand: ind-ud, meq	56,4	7,1	184,8	



Figur 4: Koncentration af NH₃-N, Ca og Mg i tilløb og udløb fra ionbyttersøjlen.

Det fremgår tydeligt af forsøget, at der i starten optages både NH₄⁺, Ca²⁺ og Mg²⁺ i søjlen, men optagelsen af ammonium ionerne bliver hurtigt mindre end lige i starten. Efter gennemløb af ca. 7 BV er koncentrationen i det udgående vand lige så høj som i det indgående vand, og herefter stiger den udgående ammoniumkoncentration yderligere i takt med, at der optages mere og mere Ca og Mg i harpiksen. Efter gennemløb af 12,5 BV fjernes der stadigvæk en del Ca og Mg, hvilket stort set svarer til resultaterne med TP208. Renseeffektiviteten – vurderet på udløbskoncentrationen – er som ventet lidt bedre for Ca end for Mg.

Det fremgår endvidere, at pH af det blødgjorte vand i starten er relativ høj, fordi der stadig er lidt rester af NaOH i harpiksen efter konditioneringen. Fødeblandings pH er 7,95 og efter gennemløb af ca. 12,5 BV er pH i det blødgjorte vand stadigvæk højere end tilløbskoncentrationen (pH=8,35).

Af Tabel 7 fremgår det ud fra eluatanalyserne, at der har været bundet 1,236 eq pr. liter harpiks. Det er som ventet betydelig mere, end leverandøren regner med. Det er nemlig kun 0,75 eq pr. liter harpiks. I vort forsøg accepterer vi imidlertid en noget højere koncentration af Ca og Mg i udløbet, fordi vi i prak-sis vil anvende mindst to søjler. Derfor stiller vi først strengere krav til indhold af Ca og Mg efter 2. søjle, og det betyder, at vi kan operere med næste dobbelt så stor kapacitet på 1. søjle.

I Tabel 8 har vi beregnet belastningen af ionbyttersøjlen på to forskellige måder. Ved den ene metode udregnes belastningen ud fra en eluatanalyse. Ved den anden metode udregnes belastninger ved at tage input minus output for de tre undersøgte ioner. Det giver lidt forskellige tal. For Mg er der kun 10% forskel mellem de to beregningsmetoder, hvilket er tilfredsstillende. For Ca er forskellen meget stor. Her finder vi i eluatet ca. 75% mere Ca, end der er tilført med vandet, og forskellen bliver endnu større, når vi tager hensyn til, at der også er lidt Ca i det rensede vand fra søjlen. For ammonium er regnestykket, at der tilføres 204 meq med vandet og der udledes 148 meq med det rensede vand. Det er en forskel på 56 meq, men vi har kun fundet 32 meq i eluatet, så vi mangler at redgøre for 24 meq, hvilket er ca. 12 % af det tilførte ammonium.

De konstaterede afvigelse skyldes til dels usikkerheden ved de anvendte analysemetoder, men for Ca er afvigelsen dog så stor, at den er vanskelig at forklare alene som analyseusikkerhed. Det er påfaldende at massebalancen ved forsøget med TP208 viste tilsvarende store afvigelser for calcium, hvorimod afvigelserne for ammonium og Mg var små i begge forsøg.

Alt i alt kan vi konstatere, at TP260 opfører sig nogenlunde som håbet og forventet. Ammonium optages i første omgang af TP260, men det ser ud til, at man kan få ammonium fjernet fra harpiksen ved at forsætte med at belaste den med Ca og Mg. Ved det første forsøg har vi dog ikke kørt længe nok til at alt ammonium ud. I eluatet optager ammonium stadigvæk 12,9% af kapaciteten, når der regenereres, hvilket dog er langt mindre end der er til stede i fødevandet, hvor den udgør ca. halvdelen af ionerne. Det er også en fordel, at man kan belaste harpiksen med ca. det dobbelte af, hvad leverandøren angiver, hvilket reducerer antallet af regenereringer.

4.3 2- søjle forsøg med TP260

Da forsøgene med TP208 og TP260 stort set gav samme resultat, valgte vi uden særlige argumenter at gennemføre et 2-søjle forsøg med TP260. Første kolonne kaldes A, og anden kolonne kaldes B. Kolonne A forventes i starten at opføre sig nogenlunde ligesom ved 1-søjle forsøget. Da søjle B i starten modtager vand med lavere koncentration af ammonium, calcium og magnesium, må vi forvente en bedre vandkvalitet i udløbet fra søjle B end fra søjle A, da indløbskoncentrationen for Ca og Mg på et givet tidspunkt er lavere for kolonne B end for A. Efterhånden som kolonne A fjerner mindre Ca og Mg vil belastningen på kolonne B stige, og udløbskoncentrationen vil derfor også gradvis stige.

Detaljerede resultater fremgår af Bilag C. Nedenfor er vist tabeller og kurver for de vigtigste data.

Tabel 9: Resultater for 2-søjle forsøg med TP260.

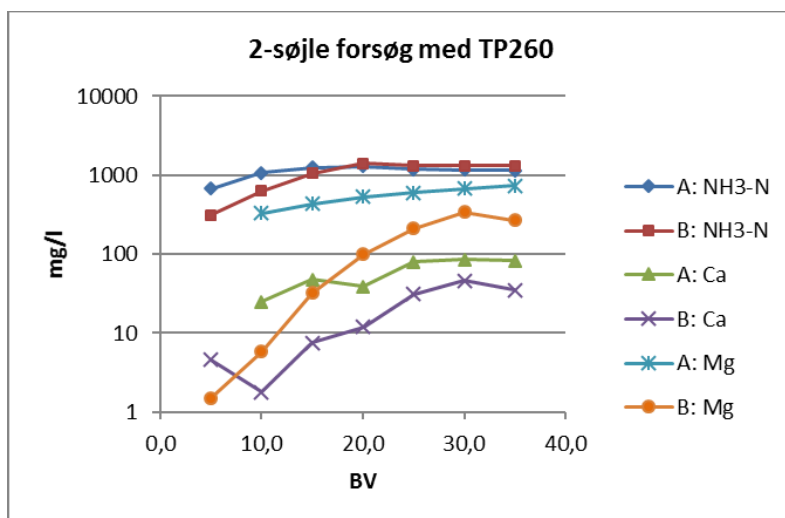
Prøver	pH	NH ₃ -N, mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Målemetode		Hanna	ICP	ICP
Indløb A	7,95	1144	84	1000
Indløb B = udløb A, Middel		1114	52	479
Mix-prøver, udløb B				
0-10 BV	10,13	359	3,2	3
10-20 BV	8,82	1078	7,1	40
20-30 BV	8,17	1428	29,7	212
30-34 BV	8,02	1388	40,5	281
Eluat-prøver				
Eluat A (10 BV)		25,7	170	1500
Eluat B (10BV)		139	200	1300

Tabel 10: Eluatbalancer for søjle A og B.

Kolonne A	NH ₃ -N	Ca	Mg	Sum
mg/meq	14	20	12,16	
Eluatkonc. Mg/l	25,7	170	1500	
Eluatvol., liter				2,0
mg i eluat	51,4	340	3000	
meq i eluat	3,7	17,0	247	267
liter resin				0,20
eq pr. liter resin	0,018	0,085	1,234	1,337
Kolonne B				
mg/meq	14	20	12,16	
Eluatkonc. Mg/l	139	200	1300	
Eluatvol., liter				2
mg i eluat	278	400	2600	
meq i eluat	19,9	20,0	214	254
liter resin				0,20
eq pr. liter resin	0,099	0,100	1,069	1,268

Tabel 11: Samlet massebalance ud fra analyser af tilløb og eluat.

	BV	Liter	NH ₃ -N, mg	Ca, mg	Mg, mg
Tilløb	37,5	7,5	8580	630	7500
Skyl, B (postevand)	12	2,4	0	132	106
Eluat A	10	2	51,4	340	3000
Eluat B	10	2,0	278	400	2600
Eluat A+B			329	740	5600
Tilbageholdt i eluat			3,8%	97,1%	73,6%
Ind-eluat = ud			8251	-110	1900



Figur 5: Koncentration af NH₃-N, Ca og Mg i udløb fra søjle A og B.

Dette forsøg forløb som forventet, og resultaterne viser, at metoden kan bruges til blødgøring af koncentreret perkolat fra nanofiltrering. Princippet er, at man overbelaster kolonne A vold-

somt, idet kolonne B sørge for at fjerne det Ca og Mg, som ikke fjernes i kolonne A. Ammonium fjernes på den måde efterhånden næsten fuldstændigt fra harpiksen i kolonne A.

Efter gennemløb af 20 BV er koncentrationen af Ca på ca. 10 mg/l og af Mg ca. 100 mg/l, hvilket formentlig vil være en acceptabel kvalitet til indfødnings i en SCWO-reaktor. På dette tidspunkt er udløbet fra A-kolonnen: Ca = 80 mg/l og Mg = 600 mg/l. Det skal sammenholdes med, at fødestrømmens sammen-sætning er: Ca = 84 mg/l og Mg = 1000 mg/l. Det betyder, at der stadig tilbageholdes lidt Mg, mens der stort set ikke tilbageholdes Ca.

Når forsøget sluttet efter tilførsel af 37,5 BV er stort set alt ammonium igen fjernet fra A-kolonnen, og i eluatet findes kun 3,7 meq ud af 267 meq svarende til 1,38% af det totale antal ioner. I B-eluatet findes helt som ventet lidt mere ammonium – nemlig 7,8% af det totale antal ioner. Fortsættes driften af B-kolonnen, vil det meste ammonium i den også blive "skyllet" ud.

Ser vi på harpiksens kapacitet ved regenereringen, så har harpiksen i A-kolonnen bundet 1,337 eq/l og i B-kolonnen 1,268 eq/l, hvilket er lidt mere end i det første 1-søjle forsøg, og det er helt planmæssigt A-kolonnen, som har bundet mest, men den er også blevet belastet mest med Ca og Mg.

I Tabel 11 er der sket en belastning af kolonne B med Ca og Mg fra postevand. Det skyldes, at kolonne B ved regenereringen blev skyllet med postevand, hvilket utilsigtet har ført Ca og Mg til harpiksen, så der har været mindre ledig kapacitet til selve forsøget. Man kan se, at der ved ionbytnings fjernes 3,8% af tilført ammonium, 97,1% af Ca og 73,6% af Mg. Det stemmer fint med, at harpiksen har større affinitet for Ca end for Mg og meget lille affinitet for ammonium. Mens vi i de to første forsøg fandt mere Ca i eluatet, end der blev tilført, så passer regnskabet bedre denne gang, hvor eluatet indeholder 97,1% af det tilførte Ca.

Meget tyder på, at en praktisk løsning i større skala vil være at regenerere søjle A efter 20 BV. Herefter skal søjlernes rækkefølge byttes om, så den frisk regenererede søjle skal være anden søjle, mens B-søjlen blive første søjle. Efter yderligere 20 BV skal B-søjlen regenereres og så fremdeles. Denne procedure vil dog betyde, at der er lidt mere ammonium i eluatet end i dette forsøg, da man kun har behandlet 20 BV, når der regenereres mod 37,5 BV i dette forsøg. Man kan reducere ammoniumkoncentrationen i eluatet, hvis man anvender 3 kolonner i serie, hvor man regenerer den mest belastede kolonne efter 30 BV og bytter om på rækkefølgen efter regeneration.

Det betyder at der dannes en portion eluat (kemikalieopløsning + skyllevand) på 14 BV for hver gang, vi har blødgjort 20 BV. Det er forholdsvis store eluatmængder, nemlig 0,7 liter eluat pr. liter behandlet NF-koncentrat. Her skal vi dog tænke på, at perkolatet er blevet koncentreret 20 gange før blødgøringen, så i virkeligheden dannes kun 0,035 liter eluat pr. liter perkolat svarende til 35 l/m³.

4.4 2-søjle forsøg med DOWEX Marathon C

Da regenerering af TP208 og TP260 er forholdsvis kompliceret (først regenereres med syre og derefter konditioneres med NaOH), er det attraktivt, hvis man i stedet kunne anvende en traditionel blødgørings harpiks, der skal regenereres med NaCl. DOWEX Marathon C er en helt normalt blødgørings harpiks, som bl.a. anvendes af Silhorko.

Der blev gennemført to 2-søjle forsøg med denne harpiks, men da resultaterne fra det første forsøg indeholdt nogle oplagte fejl, vil vi kun referere det andet forsøg i denne rapport.

Tabel 12: Resultater fra 2-søjle forsøg med DOWEX Marathon C

Prøver	pH	NH ₃ -N, mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Målemetode		Hanna	ICP	ICP
Indløb A	8,25	1120	101	848
Indløb B = Udløb A, middel		1045	50	675
Mix-prøver udløb B				
0-15 BV		210	3,9	40
15-30 BV		910	10,7	236
30-45 BV		1140	28	593
45-58 BV		1100	49	772
Eluat-prøver				
Eluat A (10 BV)	7,16	500	845	674
Eluat B (10 BV)	7,13	475	453	665

Tabel 13: Eluatbalancer for søjle A og B.

Kolonne A	NH ₃ -N	Ca	Mg	Sum
mg/meq	14	20	12,16	
Eluatkonc. Mg/l	500	845	674	
Eluatvol., liter				2,0
mg i eluat	1000	1690	1348	
meq i eluat	71,4	84,5	110,9	266,8
liter resin				0,20
eq pr. liter resin	0,357	0,423	0,554	1,334
Kolonne B				
mg/meq	14	20	12,16	
Eluatkonc. Mg/l	475	453	665	
Eluatvol., liter				2,0
mg i eluat	950	906	1330	
meq i eluat	67,9	45,3	109,4	222,5
liter resin				0,20
eq pr. liter resin	0,339	0,227	0,547	1,113

Tabel 14: Samlet massebalance ud fra analyser af tilløb og eluat.

	BV	Liter	NH ₃ -N, mg	Ca, mg	Mg, mg
Tilløb	60	12	13440	1212	10176
Skyl, B (postevand)	10	2	1000	1690	1348
Eluat A	3	0,6	391	19	245
Eluat B	10	2,0	950	906	1330
Eluat A+B	20	4,0	1950	2596	2678
Ud = ind-eluat			10659	-1418	6990
Ud = mixsum+skyl	58+6	11,6+1,2	10471	289	5122

Forsøget viser, at en frisk regenereret harpiks fjerner både ammonium, calcium og magnesium, idet effektiviteten er størst for calcium, lidt mindre for magnesium og endnu mindre for ammonium. Det stemmer fint med den selektivitetsrækkefølge, som leverandøren oplyser. Fortsættes belastningen, når harpiksen er ved at være mættet, fjernes calcium og til dels også magnesium fortsat med lidt mindre effektivitet, mens fjernelsen af ammonium efterhånden bliver meget lille.

Eluat A indeholder mest calcium, fordi affiniteten til calcium er meget større end affiniteten til magnesium og ammonium. Der er dog også meget ammonium i eluatet – både eluat A og B. Således indeholder eluat A i dette forsøg ca. 20 gange så meget ammonium som eluat A i 2-søjle forsøget med TP260.

Ved forsøget var kapaciteten af harpiksen 1,334 eq/l i kolonne A og 1,113 eq/l i kolonne B. Disse tal er beregnet ud fra rumfanget af den våde harpiks. Da harpiksen ekspanderer ca. 50%, når den bliver våd, og da leverandørens tal normalt er beregnet på tør harpiks, skal de fundne værdier faktisk være ca. 50% større, når man sammenligner med leverandørens specifikationer. De fundne kapaciteter må derfor betegnes som særdeles fine.

Den samlede massebalance kan beregnes på to måder. Sammenlignes koncentrationen af NH_4^+ , Ca^{+2} og Mg^{+2} i tilløbet med de tilsvarende koncentrationer i eluatet, så genfindes 20,7% af ammonium i eluatet, 214% af calcium og 31,7% af magnesium. Det skal sammenholdes med, at vi i udløbet fra ionbytningsanlægget har målt 77,9% af det tilførte ammonium, 23,8% af det tilførte calcium og 50,3% af det tilførte magnesium. Det er især calciumbalancen som er helt forkert, mens de to regnestykker stemmer nogenlunde for ammonium og magnesium - analyseusikkerheden taget i betragtning.

Vi må konstatere, at i tre ud af fire forsøg, har calciumanalyserne givet nogle uforklarlige resultater, som må tilskrives analysefejl eller prøvekontaminering. Enten er calcium resultaterne i eluatet for høje, eller også er koncentrationen i startprøven for lave. Hvis startprøven har udfældet calcium før analysen, kan det resultere i for lave resultater, hvis ikke bundfældet kommer med og opløses i den prøve, der analyseres.

4.5 Flokkulering og tungmetaller

Da NF-koncentratet indeholdt en del kolloide partikler og snavs, som ikke umiddelbart kunne filtreres fra i et posefilter eller et 1 μ patronfilter, valgte vi at forbehandle prøven ved en flokkulering med PAX XL60. Selv om vi havde ventet, at vi de fine partikler kunne fjernes ved en simpel filtrering, så var det ikke tilstrækkeligt, men det er muligt, at man kan anvende en mikrofiltrering. Vi konstaterede i alt fald, at vi i laboratoriet kunne filtrere vandet gennem et 0,45 μ membranfilter, men det havde dog slet ikke tilnærmelsesvis nok kapacitet, så vi kunne anvende metoden ved forsøgene.

Derfor valgte vi at forbehandle vandet ved en kemisk flokkulering, som er en forholdsvis simpel og billig metode. Først testede vi både PAX XL60, der indeholder polyaluminiumchlorid, og dernæst testede vi PIX 118, der indeholder ferrichlorid. Flokkuleringen med PAX var tilsyneladende den bedste, da den gav de største og pæneste partikler.

Flokkuleringen foregik således:

1. 14 liter NF-koncentrat tilsættes under omrøring 14 ml PAX svarende til en koncentration af aluminium på 96 mg/l. pH falder herved fra 8,24 til 7,96 i løbet af 10 minutter.
2. Der doseres nu 140 ml 0,2% Superfloc A110, der er en anion aktiv polymer. Doseringen svarer til 20 mg A110 pr. liter. Omrøringen fortsættes langsom i 2 minutter.
3. Vandet henstår nu i mindst 15 minutter til sedimentation, hvorefter vandfasen filtreres gennem et 1 μ patronfilter. Den filtrerede vandfase kan herefter anvendes til ionbytningsforsøg.

Der blev i alt under forsøgene fremstillet 3 portioner (feed 1, 2 og 3), og man kan forvente nogenlunde samme sammensætning af vandet i de tre portioner efter flokkuleringen. Feed 1 er anvendt til de to første 1-søjle forsøg. Feed 2 er anvendt til 2-søjle forsøg med TP260. Feed 3 er anvendt til 2-søjle forsøg med DOWEX Marathon C.

Det må forventes, at der udfældes lidt tungmetaller fra NF-koncentratet ved flokkuleringen, men da koncentrationen af tungmetaller er relativ lav, kan man ikke forvente en stor udfældning. Samtidig indeholder NF-koncentratet ca. 1100 mg/l NH₃-N, hvilket vil medføre, at Cd, Cu, Ni og Zn vil foreligge opløst delvis på kompleks form, fordi disse metaller danner amin-komplekser. Derfor må man forvente særlig dårlig kemisk fældning af disse metaller.

Tungmetalanalyser i slam og vand fremgår af de efterfølgende tabeller, hvor der også er lavet beregning over, hvor meget tungmetal der udfældes ved flokkuleringen. Slam 1 er fra det første flokkuleringsforsøg, og slam 2 er fra det andet.

Tabel 15: Tungmetalanalyser af slamprøver fra flokkuleringen.

Prøve ID		Slam 1	Slam 2
Tyndslam	Liter	0,5	0,5
Tørstof	mg/l	34000	43000
Glødetab	% af TS	0,79	0,57
Tørstof	kg	0,017	0,0215
Aluminium	mg/kg	48000	51000
Aluminium	mg	816	1097
Bly	mg/kg TS	5,9	4,6
Bly	µg	100,3	98,9
Cadmium	mg/kg TS	0,13	0,068
Cadmium	µg	2,21	1,462
Chrom	mg/kg TS	12	10
Chrom	µg	204	215
Kobber	mg/kg TS	92	2
Kobber	µg	1564	43
Nikkel	mg/kg TS	12	19
Nikkel	µg	204	408,5
Zink	mg/kg TS	25	8,7
Zink	µg	425	187,05
Calcium	mg/kg TS	58900	96400
Calcium	mg	1001	882
Calcium, fjernet	mg/l	71,5	63,0
Magnesium	mg/kg TS	33500	30400
Magnesium	mg	570	654
Magnesium, fjernet	mg/l	40,7	46,7

Tabel 16: Beregning af fældningseffektivitet ved flokkulering.

Metal	NF-koncentrat		Fældning 1 (0,45µ)		Fældning 2 (0,45µ)	
	Før flokkulering		Fjernet		Fjernet	
	µg/l	µg	µg	%	µg	%
Aluminium	96.000	1.344.000	816.000	60,71	1.096.500	81,58
Bly	16	224	100,3	44,78	98,9	44,15
Cadmium	0,283	3,962	2,21	55,78	1,462	36,90
Chrom	310	4340	204	4,70	215	4,95
Kobber	14	196	1.564	797,96	43	21,94
Nikkel	1.600	22.400	204	0,91	409	1,82
Zink	60	840	425	50,60	187,1	22,27

Tabel 17: Tungmetalanalyser i vandprøver

		NF-konc C20	Flok 1	Flok 2	TP260 mix2 BV=2,5-7,5	TP208 mix2 BV=2,5-7,5	2STP260 mix BV=10-20	DOW mix
Aluminium	µg/l		1190	990	1580	2030	2040	1430
Bly	µg/l	16	5,8	10,2	8,2	5,8	11,2	14,8
Cadmium	µg/l	0,283	0,175	0,18	0,166	0,156	0,126	0,166
Chrom	µg/l	310	230	245	247	241	248	2,48
Kobber	µg/l	14	355	1270	570	410	730	1390
Nikkel	µg/l	1600	1530	1640	1640	1570	1630	1640
Zink	µg/l	60	120	300	110	105	133	320

Slamanalysen i Tabel 15 og tungmetalbancen i Tabel 16 viser, at der fjernes ca. 50% af bly, cadmium og zink ved fældningen og flokkulering. Der er tilsyneladende en fejlanalyse for kobber i slam-prøve 1, hvor der fjernes 8 gange så meget kobber ved fældningen, som der er i NF-koncentratet fra start. Der fjernes der meget lidt nikkel, hvilket formentlig dels skyldes dannelsen af aminkomplekse, og dels den lave pH-værdi, hvor man ikke kan udfælde nikkelhydroxid. Den lave fjernelse af chrom er lidt overraskende og kan ikke umiddelbart forklares.

Massebalancen for aluminium er ikke helt korrektser forkert ud. Ved begge flokkuleringsforsøg er tilsat 14 ml PAX svarende til 1344 mg aluminium. Da restkoncentrationen af aluminium i vandfasen er ca. 1 mg/l må vi forvente at finde ca. 1330 mg aluminium i slammet. Her er kun fundet 816 mg og 1096 mg i de to slamprøver. Det skyldes formentlig analyseusikkerhed på slamanalysen, hvor det kan være vanskeligt at udtage en repræsentativ prøve.

Vi hæfter os i øvrigt ved, at slamtørstoffet indeholder knap 1% organisk stof (glødetab).

Ser vi på vandanalyserne, så fjernes der stort set ingen tungmetaller ved ionbytningen. Det var ellers ventet, at TP208 kunne fjerne nogle tungmetaller, men det har åbenbart ikke været muligt i denne vandblanding, hvor koncentrationerne af Ca, Mg og NH₄ er meget høje sammenlignet med tungmetalkoncentrationerne. Det fremgår af resultaterne, at kobberkoncentrationen efter flokkulering er betydelig højere end før flokkulering. Det ser mærkeligt ud og kan ikke umiddelbart forklares, da der ikke er tilsat kobber eller anvendt kobberholdige materiale ved flokkuleringen.

5. Konklusion

Ved forsøgene har vi undersøgt tre forskellige ionbytter harpikser til blødgøring af NF-koncentrat for at gøre koncentratet mere egnet til behandling i SCWO-reaktoren. Målet har dels været at optimere harpiksen kapacitet og effektivitet og dels at undersøge, hvordan man kan reducere optagelsen af ammonium i harpiksen. Såfremt ammoniumoptagelsen er meget lille, vil man i bedste fald få et eluat med så lavt ammoniumkoncentration, at det kan udledes til havet.

Det viste sig nødvendigt at forbehandle NF-koncentratet ved en flokkulerings-proces for at få kollapse og snavspartikler fjernet. Herefter var der ingen problemer med at blødgøre NF-koncentratet i en ionbytter. I praksis kan man formentlig nøjes med en mikrofiltrering, så man undgår en kemisk flokkule-ring.

Vi stødte på et uventet analytisk problem ved forsøgene. Det viste sig, at HACH's fotometriske metode, som vi havde regnet med at anvende løbende under forsøgene, ikke kunne måle calcium og magnesium særlig præcis. Det gav især en stor relativ usikkerhed på calciumanalysen. Derfor måtte vi benytte Højvang til disse analyse, men de kunne tilsyneladende heller ikke måle præcist nok med deres sædvanlige analysemetode (ionchromatografi). Derfor gik man over til ICP-analyse, som tilsyneladende var mere præcis. Vi har dog stadigvæk nogle store og uforklarlige fejl på massebalancer for calcium i 3 af de 4 forsøg, hvilket formentlig må tilskrives analyseunøjagtigheder. Vi har bestilt en ny fotometrisk metode, som vi forventer at bruge fremover til kontrol af blødgjort vand, såfremt den lever op til vore forventninger.

En traditionel stærk sur kationbytter (DOWEX Marathon C), der almindeligvis anvendes til blødgøring af vand, er ikke egnet til NF-koncentrat, hvis man skal undgå for meget ammonium i eluatet. Det er naturligvis uheldigt, da en sådan ionbytter kan regenereres på simpel vis med natriumchlorid. Hvis eluatet ikke kan udledes til havet, men skal behandles på anden vis sammen med andre spildstrømme, vil det stadig kunne blive aktuelt at anvende en traditionel blødgøringsharpiks, da den er den simpleste og billigste blødgøringsproces.

Vi opnåede gode resultater med meget lav ammoniumoptagelse med de to special harpikser fra Lanxess, TP208 og TP260. Disse harpikser skal anvendes på di-natrium form, og de har så lav affinitet til ammonium, at man kan komme ned på et meget lavt ammoniumindhold i eluatet. Såfremt man kører 2 eller 3 ionbyttersøjler i serie vil man med TP260 formentlig kunne få en kvalitet af det blødgjorte NF-koncentrat, hvor $\text{Ca} = 10 \text{ mg/l}$ og $\text{Mg} = 100 \text{ mg/l}$, mens ammoniumkoncentrationen stort set er den samme som i NF-koncentratet ($\text{NH}_3\text{-N} = \text{ca. } 1100 \text{ mg/l}$).

Ulempen ved TP208 og TP260 er, at de er mere komplicerede at regenerere, da de først skal regenereres med saltsyre og derefter konditioneres med NaOH for at få harpiksen på natrium form. Eluatet bliver meget surt, så det skal neutraliseres før udledning.

Der vil dannes ca. 0,7 liter eluat pr. liter blødgjort NF-koncentrat. Det svarer til ca. 35 liter eluat pr. m³ behandlet perkolat (før nanofiltrering). Eluatet vil være meget surt ($\text{pH} < 1$) og indeholde $\text{Ca} = \text{ca. } 100 \text{ mg/l}$, $\text{Mg} = 1300\text{-}1500 \text{ mg/l}$, $\text{NH}_3\text{-N} = 25\text{-}50 \text{ mg/l}$. Hertil kommer en stor koncentration af chlorid.

Såfremt eluatet skal udledes til havet, skal ammoniakkoncentrationer være under 8 mg/l, hvilket kan opnås, hvis man anvender flere ionbytterkolonner i serie. Da pH i eluatet er lavere end 1, skal eluatet neutraliseres med natronlud, før det kan udledes til havet.

Ved eventuel udledning til offentligt renseanlæg, kan den høje saltkoncentration måske blive et problem, da man mange steder har en grænseværdi for chlorid på 1000 mg/l.

Bilag 1. 1-søjle forsøg med TP208

Prøver	pH	NH ₃ -N, mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Analysemetode		Hach	Højvang, ICP	
Feed 1	7,95	1144	84	1000
Øjebliksprøver				
Ø-0,5	9,37			25
Ø-0,7	8,90			
Ø-0,9	8,80	728		55
Ø-1,1	8,82			
Ø-1,3	8,57	762		109
Ø-1,5	8,43			
Ø-1,7	8,24	1040		185
Ø-1,9	8,07			
Ø-2,1	7,99	1118		218
Ø-2,3	7,91			
Ø-2,5	7,83	1214		250
Mix-prøver (Output)				
Fra 0 til 2,5 BV	9,73	186	5,8	8,4
Fra 2,5 til 7,5 BV	8,51	856	12,8	71,0
Fra 7,5 til 10,0 BV	7,95	1110	23	162
Fra 10 til 12,5 BV	7,86	1210	33	271
Vægtet middel		844	17	117
Eluat-prøver				
Eluat 1 (10BV)	0,56	208	220	1200

Bilag 2. 1-søjle forsøg med TP260

Prøver	pH	NH ₃ -N, mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Analysemetode		Hach	Højvang, ICP	
Feed 1	7,95	1144	84	1000
Øjeblikksprøver				
Ø-0,5	9,35		12	5,3
Ø-0,7	9,16			
Ø-0,9	9,00	594	22	26
Ø-1,1	8,90			
Ø-1,3	8,76	942	25	66,0
Ø-1,5	8,63			
Ø-1,7	8,50	1144	35	156
Ø-1,9	8,44			
Ø-2,1	8,32	1226	48	236
Ø-2,3	8,26			
Ø-2,5	8,25	1278	45	328
Mix-prøver (Output)				
Fra 0 til 2,5 BV	9,71	52	12,0	5,3
Fra 2,5 til 7,5 BV	8,84	723	20,0	32,4
Fra 7,5 til 10,0 BV	8,34	1220	36,3	152,7
Fra 10 til 12,5 BV	8,14	1424	46,5	282,0
Vægtet middel		828	27	101
Eluat-prøver				
Eluat 1 (10BV)	0,56	223	180	1200

Bilag 3. 2-søjle forsøg med TP260

Søjle A				
Prøver	pH	NH ₃ -N, mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Indløb A (feed 1)	7,95	1144	84	1000
Øjeblikksprøver (udløb A)				
A-0,5	9,74		5	44
A-1,0	9,18	676		
A-1,5	8,79			
A-2,0	8,59	1080	25	330
A-2,5	8,47			
A-3,0	8,33	1240	48	430
A-3,5	8,23			
A-4,0	8,23	1286	39	530
A-4,5	8,16			
A-5,0	8,15	1186	80	600
A-5,5	8,07			
A-6,0	8,14	1176	85	680
A-6,5	8,13			
A-7,0	8,10	1152	82	740
A-7,5	8,31		83	800
Middel		1113	52,0	479
Eluat-prøver				
Eluat (10 BV)		25,7	170	1500

Søjle B				
Prøver	pH	NH ₃ -N, mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Indløb B (feed 1)		1144	52	479
Øjeblikksprøver (udløb B)				
B-0,5	10,98			
B-1,0	10,00	314	4,6	1,5
B-1,5	9,59			
B-2,0	9,28	634	1,8	5,8
B-2,5	8,99			
B-3,0	8,81	1048	7,6	32
B-3,5	8,61			
B-4,0	8,45	1404	12	100
B-4,5	8,31			
B-5,0	8,26	1320	31	210
B-5,5	8,17			
B-6,0	8,05	1312	46	340

B-6,5	8,21			
B-6,8	8,10	1314	35	270
Middel, total mg/l		1049	19,7	137
0-10 BV	10,13	359	3,2	3
10-20 BV	8,82	1078	7,1	40
20-30 BV	8,17	1428	29,7	212
30-34 BV	8,02	1388	40,5	281
Eluat-prøver				
Eluat (10 BV)		139	200	1300

Bilag 4. 2-søjle forsøg med DOWEX Marathon C

Søjle A				
Prøver	pH	NH ₃ -N, mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Indløb A (feed 1)	8,25	1120	101	848
Øjeblikksprøver (udløb A)				
2,5 BV		250		
5,0 BV	8,62	430		152
7,5 BV		670		
10 BV	8,44	830		313
15 BV	5,34	1020		465
20 BV	8,36	1090		602
25 BV		1100		709
30 BV	8,36	1130		799
35 BV		1140		885
40 BV	8,36	1150		825
45 BV		1110		865
50 BV	8,36	1200		860
55 BV		1130		822
60 BV	8,36	1210		803
Middel		1045		675
Eluat-prøver				
Eluat (10 BV)	7,16	500	845	674

Søjle B				
Prøver	pH	NH ₃ -N, mg/l	Ca, mg/l	Mg, mg/l
Indløb B (feed 1)		1045	50	675
Øjeblikksprøver (udløb B)				
2,5 BV	0,50	35		
5,0 BV	1,00	95		30
7,5 BV	1,50	150		
10 BV	2,00	300		48
15 BV	3,00	910		106
20 BV		910		161
25 BV		1000		265
30 BV		1180		416
35 BV		1120		531
40 BV		1120		639
45 BV		1130		762
50 BV		1070		791
55 BV		1090		779
58 BV		1090		786

Middel	918		443
Mix-prøver (Udløb B)			
0-15 BV	210	3,9	40
15-30 BV	910	10,7	236
30-45 BV	1140	28	593
45-58 BV	1100	49	772
Eluat-prøver			
Eluat (10 BV)	7,13	475	453
			665

Forsøg med blødgøring af koncentreret perkolat fra NF



Styrelsen for vand- og
Naturforvaltning
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.svana.dk



**Miljø- og
Fødevareministeriet**
Styrelsen for Vand- og
Naturforvaltning

Nanofiltrering af perkolat i lab- og pilot-skala

Delrapport 1

Juli 2016

Redaktion: Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning

Tekst: Cowi, Flemming Dahl

Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljø- og Fødevareministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Indledning	4
2.	Laboratorieforsøg	4
3.	Pilotforsøg	8
	Bilag 1.Resultater fra laboratorie forsøg	12
	Bilag 2.Resultater fra pilotforsøg	13

1. Indledning

For at kunne gennemføre en økonomisk rensning af perkolat i en SCWO-reaktor er det nødvendigt først at koncentrere de organiske forurenings-komponenter ved hjælp af en mere simpel og billig metode. Her frembyder nanofiltrering (NF) en af de mest attraktive muligheder.

Metoden er testet på perkolat fra Odense Renovation i et laboratorieanlæg hos Alfa Laval den 28. januar 2014. Resultaterne var så positive, at Alfa Laval koncentrerede en større portion perkolat, der skulle anvendes til de indledende SCWO-forsøg i Aquardens laboratorie reaktor.

Resultaterne fra de to forsøg skal kort refereres og kommenteres her. Det skal nævnes, at Alfa Laval har udarbejdet en teknisk forsøgsrapport fra pilotforsøget, der blev gennemført i perioden 11.-13. marts 2014.

2. Laboratorieforsøg

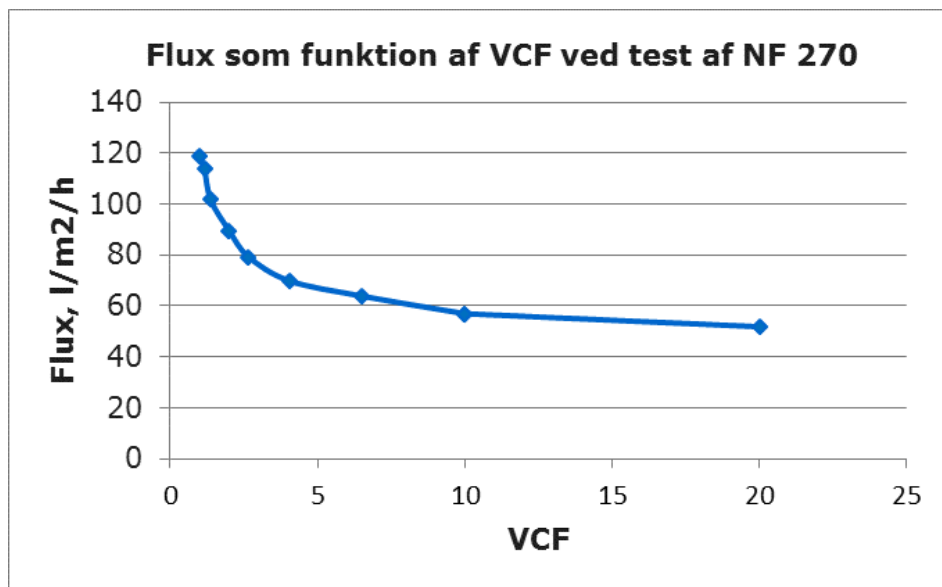
Forsøget blev udført som et ægte batchforsøg med 75 liter perkolat. Koncentratet blev løbende tilbageført til fødebeholderen, mens permeatet blev opsamlet i en anden beholder. Undervejs blev der dels udtaget øjebliksprøver af permeat ved forskellige koncentrationer – ved VCF 1, 2, 4, 10 og 20 (VCF = volume concentration factor), og dels udtaget blandingsprøver af permeat ved VCF 4 og 10. Opstillingen fremgår af billedet.



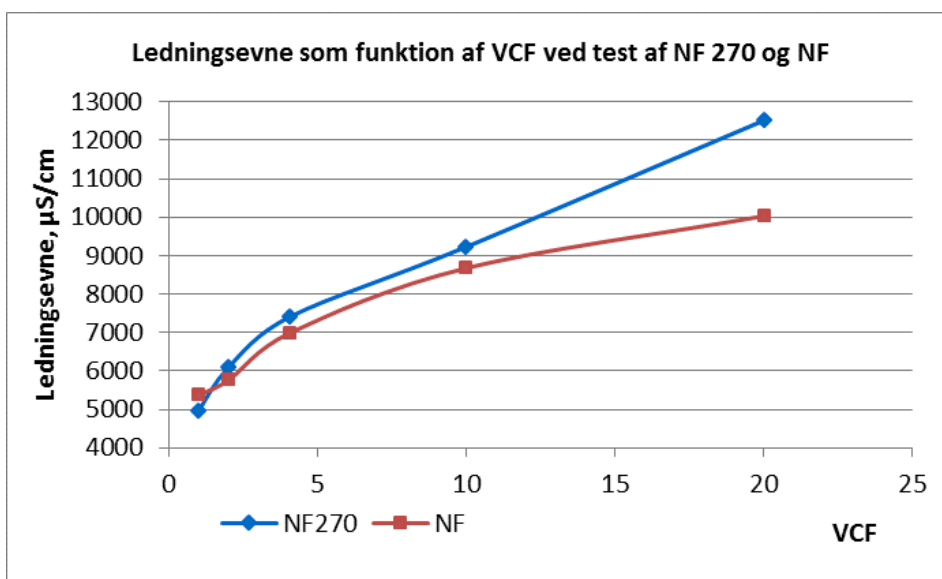
Opstilling af anlægget hos Alfa Laval Nakskov.

Membranerne var af typen plate and frame. Der var 0,348 m² med NF270 og 0,348 m² med NF. Kun permeat fra NF270 blev opsamlet, men både koncentrat og permeat fra en standard NF-membran gik retur til fødebeholdere og indgik således ikke i renseforsøget. Man kunne dog udtage permeatprøver af NF-membranen for at sammenholde renseeffekten med NF270. På forhånd var NF270 udvalgt netop til denne opgave, da den kun har lille tilbageholdelse af calcium.

E tekniske data fra forsøget fremgår af regneark fra Alfa Laval. Af dette regneark kan vi få et indtryk af fluxen (liter/m²/h) som funktion af VCF samt af ledningsevnen for de to forskellige membrantyper.



Figur 1: Flux som funktion af VCF for NF270



Figur 2: Sammenligning af ledningsevnen som funktion af VCF for NF270 og NF

Som det fremgår af de to figurer falder fluxen med 50% ved en VCF på 8 svarende til, at man har opsamlet 65,6 liter permeat ud af startopløsningen på 75 liter. Det er et ganske glimrende resultat. Selv ved VCF = 20 er fluxen stadigvæk på 42% af startværdien. Den langsomme tilstopning af membranen betyder, at man i praksis ikke behøver en meget hyppig membran-

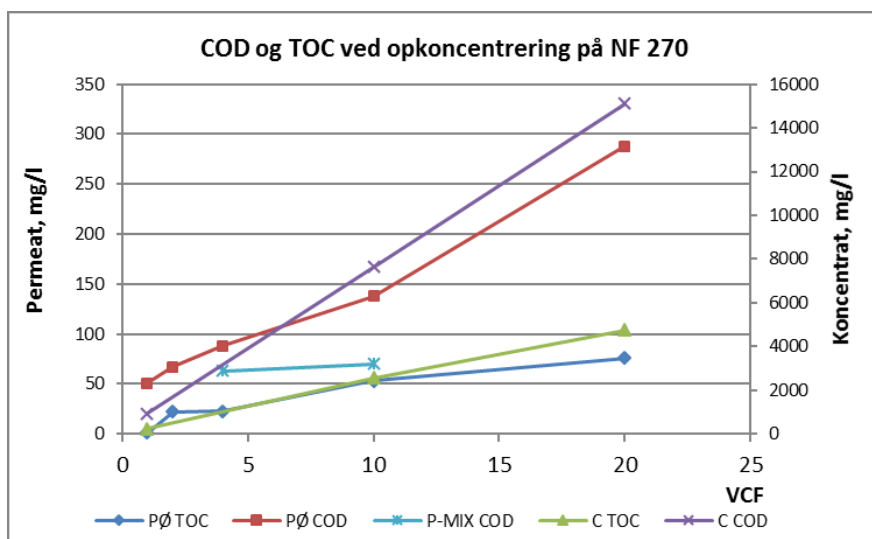
rensning.

Ledningevnen er som ventet højere i permeatet fra NF270 end i permeatet fra den almindelige NF-membran. Det skyldes blandt andet at calciumioner delvis går igennem membranen sammen med de monovalente ioner.

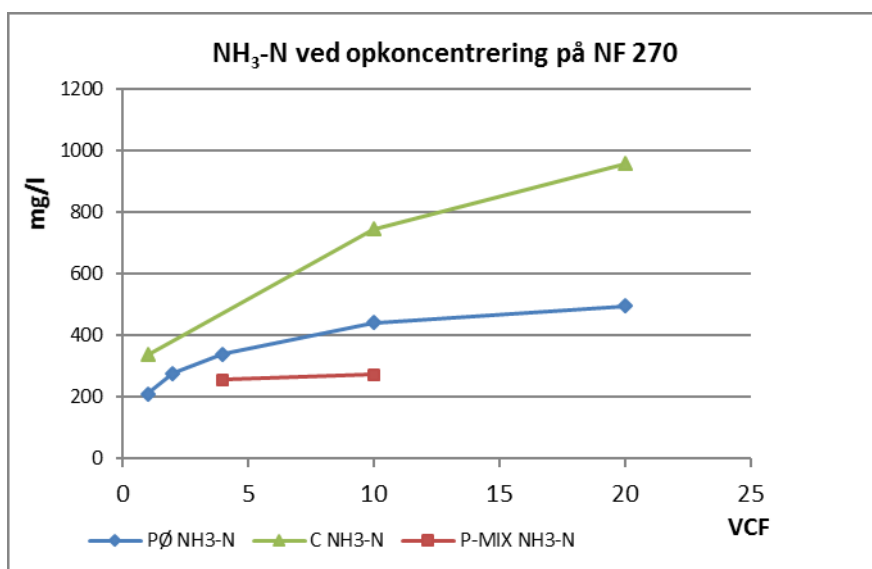
I de følgende figurer og tabeller har vi set nøjere på, hvordan udvalgte parameter opfører sig ved koncentreringsprocessen.

Tabel 1: Tilbageholdelsen ved forsøget ved VCF 10 og VCF 20

Parameter	% tilbageholdelse i NF		% tilbageholdelse RO	
	VCF = 10		VCF = 4	
	AQ-forsøg	Fakse 2012	AQ-forsøg	AQ forsøg 2009
TOC	91,75%	85,6%	99,17%	
COD	93,20%	90,1%	81,53%	90,6%
Chlorid	30,47%	0%	8,97%	
NH ₃ -N	27,09%	0,4%	14,21%	92,5%
Total-N	25,00%			
SiO ₂	15,26%		10,49%	
HCO ₃	35,31%		13,13%	
Sulfat	97,55%	58,5%	86,11%	
Jern	99,19%	100%	254,90%	
Mangan	98,79%		50,52%	
Calcium	50,50%	20,5%	75,00%	
Magnesium	55,00%		47,58%	
Natrium	24,27%	0%	15,24%	
Kalium	28,95%	0%	15,79%	
Bly	100,00%	100%	8,33%	
Cadmium	98,34%	100%	8,57%	
Chrom	91,60%	100%	71,67%	
Kobber	100,00%	100%	760,42%	
Molybdæn	100,00%		83,21%	
Nikkel	92,08%	92,6%	86,75%	
Zink	83,44%	100%	14,50%	
BTEXN-total	82,13%		1,79%	
Phenoler, total	58,71%	2,0%	10,49%	
Chlorphenoler	61,88%		3,60%	



Figur 3: COD og TOC ved koncentration PØ = permeat øjeblikssprøve, P-mix = permeat blandingsprøve, C = koncentrationssprøve



Figur 4: Koncentrationer af NH₃-N ved koncentrationssøget.

Vi kan se, at organisk stof fjernes med 92-93 % ved VCF=10, mens den procentvise reduktion som ventet falder ved større koncentrationsskridt. Værdierne for TOC og COD skal dog tages med forbehold, da den anvendte beregning ved VCF=20 er behæftet med noget større usikkerhed end beregningsmetoden ved VCF=10. Jo højere koncentration af organisk stof i koncentrationsskridtet, jo højere vil koncentrationen være i permeatet.

Ammoniak opfører sig noget anderledes, fordi ammoniak ikke tilbageholdes ret godt af NF270. I fødeblandingen er ammoniak-N 337 mg/l, og den stiger i koncentrationsskridtet til 747 mg/l ved VCF=10 og 958 mg/l ved VCF=20. Tilsvarende stiger den også i permeatet, men i det samlede permeat vil den ligge lidt lavere end i feed, svarende til, at der er tilbageholdelse lidt i koncentrationsskridtet.

Analyse af calcium og magnesium volder store problemer. Umiddelbart virker Højvangs resultater (ionchromatografi) i Bilag A forkerte. Højvang er ved nogle senere ionbytningsforsøg gået over til en ICP-analyse, som formentlig giver mere korrekte resultater. Vi har også lavet disse analyser med HACH, men også her er der store problemer med at opnå pålidelige resultater. Derfor har vi ikke lavet kurver for Ca og Mg. Ved VCF=10 finder vi en tilbageholdelse af Ca på

50%, hvor COWI ved et tidligere forsøg med perkolat fra Fakse fik en tilbageholdelse på kun 20%. Formålet med at anvende NF270 er netop, at den tillader passage af ganske meget calcium, hvilket svarer til en lav tilbageholdelse.

Tilbageholdelsen af tungmetaller er ganske stor og ligger fra 83 til 100%. Tilbageholdelsen af BTEXN er ved VCF=10 overraskende høj, nemlig 82%. Også tilbageholdelsen af phenoler og chlorphenoler er lidt højere end ventet – ca. 60%.

Tilbageholdelsen af monovalente ioner som Na⁺, K⁺, Cl⁻ og HCO₃⁻ er som ventet lav, mens tilbageholdelsen af divalente ioner som SO₄²⁻ er særdeles god. Med en højt sulfatkoncentration i koncentratet, er det særlig vigtigt med en lav calciumkoncentration, så man ikke får gips-udfældning.

Vi hæfter os i øvrigt ved, at såvel feed som permeat blandingsprøven ved VCF=10 har en nitrifikationshæmning < 10%. AOX koncentrationen i feed er 510 µg/l med kun 80 µg/l i permeat blandingsprøven, hvilket viser, at der tilbageholdes AOX ved koncentreringen. Der er kun påvist meget små koncentrationer (< 1 µg/l) af chlorerede opløsningsmidler i feeden og koncentratet.

Bort set fra nogle usikkerheder vedrørende calcium og magnesium koncentrationerne i de forskellige prøver, så kan vi konstatere, at helhedsbilledet er nogenlunde som forventet, og det ser ud til, at vi kan isolere mindst 90% af det organiske stof i NF-koncentratet, som efterfølgende skal destrueres i SCWO-reaktoren.

Sammenligner vi resultaterne med et tilsvarende forsøg med NF270 på perkolat fra Fakse Deponi, som er tilbageholdelsen af organisk stof stort set det samme i begge forsøg. I fakse-forsøget ser der ud til at være lidt større tilbageholdelse af tungmetaller. Sammenlignes med Aquardens RO-forsøg i 2009, så er COD tilbageholdelsen stort set den samme, men RO kan tilbageholde en del mere ammoniak. Dog viste forsøgene fra dengang, at ammoniakkoncentrationen i permeatet steg betydeligt ved større koncentrering (Højere VCF).

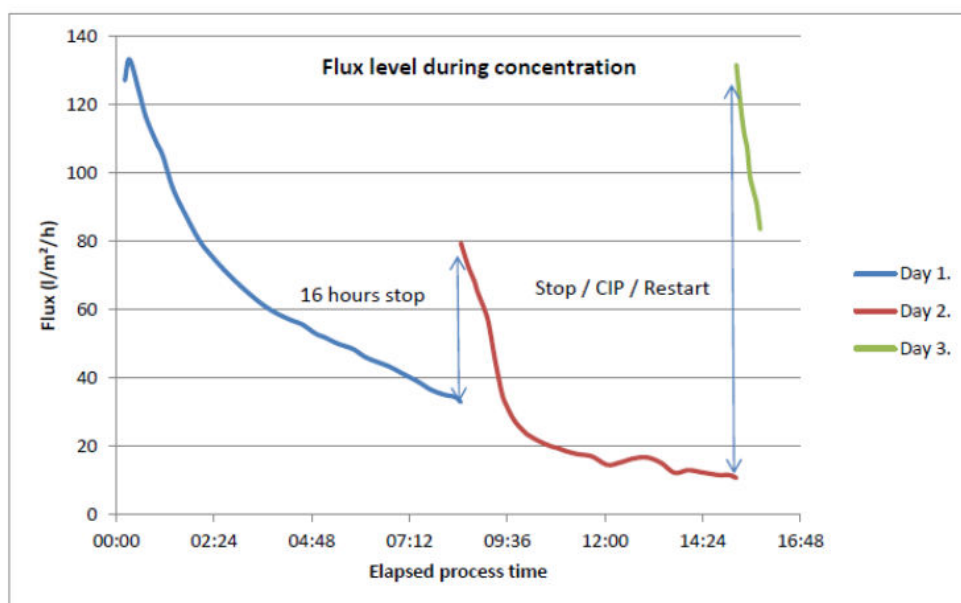
Forsøget har også vist, at vi bør køre batchvis ved de senere forsøg i projektet, fordi man ved batchkørsel får lidt renere permeat samt lidt større gennemsnits-flux. Dermed kan man behandle et lidt større perkolatvolumen pr. tidsenhed.

Batchkørsel kan foregå på to måder. Ved en ægte batchkørsel har man fra start hele det volumen, der skal renses, og undervejs føres koncentratet tilbage til denne fødetank, mens permeatet kan opsamles i en permeattank eller udledes til kloak. Ved semibatch kan fødetanken ikke rumme hele starttrumfanget. Derfor fyldes der løbende perkolat på fødetanken i takt med, at der bliver plads i tanken, fordi vi fjerner permeat fra systemet. Hvis ikke hele koncentratet kan være i fødetanken, kan man have overløb til en større tank i slutningen af batchprocessen.

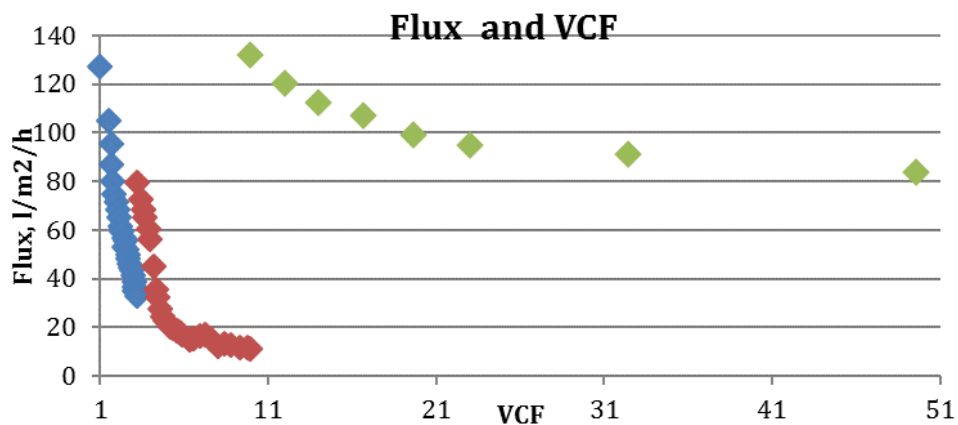
3. Pilotforsøg

Forsøget er udført hos Alfa Laval fra den 11. til 13. marts. Forsøget har været et semibatch-forsøg, hvor man sender koncentratet tilbage til fødetanken, hvor der løbende suppleres op med perkolat i takt med, at der tages permeat ud af systemet. Der blev anvendt 5851 liter perkolat til forsøget, og størstedelen blev anvendt til fremstilling af en stor portion koncentrat ved VCF=20. Ved forsøget blev det dog også demonstreret, at man kunne nå helt op på VCF=50 og stadigvæk opretholde en pæn flux. Den største del af permeatet opsamlet indtil VCF=4 blev kasseret, mens den sidste del (fra VCF=4 til VCF=20) blev opsamlet i palletank og sendt til Aquarden. Detet permeat kan senere anvendes til forsøg med RO.

Ved VCF=10 blev membranen rensed, og det lykkedes at få fluxen tilbage til startværdien på ca. 130 l/m²/h. Det skal nævnes, at Alfa Laval ikke filtrerede perkolatet i en filterpose, før forsøget blev starter. Derfor blev der tilført flere små urenheder end ved laboratorieforsøget, og det resulterede i en hurtigere tilstopning af membranen.



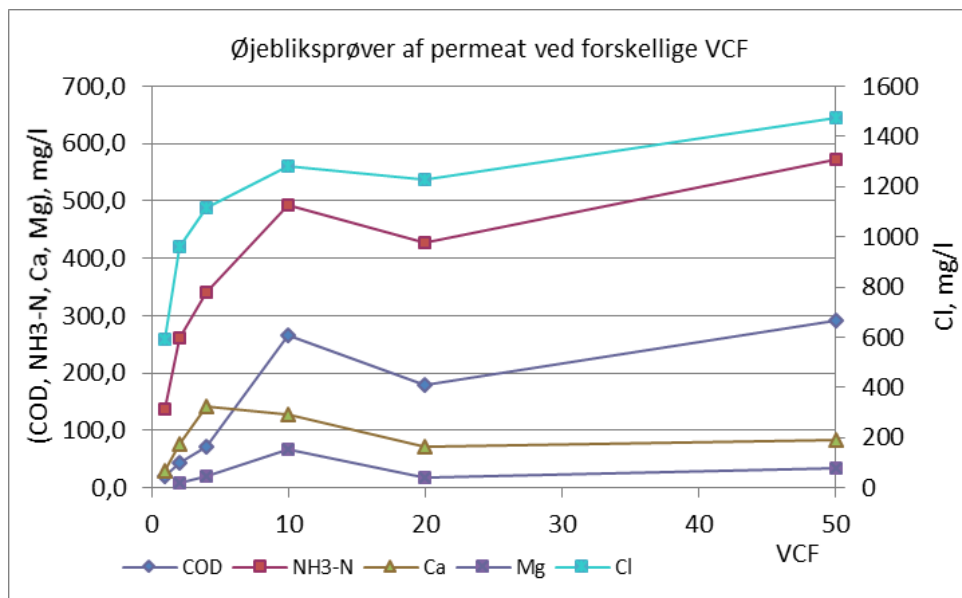
Figur 5: Flux som funktion af procestiden.



Figur 6: Flux som funktion af VCF

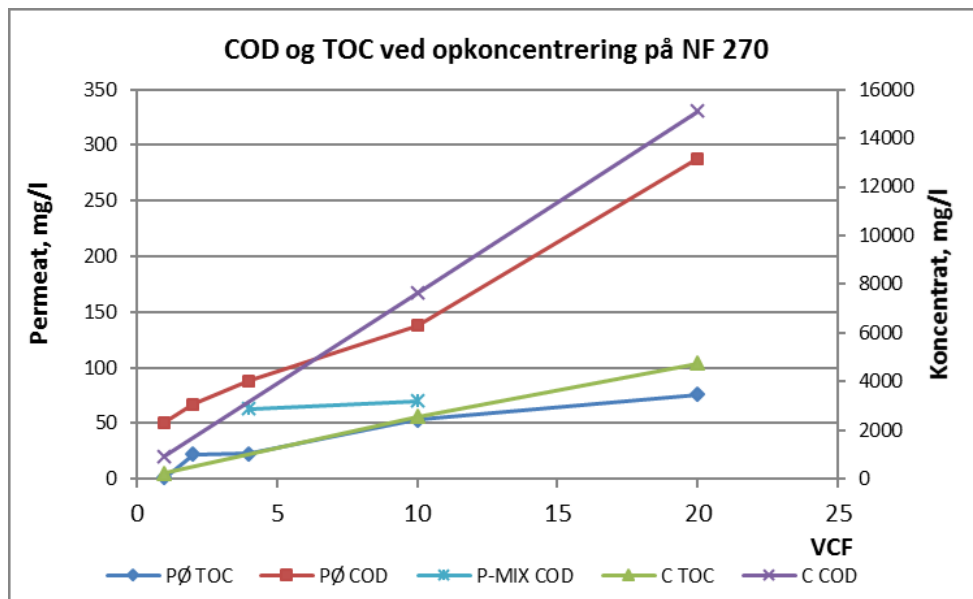
Tabel 2: Analyseresultater udført af Aquarden med eget måleudstyr (HACH mv) på øjeblikkeprøver af permeat samt feed

Analyse/prøve	A	B	C	D	E	F	Feed
VCF	1	2	4	10	20	50	
Led.evne [ms/cm]	3,28	6,09	7,42	10,5	8,366	11,16	7,97
COD [mg/l]	20,7	43,3	72,0	267,0	180,0	292,0	712,0
NH ₃ -N [mg/l]	137	262	340	494	428	572	321
CL [mg/l]	593	963	1114	1284	1228	1472	985
Ca [mg/l]	30,3	76,5	142,5	128,5	72,5	84	245,5
Mg [mg/l]		7,5	20,1	67,5	17,75	35,25	50,5
Total-N [mg/l]		262	318	480		574	336
SO ₄ [mg/l]							178,8
pH	6,78	7,27	7,33	7,64	7,76	7,78	7,95



Figur 7: Permeat øjeblikssprøver af permeat ved forskellige VCF.

I Figur 7 Vi hæfter os ved, at der ikke er de store ændringer i koncentrationerne fra VCF=10 til VCF=50. Det ser dog lidt mærkeligt ud, at de fleste værdier for VCF=10 er højere end de tilsvarende værdier for VCF=20. Det kan måske skyldes, at membranen blev rensat ved VCF=10, hvorefter fluxen steg ganske betydeligt.



Figur 8: COD, TOC og NH₃-N som funktion af VCF ved NF koncentration.

Tabel 3: Tilbageholdelse af udvalgte komponenter ved NF. Beregningen foretaget således: (input-output)/input.

Parameter	% tilbageholdelse	
	VCF = 10	VCF = 20
COD (AQ)	92,42%	89,91%
Cl (AQ)	100,00%	100,00%
TOC	90,22%	94,75%

Total-N	29,46%	22,62%
NH ₃ -N	23,24%	15,79%
Total-P	99,45%	98,00%
Bicarbonat	37,69%	29,39%
Sulfat	99,14%	98,58%
Jern	99,96%	99,92%
Mangan	96,81%	78,66%
Calcium	85,79%	77,93%
Magnesium	77,14%	70,26%
Natrium	-7,61%	17,73%
Kalium	53,85%	14,30%
Silicium	22,27%	17,56%
Bly	58,75%	48,18%
Cadmium	100,00%	100,00%
Chrom	100,00%	95,00%
Kobber	29,76%	7,53%
Molybdæn	100,00%	100,00%
Nikkel	99,50%	94,35%
Zink	100,00%	100,00%
Phenol, sum	51,55%	41,84%

Tilbageholdelsen af organisk stof (COD og TOC) ligger på 90-92% ved VCF=10, hvilket stemmer godt overens med laboratorieforsøget. Ved VCF=20 er TOC tilbageholdelsen kun 83,5%, men her er desværre intet tal for COD, så man kan sammenligne de to parametre. Tilbageholdelsen af tungmetaller er generelt høj ligesom i laboratorieforsøget. Tilbageholdelsen af phenoler er tilsyneladende lidt højere end i laboratorieforsøget. Balancen for ammoniak, natrium, kalium og silicium passer ikke helt, da der er negative værdier, hvilket må forklares ud fra analyseusikkerheder. Den store tilbageholdelse af calcium tror vi ikke på, ligesom vi helt klart forventer større tilbageholdelse af magnesium. Vi har tidligere nævnt de store problemer med netop disse to analyser. Sulfattilbageholdelsen er helt som ventet meget stor (98-99%). Alt i alt stemmer resultaterne fra pilotforsøget langt hen ad vejen overens med resultaterne fra laboratorieforsøget, selv om der er nogle forskelle for enkelte parametre.

Bilag 1. Resultater fra laboratorie forsøg

Prøve ID		P4	P10	Feed	C10	C20	A	B	C	D	E
		Permeal, miksprøver		Feed	Koncentrat		Permeal øjeblikssprøver				
VCF		4	10	1	10	20	1	2	4	10	20
Organisk stof											
TOC	mg/l	17	22	240	2550	4760	1,2	22	23	53	76
BOO5, modifieret	mg/l		3,7	55							
COD (AC)	mg/l	63	70	926	7630	15100	51	67	88	138	288
Uorg. parametre											
pH (AC)											
Ledningsevne (AC)	mS/cm	5,46	6,19	7,88	15,2	19,05	5,04	6,01	7,16	8,93	10,25
Chlorid (AC)	mg/l	856	900	1165	1960	2090	768	844	1410	1515	1640
Ammoniak-N (AC)	mg/l	257	273	337	747	958	211	278	341	442	496
Nitrogen, total (Høj/AC)	mg/l		250	300	830		226	308	335	441	490
SiO2 (AC)	mg/l	35,6	33,8	35,9	65,6	75,3	31,6	43,8	39,8	46,6	51,6
Phosphor, total	mg/l		0,017	2,5	19						
Hydrogencarbonat	mg/l		2300	3200		8400					
Sulfat	mg/l	2,6	4,9	180	1800	3100					
Metaller											
Jern	mg/l		0,046	5,1	130	260					
Mangan	mg/l		0,013	0,97	5,1	9,8					
Calcium	mg/l	10	11	20	94	300					
Magnesium	mg/l	28	31	62	420	590					
Natrium	mg/l	650	690	820	1900	2500					
Kalium	mg/l	300	300	380	880	1200					
Bly	µg/l	<0,1	<0,1	1,5	45	2,5					
Cadmium	µg/l	<0,005	0,008	0,435	1,34	0,746					
Chrom	µg/l	2	1,4	15	348	215					
Kobber	µg/l	<1	<1	4,8	1120	730					
Molybdæn	µg/l	<0,2	<0,2	14	302	233					
Nikkel	µg/l	<0,1	7,3	83	1820	1440					
Zink	µg/l	5,1	9,2	50	322	145					
ADK og læsning											
Nitrifikationshæmning	%		<10	<10							
Nitrifikationshastighed	mgN/kg S		2,4	2,5							
ADK	µg/l		80	510							
Kulbrinter											
Kulbrinter >C5-C10	µg/l		9,3	40							
Kulbrinter >C10-C25	µg/l		37	260							
Kulbrinter >C25-C40	µg/l		<10	<30**							
Totalkulbrinter >C5-C40	µg/l		46	320							
BTEXH											
Benzen	µg/l	0,31	0,36	0,47	0,5	0,37	0,37			0,53	
Toluen	µg/l	0,036	0,043	0,25	0,24	0,19	0,059			0,083	
Ethylbenzen	µg/l	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03			<0,03	
m-p-xylen	µg/l	<0,02	<0,02	0,67	0,14	0,1	<0,02			<0,02	
o-xylen	µg/l	<0,02	<0,02	0,64	0,11	0,066	<0,02			<0,02	
Naphthalen	µg/l	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03			<0,03	
BTEXH total		0,346	0,403	2,03	0,99	0,726					
Chlorerede opløsningsmidler											
Chloroform	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			<0,05	
1,1,1-trichlorethan	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			<0,05	
Tetrachloroethan	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			<0,05	
Trichlorethylen	µg/l	<0,05	<0,05	0,19	0,23	0,37	<0,05			<0,05	
Tetrachlorethylen	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05			<0,05	
Phenoler											
Phenol	µg/l	0,075	0,15	2,1	5,5	14					
2-methylphenol	µg/l	0,64	0,79	<0,02	<0,02	0,37					
3-methylphenol	µg/l	0,029	0,031	0,24	0,35	0,58					
4-methylphenol	µg/l	<0,02	<0,02	0,33	0,66	1					
2,3-dimethylphenol	µg/l	0,4	0,42	0,48	<0,02	<0,02					
2,4-dimethylphenol	µg/l	<0,02	<0,02	1,6	2,3	2					
2,5-dimethylphenol	µg/l	0,36	0,39	0,45	1,9	2,1					
2,6-dimethylphenol	µg/l	1,5	1,7	4,4	4,1	2,6					
3,4-dimethylphenol	µg/l	0,067	0,094	0,28	0,63	1					
3,5-dimethylphenol	µg/l	1,7	1,6	1,4	0,039	0,022					
Phenoler, total		4,771	5,175	11,28	15,479	23,672					
4-chlor-2-methylphenol	µg/l	0,64	0,71	1,9	0,86	0,86					
2,4-dichlorphenol	µg/l	0,028	0,033	0,062	0,071	0,086					
2,6-dichlorphenol	µg/l	0,13	0,15	0,21	0,14	0,15					
2,4,6-trichlorphenol	µg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,2	0,34					
2,3,4,6-tetrachlorphenol	µg/l	<0,01	<0,01	0,014	<0,01	0,14					
Penta-chlorphenol (PCP)	µg/l	<0,01	0,033	<0,01	<0,01	<0,01					
Chlorphenoler, total	µg/l	0,798	0,926	2,186	1,271	1,576					

Bilag 2. Resultater fra pilotforsøg

Prøve ID		P4	P10	P20	P4-20	Feed	C4	C10	C20
Vandtype		Permeat mix-prøver				Feed	Koncentrat		
VCF		4	10	20	Fra 4 til 20	1	4	10	20
pH (AC)			8,16		7,85	7,95	7,86	7,87	7,7
Ledningsevne (AC)	ns/cm		6,35		9,06	7,97	12,30	15,70	21,42
COD (AC)	mg/l	44,8	60	75,6	192	712	2848	7170	16.000
Cl (AC)	mg/l					985			
ACOX (C)	mg/l				0,14	0,26			
TOC	mg/l	5,5	25	12,7	40	230	900	2200	3100
BOD5, modifieret	mg/l	<3		3,9	7,1				880
Total-N	mg/l	270	290	301	420	370			1300
MBE-N	mg/l	270	290	301	420	340			1100
Total-P	mg/l	0,011	0,014	0,0	0,19	2,3			14
Alkalinitet, total TA	mmol/l	33	36	38,6	60	52			180
Bicarbonat (beregnet)	mg/l	2013	2196	2358	3660	3172			10980
Sulfat	mg/l	3,1	2	3,1	3,3	210	720	2000	4000
Jern	mg/l	0,015	0,0079	0,014	0,01	17			280
Mangan	mg/l	0,26	0,033	0,209	0,016	0,93			7,7
Calcium	mg/l	50	30	44,1	22	190	320	270	280
Magnesium	mg/l	9,6	16	19,7	58	63	220	470	1000
Natrium	mg/l	690	1100	797	1200	920	1600	2100	3100
Kalium	mg/l	310	200	352	510	390	720	980	1500
Silicium	µg/l	17000	19000	19092	27000	22000	35000	42000	47000
Bly	µg/l	1,1	1,1	1,3	2,1	2,4	9	7,8	16
Cadmium	µg/l	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,032	0,046	0,068	0,283
Chrom	µg/l	0,8	<0,3	0,8	1	16	74	130	310
Kobber	µg/l	4,2	3,2	4,0	3,2	4,1	<1	1,6	14
Molybdæn	µg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	11			245
Middel	µg/l	5,9	0,5	5,4	3,3	90	300	720	1600
Zink	µg/l	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	18	4,1	16	60
Kviksølv	µg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nitrifikationshæmning	%				<10				
Nitrifikationshastighed	mgN/(g SS-h)				1,7				
Kulbrinter >C5-C10	µg/l				21				
Kulbrinter >C10-C25	µg/l				87				
Kulbrinter >C25-C40	µg/l				<10				
Total kulbrinter >C5-C40	µg/l				110				
Benzen	µg/l	0,34	0,23	0,46	0,89	<0,03			0,33
Toluen	µg/l	0,069	0,032	0,16	0,49	<0,03			0,39
Ethylbenzen	µg/l	<0,03	<0,03	0,01	0,038	<0,03			0,16
m-p-xylen	µg/l	<0,02	<0,02	0,05	0,23	<0,02			0,3
o-xylen	µg/l	0,047	<0,02	0,12	0,38	<0,02			0,32
Naphthalen	µg/l	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03			<0,03
BTEXN, total	µg/l	0,46	0,26	0,78	2,03	<0,17			1,5
Acenaphthylen	µg/l				<0,01				
Acenaphthen	µg/l				<0,01				
Fluoren	µg/l				<0,01				
Phenanthren	µg/l				<0,01				
Anthracen	µg/l				<0,01				
Fluoranthren	µg/l				<0,01				
Pyren	µg/l				<0,01				
Benzo(a)anthracen	µg/l				<0,01				
Chrysen	µg/l				<0,01				
Benzo(b)fluoranthren	µg/l				<0,01				
Benzo(j)pyren	µg/l				<0,01				
Indeno(1,2,3-cd)pyren	µg/l				<0,01				
Dibenz(a,h)anthracen	µg/l				<0,01				
Benzo(k)perylen	µg/l				<0,01				
Sum af 14 PAH	µg/l				<0,14				
Phenol	µg/l	0,54	0,67	0,8	1,7	6,7	33	67	50
4-chlor-2-methylphenol	µg/l	1,4	1,4	1,4	1,6	1,4	2,9	3,1	1,1
2,4-dichlorphenol	µg/l	0,031	0,038	0,0	0,055	0,04	0,23	0,41	0,43
2,6-dichlorphenol	µg/l	0,33	0,3	0,4	0,46	0,07	0,94	1,9	1,2
2,4,6-trichlorphenol	µg/l	0,022	0,021	0,0	0,073	0,05	0,41	2,2	1,8
2,3,4,6-tetrachlorphenol	µg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,013	0,04	0,4	1,5	2
Pentachlorphenol (PCP)	µg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	0,016	0,036
2-methylphenol	µg/l	1,2	0,76	1,0	0,12	0,49	2,2	3,2	3,7
3-methylphenol	µg/l	0,04	0,04	0,1	0,09	0,39	2,3	3,4	1
4-methylphenol	µg/l	0,02	0,02	0,0	0,06	0,34	1,2	2	0,65
2,3-dimethylphenol	µg/l	0,32	0,34	0,3	0,44	0,26	0,65	0,82	<0,02
2,4-dimethylphenol	µg/l	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,17	0,63	0,77	0,25
2,5-dimethylphenol	µg/l	0,4	0,3	0,3	0,16	0,17	0,94	1,4	0,86
2,6-dimethylphenol	µg/l	2,8	2,5	3,0	3,7	4,1	5,8	7,6	13
3,4-dimethylphenol	µg/l	0,05	<0,02	0,0	0,04	0,08	0,62	2,4	0,96
3,5-dimethylphenol	µg/l	2,2	2,1	2,2	2,3	1,4	7,2	8,4	1,7
Phenol, sum	µg/l	9,35	8,49	9,66	10,8	15,8	59,4	106,1	78,7



Styrelsen for vand- og
Naturforvaltning
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.svana.dk



Miljø- og
Fødevareministeriet
Styrelsen for Vand- og
Naturforvaltning

Rensning af opkoncentreret og ionbyttet perkolat ved oxidation i superkritisk vand i laboratorieskala

Delrapport 2

Januar 2015

Redaktion: Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning

Tekst: Aquarden Technologies, Anne Krogh Rovik

Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljø- og Fødevareministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en brede kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Resumé	4
2.	Indledning	5
3.	Forsøgsbeskrivelse	6
4.	Analyseresultater og diskussion	7
4.1	Er det muligt at rense opkoncentreret og ionbyttet perkolat vha. SCWO?	8
4.2	Hvordan påvirker hårdheden af perkolatet rensningen i SCWO?	9
4.3	Undersøgelse af procesparametre forud for pilotforsøg	9
4.3.1	Iltoverskud	9
4.3.2	Destillat/koncentratforhold	9
4.3.3	Oxidationsmiddelflow	10
4.3.4	Temperatur	10
5.	Konklusion	12
6.	Referencer	13

1. Resumé

Perkolat fra Odense Renovation er opkoncentreret vha. nanofiltrering og efterfølgende ionbyttet med en Dowex Marathon C gel inden forsøg i laboratorie-SCWO-reaktoren. Der udføres i alt otte forsøg, hvor parametre som iltoverskud, oxidationsmiddel, destillat/koncentratforhold og temperatur i reaktoren testes. Resultaterne er i hovedtræk positive og det er muligt at rense det opkoncentrerede og ionbyttede perkolat i laboratorie-SCWO-reaktoren i en sådan grad, at uledningskravene for Odense Renovation og i Miljøstyrelsens ABC-liste overholdes. Formålet med forsøgsrækken er at finde de optimale driftbetingelser inden test i pilotanlægget påbegyndes. De optimale driftbetingelser er fundet til:

- Iltoverskud mellem 1,56 og 2,08 gange det teoretiske iltbehov, muligvis lavere
- Destillat/koncentratforhold mellem 20 og 30, muligvis højere
- Temperatur i toppen af reaktoren på 500 °C

2. Indledning

Når perkolat skal renses i et SCWO-anlæg er det vigtigt, at koncentrationen af calcium og magnesium er relativ lav, idet disse vil udfælde med karbonat på varmeveksleren og derved kunne forårsage tilstopning af reaktoren.

Der er som forløber til denne rapport lavet forsøg med opkoncentrering vha. nanofiltrering (NF) og efterfølgende ionbytning af perkolat fra Odense Renovation. Disse forsøg viste, at en 20 gange opkoncentrering var muligt vha. NF, samt at ionbytning med Dowex Marathon C gel er favorabel ift. de ønskede kriterier. Dette er afrapporteret i delrapport 1 ("Nanofiltrering af perkolat i lab-skala og pilot-skala" og "Forsøg med blødgøring af opkoncentreret perkolat fra NF"). Denne rapport omhandler forsøg i laboratorie-SCWO-anlægget med det opkoncentrede og ionbyttede perkolat.

Der er i laboratorieanlægget udført i alt 8 forsøg, hvor det først er testet, om det opkoncentrede og ionbyttede perkolat kan renses vha. SCWO. Yderligere er følgende parametre undersøgt: hårdhed, iltoverskud, destillat/koncentratforhold, anvendelse af luft som oxidationsmiddel og højere og lavere temperaturer i reaktoren, da disse parametre alle har indflydelse på effektiviteten af og omkostningerne for rensningen. Formålet med forsøgene er, ud over at teste om det er muligt at rense perkolat vha. SCWO, at finde de mest optimale indstillinger, inden der i næste fase startes forsøg i pilotanlægget.

3. Forsøgsbeskrivelse

I Tabel 1 er listet de parametre, der er undersøgt i forsøgene med det opkoncentrerede og indbyttede perkolat. Der er lavet i alt otte forsøg kaldet forsøg 1, forsøg 2, ..., forsøg 8. Første og andet forsøgs primære formål er at teste om rensning vha. SCWO er mulig, hvilket det i høj grad viste sig at være. De efterfølgende forsøg er udført for at klarlægge de optimale driftsbetingelser for SCWO-anlægget når der i næste fase skal udføres forsøg på pilotanlægget.

Tabel 1: Oversigt over parametrene i forsøgene. ¹⁾ Temperaturprofil: Standard = 550, 550, 530, 380, 370 °C, Høj = 580, 580, 560, 380, 370 °C, Lav = 500, 500, 480, 380, 370 °C. ²⁾ Iltoverskuddet minimeres i trin under forsøget, 8,3 → 4,15 → 2,08 → 1,56 gange det teoretiske iltbehov beregnet ud fra COD og total-N.

	Hårdhed [°dH]	Iltoverskud	Dest./Konc.- forhold	Oxidations- middel	Temperatur ¹⁾	Forsøgslængde [h:mm]
Forsøg 1	1,8	8,3	≈ 5	H ₂ O ₂	Standard	8:41
Forsøg 2	19,6	8,3	≈ 5	H ₂ O ₂	Standard	7:15
Forsøg 3	19,6	Varierende ²⁾	≈ 5	H ₂ O ₂	Standard	8:02
Forsøg 4	19,6	1,56	≈ 5 - ≈ 30	H ₂ O ₂	Standard	4:57
Forsøg 5	5,6	1,75→2	≈ 20	H ₂ O ₂	Standard	7:56
Forsøg 6	5,6	2	≈ 20	Luft	Standard	2:33
Forsøg 7	5,6	2	≈ 20	H ₂ O ₂	Høj	5:32
Forsøg 8	5,6	2	≈ 20	H ₂ O ₂	Lav	4:58

Forud for forsøget er perkolat fra Odense Renovation opkoncentreret vha. NF hos Alfa Laval Nakskov, som beskrevet i delrapport 1. Perkolatet er efterfølgende ionbyttet hos Aquarden Technologies ad to omgange. Første ionbytning er udført d. 12. aug. 2014 og anvendt til forsøg 1-4. Ionbytningen er opdelt i fire fraktioner, hvor hårdheden er stigende, frak. 1 < frak. 2 < frak. 3 < frak. 4. Til forsøg 1 er der anvendt 50 % frak. 1 og 50 % frak. 2, hvorimod der til forsøg 2, 3 og 4 er anvendt 50 % frak. 3 og 50 % frak. 4, hvorfor hårdheden i føden til disse forsøg er større end i forsøg 1. Anden ionbytning, udført d. 3. sep. 2014, er ligeledes delt i fire fraktioner, hvor første fraktion har den laveste hårdhed og fjerde fraktion den højeste. Perkolat ionbyttet d. 3. sep. 2014 er anvendt til forsøg 5-8, hvor der er anvendt lige dele af hver fraktion. Ud over at ionbytningerne er udført forskellige dage, er der ikke forskel på disse.

4. Analyseresultater og diskussion

Der er under og efter forsøgene udført såvel analyser internt hos Aqarden som eksternt hos et akkrediteret analyselaboratorium. Resultaterne fra analyserne udført hos Aqarden ses i Tabel 2.

Tabel 2: Oversigt over analyseresultater for de otte forsøg. Der er i forsøg 3 kørt med fire forskellige flowhastigheder for oxidationsmidlet, hvorfor forsøg 3 er delt i A, B, C og D.

Forsøg	COD			Ammonium-N		Total-N	
	Dest. [mg/L]	Konc. [mg/L]	Reduktion [%]	Dest. [mg/L]	Konc. [mg/L]	Dest. [mg/L]	Konc. [mg/L]
1	3,03	1118	>99,97	121,0	-	126,8	-
2	3,51	-	>99,97	-	-	186	-
3	A 5,46	1790	>99,95	365	-	-	-
	B 3,21	1485	>99,97	310,5	-	-	-
	C 1,88	805	>99,98	269	-	-	-
	D 1,97	875	>99,98	235	-	233	-
4	12,1	1210	>99	-	-	-	-
5	4,4	620	>99,96	149,5	-	124,5	-
6	-	-	-	-	-	-	-
7	4,1	652	>99,95	132	-	140,5	-
8	n.d	588	>99	,	-	162,5	-

I forsøg 3 er iltoverskuddet ændret løbende under forsøget. Dette er i praksis udført ved at ændre flowhastigheden for oxidationsmidlet, i dette tilfælde brintoverilte. Forsøg 3A er kørt med et iltoverskud på 8,3 gange det teoretiske iltbehov beregnet ud fra COD og total-N. 3B med et iltoverskud på 4,15 gange det teoretiske iltbehov, forsøg 3C med 2,08 og forsøg 3D med 1,56 gange det teoretiske iltbehov. Der er anvendt forskellige føder i forsøgene jf. afsnit 3, hvorfor der i Tabel 3 er listet analyseresultater for de forskellige føder.

Tabel 3: Oversigt over føden anvendt i forsøgene. Hvis der er lavet flere af samme analyse er den højeste værdi angivet.

Forsøg	IE Frak.	COD [mg/L]	Cl ⁻ [mg/L]	Na ⁺ [mg/L]	NH ₄ ⁺ [mg/L]	TNb [mg/L]
1	1+2	10.500	1.212	3.471	18,4	228
2-4	3+4	12.500	1.485	3.792	404,5	646
5-8	1+2+3+4	11.300	-	-	-	416

Der er ud over analyserne udført af Aqarden også udført analyser af et eksternt analyselaboratorium. Resultaterne herfor ses i bilag 1. Analysen er udført på destillat fra forsøg 5. De vigtigste stofgrupper fra analysen er listet i Tabel 4 sammen med reduktionsfaktoren herfor.

Tabel 4: Uddrag indeholdende de vigtigste stofgrupper fra analyseresultaterne fra forsøg 5, se bilag 1. * Ikke analyseret, angivne tal stammer fra perkolat efter opkoncentrering vha. NF. Grænseværdier stammer fra (Miljøstyrelsen, 2006) og er angivet med minimum og maksimum inden for stofgruppen.

Stofgruppe	Reduktion	Koncentration [$\mu\text{g/L}$]	Grænseværdi [$\mu\text{g/L}$]
Tungmetaller	80-98 %	<0,005-25	1,2-71
Total kulbrinter	88-98 %	<25	-
TOC	99,9 %	3,9	-
BTEXN	20-99 %	<1,01	10
PAH'er	98 %	0,082	-
Phenoler	i.a.	* i.a. (0,1-11)	1-1.000

4.1 Er det muligt at rense opkoncentreret og ionbyttet perkolat vha. SCWO?

Det er i forsøg 1 testet om det er muligt at rense perkolat fra Odense Renovation efter 20 gange opkoncentrering ved nanofiltrering og efterfølgende ionbytning. Testen viste, at det er muligt at rense det opkoncentrerede og ionbyttede perkolat. COD reduceres med 99,97 % og størstedelen af nitrogenforbindelserne omdannes til ammonium, hvoraf halvdelen af dette reagerer videre til N_2 . Resultaterne er fine og test 2 udføres for at teste om en højere hårdhed påvirker resultaterne. Både COD og nitrogenforbindelser reduceres betydeligt i destillatet, hhv. 99,97 % og 71 %. Dog er der stadig nogle nitrogenforbindelser tilbage i destillatet, der formodes at være ammonium, som kan fjernes ved øget opholdstid.

I forhold til udledning af destillatet analyseres der også for tungmetaller, kulbrinter, TOC, PAH'er, BTEXN og phenoler. Det ses af Tabel 4, at tungmetaller, kulbrinter og PAH'er reduceres betydeligt. BTEXN reduceres mellem 20 og 99 %. Dette skyldes at benzen og toluen ikke reduceres betydeligt. Dog er koncentrationen i føden lav og stoffernes koncentration i destillatet er lavere end vandkvalitetskravene i Miljøstyrelsens ABC-liste (Miljøstyrelsen, 2006) hvorfor det ikke ses som et problem, at disse reduceres i mindre grad.

Koncentrationerne af tungmetaller i destillatet er for størstedelen lavere end Odense Renovations skrappeste udledningskrav til recipient (Odense Renovation). Kun chrom og nikkel ligger over de skrappeste udledningskrav, men dog under udledningskravene beregnet ud fra den årlige mængde spildevand. Det vigtigste er, at Odense Renovations udledningskrav til recipient overholdes, hvilket det umiddelbart ser ud til. Bemærk, at dette kun er for en brøkdel af den samlede udledning, hvorfor koncentrationen i den samlede udledning bliver mindre.

Kulbrinter reduceres 89 til 99 %. Målingen ligger under detektionsgrænsen på 20 $\mu\text{g/L}$ og det er derfor muligt at kulbrinterne er reduceret mere end dette. TOC er reduceret 99,9 % fra 3100 mg/L til 3,9 mg/L . Dette er en meget fin reduktion, men kan, ved optimering af procesparametrene, formentlig reduceres yderligere.

Overordnet reduceres PAH'er betragteligt, men enkelte PAH'er reduceres ikke meget. Dog er koncentrationen af disse i det opkoncentrerede og ionbyttede perkolat i forvejen lav og koncentrationerne i destillatet ligger lige omkring detektionsgrænsen. Jf. Miljøstyrelsens ABC-liste er udledningsgrænserne til recipient under udarbejdelse, hvorfor det ikke er muligt at konkludere på indholdet af PAH'er ift. udledning til recipient. Dog er koncentrationen for de PAH'er, der i ABC-listen har opgivet udledningsgrænser, herunder på nær for pyren, hvor udledningsgrænsen er lavere end detektionsgrænsen.

Der er ikke analyseret for phenoler grundet en fejl i laboratoriet. De manglende analyser vurderes ikke at være et problem på nuværende tidspunkt i projektet, da der er lavet analyser på det op-koncentrerede perkolat inden ionbytningen, se delrapport 1 for analyser. Af de analyserede phenoler ligger kun en phenol over udledningsgrænsen til recipient jf. Miljøstyrelsens ABC-liste. Der vil ved forsøgene i pilotanlægget blive analyseret for phenoler om nødvendigt.

4.2 Hvordan påvirker hårdheden af perkolatet rensningen i SCWO?

Der er i testene ændret på hårdhed af føden, hvor test 4 havde en hårdhed på 19,5 °dH mod 5,5 °dH i test 5-8. Der ses forskel på mængden af aflejringer på varmeveksleren, idet der ses tydelige aflejringer efter forsøg 4, mens der efter forsøg 5 ikke ses aflejringer af nogen betydning. Aflejringerne efter forsøg 4 kan skyldes enten for lavt iltoverskud, hårdheden i føden eller forsøgets længde. Dog er det sandsynligt, at hårdheden spiller en større rolle, idet aflejringerne bruste op ved tilsætning af syre, hvilket antyder, at aflejringerne i nogen grad består af en form for karbonat-forbindelse. Da forsøg 5 er markant længere end forsøg 4 vurderes det at forsøgslængden i dette tilfælde ikke alene har været årsag til aflejringerne efter forsøg 4. Dog kan det ikke uden yderligere forsøg konkluderes om aflejringerne efter forsøg 4 skyldes mindre iltoverskud eller hårdheden af føden. Det er dog overvejende sandsynligt, at begge faktorer har haft en effekt i mere eller mindre grad og at hårdheden af føden har haft den største effekt. Hårdheden af føden påvirker dermed rensningen af perkolat i SCWO-anlægget i form af en mindre opetid ved høj hårdhed i perkolatet.

4.3 Undersøgelse af procesparametre forud for pilotforsøg

4.3.1 Iltoverskud

I test 3 ændres hydrogenperoxidflowet undervejs for at teste hvor lavt et iltoverskud, der kan anvendes, uden at rensningseffektiviteten påvirkes negativt. Forsøgsresultaterne viste, at både COD- og ammonium-koncentrationen umiddelbart falder jo mindre hydrogenperoxidflowet er. Dette er dog ikke et udtryk for, at jo mindre iltoverskuddet er desto bedre er rensning, men snarere et udtryk for, at opholdstiden har større effekt på rensningen end iltoverskuddet – i hvert fald ved de under-søgte parametre. For at ændre iltoverskuddet ændres flowhastigheden for hydrogenperoxid, hvorved opholdstiden for perkolat og hydrogenperoxid i reaktoren bliver mindre. Ved et hydrogenperoxidflow på 1,181 mL/min, svarende til et iltoverskud på 1,56 gange det teoretiske iltbehov udregnet ud fra COD og total-N, er COD i destillatet det samme som ved et hydrogenperoxidflow på 1,575 mL/min (2,08 gange det teoretiske iltbehov), når usikkerheden tages i betragtning. Dvs. at med et hydrogenperoxidflow mellem 1,575 og 1,181 mL/min (og et fødeflow på 0,9 L/h) giver samme gode resultat. Test 4-8 køres derfor med en hydrogenperoxidflow på mellem 1,575 mL/min og 1,181 mL/min og dermed et iltoverskud mellem 2,08 og 1,56 gange det teoretiske iltbehov. Iltoverskuddet kan muligvis være lavere, når der i næste projektfase køres forsøg på pilotanlægget, idet dette har andre dimensioner, hvorfor hydrogenperoxidflowet (og dermed iltoverskud) og opholdstiden hænger sammen på en anden måde.

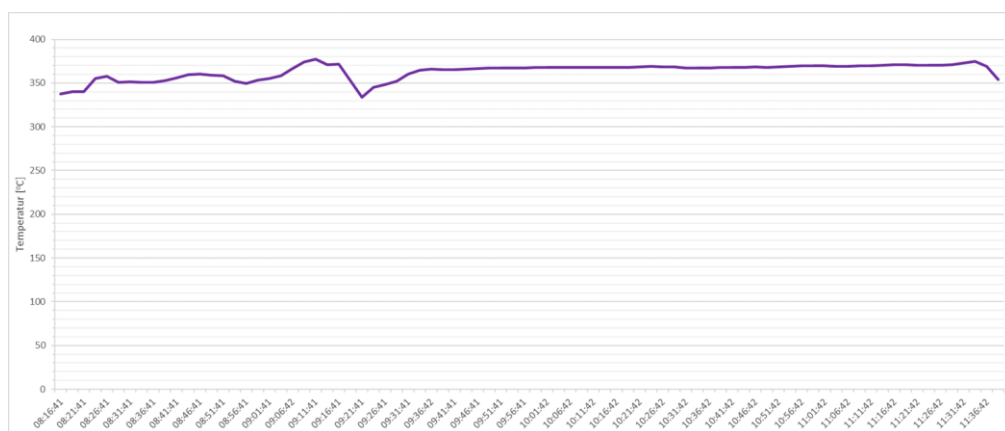
4.3.2 Destillat/koncentratforhold

Der er i test 4 kørt med forskellige destillat/koncentratforhold for at se, om det er muligt at køre med lavt koncentratudtag. Dette gøres for at finde den mindste koncentratvolumen det er muligt at udtage uden at kompromittere rensningseffektiviteten og dermed destillatkvaliteten, men også for at teste om reaktoren stopper til pga. saltkoncentrationen. Test 4 startes med et destillat/koncentratforhold på 66,1. Destillatet er gulligt og lugter røget. Ligeledes er koncentratet gult og uklart. Den gule farve samt lugten formodes at skyldes et lavt iltoverskud i starten af

forsøget snarere end destillat/koncentratforholdet, hvorimod uklarheden i koncentratet skyldes et højt saltindhold. Der skrues ned for forholdet gennem forsøget og ender med et forhold på 29,4 før det vurderes at renseffektiviteten er i orden. Selv med et forhold på 29,4 er der en anelse røglugt tilbage i destillatet. Det vurderes dog, at denne stammer fra tjære i rør og slanger fra tidligere, hvorfor det sandsynligvis er muligt at køre med højere destillat/koncentratforhold end 29,4. Test 5 starter med et forhold på 20,7 og holdes nogenlunde omkring 20 gennem hele forsøget. Der observeres hverken lugt, misfarvninger eller uklarhed i destillatet eller koncentratet i test 5. Et destillat/koncentratforhold på 20-30 kan derfor anvendes uden at destillatkvaliteten forringes. Testen bør dog køres over længere tid hvorfor destillat/koncentratforholdet bør beslutes endeligt efter test i pilotanlægget.

4.3.3 Oxidationsmiddelflow

I test 6 anvendes luft som oxidationsmiddel, for at afklare om dette har samme effekt som hydrogenperoxid. Luft anvendes i pilotanlægget og er derfor relevant at teste. Forsøget stoppes efter 2 h 33 min, da der er høj forskel på ind- og udgangstryk. Trykforskellen skyldes saltaflejringer på den nederste del af varmeveksleren. På grafen på figur 1 ses, at temperaturen i temperaturpunkt 6 (T6) har ligget omkring 374 °C (den kritiske temperatur for vand, T_c), hvorfor det giver mening, at udfældningen er sket her, da salte vil udfælde, når vand overgår til den superkritiske fase. Da T6 sidder under koncentratudtaget vil saltene ikke blive udtaget herigennem, hvorfor tilstopningen sker hurtigt. Når der anvendes luft som oxidationsmiddel bliver temperaturprofilen anderledes grundet øget flow og saltudfældningen sker derfor lavere, i dette tilfælde under koncentratudtaget. Idet laboratorieanlægget ikke har mulighed for at anvende ilt i højere koncentration end atmosfærisk luft er det ikke muligt at køre et succesfuldt forsøg med ilt som oxidationsmiddel heri. Dog vurderes det ikke at være et problem senere i projektet, idet pilotanlægget kan anvende ilt i større koncentrationer. Og formentlig heller ikke vil have en temperaturprofil, hvor det superkritiske punkt ligger under koncentratudtaget.



Figur 1: Temperaturkurve for T6 i forsøg 6. X-aksen viser tiden for forsøget

4.3.4 Temperatur

Det er i test 7 undersøgt om en højere temperatur mindsker ammoniakkoncentrationen i destillatet. I test 7 er maksimumtemperaturen 580 °C mens den i test 5 er 550 °C. Analyser fra test 5 og 7 viser, at ammoniakkoncentrationen i test 7 er minimalt lavere end for test 5. Dog ligger forskellen inden for usikkerheden på prøverne, hvorfor det ikke kan konkluderes om en højere temperatur giver lavere ammoniakkoncentration. I forsøg 8 er temperaturen i reaktoren lavere end standard. Sammenlignes koncentrationen af total-N i test 7 og 8 er der lidt mere total-N i destillatet fra forsøg 8. Idet analyseresultater har vist, at størstedelen af total-N er bundet som ammoniak er der altså heller ikke stor forskel på ammoniakkoncentrationen ved en toptemperatur på 500 °C og 580 °C. Forskellen i koncentration er endvidere så lille, at den nok ikke opvejer den øgede mængde energi, der anvendes under forsøget

Det er i test 8 undersøgt om det samme lave COD-niveau i destillatet fra test 5 kan holdes ved forsøg kørt med lavere temperaturer i reaktoren. COD i destillatet fra test 5 ligger omkring 3 mg/L hvor COD i destillatet fra test 8 er målt til 0 mg/L. Konklusionen er derfor, at den lidt lavere temperatur anvendt i test 8 (500 °C) kan give samme lave niveau af COD i destillatet som standardtemperaturen anvendt i test 5 (550 °C).

5. Konklusion

Der er lavet i alt otte forsøg med det opkoncentrerede og ionbyttede perkolat fra Odense Renovation på Aquardens laboratorie-SCWO-anlæg. I forsøgene er forskellige parametre testet for at finde de optimale driftsbetingelser for SCWO-reaktoren til behandling af det opkoncentrerede og ionbyttede perkolat.

Først er det testet om det er muligt at rense det opkoncentrerede og ionbyttede perkolat vha. SCWO, hvilket det er. COD reduceres mere end 99 % for alle forsøg. Tungmetaller, kulbrinter, TOC, BTXEN, PAH'er og phenoler reduceres ligeledes. Koncentrationen af disse er i destillatet under Odense Renovations eller de i Miljøstyrelsens ABC-liste opgivne udledningskrav.

Der er kørt forsøg med forskellige hårdheder (1,8, 5,6 og 19,6 °dH). Resultaterne herfor viste, at det er muligt at rense alle tre hårdhedsgrader, dog ses der ved en hårdhed på 19,6 °dH udfældninger på varmeveksleren, som ikke ses ved de andre to hårdheder. Disse udfældninger vil med tiden føre til at reaktoren tilstoppes. Konklusionen er derfor, at jo lavere hårdhed desto bedre er driftsbetingelserne for SCWO-reaktoren og at ionbytningen har været effektiv nok til at nedbringe hårdheden til et niveau som er passende ift. rensning i et SCWO-anlæg.

Mht. iltoverskuddet er der testet forskellige overskudsgrader. Konklusionen herpå er, at et iltoverskud på mellem 2,08 og 1,56 gange det teoretiske iltbehov udregnet ud fra COD og total nitrogen i føden, er det mest optimale. Dog afhænger rensegraden også i meget høj grad af opholdstiden, hvorfor disse værdier hænger specifikt sammen med hydrogenperoxid- og fødeflowet. Det er muligt at et endnu lavere overskud vil kunne anvendes i pilotanlægget. Dette bør afprøves i næste fase af projektet.

Det er ligeledes testet om rensningen er lige så effektiv, hvis der anvendes ilt som oxidationsmiddel fremfor hydrogenperoxid, idet pilotanlægget anvender ilt. Forsøget gav ikke brugbare resultater, idet flowet af oxidationsmiddel blev for højt, når iltoverskuddet på 1,56-2,08 skulle overholdes. Dette vil imidlertid ikke give problemer i pilotanlægget idet dette kan anvende ilt i en højere koncentration end atmosfærisk luft, som laboratorieanlægget anvender.

Der er derudover lavet forsøg for at finde det mest optimale destillat/koncentratforhold. Dette er fundet til mellem 20 og 30 idet dette giver destillat af tilfredsstillende kvalitet samt en lav koncentrationen af ammoniak i destillatet og at det, ved lavere temperatur i reaktoren, er muligt at rense perkolatet i en lige så høj grad som ved standardtemperaturen.

Temperaturen i reaktoren og dens indvirkning på COD og ammoniakkoncentrationen i destillatet er ligeledes testet. Forsøgene viste, at en højere temperatur ikke har indvirkning på koncentrationen af ammoniak i destillatet og at det, ved lavere temperatur i reaktoren, er muligt at rense perkolatet i en lige så høj grad som ved standardtemperaturen.

De optimale driftsbetingelser bliver derved:

- Iltoverskud mellem 1,56 og 2,08 gange det teoretiske iltbehov, muligvis lavere
- Destillat/koncentratforhold mellem 20 og 30, muligvis højere
- Temperatur i toppen af reaktoren på 500 °C

6. Referencer

Miljøstyrelsen. (2006). *Tilslutning af industrispildevand til offentlige spildevnadsanlæg*.
Miljøministeriet.
Odense Renovation. (u.d.). Udledningsgrænser. Odense.



DANAK
Test reg. nr. 428

Analyserapport

Rekvirent:	Odense Renovation A/S Odense Nord Miljøcenter Snapindvej 21 5200 Odense V		Sagsnavn:	SCWO-projekt	
Prøver modtaget:	05-09-2014	Analyse påbegyndt:	08-09-2014	Rapportdato:	25-09-2014
Antal prøver:	2	Opbevaring:	På køl	Rapport nr.:	1436-846
				Bilag:	0

Lab. nr.	1436-846-01	1436-846-02							
Prøvetype	Perkolat	Perkolat							
Emballage:	ok	ok							
Prøvetagning:	Rekvirent	Rekvirent							
Prøvetager:	AKR	AKR							
Udtaget fra dato:	05-09-2014	05-09-2014							
Prøve ID	Føde, Test 411	D7+D8, Test 411							
Parameter						Enhed	Metode	Detek- tions- grænse	Usikker- hed □
TOC	3100	3,9				mg/l	DS/EN 1484*	0,5	+/- 15 %
Calcium	14	0,31				mg/l	DS14911:2000, IC*	0,3	+/- 10 %
Magnesium	<0,07	0,09				mg/l	DS14911:2000, IC*	0,07	+/- 10 %
Bly	2,3	0,4				µg/l	ICP-MS 1)	0,1	+/- 10 %
Cadmium	0,229	<0,005				µg/l	ICP-MS 1)	0,005	+/- 10 %
Chrom	250	25				µg/l	ICP-MS 1)	0,3	+/- 10 %
Kobber	15	3,0				µg/l	ICP-MS 1)	1	+/- 10 %
Nikkel	1500	23				µg/l	ICP-MS 1)	0,1	+/- 10 %
Zink	39	7,3				µg/l	ICP-MS 1)	0,3	+/- 17 %
Kviksølv	<0,01	0,072				µg/l	DS/EN ISO 12846:2012	0,01	+/- 20 %
Kulbrinter >C10-C25	45	<5,0**				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	5	+/- 20 %
Kulbrinter >C5-C10	990	<10**				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	2,5	+/- 20 %
Kulbrinter >C25-C40	200	<20**				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	10	+/- 20 %
Totalkulbrinter >C5-C40	1200	#				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID		+/- 20 %
Benzen	0,48	<0,20**				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,1	+/- 20 %
Toluen	0,25	<0,20**				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,1	+/- 20 %
Ethylbenzen	<0,20**	<0,20**				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,1	+/- 20 %
m+p-xylen	0,96	<0,20**				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,1	+/- 20 %
o-xylen	<0,20**	<0,20**				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,1	+/- 20 %
Naphthalen	3,9	0,011				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Acenaphthylen	0,063	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Acenaphthen	0,19	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Fluoren	0,066	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Phenanthren	0,044	0,018				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Anthracen	0,044	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Fluoranthren	0,065	0,018				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Pyren	0,052	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Benz(a)anthracen	0,018	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Chrysen	0,020	0,013				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Benz(b+j+k)fluoranthren	0,022	0,022				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Benz(a)pyren	<0,01	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Indeno(1,2,3-cd)pyren	<0,01	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Dibenz(a,h)anthracen	<0,01	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Benz(g,h,i)perylene	<0,01	<0,01				µg/l	EPA 8270C:1996 mod.	0,01	+/- 30 %
Sum PAH (16 stk)	4,9	0,082				µg/l	Beregnet*		
Phenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,25	+/- 15 %
4-chlor-2-methylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %
2,4-dichlorphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,01	+/- 20 %
2,6-dichlorphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,01	+/- 15 %
2,4,6-trichlorphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,01	+/- 20 %
2,3,4,6-tetrachlorphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,01	+/- 20 %
Pentachlorphenol (PCP)	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,01	+/- 20 %
2-methylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %



DANAK
Test reg. nr. 428

Analyserapport

Rekvirent: Odense Renovation A/S
Odense Nord Miljøcenter
Snapindvej 21
5200 Odense V

Sagsnavn: SCWO-projekt

Prøver modtaget: 05-09-2014 Analyse påbegyndt: 08-09-2014 Rapportdato: 25-09-2014

Antal prøver: 2 Opbevaring: På køl Rapport nr.: 1436-846
Bilag: 0

Lab. nr.	1436-846-01	1436-846-02							
Prøvetype	Perkolat	Perkolat							
Emballage:	ok	ok							
Prøvetagning:	Rekvirent	Rekvirent							
Prøvetager:	AKR	AKR							
Udtaget fra dato:	05-09-2014	05-09-2014							
Prøve ID	Føde, Test 411	D7+D8, Test 411							
Parameter						Enhed	Metode	Detek- tions- grænse	Usikker- hed □
3-methylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %
4-methylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %
2,3-dimethylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %
2,4-dimethylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %
2,5-dimethylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %
2,6-dimethylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %
3,4-dimethylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %
3,5-dimethylphenol	i.a.	i.a.				µg/l	GC-MS 2)	0,02	+/- 15 %
AOX (Cl)	5,0	<0,01				mg/l	DIN EN ISO 9562 3)	0,01	

Betegnelser:

□ Ekspanderet usikkerhed, dækningsfaktor 2. Resultater på detektionsgrænseniveau er behæftet med en relativ større måleusikkerhed end generelt gældende.

* Ikke akkrediteret.

#: Symboliserer at alle komponenter der indgår i den pågældende sum, har en konc. mindre end den enkelte komponents detektionsgrænse.

BTEXN udført ved GC-FID: Enkeltkomponenterne kvalificeres udelukkende gennem retentionstiderne og ved analyse på én kolonne.

Afviselser/kommentar ved denne rapport:

** Forhøjet detektionsgrænse pga. lille prøvemængde.

(Efterflg. udtalelser i dette felt vedr. kulbrintetyper, hører ikke under laboratoriets akkreditering.)

Ved metoden, totalkulbrinter - GC-FID, er der i prøverne konstateret flg. kulbrinter:

Føde, Test 411: Uidentificerede kulbrinter i intervallerne >C5-C10, >C10-C25 og >C25-C40.

D7+D8, Test 411: Ikke påvist totalkulbrinter.

1) Analysen er udført af andet akkrediteret laboratorium DANAK nr.: 401

2) Analysen er udført af underleverandør med SWEDAC nr.: 1006

3) D-PL-14082-01-00

Rapport sendes med post til:

Rapport sendes pr. E-mail til:

Odense Renovation A/S, Rasmus Olsen, rao@odenserenovation.dk

Aquarden Technologies, Anne, anne@aquarden.com

Prøvningsresultaterne gælder kun for de prøvede emner/delmængder. Uden laboratoriets skriftlige tilladelse må rapporten kun gengives i sin helhed.

Godkendt af

Helle Andersen

Laborant

Rensning af opkoncentreret og ionbyttet perkolat ved oxidation i superkritisk vand i laboratorieskala



Styrelsen for vand- og
Naturforvaltning
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.svana.dk



**Miljø- og
Fødevareministeriet**
Styrelsen for Vand- og
Naturforvaltning

Indledende pilotforsøg med nanofiltrering, ionbytning og SCWO

Delrapport 3

Juni 2016

Redaktion: Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning

Tekst: Aquarden Technologies, Christian Aagaard Thuesen og Anne Krogh Rovik

Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljø- og Fødevareministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Indledning	4
2.	Nanofiltrering og ionbytning	5
2.1	Oprindeligt design	5
2.1.1	Udfordringer ved nanofiltrering	8
2.1.2	Udfordringer ved ionbytning	10
2.2	Analyseresultater	11
2.3	Generelle ideer til forbedringer på en endelig løsning til koncentrering og ionbytning	12
3.	SCWO på pilotanlæg	13
3.1	Driftsparametre for de indledende teste	13
3.1.1	Kørslen af de indledende tests	13
3.2	Renseresultater	14
4.	Konklusion	16

1. Indledning

Formålet med delpakke 3 var at køre indledende forsøg i pilotskala med nanofiltrering (NF), ionbytning (IE) – begge dele hos Odense Renovation – og oxidation i superkritisk vand (SCWO) hos Aquarden Technologies. Udfordringerne i forbindelse med løbende nanofiltrering og ionbytning i pilotskala viste sig større end ventet, hvorfor denne del af projektet har taget væsentligt længere tid end estimeret i den oprindelige tidsplan. Dette har begrænset omfanget af test med SCWO i denne fase af projektet.

En beskrivelse af delpakke 3, dens leverancer og aktiviteter ses i Tabel 1.

Tabel 1 Oversigt over delpakke 3, dens leverancer og aktiviteter.

Arbejdspakke	Leverancer	Aktiviteter
Indledende pilotforsøg med SCWO	Gennemførte pilotforsøg, hvor resultater præsenteres og kommenteres i delrapport III	Perkolat opkoncentreres løbende i Odense ved den udvalgte forbehandlingsmetode Test af ca. 10 m ³ opkoncentreret perkolat for af fastlægge de optimale driftsparametre for SCWO

2. Nanofiltrering og ionbytning

I det følgende beskrives forbehandlingsanlægget, der blev opstillet til nanofiltrering (koncentrering) og ionbytning af perkolat hos Odense Renovation, samt hvilke udfordringer der opstod og løsningerne herpå.

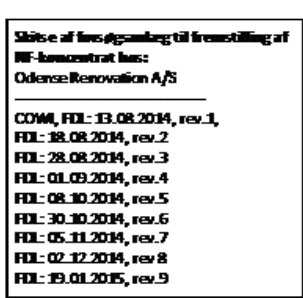
2.1 Oprindeligt design

Det oprindelige design af forbehandlingsanlægget hos Odense Renovation er beskrevet i rapporten "Foreløbig beskrivelse af pilotanlæg til opkoncentrering af perkolat hos Odense Renovation" (Bilag 1), hvor man kan læse en grundigere gennemgang af designet i forhold til den korte gennemgang, der præsenteres her. Et flow sheet af løsningen ses i Figur 1 side 4.

1. Perkolat transporteres fra Odense Renovations brønd 1A til lagertanken T2.
2. Perkolatet pumpes fra T2 til T3, gennem et 5 µm posefilter.
3. Perkolatet koncentrerer gradvist ved at recirkulerer retentat fra NF-processen mellem tank T3 og NF-anlægget. Permeatet fra NF-anlægget udledes til kloak.
4. Da permeatet bortledes falder den samlet volumen i T3, der spædes derfor gradvist til med ubehandlet perkolat fra T2.
5. Processen stopper ved en given volumetrisk koncentringsfaktor (VCF), som i dette tilfælde er VCF 20 (besluttet på baggrund af resultater opnået hos Alfa Laval Nakskov). Dette kontrolleres ved hjælp af volumenovervågning. VCF beregnes som:

$$VCF = \frac{\text{Total volumen behandlet (T3)}}{\text{Nuværende volumen (T3)}}$$

6. Når den ønskede VCF er opnået, ledes indholdet fra tanken T3 til lagertanken T4, hvor evt. slam bundfælder.
7. Efter bundfældning pumpes indholdet fra T4 igennem et posefilter til blødgøringsanlægget, hvorfra det ionbyttes og pumpes på palletank T6-1 og palletank T6-2.





Figur 2: Billeder fra pilotanlægget i Odense. Øverst til venstre: NF-anlægget. Øverst til højre: Ionbytter. Midt: Sandfilter. Nederst: Koncentrattanken T3.

2.1.1 Udfordringer ved nanofiltrering

Permeatflowet i NF-anlægget var væsentligt lavere end forventet og aftog hurtigt – startende ved højest 600 L/h (svarende til en flux på 79 L/h/m²). Til sammenligning var start-fluxen hos Alfa Laval Nakskov cirka 130 L/h/m² (se delrapport 1).

Inden for fire timer var flowet <150 L/h, hvilket betød at koncentrationen reelt gik i stå. Det skal pointeres, at fluxen naturligt falder hurtigere, når man starter ved en højere VCF, men generelt har forsøget i Odense kørt med lavere flux end observeret hos Alfa Laval Nakskov.

Det viste sig at have en positiv effekt at stoppe NF-anlægget i cirka 15 minutter, hvorefter en højere flux igen kunne opnås kortvarigt. Endvidere havde det en positiv effekt at CIP-rende (cleaning in place) membranen – først med vand, derefter med sur og/eller basisk sæbe – for at fjerne urenheder på membranen.

For at opretholde fluxen og derved produktionen af den krævede mængde koncentreret perkolat per uge, var det nødvendigt at foretage en CIP-rensning flere gange dagligt. Da CIP tager ca. en time, og kræver manuelt arbejde, var dette ikke en holdbar NF-løsning.

Alfa Laval Nakskov havde ligeledes observeret problemer med faldende flux, der kunne gendindes ved kortvarigt stop af NF-anlægget. Driftstiden før for lav en flux på anlægget hos Alfa Laval Nakskov var signifikant længere end hvad der kunne opnås på forbehandlingsanlægget i Odense. Det vurderes, at dette skyldes mængden af mudder, i perkolatet der blev kørt igennem anlægget i Odense.

Det formodes at partiklerne fra muddret tilstopper NF-membranen. Derfor opsprættes en brugt NF-membran, hvor der observeres små sandlignende partikler på filtret, se Figur 3.



Figur 3: Membranlag fra en opsprættet brugt NF-membran. Det ses hvordan gule sandpartikler har lagt sig på membranoverfladen. De kunne let gnubbes af med en finger, som de hvide områder illustrerer.

At der skulle være mere mudder i perkolatet, der blev benyttet i Odense, end i perkolatet, der blev benyttet hos Alfa Laval Nakskov, selv om det var tappet fra samme brønd, kan for eksempel skyldes, at bundfald fik længere tid til at sedimentere i sendingen til Alfa Laval Nakskov. Derimod har der været jævnlig opfyldning af lagertanken T2 i Odense fra tankbilen. Dette kan have hvirvlet partikler op.

Alfa Laval Nakskov anbefalede, at man forsøgte med en membran med en større spacer, hvor partikler ikke så let ville sætte sig fast. En sådan membran producerer Alfa Laval Nakskov, men den passer ikke i kammeret på det indkøbte BWT-anlæg.

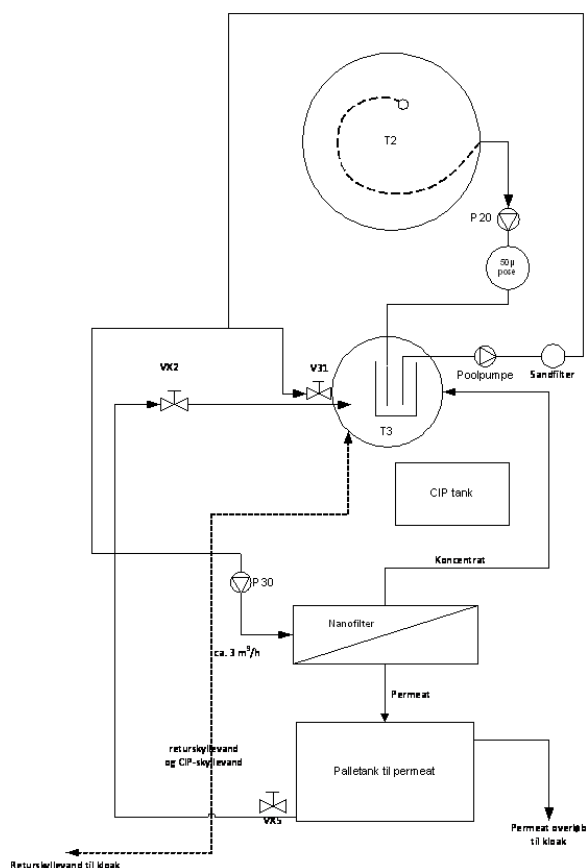
For at undgå at få ledt mudder til NF-anlægget i Odense, blev en række tiltag sat i værk:

- Der blev indført en ventetid på minimum et døgn fra opfyldning i T2, til suget fra T3 startes.
- Suget fra T2 til T3 flyttes fra bunden af T2 til toppen af tanken.
- Der indføres et sandfilter på suget fra T2.

Sandfilteret kan opretholde en høj kapacitet, det kan returskylles og medvirke til at fjerne de problematiske partikler.

Sandfiltret er etableret som et loop på T3, dette er illustreret på Figur 4. En fordel ved at placere sandfiltret i et loop over T3 var, at såfremt der skete udfældning i T3 som følge af koncentrationen, ville sandfiltret kunne fjerne dette.

Sandfilterloopet over T3 blev etableret således, at udgangen i T3 var i umiddelbar nærhed af suget til NF-anlægget. Effekten af sandfiltret var desværre forsvindende. Sandfilterpumpen kørte uafhængigt af permeatfluxen. Hvilket medførte en betragtelig og unødvendig brug af strøm, samt en temperaturstigning i T3, som førte til et slangebrud og spild på en kubikmeter koncentreret perkolat.



Figur 4: Flow sheet over placering af sandfilter.

Styringen af forbehandlingsanlægget ændres derfor.

- Der indsættes en 15 minutters pause i NF-filtreringen, når fluxen falder under grænseværdien på 150 l/h. Flowet gennem sandfiltret stopper også.
- Denne automatiske start-stop-funktion gentogs 3 gange. Hvorefter den vundne flux er forsvindende og CIP var påkrævet.

Styringsændringerne medførte, at produktionen af koncentreret perkolat steg pga. en forbedret flux efter pauserne, men produktionen var stadig langsommere end forventet fra designfasen (Bilag 1).

Det observeres at der under koncentrationen at der opstår hvid/brunlige skaller, som klistrer til alle overflader i T3. Skallerne observeres derudover på filtrene i NF-anlægget. Der tages en prøve af skallerne og de sendes til analyse. Analyserne resultaterne modtages senere og er derfor beskrevet yderligere i delrapport 4.

Sandfiltret inspiceres efter måneders kørsel, det viste sig at sandet havde dannet en cementliggende klump af sandet, og det kan ikke forventes at sandfiltret har haft en betydelig filtrerings-evne på dette tidspunkt.

Flokkulering og grovere membranfiltrering overvejes til forfiltreringen, men det vurderes, at være for dyre løsninger. Flokkulering vil ydermere øge forbruget af kemikalier.

Som et sidste forsøg på at forbedre koncentrationen blev patronfiltret til NF-anlægget (ikke vist på Figur 1, da det er en integreret del af NF-anlægget) udskiftet fra en porestørrelse på nominelt 5 µm til et absolut filter på 0,45 µm. Det var forventningen, at dette filter ville stoppe til i løbet af få minutter, men det viste sig at have en bedre effekt end forventet på permeatfluxen og dermed produktionen af koncentreret perkolat. Efter skiftet kørte anlægget i længere tid mellem skyllene og fluxen var højere i længere periode. Brugstiden for et sådant filter er var ca. 1-1½ batch a 20m³.

Driftstrykket (TMP) på NF-anlægget i Odense var lavere end på pilot-anlægget hos Alfa Laval Nakskov. Det var ikke muligt at øge driftstrykket i Odense uden at investere i en kraftigere pumpe. Anlægget i Odense har været kørt med et TMP mellem cirka 9 og 18 bar.

TMP øges over tid pga. fouling og et øget osmotisk tryk, hvilket resulterer i et laverer permeatflux og igen en langsommere produktion af koncentrat. Til sammenligning var TMP hos Alfa Laval Nakskov 25 bar. I Alfa Laval Nakskovs rapport fra den 19-05-2014 oplyses det dog på side 6 (Bilag 2), at flux-begrænsninger fra det osmotiske tryk tilsyneladende er lav; dette udelukker imidlertid ikke, at et højere pumpetryk ville kunne medvirke til at reducere antallet af CIP-rensninger. På den baggrund overvejes det at sænke VCF fra 20 til 10.

2.1.2 Udfordringer ved ionbytning

Det indkøbte IE-anlæg var et standardanlæg beregnet til blødgøring af postevand. Det observeres at hårdheden af det koncentrerede perkolat steg mellem hver regenerering. Hvilket betød at standardindstillingerne til regenerering ikke var tilstrækkelige.

Dette kan skyldes tilstedeværelsen af organisk materiale i det koncentrerede perkolat, der kan have sat sig som en hinde på resinet. Først mistænkes det dog, at dyrkrøer i ionbytteren ikke var korrekt monteret ved o-ringen i toppen af ionbytteren. Kontrol af dette afhjalp dog ikke problemet.

Derfor ændres regenereringsprogrammet, således at der blev anvendt mere NaCl og vand i forbindelse med regenereringen.

Ændringerne af regenereringsparametrene fremgår af Tabel 2.

Tabel 2: Gamle og nye regenereringsparametre til IE-anlægget.

Trin	Gammel sekvens	Ny sekvens
Returskyl	6 min	12 min
Saltindtag + fortrængning	52 min	104 min
Rent skyl (hurtigt skyl)	16 min	16 min
Påfyldning af saltbeholder	12 min	24 min

Forbruget af vand og salt kunne formodentligt være reduceret, med et anlæg, med mulighed for at justere de forskellige flows og derigennem opnå en længere kontaktid mellem resin og regenereringsvæsken.

2.2 Analyseresultater

For de første batchkoncentreringer blev der udtaget en serie af analyser til forskellige tidspunkter, vist i Tabel 3

På baggrund af tallene kan følgende konkluderes: De to fødeprøver i tabellen passer fint med fødeprøven, der blev koncentreret i stor skala hos Alfa Laval Nakskov, hvilket indikerer, at der ikke er den store variation i perkolatet fra brønd 1A.

Tabel 3: T3 = koncentrat, T2 = perkolatføde. * = målt straks efter prøveudtagning

Prøve-ID	ANL-Feed	T2-1,4	T2-11	T3-11
VCf	1,0	1,0	7,9	7,9
pH	7,95	8,52	7,86	8,12
Ledningsevne [mS/cm]	7,97	7,15	6,72	10,87
COD [mg/L]	712	770	730	4.230
COD ufilt. [mg/L]	-	813	-	-
NVOC [mg/L]	-	220	-	1.400
NH ₄ ⁺ [mg/L]	321	251	215	375
Hanna Ca ²⁺ [mg/L]	245,5	261*	256*	434*
Højvang Ca ²⁺ [mg/L]	-	140	-	-
Hanna Mg ²⁺ [mg/L]	50,5	107*	89*	335*
Højvang Mg ²⁺ [mg/L]	-	59	-	-
PO ₄ ³⁻ [mg/L]	-	0,26[Tekst]	-	-
Temperatur [°C]	-	9	-	-

Ca₂⁺ og Mg₂⁺ blev målt med både analysekits (Hanna Instruments HI-96752) og hos Højvang med ICP-MS. Den store forskel mellem resultaterne bekræfter problemerne med usikkerhed på netop disse analyser, afhængigt af hvor længe efter udtagelse prøven analyseres, og hvorvidt prøven forinden er konserveret med syre.

De fem første batches af 1 m³ var af væsentlig lavere COD end forventet. Dette skyldes de forskellige udfordringer med NF-filtreringen. Analyseresultaterne af de modtagne batches (uden bundfald) fra Odense er vist i Tabel 4.

Tabel 4: Sammensætning af de fem første koncentrerede batches med perkolat, der blev leveret til Aquarden Technologies.

Batch-ID	B1	B2	B3	B4	B5
COD [mg/L]	3.074	5.918	8.402	7.746	9.300
Ledningsevne [mS/cm]	9,93	13,22	15,52	15,09	17,13
pH	7,62	7,59	7,62	7,55	7,74
Ca ₂ ⁺ [mg/L]	18,2	35,0	60,2	62,7	79,4
Mg ₂ ⁺ [mg/L]	<3	6,0	23,0	24,5	18,4
Hårdhed [°dH]	3,1	6,3	13,8	14,5	18,4

Det observeres at hårdheden stiger for hver af de fem batches, hvilket er en tydelig indikator af at blødgøringsanlægget ikke regenereres i tilstrækkelig grad. De fem batches blev derfor ionbyttet endnu engang, hos Aquarden Technologies. Efter anden ionbytning havde alle batches en hårdhed på mindre end 3 °dH og blev samlet i en portion, hvis sammensætning ses i Tabel 5.

Tabel 5: Sammensætning af de fem første koncentrerede batches efter 2. ionbytning og sammenblanding.

COD [mg/L]	6.109
Ledningsevne [ms/cm]	13,32
pH	8,01
Ca ²⁺ [mg/L]	6,65
Mg ²⁺ [mg/L]	<1
Hårdhed [°dH]	<1

Den lave COD i de fem batches skyldes både, at der var tale om indkøring, hvor anlægget skulle læres at kende, men også i høj grad, at koncentreringen på NF-anlægget ikke var så uproblematisk som forventet.

Hvis indførelsen af det finere forfilter til nanofiltreringen medfører en permanent forbedring af koncentreringen, bør der i den kommende tid udtages et nyt sæt analyser i stil med dem i Tabel 3, for at opnå analyseresultater der afspejler en mere stabil drift.

2.3 Generelle ideer til forbedringer på en endelig løsning til koncentration og ionbytning

Fra erfaringerne med koncentrationen i Odense, kan der udledes visse forbedringer, som bør indtænkes i en endelig løsning.

- Det er en nødvendighed med bedre forfiltrering, for at undgå at partikler skaber problemer for NF-anlægget. Det bør overvejes at erstatte patronfiltret med en løsning, hvor kapaciteten er langt højere, samt muligheden for automatiseret returskyllning, til regenerering af filtret.
- En specialbygget ionbytter, hvor muligheden for at indstille regenereringstrin, varigheden af trinene og koncentrationen af saltopløsningen. Dette ville kunne bidrage til et mindre forbrug af salt og vand i forbindelse med regenereringen.
- Udnyttelse af permeat til skyl og rensning. Det bør her undersøges hvorvidt permeatet ville kunne anvendes i stedet for postevand til skylning før CIP-rensning, samt muligheden for at benytte permeatet i stedet for postevand til selve CIP-rensningen. Her tænkes særligt på indholdet af ammonium, der potentielt kan pH-regulere CIP-opløsningerne og optage kation-positioner i resinet.
- Der bør undersøges nye rensningsmidler til CIP af NF-membranerne. Da de nuværende (Ultrasil 10 og Ultrasil 75) ikke er tilstrækkelig effektive. Hvilket medfører større tidsforbrug ved CIP-rensning.
- Derudover bør CIP-rensningen automatiseres.

3. SCWO på pilotanlæg

Palletankene med det koncentrerede perkolat sendes til Aquarden. Her startes de indledende tests, hvor formålet med delpakke 3 er, at undersøge perkolatets reaktion i SCWO-anlægget.

Det vil for eksempel være:

- Hvor stor er varmeudviklingen?
- Hvilke parametre skal anvendes under rensning?
- Hvilke driftsproblemer kan opstå?
- Hvor godt renser SCWO perkolatet?

I den efterfølgende delpakke 4 skal der ifølge planen optimeres yderligere på testparametrene.

3.1 Driftsparametre for de indledende teste

Parametrene for rensningerne i delpakke 3 er vist i Tabel 6.

Tabel 6: Testparametre for SCWO-rensningen af forbehandlet perkolat fra Odense Nord.

Testparameter	SCWO 1 Juni 2015	SCWO 2 Juli 2015	SCWO 3 August 2015
Fødeflow [L/h]	200	133-163	136
Destillatflow [L/h]	182	115-145	118
Koncentratflow [L/h]	18	18	18
Dest-konc-forhold	10	6-8	7
Max temperatur [°C]	450	450	530
Iltoverskud [%]	10	13	14
Testperiode [h]	3	13	4
Årsag til driftsstop	Indledende test, Manuelt stop	Tilstopning pga. salte i reaktoren	Tilstopning pga. salte i reaktoren

For disse indledende forsøg ønskes det at rense perkolatet ved betingelser som Aquarden ved er optimale for at nedbryde de organiske forbindelser jf. delpakke 2. Derfor ønskes der en temperatur på 550 °C i toppen af reaktoren.

3.1.1 Kørslen af de indledende tests

Aquarden opnåede ikke den ønskede temperatur i nogle af kørslerne. Dette skyldtes, at brændværdien for perkolatet var forholdsvis lav. SCWO-teknologien udnytter normalt at oxidationsreaktionen udvikler varme som kan bidrage til opvarmningen af inputtet. Varmeudviklingen i de tre kørsler har ikke været høj nok til at opnå en temperatur på 550 °C.

Ved at nedsætte flowet af perkolatet gennem anlægget kunne temperaturen dog øges fra 450 °C (i SCWO 1 og 2) til ca. 530 °C i SCWO 3. Dette nedsætter dog kapaciteten på SCWO-anlægget, hvorfor det er vigtigt at optimere yderligere.

Derudover kan aflejring af salte på i reaktoren også påvirke temperaturprofilen. Ved saltaflejringer nedsættes effektiviteten af varmeveksleren og det er derfor sværere at opnå en høj temperatur i toppen af reaktoren.

Forsøgene SCWO 2 og 3 stoppede begge på grund af tilstopning, i disse tilfælde, saltaflejringer i reaktoren.

SCWO-teknologien udnytter netop, at salte udfældes ved overgangen fra sub- til superkritisk vand. I dette område koncentrerer salte og kan derfor fjernes vha. et koncentratudtag. To faktorer har derfor indflydelse på aflejringen.

1. Forholdet mellem destillat og koncentrat.
2. Temperaturprofilen af reaktoren.

Forholdet mellem destillat og koncentrat skal være så optimalt, at der fjernes flest mulige salte på bekostningen af mindst muligt volumen. Derved bliver nedbrydningen af de organiske stoffer samlet set højest og der fås den mindst mulige mængde koncentrat, der skal bortskaffes. Hvis forholdet ikke er optimalt fjernes der ikke nok salt og det kan derved aflejres inde i reaktoren og i værste fald medføre tilstopning.

Temperaturprofilen er vigtigt, da der ønskes et veldefineret område hvor reaktoren er sub- og superkritisk, da disse faser har hver deres indflydelse på saltene tilstand. Når der benyttes spildevand med lav COD, kræver det en tilførsel i varme fra de elektriske varmelegemer uden på reaktoren. Denne tilførsel af varme medfører en udfældning af saltene i dette område. Dette isolerer og medfører at der tilføres mere varme hvorved flere salte udfældes. Dette forstærker idet der løbende tilføres nye salte med spildevandet.

Som det ses af Tabel 6 er der kørt mellem 4 og 13 timer før forsøgene måtte stoppes pga. tilstopning. Det er desværre ikke muligt at konkludere specifikt hvilke betingelser, der skal ændres for at opnå en længere driftstid uden tilstopning. Der har været forskellige skylleprocedurer mellem de forskellige tests og dermed også forskel på hvor godt der er rensset for aflejringer mellem forsøgene. Men det er tydeligt, at 4-13 timers drift ikke er acceptabelt. Det bør undersøges nærmere i delpakke 4, hvilke parametre der kan afhjælpe tilstopningsproblemet.

3.2 Renseresultater

De første indledende forsøg viser, at SCWO nedbryder de organiske komponenter i perkolatet. I forsøg SCWO 1 og 2 er COD reduceret fra 6.109 mg/L til hhv. 360 mg/L og 150 mg/L. Dette svarer til reduktioner på 94-98 %, hvilket er en signifikant forbedring ift. de biologiske renseanlæg.

I laboratorieforsøgene reducerede SCWO COD med >99,9 %, det er derfor overraskende, at COD er forholdsvis høj i disse indledende forsøg. Det mistænkes at en utæt pakning, skyldes forskellen. Pakningen skiftes efterfølgende, men der køres i denne omgang ikke flere forsøg med perkolat, da al koncentreret perkolat var opbrugt.

Yderligere analyseresultater er vist i Tabel 7:

Tabel 7: Analyseresultater fra SCWO 2. Værdierne, der er angivet i tabellen, er gennemsnitlige værdier for analyserne på prøverne udtaget løbende gennem forsøget. Disse forsøg skal kun vise tendenser og skal kun indikere hvor godt SCWO kan rense perkolat, da forsøgene er helt indledende.

Prøve	COD [mg/L]	Ledningsevne [mS/cm]	Cl ⁻ [mg/L]	Na ⁺ [mg/L]	Total-N [mg/L]	NH ₄ -N [mg/L]
Føde	6.109	14,7	970	3.166	153	<40
Destillat	150	1,6	65	47	125	158
Koncentrat	i.a.	42,0	5.600	9.500	i.a.	-

De indledende forsøgs fokus var at opnå en viden om optimale parametre og driften af anlægene, i forbindelse med rensningen af perkolat. Det er derfor ikke relevant at lave dybdegående

analyser af prøverne fra disse forsøg. Resultaterne fra de to forsøg anvendes derfor kun som en indikation af tendenser i forbindelse med driften.

Det observeres, at reaktoren stopper til efter kort tid, og det formodes, at skyldes saltene, da der observeres saltaflejringer i reaktoren. Massebalancen for Cl^- og Na^+ anvendes som model, da vi ved at disse ikke oxideres yderligere under SCWO-processen og kan derfor anvendes til at repræsentere en overordnet salt-massebalance.

Tabel 8: Massebalance for natrium og chlorid.

Saltbalance	Tilbageholdelse (estimeret)	Ud (målt)
Na^+	60 %	40 %
Cl^-	20 %	80 %

Af Tabel 8 kan det udledes, at der tilbageholdes salte i reaktoren, hvilket stemmer overens med de observerede aflejringer når reaktoren adskilles. Der er klare muligheder for forbedringer i de kommende forsøg mht. saltudfældning.

Derudover skal nedbrydningen af nitrogenholdige stoffer til $\text{N}_2(\text{g})$ nævnes. Der må være usikkerheder i målingerne, da NH_4^+-N i destillatet er højere end total-N i destillatet.

Til trods for usikkerhederne kan der dog læses ud af resultaterne, at nitrogen ikke omdannes helt til $\text{N}_2(\text{g})$, men omdannes til NH_4^+ . Fra andre typer spildevand vides det, at nitrogenholdige stoffer ofte først nedbrydes til bl.a. $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ og derefter oxideres kvælstof videre til $\text{N}_2(\text{g})$.

Mængden af ammonium er ikke alarmerende i forhold til udledning, men en af fordelene ved SCWO er netop, at kvælstof kan fjernes fra spildevandet pga. omdannelsen til $\text{N}_2(\text{g})$. Denne fordel er derfor ikke udnyttet optimalt i disse indledende forsøg og der er brug for at optimere yderligere på dette i næste del af projektet.

4. Konklusion

I perioden februar til august 2015 er der kørt indledende pilotforsøg med koncentration og ionbytning af perkolat hos Odense Renovation. Endvidere er der kørt indledende forsøg med SCWO på 5 m³ af det koncentrerede og ionbyttede perkolat.

Særligt grundet udfordringer med nanofiltrering er mængden af behandlet perkolat mindre end forventet. Udfordringerne skyldes især problemer med at fjerne mudder og bundfald fra perkolatet, der tilstopper NF-membranen.

En række forsøg på at fjerne muddret har været implementeret med forskellig succes. Herunder et forsøg på sedimentering af bundfaldet, sandfiltrering og indførsel af et 0,45 µm patronfilter til forfiltrering inden nanofiltreringen.

Til trods for forventninger om, at forfiltret på grund af den lille porestørrelse ville stoppe til i løbet af få minutter, har det vist sig at kunne stabilisere driften betydeligt.

SCWO-rensningen af det koncentrerede perkolat fokuserede i første omgang på driftsoptimeringer. Her viser det sig, at SCWO kan destruere de organiske komponenter og nedbringe COD-værdien med 94-98 %. Der er i forbindelse med forsøgene problemer med at opretholde en høj temperatur i SCWO-reaktoren, hvilket medfører at der udfældes mange salte i reaktoren. Saltene fører til tilstopning og derved en kortere driftstid.

Nedbrydningen af nitrogenholdige komponenter til N₂(g) kan også optimeres yderligere. I disse forsøg dannes ammonium. Erfaringsmæssigt vides det, at ved de rette betingelser kan alt nitrogen omdannes til N₂(g). Det er blandt andet højere temperaturer i reaktoren, der er godt for omdannelsen. Dette bør derfor afprøves i delpakke 4.

Flere ting tyder derfor på, at en højere temperatur i reaktoren er af afgørende betydning for rensresultaterne. Det er derfor, af flere grunde, vigtigt at optimere på varmeudvikling og temperaturprofilen i SCWO-anlægget. Dette skal optimeres yderligere i næste fase af projektet.

Foreløbig beskrivelse af pilotanlæg til opkoncentrering af perkolat hos Odense Renovation.

Opsamling og transport af perkolat

OR installerer en ny pumpe (P10) i den brønd, der modtager perkolat fra etape 1A. de to eksisterende pumper kan stadig pumpe perkolatet til eget renseanlæg, hvis P1 ikke kan følge med. Der forventes i gennemsnit 300 liter perkolat pr. døgn, og der er erfaringsmæssig ikke de store variationer i perkolatmængderne fra døgn til døgn. Der etableres niveaustyring i brønden til styring af pumpesystemet.

Oppumpet perkolat samles i en lagertank T1, der er en 20 m³ ståltank med varmetracing. Tanken kan således rumme perkolatproduktionen over en hel weekend. Tanken forsynes med niveaustyring, der stopper P1, når tanken er fyldt op.

Perkolat suges fra T1 op i en tankbil (OR har denne vogn), der transporterer perkolatet til pilotanlægget, der placeres i en bygning OR's nuværende renseanlæg i samme rum som sibåndspresen. Her fyldes perkolatet over i en udendørs lagertank (T2), der er en 10 m³ cirkulær plasttank i PE, der placeres indendørs. T2 forsynes med niveaustyring, som stopper NF-anlægget, når der er min-niveau i T2. Der bør overvejes, om der også skal være en max-niveau alarm, der træder i kraft ved max-niveau under fyldning.

Nanofiltrering

Nanofilteret levers af BWT. Anlægget hedder Permaq Pro 2110/NF270, som er tilpasset funktionen i dette pilot anlæg til perkolatbehandling. Specifikationerne for anlægget fremgår af tabellen. Bemærk, at model 2110 har 1 modul, mens model 2120 har 2 moduler, 2130 har 3 og 2140 har 4 moduler.

Teknisk data					
BWT PERMAQ® Pro		2110	2120	2130	2140
Nominel Kapacitet *)	l/h	480	800	1'500	1'900
Saltreduktion (max.)	%	> 98			
Permeatydelse WCF (min./max.)	%	80			
Tilgangstryk (min./max.)	bar	3.0 / 7.0			
Tilgangstemperatur (min./max.)	°C	5 - 35			
Ledningsevne	µS/cm	< 20			
El-forbindelse / sikring	V/Hz/A	400/50/16			
Strømforbrug	kW	2.2		4.0	
Beskyttelsesklasse	IP	54			
Råvand- / koncentrat- / permeattilslutning	mm	20/ 20/20			
Mål (BxHxD)	mm	720 x 755 x 1'620			
Driftsvægt, ca.	kg	170	190	210	240
*) Ved vandkvalitet på: 10°C, 3 bar, TDS ≤ 500mg/l, SDI ≤ 3.0%/min, oxidanter ≤ 0.05mg/l					

På billedet er vist model 2120



Der forventes en gennemsnitsflux på 60-70 l/m²/h svarende til 420-560 l permeat pr. time afhængig af filteroverflade og oprensingsfrekvens. Permeatet udledes til kloak via OR's renseanlæg.

Alfa Laval oplyser, at man må forvente, at filteret skal renses med Ultrasil P10 1-2 gange pr. døgn for at man kan opretholde en høj flux. Det vil være realistisk, at rense membranerne 1 gang pr. døgn, da det er en manuel proces, der kræver, at der er en mand til stede. Hvis filteret renses fredag eftermiddag vil det formentlig kunne køre i ca. 1 døgn med en acceptabel flux, hvorefter det stoppes indtil mandag morgen, hvor der straks foretages en membranrensning.

Nanofilteret kører semibatch. Fra T3 pumpes (P30) perkolat ind i NF med en stor crossflow hastighed (ca. 3,5 m³/h). Herved løber en del af fødeblandingen igennem membranen (permeat), mens den resterende vandmængde sendes retur til T3. På den måde reduceres perkolatmængden i T3 samtidig med, at perkolatet bliver stadig mere koncentreret. Fra T2 pumpes der automatisk mere perkolat i T3. Der er 3 niveautæve i T3, hvor de to øverste styrer vandoverfalden, der typisk kun varierer 50 mm. Ved min-niveau stopper anlægget. Når perkolatet i T3 er blevet opkoncentreret 20 gange stoppes nanofilteret. Dette foregår automatisk, idet et kontaktvandur giver signal til PLC'en. 20 ganges opkoncentrering er opnået, når der er tilsat 25 m³ perkolat, som efter opkoncentrering fylder 1,25 m³.

I T3 anbringes endvidere en ledningsevne måler, som tilsluttes PLC'en, hvor visningen kan aflæses på displayet. Ledningsevnen i T3 vil gå fra ca. 8 til ca. 20 mS/cm under opkoncentreringen.

Når man har nået 20 ganges opkoncentrering skal konzentratet pumpes fra T3 over i T4. V32 lukkes og V33 åbnes, hvorefter P30 betjenes manuelt til overpumpningen. Efter end overpumpning stoppes P30, og ventiler stilles tilbage, hvorefter NF-anlægget kan startes igen.

Med anlægget leveres et CIP-reseanlæg med pumpe og varmelegeme. Dette anlæg betjenes manuelt, og det må forventes, at der skal renses membraner mindst 1

gang i døgnet. Der er behov for membranrensning, når permeatflowet er blevet $< 1 \text{ m}^3/\text{h}$. Her stopper anlægget automatisk.

Blødgøring

Efter 1 døgn henstand har der i T4 samlet sig lidt bundfald i den koniske bund med klar væske ovenover. Den klare væske skal nu blødgøres og bagefter fyldes på palletank, så den kan sendes med lastbil til Aquarden i Skævinge.

Blødgøring foretages i en enkelt ionbytterkolonne FT120 fra BWT. Den indeholder 120 liter traditionel ionbytterharpiks (DOWEX Marathon C). Denne kolonne kan blødgøre ca. 7 BV svarende til 840 liter nanofilterkoncentrat. Ved et flow på 1200 l/h (svarer til 10 BV/h) tager det 40 minutter. Flowet skal måske være lidt lavere for at opnå den mest effektive blødgøring, og det må justeres ind ved indkøringen. Når den givne flowmængde er registreret på et kontaktvandur stoppes P4 automatisk.

Blødgøringsanlægget startes manuelt ved at starte P40. Samtidig åbner VA42 automatisk, så det første tynde skyllevand i søjlen går i kloakken. Derefter lukkes VA42, og VA43 åbnes, så fyldning af T6 foregår via slange fra blødgøringsanlægget. I toppen af T6 anbringes en lille niveaustav, så der automatisk kan lukkes for VA43, hvorved man undgår overløb. Personalet skal nu selv flytte påfyldningsslangen over på en tom palletank sammen med niveaustaven og åbne for påfyldningen (VA43) igen. Bemærk, at P40 stopper automatisk, hvis vandniveauet i T4 kommer ned under aftapningshanen V41.

Skylning og regenerering skal foregå på en særlig måde, så man får mest muligt af koncentratet fra ionbyttersøjlen over i palletanken uden at fortynde det for meget. Endvidere skal man undgå at lede for meget fortyndet koncentrat i kloakken. Skylning og regenerering startes manuelt ved at trykke på en knap på styrepanelet. Proceduren er således:

Skylning:

- 1 VA41 åbner automatisk for vand
- 2 VA43 åbnes mens VA42 og VA44 lukkes, så det første koncentrerende skyllevand føres over i palletanken T6.
- 3 Efter en fastsat tid lukkes VA43, mens VA44 åbnes, så det lidt tyndere skyllevand kan sendes over i T2, hvorfra det behandles i NF-anlægget igen.

Regenerering:

- 4 Efter en fastsat tid startes selve regenereringen, idet der tilsættes salt til vandet. Nu lukkes VA44, mens det saltholdige (stort set uden organisk stof) eluatet via flervejsventilen føres til kloak. Regenereringen består af to faser. I første fase sendes saltvand igennem kolonnen. I anden fase skylles saltrester og frigjorte ioner ud af kolonnen med vand.

- 5 Regenereringen stopper automatisk, når den ønskede salt- og vandmængden er blevet tilsat. Herefter lukkes flervejsventilen til kloak.

Opstart efter regenerering:

- 6 Ionbytteren sættes manuelt i drift igen ved at trykke på en knap på styrepanelet. VA41, VA43 og VA44 er lukkede, mens V41 og VA42 er åbne.
- 7 Når det første tynde vand er løbet i kloak, lukkes VA42, mens VA44 åbnes, så det haltynde vand kan føres retur til T2.
- 8 Når vandet er blevet passende koncentreret lukkes VA44, mens VA43 åbnes, så vandet nu kan opsamles i T6, indtil hele søjlens ionbytterkapacitet er brugt op. Her lukker P40 automatisk og V41 lukker.

Det kræver således 1-2 regenereringer ved tømning af T4. Eluat fra regenerering udgør ca. x liter pr. gang. Det indeholder Ca, Mg, Na og chlorid. Det udledes til kloak via OR's renseanlæg. Før der regenereres med saltvand skylles med postevand som nævnt under proceduren for udnytte koncentratet fra NF bedst muligt.

T4 tømmes via en ventil (V41), som ligger lige over den koniske bund. Engang imellem, skal der tømmes slam ud fra bunden af T4 til tanken T5. Slammængden kendes ikke, men den vil være forholdsvis lille. Den kan i så fald tømmes ud i en spand via bundventilen for T4, idet spanden tømmes over i T5, der er en 800 liter palletank. Her vil der ske en yderligere komprimering af slammet, så man med mellemrum kan dekantere klar væske af i toppen og returenere væsken til T4. Dette foregår manuelt med en fadpumpe, P50. Det opkoncentrerede slam bortskaffes som affald. Sammensætningen er ikke helt afklaret, men det indeholder en del calcium og magnesium samt carbonat, sulfat og lidt phosphat.

Placering, montage og indkøb

Den store lagertank T1 placeres udendørs og skal frostsikres. Det øvrige udstyr placeres indendørs i sibåndpresserummet, hvor der er et ledig areal på ca. 7 x 4 m. Palletanke kan fyldes indendørs, men skal formentlig opmagasineres udendørs, indtil de køres bort med lastbil. Det er spørgsmålet, om de skal stå frostfrit. På den ene side er der så meget salt i vandet, at den næppe vil fryse. På den anden side er der risiko for yderlige dannelse af bundfald, når de opbevares koldt.

Temperaturen i huset bør være $> 10^{\circ}\text{C}$, da fluxen i NF øges med ca. 3% pr. grad.

Det mest fleksible er at anvende armerede slanger. Det er vedtaget, at der anvendes 1" armerede plastslanger, og udstyr med slangtilkobling skal derfor forsynes med ventiler, der har 1" studse

Pumperne P20, P30 og P40 leveres af BWT, og de forsynes og styres fra NF-anlæggets PLC. Pumpen P50 er en transportable slangepumpe til 220V.

Niveauekontrol i T2, T3, T4 og T6 leveres af BWT.

Tanke:

T2: Cipax, 10.000 liter, D = 2140 mm, H = 3150 mm, bundventil med 1" studs

T3: Cipax, 1800 liter, D = 1355 mm, H = 1600 mm, bundventil med 1" studs

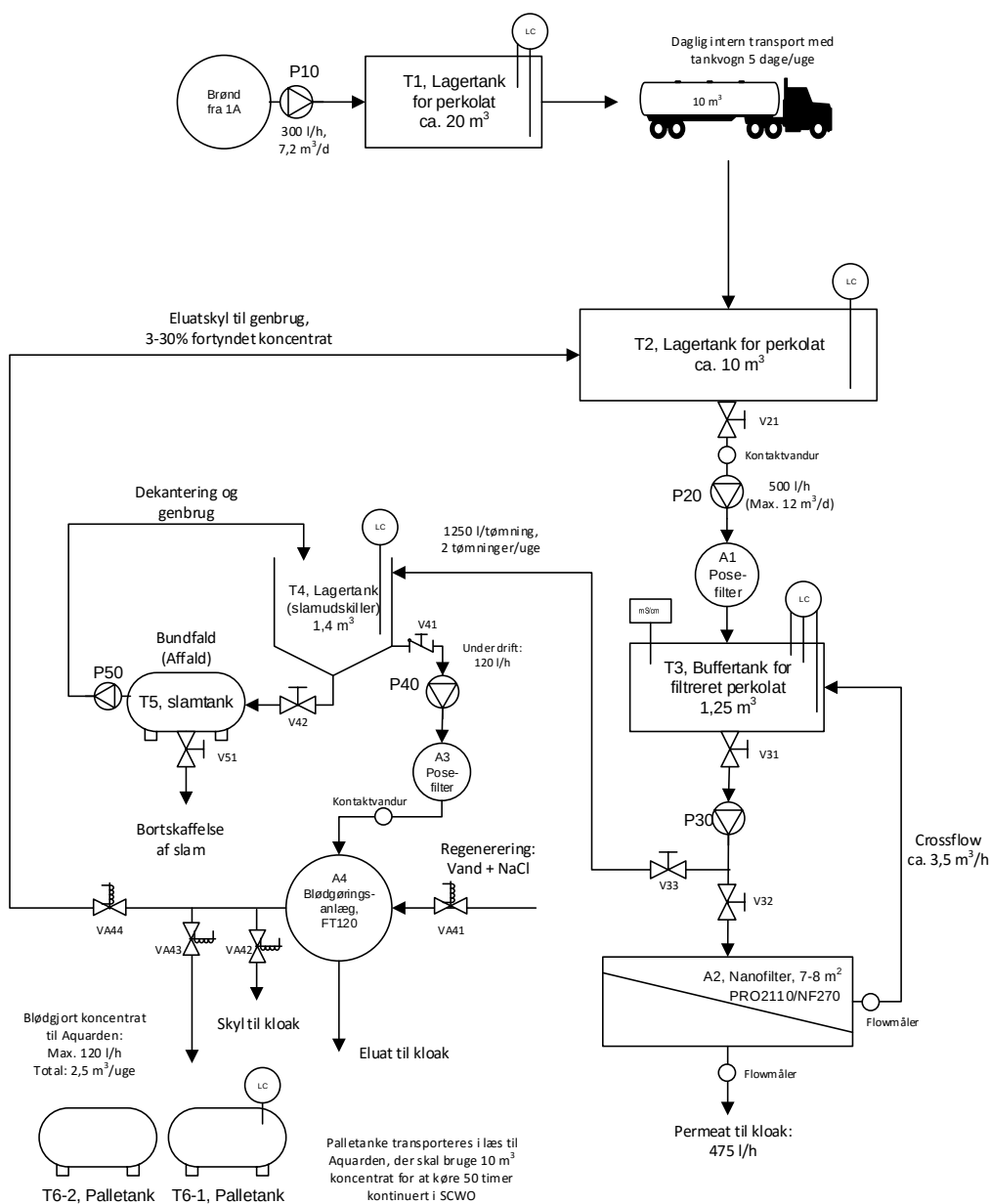
T4: Silo fra DRP, 1400 liter. D = 1100 mm, H (uden stativ) = 2085 mm)

T5: Palletank

T6: Palletank

Palletanke anskaffes separat. Det bør nok være 1000 liter tanke med stativ, låg og bundventil. De kan eventuelt købes som brugte tanke hos http://www.palletanke.dk/category.php?id_category=5http://www.palletanke.dk/category.php?id_category=5 Prisen er 600-900 kr/stk for en 1000 liter tank med stativ.

Flow-sheet



Ventiloversigt:

V21: Bundventil i T2
V31: Bundventil i T3
V32: Afspærringsventil til NF
V33: Afspærringsventil til T4
V41: Aftapningsventil med kontra for T4
V42: Bundventil i T4 til slamaftapning
V51: Bundventil i T5
VA41: Magnetventil for postevand til reg.
VA42: Magnetventil til kloak (skyl)
VA43: Magnetventil til T6
VA44: Magnetventil til T2

Niveauekontrol:

T1: Max- og min-niveau
T2: Min-niveau
T3: Niveaumåling
T4: Min-vandniveau
T6: Max-niveau (flytbar fra tank til tank)

Pumper:

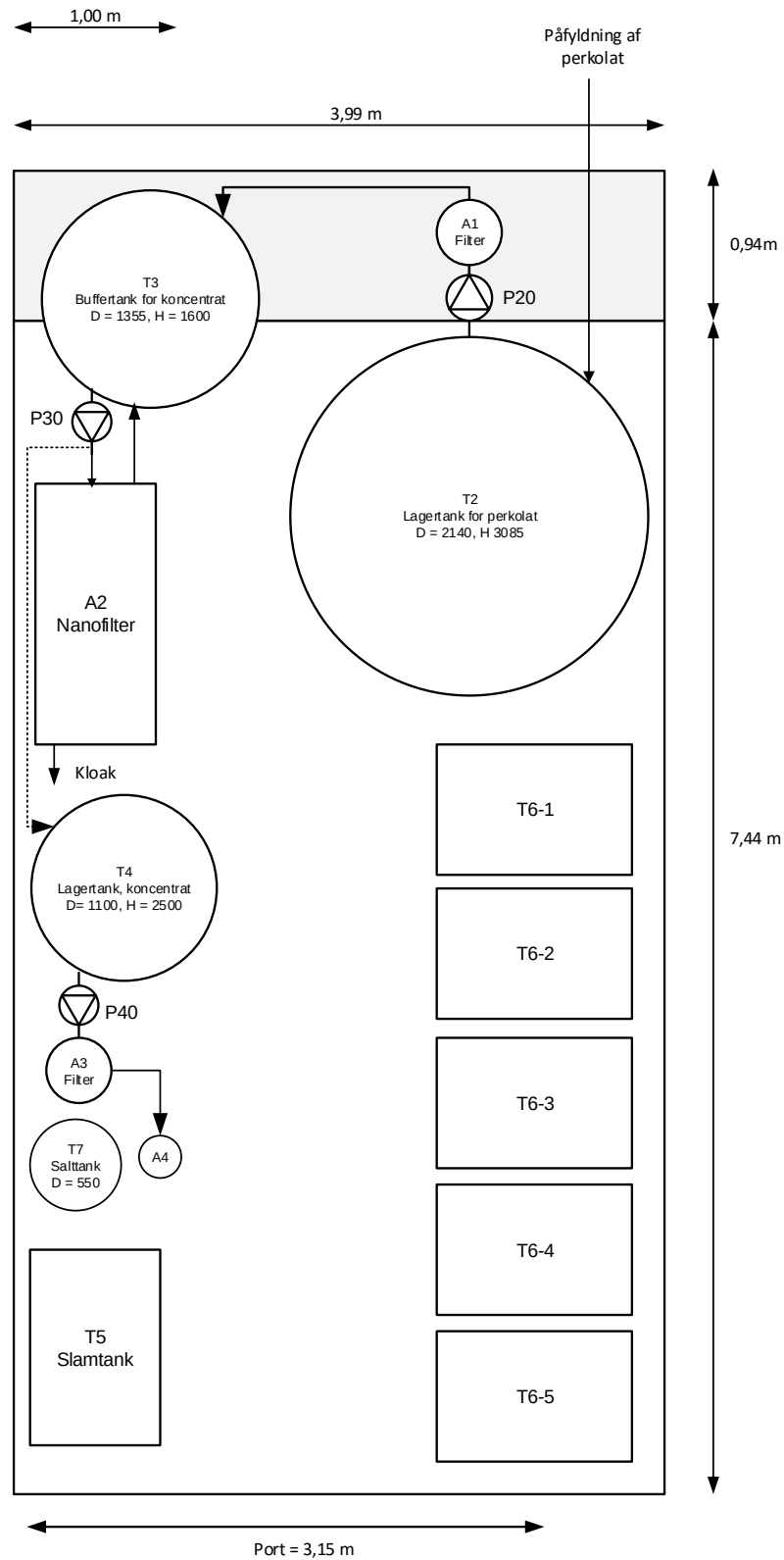
P20, P30 og P40 leveres af BWT og styres fra NF el-panel
P5 er en 220 V transportabel fadpumpe

Skitse af forsøgsanlæg til fremstilling af NF-koncentrat hos:

Odense Renovation A/S

COWI, FDL: 13.08.2014, rev.1,
FDL: 18.08.2014, rev.2
FDL: 28.08.2014, rev.3
FDL: 01.09.2014, rev.4
FDL: 08.10.2014, rev.5
FDL: 30.10.2014, rev.6
FDL: 05.11.2014, rev.7
FDL: 02.12.2014, rev. 8

Lay-out



Indledende pilotforsøg med nanofiltrering, ionbytning og SCWO



Styrelsen for vand- og
Naturforvaltning
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.svana.dk



**Miljø- og
Fødevareministeriet**
Styrelsen for Vand- og
Naturforvaltning

Langtidsforsøg med forbehandling og SCWO - Superforsøget

Delrapport 4

Juli 2016

Redaktion: Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning

Tekst: Aquarden Technologies, Anne Krogh Rovik

Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljø- og Fødevareministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Indledning	4
2.	Forbehandling i Odense	5
2.1	Forfiltrering	5
2.2	Nanofiltrering	5
2.3	Ionbytning	5
3.	SCWO-rensning efteråret 2015	6
3.1	Driftsmæssige resultater	6
3.1.1	Temperaturprofilen og det nye varmevekslerdesign	7
3.1.2	Tilstopning og saltaflejringer	7
3.1.3	Varmetilførsel	8
3.2	Renseresultater	8
4.	SCWO 6 inklusiv forbehandling	10
4.1	Forbehandling	10
4.1.1	Driften af forbehandlingsanlægget	10
4.1.2	Kemiske analyser fra koncentrationen	10
4.2	Udfældning ved koncentration	13
4.3	SCWO-forsøget	14
4.3.1	Driftsmæssige resultater	15
4.3.2	Saltaflejringer	15
4.3.3	Renseresultater med SCWO	15
5.	Samlet konklusion	19

1. Indledning

Formålet med delpakke 4 er at fortsætte arbejdet udført i delpakke 3, hvor de indledende forsøg med forbehandling og SCWO blev udført. I delpakke 3 blev en del forbedringer udført på nano-filtreringsanlægget (NF) og ionbytningsanlægget (IE) i Odense. I denne del af projektet skal disse forbedringer afprøves. Ydermere skal der køres forsøg med SCWO for at få praktiske driftserfaringer.

Projektbeskrivelsen omhandlende delpakke 3 og 4 er vist i Tabel 1 herunder.

Tabel 1: Oversigt over delpakke 3 og 4's leverancer og aktiviteter.

Arbejdspakke	Leverancer	Aktiviteter
3. Indledende pilotforsøg med SCWO	Gennemførte pilotforsøg, hvor resultater præsenteres og kommenteres i delrapport III	Perkolat koncentrerer løbende i Odense ved den udvalgte forbehandlingsmetode Test af ca 10 m ³ koncentreret perkolat for at fastlægge de optimale driftsparametre for SCWO
4. Langtidsforsøg med SCWO pilot plant	Gennemføre langtidsafprøvning, hvor resultater præsenteres og kommenteres i delrapport IV	Perkolat koncentrerer løbende i Odense ved den udvalgte forbehandlingsmetode. Test i 9 måneder på koncentreret perkolat for at få praktiske driftserfaring med hele renskonceptet.

Under delpakke 3 opstod flere udfordringer med hensyn til forbehandlingen af perkolatet end forventet. Dette har betydet forsinkelse og forkortelse af delpakke 4 ift. planlagt. Som beskrevet i Tabel 1 var det planlagt at køre langtidsforsøg i pilotskala med forbehandling og SCWO over 9 måneder. Dette har imidlertid ikke været muligt. Der er kørt forsøg i hele perioden og projektet blev forlænget nogle måneder for at nå så meget som muligt af projektplanen, dog var det alligevel ikke muligt at køre mere end et enkelt forsøg i SCWO-anlægget.

Delpakke 4 kommer derfor til at omhandle afprøvning af forbehandlingsteknologierne udviklet i delpakke 3 og videre rensning af det koncentrerede perkolat i SCWO-anlægget hos Aquarden. Dette indbefatter et såkaldt "superforsøg", SCWO 6, hvor det er forsøgt at koncentrere 20 m³ perkolat til 1 m³, som efterfølgende renses i SCWO-anlægget ved bedst tænkelige driftsparametre.

2. Forbehandling i Odense

Forbehandlingsteknologierne indebærer NF og IE samt en forfiltrering til NF-anlægget.

2.1 Forfiltrering

Der blev gjort flere tiltag for at forbedre forfiltreringen fra tank T2. Efter opfyldning i T2, efterlades tanken i et døgn for at sikre bundfældning af diverse partikler. Der observeres et mindre lag bundfald i T2 efter driftstop.

Det udskiftede patronfilter til NF-anlægget fra en porestørrelse på nominelt 5 µm til et absolut filter på 0,45 µm viste en god effekt på filtreringen. Det observeres at anlægget efter monteringen af dette filter, nu kører et døgn uden driftstop.

2.2 Nanofiltrering

Ingen af forbedringerne på forfiltreringen har bragt metoden på det ønskede niveau. Bundfældningen observeres, men har ikke umiddelbart nogen effekt på mængden der kan filtreres før drift-stop.

Patronfiltret og PLC-kodningen med indsatte pauser har forlænget kørslen af anlægget, men er stadig begrænset til et døgn kørsel, hvorefter der kræves en CIP-rensning.

2.3 Ionbytning

Under forløbet ændres skylleprocessen af ionbytteren, der observeres dog ikke en stor forbedring. Dette kunne antyde at der i stedet skulle bruges tid på at finde frem til et andet skyllemiddel i stedet for programmeringen af rensningen.

Den bedste effekt er en kickstart af ionbytteren. Dette opnås ved at fylde ionbytteren med brine, trække stikket ud og lade den stå et døgn, herefter kan den renegeres 2-3 gange før kickstartet skal gentages.

3. SCWO-rensnings efteråret 2015

I delpakke 3 blev 5 m³ koncentreret perkolat rensat i Aquardens SCWO-anlæg. Disse indledende forsøg viste, at de organiske stoffer er forholdsvis let nedbrydelige med SCWO og at en højere temperatur muligvis ville kunne optimere dette yderligere. Ligeledes er det vigtigt at optimere fjernelsen af nitrogen fra spildevandet, da de nitrogenholdige stoffer kun delvist nedbrydes således slutproduktet bliver ammonium og ikke nitrogen (N₂(g)). Dette kan gøres ved at øge temperaturen i SCWO-anlægget. Sidst, men ikke mindst, er det vigtigt at opnå en langt bedre udskilning af salte i SCWO-anlægget. Disse områder skal der kigges nærmere på i delpakke 4.

SCWO-anlægget er i efteråret 2015 modificeret i forhold til i delpakke 3. Varmevekslerdesignet er ændret jf. rensningen af en anden type spildevand i samme reaktor og er bl.a. et forsøg på at sikre en anden temperaturprofil i reaktoren. De kommende forsøg vil vise, om modificeringen er fordelagtig.

I forbindelse med delpakke 3 var yderligere 4 m³ koncentreret perkolat fremstillet på forbehandlingsanlægget i Odense. Disse blev sendt til Aquarden og rensat i to separate forsøg, d. 17.09.2015 og d. 22.09.2015. Disse to forsøg blev udført med parametrene listet i Tabel 2.

Tabel 2: Testparametre for SCWO-rensnings af forbehandlet perkolat fra Odense Nord

1) Koncentratventilen bliver utæt i løbet af forsøget og flowet øges derfor relativt meget. Flowet svinger mellem 13-31 L/h, men er størstedelen af forsøget på 21 L/h. 2) Pga. udsvingene i koncentrationflow vil destillatflowet svinge tilsvarende. Størstedelen af forsøget ligger flowet på ca. 104 L/h, men svinger mellem 94-112 L/h. 3) Pga. udsvingene i koncentrationflow vil forholdet svinge. I størstedelen af forsøget ligger forholdet på 5, men svinger mellem 3 og 9. 4) I starten af forsøget er max-temperaturen 520°C. Denne falder dog stødt de første 10 timer og ligger derefter stabilt på 384 °C.

Testparametre	SCWO 4, 17.09.2015	SCWO 5, 22.09.2015
Fødeflow (L/h)	125	120
Destillatflow (L/h)	²⁾ 104 (94-112)	108 (98)
Koncentratflow	¹⁾ 21	12 (22)
Dest. – konc.forhold	³⁾ 5 (3-9)	9 (4)
Max temp. (°C)	⁴⁾ 384 (520)	450
Iltoverskud (%)	15	14
Testperiode (h)	26,5	13,5
Årsag til driftstop	Tilstopning (og utæt koncentrationventil)	AI perkolat rensat
Bemærkninger	Ren koncentreret perkolat	Fortyndet perkolat 65%, i de første 1,5 timer. Resten af tiden ren koncentreret perkolat

3.1 Driftsmæssige resultater

Som det ses af Tabel 2 er forsøgene ikke kørt helt ensartet. Tabel 2 viser værdierne for hovedparten af forsøget med udsving angivet i parenteser. Udsvingene i SCWO 4 skyldes at koncentrationventilen blev utæt i løbet af forsøget. Eftersom fødeflowet er konstant, bevirker det, at destil-

latflowet svinger og dermed også forholdet mellem destillat og koncentrat. De konklusioner, der her omtales, er baseret på den længste periode med stabile forhold. Efter SCWO 4 skiftes koncentratventilen, hvilket stabiliserede SCWO 5.

3.1.1 Temperaturprofilen og det nye varmevekslerdesign

For både SCWO 4 og 5 gælder det, at den maksimale temperatur i anlægget, kan opretholdes på det ønskede når der er rent vand i anlægget – dvs. 530 °C. Når perkolatet introduceres falder temperaturen i toppen af reaktoren gradvis til hhv. 384 °C og 450 °C. I SCWO 4 og 5 er det sværere at opretholde den ønskede temperaturprofil. Det har ikke været muligt med det nye varmevekslerdesign anvendt i delpakke 4 at opnå en højere maksimum temperatur end i delpakke 3. Dette er endda til trods for, at flowet er lavere i delpakke 4 (ca. 120 L/h) end i delpakke 3 (130-200 L/h), som ellers vil forde en bedre varmeveksling internt i anlægget. Det tyder derfor på, at det ikke umiddelbart er en fordel, hvad angår temperaturprofilen, at skifte til det nye varmevekslerdesign.

Det blev også undersøgt hvilken effekt en fortynding af perkolatet har på temperaturprofilen. Dette blev afprøvet i de første 1,5 time af SCWO 5. Fortyndingen har ikke nogen effekt på tempera-turprofilen og der skiftes derfor til ren koncentreret perkolat for resten af forsøget.

3.1.2 Tilstopning og saltaflejringer

Forsøgene SCWO 4 og 5 kører i længere tid end de indledende forsøg i delpakke 3. SCWO 4 kører i 26,5 timer inden tilstopning i modsætning til tidligere hvor der er kørt i 13 hhv. 4 timer.

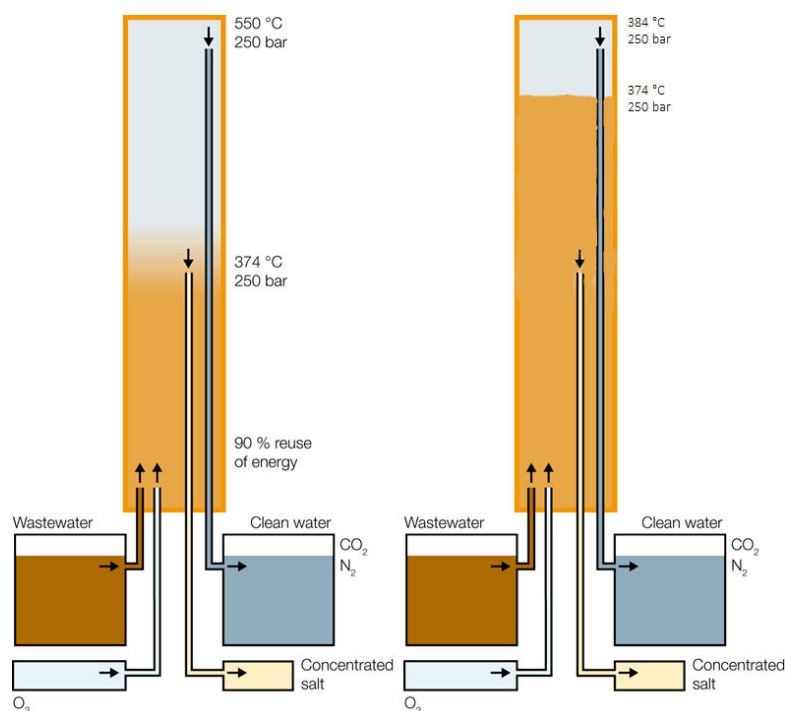
SCWO 4 stoppede pga. tilstopning. Anlægget åbnedes ikke, men skylledes 18 timer i subkritisk tilstand efter SCWO 4. Herefter kørte SCWO 5 i 13,5 time og stoppede, da der ikke var mere perkolat. Reaktoren åbnedes herefter. Det viste sig, at der var meget store aflejringer af salte på indersiden af reakturvæggen. Saltkappen var ca. 4 cm tyk og sad i hele det område, hvor temperaturen var subkritisk, et billede af saltkappen er vist i Figur 1.



Figur 1: En del af saltkappen.

Den store mængde salt betyder, at saltudtaget ikke har virket optimalt, da store dele af saltene er udfældet inde i reaktoren. Som nævnt i delrapport 3, er der to faktorer som kan være skyld i et ikke optimalt saltudtag.

1. Det mekaniske i saltudtaget er defekt.
2. Temperaturprofilen matcher ikke det estimerede, så saltudtaget er placeret forkert



Figur 2: Til venstre er den optimale temperaturprofil. Til højre er den aktuelle temperaturprofil for SCWO 6.

Hovedårsagen til saltudfældning er grundet temperaturprofilen i forbindelse med forsøget. Saltudfældningen er sket i størstedel af reaktoren, dette er på ingen måder hensigtsmæssig. Når spildevandet ikke overgår til superkritisk tilstand vil der ikke kunne koncentreres salte i et veldefineret område og saltene vil udfælde i hele reaktoren, hvilket gør saltudtaget overflødigt. Saltkappen har ydermere virket isolerende, så varmelegemerne har været ineffektive. Sidst, men ikke mindst, indikerer det, at driftstiden ikke er tilstrækkelig til en stabil og driftssikker løsning. En mulig løsning kunne være at sørge for en langt højere temperatur i toppen af reaktoren, således der bliver en veldefineret overgang mellem sub- og superkritisk fase, hvor saltene kan udfælde.

3.1.3 Varmetilførsel

Resultaterne tyder på, at der med fordel kan tilføres varme i form af en højere brændværdi i perkolatet, da SCWO 4 og 5 har vist, at den lave temperatur får saltene til at udfælde i stort set hele reaktoren og denne effekt forstærkes af, at varmelegemerne yder konstant. Ved at tilføre mere energi med perkolatet vil varmelegemerne skulle yde mindre, hvilket burde mindske udfældningen af salte på reaktorvæggen. En højere brændværdi kan teoretisk opnås ved at koncentrere perkolatet mere, dette er dog svært i praksis, idet det allerede koncentrerer 20 gange. En anden måde at opnå en højere brændværdi på, er at tilføre et andet stof til perkolatet. Dette kan være i form af et uproblematisk organisk stof som for eksempel glycerin eller sprit, som har en høj brændværdi. Det vil dog hæve omkostningerne for rensningen at indkøbe glycerin eller sprit alene for at tilføre varme til reaktionen. En tredje mulighed kan være at SCWO-rende det koncentrerede perkolat sammen med en anden spildevandsstrøm, som indeholder store mængder organisk stof. Mange virksomheder har spildstrømme med meget høje COD-værdier, som sendes til forbrænding. Det kan være en mulighed at benytte sig af dette affaldsprodukt.

3.2 Renseresultater

For at få en indikation af rensegraden er der analyseret for de vigtigste parametre, se Tabel 3. I SCWO 6, som omtales senere i denne rapport, vil renseseffektiviteten i SCWO-anlægget blive diskuteret mere detaljeret, hvorfor kun overordnet resultater fra SCWO 4 er inkluderet her.

Tabel 3: Analyseresultater fra SCWO 4.

Prøve	COD (mg/l)	Ledningsevne (µS/cm)	pH
Føde	5748	13860	7,9
Destillat	24	2510	7,6
Koncentrat	3250	28300	8,2

Af Tabel 3 ses det, at COD er reduceret fra 5748 mg/L til 24 mg/L – en reduktion på 99,6 %, som ligger godt i tråd med resultaterne fra delpakke 3. Til trods for, at temperaturerne ikke har været så høje som ønsket, er renseresultaterne mht. COD tilfredsstillende. En stor del af saltene udtages med koncentratet, men det kan ikke alene fra ledningsevnen konkluderes i hvor høj grad. Dette skyldes, at ud over at saltene bidrager til ledningsevnen, vil også f.eks. ammonium og carbonater fra oxidationsreaktionen bidrage til ledningsevnen. Nærmere konklusioner angående renseeffektiviteten skal derfor findes i SCWO 6.

4. SCWO 6 inklusiv forbehandling

I de foregående forsøg er forbehandling af perkolat i form af forfiltrering, nanofiltrering og ionbytning undersøgt. Derudover er også rensningen af koncentreret perkolat ved hjælp af SCWO udført. Forbehandlingen har som tidligere nævnt taget længere tid end forventet og det har derfor ikke været muligt at optimere fuldstændigt på SCWO-delen og udføre de langtidstest, der var planlagt. For at få så meget ud af projektet som muligt blev det besluttet at lave et såkaldt "super-forsøg" – SCWO 6. Dette skulle vise et fuldt billede af hele renseprocessen.

4.1 Forbehandling

Forbehandlingen i SCWO 6 skal så vidt muligt koncentrere og ionbytte én fraktion perkolat uden for mange driftstop og CIP. Derudover skal det give et detaljeret indblik i drift af forbehandlings-anlægget.

4.1.1 Driften af forbehandlingsanlægget

Forbehandlingen til SCWO 6 igangsættes d. 17.09.2015. På NF-anlægget produceres denne dag de første 3 m³ permeat og der udtages startprøver af retentat (svarende til føden) og permeat. Der udtages desuden tilsvarende prøver i slutningen af dagen efter produktionen af 3 m³.

Herefter fortsattes forsøget d. 18.09.2015 og d. 21.09.2015. Men på grund af at niveaumåleren i T3 fejllæste niveauet i tanken, sendtes der besked til PLC'en om at fylde T3 med perkolat fra T2, det resulterede i at T2 blev tømt over i T3 i løbet af natten og fortyndede det allerede koncentrerede perkolat i T3 og flød over. Det blev derfor nødvendigt, at stoppe denne første del af forsøget.

Forsøget startedes igen d. 22.09.2015 med en ny portion perkolat, men fra samme brønd, hvorfor det antages at være med samme udgangspunkt. Derfor formodes det, at de prøver, der er udtaget d. 17.09.2015 vil være identiske med de prøver, der udtages når de første 3 m³ permeat er produceret d. 22.09.2015, hvorfor prøverne fra d. 17.09.2015 er anvendt sammen med prøver fra 22.09.2015 og frem.

Koncentreringen af de 20 m³ til 1 m³ tager 42 timer driftstimer på NF-anlægget. Dette er forholdsvis lang tid og det bør overvejes at optimere på dette ad hensyn til blandt andet elforbrug.

Permeatflowet under første del af forsøget d. 17.09.2015 falder fra 666 L/h (svarende til en flux på 88 L/h/m²). Dette stemmer overens med værdierne for permeatflowet observeret på samme anlæg i delpakke 3, hvor dette var 600 L/h (svarende til en flux på 79 L/h/m²). Permeatflowet falder hurtigt i løbet af de første timer – fra 666 L/h til 191 L/h. Efter driftspause af NF-anlægget stiger permeat-flowet til omkring 400 L/h, hvilket også observeredes i delpakke 3. I anden opstart af forsøget (d. 22.09.2015-29.09.2015) observeredes fuldstændig samme tendens. Permeatflowet starter på 584 L/h og falder derfra til 183 L/h i løbet af 5 timer. Ved efterfølgende driftspause stiger permeatflowet til omkring 400-500 L/h når anlægget startes igen. Anlægget opfører sig derfor umiddelbart som i delpakke 3.

4.1.2 Kemiske analyser fra koncentreringen

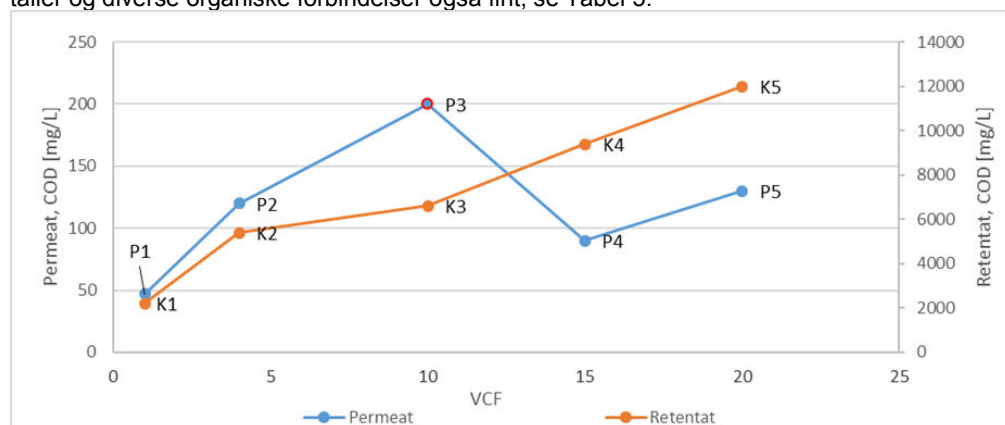
Fra forsøget udtages som nævnt prøver på permeat og retentat i 5 omgange, se Tabel 4. Fra start med VCF 1 (Volumetric Concentration Factor), hvor retentatet svarer til føden, samt ved VCF 4, 10, 15 og 20. Disse prøver analyseres for en række stoffer, som kan være tilstede i

perkolatet. Nogle af disse er miljøfarlige i større mængder og bør derfor udledes i et begrænset omfang. Analyseresultaterne herfra ses i Bilag 1.

Tabel 4: Oversigt over prøver udtaget under SCWO 6.

Prøve ID	P1/K1	P2/K2	P3/K3	P4/K4	P5/K5
VCF	1	4	10	15	20
$V_{\text{permeat}} [\text{m}^3]$	0	15	18	18,66	19
$V_{\text{Retentat}} [\text{m}^3]$	20	5	2	1,33	1

Under kørsel på NF-anlægget er der fra start en fin tilbageholdelse af stofferne. Bl.a. permeatets COD-værdi er reduceret til 47 mg/L fra 2.200 mg/L i føden. Derudover tilbageholdes metaller og diverse organiske forbindelser også fint, se Tabel 5.



Figur 3: Graf over COD i permeat og retentat. Forsøget blev afbrudt pga. en fejl i niveaumåleren i T3. Dette betyder at VCF 1 og 4 er forskellige fra prøverne taget ved VCF 10, 15 og 20. Det observeres dog at COD fint koncentrerer til VCF 10, hvor prøven ser fejlbehæftet ud. Det giver ingen mening at retentatet er fladet ud, men permeatet stiger med en faktor 1,5. Derudover falder begge prøver igen i VCF 15 og 20.

Det er interessant at følge udviklingen for permeatet, idet dette beskriver hvordan renseeffektiviteten af NF-anlægget ændres undervejs i forsøget. Figur 3 viser hvordan COD ændres i permeatet og retentatet under koncentreringen. I både permeatet og retentat stiger koncentrationen som forventet fra starten af forsøget i punkt 1 til punkt 2. Som beskrevet, startes forsøget forfra pga. overflod i T3. Dette er sket mellem punkt 2 og punkt 3, så punkt 3, 4 og 5 er fra den nye batch. Punkt 3 for permeat prøven må være fejlbehæftet, da en så voldsom stigning, efterfulgt af et fald ikke kan forklares.

Først lige inden P5 (dvs. kort før VCF 20, COD = 130 mg/L) er koncentrationerne på niveau med P2 (VCF 4, COD = 120 mg/L). Det giver ikke umiddelbart mening og kan betyde, at føden i anden del af forsøget ikke har været identisk med føden i første del som antaget på baggrund af resultater i delpakke 3. Dette har stor betydning for konklusionerne i denne rapport, da der ikke kan laves korrekte tilbageholdelsesgrader eller massebalancer for det samlede forsøg, da udgangspunktet ikke kendes.

I Tabel 5 er vist beregninger på resultaterne fra forsøget, fra Bilag 1. Disse beregninger er udført ved VCF 20, og er derfor kun gældende ved denne koncentrering.

Tabel 5: Resultater og beregninger herpå fra NF-koncentrering til SCWO 6. Tilbageholdelsen er udregnet for øjeblikksprøven ved VCF 20.

Lab. ID.		1541-760-02	1541-760-10	1541-760-09	Tilbageholdelsesgrad
VCF		1	20	20	20
Prøve ID		170915 K1	170915 K5	170915 P5	
TOC	mg/l	650	3300	230	93,0%
COD	mg/l	2200	12000	130	98,9%
BOD5, modificeret	mg/l	89	550	20	96,4%
Nitrogen, total	mg/l	630	980	490	50,0%
Ammonium	mg/l	570	990	520	47,5%
Phosphor, total	mg/l	2,1	7,6	0,06	99,2%
Alkanitet, total TA	mmol/l	69	120	59	50,8%
Sulfat	mg/l	360	2300	9,8	99,6%
Jern	mg/l	4,4	26	0,063	99,8%
Mangan	mg/l	0,51	0,52	0,042	91,9%
Calcium	mg/l	40	130	21	83,8%
Magnesium	mg/l	24	120	11	90,8%
Natrium	mg/l	220	350	210	40,0%
Kalium	mg/l	82	130	77	40,8%
Bly	µg/l	1,9	2,1	0,47	77,6%
Cadmium	µg/l	0,21	1,3	0,15	88,5%
Chrom	µg/l	60	280	4,4	98,4%
Kobber	µg/l	25	87	22	74,7%
Molybdæn	µg/l	59	323	1,3	99,6%
Nikkel	µg/l	480	2500	3,8	99,8%
Zink	µg/l				
Kviksølv	µg/l	<0,01	<0,01	<0,01	
Nitrifikationshæmning	%	20		22	
Benzen	µg/l	0,93	<0,4	0,88	
Toluen	µg/l	0,44	0,95	0,4	57,9%
Ethylbenzen	µg/l	0,80	0,42	<0,4	
m+p xylen	µg/l	2,5	11	1,3	88,2%
o-xylen	µg/l	1,3	1,3	1,1	15,4%
Napthalen	µg/l	<0,4	0,97	<0,4	
Kulbrinter >C10-C25, olie	µg/l	<5	<5	<5	
Kulbrinter, >C25-C40, olie	µg/l	<10	<10	<10	
Kulbrinter >C5-C10, olie	µg/l	<2,5	<2,5	<2,5	
Kulbrinter >C5-C40, olie	µg/l	-	-	-	
Chloroform	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	
1,1,1-trichlorethan	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	
Tetrachlormethan	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	
Trichlorethylen	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	
Tetrachlorethylen	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05	
1,2-dichlorethan	µg/l	0,24	0,30	0,33	-10%
Phenol	µg/l	2,9	5,1	0,11	97,8%
AOX	µg/l	1000	2200	160	92,7%

På trods af problemerne med at få NF-anlægget til at producere koncentreret perkolat uden tilstopninger, så viser resultaterne at tilbageholdelsen af stoffer er god. Tilbageholdelsesgraderne varierer fra 15,4% til 99,8%, med god tilbageholdelse på de fleste ønskede stoffer. Vi er interesseret i at så meget calcium, magnesium, natrium og kalium ikke tilbageholdes, da saltene senere ville volde problemer i SCWO-delen. Næsten alt calcium og magnesium tilbageholdes, mens vi mister 60% af natrium og kalium.

Vi vil gerne have en større tilbageholdelse af ammonium, toluen og o-xylen, da dette er stoffer som ønskes at mindske udledningen af, hvilket betyder at permeatet skulle behandles efterfølgende for at mindske udledningen af disse stoffer.

Der er ikke udtaget en samlet blandeprøve på permeatet, men kun øjebliksprøver for at følge koncentrationen. Koncentrationerne af stofferne i permeatet stiger som funktion af VCF og dermed vil en massebalance alene på VCF 20 ikke være retvisende. Resultaterne af forsøget viser at det ikke har været muligt at fortsætte samme forsøg med en ny batch fra brønden A1. Det må derfor accepteres, at forbehandlingen i forsøget ikke kan konkluderes på ift. tilbageholdelse for det samlede forsøg, men kun på øjebliksprøven ved VCF 20.

Arbejdet viser, at der er visse udfordringer med NF-anlægget i Odense både mht. drift og dokumentation af tilbageholdelse. Ind til videre har det været testanlægget hos Alfa Laval Naskov, der har fungeret bedst hvad angår drift og koncentration samt dokumentation af tilbageholdelse.

Dog er der produceret 1 m³ koncentreret perkolat fra 20 m³, som efterfølgende kan renses i SCWO-anlægget.

4.2 Udfældning ved koncentration

I forbindelse med forbehandlingen til SCWO 6 observeres endnu en gang, at der blev udfældet materiale i tanken T3, som er den tank, der anvendes til at loope perkolatet over NF-anlægget for at koncentrere spildevandet. Det udfældede materiale sætter sig som skaller på væggen af tanken og volder problemer i NF-anlægget, som tilstoppes over tid.

Det var vigtigt at forstå hvad udfældningen består af, for at kunne løse problemet. Der var flere formodninger om, hvad skallerne bestod af. Analyser af perkolat viser, at der var forholdsvis mange calcium- og magnesium ioner til stede. Dette kan under koncentration udfælde. Det er desuden velkendt, at struvit (NH₄MgPO₄) udfælder fra perkolat i kloakrør. Ved koncentration øges koncentrationen af sulfat og dermed vil gips (CaSO₄) også kunne udfælde. Det udfældede materiale er brunt og kan derfor indeholde jernoxider/-hydroxider eller organiske stoffer. Derudover er der mulighed for at der udfældes silikater. Det var dog ikke muligt for analyselaboratoriet at analysere for sidstnævnte.

En prøve på skallerne udtages og sendes til analyse hos Højvang Laboratorier A/S. En oversigt over de analyserede stoffer og mængderne af disse er angivet i Tabel 6.

Tabel 6: Analyser fra Højvang Laboratorier A/S af skaller fra T3

Prøve ID.	Mg ²⁺ [mg/kg]	Ca ²⁺ [mg/kg]	P [mg/kg]	Fe [mg/kg]	NH ₄ ⁺ [mg/kg]	Glødetab [% af TS]	Est. CO ₃ ²⁻ [mg/kg]	Svovl [mg/kg]
Skaller T3 12/10-15	13.600	297.000	2.680	9.170	199	3,6	741.000	3.760
Supplerende mat.	16.500	333.000	3.290	9.450	242	3,8	715.000	3.300

Prøven blev skyllet med demineraliseret vand, tørret og derefter opløst i fortyndet saltsyre. Ved opløsning i saltsyre vil eventuelle carbonater omdannes til CO₂(g) og boble af. Gasudvik-

lingen var kraftig og masseforskellen omregnedes til en estimeret carbonatmængde. Lidt af det vaskede og tørrede stof blev anvendt til glødetabsbestemmelse. Dette kan give et billede af hvor meget organisk materiale, der er, da de organiske stoffer brændes af i denne proces. Af Tabel 6 ses det, at størstedelen af skallerne består af Ca^{2+} , Mg^{2+} og CO_3^{2-} . At størstedelen af skallerne viser sig at være kalk stemmer overens med, at det er observeret, at skallerne nemt opløses i syre fra CIP-rensningen. Struvit eller gips er ikke nær så letopløselig i syre.

Regnes der på mængderne af de enkelte komponenter fra analyserne kan en mulig sammensætning af skallerne fås. I Tabel 7 ses resultaterne herfra. De detaljerede beregninger kan ses i Bilag 2. De to prøver I og II er to forskellige prøver afsendt af to forskellige omgange, men på samme type bundfald/skaller.

Tabel 7: Beregnede mængder af diverse stoffer i skallerne fra T3.

	Prøve I	Prøve II
MgCO_3 [mg/kg]	47.180	57.241
CaCO_3 [mg/kg]	742.500	832.500
FePO_4 [mg/kg]	11.370	13.977
$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [mg/kg]	20.210	17.899
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ [mg/kg]	9.508	8.196
$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ [mg/kg]	1.518	1.846
CO_3 , rest [mg/kg]	268.970	174.759
Glødetab [mg/kg]	36.000	38.000
Total	1.137.255	1.144.418

Skallerne består formentlig af calciumcarbonat og magnesiumcarbonat med en lille smule, gips, jern(III)phosphat, jernhydroxid og struvit. Der er dog stadig carbonat i overskud. Dette kan skyldes nogle uidentificerede kationer, men skal nok tilskrives almindelige usikkerheder i analyserne. Da der ud fra ovenstående beregninger er et overskud ift. den samlede masse har de manglende silikatmålinger ikke den store betydning, idet mængden af silikat derved må være minimal.

Identificeringen af bestanddelene i skallerne viser, at det vil være fordelagtigt at blødgøre perkolatet inden koncentration. Ved at ionbytte før NF-anlægget vil der ydermere åbnes op for muligheden for at erstatte NF-membranen med en RO-membran (omvendt osmose). Dette bør undersøges nærmere i et evt. videre projekt. Et alternativ kan være, at reducere pH til <5 for perkolatet inden NF-anlægget, for at fjerne carbonater og derved mindske udfældningerne. Antiscaling-produkter kan ikke anvendes, da disse vil nedbrydes i SCWO-anlægget, hvorved udfældninger vil foregå inde i SCWO-anlægget med tilstopning til følge.

4.3 SCWO-forsøget

Efter forbehandlingen skal det koncentrerede perkolat renses i SCWO-anlægget hos Aquarden. Da der er tale om 1 m^3 varer forsøget kun ca. 8 timer, hvorfor der ikke kan optimeres i løbet af forsøget. Det er dog muligt at vise, hvor godt SCWO kan rense spildevandet. Testparametrene for forsøget ses i Tabel 8.

Tabel 8: Testparametre for SCWO-rensningen af forbehandlet perkolat fra Odense Nord i SCWO 6

Testparametre	SCWO 6, 10.12.2015
Fødeflow (L/h)	74
Destillatflow (L/h)	56
Koncentratflow	18
Dest. – konc.forhold	3
Max temp. (°C)	560
Iltoverskud (%)	15
Testperiode (h)	8
Årsag til driftstop	Høj Temperatur

Det er ønsket i dette forsøg at opnå høj temperatur over det meste af reaktoren, så de organiske komponenter nedbrydes mest muligt og udfældningen af salte udelukkende sker i det ønskede område omkring koncentratudtaget. Dette er opnået i pågældende forsøg ved at sænke fødeflowet til 74 L/h, hvilket er ca. 1/3 af anlæggets kapacitet. Det er derfor en mere driftssikker end ren-tabel løsning. Koncentratflowet er ikke ændret ift. de tidligere forsøg og da fødeflowet er lavt betyder det, at destillatflowet bliver tilsvarende lavt – det vil sige 56 L/h. Forholdet mellem destillat- og koncentratflowet er dermed på kun 3. Dette er ikke hensigtsmæssigt hverken økonomisk eller miljømæssigt, da mængden af koncentrat der skal bortskaffes øges. Det lave forhold benyttes dog i dette forsøg for at sikre høje temperature og hindre store saltudfældninger. Det anbefales at optimere på dette i et evt. videre arbejde med rensning af perkolat vha. SCWO.

4.3.1 Driftsmæssige resultater

Det er denne gang lykkedes at opretholde den ønskede temperaturprofil i hele forsøgets længde (8 timer). Det vil sige, at temperaturen øverst i reaktoren var 560 °C og er holdt stabil i forsøget igennem. Det superkritiske område var under hele forsøget i området over koncentratudtaget, hvilket er gunstigt for en god koncentrerings og udfældning af salte. Med et lavt flow har det derfor været muligt at kontrollere temperaturprofilen som ønsket. Forsøget kørte forholdsvis stabilt kun med småjusteringer undervejs. Dog blev temperaturen for høj i slutningen af forsøget hvorfor dette blev stoppet. Den høje temperatur skyldtes en heater som ikke stoppede, derved øges temperaturen konstant. Da der kun var perkolat nok til at starte anlægget igen blev det besluttet at stoppe her.

4.3.2 Saltaflejringer

Da reaktoren blev adskilt efter forsøget observeredes kun en lille aflejring af salte lige over koncentratudtaget. Der var ingen tegn på tilstopninger, men det er vigtigt at bemærke, at forsøget kun har kørt kort tid med kun 1 m³ spildevand. Saltaflejringerne sad udelukkende på varmeveksleren og ikke i en kappe på reaktorvæggen som efter SCWO 5. Dette bekræfter teorien om, at saltaflejringerne efter SCWO 5 fortrinsvis skyldes, at varmelegemerne var meget varme, da temperaturprofilen var umulig at opretholde. Med en temperaturprofil, som i SCWO 6, findes kun en lille saltaflejring på varmeveksleren i et velafgrænset område. Saltaflejringer er i sig selv ikke et problem, hvis de kan afgrænses til et veldefineret område. Der kan periodevis indlægges en skylning af reaktoren i driftsprogrammet. Det er dog vigtigt, at holde frekvensen af skyl nede, så driftstiden udnyttes til rensning af perkolat og ikke til skylning af reaktoren.

4.3.3 Renseresultater med SCWO

Prøver fra et repræsentativt tidspunkt i rensprocessen er udtaget og sendt til analyse hos Højvang Laboratorier A/S. Disse kan ses i Bilag 3. Renseresultaterne skal sammenlignes med

føden, der sendes ind i reaktoren. Føden svarer til forsøgets mest koncentrerede retentat ved VCF 20, dvs. prøven K5. Analyser af disse ses i Bilag 1.

I Tabel 9 er analyseresultater og beregninger for SCWO 6 vist.

Tabel 9: Tabel over analyseresultaterne fra SCWO 6.

		Føde (Labnr. 1541-760-10)	Destillat (labnr. 1602-665-01)	Koncentrat (labnr. 1602-665-02)	Reduktion for destillat (%)	Reduktion for koncentrat (%)	Koncentrati- onsfaktor	Massebalan- ce (%)
Organiske stof								
TOC	mg/l	3300	2,0	770	99,9	76,7		
COD	mg/l	12000	<10	2300	>99,9	80,8		
BOD5	mg/l	550	-	1300	-			
Benzen	µg/l	<0,4	<0,4	<0,4	-	-		
Toluen	µg/l	0,95	<0,4	<0,4	>57,9	>57,9		
Ethylbenzen	µg/l	0,42	<0,4	<0,4	>5	>5		
m+p-xylen	µg/l	11	<0,4	<0,4	>96,4	>96,4		
o-xylen	µg/l	1,3	<0,4	<0,4	>69,2	>69,2		
Naphthalen	µg/l	0,97	<0,4	<0,4	>58,8	>58,8		
Chloroform	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
1,1,1-trichlorethan	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
Tetrachlormethan	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
Trichlorethylen	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
Tetrachlorethylen	µg/l	<0,05	<0,05	<0,05				
1,2-dichlorethan	µg/l	0,3	<0,05	<0,05				
Phenol	µg/l	5,1	<0,05	1,9	>99,0	62,7		
AOX	µg/l	2200	<10	<10	>99,5	92,7		
Uorganiske stoffer								
Nitrogen, total	mg/l	980	240	120	75,5	87,5		21
Ammonium	mg/l	990	290	74	70,7	92,5		24
Phosphor, total	mg/l	7,6	0,035	3,5	99,5		0,5	
Alkalinitet, total	mmol/l	120	22	680	81,7	-	5,7	
Sulfat	mg/l	2300	<1,5	5900	>99,9		2,6	
Jern	mg/l	26	<0,002	1,94	>99,9		0,1	2
Bly	µg/l	2,1	5,1	50	-142,9		23,8	777
Cadmium	µg/l	1,3	0,13	4,36	90,0		3,4	91
Chrom	µg/l	280	9,0	706	96,8		2,5	65
Kobber	µg/l	87	63	1260	27,6		14,5	416
Mangan	µg/l	0,52	<0,1	14	>80,8		26,9	-
Molybdæn	µg/l	323	54	9480	83,3		29,3	746
Nikkel	µg/l	2500	0,3	42	100,0		0	0
Zink	µg/l		15	350				
Diverse								
Nitrifikationshæ- ming	%		24	78				
Nitrifikationsha- stighed	mgN/(g SS-h)		2,4	2,3				

Det ses af Tabel 9, at TOC og COD for destillatet er reduceret hhv. 99,9 % og mere end 99,9 %. Dette er væsentlige rensresultater sammenlignet med de mulighederne der er i dag, hvor den biologiske rensning kun reducerer denne batch med ca. 4,5 %. BOD5 for destillatet er ikke analyseret, da både TOC og COD er utroligt lave og BOD5 derfor også må være tilsvarende lav. TOC og COD er for koncentratet reduceret omkring 80 %. At renseeffektiviteten i koncentratet er lavere skyldes, at koncentratet udtages i det trin i processen hvor perkolatet overgår til superkritisk fase, koncentratet har derved ikke haft de samme gunstige betingelser som destillatet.

Værdierne for BTEXN i både destillat og koncentrat er alle under målegrænsen og må derfor anses for at være fjernet fuldstændig.

Chlorede opløsningsmidler er ligeledes fjernet fuldstændig - dog var der ikke meget i føden som udgangspunkt.

Phenol og AOX er ligeledes under detektionsgrænserne for destillatet, mens der er lidt tilbage i koncentratet. Stofferne er dog reduceret hhv. 63 % og 93 %.

Total-N er reduceret 76 % for destillatet og 88 % for koncentratet. Det er umiddelbart mærkeligt, at koncentrationerne skulle være højere i destillatet end i koncentratet og må tilskrives usikkerheder eller analysefejl på grund af de høje koncentrationer af andre stoffer, der kan influere på analyse-resultaterne. Overordnet er Total-N og ammonium reduceret mellem 71 % og 93 %. Forsøgsbetingelserne i SCWO-anlægget havde længere opholdstid og højere temperaturer end tidligere forsøg i delpakke 3 og 4. Det var derfor forventet, at omdannelsen til N₂(g) havde været højere. Aquadren har dog adskillige gode erfaringer med at anvende en katalysator i reaktoren. Dette vil givetvis fjerne Total-N fra destillatet, hvilket kan arbejdes videre med i et evt. videre projekt.

Udover nedbrydning og omdannelse af organiske stoffer og nitrogen er det interessant at benytte sig af SCWO's egenskaber til at fjerne salte fra perkolatet og opnå næsten saltfrit destillat. 6 ud af 8 metaller er for destillatet reduceret med mere end 81 %. To metaller skiller sig dog ud. Dette er kobber, som kun er reduceret 28 % og bly, hvor der findes mere i destillatet end i føden. At kobber ikke følger tendensen for de andre metaller er interessant og det bør undersøges nærmere om dette er korrekt. Dog virker det meget usandsynligt, at der er mere bly i destillatet end i føden. Dette må skyldes en analysefejl, da der ikke umiddelbart findes kilder til bly i anlægget.

Sulfat og phosphor reduceres ligeledes med mere end 99,5 %. Det er derfor tydeligt, at SCWO er velegnet til at fjerne uorganiske stoffer herunder metaller og tungmetaller fra koncentreret perkolat.

De uorganiske stoffer koncentrerer i koncentratet. Eftersom koncentratet flowmæssigt udgør 25 % af fødeflowet, burde koncentrationsfaktoren (koncentrat ift. føde) være 4 hvis al salt findes i koncentratet. For phosphor og jern er koncentrationsfaktorerne under 4 og massebalancerne er hhv. 12 % og 2 %. Dermed vil det meste phosphor og jern sandsynligvis findes i anlægget. I den anden ende af spektret findes beregningerne på bly, kobber og molybdæn. Disse viser massebalancer på 400 – 780 %. Dermed skal disse stoffer produceres i anlægget, hvilket er usandsynligt. Derfor må det konkluderes, at analyseresultaterne er for usikre til at regne på præcise massebalancer.

Det kan dog uden problemer konkluderes, at de uorganiske stoffer er fjernet fra destillatet og koncentreret i koncentratet. I hvor høj grad er dog mere tvivlsomt.

Nitrifikationshæmningen for destillat og koncentrat er hhv. 24 % og 78 %, men der er ikke analyseret på dette for føden, da denne strøm ikke skal ende i havet eller kloakken. Miljøstyrelsens "Tilslutning af industrispildevand til offentlige spildevandsanlæg" fastsætter et vejle-

dende krav til nitrifikationshæmning på 20 % og en grænseværdi på 50 % for spildevand til kloak. Destillatets nitrifikationshæmning ligger klart i den lave ende og må derfor betragtes som havende en ubetydelig effekt, hvorved det vil kunne udledes til kloakken.

5. Samlet konklusion

Med SCWO 6 var det ønsket at dokumentere koncentration med NF, ionbytning og rensegrader med SCWO. Det var muligt at koncentrere 20 m³ perkolat til 1 m³. Dette er analyseret og viser koncentration af samtlige stoffer. Da NF-koncentrationen var todelt og desværre ikke med samme udgangspunkt, kan tilbageholdelsesgrader og massebalancer ikke dokumenteres. Målet om at koncentrere perkolat til videre rensning i SCWO-reaktoren lykkedes dog.

Det viste sig, at der ved koncentration udfældes skaller i tanken som NF-anlægget recirkulere over. Dette generer NF-membranen og filtre hvorfor det var vigtigt at dokumentere hvilke stoffer det bestod af. Skallerne består fortrinsvis af CaCO₃ og MgCO₃ og ikke silikater, struvit eller gips. Dette betyder, at problemet kan afhjælpes ved at pH-justere permeatet til pH<5 eller ved at ionbytte permeatet før koncentration. Dette åbner også op for muligheden med at erstatte NF med RO, men dette bør undersøges nærmere.

Efter koncentrationen blev spildevandet ionbyttet. Der opstår problemer med regenerering af ion-bytteren over tid. Det kræver et kickstart at få ionbytteren regenereret, hvorefter den kan benyttes i en rum tid uden problemer. Kickstartet er fordyrende proces, da det kræver den dobbelte mængde brine, samt et døgn, hvor ionbytteren står stille. Det bør undersøges nærmere hvad der skyldes behovet for et kickstart af anlægget.

Efter ionbytning skulle det forbehandlede perkolat renses i SCWO-anlægget hos Aquarden. Det lykkedes at opretholde den ønskede temperaturprofil i reaktoren. Dette har bevirket, at de organiske komponenter er nedbrudt i meget høj grad samtidig med at aflejringen af salte er minimeret i forhold til tidligere forsøg. Det er dermed lykkedes at finde nogle driftsparametre, som synes fordelagtige for rensningen af det koncentrerede perkolat. Kapaciteten af anlægget er dog kun ca. en tredjedel af den maksimale kapacitet og man bør derfor undersøge, om kapaciteten kan øges.

COD og TOC reduceres med 99,9 %, hvilket viser, at det i høj grad er muligt at oxidere de organiske komponenter.

Også de uorganiske stoffer reduceres. Her er sulfat og fosfor reduceret med 99,5 %. Tungmetaller fjernes i meget høj grad fra det rensede spildevand (ca. 80-99 %). Det skal dog undersøges nærmere, om det er korrekt, at kobber kun fjernes med 28 %, da denne er den eneste med så lav reduktion af koncentrationen.

Reduktionen af nitrogen (N) var ikke så tilfredsstillende som ventet til trods for at temperaturen og opholdstiden var høj. Aquarden har dog adskillige erfaringer med, at hvis der benyttes katalysatorer under SCWO-processen vil total-N kunne reduceres fuldstændigt. Dette bør undersøges nærmere.

Overordnet set er der stadig områder, der bør optimeres og undersøges nærmere i dette projekt. Der har været store driftsmæssige udfordringer med forbehandlingen, hvilket har betydet, at projektet ikke har nået langtidsafprøvning af SCWO-anlægget som forventet. Alle parter har dog ønsket at komme i mål og har derfor lagt flere timer og arbejde i projektet længere end planlagt. Dog skal der stadig optimeres på parametre for at afhjælpe tilstopning i SCWO-anlægget, samt optimeres på forbehandlingen. Arbejdet har medført idéer til disse forbedringer af anlæggene. Der vil dog altid være udfordringer i pionerprojekter som dette og der er potentiale for at planlægge en videreførelse af projektet, så der kan opnås de ønskede resultater.



DANAK
Test reg. nr. 428

Analyserapport

Rekvirent: Odense Renovation A/S
Odense Nord Miljøcenter
Snapindvej 21
5200 Odense V

Sagsnavn:

Prøver modtaget: 13-01-2016

Analyse påbegyndt: 13-01-2016

Rapportdato: 05-02-2016

Antal prøver:

2

Opbevaring: På køl

Rapport nr.: 1602-665

Rapport nr.: 1602-665

Bilag:	0
--------	---

Bilag:	0
--------	---

Lab. nr.	1602-665-01	1602-665-02							
Prøvetype	Perkolat	Perkolat							
Emballage:	ok	ok							
Prøvetagning:	Rekvirent	Rekvirent							
Udtaget fra dato:	07-01-2016	07-01-2016						Detek-	Usikker-
Prøve ID	20151211 D	20151211 K						tions-	hed □
Parameter						Enhed	Metode	grænse	
TOC	2,0	770				mg/l	DS/EN 1484 1)	0,1	+/- 10 %
COD	<10	2300				mg/l	DS/ISO 15705:2006 2)	10	+/- 15 %
BOD5, modificeret	i.a.	1300				mg/l	DS/EN 1899-1:2003 2)	1	+/- 20 %
Nitrogen,total	240	120				mg/l	DS/EN ISO 11905-1:1998 2)	0,05	+/- 15 %
Ammonium	290	74				mg/l	2)	0,007	+/- 15 %
Phosphor, total	0,035	3,5				mg/l	DS/EN ISO 6878:2004 2)	0,005	+/- 15 %
Alkalinitet,total TA	22	680				mmol/l	DS/EN ISO 9963-1:1996	0,3	+/- 15 %
Sulfat	<1,5	5900				mg/l	DS/EN ISO 10304-1:2009 2)	1,5	+/- 15 %
Jern	<0,002	1,94				mg/l	DS 259 1)	0,002	+/- 2,2 %
Bly	5,1	50				µg/l	ICP-MS 1)	0,1	+/- 10 %
Cadmium	0,13	4,36				µg/l	ICP-MS 1)	0,005	+/- 10 %
Chrom	9,0	706				µg/l	ICP-MS 1)	0,3	+/- 10 %
Kobber	63	1260				µg/l	ICP-MS 1)	1	+/- 10 %
Mangan	<0,1	14				µg/l	ICP-MS 1)	0,1	+/- 10 %
Molybdæn	54	9480				µg/l	ICP-MS 1)	0,2	+/- 12 %
Nikkel	0,3	42				µg/l	ICP-MS 1)	0,1	+/- 10 %
Zink	15	350				µg/l	ICP-MS 1)	0,3	+/- 17 %
Nitrifikationshæmning	24	78				%	DS/EN ISO 9509:2006, Ref3	10	+/- 8 %
Nitrifikationshastighed	2,4	2,3				mgN/(g SS·h)	Beregnet		
Benzen	<0,4	<0,4				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Toluen	<0,4	<0,4				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Ethylbenzen	<0,4	<0,4				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
m+p-xylen	<0,4	<0,4				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
o-xylen	<0,4	<0,4				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Naphthalen	<0,4	<0,4				µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Chloroform	<0,05	<0,05				µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
1,1,1-trichlorethan	<0,05	<0,05				µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Tetrachlormethan	<0,05	<0,05				µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Trichlorethylen	<0,05	<0,05				µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Tetrachlorethylen	<0,05	<0,05				µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
1,2-dichlorethan	<0,05	<0,05				µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Phenol	<0,05	1,9				µg/l	AOAC 70(6)1013:1987*	0,05	+/- 15 %
AOX	<10	160				µg/l	AOX 3)	10	



DANAK
Test reg. nr. 428

Analysereport

Rekvirent:	Odense Renovation A/S Odense Nord Miljøcenter Snapindvej 21 5200 Odense V		Sagsnavn:		
Prøver modtaget:	13-01-2016	Analyse påbegyndt:	13-01-2016	Rapportdato:	05-02-2016
				Rapport nr.:	1602-665
Antal prøver:	2	Opbevaring:	På køl	Bilag:	0

Betegnelser:

□ Ekspanderet usikkerhed, dækningsfaktor 2. Resultater på detektionsgrænseniveau er behæftet med en relativ større måleusikkerhed end generelt gældende.

* Ikke akkrediteret.

#: Symboliserer at alle komponenter der indgår i den pågældende sum, har en konc. mindre end den enkelte komponents detektionsgrænse.

BTEX udført ved GC-FID: Enkeltkomponenterne kvalificeres udelukkende gennem retentionstiderne og ved analyse på én kolonne.

Afvielser/kommentar ved denne rapport: Ingen.

(Efterflg. udtalelser i dette felt vedr. kulbrintetyper, hører ikke under laboratoriets akkreditering.)

Ved metoden, totalkulbrinter - GC-FID, er der i prøverne konstateret flg. kulbrinter:

- 1) Analysen er udført af andet akkrediteret laboratorium DANAK nr.: 401
- 2) Analysen er udført af underleverandør med SWEDAC nr.: 1006
- 3) D-PL-14162-01-00

Rapport sendes med post til:

Rapport sendes pr. E-mail til:

Aquarden Technologies, ar, ar@aquarden.com

Prøvningsresultaterne gælder kun for de prøvede emner/delmængder. Uden laboratoriets skriftlige tilladelse må rapporten kun gengives i sin helhed.

Godkendt af

Majbritt Toldbod Nielsen

Civilingeniør

Analyse af belægning i T3 og NF

1546-111	mg/kg	mg/kg	mmol/kg	g/mol		g/mol	mmol/kg	mg/kg	%
Mg	13.600	13.600	560	24,3	MgCO ₃	84,3	560	47.180	4,15%
Ca	297.000	297.000	7.425	40	CaCO ₃	100,0	7.308	742.500	65,29%
P / PO ₄	2.680	8.213	86	95	FePO ₄	150,8	75	11.370	1,00%
S / SO ₄	3.760	11.280	118	96	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,0	118	20.210	1,78%
Fe	9.170	9.170	164	55,8	Fe(OH) ₃	106,9	89	9.508	0,84%
NH ₄	199	199	11	18	Mg(NH ₄)PO ₄	137,3	11	1.518	0,13%
CO ₃	741.000	741.000	12.350	60	CO ₃	60,0	4.483	268.970	23,65%
Glødetab	36.000	36.000			Glødetab			36.000	3,17%
Total	1.103.409	1.116.462						1.137.255	100,00%

1546-117	mg/kg	mg/kg	mmol/kg	g/mol		g/mol	mmol/kg	mg/kg	%
Mg	16.500	16.500	679	24,3	MgCO ₃	84,3	679	57.241	5,00%
Ca	333.000	333.000	8.325	40	CaCO ₃	100,0	8.325	832.500	72,74%
P / PO ₄	3.290	10.082	106	95	FePO ₄	150,8	93	13.977	1,22%
S / SO ₄	3.330	9.990	104	96	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,0	104	17.899	1,56%
Fe	9.450	9.450	169	55,8	Fe(OH) ₃	106,9	77	8.196	0,72%
NH ₄	242	242	13	18	Mg(NH ₄)PO ₄	137,3	13	1.846	0,16%
CO ₃	715.000	715.000	11.917	60	CO ₃	60,0	2.913	174.759	15,27%
Glødetab	38.000	38.000			Glødetab			38.000	3,32%
Total	1.118.812	1.132.264						1.144.418	100,00%



DANAK
Test reg. nr. 428

Analyserapport

Rekvirent: Odense Renovation A/S
Odense Nord Miljøcenter
Snapindvej 21
5200 Odense V

Sagsnavn: Superkørselen B18

Prøver modtaget: 15-10-2015 Analyse påbegyndt: 15-10-2015 Rapportdato: 02-11-2015

Antal prøver: 10 Opbevaring: På køl Rapport nr.: 1541-760

Bilag: 0

Lab. nr.	1541-760-01	1541-760-02	1541-760-03	1541-760-04	1541-760-05				
Prøvetype	Perkolat	Perkolat	Perkolat	Perkolat	Perkolat				
Emballage:	ok	ok	ok	ok	ok				
Prøvetagning:	Rekvirent	Rekvirent	Rekvirent	Rekvirent	Rekvirent				
Prøve ID	170915 P1	170915 K1	170915 P2	170915 K2	170915 P3				
Parameter						Enhed	Metode	Detek- tions- grænse	Usikker- hed □
TOC	7,4	650	215	1700	130	mg/l	DS/EN 1484 1)	0,1	+/- 10 %
COD	47	2200	120	5400	200	mg/l	DS/ISO 15705:2006 2)	10	+/- 15 %
BOD5, modificeret	3,2	89	16	i.a.	11	mg/l	DS/EN 1899-1:2003 2)	1	+/- 20 %
Nitrogen,total	210	630	410	810	390	mg/l	DS/EN ISO 11905-1:1998 2)	0,05	+/- 15 %
Ammonium	270	570	530	850	480	mg/l	2)	0,007	+/- 15 %
Phosphor, total	0,015	2,1	0,061	3,3	0,026	mg/l	DS/EN ISO 6878:2004 2)	0,005	+/- 15 %
Alkalinitet,total TA	19	69	56	i.a.	46	mmol/l	DS/EN ISO 9963-1:1996	0,3	+/- 15 %
Sulfat	<1,5	360	3,3	930	4,8	mg/l	DS/EN ISO 10304-1:2009 2)	1,5	+/- 15 %
Jern	0,019	4,4	0,029	i.a.	0,024	mg/l	DS/EN ISO 11885:2009	0,002	+/- 10 %
Mangan	0,047	0,51	<0,002	i.a.	0,043	mg/l	DS/EN ISO 11885:2009	0,002	+/- 10 %
Calcium	7,0	40	18	i.a.	14	mg/l	DS14911:2000, IC*	0,3	+/- 10 %
Magnesium	2,1	24	8,3	i.a.	7,0	mg/l	DS14911:2000, IC*	0,07	+/- 10 %
Natrium	110	220	210	i.a.	180	mg/l	DS14911:2000, IC*	0,06	+/- 6 %
Kalium	38	82	74	i.a.	65	mg/l	DS14911:2000, IC*	0,05	+/- 10 %
Bly	0,2	1,9	0,12	i.a.	0,50	µg/l	ICP-MS 1)	0,1	+/- 10 %
Cadmium	0,099	0,21	0,17	i.a.	0,074	µg/l	ICP-MS 1)	0,005	+/- 10 %
Chrom	3,8	60	3,2	i.a.	3,6	µg/l	ICP-MS 1)	0,3	+/- 10 %
Kobber	6,1	25	4,2	i.a.	3,1	µg/l	ICP-MS 1)	1	+/- 10 %
Molybdæn	0,55	59	0,8	i.a.	0,71	µg/l	ICP-MS 1)	0,2	+/- 12 %
Nikkel	1,2	480	1,7	i.a.	2,2	µg/l	ICP-MS 1)	0,1	+/- 10 %
Zink	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.	20	µg/l	ICP-MS 1)	0,3	+/- 17 %
Kviksølv	<0,01	<0,01	<0,01	i.a.	<0,01	µg/l	DS/EN ISO 12846:2012	0,01	+/- 20 %
Nitrifikationshæmning	<10	20	i.a.	i.a.	i.a.	%	DS/EN ISO 9509:2006, Ref3	10	+/- 8 %
Nitrifikationshastighed	3,0	2,8	i.a.	i.a.	i.a.	mgN/(g SS·h)	Beregnet		
Benzen	<0,4	0,93	0,75	i.a.	0,71	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Toluen	<0,4	0,44	<0,4	i.a.	<0,4	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Ethylbenzen	<0,4	0,80	<0,4	i.a.	0,43	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
m+p-xylen	<0,4	2,5	<0,4	i.a.	1,2	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
o-xylen	<0,4	1,3	<0,4	i.a.	1,1	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Naphthalen	<0,4	<0,4	<0,4	i.a.	<0,4	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Kulbrinter >C10-C25, olie	<5	<5	<5	i.a.	<5	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	5	+/- 20 %
Kulbrinter >C25 - C40, olie	<10	<10	<10	i.a.	<10	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	10	+/- 20 %
Kulbrinter >C5-C10, olie	<2,5	<2,5	<2,5	i.a.	<2,5	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	2,5	+/- 20 %
Totalkulbrinter >C5-C40, olie	#	#	#	i.a.	#	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	2,5	+/- 20 %
Chloroform	<0,05	<0,05	i.a.	i.a.	i.a.	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
1,1,1-trichlorethan	<0,05	<0,05	i.a.	i.a.	i.a.	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Tetrachlormethan	<0,05	<0,05	i.a.	i.a.	i.a.	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Trichlorethylen	<0,05	<0,05	i.a.	i.a.	i.a.	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Tetrachlorethylen	<0,05	<0,05	i.a.	i.a.	i.a.	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
1,2-dichlorethan	0,073	0,24	i.a.	i.a.	i.a.	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Phenol	<0,05	2,9	0,080	i.a.	<0,05	µg/l	AOAC 70(6)1013:1987*	0,05	+/- 15 %
AOX	40	1000	i.a.	i.a.	i.a.	µg/l	AOX 3)	10	



DANAK
Test reg. nr. 428

Analyserapport

Rekvirent: Odense Renovation A/S
Odense Nord Miljøcenter
Snapindvej 21
5200 Odense V

Sagsnavn: Superkørselen B18

Prøver modtaget: 15-10-2015 Analyse påbegyndt: 15-10-2015 Rapportdato: 02-11-2015

Antal prøver: 10 Opbevaring: På køl Rapport nr.: 1541-760

Bilag: 0

Lab. nr.	1541-760-06	1541-760-07	1541-760-08	1541-760-09	1541-760-10				
Prøvetype	Perkolat	Perkolat	Perkolat	Perkolat	Perkolat				
Emballage:	ok	ok	ok	ok	ok				
Prøvetagning:	Rekvirent	Rekvirent	Rekvirent	Rekvirent	Rekvirent				
Prøve ID	170915 K3	170915 K3	170915 K4	170915 P5	170915 K5				
Parameter						Enhed	Metode	Detek- tions- grænse	Usikker- hed □
TOC	420	120	2950	230	3300	mg/l	DS/EN 1484 1)	0,1	+/- 10 %
COD	6600	90	9400	130	12000	mg/l	DS/ISO 15705:2006 2)	10	+/- 15 %
BOD5, modificeret	i.a.	16	i.a.	20	550	mg/l	DS/EN 1899-1:2003 2)	1	+/- 20 %
Nitrogen,total	770	340	880	490	980	mg/l	DS/EN ISO 11905-1:1998 2)	0,05	+/- 15 %
Ammonium	890	430	940	520	990	mg/l	2)	0,007	+/- 15 %
Phosphor, total	4,5	0,070	5,5	0,060	7,6	mg/l	DS/EN ISO 6878:2004 2)	0,005	+/- 15 %
Alkalinitet,total TA	i.a.	41	i.a.	59	120	mmol/l	DS/EN ISO 9963-1:1996	0,3	+/- 15 %
Sulfat	1200	10	1800	9,8	2300	mg/l	DS/EN ISO 10304-1:2009 2)	1,5	+/- 15 %
Jern	i.a.	0,077	i.a.	0,063	26	mg/l	DS/EN ISO 11885:2009	0,002	+/- 10 %
Mangan	i.a.	0,022	i.a.	0,042	0,52	mg/l	DS/EN ISO 11885:2009	0,002	+/- 10 %
Calcium	i.a.	11	i.a.	21	130	mg/l	DS14911:2000, IC*	0,3	+/- 10 %
Magnesium	i.a.	5,9	i.a.	11	120	mg/l	DS14911:2000, IC*	0,07	+/- 10 %
Natrium	i.a.	160	i.a.	210	350	mg/l	DS14911:2000, IC*	0,06	+/- 6 %
Kalium	i.a.	59	i.a.	77	130	mg/l	DS14911:2000, IC*	0,05	+/- 10 %
Bly	i.a.	0,16	i.a.	0,47	2,1	µg/l	ICP-MS 1)	0,1	+/- 10 %
Cadmium	i.a.	0,060	i.a.	0,15	1,3	µg/l	ICP-MS 1)	0,005	+/- 10 %
Chrom	i.a.	3,4	i.a.	4,4	280	µg/l	ICP-MS 1)	0,3	+/- 10 %
Kobber	i.a.	15	i.a.	22	87	µg/l	ICP-MS 1)	1	+/- 10 %
Molybdæn	i.a.	1,4	i.a.	1,3	323	µg/l	ICP-MS 1)	0,2	+/- 12 %
Nikkel	i.a.	7,1	i.a.	3,8	2500	µg/l	ICP-MS 1)	0,1	+/- 10 %
Zink	i.a.	15	i.a.	i.a.	i.a.	µg/l	ICP-MS 1)	0,3	+/- 17 %
Kviksølv	i.a.	<0,01	i.a.	<0,01	<0,01	µg/l	DS/EN ISO 12846:2012	0,01	+/- 20 %
Nitrifikationshæmning	i.a.	i.a.	i.a.	22	i.a.	%	DS/EN ISO 9509:2006, Ref3	10	+/- 8 %
Nitrifikationshastighed	i.a.	i.a.	i.a.	3,0	i.a.	mgN/(g SS·h)	Beregnet		
Benzen	i.a.	0,50	i.a.	0,88	<0,4	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Toluen	i.a.	<0,4	i.a.	0,40	0,95	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Ethylbenzen	i.a.	<0,4	i.a.	<0,4	0,42	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
m+p-xylen	i.a.	<0,4	i.a.	1,3	11	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
o-xylen	i.a.	<0,4	i.a.	1,1	1,3	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Naphthalen	i.a.	<0,4	i.a.	<0,4	0,97	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	0,4	+/- 20 %
Kulbrinter >C10-C25, olie	i.a.	<5	i.a.	<5	<5	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	5	+/- 20 %
Kulbrinter >C25 - C40, olie	i.a.	<10	i.a.	<10	<10	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	10	+/- 20 %
Kulbrinter >C5-C10, olie	i.a.	<2,5	i.a.	<2,5	<2,5	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	2,5	+/- 20 %
Totalkulbrinter >C5-C40, olie	i.a.	#	i.a.	#	#	µg/l	DS 9377-2:2001 mod. FID	2,5	+/- 20 %
Chloroform	i.a.	i.a.	i.a.	<0,05	<0,05	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
1,1,1-trichlorethan	i.a.	i.a.	i.a.	<0,05	<0,05	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Tetrachlormethan	i.a.	i.a.	i.a.	<0,05	<0,05	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Trichlorethylen	i.a.	i.a.	i.a.	<0,05	<0,05	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Tetrachlorethylen	i.a.	i.a.	i.a.	<0,05	<0,05	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
1,2-dichlorethan	i.a.	i.a.	i.a.	0,33	0,30	µg/l	ISO 15680:2004*	0,05	+/- 10 %
Phenol	i.a.	0,23	i.a.	0,11	5,1	µg/l	AOAC 70(6)1013:1987*	0,05	+/- 15 %
AOX	i.a.	i.a.	i.a.	160	2200	µg/l	AOX 3)	10	



DANAK
Test reg. nr. 428

Analyserapport

Rekvirent:	Odense Renovation A/S Odense Nord Miljøcenter Snapindvej 21 5200 Odense V	Sagsnavn:	Superkørselen B18		
Prøver modtaget:	15-10-2015	Analyse påbegyndt:	15-10-2015	Rapportdato:	02-11-2015
				Rapport nr.:	1541-760
Antal prøver:	10	Opbevaring:	På køl	Bilag:	0

Betegnelser:

□ Ekspanderet usikkerhed, dækningsfaktor 2. Resultater på detektionsgrænseniveau er behæftet med en relativ større måleusikkerhed end generelt gældende.

* Ikke akkrediteret.

#: Symboliserer at alle komponenter der indgår i den pågældende sum, har en konc. mindre end den enkelte komponents detektionsgrænse.

BTEX udført ved GC-FID: Enkeltkomponenterne kvalificeres udelukkende gennem retentionstiderne og ved analyse på én kolonne.

Afvigelser/kommentar ved denne rapport: Ingen.

(Efterflg. udtalelser i dette felt vedr. kulbrintetyper, hører ikke under laboratoriets akkreditering.)

Ved metoden, totalkulbrinter - GC-FID, er der i prøverne konstateret flg. kulbrinter:

170915 P1: Ikke påvist totalkulbrinter.

170915 K1: Ikke påvist totalkulbrinter.

170915 P2: Ikke påvist totalkulbrinter.

170915 P3: Ikke påvist totalkulbrinter.

170915 P4: Ikke påvist totalkulbrinter.

170915 P5: Ikke påvist totalkulbrinter.

170915 K5: Ikke påvist totalkulbrinter.

1) Analysen er udført af andet akkrediteret laboratorium DANAK nr.: 401

2) Analysen er udført af underleverandør med SWEDAC nr.: 1006

3) D-PL-14162-01-00

Rapport sendes med post til:

Rapport sendes pr. E-mail til:

Odense Renovation A/S, Rasmus Olsen, rao@odenserenovation.dk

Prøvningsresultaterne gælder kun for de prøvede emner/delmængder. Uden laboratoriets skriftlige tilladelse må rapporten kun gengives i sin helhed.

Godkendt af

Mathilde Marie Græbe Jensen

Laborant



Styrelsen for vand- og
Naturforvaltning
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.svana.dk

Rensning af perkolat fra lossepladser med SCWO

Opsamling og afslutning af MUDP projekt



Styrelsen for vand- og
Naturforvaltning
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.svana.dk